

Synthese und Charakterisierung von Zimmermann-Fischer-Kondensaten

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Daniel Grabowski

aus Neuwied

Bonn, 2024

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Gutachter / Betreuer: *Prof. Dr. Sigurd Höger*

Gutachter: *Prof. Dr. Andreas Gansäuer*

Tag der Promotion: 25.10.2024

Erscheinungsjahr: 2024

Die vorliegende Arbeit wurde am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* in der Zeit von November 2017 bis Dezember 2021 unter Leitung von *Prof. Dr. Sigurd Höger* angefertigt.

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>arbitrary unit</i> (engl.); beliebige Einheit
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
Å	Ångström: 10 ⁻¹⁰ m = 0.1 nm
BF ₃ ·OEt ₂	Bortrifluorodiethyletherat
BF ₄ ⁻	Tetrafluoroborat-Anion
BHT	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxytoluol
BiPy	2,2'-Bipyridin
CBP	4,4'-Bis(<i>N</i> -carbazolyl)-1,1'-biphenyl
Cbz	Carbazol
CD ₂ Cl ₂	deutertes Dichlormethan
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CF ₃	Trifluoromethyl
CH	Cyclohexan
CHCl ₃	Chloroform
Δχ	Elektronegativitätsdifferenz
ClO ₄ ⁻	Perchlorat-Anion
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COD	1,5-Cyclooctadien
δ	chemische Verschiebung
d	<i>day</i> (engl.) Tag
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>Trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitril
DMDB	11,12-Dimethyldibenzophenazin

DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO- <i>d</i> ₆	deuteriertes Dimethylsulfoxid
DPA	9,10-Diphenylanthracen
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
engl.	Englisch
ESI	Elektronensprayionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii, et aliae</i> (lateinisch); und andere
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
eV	Elektronen Volt
FeCl ₄ ⁻	Tetrachloroferrat-Anion
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	<i>hour</i> (engl.); Stunde
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (engl.); höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (engl.); Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i> (engl.); Hochauflösende Massenspektrometrie
HTL	<i>hole transporting layer</i> (engl.); Lochtransportschicht

ITO	<i>indium tin oxide</i> (engl.); Indium-Zinn-Oxid
J	Kopplungskonstante
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
kcal/mol	Kilokalorie pro Mol
kPa	Kilopascal
λ	Wellenlänge
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (engl.); niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multipllett (NMR)
M	Molar (mol L^{-1})
M	Molekül (Massenspektrometrie)
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
MALDI-TOF	<i>matrix assisted laser desorption ionization – time of flight</i> (engl.); Matrix unterstützte Laser-Desorption/Ionisation-Flugzeitanalyse
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MHz	Mega Hertz
min	<i>minute</i> (engl.); Minute
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
N	Normalität
N_2	Stickstoff
Na_2SO_4	Natriumsulfat
NaCl	Natriumchlorid
NaH	Natriumhydrid
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat

NaOH	Natriumhydroxid
NaOMe	Natriummethanolat
NaOtBu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Ni(COD) ₂	Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0)
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (engl.); Kernspinresonanz
norm.	normiert
O ₂	Sauerstoff
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische Leuchtdiode
OMe	Methoxy
OPh	Phenoxy
φ	Quantenausbeute
P(<i>t</i> Bu) ₃	Tri- <i>tert</i> -butylphosphin
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
<i>PD</i>	Polydispersität
Pd(dba) ₂	Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0)
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
ppm	<i>parts per million</i> : 10 ⁻⁶
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PS	Polystyrol
q	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
recGPC	rezyklisierende Gelpermeationschromatographie
<i>R_f</i>	Retentionsfaktor

RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
S ₀	Singulett-Grundzustand
S ₁	erster angeregter Singulett-Zustand
SOCl ₂	Thionylchlorid
t	Triplett (NMR)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
u	<i>unified atomic mass unit</i> (engl.); Atomare Masseneinheit
UV/Vis	ultraviolette und sichtbare elektromagnetische Strahlung
V	Volt
W	Watt

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Pyryliumkation, Thiopyryliumkation, Pyridiniumkation, 2H-Pyran und 4H-Pyran (von links nach rechts).....	2
Abbildung 2: [2.2]Metacyclophan, [2.2]Paracyclophan, Dibenzo[2.2]paracyclophan, 1,4,7,14,17-Pentaoxa[7.4]orthocyclophan (von links nach rechts).	11
Abbildung 3: Geometrie des 8,16-Bis(brommethyl)[2.2]metacyclophans (links), Abweichung des Benzolrings von der Planarität (rechts) ^[20]	11
Abbildung 4: Geometrie des [2.2]Paracyclophan-Moleküls im Kristall. ^[22]	11
Abbildung 5: Bicyclophan nach Ohlendorf (links) ^[23] , Erstes Bicyclophan nach Wennerström (rechts). ^[25]	12
Abbildung 6: Anthracen, Anthrachinon, Alizarinrot, Anthracen-9,10-endoperoxid und Anthracen-Dimer (von links nach rechts).	13
Abbildung 7: Pyrrol, Carbazol, Poly(N-vinylcarbazol) und 4,4' Bis(N carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) (von links nach rechts).	14
Abbildung 8: Perrin-Jablonski-Diagramm. ^[48]	16
Abbildung 9: Zielstrukturen dieses Teilbereichs der synthetischen Arbeiten: pBCP nach G. Ohlendorf und mBCP nach S. Becker.	21
Abbildung 10: Über Zimmermann-Fischer-Kondensation darstellbare Carbazol-basierte Terphenyle.	22
Abbildung 11: Anthracen, 9,10-Diphenylanthracen (DPA), pBCP nach G. Ohlendorf, mBCP nach S. Becker (von links nach rechts).....	38
Abbildung 12: Kristallstruktur des meta-substituierten Quinquephenylens mBCP-VL	44
Abbildung 13: Kristallstruktur des meta-substituierten Bicyclophans mBCP	45
Abbildung 14: Kristallstruktur des para-verknüpften Quinquephenylens pBCP-VL	48
Abbildung 15: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von Anthracen in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan über die Zeit.....	50
Abbildung 16: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von Anthracen in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 375.4 nm.	51
Abbildung 17: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abreagierten (rechts) Probe von Anthracen in n-Octan.	51
Abbildung 18: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von DPA in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan über die Zeit.	52
Abbildung 19: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von DPA in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 392.2 nm.....	53
Abbildung 20: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abreagierten (rechts) Probe von DPA in n-Octan.	53

Abbildung 21: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von mBCP-VL in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan über die Zeit.....	54
Abbildung 22: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von mBCP-VL in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 400.4 nm.	55
Abbildung 23: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abreagierten (rechts) Probe von mBCP-VL in n-Octan.	55
Abbildung 24: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von pBCP-VL in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan über die Zeit.....	56
Abbildung 25: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von pBCP-VL in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 407.4 nm.	57
Abbildung 26: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abreagierten (rechts) Probe von pBCP-VL in n-Octan.	57
Abbildung 27: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von mBCP in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan über die Zeit.	58
Abbildung 28: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von mBCP in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 441.8 nm.....	59
Abbildung 29: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abreagierten Probe (rechts) von mBCP in n-Octan.	59
Abbildung 30: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von mBCP in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 441.8 nm mit ermitteltem (Rot) und maximal möglichen, innerhalb der Fehlergrenzen liegenden (Grün + Blau) Geschwindigkeitsgesetzen.	60
Abbildung 31: Vergleich der normierten Intensitäten von Anthracen, DPA, mBCP-VL , pBCP-VL und mBCP am entsprechenden lokalen Maximum als Funktion der Zeit mit den dazugehörigen Geschwindigkeitsgesetzen.....	61
Abbildung 32: Vergleich der Halbwertszeiten des photochemischen Abbaus von Anthracen, DPA, mBCP-VL , pBCP-VL und mBCP in Sauerstoff-gesättigtem n-Octan.	63
Abbildung 33: Auf das lokale Maximum normierte Absorptionsspektren von Chinin in 0.5 M H ₂ SO ₄ , sowie mBCP-VL , pBCP-VL , mBCP und DPA in CHCl ₃	65
Abbildung 34: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von Chinin in 0.5 M H ₂ SO ₄ bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.....	66
Abbildung 35: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von Chinin in 0.5 M H ₂ SO ₄	67
Abbildung 36: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von DPA in CHCl ₃ bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.....	68
Abbildung 37: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von DPA in CHCl ₃	69

Abbildung 38: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von pBCP-VL in CHCl_3 bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.....	70
Abbildung 39: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von pBCP-VL in CHCl_3	71
Abbildung 40: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von mBCP-VL in CHCl_3 bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.....	72
Abbildung 41: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von mBCP-VL in CHCl_3	73
Abbildung 42: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von mBCP in CHCl_3 bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.....	74
Abbildung 43: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von mBCP in CHCl_3	75
Abbildung 44: 4,4' Bis(N carbazoly) 1,1' biphenyl (CBP) (links) und Zielstruktur (rechts). ..	78
Abbildung 45: 11,12 Dimethyldibenzophenazin (DMDB), Polystyrolsulfonat (PSS) und Poly(3,4-ethylendioxy-2,4-thiophen) (PEDOT) (von links nach rechts).	84
Abbildung 46: Aufbau der Test-OLED mit Kathode (Rot), Rekombinations- und Lochtransportschicht (Grün), Lochinjektionsschicht (Gelb) und Anode (Blau).....	84
Abbildung 47: Lumineszenz-Graphen der OLEDs unter Verwendung von 47 und CBP als Matrixmaterial.....	85
Abbildung 48: Prinzip des Ladungsträgertransports bei Carbazolderivaten. ^[93]	86
Abbildung 49: Konformation der Matrixmaterialien CBP (links) und 47 (rechts) im makromolekularen Verbund unter Maximierung der π - π Wechselwirkungen.....	87
Abbildung 50: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von 52.1 (mit Endgruppenreagenz; $M_n = 1.24 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 1.53 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.22), 52.2 (ohne Endgruppenreagenz; $M_n = 1.11 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 1.36 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.22) und dem Monomer 33	90
Abbildung 51: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von 52.3 ($M_n = 1.55 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 2.39 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.54), 33 und den insolierten Oligomeren (Trimer, Pentamer und Hexamer) der Polymerisation.	91
Abbildung 52: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von 53.1 ($M_n = 2.83 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 5.24 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.85), 53.2 ($M_n = 3.33 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 6.17 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.85).	93
Abbildung 53: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von 55 ($M_n = 2.57 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 5.35 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 2.08), der CH-Extraktion ($M_n = 2.17 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 4.05 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.87) und der CHCl_3 -Extraktion ($M_n = 8.41 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 1.02 \cdot 10^4$ g/mol, PD = 1.21).	94

Abbildung 54: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von 55 ($M_n = 2.57 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 5.35 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 2.08), 54 und den insolieren Oligomeren (Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer und Hexamer) der Polymerisation.....	95
Abbildung 55: Synthetisierte Bicyclophane: pBCP nach G. Ohlendorf und mBCP nach S. Becker.....	98
Abbildung 56: Synthetisiertes Matrixmaterial 47 (links) und dargestellte Polymere (rechts).	98
Abbildung 57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 24 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	160
Abbildung 58: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 24 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	160
Abbildung 59: HRMS-Messung von 24	161
Abbildung 60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 25 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	161
Abbildung 61: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 25 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	162
Abbildung 62: HRMS-Messung von 25	162
Abbildung 63: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 26 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	163
Abbildung 64: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 26 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	163
Abbildung 65: HRMS-Messung von 26	164
Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 27 (400 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	164
Abbildung 67: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 27 (100 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	165
Abbildung 68: MALDI-Messung von 27	165
Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 28 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	166
Abbildung 70: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 28 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	166
Abbildung 71: HRMS-Messung von 28	167
Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 29 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	167
Abbildung 73: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 29 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	168
Abbildung 74: HRMS-Messung von 29	168
Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 30 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	169
Abbildung 76: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 30 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	169
Abbildung 77: HRMS-Messung von 30	170
Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 31 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	170
Abbildung 79: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 31 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	171
Abbildung 80: Vergleich des beobachteten (oben) und errechneten (unten) Isotopenmusters aus dem MALDI-MS Spektrum von 31	171
Abbildung 81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 32 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	172
Abbildung 82: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 32 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	172
Abbildung 83: EI-MS Spektrum von 32	173
Abbildung 84: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 33 (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).....	173
Abbildung 85: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 33 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).	174

Abbildung 86: Vergleich des beobachteten (oben) und errechneten (unten) Isotopenmusters aus dem MALDI-MS Spektrum von 33 .	174
Abbildung 87: ¹ H-NMR-Spektrum von 34 (500 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	175
Abbildung 88: ¹³ C-NMR-Spektrum von 34 (126 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	175
Abbildung 89: HRMS-Messung von 34 .	176
Abbildung 90: ¹ H-NMR-Spektrum von 35 (500 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	176
Abbildung 91: ¹³ C-NMR-Spektrum von 35 (126 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	177
Abbildung 92: HRMS-Messung von 35 .	177
Abbildung 93: ¹ H-NMR-Spektrum von 36 (500 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	178
Abbildung 94: ¹³ C-NMR-Spektrum von 36 (126 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	178
Abbildung 95: HRMS-Messung von 36 .	179
Abbildung 96: ¹ H-NMR-Spektrum von mBCP-VL (700 MHz, THF-d ₈ , RT).	179
Abbildung 97: ¹³ C-NMR-Spektrum von mBCP-VL (176 MHz, THF-d ₈ , RT).	180
Abbildung 98: MALDI-Spektrum von mBCP-VL .	180
Abbildung 99: MALDI-Spektrum des photochemischen Abbaus von mBCP-VL .	181
Abbildung 100: ¹ H-NMR-Spektrum von mBCP (700 MHz, THF-d ₈ , RT).	181
Abbildung 101: ¹³ C-NMR-Spektrum von mBCP (176 MHz, THF-d ₈ , RT).	182
Abbildung 102: MALDI-Spektrum von mBCP .	182
Abbildung 103: ¹ H-NMR-Spektrum von pBCP-VL (700 MHz, THF-d ₈ , RT).	183
Abbildung 104: ¹³ C-NMR-Spektrum von pBCP-VL (176 MHz, THF-d ₈ , RT).	183
Abbildung 105: MALDI-Spektrum von pBCP-VL .	184
Abbildung 106: MALDI-Spektrum des photochemischen Abbaus von pBCP-VL .	184
Abbildung 107: ¹ H-NMR-Spektrum von pBCP (700 MHz, THF-d ₈ , RT).	185
Abbildung 108: MALDI-Spektrum von pBCP .	185
Abbildung 109: ¹ H-NMR-Spektrum von 47 (500 MHz, CDCl ₃ , RT).	186
Abbildung 110: ¹³ C-NMR-Spektrum von 47 (126 MHz, CDCl ₃ , RT).	186
Abbildung 111: MALDI-Spektrum von 47 .	187
Abbildung 112: ¹ H-NMR-Spektrum von 49 (500 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	187
Abbildung 113: ¹³ C-NMR-Spektrum von 49 (126 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	188
Abbildung 114: MALDI-Spektrum von 49 .	188
Abbildung 115: ¹ H-NMR-Spektrum von 50 (500 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	189
Abbildung 116: ¹³ C-NMR-Spektrum von 50 (126 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	189
Abbildung 117: MALDI-Spektrum von 50 .	190
Abbildung 118: ¹ H-NMR-Spektrum von 51 (700 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	190
Abbildung 119: ¹³ C-NMR-Spektrum von 51 (176 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	191
Abbildung 120: MALDI-Spektrum von 51 .	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 121: ¹ H-NMR-Spektrum von 54 (500 MHz, CD ₂ Cl ₂ , RT).	191

Abbildung 122: ^{13}C -NMR-Spektrum von 54 (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT)	192
Abbildung 123: MALDI-Spektrum von 50	192

Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine umfassende Untersuchung der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation und seiner Produkte.

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine theoretische Betrachtung des Mechanismus der Reaktion durchgeführt. Aus dieser wurden Möglichkeiten für eine Optimierung und Trends für Substrate eruiert, welche durch ein nachfolgendes Screening verifiziert wurden.

Der folgenden synthetische Teil der Arbeit besteht aus der Darstellung und Charakterisierung von Anthracen-basierten Bicyclophanen und Carbazol-basierten Makromolekülen. In beiden Fällen ist der Schlüsselschritt die *Zimmermann-Fischer*-Kondensation, bei welcher die neu eruierten Bedingungen Anwendung fanden.

Die Anthracen-basierten Bicyclophane wurden einer photochemischen Abbaureaktion in einer Sauerstoff-gesättigten Lösung ausgesetzt, welche mittels Absorptionsspektroskopie kinetisch analysiert wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten der Abbauprozesse der Verbindungen wurden anschließend untereinander verglichen. Zusätzlich wurden die Quantenausbeuten mittels Relativmethode unter Verwendung von Quinin als Referenzsubstanz bestimmt.

Die Carbazol-basierten Makromoleküle wurden als Matrixmaterialien in der Lochtransport-schicht einer organischen Leuchtdiode getestet. Unter *Yamamoto*-Bedingungen wurden eigens synthetisierte Monomere anschließend polymerisiert. Die Reaktionsbedingungen konnten so angepasst werden, dass Oligomere mit höherem Molmassenmittel gebildet wurden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Pyryliumsalze	1
1.2 Zimmermann-Fischer-Kondensation	7
1.3 Cyclophane	10
1.4 Anthracen	12
1.5 Carbazol	14
1.6 Emission	14
1.6.1 Fluoreszenz	15
1.6.2 Photobleichung	17
1.6.3 Quantenausbeute	18
2 Aufgabenstellung und Zielsetzung	21
3 Optimierung der Zimmermann-Fischer-Kondensation	23
3.1 Zielsetzung	23
3.2 Vorarbeiten	23
3.3 Mechanistische Betrachtung	24
3.4 Ergebnisse	29
3.4.1 Variation des Anhydrids	29
3.4.2 Synthese der Pyryliumsalze und Natriumacetate	31
3.4.3 Synthese der Zimmermann-Fischer-Kondensate	35
3.5 Fazit	37
4 Anthracen-basierte Bicyclophane	38
4.1 Zielsetzung	38
4.2 Vorarbeiten	39
4.3 Synthese	40
4.3.1 Synthese des Zentralbausteins 43	40
4.3.2 Synthese des meta-Verknüpften Bicyclophans mBCP	42
4.3.3 Synthese des para-Verknüpften Bicyclophans pBCP	46
4.4 Photochemischer Abbau	48
4.4.1 Reaktionsbedingungen	49
4.4.2 Anthracen	49
4.4.3 9,10-Diphenylanthracen (DPA)	52
4.4.4 meta-Bicyclophan-Vorläufer (mBCP-VL)	54
4.4.5 para-Bicyclophan-Vorläufer (pBCP-VL)	56
4.4.6 meta-Bicyclophan (mBCP)	58

4.4.7	para-Bicyclophan (pBCP)	61
4.4.8	Vergleich	61
4.5	Bestimmung der Quantenausbeuten.	64
4.5.1	Ermittlung der Absorptions-Emissions-Gerade der Referenz (Kalibrierung)	64
4.5.2	Bestimmung der Quantenausbeute von DPA (Validierung)	68
4.5.3	Bestimmung der Quantenausbeute der Quinquphenylene	70
4.5.4	Bestimmung der Quantenausbeute der Bicyclophane	73
4.5.5	Vergleich der Quantenausbeuten	76
4.6	Fazit.....	76
5	Carbazol-basierte Makromoleküle.....	78
5.1	Zielsetzung	78
5.2	Vorarbeiten	79
5.3	Ergebnisse	79
5.3.1	Matrixmaterialien für OLEDs	79
5.3.2	Carbazol-basierte Oligo- und Polymere.....	88
5.4	Fazit.....	96
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	97
6.1	Zusammenfassung	97
6.2	Ausblick	99
7	Experimenteller Teil	100
7.1	Allgemein:.....	100
7.2	Geräte und Methoden:.....	100
7.3	Synthesen:	104
7.3.1	Synthesen der Anhydride:	104
7.3.2	Synthese der Piryliumsalze	106
7.3.3	Synthese der α -substituierten Natriumacetate:	111
7.3.4	Synthese der <i>Zimmermann-Fischer</i> -Kondensate	121
7.3.5	Synthese der Bicyclophane	137
7.3.6	Carbazol-basierte Makromoleküle	148
8	Literaturverzeichnis	157
9	Anhang.....	160

1. Einleitung

Diese vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Untersuchung organischer Verbindungen, welche über eine *Zimmermann-Fischer-Kondensation* von Pyryliumsalzen mit Natriumsalzen von Essigsäure-Derivaten synthetisiert werden können. Durch die einfache Zugänglichkeit der Pyryliumsalze und die Ausbildung einer neuen C-C-Bindung lassen sich so schnell komplexe Strukturen aufbauen.



Schema 1: *Zimmermann-Fischer-Kondensation* von Pyryliumsalzen mit Natriumsalzen von Essigsäure-Derivaten.

Die Arbeit lässt sich in drei Teilbereiche gliedern. Zunächst sind die Ausbeuten der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* durch Variation der Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel optimierbar. Durch die Verwendung verschieden substituierter Natrium- und Pyryliumsalze können eventuelle Trends für die Reaktion ausfindig gemacht werden.

Zusätzlich sind Bicyclophane mit Anthracen als zentrale Einheit mithilfe der Reaktion darstellbar und können bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht werden. Neben der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* ist hier zusätzlich die Nickel-vermittelte intramolekulare Zyklisierung nach *Yamamoto* als Schlüsselschritt zu erwähnen.

Zuletzt sind über die Reaktion verschiedenste Carbazol-Derivate synthetisierbar, welche anschließend zur Synthese von Matrixmaterialien für organische Leuchtdioden (OLEDs) verwendet oder polymerisiert werden können.

Ausgang für sämtliche Verbindungen sind Pyryliumsalze, weswegen diese im Folgenden genauer beschrieben werden.

1.1 Pyryliumsalze

Bei Pyryliumsalzen handelt es sich um heterozyklische, aromatische Verbindungen. Ihre Struktur ähnelt der des *2H*- bzw. *4H*-Pyrans, welche auch namensgebend für diese Gruppe von Verbindungen ist. Bereits 1907 wurde der Name von *Decker und Fellenberg* verwendet, welche die Nomenklatur auch auf weitere Heterozyklen ausweiteten. So wird zum Beispiel das

Stickstoffanalogon als Pyridiniumsalz und die entsprechende Schwefelverbindung als Thiopyryliumsalz bezeichnet.^[1] Synthetisch dargestellt wurde das klassische Pyryliumkation erstmals 1911 von *Baeyer* und *Piccard* als Dimethyl- und Trimethylpyryliumperchlorat.^[2]

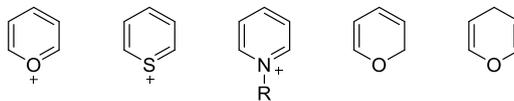
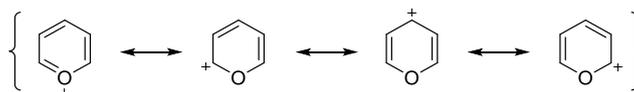


Abbildung 1: Pyryliumkation, Thiopyryliumkation, Pyridiniumkation, 2*H*-Pyran und 4*H*-Pyran (von links nach rechts).

Sowohl aufgrund ihrer Farbenpracht im festen Zustand, als auch die starke Fluoreszenz in Lösung war die Synthese von Pyryliumsalzen stets von großem Interesse. Eine zusätzliche Besonderheit von Pyryliumsalzen ist die vorliegende elektronische Situation: Durch den mesomeren Effekt des Sauerstoffatoms kann die positive Ladung in den Grenzformeln sowohl dort, als auch am Kohlenstoff lokalisiert sein, womit es gleichzeitig ein Carbenium- und Oxoniumion ist.^[3]



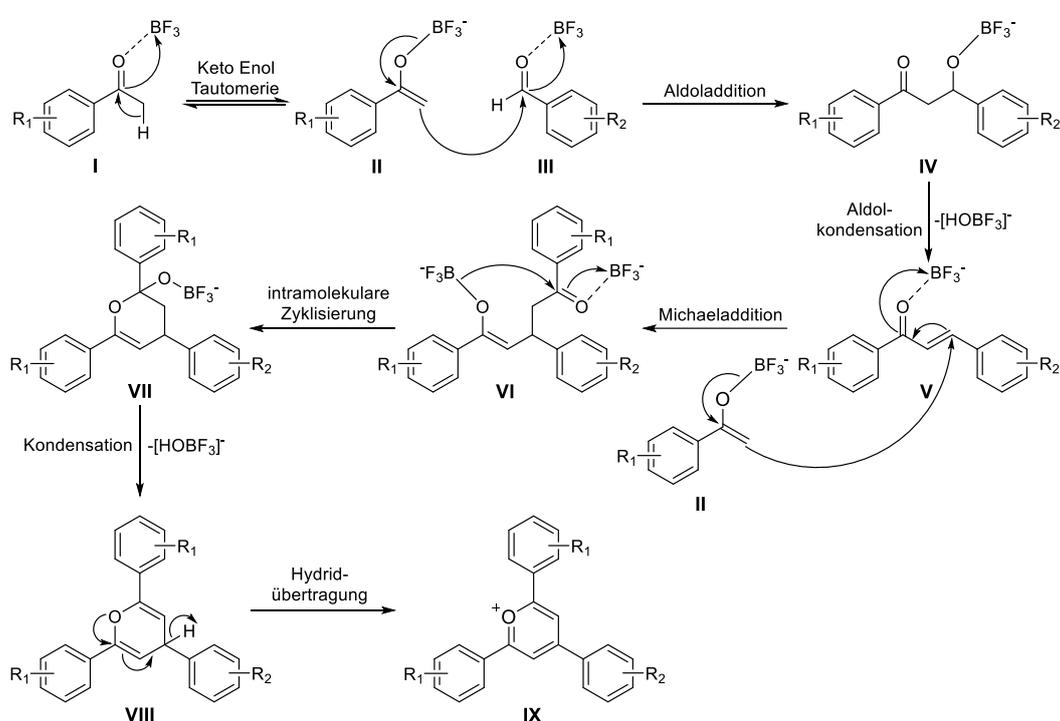
Schema 2: Mesomere Grenzformeln des Pyryliumkations.

Dazu ist zu erwähnen, dass die Grenzformeln der Carbeniumionen aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz von $\Delta\chi = 0.89$ ^[4] nach der *Pauling*-Skala wahrscheinlicher sind, als die des Oxoniumions und somit die positive Ladung bevorzugt über die drei Kohlenstoffe delokalisiert ist. Aus diesem Grund sind Pyryliumsalze mit +M-Substituenten in *ortho*- oder *para*-Position wesentlich stabiler als deren unsubstituierten Analoga.^[5] Während beispielsweise das unsubstituierte Pyryliumsalz nur bei niedrigen Temperaturen isoliert werden kann, können vollkommen *ortho*- und *para*-substituierte Salze bei Raumtemperatur an der Luft gelagert werden.^[6] Die am besten erforschten Pyryliumsalze sind die 2,4,6-Triarylpyryliumsalze, welche auch zentrales Thema dieser Arbeit sind. Bei dieser Art von Pyryliumsalzen sind die *para*- und die beiden *ortho*-Positionen mit Phenyleinheiten substituiert. Damit werden sämtliche Carbenium-Grenzformeln des Pyryliumkations zu Benzylkationen, womit diese zusätzlich stabilisiert sind. Die zusätzliche Stabilität der einzelnen Grenzformeln wirkt sich auch auf die des gesamten Pyryliumkations aus.

Bezüglich der Synthese von 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen besteht in der Literatur eine große Diversität. Die meisten dieser Synthesen basieren jedoch auf derselben *Lewis*-Säure-vermittelten Reaktionskaskade bestehend aus Aldolkondensation, *Michael*-Addition, intramolekularer Zyklisierung und Hydridübertragung. Abhängig von der

verwendeten *Lewis*-Säure variiert das Gegenion zum Pyryliumkation. Typische Anionen sind zum Beispiel BF_4^- , Halogenide, Acetat, FeCl_4^- , ClO_4^- oder Tosylat.^[7]

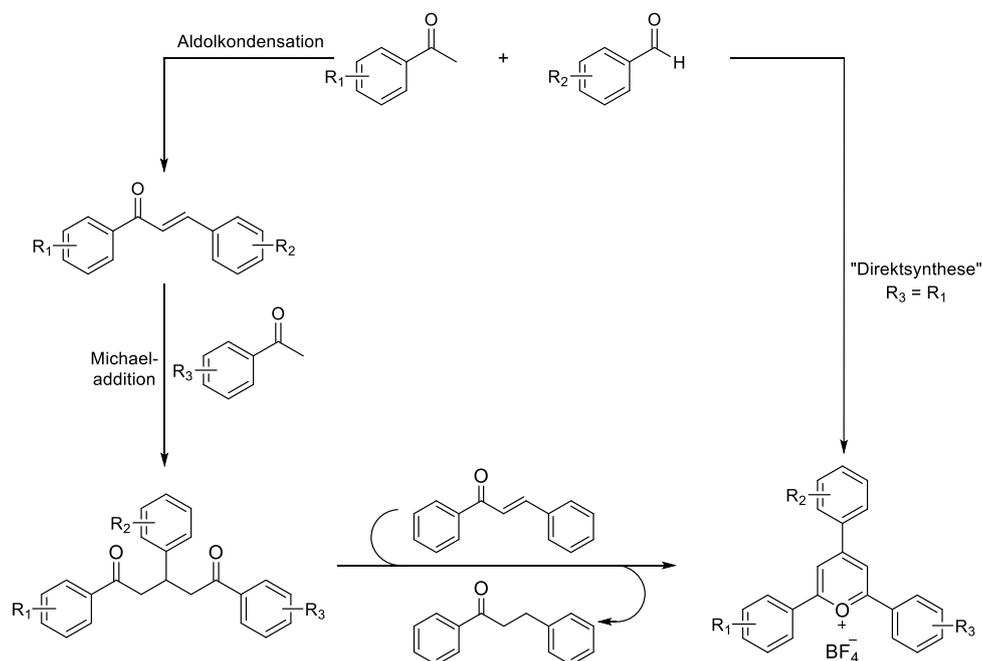
Die in dieser Arbeit synthetisierten Pyryliumsalze basieren primär auf der Synthesevariante von *Bello*.^[8] Dieser verwendete BF_3 als *Lewis*-Säure, wodurch das BF_4^- -Anion im Pyryliumsalz erhalten wird. In seiner Veröffentlichung zeigte *Bello* den Ablauf der Reaktion am Beispiel der Reaktion von Acetophenonen und Phenylencarbonsäureestern. Aufgrund der höheren Reaktivität wurden im Rahmen dieser Arbeit die Reaktionsbedingungen adaptiert und anstelle von Phenylencarbonsäureestern Benzaldehyde verwendet. Der gezeigte mechanistische Ablauf der Reaktion muss entsprechend angepasst werden und wird im Folgenden näher betrachtet (Schema 3):



Schema 3: Adaptierter Mechanismus der Pyryliumsalzsynthese nach *Bello*.^[8]

Als starke *Lewis*-Säure koordiniert BF_3 an sämtliche Carbonyl-Sauerstoffatome im Laufe der Reaktion. Dadurch zieht es Elektronendichte aus der entsprechenden Carbonyl-Gruppe und aktiviert den Kohlenstoff für einen nukleophilen Angriff. Zusätzlich wird die α -H-Acidität des Acetophenons erhöht, da die entstehende negative Ladung des Enolats durch den elektronenziehenden Effekt des BF_3 besser stabilisiert werden kann. Das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie wird in Richtung des Enols verschoben. Das gebildete Enolat (**II**) des entsprechend substituierten Acetophenons (**I**) greift dann im ersten Schritt der Reaktion den aktivierten Aldehyd (**III**) nukleophil an. Die nach dieser Aldoladdition gebildete β -Hydroxycarbonylverbindung (**IV**) wird anschließend durch die Abspaltung von $[\text{HOBF}_3]^-$ zur

α,β -ungesättigten Carbonylverbindung (**V**) kondensiert. Diese Aldolkondensation ist durch die wasserziehenden Eigenschaft des eingesetzten BF_3 zusätzlich begünstigt. Im Folgenden reagiert der gebildete *Michael*-Akzeptor (**V**) in einer *Michael*-Addition mit einem weiteren Enolat. Anschließend kommt es zur intramolekularen Zyklisierung des erzeugten 1,5-Diketons (**VI**). Der aktivierte Carbonylkohlenstoff wird nukleophil von dem Sauerstoff der anderen Carbonylgruppe angegriffen und es kommt unter Bildung eines Halbacetals (**VII**) zum Ringschluss. Durch die erneute Kondensation von $[\text{HOBf}_3]^-$ entsteht das entsprechend substituierte *4H*-Pyran (**VIII**). Im abschließenden Schritt kommt es durch eine Hydridübertragung unter Aromatisierung des Systems zur Bildung des Pyryliumsalzes (**IX**).

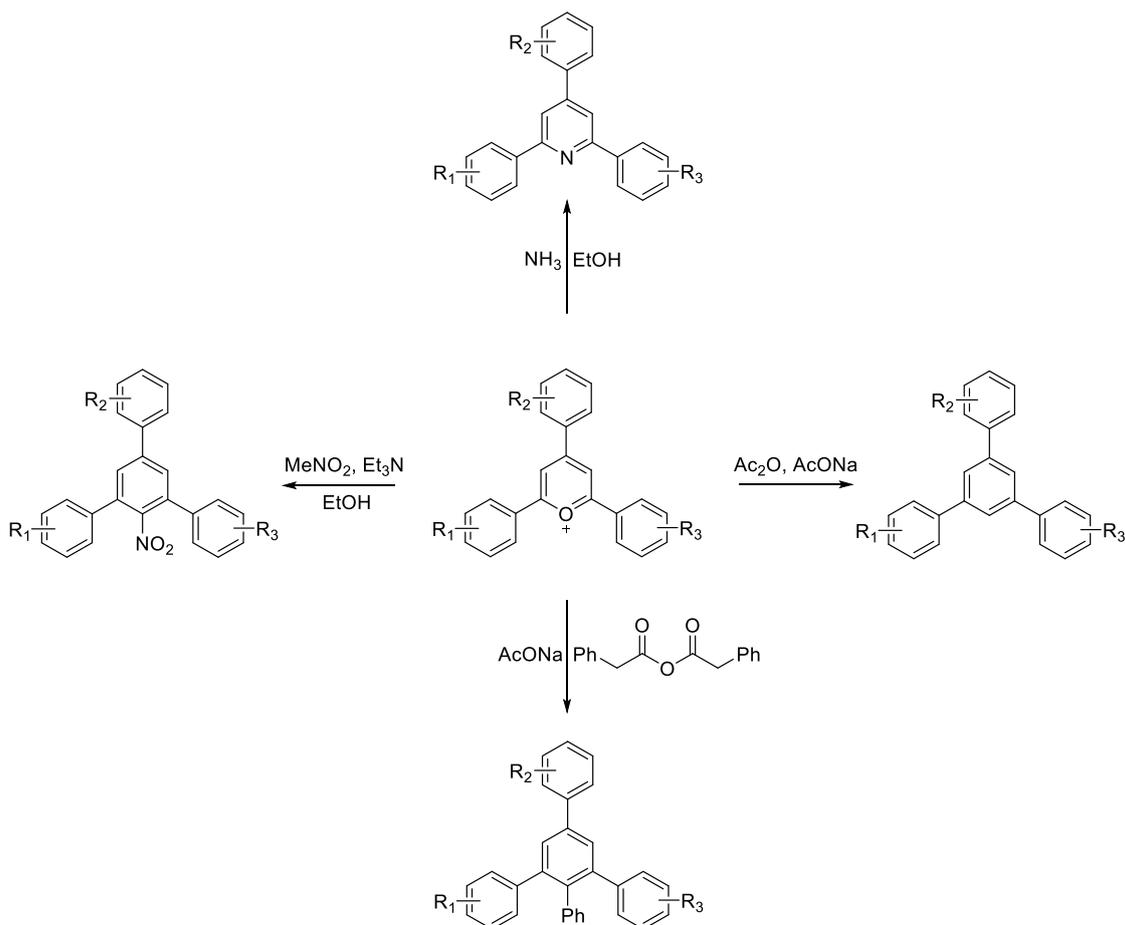


Schema 4: Mögliche Reaktionsführungen zur Darstellung von Pyryliumsalzen.

Die Triebkraft der Hydridübertragung im letzten Schritt ist die Ausbildung des aromatischen Pyrylium-Systems. Das übertragene Hydrid reduziert dabei eine der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung, wodurch diese nicht mehr an der Reaktion teilnehmen kann. Dementsprechend verringert dieser letzte Schritt die Gesamtausbeute der Reaktion zumeist auf unter 50 %. Um dem entgegenzuwirken ist es möglich, eine Verbindung als Additiv hinzuzugeben, welche dieses Hydrid aufnimmt, anstelle der Reaktanden oder Intermediate. Vorgeschlagen wird dabei 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on (Chalkon), welches als Hydridakzeptor fungiert. Da es sich dabei jedoch um eine α,β -ungesättigten Carbonylverbindung handelt, welches unter den Reaktionsbedingungen selbst in einer *Michael*-Addition zu einem 1,5-Diketon reagieren würde, kann es bei der „Direktsynthese“ von Pyryliumsalzen aus den entsprechend substituierten Acetophenonen und Benzaldehyden nicht verwendet werden. Um das Chalkon verwenden zu können müssen daher die zuverigen Reaktionsschritte der

Reaktionskaskade inklusive *Michael*-Addition alternativ durchgeführt werden. Die Aldolkondensation und *Michael*-Addition können durch Umsetzen der Edukte mit NaOH in EtOH durchgeführt werden. Ausgehend vom 1,5-Diketon werden Pyryliumsalze mit Chalkon als additivem Hydridakzeptor und BF_3 in Ausbeuten von über 90 % erhalten. Vorteil dieser Variante ist, dass die Pyryliumsalze in höherer Reinheit und Ausbeute erhalten werden, da die Möglichkeit besteht, innerhalb der Reaktionskaskade einzugreifen und zusätzliche Aufreinigungsschritte durchzuführen, was ungewollt auftretende Nebenreaktionen minimiert. Ein weiterer Vorteil dieser Variante gegenüber der „Direktsynthese“ ist die Möglichkeit, auch unsymmetrisch substituierte Pyryliumsalze zu synthetisieren, in denen alle drei Phenylensubstituenten unterschiedliche Reste tragen. Grund hierfür ist, dass bei der „Direktsynthese“ die Reaktion ununterbrochen bis zum Pyryliumsalz durchreagiert, während bei der alternativen Variante die Möglichkeit besteht, einen dritten unterschiedlichen Phenylensubstituenten an die α,β -ungesättigten Carbonylverbindung zu addieren. Jedoch machen die präparativ einfache und schnelle Synthese mit hinreichend passablen Ausbeuten die „Direktsynthese“ zum bevorzugten Darstellungsweg. Besonders bei kommerziell erhältlich Ausgangsstoffen und der Darstellung symmetrischer Pyryliumsalze überwiegen die Vorteile der Eintopfsynthese. Nach erfolgreicher Reaktion können die Pyryliumsalze durch Ausfällen aus Et_2O oder EE in relativ annehmbarer Reinheit erhalten werden oder zusätzlich durch Umkristallisation aus Aceton, Nitromethan oder Ethanol aufgereinigt werden.

Die BF_3 -vermittelte Darstellung von Pyryliumsalzen zeigt eine große Toleranz gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen. So können beispielweise Halogenide, Alkoxy- und Alkylsubstituenten oder auch Nitro- oder Hydroxygruppen eingeführt werden. Erwähnenswert ist dabei jedoch, dass sich die Aufreinigung von Pyryliumsalzen mit längeren Alky- oder Alkoxy-substituenten schwierig gestaltet, da die Salze ab einer bestimmten Kettenlänge in dem Fällungsmittel löslich werden. Vor allem die Halogenide ermöglichen noch zusätzliche Funktionalisierungen, was Pyryliumsalze zu hervorragenden Vorläufern für die Synthese von komplexen organischen Molekülen macht. Ein weiterer Grund hierfür ist die vorliegende besondere elektronische Situation. Der positiv geladene Sauerstoff macht Pyryliumsalze in benzyli-scher Position reaktiv gegenüber Angriffen verschiedenster Nukleophile. Diese reagieren anschließend unter Ringöffnung mit dem Pyryliumsalz und substituieren im Produkt den formal positiv geladenen Sauerstoff.

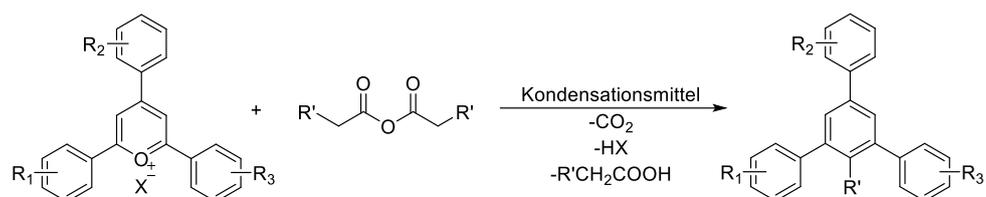


Schema 5: Diversität der Reaktivität von Pyryliumsalzen.

Schon seit 1916 und damit kurz nach Isolation und Charakterisierung des ersten Pyryliumsalzes ist die Reaktion mit Ammoniak zum Pyridin-Derivat bekannt. *Dilthey* zeigte auch, dass mit primären Aminen die entsprechend substituierten Pyridinium-Verbindungen darstellbar sind.^[7] Viel interessanter im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch nicht nur die Reaktivität gegenüber nukleophilen Heteroatomen, sondern gegenüber nukleophilen Kohlenstoffatomen. So zeigte *Dimroth* erstmals 1969 die Reaktion eines Pyryliumsalzes mit Nitromethan unter basischen Bedingungen und Darstellung des 2,4,6-Triphenylnitrophenols.^[9] Es ist also möglich, das Sauerstoffatom des Pyryliumsalzes durch das Kohlenstoffatom eines C-Nukleophils zu substituieren. *Zimmermann* und *Fischer* arbeiteten an der Reaktion von Pyryliumsalzen mit Carbonsäureanhydriden zu den entsprechenden Benzol-Derivaten.^[10] Da diese Reaktion zentrales Thema dieser Arbeit ist, wird sie im folgenden Kapitel näher erläutert.

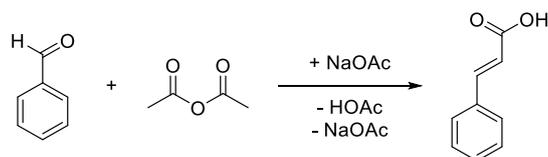
1.2 Zimmermann-Fischer-Kondensation

Im Jahr 1987 beschrieben *Zimmermann* und *Fischer* die Kondensationsreaktion zwischen Triarylpyryliumsalzen und Carbonsäureanhydriden in Gegenwart geeigneter basischer Kondensationsmittel, wodurch entsprechend substituierte Terphenyle erhalten werden konnten.



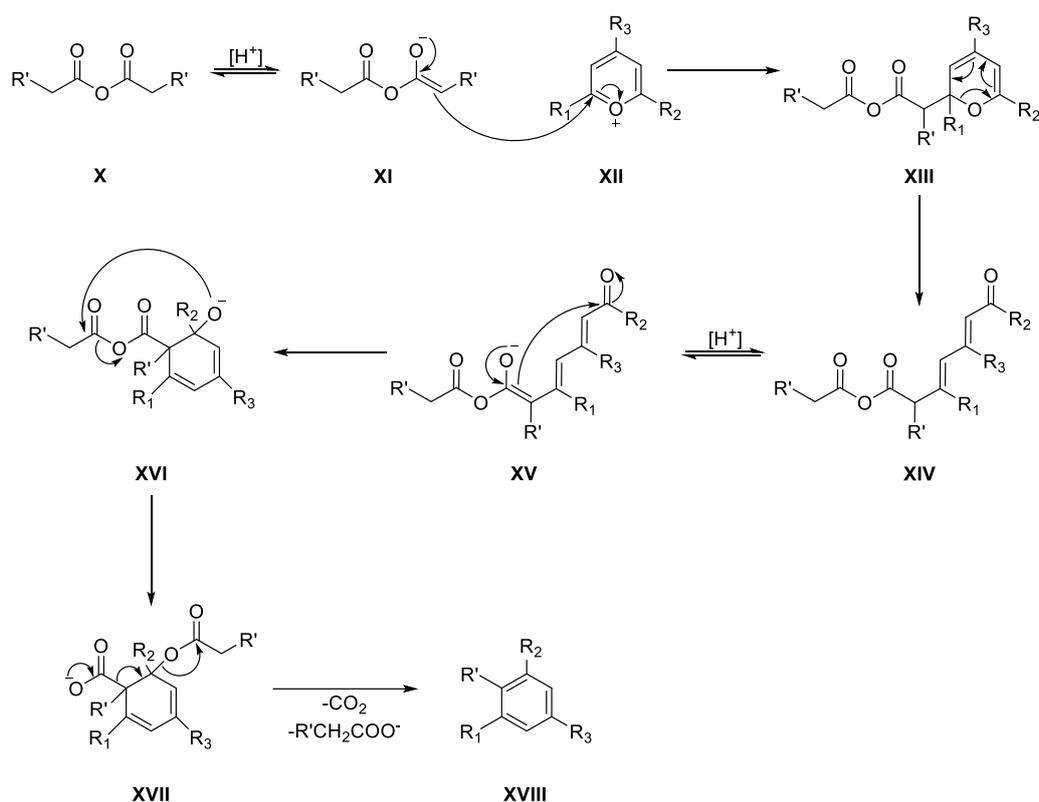
Schema 6: Zimmermann-Fischer-Kondensation zwischen Pyryliumsalzen und Carbonsäureanhydriden.

Zimmermann und *Fischer* zeigten damit eine neue und einfache Methode zum Austausch des Pyryliumsauerstoffatoms gegen ein Kohlenstoffatom mit variablem Rest. Grundgedanke war es, ähnlich der *Perkin*-Reaktion^[11], Pyryliumsalze unter denselben Bedingungen reagieren zu lassen.



Schema 7: *Perkin*-Reaktion zwischen Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von Natriumacetat zur Zimtsäure.

Ähnlich der *Perkin*-Reaktion wird auch bei der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation zunächst durch ein basisches Kondensationsmittel wie Triethylamin, Pyridin, Natriumacetat oder Natriumcarbonat das Carbanion des Carbonsäureanhydrids gebildet, welches im ersten Reaktionsschritt als Nukleophil reagiert. Während dieser Angriff bei der *Perkin*-Reaktion auf eine Aldehydgruppe erfolgt, wird bei der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation eines der beiden benzyliischen Kohlenstoffatome in benachbarter Position zum Pyryliumsauerstoff angegriffen. Schema 8 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus dieser Reaktion.



Schema 8: Reaktionsmechanismus der *Zimmermann-Fischer-Kondensation*.^[10]

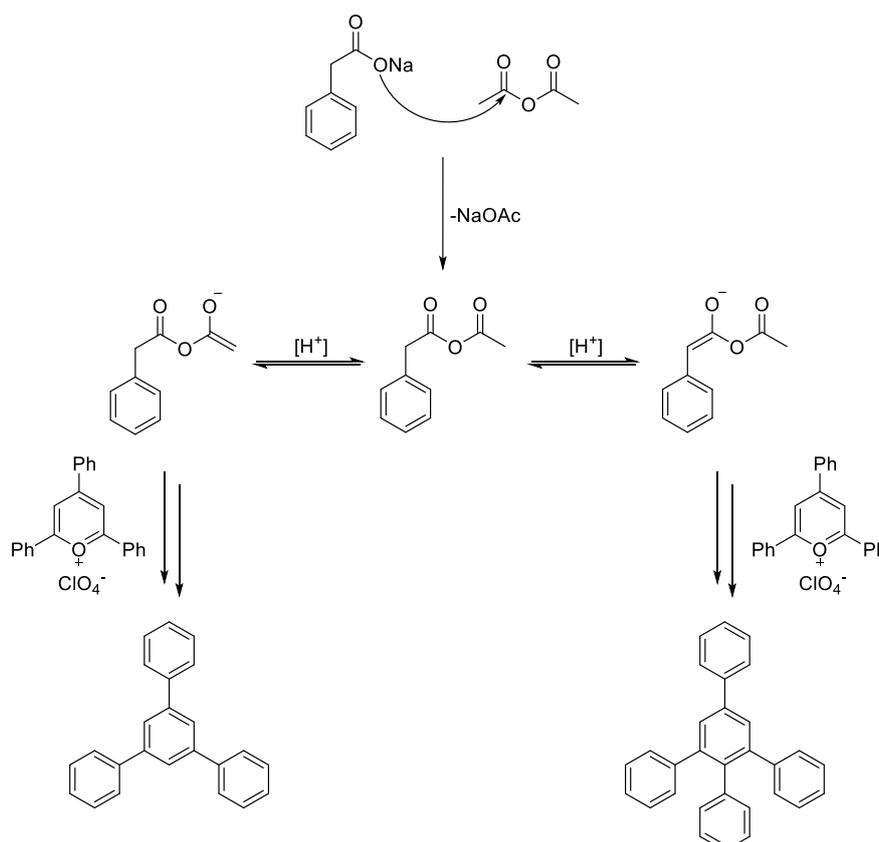
Wie bereits beschrieben wird im ersten Schritt durch das basische Kondensationsmittel das eingesetzte Carbonsäureanhydrid (**X**) deprotoniert und das Esterenolat gebildet (**XI**). Dieses Enolat kann anschließend als C-Nukleophil agieren und das Pyryliumsalz (**XII**) in der benzyliischen Position unter Bildung des 2*H*-Pyranderivats **XIII** angreifen. Nach erneuter Deprotonierung von **XIV** kann das gebildete Esterenolat **XV** die durch die Ringöffnung des 2*H*-Pyranderivats vorhandene Carbonylgruppe intramolekular nukleophil angreifen. Nach dem Ringschluss kommt es zu einer intramolekularen Acylierung, wodurch sich das Carbonsäureanhydrid zu einem Carboxylat-Anion und Benzoesäureester spaltet (**XVII**). Unter Abspaltung des Carboxylat-Anions als CO₂ und Acetat kommt es zur Rearomatisierung des Systems und Bildung des Produkts **XVIII**.

Besonders erwähnenswert hinsichtlich des Mechanismus sind die beiden nukleophilen Angriffe der Esterenolate, da in diesen Schritten die C-C-Bindungen zwischen dem α-Kohlenstoffatom des eingesetzten Carbonsäureanhydrids und den beiden benzyliischen Kohlenstoffatomen des Pyryliumsalzes gebildet wird.

Wenn Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid als Reagenz und Lösungsmittel verwendet werden, werden die bei der Reaktion entstehenden terphenylischen Derivate nicht darin gelöst

und können somit durch Abfiltrieren und Umkristallisieren isoliert werden. Dementsprechend ist auch die präparativ leichte Handhabung der Reaktion ein großer Vorteil.

Zimmermann und *Fischer* zeigten auch, dass bei der Reaktion von Pyryliumsalzen mit Natriumphenylacetat in überschüssigem Essigsäureanhydrid die 1,2,3,5-Tetraarylbenzole entstehen. Offenbar wird hierbei *in situ* ein gemischtes Anhydrid gebildet, welches anschließend in der Kondensationsreaktion reagiert.



Schema 9: *Zimmermann-Fischer*-Kondensation unter Verwendung von Natriumphenylacetat.

Die Reaktion zeigte jedoch auch, dass neben dem vierfach-substituierten Benzol auch der dreifach-substituierte Aromat entsteht. Grund hierfür ist, dass das *in situ* gebildete Phenylessigsäureanhydrid zwei Möglichkeiten zur Deprotonierung zeigt. Bildung des niedriger substituierten, kinetischen Esterenolats führt zur Bildung des unerwünschten dreifach-substituierten Produkts, während die Reaktion des Phenylsubstituierten thermodynamischen Enolats zum gewünschten vierfach-substituierten Produkt führt. Hier ist zu erwähnen, dass sowohl die hohe Reaktionstemperatur von $140\text{ }^\circ\text{C}$, als auch die Enolatgenerierung in benzylicher Stellung eine bevorzugte Bildung des thermodynamischen Enolats zur Folge hat. Da jedoch nicht nur das kinetische Esterenolat des gemischten Anhydrids, sondern auch das Ac_2O selbst als Enolat reagieren kann, sind dreifach-substituierte Produkte stets als Nebenprodukt bei *Zimmermann-Fischer*-Kondensationen mit *in situ*

Anhydrid-Bildungen zu beobachten. Bei sterisch anspruchsvollen Phenyllessigsäurederivaten kann der Acetateil des gemischten Anhydrids leichter zugänglich sein und somit bevorzugt reagieren. Sollte zudem die *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids langsam verlaufen, wird die direkte Umsetzung mit Ac_2O schneller und damit primär ablaufen.

Einer der großen Vorteile ist die leichte Zugänglichkeit der Edukte. Pyryliumsalze lassen sich wie schon in Kapitel 1.1 beschrieben schnell und einfach darstellen, während die gemischten Anhydride über eine *in situ* Generierung mit gewünschtem Substitutionsmuster während der Reaktion gebildet werden. Hinzu kommt außerdem, dass die Kondensationsreaktion eine große Toleranz gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen aufweist. Somit können zum Beispiel Ether, Ester, Nitrogruppen oder Halogenide aus den Pyryliumsalzen in den Produkten erhalten bleiben.

Der große Nachteil der Reaktion ist die geringe Ausbeute, welche in der Regel unter 50% liegt. Vor allem bei der zweifachen Kondensationsreaktion mit Phenylendiessigsäuren liegen die Ausbeuten zwischen 5 und 10%.^[12] Die Ausbeute variiert jedoch stark mit dem räumlichen Anspruch der Zentralbausteine bzw. Pyryliumsalze. Versuche von *C. Mahler* zur Steigerung der Ausbeute bei zweifachen Kondensationsreaktionen zeigten keine signifikante Verbesserung.^[13]

1.3 Cyclophane

Der Begriff Cyclophan beschreibt eine Substanzklasse, bei der mehrere aromatische Einheiten über eine aliphatische Brücke miteinander verbunden sind.^[14] Der Name leitet sich aus dem lateinischen Wort für Kreis **Cyclus**, **Phenyl** und **Alkan** ab und wurde 1951 von *Cram* und *Steinberg* geprägt.^[15] Zu den ersten Cyclophanen gehörten das im Jahr 1899 von *Pellegrin* synthetisierte [2.2]Metacyclophan^[16] und das im Jahr 1949 von *Brown* und *Farthing* dargestellte [2.2]Paracyclophan.^[17] Um das Jahr 1970 wurde diese strikte Bezeichnung jedoch von *Vögtle* und *Neumann* ausgeweitet und ein System in die Nomenklatur der Phane gebracht um der steigenden Vielfältigkeit aller Verbindungen gerecht zu werden.^{[18][19]} So werden seitdem auch rein aromatische zyklische Oligophenylene, wie das Dibenzo[2.2]paracyclophan zu den Cyclophanen gezählt. Sie führten auch den Begriff Heteraphan ein zur Unterscheidung von Verbindungen, welche Heteroatome in der aliphatische Brücke aufweisen. Kornenether, welche aromatische Einheiten enthalten wie das 1,4,7,14,17-Pentaoxa[7.4]orthocyclophan zählen somit zu den Cyclophanen und den Heteraphanen.

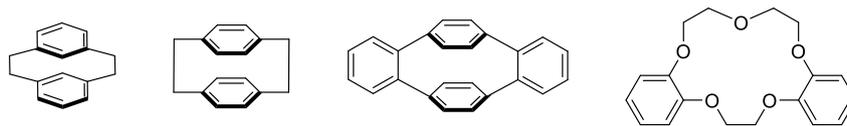


Abbildung 2: [2.2]Metacyclophan, [2.2]Paracyclophan, Dibenzo[2.2]paracyclophan, 1,4,7,14,17-Pentaoxa[7.4]orthocyclophan (von links nach rechts).

Eine Besonderheit an Cyclophanen ist die dreidimensionale Struktur, in der sich die Aryl-Einheiten so zueinander verdrehen, sodass die repulsiven sterischen Wechselwirkungen minimiert werden, während die π -Stapel-Wechselwirkungen maximiert werden. Dadurch werden die Phenylringe häufig verbogen und weichen von der Planarität ab. Beispielsweise klärten *Vögtle* und *Neumann* die Geometrie des 8,16-Bis(brommethyl)[2.2]metacyclophans auf und zeigten, dass die beiden Molekülhälften ein stufenartig abgesetztes System bilden.^[20]

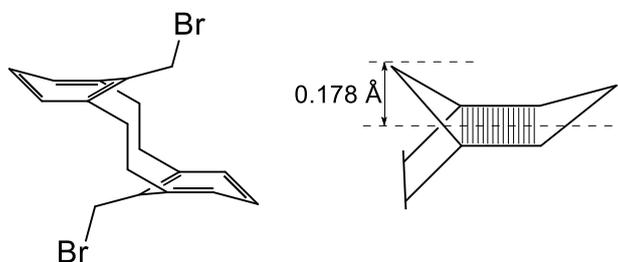


Abbildung 3: Geometrie des 8,16-Bis(brommethyl)[2.2]metacyclophans (links), Abweichung des Benzolrings von der Planarität (rechts)^[20]

Aus der Kristallstruktur^[21] wurde ersichtlich, dass die Benzolringe nicht mehr planar, sondern wannenförmig ähnlich der *twist-boat* Konformation des Cyclohexans angeordnet sind. Das dritte substituierte Kohlenstoffatom zwischen den *meta*-Brücken ist dabei um 0.178 Å aus der Benzolebene herausgebogen.

Ein weiteres Beispiel für die besondere wannenförmige Geometrie der Benzolringe von Cyclophanen ist der andere einfachste Vertreter dieser Substanzklasse: das [2.2]Paracyclophan. Auch hier ist die Abweichung von der Planarität gut erkennbar. Mit einem um 12.6° abweichenden Bindungswinkel zwischen tertiärem (C3) und quartären (C2) Kohlenstoffatom wird C2 um 0.26 Å aus der Ebene herausgebogen.

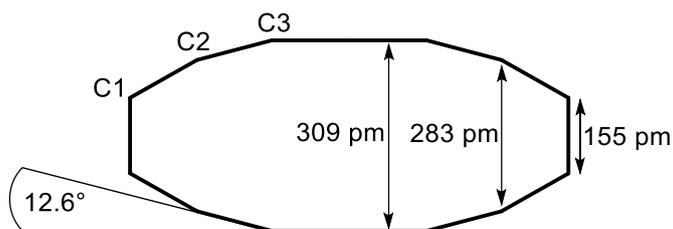


Abbildung 4: Geometrie des [2.2]Paracyclophan-Moleküls im Kristall.^[22]

Des Weiteren werden die beiden Benzolringe durch die 155 pm langen Ethenbrücken in eine kurze Distanz gezwungen. Mit dem Abstand von 309 pm der beiden Ebenen, welche durch die tertiären Kohlenstoffatome gebildet wird, wird auch der Abstand von 355 pm der Basalebene von natürlichem Graphit unterschritten. Die Brückenkopfkohlenstoffatome sind sogar nur 283 pm voneinander entfernt.^[22]

Die Deformierung der Benzolringe bringt eine hohe Ringspannung mit sich, da einzelne molekulare Einheiten in unnatürliche Formen gezwungen werden. Eine sehr starke Abweichung von der natürlichen Planarität und damit verbundenen hohen Ringspannung erreichte *Ohlendorf* mit ihrem 2013 synthetisiertem Bicyclophan (Abbildung 5: links). In den jeweiligen zyklischen Systemen beträgt der Winkel zwischen den beiden Phenyleinheiten 141.3° und weicht damit um 38.7° von der Planarität regulärer Biphenyl-Systeme ab. Damit einhergehend ist die Ringspannung innerhalb dieses Systems hoch. Mit einer berechneten Ringspannung von $75.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$ ^[23] ist diese um ein vielfaches Größer als zum Beispiel die von Cyclopropan mit $27.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$.^[24]

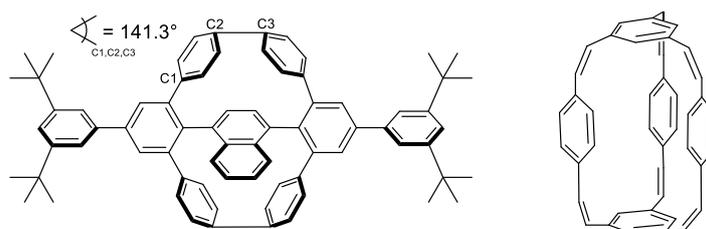


Abbildung 5: Bicyclophan nach Ohlendorf (links)^[23], Erstes Bicyclophan nach Wennerström (rechts).^[25]

Der Begriff Bicyclophan wurde von *Wennerström* für das von ihm 1977 synthetisierte Kryptanden-ähnliche Molekül (Abbildung 5: rechts) vorgeschlagen. Er definierte den Namen in Anlehnung an die von *Vögtle* und *Neumann* vorgeprägte Nomenklatur. Hier wird ein weiterer Aspekt von Cyclophan- oder Bicyclophanstrukturen deutlich: Durch ihre zyklische Struktur erzeugen sie eine Kavität, in der sich zum Beispiel kleinere Moleküle oder Ionen einlagern können. Durch das äußere aromatische System und die damit verbundenen Wechselwirkungen der π -Elektronen mit innenliegenden Molekülen oder Ionen ist deren Insertion begünstigt.

1.4 Anthracen

Bei Anthracen handelt es sich um einen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff (PAK), welcher aus drei anellierten Benzolringen besteht. Die Verbindung mit der Summenformel $C_{14}H_{10}$ wurde erstmals 1832 von *Auguste Laurent* aus Steinkohlenteer

isoliert.^[26] Oxidierte Derivate des Anthracens können in Organismen vorkommen und das positiv geladene Anthracenmolekül mit der Summenformel $C_{14}H_{10}^+$ wurde in Meteoriten und auf dem 700 Lichtjahre von der Sonne entfernten Stern Cernis 52 nachgewiesen.^[27] Des Weiteren wurden spektrale Signaturen dieses PAKs in der rund 12 Milliarden Lichtjahre entfernten Galaxie SPT0418-47 nachgewiesen, was der erste Beleg für die Präsenz von organischen Molekülen in einer so frühen Galaxie ist.^[28] Anthracen zählt genau wie andere PAKs als präbiotisch, also zu Molekülen aus denen die ersten Lebensformen auf der Erde entstanden sein könnten, da sie in Gegenwart von Wasser, Ammoniak und UV-Strahlung zu Aminosäuren reagieren können.

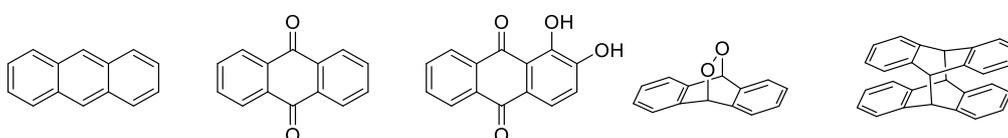


Abbildung 6: Anthracen, Anthrachinon, Alizarinrot, Anthracen-9,10-endoperoxid und Anthracen-Dimer (von links nach rechts).

Verwendung findet Anthracen vor allem als Ausgangsstoff für Anthrachinon und damit verbunden der Synthese von Anthrachinonfarbstoff wie Alizarinrot. Die Synthese hierfür wurde erstmals von *C. Liebermann* und *C. Graebe*^[29] entwickelt und machte Alizarin zum ersten natürlichen Farbstoff, der großindustriell hergestellt wurde. Das delokalisierte π -Elektronensystem besitzt insgesamt 14 π -Elektronen und ist somit nach der *Hückel-Regel* ein Aromat. Da sich bei der Reaktion in 9- und 10-Position aus den delokalisierten System zwei Elektronensextette bilden, reagieren Anthracene trotz sterischer Hinderung bevorzugt an diesen Positionen. Diese Reaktivität wird zusätzlich von Rechnungen bestätigt, die zeigen, dass das HOMO die größten Orbitalkoeffizienten an diesen Positionen aufweisen.^[30] Die Bestrahlung von Anthracen mit Ultraviolettstrahlung in Sauerstoffatmosphäre führt zum Endoperoxid^[31], während es unter Sauerstoffausschluss dem Dimer^[32] reagiert.

Neben der Reaktivität von Anthracen sind zusätzlich die elektrochemischen und optischen Eigenschaften interessant. Anthracen und seine Derivate fluoreszieren blau bis violett in Lösungen. Die Emissionen zeigen dabei drei charakteristische Maxima im Bereich von 375, 400 und 420 nm, welche sich mit Vergrößerung des konjugierten Systems bathochrom verschieben.^[33] Zusätzlich können mit Materialien auf Anthracen-Basis Quantenausbeuten nahe 100 % in ihrer Fluoreszenz erreicht werden.^{[34][35][36]} Nebst dessen sind durch die geringe Energiedifferenzen des energiereichsten besetzten Orbitals (HOMO) und des energieärmsten unbesetzten Orbitals (LUMO) Anthracen und seine Derivate attraktiv für die Anwendung als Halbleiter in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs).^[37]

1.5 Carbazol

Bei Carbazol handelt es sich um einen heterocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff, welcher sich formal vom Pyrrol durch das Anfügen von zwei Benzolgruppen ableitet, weshalb die veraltete Bezeichnung Dibenzopyrrol lautet. Die Verbindung mit der Summenformel $C_{12}H_9N$ wurde erstmals 1872 von *C. Graebe* und *C. Glaser* aus Steinkohlenteer isoliert und charakterisiert.^[38] Synthetisch kann es über einen oxidativen Ringschluss von Diphenylamin oder die *Graebe-Ullmann-Synthese*^[39] dargestellt werden.

Carbazole und seine Verbindungen finden häufig Anwendung als Sensibilisator für Farbstoffsolarzellen^[40], Antioxidans^[41] oder Matrixmaterial für Triplett-Emitter in organischen Leuchtdioden (OLEDs).^{[42][43]} Besonders die Synthese von Polymeren auf Basis von Carbazol, wie das im Jahre 1934 erstmals von *Reppe et al.* synthetisierte Poly(*N*-vinylcarbazol), sind von großem Interesse und dementsprechend gut erforscht.^{[44][45]}

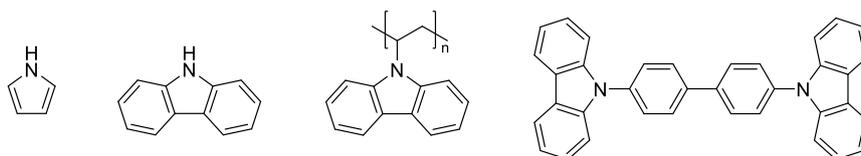


Abbildung 7: Pyrrol, Carbazol, Poly(*N*-vinylcarbazol) und 4,4'-Bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) (von links nach rechts).

Das hohe Interesse ist bedingt durch die Eigenschaft relativ leicht stabile Radikalkationen zu bilden und der damit verbundenen hohen Ladungsträgerbeweglichkeit. Zudem ist Carbazol ein gut zugänglicher Rohstoff, der problemlos verschiedenst substituiert werden kann und zusätzlich eine hohe thermische und photochemische Stabilität aufweist.^[45] Eines der häufigst verwendeten Matrixmaterialien für effiziente fluoreszierende und phosphoreszierende organische Leuchtdioden mit hoher Lochbeweglichkeit ist das 4,4'-Bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP).^[46] Durch die elektronenreichen Eigenschaften von zwei Carbonyl-Einheiten, können Elektronenfehlstellen in OLEDs schnell transportiert werden.

1.6 Emission

Das Wort Emission stammt ursprünglich von dem lateinischen Verbe „emittere“ ab, welches mit „aussenden“, „fortschicken“ oder „ausstoßen“ übersetzt werden kann. Es handelt sich dabei also um einen Vorgang, bei dem etwas aus etwas hervorgeht bzw. entsteht. Das Wort Emission kann demnach auf viele verschiedene Bereiche des Lebens angewandt werden. Die

am weitesten verbreitete Definition von Emission bezieht sich auf die Abgabe von Verbrennungskraftmaschinen in Form von CO_2 . Jedoch handelt sich zum Beispiel bei Schallwellen aus einer Musikbox, Wärmestrahlung aus einem Heißluftföhn oder auch im wirtschaftswissenschaftlichen Kontext bei der Ausgabe von Wertpapieren durch eine Institution um Emissionen.

Im naturwissenschaftlichen Sinne ist Emission die Aussendung von Teilchenstrahlung oder elektromagnetischen Wellen und wurde erstmals 1917 von *Einstein* publiziert^[47], wobei im weiteren Verlauf dieses Kapitels nur auf zweiteres näher eingegangen wird.

1.6.1 Fluoreszenz

Fluoreszenz ist eine spontane Emission und beschreibt das Aussenden von Photonen einer bestimmten Wellenlänge bzw. Energie durch ein Atom oder Molekül kurz nach dessen Anregung mit elektromagnetischen Wellen. Durch die Absorption der Energie der elektromagnetischen Wellen werden Atome oder Moleküle in höhere elektronische Zustände angeregt. Ausgehend von diesem höheren Anregungszustand zurück zum Grundzustand gibt es unterschiedliche Prozesse, welche durch das *Perrin-Jablonski*-Diagramm beschrieben werden.

In Abbildung 8 ist das *Perrin-Jablonski*-Diagramm dargestellt, welches den vereinfachten Zusammenhang zwischen Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Relaxation beschreibt. Der Singulett-Grundzustand wird mit S_0 , alle höheren angeregten Singulett-Zustände werden mit S_n und die Triplett-Zustände mit T_n bezeichnet. Zusätzlich sind zu den jeweiligen elektronischen Zuständen die Vibrationszustände dargestellt. Durch die Absorption eines Photons kann das Molekül zunächst in einen angeregten Zustand überführt werden. Diese optische Anregung gehorcht stets der Auswahlregel $\Delta S = 0$, also innerhalb der Singulett-Zustände. Die Relaxation in den Singulett-Grundzustand S_0 kann nun über verschiedene Prozesse erfolgen, welche miteinander konkurrieren. Der schnellste dieser Prozesse ist die vibronische Relaxation (VR) in den Vibrationsgrundzustand, welcher in der Regel stets zuerst stattfindet. Die Energiedifferenz der beiden Vibrationsniveaus wird als Wärme an die Umgebung abgegeben, weswegen dieser Vorgang auch als thermische Desaktivierung bezeichnet wird. Ausgehend von den Schwingungsgrundniveaus der elektronischen Anregungszustände kann der Übergang in den Singulett-Grundzustand entweder strahlungslos oder durch Emission von Photonen erfolgen. Der strahlungslose Übergang zwischen zwei Anregungszustände mit der gleicher Spinmultiplizität ($S_n \rightarrow S_{n-1}$) wird

als internal conversion (IC) bezeichnet. Hierbei erfolgt der Quantensprung in höhere Schwingungsniveaus der niedrigeren Anregungszustände, welche anschließend wieder über die vibronische Relaxation in die entsprechenden Schwingungsgrundniveaus relaxieren. Lediglich der Übergang vom ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 in den entsprechenden Grundzustand S_0 kann durch Emission von Photonen erfolgen. Dieser strahlende Vorgang wird als Fluoreszenz bezeichnet und ist unabhängig von der Anregungswellenlänge.

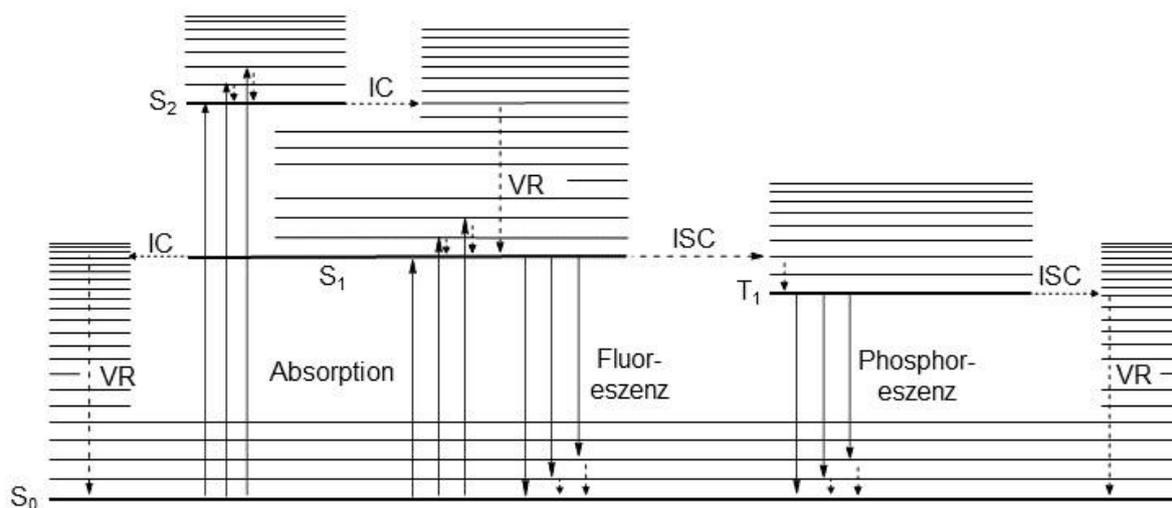


Abbildung 8: Perrin-Jablonski-Diagramm.^[48]

Ein weiterer strahlungsloser Übergang ist der Quantensprung zwischen zwei isoenergetischen Schwingungszuständen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität, welcher als intersystem crossing (ISC) bezeichnet wird. Hier findet also ein Übergang von z.B. $S_1 \rightarrow T_1$ statt, welcher aufgrund der Auswahlregel quantenmechanisch verboten ist und daher nur langsam erfolgt, weswegen Elektronen hier eine deutlich erhöhte Verweildauer haben. Ausgehend von diesem angeregten Triplett-Zustand kann die Relaxation in den Grundzustand ähnlich der Fluoreszenz über eine thermische Desaktivierung erfolgen. Dabei kommt es zu einem erneuten intersystem crossing in einen höheren Schwingungsniveau des Singulett-Grundzustands gefolgt von der vibronischen Relaxation. Der strahlende Übergang von $T_1 \rightarrow S_0$ wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Dieser ist jedoch wieder quantenmechanisch verboten und erfolgt dementsprechend langsam. Aus diesem Grund ist die Lebensdauer der Phosphoreszenz wesentlich größer als die der Fluoreszenz.

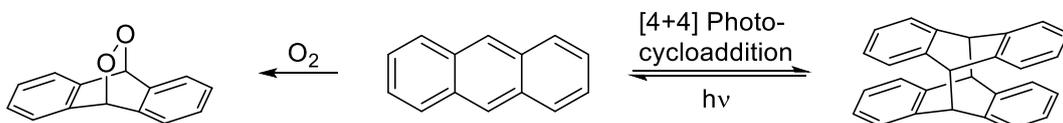
In beiden Fällen konkurrieren die Strahlungsübergänge mit anderen photophysikalischen Prozessen wie die thermische Desaktivierung. Je schneller diese konkurrierenden Prozesse ablaufen, desto unwahrscheinlicher wird die Emission, wodurch diese geschwächt wird. Die Wahrscheinlichkeit mit der aus einem angeregten Zustand auch tatsächlich ein Photon

emittiert wird, wird als Quantenausbeute bezeichnet, welche im Kapitel 1.6.3 näher beschrieben wird.

Ein erwähnenswerter Effekt bei der Fluoreszenz ist die *Stokes-Verschiebung*. Nach der Regel von *Kasha*^[49], kann eine spontane Emission von Photonen nur aus dem vibronischen Grundzustand stattfinden. Im Regelfall erfolgt die Anregung jedoch in höhere Niveaus, weswegen es vor der Emission zunächst zur strahlungslosen Relaxation kommt. Aus diesem Grund muss die Energie des emittierten Photons geringer sein als die Absorptionsenergie. Die Gesetzmäßigkeit, dass das von fluoreszierenden Stoffen emittierte Licht eine größere Wellenlänge und damit geringere Energie hat als das zuvor absorbierte Licht, wird *Stokessche Regel* oder *Stokes-Verschiebung* genannt.^[50]

1.6.2 Photobleichung

Photobleichung ist ein dynamischer Prozess, bei dem ein Fluorophor eine photoinduzierte Reaktion eingeht, die einen Verlust seiner Fähigkeit zur Fluoreszenz mit sich zieht.^[51] Der Begriff ist abzugrenzen von der Fluoreszenzlöschung, da dieser Prozess reversibel abläuft und somit nur einen temporären Einfluss auf die Emission hat. Bei der Photobleichung hingegen wird das Fluorophor photochemisch zerstört und somit die Fluoreszenz dauerhaft unterbunden. Beispiele für beide Prozesse sind die Reaktion von Anthracen zum Endoperoxid bzw. Dimer, welche bereits in Kapitel 1.4 beschrieben wurden. Während die Bildung des Dimers reversibel ist und es unter Hitzeeinwirkung wieder zum monomeren Anthracen zurückreagiert, ist die Reaktion zum Endoperoxid irreversibel. In beiden Fällen verliert das Anthracen durch den Verlust des konjugierten Systems die fluoreszierenden Eigenschaften, jedoch handelt es sich nur bei der Oxidation um eine Photobleichung.



Schema 10: Photobleichung des Anthracens zum Anthracen-9,10-endoperoxid und Fluoreszenzlöschung zum Dimer.

Die Anzahl an Anregungs- und Emissionszyklen eines Fluorophors, bevor eine Photobleichung stattfindet und es deaktiviert wird, ist sowohl von seiner molekularen Struktur und chemischen Umgebung, als auch von der Intensität und Wellenlänge des Anregungslichts abhängig. Beispielsweise können Fluorophore schon nach wenigen Zyklen und somit während der Messung der Fluoreszenzspektroskopie gebleicht werden. Die häufigste Ursache von Photobleichung ist die Reaktion mit Singulett-Sauerstoff zum entsprechenden Peroxid.^[52]

1.6.3 Quantenausbeute

Die Quantenausbeute gibt das Verhältnis zwischen beteiligten und insgesamt zur Verfügung stehenden Lichtquanten eines Prozesses an. Der Wert liegt dementsprechend zwischen 0 (kein Photon ist am Prozess beteiligt) und 1 (alle Photonen sind am Prozess beteiligt) und findet in vielen Bereichen der Technik Anwendung. In der Solartechnik ist die Quantenausbeute eine der wichtigsten Kenngrößen einer Solarzelle und beschreibt den Wirkungsgrad bzw. die Effizienz. Je höher die Quantenausbeute einer Solarzelle ist, desto mehr Photonen des einstrahlenden Sonnenlichts können in elektrische Energie umgewandelt werden. Jedoch ist sie auch für den umgekehrten Prozess interessant. Für Strahlungs- oder Lichtquellen bedeutet eine höhere Quantenausbeute, dass mehr der investierten elektrischen Energie in Strahlung umgewandelt werden können. Da die strahlungslose Abgabe der Energie in Form von Wärme erfolgt, schützt eine hohe Quantenausbeute die Strahlungsquellen auch vor Überhitzen. Ein spezieller Fall der Quantenausbeute, welche auch im Rahmen dieser Arbeit häufiger Anwendung findet ist die Fluoreszenzquantenausbeute eines Emitters.

Die Fluoreszenzquantenausbeute beschreibt die Wahrscheinlichkeit mit der ein Molekül, welches durch ein absorbiertes Photon in einen höheren Anregungszustand versetzt wird auch tatsächlich durch Emission eines Fluoreszenzphotons in den Grundzustand relaxiert. Sie wird definiert als Quotient aus Anzahl emittierter Photonen und absorbierter Photonen.^[53]

$$\phi = \frac{n_{\text{Photonen, emittiert}}}{n_{\text{Photonen, absorbiert}}}; 0 < \phi < 1$$

Die Quantenausbeute ist grundsätzlich nur von der molekularen Struktur des Fluorophors abhängig. Jedoch wird sie von bestimmten äußeren Faktoren wie Lösungsmittel, Temperatur oder pH-Wert beeinflusst. Aus diesem Grund erfolgt die Angabe von Quantenausbeuten immer in Kombination mit dem verwendeten Lösungsmittel.

Die Bestimmung von Quantenausbeuten kann relativ oder absolut erfolgen, wobei die absolute Bestimmung von Quantenausbeuten relativ komplizierte Versuchsaufbauten benötigt und ein umfangreiches theoretisches Verständnis voraussetzt. Dabei wird das Phänomen ausgenutzt, dass die strahlungslose Relaxation von Emittlern in den Grundzustand Wärme an die Umgebung abgibt. Wenn also die Gesamtheit der emittierten Strahlung der Probe und abgegebenen Wärme ermittelt werden kann, ist es möglich die Quantenausbeute zu

berechnen. Voraussetzung dafür ist jedoch eine Ulbricht-Kugel, um die Gesamtheit der Fluoreszenz zu detektieren, welches mit einem Kalorimeter gekoppelt sein muss um die abgegebene Wärme zu ermitteln. Steht ein solcher Versuchsaufbau nicht zur Verfügung, kann die Quantenausbeute von Verbindungen auch mit der häufiger verwendeten relativen Methode bestimmt werden.^[54]

Bei der Relativbestimmung wird die unbekannte Quantenausbeute einer Probe durch den Vergleich mit der bekannten Quantenausbeute einer Referenzsubstanz ermittelt. Dabei wird jeweils das Absorptions- und Emissionsverhalten der Substanzen miteinander verglichen. Die theoretische Voraussetzung dabei ist, dass Substanz und Referenz bei der Wellenlänge des Schnittpunkts ihrer Absorptionsspektren exakt die gleiche Anzahl an Photonen absorbieren. Wird diese Wellenlänge nun als Anregungswellenlänge für das Fluoreszenzspektrum verwendet, entspricht das Verhältnis der jeweiligen integralen Fluoreszenz (FL) der Proben auch dem Verhältnis der Quantenausbeuten. Die Quantenausbeuten lassen sich dann wie folgt berechnen:

$$\phi_{\text{Probe}} = \phi_{\text{Referenz}} \cdot \frac{\text{FL}_{\text{Probe}}}{\text{FL}_{\text{Referenz}}}$$

Es gibt jedoch einige Voraussetzungen für die Bestimmung der Quantenausbeute mittels Relativmethode:

1. Die Quantenausbeute der Referenzsubstanz muss hinreichend genau bekannt sein
2. Die Referenzsubstanz muss in einem ähnlichen Bereich absorbieren und emittieren wie die Probe
3. Es muss innerhalb des Gültigkeitsbereichs des *Boguer-Lambert-Beer-Gesetzes*^{[55][56]} gearbeitet werden
4. Sollten während der Messung unterschiedliche Lösungsmittel für Probe und Referenz gewählt werden, müssen die jeweiligen Brechungsindizes η der Lösungsmittel in der Berechnung berücksichtigt werden:

$$\phi_{\text{Probe}} = \phi_{\text{Referenz}} \times \frac{\text{FL}_{\text{Probe}}}{\text{FL}_{\text{Referenz}}} \times \frac{\eta^2_{\text{Probe}}}{\eta^2_{\text{Referenz}}}$$

Wie bei allen Messungen steigt die statistische Genauigkeit des Ergebnisses mit Anzahl der durchgeführten Messungen. Demensprechend sollte für zuverlässige Ergebnisse die Anzahl an Messungen maximiert werden.

Eine effiziente Variante, die Genauigkeit der Messung zu erhöhen ist die Verwendung einer Konzentrationsreihe. Hierbei muss nach der Messung lediglich die Probe mit reinem Lösungsmittel verdünnt und die Messung wiederholt werden. Mit Hilfe der berechneten integralen Fluoreszenz und den dazugehörigen Extinktionen kann anschließend eine Absorptions-Emissions-Gerade aufgestellt werden in der die integralen Fluoreszenzintensitäten gegen die entsprechenden Extinktionen aufgetragen werden. Die Steigung (m) dieser Gerade ist die Änderung der Emission mit der Absorption und ist spezifisch für jede Verbindung und seine Quantenausbeute und kann in der Berechnung anstelle der integralen Fluoreszenz (FL) verwendet werden.^[57]

$$\phi_{\text{Probe}} = \phi_{\text{Referenz}} \times \frac{m_{\text{Probe}}}{m_{\text{Referenz}}} \times \frac{\eta^2_{\text{Probe}}}{\eta^2_{\text{Referenz}}}$$

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute wird in Kapitel 4.5 noch einmal an den neu synthetisierten Molekülen dargestellt.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Das Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist die eingehende Untersuchung der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* und der daraus hervorgehenden Produkte. Hierbei steht zunächst die Optimierung der Reaktionsbedingungen und die damit verbundene Steigerung der Ausbeute im Vordergrund. Im Folgenden sollen über die Verwendung verschiedener Substrate (Variation von R_1 , R_2 und R_3) mögliche Trends und Grenzen ermittelt werden, um ein besseres Grundverständnis der Reaktion zu erlangen.



Schema 11: *Zimmermann-Fischer-Kondensation* von Pyryliumsalzen mit Natriumsalzen von Essigsäure-Derivaten.

Die neuen Reaktionsbedingungen sollen anschließend in den synthetischen Arbeiten Anwendung finden, um somit zusätzlich die Optimierung zu verifizieren. Diese umfassen zwei Teilbereiche, die aufgrund der unterschiedlichen Verbindungsklassen und deren untersuchten Eigenschaften getrennt voneinander betrachtet werden.

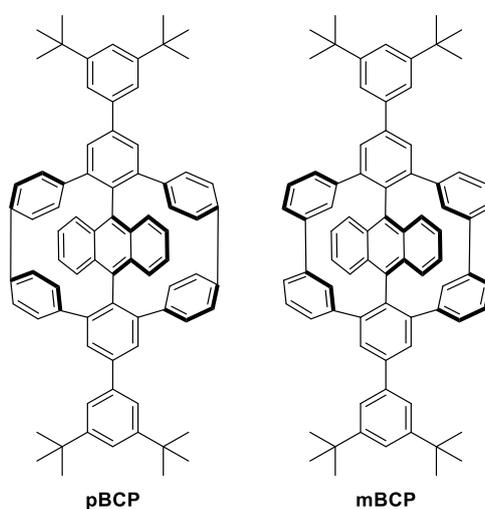


Abbildung 9: Zielstrukturen dieses Teilbereichs der synthetischen Arbeiten: **pBCP** nach G. Ohlendorf und **mBCP** nach S. Becker.

Zum einen sollen Bicyclophanstrukturen auf Basis von Quinquephenylen mit Anthracen als zentraler Einheit dargestellt werden. Die Grundidee dazu basiert auf den Arbeiten von C. Mahler^[13], wurden von G. Ohlendorf^[58] weiterentwickelt und von S. Becker^[59] bezüglich Grenzen der Synthesestrategie untersucht. Aufgrund der besonderen Struktur der Bicyclophane und der emittierenden Eigenschaften des Anthracens sollen diese Verbindungen bezüglich ihrer Kinetik bei photochemischen Abbauprozessen untersucht werden. Da die

Zielverbindungen bereits von *G. Ohlendorf* und *S. Becker* dargestellt wurden, kann somit zusätzlich die Optimierung der Reaktionsbedingungen der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* angewendet werden.

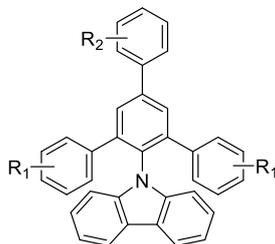


Abbildung 10: Über *Zimmermann-Fischer-Kondensation* darstellbare Carbazol-basierte Terphenyle.

Zum anderen sollen Makromoleküle auf Basis von Carbazol synthetisiert und charakterisiert werden. Durch die hohe Elektronendichte und Konjugation im Ringsystem besteht bei dieser Verbindungsklasse die Möglichkeit stabilisierte Radikalkationen zu generieren. Diese Eigenschaft macht Carbazolderivate attraktiv für elektrooptische Anwendungen und somit auch die Synthese. Da mittels *Zimmermann-Fischer-Kondensation* bislang keine Heteroatome in Systeme eingeführt wurden ($R_3 = NR_2, OR$), ermöglicht die erfolgreiche Reaktion zusätzlich einen neuen Zugang zu einer Vielzahl von Heteroatom-substituierten Terphenylen.

3 Optimierung der Zimmermann-Fischer-Kondensation

3.1 Zielsetzung

Durch eine theoretische Vorbetrachtung des Mechanismus und daraus folgenden Änderung der Reaktionsbedingungen soll die Gesamtausbeute der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* optimiert werden. Anschließend soll durch Variation der Substitution von Pyryliumsalz und Natriumacetat eventuelle Trends und Grenzen der Reaktion eruiert werden.

3.2 Vorarbeiten

Innerhalb der Arbeitsgruppe Höger ist die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* gut etabliert und findet häufig Anwendung in Synthesen oder retrosynthetischen Betrachtungen. Aufgrund der Möglichkeit, in wenigen Reaktionsschritten große Strukturen mit einer hohen Diversität bezüglich Funktionalisierungen zu realisieren, werden die Ausbeuten von maximal 30 % für einfache und 10 % für doppelte Kondensationen toleriert. In seiner Dissertation legte C. Mahler den Grundbaustein zur Untersuchung der Synthese von Quinquephenylenen. Da die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* bei dieser Substanzklasse der Schlüsselschritt der Synthesestrategie ist, war die Reaktion ein wesentlicher Hauptbestandteil seiner Dissertation. Aus diesem Grund führte er die bislang einzigen Versuche zur Steigerung der Ausbeute durch. Mahler setzte dieselben Mengen des gleichen Pyryliumsalzes mit Phenylendiessigsäureacetat und verschiedenen Additiven sowohl in Essigsäureanhydrid als auch in Benzoessäureanhydrid um. Ergebnis dieses Versuchs war es, dass weder die Zugabe von hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol oder Diphenylether, noch die Zugabe von Basen wie Pyridin zu einer Steigerung der Ausbeute führten. Des Weiteren zog der Wechsel des Anhydrids von Essigsäureanhydrid auf Benzoessäureanhydrid keinen entscheidenden Unterschied in der Ausbeute mit sich. Da der erste Schritt des Mechanismus die *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids ist, wurde zusätzlich versucht, dieses in Reinform darzustellen und zu isolieren. Durch das Wegfallen des primären Reaktionsschritts sollte eine höhere Ausbeute erzielt werden. Versuche das gemischte Anhydrid nach einer Vorschrift von Penn *et al.*^[60] zu synthetisieren blieben jedoch erfolglos. Somit wurden bei dem bislang einzigen Versuch die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* zu optimieren keine signifikanten Ausbeutesteigerungen erzielt.

Die Untersuchungen gaben jedoch die Erkenntnis, dass es bei der Verwendung von Essigsäureanhydrid zu der Bildung eines Nebenprodukts kommen kann, welches bei der Verwendung von Benzoessäureanhydrid aufgrund des fehlenden α -H-Atoms unterdrückt wird (siehe Kapitel 1.2). Da die Reaktion bei sterisch anspruchsvollen Zentralbausteinen langsam abläuft kommt es hier primär zur Bildung des Nebenprodukts, wodurch in diesen Fällen Benzoessäureanhydrid das Anhydrid der Wahl ist. Weitere Versuche, die Ausbeute der Reaktion zu steigern wurden bislang noch nicht durchgeführt.

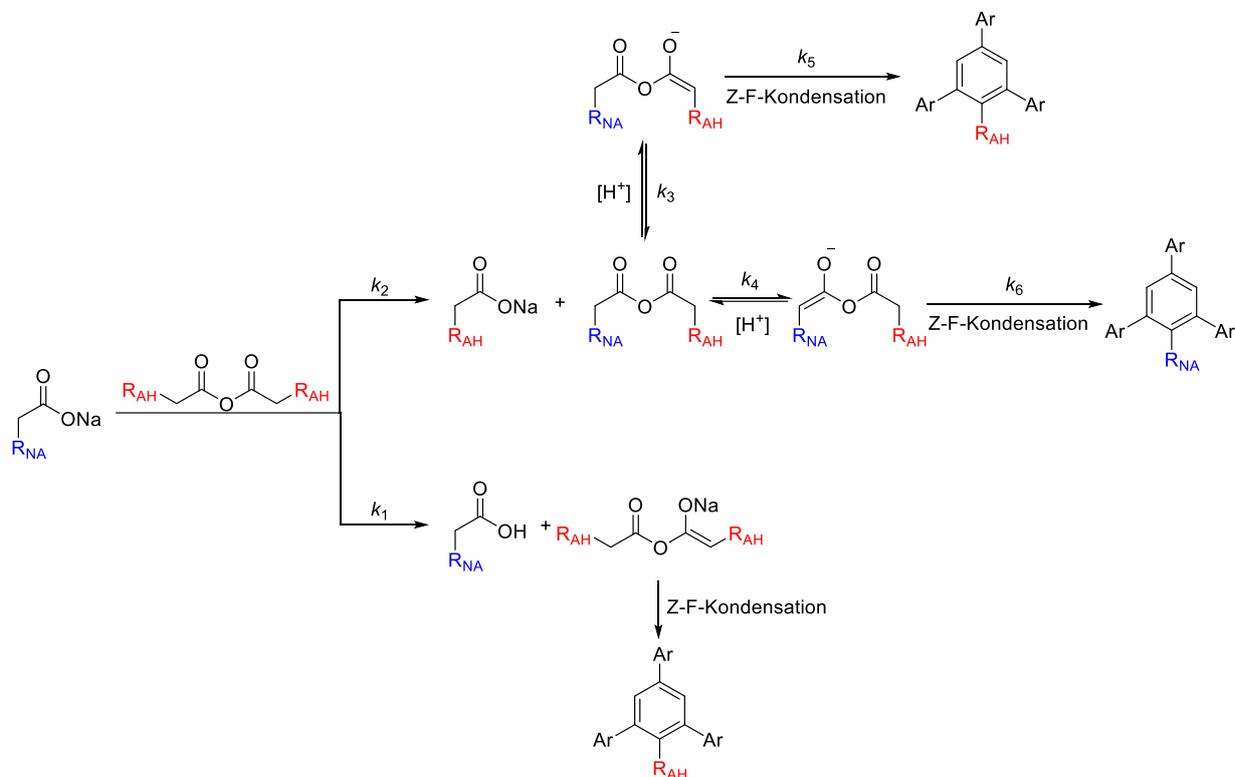
3.3 Mechanistische Betrachtung

Vor der Optimierung wird eine theoretische Betrachtung des Gesamtmechanismus der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* durchgeführt. Primäres Ziel dabei ist es, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren, welcher häufig auch bestimmend für die Ausbeute ist.^[61] Wird dieser Schritt so verbessert, dass dieser schneller abläuft, so erhöht sich auch die Ausbeute der Reaktion. Aber auch Trends für Substrate oder Anforderungen an Reaktionsbedingungen können aus einer solchen Betrachtung abgeschätzt werden. Da die *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids eine Modifikation der Reaktion ist, werden dieser erste Schritt und die anschließende Kondensation separat betrachtet.

Schema 12 zeigt den Mechanismus der *in situ* Generierung eines gemischten Anhydrids, welches anschließend in einer *Zimmermann-Fischer-Kondensation* reagiert. Der Substituent des Natriumacetats ist in blau als R_{NA} und der des verwendeten Anhydrids in rot als R_{AH} dargestellt. Im ersten Teilschritt bestehen die beiden Möglichkeiten, dass das Natriumacetat entweder mit dem verwendeten Anhydrid reagiert (k_2) oder es deprotoniert (k_1). Im Falle der Deprotonierung (k_1) kann das Anhydrid als Nukleophil fungieren und mit dem Pyryliumsalz zum Nebenprodukt reagieren. Dagegen wird im Falle der Reaktion (k_2) das gemischte Anhydrid gebildet, welches zum gewünschten Produkt reagieren kann.

Für eine optimierte Reaktionsführung sollte also k_2 gegenüber k_1 bevorzugt werden. Es ist jedoch nicht möglich einen dieser Schritte unabhängig von dem anderen zu beeinflussen. Ist R_{AH} elektronenziehend, so wird die Carbonylreaktivität des Anhydrids erhöht, womit k_2 besser abläuft. Gleichzeitig erhöht es jedoch auch die Acidität des α -ständigen H-Atoms, wodurch es leichter über k_1 deprotoniert wird. Demnach ist die einzige Möglichkeit, den ersten Teilschritt in Richtung gewünschtem Reaktionsverlauf zu lenken, ein Anhydrid zu verwenden, welches kein α -H-Atom besitzt und elektronenarm ist, um k_1 zu unterdrücken und k_2 zu begünstigen. Zusätzlich wird bei der Verwendung von elektronenschiebenden R_{NA} im Natriumacetat die

Elektronendichte am α -C-Atom erhöht und somit die Nucleophilie, was k_2 zusätzlich verbessert. Somit ergibt sich für den ersten Teilschritt die Anforderung an das Anhydrid, dass es kein α -ständiges H-Atom besitzen darf und möglichst elektronenarm sein sollte. Des Weiteren sollte der erste Teilschritt mit elektronenreichen Natriumacetaten besser ablaufen.



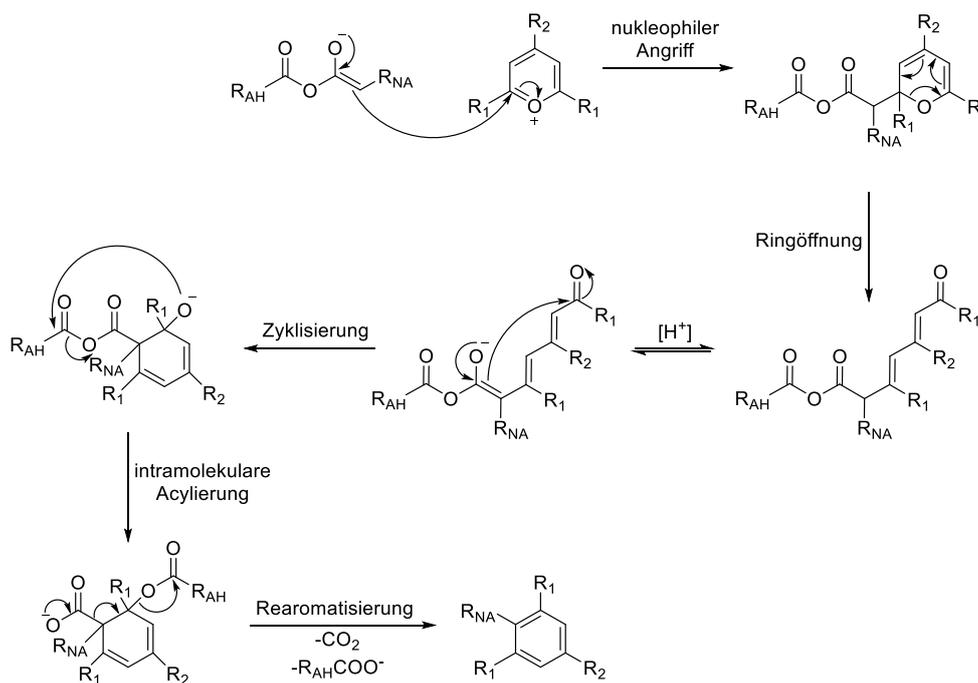
Schema 12: Mechanistische Betrachtung der *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids mit nachfolgender Zimmermann-Fischer-Kondensation.

Im nächsten Teilschritt erfolgt die Deprotonierung um das Enolat zu bilden, welches anschließend das Pyryliumsalz in der Zimmermann-Fischer-Kondensation nukleophil angreift. Das gemischte Anhydrid steht dabei im Gleichgewicht mit dem Enolat, welches über k_4 zum gewünschten Produkt führt und jenem, welches über k_3 zum Nebenprodukt reagiert. Dieses Gleichgewicht ist in Richtung k_4 zu beeinflussen, damit die folgende Kondensation primär über k_6 reagiert. Zusätzlich ist jedoch zu beachten, dass dabei nicht die Nucleophilie des Enolats und damit verbundene Geschwindigkeit der Zimmermann-Fischer-Kondensation (k_6) negativ beeinflusst wird. Die entscheidende Rolle der Nucleophilie wird deutlich, wenn die Kondensationen von Anthracen- und Phenyl-substituierten Natriumacetaten in Essigsäureanhydrid ($R_{AH} = H$) verglichen werden. In beiden Fällen ist das gewünschte Enolat aufgrund der Konjugation und höheren Substitution thermodynamisch begünstigt. Während für $R_{NA} = \text{Phenyl}$ das gewünschte Produkt in moderaten Ausbeuten erhalten wird, bildet sich für $R_{NA} = \text{Anthracen}$ ausschließlich das Nebenprodukt. Aufgrund der Sterik des Anthracens und damit verbundenen geringeren Nucleophilie des Enolats ist die Geschwindigkeit der

Folgereaktion k_6 langsamer als die der analogen Reaktion des Essigsäureanhydrid-Enolats k_5 . Das vorgelagerte Gleichgewicht, wird über das weniger stabile Enolat (k_3) zum Nebenprodukt über k_5 abgebaut. Auch hier unterstützt ein verwendetes Anhydrid ohne α -H-Atom, da es die Bildung des Enolats und somit k_3 und k_5 unterbindet. Dies ermöglicht außerdem die Verwendung von elektronenziehenden R_{AH} , was zusätzlich die Acidität des gemischten Anhydrids erhöht und damit die Deprotonierung beschleunigt.

Anhand der *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids ergeben sich an das verwendete Anhydrid die Anforderungen, dass es kein α -ständiges H-Atom besitzen und elektronenarm sein sollte. Darüber hinaus sollte es synthetisch gut zugänglich und leicht von dem Reaktionsgemisch abtrennbar sein, da es in großem Überschuss verwendet wird.

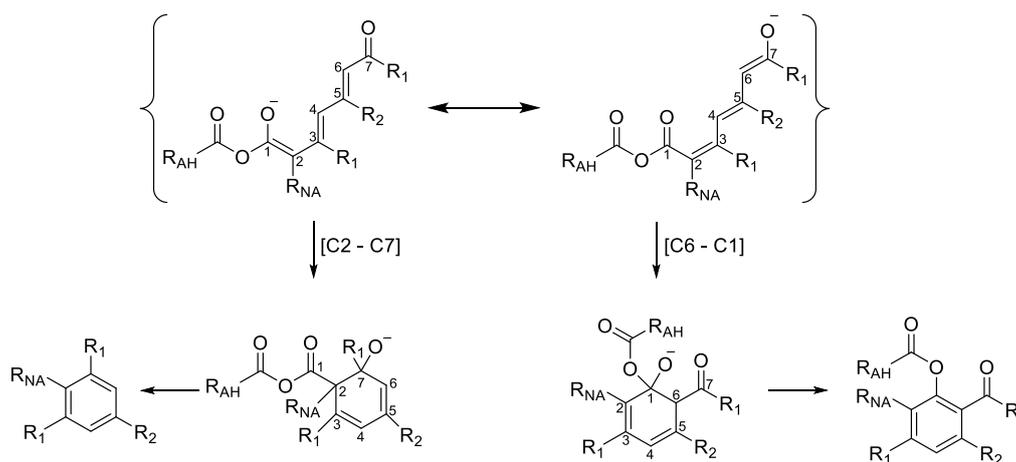
Im Folgenden soll bei der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* der Schritt identifiziert werden, welcher die Geschwindigkeit der Reaktion und damit die Ausbeute bestimmt. Schema 13 zeigt den Mechanismus der Reaktion mit den einzelnen Teilschritten, ausgehend von dem Enolat des gemischten Anhydrids. Der Substituent des ursprünglichen Natriumacetats ist als R_{NA} und des verwendeten Anhydrids als R_{AH} dargestellt.



Schema 13: Mechanistische Betrachtung der *Zimmermann-Fischer-Kondensation*.^[10]

Der erste Schritt ist der nukleophile Angriff des Enolats, welcher durch die hohe Reaktivität von Pyryliumsalzen schnell abläuft. Die Öffnung des dabei entstehenden Pyranderivats ist durch das Lösen der Spannung des Rings mit quartärem Kohlenstoffatom begünstigt. Die Rearomatisierung im letzten Schritt ist thermodynamisch begünstigt und eine primäre Triebkraft der Reaktion. Diese Schritte fallen dementsprechend für eine Verbesserung raus,

da sie grundsätzlich schnell ablaufen. Für den Schritt, welcher bestimmend für die Ausbeute ist, kommen Zyklisierung und intramolekulare Acylierung in Frage. Da jedoch bei der Zyklisierung ein gespanntes Ringsystem mit quartärem Kohlenstoffatom gebildet wird und es dabei gleichzeitig mehrere reaktive Zentren gibt, wird dieser Schritt als geschwindigkeitsbestimmend postuliert. Diese Zyklisierung soll im folgenden genauer betrachtet werden, um Möglichkeiten einer Optimierung zu eruieren. Schema 14 zeigt den wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, die intramolekulare Zyklisierung.



Schema 14: Intramolekulare Zyklisierung der *Zimmermann-Fischer-Kondensation*.

Nach der Ringöffnung des Pyrans und Deprotonierung bildet sich ein konjugiertes System aus, in welchem zwei Möglichkeiten der Enolat-Generierung bestehen, die zu unterschiedlichen Produkten führen. Während das Enolat des ursprünglichen Natriumacetats über eine Zyklisierung von C2 nach C7 zum gewünschten Produkt führt, ergibt die Zyklisierung des anderen Enolats von C6 nach C1 ein unerwünschtes Nebenprodukt. Um diesen entscheidenden Schritt zu optimieren, muss das zum gewünschten Produkt führende Enolat gegenüber dem anderen begünstigt und die anschließende Zyklisierung erleichtert werden. Wird die gewünschte Zyklisierung von C2 nach C7 betrachtet, verbessern elektronenschiebende Substituenten R_{NA} durch Erhöhung der Elektronendichte des Enolats den nukleophilen Angriff. Da sich R_{NA} nach dem Ringschluss als quartäres Kohlenstoffatom im gebildeten 6-Ring wiederfindet, ist hier vor allem die Sterik entscheidend. Je sterisch anspruchsvoller der Rest des Natriumacetats R_{NA} ist, desto höher ist die Aktivierungsenergie, die überwunden werden muss, um diese Zyklisierung zu ermöglichen. Ist diese bedeutend größer als die benötigte Energie für den Ringschluss von C6 nach C1, wird hauptsächlich das Nebenprodukt gebildet. Die primäre Abhängigkeit der Ausbeute von der Sterik von R_{NA} wurde innerhalb der Arbeitsgruppe Höger empirisch bestätigt. Die Zyklisierung sollte demnach für sterisch wenig anspruchsvolle, elektronenreiche R_{NA} gut ablaufen.

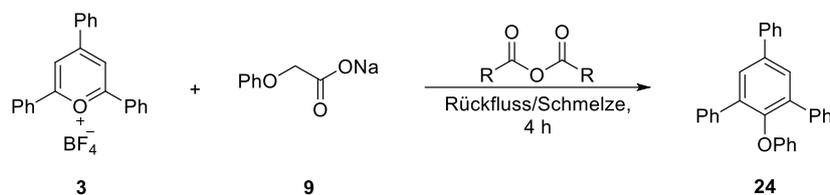
Für eine Optimierung des gesamten Schritts muss zusätzlich die zielführende mesomere Grenzformel bevorzugt werden. Auch hier wirken sich elektronenarme Anhydridreste R_{AH} positiv auf den gewünschten Reaktionsverlauf aus. Durch eine Stärkung des induktiven Effekts kann die negative Ladungsdichte an C1 und C2 besser verteilt und damit das Enolat stabilisiert werden. Gleichzeitig führen elektronenreiche R_1 dazu, dass die Elektronendichte an C7 und C6 erhöht wird. In Folge dessen wird auch das Enolat an dieser Stelle destabilisiert und somit die zielführende Grenzformel bevorzugt. Zudem findet sich auch R_1 nach dem Ringschluss an einem quartären Kohlenstoffatom im 6-Ring wieder, weswegen sterisch anspruchsvolle Substituenten zu einer geringeren Ausbeute führen sollten. Der Substituent R_2 des Pyryliumsalzes hat weder für die Stabilisierung einer der mesomeren Grenzformeln, noch für die Zyklisierung Relevanz und sollte demnach keinen entscheidenden Einfluss auf den Ablauf der Reaktion haben.

Zusammenfassend kann somit die Hypothese aufgestellt werden, dass für einen optimierten Reaktionsverlauf das verwendete Anhydrid kein α -H-Atom besitzt und elektronenarm sein sollte, damit die primäre *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids gut abläuft. Bei dem geschwindigkeitesbestimmenden Schritt der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* sollten elektronenreiche R_1 und elektronenarme R_{AH} zu einer Stabilisierung der zielführenden mesomeren Grenzformel führen. Die folgende Zyklisierung ist primär von der Nukleophilie des Natriumacetats abhängig und sollte somit für elektronenreiche, sterisch weniger anspruchsvolle R_{NA} gut ablaufen. Zusätzlich sollten sich ein geringerer räumlicher Anspruch von R_1 positiv auf den Ringschluss auswirken.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Variation des Anhydrids

Zunächst soll der Einfluss des Anhydrids auf die *Zimmermann-Fischer*-Kondensation eruiert werden. Schema 15 zeigt die Reaktion von Natrium-Phenoxyacetat (**9**) mit dem unsubstituierten Pyryliumsalz (**3**), welche für sämtliche verwendeten Verbindungen als Standard verwendet wurde. Es wurden 0.5 mmol Natrium-Phenoxyacetat (**9**) und 0.5 mmol des Pyryliumsalzes (**3**) mit dem entsprechenden Anhydrid bzw. Carbonsäurechlorid im Überschuss 4 h unter Rückfluss oder in der Schmelze gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Produkt über eine Filtrationssäule in DCM vorgereinigt und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt.



Schema 15: Reaktion zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation.

Entsprechend der in Kapitel 3.3 ausgearbeiteten Anforderungen an das Anhydrid wurde beachtet, dass diese kein α -H-Atom besitzen und möglichst elektronenarm sind. Neben unterschiedlich substituierten Benzoesäureanhydriden und perfluorierten, sowie perchlorierten Verbindungen, wurden auch Sulfonsäureanhydride verwendet. Zusätzlich wurden Carbonsäurechloride getestet, da auch hier ein gemischtes Anhydrid aus der Reaktion mit dem Acetat gebildet werden kann. Da sich bei der *Perkin*-Reaktion rausgestellt hat, dass Cäsiumsalze die Reaktionsausbeute erheblich erhöhen,^[62] wurde im Rahmen dieser Tests auch versucht, dies auf die *Zimmermann-Fischer*-Kondensation anzuwenden. Unter der Verwendung von Cäsiumacetaten konnte jedoch keine Ausbeutesteigerung erzielt werden, weswegen im weiteren Verlauf Natriumacetate eingesetzt wurden. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Reaktionen mit den entsprechend verwendeten Verbindungen und den Ausbeuten aus der Reaktion.

Während bei der Reaktion mit Benzoesäureanhydriden moderate Ausbeuten erzielt wurden, fand bei zahlreichen verwendeten Substanzen keine Reaktion statt. Die perfluorierten und perchlorierten Essigsäureanhydride würden sämtliche Anforderungen erfüllen, jedoch werden in beiden Fällen weder Pyryliumsalz, noch Natriumacetat gelöst, weswegen es zu keiner Reaktion kommt. Im Falle der Sulfonsäureverbindungen findet zwar eine Reaktion statt, jedoch

bildet sich nicht das gewünschte Produkt. Zusätzlich konnte erstmals eine Kondensation zwischen Pyryliumsalzen und Natriumacetaten unter Verwendung des *Yamaguchi-Reagens*^[63] und damit einem Carbonsäurechlorid beobachtet werden.

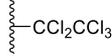
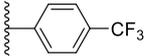
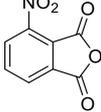
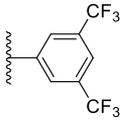
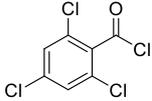
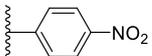
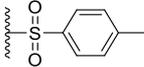
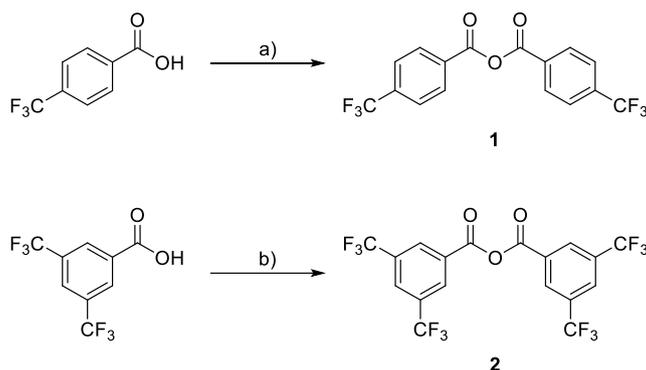
Anhydrid	Ausbeute	Anhydrid/Chlorid	Ausbeute
R = 	28 %	R = 	-
R = 	38 %		-
R = 	38 %		10 %
R = 	14 %	R = 	-
R = 	21 %	R = 	-
R = 	24 %		-
R = 	-		

Tabelle 1: Zimmermann-Fischer-Kondensation von **3** und **9** mit verschiedenen Anhydriden/Chloriden.

Die besten Ausbeuten erzielten in dem Test das einfach (**1**) und zweifach (**2**) CF₃-substituierte Benzoessäureanhydrid mit jeweils 38 %. Dies entspricht einer relativen Ausbeutesteigerung von 35 % im Vergleich zum unsubstituierten Analogon. Beide Anhydride haben außerdem den Vorteil, dass sie nicht von der mobilen Phase durch das Kieselgel der DCM-Filtrationssäule transportiert werden. In diesem Vorreinigungsschritt werden somit neben den Edukten zusätzlich das Anhydrid von dem Reaktionsgemisch getrennt, was die nachfolgende Aufreinigung erleichtert. Da keine Unterschiede bezüglich des Einflusses auf den Reaktionsverlauf festgestellt wurden, wurde im Folgenden die synthetische Zugänglichkeit beider Anhydride geprüft.

Die Synthese der Anhydride wurde nach der Vorschrift von *Sóregi et al.* durchgeführt.^[64] Dafür wurde die entsprechende Säure in einem Ansatz in Toluol und katalytischen Mengen DMF vorgelegt und mit Thionylchlorid versetzt um das Carbonsäurechlorid zu bilden. In einem weiteren Ansatz wurde die Säure in Toluol vorgelegt und mit Pyridin deprotoniert. Anschließend wurde das Säurechlorid unter Kühlung zur deprotonierten Säure gegeben und über Nacht bei RT gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Umkristallisation aus CH wurden die Anhydride als farblose Feststoffe erhalten.



Schema 16: Synthese der CF₃-substituierten Anhydride **1** und **2**: a) 1. 4-Trifluormethylbenzoesäure, Pyridin, Toluol, RT, 2 h, RT → 0 °C, 2. 4-Trifluormethylbenzoylchlorid, DMF, Toluol, 70 °C, 2 h, 3. RT, 18 h, 42 %; a) 4-Trifluormethylbenzoesäure, Pyridin, Toluol, RT, 2 h, RT → 0 °C, 2. 4-Trifluormethylbenzoylchlorid, 80 °C, 19 h, 93 %; b) 3,5-Bis-(trifluormethyl)-benzoesäure, Pyridin, Toluol, RT, 7 h, RT → 0 °C, 2. 3,5-Bis-(trifluormethyl)-benzoesäure, SOCl₂, DMF, Toluol, 70 °C, 8 h, 3. RT, 16 h, 46 %.

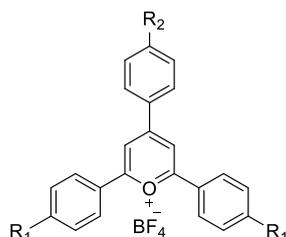
Mit einer Ausbeute von 42 % für **1** und 46 % für **2** laufen beide Synthesen moderat ab. Vorteil ist jedoch, dass die Darstellung der Anhydride ohne zusätzliche Komplikationen auf einen großen Maßstab hochskaliert werden können. Im Falle der 4-Trifluormethylbenzoesäure war auch das entsprechende Carbonsäurechlorid kommerziell erhältlich. Die Anhydridsynthese vereinfachte sich dadurch und es wurde lediglich die Säure in Toluol vorgelegt, mit Pyridin deprotoniert und das Säurechlorid hinzugegeben. Zudem konnte die Ausbeute mit dem erworbenen Säurechlorid auf 93 % erhöht werden. Dadurch, dass der Preis der zweifach-substituierten Benzoesäure höher war und die Synthese unter Verwendung des 4-Trifluormethylbenzoylchlorids mit geringerem präparativen Aufwand höhere Ausbeuten erzielt, erwies sich das einfach-substituierte Anhydrid (**1**) im Rahmen dieser Arbeit als einfacher zugänglich bei gleicher Reaktivität und somit als Mittel der Wahl.

Nach dieser Analyse wurde in allen weiteren *Zimmermann-Fischer*-Kondensationen im Rahmen dieser Arbeit das 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (**1**) als neuer Standard verwendet.

3.4.2 Synthese der Pyryliumsalze und Natriumacetate

Nach erfolgreicher Untersuchung des Einflusses der Anhydride auf die Ausbeute, sollen im Folgenden mögliche Effekte der Substrate ermittelt werden. Dabei sollen Pyryliumsalze und Natriumacetate mit verschiedenen Substitutionsmustern mit dem zuvor neu eruierten Anhydrid umgesetzt werden. Da in Kapitel 3.3 bereits beschrieben wurde, dass die Substitution der oberen Phenyleinheit R₂ keinen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben sollte, wurde im Rahmen dieser Untersuchung primär R₁ variiert. Dabei war zu beachten, dass

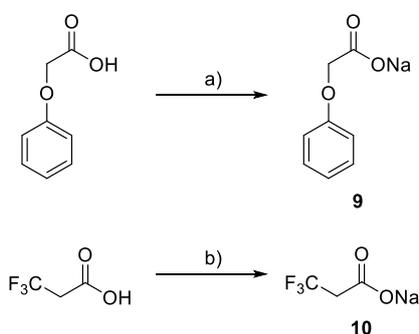
sowohl elektronenarme und -reiche, als auch sterisch anspruchsvolle Substituenten verwendet werden um nachher eine Aussage über den Einfluss der Substrate treffen zu können und die in Kapitel 3.3 getroffene Annahme der Trends zu verifizieren oder zu widerlegen. Tabelle 2 zeigt sämtliche im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Pyryliumsalze (**3** – **8**). Diese wurden über die in Kapitel 1.1 beschriebene Eintopfsynthese nach *Bello*^[8] dargestellt und konnten in typischen Ausbeuten von ca. 30 – 40 % erhalten werden.



Kürzel	R ₁	R ₂	Ausbeute
3	H	H	40 %
4	OMe	H	32 %
5	COOMe	H	40 %
6	4-Bromphenyl	OMe	28 %
7	<i>p</i> -Br	H	34 %
8	<i>m</i> -Br	H	32 %

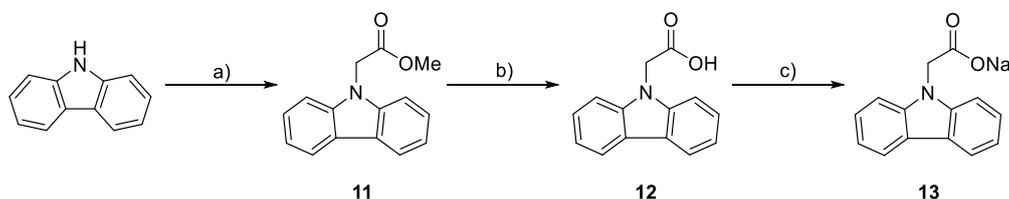
Tabelle 2: Darstellung der synthetisierten Pyryliumsalze **3** - **8**.

Neben diesen Pyryliumsalzen wurde zusätzlich eine Reihe von Natriumacetaten synthetisiert. Die Diversität der Substitution sollte dabei analog zu den Pyryliumsalzen berücksichtigt werden und sowohl elektronenarme und -reiche, als auch sterisch anspruchsvolle Substituenten verwendet werden.



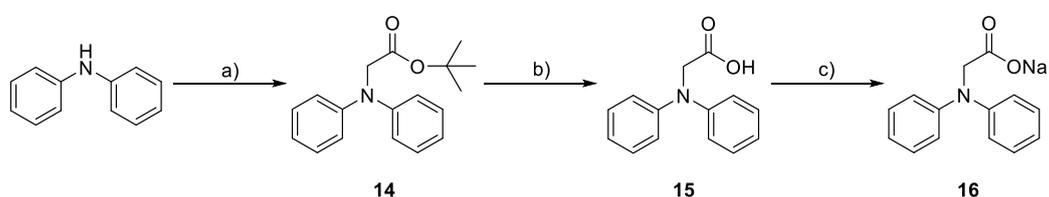
Schema 17: Synthese von Natrium-Phenoxyacetat **9** und Natrium-3,3,3-trifluorpropionat **10**: a) NaOMe (30%ig in MeOH), MeOH, RT, 4 h, quant.; b) NaOMe (30%ig in MeOH), MeOH, RT, 4 h, quant.

Die Natriumacetate **9** und **10** wurden aus den kommerziell erhältlichen Verbindungen Phenoxyessigsäure und 3,3,3-Trifluorpropionsäure dargestellt. In beiden Fällen wurden die Edukte in MeOH vorgelegt und mit NaOMe quantitativ bei Raumtemperatur deprotoniert.



Schema 18: Synthese des Carbazol-substituierten Natriumacetats **13**. a) Bromessigsäuremethylester, K_2CO_3 , MeCN, 80 °C, 17 h, 71 %; b) NaOH, H_2O , MeOH, RT, 3 h, 97 %; c) NaOMe (30%ig in MeOH), MeOH, RT, 16 h, quant.

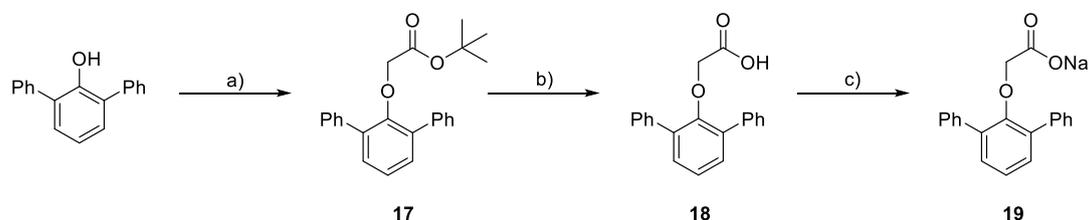
Für die Synthese des Natriumacetats **13** wurde ausgehend von Carbazol eine Synthesesequenz aus Alkylierung, Verseifung und Deprotonierung verwendet. Die Alkylierung im ersten Schritt erfolgt unter üblichen S_N2 -Bedingungen. Bei einem primären Kohlenstoffatom mit Brom als guter Abgangsgruppe und Carbazol als gutem Nukleophil sollte diese gut ablaufen. Das alkylierte Produkt **11** konnte nach säulenchromatischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 71 % erhalten werden. Die folgende Esterverseifung mit NaOH in Wasser und MeOH zu **12**, sowie die anschließende Deprotonierung laufen fast quantitativ ab, sodass das α -Carbazol-substituierte Natriumacetat **13** in einer Gesamtausbeute von 69 % als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.



Schema 19: Synthese des Diphenylamin-substituierten Natriumacetats **16**. a) 1. NaH, DMF, 60 °C, 18 h, 2. *tert*-Butylbromacetat, 60 °C, 18 h, 27 %; b) TFA, DCM, RT, 16 h, 83 %; c) NaOMe (30%ig in MeOH), MeOH, 40 °C, 3 h, quant.

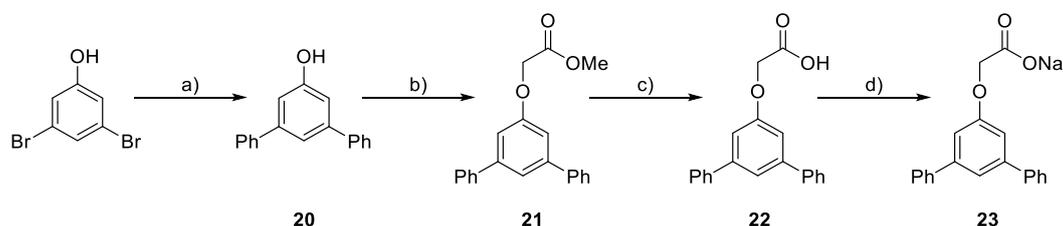
Aufgrund der guten Umsetzbarkeit sollte im Folgenden dieselbe Synthesesequenz von **13** auf das Diphenylamin angewandt werden um das Natriumacetat **16** zu erhalten. Jedoch wurde hier auch nach mehrfacher Wiederholung der Alkylierung unter Variation der Bedingungen kein Produkt erhalten. Erst der Wechsel des Alkylierungsreagenz zu *tert*-Butylbromoacetat, der Base zu NaH und des Lösungsmittels zu DMF lieferte **14** in einer Ausbeute von 27 %. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist, dass dadurch, dass im Falle des Carbazols beide Pheneinheiten verbunden sind, sich hier mit einem der freien Elektronenpaare ein aromatisches, konjugiertes 14π -Elektronensystem bildet. Das Diphenylamin bildet nach der Deprotonierung aufgrund der Geometrie zwei voneinander unabhängige, antiaromatische 8π -Elektronensysteme. Im Vergleich zum Carbazol ist damit zum einen das H-Atom weniger

acide und zum anderen die Nucleophilie des freien Elektronenpaares am Stickstoff geringer, weswegen die Alkylierung zu **14** insgesamt schlechter abläuft als zu **11**. Die Esterverseifung mit TFA in DCM zur freien Säure **15** verlief mit 83 % und die anschließende Deprotonierung quantitativ, sodass **16** in einer Gesamtausbeute von 22 % als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.



Schema 20: Synthese des 2,6-Diphenylphenol-substituierten Natriumacetats **19**: a) *tert*-Butylbromacetat, K_2CO_3 , DMF, 80 °C, 16 h, 86 %; b) TFA, DCM, RT, 3 d, 99 %; c) NaOMe (30%ig in MeOH), MeOH, RT, 4 h, quant.

Als sterisch anspruchsvolle Natriumacetate wurde Natrium-2,6-diphenylphenoxyacetat **19** und anschließend das 3,5-Diphenyl-substituierte Analogon **23** synthetisiert. Ausgehend vom 2,6-Diphenylphenol wurde über eine Alkylierung mit *tert*-Butylbromacetat in DMF **17**, Verseifung mit TFA in DCM **18** und nach Deprotonierung mit NaOMe in MeOH das Natriumacetat **19** in einer Gesamtausbeute von 85 % als farbloser Feststoff erhalten.



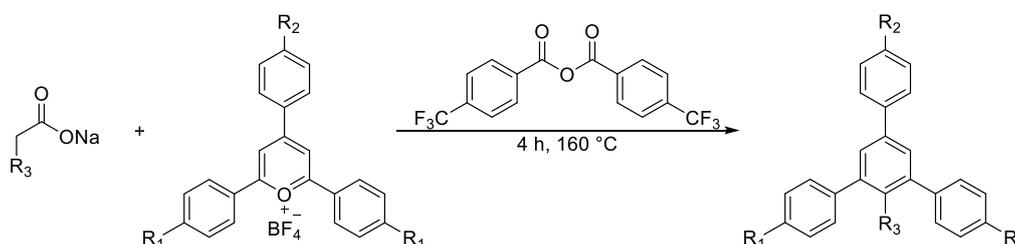
Schema 21: Synthese des 3,5-Diphenylphenol-substituierten Natriumacetats **23**: a) Phenylboronsäure, K_2CO_3 , $Pd_2(dba)_3$, Toluol, H_2O , 88 °C, 20 h, 80 %; b) Bromessigsäuremethylester, K_2CO_3 , MeCN, Rückfluss, 2 d, 68 %; c) NaOH, H_2O , MeOH, RT, 3 h, 98 %; d) NaOMe (30%ig in MeOH), MeOH, RT, 18 h, quant.

Da das 3,5-Diphenylphenol (**20**) nicht kommerziell erhältlich war, wurde dieses zunächst aus dem 3,5-Dibromphenol über eine *Suzuki*-Kupplung nach der Synthesevorschrift von *Ghoneim et al.* mit Phenylboronsäure in einer Ausbeute von 80 % dargestellt.^[65] Über die anschließende Alkylierung mit Bromessigsäuremethylester in Acetonitril zu **21**, der Esterverseifung mit NaOH in MeOH/ H_2O zu **22** und der Deprotonierung mit NaOMe in MeOH wurde das entsprechende Natriumacetat **23** in einer Gesamtausbeute von 53 % als farbloser Feststoff erhalten.

Nach der erfolgreichen Synthese von jeweils 6 unterschiedlich substituierten Natriumacetaten und Pyryliumsalzen, sollen diese im Folgenden in einer *Zimmermann-Fischer*-Kondensation mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid umgesetzt werden.

3.4.3 Synthese der Zimmermann-Fischer-Kondensate

Für die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* wurde die Mischung von 0.5 mmol Natriumacetat und 0.5 mmol Pyryliumsalz mit 1.50 g 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid bei 160 °C für 4 h gerührt. Am Kolbenrand sublimierendes Anhydrid wurde durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen. Nach Abkühlen auf RT und Filtrationssäule in DCM wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und getrocknet. Tabelle 3 zeigt eine Darstellung aller 17 in diesem Rahmen durchgeführten Reaktionen.



Kürzel	R ₃	R ₁	R ₂	Ausbeute
24	OPh	H	H	38 %
25	OPh	OMe	H	60 %
26	OPh	COOMe	H	34 %
27	OPh	4-Bromphenyl	OMe	35 %
28	Cbz	H	H	36 %
29	Cbz	OMe	H	43 %
30	Cbz	COOMe	H	17 %
31	Cbz	4-Bromphenyl	OMe	21 %
32	Cbz	<i>p</i> -Br	H	22 %
33	Cbz	<i>m</i> -Br	H	43 %
34	N(Ph) ₂	H	H	16 %
35	N(Ph) ₂	OMe	H	26 %
36	N(Ph) ₂	COOMe	H	10 %
37	N(Ph) ₂	4-Bromphenyl	OMe	-
38	CF ₃	H	H	-
39	2,6-DPP	H	H	-
40	3,5-DPP	H	H	-

Tabelle 3: Darstellung der synthetisierten *Zimmermann-Fischer-Kondensate* 24 - 40.

Werden die Natriumacetate (R_3) betrachtet, so liefert Phenoxy (OPh) als elektronenreicher und sterisch ungehinderter Substituent die besten Ausbeuten. Darauf folgt das Carbazol (Cbz), welches als Substituent zwar elektronenreicher, jedoch sterisch anspruchsvoller als OPh ist. Die geringere Nukleophilie des Diphenylamins (NPh_2) im Vergleich zum Carbazol wurde bereits während der Synthese erklärt. Des Weiteren nehmen die zwei Phenyleinheiten einen maximalen Abstand zueinander ein, was zusätzlich räumlichen Anspruch mit sich bringt. Infolgedessen liefern die Reaktionen mit NPh_2 als Substituent eine geringere Ausbeute. Diese Kausalität wird bei der Betrachtung der Reaktion mit dem Pyryliumsalz $R_1 = 4$ -Bromphenyl zusätzlich verdeutlicht. Während mit dem Cbz-substituierten Natriumacetat das Produkt **31** in einer Ausbeute von 21 % erhalten wurde, konnte mit dem NPh_2 -Analogon kein Produkt (**37**) isoliert werden. Die Diphenylphenole (DPP) und das Trifluormethyl (CF_3) als Substituent R_3 führen auch nach mehrfacher Wiederholungen der Reaktion nicht zu den gewünschten Produkten **38 - 40**. Die DPP sind sterisch zu anspruchsvoll, während die CF_3 -Gruppe durch den $-I$ -Effekt die Nukleophilie des Enolats verringert.

Werden die Pyryliumsalze (R_1) betrachtet, so liefert das elektronenreiche mit $R_1 = OMe$ die besten Ausbeuten. Hierbei konnte das Produkt **25** aus der Reaktion mit Natrium-Phenoxyacetat in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden. Darauf folgen das unsubstituierte ($R_1 = H$) mit moderaten Ausbeuten und anschließend das elektronenarme ($R_1 = COOMe$) und sterisch gehinderte ($R_1 = 4$ -Bromphenyl) Pyryliumsalz, welche die geringsten Ausbeuten im Vergleich lieferten.

Die in der mechanistischen Betrachtung (Kapitel 3.3) aufgestellten Hypothesen konnten also empirisch verifiziert werden. Elektronenreiche Natriumacetate und Pyryliumsalze lassen die Reaktion besser ablaufen und führen damit zu höheren Ausbeuten. Elektronenarme, sowie sterisch anspruchsvolle Natriumacetate und Pyryliumsalze führen dementsprechend zu niedrigeren Ausbeute.

3.5 Fazit

Durch eine mechanistische Vorbetrachtung der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* und der vorhergehenden *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids, konnten Anforderungen an das verwendete Anhydrid eruiert werden. Aus den Hauptanforderungen, dass es kein α -H-Atom besitzen darf und möglichst elektronenarm sein sollte, wurde das 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid als bevorzugtes Anhydrid festgelegt.

Aus der Vorbetrachtung wurde die Zyklisierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt identifiziert und daraus Trends für die Umsetzbarkeit verschiedener Substrate postuliert. Die Hypothese, dass mit elektronenreichen Natriumacetaten und Pyryliumsalzen vergleichsweise höheren und mit sterisch anspruchsvollen und elektronenarmen Verbindungen geringere Ausbeuten erzielt werden, wurde verifiziert.

4 Anthracen-basierte Bicyclophane

4.1 Zielsetzung

Ein großer Teilbereich dieser Arbeit befasst die Synthese, Charakterisierung und anschließenden Stabilitätsuntersuchungen von gespannten Bicyclophansystemen auf der Basis von Anthracen. Im Rahmen dieses Teils sollen die beiden Bicyclophane von *G. Ohlendorf* (**pBCP**) und *S. Becker* (**mBCP**) dargestellt werden. Ein Schlüsselschritt der Syntheseroute ist die *Zimmermann-Fischer-Kondensation*, an welcher die ermittelten neuen Bedingungen angewandt und somit die Optimierung verifiziert werden soll.

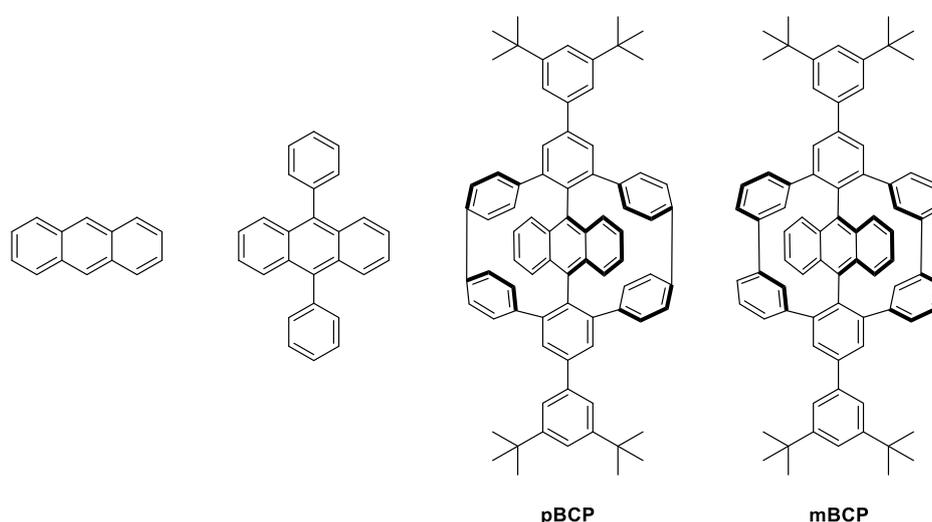


Abbildung 11: Anthracen, 9,10-Diphenylanthracen (DPA), **pBCP** nach *G. Ohlendorf*, **mBCP** nach *S. Becker* (von links nach rechts).

Die beiden Zielsysteme, ihre Vorstufen, sowie 9,10-Diphenylanthracen (DPA) und Anthracen selbst werden anschließend einer photochemischen Abbaureaktion mit elementarem Sauerstoff zu den entsprechenden Endoperoxiden ausgesetzt (siehe Kapitel 1.6.2). Der Fortschritt dieser Reaktion wird spektroskopisch verfolgt und im Folgenden die Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten werden anschließend untereinander verglichen um eine Aussage der relativen Stabilitäten untereinander treffen zu können.

Grundlegende Idee dahinter war es, dass die beiden Zielverbindungen **pBCP** und **mBCP** durch die Geometrie des Bicyclophansystems weniger reaktiv gegenüber einer solchen Reaktion sein sollten. Durch den zusätzlichen sterischen Anspruch der Phenyleinheiten und des Ringsystems ist das Anthracen abgeschirmt, wodurch es potentiellen Reaktionspartnern

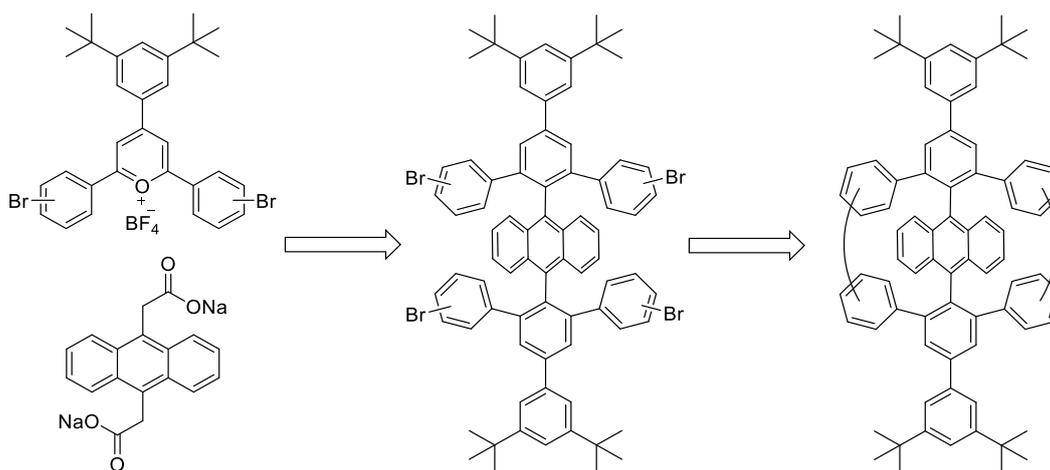
nicht möglich sein sollte, in die räumliche Nähe der zentralen Einheit zu gelangen um mit dieser zu reagieren. Die Sterik der Substituenten an der 9- und 10-Position der zentralen Einheit nimmt in der Reihe von Anthracen (R = H), über DPA (R = Phenyl) zu den Vorläufern der Bicyclophane (R = Terphenyl) zu und sollte bereits hier für eine zusätzliche Stabilisierung sorgen.

Des Weiteren sollen die Fluoreszenz-Quantenausbeuten der synthetisierten Emitter über die Relativmethode (siehe Kapitel 1.6.3) mit einer Referenz ermittelt werden.

4.2 Vorarbeiten

Der Grundstein zur Untersuchung von Bicyclophanen basiert auf den ersten von *C. Mahler*^{[13][23]} durchgeführten Synthesen. Diese Synthesestrategie wurde von *G. Ohlendorf*^{[58][23]} verwendet um eine Reihe von Bicyclophanen auf Quinquephenylen-Basis darzustellen. *S. Becker*^{[59][66]} erweiterte dieses Konzept anschließend und versuchte mögliche Grenzen von Bicyclophanen und ihrer Synthese zu eruieren.

Bei dem Versuch, aus vierfach Brom-substituierten Quinquephenylenen über eine Nickel-vermittelte Reaktion nach *Yamamoto* helikale Polymere darzustellen, zeigte sich, dass der intramolekulare Ringschluss schneller stattfindet als die intermolekulare Oligo- bzw. Polymerisierung. Anstelle von Oligomeren mit höheren Wiederholungseinheiten konnte *C. Mahler* lediglich das Bicyclophan und das Dimer isolieren. Durch Verringerung der Konzentration bis hin zur Pseudo-Hochverdünnung konnte die Bildung des Dimers reduziert und damit die Ausbeute des Bicyclophans gesteigert werden. Somit wurde der Grundbaustein für die Synthese von Bicyclophanen auf Quinquephenylen-Basis gelegt. Diese Strategie wurde von *G. Ohlendorf* verwendet und auf unterschiedliche Zentralbausteine angewendet. Somit wurden von ihr auch Bicyclophane mit Naphthalin und Anthracen als zentraler Einheit synthetisiert und charakterisiert, so wie auch eines der Zielmoleküle (**pBCP**). Von dieser entwickelten Synthesestrategie eruierte *S. Becker* anschließend die Grenzen. Hierfür hat er durch Verlängerung der zentralen Achse und der Seitenarme ein Bicyclophan auf Septiphenylene-Basis synthetisiert. Des Weiteren konnten Bicyclophane dargestellt werden, welche Naphthalin als Seitenarm enthalten. Die Synthese einer Oktiphenylen-Bicyclophanstruktur war dann die Grenze der Vergrößerung der Bicyclophane, welche nicht erfolgreich war. Jedoch wurden im Rahmen der Arbeit erstmals Bicyclophanstrukturen mit *meta*-Verknüpfung in den Seitenarmen erfolgreich dargestellt, wie auch das andere Zielmolekül (**mBCP**).



Schema 22: Synthesestrategie zu Anthracen-basierten, gespannten Bicyclophanen.

Die in der Arbeitsgruppe *S. Höger* entwickelte und etablierte Synthesestrategie von Bicyclophanen auf Quinquephenylen-Basis ist in Schema 22 dargestellt und wird im Rahmen dieser Arbeit für die Synthese der beiden Zielmoleküle **mBCP** und **pBCP** angewendet. Somit ist primäres Ziel die Synthese des Anthracenzentralbausteins und der Pyryliumsalze für die *Zimmermann-Fischer-Kondensation*. Die Quinquephenylen-Vorläufer werden anschließend über eine *Yamamoto-Kupplung* zu den Bicyclophanen geschlossen.

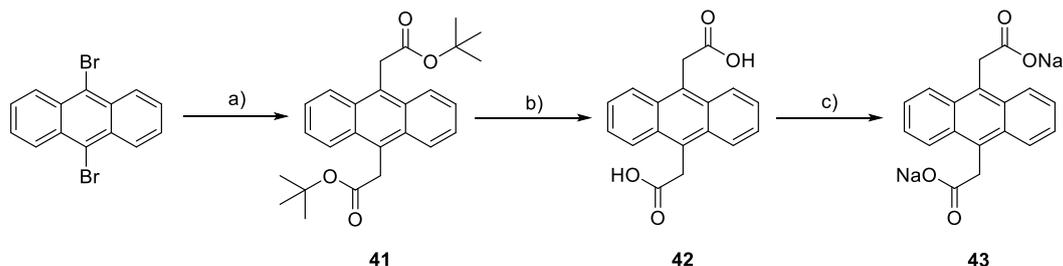
Zu Stabilitätsuntersuchung von Emittern auf Anthracen-Basis gegenüber Photobleichung, sowie der Bestimmung von Quantenausbeuten liegen in der Arbeitsgruppe *Höger* bislang keine Vorarbeiten vor. Jedoch ist das Konzept der Stabilisierung von Anthracenderivaten durch Funktionalisierung und Abschirmung mit sterisch belastenden 9,10-Substituenten oder durch Einbau in Kapseln bekannt.^{[67][68]} Ein erwähnenswertes Beispiel dafür lieferte *H. L. Anderson*, welcher über die Synthese eines Cyclodextrin-Anthracen-Rotaxans die Halbwertszeit in einer photochemischen Abbaureaktion auf das 5-fache erhöhen konnte.^[69] Im Falle der Untersuchungsreihe dieser Arbeit finden sich sowohl sterisch anspruchsvolle Substituenten, als auch eingekapselte Anthracenderivate wieder und somit können beide Stabilisierungskonzepte miteinander verglichen werden.

4.3 Synthese

4.3.1 Synthese des Zentralbausteins **43**

Die Synthese des Anthracenzentralbausteins wird basierend auf den Arbeiten von *S. Becker* durchgeführt. Diese unterscheidet sich zu der von *G. Ohlendorf* vorgestellten

Synthesestrategie insofern, dass die Alkylierung im ersten Schritt der Reaktion mittels *Reformatsky*-Reagenz nach *Hartwig*^[70] durchgeführt wird. Im Vergleich dazu basierte *G. Ohlendorfs* Ansatz auf einer nukleophilen Substitution eines benzylichen Halogenids durch Cyanid, welches anschließend zur Carbonsäure hydratisiert werden kann. Der Weg über die *Reformatsky*-Reaktion hat die Vorteile, dass zum einen ein Reaktionsschritt weniger benötigt wird, um die gewünschte Alkylierung durchzuführen und zum anderen, dass auf das giftige Natriumcyanid verzichtet wird.



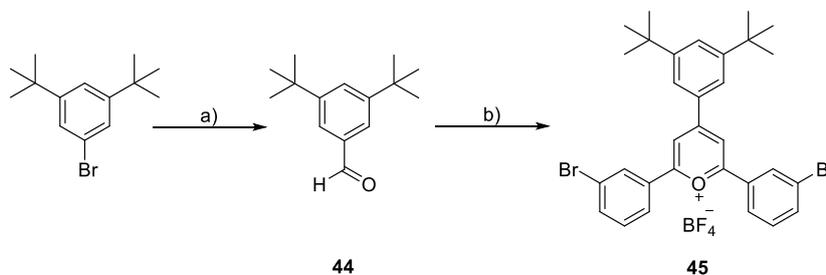
Schema 23: Synthese von Dinatrium-9,10-anthracyldiacetat **43**. a) *tert*-Butylbromoacetat, Zn*, THF, RT, 1 h, 2: Pd(dba)₂, Tri-*tert*-butylphosphan, THF, 80 °C, 20 h, 78 %; b) TFA, DCM, RT, 17 h, 85 %; c) NaOMe (30%ig in MeOH), MeOH, RT, 12 h, quant.

Die Synthese des Zentralbausteins beginnt mit der Aktivierung von Zinkpulver für die *Reformatsky*-Reaktion. Dafür wurde es in verdünnter Salzsäure (10 %) gerührt, abfiltriert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Dieses aktivierte Pulver wurde in THF vorgelegt und *tert*-Butylbromoacetat hinzugegeben. Es wurde 1 h bei RT gerührt, wodurch sich die Lösung erwärmt und das Zinkorganyl als THF Addukt in Form eines farblosen Feststoffs ausfiel. Das Zinkorganyl wurde anschließend ohne Aufreinigung weiter umgesetzt. Hierfür wurde zunächst 9,10-Dibromanthracen, Toluol und der Ligand Tri-*tert*-butylphosphan zugeführt. Es wurde der Katalysator Pd(dba)₂ hinzugegeben und für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Produkt **41** in 78 % Ausbeute erhalten. Für die anschließende Verseifung des Esters wurde **41** in DCM gelöst, TFA hinzugegeben und 17 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, in 20%iger-NaOH-Lösung gelöst und die wässrige Phase mehrfach mit DCM gewaschen. Nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure wurde der erneut ausgefallene Feststoff abfiltriert, aus MeOH umkristallisiert und das Produkt **42** in einer Ausbeute von 85 % erhalten. Die Dicarbonsäure wurde anschließend mit NaOMe in MeOH quantitativ zum Zentralbaustein **43** überführt. **43** konnte somit über drei Stufen in einer Gesamtausbeute von 66 % erhalten werden.

43 kann im Folgenden für die Synthese der beiden Bicyclophane **pBCP** und **mBCP** verwendet werden.

4.3.2 Synthese des *meta*-Verknüpften Bicyclophans **mBCP**

Die Synthese des *meta*-substituierten Pyryliumsalzes **45** erfolgte über die Direktsynthese. Da der Aldehyd **44** im Preisvergleich bedeutend teurer war als die entsprechend substituierte Vorstufe, wurde 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol als Ausgang der Synthese verwendet.



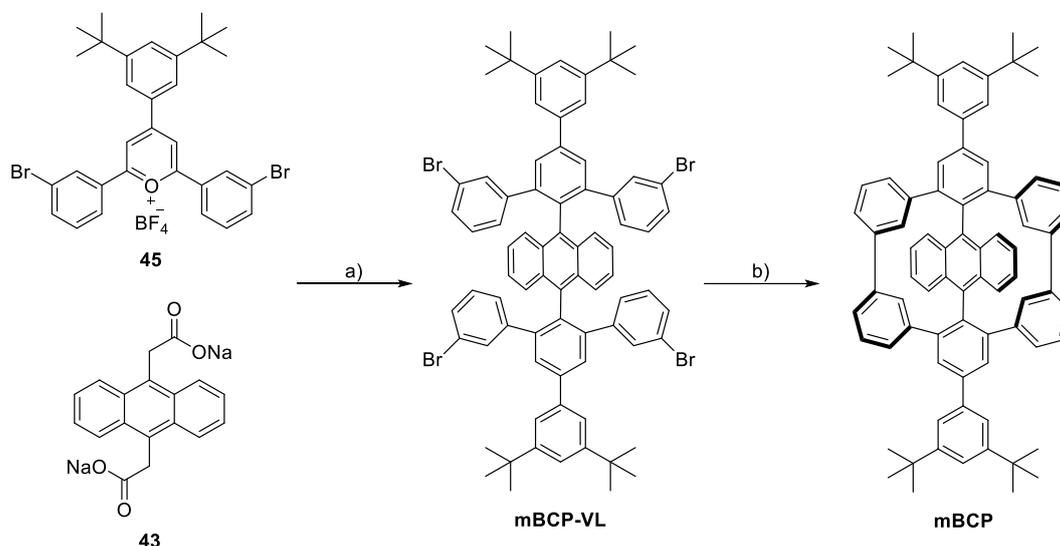
Schema 24: Synthese des *meta*-substituierten Pyryliumsalzes **45**. a) 1: *n*-BuLi, THF, -78 °C, 2 h, 2: DMF, -78 °C → RT, 2 h, 3: H₂O, RT, 30 Minuten, 98 %; b) *meta*-Bromacetophenon, 1,2-Dichlorethan, BF₃·OEt₂, 130 °C, 3 h, 34 %.

1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol wurde in trockenem THF bei -78 °C langsam mit *n*-BuLi versetzt und die Reaktionsmischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde DMF hinzugegeben und über 2 h auf RT aufgewärmt. Durch die Zugabe von H₂O wurde die Reaktion beendet und noch mögliche vorhandene Reste des Lithiumorganyls gequenchet. Nach der wässrigen Aufarbeitung und säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Produkt **44** in 98 % Ausbeute erhalten. Das *meta*-substituierte Pyryliumsalz **45** wird in der beschriebenen Direktsynthese mit *meta*-Bromacetophenon in 34 % Ausbeute erhalten.

45 wurde im Folgenden in einer *Zimmermann-Fischer*-Kondensation mit **43** zum entsprechenden Quinquephenylen **mBCP-VL** umgesetzt. Zunächst wurde dabei die Vorschrift von S. Becker verwendet und **43**, **45**, sowie Benzoesäureanhydrid 3 h bei 150 °C gerührt. Nach der Filtrationssäure in DCM wurde jedoch das Anhydrid vor der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufreinigung mit einer wässrigen NaOH-Lösung hydrolysiert und wässrig aufgearbeitet. Die dabei entstehende Benzoesäure lässt sich zum einen bei der wässrigen Aufarbeitung größtenteils rauswaschen, zum anderen wird die Benzoesäure aufgrund der polaren Carboxylgruppe nicht durch das Kieselgel der unpolaren, mobilen Phase der säulenchromatographischen Aufreinigung transportiert, was die Isolation des Produkts erleichtert. Die Ausbeute der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation von **43** und **45** unter früheren Bedingungen zu **mBCP-VL** konnte dadurch von 0.2 %^[59] auf 1.0 % verbessert und somit verfünffacht werden.

Zusätzlich wurden die Reaktion unter Verwendung des 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrids durchgeführt. Dafür wurden **43**, **45** und das Anhydrid 4 h bei 160 °C gerührt. Nach der

Filtrationssäule in DCM und anschließender säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Produkt **mBCP-VL** in einer Ausbeute von 13 % erhalten.



Schema 25: Synthese des *meta*-substituierten Bicyclophans **mBCP**. a) Benzoesäureanhydrid, 150 °C, 3 h, 1.0 %; a) 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid, 160 °C, 4 h, 13 %; b) Ni(COD)₂, BiPy, THF/COD: 32/1, MW: 300 W, 120 °C, 12 Minuten, 21 %.

Die nachfolgende Nickel-vermittelte *Yamamoto*-Kupplung wurde entsprechend der Synthesevorschrift von *S. Becker* durchgeführt. Nach einer Filtrationssäule in DCM und Ausfällen in MeOH um verbleibende Nickel-Reste zu entfernen, wurde das Produkt über die recGPC weiter aufgereinigt. Das *meta*-substituierte Bicyclophan **mBCP** konnte in einer Ausbeute von 21 % als blassgelber Feststoff erhalten werden.

Sowohl das Quinquephenylen **mBCP-VL** (siehe Anhang Abbildung 96 - Abbildung 98), als auch das geschlossene Bicyclophan **mBCP** (siehe Anhang Abbildung 100 - Abbildung 102), konnten NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert werden. Zusätzlich konnten Kristalle von beiden Molekülen erhalten werden. Hier wurde auf die Methode der Verdampfungskristallisation zurückgegriffen. Dabei wird ein Gemisch aus einem niedrigsiedenden Lösungsmittel, in welchem das Produkt eine hohe Löslichkeit aufweist und einem höhersiedenden Lösungsmittel, in welchem das Produkt eine geringe Löslichkeit hat angesetzt. Durch das langsame Abdampfen des niedrigsiedenden Lösungsmittels wird ab einem bestimmten Zeitpunkt die Sättigungskonzentration des Gemischs überschritten und es bilden sich im Idealfall an Kristallisationskeimen Kristalle. Dieser Prozess ist sehr zeitintensiv, da das Kristallwachstum langsam erfolgen muss. Ein zu schnelles Abscheiden von Kristallen birgt die Gefahr von Zwillingswachstum und Defekten, welche eine anschließende röntgenkristallographische Untersuchung erschweren oder gar unmöglich machen. Für die

Kristallzucht wurden je 1.0 mg des Produkts in einem 5.0 mL Injektionsgefäß der GPC in 2.0 mL eines CH/DCM Gemischs in verschiedenen Verhältnissen gelöst und mit einem lösungsmitteldurchlässigen Deckel verschlossen. Das Dichlormethan verdampft schneller als das Cyclohexan und nach zwei Wochen haben sich bei dem Lösungsmittelmischungsverhältnis CH/DCM 3:1 Kristalle auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt, welche röntgenkristallographisch von C. Rödde und G. Schnakenburg aus der Arbeitsgruppe von *Filippou* (Universität Bonn) untersucht und charakterisiert werden konnten. Abbildung 12 zeigt die Kristallstruktur des *meta*-substituierten Quinquephenylens **mBCP-VL**.

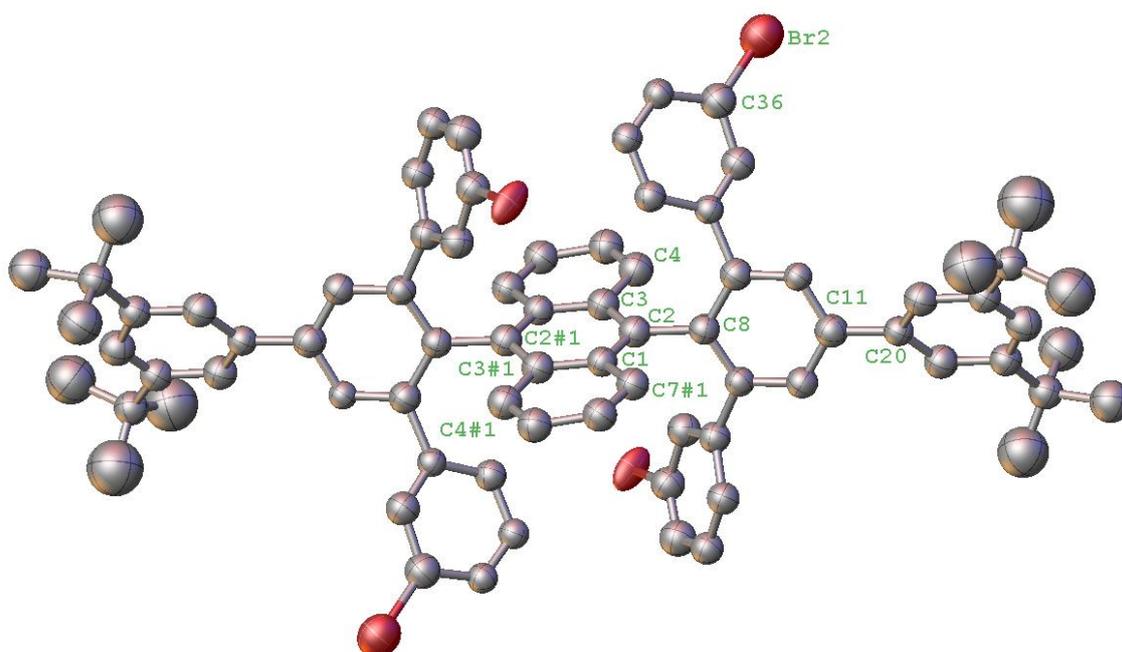


Abbildung 12: Kristallstruktur des *meta*-substituierten Quinquephenylens **mBCP-VL**.

Die Bromatome sind in rot und die Kohlenstoffatome in grau dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome ausgeblendet. Es ist erkennbar, dass die terphenylischen Einheiten (C8) orthogonal zum zentralen Anthracen (C2) angeordnet sind um die repulsiven sterischen Wechselwirkungen zu minimieren. Die zentralen terphenylischen Einheiten liegen also in einer gemeinsamen Ebene. Die Konformation der äußeren Phenyleinheiten wiederum ist bestimmt durch die Anordnung der Bromatome. Zwei dieser Atome sind zum Anthracen gerichtet und befinden sich oberhalb bzw. unterhalb davon, während die anderen beiden Bromatome von der Zentraleinheit weg orientiert sind. Die zu den entsprechenden Bromatomen zugehörigen Phenyleinheiten befinden sich jeweils in einer gemeinsamen Ebene. Auch die Atropisomerie, welche sich durch die *meta*-Substitution ergibt, wird anhand der Kristallstruktur ersichtlich. Die jeweils punktsymmetrischen Phenylringe können entweder beide zur Zentraleinheit oder von ihr weggerichtet sein. Ist ein Paar innenliegend, so ist das andere Paar dementsprechend außenliegend, womit sich zwei Isomere ergeben, welche nur

durch Drehung um eine C-C Bindung ineinander überführt werden können. Da die Rotation um die einzelnen Bindungen nicht gehindert ist, liegen beide Rotamere in einem Racemat vor und können weder durch chirale HPLC noch durch Kristallisation voneinander getrennt werden, da sie zu schnell racemisieren. Abbildung 13 zeigt die Kristallstruktur des *meta*-substituierten Bicyclophans **mBCP**.

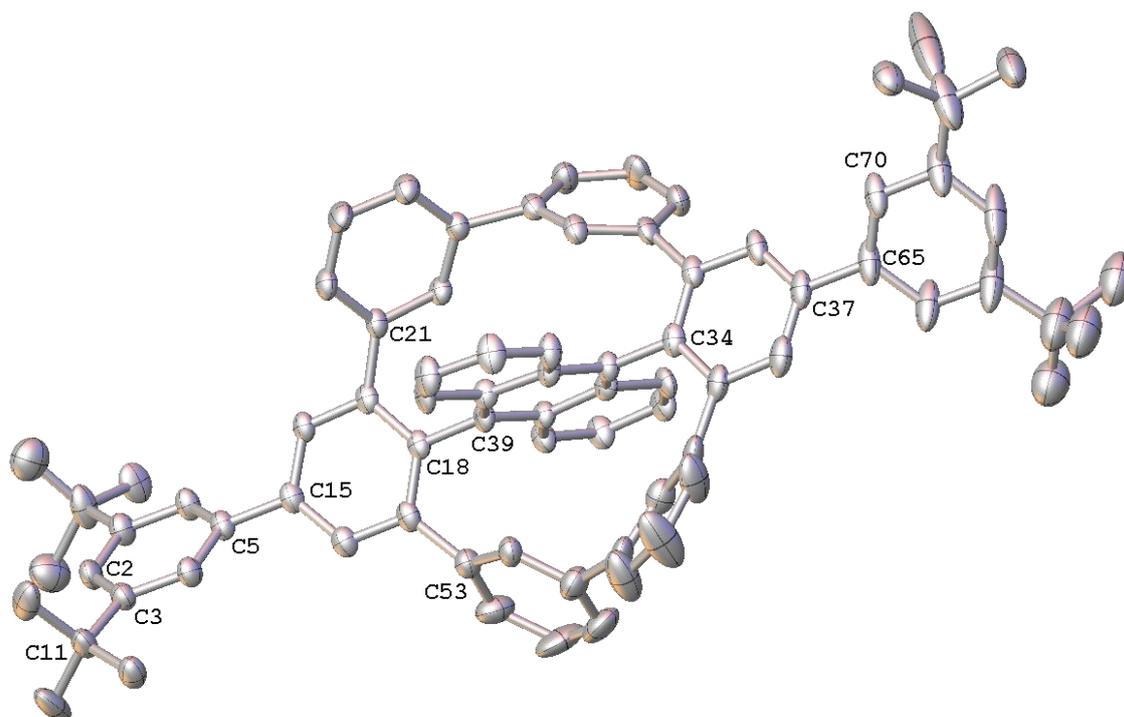


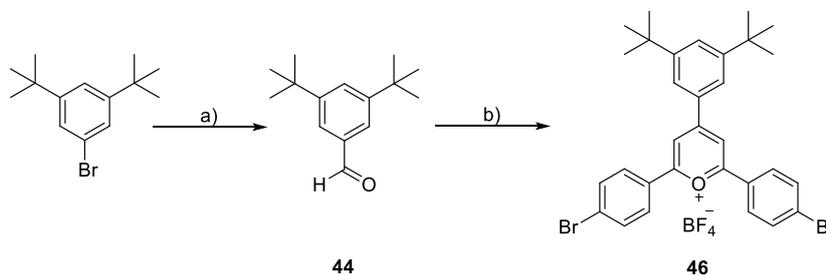
Abbildung 13: Kristallstruktur des *meta*-substituierten Bicyclophans **mBCP**.

Die Struktur ähnelt der des Quinquephenylens **mBCP-VL**. Auch hier sind das zentrale Anthracen und die Terphenyleinheiten orthogonal zueinander ausgerichtet. Jedoch sind bei dem Bicyclophan die äußeren Phenylringe der Terphenyleinheiten kovalent miteinander verbunden. Dies führt dazu, dass beiden Terphenyle einen Hexacyclometaphenylenring bilden, welcher das zentrale Anthracen umschließt. Des Weiteren teilen sich keine der sechs Phenyleinheiten eine gemeinsame Ebene, während dies bei der Vorstufe bei den jeweils gegenüberliegenden Phenylringen der Fall war. Die Atropisomerie ist auch bei dem Bicyclophan vorhanden, wodurch auch hier zwei Rotamere existent sind. Zwar ist die Rotation um die C-C-Bindung von zentraler Terphenyleinheit und Seitenarm eingeschränkt, aber nicht komplett unterbunden. Die Isomerisierung erfolgt hier durch Rotation um die neu gebildete C-C Bindung der Seitenarme. Die Rotationsbarriere wird dabei wesentlich von dem nach innen liegenden *ortho*-Substituenten der vier äußeren Phenyleinheiten bestimmt. Auf jeder Seite ist einer dieser Substituenten nach oben und der andere nach unten orientiert. Bei einer Rotations um die Isomerisierungsachse müssen diese beiden Substituenten ungehindert aneinander

vorbeigleiten. In seiner Dissertation klärte S. Becker auf, dass die Abstände der Wasserstoff-Atome zu groß im Verhältnis zu der Größe eines solchen Atoms sind, um die Konformere an der Isomerisierung zu hindern. Dieses über die Kristallstruktur empirisch ermittelte Ergebniss wurde zusätzlich durch Rechnungen von S. Grimme (Universität Bonn) bestätigt. Mithilfe von GFN-xTB^[71] Rechnungen konnte die Struktur während der Drehung berechnet und mittels Energiedichteverteilung über DFT-Berechnung^[72] optimiert werden. Mit dieser Methode wurde eine Rotationsbarriere von 12.2 kcal/mol berechnet, welche die Barriere von 16-20 kcal/mol^[73] für voneinander trennbare Rotamere unterschreitet. Demensprechend liegt auch bei **mBCP** ein nicht trennbares Racemat der Enantiomere vor.

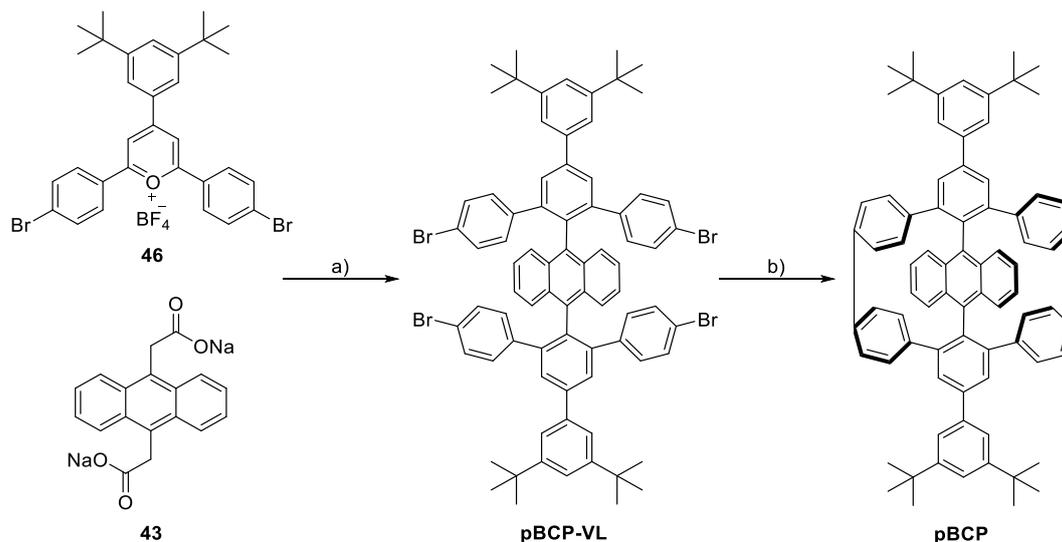
4.3.3 Synthese des *para*-Verknüpften Bicyclophans **pBCP**

Die Synthese des *para*-substituierten Bicyclophans **46** erfolgte analog zu der seines Konstitutionsisomers **45**. Ausgehend vom 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol wird der Aldehyd **44** mit der Synthesevorschrift von C. Ebner *et al.* dargestellt. Anschließend wird über die Eintopfsynthese mit *para*-Bromacetophenon das Pyryliumsalz **46** in einer Ausbeute von 31 % erhalten.



Schema 26: Synthese des *para*-substituierten Pyryliumsalzes **46**. a) 1: *n*-BuLi, THF, -78 °C, 2 h, 2: DMF, -78 °C → RT, 2 h, 3: H₂O, RT, 30 Minuten, 98 %; b) *para*-Bromacetophenon, 1,2-Dichlorethan, BF₃·OEt₂, 130 °C, 4 h, 31 %.

Das Pyryliumsalz **46** und das Anthracen-Dinatriumsalz **43** werden im Folgenden in einer *Zimmermann-Fischer-Kondensation* zum *para*-substituierten Quinquophenylen **pBCP-VL** umgesetzt. Auch hier wurden beide Syntheseverarianten getestet um die Ausbeuten zu vergleichen. Mit dem klassischen Benzoessäureanhydrid wurde das Produkt **pBCP-VL** in 1.9 % und mit 4-Trifluormethylbenzoessäureanhydrid in 15 % Ausbeute erhalten.



Schema 27: Synthese des *para*-substituierten Bicyclophans **pBCP**. a) Benzoesäureanhydrid, 150 °C, 5 h, 1.9 %; a) 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid, 160 °C, 4 h, 15 %; b) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, BiPy, THF/COD: 32/1, MW: 300 W, 120 °C, 12 Minuten, 11 %.

Die anschließende Nickel-vermittelte *Yamamoto*-Kupplung wurde analog zu der Synthesevorschrift von *G. Ohlendorf* durchgeführt und das *para*-substituierte Bicyclophan **pBCP** konnte in einer Ausbeute von 11 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Die geringere Ausbeute des Ringschlusses im Vergleich zu **mBCP** lässt sich mit der höheren Ringspannung des Bicyclophangerüsts von **pBCP** erklären. Des Weiteren unterscheiden sich die beiden Cyclophane enorm in ihren Löslichkeiten. Die geringe Löslichkeit von **pBCP** erschwerte die Aufreinigung über die recGPC, da wesentlich mehr Zyklen benötigt wurden um das gesamte Rohprodukt aufzureinigen.

Sowohl das Quinquephenylen **pBCP-VL** (siehe Anhang Abbildung 103 - Abbildung 105), als auch das geschlossene Bicyclophan **pBCP** (siehe Anhang Abbildung 107 + Abbildung 108) konnten NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch eindeutig charakterisiert werden. Bei dem offenen Vorläufer ist es auch gelungen, über die Verdampfungskristallisation Einkristalle zu erhalten, welche röntgenkristallographisch von *C. Rödde* und *G. Schnakenburg* untersucht und charakterisiert werden konnten. Im Falle des Bicyclophans **pBCP** war es aufgrund der geringen Löslichkeit nicht möglich, Einkristalle zu erhalten. Abbildung 14 zeigt die Kristallstruktur des *para*-verknüpften Quinquephenylens **pBCP-VL**.

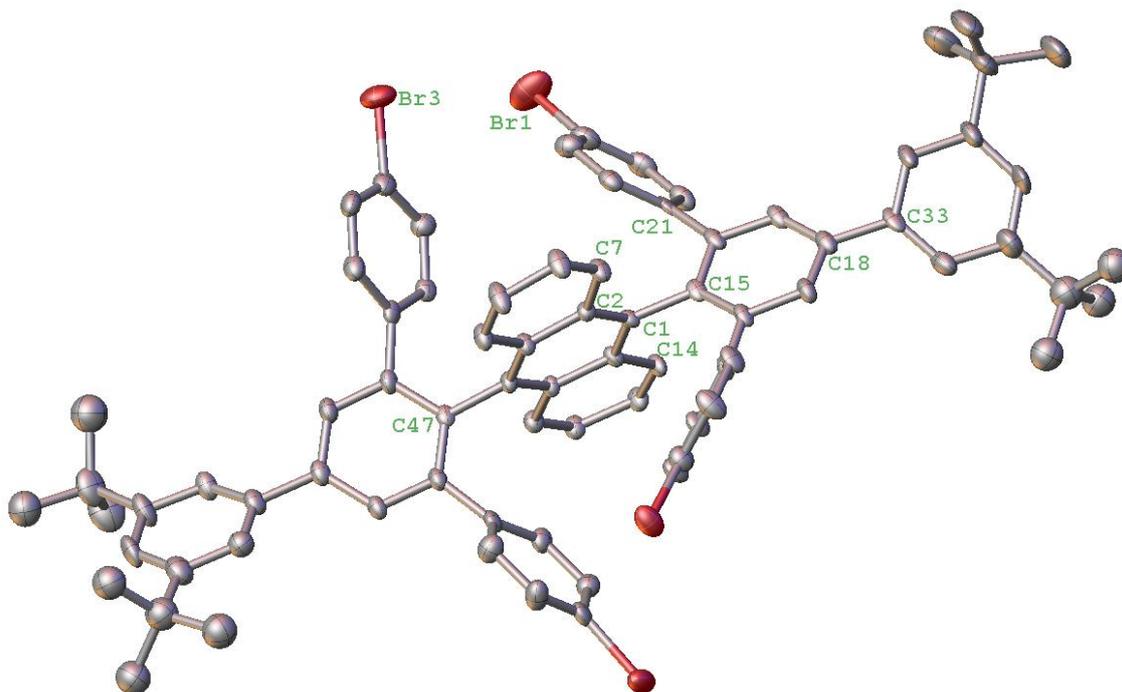


Abbildung 14: Kristallstruktur des *para*-verknüpften Quinquephenylens **pBCP-VL**.

Ähnlich wie bei dem Konstitutionsisomer **mBCP-VL** orientieren sich die zentralen Terphenylringe orthogonal zum Anthracen aus um die repulsiven sterischen Wechselwirkungen zu minimieren. Kontrastierend sind jedoch die Seitenarme *para*-substituiert, wodurch eine Rotation um die terphenylische C-C-Bindung keinen Einfluss auf den Abstand der Brom-Atome hat. In Folge dessen besteht die einzige Möglichkeit diesen Abstand zu vergrößern und somit die sterischen Wechselwirkungen zu minimieren in einer Rotation um die Terphenyl-Anthracen-C-C-Bindung. Dies hat zur Folge, dass sich die beiden zentralen Terphenylringe nicht in einer gemeinsamen Ebene befinden. Auch hier liegen wieder beide Atropisomere in einem Racemat vor, da die Rotation um die Isomerisierungsachse nicht gehindert ist.

4.4 Photochemischer Abbau

Nach der erfolgreichen Synthese der Bicyclophane und Quinquephenylene wurde im Folgenden der photochemische Abbau der Verbindungen untersucht und über eine kinetische Betrachtung die Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Reaktion ermittelt. Zur Konzentrationsverfolgung über die Zeit wurde die Absorptionsspektroskopie verwendet. Es wurden **pBCP-VL**, **mBCP-VL**, **mBCP**, DPA und Anthracen vermessen, um eine anschließende Betrachtung der relativen Stabilisierung der einzelnen Phyleneinheiten zu ermöglichen.

4.4.1 Reaktionsbedingungen

Da es sich bei der kinetischen Betrachtung des photochemischen Abbaus um eine Relativmethode handelt, wurden die folgenden Reaktionsbedingungen auf alle vermessenen Anthracenderivate angewendet, um anschließend eine Aussage zur relativen Reaktivität treffen zu können. Zusätzlich wurde für alle Experimente derselbe Glaskolben verwendet und die Distanz von UV-Lampe zum Kolben konstant gehalten.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation der Chromophore zu erhöhen, wurde das Experiment in einer Sauerstoff-gesättigten Lösung durchgeführt. Des Weiteren sollte das Lösungsmittel einen niedrigen Dampfdruck besitzen um die Konzentration über die Zeit der Messung möglichst konstant zu halten. Eine weitere Anforderung an das Lösungsmittel war, dass es keine starke Absorption im Bereich der zu vermessenen Substanzen (200 - 500 nm) zeigt. Als geeignetes Lösungsmittel für die Reaktion erwies sich *n*-Octan, da es mit 1.33 kPa bei 20 °C^[74] einen niedrigen Dampfdruck besitzt, eine gute Sauerstofflöslichkeit aufweist^[75] und keine Absorption im Messbereich zeigt.

Um Messfehler durch Verdünnung zu vermeiden wurde die Konzentration der Reaktion auf 10^{-5} M eingestellt, damit die Proben für die kinetische Betrachtung direkt im UV/Vis-Gerät vermessen werden konnten.

Das Lösungsmittel wurde zuvor auf 0 °C gekühlt und mittels 30-minütigen Durchleiten eines Sauerstoffstroms mit O₂ gesättigt. Anschließend wurde das jeweilige Anthracenderivat im Sauerstoffgegenstrom hinzugegeben, die externe Kühlung entfernt und ein Sauerstoffballon mittels Kanüle mit dem inneren des Kolbens verbunden. Dieser Ballon erfüllte den Zweck, dass während der Probenentnahme kein Unterdruck im System entstand, welcher Lösungsmittel verdampfen und somit die Konzentration verändern würde.

Nach vollständigem Lösen des Anthracenderivats wurde die UV-Lampe angeschaltet und die erste Probe (t_0) entnommen.

4.4.2 Anthracen

100 mL *n*-Octan wurden mit Sauerstoff gesättigt und es wurden 0.18 mg Anthracen hinzugegeben, sodass eine Konzentration von 10^{-5} M eingestellt wurde. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt (366 nm). Es wurden zunächst alle 20 min eine Probe entnommen und im UV/Vis-Gerät vermessen. Nach 80 min wurde das Entnahmeintervall auf 40 min erhöht. Die Reaktion wurde über Nacht rühren gelassen und die

letzte Probe wurde nach 24 h entnommen. Abbildung 15 zeigt die Absorptionsspektren von Anthracen über die Zeit.

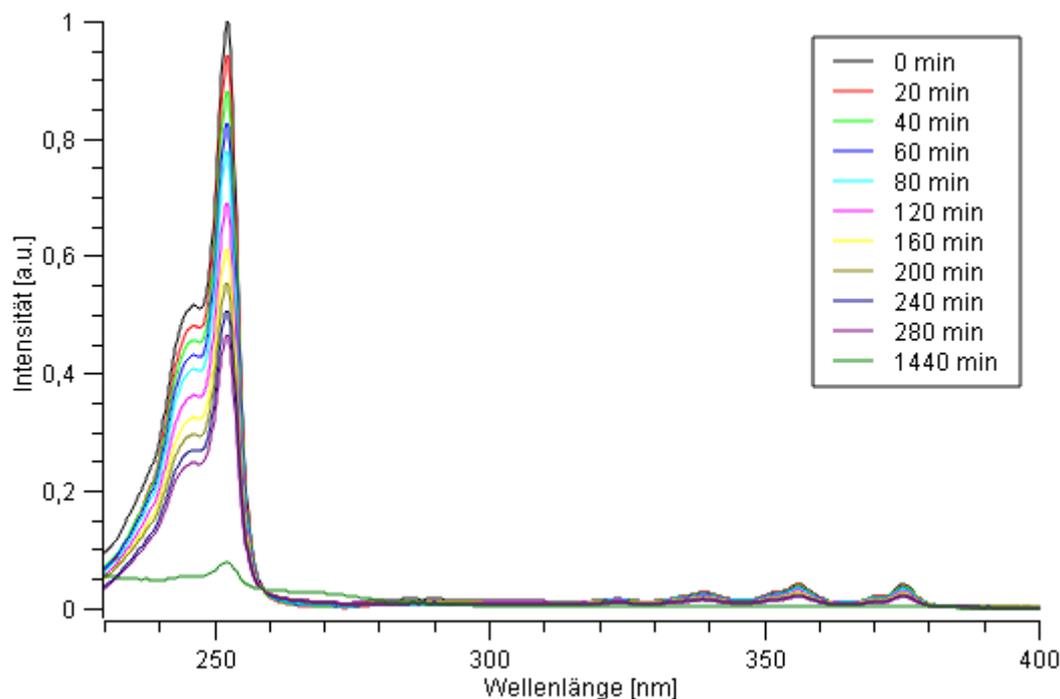


Abbildung 15: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von Anthracen in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan über die Zeit.

Erkennbar ist, dass die Absorption mit der Zeit der Reaktion erheblich abnimmt. Nach 4 h beträgt die Absorption noch 50 % und nach 24 h weniger als 10 % des initialen Werts. Über eine geeignete Auftragung der Maxima der Intensität als Funktion der Zeit lässt sich dann die Geschwindigkeitskonstante berechnen. Dabei wurden die Werte nach einer pseudo-ersten Ordnung geplottet, da davon ausgegangen wurde, dass die Konzentration des Sauerstoffs im Laufe der Reaktion konstant bleibt. Die Dimerisierung als Photobleichreaktion würde einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgen. Aufgrund der niedrigen Konzentration des Anthracens im Verhältnis zum Sauerstoff ist jedoch davon auszugehen, dass die Oxidation statt der Dimerisierung als primäre Abbaureaktion betrachtet werden kann, weswegen die Daten pseudo-erster Ordnung geplottet wurden. Abbildung 16 zeigt den Verlauf der Maxima der Intensität als Funktion der Zeit gemessen bei 375.4 nm. Bei der Wahl der Wellenlänge wurde sich hier für das lokale Maximum bei 375.4 nm anstatt des absoluten Maximums bei 252.4 nm entschieden. Grund dafür ist, dass hier die Extinktion weniger als 0.1 beträgt und sich somit ohne weitere Verdünnung innerhalb der Grenzen des *Lambert-beerschen* Gesetzes^[56] befindet. Zusätzlich sind die drei lokalen Maxima im Bereich 350 – 450 nm charakteristisch für alle Anthracenderivate und eignen sich somit ideal für einen Vergleich der kinetischen Betrachtung.

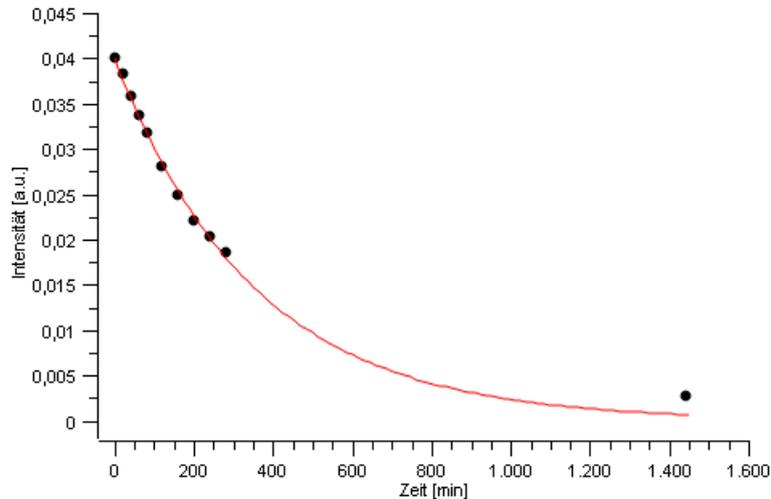


Abbildung 16: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von Anthracen in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 375.4 nm.

Als Plott für das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$[\text{Anthracen}] = 0.03999 \cdot e^{-0.00284 \text{ min}^{-1} \cdot t}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Anthracen}}$ wurde der Wert $k_{\text{Anthracen}} = 2.84 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ für die photochemische Abbaureaktion von Anthracen bestimmt. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ berechnet sich bei Reaktionen erster Ordnung nach:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Für Anthracen ergibt sich somit eine Halbwertszeit von $t_{1/2(\text{Anthracen})} = 244 \text{ min}$.

Die nahezu vollständige Photobleichung des Anthracens lässt sich auch am Abklingen der Fluoreszenz erkennen (Abbildung 17). Während eine frisch hergestellte Lösung von Anthracen bei Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) eine stark violette Fluoreszenz zeigte, war die Fluoreszenz der abgebauten Probe kaum noch vorhanden.

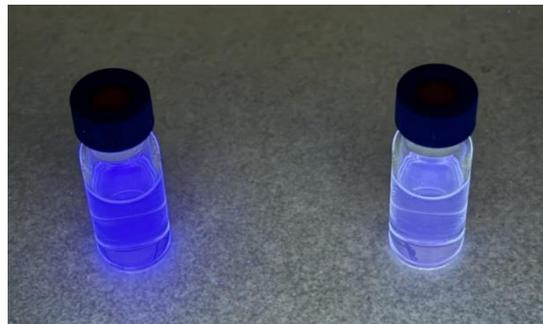


Abbildung 17: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abgereagerten (rechts) Probe von Anthracen in *n*-Octan.

4.4.3 9,10-Diphenylanthracen (DPA)

100 mL *n*-Octan wurden mit Sauerstoff gesättigt und es wurden 0.33 mg 9,10-Diphenylanthracen hinzugegeben, sodass eine Konzentration von 10^{-5} M eingestellt wurde. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt (366 nm). Es wurde zunächst alle 20 min eine Probe entnommen und im UV/Vis-Gerät vermessen. Nach 60 min wurde das Entnahmeintervall auf 60 min erhöht. Die Reaktion wurde über Nacht rühren gelassen und die letzte Probe wurde nach 27.5 h entnommen. Abbildung 18 zeigt die Absorptionsspektren von 9,10-Diphenylanthracen über die Zeit.

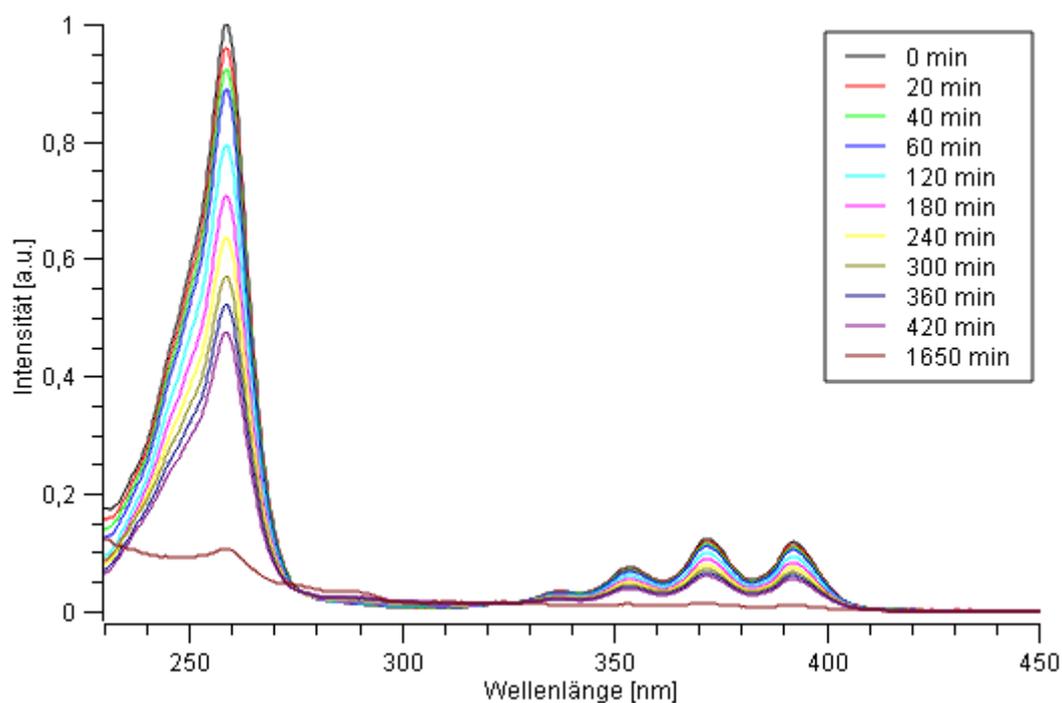


Abbildung 18: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von DPA in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan über die Zeit.

Erkennbar ist, dass die Absorption mit der Zeit der Reaktion stark abnimmt. Nach ca. 6 h beträgt die Absorption 50 % und nach 27.5 h weniger als 10 % des initialen Werts.

Abbildung 19 zeigt die Abnahme der Absorption am lokalen Maximum bei 392.2 nm als Funktion der Zeit.

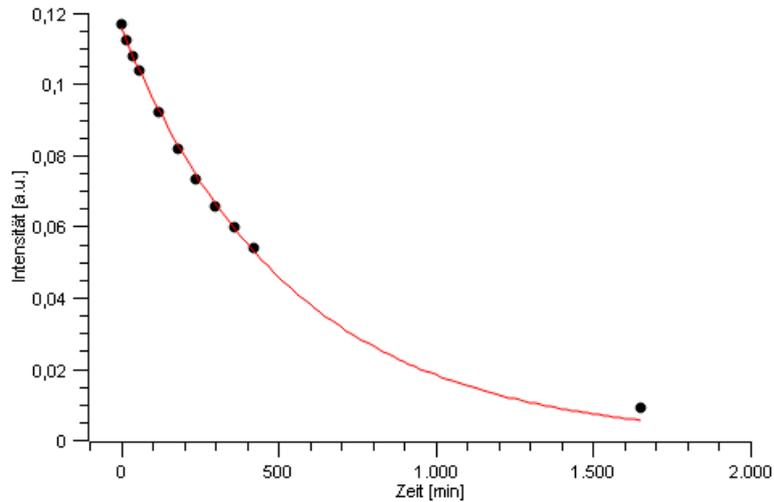


Abbildung 19: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von DPA in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 392,2 nm.

Als Plott für das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$[\text{DPA}] = 0.011592 \cdot e^{-0.00185 \text{ min}^{-1} \cdot t}$$

Somit ergibt sich als Geschwindigkeitskonstante von 9,10-Diphenylanthracen für den photochemischen Abbau $k_{\text{DPA}} = 1.85 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ und die Halbwertszeit $t_{1/2(\text{DPA})} = 374 \text{ min}$.

Auch hier kann die nahezu vollständige Photobleichung des 9,10-Diphenylanthracens visualisiert werden (Abbildung 20). Während eine frisch hergestellte Lösung von DPA bei Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) eine stark blaue Fluoreszenz zeigte, war die Fluoreszenz der abgebauten Probe nur noch schwach zu erkennen.



Abbildung 20: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abgeagierten (rechts) Probe von DPA in *n*-Octan.

4.4.4 meta-Bicyclophan-Vorläufer (mBCP-VL)

100 mL *n*-Octan wurden mit Sauerstoff gesättigt und es wurden 1.33 mg **mBCP-VL** hinzugegeben, sodass eine Konzentration von 10^{-5} M eingestellt wurde. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt (366 nm). Es wurde über den Verlauf des Tages mehrmals eine Probe entnommen und im UV/Vis-Gerät vermessen. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von drei Tagen rühren gelassen und die letzte Probe wurde nach ca. 71 h entnommen. Abbildung 21 zeigt die Absorptionsspektren von **mBCP-VL** über die Zeit.

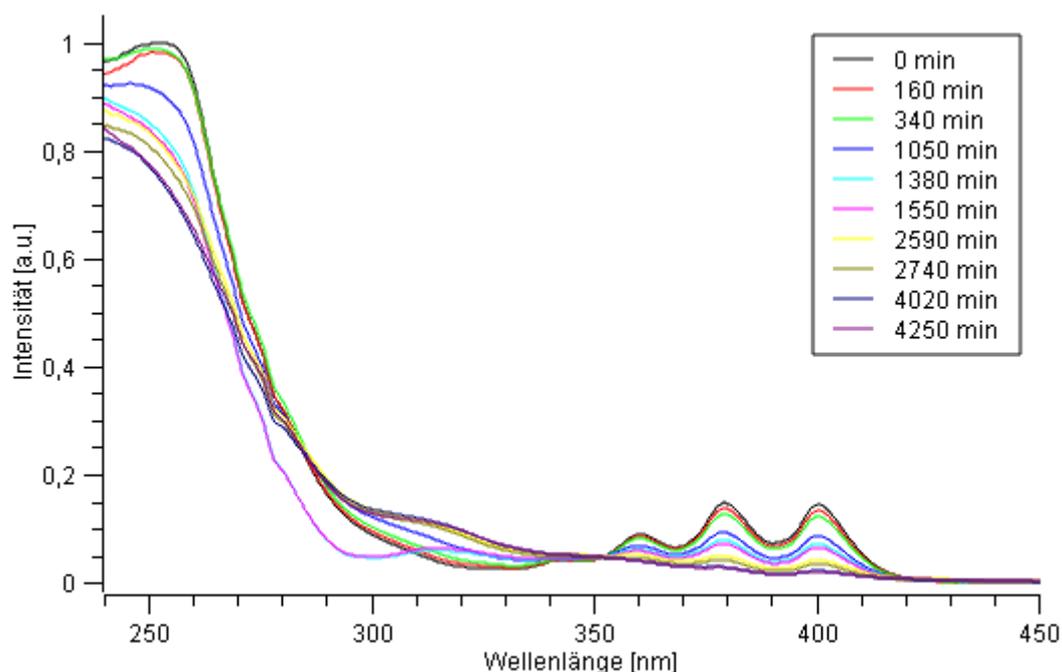


Abbildung 21: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von **mBCP-VL** in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan über die Zeit.

Erkennbar ist, dass die Absorption mit der Zeit der Reaktion nur langsam abnimmt. Nach ca. 1 Tag beträgt die Absorption 50 % und nach 3 Tagen weniger als 10 % des initialen Werts.

Abbildung 22 zeigt die Abnahme der Absorption am lokalen Maximum bei 400.4 nm als Funktion der Zeit.

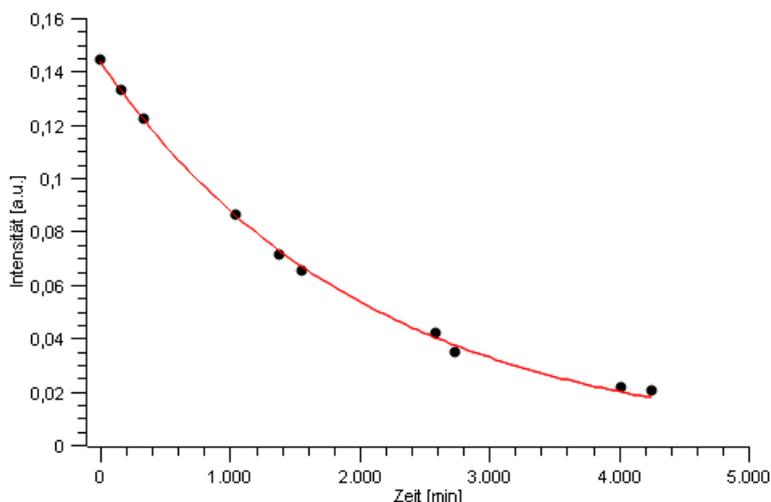


Abbildung 22: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von **mBCP-VL** in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 400.4 nm.

Als Plott für das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$[\text{mBCP-VL}] = 0.14382 \cdot e^{-0.000493 \text{ min}^{-1} \cdot t}$$

Somit ergibt sich als Geschwindigkeitskonstante von **mBCP-VL** für den photochemischen Abbau $k_{\text{mBCP-VL}} = 4.93 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ und die Halbwertszeit $t_{1/2(\text{DPA})} = 1405 \text{ min}$.

Nach der letzten Messung wurde das Lösungsmittel der verbliebenen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der daraus resultierende Feststoff massenspektrometrisch analysiert. Hier konnte das aus der photochemischen Reaktion entstehende Endoperoxid mit der Masse $m/z = 1358.221$ nachgewiesen werden (siehe Anhang Abbildung 99).

Auch hier kann die Photobleichung von **mBCP-VL** leicht erkannt werden (Abbildung 23). Während eine frisch hergestellte Lösung von **mBCP-VL** bei Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) eine stark blaue Fluoreszenz zeigte, war die Fluoreszenz der abgebauten Probe nur noch schwach zu erkennen.



Abbildung 23: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abgeagierten (rechts) Probe von **mBCP-VL** in *n*-Octan.

4.4.5 para-Bicyclophan-Vorläufer (pBCP-VL)

100 mL *n*-Octan wurden mit Sauerstoff gesättigt und es wurden 1.33 mg pBCP-VL hinzugegeben, sodass eine Konzentration von 10^{-5} M eingestellt wurde. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt (366 nm). Es wurde über den Verlauf des Tages mehrmals eine Probe entnommen und im UV/Vis-Gerät vermessen. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von vier Tagen gerührt und die letzte Probe wurde nach ca. 97.5 h entnommen. Abbildung 24 zeigt die Absorptionsspektren von pBCP-VL über die Zeit.

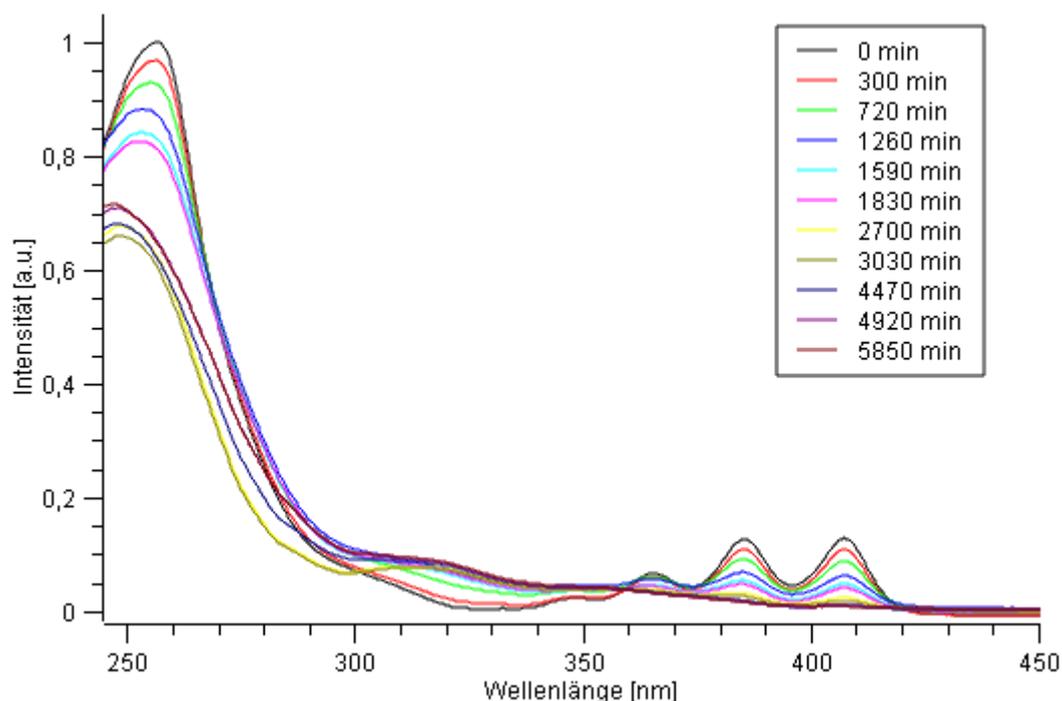


Abbildung 24: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von pBCP-VL in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan über die Zeit.

Erkennbar ist, dass die Absorption mit der Zeit der Reaktion nur langsam abnimmt. Nach ca. 1 Tag beträgt die Absorption 50 % und nach 4 Tagen weniger als 10 % des initialen Werts.

Abbildung 25 zeigt die Abnahme der Absorption am lokalen Maximum bei 407.4 nm als Funktion der Zeit.

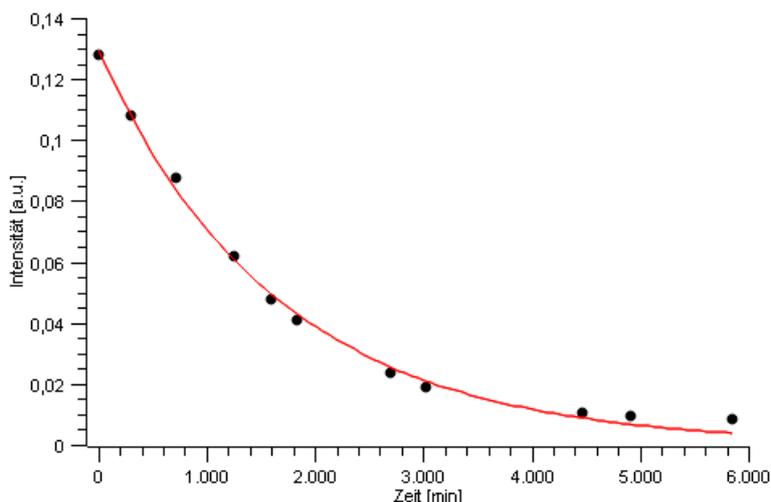


Abbildung 25: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von **pBCP-VL** in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 407.4 nm.

Als Plott für das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$[\text{pBCP-VL}] = 0.12946 \cdot e^{-0.000602 \text{ min}^{-1} \cdot t}$$

Somit ergibt sich als Geschwindigkeitskonstante von **pBCP-VL** für den photochemischen Abbau $k_{\text{pBCP-VL}} = 6.02 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ und die Halbwertszeit $t_{1/2(\text{DPA})} = 1151 \text{ min}$.

Nach der letzten Messung wurde das Lösungsmittel der verbliebenen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der daraus resultierende Feststoff massenspektrometrisch analysiert. Hier konnte das aus der photochemischen Reaktion entstehende Endoperoxid mit der Masse $m/z = 1358.203$ nachgewiesen werden (siehe Anhang Abbildung 106).

Auch hier kann die Photobleichung von **pBCP-VL** leicht erkannt werden (Abbildung 26). Während eine frisch hergestellte Lösung von **pBCP-VL** bei Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) eine stark blaue Fluoreszenz zeigte, war die Fluoreszenz der abgebauten Probe nur noch schwach zu erkennen.



Abbildung 26: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abgeagierten (rechts) Probe von **pBCP-VL** in *n*-Octan.

4.4.6 meta-Bicyclophan (**mBCP**)

100 mL *n*-Octan wurden mit Sauerstoff gesättigt und es wurden 1.00 mg **mBCP** hinzugegeben, sodass eine Konzentration von 10^{-5} M eingestellt wurde. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt (366 nm). Es wurde über den Verlauf des Tages mehrmals eine Probe entnommen und im UV/Vis-Gerät vermessen. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von acht Tagen gerührt und die letzte Probe wurde nach ca. 186.5 h entnommen. Abbildung 27 zeigt die Absorptionsspektren von **mBCP** über die Zeit.

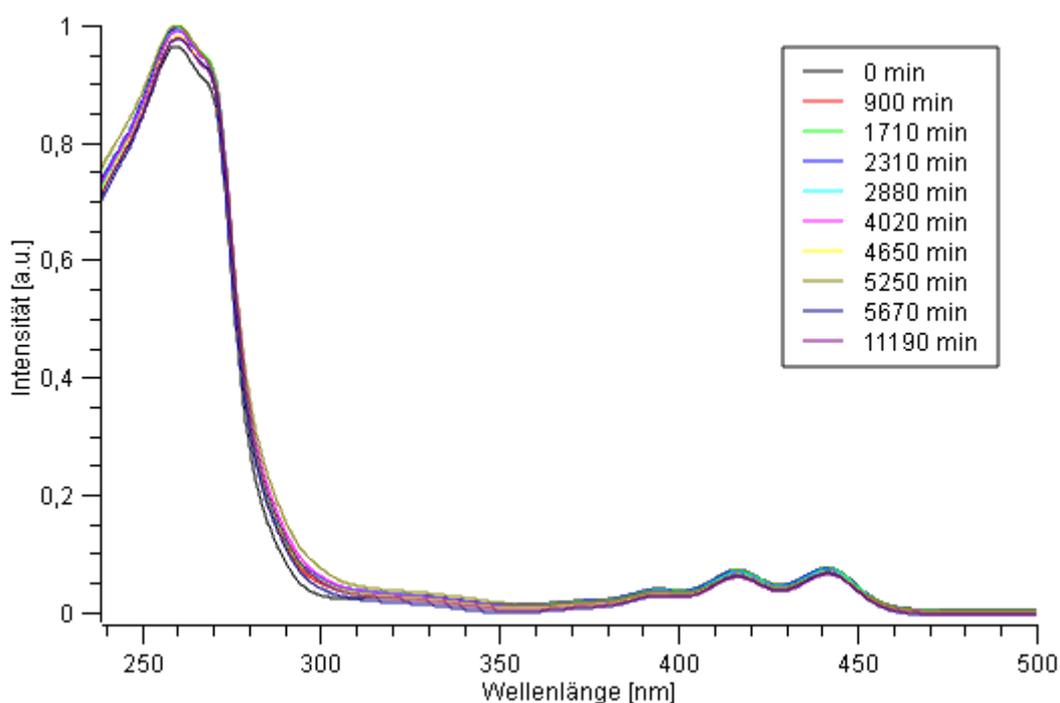


Abbildung 27: Normierte Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von **mBCP** in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan über die Zeit.

Erkennbar ist, dass sich die Absorption mit der Zeit der Reaktion kaum verändert. Nach einer Woche beträgt die Absorption immer noch mehr als 90 % des initialen Werts.

Abbildung 28 zeigt die Abnahme der Absorption am lokalen Maximum bei 441.8 nm als Funktion der Zeit.

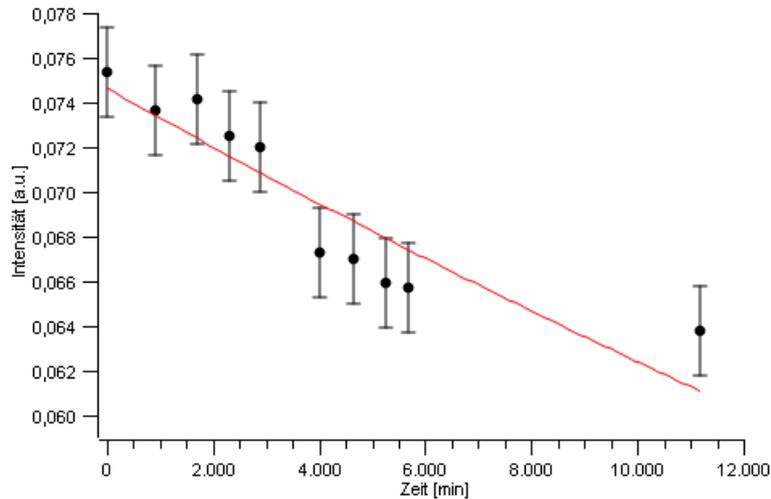


Abbildung 28: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von **mBCP** in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 441,8 nm.

Als Plott für das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$[\text{mBCP}] = 0.07463 \cdot e^{-0.0000179 \text{ min}^{-1} \cdot t}$$

Somit ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante des photochemischen Abbaus von **mBCP** $k_{\text{mBCP}} = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ und die Halbwertszeit $t_{1/2(\text{mBCP})} = 38628 \text{ min}$.

Nach der letzten Messung wurde das Lösungsmittel der verbliebenen Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt und der daraus resultierende Feststoff massenspektrometrisch analysiert. Das aus der photochemischen Reaktion entstehende Endoperoxid mit der Summenformel $\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{O}_2$ konnte hier nicht nachgewiesen werden.

Sowohl die frisch hergestellte Lösung, als auch die abreagierte Probe von **mBCP** weisen bei Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) eine stark hellblaue Fluoreszenz auf. Die Photobleichung ist mit bloßem Auge durch Abnahme der Fluoreszenzintensität nicht feststellbar.

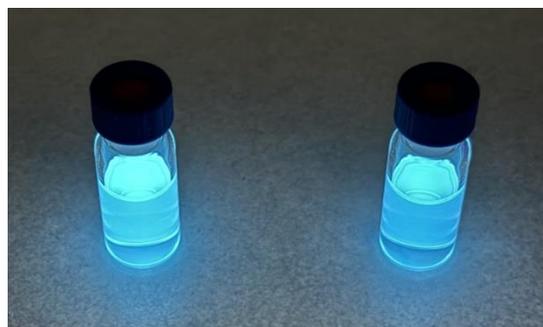


Abbildung 29: Vergleich der Fluoreszenz einer frischen (links) und abreagierten Probe (rechts) von **mBCP** in *n*-Octan.

Die Werte der kinetischen Untersuchung von **mBCP** sind kritisch zu betrachten, da hier anders zu allen anderen Anthracenderivaten die Änderung der Absorption in der selben Größenordnung liegt, wie der Messfehler. Bei dem mehrmaligen Vermessen der selben Probe fluktuieren die Werte der Intensität um 0.002, was der Messfehler bedingt durch das UV/Vis-Gerät ist. Je größer die zeitlichen Änderungen des Versuchs sind, desto weniger fällt dieser Messfehler ins Gewicht. Bei geringen Änderungen wie hier hat dieser Fehler jedoch einen großen Einfluss auf die Messung und die daraus resultierenden berechneten Größen. Zur besseren Darstellung des Einflusses, wurde zusätzlich der Fehler von 0.002 in Abbildung 28 zu den entsprechenden Wertepaaren eingetragen.

Da es sich bei dem Plot jedoch um einen exponentiellen Zerfall handelt, beeinflussen Abweichungen zur höheren Fehlergrenze die Halbwertszeiten ausschlaggebender als Abweichungen zur unteren. Zur Visualisierung dafür wurden zwei Plots in Abbildung 30 der zeitabhängigen Absorptionsmaxima hinzugefügt, welche den maximal möglichen Bereich der innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Geschwindigkeitsgesetze darstellen. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die Halbwertszeit **mBCP** voraussichtlich höher ist als die in diesem Experiment ermittelte.

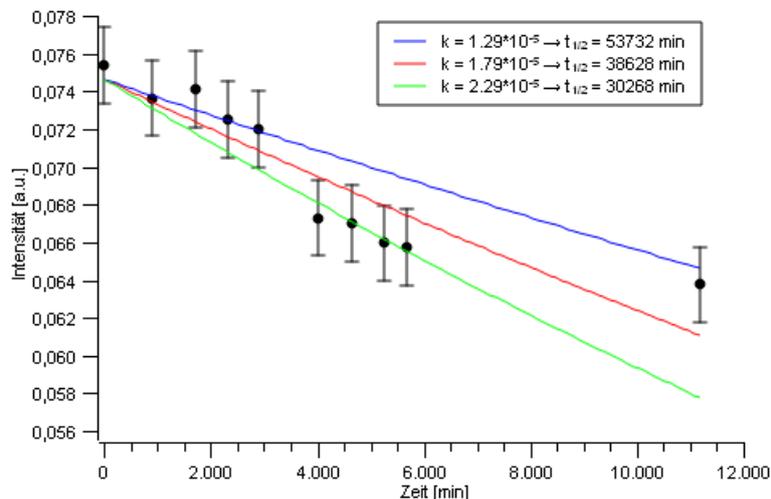


Abbildung 30: Absorptionsspektren des photochemischen Abbaus von **mBCP** in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan als Funktion der Zeit, gemessen bei 441.8 nm mit ermitteltem (Rot) und maximal möglichen, innerhalb der Fehlergrenzen liegenden (Grün + Blau) Geschwindigkeitsgesetzen.

4.4.7 para-Bicyclophan (**pBCP**)

Aufgrund der in Kapitel 4.3.3 bereits beschriebenen geringen Löslichkeit des *para*-substituierten Bicyclophans **pBCP** war es nicht möglich, dieses in die kinetische Betrachtung mit einzubeziehen. Da es sich bei der kinetischen Untersuchung um eine relative Betrachtung handelt, musste die verwendete Methode auch auf **pBCP** angewandt werden. Da sich die 1.00 mg des Bicyclophans auch nach mehrtägigen Rühren nicht in 100 mL *n*-Octan gelöst hatten, konnte **pBCP** für diese Methode und damit die Stabilitätsuntersuchung nicht verwendet werden. Da sich **pBCP** jedoch strukturell kaum von **mBCP** unterscheidet, ist davon auszugehen, dass die Geschwindigkeitskonstanten die selbe Größenordnung aufweisen.

4.4.8 Vergleich

Nachdem sämtliche Anthracenderivate vermessen und die Geschwindigkeitskonstanten der photochemischen Abbaureaktionen bestimmt wurden, werden die Emitter miteinander verglichen.

Abbildung 31 zeigt den Vergleich der normierten Intensität der Anthracenderivate als Funktion der Zeit mit den entsprechenden geplotteten Geschwindigkeitsgesetzen nach pseudo-erster Ordnung.

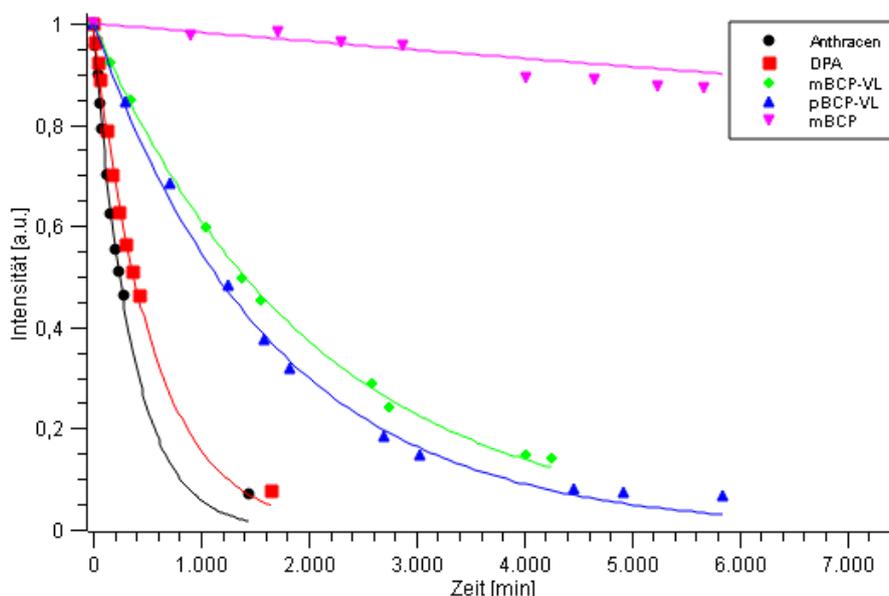


Abbildung 31: Vergleich der normierten Intensitäten von Anthracen, DPA, **mBCP-VL**, **pBCP-VL** und **mBCP** am entsprechenden lokalen Maximum als Funktion der Zeit mit den dazugehörigen Geschwindigkeitsgesetzen.

Beim Vergleich wird ersichtlich, dass mit zunehmender sterischen Abschirmung des Zentralbausteins die Stabilität gegenüber photochemischen Abbauprozessen steigt. Die zusätzliche Phenyleinheit beim 9,10-Diphenylanthracen erhöht die relative Stabilität nur um das 1,5-fache. Hier ist noch ausreichend Freiraum vorhanden, sodass die Abbaureaktion nur marginal unterdrückt wird. Viel größer ist dabei der Unterschied bei den Quinquephenylenen (**pBCP-VL** + **mBCP-VL**) und den hier vorhandenen Terphenyleinheiten. Aus der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass diese Einheiten nicht mit dem Anthracen in einer Ebene liegen, sondern orthogonal zueinander ausgerichtet sind um die repulsiven sterischen Wechselwirkungen zu minimieren. Diese Konformation positioniert die beiden äußeren Phenylringe der Terphenyleinheit direkt über die Zentraleinheit und schirmt es dadurch von möglichen Reaktionspartnern ab. Mit einer erhöhten relativen Stabilität um das 6-fache für **mBCP-VL** und das 5-fache für **pBCP-VL** liegen die Halbwertszeiten der Photobleichung hier bei fast einem Tag. Interessant ist die Tatsache, dass die relativen Stabilitäten der beiden Konstitutionsisomere voneinander abweichen, gleichwohl sie sich strukturell nur in der Position der vier Bromatome unterscheiden. Grund dafür ist, dass die *meta*-Substitution die Bromatome mehr in die räumliche Nähe des Anthracens bringt, als die *para*-Substitution. Dadurch, dass sich die äußeren Phenylringe frei um die C-C-Bindung der Terphenyleinheit drehen können, können die Bromatome auch direkt zum Anthracen hin gerichtet sein, was zusätzlichen Raum um die Zentraleinheit in Anspruch nimmt. Diese freie Drehbarkeit besitzen auch die *para*-substituierten Phenylringe, jedoch ändert dies nichts an der Konformation des Systems. Dadurch, dass bei beiden Molekülen die freie Drehbarkeit zwischen Terphenyleinheit und Zentraleinheit gewährleistet ist, kann sich in Lösung eine geringere Abschirmung ergeben, durch welche Sauerstoff in die räumliche Nähe des Anthracens gelangen und damit reagieren kann.

Diese freie Drehbarkeit ist bei **mBCP** durch die Konnektivität der äußeren Phenyleinheiten unterbunden, wodurch das bicyclophanische Gerüst eine Kavität schafft in der die Zentraleinheit eingebunden ist, was es fast perfekt von möglichen Reaktionspartnern abschirmt. Diese Abschirmung äußert sich auch in der Stabilität, welche um das $1.6 \cdot 10^2$ -fache größer ist als die des unsubstituierten Anthracens und die Halbwertszeit für die Photobleichung knapp einen Monat beträgt.

Abbildung 32 veranschaulicht in einem Balkendiagramm den immensen Unterschied der Halbwertszeit des geschlossenen Bicyclophans gegenüber der anderen Anthracenderivate. Besonders die gehinderte Rotation um die C-C-Bindung zwischen Anthracen- und Terphenyleinheit ist bestimmend für die Stabilität des Bicyclophans. Dadurch kommt es in Lösung nicht mehr zu einer temporären Verringerungen der Abschirmung, durch die Sauerstoff an die zentrale Einheit gelangt und mit ihr reagieren kann. Diese Rotation ist bei den Quinquephenylenen nur eingeschränkt, jedoch nicht unmöglich. Durch die Sterik leistet das Terphenyl-System jedoch einen Beitrag zur Stabilität.

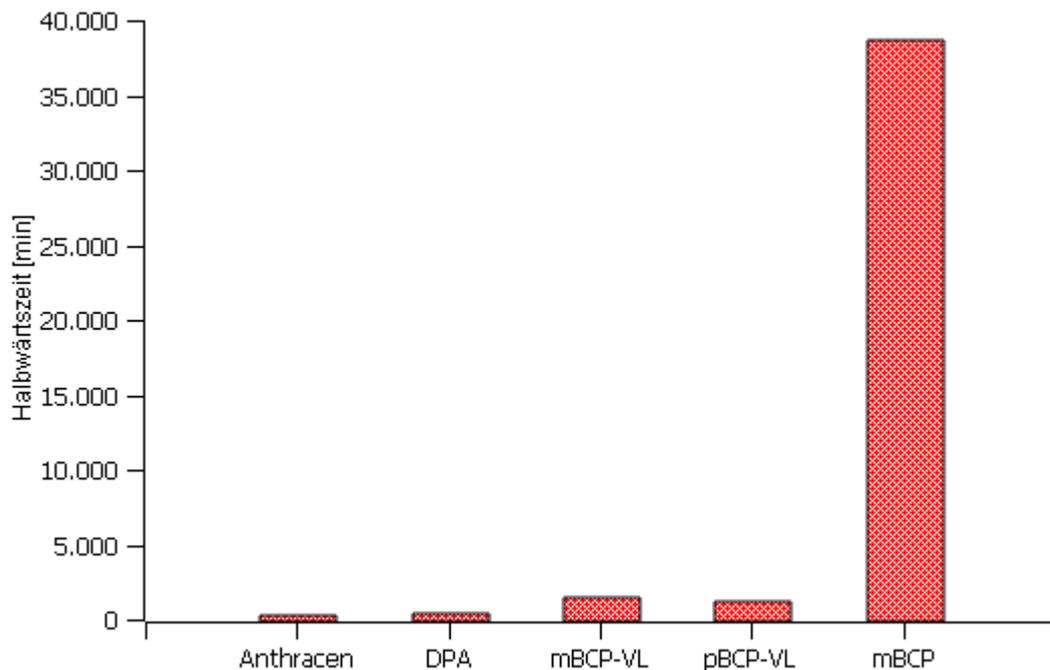


Abbildung 32: Vergleich der Halbwertszeiten des photochemischen Abbaus von Anthracen, DPA, mBCP-VL, pBCP-VL und mBCP in Sauerstoff-gesättigtem *n*-Octan.

4.5 Bestimmung der Quantenausbeuten.

Eine charakteristische und spezifische Eigenschaft von Fluorophoren und Emittern ist die Quantenausbeute bzw. Fluoreszenzausbeute. Diese soll im Folgenden mittels Relativbestimmung von den beiden Bicyclophanen und deren Vorläufern ermittelt werden. Das Verfahren hierzu wurde bereits in der Einleitung aufgeführt (siehe Kapitel 1.6.3). Als Referenzfarbstoff wird dabei Chinin verwendet, welches in einer 0.5 M H_2SO_4 -Lösung eine hinreichend genau bekannte Quantenausbeute von 0.54 besitzt.^[76] Zusätzlich erfüllt Chinin in dieser Lösung die Voraussetzung, dass es im selben Bereich wie die Anthracen-Derivate absorbiert (300 - 400 nm) und emittiert (400 - 600 nm). Zunächst wird die Absorptions-Emissions-Gerade der Referenzsubstanz ermittelt. Diese dient zur Kalibrierung der Methode und wird für die Berechnung sämtlicher Quantenausbeuten verwendet. Zur Validierung der Methode wird anschließend mit der ermittelten Gerade die Quantenausbeute von 9,10-Diphenylanthracen (DPA) bestimmt, welche in der Literatur mit 0.90 angegeben ist.^[77] Zuletzt werden die Quantenausbeuten sämtlicher Anthracenderivate ermittelt und miteinander verglichen.

4.5.1 Ermittlung der Absorptions-Emissions-Gerade der Referenz (Kalibrierung)

Zur Ermittlung der Absorptions-Emissions-Gerade der Referenz und damit Kalibrierung der Methode wurde Chinin-Hemisulfat Monohydrat von der Firma Sigma Aldrich verwendet. Als Maßlösung für die Verdünnungsreihe wurde eine 0.5 M H_2SO_4 -Maßlösung der Firma Carl Roth verwendet. Um die Anregungswellenlänge für die Relativbestimmung zu ermitteln, werden zunächst die normierten Absorptionsspektren der zu vermessenden Verbindungen übereinandergelegt um zu prüfen in welchen Wellenlängenbereich eine gemeinsame Absorption vorliegt.

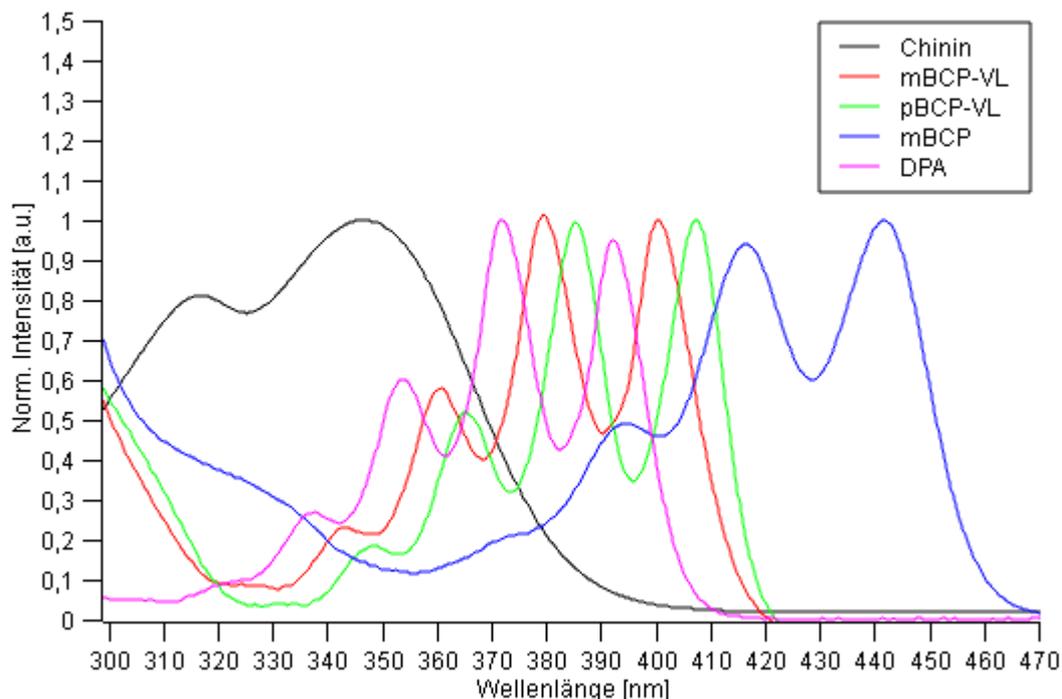


Abbildung 33: Auf das lokale Maximum normierte Absorptionsspektren von Chinin in 0.5 M H_2SO_4 , sowie mBCP-VL, pBCP-VL, mBCP und DPA in $CHCl_3$.

Aus den auf das lokale Maximum normierten Absorptionsspektren ist zu entnehmen, dass die Anregungswellenlänge im Bereich von ca. 350 - 400 nm gewählt werden muss um mit der Absorptions-Emissions-Gerade von Chinin die Quantenausbeuten aller Anthracenderivate mittels Relativmethode zu bestimmen. Es wurde sich dabei für 380 nm als Anregungswellenlänge entschieden.

Zur Ermittlung der Daten für den Plot der Geraden wurde eine Verdünnungsreihe von Chinin in einer 0.5 M H_2SO_4 -Lösung angesetzt und vermessen. Da die Quantenausbeute konzentrationsunabhängig ist, wurden nicht die einzelnen Konzentrationen, sondern lediglich die Extinktionen der entsprechenden Lösungen bei 380 nm mittels UV/VIS-Spektrometer bestimmt. Anschließend wurde für jede dieser Lösungen ein Emissionsspektrum aufgenommen, welche in Abbildung 34 gezeigt sind.

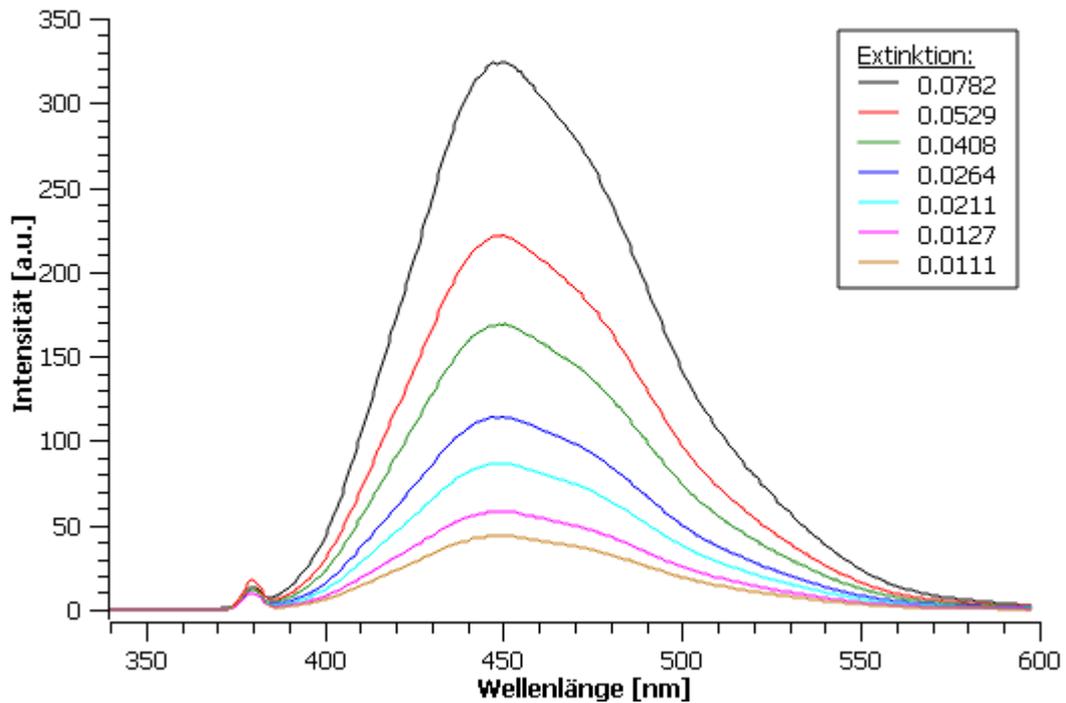


Abbildung 34: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von Chinin in 0.5 M H₂SO₄ bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm. Aus den Fluoreszenzspektren lässt sich anschließend über Integration die Gesamtemission der einzelnen Lösungen bestimmen. Da die *Rayleigh*-Streuung^[78] der Lichtquelle die Integration der Spektren verfälschen würde, wurde erst ab dem nächsten gemittelten Wendepunkt der Graphen nach 380 nm (hier: 386 nm) integriert. Für die entsprechenden Extinktionen ergeben sich dann folgende integrale Fluoreszenzen:

Extinktion [a.u.]	0.0782	0.0529	0.0408	0.0264	0.0211	0.0127	0.0111
Integrale Fluoreszenz [a.u.]	53952	36836	28108	18986	14363	9642	7247

Hiermit kann im Folgenden aus der Auftragung von Extinktion gegen integrale Fluoreszenz (Abbildung 35) die Absorptions-Emissions-Gerade bestimmt werden. Da es sich hierbei um eine Ursprungsgerade handeln sollte, wurde der Ursprung als Wertepaar mit in den Plot einbezogen:

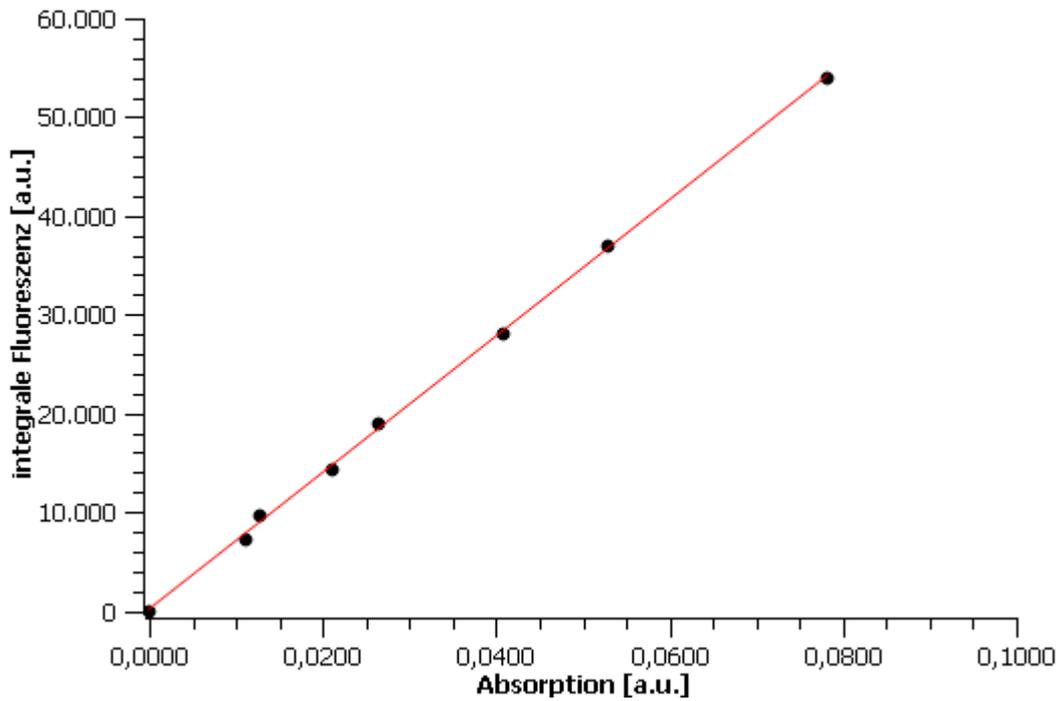


Abbildung 35: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von Chinin in 0.5 M H₂SO₄.

Für die Absorptions-Emission-Gerade von Chinin in 0.5 M H₂SO₄ ergibt sich nun folgende lineare Regression:

$$y(x) = 179.86 + 689550.62 x$$

Dabei ist die Steigung dieser Geraden charakteristisch für die Quantenausbeute bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm und wird für alle weiteren Verbindungen zur Berechnung der Fluoreszenzausbeute verwendet.

4.5.2 Bestimmung der Quantenausbeute von DPA (Validierung)

Im Folgenden wird zur Validierung der Methode die Quantenausbeute von DPA ermittelt und mit dem Literaturwert verglichen. Zur Bestimmung der Quantenausbeute von DPA muss zunächst die Absorptions-Emissions-Gerade aufgestellt werden. Hierfür wurde wieder eine Verdünnungsreihe angesetzt und vermessen, welche in Abbildung 36 gezeigt ist. Als Lösungsmittel wurde CHCl_3 verwendet, da es DPA gut löst, nicht im Bereich von DPA absorbiert oder emittiert und einen relativ niedrigen Dampfdruck besitzt, sodass die Konzentration über die Messung hinreichend konstant bleibt.

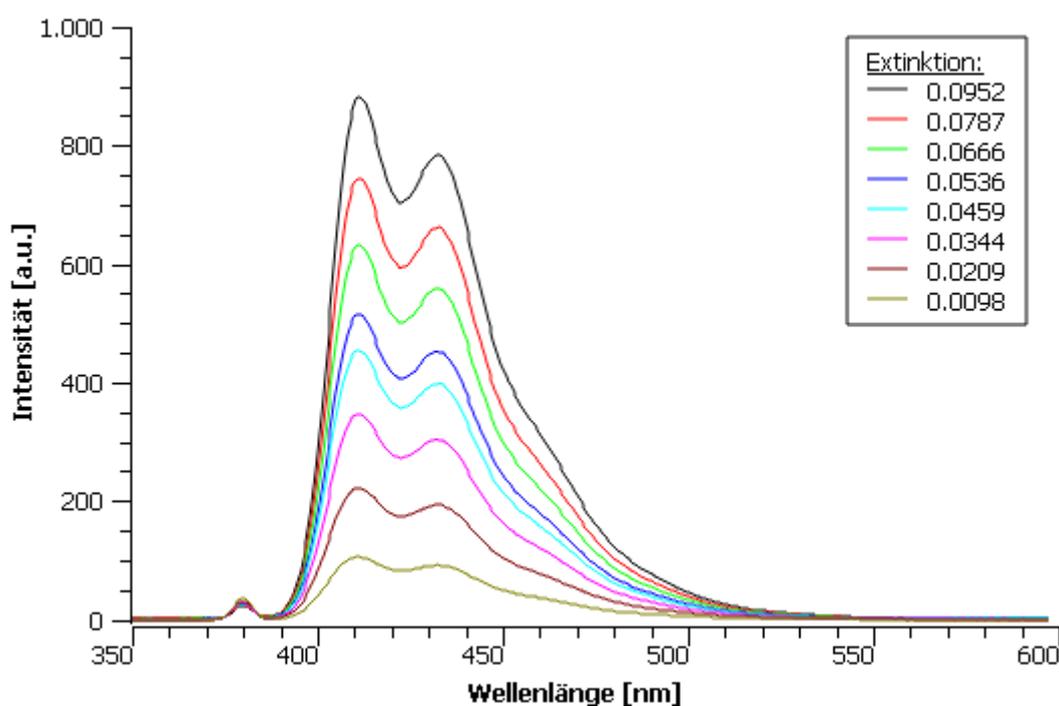


Abbildung 36: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von DPA in CHCl_3 bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.

Anschließend wird über Integration die Gesamtemission der einzelnen Lösungen ermittelt:

Extinktion [a.u.]	0.0952	0.0787	0.0666	0.0536	0.0459	0.0344	0.0209	0.0098
Integrale Fluoreszenz [a.u.]	91532	77414	65440	53235	46927	35857	22941	10902

Aus den gegebenen Wertepaaren der Extinktion und der dazugehörigen integralen Fluoreszenz wird anschließend die Regressionsgerade gebildet (Abbildung 37).

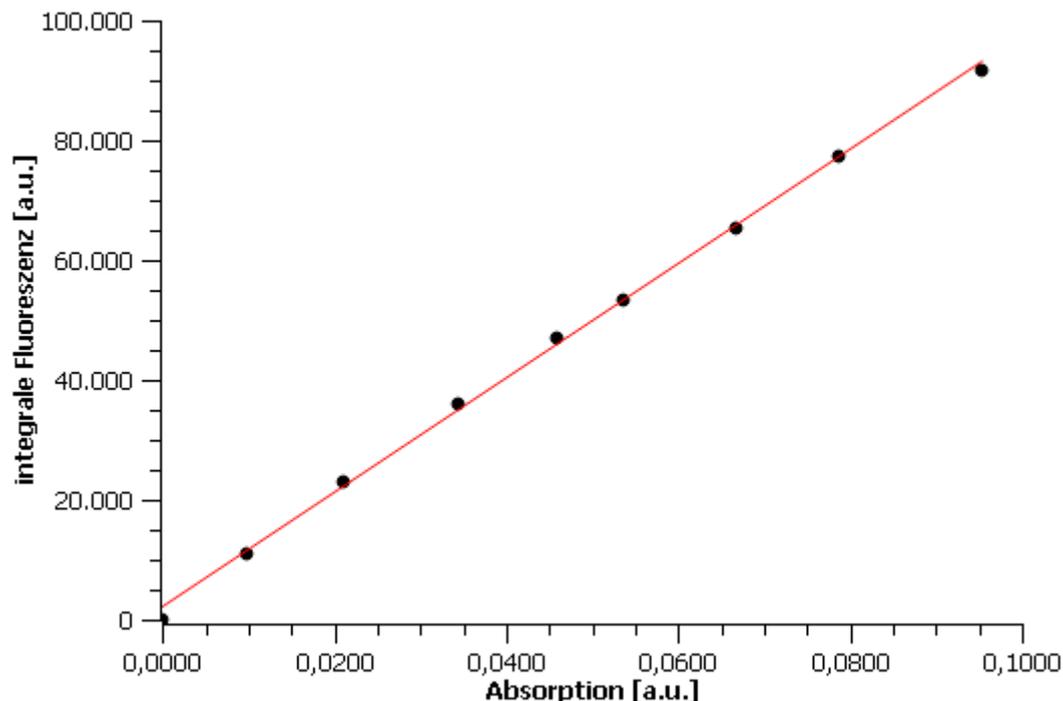


Abbildung 37: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von DPA in CHCl_3 .

Für die Absorptions-Emission-Gerade von DPA in CHCl_3 ergibt sich nun folgende lineare Regression:

$$y(x) = 1882.80 + 956076.50 x$$

Aus den Steigungen der Absorptions-Emissions-Geraden von DPA in CHCl_3 und der Referenz Chinin in 0.5 M H_2SO_4 kann jetzt die Quantenausbeute für DPA berechnet werden über:

$$\phi_{\text{DPA}} = \phi_{\text{Chinin}} \left(\frac{m_{\text{DPA}}}{m_{\text{Chinin}}} \right) \left(\frac{\eta_{\text{DPA}}^2}{\eta_{\text{Chinin}}^2} \right)$$

$$\text{mit } \phi_{\text{Chinin}} = 0.54, \quad \eta_{\text{DPA}} = 1.44 \quad \text{und} \quad \eta_{\text{Chinin}} = 1.33$$

$$\phi_{\text{DPA}} = 0.54 \left(\frac{956076.50}{689550.62} \right) \left(\frac{1.44^2}{1.33^2} \right) = 0.88$$

Da während der Verdünnungsreihe in einem Konzentrationsbereich gearbeitet wurde, in dem die Extinktion kleiner als 0.1 ist, kann der Brechungsindex η in beiden Fällen dem des reinen Lösungsmittels gleichgesetzt werden. Diese betragen für $\text{CHCl}_3 = 1.44$ ^[79] und für 0.5 M H_2SO_4 (H_2O) = 1.33.^[80] Mit den entsprechenden Steigungen aus den Regressionsgeraden und der Quantenausbeute der Referenz von 0.54 ergibt sich für DPA eine Quantenausbeute von 0.88. Vergleicht man diesen Wert mit dem Literaturwert von 0.90 wird ersichtlich, dass die

Relativmethode mit der ermittelten Absorptions-Emissions-Geraden ein geeignetes Verfahren ist um hinreichend exakte Fluoreszenzausbeuten bestimmen zu können.

4.5.3 Bestimmung der Quantenausbeute der Quinquphenylene

Nach Kalibrierung und Validierung der ermittelten Absorptions-Emissions-Geraden sollen nun im Folgenden die Quantenausbeuten der dargestellten Anthracen-Verbindungen bestimmt werden. Zunächst wird dabei die Fluoreszenzausbeute des *para*-substituierten Quinquphenylen **pBCP-VL** ermittelt.

Dafür wird zunächst wieder eine Verdünnungsreihe der Verbindung in CHCl_3 angesetzt und vermessen (Abbildung 38).

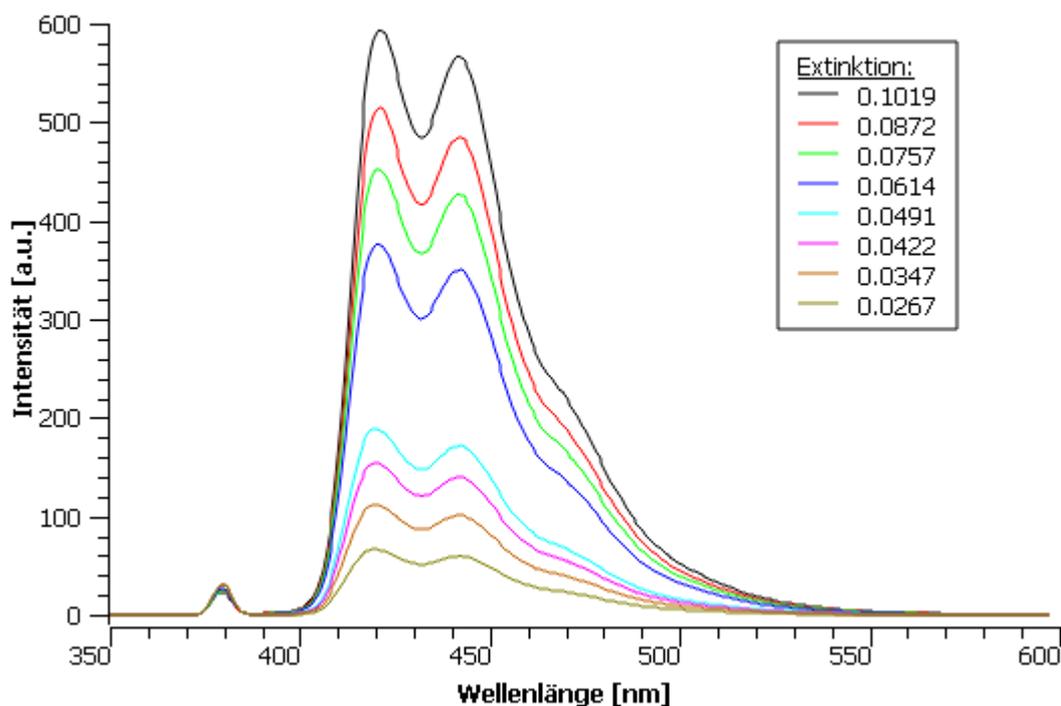


Abbildung 38: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von **pBCP-VL** in CHCl_3 bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.

Anschließend wird über Integration die Gesamtemission der einzelnen Lösungen ermittelt:

Extinktion [a.u.]	0.1019	0.0872	0.0757	0.0614	0.0491	0.0422	0.0347	0.0267
Integrale Fluoreszenz [a.u.]	62813	54206	47819	39504	19645	16058	11594	6888

Aus den gegebenen Wertepaaren der Extinktion und der dazugehörigen integralen Fluoreszenz wird anschließend die Regressionsgerade gebildet (Abbildung 39).

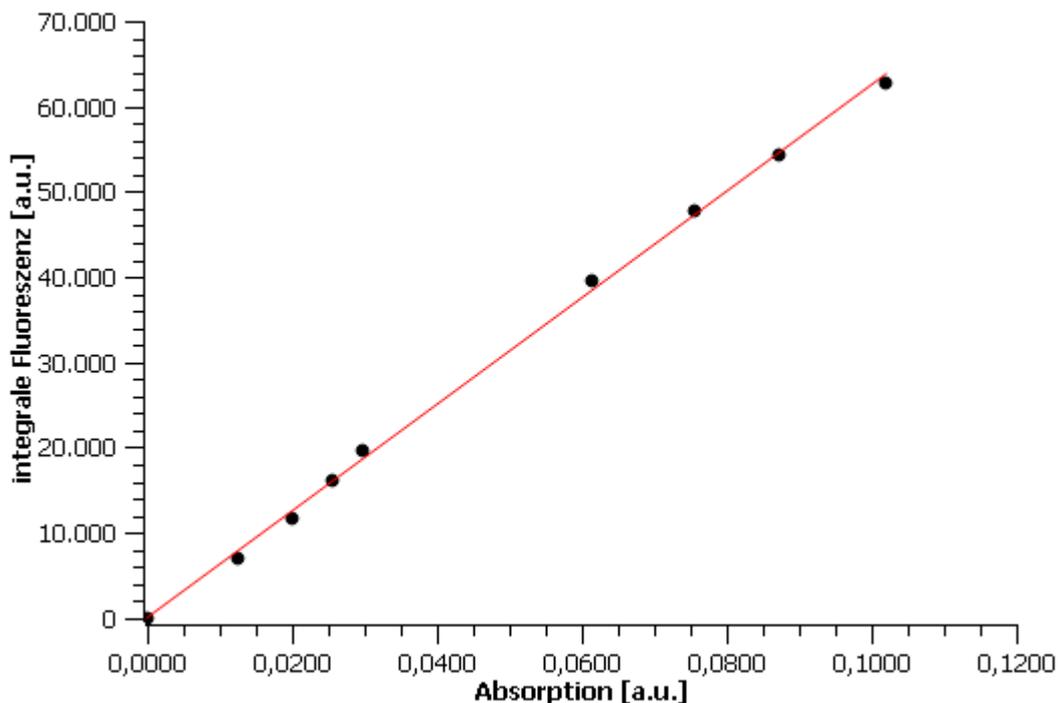


Abbildung 39: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von **pBCP-VL** in CHCl_3 .

Für die Absorptions-Emission-Gerade von **pBCP-VL** in CHCl_3 ergibt sich nun folgende lineare Regression:

$$y(x) = -56.43 + 625698.51 x$$

Aus der Steigung kann dann die Quantenausbeute berechnet werden:

$$\phi_{\text{pBCP-VL}} = \phi_{\text{Chinin}} \left(\frac{m_{\text{pBCP-VL}}}{m_{\text{Chinin}}} \right) \left(\frac{\eta_{\text{pBCP-VL}}^2}{\eta_{\text{Chinin}}^2} \right) = 0.57$$

Die Fluoreszenzausbeute von **pBCP-VL** wurde mit der Relativmethode und Chinin als Standardreferenz zu 0.57 berechnet.

Im Folgenden wird zusätzlich die Quantenausbeute des *meta*-substituierten Quinquephenyls **mBCP-VL** ermittelt. Dafür wurde wieder eine Verdünnungsreihe der Verbindung in CHCl_3 angesetzt und vermessen (Abbildung 40).

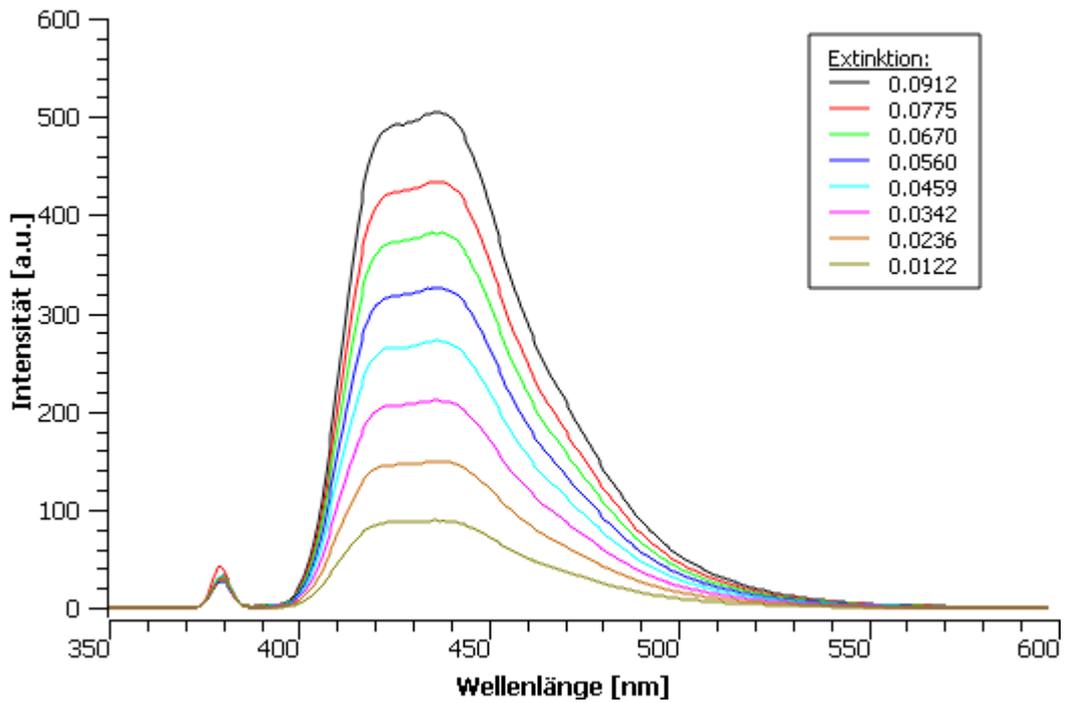


Abbildung 40: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von **mBCP-VL** in CHCl_3 bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.

Anschließend wird über Integration die Gesamtemission der einzelnen Lösungen ermittelt:

Extinktion [a.u.]	0.0912	0.0775	0.0670	0.0560	0.0459	0.0342	0.0236	0.0122
Integrale Fluoreszenz [a.u.]	59670	51462	45365	38751	32331	25199	17892	10637

Aus den gegebenen Wertepaaren der Extinktion und der dazugehörigen integralen Fluoreszenz wird anschließend die Regressionsgerade gebildet (Abbildung 41).

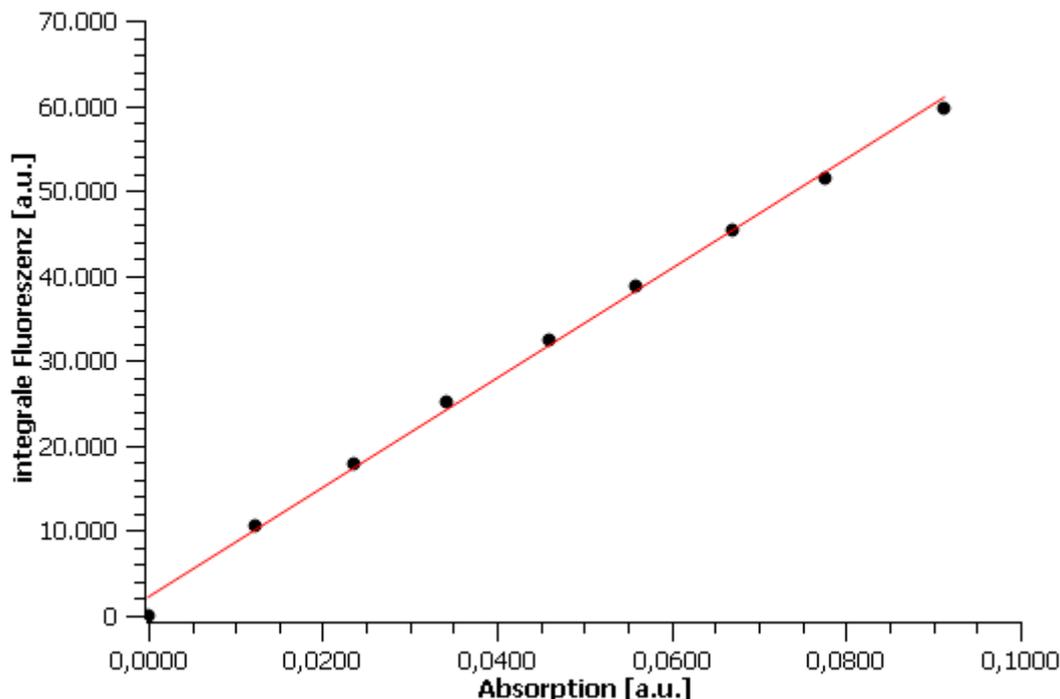


Abbildung 41: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von **mBCP-VL** in CHCl_3 .

Für die Absorptions-Emission-Gerade von **mBCP-VL** in CHCl_3 ergibt sich nun folgende lineare Regression:

$$y(x) = 2175.35 + 642131.30 x$$

Aus der Steigung kann dann die Quantenausbeute berechnet werden:

$$\phi_{\text{mBCP-VL}} = \phi_{\text{Chinin}} \left(\frac{m_{\text{mBCP-VL}}}{m_{\text{Chinin}}} \right) \left(\frac{\eta_{\text{mBCP-VL}}^2}{\eta_{\text{Chinin}}^2} \right) = 0.59$$

Die Fluoreszenzausbeute von **mBCP-VL** wurde mit der Relativmethode und Chinin als Standardreferenz zu 0.59 berechnet.

4.5.4 Bestimmung der Quantenausbeute der Bicyclophane

Schließlich soll außerdem die Fluoreszenzausbeute der synthetisierten Bicyclophane bestimmt werden. Zunächst wird hierbei die Quantenausbeute des *meta*-substituierten Bicyclophans ermittelt. Hierzu wird erneut eine Verdünnungsreihe in CHCl_3 hergestellt und vermessen (Abbildung 42).

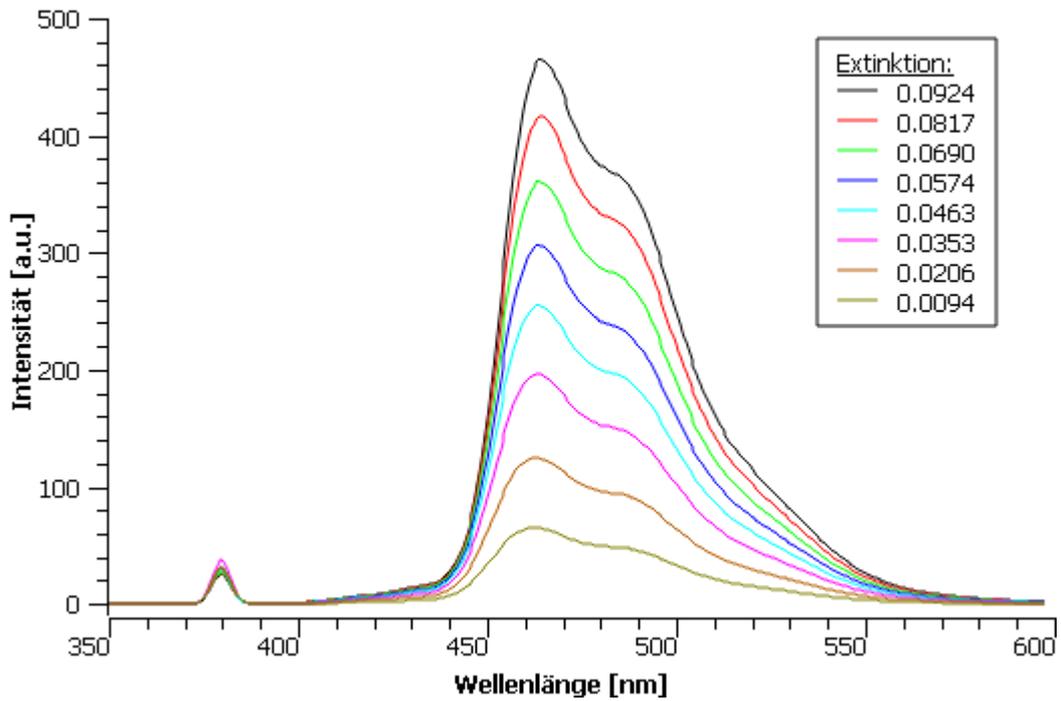


Abbildung 42: Emissionsspektren der Verdünnungsreihe von **mBCP** in CHCl_3 bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm.

Anschließend wird über Integration die Gesamtemission der einzelnen Lösungen ermittelt:

Extinktion [a.u.]	0.0924	0.0817	0.0690	0.0574	0.0463	0.0353	0.0206	0.0094
Integrale Fluoreszenz [a.u.]	50121	44934	39069	33249	27811	21518	13735	7162

Aus den gegebenen Wertepaaren der Extinktion und der dazugehörigen integralen Fluoreszenz wird anschließend die Regressionsgerade gebildet (Abbildung 43).

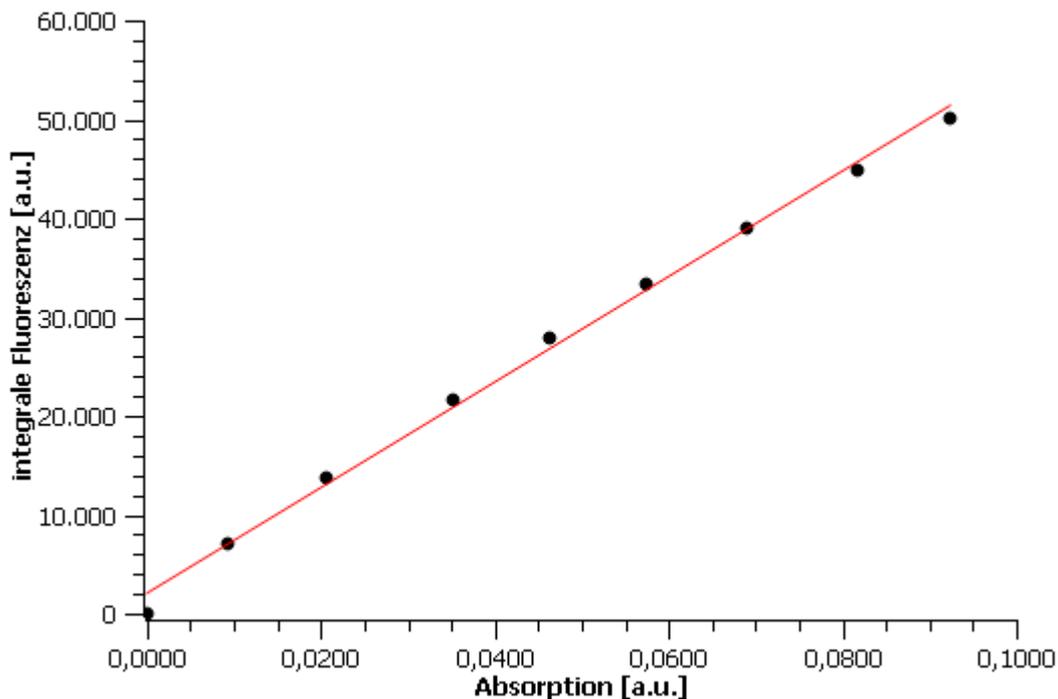


Abbildung 43: Integrale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm als Funktion der Absorption mit linearer Regression von **mBCP** in CHCl_3 .

Für die Absorptions-Emission-Gerade von **mBCP** in CHCl_3 ergibt sich nun folgende lineare Regression:

$$y(x) = 1994.06 + 533008.60 x$$

Aus der Steigung kann dann die Quantenausbeute berechnet werden:

$$\phi_{\text{mBCP-VL}} = \phi_{\text{Chinin}} \left(\frac{m_{\text{mBCP-VL}}}{m_{\text{Chinin}}} \right) \left(\frac{\eta_{\text{mBCP-VL}}^2}{\eta_{\text{Chinin}}^2} \right) = 0.49$$

Die Fluoreszenzausbeute von **mBCP** wurde mit der Relativmethode und Chinin als Standardreferenz zu 0.49 berechnet.

Zuletzt sollte zusätzlich die Quantenausbeute des *para*-substituierten Bicyclophans **pBCP** ermittelt werden. Durch die im Kapitel 4.4.7 bereits beschriebene geringe Löslichkeit war jedoch eine Messung der Absorption und Emission nicht möglich, bzw. die Werte innerhalb der Fehlergrenzen der Messung. Es wurde daher auf eine Bestimmung der Quantenausbeute verzichtet, jedoch sollte sie im selben Bereich liegen wie die des Konstitutionsisomers.

4.5.5 Vergleich der Quantenausbeuten

Werden die ermittelten Quantenausbeuten der synthetisierten Anthracenderivate verglichen wird ersichtlich, dass sie in der selben Größenordnung liegen. Dadurch, dass alle drei Moleküle strukturell sehr ähnlich sind, sollten dies für die Quantenausbeuten analog sein. Bei den Ausbeuten der beiden Quinquephenylenen wurden die Werte mit 59 % für **mBCP-VL** und 57 % für **pBCP-VL** innerhalb der Fehlergrenzen der Methode von $\pm 5\%$ nahezu identisch bestimmt. Das *meta*-substituierte Bicyclophan **mBCP** besitzt mit einem Wert von 49 % nur eine marginal geringere Fluoreszenzausbeute als seine offenen Vorläufer. Interessant ist hierbei jedoch, dass die Quantenausbeuten der drei Verbindungen im Vergleich zu DPA wesentlich geringer sind. Neben der Komplexität von Energietransfer- und Anregungsmechanismus haben vor allem die Verlustprozesse, wie die interne Konversion einen entscheidenden Einfluss auf die Quantenausbeute.^{[81][82]} Demensprechend ist eine mögliche Erklärung hierfür, dass die strahlungsfreien Relaxationsprozesse durch die Größe des Moleküls und die damit verbundene größere Vielfalt von Prozessen statistisch wahrscheinlicher ist, als bei DPA. Intuitiv hätte man für die rigiden Bicyclophane eine höhere Quantenausbeute erwartet als für die flexiblen Vorläufer. Zur Zeit ist nicht klar, warum experimentell der gegengesetzte Trend beobachtet wird.

4.6 Fazit

Das *meta*-substituierte Bicyclophan **mBCP** nach *S. Becker* und sein *para*-substituiertes Konstitutionsisomer **pBCP** nach *G. Ohlendorf* konnten erfolgreich dargestellt werden. Dabei wurden in der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* als Schlüsselschritt die aus Kapitel 3 eruierten neuen Bedingungen angewandt. Die Ausbeuten konnten deutlich verbessert werden und damit die Optimierung der Reaktion verifiziert werden.

Von **mBCP-VL**, **mBCP** und **pBCP-VL** konnten mittels Verdampfungskristallisation Einkristalle erhalten werden, welche anschließend röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten.

Anthracen, DPA, **mBCP-VL**, **mBCP** und **pBCP-VL** wurden einer photochemischen Abbaureaktion unter Sauerstoffsättigung zum entsprechenden Endoperoxid ausgesetzt. Dabei wurde der Fortschritt der Reaktionen mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt und die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Mit zunehmendem Substitutionsgrad der 9- und 10-Position des Anthracens steigt auch die Stabilität des Derivats

gegenüber photochemischen Abbaureaktionen. Durch den Ringschluss zum Bicyclophan und die damit verbundene räumliche Abschirmung ergibt sich eine annähernde Immunität gegenüber oxidativen Prozessen.

Die Quantenausbeuten von **mBCP-VL**, **mBCP** und **pBCP-VL** wurden über die Relativmethode mit Quinin als Referenz bestimmt.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **pBCP** war die Kristallzüchtung, die kinetische Untersuchung der photochemischen Abbaureaktion und die Bestimmung der Quantenausbeute nicht möglich.

5 Carbazol-basierte Makromoleküle

5.1 Zielsetzung

Aufgrund der vielfältigen Variationsmöglichkeiten, schnellen Synthese und der wie im Kapitel 3 gezeigten Möglichkeit auch Heteroatome über die *Zimmermann-Fischer*-Kondensation in Piryliumsalze einbringen zu können, entstand die Idee, auf dieser Basis Makromoleküle zu synthetisieren. Die Produkte der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation sollen anschließend entweder in einer *Yamamoto*-Polymerisation^[83] umgesetzt oder weiter funktionalisiert werden. Dementsprechend war eine Anforderung an die Produkte, dass sie mindestens zwei Bromatome enthalten. Bei dem einzuführenden Heterozyklus wurde sich für Carbazol entschieden, da es wie bereits in Kapitel 3 gezeigt gute Ausbeuten in der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation erzielt. In Kapitel 1.5 wurden zusätzlich die Eigenschaften wie hohe Ladungsträgerbeweglichkeit beschrieben, die Carbazol und seine Derivate attraktiv als Matrixmaterialien für OLEDs machen.

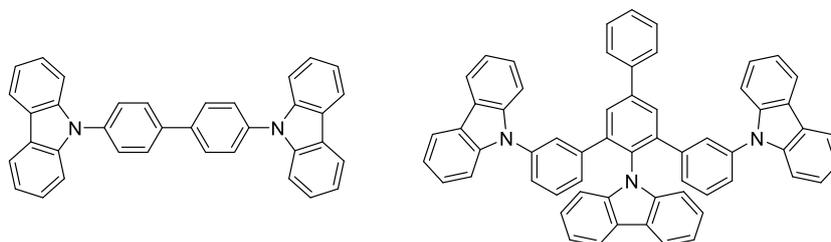


Abbildung 44: 4,4' Bis(N carbazolyl) 1,1' biphenyl (CBP) (links) und Zielstruktur (rechts).

Eine Struktur, die über eine doppelte *Buchwald-Hartwig*-Reaktion^[84] eines Produkts der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation synthetisiert werden kann ist in Abbildung 44 (rechts) dargestellt. Wird das am häufigst verwendeten Matrixmaterial CBP (links) mit der Zielstruktur verglichen, wird ersichtlich, dass das Potential vorhanden ist, ähnlich gute Qualitäten als Matrixmaterial aufzuweisen. Maßgeblich für die Eigenschaften verantwortlich sind die Carbazol-Einheiten, von welche die Zielstruktur eine mehr trägt, als das CBP. Primäres Ziel soll also zunächst die Synthese der Zielstruktur sein und diese als Matrixmaterial in einer OLED zu untersuchen.

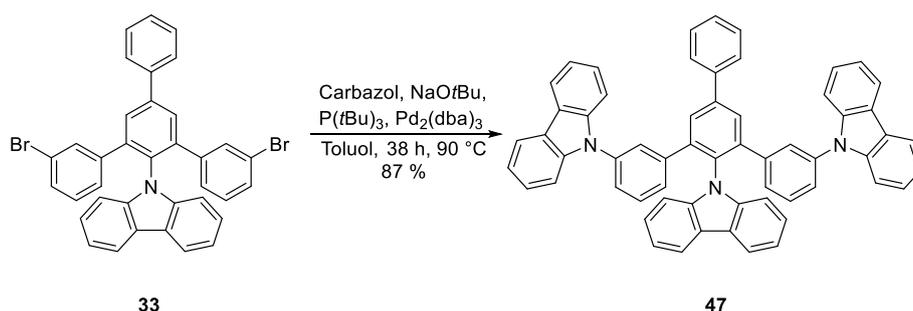
5.2 Vorarbeiten

Zu diesem Thema liegen in der Arbeitsgruppe Höger bislang keine Vorarbeiten vor. Die *Zimmermann-Fischer*-Kondensation ist zwar eine gut etablierte Reaktion, jedoch wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit Carbazol-Einheiten in ein Pyryliumsalz eingebracht. Das Strukturmotiv des *N*-Terphenyl-substituierten Carbazols, welches sich aus der Reaktion ergibt ist mit anderen Synthesestrategien nur schwer realisierbar. Seither wurden solche Verbindungen zum Beispiel über ein *Jourdan-Ullmann*-Reaktion^[85] dargestellt, welche auf die Verwendung von Übergangsmetallen angewiesen ist. Demnach erfordert die Synthese von Verbindungen mit dem Strukturmotiv, welches zusätzlich noch mit Brom substituiert, ist eine fortgeschrittene Schutzgruppenstrategie und unzählige Reaktionsschritte. Im Kapitel 3 wurden bereits einige Carbazol-substituierte *Zimmermann-Fischer*-Kondensate synthetisiert, welche nun noch weiter funktionalisiert werden sollen.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Matrixmaterialien für OLEDs

5.3.1.1 Synthese



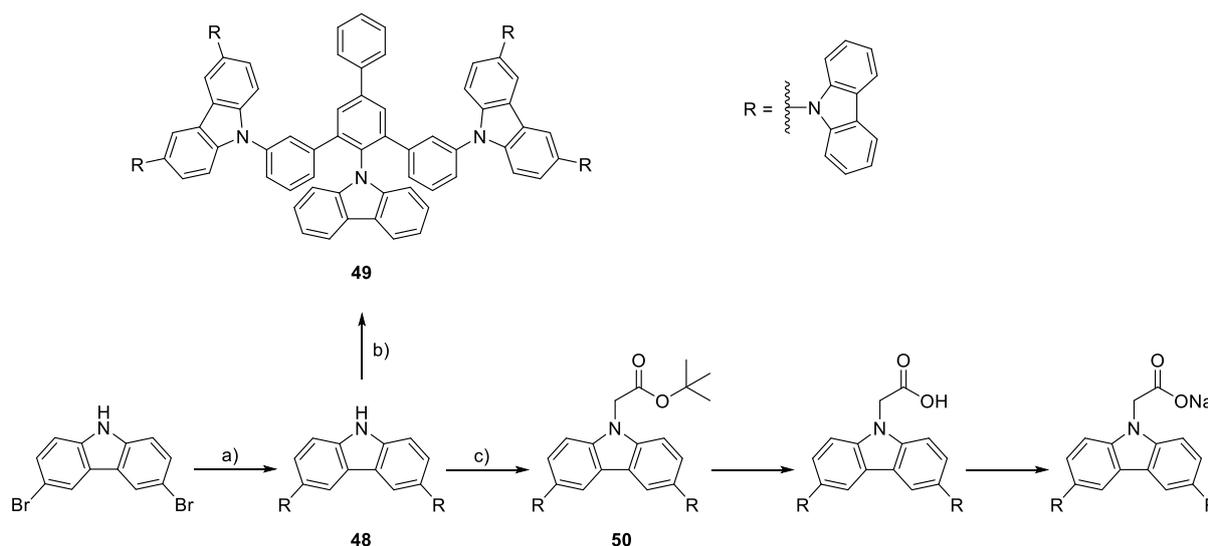
Schema 28: Buchwald-Hartwig-Reaktion von **33** zum Matrixmaterial **47**.

Für die Synthese des Matrixmaterials **47** wurde das *Zimmermann-Fischer*-Kondensat **33** mit Carbazol, Natrium-*tert*-butanolat und Tri-*tert*-butylphosphin in Toluol suspendiert. Anschließend wurden 3 mol-% Pd₂(dba)₃ als Katalysator hinzugegeben und über Nacht bei 90 °C gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde am nächsten Tag dünnschichtchromatographisch überprüft und ergab, dass sowohl der Vorläufer, als auch

Carbazol noch in dem Reaktionsgemisch vorhanden waren. Aus diesem Grund wurden zusätzlich 3 mol-% Katalysator hinzugegeben und wieder über Nacht gerührt. Am folgenden Tag war kein Edukt mehr in der Dünnschichtchromatographie erkennbar, weswegen die Reaktion aufgearbeitet wurde. Insgesamt wurde die Reaktion 38 h bei 90 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Produkt **47** in einer Ausbeute von 87 % als farbloser Feststoff erhalten und konnte sowohl NMR-spektroskopisch (siehe Anhang Abbildung 109 + Abbildung 110), als auch massenspektrometrisch (siehe Anhang Abbildung 111) eindeutig charakterisiert werden.

200 mg der Substanz wurden an die Arbeitsgruppe von *J. Lupton* (Universität Regensburg) verschickt, welche dann in der Lochtransportschicht (HTL, engl. *hole transporting layer*) einer organischen Leuchtdiode aufgetragen werden sollte, um die Qualität der Verbindung als Matrixmaterial zu testen.

Währenddessen wurden weitere Matrixmaterialien synthetisiert, welche zusätzliche Carbazol-Einheiten tragen. Dafür sollte ausgehend von 3,6-Dibromcarbazol über eine *Buchwald-Hartwig*-Reaktion ein Carbazol-substituiertes Carbazol (**48**) dargestellt werden, welches anschließend wiederum mit **33** umgesetzt werden kann um **49** zu erhalten. Dies hat den Vorteil, dass im Folgenden **48** ähnlich wie das einfache Carbazol zunächst alkyliert, dann verseift und abschließend deprotoniert werden kann um das entsprechende α -substituierte Natriumacetat zu erhalten. Dieses kann anschließend in einer *Zimmermann-Fischer*-Kondensation zu größeren Matrixmolekülen umgesetzt werden, die bis zu 9 Carbazol-Einheiten enthalten.



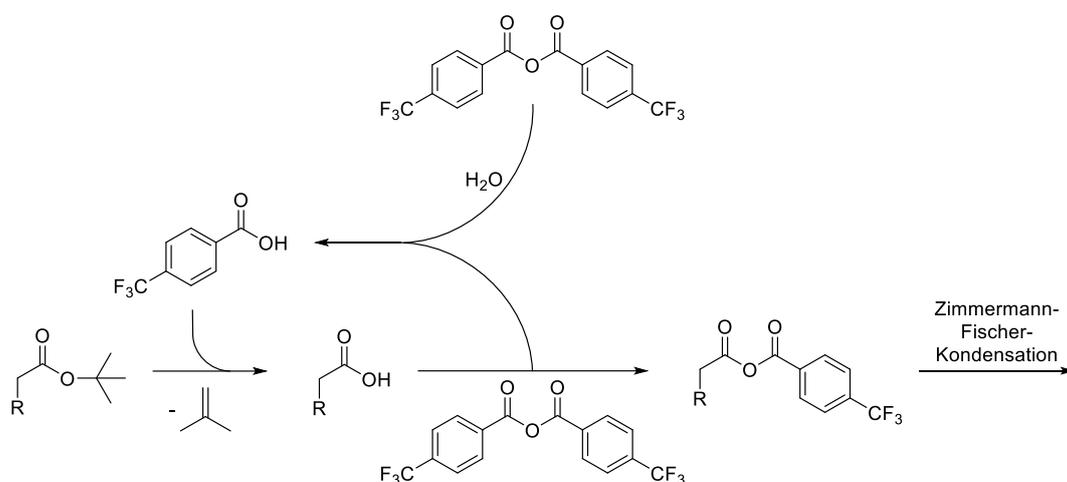
Schema 29: Synthese weiterer Carbazol-basierter Matrixmaterialien. a) Carbazol, NaOtBu, P(*t*Bu)₃, Pd₂(dba)₃, Toluol, 80 °C, 18 h, 26 %; b) **33**, NaOtBu, P(*t*Bu)₃, Pd₂(dba)₃, Toluol, 90 °C, 45 h, 88 %; c) *tert*-Butylbromacetat, NaOtBu, Toluol, 110 °C, 11 h, 15 %.

3,6-Dibromcarbazol wurde über eine statistische *Buchwald-Hartwig*-Reaktion mit Carbazol zu **48** umgesetzt. Um die Reaktion des Edukts mit dem Reagenz gegenüber der Reaktion mit sich selbst zu bevorzugen, wurde Carbazol im Überschuss eingesetzt. Sämtliche Substanzen wurden in Toluol suspendiert vorgelegt, der Katalysator hinzugegeben und über Nacht bei 80 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert, welche zeigte, dass sich trotz berücksichtigter statistischen Reaktionsführung ein Produktgemisch gebildet hat. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt **48** in 26 % Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden. Zur Optimierung der Reaktion könnte der Überschuss an Carbazol erhöht werden um die Statistik noch stärker zum gewünschten Ergebnis zu beeinflussen. Eine andere Möglichkeit wäre, die Reagenzien mit dem Katalysator, aber ohne das Edukt in Toluol suspendiert vorzulegen und auf die Tempertur von 80 °C zu erwärmen. Anschließend müsste das Edukt in Toluol gelöst über einen langen Zeitraum hinzugetropt werden. Dadurch ist im Reaktionsgemisch zu jeder Zeit Carbazol im Überschuss, da zugetropftes Edukt direkt zum Produkt abreagiert.

Mit der erhaltenen Verbindung **48** konnte im Anschluss über eine weitere *Buchwald-Hartwig*-Reaktion das vergrößerte Matrixmaterial **49** synthetisiert werden. Dieses wurde in einer Ausbeute von 88 % als farbloser Feststoff erhalten und konnte sowohl NMR-spektroskopisch (siehe Anhang Abbildung 112 + Abbildung 113), als auch massenspektrometrisch (siehe Anhang Abbildung 114) eindeutig charakterisiert werden. Die Verbindung sollte nach erfolgter Prüfung von **47** als Matrix für eine OLED ebenfalls von der Arbeitsgruppe *Lupton* in Regensburg untersucht werden.

Der Rest der Verbindung **48** soll als nächstes zum α -substituierten Natriumacetat für die *Zimmermann-Fischer*-Kondensation überführt werden. Für die Alkylierung wurde **48** mit *tert*-Butylbromacetat und Natrium-*tert*-butanolat in Toluol umgesetzt. Es wurde sich hier für den *tert*-Butylester entschieden, da dieser im Vergleich zum Methylester eine bessere Löslichkeit von **50** gewährleistet. Edukt und Reagenz wurden in Toluol gelöst vorgelegt, das Natrium-*tert*-butanolat portionsweise hinzugegeben und anschließend wurde das Reaktionsgemisch 11 h bei 110 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung, säulenchromatischer Aufreinigung und Umkristallisation aus Petrolether wurde **50** in einer Ausbeute von 15 % als farbloser Feststoff erhalten. Die säulenchromatische Aufreinigung gestaltete sich als schwierig, da ausschließlich Mischfraktionen erhalten wurden. Aus diesem Grund wurde das Produktgemisch zusätzlich umkristallisiert um **50** zu isolieren. Um die Reaktion zu optimieren wäre ein Wechsel des Lösungsmittels möglich. Zum Beispiel ist DMF als hochsiedendes, polar aprotisches Lösungsmittel grundsätzlich für S_N2 -Reaktionen geeignet. Eine weitere Möglichkeit wäre der Wechsel des Alkylierungsreagenz zu einem Ester mit anderer Alkylgruppe.

Durch die geringe Ausbeute der *Buchwald-Hartwig*-Reaktion zu **48** und der darauffolgenden Alkylierung, konnten nur 200 mg der Verbindung **50** erhalten werden. Da auch nach erfolgreicher Verseifung und Deprotonierung nicht genügend Substanzmenge vorhanden gewesen wäre um **50** als Matrixmaterial zu testen, wurde davon abgesehen die nachfolgenden Reaktionen durchzuführen. Stattdessen wurde versucht den *tert*-Butylester **50** direkt in einer *Zimmermann-Fischer*-Kondensation umzusetzen. Grundlegende Idee dahinter war es, dass der Ester bedingt durch die Reaktionsbedingungen *in situ* entschützt wird und sich anschließend aus der freien Säure das gemischte Anhydrid bilden kann. Schema 30 zeigt einen möglichen Ablauf.

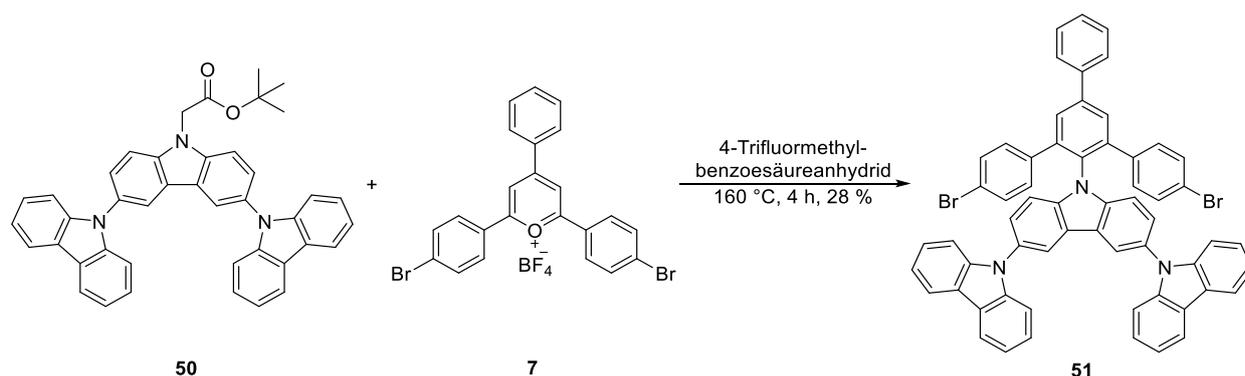


Schema 30: *in situ* Entschützung und Generierung des gemischten Anhydrids der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation mit *tert*-Butylestern.

Bedingt durch die Reaktionsführung, welche nicht unter Schlenkbedingungen durchgeführt wird, sind im Reaktionsgemisch katalytische Mengen Wasser enthalten. Dieses Wasser hydrolysiert im ersten Schritt geringe Mengen des im Überschuss eingesetzten Anhydrids zur 4-Trifluormethylbenzoesäure. Diese ist acide genug, um die Spaltung des *tert*-Butylesters zur freien Säure und Isobuten zu initiieren. Die freie Säure reagiert anschließend mit dem 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid zum gemischten Anhydrid. Bei dieser Reaktion bildet sich zusätzlich 4-Trifluormethylbenzoesäure, welche wiederum die Spaltung des Esters initiieren kann. Das gemischte Anhydrid reagiert im Folgenden in der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation.

In der Literatur gibt es keine Studien zur benötigten Acidität für die Spaltung von *tert*-Butylestern. Es werden jedoch grundsätzlich starke Säuren wie Trifluoressigsäure^[86], Salzsäure^[87] oder Salpetersäure^[88] verwendet. Auch zum pKs-Wert von 4-Trifluormethylbenzoesäure gibt es keine experimentell bestimmten Werte. Der von der Software *ACD/Labs V11.02* berechnete und prognostizierte pKs-Wert beträgt 3.69 ± 0.10 und

liegt höher als der von Trifluoressigsäure experimentell bestimmte Wert von 0.23.^[89] In der Literatur werden jedoch auch Entschützungen mit Ameisensäure bei RT in quantitativer Ausbeute beschrieben.^[90] Der pKs-Wert von Ameisensäure liegt bei 3.75^[91] und damit in der selben Größenordnung wie der von 4-Trifluormethylbenzoesäure. Es ist also davon auszugehen, dass die Acidität ausreichend hoch ist um den *tert*-Butylester zu Spalten. Eine weitere Möglichkeit für die *in situ* Generierung des gemischten Anhydrids aus dem *tert*-Butylester ist über die thermische Entschützung von Zweiterem. In seiner Veröffentlichung zeigte *K. P. Cole* die reagenzienfreie thermische Spaltung von *tert*-Butylestern.^[92] Diese erfolgt abhängig vom Substrat bei einer Temperatur von 160 – 250 °C innerhalb von 10 – 20 min zu den entsprechenden Carbonsäuren und Isobuten. Mit einer Temperatur von 160 °C ist die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* innerhalb dieser Grenzen, wodurch eine thermische *in situ* Spaltung von *tert*-Butylester während der Reaktion möglich ist. Demnach war aus der theoretischen Vorüberlegung der Versuch der direkten Umsetzung von **50** aus mehreren Gründen schlüssig und sollte anschließend durchgeführt werden.



Schema 31: *Zimmermann-Fischer-Kondensation* von **50** zur Vorstufe des vergrößerten Matrixmaterials **51**.

Dafür wurde das *tert*-Butylacetat **50** und das *para*-substituierte Pyryliumsalz **7** für 4 h in der Schmelze von 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid bei 160 °C gerührt. Nach Filtrationssäule in DCM, säulenchromatographischer Aufreinigung und Umkristallisation in Petrolether konnte das Produkt **51** in einer Ausbeute von 28 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Erfolgt bei der Synthese von Natriumacetaten für eine *Zimmermann-Fischer-Kondensation* die Alkylierung über einen *tert*-Butylester, kann dieser also über die optimierten Bedingungen direkt umgesetzt werden. Die Syntheseroute wird somit um zwei Reaktionsschritte verkürzt. Für die anschließende *Buchwald-Hartwig-Reaktion* zum Matrixmaterial werden größere Mengen benötigt, weswegen von einer weiteren Umsetzung abgesehen wurde.

5.3.1.2 Testung als Matrixmaterial für OLEDs

Nach erfolgreicher Synthese der Carbazol-basierten Matrixmaterialien wurden diese von *F. Braun* aus der Arbeitsgruppe von *J. Lupton* an der Universität Regensburg in einer OLED eingebaut und getestet. Die Verbindungen wurden dabei als Lochtransportschicht verwendet, durch welche die Defektelektronen des Elektron-Loch-Paars von der Anode aus in Richtung Kathode transportiert werden.

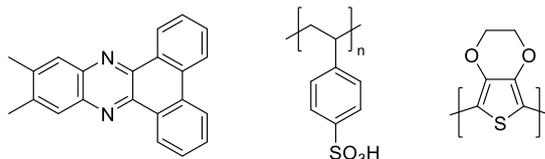


Abbildung 45: 11,12 Dimethyldibenzophenazin (DMDB), Polystyrolsulfonat (PSS) und Poly(3,4-ethylenedioxy-2,4-thiophen) (PEDOT) (von links nach rechts).

Als Anode diente dabei Indium-Zinn-Oxid (ITO), welches als 100 nm dicke Schicht auf ein Glassubstrat aufgetragen wurde. Darauf wurde eine ca. 80 nm dicke Schicht PEDOT:PSS aufgetragen, welches als Lochinjektionsschicht fungiert. Als Rekombinations- und Lochtransportschicht wurde **47** und der Emitter DMDB in einem Verhältnis von 97:3 unter einer N₂-Atmosphäre aufgetragen. Die Schicht wurde sowohl mittels Rotationsbeschichtung, als auch mittels verdampfen aus einer Toluol-Lösung mit der Konzentration 20 mg/ml aufgetragen. Die Kathode besteht aus Schichten von 3 nm Barium und 250 nm Aluminium, welche im Vakuum aufgedampft wurden.

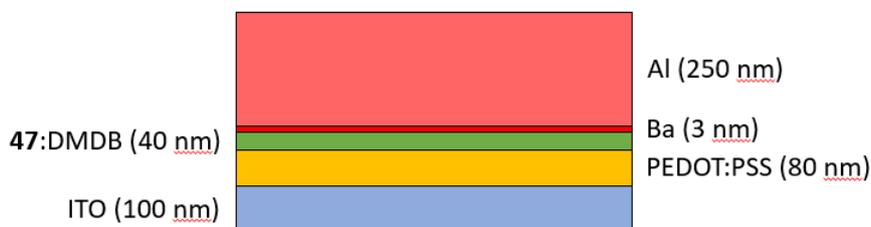


Abbildung 46: Aufbau der Test-OLED mit Kathode (Rot), Rekombinations- und Lochtransportschicht (Grün), Lochinjektionsschicht (Gelb) und Anode (Blau).

Nachdem die OLED mit **47** aufgebaut war, wurde eine Spannung zwischen Anode und Kathode angelegt und dabei der Photonenfluss des Aufbaus gemessen. Zur Detektion wurde dabei eine Photodiode mit mehrzähligem Photonen-Zähler-Aufbau verwendet. Derselbe OLED-Stack wurde zusätzlich unter der Verwendung der Standardmatrix CBP vermessen. Der Vergleich der beiden OLEDs ist in Abbildung 47 dargestellt.

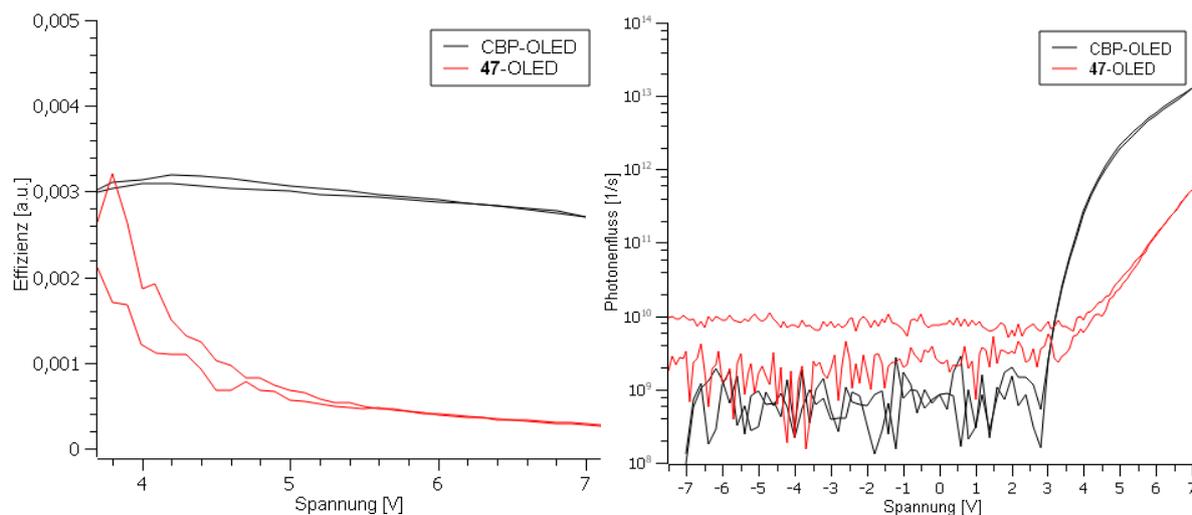


Abbildung 47: Lumineszenz-Graphen der OLEDs unter Verwendung von **47** und CBP als Matrixmaterial.

In Abbildung 47 sind die Lumineszenz-Graphen der OLEDs unter Verwendung von **47** und CBP als Matrixmaterial dargestellt. Im direkten Vergleich ist erkennbar, dass beide OLEDs bei der gleichen angelegten Spannung von 3 V anfangen zu Lumineszieren. Das Potential zwischen den HOMO- und LUMO-Grenzorbitalen der beiden Matrixmaterialien sind folglich in der selben Größenordnung und somit werden die entsprechenden Radikalkationen ähnlich leicht generiert. Dennoch wird bei der OLED mit CBP als Matrixmaterial ein höherer Photonenfluss gemessen. Während bei einer Endspannung von 7 V die **47**-OLED ein Fluss von ca. 10^{12} Photonen pro Sekunde aufweist, wird bei der CBP-OLED mit derselben Spannung ein Fluss von 10^{13} Photonen pro Sekunde detektiert, welcher somit um eine Größenordnung höher ist. Grund für die geringere Stärke der Lumineszenz ist in diesem Fall, dass CBP bei einer entsprechenden Spannung eine geringere Quanteneffizienz aufweist. Pro gebildeten Defektelektron werden also effektiv weniger Photonen von der **47**-OLED emittiert. Bei einem identischen OLED-Stack ist die naheliegendste Erklärung hierfür, dass es bei **47** im Vergleich zu CBP vermehrt zu einer Desaktivierung des Radikalkations anstatt der Rekombination in der Emitterschicht kommt. Bei einer annähernd gleichen Energiedifferenz zwischen HOMO- und LUMO-Grenzorbitalen lässt sich somit ein direkter Rückschluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit der Matrices ziehen. Je eingeschränkter und langsamer die Beweglichkeit der Ladungsträger ist, desto weniger häufig kommt es zu einer Rekombination, wodurch Desaktivierungsprozesse der Radikalkationen wahrscheinlicher werden. Für eine Optimierung der Ladungsträgerbeweglichkeit über die Matrixmolekülstruktur muss der Mechanismus der Übertragung von Defektelektronen betrachtet werden. Dieser ist in Abbildung **48** dargestellt.

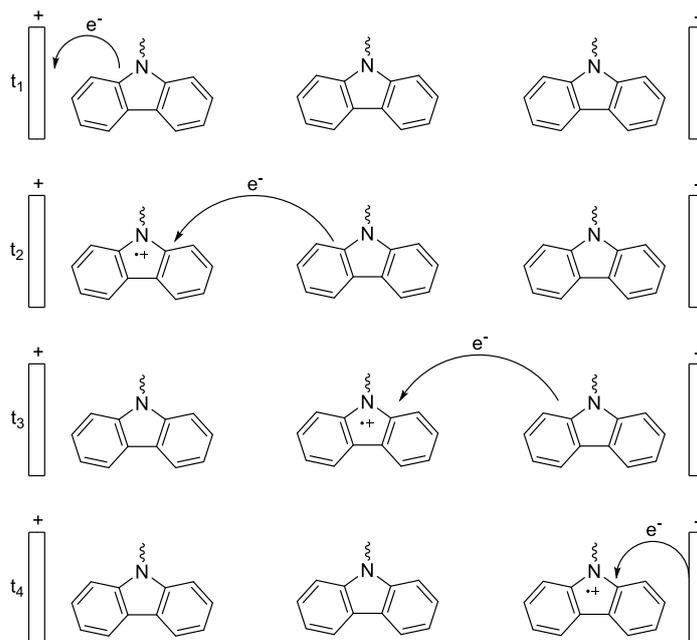


Abbildung 48: Prinzip des Ladungsträgertransports bei Carbazolderivaten.^[93]

Grundsätzlich läuft der Ladungstransports bei Carbazolderivaten intermolekular ab. Das generierte Radikalkation initiiert die Bildung eines weiteren Radikalkations in einem anderen Carbazolderivaten. Es wird selber reduziert und oxidiert dabei ein benachbartes Matrixmolekül unter Bildung eines Radikalkations. Das Defektelektron wird also über die Oxidation von benachbarten Molekülen intermolekular weiter in Richtung Anode transportiert. Dementsprechend hat für eine gute Ladungsträgerbeweglichkeit nicht nur die Molekülstruktur *per se* Relevanz, sondern auch dessen Konformation im makromolekularen Verbund. Die intermolekulare Interdigitation von **47** im Vergleich zu dem Standard CBP muss dementsprechend einen größeren Abstand der Carbazoleinheiten zueinander aufweisen. Bei Betrachtung beider Molekularstrukturen wird ersichtlich, dass die einzige und somit konformationsbestimmende Form von intermolekularen Wechselwirkungen die π - π -Wechselwirkungen sind. Unter Berücksichtigung der Maximierung von attraktiven π - π -Wechselwirkungen und Minimierung der repulsiven sterischen Wechselwirkung zwischen den Carbazoleinheiten, ergibt sich die Konformation, welche in Abbildung 49 dargestellt ist. Im Falle des CBP kann im makromolekularen Verbund das Defektelektron direkt an die benachbarte Carbazoleinheit der nächsten Schicht übertragen werden. Im Gegensatz dazu muss in der Konformation von **47** eine wesentlich größere Distanz überwunden werden, bzw. das Defektelektron auf die übernächste Schicht übertragen werden.

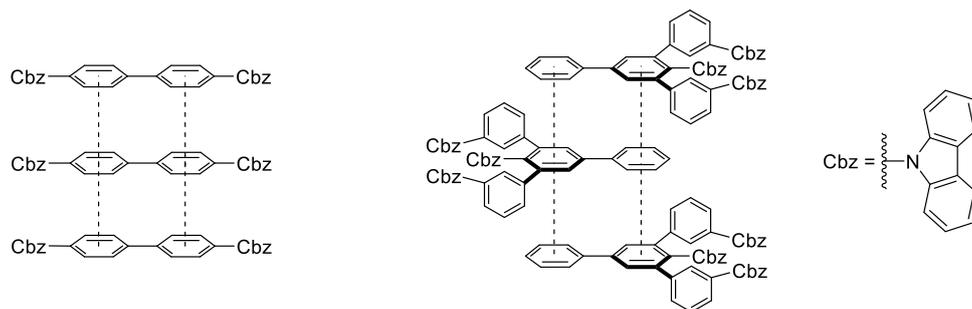


Abbildung 49: Konformation der Matrixmaterialien CBP (links) und **47** (rechts) im makromolekularen Verbund unter Maximierung der π - π Wechselwirkungen.

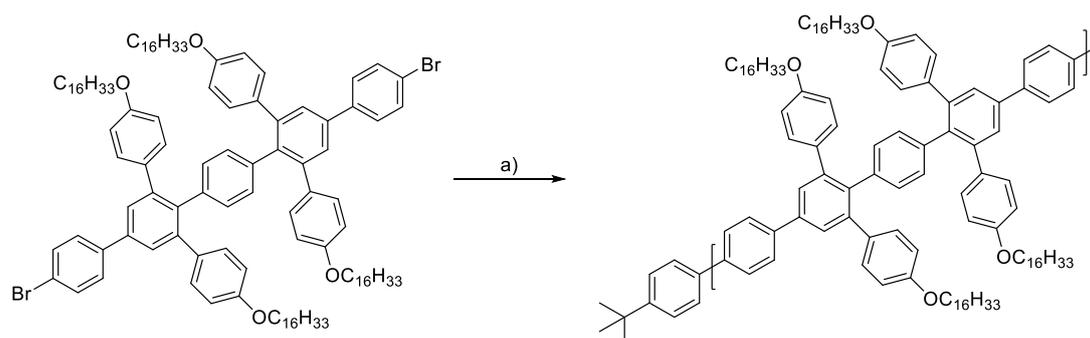
Über die Anordnung der Matrixmoleküle im makromolekularen Verbund kann die geringere Ladungsträgerbeweglichkeit von **47** im Vergleich zu dem Standard CBP erklärt werden, was zu einer geringeren Quanteneffizienz führt und somit die Lumineszenz der OLED verringert. Da dieselbe Konformation im entsprechenden vergrößerten Derivaten **49** vorliegt, wurde hier von einer Testung als Matrixmaterial abgesehen.

Aus dem Test ergibt sich, dass das synthetisierte Matrixmolekül **47** qualitativ weniger geeignet ist als CBP. Dennoch weist es Eigenschaften auf, welche essenziell für Matrixmaterialien sind, weswegen die Lumineszenz lediglich um eine Größenordnung schwächer ist. Dies liegt an der geringere Ladungsträgerbeweglichkeit, welche sich aus der Konformation im makromolekularen Verbund ergibt.

5.3.2 Carbazol-basierte Oligo- und Polymere

5.3.2.1 Vorarbeiten

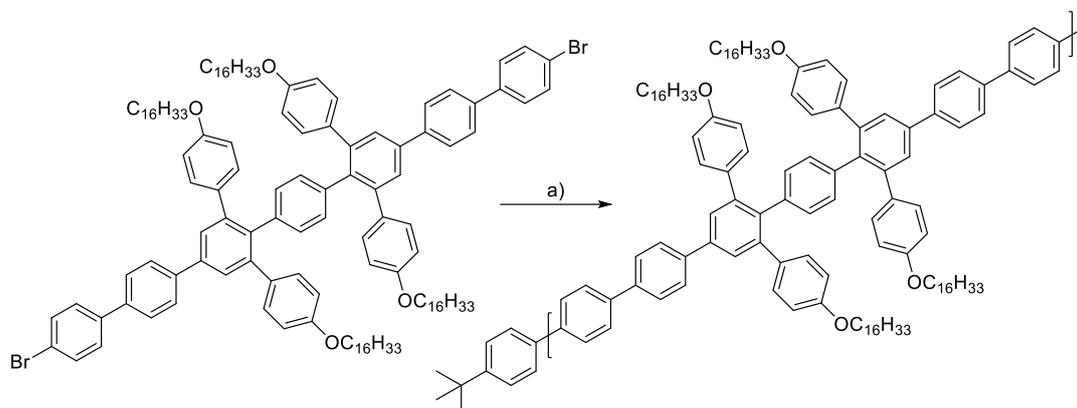
Nach der erfolgreichen Synthese von verschiedenen Carbazol-basierten Matrixmaterialien, sollen im Folgenden aus den bifunktionalisierten Produkten der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation Carbazol-basierte Oligo- und Polymere dargestellt werden. Als Methode wurde dabei die Homokupplung nach *Yamamoto*^[83] mit Ni(COD)₂ gewählt. *C. Mahler* hatte im Rahmen seiner Dissertation bereits erste Polymerisationsansätze durchgeführt und wollte über diesen Weg aus Quinquephenylenen Poly-*para*-phenylene (PPP) darstellen. Somit konnten die ersten Versuche entsprechend seiner Vorschrift adaptiert werden. Zusätzlich wurden die für die Polymerisation benötigten bifunktionalisierten Produkte **32** und **33** bereits im Kapitel 3 dargestellt.



Schema 32: Synthese eines PPP aus einem bifunktionalisierten Quinquephenylen nach *C. Mahler*^[13]: a) Ni(COD)₂, BiPy, 5 Mol-% 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol, THF/COD: 32/1, MW: 300 W, 120 °C, 12 min.

Für die Polymerisation unter *Yamamoto*-Bedingungen hatte *Mahler* das Quinquephenylen in einem Mikrowellen-Röhrchen in der Glovebox mit einer äquimolaren Menge Ni(COD)₂ und 2,2'-Bipyridin vorgelegt. Anschließend wurde unter Lichtausschluss ein Gemisch aus THF/COD im Verhältnis 32:1, in welchem 5 Mol-% 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol als Endgruppenreagenz gelöst waren, hinzugegeben. Damit sollten zu hohe Polymerisationsgrade verhindert werden, welche das erhaltene Polymer unlöslich und somit nicht mehr weiterverarbeitbar machen würden. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 12 min bei 120°C in der Mikrowelle gerührt. Zur Aufarbeitung und Aufreinigung hatte *Mahler* das Reaktionsgemisch in CHCl₃ gelöst, mit verd. HCl, NaHCO₃-Lösung und EDTA-Lösung gewaschen und direkt aus CHCl₃ in MeOH ausgefällt. Nach Abzentrifugieren des ausgefallenen Polymers wurde in CHCl₃ über Kieselgel filtriert, in MeOH ausgefällt und getrocknet. Die niedermolekularen Anteile wurden durch Refluxieren in DCM und

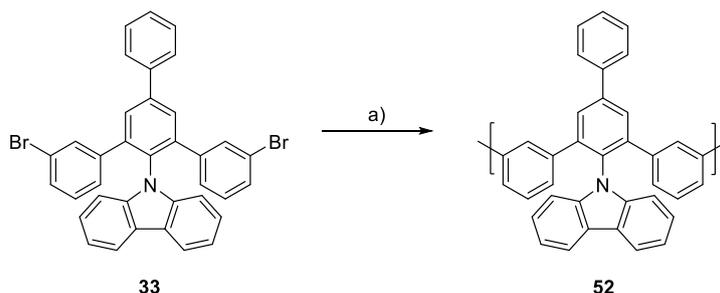
anschließendem Abdekantieren, sowie erneutem Ausfällen aus CHCl_3 in *n*-Hexan entfernt. Dabei konnten 189 mg eines farblosen Polymers mit einem Zahlenmittel der Molmasse $M_n = 1.57 \cdot 10^5$ g/mol, einem Massenmittel der Molmasse $M_w = 4.43 \cdot 10^5$ g/mol und einer berechneten Polydispersität $\text{PD} = 2.81$ erhalten werden.



Schema 33: Synthese eines PPP aus einem bifunktionalisierten Septiphenylen nach C. Mahler^[13]: a) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, BiPy, 15 Mol-% 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol, THF/COD: 32/1, MW: 300 W, 120 °C, 12 min.

Zusätzlich wurden über diese Polymerisationsbedingungen auch PPP ausgehend von dem um eine Phenyleinheit vergrößerten analogen Septiphenylen dargestellt. Jedoch wurden im Vergleich zu der Polymerisation des Quinquephenylens 15 % des Endgruppenreagenzes hinzugegeben. Bedingt durch die geringere Löslichkeit der Septiphenylene gegenüber der entsprechenden Quinquephenylene, wurde hiermit zusätzlich gegen hohe Polymerisationsgrade gearbeitet, um die Löslichkeit der entstehenden Oligo- und Polymere zu gewährleisten. Es konnten über diese Methode jedoch lediglich verschiedene Oligomere erhalten werden, welche aufgrund der geringen Löslichkeit in THF nicht voneinander getrennt werden konnten.

5.3.2.2 Ergebnisse



Schema 34: Synthese von Carbazol-basierten Oligo- und Polymeren aus **33**: Für **52.1**: a) **33**, Ni(COD)₂, BiPy, THF/COD: 32/1, 15 Mol-% 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol, MW: 300 W, 120 °C, 12 min. Für **52.2**: a) **33**, Ni(COD)₂, BiPy, THF/COD: 32/1, MW: 300 W, 120 °C, 12 min. Für **52.3**: Ni(COD)₂, BiPy, THF/COD: 32/1, **33**, MW: 300 W, 120 °C, 20 min.

Für die Polymerisation von **33** unter *Yamamoto*-Bedingungen wurde die Durchführung von *C. Mahler* adaptiert. Es wurden für die ersten Tests lediglich 50 mg von **33** eingesetzt und die Lösung wurde auf 8 mL verdünnt. Die Monomerkonzentration der Reaktionslösung betrug somit in den ersten Versuchen $9.93 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Um den Einfluss des Endgruppenreagenzes zu eruieren, wurde zunächst ein Versuch mit 15 Mol-% (**52.1**) Additiv und anschließend einer ohne Additiv (**52.2**) durchgeführt. Als Additiv wurde sich hierbei für 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol entschieden.

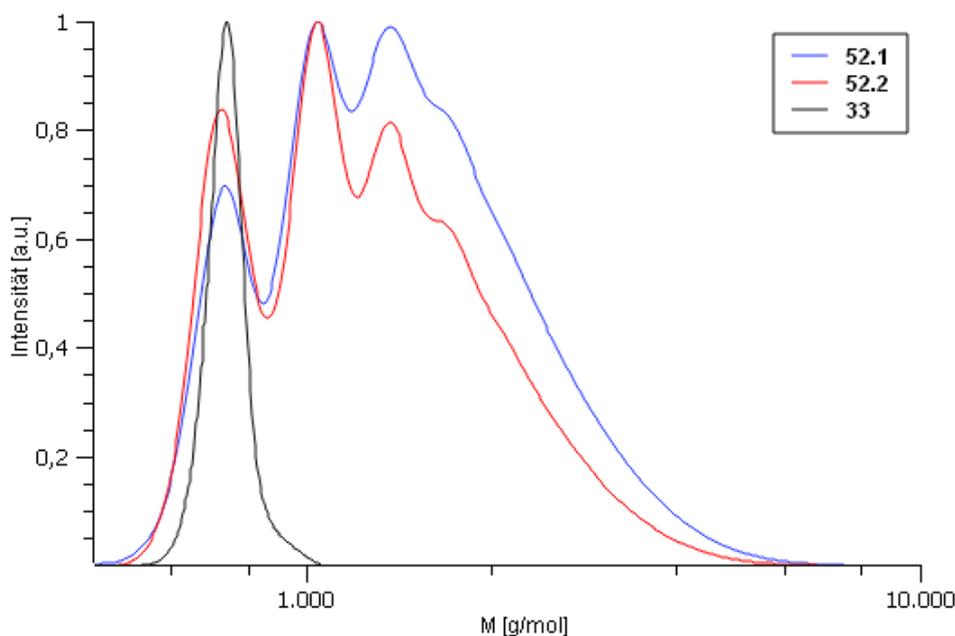


Abbildung 50: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von **52.1** (mit Endgruppenreagenz; $M_n = 1.24 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 1.53 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.22), **52.2** (ohne Endgruppenreagenz; $M_n = 1.11 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 1.36 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.22) und dem Monomer **33**.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit DCM verdünnt und über eine Filtrationssäule in DCM vorgereinigt. Anschließend wurde das entstandene Polymer in DCM gelöst und in MeOH ausgefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurde es mittels GPC analysiert.

Aus der GPC-Molmassenverteilung (Abbildung 50) ergibt sich, dass sich in beiden Fällen kleinere Oligomere anstelle eines Polymers mit hohem Polymerisationsgrad gebildet hatten. Jedoch wird ersichtlich, dass das Endgruppenreagenz keinen entscheidenden Einfluss auf die Gewichtsverteilung der Polymerisation hat. Nach der Aufreinigung wurden im Falle von **52.1** insgesamt 26.5 mg eines farblosen Polymers erhalten, was einer theoretischen Ausbeute von 72 % entspricht. Im Falle der Polymerisation ohne Additiv (**52.2**) wurden 32.1 mg eines farblosen Polymers erhalten, was einer theoretischen Ausbeute von 84 % entspricht. Die hohen Ausbeuten sind wahrscheinlich der starken Verdünnung der Reaktionslösung zuzuschreiben, da es dadurch vermehrt zu Zyklisierungen in den frühen Phasen der Polymerbildung kommt, was außerdem dem Polymerisationsgrad gering hält und somit eine hohe Löslichkeit diktiert. Zusätzlich sollte eine größere Menge an Endgruppenreagenz tendenziell auch zu einem niedrigeren Polymerisationsgrad führen. Da das Ziel zunächst darin bestand, langkettige Polymere zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit bei allen weiteren Polymerisationen davon abgesehen, ein Endgruppenreagenz zu verwenden. Des Weiteren sollte im nächsten Versuch die Konzentration der Reaktionslösung und die Reaktionszeit in der Mikrowelle erhöht werden. Für **52.3** wurden insgesamt 1.6 mL Lösungsmittel verwendet und die Reaktionszeit wurde auf 20 Minuten erhöht. Dabei wurden 50 mg des Edukts eingesetzt, was einer Monomerkonzentration von $4.97 \cdot 10^{-2}$ mol/L entspricht.

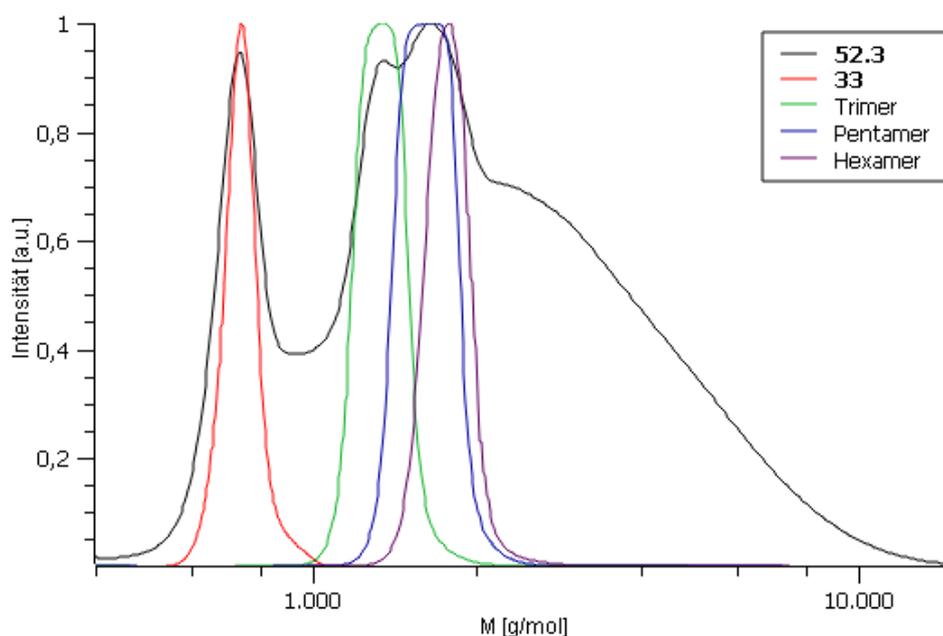
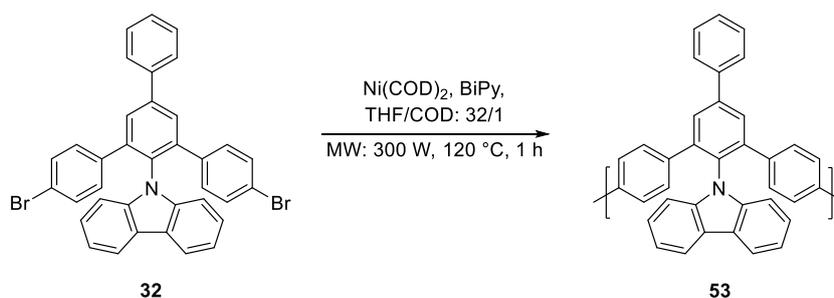


Abbildung 51: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von **52.3** ($M_n = 1.55 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 2.39 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.54), **33** und den insolierten Oligomeren (Trimer, Pentamer und Hexamer) der Polymerisation.

Nach Filtrationssäule in DCM zum Vorreinigen, Lösen in DCM, Ausfällen in MeOH und Trocknung im Vakuum wurden aus dem Versuch 21.5 mg eines farblosen Polymers erhalten, was einer theoretischen Ausbeute von 59 % entspricht. Das erhaltene Polymer wurde

anschließend mittels recGPC aufgereinigt um die Oligomere mit geringen Wiederholungseinheiten zu isolieren und zu analysieren. Ziel war es zu überprüfen, ob die Oligomere zyklisch sind, oder noch Funktionalisierungen tragen. Aus der recGPC konnten das Trimer, Pentamer und Hexamer isoliert werden. Aufgrund der zunehmend sinkenden Löslichkeit der größeren Oligomere, war es nicht möglich, diese mittels recGPC zu trennen. Abbildung 51 zeigt die GPC-Molmassenverteilung von **52.3** und den isolierten Oligomeren. Es ist zu erkennen, dass die Erhöhung von Konzentration und Reaktionszeit den gewünschten Effekt erzielt hat, die Molmassenverteilung weiter in Richtung höherer Polymerisationsgrade zu verschieben. Dennoch liegt das Maximum der Intensität bei 1650 g/mol ($n = 3.51$) und damit bei kleineren Oligomeren. In der massenspektrometrische Analyse konnten das Trimer ($m/z = 1407.559$), Pentamer ($m/z = 2345.922$) und Hexamer ($m/z = 2815.107$) als zyklisch charakterisiert werden. Da das Monomer **33** zu diesem Zeitpunkt bereits verbraucht war, wurde stattdessen **32** als Monomer für die nachfolgenden Polymerisationen verwendet.



Schema 35: Synthese von Carbazol-basierten Oligo- und Polymeren aus **32**.

Für die Polymerisation von **32** unter *Yamamoto*-Bedingungen wurden Ni(COD)_2 und 2,2'-Bipyridin in der Glovebox unter Argonatmosphäre in einem Mikrowellengefäß vorgelegt. Anschließend wurde eine Lösung aus **32** in THF/COD hinzugegeben und 1 h bei 300 W und 120 °C erhitzt. Für **53.1** wurden dabei 100 mg des Monomers in 3.0 mL gelöst hinzugegeben, was einer Konzentration von $5.30 \cdot 10^{-2}$ mol/L entspricht, mit dem Unterschied zur **52**. Für **53.2** sollte die Konzentration weiter erhöht und das Monomer **32** in 2.0 mL gelöst werden, was einer Konzentration von $7.94 \cdot 10^{-2}$ mol/L entsprechen würde. Jedoch waren die 100 mg nicht in der Lösungsmittelmenge löslich, weswegen in diesem Fall die Suspension zu den vorgelegten Reagenzien gegeben wurde. Da die Löslichkeit mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt, wurde zusätzlich in der Aufarbeitung sämtliches verwendetes DCM mit CHCl_3 substituiert, da es das Polymer besser löst. Nach der Aufarbeitung wurden für **53.1** insgesamt 38.6 mg eines farblosen Polymers erhalten, was einer Ausbeute von 52 % entsprechen würde. Im Falle von **53.2** wurden 22.2 mg erhalten, was einer Ausbeute von 30 % entsprechen würde. Abbildung 52 zeigt die GPC-Molmassenverteilung von **53.1** und **53.2**.

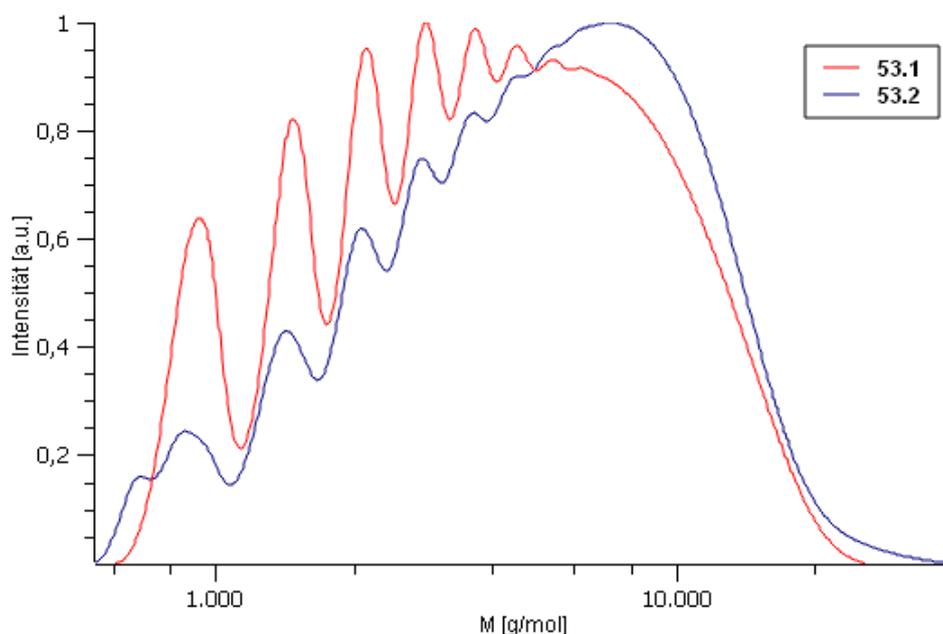
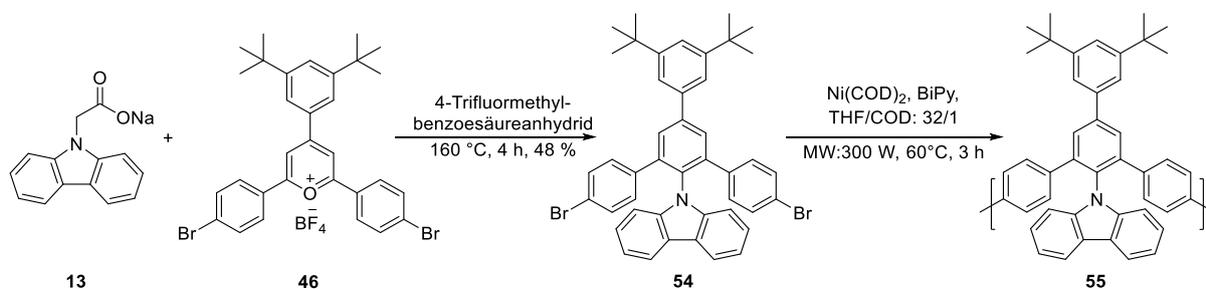


Abbildung 52: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von **53.1** ($M_n = 2.83 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 5.24 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.85), **53.2** ($M_n = 3.33 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 6.17 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.85).

Es wird ersichtlich, dass auch hier die Konzentration- und Reaktionszeiterhöhung die Verteilung weiter in Richtung höherer Polymerisationsgrade verschoben hat. Im Falle von **53.2** liegt das Maximum der Verteilung der Molmassen bei 7200 g/mol ($n = 15.3$) und somit bei mittegroßen Oligomeren. Jedoch sinkt mit zunehmendem Molmassenmittel auch die Ausbeute der Reaktion. Es ist anzunehmen, dass die Verbindungen mit höheren Wiederholungseinheiten nicht mehr in CHCl_3 löslich sind und somit während der Aufarbeitung abfiltriert wurden. In Kombination mit dem Erreichen der Sättigungskonzentration des Lösungsmittelgemischs im Falle von **53.2** soll im Folgenden das Monomer mit löslichkeitsfördernden Gruppen modifiziert werden.

Für die Modifikation wurden **13** und **46** in einer *Zimmermann-Fischer*-Kondensation unter den optimierten Bedingungen umgesetzt, welche mit einer Ausbeute von 48 % abläuft.



Schema 36: *Zimmermann-Fischer*-Kondensation von **13** und **46** zu **54** und anschließender Polymerisation unter Yamamoto-Bedingungen zu **55**.

Für die Polymerisation von **54** unter *Yamamoto*-Bedingungen wurden $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 2,2'-Bipyridin in der Glovebox unter Argonatmosphäre in einem Mikrowellengefäß vorgelegt. Anschließend wurden 2.0 mL einer Lösung von 102 mg **54** in THF/COD hinzugegeben und 3 h bei 300 W und 60 °C erhitzt. Die Monomerkonzentration betrug somit $7.94 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Da sich auch die Erhöhung der Reaktionszeit positiv auf den Verlauf der Polymerisation ausgewirkt hat, wurde diese auf 3 h erhöht. Um zu verhindern, dass bei einer Temperatur von 120 °C über die Zeit das Lösungsmittel verdampft und das Reaktionsgemisch austrocknet, wurde die Reaktionstemperatur angepasst. Nach der Aufarbeitung, welche von den Versuchen **53.1** und **53.2** übernommen wurde konnten 78.4 mg eines farblosen Polymers isoliert werden, was einer theoretischen Ausbeute von 98 % entspricht. Um den niedermolekularen Anteil des Gemischs abzutrennen, wurde eine Soxhlet-Extraktion durchgeführt. Dafür wurde das Rohprodukt in eine Extraktionshülse aus Cellulose gefüllt, welche in einem Soxhlet-Aufsatz vorgelegt wurde. Dieser Aufsatz wurde auf einen mit CH gefüllten Kolben angebracht und es wurden 48 h bei 85 °C gerührt. Der angebrachte Kolben wurden mit einem mit CHCl_3 gefüllten Kolben ausgetauscht und es wurden weitere 48 h bei 65 °C gerührt. Die Lösungsmittel der beiden Extrakte wurden unter vermindertem Druck entfernt und verbliebenen Feststoffe wurden getrocknet. Aus der der CH-Extraktion konnten 61.5 mg des niedermolekularen und oligomeren Anteils und aus der CHCl_3 -Extraktion 16.4 mg des polymeren Anteils erhalten werden. Abbildung 53 zeigt die GPC-Molmassenverteilung von **55**, CH- sowie CHCl_3 -Extraktion.

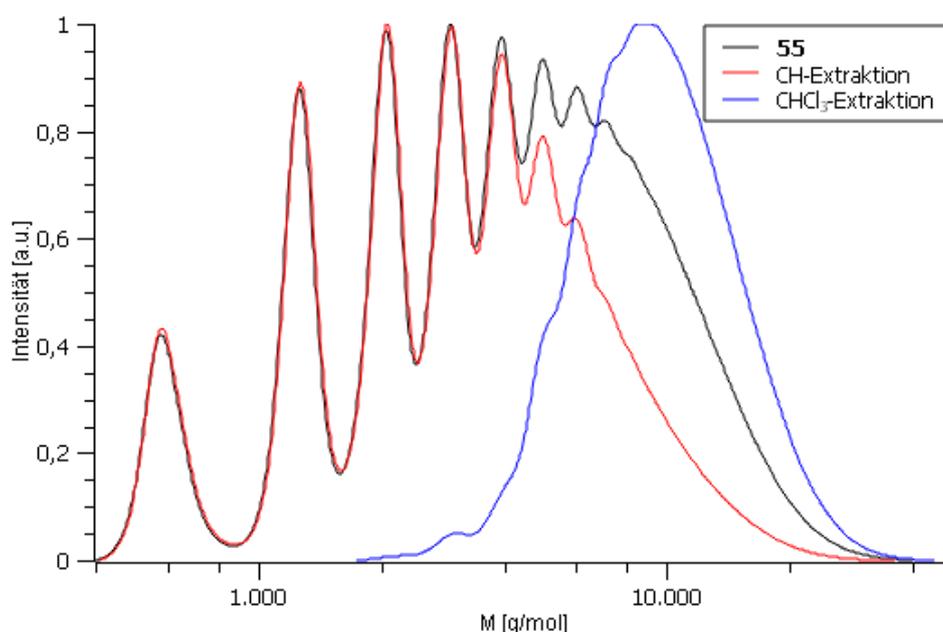


Abbildung 53: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von **55** ($M_n = 2.57 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 5.35 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 2.08), der CH-Extraktion ($M_n = 2.17 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 4.05 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.87) und der CHCl_3 -Extraktion ($M_n = 8.41 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 1.02 \cdot 10^4$ g/mol, PD = 1.21).

Es ist zu erkennen, dass sich bei der Polymerisation ähnlich zu **53** ein Gemisch aus Oligomeren und Polymeren gebildet hatte. Mithilfe der anschließenden Soxhlet-Extraktion konnte dieses Gemisch jedoch aufgetrennt werden. Die *tert*-Butyl-Gruppen stellen die Löslichkeit der Oligomere in CH sicher, während das Lösungsmittel für den polymeren Anteil zu unpolar ist. Anschließend wird der polymere Anteil mit dem wesentlich polarereren CHCl_3 aus dem Rest gelöst. Das Maximum der Gewichtsverteilung der CHCl_3 -Extraktion liegt bei 8600 g/mol. Die CH-Extraktion von **55** wurde im Folgenden mittels recGPC aufgereinigt und die Oligomere getrennt.

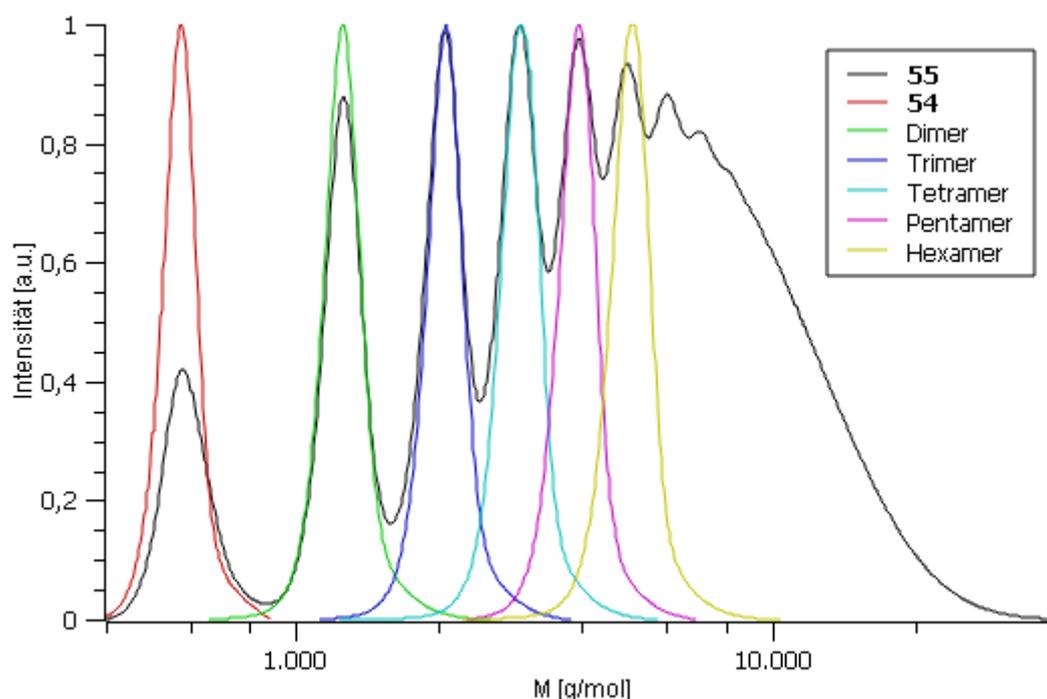


Abbildung 54: GPC-Molmassenverteilungen (THF vs. PS-Kalibrierung) von **55** ($M_n = 2.57 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 5.35 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 2.08), **54** und den isolierten Oligomeren (Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer und Hexamer) der Polymerisation.

Abbildung **54** zeigt die GPC-Molmassenverteilung von **55** und den isolierten Oligomeren. Anhand der massenspektrometrische Analyse der Fraktionen konnten Dimer ($m/z = 1320.4$), Trimer ($m/z = 1901.8$), Tetramer ($m/z = 2483.1$), Pentamer ($m/z = 3064.4$) und Hexamer ($m/z = 3645.8$) als linear und mit zwei Brom-funktionalisierten Endgruppen charakterisiert werden. Aus dieser Analyse geht hervor, dass die Polymerisation noch nicht vollständig abgeschlossen war. Möglicherweise war die eingestellte Temperatur der Reaktion mit 60 °C zu niedrig, um die benötigte Aktivierungsenergie aufzubringen. Hier wäre ein Wechsel des Lösungsmittels denkbar, sodass auch höhere Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen verwendet werden können, ohne dass die Gefahr besteht, dass die Reaktion trockenläuft.

5.4 Fazit

Ausgehend von dem in Kapitel 3 dargestellten Carbazol-substituierte *Zimmermann-Fischer*-Produkt **33** konnten die beiden Matrixmaterialien **47** und **49** über eine *Buchwald-Hartwig*-Reaktion synthetisiert werden. **47** wurde anschließend in der HTL einer OLED verwendet und getestet. Die Untersuchungen ergaben, dass **47** im Vergleich zu dem Standard CBP eine geringere Qualität als Matrixmaterial aufweist. Dies liegt an der geringeren Ladungsträgerbeweglichkeit, welche durch die tertiäre Struktur bedingt ist. Aus diesem Grund wurde von einer Testung von **49** abgesehen.

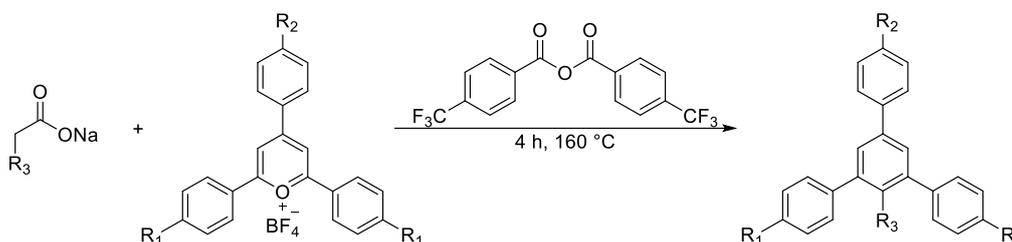
Im Rahmen der Synthese des vergrößerten Matrixmaterials **51** wurde erstmals anstelle eines Natriumacetats ein *tert*-Butylester in der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation verwendet und somit die Syntheseroute um zwei Schritte verkürzt. Dies ist durch die neuen Bedingungen und der damit verbundenen Acidität der entstehenden 4-Trifluormethylbenzoesäure, sowie den erhöhten Temperaturen von 160 °C möglich.

Zusätzlich konnten Carbazol-basierte Oligo- und Polymere unter *Yamamoto*-Bedingungen dargestellt werden (**52**, **53**, **55**). Die Bedingungen konnten so angepasst werden, dass die entstehenden Gemische ein Massenmittel der Molmasse von $M_w = 6.17 \cdot 10^3$ g/mol erreichten. Die Begrenzung, welche sich aus der geringen Löslichkeit der Polymere und Monomere ergibt, konnte durch die Synthese eines modifizierten *Zimmermann-Fischer*-Kondensats **54** behoben werden. So wurde zusätzlich gezeigt, dass die Möglichkeit besteht schnell Modifikationen in die Monomere und somit auch die erhaltenen Polymere einzubringen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation und der daraus resultierenden Produkte. Durch eine mechanistische Vorbetrachtung konnten mögliche Optimierungen und Trends der Reaktion eruiert werden, welche anschließend in einem Screening verifiziert wurden.



Schema 37: Screening der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation.

Unter der Verwendung von 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (**1**) wurden in der initialen Untersuchung die besten Ausbeuten für die Reaktion zu **24** erhalten und es wurde im Rahmen dieser Arbeit als Standard festgelegt. Im Folgenden wurden unterschiedlich substituierte Natriumacetate und Pyryliumsalze synthetisiert und umgesetzt. Aus dem Screening ergab sich, dass elektronenreiche Natriumacetate (R₃ = OPh, Cbz) und Pyryliumsalze (R₁ = OMe) höhere Ausbeuten liefern als sterisch anspruchsvolle (R₃ = DPP, R₁ = 4-Bromphenyl) und elektronenarme (R₃ = CF₃, R₁ = COOMe). Aus der mechanistischen Betrachtung ergibt sich, dass der Substituent R₂ des Pyryliumsalzes keinen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion hat. Bei der Reaktion von Cäsiumphenoxacetat zu **24** konnten im Vergleich zum Natriumsalz keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden, wodurch gezeigt wurde, dass auch die Wahl des Gegenions weniger Relevanz hat.

Im synthetischen Teil der Arbeit konnten die Bicyclophane **pBCP** nach G. Ohlendorf und **mBCP** nach S. Becker erfolgreich dargestellt werden. Hier konnte in beiden Fällen bei der *Zimmermann-Fischer*-Kondensation als Schlüsselschritt mit den neuen Bedingungen eine wesentlich höhere Ausbeute erzielt werden, womit die Optimierung der Reaktion verifiziert wurde. Die Verbindungen Anthracen, DPA, **mBCP-VL**, **pBCP-VL** und **mBCP** wurden einer photochemischen Abbaureaktion mit Sauerstoff ausgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt und über eine geeignete Auftragung die Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Der Vergleich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten hat gezeigt, dass die Anfälligkeit der Verbindungen gegenüber Photobleichung mit

zunehmendem sterischen Anspruch der Substitution an 9- und 10-Position des Anthracens abnimmt. Zusätzlich wurden die Quantenausbeuten mittels Relativmethode unter der Verwendung von Quinin als Referenzsubstanz bestimmt. Diese Untersuchungen konnten an dem Bicyclophan **pBCP** aufgrund der geringen Löslichkeit nicht durchgeführt werden.

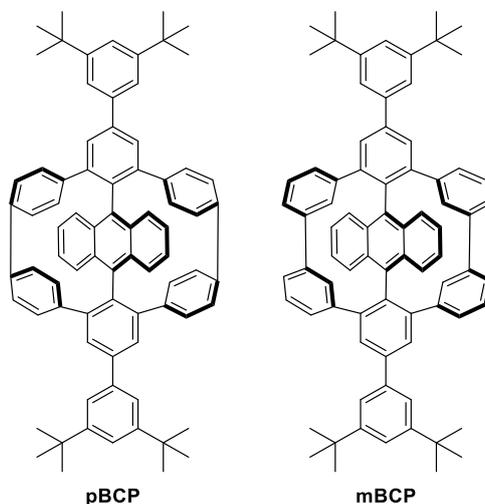


Abbildung 55: Synthetisierte Bicyclophane: **pBCP** nach G. Ohlendorf und **mBCP** nach S. Becker.

Im zweiten synthetischen Teil wurden Makromoleküle auf Carbazol-Basis synthetisiert. Ausgehend von dem *Zimmermann-Fischer-Kondensat* **33** konnte das Matrixmaterial **47** über eine *Buchwald-Hartwig-Reaktion* dargestellt werden. Erstmals wurde dabei statt eines Natriumacetats der *tert*-Butylester verwendet. Dieses wurde anschließend in der HTL einer OLED getestet und wies hier ähnliche Qualitäten auf wie der Standard CBP.

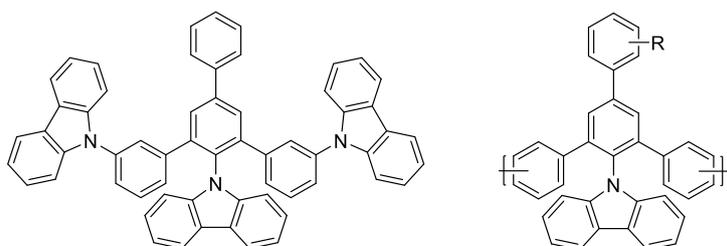
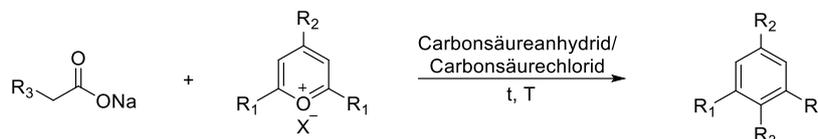


Abbildung 56: Synthetisiertes Matrixmaterial **47** (links) und dargestellte Polymere (rechts).

Zusätzlich konnten unter *Yamamoto*-Bedingungen Oligo- und Polymere synthetisiert werden, wobei die Reaktion so optimiert werden konnte, dass höhermolekulare Makromoleküle gebildet werden. Durch die einfache und schnelle Synthese der Monomere konnte außerdem gezeigt werden, dass die Möglichkeit besteht Modifikationen in die erhaltenen Polymere einzubringen.

6.2 Ausblick

Neben den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Optimierungen der Reaktion, kann die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* auch noch auf weitere Einflüsse untersucht werden.



Schema 38: *Zimmermann-Fischer-Kondensation* mit sämtlichen Variablen.

Es wurde mechanistisch postuliert, dass der Substituent R_2 des Pyryliumsalzes keinen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion hat, was im Folgenden auch praktisch gezeigt werden kann. Da im Rahmen dieser Arbeit die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* erstmals erfolgreich unter der Verwendung eines Carbonsäurechlorids getestet wurde, kann auch hier ein Screening durchgeführt werden. In diesem Fall müssten Temperatur und Zeit dem entsprechenden Reagenz angepasst werden.

Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die Möglichkeit besteht N-H- und O-H-acide Verbindungen nach Alkylierung mit einem Ester, Verseifung und Deprotonierung über die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* an ein terphenylisches System zu koppeln, was weiter untersucht werden kann.

Das Konzept der Schützung von Emittlern gegenüber Photobleichung durch die sterische Abschirmung eines bicyclophanischen Systems kann auf weitere Fluorophore angewandt werden.

Zusätzlich können weitere Matrix-Materialien über die *Zimmermann-Fischer-Kondensation* dargestellt werden. Da die geringere Qualität der bisher dargestellten Verbindungen auf der tertiären Struktur beruht, muss ein Molekül designt werden, welches sich diesbezüglich ähnlich zum Standard CBP organisiert.

Die Verwendung von *tert*-Butylestern in der *Zimmermann-Fischer-Kondensation* ist weiter zu untersuchen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemein:

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und p.a.-Lösungsmittel wurden als solche bezogen und ohne weitere Aufreinigung für die Aufarbeitungen und Reaktionen verwendet. Lösungsmittel in technischer Qualität wurden vor dem Verwenden durch Destillation aufgereinigt (Dichlormethan, Cyclohexan, Ethylacetat, Petrolether). Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Argonschutzatmosphäre (Schlenkbedingungen) durchgeführt. Die dabei verwendeten trockenen Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Toluol, *N,N*-Dimethylformamid) wurden über eine Lösungsmitteltrocknungsanlage (MB-SPS-800, Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH) erhalten und ohne zusätzliche Aufreinigung unmittelbar vor der Reaktion entnommen. Für die Reaktionen in der Mikrowelle wurde das trockene, unstabilierte THF der Lösungsmitteltrocknungsanlage zusätzlich durch Destillation über Natriumdraht aufgereinigt. Verwendetes Pyridin wurde über CaH_2 unter Argon getrocknet.

7.2 Geräte und Methoden:

Dünnschichtchromatographie (DC):

Alluminiumfolien: Alugram® SIL G/UV254 (0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator),
Firma *Macherey-Nagel*

Detektion: Eigenfluoreszenz der Substanzflecken ($\lambda = 366 \text{ nm}$)
Fluoreszenzlöschung des Eigenindikators ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

Säulenchromatographie:

Säulen: Glassäulen mit eingesetzter Glasfritte, verschiedene Durchmesser
(1 – 10 cm)

Stationäre Phase: Kieselgel 60 (40 – 63 μm), Firma *Merck*

Mobile Phase: destilliertes Cyclohexan, Dichlormethan oder Ethylacetat

Gelpermeationschromatographie (GPC), analytisch:

Pumpe:	IsoPumP G1310A, <i>Agilent Technologies</i>
Autosampler:	ALS G1329A, <i>Agilent Technologies</i>
UV-Detektor:	VWD G1314B, <i>Agilent Technologies</i>
RI-Detektor:	RID G1362A, <i>Agilent Technologies</i>
Säulen:	4 Säulen-Set, Polystyrol, 8 mm x 300 mm, Porosität: 10 ² Å, 10 ³ Å, 10 ⁵ Å, 10 ⁶ Å, mit Vorsäule, <i>PSS Polymer Standard Service GmbH</i>
Eluent:	Tetrahydrofuran, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 1 mL/min, 35 °C
Kalibrierung:	Polystyrol-Standards, <i>PSS Polymer Standard Service GmbH</i>

Rezyklisierende Gelpermeationschromatographie (recGPC), präparativ:

Pumpe:	LC-20 AD, <i>Shimadzu</i>
Entgaser:	DGU-20 A3, <i>Shimadzu</i>
Autosampler:	SIL-20 A HAT, <i>Shimadzu</i>
UV-Detektor:	SPD-20 A, $\lambda = 254$ nm oder $\lambda = 366$ nm, <i>Shimadzu</i>
Säulenofen:	CTO-20 A, 35 °C, <i>Shimadzu</i>
Fraktionssammler:	FRC-10A, <i>Shimadzu</i>
Umschaltventile:	FCV-20 AH2, <i>Shimadzu</i>
Säulen:	3 Säulen-Set, Polystyrol, 20 mm x 300 mm, Porosität: 10 ³ Å mit Vorsäule, Polystyrol, 20 mm x 50 mm, <i>PSS Polymer Standard Service GmbH</i>
	3 Säulen-Set, Polystyrol, linear S (20 mm x 300 mm), mit Vorsäule, Polystyrol, 20 mm x 50 mm, <i>PSS Polymer Standard Service</i>
Eluent:	Tetrahydrofuran, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 5 mL/min

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR):

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker Avance I 300 MHz (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75.5 MHz), Bruker Avance I 400 MHz (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz), Bruker Avance I 500 MHz (¹H: 500 MHz, ¹³C: 126 MHz), Bruker Avance III HD 500 MHz Prodigy (¹H: 500 MHz, ¹³C: 126 MHz), Bruker Avance III HD 700 MHz Cryo (¹H: 700 MHz, ¹³C: 176 MHz)

Referenz [ppm]^[94]: CDCl₃ (¹H: 7.26, ¹³C: 77.0), CD₂Cl₂ (¹H: 5.32, ¹³C: 54.0), DMSO-*d*₆ (¹H: 2.50, ¹³C: 39.5), THF-*d*₈ (¹H: 1.72 und 3.58, ¹³C: 25.3 und 67.2), Aceton-*d*₆ (¹H: 2.05, ¹³C: 29.8 und 206.3)

Lösungsmittel: *Deutero GmbH* oder *asdasd GmbH*

Zur Analyse der NMR Spektren wurde die Software MestReNova verwendet.

Massenspektrometrie:

EI, HRMS: MAT 90 Sektorfeldgerät oder MAT 95 XL Sektorfeldgerät, Firma *Thermo Finnigan* (Bremen)

ESI: micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* (Bremen)

MALDI-TOF: ultrafleXtreme TOF/TOF Flugzeitspektrometer oder Autoflex II TOF/TOF Flugzeitspektrometer, Firma *Bruker Daltonik* (Bremen), (Matrix: DCTB)

Glovebox:

Gerät: Unilab 1200/780, O₂-Sensor: MB-OX-SE1, H₂O-Sensor: MB-MO-SE1

Inertgas: Argon-Atmosphäre, O₂ und H₂O ≤ 0.1 ppm

Mikrowellengerät:

1. Gerät: Discover Labmate, Firma CEM

10 mL Druckgefäß mit Teflonseptum

2. Gerät: Discover SP, DC-8938, Firma CEM

10 mL Druckgefäß mit Teflonseptum

Optische Spektroskopie:

UV-Vis: Lambda 18, Firma Perkin Elmer

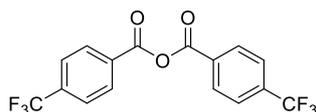
Fluoreszenz: LS 50B, Firma Perkin Elmer

Küvetten: 10 mm Quartzküvetten QS, Firma Hellma Analytics

7.3 Synthesen:

7.3.1 Synthesen der Anhydride:

1 (DG-209)



Die Synthese von **1** wurde entsprechend der Vorschrift von *Sőregi et al.* durchgeführt.^[64]

Variante A:

Unter Schlenkbedingungen wurde 4-Trifluormethylbenzoesäure (25.0 g, 131 mmol) in Toluol (430 ml) vorgelegt und erst mit DMF (1.00 mL, 14.5 mmol) und anschließend mit SOCl_2 (14.4 ml, 197 mmol) bei RT versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 70 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Das überschüssige SOCl_2 wurde mittels 30-minütigen Durchleiten eines Argonstroms durch die Lösung entfernt. Parallel dazu wurde unter Schlenkbedingungen 4-Trifluormethylbenzoesäure (25.0 g, 131 mmol) in Toluol (430 mL) vorgelegt und mit Pyridin (14.8 mL, 184 mmol) versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT gerührt und auf 0 °C runtergekühlt. Anschließend wurde die Lösung aus dem ersten Schritt mittels Überführungskanüle so zu der anderen Lösung getropft, dass die Reaktionstemperatur 20 °C nicht überschreitet. Nach vollständiger Zugabe wurde 18 h bei RT weitergerührt. Zur Aufarbeitung wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der farblose Feststoff wurde in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mehrfach mit ges. NaHCO_3 -Lösung, H_2O und abschließend mit ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus CH umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (19.7 g, 54.4 mmol, 42 %).

Variante B:

Unter Schlenkbedingungen wurde 4-Trifluormethylbenzoesäure (15.0 g, 78.9 mmol) in Toluol (300 mL) vorgelegt und mit Pyridin (7.00 mL, 82.8 mmol) versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT gerührt und auf 0 °C runtergekühlt. Anschließend wurde 4-Trifluormethylbenzoesäurechlorid (12.9 mL, 86.8 mmol) so hinzuge tropft, dass die Reaktionstemperatur 20 °C nicht überschritt. Nach vollständiger Zugabe wurde 19 h bei 80 °C

weitergerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der farblose Feststoff wurde in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mehrfach mit ges. NaHCO₃-Lösung, H₂O und abschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus CH umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (26.5 g, 73.2 mmol, 93 %).

Summenformel: C₁₆H₈F₆O₃

Molekulargewicht: 362.23 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.29 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4H), 7.84 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4H).

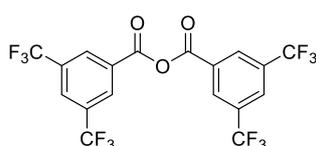
¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 161.3, 136.3 (q, ²J_{CF} = 32.9 Hz), 132.4 (q, ⁴J_{CF} = 1.2 Hz), 131.5, 126.6 (q, ³J_{CF} = 3.8 Hz), 124.1 (q, ¹J_{CF} = 273.0 Hz).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = -63.7.

NMR-Daten in Übereinstimmung mit Literaturdaten.^[95]

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 362.0 (15) [M]⁺, 343.0 (20) [M-F]⁺, 334.0 (40) [M-CO]⁺, 315.0 (35) [M-CO-F]⁺, 172.9 (100) [M-C₈H₄F₃O₂]⁺, 144.9 (30) [M-C₉H₄F₃O₃]⁺.

2 (DG-141)



Die Synthese von **2** wurde adaptiert nach der Synthesvorschrift von *Sőregi et al.* durchgeführt.^[64]

Unter Schlenkbedingungen wurde 3,5-Bis-(trifluormethyl)-benzoesäure (5.00 g, 19.4 mmol) in Toluol (80 ml) vorgelegt und erst mit DMF (0.10 mL, 1.45 mmol) und anschließend mit SOCl₂ (2.14 ml, 29.1 mmol) bei RT versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 8 h bei 70 °C gerührt und anschließend auf RT abgekühlt. Das überschüssige SOCl₂ wurde mittels 30-minütigen Durchleiten eines Argonstroms durch die Lösung entfernt. Parallel dazu wurde unter Schlenkbedingungen 3,5-Bis-(trifluormethyl)-benzoesäure (5.00 g, 19.4 mmol) in Toluol (100 mL) vorgelegt und mit Pyridin (2.20 mL, 27.2 mmol) versetzt. Diese Reaktionsmischung

wurde 7 h bei RT gerührt und auf 0 °C runtergekühlt. Anschließend wurde die Lösung aus dem ersten Schritt mittels Überführungskanüle so zu der anderen Lösung getropft, dass die Reaktionstemperatur 20 °C nicht überschritt. Nach vollständiger Zugabe wurde 16 h bei RT weitergerührt. Zur Aufarbeitung wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der farblose Feststoff wurde in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mehrfach mit ges. NaHCO₃-Lösung, H₂O und abschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus CH umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (4.44 g, 8.91 mmol, 46 %).

Summenformel: C₁₈H₆F₁₂O₃

Molekulargewicht: 498.22g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 8.60 (s, 4H), 8.26 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 159.9, 133.4 (q, ²J_{CF} = 34.4 Hz), 131.2 (q, ³J_{CF} = ⁴J_{CF} = 3.6 Hz), 130.0, 128.9 (p, ³J_{CF} = ⁴J_{CF} = 3.6 Hz), 123.3 (q, ¹J_{CF} = 273.0 Hz),

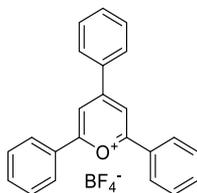
¹⁹F-NMR (470 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = -63.4.

NMR-Daten in Übereinstimmung mit Literaturdaten.^[96]

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 498.0 (5) [M]⁺, 479.0 (10) [M-F]⁺, 241.0 (100) [M-C₉H₃F₆O₂]⁺, 213.0 (20) [M-C₁₀H₃F₆O₃]⁺.

7.3.2 Synthese der Pyryliumsalze

3 (DG-75)



Die Synthese der Verbindung **3** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Spiliopoulos et. al.* durchgeführt.^[97]

Benzaldehyd (2.52 mL, 25.0 mmol) und Acetophenon (5.83 mL, 50.0 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (10 mL) vorgelegt. Anschließend wurde langsam BF₃·OEt₂ (15.8 mL,

125 mmol) bei RT hinzugetropft und 3 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et₂O gegeben, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (3.96 g, 10.0 mmol, 40 %) erhalten.

Summenformel: C₂₃H₁₇BF₄O

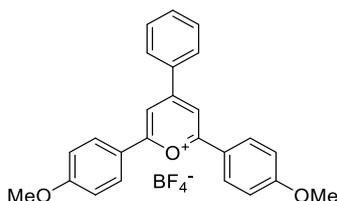
Molekulargewicht: 396.19 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 9.17 (s, 2H), 8.61 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H), 7.88 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H), 7.83 - 7.77 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 170.0, 165.1, 135.2, 135.0, 132.5, 130.0, 129.9, 129.8, 129.1, 128.8, 115.2.

MS (ESI+): *m/z* = 309.128 [M – BF₄]⁺; berechnet für C₂₃H₁₇O⁺: 309.1274

4 (DG-92)



Die Synthese der Verbindung **4** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Spiliopoulos et. al.* durchgeführt.^[97]

Benzaldehyd (1.05 mL, 10.4 mmol) und 4-Methoxyacetophenon (3.13 g, 20.8 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (10 mL) vorgelegt. Anschließend wurde langsam BF₃·OEt₂ (6.60 mL, 52.1 mmol) bei RT hinzugetropft und 3 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et₂O gegeben, wobei ein rötlicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff (1.52 g, 3.32 mmol, 32 %) erhalten.

Summenformel: C₂₅H₂₁BF₄O₃

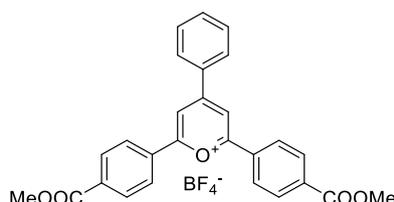
Molekulargewicht: 456.24 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 8.88 (s, 2H), 8.53 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 4H), 8.50 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 7.83 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H), 7.75 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H) 7.30 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 4H) 3.96 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 168.9, 164.8, 163.2, 134.5, 132.8, 131.0, 129.7, 129.6, 121.4, 115.5, 112.7, 56.1.

MS (ESI+): m/z = 369.148 [$\text{M} - \text{BF}_4^-$] $^+$; berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3^+$: 369.1485

5 (DG-178)



Die Synthese der Verbindung **5** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Spiliopoulos et. al.* durchgeführt.^[97]

Benzaldehyd (1.42 mL, 14.0 mmol) und Acetophenon-4-carbonsäuremethylester (5.00 g, 28.0 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (15 mL) vorgelegt. Anschließend wurde langsam $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (17.7 mL, 140 mmol) bei RT hinzugegeben und 3 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et_2O gegeben, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (2.85 g, 5.57 mmol, 40 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{O}_5$

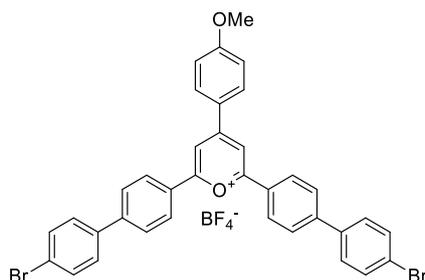
Molekulargewicht: 512.26 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 9.34 (s, 2H), 8.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 4H), 8.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H), 8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 4H), 7.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H), 7.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H), 3.96 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 169.2, 165.9, 165.2, 135.7, 134.6, 132.9, 132.2, 130.4, 130.1, 129.9, 129.3, 116.9, 52.8.

MS (ESI+): m/z = 425.138 [$\text{M} - \text{BF}_4^-$] $^+$; berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_5^+$: 425.1384.

6 (DG-203)



Die Synthese der Verbindung **6** wurde nach der Synthesevorschrift von *Sterzenbach et. al.* durchgeführt.^[98]

4-Methoxybenzaldehyd (1.77 mL, 14.5 mmol) und 4'-(4-Bromphenyl)-acetophenon (8.00 g, 29.1 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (15 mL) vorgelegt. Anschließend wurde langsam $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (9.21 mL, 72.7 mmol) bei RT hinzugegeben und 3 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et_2O gegeben, wobei ein rötlicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als roter Feststoff (2.99 g, 4.06 mmol, 28 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{BBr}_2\text{F}_4\text{O}_2$

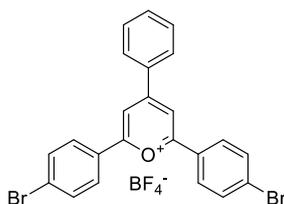
Molekulargewicht: 736.21 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 9.09 (s, 2H), 8.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 2H), 8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H), 8.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H), 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 4H), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 4H), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 2H), 4.01 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 168.2, 165.9, 163.1, 144.4, 137.3, 133.1, 132.1, 129.2, 129.2, 128.4, 127.7, 124.4, 122.7, 115.6, 113.2, 56.3.

MS (ESI+): $m/z = 647.017$ [$\text{M} - \text{BF}_4^-$] $^+$; berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{O}^+$: 647.0216

7 (DG-LC-2)



Die Synthese der Verbindung **7** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Spiliopoulos et. al.* durchgeführt.^[97]

Benzaldehyd (2.00 mL, 19.8 mmol) und 4-Bromacetophenon (7.54 g, 37.8 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (15 mL) vorgelegt. Anschließend wurde langsam $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (7.50 mL, 59.2 mmol) bei RT hinzuge tropft und 3 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et_2O gegeben, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (3.53 g, 6.45 mmol, 34 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{F}_4\text{O}$

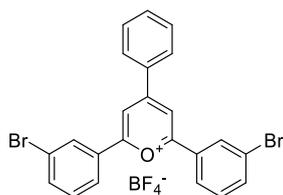
Molekulargewicht: 553.98 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 9.20 (s, 2H), 8.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H), 8.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H), 7.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H), 7.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 169.3, 165.3, 135.4, 132.9, 132.3, 130.6, 130.1, 129.9, 129.6, 128.3, 115.6.

MS (ESI+): $m/z = 464.945$ [$\text{M} - \text{BF}_4^-$] $^+$; berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{O}^+$: 464.9484

8 (DG-168)



Die Synthese der Verbindung **8** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Spiliopoulos et. al.* durchgeführt.^[97]

Benzaldehyd (4.76 mL, 47.1 mmol) und 3-Bromacetophenon (12.5 mL, 94.2 mmol) wurden bei RT langsam mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (30.0 mL, 237 mmol) versetzt und 3 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et_2O gegeben, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (8.35 g, 15.1 mmol, 32 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{F}_4\text{O}$

Molekulargewicht: 553.98 g/mol.

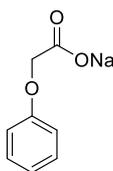
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 9.27 (s, 2H), 8.86 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H) 8.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H), 8.54 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H), 8.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H), 7.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H), 7.85 – 7.75 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, RT): δ [ppm] = 169.3, 166.2, 138.0, 136.2, 132.7, 132.4, 131.7, 131.7, 130.9, 130.4, 128.2, 123.5, 116.8.

MS (ESI+): $m/z = 464.946$ $[\text{M} - \text{BF}_4^-]^+$; berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{O}^+$: 464.9484.

7.3.3 Synthese der α -substituierten Natriumacetate:

9 (DG-79)



Phenoxyessigsäure (5.00 g, 39.0 mmol) wurde in MeOH (75 mL) gelöst und anschließend wurde langsam Natriummethanolat (5.4 M in MeOH, 7.30 mL, 39.4 mmol) hinzugegeben. Es

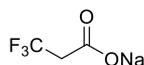
wurde 4 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (5.85 g, 39.0 mmol, 100 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Summenformel: C₈H₇NaO₃

Molekulargewicht: 174.13 g/mol.

Aufgrund der Ähnlichkeit zum Ausgangsstoff und der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde auf eine analytische Betrachtung von **9** verzichtet.

10 (DG-71)



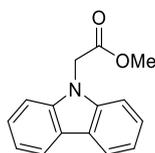
3,3,3-Trifluoropropionsäure (5.00 mL, 7.19 g, 56.1 mmol) wurde in MeOH (75 mL) vorgelegt und anschließend wurde langsam Natriummethanolat (5.4 M in MeOH, 10.5 mL, 56.6 mmol) hinzugegeben. Es wurde 4 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (5.85 g, 39.0 mmol, 100 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Summenformel: C₃H₂F₃NaO₂

Molekulargewicht: 150.03 g/mol.

Aufgrund der Ähnlichkeit zum Ausgangsstoff und der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde auf eine analytische Betrachtung von **10** verzichtet.

11 (DG-142)



Eine Mischung aus Carbazol (3.63 g, 21.7 mmol), K₂CO₃ (18.0 g, 130 mmol) und Bromessigsäuremethylester (4.43 mL, 43.5 mmol) in Acetonitril (200 mL) wurde 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Das Filtrat wurde mit H₂O, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und es wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter

vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (EE/CH: 1:4, $R_f = 0.43$). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3.68 g, 15.4 mmol, 71 %) erhalten.

Summenformel: $C_{15}H_{13}NO_2$

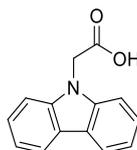
Molekulargewicht: 239.27 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 8.12 (dd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 7.49 (ddd, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 2H), 7.36 (dd, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 2H), 7.29 (ddd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 5.04 (s, 2H), 3.74 (s, 3H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 169.5, 141.1, 126.5, 123.6, 120.9, 120.2, 109.0, 53.0, 45.0.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 239.1 (35) $[M]^+$, 180.1 (100) $[M-CHO_2]^+$.

12 (DG-143)



Eine Lösung aus NaOH in H_2O (0.62 g in 20 mL, 30.4 mmol) wurde langsam bei RT zu einer Mischung aus **11** (3.68 g, 15.4 mmol) in MeOH (125 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Diethylether (100 mL) hinzugegeben und die Phasen wurden separiert. Die organische Phase wurde mit einer NaOH-Lösung (2 M, 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit DCM gewaschen und anschließend mit konzentrierter HCl angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde in DMC aufgenommen und die organische Phase wurde mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3.36 g, 14.9 mmol, 97 %) erhalten.

Summenformel: $C_{14}H_{11}NO_2$

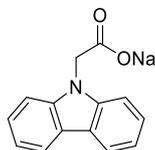
Molekulargewicht: 225.25 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 8.11 (dt, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 7.48 (ddd, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 7.35 (dd, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 7.29 (ddd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 5.07 (s, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 169.5, 141.1, 126.5, 123.6, 120.9, 120.2, 109.0, 53.0, 45.0.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 225.1 (35) $[M]^+$, 180.1 (100) $[M-CHO_2]^+$, 167.0 (15) $[M-C_3H_5O_2]^+$.

13 (DG-146)



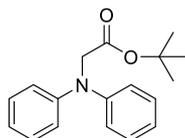
12 (3.36 g, 14.9 mmol) wurde in MeOH (150 mL) gelöst und anschließend wurde langsam eine Natriummethanolat-Lösung (25 % in MeOH, 3.41 mL, 14.9 mmol) hinzugegeben. Es wurde 16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3.68 g, 14.9 mmol, 100 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Summenformel: $C_{14}H_{10}NNaO_2$

Molekulargewicht: 247.23 g/mol.

Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Verbindung **12** und der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde auf eine analytische Betrachtung von **13** verzichtet.

14 (DG-186)



Die Synthese der Verbindung **14** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *K. P. Cole et al.* durchgeführt.^[92]

Unter Schlenkbedingungen wurde Diphenylamin (22.3 g, 131.6 mmol) in DMF (300 mL) vorgelegt. Es wurde NaH (60 % Dispersion in Mineralöl, 5.27 g, 131.6 mmol) hinzugegeben und 18 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde langsam Bromessigsäure-*tert*-butylester (23.3 mL, 157.9 mmol) zur Reaktionslösung getropft und weitere 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch Zugabe von H₂O beendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM gelöst. Die organische Phase wurde mit H₂O, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und es wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch

aufgereinigt (DCM/CH: 1:2, $R_f = 0.22$). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (10.0 g, 35.3 mmol, 27 %) erhalten.

Summenformel: $C_{18}H_{21}NO_2$

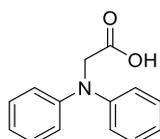
Molekulargewicht: 283.37 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, Aceton- d_6 , RT): δ [ppm] = 7.27 (dd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 7.02 (dd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 4H), 7.49 (tt, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 2H), 4.39 (s, 2H), 1.42 (s, 9H).

^{13}C -NMR (126 MHz, Aceton- d_6 , RT): δ [ppm] = 170.5, 148.6, 130.0, 122.4, 121.4, 81.6, 55.4, 28.2.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 283.1 (15) $[M]^+$, 227.0 (25) $[M-C_4H_8]^+$, 182.0 (100) $[M-CHO_2]^+$.

15 (DG-190)



14 (10.0 g, 35.3 mmol) wurde in DCM (150 mL) gelöst vorgelegt. Anschließend wurde langsam TFA (27.2 mL, 353 mmol) bei RT zugetropft, wodurch sich die Lösung dunkelrot färbte. Es wurde 16 h bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde in NaOH-Lösung (20%) gelöst. Die wässrigen Phasen wurden mit DCM gewaschen und es wurde mit konzentrierter HCl angesäuert, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (6.66 g, 29.3 mmol, 83 %) erhalten.

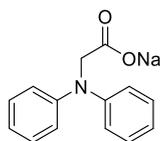
Summenformel: $C_{14}H_{13}NO_2$

Molekulargewicht: 227.26 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.28 (dd, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 4H), 7.03 - 6.98 (m, 6H), 4.39 (s, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 176.5, 147.8, 129.9, 122.7, 121.1.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 227.0 (40) $[M]^+$, 182.0 (100) $[M-CHO_2]^+$, 77.0 (30) $[C_6H_5]^+$.

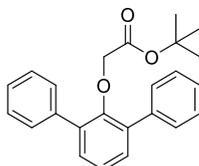
16 (DG-193)

15 (2.00 g, 8.80 mmol) wurde in MeOH (100 mL) gelöst und anschließend wurde langsam eine Natriummethanolat-Lösung (25 % in MeOH, 2.01 mL, 8.88 mmol) hinzugegeben. Es wurde 3 h bei 40 °C gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (2.19 g, 8.80 mmol, 100 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Summenformel: C₁₄H₁₂NNaO₂

Molekulargewicht: 249.24 g/mol.

Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Verbindung **15** und der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde auf eine analytische Betrachtung von **16** verzichtet.

17 (DG-VP-1)

Eine Mischung aus 2,6-Diphenylphenol (5.00 g, 20.3 mmol), K₂CO₃ (6.00 g, 43.3 mmol) und Bromessigsäure-*tert*-butylester (4.50 mL, 30.9 mmol) in DMF (60 mL) wurde 6 h unter Rückfluss und weitere 16 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegeben, wodurch ein farbloser Niederschlag ausfällt, welcher in DCM aufgenommen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und es wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/CH: 1:2, R_f = 0.20). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (6.25 g, 17.4 mmol, 86 %) erhalten.

Summenformel: C₂₄H₂₄O₃

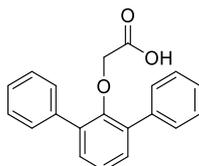
Molekulargewicht: 360.44 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.65 – 7.58 (m, 4H), 7.48 – 7.41 (m, 4H), 7.39 – 7.34 (m, 4H), 7.28 – 7.25 (m, 1H), 3.74 (s, 2H), 1.27 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 167.6, 153.5, 138.9, 136.1, 131.0, 129.9, 128.8, 127.8, 125.1, 81.7, 70.5, 28.2.

MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 360.1 (65) [M]⁺, 304.0 (100) [M-C₄H₈]⁺, 259.1 (50) [M-C₅H₉O₂]⁺, 245.0 (50) [M-C₆H₁₁O₂]⁺, 227.0 (30) [M-C₄H₈-C₆H₅]⁺, 57 (40) [C₄H₉]⁺.

18 (DG-VP-2)



17 (6.25 g, 17.4 mmol) wurde in DCM (150 mL) gelöst vorgelegt. Anschließend wurde langsam TFA (13.4 mL, 174 mmol) bei RT zugetropft. Es wurden 3 d bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit NaOH-Lösung (10%) basisch gestellt und die Phasen wurden separiert. Die organische Phase wurde mit NaOH-Lösung (2M) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden zunächst mit DCM gewaschen und anschließend mit konzentrierter HCl angesäuert, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde in DCM aufgenommen, mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als farbloser Feststoff (5.24 g, 17.2 mmol, 99 %) erhalten.

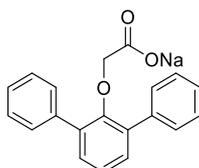
Summenformel: C₂₀H₁₆O₃

Molekulargewicht: 304.35 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 12.50 (s, 1H), 7.62 – 7.55 (m, 4H), 7.47 – 7.42 (m, 4H), 7.39 – 7.35 (m, 4H), 7.33 – 7.29 (m, 1H), 3.76 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 168.8, 152.0, 137.7, 135.0, 130.4, 129.0, 128.3, 127.4, 124.9, 68.6.

MS (ESI-): *m/z* = 303.103 [M – H⁺]; berechnet für C₂₀H₁₅O₃: 303.1027.

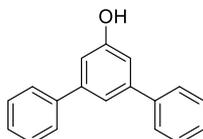
19 (DG-206)

18 (5.24 g, 17.2 mmol) wurde in MeOH (150 mL) gelöst und anschließend wurde langsam eine Natriummethanolat-Lösung (25 % in MeOH, 3.94 mL, 17.2 mmol) hinzugegeben. Es wurde 4 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (5.61 g, 17.2 mmol, 100 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Summenformel: C₂₀H₁₅NaO₃

Molekulargewicht: 326.33 g/mol.

Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Verbindung **18** und der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde auf eine analytische Betrachtung von **19** verzichtet.

20 (DG-134)

Die Synthese der Verbindung **20** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Ghoneim et al.* durchgeführt.^[65]

Unter Schlenkbedingungen wurden 3,5-Dibromphenol (5.00 g, 19.9 mmol), Phenylboronsäure (5.32 g, 43.7 mmol) und K₂CO₃ (13.7 g, 99.3 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (100 mL) und H₂O (100 mL) vorgelegt. Die Suspension wurde 1 h mit Argon gesättigt und anschließend wurde Pd₂(dba)₃ (834 mg, 0.91 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei 88°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter HCl (2 M) neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/CH₂: 2:1, R_f = 0.18). Das Produkt wurde als beiger Feststoff (3.94 g, 16.0 mmol, 80 %) erhalten.

Summenformel: C₁₈H₁₄O

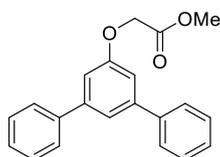
Molekulargewicht: 246.31 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 9.70 (s, 1H), 7.69 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 4H), 7.47 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H), 7.38 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H), 7.31 (t, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.03 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 158.7, 142.7, 140.8, 129.3, 128.0, 127.3, 116.7, 113.2.

MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 246.1 (55) [M]⁺, 169.1 (100) [M-C₆H₅]⁺, 77.0 (30) [C₆H₅].

21 (DG-151)



Eine Mischung aus **20** (3.94 g, 16.0 mmol), K₂CO₃ (13.3 g, 96.0 mmol) und Bromessigsäuremethylester (4.45 mL, 48.0 mmol) in Acetonitril (200 mL) wurde 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Das Filtrat wurde mit H₂O, ges. NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und es wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (EE/CH: 1:4, R_f = 0.45). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3.47 g, 10.9 mmol, 68 %) erhalten.

Summenformel: C₂₁H₁₈O₃

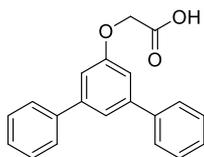
Molekulargewicht: 318.37 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.64 – 7.61 (m, 4 H), 7.49 – 7.44 (m, 5 H), 7.39 (tt, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 7.13 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H), 4.76 (s, 2H), 3.84 (s, 3H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 169.5, 158.7, 143.5, 140.9, 129.0, 127.8, 127.4, 120.2, 112.6, 65.7, 52.5.

MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 318.0 (100) [M]⁺, 258.9 (20) [M-CHO₂]⁺, 229.1 (35) [M-C₃H₅O₂]⁺, 182.0 (100) [M-CHO₂-C₆H₆]⁺, 152.0 (100) [M-C₃H₅O₂-C₆H₆]⁺.

22 (DG-155)



21 (3.47 g, 10.9 mmol) wurde in EtOH (150 mL) gelöst vorgelegt und bei RT langsam mit einer NaOH-Lösung (20 %, 10 mL) versetzt und 3 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend mit DCM und H₂O versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit einer NaOH-Lösung (2 M) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit DCM gewaschen und anschließend mit konzentrierter HCl angesäuert. Das ausgefallene Produkt wurde in DCM aufgenommen, mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus CH umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3.24 g, 10.7 mmol, 98 %) erhalten.

Summenformel: C₂₀H₁₆O₃

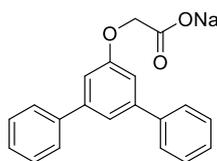
Molekulargewicht: 304.35 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.67 – 7.63 (m, 4H), 7.50 (t, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 4H), 7.39 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H), 7.15 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H), 4.83 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 172.9, 158.8, 144.0, 141.1, 129.4, 128.4, 127.8, 120.6, 112.9, 65.6.

MS (ESI-): *m/z* = 303.1028 [M – H⁺]; berechnet für C₂₀H₁₅O₃⁻: 303.1027.

23 (DG-164)



22 (3.24 g, 10.7 mmol) wurde in MeOH (150 mL) gelöst und anschließend wurde langsam eine Natriummethanolat-Lösung (25 % in MeOH, 2.45 mL, 10.7 mmol) hinzugegeben. Es wurde 18 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (3.49 g, 10.7 mmol, 100 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Summenformel: C₂₀H₁₅NaO₃

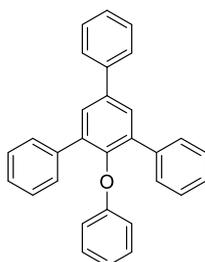
Molekulargewicht: 326.33 g/mol.

Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Verbindung **22** und der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde auf eine analytische Betrachtung von **23** verzichtet.

7.3.4 Synthese der *Zimmermann-Fischer-Kondensate*

7.3.4.1 Diphenylether

24 (DG-83)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (2.00 g, 5.52 mmol), **3** (219 mg, 0.55 mmol) und **9** (96.2 mg, 0.55 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt

(CH/DCM: 10:1, $R_f = 0.33$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (84.2 mg, 0.21 mmol, 38 %) erhalten.

Summenformel: $C_{30}H_{22}O$

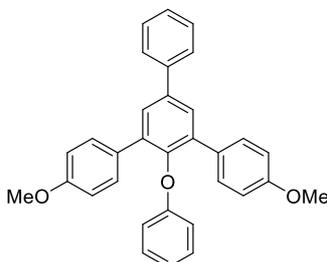
Molekulargewicht: 398.51 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.72 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.57 (d, $^3J_{HH} = 8.4$ Hz, 4H), 7.49 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.39 (tt, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1H), 7.33 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 4H), 7.26 (tt, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 2H), 6.99 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H), 6.73 (tt, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H), 6.57 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 158.5, 148.7, 140.7, 139.2, 138.5, 137.4, 129.9, 129.8, 129.5, 129.4, 128.6, 128.1, 127.9, 127.6, 121.6, 116.0.

MS (HRMS): $m/z = 398.1665$ $[M]^+$, berechnet für $C_{30}H_{22}O$: 398.1671

25 (DG-183)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **4** (456 mg, 1.00 mmol) und **9** (87.5 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 2:1, $R_f = 0.27$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (137 mg, 0.30 mmol, 60 %) erhalten.

Summenformel: $C_{32}H_{26}O_3$

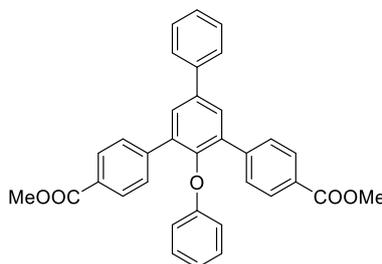
Molekulargewicht: 458.56 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.53 - 7.45 (m, 6H), 7.42 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.05 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 6.89 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 4H), 6.79 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H), 6.61 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 3.81 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 159.6, 158.5, 148.6, 140.9, 139.1, 137.0, 130.9, 130.8, 129.5, 129.4, 129.2, 128.0, 127.6, 121.5, 115.9, 114.0, 55.7.

MS (HRMS): *m/z* = 458.1878 [M]⁺, berechnet für C₃₂H₂₆O₃: 458.1882.

26 (DG-199)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **5** (256 mg, 0.50 mmol) und **9** (88.2 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/EE: 8:1, *R_f* = 0.22). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (88.1 mg, 0.17 mmol, 34 %) erhalten.

Summenformel: C₃₄H₂₆O₅

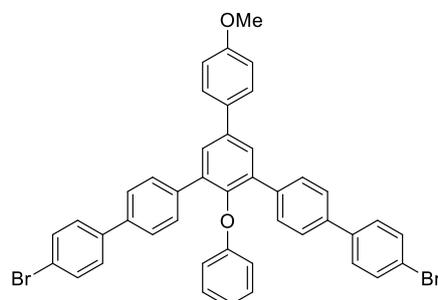
Molekulargewicht: 514.58 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.97 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4H), 7.75 (s, 2H), 7.72 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.66 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4H), 7.50 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 7.41 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 6.98 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 6.73 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 6.55 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 3.87 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 167.2, 158.2, 148.7, 142.9, 140.3, 139.5, 136.5, 130.4, 129.9, 129.8, 129.7, 129.5, 128.3, 127.6, 121.9, 115.9, 52.5.

MS (HRMS): $m/z = 514.1775 [M]^+$, berechnet für $C_{34}H_{26}O_5$: 514.1780.

27 (DG-204)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **6** (370 mg, 0.50 mmol) und **9** (87.8 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 2:1, $R_f = 0.44$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (130 mg, 0.18 mmol, 35 %) erhalten.

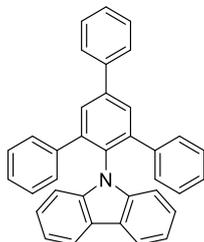
Summenformel: $C_{43}H_{30}Br_2O_2$

Molekulargewicht: 738.52 g/mol.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.73 (s, 2H), 7.68 (m, 6H), 7.55 (m, 8H), 7.47 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H), 7.03 (m, 4H), 6.75 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H), 6.64 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 160.1, 158.6, 148.3, 140.0, 139.2, 139.0, 138.0, 136.8, 133.0, 132.4, 130.4, 129.6, 129.4, 129.1, 128.6, 127.0, 122.0, 121.7, 116.0, 114.9, 55.9.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 736.058 [M]^+$, berechnet für $C_{43}H_{30}Br_2O_2$: 736.0613.

7.3.4.2 *N*-Phenylcarbazole**28** (DG-147)

Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **3** (220 mg, 0.56 mmol) und **13** (140 mg, 0.56 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 10:1, $R_f = 0.33$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (95.1 mg, 0.20 mmol, 36 %) erhalten.

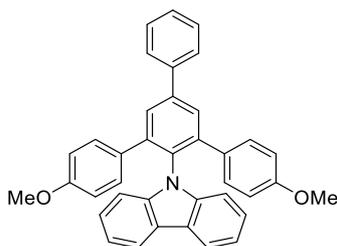
Summenformel: C₃₆H₂₅N**Molekulargewicht:** 471.60 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.92 (dt, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.80 (dd, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H), 7.53 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 7.44 (tt, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H), 7.21 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H), 7.09 (td, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H), 7.05 – 6.92 (m, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 143.7, 142.4, 141.7, 140.5, 139.6, 130.0, 129.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 127.7, 126.0, 123.2, 120.4, 119.7, 110.7.

MS (HRMS): $m/z = 471.1984$ [M]⁺, berechnet für C₃₆H₂₅N: 471.1987.

29 (DG-224)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **4** (228 mg, 0.50 mmol) und **13** (124 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 1:1, $R_f = 0.44$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (113 mg, 0.21 mmol, 43 %) erhalten.

Summenformel: $C_{38}H_{29}NO_2$

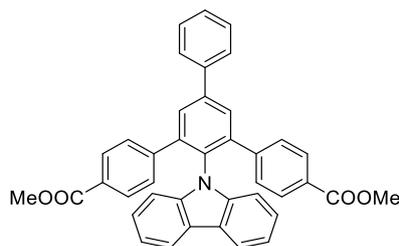
Molekulargewicht: 531.66 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.95 (dt, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 2H), 7.82 - 7.76 (m, 4H), 7.52 (t, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2H), 7.44 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H), 7.22 (ddd, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 2H), 7.11 (ddd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 2H), 7.01 (dt, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 2H), 6.93 (d, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, 4H), 6.47 (d, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, 4H), 3.85 (s, 6H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 159.4, 143.4, 141.7, 132.0, 129.6, 129.5, 129.5, 128.4, 127.8, 126.1, 123.3, 120.4, 119.7, 113.7, 110.7, 55.5.

MS (HRMS): $m/z = 531.2196$ [M] $^+$, berechnet für $C_{38}H_{29}NO_2$: 531.2198.

30 (DG-228)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **5** (132 mg, 0.26 mmol) und **13** (64.2 mg, 0.26 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/EE: 7:1, $R_f = 0.35$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (26.3 mg, 44.7 μmol , 17 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{NO}_4$

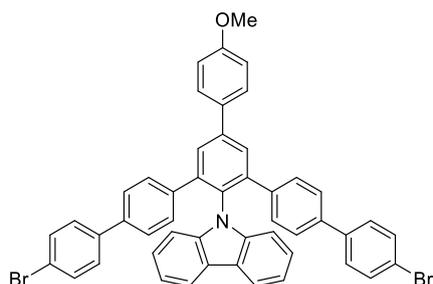
Molekulargewicht: 587.67 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.93 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.81 – 7.78 (m, 2H), 7.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4H), 7.57 – 7.52 (m, 2H), 7.47 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz), 7.22 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2H), 7.13 – 7.09 (m, 6H), 6.99 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2H), 3.75 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 166.9, 144.0, 142.8, 142.8, 141.5, 140.1, 131.6, 130.4, 129.7, 129.5, 128.8, 128.5, 127.8, 126.3, 123.3, 120.6, 120.1, 110.4, 52.4.

MS (HRMS): $m/z = 587.2089$ [M] $^+$, berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{NO}_4$: 587.2097.

31 (DG-226)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **6** (368 mg, 0.50 mmol) und **13** (124 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 1:1, $R_f = 0.52$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (52.6 mg, 105 μmol , 21 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{NO}_4$

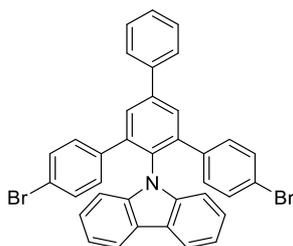
Molekulargewicht: 589.69 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 4H), 7.29 – 7.21 (m, 6H), 7.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 4H), 7.12 – 7.05 (m, 10H), 3.88 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 160.5, 143.2, 142.1, 141.9, 139.6, 139.1, 138.9, 132.3, 129.5, 129.0, 128.9, 128.9, 126.7, 126.2, 120.5, 119.9, 115.0, 110.7, 56.0.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 809.0920$ [M] $^+$, berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NO}$: 809.0923.

32 (DG-LC-3)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **7** (233 mg, 0.50 mmol) und **13** (124 mg, 0.50 mmol) und vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 4:1, $R_f = 0.41$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (69.4 mg, 0.11 mmol, 22 %) erhalten.

Summenformel: $C_{36}H_{23}Br_2N$

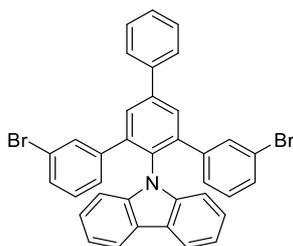
Molekulargewicht: 629.40 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.96 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.78 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H), 7.54 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H), 7.45 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H), 7.24 (t, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2H), 7.14 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 7.08 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H), 6.98 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 2H), 6.90 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 142.7, 142.7, 141.5, 140.2, 138.4, 131.5, 130.1, 130.1, 129.6, 128.7, 127.8, 126.3, 123.3, 122.0, 120.7, 120.1, 110.4.

MS (EI, 70 eV), m/z (%): 629.0 $[M]^+$, berechnet für $C_{36}H_{23}Br_2N$: 627.0197.

33 (DG-169)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **8** (233 mg, 0.42 mmol) und **13** (104 mg, 0.42 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 4:1, $R_f = 0.41$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (114 mg, 0.18 mmol, 43 %) erhalten.

Summenformel: $C_{36}H_{23}Br_2N$

Molekulargewicht: 629.40 g/mol.

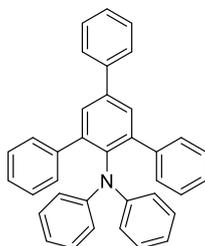
1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.96 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.80 (dd, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 2H), 7.55 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.46 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.9$ Hz, 1H), 7.30 – 7.24 (m, 4H), 7.14 (ddd, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 4H), 6.99 (d, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, 2H), 6.89 (ddd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 6.78 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 142.8, 142.4, 141.7, 141.3, 140.1, 131.6, 130.8, 130.2, 129.9, 129.7, 127.8, 127.0, 126.3, 122.2, 120.6, 120.1, 110.4.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 627.0222 [M]^+$, berechnet für $C_{36}H_{23}Br_2N$: 627.0192.

7.3.4.3 Triphenylamine

34 (DG-194)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **3** (200 mg, 0.50 mmol) und **16** (125 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 10:1, $R_f = 0.34$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (38.2 mg, 0.08 mmol, 16 %) erhalten.

Summenformel: $C_{36}H_{27}N$

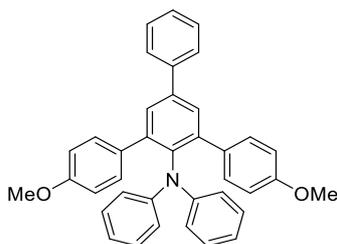
Molekulargewicht: 473.62 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.72 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.47 (dd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H), 7.37 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H), 7.27-7.23 (m, 4H), 7.13-7.07 (m, 6H), 6.92 (dd, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 4H), 6.80 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 4H), 6.67 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 147.3, 143.0, 141.2, 140.7, 140.6, 139.7, 130.6, 129.4, 129.1, 128.8, 128.2, 128.0, 127.5, 127.2, 121.5, 121.1.

MS (HRMS): $m/z = 473.2137$ [M] $^+$, berechnet für $C_{36}H_{27}N$: 473.2143.

35 (DG-195)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **4** (228 mg, 0.50 mmol) und **16** (125 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 3:1, $R_f = 0.21$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (69.1 mg, 0.13 mmol, 26 %) erhalten.

Summenformel: $C_{38}H_{31}NO_2$

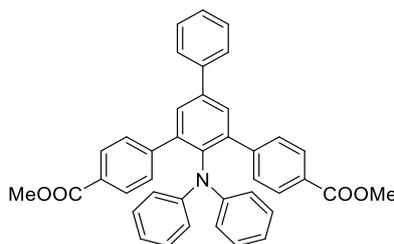
Molekulargewicht: 533.67 g/mol.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.70 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.45 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 2H), 7.36 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 1H), 7.16 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 4H), 6.95 (dd, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 4H), 6.81 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 2H), 6.69 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H), 6.63 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 159.2, 147.3, 142.7, 141.2, 140.8, 139.7, 133.1, 130.2, 129.4, 128.8, 128.0, 127.4, 121.3, 121.0, 113.7, 55.7.

MS (HRMS): $m/z = 533.2351$ [M] $^+$, berechnet für $C_{36}H_{27}N$: 533.2355.

36 (DG-198)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **5** (256 mg, 0.50 mmol) und **16** (126 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/EE: 7:1, $R_f = 0.35$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (30.5 mg, 0.05 mmol, 10 %) erhalten.

Summenformel: $C_{40}H_{31}NO_4$

Molekulargewicht: 589.69 g/mol.

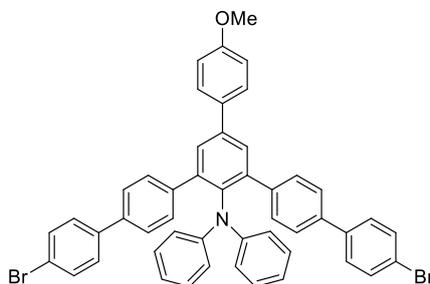
1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 7.74 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 4H), 7.70 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.47 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H), 7.39 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H), 7.32 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 4H), 6.93 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 4H), 6.79 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 4H), 6.68 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H), 3.84 (s, 6H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , RTOT): δ [ppm] = 167.2, 147.0, 145.2, 142.0, 141.3, 140.3, 140.0, 131.0, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 129.0, 128.3, 127.5, 121.5, 52.4.

MS (HRMS): $m/z = 589.2242$ [M] $^+$, berechnet für $C_{40}H_{31}NO_4$: 589.2253.

7.3.4.4 Nicht erfolgreiche Synthesen

37



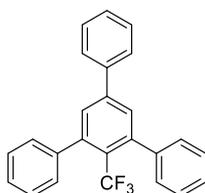
Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **6** (367 mg, 0.50 mmol) und **16** (124 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert.

Summenformel: C₄₉H₃₅Br₂NO

Molekulargewicht: 813.63 g/mol.

Auch nach mehrfachem Ansetzen der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen konnten weder im NMR- noch im Massenspektrum Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese von **37** erhalten werden.

38



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **3** (200 mg, 0.50 mmol) und **10** (75.0 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur

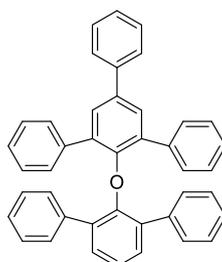
Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert.

Summenformel: $C_{25}H_{17}F_3$

Molekulargewicht: 374.41 g/mol.

Auch nach mehrfachem Ansetzen der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen konnten weder im NMR- noch im Massenspektrum Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese von **38** erhalten werden.

39



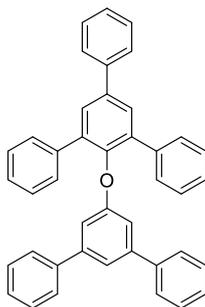
Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **3** (200 mg, 0.50 mmol) und **19** (164 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert.

Summenformel: $C_{42}H_{30}O$

Molekulargewicht: 550.70 g/mol.

Auch nach mehrfachem Ansetzen der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen konnten weder im NMR- noch im Massenspektrum Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese von **39** erhalten werden.

40



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **3** (200 mg, 0.50 mmol) und **23** (165 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch analysiert.

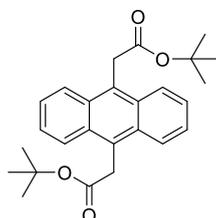
Summenformel: C₄₂H₃₀O

Molekulargewicht: 550.70 g/mol.

Auch nach mehrfachem Ansetzen der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen konnten weder im NMR- noch im Massenspektrum Hinweise auf eine erfolgreiche Synthese von **40** erhalten werden.

7.3.5 Synthese der Bicyclophane

41 (DG-1)



Die Synthese von Verbindung **41** wurde entsprechend der Synthesevorschrift von *S. Becker* durchgeführt.^[59]

Unter Schlenkbedingungen wurde aktivierter Zinkstaub (4.85 g, 74.0 mmol) in 150 mL trockenem THF suspendiert. Der Zinkstaub wurde zuvor aktiviert, indem er 1 h in verdünnter HCl (10%) gerührt, abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Zu der Suspension wurde 2-Bromessigsäure-*tert*-butylester (10.9 mL, 74.0 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei RT gerührt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildete und sich die Mischung erwärmte. Anschließend wurde zunächst 9,10-Dibromanthracen (10.3 g, 30.8 mmol), Tri-*tert*-butylphosphan (315 mg, 1.56 mmol) und zuletzt Pd(dba)₂ (565 mg, 98.3 μmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Gemisch mit H₂O und DCM versetzt. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit HCl (2 M), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/CH: 2:1, *R*_f = 0.42). Das Produkt wurde als blaugelber Feststoff (9.76 g, 24.0 mmol, 78 %) erhalten.

Summenformel: C₂₆H₃₀O₄

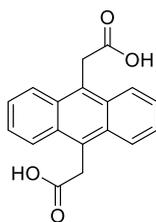
Molekulargewicht: 406.52 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 8.36 (dd, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, ⁴*J*_{HH} = 3.2 Hz, 4H), 7.55 (dd, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, ⁴*J*_{HH} = 3.2 Hz, 4H), 4.57 (s, 4H) 1.40 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 170.7, 130.6, 127.4, 125.6, 125.4, 81.3, 35.8, 28.2.

MS (EI, 70 eV), *m/z* (%) = 406.2 (30) [M]⁺, 350.1 (20) [M-C₄H₈]⁺, 294.1 (75) [M-2 C₄H₈]⁺, 249.1 (100) [M-2 C₄H₈-CHO₂]⁺, 204.1 (90) [C₁₆H₁₂]⁺, 202.0 (60) [C₁₆H₁₂-H₂]⁺, 191.0 (22) [C₁₆H₁₂-CH₃]⁺, 57.1 (75) [C₄H₉]⁺.

42 (DG-2)



Die Synthese von Verbindung **42** wurde entsprechend der Synthesevorschrift von *S. Becker* durchgeführt.^[59]

41 (9.76 g, 24.0 mmol) wurde in DCM (80 mL) gelöst vorgelegt. Anschließend wurde langsam TFA (30.7 ml, 384 mmol) bei RT zugetropft, wodurch sich die Lösung dunkelrot färbte. Es wurde 17 h bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde in NaOH-Lösung (20%) gelöst. Die wässrigen Phasen wurden mit DCM gewaschen und mit konzentrierter HCl angesäuert, wobei das Produkt als gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (6.02 g, 20.5 mmol, 85 %) erhalten.

Summenformel: C₁₈H₁₄O₄

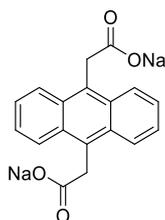
Molekulargewicht: 294.31 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 12.50 (s, 2H), 8.35 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 4H), 7.59 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 4H), 4.65 (s, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 172.7, 129.9, 127.6, 125.6, 125.3, 33.7.

MS (EI, 70 eV), *m/z* (%) = 294.0 (100) [M]⁺, 249.0 (75) [M-CHO₂]⁺, 205.0 (55) [C₁₆H₁₂]⁺, 191.0 (20) [C₁₆H₁₂-CH₃]⁺.

43 (DG-3)



Die Synthese von Verbindung **43** wurde entsprechend der Synthesevorschrift von *S. Becker* durchgeführt.^[59]

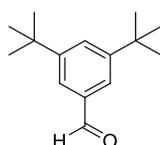
42 (6.02 g, 20.5 mmol) wurde in MeOH (75 mL) suspendiert und anschließend wurde langsam Natriummethanolat (5.4 M in MeOH, 7.80 mL, 42.0 mmol) hinzugegeben. Es wurde 4 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff (6.93 g, 20.5 mmol, 100 %) erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Summenformel: C₁₈H₁₂Na₂O₄

Molekulargewicht: 338.27 g/mol.

Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Verbindung **42** und der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde auf eine analytische Betrachtung von **43** verzichtet.

44 (DG-15)



Die Synthese von Verbindung **44** wurde entsprechend der Synthesevorschrift von *C. Ebner et al.* durchgeführt.^[99]

Unter Schlenkbedingungen wurde 3,5-Di-*tert*-butylbrombenzol (15.0 g, 55.8 mmol) in trockenem THF (100 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde langsam *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 26.8 mL, 67.0 mmol) so hinzuge tropft, dass die Reaktionslösung eine Temperatur von -60 °C nicht überschreitet. Die sich bildende Suspension wurde 2 h bei -78 °C gerührt. DMF (6.5 ml, 87.5 mmol) wurde hinzugegeben, die Kältemischung entfernt und 2 h gerührt, wobei die Temperatur auf RT anstieg. Es wurde H₂O hinzugefügt und weitere 30 min bei RT gerührt. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit HCl (2 M), H₂O und ges.

NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/CH: 2:1, $R_f = 0.56$). Das Produkt wird als farbloser kristalliner Feststoff (12.0 g, 55.0 mmol, 98 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$

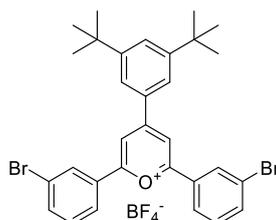
Molekulargewicht: 218.33 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 10.01 (s, 1H), 7.73 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H), 7.71 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H), 1.37 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 193.4, 152.0, 136.3, 129.1, 124.3, 35.1, 31.5.

MS (EI, 70 eV), m/z (%) = 218.1 (15) $[\text{M}]^+$, 203.1 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

45 (DG-37)



Die Synthese der Verbindung **45** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Spiliopoulos et. al.* durchgeführt.^[97]

44 (11.4 g, 52.3 mmol) und 3-Bromacetophenon (15.2 mL, 115 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (20 mL) vorgelegt. Anschließend wurde langsam $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (33.1 mL, 261 mmol) bei RT hinzugegeben und 3 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et_2O gegeben, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (11.8 g, 17.8 mmol, 34 %) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{BBr}_2\text{F}_4\text{O}$

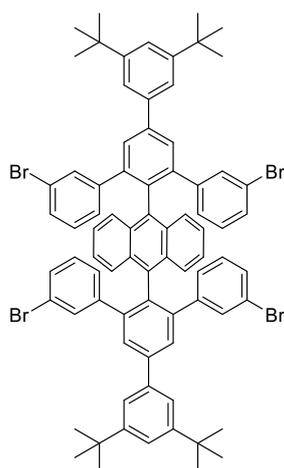
Molekulargewicht: 666.20 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, RT): δ [ppm] = 9.14 (s, 2H), 8.72 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H), 8.52 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H), 8.18 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H), 8.08 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H), 7.88 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H), 7.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 1.45 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 168.6, 167.2, 152.5, 137.4, 132.8, 131.9, 131.4, 131.3, 129.2, 128.1, 124.5, 122.9, 117.3, 35.2, 31.1.

MS (ESI+): *m/z* = 577.070 [M – BF₄]⁺; berechnet für C₃₁H₃₁Br₂O⁺: 577.0736.

mBCP-VL (DG-68)



Die Synthese von Verbindung **mBCP-VL** nach Variante A wurde entsprechend der Synthesevorschrift von S. Becker durchgeführt.^[59]

Variante A:

Es wurden Benzoesäureanhydrid (2.85 g, 12.6 mmol), **45** (1.54 g, 2.31 mmol) und **43** (0.36 g, 1.05 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 3 h bei 150 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes Benzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das daraus erhaltene Rohprodukt wurde anschließend mit NaOH-Lösung (10%) versetzt und 1 d bei RT gerührt. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrfach mit NaOH (2M), H₂O und abschließend einmalig mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 1:10, *R_f* = 0.54). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff (13.3 mg, 10.1 μmol, 1.0 %) erhalten.

Variante B:

Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **45** (1.00 g, 1.50 mmol), **43** (200 mg, 0.59 mmol) und vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 10:1, $R_f = 0.54$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff (106 mg, 0.08 mmol, 13 %) erhalten.

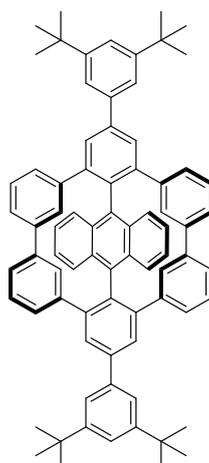
Summenformel: $C_{78}H_{70}Br_4$

Molekulargewicht: 1327.03 g/mol.

1H -NMR (700 MHz, THF- d_6 , RT): δ [ppm] = 7.64 (s, 4H), 7.61 (dd, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^4J_{HH} = 3.3$ Hz, 4H), 7.59 (d, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 4H), 7.52 (t, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 2H), 7.34 (t, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, 4H), 7.30 (dd, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^4J_{HH} = 3.3$ Hz, 4H), 7.09 (ddd, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 4H), 6.45 (dt, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 4H), 6.41 (t, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 4H), 1.40 (s, 36H).

^{13}C -NMR (176 MHz, THF- d_6 , RT): δ [ppm] = 152.1, 144.5, 144.0, 143.6, 140.8, 134.7, 134.5, 132.4, 131.2, 130.6, 129.8, 129.7, 127.8, 127.3, 126.0, 122.7, 122.6, 122.0, 35.7, 31.9.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 1322.2$ [M] $^+$, berechnet für $C_{78}H_{70}Br_4$: 1322.2211.

mBCP (DG-69)

Die Synthese von Verbindung **mBCP** wurde entsprechend der Synthesevorschrift von S. Becker durchgeführt.^[59]

In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre **mBCP-VL** (10.0 mg, 7.54 μmol), $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (10.0 mg, 36.4 μmol) und 2,2'-Bipyridin (5.0 mg, 32.0 μmol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 8.0 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels recGPC aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (1.60 mg, 1.59 μmol , 21 %) erhalten.

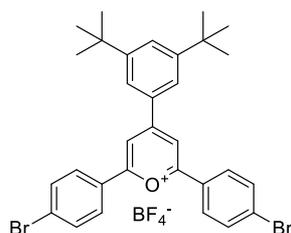
Summenformel: $\text{C}_{78}\text{H}_{70}$

Molekulargewicht: 1007.42 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $\text{THF-}d_6$, RT): δ [ppm] = 8.20 (s, 4H), 7.78 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 4H), 7.60 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H), 7.47 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 4H), 7.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 4H), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H), 6.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 4H), 6.64 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 4H), 7.47 (t, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4H), 1.49 (s, 36H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, $\text{THF-}d_6$, RT): δ [ppm] = 152.3, 145.4, 143.9, 142.3, 141.4, 139.5, 138.9, 138.4, 135.4, 131.2, 129.3, 127.3, 127.0, 126.8, 126.7, 125.6, 123.0, 122.6, 35.9, 32.1.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 1006.547$ $[\text{M}]^+$, berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{70}$: 1006.5478.

46 (DG-63)

Die Synthese der Verbindung **46** wurde adaptiert nach der Synthesevorschrift von *Spiliopoulos et. al.* durchgeführt.^[97]

44 (6.25 g, 28.6 mmol) und 4-Bromacetophenon (11.7 g, 58.7 mmol) wurden in 1,2-Dichlorethan (15 mL) vorgelegt. Anschließend wurde langsam BF₃·OEt₂ (35.3 mL, 286.2 mmol) bei RT hinzugegeben und 4 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung in Et₂O gegeben, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, aus Aceton umkristallisiert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff (6.00 g, 9.00 mmol, 31 %) erhalten.

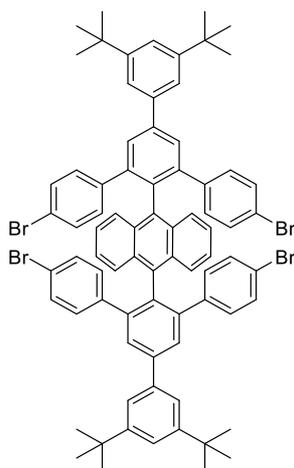
Summenformel: C₃₁H₃₁BBr₂F₄O

Molekulargewicht: 666.20 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 9.08 (s, 2H), 8.49 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 4H), 8.17 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H), 8.03 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 4H), 7.87 (t, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H), 1.44 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 169.0, 166.7, 152.5, 132.9, 132.7, 130.8, 129.4, 129.0, 128.4, 124.3, 116.4, 35.2, 31.1.

MS (ESI+): *m/z* = 577.070 [M – BF₄]⁺; berechnet für C₃₁H₃₁Br₂O⁺: 577.0736.

pBCP-VL (DG-239)

Die Synthese von Verbindung **pBCP-VL** nach Variante A wurde entsprechend der Synthesevorschrift von *G. Ohlendorf* durchgeführt.^[23]

Variante A:

Es wurden Benzoesäureanhydrid (5.00 g, 22.1 mmol), **46** (1.00 g, 1.50 mmol) und **43** (203 mg, 0.60 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 5 h bei 150 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes Benzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das daraus erhaltene Rohprodukt wurde anschließend mit NaOH-Lösung (10%) versetzt und 1 d bei RT gerührt. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrfach mit NaOH (2M), H₂O und abschließend einmalig mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 2:1, *R_f* = 0.66). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (15.0 mg, 11.3 μmol, 1.9 %) erhalten.

Variante B:

Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **46** (832 mg, 1.25 mmol) und **43** (170 mg, 0.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch

mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 10:1, $R_f = 0.54$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (102 mg, 0.08 mmol, 15 %) erhalten.

Summenformel: $C_{78}H_{70}Br_4$

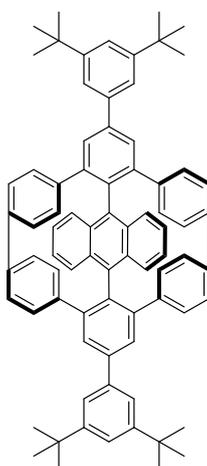
Molekulargewicht: 1327.03 g/mol.

1H -NMR (700 MHz, THF- d_6 , RT): δ [ppm] = 7.66 (dd, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^4J_{HH} = 3.2$ Hz, 4H), 7.64 (s, 4H), 7.59 (d, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 4H), 7.53 (t, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 2H), 7.21 (dd, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, $^4J_{HH} = 3.2$ Hz, 4H), 7.00 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 8H), 6.73 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 8H), 1.40 (s, 36H).

^{13}C -NMR (176 MHz, THF- d_6 , RT): δ [ppm] = 152.2, 144.6, 143.6, 142.1, 140.7, 134.8, 133.8, 131.5, 131.2, 131.0, 130.2, 127.9, 126.1, 122.7, 122.6, 121.3, 31.9, 27.8.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 1322.2$ [M] $^+$, berechnet für $C_{78}H_{70}Br_4$: 1322.2211.

pBCP (DG-241)



Die Synthese von Verbindung **pBCP** wurde entsprechend der Synthesevorschrift von G. Ohlendorf durchgeführt.^[23]

In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre **pBCP-VL** (10.0 mg, 7.54 μ mol), Ni(COD) $_2$ (10.0 mg, 36.4 μ mol) und 2,2'-Bipyridin (5.0 mg, 32.0 μ mol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 8.0 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit

Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels recGPC aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (0.83 mg, 0.82 µmol, 11 %) erhalten.

Summenformel: C₇₈H₇₀

Molekulargewicht: 1007.42 g/mol.

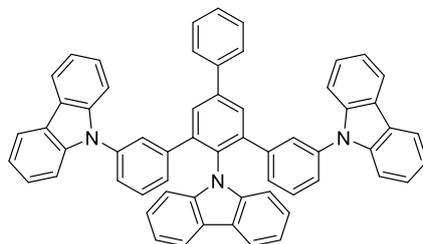
¹H-NMR (700 MHz, THF-*d*₈, RT): δ [ppm] = 7.95 (s, 4H), 7.73 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 4H), 7.56 (t, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H), 7.24 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 4H), 7.16 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 4H), 6.77 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 8H), 6.50 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 8H), 1.45 (s, 36H).

¹³C-NMR: Aufgrund der geringen Löslichkeit von **pBCP** konnte kein ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung aufgenommen werden.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): *m/z* = 1006.548 [M]⁺, berechnet für C₇₈H₇₀: 1006.5478.

7.3.6 Carbazol-basierte Makromoleküle

47 (DG-202)



Unter Schlenkbedingungen wurden **33** (250 mg, 0.40 mmol), Carbazol (200 mg, 1.20 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (192 mg, 2.00 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphin (25.1 mg, 0.12 mmol) in Toluol (20 mL) suspendiert. Die Suspension wurde 1 h mit Argon gesättigt und anschließend wurde Pd₂(dba)₃ (110 mg, 0.06 mmol) hinzugegeben. Es wurde 38 h bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit HCl (2M) und DCM verdünnt und die Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit EDTA-Lösung (0.1M), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/CH: 1:2, R_f = 0.34). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (278 mg, 0.35 mmol, 87 %) erhalten.

Summenformel: C₆₀H₃₉N₃

Molekulargewicht: 801.99 g/mol.

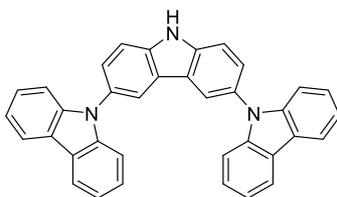
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 8.07 (dt, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 4H), 8.00 - 7.97 (m, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.76 – 7.73 (m, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.42 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H), 7.38 (t, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H), 7.31 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 4H), 7.28 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H), 7.23 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, 4H), 7.18 – 7.11 (m, 8H), 7.03 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H), 6.90 (dt, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 142.6, 142.3, 141.3, 141.0, 140.9, 139.7, 137.5, 131.6, 129.8, 129.5, 129.2, 128.3, 127.4, 127.2, 126.6, 126.0, 125.9, 123.3, 123.2, 120.4, 120.2, 119.9, 119.8, 110.3, 109.8.

Die Liste der ¹³C-Signale ist unvollständig, da Signale einiger Kohlenstoffe zusammenfallen.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): m/z = 801.317 [M]⁺, berechnet für C₆₀H₃₉N₃: 801.3144.

48 (DG-176)



Unter Schlenkbedingungen wurde 3,6-Dibromcarbazol (6.28 g, 19.3 mmol), Carbazol (8.05 g, 48.3 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (9.28 g, 96.5 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphin (0.39 g, 1.93 mmol) in Toluol (400 mL) suspendiert. Die Suspension wurde 1 h mit Argon gesättigt und anschließend wurde Pd₂(dba)₃ (885 mg, 0.98 mmol) hinzugegeben. Es wurde 18 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit HCl (2M) und DCM verdünnt und die Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit EDTA-Lösung (0.1M), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/CH: 1:2, R_f = 0.28). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (2.45 g, 4.95 mmol, 26 %) erhalten.

Summenformel: C₃₆H₂₃N₃

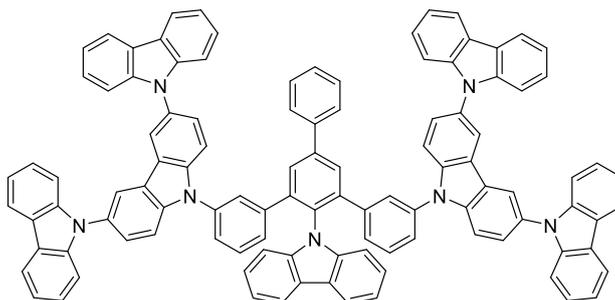
Molekulargewicht: 497.60 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 11.90 (s, 1H), 8.51 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 2H), 8.24 (dt, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 4H), 7.84 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H), 7.61 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 2H), 7.41 (ddd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 4H), 7.34 (dt, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 4H), 7.26 (ddd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ [ppm] = 141.2, 139.7, 128.1, 126.1, 125.4, 123.4, 122.4, 120.4, 120.0, 119.6, 112.6, 109.7.

MS (EI, 70 eV, 220°C), m/z (%): 497.2 (100) [M]⁺, 330.1 (20) [M-Carbazol]⁺.

49 (DG-188)



Unter Schlenkbedingungen wurden **33** (100 mg, 0.16 mmol), **48** (166 mg, 0.33 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (76.2 mg, 0.80 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphin (16.5 mg, 0.08 mmol) in Toluol (20 mL) suspendiert. Die Suspension wurde 1 h mit Argon gesättigt und anschließend wurde Pd₂(dba)₃ (36.2 mg, 0.04 mmol) hinzugegeben. Es wurde 45 h bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit HCl (2M) und DCM verdünnt und die Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit EDTA-Lösung (0.1M), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM/CH: 1:2, R_f = 0.26). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (205 mg, 0.14 mmol, 88 %) erhalten.

Summenformel: C₁₀₈H₆₇N₇

Molekulargewicht: 1462.77 g/mol.

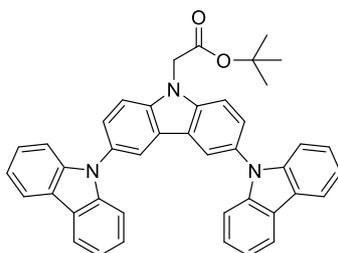
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.18 – 8.14 (m, 12H), 8.07 (s, 2H), 7.93 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.90 – 7.87 (m, 2H), 7.57 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 7.50 – 7.46 (m, 5H), 7.42 – 7.32 (m, 26H), 7.29 – 7.24 (m, 10H), 7.14 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 6.96 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 142.9, 142.8, 142.4, 141.8, 141.7, 141.2, 140.2, 140.0, 137.2, 131.9, 130.6, 130.6, 130.4, 130.3, 129.7, 128.9, 127.9, 127.5, 127.1, 126.6, 126.4, 124.2, 123.7, 123.6, 120.9, 120.7, 120.5, 120.2, 120.0, 111.6, 110.9, 110.3.

Die Liste der ¹³C-Signale ist unvollständig, da Signale einiger Kohlenstoffe zusammenfallen.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): m/z = 1462.57 [M]⁺, berechnet für C₁₀₈H₆₇N₇: 1462.5492.

50 (DG-192)



Eine Mischung aus **48** (2.29 g, 4.60 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (1.33 g, 13.8 mmol) und Bromessigsäure-*tert*-butylester (3.35 mL, 23.0 mmol) in Toluol (60 mL) wurde 11 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit HCl (2M) und DCM verdünnt und die Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (EE/CH: 1:8, $R_f = 0.33$) und anschließend aus Petrolether umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (0.38 g, 0.62 mmol, 15 %) erhalten.

Summenformel: C₄₂H₃₃N₃O₂

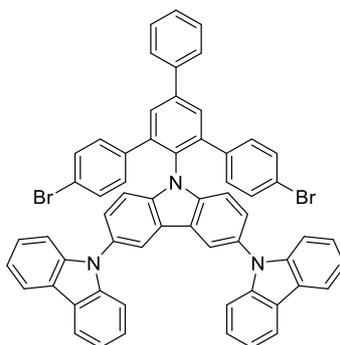
Molekulargewicht: 611.75 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 8.26 (dd, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 2H), 8.16 (dt, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 4H), 7.70 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H), 7.65 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 2H), 7.41 – 7.39 (m, 8H), 7.30 – 7.26 (m, 4H), 5.13 (s, 2H), 1.54 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 167.7, 142.4, 141.1, 130.5, 126.7, 126.5, 124.3, 123.6, 120.7, 120.4, 120.2, 110.7, 110.3, 83.6, 46.4, 28.4.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 611.2559$ [M]⁺, berechnet für C₄₂H₃₃N₃O₂: 611.2567.

51 (DG-217)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (1.50 g, 4.14 mmol), **7** (180 mg, 0.32 mmol) und **50** (62.1 mg, 108 μ mol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 3:1, $R_f = 0.37$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (29.2 mg, 30.4 μ mol, 28 %) erhalten.

Summenformel: $C_{60}H_{37}Br_2N_3$

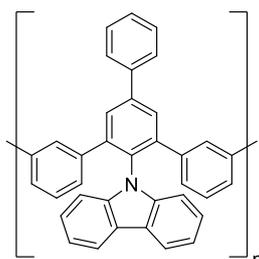
Molekulargewicht: 959.79 g/mol.

1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 8.14 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 4H), 8.07 (d, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.84 (dd, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 2H), 7.57 (dd, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H), 7.49 (tt, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 1H), 7.42 (ddd, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 4H), 7.40 (dd, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, 2H), 7.30 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H), 7.27 (ddd, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^4J_{HH} = 0.9$ Hz, 4H), 7.25 – 7.22 (m, 6H), 7.08 (d, $^3J_{HH} = 8.6$ Hz, 4H).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 143.2, 142.4, 142.3, 141.4, 140.1, 138.3, 131.8, 131.3, 130.5, 130.4, 130.1, 129.7, 128.9, 127.8, 126.6, 126.5, 124.2, 123.5, 122.5, 120.7, 120.3, 120.2, 112.3, 110.3.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 957.1336$ [M] $^+$, berechnet für $C_{60}H_{37}Br_2N_3$: 957.1349.

52 (DG-170, DG-172)



52.1: In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre **33** (50.0 mg, 0.08 mmol), Ni(COD)₂ (23.0 mg, 0.08 mmol), 2,2'-Bipyridin (13.0 mg, 0.08 mmol) und 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (3.0 mg, 11.9 μmol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 8.0 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 12 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit DCM verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Zur abschließenden Reinigung wurde das Polymer in DCM gelöst, in MeOH ausgefällt und getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Polymer (26.5 mg, 72 %) erhalten und anschließend mittels GPC analysiert.

$$M_n = 1.24 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, M_w = 1.53 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, \text{PD} = 1.22$$

52.2: In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre **33** (50.0 mg, 0.08 mmol), Ni(COD)₂ (23.0 mg, 0.08 mmol) und 2,2'-Bipyridin (13.0 mg, 0.08 mmol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 8.0 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 12 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit DCM verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Zur abschließenden Reinigung wurde das Polymer in DCM gelöst, in MeOH ausgefällt und getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Polymer (32.1 mg, 84 %) erhalten und anschließend mittels GPC analysiert.

$$M_n = 1.11 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, M_w = 1.36 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, \text{PD} = 1.22$$

52.3: In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre **33** (50.0 mg, 0.08 mmol), Ni(COD)₂ (23.0 mg, 0.08 mmol) und 2,2'-Bipyridin (13.0 mg, 0.08 mmol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 1.6 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit DCM verdünnt und über

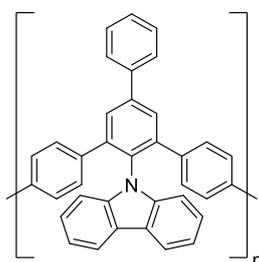
eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Zur abschließenden Reinigung wurde das Polymer in DCM gelöst, in MeOH ausgefällt und getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Polymer (21.5 mg, 59 %) erhalten und anschließend mittels GPC analysiert.

$$M_n = 1.55 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, M_w = 2.39 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, \text{PD} = 1.54$$

Summenformel: $(C_{36}H_{23}N)_n$

Molekulargewicht: $(469.59)_n \text{ g/mol}$.

53 (DG-219, DG-227)



53.1: In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre $Ni(COD)_2$ (44.0 mg, 0.16 mmol) und 2,2'-Bipyridin (25.0 mg, 0.16 mmol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 3.0 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1), in welchem **32** (100 mg, 0.16 mmol) gelöst wurde, hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit $CHCl_3$ verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: $CHCl_3$) vorgereinigt. Zur abschließenden Reinigung wurde das Polymer in $CHCl_3$ gelöst, in MeOH ausgefällt und getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Polymer (38.6 mg, 52 %) erhalten und anschließend mittels GPC analysiert.

$$M_n = 2.83 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, M_w = 5.24 \cdot 10^3 \text{ g/mol}, \text{PD} = 1.85$$

53.1: In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre $Ni(COD)_2$ (44.0 mg, 0.16 mmol) und 2,2'-Bipyridin (25.0 mg, 0.16 mmol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 2.0 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1), in welchem **32** (100 mg, 0.16 mmol) gelöst wurde, hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 300 W auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit $CHCl_3$ verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: $CHCl_3$) vorgereinigt. Zur abschließenden Reinigung wurde das Polymer in $CHCl_3$ gelöst, in MeOH ausgefällt und

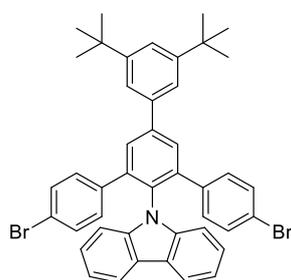
getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Polymer (22.2 mg, 30 %) erhalten und anschließend mittels GPC analysiert.

$M_n = 3.33 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 6.17 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 1.85

Summenformel: $(C_{36}H_{23}N)_n$

Molekulargewicht: $(469.59)_n$ g/mol.

54 (DG-230)



Es wurden 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid (2.72 g, 7.51 mmol), **46** (1.00 g, 1.50 mmol) und **13** (371 mg, 1.50 mmol) vorgelegt und vermengt. Der Kolben wurde anschließend drei Mal evakuiert und mit Argon geflutet. Es wurde 4 h bei 160 °C gerührt, wobei am Kolbenrand sublimierendes 4-Trifluormethylbenzoesäureanhydrid durch externes Erhitzen zurück zur Reaktionslösung geschmolzen wurde. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit DCM aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: DCM) vorgereinigt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (CH/DCM: 9:1, $R_f = 0.45$). Zur abschließenden Aufreinigung wurde das Produkt aus Petrolether umkristallisiert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (0.54 g, 0.73 mmol, 48 %) erhalten.

Summenformel: $C_{44}H_{39}Br_2N$

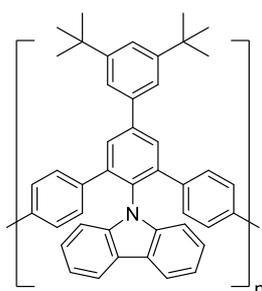
Molekulargewicht: 741.61 g/mol.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 7.96 (dd, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.56 (d, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 2H), 7.54 (t, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz, 1H), 7.24 (ddd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 7.14 (ddd, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, $^4J_{HH} = 0.8$ Hz, 2H), 7.08 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 4H), 6.99 (dd, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H), 6.91 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 4H), 1.40 (s, 18 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 152.3, 144.1, 142.6, 141.6, 139.8, 138.5, 131.5, 131.1, 130.4, 130.2, 126.3, 123.3, 122.9, 122.3, 122.0, 120.6, 120.1, 110.4, 35.5, 31.8.

MS (MALDI-TOF-pos, DCTB): $m/z = 739.146$ $[\text{M}]^+$, berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{Br}_2\text{N}$: 739.1449

55 (DG-240)



In einer Glovebox wurden unter Argonatmosphäre $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (38.0 mg, 0.16 mmol) und 2,2'-Bipyridin (11.0 mg, 0.07 mmol) in einem Mikrowellengefäß eingewogen. Anschließend wurden 2.0 mL eines Lösungsmittelgemischs aus THF/COD (32:1), in welchem **54** (102 mg, 0.14 mmol) gelöst wurde, hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Septum luftdicht verschlossen und mit Aluminiumfolie umwickelt um es vor Licht zu schützen. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 300 W auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit CHCl_3 verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule (mobile Phase: CHCl_3) vorgereinigt. Zur abschließenden Reinigung wurde das Polymer in CHCl_3 gelöst, in MeOH ausgefällt und getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Polymer (38.6 mg) erhalten und anschließend mittels GPC analysiert.

Summenformel: $(\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N})_n$

Molekulargewicht: $(581.81)_n$ g/mol.

$M_n = 2.57 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 5.35 \cdot 10^3$ g/mol, PD = 2.08

8 Literaturverzeichnis

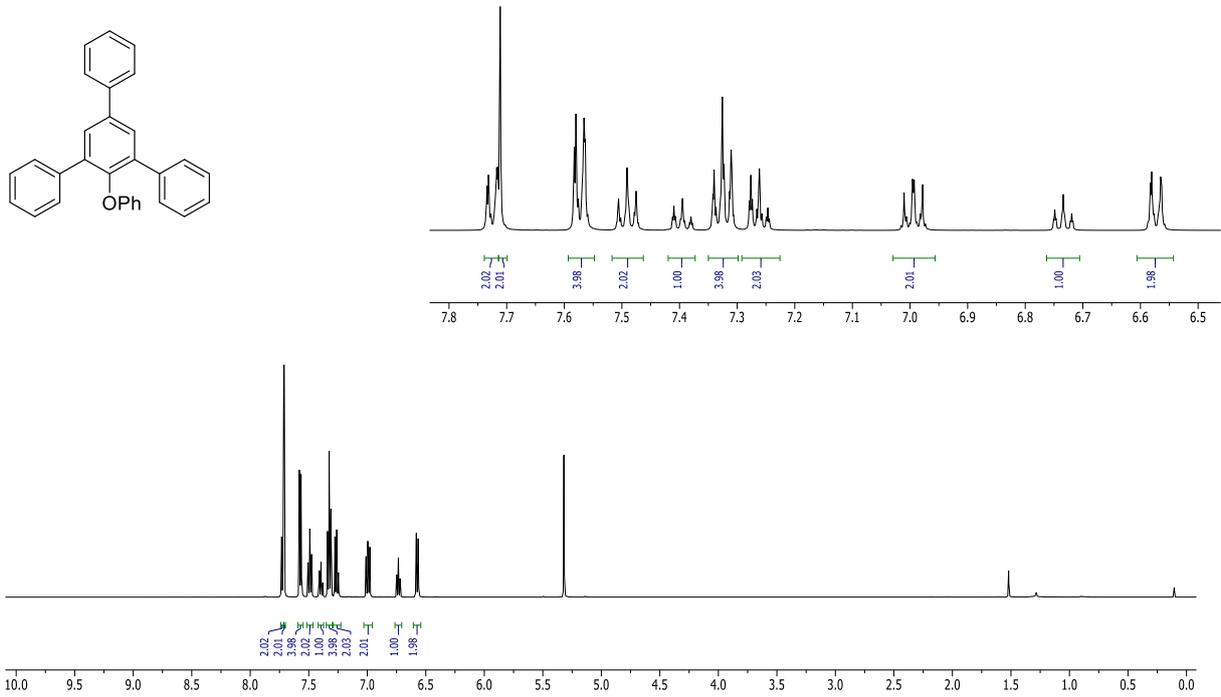
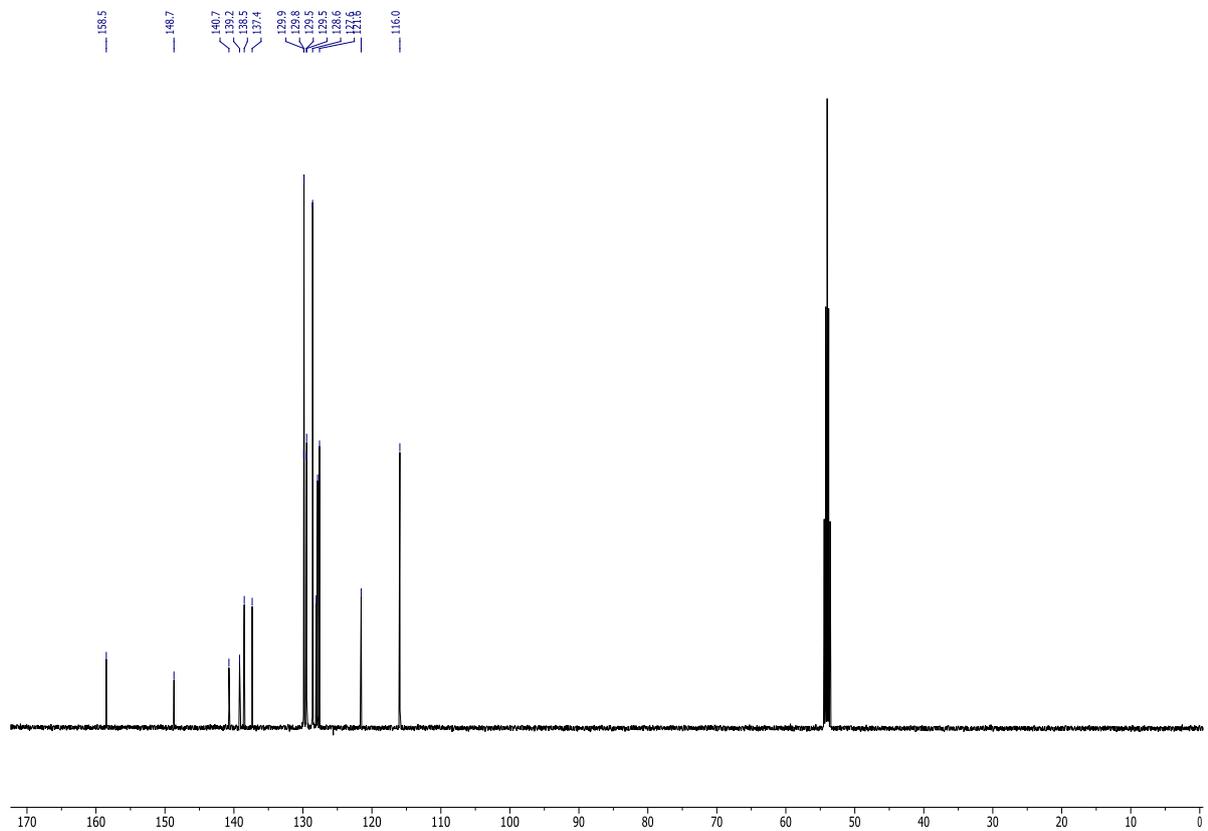
- [1] H. Decker, T. von Fellenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, 356, 281.
- [2] A. Baeyer, J. Piccard, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 384, 208.
- [3] W. Dilthey, *Chem. Ber.* **1920**, 53, 261.
- [4] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215.
- [5] G. Butt, S. Marriott, R. D. Topsom, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1990**, 205, 261.
- [6] E. Hola, J. Ortyl, *Eur. Polym. J.* **2021**, 150, 110365.
- [7] W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.* **1916**, 94, 53.
- [8] A. M. Bello, L. P. Kotra, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9271.
- [9] K. Dimroth, A. Berndt, C. Reichardt, *Org. Synth.* **1969**, 49, 114.
- [10] T. Zimmermann, G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 975.
- [11] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1877**, 31, 388.
- [12] C. Mahler, U. Müller, W. M. Müller, V. Enkelmann, C. Moon, G. Brunklaus, H. Zimmermann, S. Höger, *Chem. Commun.* **2008**, 4816.
- [13] Christian Wolfgang Mahler, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2011**.
- [14] C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1990**.
- [15] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5691.
- [16] M. Pellegrin, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1899**, 18, 457.
- [17] C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, 164, 915.
- [18] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 5329.
- [19] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, 26, 5847.
- [20] F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 75.
- [21] M. Mathew, *Acta. Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, 24, 530.
- [22] C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3265.
- [23] G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester, G. Schnakenburg, S. Grimme, S. Höger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12308.
- [24] R. D. Bach, O. Dmitrenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4444.
- [25] H.-E. Högberg, B. Thulin, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 931.
- [26] R. Stümper, *Chem. Zentralbl.* **1934**, 105 Book 2, 3473.
- [27] S. Iglesias-Groth, A. Manchado, R. Reboló, J. I. González Hernández, D. A. García-Hernández, D. L. Lambert, *MNRAS* **2010**, 407, 2157.
- [28] J. S. Spilker, K. A. Phadke, M. Aravena, M. Archipley, M. B. Bayliss, J. E. Birkin, M. Béthermin, J. Burgoyne, J. Cathey, S. C. Chapman et al., *Nature* **2023**, 618, 708.
- [29] C. Graebe, C. Liebermann, *Chem. Ber.* **1869**, 2, 332.
- [30] Markus Kunze, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2004**.
- [31] H. D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 145.
- [32] H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, A. Castellan, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 43.
- [33] H. Usta, C. Kim, Z. Wang, S. Lu, H. Huang, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4459.
- [34] C.-J. Zheng, W.-M. Zhao, Z.-Q. Wang, Da Huang, J. Ye, X.-M. Ou, X.-H. Zhang, C.-S. Lee, S.-T. Lee, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1560.
- [35] Z.-Q. Wang, C. Xu, W.-Z. Wang, L.-M. Duan, Z. Li, B.-T. Zhao, B.-M. Ji, *New J. Chem.* **2012**, 36, 662.

- [36] J. Wang, X. Lou, Y. Liu, G. Zhao, A. Islam, S. Wang, Z. Ge, *Dyes Pigm.* **2015**, *118*, 137.
- [37] M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7416.
- [38] C. Graebe, C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *163*, 343.
- [39] C. Graebe, F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *291*, 16.
- [40] D. Devadiga, M. Selvakumar, P. Shetty, M. Santosh, R. S. Chandrabose, S. Karazhanov, *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 6584.
- [41] Y. Tachibana, H. Kikuzaki, N. H. Lajis, N. Nakatani, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 5589.
- [42] Y. Tao, C. Yang, J. Qin, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2943.
- [43] K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035.
- [44] J. V. Grazulevicius, P. Strohrriegl in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Elsevier, **2001**, S. 233–274.
- [45] J. V. Grazulevicius, P. Strohrriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski, *Prog. in Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1297.
- [46] T. Scharff, W. Ratzke, J. Zipfel, P. Klemm, S. Bange, J. M. Lupton, *Nature Comm.* **2021**, *12*, 2071.
- [47] Albert Einstein, *Phys. Z.* **1917**, 121.
- [48] D. Wöhrle, W.-D. Stohrer, M. W. Tausch, *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, 2010. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [49] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [50] J. G. Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [51] L. Song, E. J. Hennink, I. T. Young, H. J. Tanke, *Biophys. J.* **1995**, *68*, 2588.
- [52] R. Bonnett, G. Martínez, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9513.
- [53] in *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Hrsg.: J. R. Lakowicz), Springer US, Boston, MA, **2006**, S. 1–26.
- [54] U. Resch-Genger, P. C. DeRose, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2315.
- [55] T. G. Mayerhöfer, H. Mutschke, J. Popp, *Chemphyschem* **2016**, *17*, 1948.
- [56] T. G. Mayerhöfer, J. Popp, *Chemphyschem* **2019**, *20*, 511.
- [57] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, *108*, 1067.
- [58] Gabi Ohlendorf, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2014**.
- [59] Steven Becker, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2018**.
- [60] J. H. Penn, W. H. Owens, J. L. Petersen, H. O. Finklea, D. A. Snider, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2128.
- [61] C. H. Hamann, D. Hoogestraat, R. Koch, *Grundlagen der Kinetik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [62] E. Koepp, F. Vögtle, *Synthesis* **1987**, *1987*, 177.
- [63] Y. Kawanami, Y. Dainobu, J. Inanaga, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *BCSJ* **1981**, *54*, 943.
- [64] P. Spránitz, P. Sőregi, B. Botlik, M. Berta, T. Soós, *Synthesis* **2019**, *51*, 1263.
- [65] O. M. Ghoneim, J. A. Legere, A. Golbraikh, A. Tropsha, R. G. Booth, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 6640.
- [66] D. Grabowski, S. Alef, S. Becker, U. Müller, G. Schnakenburg, S. Höger, *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 294.
- [67] P. Natarajan, M. Schmittel, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8669.
- [68] Y. Fujiwara, R. Ozawa, D. Onuma, K. Suzuki, K. Yoza, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2206.
- [69] M. T. Stone, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2007**, 2387.
- [70] T. Hama, S. Ge, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8250.
- [71] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 1989.
- [72] J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 64104.
- [73] R. Luckenbach, A. Jensen, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1977**, *32*, 912.

- [74] N. Swaminathan, A. Henning, T. Jurca, J. Hayon, G. Shalev, Y. Rosenwaks, *Sens. Actuators, B: Chem.* **2017**, *248*, 240.
- [75] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, H. Yamamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 19331.
- [76] W. H. Melhuish, *Quant. Effic. Fluor. Org. Sub.* **1961**, *65*, 229.
- [77] S. Hamai, F. Hirayama, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 83.
- [78] A. T. Young, *Appl. Opt.* **1981**, *20*, 533.
- [79] S. L. Oswal, I. N. Patel, *J. Mol. Liq.* **2005**, *116*, 99.
- [80] S. Urréjola, A. Sánchez, M. F. Hervello, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 482.
- [81] R. Arppe, I. Hyppänen, N. Perälä, R. Peltomaa, M. Kaiser, C. Würth, S. Christ, U. Resch-Genger, M. Schäferling, T. Soukka, *Nanoscale* **2015**, *7*, 11746.
- [82] C. Würth, M. Kaiser, S. Wilhelm, B. Grauel, T. Hirsch, U. Resch-Genger, *Nanoscale* **2017**, *9*, 4283.
- [83] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [84] M. M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, M. Malmir, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17.
- [85] C. Sambigioglio, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525.
- [86] B. F. Lundt, N. L. Johansen, A. Vølund, J. Markussen, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1978**, *12*, 258.
- [87] T.-L. Yeh, C.-C. Liao, B.-J. Uang, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11141.
- [88] P. Strazzolini, M. G. Dall'Arche, A. G. Giumanini, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9255.
- [89] X. Li, W. Tan, Y.-X. Gong, F. Shi, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1841.
- [90] W. Ong, J. Grindstaff, D. Sobransingh, R. Toba, J. M. Quintela, C. Peinador, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3353.
- [91] A. Erkkilä, P. M. Pihko, *Liebigs Ann. Chem.* **2007**, *2007*, 4205.
- [92] K. P. Cole, S. J. Ryan, J. M. Groh, R. D. Miller, *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 6209.
- [93] H. R. Kricheldorf, *Handbook of Polymer Synthesis. Pt. B*, Dekker, New York, **1992**.
- [94] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [95] W. Zhang, F. Bie, J. Ma, F. Zhou, M. Szostak, C. Liu, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 17445.
- [96] I. Shiina, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1587.
- [97] I. K. Spiliopoulos, J. A. Mikroyannidis, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2149.
- [98] Christopher Sterzenbach, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2019**.
- [99] C. Ebner, C. A. Müller, C. Markert, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4710.

9 Anhang

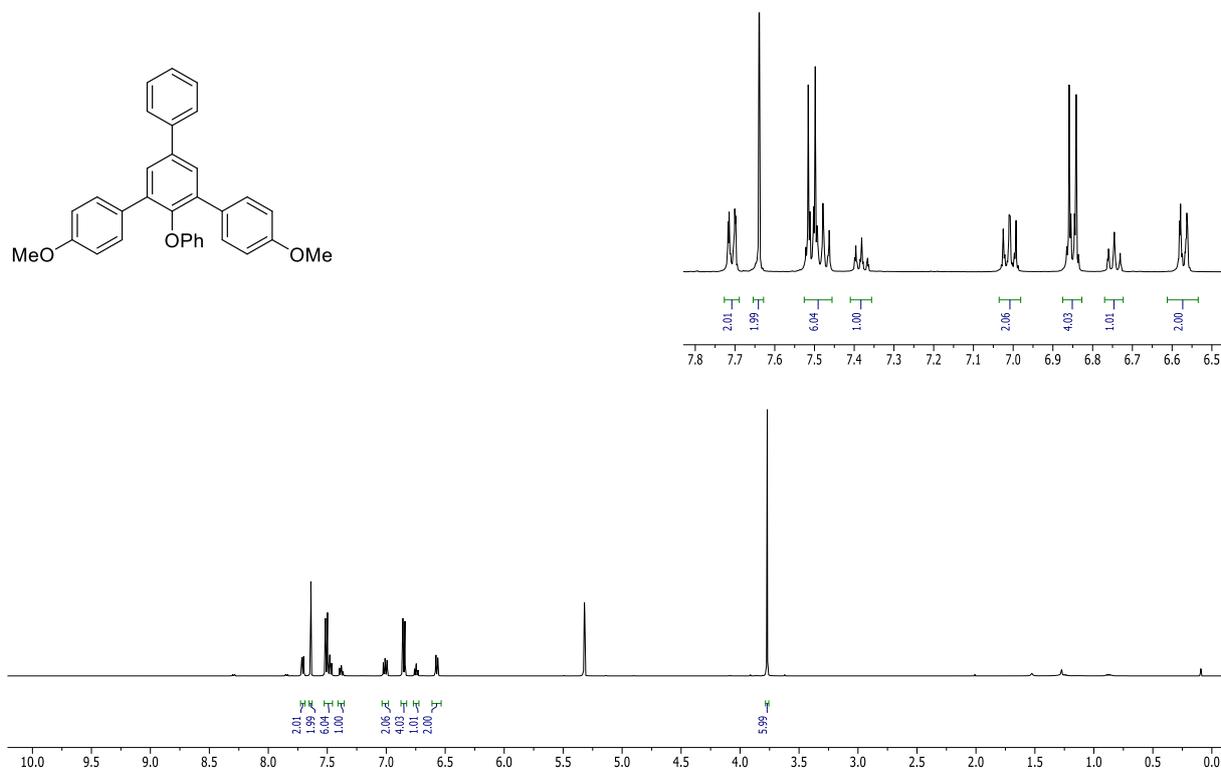
24

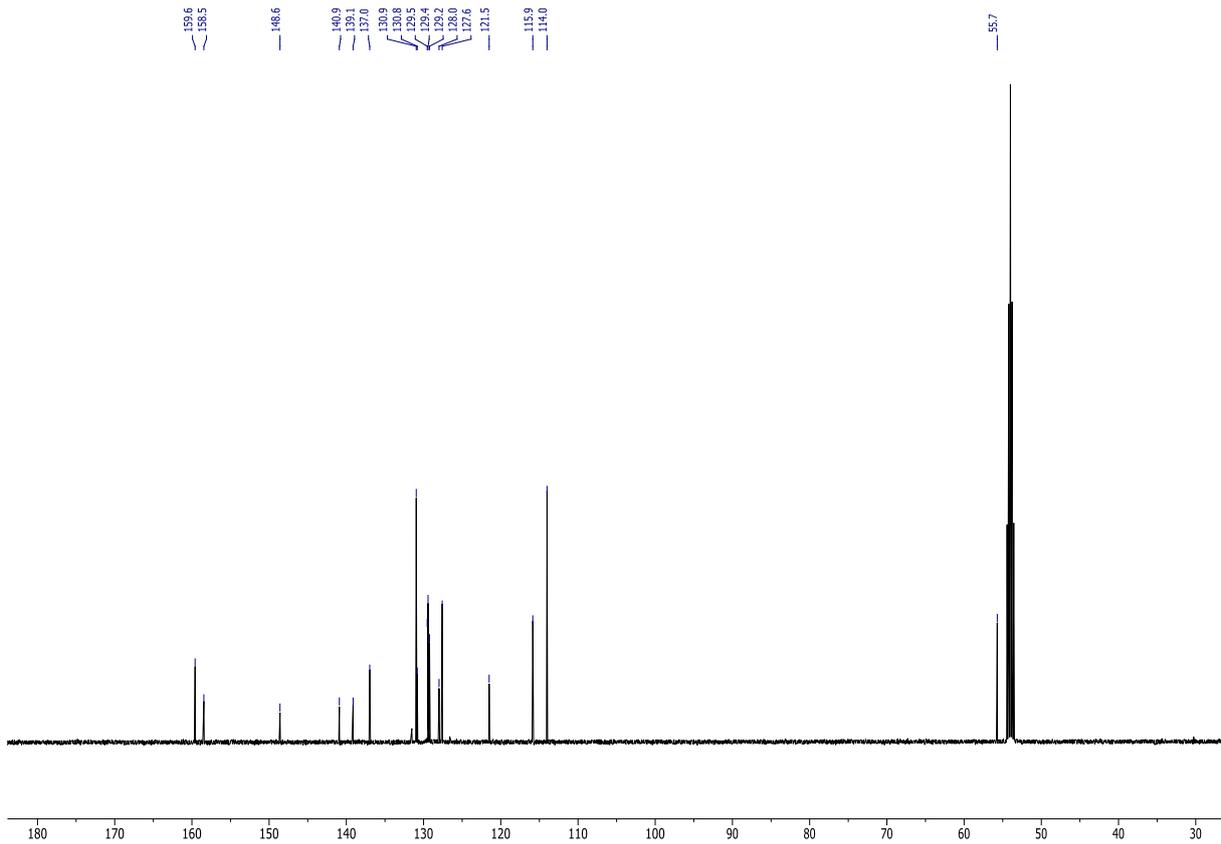
Abbildung 57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **24** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).Abbildung 58: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **24** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 828 fh
1:	398.16628	0.00000	0.00000	0.00000
2:	398.16645	0.00000	0.00000	0.00000
3:	398.16658	0.00000	0.00000	0.00000
4:	398.16672	0.00000	0.00000	0.00000
5:	398.16647	0.00000	0.00000	0.00000
6:	398.16647	0.00000	0.00000	0.00000
7:	398.16663	0.00000	0.00000	0.00000
8:	398.16654	0.00000	0.00000	0.00000
9:	398.16627	0.00000	0.00000	0.00000
10:	398.16677	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	398.16652	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	3981.66521	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00017	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	398.16677	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	398.16627	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 59: HRMS-Messung von 24.

25

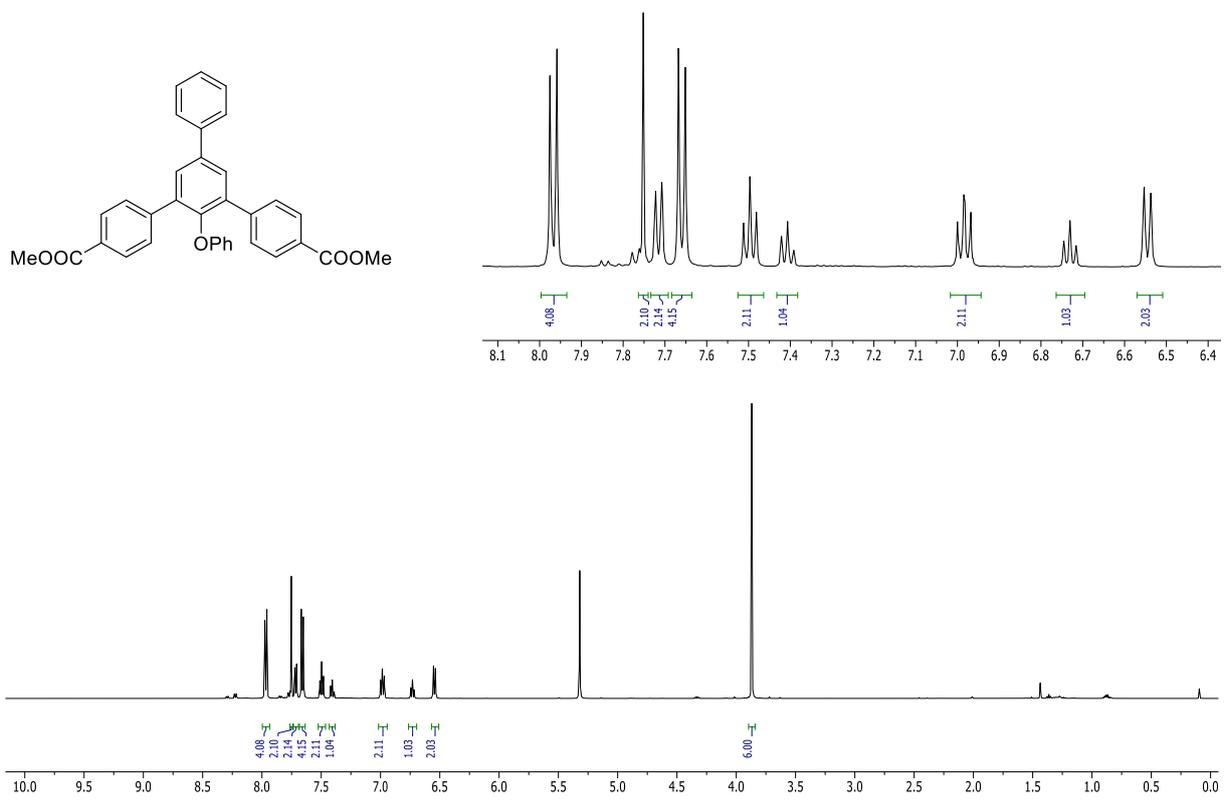
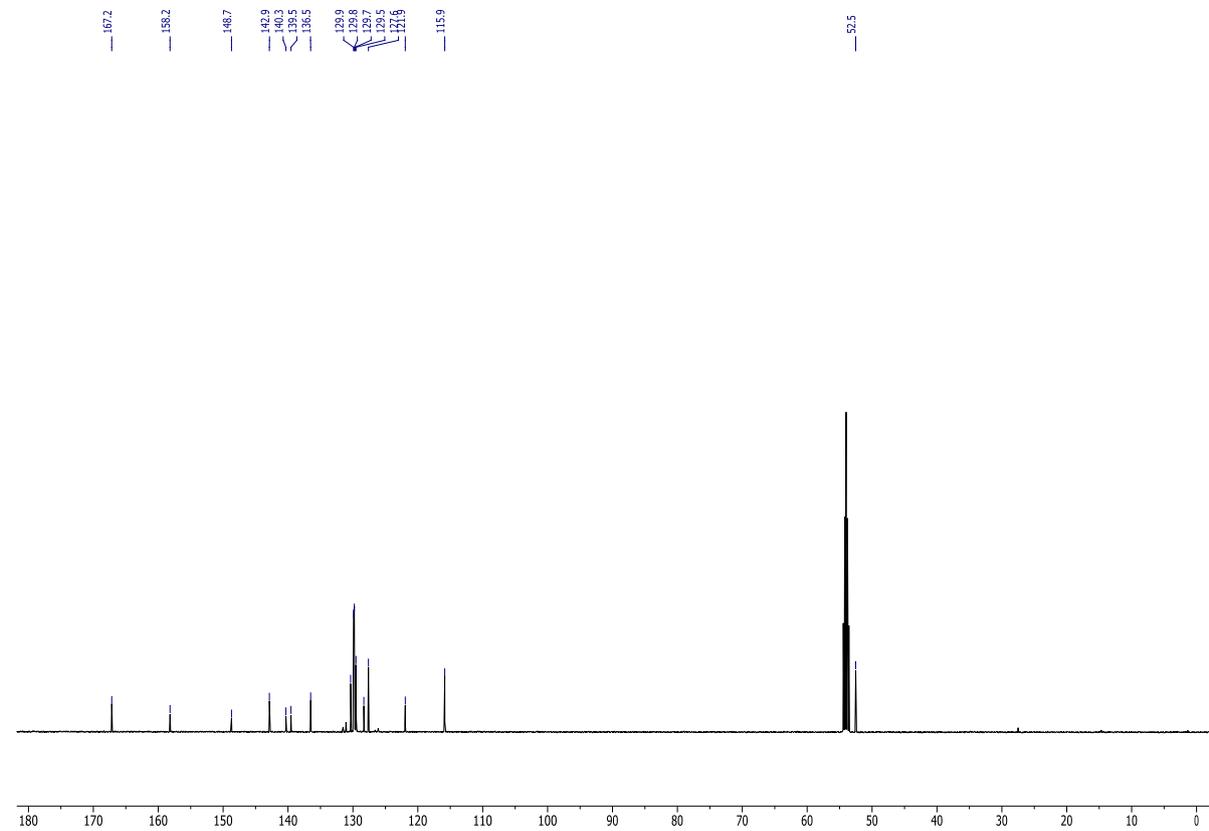
Abbildung 60: ¹H-NMR-Spektrum von 25 (500 MHz, CD₂Cl₂, RT).

Abbildung 61: ^{13}C -NMR-Spektrum von **25** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 018fh
1:	458.18752	0.00000	0.00000	0.00000
2:	458.18799	0.00000	0.00000	0.00000
3:	458.18792	0.00000	0.00000	0.00000
4:	458.18779	0.00000	0.00000	0.00000
5:	458.18788	0.00000	0.00000	0.00000
6:	458.18795	0.00000	0.00000	0.00000
7:	458.18776	0.00000	0.00000	0.00000
8:	458.18787	0.00000	0.00000	0.00000
9:	458.18779	0.00000	0.00000	0.00000
10:	458.18777	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	458.18782	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	4581.87823	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00013	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	458.18799	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	458.18752	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 62: HRMS-Messung von **25**.

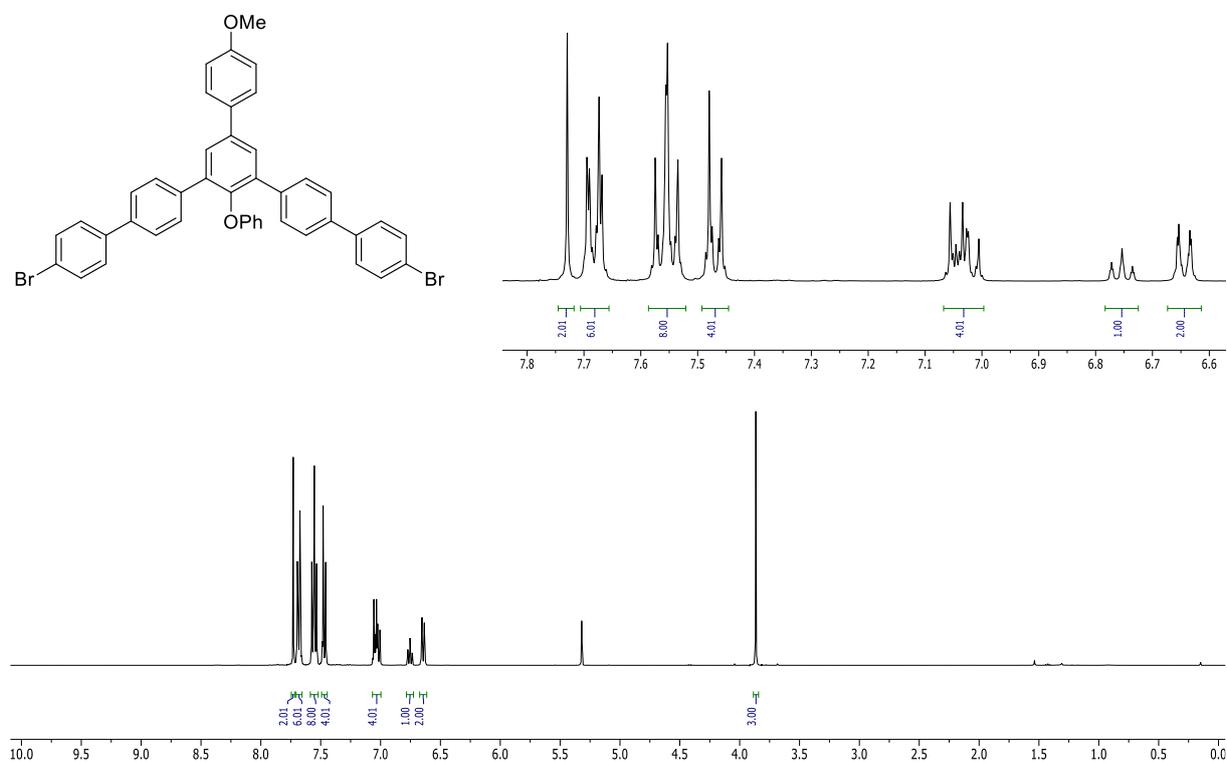
26

Abbildung 63: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).Abbildung 64: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **26** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 393fh
1:	514.17731	0.00000	0.00000	0.00000
2:	514.17720	0.00000	0.00000	0.00000
3:	514.17776	0.00000	0.00000	0.00000
4:	514.17752	0.00000	0.00000	0.00000
5:	514.17763	0.00000	0.00000	0.00000
6:	514.17759	0.00000	0.00000	0.00000
7:	514.17750	0.00000	0.00000	0.00000
8:	514.17741	0.00000	0.00000	0.00000
9:	514.17759	0.00000	0.00000	0.00000
10:	514.17758	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	514.17751	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	5141.77509	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00017	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	514.17776	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	514.17720	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 65: HRMS-Messung von 26.

27

Abbildung 66: ¹H-NMR-Spektrum von 27 (400 MHz, CD₂Cl₂, RT).

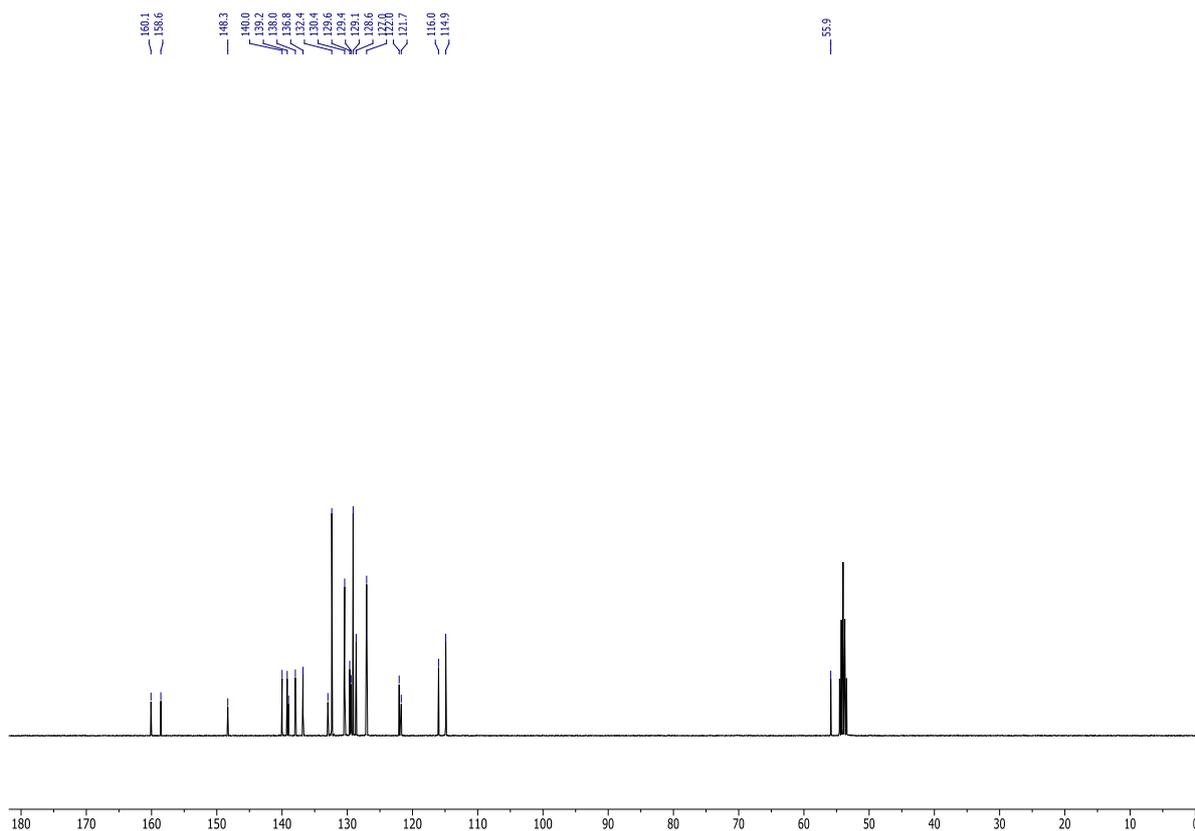


Abbildung 67: ^{13}C -NMR-Spektrum von **27** (100 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

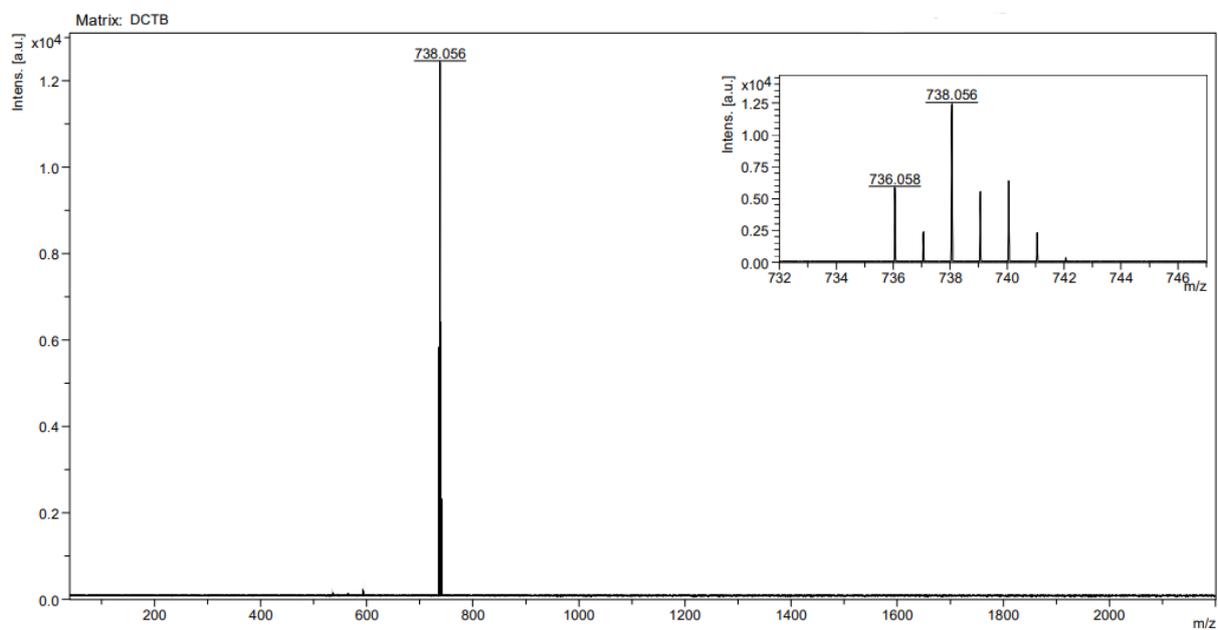
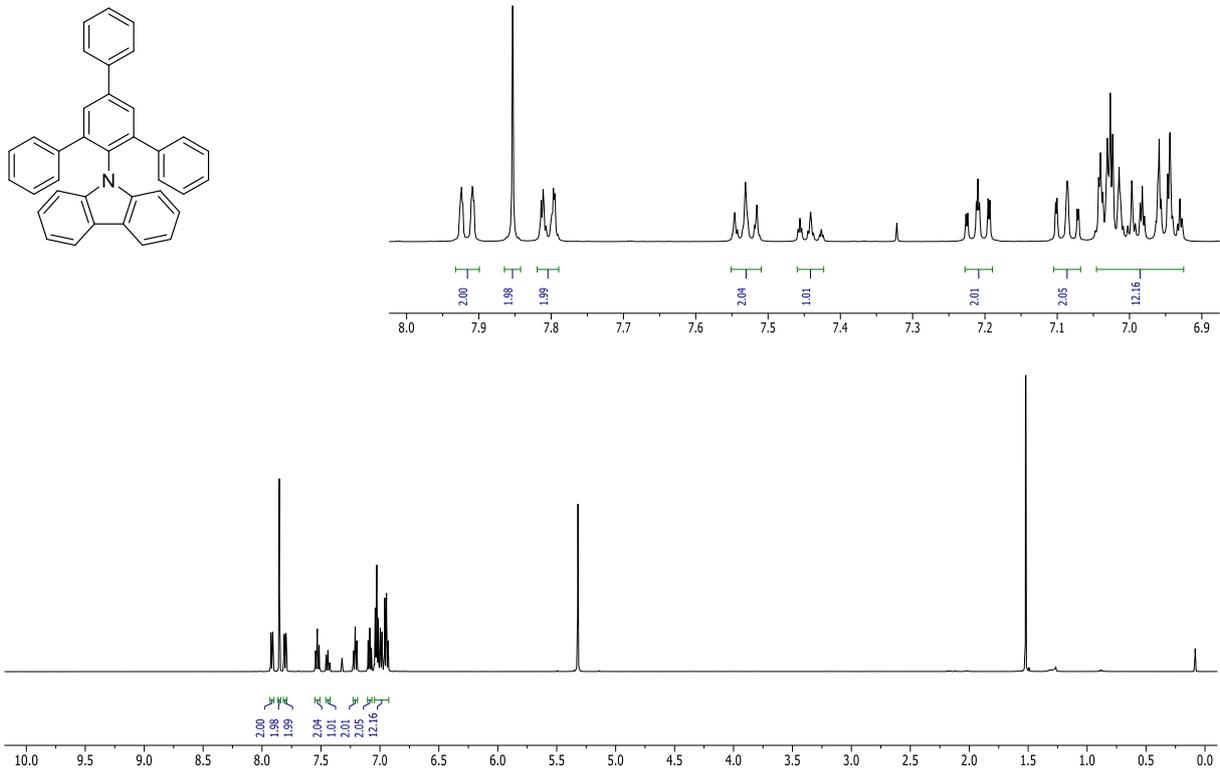
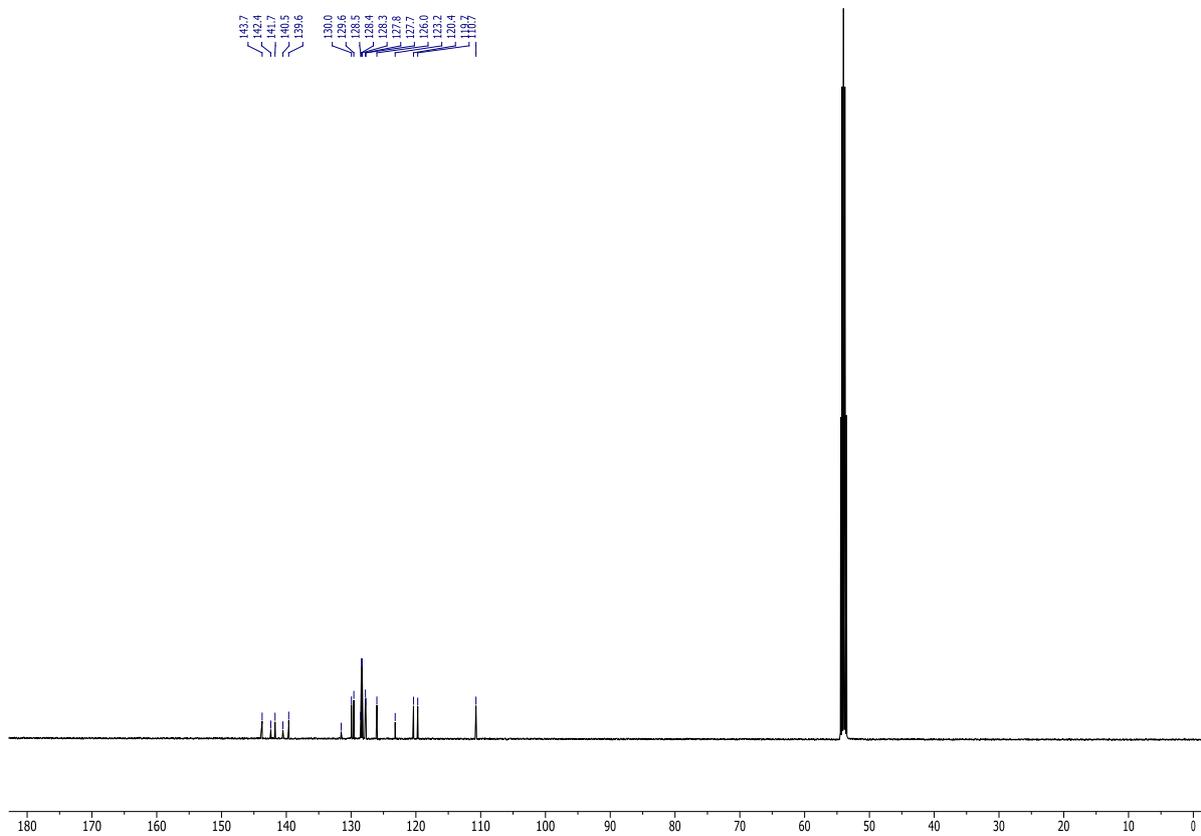


Abbildung 68: MALDI-TOF Massenspektrum von **27** (Matrix: DCTB).

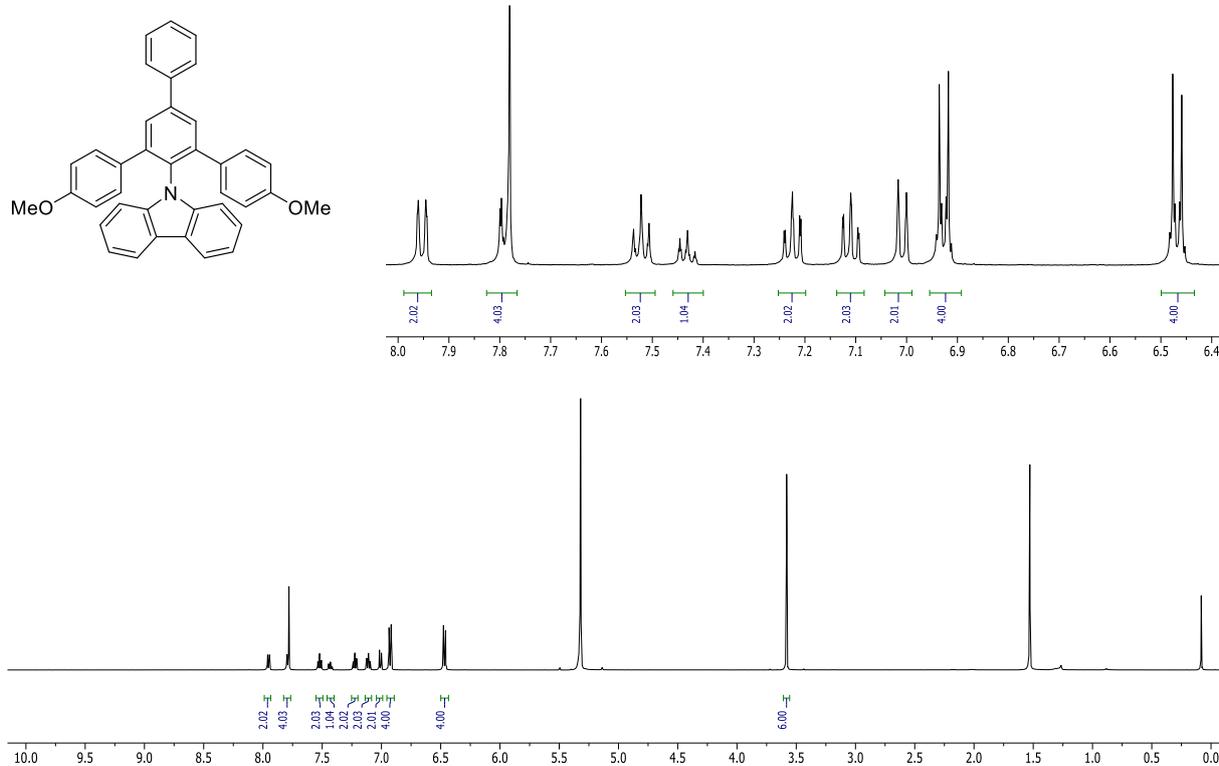
28

Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **28** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).Abbildung 70: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **28** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 385fi
1:	471.19854	0.00000	0.00000	0.00000
2:	471.19847	0.00000	0.00000	0.00000
3:	471.19853	0.00000	0.00000	0.00000
4:	471.19817	0.00000	0.00000	0.00000
5:	471.19860	0.00000	0.00000	0.00000
6:	471.19801	0.00000	0.00000	0.00000
7:	471.19817	0.00000	0.00000	0.00000
8:	471.19843	0.00000	0.00000	0.00000
9:	471.19847	0.00000	0.00000	0.00000
10:	471.19828	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	471.19837	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	4711.98366	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00020	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	471.19860	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	471.19801	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 71: HRMS-Messung von 28.

29

Abbildung 72: ¹H-NMR-Spektrum von 29 (500 MHz, CD₂Cl₂, RT).

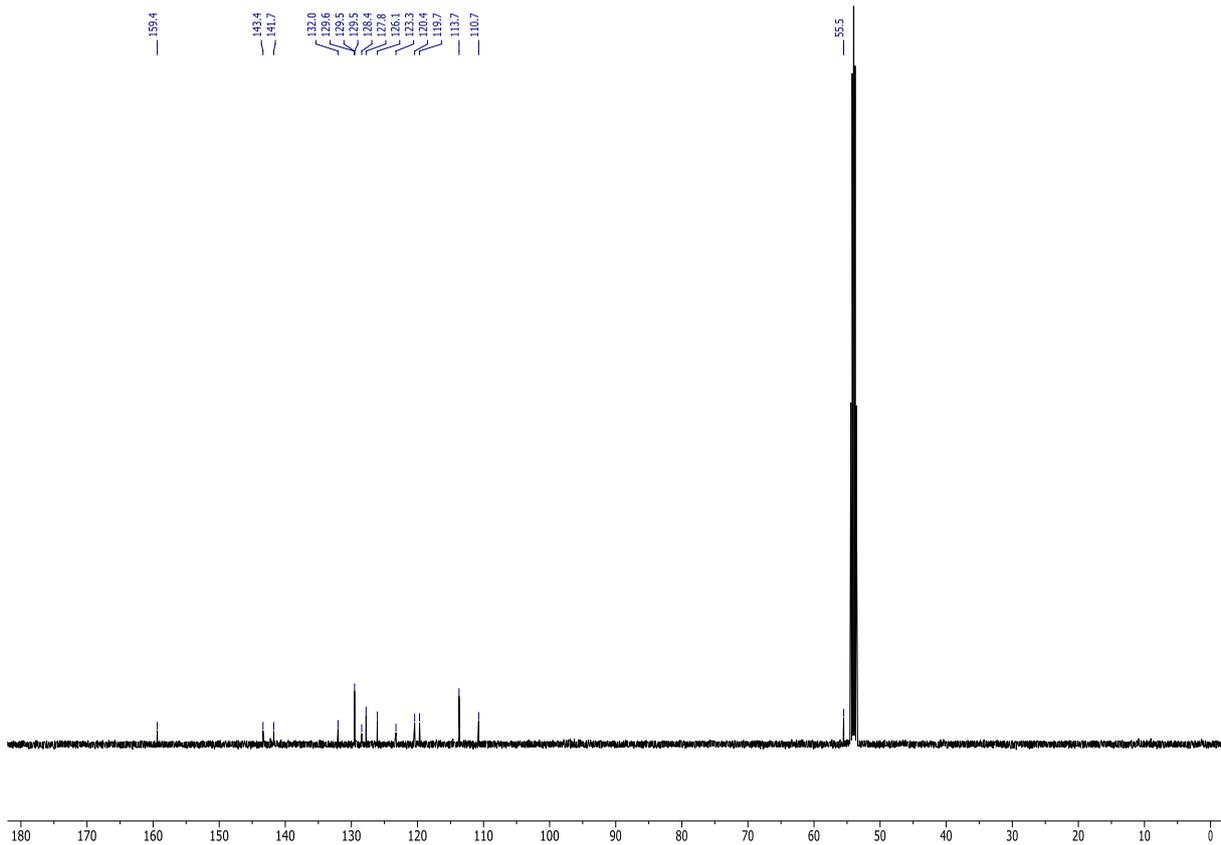
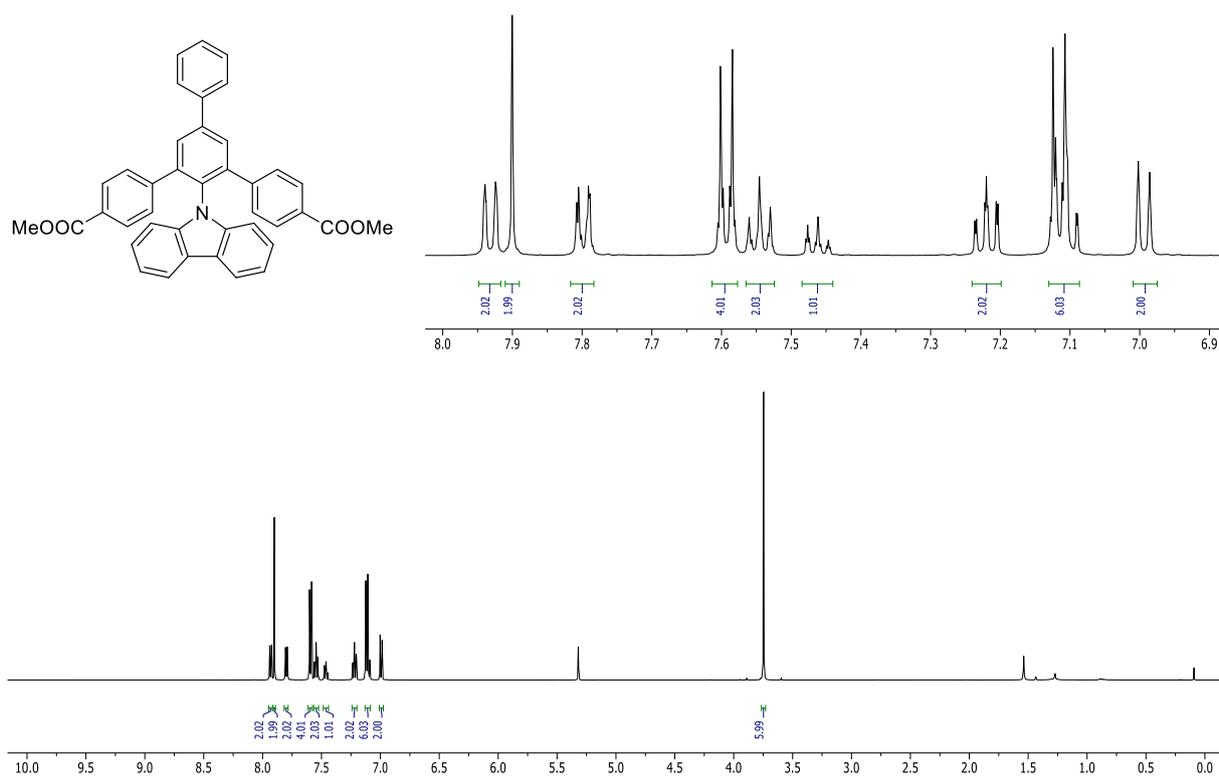
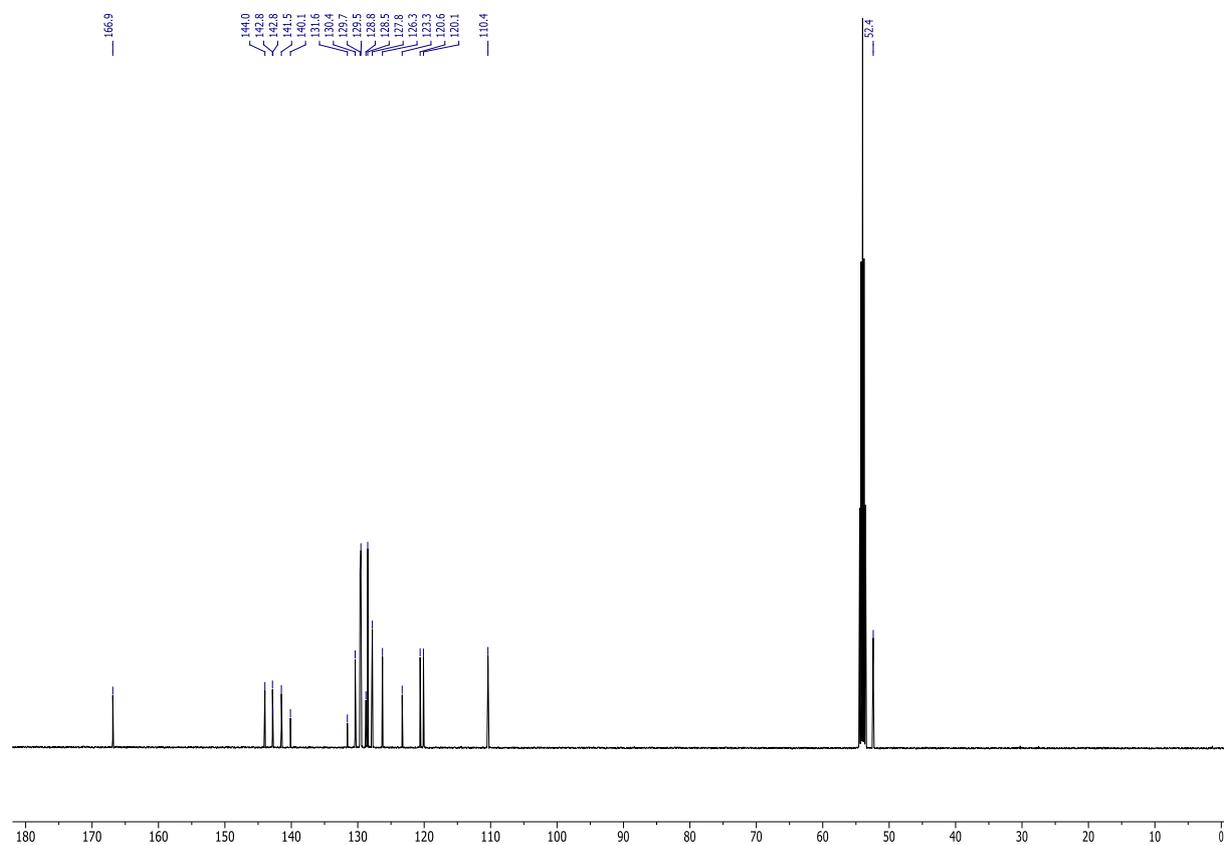


Abbildung 73: ^{13}C -NMR-Spektrum von **29** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 318fi
1:	531.21987	0.00000	0.00000	0.00000
2:	531.21953	0.00000	0.00000	0.00000
3:	531.21963	0.00000	0.00000	0.00000
4:	531.21976	0.00000	0.00000	0.00000
5:	531.21944	0.00000	0.00000	0.00000
6:	531.21972	0.00000	0.00000	0.00000
7:	531.21979	0.00000	0.00000	0.00000
8:	531.21932	0.00000	0.00000	0.00000
9:	531.21961	0.00000	0.00000	0.00000
10:	531.21972	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	531.21964	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	5312.19639	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00017	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	531.21987	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	531.21932	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 74: HRMS-Messung von **29**.

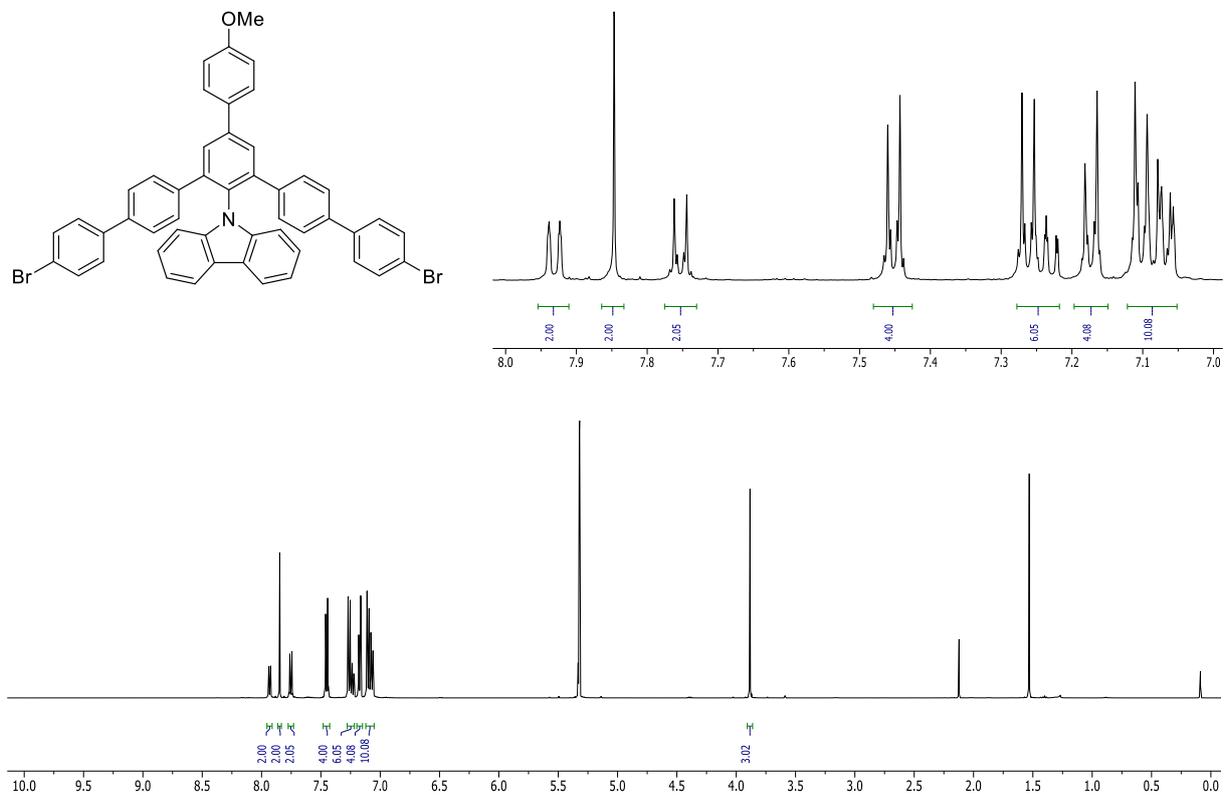
30

Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).Abbildung 76: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **30** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 384fi
1:	587.20886	0.00000	0.00000	0.00000
2:	587.20915	0.00000	0.00000	0.00000
3:	587.20857	0.00000	0.00000	0.00000
4:	587.20905	0.00000	0.00000	0.00000
5:	587.20891	0.00000	0.00000	0.00000
6:	587.20863	0.00000	0.00000	0.00000
7:	587.20859	0.00000	0.00000	0.00000
8:	587.20916	0.00000	0.00000	0.00000
9:	587.20887	0.00000	0.00000	0.00000
10:	587.20919	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	587.20890	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	5872.08900	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00024	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	587.20919	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	587.20857	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 77: HRMS-Messung von 30.

31

Abbildung 78: ¹H-NMR-Spektrum von 31 (500 MHz, CD₂Cl₂, RT).

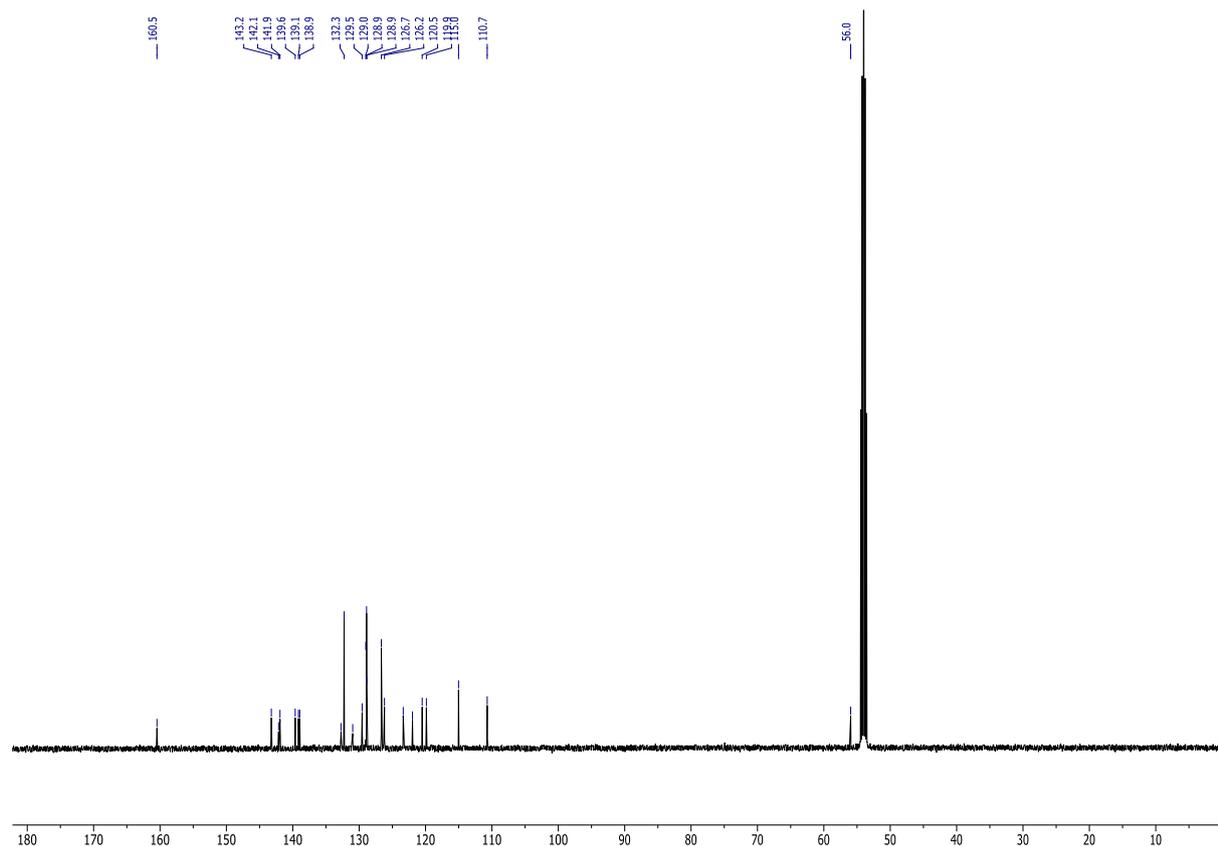


Abbildung 79: ^{13}C -NMR-Spektrum von **31** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

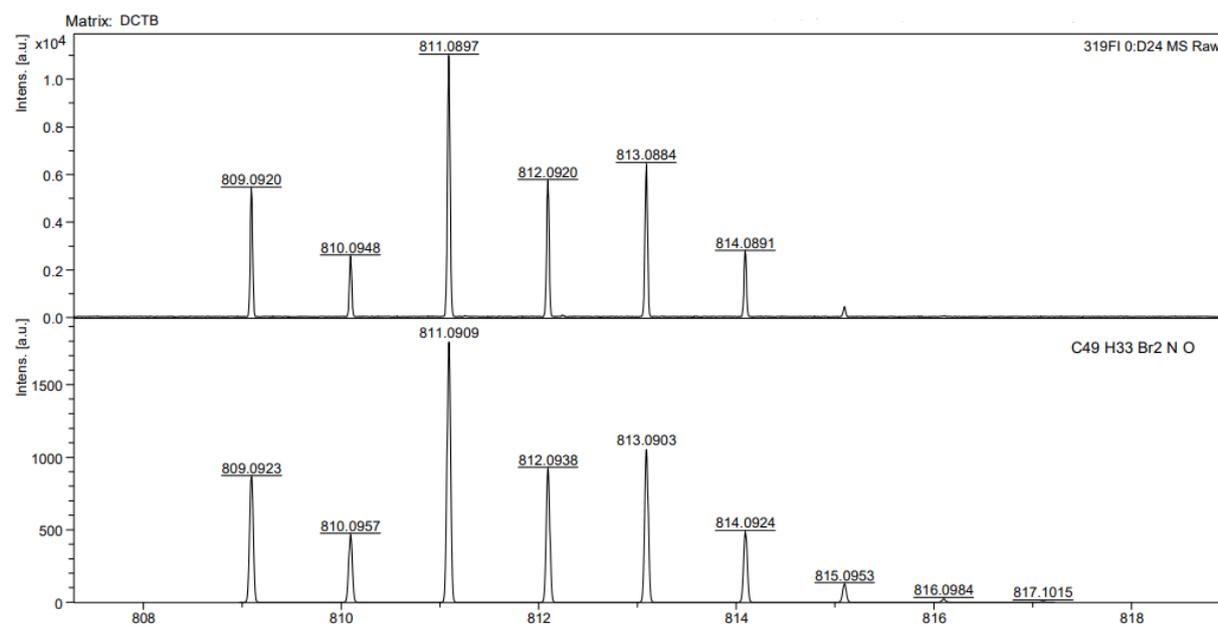
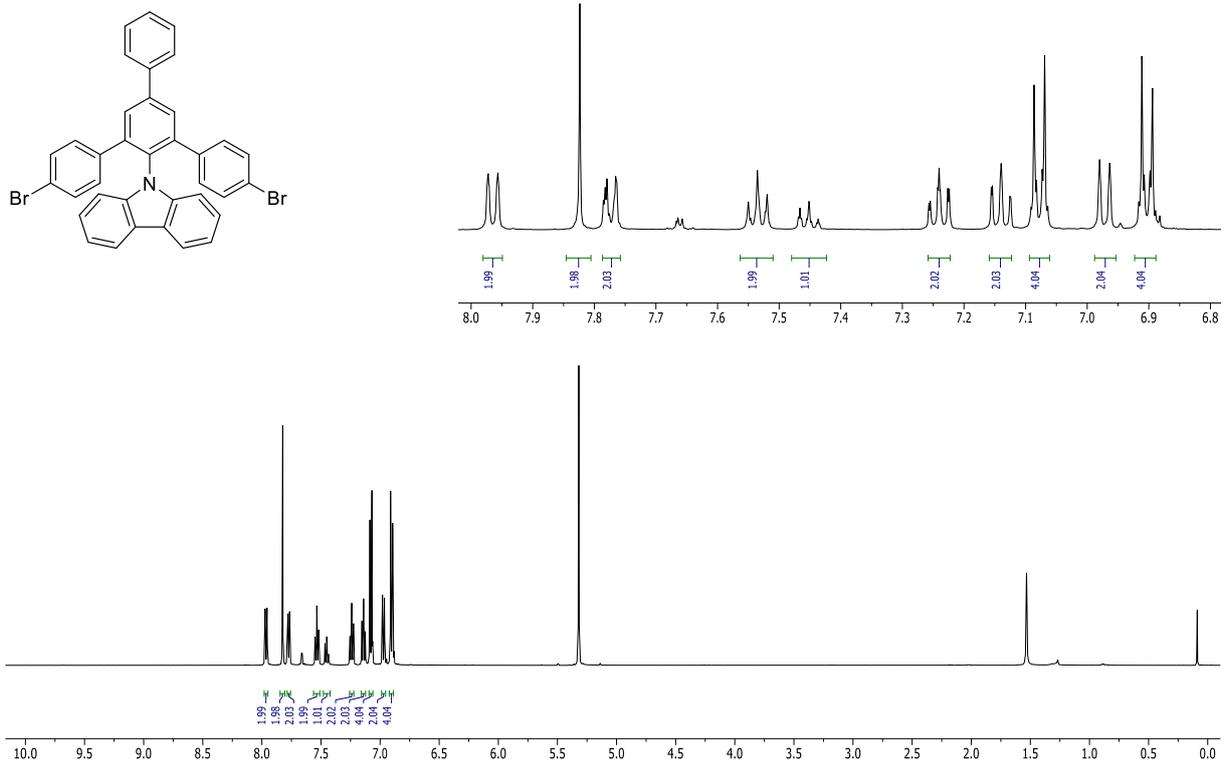
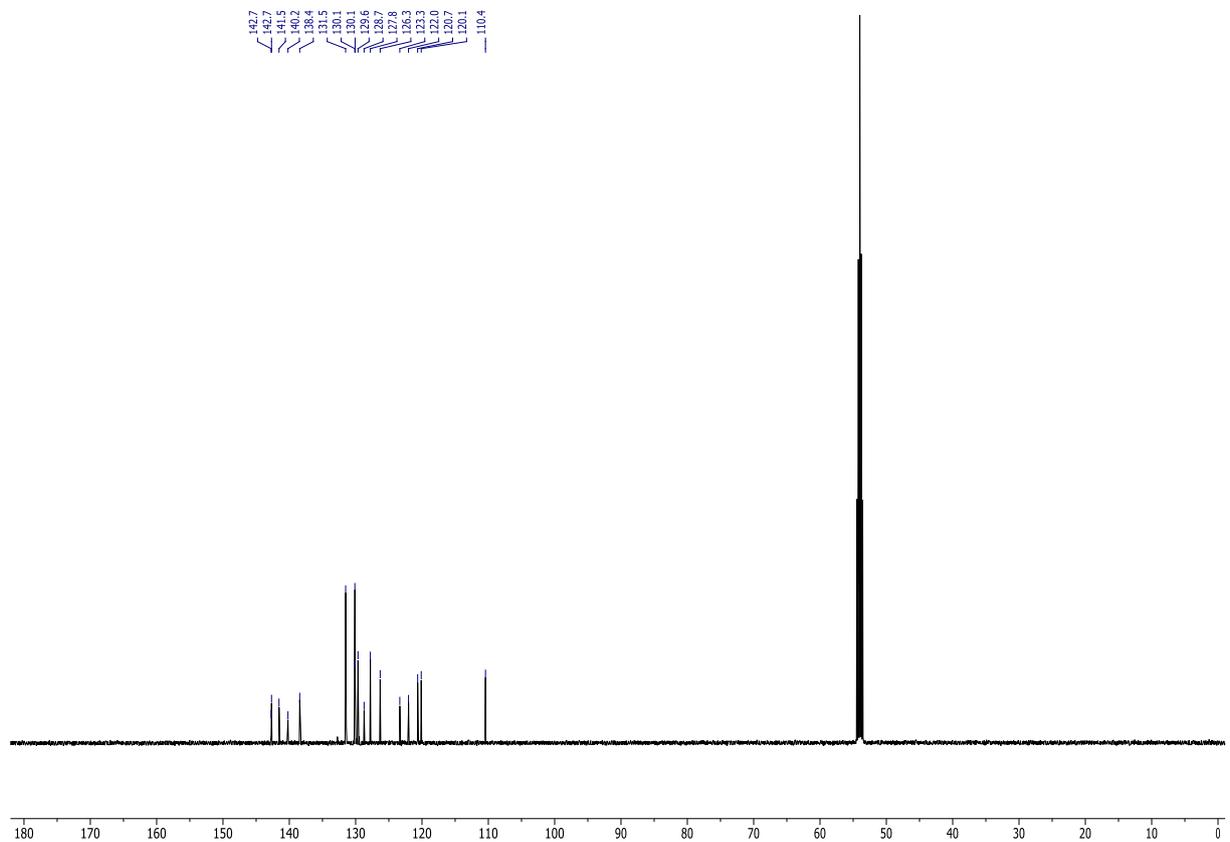


Abbildung 80: Gemessenes (oben) und errechnetes (unten) Isotopenmusters aus dem MALDI-TOF Massenspektrum von **31** (Matrix: DCTB).

32

Abbildung 81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).Abbildung 82: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **32** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

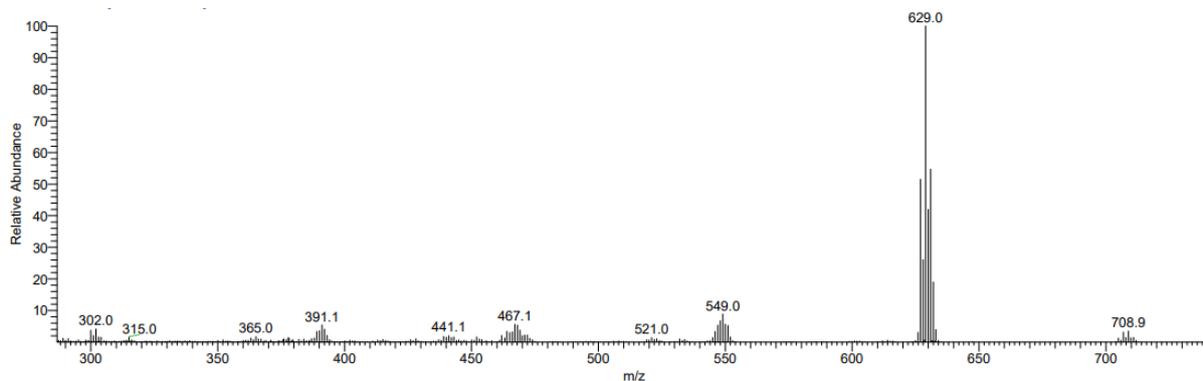


Abbildung 83: EI-Massenspektrum von **32**.

33

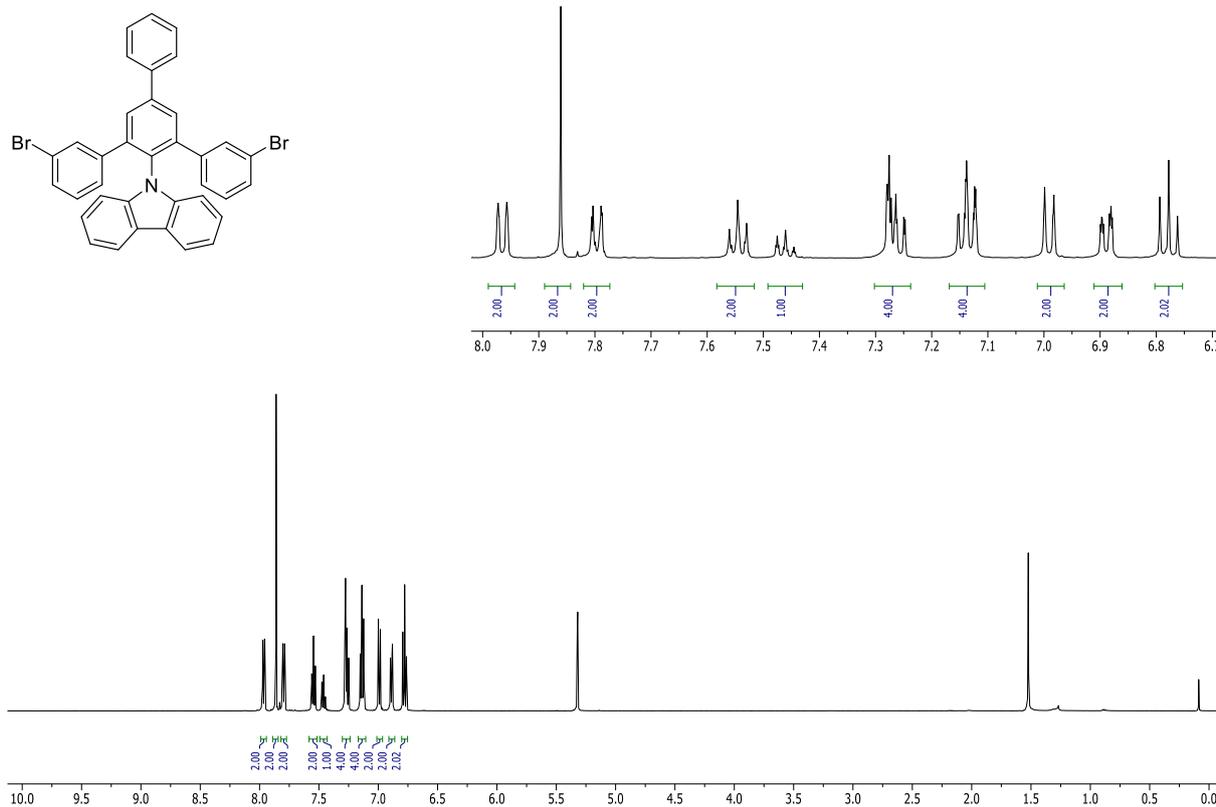


Abbildung 84: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **33** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

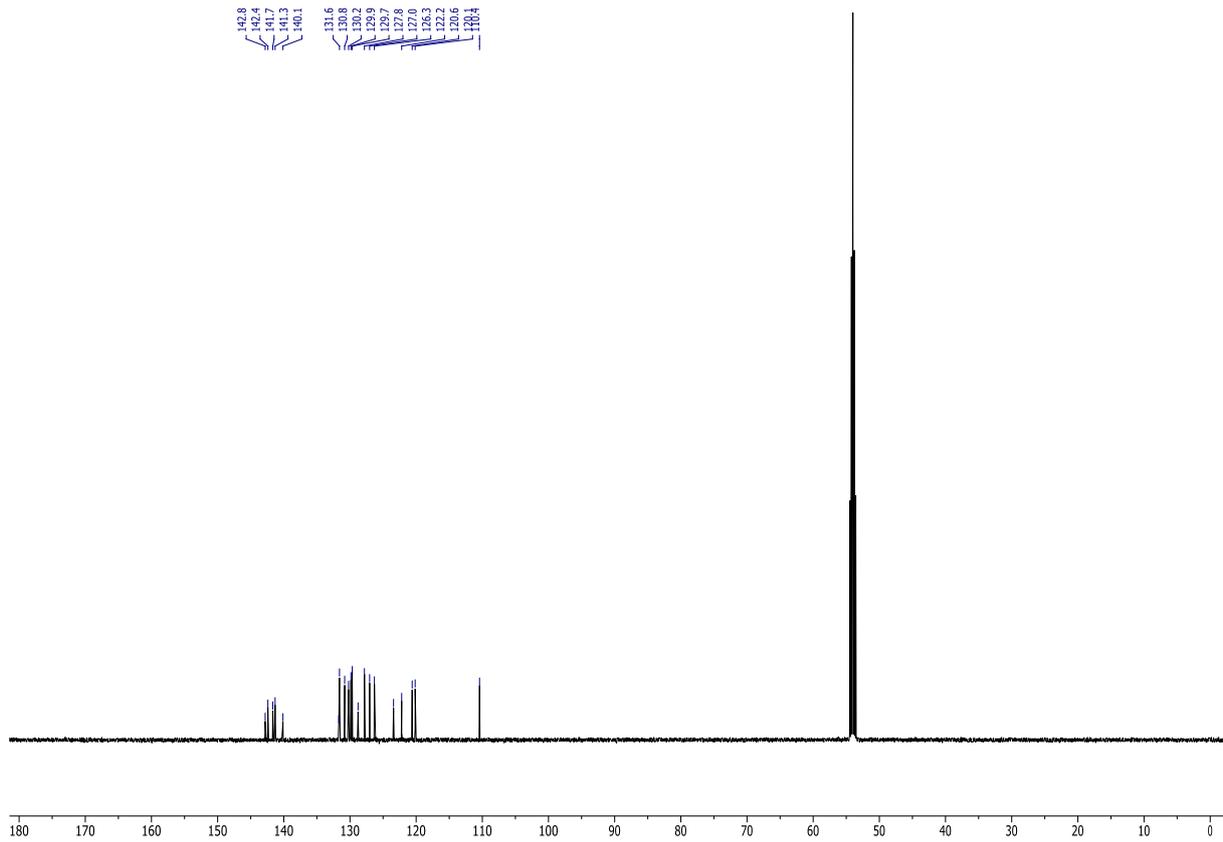


Abbildung 85: ^{13}C -NMR-Spektrum von **33** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

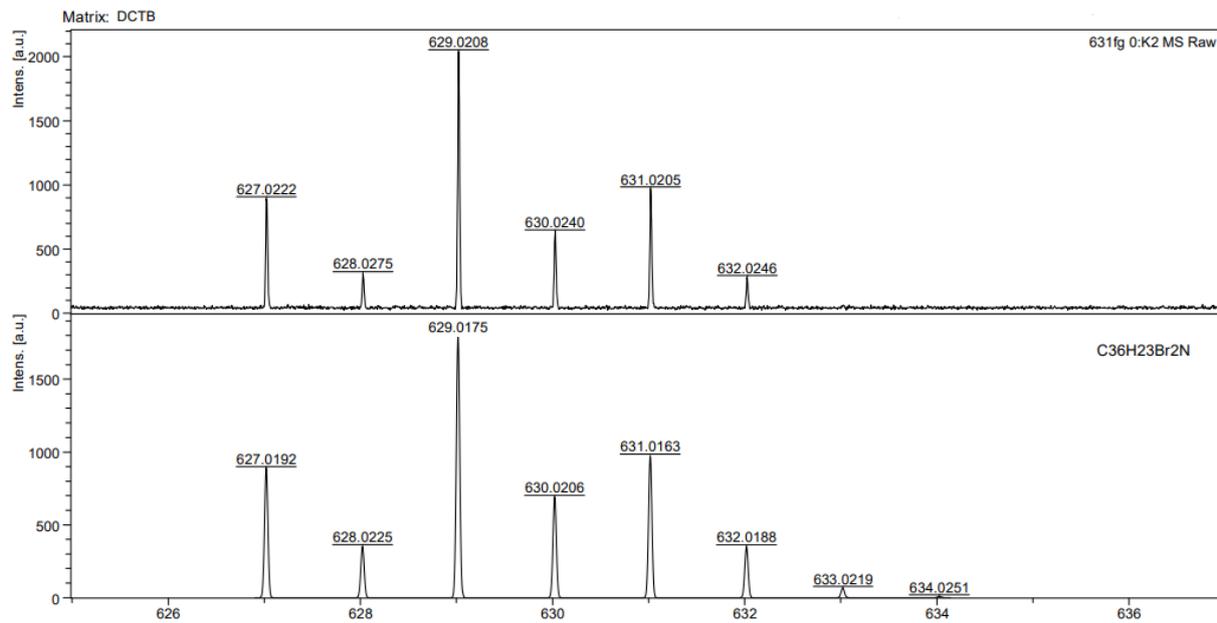
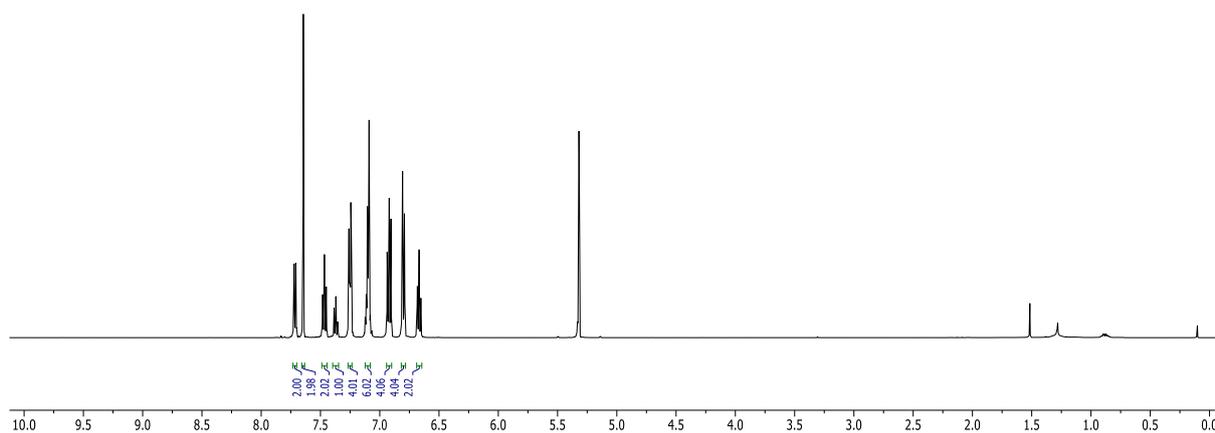
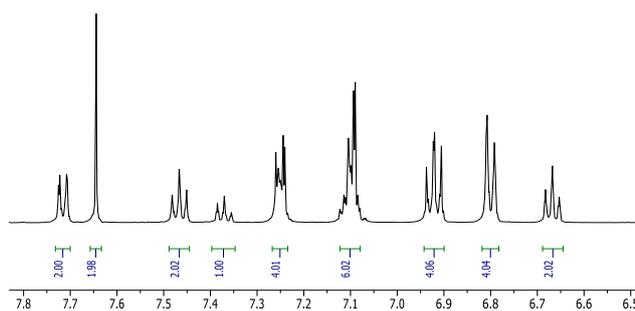
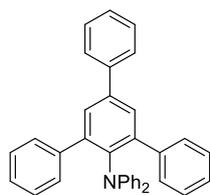
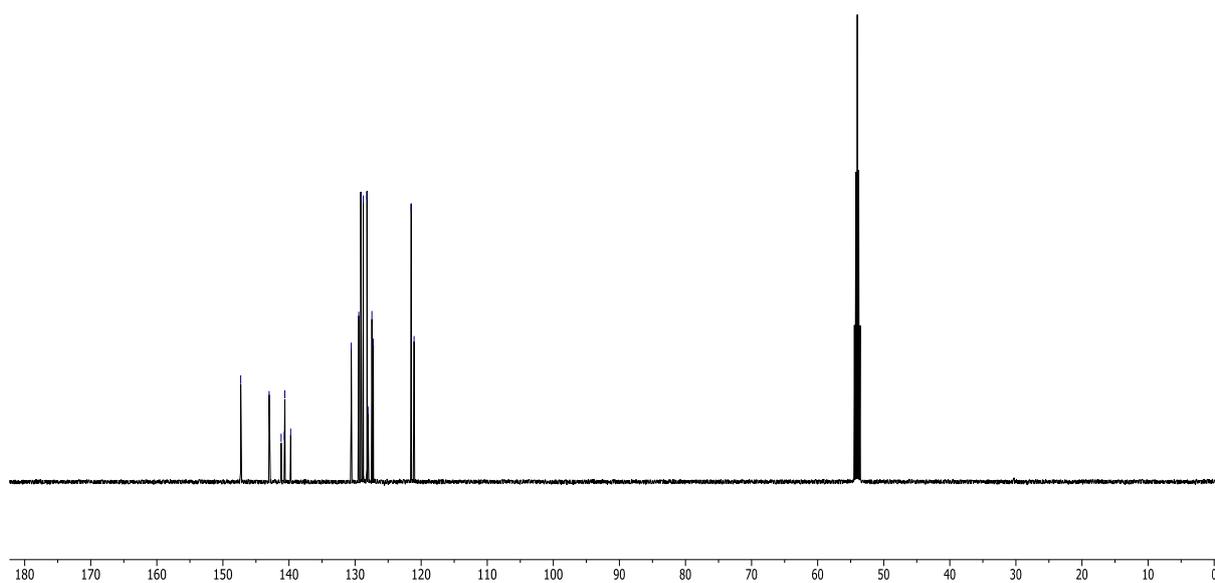


Abbildung 86: Gemessenes (oben) und errechnetes (unten) Isotopenmusters aus dem MALDI-TOF Massenspektrum von **33** (Matrix: DCTB).

34

Abbildung 87: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **34** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

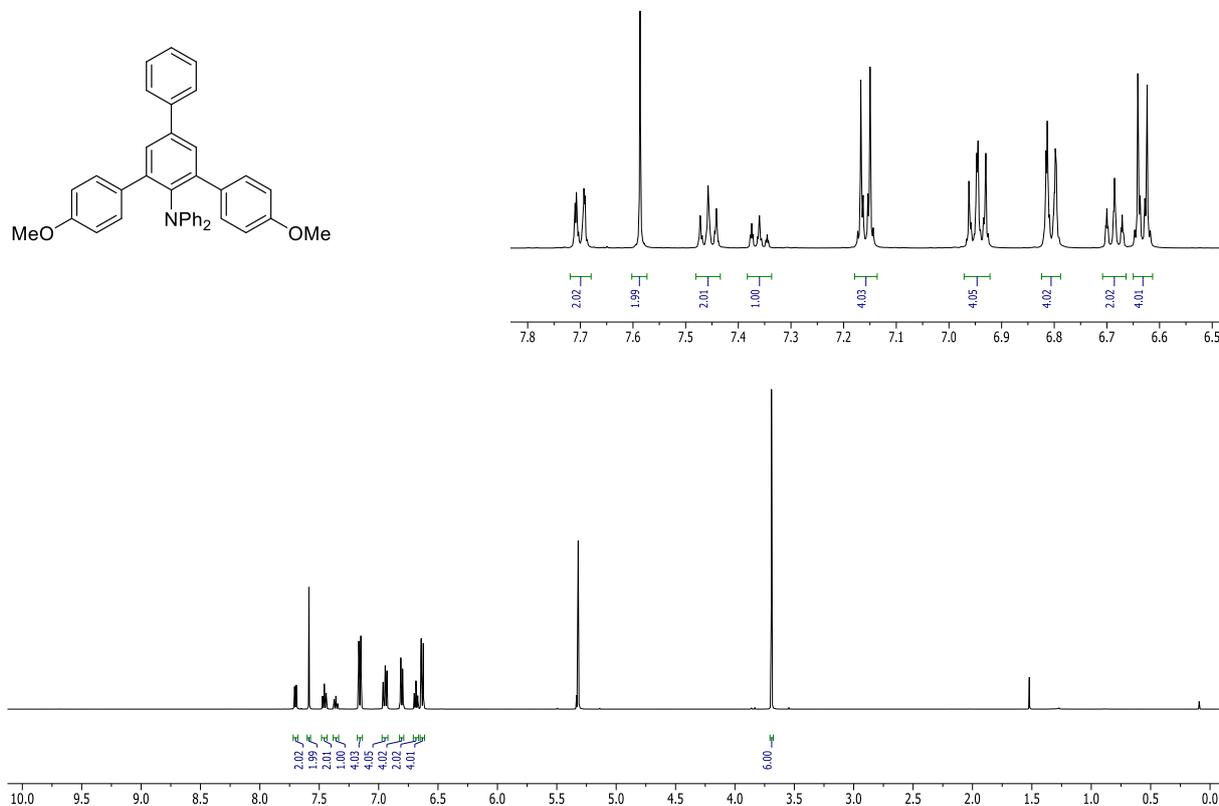
147.3
147.2
147.2
140.7
140.6
139.7
129.4
129.1
128.8
128.2
121.5
121.1

Abbildung 88: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **34** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 244fh
1:	473.21346	0.00000	0.00000	0.00000
2:	473.21349	0.00000	0.00000	0.00000
3:	473.21384	0.00000	0.00000	0.00000
4:	473.21389	0.00000	0.00000	0.00000
5:	473.21376	0.00000	0.00000	0.00000
6:	473.21391	0.00000	0.00000	0.00000
7:	473.21378	0.00000	0.00000	0.00000
8:	473.21353	0.00000	0.00000	0.00000
9:	473.21378	0.00000	0.00000	0.00000
10:	473.21357	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	473.21370	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	4732.13701	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00017	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	473.21391	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	473.21346	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 89: HRMS-Messung von 34.

35

Abbildung 90: ¹H-NMR-Spektrum von 35 (500 MHz, CD₂Cl₂, RT).

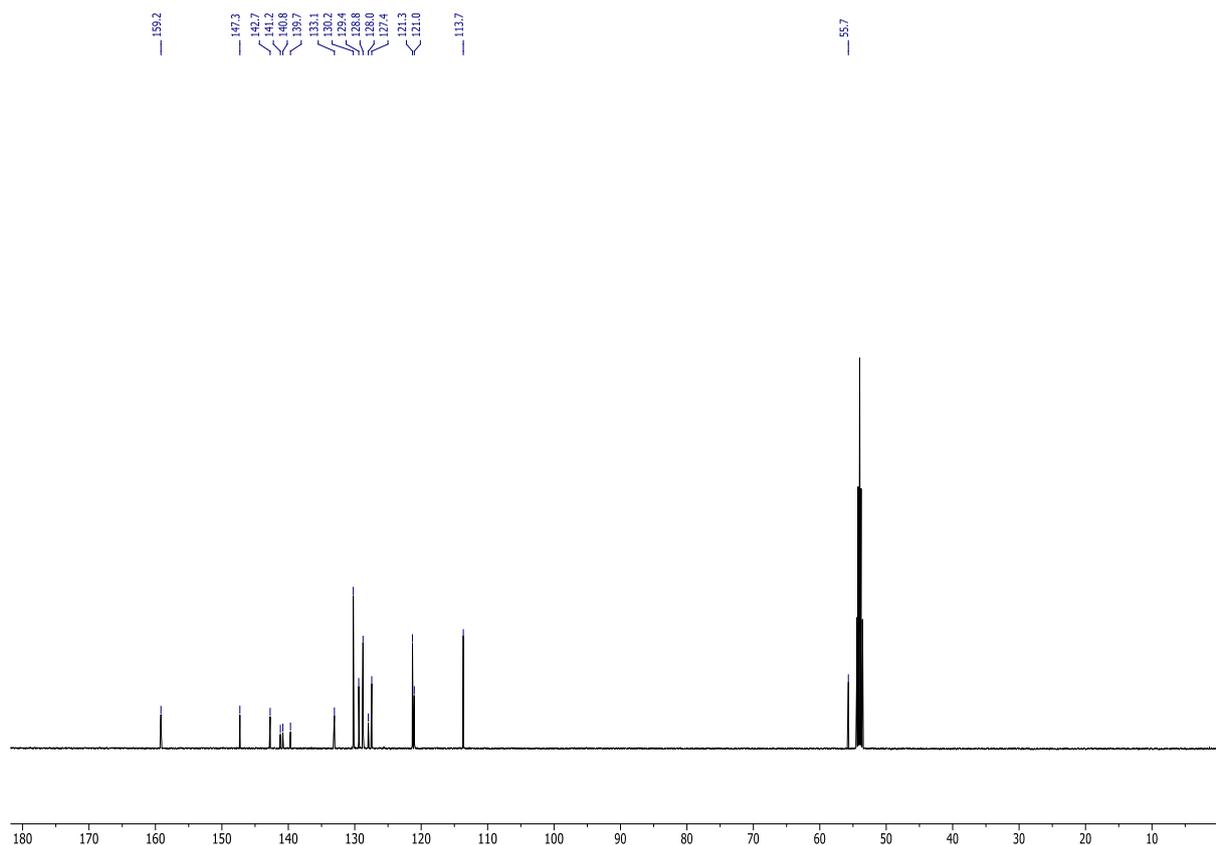
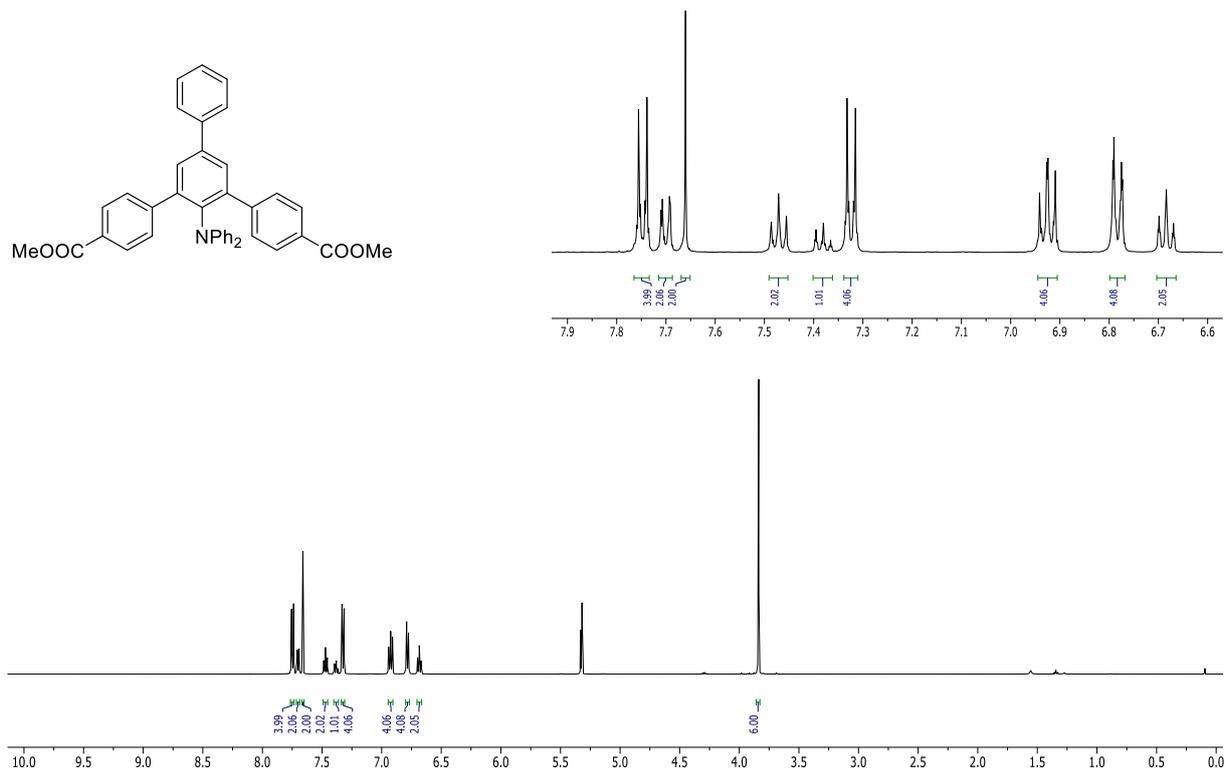
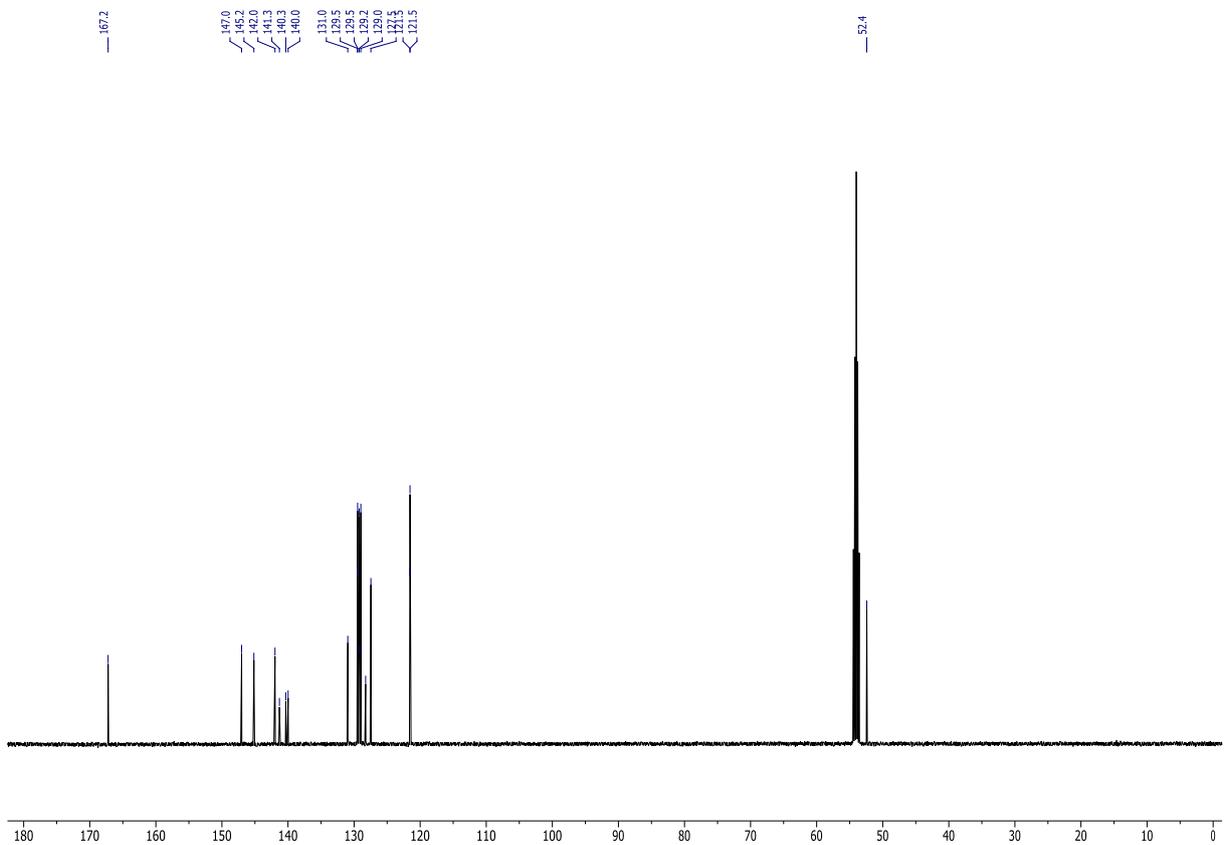


Abbildung 91: ^{13}C -NMR-Spektrum von **35** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 826fh
1:	533.23496	0.00000	0.00000	0.00000
2:	533.23544	0.00000	0.00000	0.00000
3:	533.23499	0.00000	0.00000	0.00000
4:	533.23503	0.00000	0.00000	0.00000
5:	533.23481	0.00000	0.00000	0.00000
6:	533.23528	0.00000	0.00000	0.00000
7:	533.23482	0.00000	0.00000	0.00000
8:	533.23515	0.00000	0.00000	0.00000
9:	533.23530	0.00000	0.00000	0.00000
10:	533.23510	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	533.23509	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	5332.35089	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00021	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	533.23544	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	533.23481	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 92: HRMS-Messung von **35**.

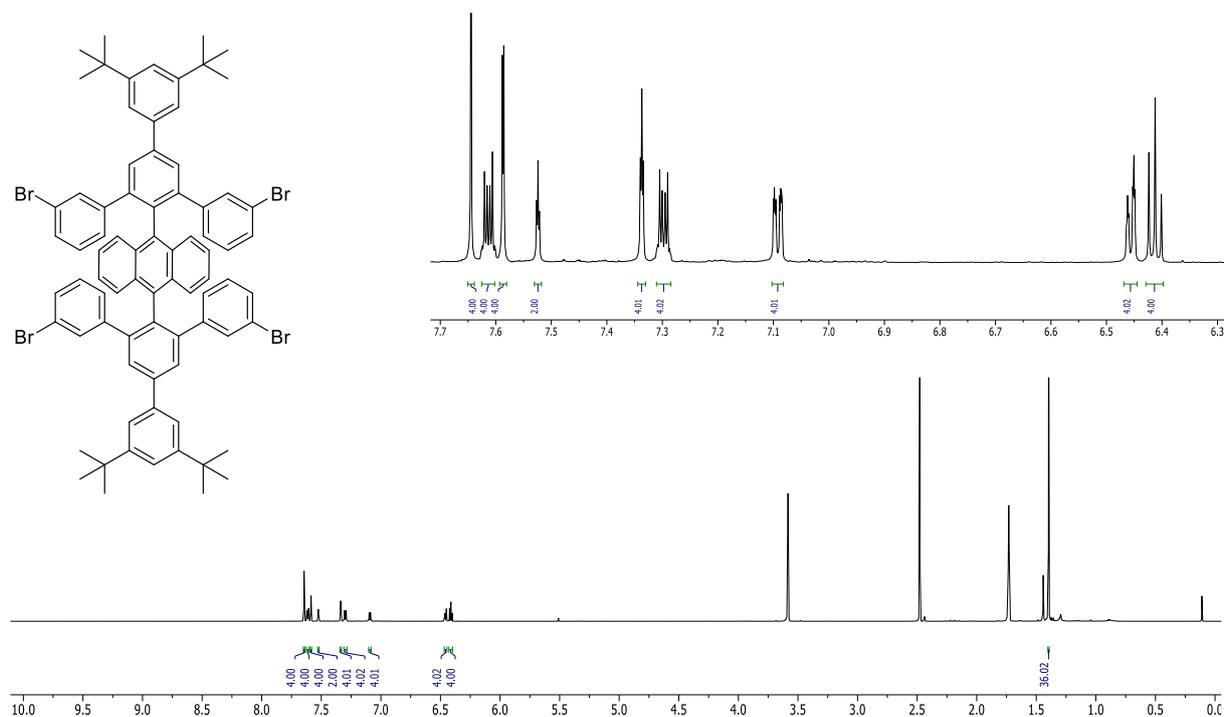
36

Abbildung 93: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **36** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).Abbildung 94: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **36** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

UCLR	UL2DATA	RESTORE	ULIST	FILE: 381fh
1:	589.22411	0.00000	0.00000	0.00000
2:	589.22395	0.00000	0.00000	0.00000
3:	589.22377	0.00000	0.00000	0.00000
4:	589.22435	0.00000	0.00000	0.00000
5:	589.22457	0.00000	0.00000	0.00000
6:	589.22432	0.00000	0.00000	0.00000
7:	589.22413	0.00000	0.00000	0.00000
8:	589.22432	0.00000	0.00000	0.00000
9:	589.22400	0.00000	0.00000	0.00000
10:	589.22453	0.00000	0.00000	0.00000
11:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
12:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
13:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20:	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
LINK	NONE	NONE	NONE	NONE
SIZE	10.00000	0.00000	0.00000	0.00000
MEAN	589.22420	0.00000	0.00000	0.00000
SUM	5892.24204	0.00000	0.00000	0.00000
S.D.	0.00026	0.00000	0.00000	0.00000
MAX	589.22457	0.00000	0.00000	0.00000
MIN	589.22377	0.00000	0.00000	0.00000
ULIST:				

Abbildung 95: HRMS-Messung von 36.

mBCP-VL

Abbildung 96: ¹H-NMR-Spektrum von mBCP-VL (700 MHz, THF-d₈, RT).

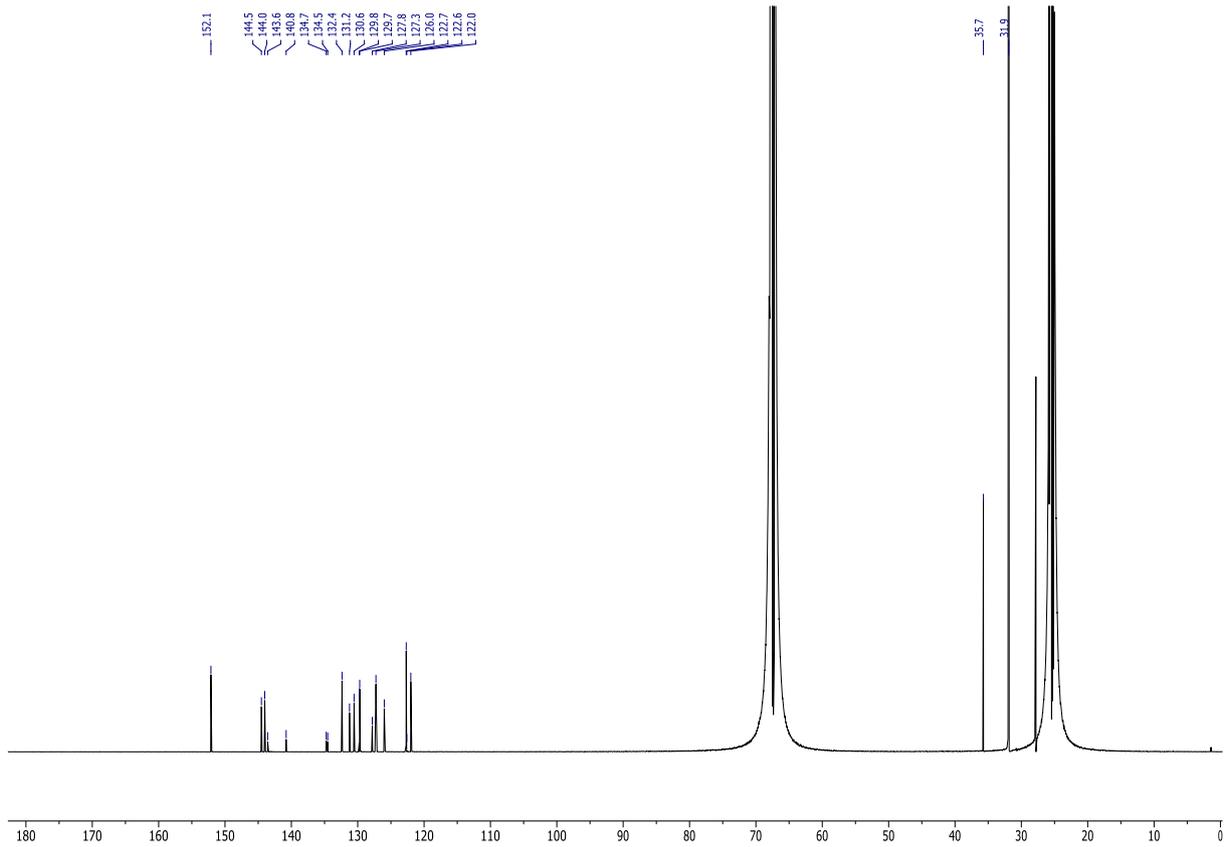


Abbildung 97: ^{13}C -NMR-Spektrum von mBCP-VL (176 MHz, THF- d_6 , RT).

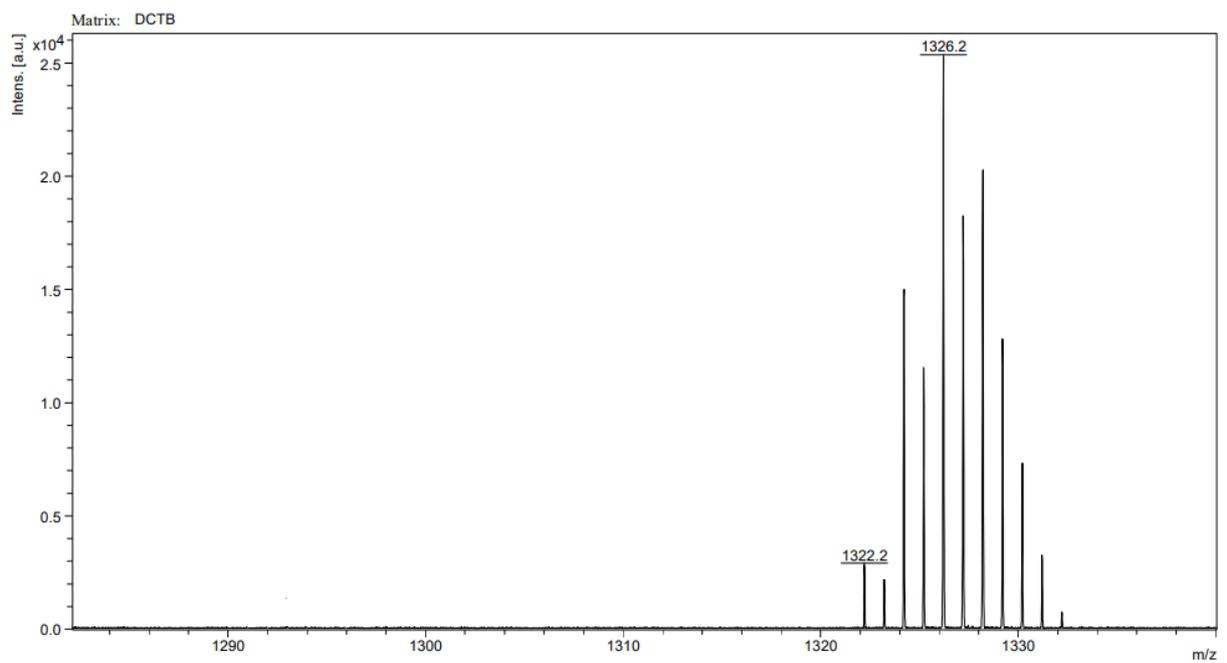


Abbildung 98: MALDI-TOF Massenspektrum von mBCP-VL (Matrix: DCTB).

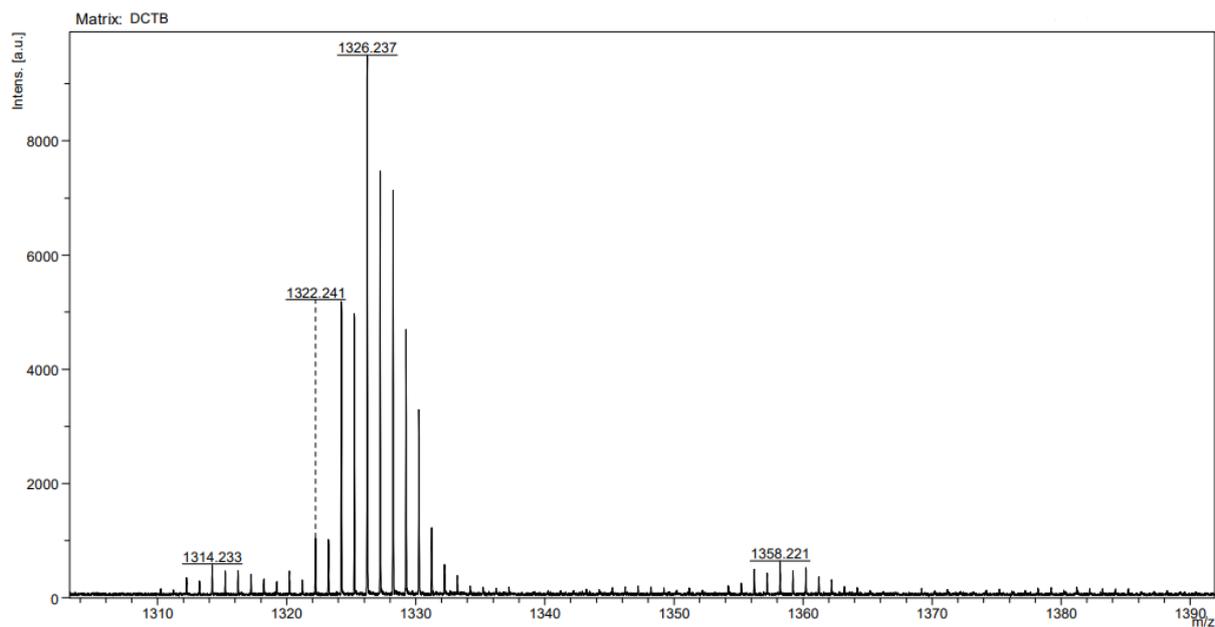


Abbildung 99: MALDI-TOF Massenspektrum des photochemischen Abbaus von mBCP-VL (Matrix: DCTB).

mBCP

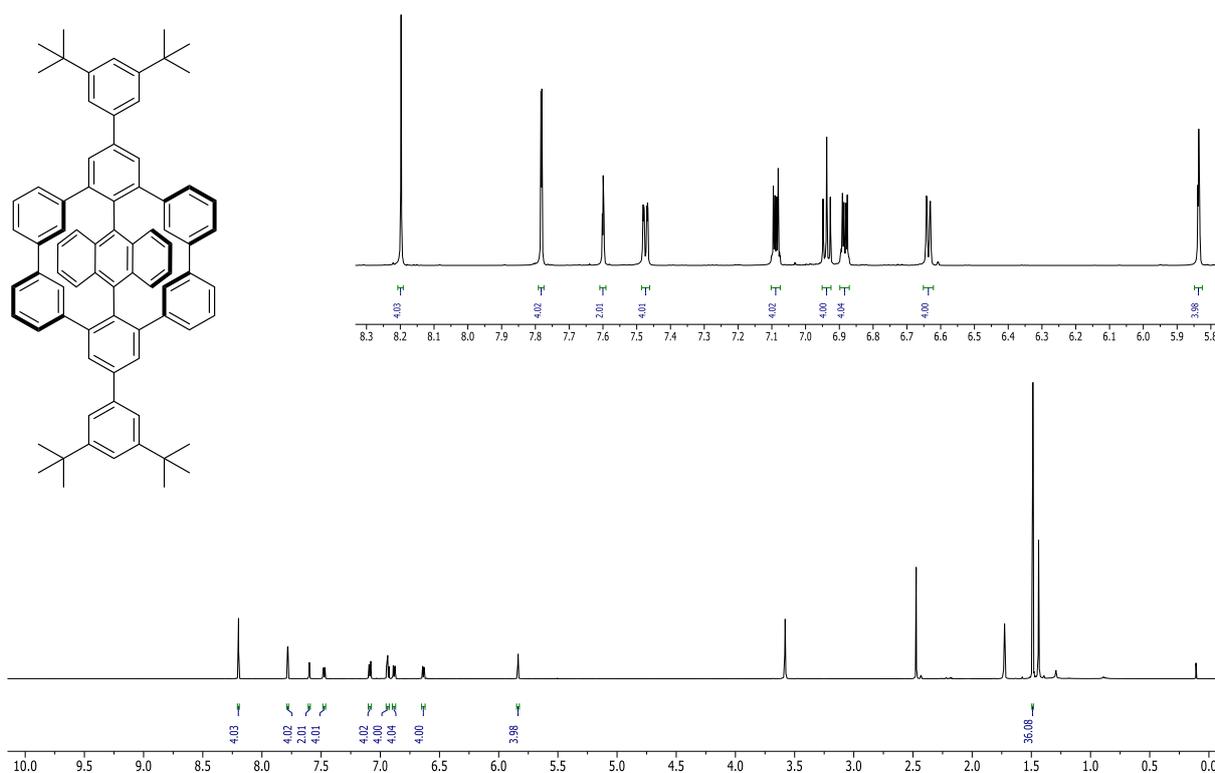


Abbildung 100: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von mBCP (700 MHz, THF-d_8 , RT).

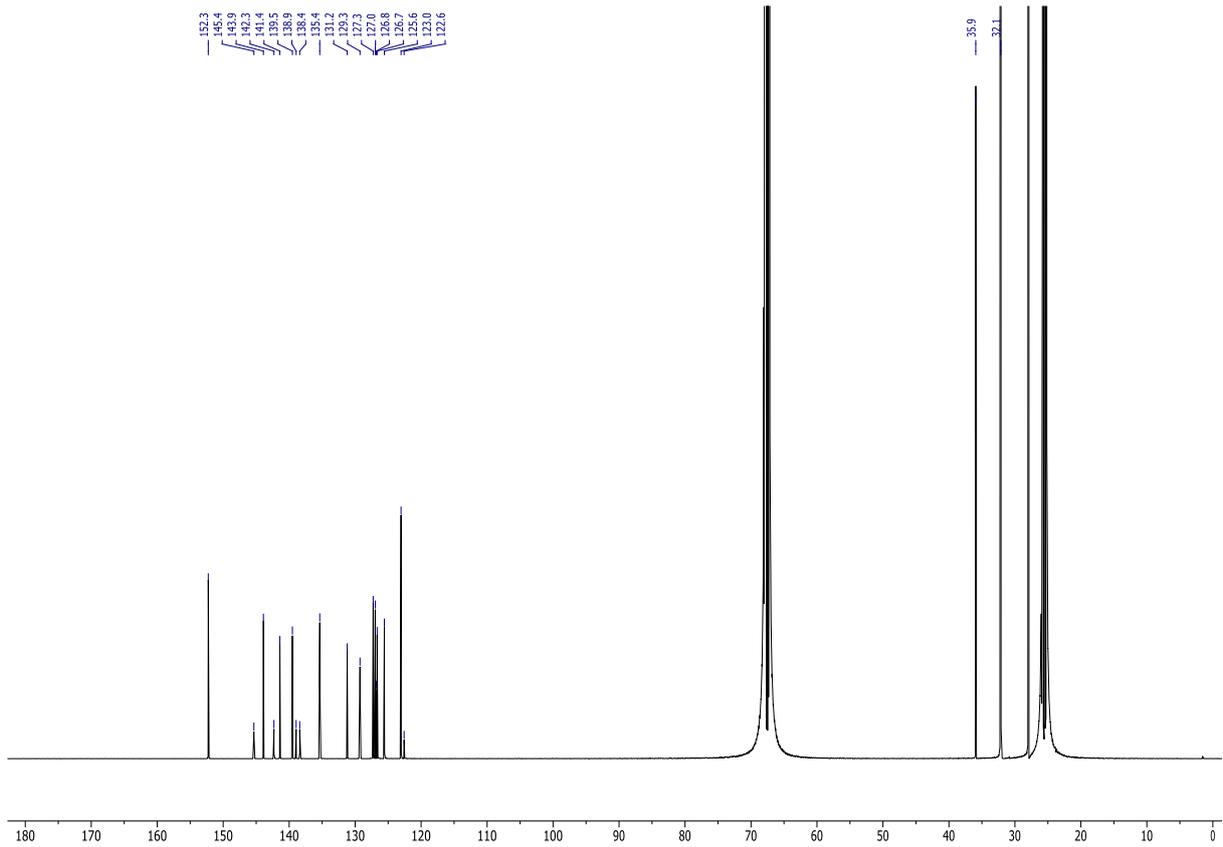


Abbildung 101: ^{13}C -NMR-Spektrum von mBCP (176 MHz, THF- d_6 , RT).

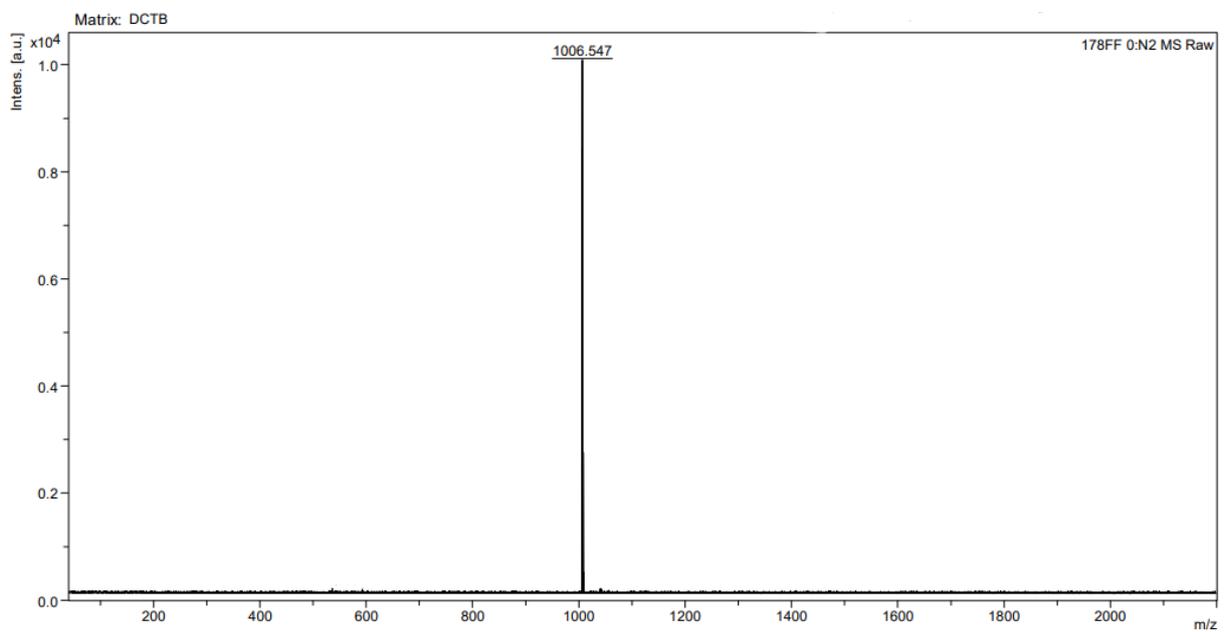
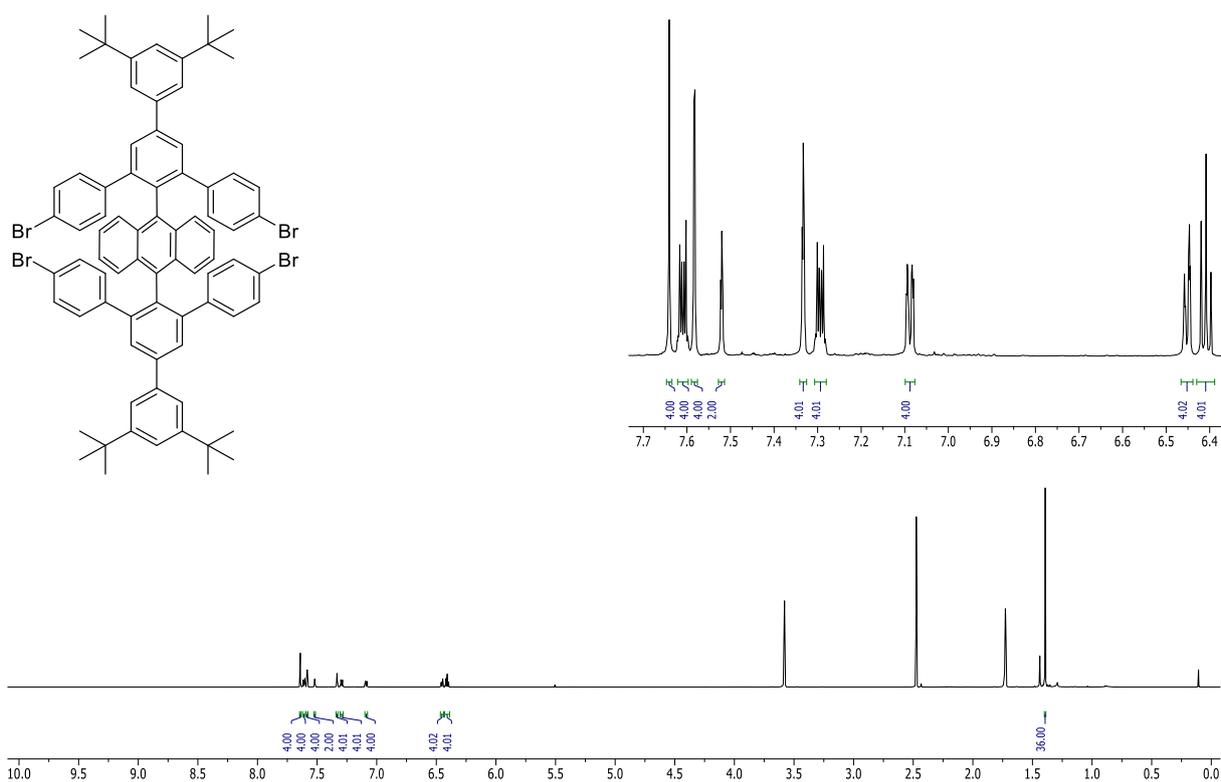
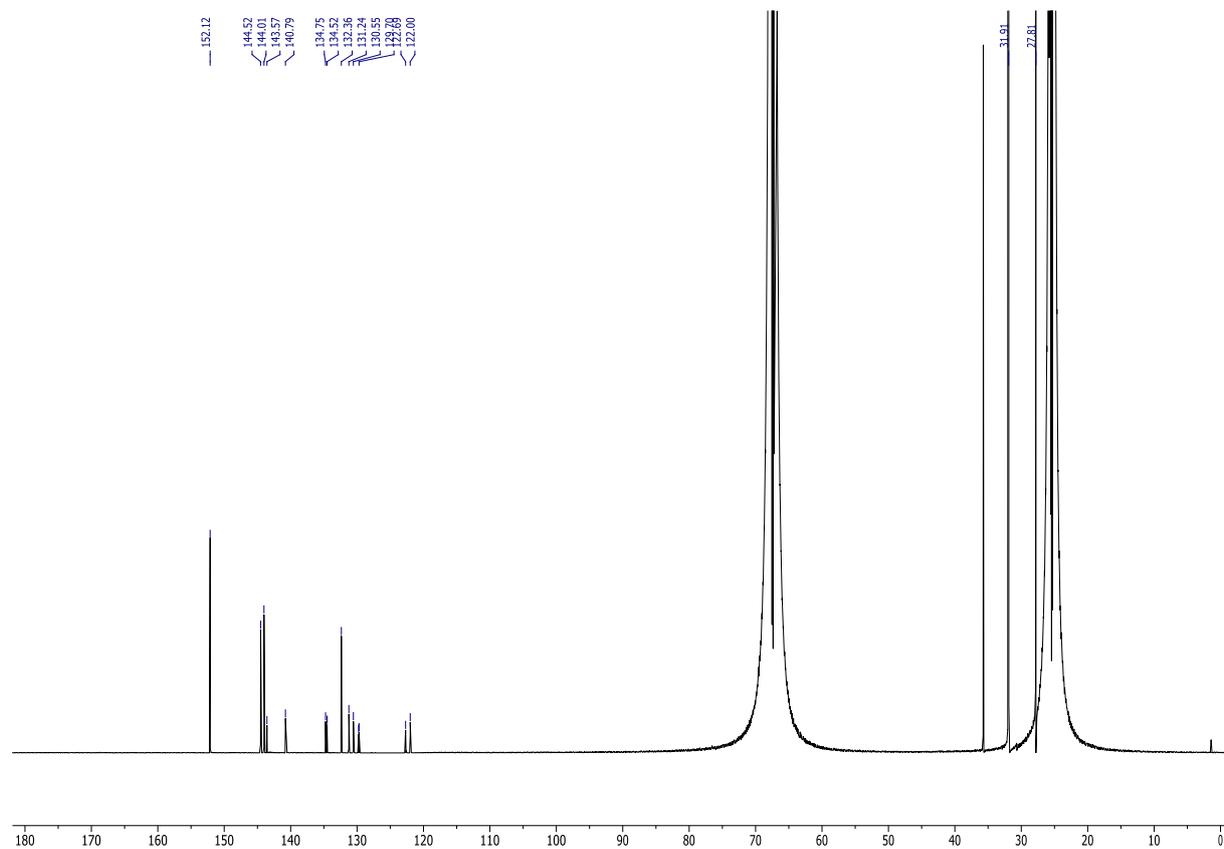


Abbildung 102: MALDI-TOF Massenspektrum von mBCP (Matrix: DCTB).

pBCP-VL

Abbildung 103: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von pBCP-VL (700 MHz, THF-d_8 , RT).Abbildung 104: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von pBCP-VL (176 MHz, THF-d_8 , RT).

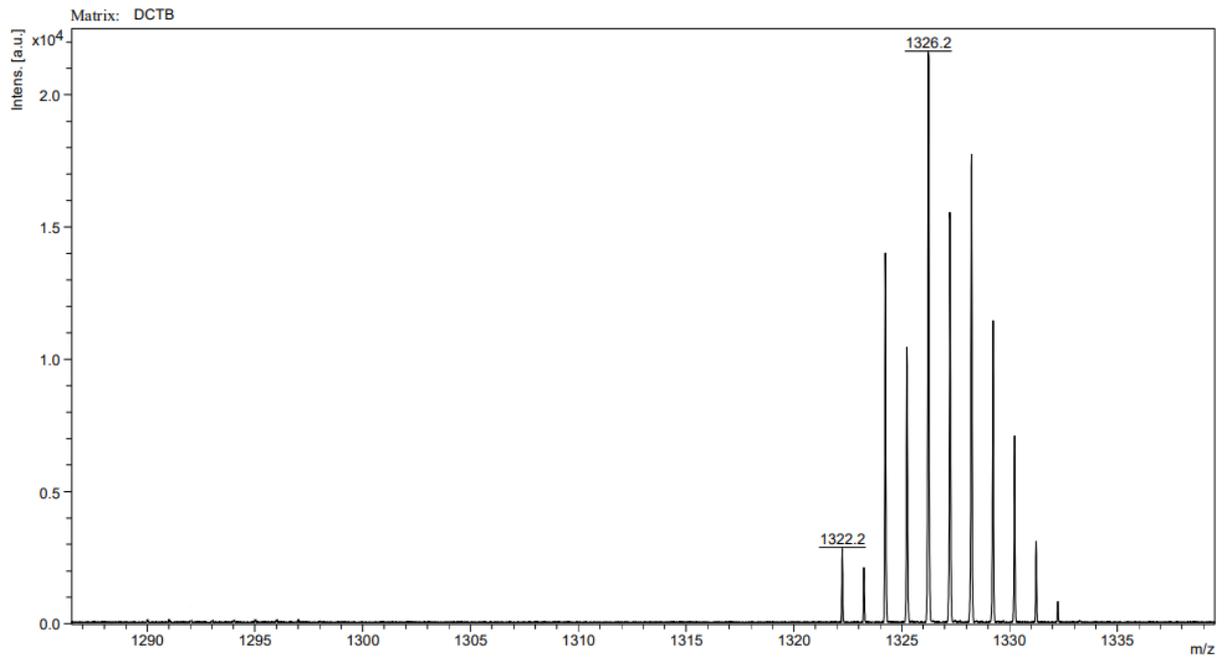


Abbildung 105: MALDI-TOF Massenspektrum von **pBCP-VL** (Matrix: DCTB).

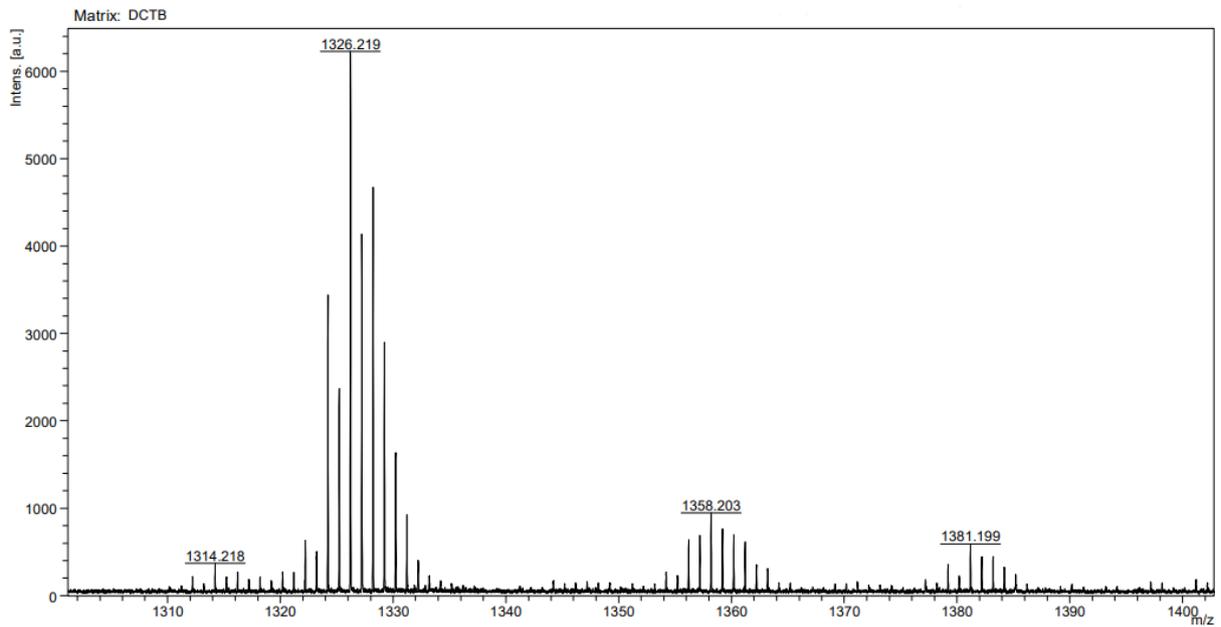


Abbildung 106: MALDI-TOF Massenspektrum des photochemischen Abbaus von **pBCP-VL** (Matrix: DCTB).

pBCP

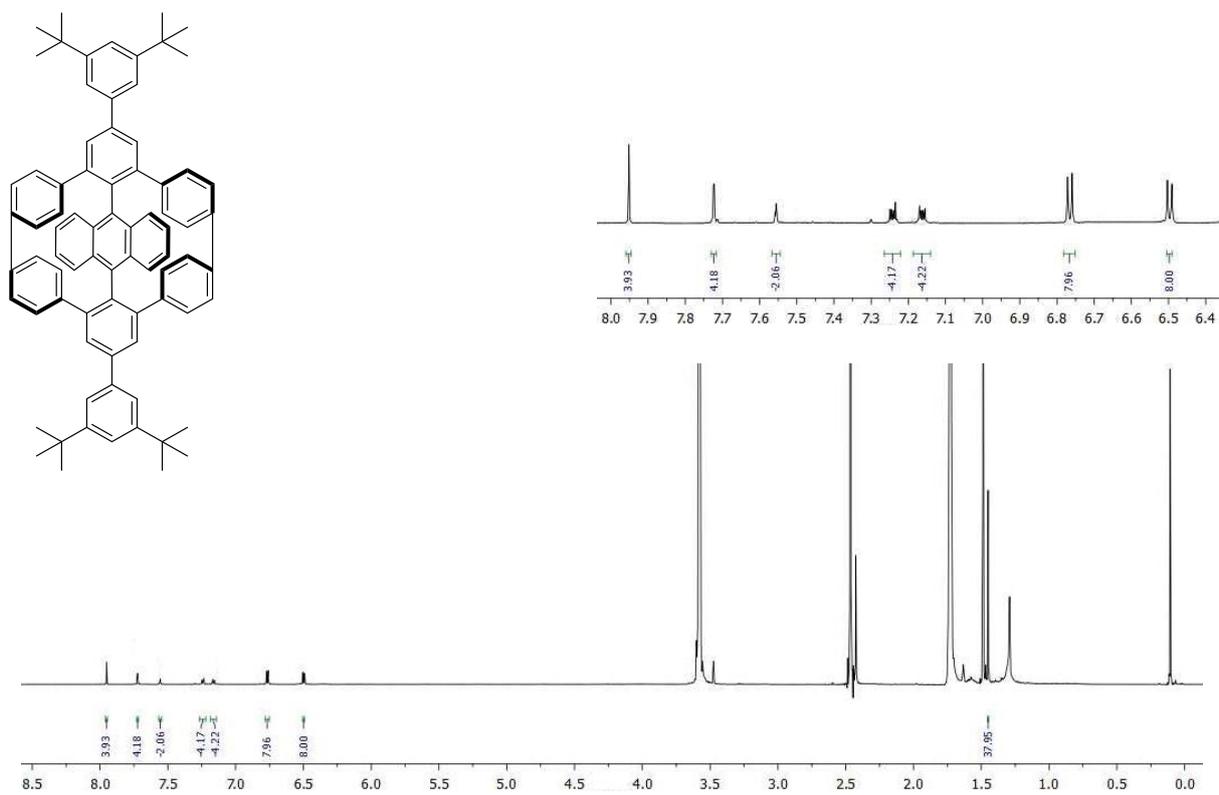
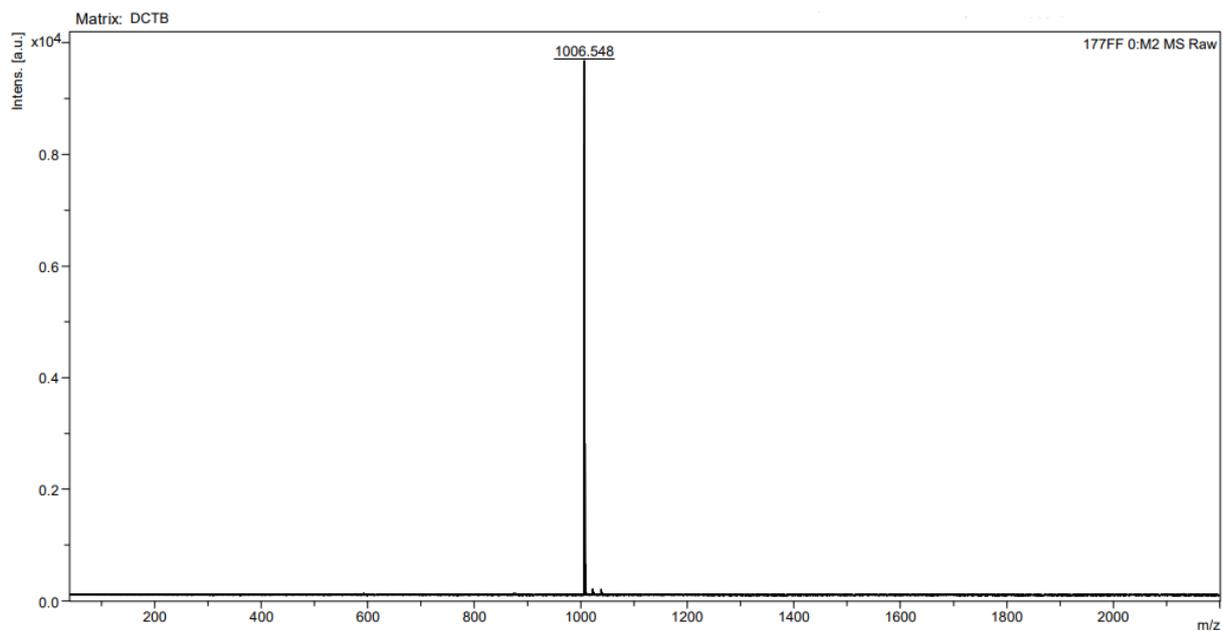
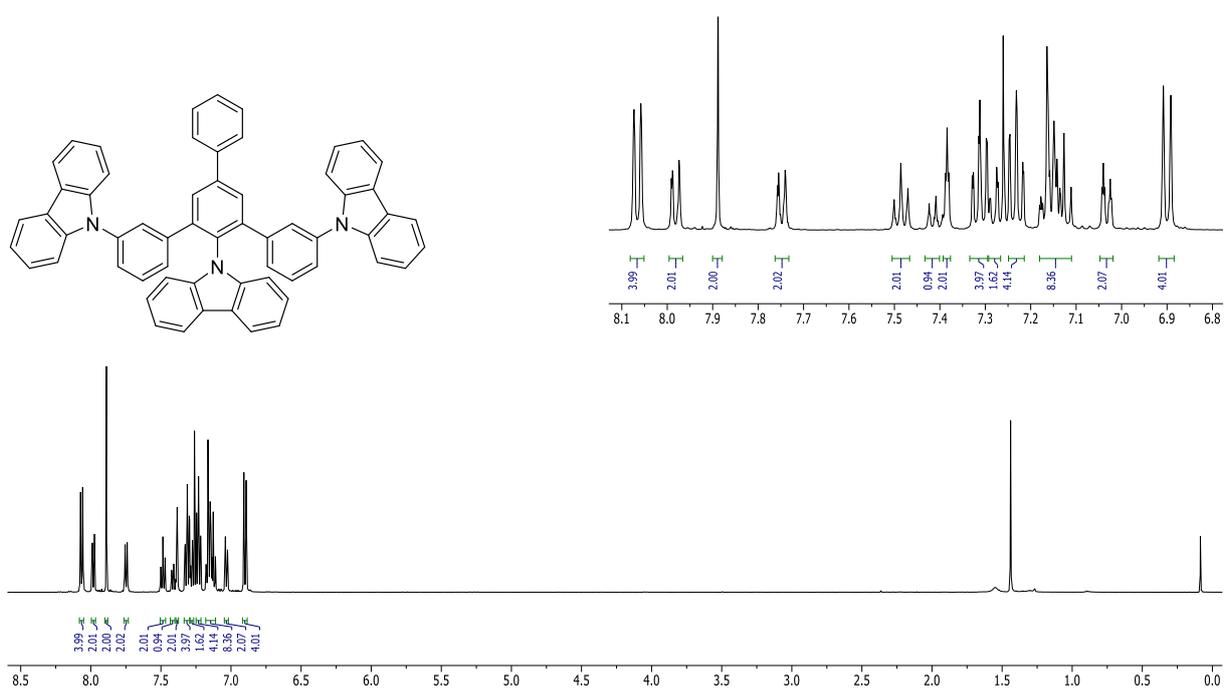
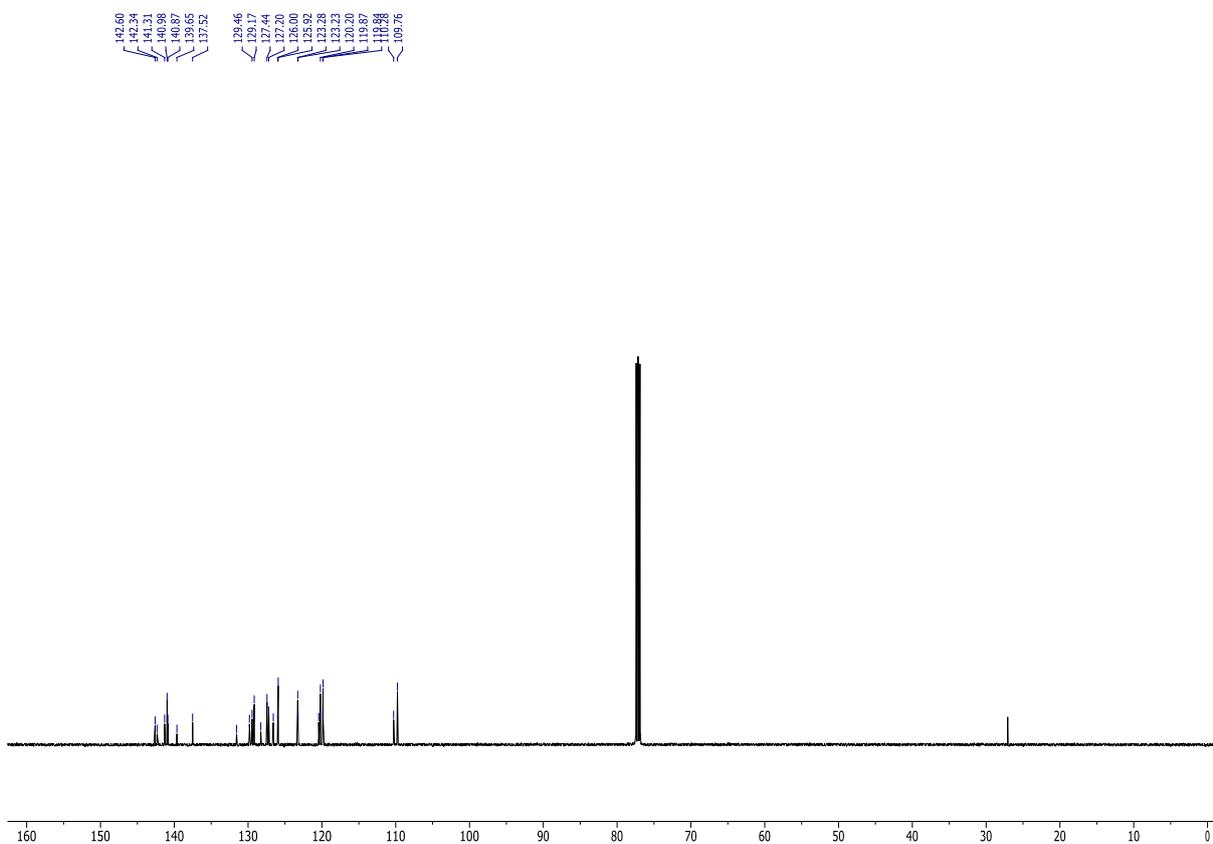
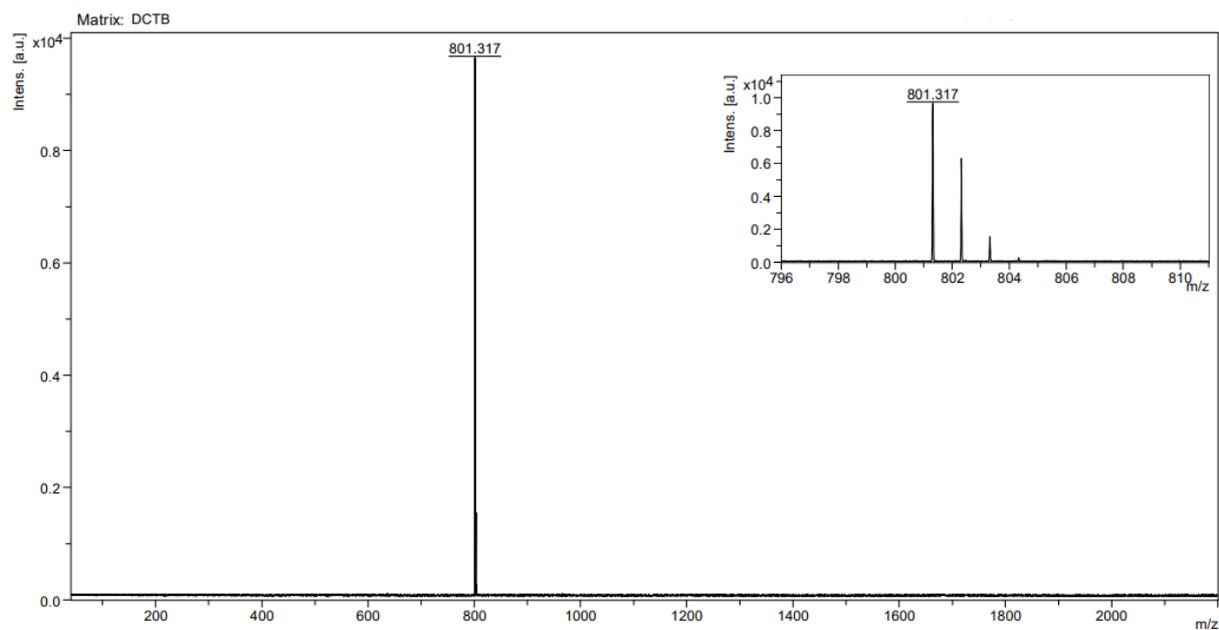
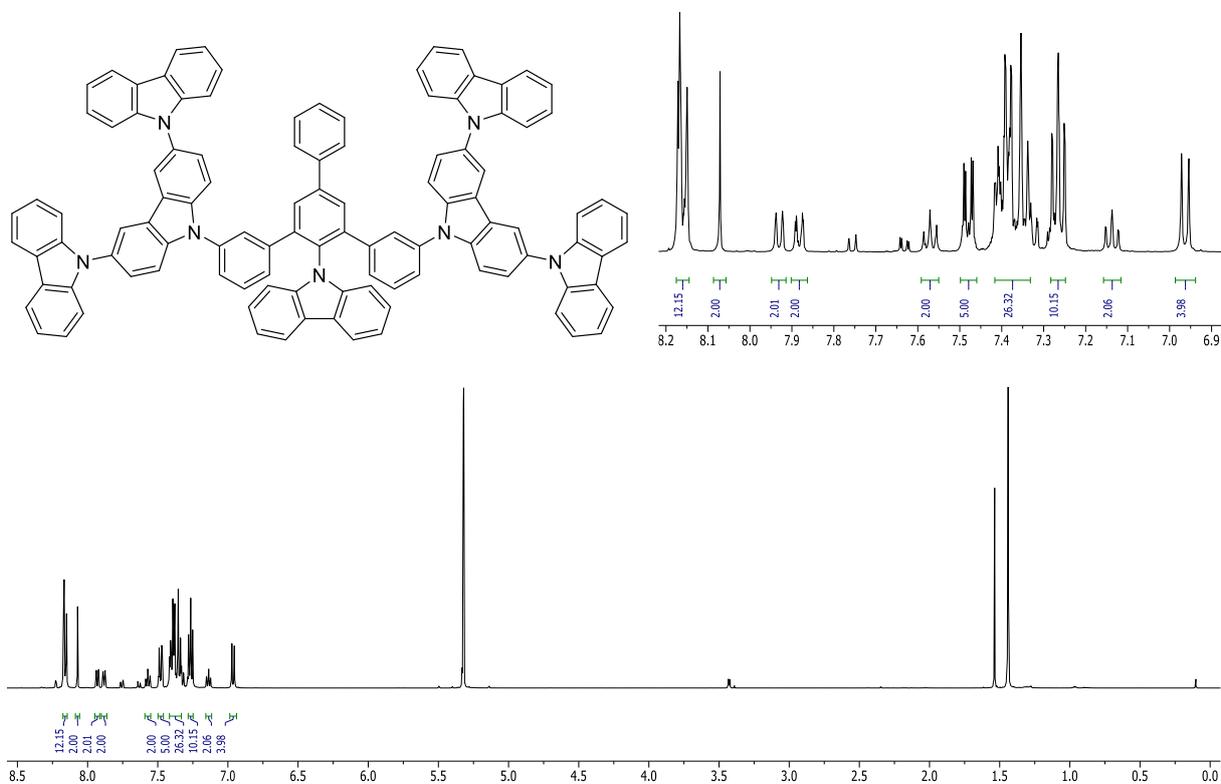
Abbildung 107: ¹H-NMR-Spektrum von pBCP (700 MHz, THF-d₈, RT).

Abbildung 108: MALDI-TOF Massenspektrum von pBCP (Matrix: DCTB).

47

Abbildung 109: ¹H-NMR-Spektrum von 47 (500 MHz, CDCl₃, RT).Abbildung 110: ¹³C-NMR-Spektrum von 47 (126 MHz, CDCl₃, RT).

Abbildung 111: MALDI-TOF Massenspektrum von **47** (Matrix: DCTB).**49**Abbildung 112: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **49** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

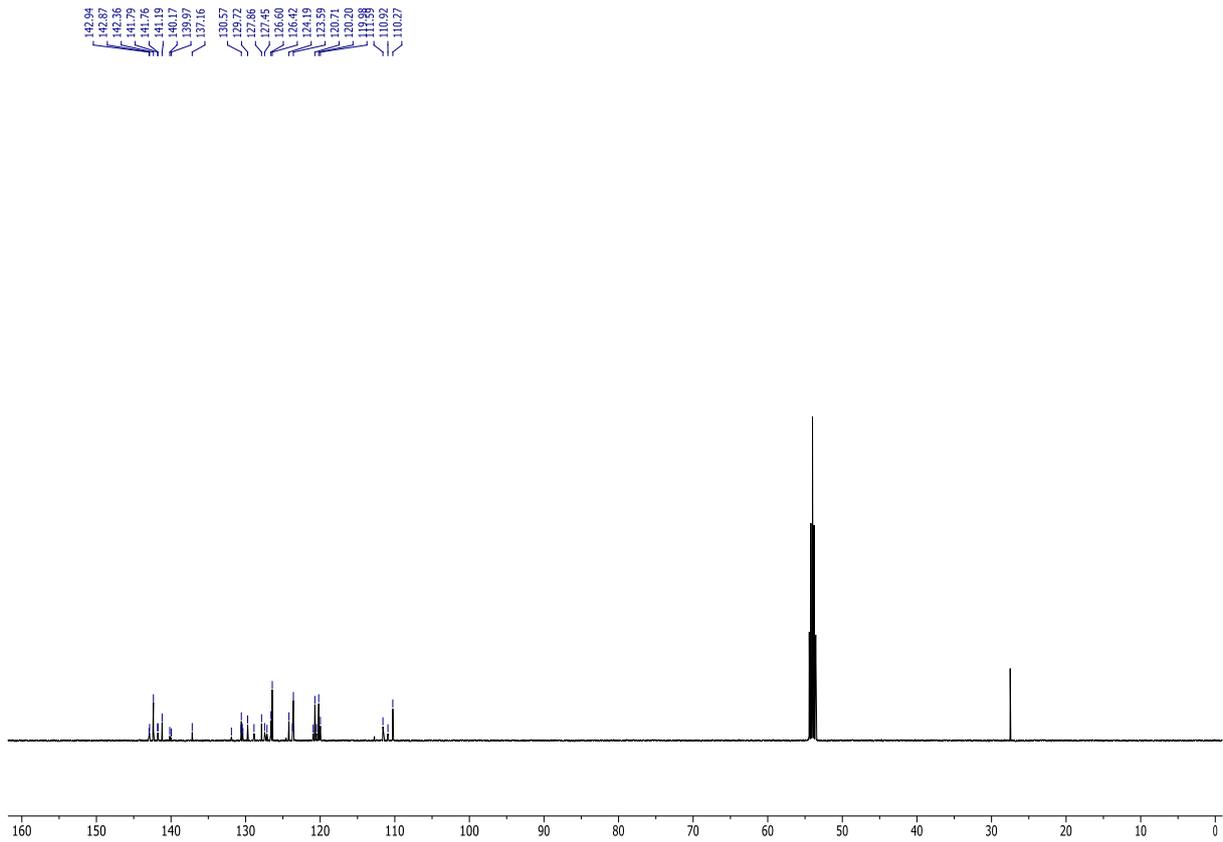


Abbildung 113: ^{13}C -NMR-Spektrum von **49** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

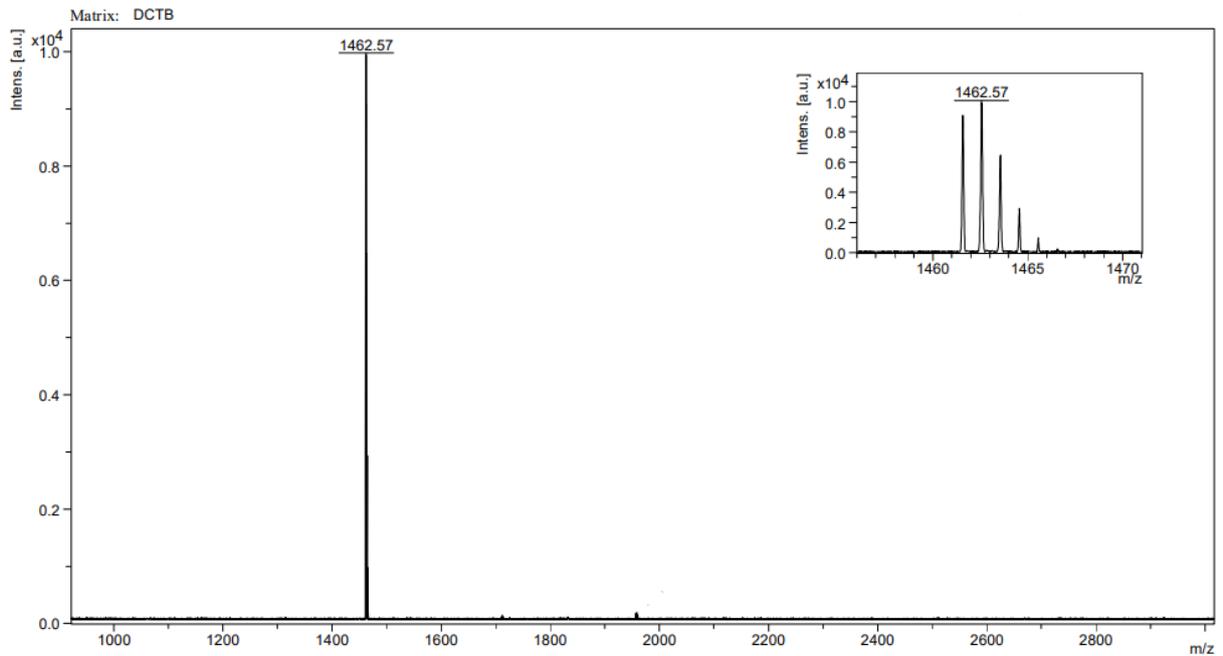
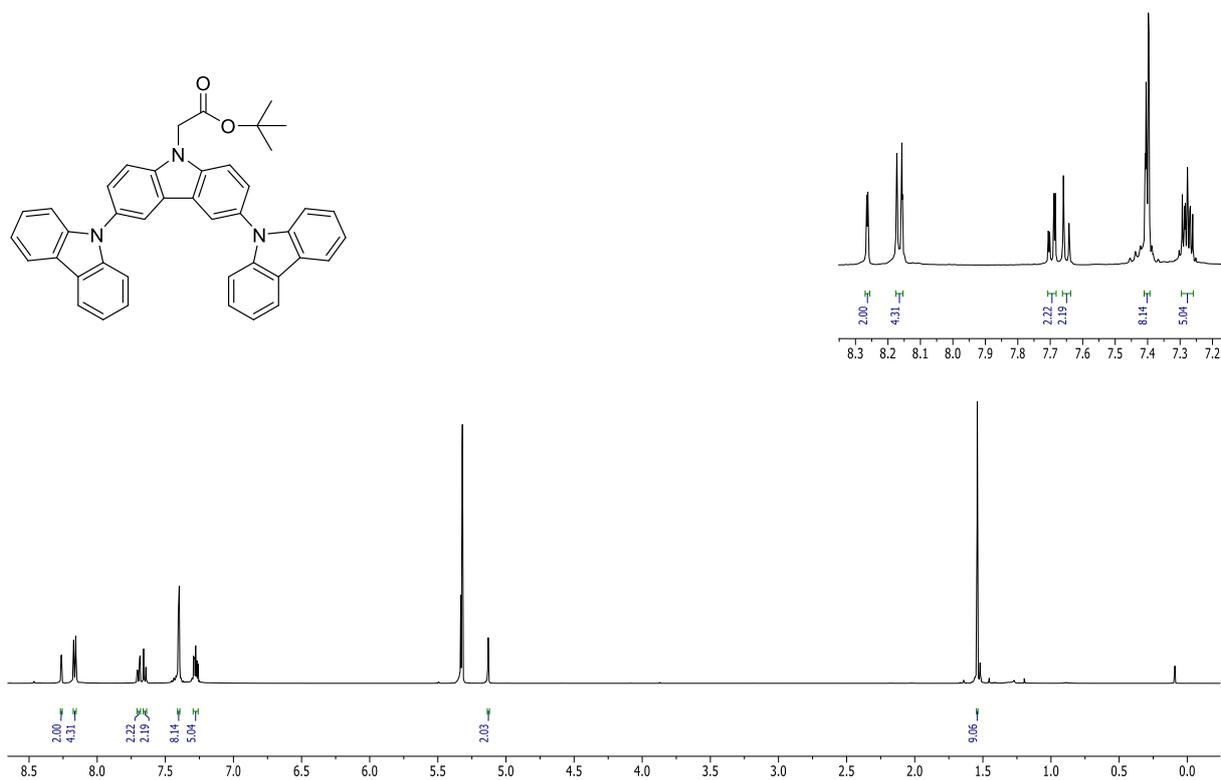
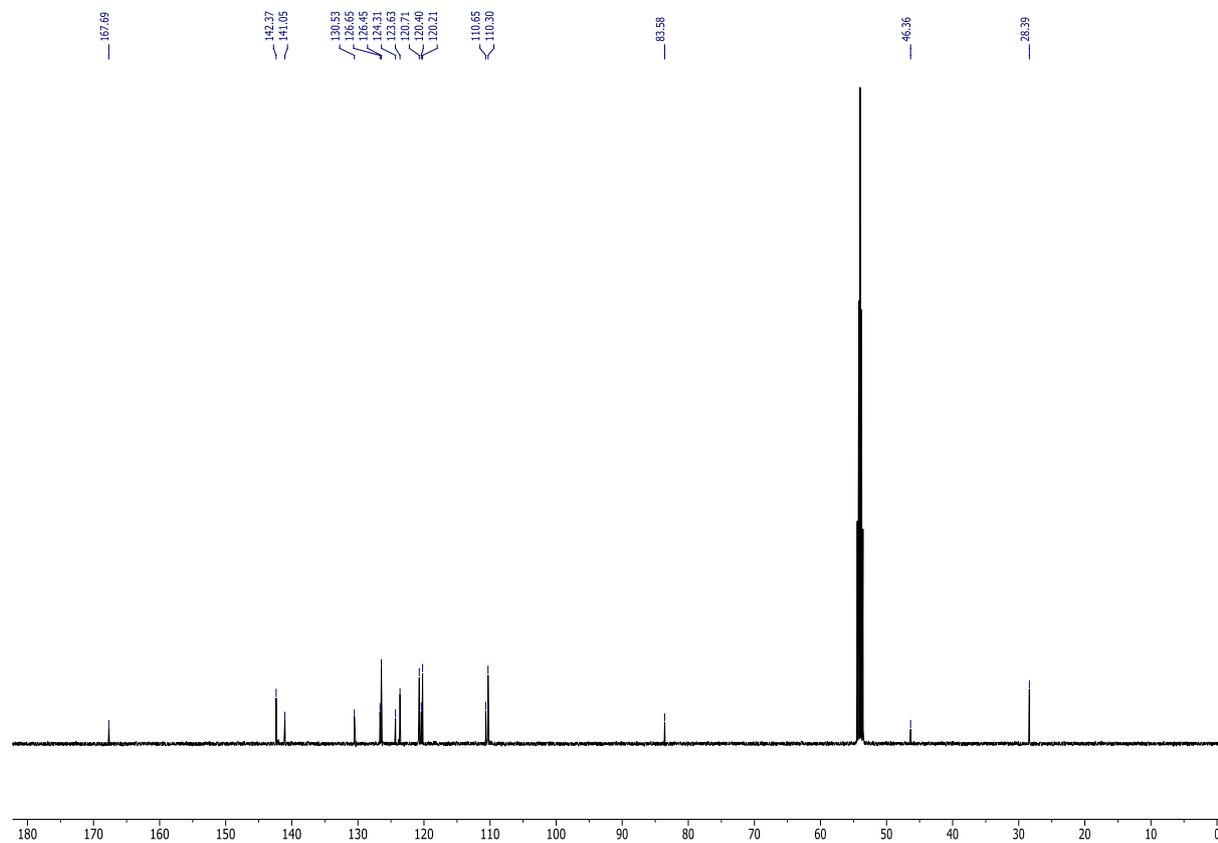


Abbildung 114: MALDI-TOF Massenspektrum von **49** (Matrix: DCTB).

50

Abbildung 115: ¹H-NMR-Spektrum von **50** (500 MHz, CD₂Cl₂, RT).Abbildung 116: ¹³C-NMR-Spektrum von **50** (126 MHz, CD₂Cl₂, RT).

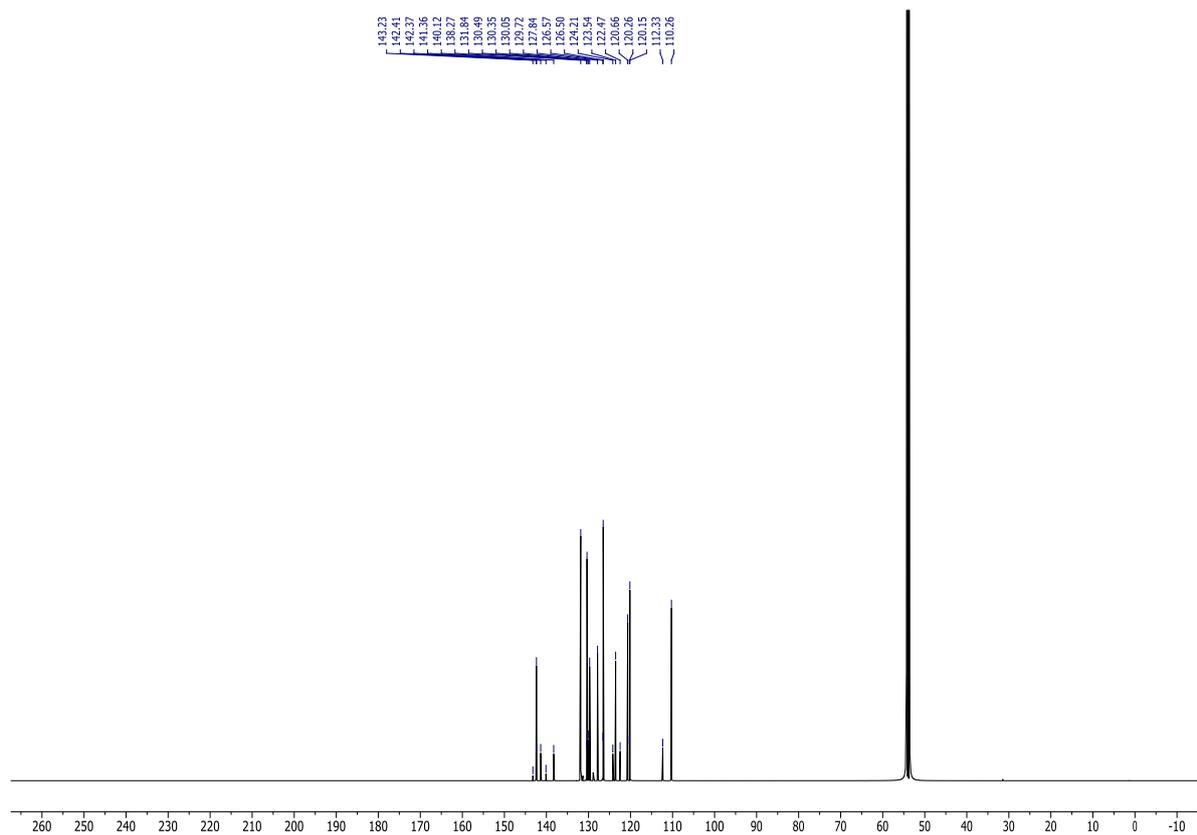


Abbildung 119: ^{13}C -NMR-Spektrum von **51** (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

54

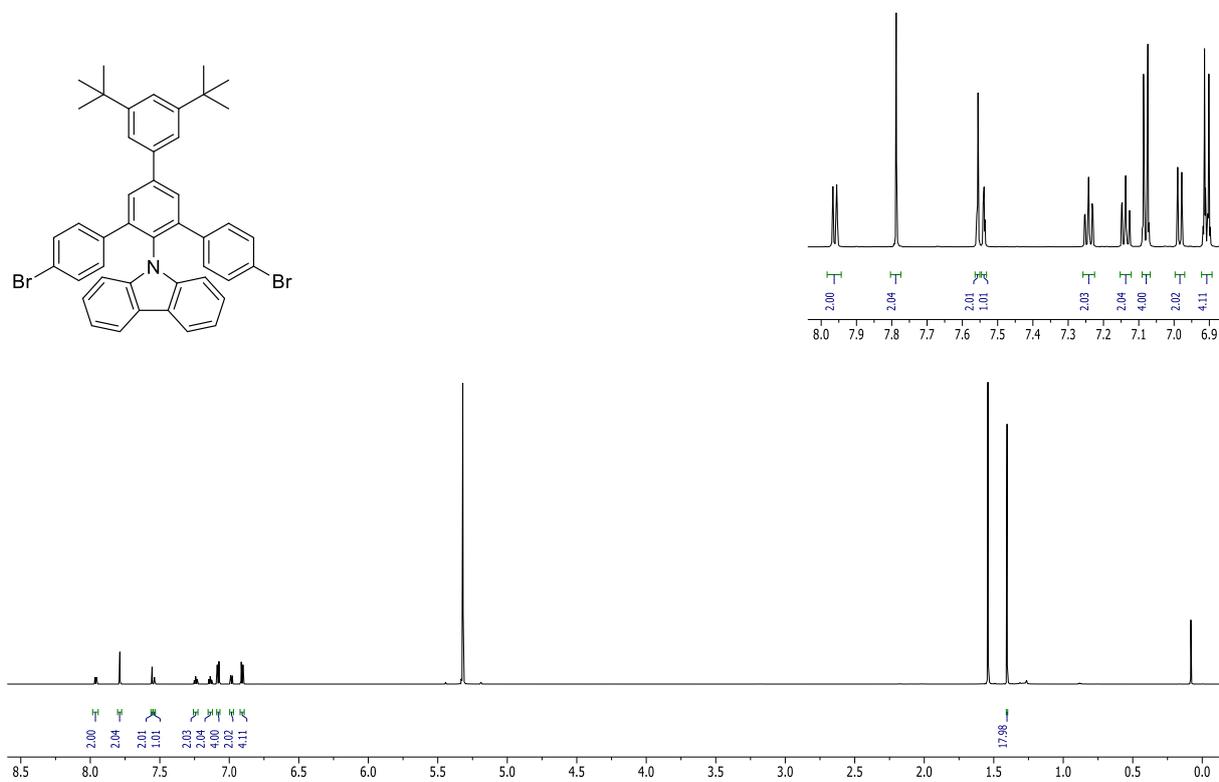


Abbildung 120: ^1H -NMR-Spektrum von **54** (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

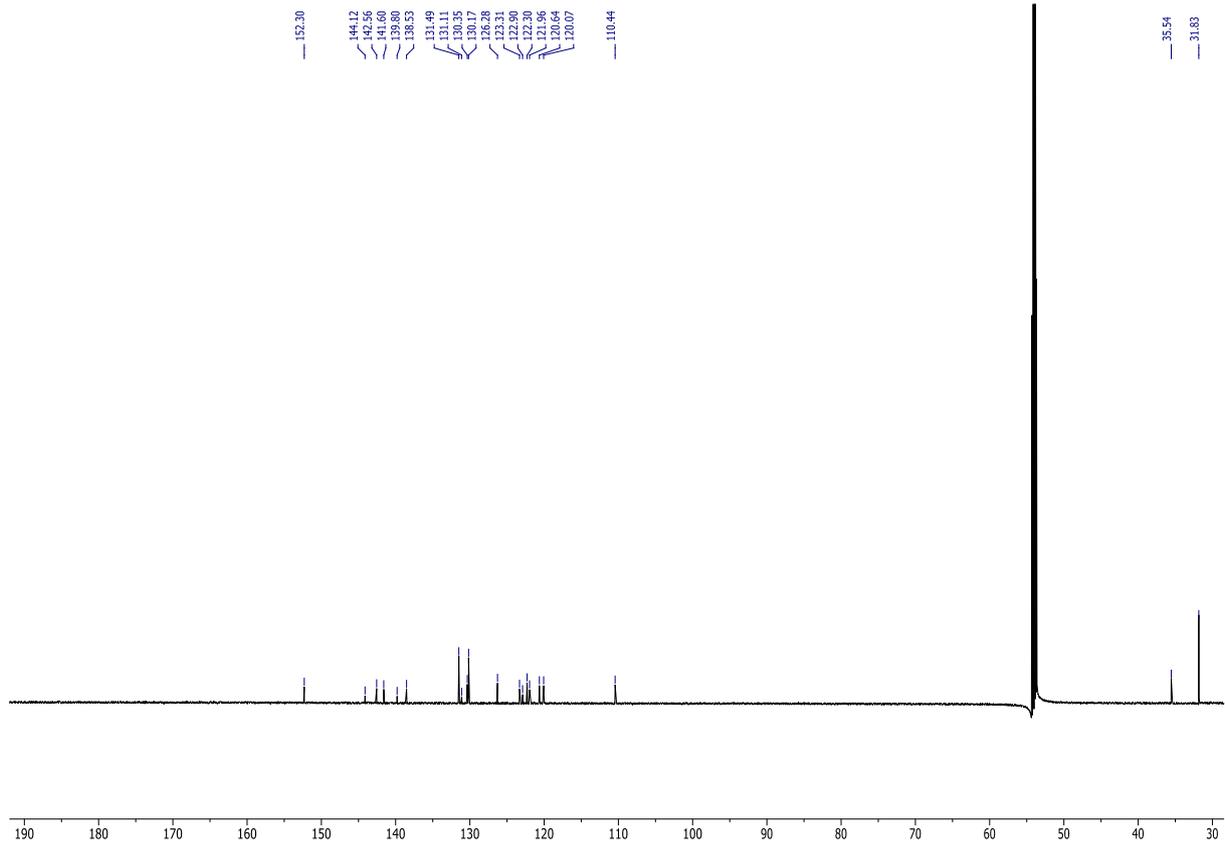


Abbildung 121: ^{13}C -NMR-Spektrum von **54** (126 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

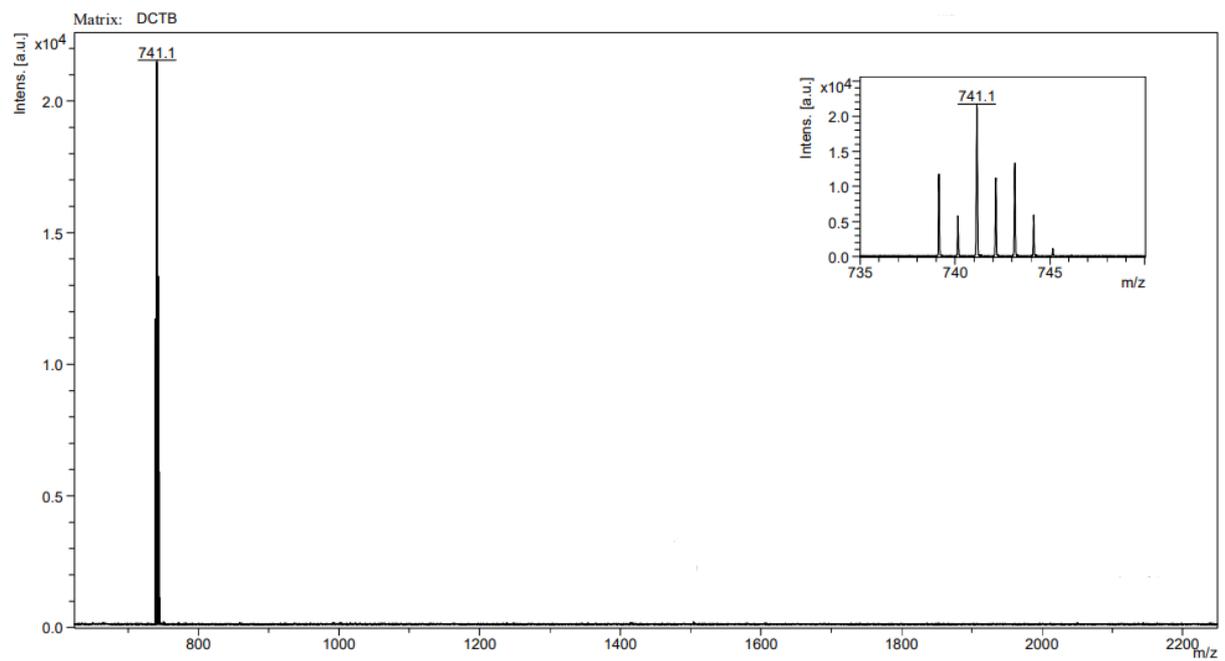


Abbildung 122: MALDI-TOF Massenspektrum von **54** (Matrix: DCTB).