



Fluoreszente Indolyloxazole, Pyrrol-Bichromophore und Oligothiophene – Synthese, Struktur und Eigenschaften

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Oliver Grotkopp

aus Düsseldorf

vorgelegt im Mai 2012

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. T. J. J. Müller

Koreferent: Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2012

Die hier vorgelegte Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 29.05.2012

(Oliver Grotkopp)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von **SS 2008** bis **SS 2012** am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	8
1.1 Zusammenfassung	10
1.2 Abstract	14
2.1 Einleitung und Aufgabenstellung	18
3.1 Allgemeiner Teil	31
3.1 Multi-Komponenten-Synthesen	31
3.2 <i>Sonogashira</i> -Kupplung	32
3.3 Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR).....	35
3.4 Photolumineszenz und Energietransfer	38
3.5 Oligothiophene	43
3.5.1 Kenntnisstand und Vorarbeiten	43
3.5.2 Synthese und Struktur von Oligothiophenen	45
3.5.3 Photophysikalische Eigenschaften	50
3.5.4 Fazit:	52
3.6. Synthese von Bichromophor-Systemen.....	53
3.6.1 Kenntnisstand	53
3.6.2 Vorarbeiten	54
3.6.3 Synthese der Teilchromophore	58
3.6.3.1 Teil-Chromophore mit Aldehydfunktionalität	59
3.6.3.2 Teil-Chromophor mit Aminfunktionalität	60
3.6.3.3 Erste Versuche zur Darstellung von Bichromophoren.....	61
3.6.4.1 Funktionalisierung des Pyrrol-Grundchromophors	62
3.6.4.2 Synthese weiterer Teil-Chromophore.....	67
3.6.5 Synthese und Charakterisierung der Bichromophore.....	71
3.6.6 Photophysikalische Eigenschaften der Bichromophore	77
3.6.7 Theoretische Berechnungen	95
3.6.8 Fazit:	97
3.7 Synthese von 5-(3-Indolyl)oxazolen	98

3.7.1 Kenntnisstand	98
3.7.2 Literaturbekannte Synthesen:	100
3.7.3 Synthese der 5-(3-Indolyl)oxazole.....	101
3.7.4 Synthese und Charakterisierung der 5-(3-Indolyl)oxazole 24	104
3.7.5 Photophysikalische Eigenschaften der 5-(3-Indolyl)-oxazole	114
3.7.6 Theoretische Berechnungen	118
3.7.7 Fazit:	120
3.8 Ausblick	122
4. Experimenteller Teil	125
4.1 Angaben zur Versuchsdurchführung und Analytik	125
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 9-(Brommethyl)anthracen (1d)	127
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-(3-Brompropoxy)-9- (diethylamino)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-on (1e)	128
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1-(Brommethyl)pyren (1f) ...	129
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Brompyren (1k)	131
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-Bromperylen (1l).....	132
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Chalkone 4.....	135
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-(Anthracen-9-yl)acrylaldehyd (5e) ⁷²	139
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-(Anthracen-9-yl)propanol (5f) ⁷²	140
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4-(Anthracen-9- ylmethoxy)benzaldehyd (5h)	141
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4-(Tetrahydro-2H-pyran-2- yloxy)benzaldehyd) (5i) ⁷⁵	142
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diketonen 6.....	144
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Diketonen im Ein-Topf- Verfahren.....	144
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Dansylethylendiamin (8b)	153
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 9-(Diethylamino)-2-hydroxy-5H- benzo[a]phenoxazin-5-one (13b) ⁷⁷	154
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bichromophoren (20).....	162
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Indolyl-Oxazolen im Ein-Topf- Verfahren.....	174
5. Anhang: Versuche zur Darstellung von Oligopyrrolen	204

5.1 Kenntnisstand und Vorarbeiten	204
5.2 Synthesen	207
5.3. Experimenteller Teil des Anhangs	216
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,3,5-substituierter Pyrrolen im Eintopf	230
2,5-Di(phenyl-3- <i>p</i> -tolylpyrrol (9a)	231
6. Molekülverzeichnis	239
7. Literaturverzeichnis	250

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
abs	absolut
ber.	berechnet
Boc	<i>t</i> -Butyl-oxycarbonyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CI	Configuration Interaction
δ	chemische Verschiebung
d	Tag, Dublett
DBU	Diazabicycloundecan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
eq.	Äquivalente
EI	Elektronenstoßionisation
Φ	Quantenausbeute
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital („ <i>highest occupied molecular orbital</i> “)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	Katalytische Menge
Kat.	Katalysator
λ	Wellenlänge

LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital („ <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> “)
m	mittel, Multiplett
“m”	Molar
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowellenreaktor
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OLED	Organische Leuchtdiode („ <i>organic light emitting diode</i> “)
q	quartär
R	Rest (nicht definiert)
RT	Raumtemperatur
s	stark, Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
<i>T</i>	Temperatur
TD	time dependent
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
UV	Ultraviolett
VIS	visible
w	schwach
ZINDO	Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap

1.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist es auf Basis der Kupplung-Isomerisierungs-Reaktion gelungen, neuartige Heterocyclen zu synthetisieren.

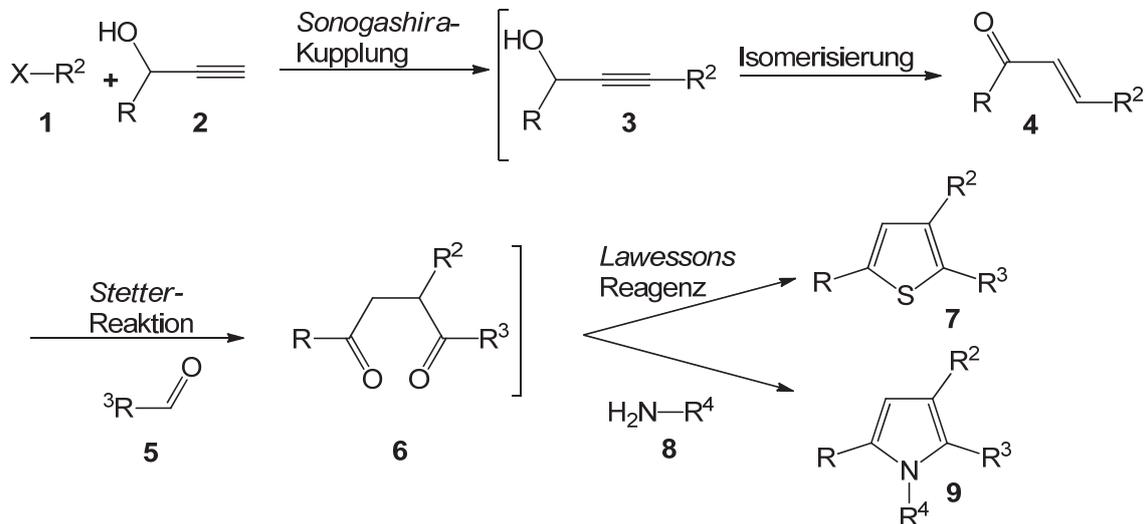


Abbildung 1: Synthese 2,3,5-verknüpfter Oligoheterocyclen.

Zum einen ließen sich mit dieser Methode Oligothiophene aufbauen. Weil die Synthese im Ein-Topf-Verfahren nicht möglich war, mussten die Diketone zunächst isoliert und anschließend mit Lawessons Reagenz in die entsprechenden Thiophene übergeführt werden. Die Synthese von größeren Systemen war wegen der schlechten Löslichkeit der Vorstufen nicht möglich.

Es konnten ebenfalls mit der Kupplungs-Isomerisierung-Reaktion neuartige Bichromophore aufgebaut werden. Die Synthese von Bichromophoren gelang durch die Ligation zweier Chromophore über eine Ether bzw. Ester-Brücke. Dabei wurde der für den Bichromophor als Basis dienende Chromophor über eine Kupplungs-Isomerisierungs-Stetter-Paal-Knorr-Sequenz aufgebaut (Abbildung 2).

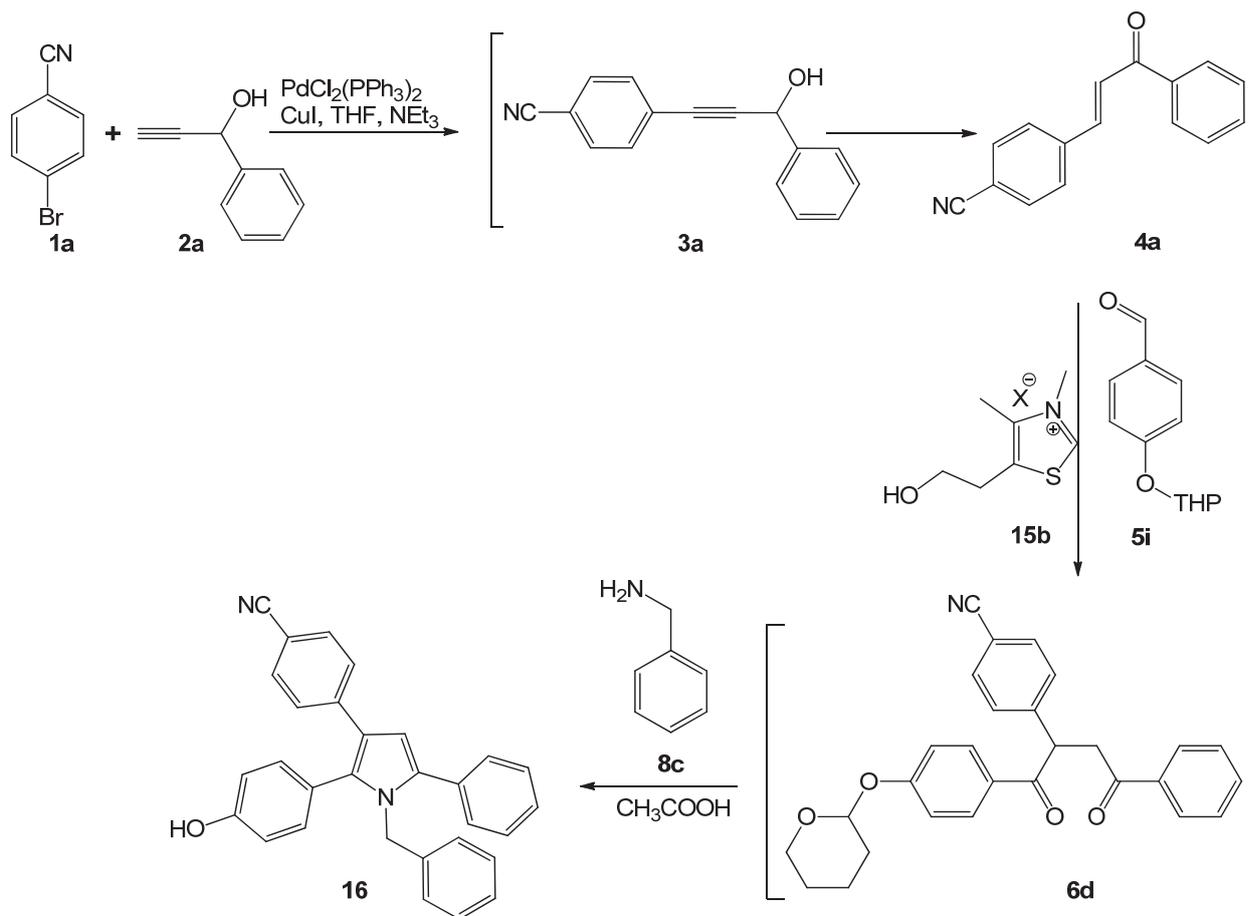


Abbildung 2: Syntheseweg des blau emittierenden Pyrrolchromophors **16**.

Des Weiteren erfolgte die Bildung von Reaktionspartnern, die neben einer geeigneten Kupplungsstelle auch einen Spacer beinhalten sollten um eine konjugative Wechselwirkungen zwischen den beiden π -Systemen auszuschließen. Die Verknüpfung erfolgte in einer weiteren Stufe (38-93 %; Abbildung 3).

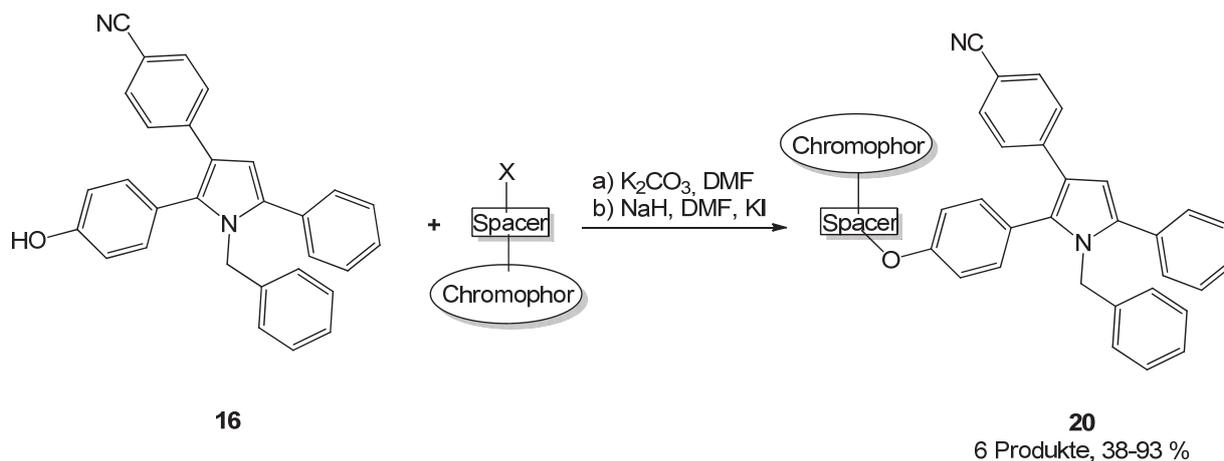


Abbildung 3: Synthese der Bichromophore.

Die Farbstoffe **20** wurden auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei zeigten alle Produkte Lumineszenz. Allerdings kam es nicht zur Erzeugung von Mischfarben, sondern es erfolgte in den meisten Fällen ein Energietransfer vom Pyrrol-Basischromophor zum zweiten Chromophor. Dies äußerte sich darin, dass das Emissionssignal des Pyrrols entweder deutlich abgeschwächt war oder aber nicht mehr detektiert wurde. Neben dem beobachteten Energietransfer erscheint allerdings auch ein photoinduzierter Elektronentransfer als möglich. Anhaltspunkt dafür sind die teilweise geringen Quantenausbeuten. Auch die Interpretation der spektroskopischen Daten mit Hilfe der *Rehm-Weller*-Gleichung legen eine solche Vermutung nahe.

Es wurden außerdem neuartige 5-(3-Indolyl)oxazole über eine Multikomponenten-Ein-Topf-Reaktion erhalten. Durch die Nutzung des Multikomponenten-Ein-Topf-Konzepts, bestehend aus *Sonogashira*-Kupplung, säurekatalysierter Cycloisomerisierung und *Fischer*-Indol Synthese sowie durch Anwendung der Mikrowellentechnik, ist es gelungen verschieden substituierte 5-(3-Indolyl)oxazole in einer Gesamtreaktionszeit von weniger als 2 Stunden herzustellen. Ausgehend von substituierten Propargylamiden, Säurechloriden und Arylhydrazinen ließen sich die gewünschten Produkte in einer Kupplungs-Cycloisomerisierungs-*Fischer*-Indol-Sequenz in mittleren bis guten Ausbeuten (26 Beispiele, 20-58 % Ausbeute) erhalten (Abbildung 4).

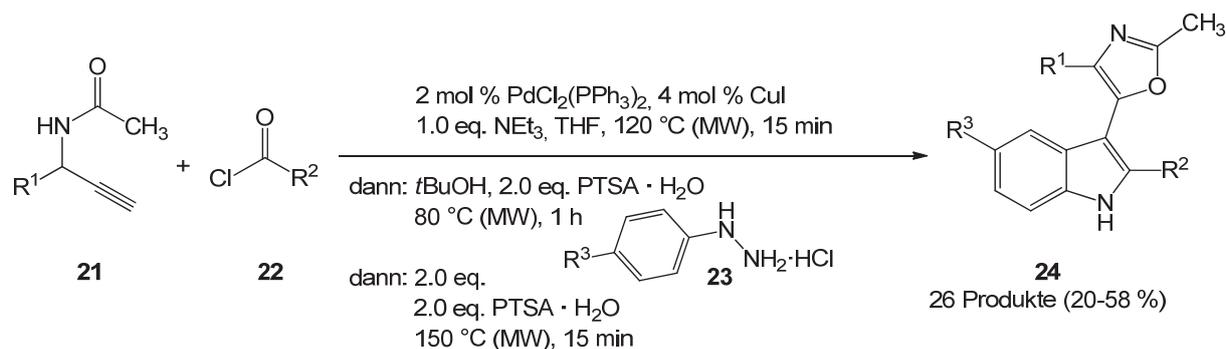


Abbildung 4: Kupplungs-Cycloisomerisierungs-Fischer-Indol-Sequenz zur Synthese der 5-(3-Indolyl)oxazole.

Alle hergestellten Produkte besitzen längstwellige Absorptionsmaxima zwischen 300 und 315 nm. Wenn es sich beim Substituenten R² um einen 5-Ring-Heterocyclus handelte, zeigte sich das aufgenommene Absorptionsspektrum leicht bathochrom verschoben (320-330 nm). Des Weiteren zeigten alle Moleküle eine intensive blaue Fluoreszenz, sowohl in Festkörper als auch in Lösung. Die Emissionsmaxima liegen für die Verbindungen zwischen 425 und 445 nm. Die Quantenausbeute betragen zwischen 6 und 32 %.

Parallel dazu wurden an einer Struktur quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Die resultierende optimierte Struktur steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgen-Kristallstruktur-Analyse. Die Kohn-Sham Grenzorbitale zeigen, dass das HOMO hauptsächlich im Oxazolring und dem Substituenten R¹ lokalisiert ist. Beim LUMO ist die Koeffizientendichte hauptsächlich im Indolring lokalisiert.

1.2 Abstract

Within this work novel heterocycles have been prepared by the coupling-isomerisation reaction.

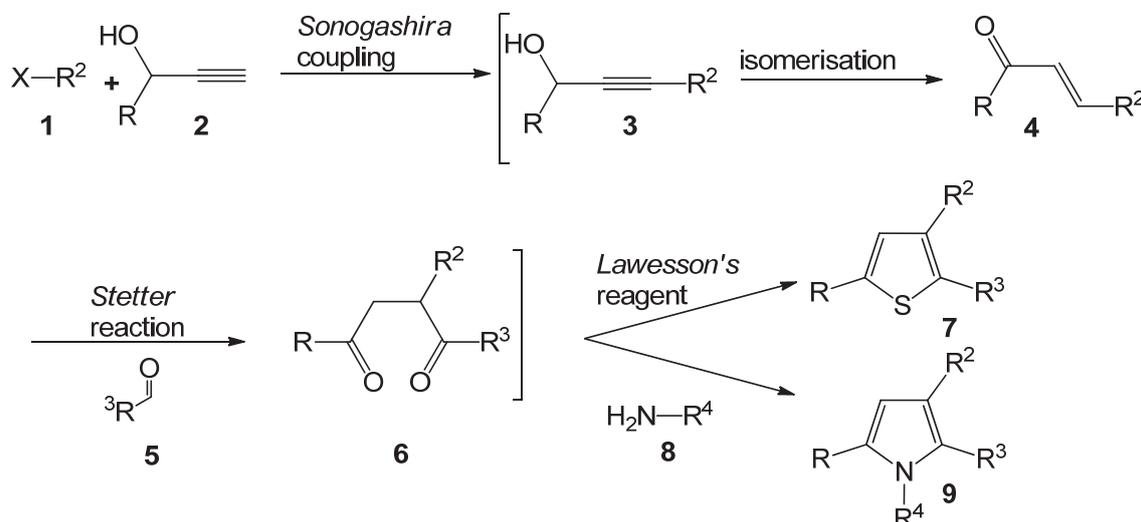
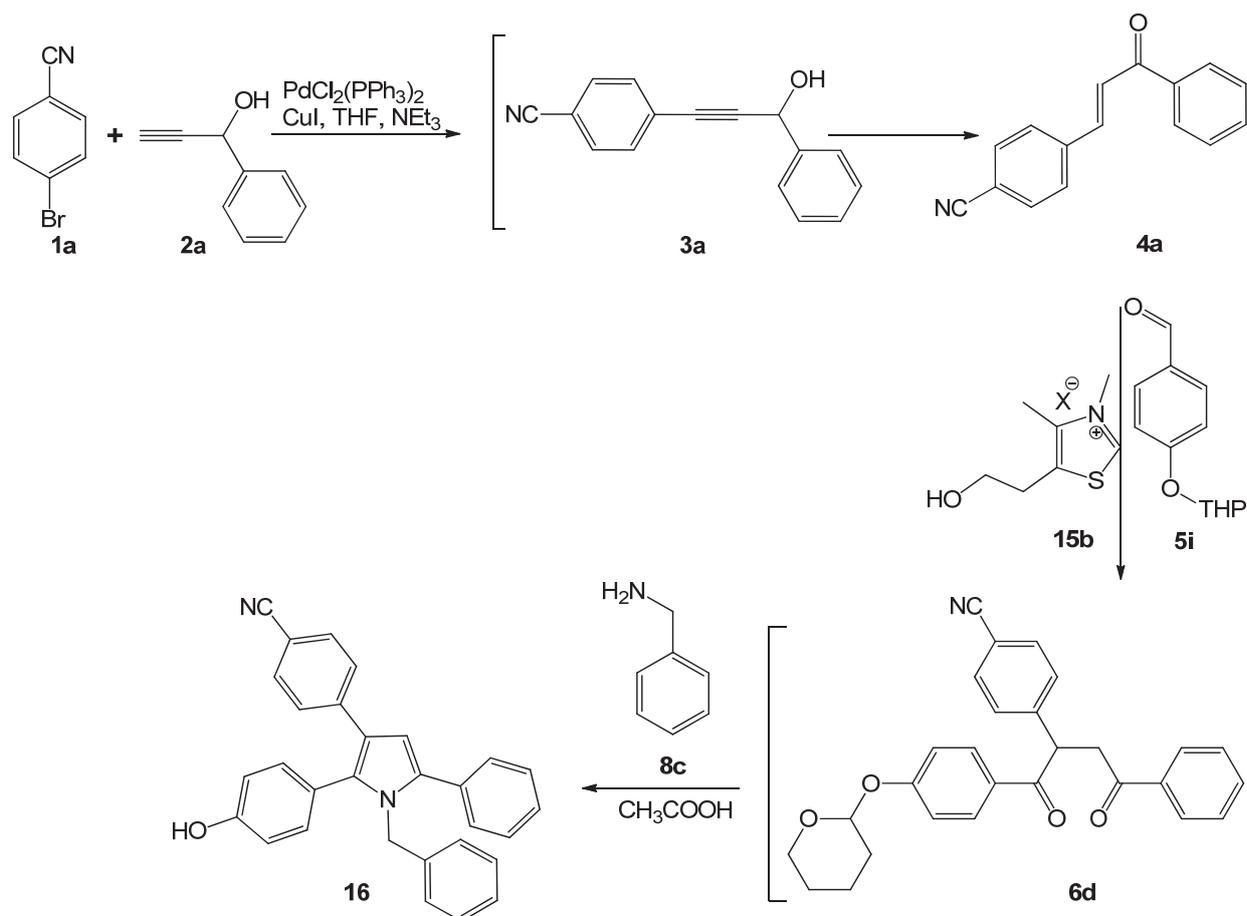


Abbildung 5: Synthesis of 2,3,5-linked heterocycles.

On the one hand oligothiophenes could be accessed by this method, although only in a two-step reaction. After isolation the diketones were transformed into thiophene using *Lawesson* reagent. Larger systems could not be obtained because of the solubility of the precursors.

On the other hand novel bichromophores were obtained also *via* the coupling-isomerisation reaction. The synthesis of bichromophores was achieved by linking two chromophores with an ether or ester bridge. The pyrrole core unit was established by a coupling-isomerization-*Stetter-Paal-Knorr* reaction (Abbildung 6).

Abbildung 6: One-pot synthesis of pyrrole **16**.

All other starting materials carrying a suitable linking moiety and a spacer to prohibit interaction between the π -systems were prepared. The yield of the ligation step was between 28-93 % (Abbildung 7)

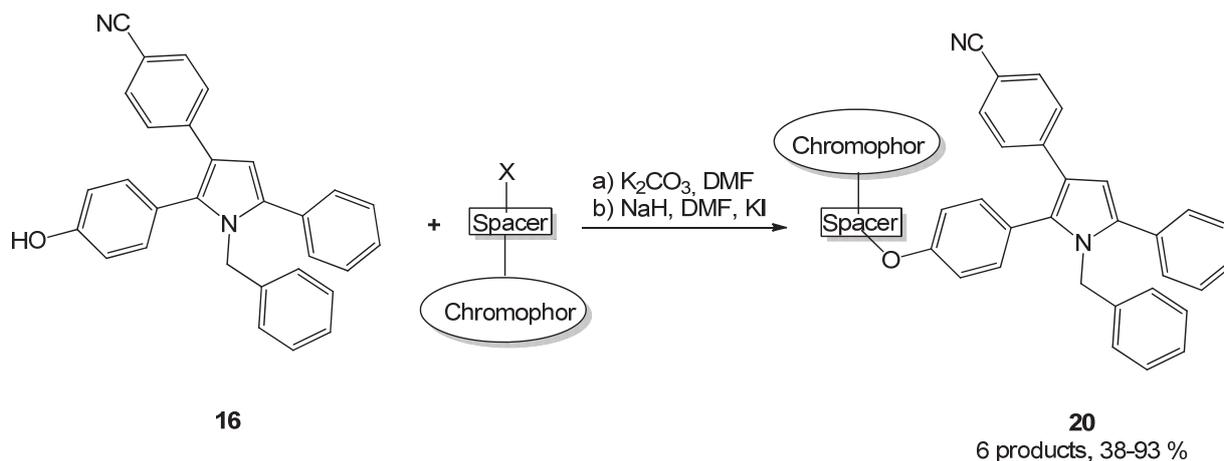
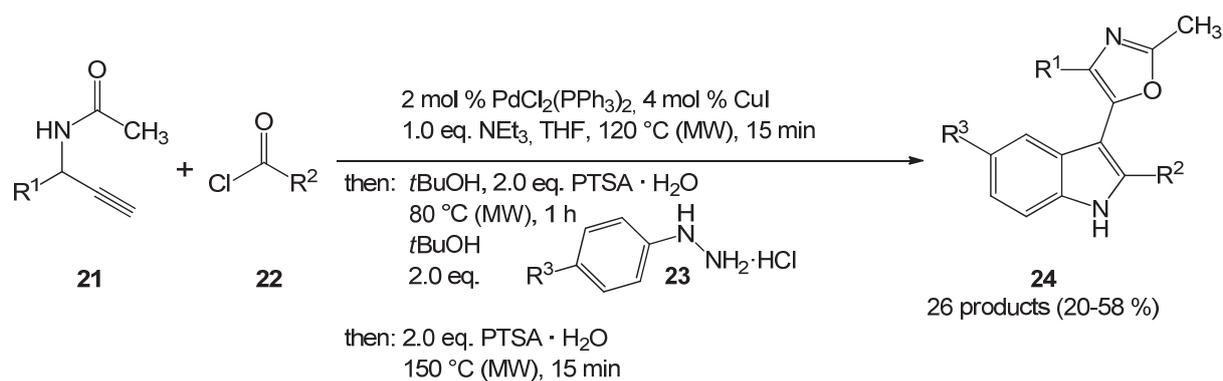


Abbildung 7: Synthesis of bichromophores **20**.

The absorption and emission properties of all compounds **20** were studied by recording the UV/Vis and fluorescence spectra. All bichromophores show luminescence. However, no mixed colors were detected, but in most cases rather an energy transfer from the pyrrolfragment to the second chromophore took place. This was evident from the fact that the emission of the pyrrole was significantly decreased or even not detectable. In addition to energy transfer, apparently a photoinduced electron transfer also took place. An indication of this assumption was supported by lower quantum yields and according to the *Rehm-Weller* equation.

Arylsubstituted 5-(3-indolyl)oxazoles were synthesized by a novel one-pot three-component synthesis consisting of a microwave assisted sequence of *Sonogashira* coupling, an acid-catalyzed cycloisomerization, and a concluding *Fischer* indole synthesis in less than 2 hours. Starting from substituted propargylic amides, acid chlorides and aryl hydrazine hydrochlorides the desired products were isolated in medium to good yields (26 examples, 20-58 %; Abbildung 8).

Abbildung 8: Synthesis of 5-(3-indolyl)oxazoles **4**.

All products show their longest wavelength absorption band in a narrow range between 300 and 315 nm. A slight red shift was found if the 2-indolyl substituent is heteroaromatic (320-330 nm).

In the emission spectra, both in solution and in the solid state (film), all representatives display an intense blue luminescence with emission maxima between 426 and 445 nm. The quantum yield is between 6 and 32 %.

The electronic structure of the ground state was also studied by computations. The calculation nicely reproduces the non-planar equilibrium ground state structure as already found from the X-ray structure analysis. The *Kohn-Sham* frontier molecular orbitals indicate that the HOMO is largely and equally localized on the oxazole core including the arene bearing substituent R^1 . In the LUMO the coefficient density distribution is almost inverted.

2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

High-Tech-Geräte entwickeln sich heutzutage mit rasender Geschwindigkeit weiter. Die benötigten Materialien müssen in ihren Eigenschaften immer leistungsstärker, kleiner und trotzdem bezahlbar sein. Auch ermöglichen neue Materialien die Konzeption von neuartigen High-Tech-Geräten (Flüssigkristalle → Flachbildschirme). Ein weiterer immer wichtiger werdender Faktor ist, dass die Geräte dabei immer effizienter im Energieverbrauch sein sollen. Dies liegt einerseits am steigenden Energiebedarf der Bevölkerung sowie an den begrenzten fossilen Rohstoffen (Öl, Kohle und Gas), die hauptsächlich zur Energieerzeugung genutzt werden. Laut der International Energy Agency (IEA) lag im Jahre 2008 der Anteil an fossilen Rohstoffen zur Energieerzeugung bei ca. 80 %. Nimmt man zusätzlich noch die Atomenergie hinzu, liegt ihr Anteil sogar bei fast 90 %.¹ Daher sind auch bei der Energieerzeugung neue Energiequellen nötig. Regenerative Energiequellen wie das Sonnenlicht, Windkraft oder Wasserkraft bieten daher eine Alternative, um die bisherigen fossilen Energiequellen langfristig ablösen können. Im Falle der Umwandlung von Sonnenlicht in Energie liefert die Natur das älteste Vorbild in Form der Photosynthese. Hier können Pflanzen das Sonnenlicht mit organischen Molekülen einfangen und anschließend in eine für die Pflanzen nutzbare Form umwandeln (Bildung von Zucker).

Daher findet sich für funktionelle organische Materialien ein immer größer werdendes Anwendungsspektrum im Bereich der Elektronik und der Energieerzeugung. Nach wie vor bilden Metalle allerdings die besten elektrischen Leiter (Silber $6.30 \cdot 10^7$ S/m; Kupfer $5.96 \cdot 10^7$ S/m), weil ihre Valenzelektronen delokalisiert sind und sich deshalb frei im Gitter bewegen können (Elektronengaswolke). Quantenchemisch spricht man hier von Bändermodell.² Durch die Annäherung zweier Atome kommt es durch die Wechselwirkung der Elektronen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus (ein Niveau wird angehoben, das andere gesenkt). Da allerdings in einem Molekül mehr als nur zwei Atome vorhanden und über Konjugation miteinander verbunden sind, kommt es zur Ausbildung von „Bändern“. Das tiefer liegende Band, welches von den Valenzelektronen populiert wird, heißt dementsprechend Valenzband. Das höher liegende Band wird Leitungsband genannt. Zwischen den beiden Bändern liegt die Bandlücke. Ihre Größe bestimmt die Fähigkeit Strom zu leiten. Bei Metallen kommt

es zu einer Überlappung beider Bänder. Dies ist auch der Grund für deren gute Leitfähigkeit. Etwas anders stellt sich die Situation bei organischen Molekülen dar. Bei organischen Verbindungen kommt es lediglich bei ausgeprägten konjugierten π -Systemen eher zur Bildung von Bändern. Allerdings ist meist die Bandlücke so groß, dass sie Isolatoren darstellen. Daher wurde zum Beispiel Polyacetylen lange als Isolator angesehen, bis es gelang durch Dotierung mit Halogenen oder Arsenpentafluorid eine ähnlich große Leitfähigkeit wie Silber zu erzielen (10^3 S/cm).⁴ Mit der Zeit wurden weitere leitfähige Polymere entdeckt. Beispiele sind Polyacetylen (PA),⁴ Poly-*p*-phenylen (PPP)⁵, Polypyrrol (PPy)⁶ oder Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT)⁷ (Abbildung 9).

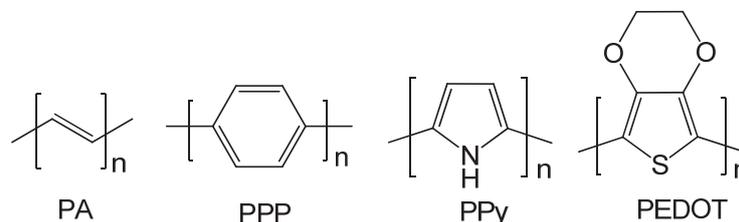


Abbildung 9: Leitfähige Polymere.

Um leitfähige Polymere herzustellen muss zunächst ihre Anzahl an Ladungsträgern (Elektronen) verändert werden. Dies erfolgt entweder durch starke Oxidations- oder Reduktionsmittel.³

Ein großer Vorteil der organischen Elektronik ist die Verarbeitung. Denn die gewünschten Schaltkreise lassen sich im Idealfall auf viele Oberflächen einfach drucken.⁴ Außerdem sind ihr geringes Gewicht, ihre Flexibilität, ihre einfache und billige Produktion äußerst vorteilhaft.

Moleküle mit einem ausgeprägten konjugierten π -System besitzen noch eine weitere auffallende Eigenschaft. Sie sind farbig und werden deshalb als Chromophore bezeichnet. Mit dem aus dem griechischen Wörtern *chroma* (Farbe) und *phoron* (Träger) gebildeten Begriff werden diejenigen Teile eines Moleküls (\rightarrow Chromophore) bezeichnet, die durch Absorption von Licht für die Farbigkeit des Moleküls verantwortlich sind. Sie finden sich in der Tier- und Pflanzenwelt, werden vom Menschen extrahiert und seit Tausenden von Jahren genutzt.⁵

Erfolgt die Absorption im UV- oder IR-Bereich des Spektrums ist ein Farbeindruck für das menschliche Auge nicht erkennbar. Findet dagegen die Absorption im Bereich zwischen 400 und 800 nm statt, so erscheint die Verbindung in der Komplementärfarbe (Tabelle 1).

Tabelle 1: Lichtabsorption und Farbeindruck.⁶

Absorbiertes Licht		
Wellenlänge (nm)	Farbe des absorbierten Lichtes	Komplementärfarbe
400-440	Violett	Gelbgrün
440-480	Blau	Gelb
480-490	Grünblau	Orange
490-500	Blaugrün	Rot
500-560	Grün	Purpur
560-580	Grüngelb	Violett
580-595	Gelb	Blau
595-605	Orange	Grünblau
605-750	Rot	Blaugrün
750-800	Purpur	Grün

Bei der Bestrahlung mit Licht im geeigneten Wellenlängenbereich werden Photonen absorbiert, was zu einem elektronisch angeregtem Zustand führt ($S_0 \rightarrow S_n$). Der angeregte Zustand kann entweder unter Abgabe eines Photons oder auf verschiedenen strahlungslosen Wegen deaktivieren.

Eine der strahlungslosen Möglichkeiten erfolgt durch Interaktion mit der Umgebung. Hierbei kommt es zunächst zu einem strahlungslosen Übergang von einem höheren angeregten Zustand bis letztlich zum ersten angeregten Zustand ($S_n \rightarrow S_1$; $10^{-11} - 10^{-14}$ s) durch Umwandlung der Energie in Translations-, Schwingungs- oder Rotationsenergie (strahlungsloser Zerfall; engl.: internal conversion (IC)). Durch Interaktion, wie etwa Stöße, kann die umgewandelte Energie auf andere Moleküle, z.B. das Lösungsmittel, an die Umgebung abgegeben werden.

Es existieren neben intermolekularen auch mehrere intramolekulare Pfade um wieder in den Grundzustand zu gelangen. Diese sind besonders dann von Interesse, wenn die Umgebung den Energiebetrag des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs nicht aufnehmen kann. In diesem Fall kann die überschüssige Energie durch Lichtemission wieder abgegeben werden. Man spricht dann von Fluoreszenz. Die Wellenlänge des emittierten Lichts hängt somit direkt vom Abstand der beteiligten Energieniveaus ab. Sowohl die Anregung als auch die Emission erfolgen unter Spinerhalt des Elektrons. Das Zusammenspiel von Fluoreszenz und interne Konversion erklärt, dass die detektierte Fluoreszenz im Vergleich zur eingestrahlten Wellenlänge immer bathochrom verschoben ist.

Kommt es während des strahlungslosen Überganges zu einer Umkehrung des Spins (Singulett \rightarrow Triplett), erfolgt die Emission von Licht (Übergang in den Grundzustand) nicht unmittelbar wie bei der Fluoreszenz, sondern zeitverzögert, da ein solcher Übergang eigentlich spinverboten ist.

Die durch Licht angeregten Moleküle stellen zudem reaktive Systeme dar, so dass es infolge der Anregung auch zu nachfolgenden (Photo)Reaktionen kommen kann. Darunter fallen der Zerfall des angeregten Moleküls zu Fragmenten, Isomerisierungen bzw. Umlagerungen (z.B. *cis/trans*-Isomerisierung bei Retinal, das im menschlichen Auge vorkommt), Additionsreaktionen und Elektronentransfer. Befinden sich Chromophore in unmittelbarer Nachbarschaft, z.B. im selben Molekül, so existieren noch weitere Pfade der Desaktivierung wie etwa Förster-⁷ und Dexter-⁸ Energietransfer sowie der photoinduzierte Elektronentransfer⁹ (Abbildung 10).¹⁰

Die Kombination von zwei oder mehr Chromophoren führt wegen der möglichen Interaktionen zu unterschiedlichen Anwendungen. Die Kombination von verschiedenen Farbstoffen kann zum Beispiel zur Bildung von Mischfarben führen. Beim Einsatz von Komplementärfarben kann dadurch Weißlicht erhalten werden. Findet zwischen den verwendeten Farbstoffen ein Energietransfer statt, kann dies vielfältig ausgenutzt werden. Zum einen kann damit der Absorptionsbereich des Moleküls vergrößert werden, was zu einer Effizienzsteigerung bei Sammelkomplexen in Solarzellen oder Laserfarbstoffen führt.¹¹ Ebenfalls kann über die Wechselwirkung zweier Chromophore die Distanz zwischen beiden ermittelt werden, was in der Biochemie für Untersuchungen zum Aufbau und Mechanismen genutzt wird.

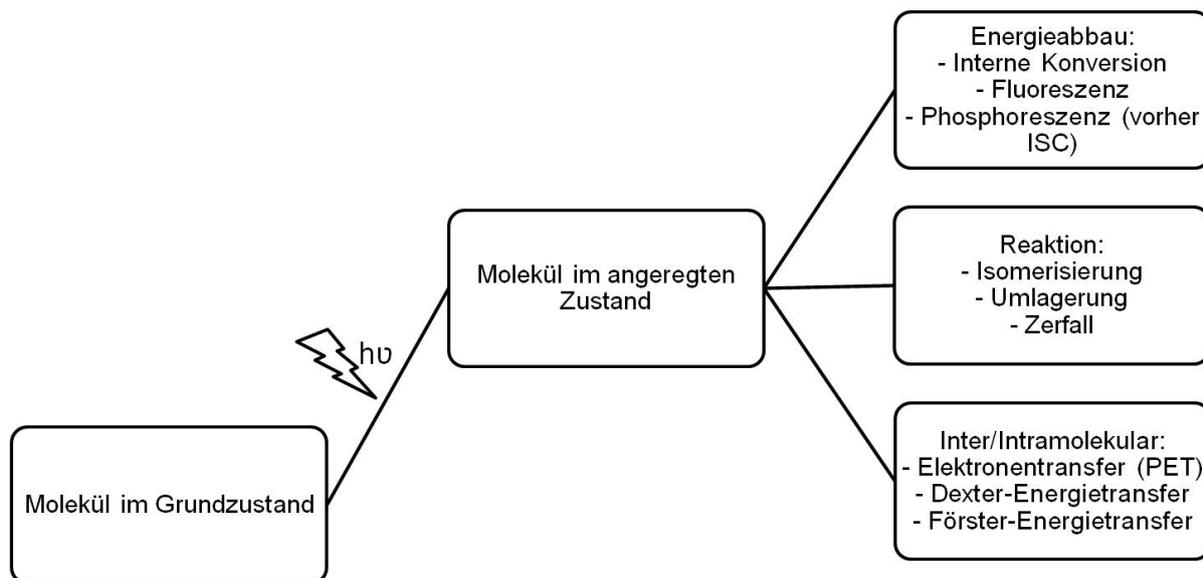


Abbildung 10: Möglichkeiten des Energieabbaus.

Funktionelle organische Farbstoffe werden derzeit für technische Anwendungen, wie organische Leuchtdioden (OLED)¹² oder Solarzellen¹³ immer interessanter, da sie in Zukunft eine interessante Alternative zu den bisherigen anorganischen Komponenten bieten könnten.

Die ersten Grundlagen zu organischen Leuchtdioden stammen aus den 1950er Jahren.¹⁴ Diese bestehen im einfachsten Fall aus einem Trägermaterial (Glas), aus zwei Elektroden sowie aus einer dünnen Schicht des organischen Chromophors, die zwischen den Elektroden eingebracht ist. Zusätzlich können um die Emitter-Schicht weitere organische Lagen, wie etwa Elektronen- und Lochleiterschichten befinden (Abbildung 11; Abbildung 12).

Die Anode besteht dabei meist aus Indium-Zinn-Oxid (ITO). Die Vorteile der organischen LEDs gegenüber herkömmlichen LEDs sind ihr geringerer Energieverbrauch (keine Hintergrundbeleuchtung), sowie ihre geringeren Produktionskosten (können im Idealfall einfach gedruckt werden¹⁵).

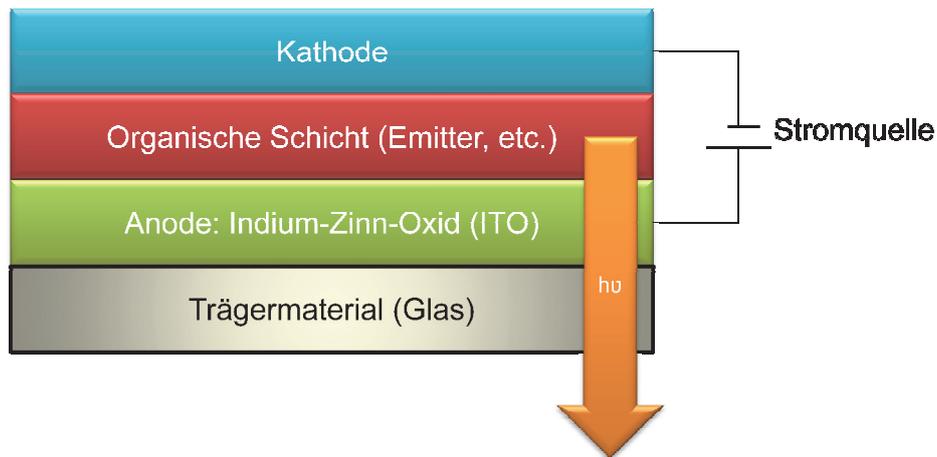


Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer organischen LED.

Zur Lichtemission bei OLEDs kommt es durch die Rekombination von Elektronen und Elektronen-„Löchern“, welche unter Bildung eines angeregten Zustandes rekombinieren und im Anschluss daran durch Emission von Licht wieder in den Grundzustand zurückkehren. Vergleicht man Elektrolumineszenzspektren mit den entsprechenden Fluoreszenzspektren, so sind sie meist deckungsgleich. Das deutet darauf hin, dass bei beiden Phänomenen die gleichen Elektronenübergänge stattfinden.¹⁶ Die beiden Ladungen (Elektron bzw. Loch) wandern nicht, wie bei anorganischen Leitern, durch Bandtransport, sondern durch Anlegen eines äußeren elektronischen Feldes von einem Molekül zum nächsten benachbarten Molekül durch „Hüpfen“. Elektronen wandern dabei von einem LUMO zum nächsten in Richtung Kathode, was einer Aneinanderreihung von Oxidationen entspricht. Dementsprechend wandern die „Löcher“ über die HOMOs. Da die Löcher und Elektronen sich unterschiedlich gut injizieren lassen¹⁷ und sich zudem unterschiedlich schnell bewegen, werden meist zusätzliche Schichten, wie die zuvor genannten Lochleiter- und Elektronenleiterschicht, eingebaut. Diese sorgen dafür, dass sich annähernd gleich viele Löcher und Elektronen in der Zelle aufhalten und dass die Rekombination auch in der dafür gedachten Emitterschicht erfolgt. Somit kann die Effizienz der OLEDs weiter gesteigert werden, da die Ladungsträger sich nicht mehr an den Elektroden entladen können, weil ein Partner fehlt oder es zur Wärmeentwicklung kommt, weil die Rekombination in einem „falschen“ Molekül erfolgt ist.

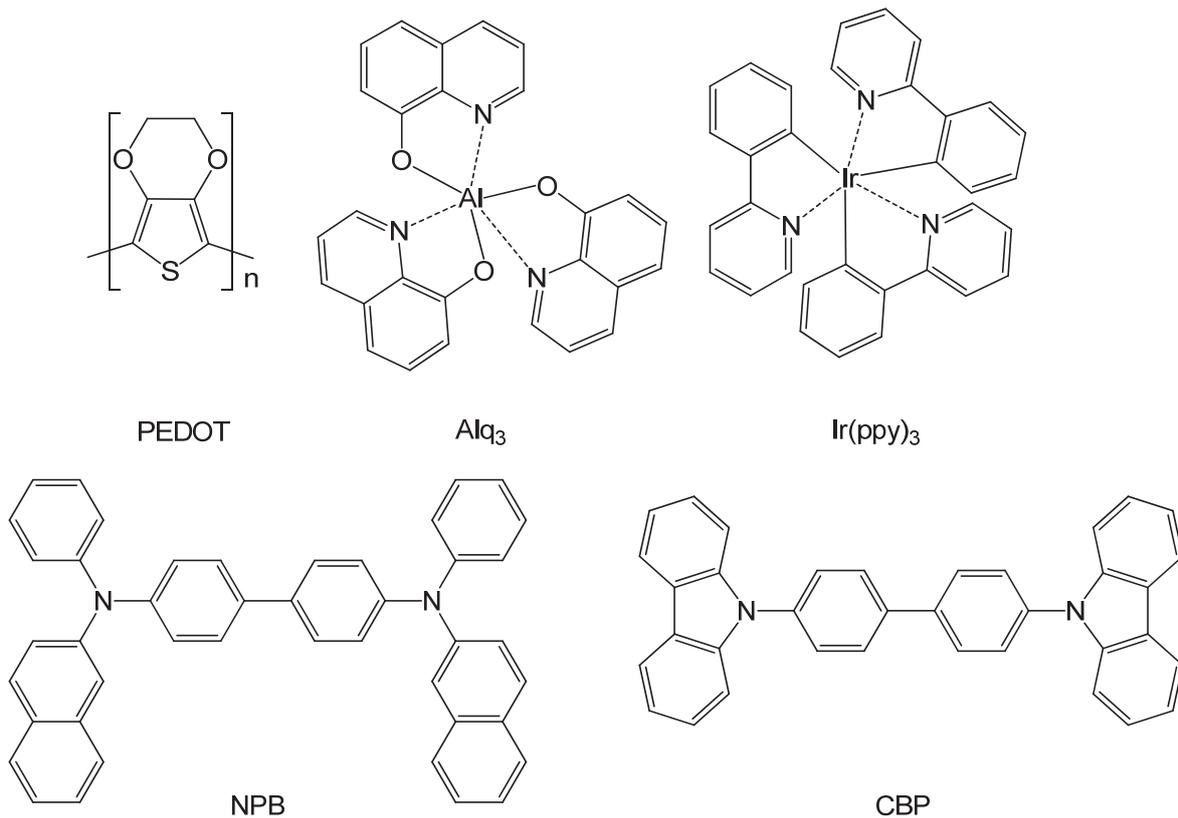


Abbildung 12: Beispiele häufig verwendeter Verbindungen in OLED's.

Durch einen veränderten Aufbau lässt sich auch das Gegenteil bewerkstelligen, nämlich aus Licht Energie zu gewinnen.

Die Funktionsweise der organischen Solarzelle beruht darauf, dass es durch Sonnenlicht zur Anregung eines Elektrons des organischen Donors vom HOMO ins LUMO kommt (Exzitonenbildung). Im nächsten Schritt kommt es an der Grenzschicht zum Ladungstransport und anschließend zur Ladungstrennung, welche durch eine Akzeptorschicht erfolgt. Voraussetzung für die Akzeptorschicht ist, dass das LUMO des Akzeptors energetisch tiefer als das LUMO des Donors liegen muss. Als Beispiel sei dafür Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) als Donor und C₆₀ als Akzeptor genannt. Zusätzlich zu der oben genannten Eigenschaft ist C₆₀ zudem elektronegativer, was die Elektronenübertragung zusätzlich begünstigt.¹⁸ Im letzten Schritt wandern die Ladungen zu den entsprechenden Elektroden und schließen den Stromkreis.

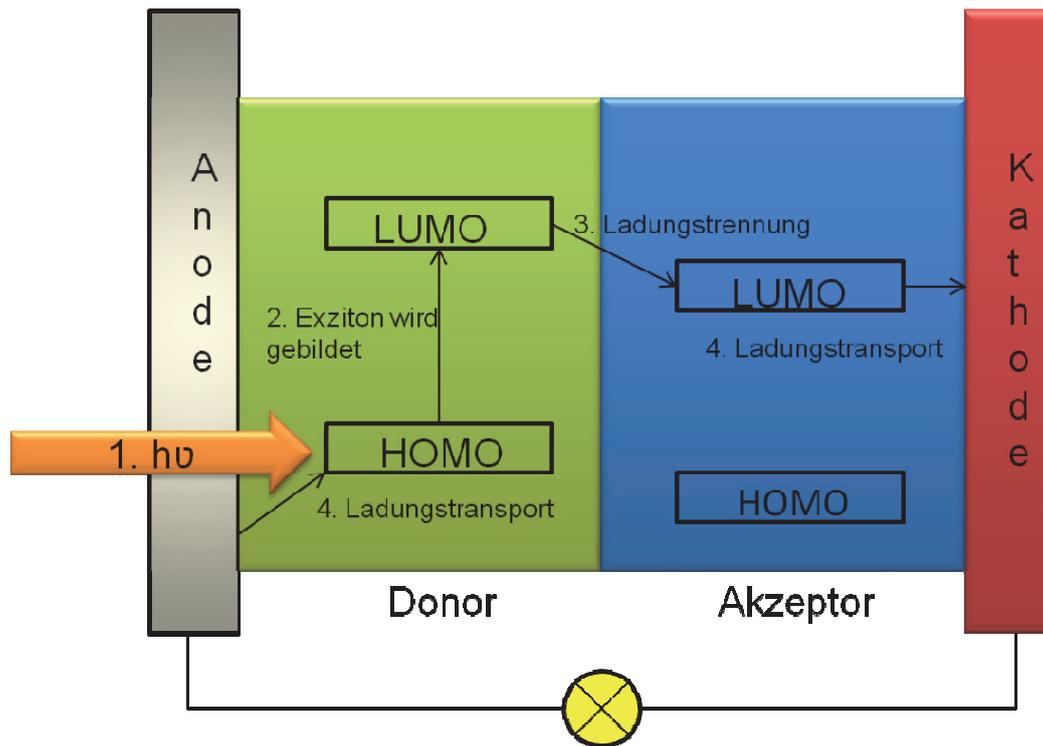


Abbildung 13: Funktionsweise einer organischen Schichtsolarzelle.

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle η ergibt sich aus dem Verhältnis der von der Zelle produzierten Leistung und der Leistung des eingestrahlt Lichtes:

$$\eta = \frac{\text{max. Leistung der Zelle}}{\text{Leistung des eingestrahlt Lichtes}}$$

Wie schon bei den OLEDs kann die organische Schicht auch aus mehreren Lagen bestehen. Während bei den ersten Solarzellen diese nur aus nur einer organischen Schicht (p-Typ; Lochleiter) und den beiden Elektroden bestand, finden sich in neueren Vorrichtungen eine Akzeptor- und eine Donorschicht, die jeweils auf die angeschlossene Elektrode abgestimmt sind, um damit einen Ladungsübertrag zu erleichtern. Weiterer Vorteil einer doppelagigen Solarzelle ist zudem, dass die jeweiligen Ladungen voneinander getrennt wandern (Elektronen im n-Typ, Akzeptor; Löcher im p-Typ, Donor), was eine ungewollte Rekombination minimiert.

Neben diesem Schichtkonzept gibt es noch das Konzept der farbstoffsensibilisierten Solarzellen.¹⁹ Anders als bei dem zuvor beschriebenen System wird hierbei keine feste Polymerlage verwendet, sondern ein Farbstoff als Monolage auf einem nanokristallinen Film eines Metalloxides aufgebracht, welcher die Elektronen des

angeregten Chromophores empfangen soll. Der Stromkreis wird schließlich durch einen Elektrolyten wieder geschlossen, der den Farbstoff wieder in den Grundzustand reduziert. Dafür wird entweder das System I_2/I_3^- oder neuerdings das System Cobalt^{II}/Cobalt^{III} verwendet.²⁰ Das Material für den nanokristallinen Film der Anode besteht meist aus Titandioxid (Anatas) (Abbildung 14).

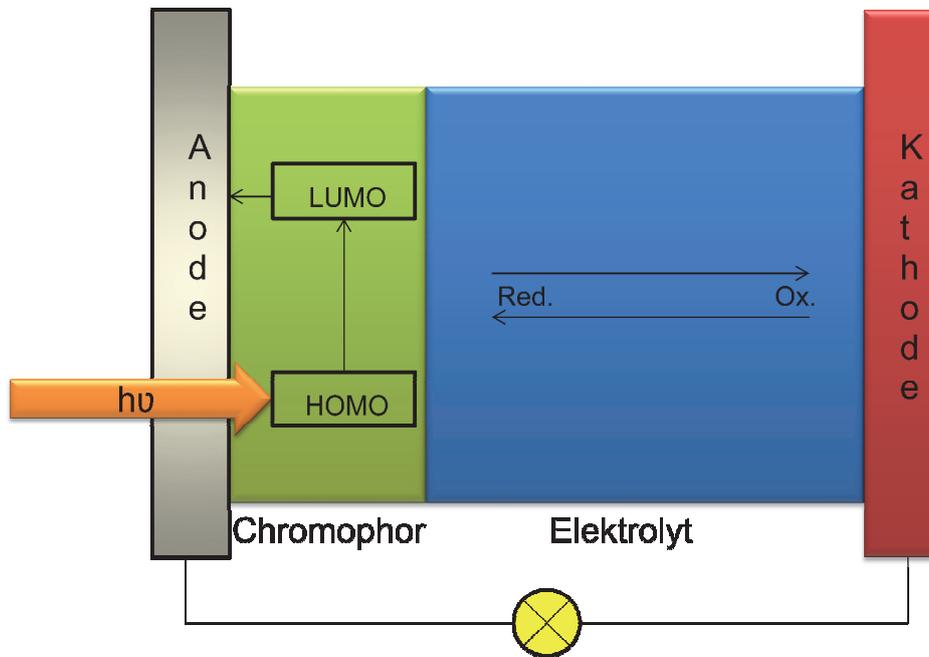


Abbildung 14: Funktionsweise einer organischen Farbsolarzelle.

Ein Vorteil dieser Art von Solarzelle ist, dass hier der Ladungstransport von der Lichtabsorption abgekoppelt ist. Hierdurch wird die Auswahl der Komponenten stark erhöht, da die Auswahlkriterien weniger strikt sind. Ein weiterer Vorteil sind geringere Kosten. Der komplexere Aufbau allerdings führt dazu, dass die Zellen anfälliger gegen Beschädigungen sind. Organische Solarzellen haben außerdem gegenüber den derzeitig verwendeten anorganischen Solarzellen noch einige Nachteile. So besitzen sie eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit, was Auswirkung auf ihren Aufbau und, damit verbunden, auf ihre Ausbeute hat. Ebenso weisen sie eine viel kleinere Diffusionslänge ihrer Exzitonen auf. Dies führt dazu, dass die Schichtdicke der organischen Bauteile in ihrer Größe stark begrenzt ist. Auf der anderen Seite bieten organische Solarzellen den großen Vorteil, dass sich die organischen Bestandteile sich fast beliebig modifizieren lassen. Außerdem weisen sie meist hohe Absorptionskoeffizienten auf, was den Bau dünnerer Zellen erlaubt und damit den Nachteil der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit aufwiegt.

Wie zuvor angedeutet, werden heterocyclische Verbindungen für die organische Elektronik sowie als chromophore Systeme vielfältig eingesetzt und sind daher von großem Interesse. Eine gute Ausgangsverbindung für die Herstellung von einer Reihe von Heterocyclen bilden Chalkone. Dies geschieht entweder über eine *Michael*-Addition-Cyclokondensations Sequenz mit bifunktionellen Nucleophilen oder aber in einer Cycloaddition. Diverse Heterocyclenklassen, wie Heteroacepine²¹ Pyrazole²², Pyrimidine²³, Pyridine²⁴, Thiophene²⁵ und weitere Systeme sind aus diesem C3-Baustein leicht durch Cyclokondensation zugänglich (Abbildung 15).

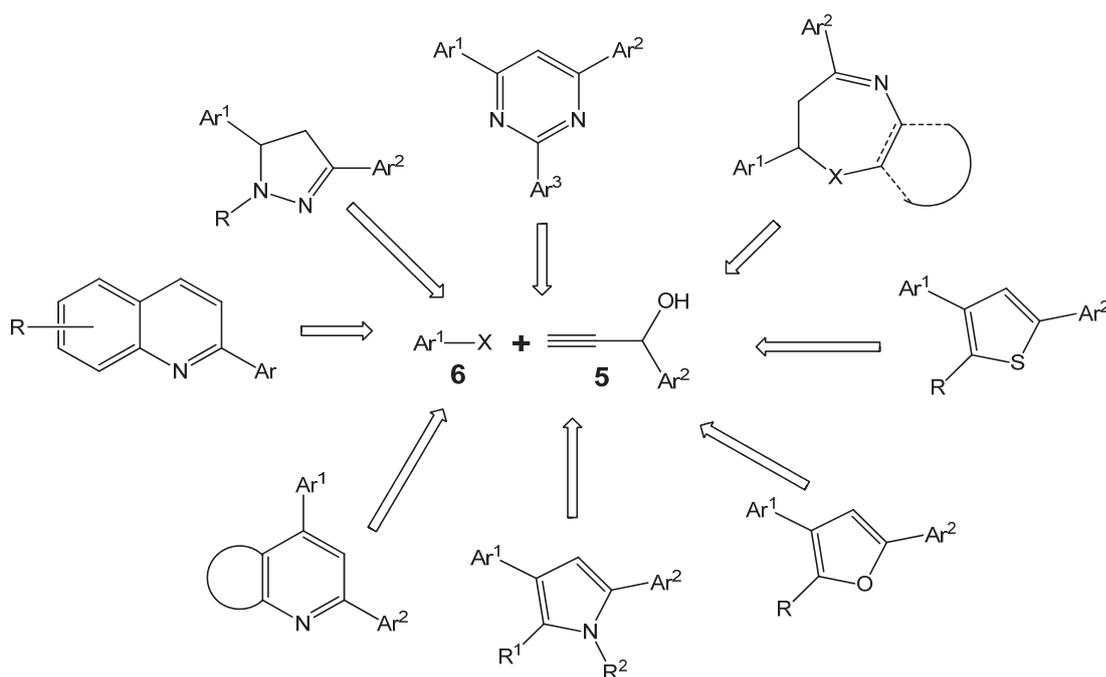


Abbildung 15: Heterocyclen, die aus Propargylalkoholen und Arylhalogeniden über die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion synthetisiert werden können.

Chalkone sind gewöhnlich mittels einer Aldolkondensation erhältlich.²⁶ Weitere Zugänge ergeben sich über *Wittig-Horner*,²⁷ die Fragmentierung von Oxazolidinen durch Alkylierung, *Hofmann*-Eliminierung²⁸ oder aber einer säurekatalysierten *Meyer-Schuster*-Umlagerung²⁹. Ein Nachteil dieser hier genannten Methoden liegt in den meist harschen Reaktionsbedingungen.

Einen metallkatalysierten Zugang zu Chalkonen unter milden Reaktionsbedingungen konnte von Müller *et al* aufgezeigt werden.³⁰ Ein Propargylalkohol und Arylhalogenid wurden in Gegenwart einer Aminbase in einer *Sonogashira*-Kupplung³¹ zur Reaktion

gebracht und ein Alkinol gebildet, welches aber durch die Anwesenheit von Base zum Chalkon isomerisiert (Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion; Abbildung 16).

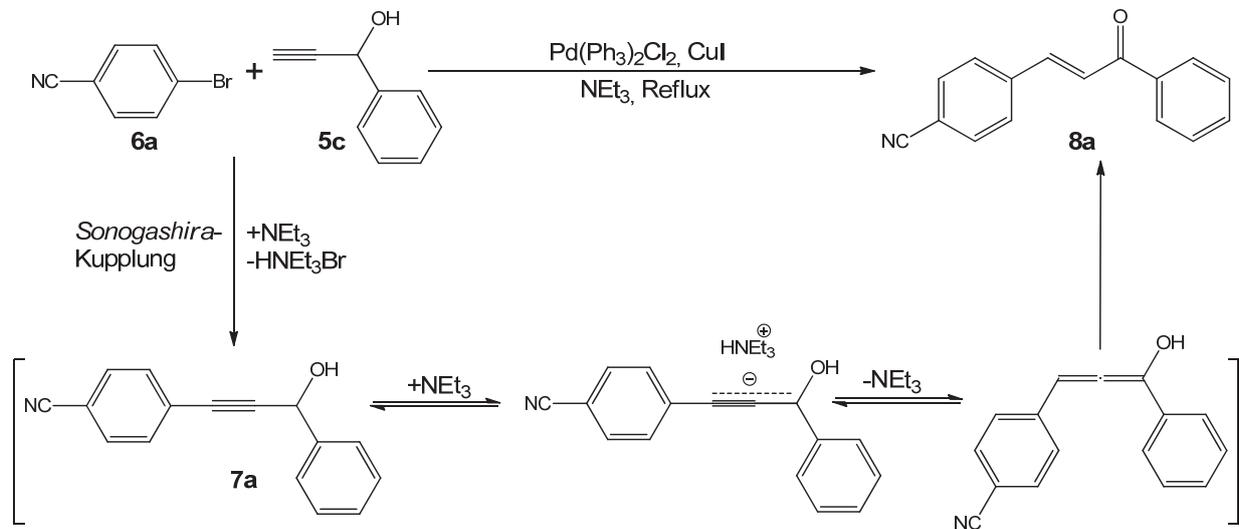


Abbildung 16: Mechanismus der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion.

Ausgehend von dieser Kupplungs-Isomerisierungs-Sequenz ist es *Braun* gelungen, sowohl Pyrrole als auch Furane in einer Ein-Topf-Reaktion herzustellen. Thiophene wurden mit dieser Methode bislang nicht realisiert.

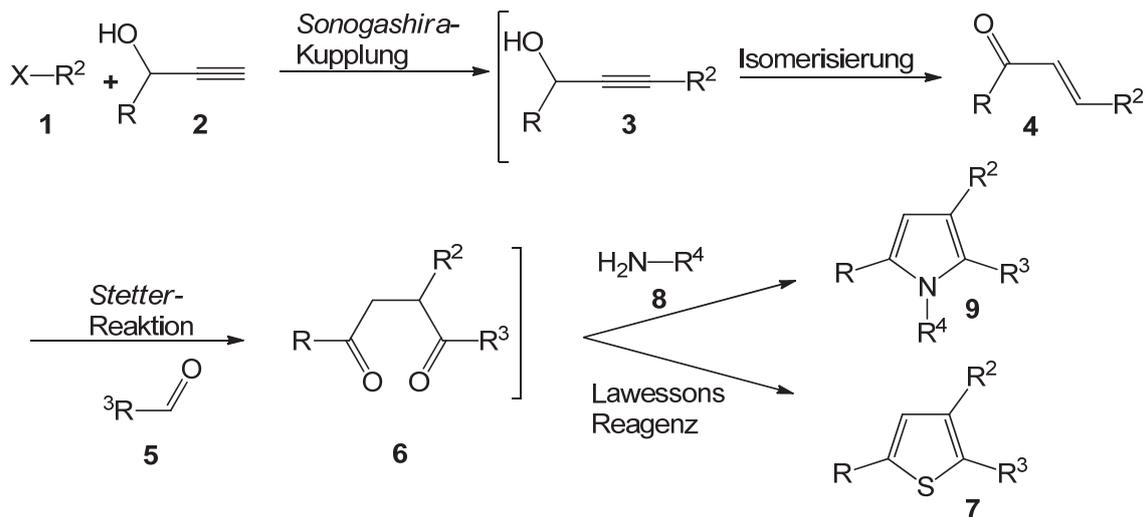


Abbildung 17: KIR-Stetter-Paal-Knorr-Sequenz zur Bildung von Heterocyclen.

Interessanterweise zeigten die hergestellten Pyrrole eine intensive blaue Fluoreszenz. Damit stellen sie einen interessanten Chromophor dar, welcher schnell und modular aufgebaut werden kann.

Einen weiteren Zugang zu diversen weiteren Heterocyclen bieten Alkinone, die aus einem Säurechlorid und einem terminalen Alkin in einer *Sonogashira*-Kupplung gewonnen werden können.

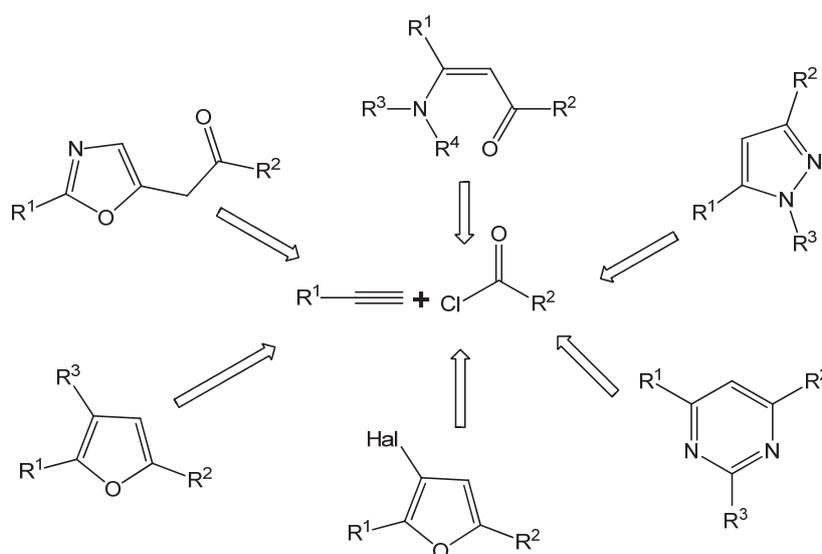


Abbildung 18: Ein-Topf-Mehrkomponentensynthesen auf dem Prinzip von Kupplungs-Additions-Sequenzen.

Mit dieser Methode konnte Merkul unter anderem Oxazole in einer Ein-Topf-Sequenz aus einem Propargylamin und zwei Säurechloriden in guten Ausbeuten erhalten.³² Sie stellen aufgrund ihres Substitutionsmusters ein interessantes Edukt für Folgereaktionen dar.

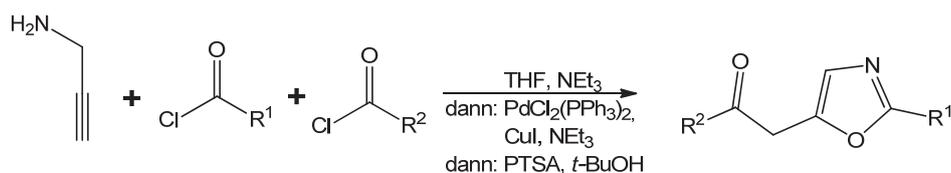


Abbildung 19: Oxazolsynthese im Ein-Topf-Verfahren.

Insbesondere die Carbonylmethyleneinheit bietet sich für eine sich anschließende *Fischer*-Indol-Synthese an. Die daraus resultierenden Systeme wären auf Grund ihrer Ähnlichkeit zu natürlich vorkommenden Alkaloiden von besonderem Interesse und könnten aufgrund ihres ausgeprägten π -Systems interessante optische Eigenschaften aufweisen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mittels Kupplungs-Isomerisierung-*Stetter*-Sequenz neuartige Systeme auf Thiophen- und Pyrrolbasis zu synthetisieren. Dies sollten zum einen Oligoheterocyclen sein, die wegen ihrer Nähe zu bestehenden Poly- und Oligothiophenen und wegen ihrer zu erwartenden Topologie auf interessante Sekundärstrukturen und elektronische Eigenschaften hoffen lassen. Zum anderen sollten auch Bichromophore auf Pyrrolbasis aufgebaut werden. Durch Interaktion der beiden Chromophore sind interessante elektronische Effekte wie Mischfarben oder Energietransfer zu erwarten. Die Produkte sollten außerdem bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

Ausgehend von der Oxazolsynthese sollten zudem Indolyl-Oxazole in einer Ein-Topf-Reaktion durch *Fischer*-Indol-Synthese und Verwendung der Mikrowellentechnik synthetisiert werden. Auch hier sollten die erhaltenen Produkte auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Wegen ihrer Ähnlichkeit zu marinen Alkaloiden könnten solche Strukturen interessante biologische Aktivitäten besitzen. Zudem sollte mittels DFT- und TD-DFT-Rechnungen die erhaltenen Ergebnisse nachvollzogen werden.

3.1 Allgemeiner Teil

3.1 Multi-Komponenten-Synthesen

In Folge der immer schneller fortschreitenden technischen Entwicklung ist der Bedarf an neuen Leitstrukturen für Wirk- und Effektstoffe in den letzten Jahren immer weiter angestiegen. Die Synthese für solche Komponenten sollte neben ökonomischen im Besonderen auch ökologischen Gesichtspunkten genügen. Erreicht werden kann dies durch den Einsatz von kostengünstigen Edukten und geringem Energieaufwand. Außerdem sollte eine Synthese möglichst wenige Stufen und gleichzeitig kurze Reaktionszeiten benötigen. Eine weitere Anforderung an eine ideale Synthese ist, dass sie unterschiedliche Funktionalitäten toleriert um Modifikationen der Struktur und Eigenschaft zu erleichtern.

Ein Synthesekonzept, welches diesen Anforderungen genügt, findet sich in der Anwendung von Multikomponenten- und Ein-Topf-Reaktionen.³³ Hierbei werden mindestens drei oder mehr Edukte in einem Reaktionsgefäß zur Reaktion gebracht. Der große Vorteil gegenüber herkömmlichen Synthesen liegt darin, dass die entstehenden Intermediate nicht mehr isoliert werden müssen, sondern direkt weiter mit den übrigen Edukten im selben Gefäß zum Endprodukt umgesetzt werden. Daraus resultiert neben einer Ersparnis von Zeit auch ein reduzierter Bedarf an Verbrauchsmaterialien und es ist am Ende der Reaktionssequenz noch eine Aufreinigung nötig. Je nachdem wie die Reaktionsbedingungen gewählt wurden, unterscheidet man zwischen

- Domino-Reaktionen³⁴,
- sequentiellen Multikomponentenreaktionen,
- konsekutiven Multikomponentenreaktionen.

Bei einer Domino-Reaktion liegen schon zu Beginn der Reaktion sämtliche Komponenten vor. Die Reaktionsbedingungen wie etwa Druck oder Temperatur werden nicht verändert und nachfolgende Reaktionen finden nur an den funktionellen Gruppen statt, die im vorhergehenden Schritt gebildet wurden. Mehrkomponentenreaktionen, bei denen zu Beginn nicht alle benötigten Edukte in

der Reaktionsmischung vorhanden sind, sondern erst im Verlauf der Reaktion nacheinander zugeführt werden, sind sequentielle bzw. konsekutive Multikomponentenreaktionen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Varianten liegt darin, dass bei der sequentiellen Multikomponentenreaktion die Reaktionsbedingungen unverändert bleiben, während sie bei einer konsekutiven Multikomponentenreaktion variiert werden

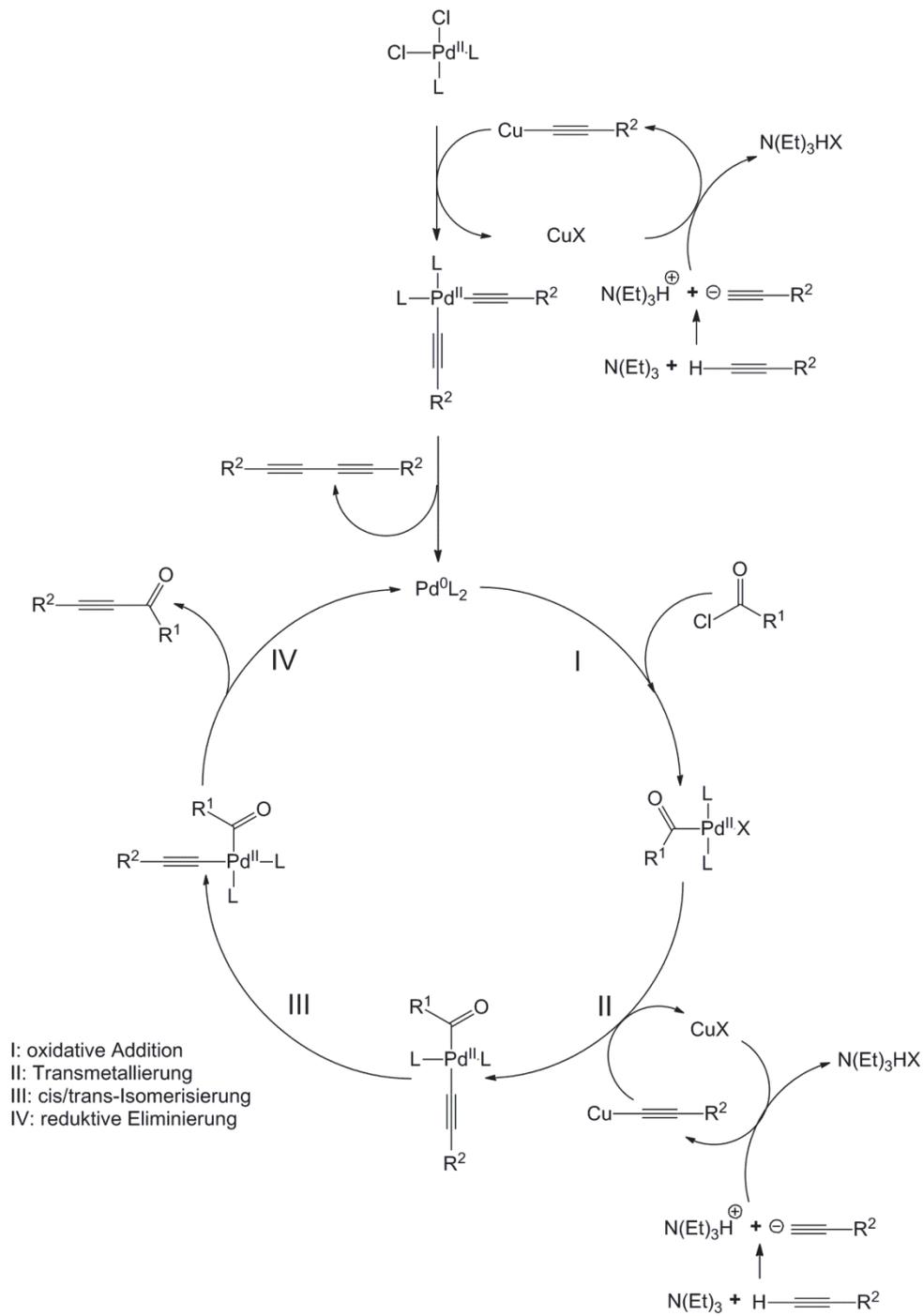
3.2 Sonogashira-Kupplung

Die aus dem Jahre 1975 stammende *Sonogashira*-Kupplung wurde von *Tohda*, *Hagihara* und *Sonogashira* publiziert und dient der C-C-Bindungsknüpfung von terminalen Alkinen und sp^2 -hydrierten Kohlenstoffatomen mittels Palladiumkatalyse bei Raumtemperatur.³¹ Die Reaktion erfolgt in einer Base, welche gleichzeitig auch das Lösungsmittel darstellt. Hauptsächlich werden dabei Aminbasen verwendet. Als Co-Katalysator dient eine Kupfer(I)quelle, typischerweise CuI oder $CuBr$. Es sollte auch erwähnt werden, dass im gleichen Jahr *Cassar*,³⁵ *Dieck* und *Heck*³⁶ von einer Kupplung basierend auf einem Palladiumkomplex bei höheren Temperaturen berichteten. Die von *Sonogashira* kommunizierte Variante zeigte sich aber als die praktikablere.

Mechanistisch gesehen werden für die *Sonogashira*-Kupplung zwei ineinandergreifende Katalysezyklen angenommen.³⁷ Bei dem einen handelt es sich um den Palladium- und bei dem anderen um den Kupfercyclus. Der Palladiumcyclus startet dabei mit einer Pd^0L_2 -Spezies. Diese kann *in situ* aus Pd^{II} -Komplexen erzeugt werden. Dazu wird zunächst das Alkin durch die Aminbase und den Co-Katalysator (CuX) in eine Alkinylkupferverbindung übergeführt. Im nächsten Schritt kommt es zwischen dem erzeugten Kupferorganyl und dem Palladium-Komplex zur Transmetallierung und damit zur Bildung von Dialkynylpalladium(II). Die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies wird durch eine anschließende reduktive Eliminierung gebildet. Als Nebenprodukt entsteht ein 1,3-Diin, ein *Glaser*-Produkt³⁸.

An dem vorliegenden Palladium(0)-Komplex erfolgt dann eine oxidative Addition (**I**) durch das Vinyl- bzw. Arylhalogenid. Der so entstandene Palladium(II)-Komplex geht

im Anschluss eine Transmetallierung (**II**) mit einem Kupferorganyl ein, wobei Kupfer(I)halogenid freigesetzt wird, welches wiederum neue Kupferorganyle erzeugen kann. Nach einer *cis/trans*-Isomerisierung (**III**) kommt es im letzten Schritt des Katalysezyklus zu einer reduktiven Eliminierung (**IV**), wobei das gekuppelte Alkin entsteht und der Palladium(0)-Komplex freigesetzt wird. Vom Kupferzyklus ist dagegen wenig bekannt. Es wird angenommen, dass die Base dabei die Bildung des π -Alkin-Kupfer-Komplexes unterstützt.

Abbildung 20: Mechanistische Erklärung des *Sonogashira* Katalysezyklus.

3.3 Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR)

In der Arbeitsgruppe *Müller* wurden auf Basis von Multi-Komponenten-Reaktionen einige heterocyclische Chromophore hergestellt.³⁹ Den zentralen Schritt einer Reaktionssequenz stellt oftmals die Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion (KIR) dar.³⁰ Ein Propargylalkohol und Arylhalogenid wurden in Gegenwart einer Aminbase in einer *Sonogashira*-Kupplung zur Reaktion gebracht. Der zu erwartende Propargylalkohol konnte dabei nicht isoliert werden sondern es wurde ein α,β -ungesättigtes Keton erhalten. Weitere Experimente ergaben, dass sich zunächst das zu erwartende Alkinol bildet, das aber durch die Anwesenheit der Base isomerisiert wird. Der Einsatz deuterierter Edukte bzw. Lösungsmittel ermöglichte die Formulierung eines genauen Reaktionsmechanismus' (Abbildung 21). Ebenso wurden begleitende kinetische Untersuchungen durchgeführt. Anhand der Ergebnisse wird daher zunächst mittels der *Sonogahira*-Kupplung das Alkinol gebildet, das dann durch einen Überschuss an Base weiter umgesetzt wird. An der Propargylposition kommt es zu einer Deprotonierung. Diese verläuft in Folge der Deuterierungsexperimente über ein Kontaktionenpaar im Solvenskäfig. Nach Deprotonierung wird das isomere Allenol als kurzlebige Spezies gebildet. Im letzten Schritt kommt es dann zur irreversiblen Allenol-Tautomerisierung zum beobachteten Chalkon.⁴⁰ Theoretische Berechnungen von *Schönhaber* unterstützen diesen Mechanismusborschlag.⁴¹

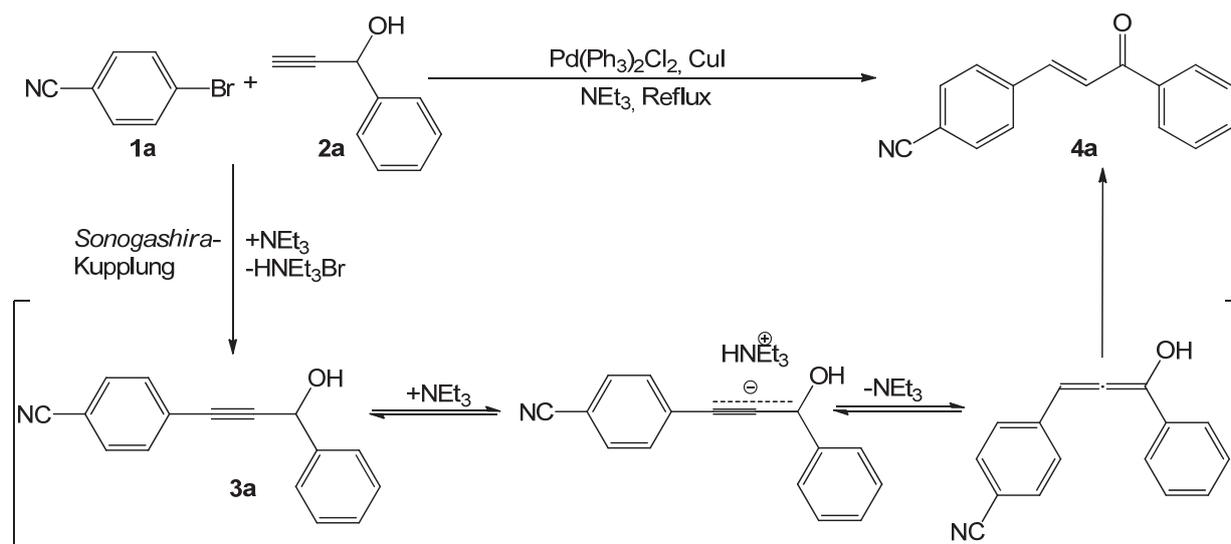


Abbildung 21: Mechanismus der Kupplungs-Isomerisierungs-Sequenz (KIR).

Oana Schramm konnte zeigen, dass die KIR unter Mikrowellenbestrahlung⁴² anstelle von mehreren Stunden in wenigen Minuten realisiert werden kann. Außerdem können auch Arylhalogenide mit elektronenschiebenden Substituenten eingesetzt werden. Als optimale Bedingung erwies sich die Reaktion im Mikrowellenreaktor bei 150 °C für 15 min. und dem Einsatz von 2.5 Äquivalenten an Triethylamin in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Im Falle der elektronenreicheren Arylhalogenide zeigte sich, dass Triethylamin auch unter den zuvor optimierten Bedingungen nur sehr geringe Ausbeuten lieferte. Erst der Einsatz von 2.00 Äquivalenten der stärkeren Amidinbase 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) bewirkte einen zufriedenstellenden Umsatz zum gewünschten Chalkon.

Die Chalkone sind außerdem eine interessante Stoffklasse, weil sie meist biologisch aktiv sind. So konnte z.B. eine Antimalaria-⁴³ sowie entzündungshemmende Wirkung⁴⁴ nachgewiesen werden. Chalkone stellen des Weiteren begehrte C_3 -Bausteine für eine Vielzahl an unterschiedlichen Heterocyclen dar. Diverse Heterocyclenklassen, wie Heteroazepin²¹ Pyrazole,²² Pyrimidine,²³ Pyridine,²⁴ Thiophene²⁵ und weitere Systeme sind leicht durch Cyclokondensation zugänglich (Abbildung 22).

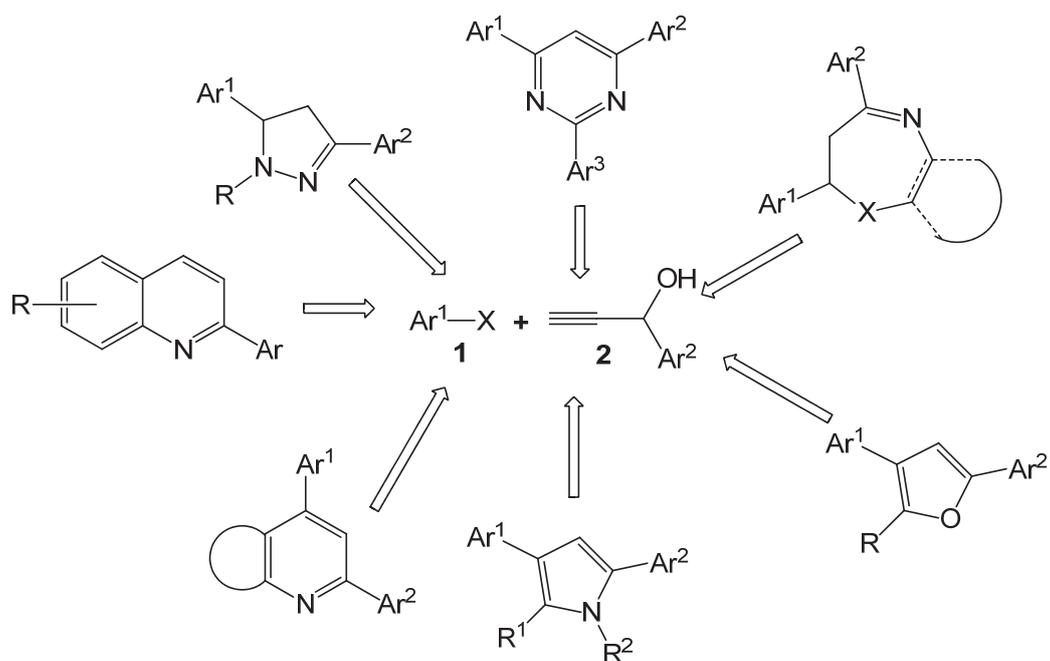


Abbildung 22: Heterocyclen, die aus Propargylalkoholen und Arylhalogeniden über die KIR synthetisiert werden können.

3.4 Photolumineszenz und Energietransfer

In der Einleitung wurde bereits angesprochen, dass organische Verbindungen mit Licht interagieren können. Bei der Bestrahlung mit Licht im geeigneten Wellenlängenbereich, werden Photonen absorbiert, was zu einem elektrisch angeregtem Zustand führt ($S_0 \rightarrow S_n$). Da dieser Vorgang innerhalb von $\sim 10^{-16}$ s stattfindet,⁴⁵ kann sich die Molekülgeometrie nicht verändern und man spricht von einem „vertikalen Übergang“. Die Anregung kann sowohl über ein als auch über mehrere Schwingungsniveaus hinweg erfolgen (Abbildung 23).

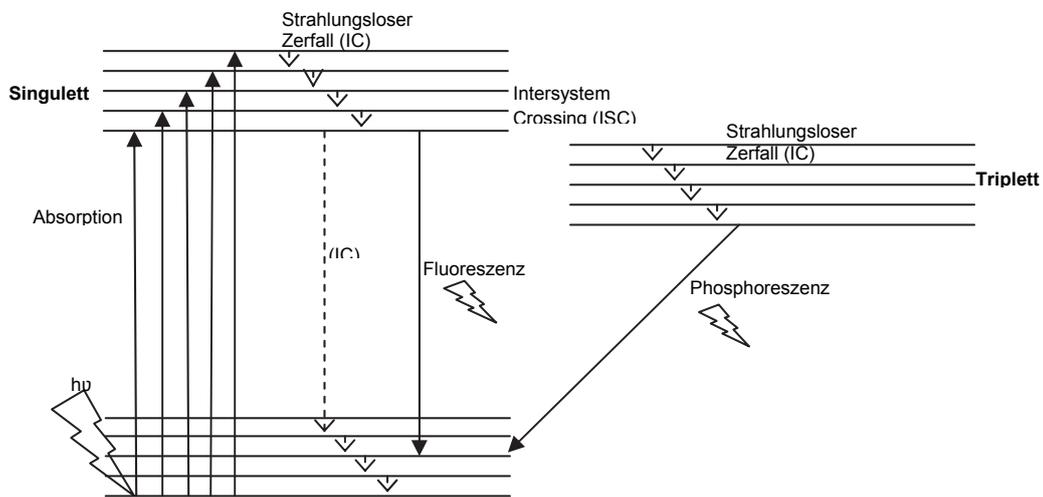


Abbildung 23: Vereinfachtes *Jablonski*-Termschema.

Der angeregte Zustand kann entweder unter Abgabe eines Photons oder auf verschiedenen strahlungslosen Wegen deaktivieren. Eine der strahlungslosen Möglichkeiten erfolgt durch Interaktion mit der Umgebung. Zunächst kommt es zu einem strahlungslosen Übergang von einem höheren angeregten Zustand bis letztlich zum ersten angeregten Zustand ($S_n \rightarrow S_1$; $10^{-11} - 10^{-14}$ s) durch Umwandlung der Energie in Translations-, Schwingungs- oder Rotationsenergie (strahlungsloser Zerfall; engl.: internal conversion (IC)). Durch Interaktion, wie etwa Stöße, kann die umgewandelte Energie auf andere Moleküle, z.B. das Lösungsmittel, an die Umgebung abgegeben werden.

Es existieren neben intermolekularen auch mehrere intramolekulare Pfade um wieder in den Grundzustand zu gelangen. Diese sind besonders dann von Interesse, wenn die Umgebung den Energiebetrag des $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs nicht aufnehmen kann.

Somit kann die überschüssige Energie durch Lichtemission wieder abgegeben werden. Man spricht dann von Fluoreszenz. Die Wellenlänge des emittierten Lichts hängt somit direkt vom Abstand der beteiligten Energieniveaus ab. Sowohl die Anregung als auch die Emission erfolgen unter Spinerhalt des Elektrons. Das Zusammenspiel von Fluoreszenz und interne Konversion erklärt, dass die detektierte Fluoreszenz im Vergleich zur eingestrahltten Wellenlänge immer bathochrom verschoben ist.

Kommt es während des strahlungslosen Überganges zu einer Umkehrung des Spins (Singulett \rightarrow Triplett), erfolgt die Emission von Licht (Übergang in den Grundzustand) nicht unmittelbar, wie bei der Fluoreszenz, sondern zeitverzögert. Der Übergang vom Singulett- in den Triplett-Zustand ist eigentlich spinverbotenen. Eine Ausnahme ergibt sich nur durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung, die durch schwere Atome noch begünstigt wird. Im angeregten Triplett-Zustand landet das Elektron auch wieder bis zum tiefsten Schwingungsniveau und kann dann unter Lichtemission zurück in den Grundzustand (Phosphoreszenz) zurückkehren. Auch dieser Übergang ist nur bei einer starken Spin-Bahn-Kopplung möglich, wodurch Phosphoreszenz über einen längeren Zeitraum detektierbar ist (bis zu einigen Stunden).

Neben den zuvor besprochenen Pfaden ergeben sich weitere Wege der Abregung bei räumlicher Annäherung von zwei oder mehr Chromophoren. Wenn sich die Orbitale vom Donor- und Akzeptormolekül im Grundzustand überlappen, kann es durch Elektronenaustausch zum strahlungslosen Energietransfer kommen (Dexter). Hierbei ist eine Entfernung von maximal 10 Å die limitierende Größe. Bei größeren Distanzen kann es zum *Förster*-Resonanzenergietransfer (FRET) kommen. Hier erfolgt die Energieübertragung strahlungslos durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Voraussetzung hierfür ist, dass das Emissionsspektrum des Donors möglichst stark mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors überlappt (Abbildung 24).

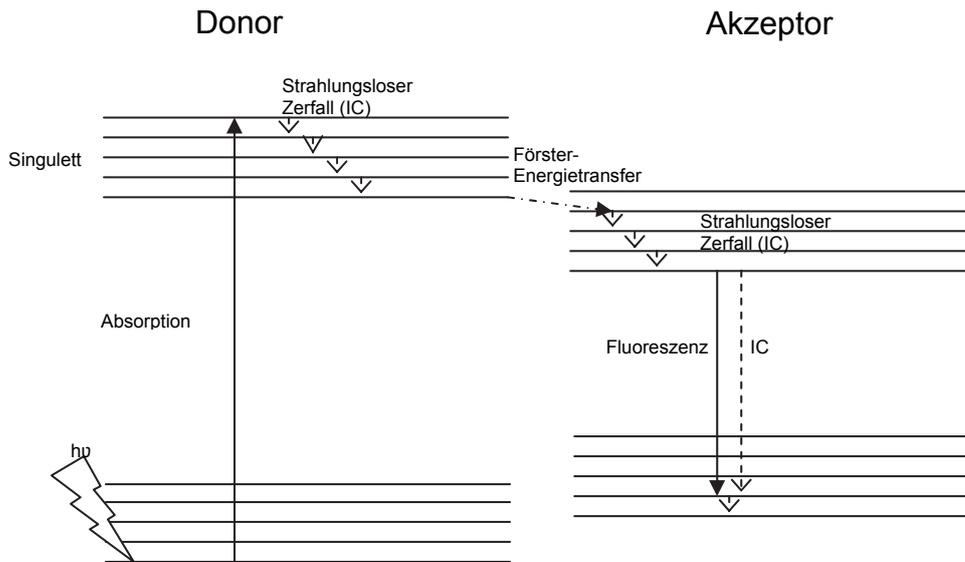


Abbildung 24: Termschema des Energietransfers von einem Akzeptor zu einem Donormolekül.

Neben den strahlungslosen Wegen des Energietransfers kann der Transfer auch unter Lichtemission erfolgen. Analog zum *Förster*-Resonanztransfer müssen hierzu die Fluoreszenzbande des Donors und die Absorptionsbande des Akzeptors möglichst stark überlappen (Abbildung 25).

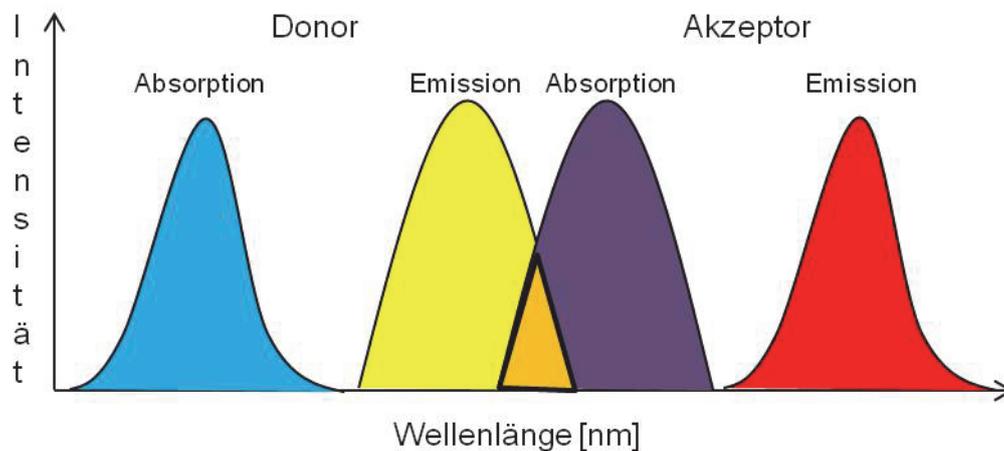


Abbildung 25: Überlappung der Emmissionsbande des Donors mit der Absorptionsbande des Akzeptors als Voraussetzung für Förster-Energietransfer.

Beim photoinduzierten Elektronentransfer kommt es in Folge neuer Reaktionspfade zu einer Fluoreszenzlöschung. Hierbei sind zwei unterschiedliche Mechanismen möglich (Abbildung 26).

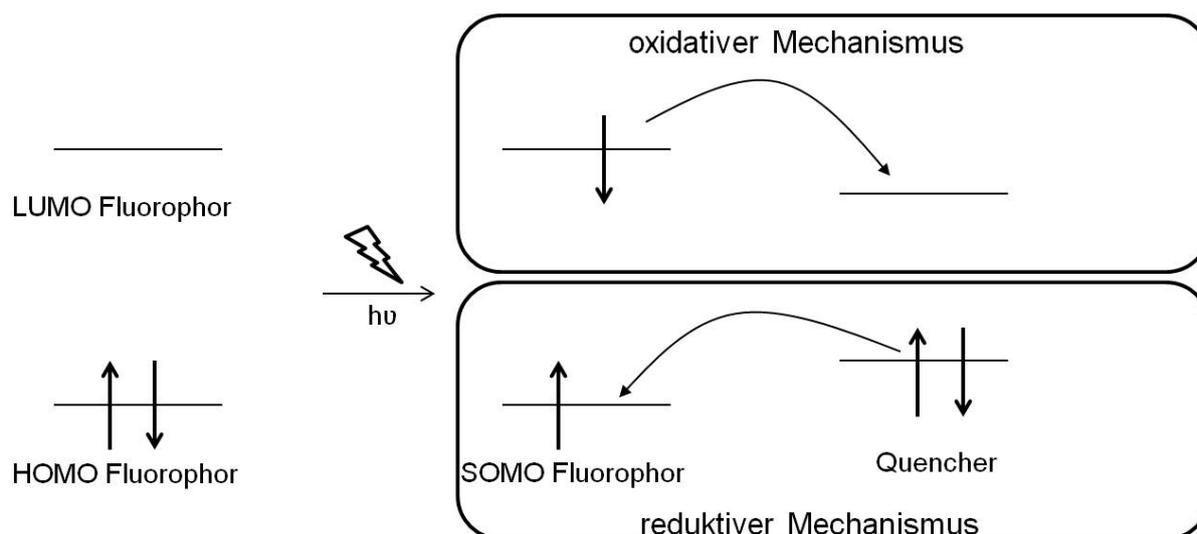


Abbildung 26: Oxidativer und reduktiver Mechanismus des Elektronentransfers.

Bei beiden Pfaden wird zunächst im Fluorophor ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO durch Lichtabsorption angeregt. Beim reduktiven Prozess kann nun die entstandene Elektronenlücke im HOMO durch ein Elektron eines elektronenreichen Quencher-Moleküls gefüllt werden, dessen HOMO energetisch höher als das des HOMO des Fluorophors liegt. Beim oxidativen Prozess agiert der Fluorophor dagegen als Elektronendonator. Bedingung hierfür ist, dass das LUMO des Fluorophors energetisch höher liegt als das LUMO des Quenchers. Der Mechanismus ist somit von den beteiligten Stoffen abhängig. Eine Vorhersage über die Wahrscheinlichkeit und Form des Energietransfers kann mit der *Rehm-Weller-Gleichung* getroffen werden.^{46,47} Wenn die Werte für die Redoxpotentiale sowie der Wert der Anregungswellenlänge bekannt sind, kann die freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers näherungsweise ermittelt werden:

$$\Delta G_{PET} = E_{ox} - E_{red} - \Delta E_{00} - \Delta G_{solv}$$

Hierbei stehen E_{red} und E_{ox} für die Oxidations- und Reduktionspotentiale vom Fluorophor und Quencher, die mittels Cyclovoltammetrie bestimmt werden können. Der Wert von ΔE_{00} entspricht der Energie des HOMO-LUMO-Abstandes in eV und kann durch UV- und Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden. Der letzte Term ΔG_{solv} ist ein Korrekturwert, der außerdem das Coulombpotential beinhaltet. Er setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Delta G_{solv} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r_{DA}}$$

Dabei entspricht e der Elementarladung eines Elektrons ($1.6022 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 steht für die elektrische Feldkonstante ($8.8542 \cdot 10^{-12}$ C V⁻¹ m⁻¹), ϵ_s ist der Wert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ($\epsilon_s = 37.5$ für MeCN) und r_{DA} der Abstand vom Fluorophor und Quencher. In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dichlormethan fällt der Wert des Coulomb-Terms klein aus und wird daher meist vernachlässigt.

3.5 Oligothiophene

3.5.1 Kenntnisstand und Vorarbeiten

Poly- und Oligothiophene werden in vielfältiger Art und Weise in der organischen Elektronik⁴⁸ eingesetzt. Das ist darin begründet, dass die Chemie mit dem Thiophenring gut etabliert ist und das sich Kreuz-Kupplungen auch erfolgreich einsetzen lassen, wodurch unzählige strukturelle oder elektronische Variationen leicht zugänglich sind. Ein weiterer Vorteil sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften (elektronisch, optisch, Redoxverhalten, Stabilität der Oxidationsstufen). Hinzu kommt, dass die Polarisierbarkeit des Schwefelatoms konjugierte Ketten stabilisiert und den Ladungstransfer unterstützt.⁴⁸ Sowohl Poly- als auch die Oligothiophene haben Vor- und Nachteile. Während Polypyrrole durch einfache Polymerisation hergestellt werden können, sind die Synthesen von Oligothiophenen meist deutlich aufwendiger. Allerdings sind Oligothiophene wegen ihrer geringeren Molekulargewichte deutlich einfacher zu handhaben, weil sie sich in Filmen mit weniger Defekten aufbringen lassen.

Ursprünglich konnten Oligothiophene nur als (Halb-)Leiter eingesetzt werden, die eine Leitfähigkeit von bis zu 20 S/cm aufwiesen.⁴⁹ 1989 konnten *Garnier* und *Fichou* Sexithiophen erstmalig auch als organische Feldeffekt-Transistoren einsetzen.⁵⁰ 1993 folgte der Einsatz in OLEDs⁵¹ und 1995 in organischen Solarzellen.⁵² Die einzelnen Thiopheneinheiten sind meistens in 2,5-Position miteinander verknüpft. Andere Verknüpfungsmuster sind bislang weniger bekannt. Aufgebaut werden die Oligothiophene meist über Kreuz-Kupplungen wie die *Kumada*-, *Suzuki*-, *Stille*-, *Sonogashira*- oder *Negishi*-Kupplung.

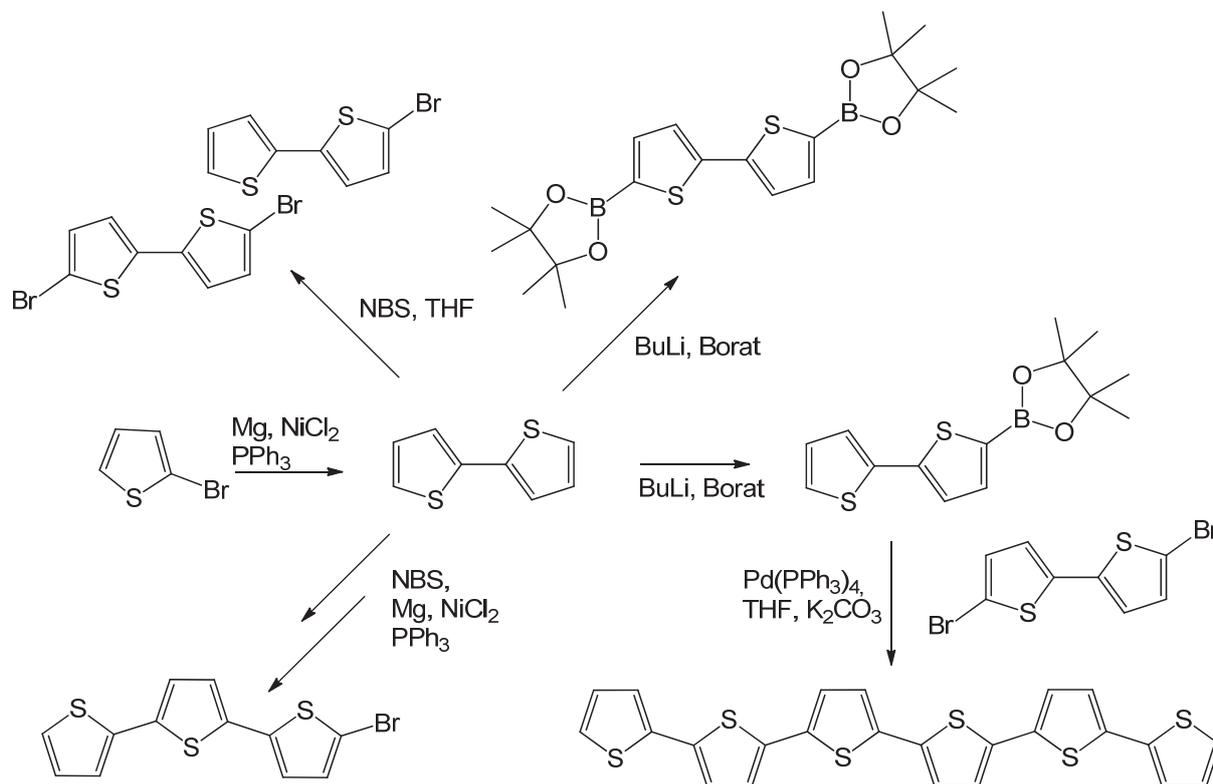


Abbildung 27: Bausteinsynthese und Synthese von Sexithiophen in einer *Suzuki-Kupplung*.⁵³

Neben den linearen 2,5-verknüpften Oligothiophene, sind auch 2,3,5-verknüpfte Vertreter bekannt. Diese lassen sich entweder aus der *Grignard-Verbindung*⁵⁴ und der entsprechenden Halogenverbindung (Abbildung 28) oder über das entsprechende Chalkon gewinnen (Abbildung 29).⁵⁵

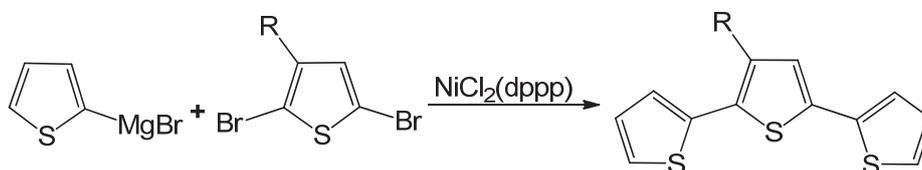
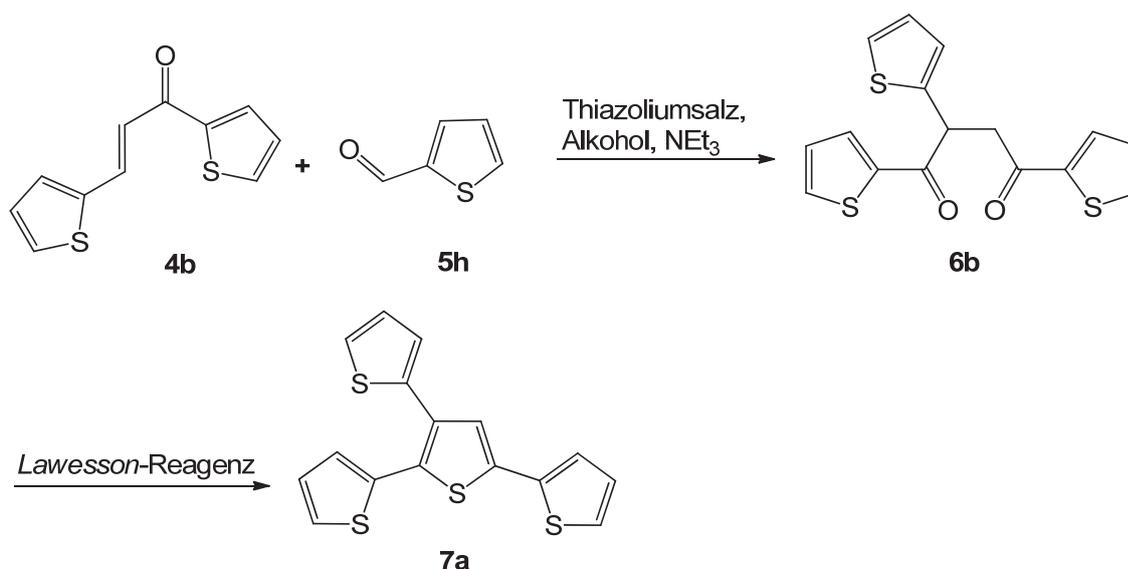


Abbildung 28: Synthese nach *Hitchcock et al.*

Abbildung 29: Synthese nach *Kagan* et al.

Hierbei zeigte eine Literatursuche, dass die *Stetter*-Reaktion zwischen 2-Thiophencarbaldehyd und 1,3-Di(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-on nicht nur möglich ist, sondern auch schon erfolgreich durchgeführt wurde.⁵⁵ Dabei wurde Triethylamin als Base und Ethanol als Lösungsmittel bzw. Isopropanol in geringen Mengen verwendet. Als Katalysatorsystem diente 3,4-Dimethyl-5-(2-hydroxyethyl)thiazoliumiodid. Es konnten nach 12-16 h Ausbeuten von bis zu 87 % erhalten werden. Wie in den vorherigen Kapiteln schon angesprochen, lassen sich Chalkone mittels einer Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion relativ leicht gewinnen und, wie *Roland Braun* zeigen konnte, außerdem weiter in die entsprechenden Diketone umwandeln. Daher lag es nahe, die von *Kagan* beschriebene Synthese in einer Ein-Topf-Sequenz zu versuchen.

3.5.2 Synthese und Struktur von Oligothiophenen

Zunächst wurden die Chalkone aus 4-Brombenzonnitril oder 2-Iodthiophen und einem Propargylalkohol analog der zuvor beschriebenen Synthesestrategie hergestellt. Anders als beim Pyrrol konnte 1-(Thiophen-2-yl)prop-2-in-1-ol ohne Probleme eingesetzt werden (siehe Anhang Kapitel 5). Die Kupplung und die Isomerisierung gelangen dabei innerhalb von einer halben Stunde unter Einsatz von

Mikrowellenbestrahlung bei 100 °C. Die dabei erhaltenen Ausbeuten lagen im Bereich zwischen 65 % und 79 % (Abbildung 30).

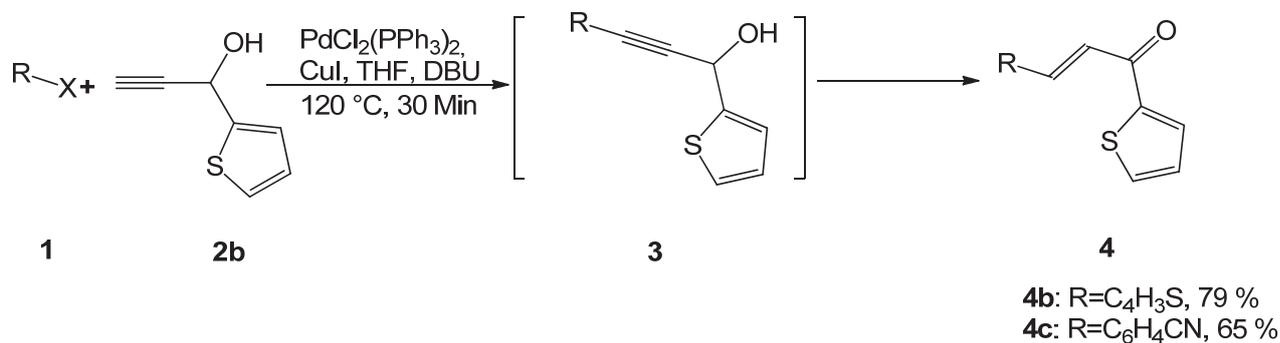


Abbildung 30: KIR-Sequenz mit (Thiophen-2-yl)prop-2-in-1-ol.

Die isolierten Chalkone ließen sich dann in der *Stetter*-Reaktion einsetzen. Dabei konnte die Bildung der Diketone unter den von *Roland Braun* genannten Bedingungen der KIR beobachtet werden. Allerdings zeigte sich, dass die Reaktionszeit deutlich länger war als von *Braun* berichtet. Der Wechsel des Lösungsmittels von THF auf abs. Ethanol führte zu einer deutlichen Optimierung der Reaktionsbedingungen. Es konnte nicht nur eine deutlich kürzere Reaktionszeit sondern auch höhere isolierte Ausbeuten erhalten werden (weniger als 24 h Reaktionszeit, 20-80 % Ausbeute). Als Aldehyde wurden neben Benzaldehyd und Thiophencarbaldehyd auch Aromaten mit zwei Aldehydfunktionen eingesetzt. Diese führten zu den äußerst schwer löslichen doppelten 1,4-Diketonen (Abbildung 31).

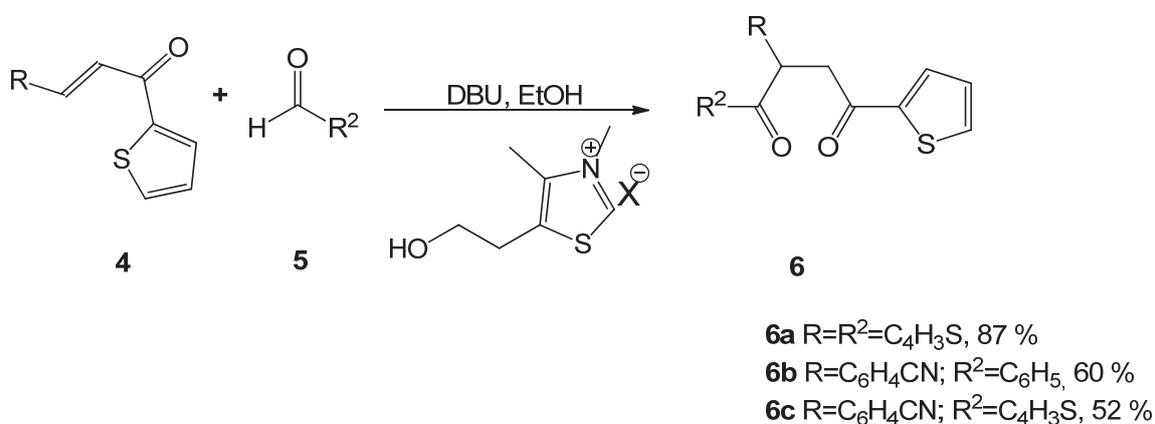


Abbildung 31: *Stetter*-Reaktion zu 1,4-Diketonen mit Thiophensubstituenten.

Am System von 4-(1,4-Dioxo-1-phenyl-4-(thiophen-2-yl)butan-2-yl)benzonnitril **6b** konnten die Reaktionsbedingungen weiter optimiert werden. Ziel war es, die komplette Synthese im Ein-Topf-Verfahren durchzuführen. Um einen Lösungsmittelwechsel zugunsten der besseren Reaktionsbedingungen bei der *Stetter*-Reaktion zu vermeiden, sollten zudem die *Sonogashira*-Kupplung und die Isomerisierung nicht in Tetrahydrofuran sondern in abs. Ethanol durchgeführt werden. Eine weitere Maßnahme zur Optimierung der Sequenz war die Nutzung von Mikrowellenbestrahlung, sowohl während der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion als auch während des *Stetter*-Schrittes. Als Katalysator diente auch hier 3,4-Dimethyl-5-(2-hydroxyethyl)-thiazoliumiodid (Abbildung 32).

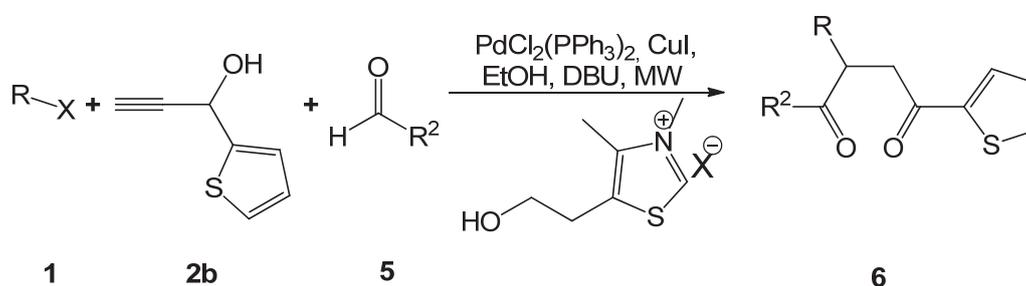


Abbildung 32: Synthese von 1,4-Diketonen **6** im Ein-Topf-Verfahren.

Die optimalen Reaktionsbedingungen für die Bildung von **6b** konnten für den *Stetter*-Schritt mit 2.5 Stunden bei 120 °C ermittelt werden (44 % Ausbeute für KIR + *Stetter*-Reaktion). Bei höheren Temperaturen kam es ebenso wie bei längeren oder kürzeren Reaktionszeiten zu einer deutlichen Minderung der isolierten Ausbeuten (Tabelle 2).

Tabelle 2: Optimierungsversuche des *Stetter*-Schrittes der mikrowellenbeschleunigten Ein-Topf-Reaktion am Produkt **6b**.

Eintrag	Zeit	Temperatur	Ausbeute
1	1.5 h	120 °C	28 %
2	4.0 h	120 °C	31 %
3	6.0 h	120 °C	31 %
4	1.5 h	150 °C	21 %
5	2.5 h	120 °C	44 %

Der letzte Schritt vom Diketon zum Thiophen war leider nicht mit den Ein-Topf-Bedingungen kompatibel, so dass nach der *Stetter*-Reaktion eine Aufarbeitung erfolgte. Im finalen Schritt wurden die Diketone mit *Lawessons*-Reagenz und Toluol als Lösungsmittel in die entsprechenden Thiophene umgewandelt. Dies gelang in teilweise guten Ausbeuten. Auch bei den Bis-1,4-Diketonen wurde dies versucht, allerdings konnten die gewünschten Produkte nicht nachgewiesen werden. Es zeigte sich bei allen Produkten, dass sie bei Standardbedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck, Luft, Tageslicht) nicht lagerstabil waren. Dies ließ sich schon augenscheinlich feststellen, da die meist leicht gelben Feststoffe mit der Zeit eine grüne Farbe annahmen (Abbildung 33).

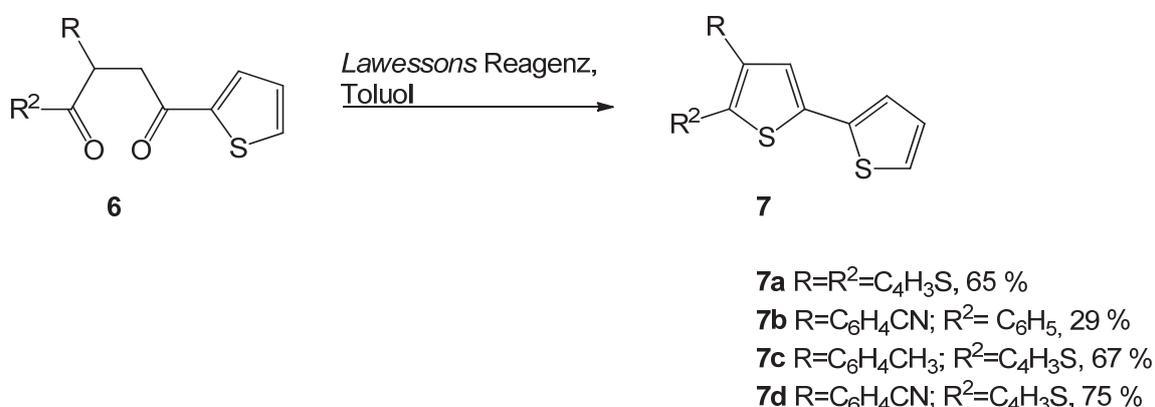


Abbildung 33: Synthese der Oligothiophene mit *Lawessons* Reagenz.

Die Strukturen der Zielverbindungen **7a-d** wurden mittels diverser NMR-Experimente, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und bestätigt. Im ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **7c** finden sich charakteristische Signale der Thiophene. Den Protonen der Tolygruppe lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum insgesamt 3 Signale zuordnen. So findet sich bei δ 2.1 ein Singulett mit einem Integral von drei, das sich der Methylgruppe zuordnen lässt. Den aromatischen Protonen des AA'BB'-System lassen sich die beiden Dubletts bei δ 7.19 und 7.28 zuordnen, wobei das Signal bei δ 7.19 mit einem anderen Signal zu einem Multiplett zusammen fällt. Das Signal des Protons am zentralen Thiophenring findet sich im Spektrum als ein Singulett mit der Intensität von einem Wasserstoffatom bei δ 7.14 wieder. Für die beiden Thiophensubstituenten erhält man im ¹H-NMR jeweils drei Signale. Den Wasserstoffen in 4-Position können die beiden Signale bei δ 6.95 bzw. 7.04 zugeordnet werden. Es handelt sich dabei jeweils um ein Dublett von einem Dublett

mit den Kopplungskonstanten von ${}^3J = 5.0$ Hz und ${}^3J = 3.7$ Hz und einer Intensität von einem Proton. Die weiteren Signale im Bereich zwischen δ 7.0 und 7.3 lassen sich den verbliebenen Protonen an den Thiohenringen in 3- und 5-Position zuordnen. Neben einer 3J -Kopplung besitzen sie auch noch eine 4J -Kopplung (unter 1.0 Hz) (Abbildung 34).

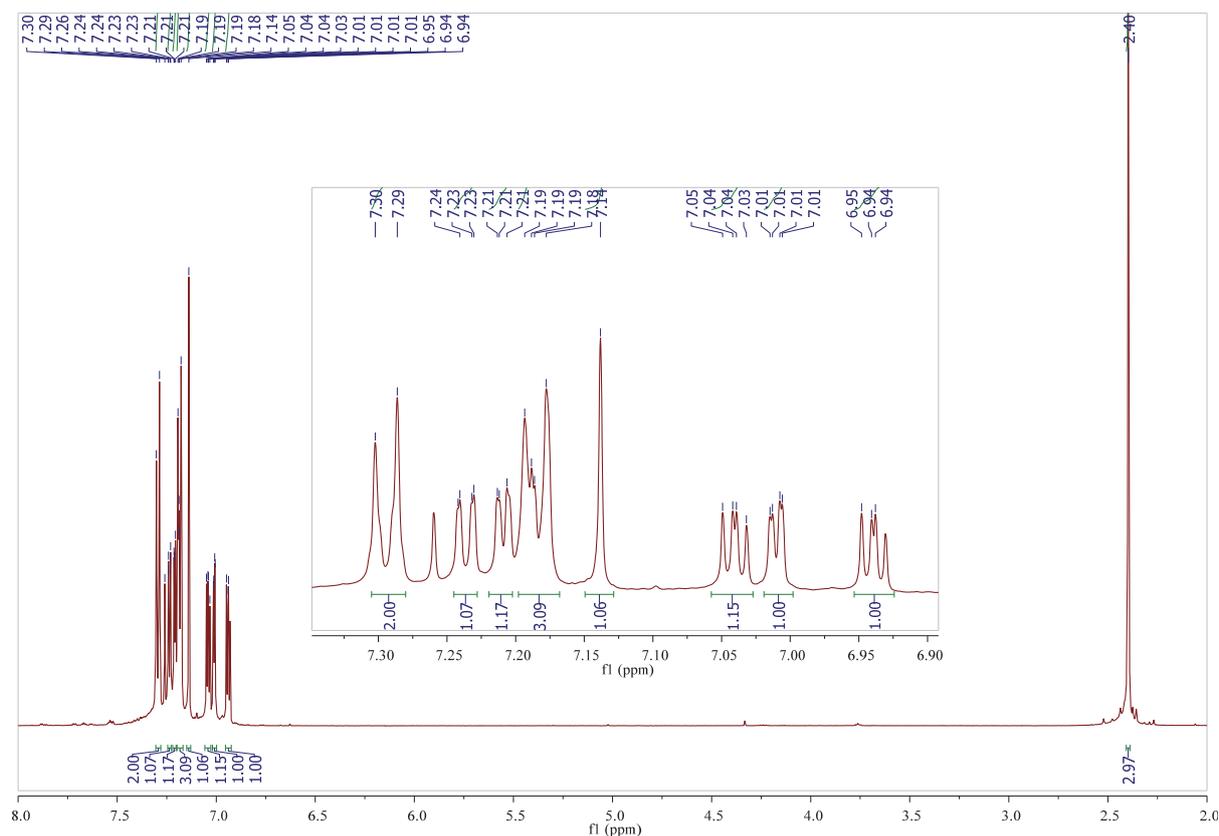


Abbildung 34: ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz) von Verbindung **7c** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die beiden Carbonylsignale im Bereich von δ 185 und 200 nicht mehr detektierbar. Das Signal bei δ 21 lässt sich dem Methylkern zuordnen. Alle quartären Signale finden sich im Bereich zwischen δ 130 und 140, die Signale der restlichen Kohlenstoffkerne im Bereich zwischen δ 120 und 130 (Abbildung 35).

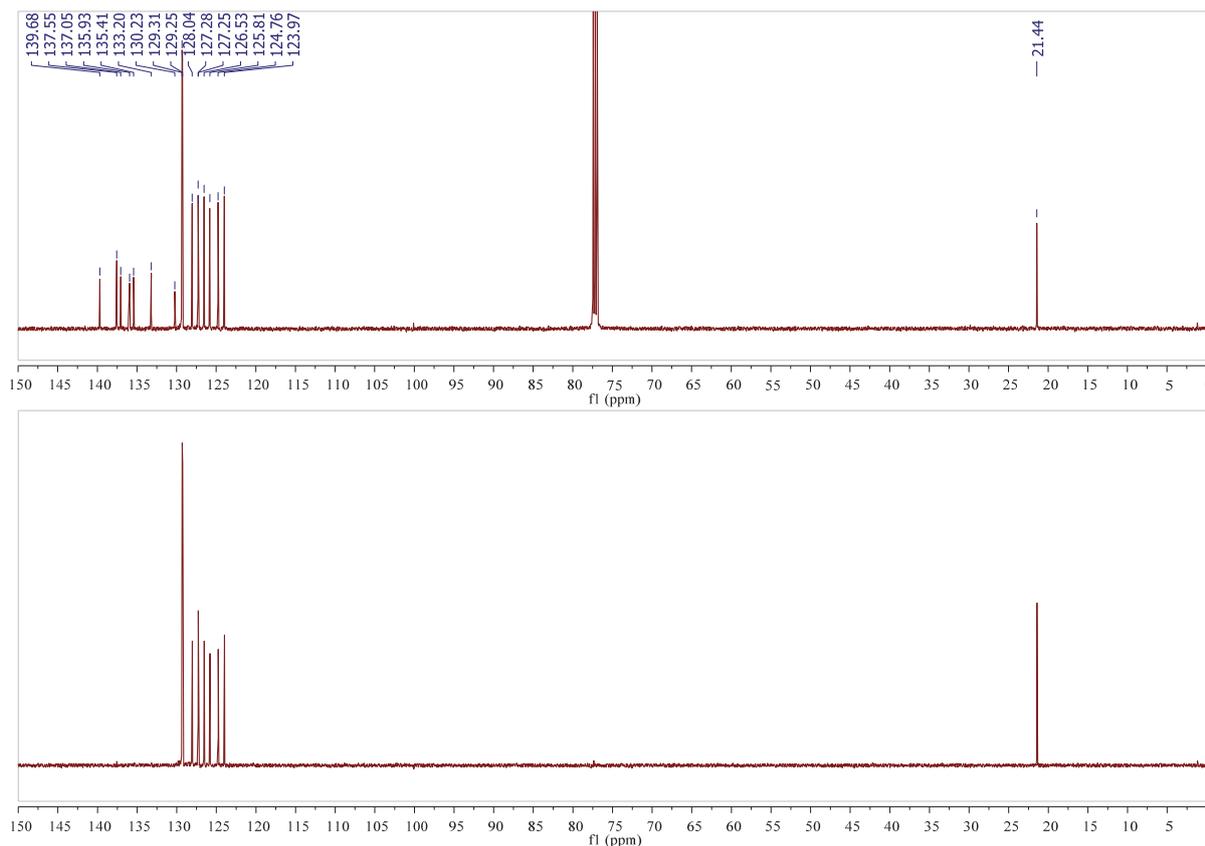


Abbildung 35: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **7c** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

3.5.3 Photophysikalische Eigenschaften

Die untersuchten Verbindungen zeigen im UV-Spektrum zwei Maxima. Das erste liegt im Bereich zwischen 270 und 290 nm, das zweite Maximum befindet sich im Bereich zwischen 320 und 350 nm. Insgesamt besitzt die Verbindung **7a** die am stärksten bathochrom verschobene Bande. Die Maxima des Dithiophens **7b** sind dagegen am wenigsten bathochrom verschoben und die Absorptionsbanden der Verbindung **7d** liegen im Bereich dazwischen. Daher scheint sich das längstwellige Absorptionsmaximum mit der Anzahl an Thiopheneinheiten bathochrom zu verschieben.

Die Emissionsmaxima liegen bei 450 bzw. 475 nm. Die Verbindungen **7a** und **7b** zeigen dabei ein fast identisches Maximum während die Emissionsbande der Verbindung um ca. 25 nm bathochrom verschoben ist.

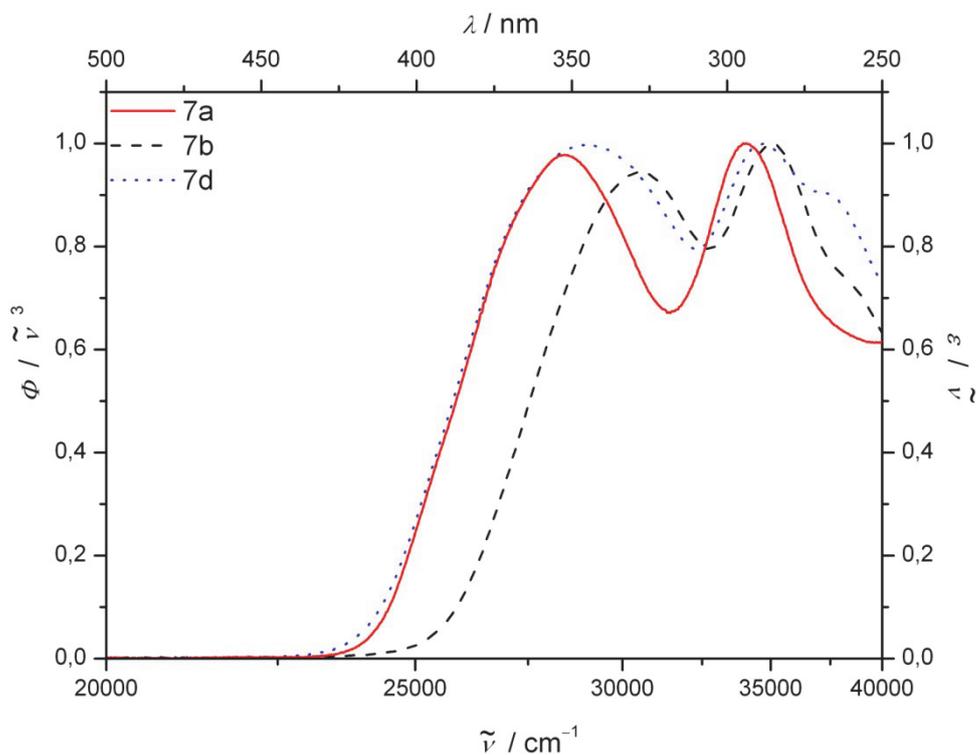


Abbildung 36: Normierte Absorptions- Spektren der Thiophene 7 (EtOH, T= 293 K).

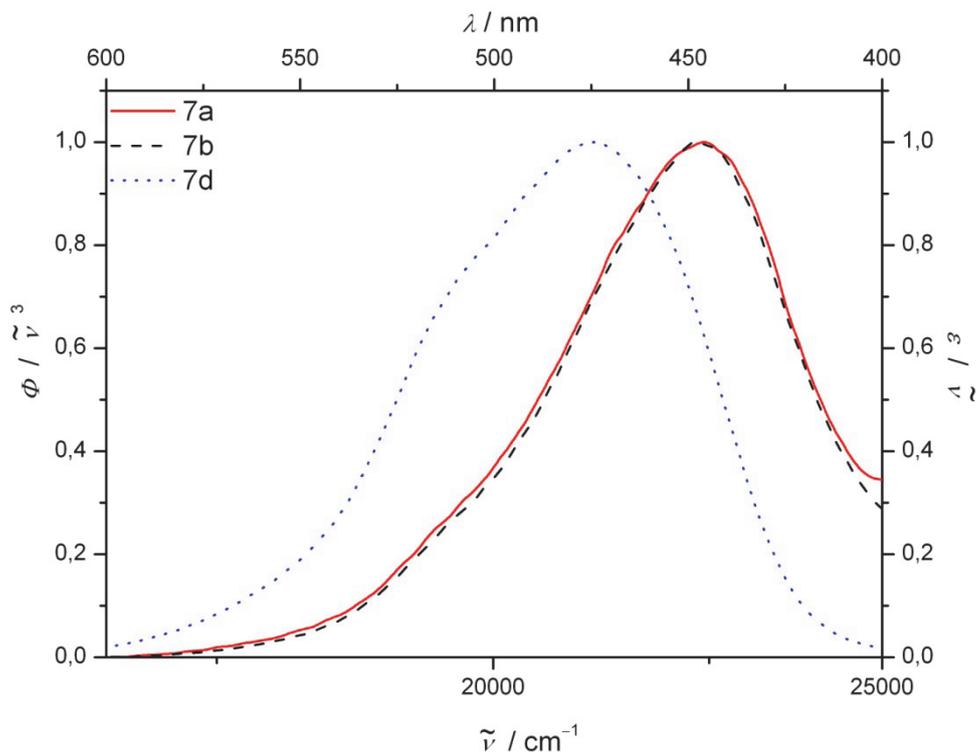


Abbildung 37: Normierte Fluoreszenz-Spektren der Thiophene 7 (EtOH, T= 293 K)

3.5.4 Fazit:

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich einfache Oligothiophene durch Kupplungs-Isomerisierungs-*Stetter*-Sequenz mit anschließender Reaktion mit *Lawessons*-Reagenz herstellen lassen. Die Reaktion zum 1,4-Diketon wurde anhand der Verbindung **6b** auf eine gesamt Reaktionsdauer von unter 3 h reduziert werden. Größere Systeme, die aus dem Einsatz von Aromaten mit zwei Aldehydfunktionalitäten resultieren sollten, konnten zwar hergestellt werden, allerdings erwiesen sie sich als äußerst schlecht löslich, was zum einen die Analyse und zum anderen die Folgereaktion negativ beeinflusst hat. Die Synthese der einfachen Thiophenderivate konnte dann erfolgreich in einer weiteren Stufe mit *Lawessons*-Reagenz durchgeführt werden.

3.6. Synthese von Bichromophor-Systemen

3.6.1 Kenntnisstand

Bei Multichromophorsystemen handelt es sich im Gegensatz zu simplen Chromophoren um mindestens zwei Farbstoffsysteme, die über eine Spacereinheit kovalent miteinander verbunden sind. Der Spacer trennt dabei die beiden konjugierten π -Systeme voneinander und kann gegebenenfalls einen strahlungslosen Energietransfer über diesen Pfad unterbinden. Vorteile gegenüber getrennten Einzelchromophoren liegen in der verbesserten Absorption von Licht, mögliche „neue photophysikalische“ Eigenschaften oder Interaktionen zwischen den räumlich benachbarten Chromophoren (Excimere, Exciplex, ...). Aufgrund ihrer Eigenschaften eröffnen sich neue Anwendungen für die Bichromophore, wie der Einsatz in Solarzellen, um den Absorptionsbereich des Sonnenlichts besser zu nutzen. Ein Beispiel stellt der Lichtsammelkomplex in der Photosynthese⁵⁶ der Pflanzen dar. Technisch wird dieses Prinzip der so genannten Antennenkomplexe auch bei organischen Solarzellen verwendet.⁵⁷

In der Biochemie wird das Konzept von Donor-Akzeptor-Farbstoff-Komplexen zur Abstandsmessung verwendet.⁵⁸ Hierbei wird der Förster-Energie-Transfer zwischen zwei Chromophoren genutzt. Mit Hilfe von partiellem Energietransfer wird zudem versucht durch die Emission einzelner Farbstoffe Mischfarben oder ultimativ weiße Fluoreszenz zu generieren. Dazu wird durch Lichteinstrahlung oder durch Strom ein Farbstoff angeregt, der dann einen Teil seiner Energie als Fluoreszenz wieder abgibt.⁵⁹ Die restliche Energie wird auf einen weiteren Farbstoff übertragen, der seinerseits mit einer anderen Farbe emittiert. Als Gesamtfarbeindruck resultiert daraus die Mischung der emittierten Farben. Wenn das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts abgedeckt wird, ergibt sich daraus ein weißer Farbeindruck. Eine Anwendung dieses Konzeptes stellten WOLED-Polymere oder Oligomere (white organic light emitting device)⁶⁰ in Form von Polymeren oder Oligomeren dar, in die einzelne Farbstoffe eingebaut werden. Wagenknecht *et al* ist es durch den Einbau von Nilrot und Pyren gelungen, weiß-leuchtende DNA herzustellen.⁶¹

Daneben gibt es auch den Fall, dass die Energie (fast) komplett auf den Akzeptor transferiert wird. Dabei ist dann nur die Emission des Akzeptors nachweisbar.⁶² Dies

gelang durch die Kopplung von zwei Pyreneinheiten über unterschiedliche Ether- und Esterbrücken an Distyrylbenzol (Abbildung 38). Hierbei fungierten die beiden Pyrengruppen als Donor und das Distyrylbenzol als entsprechender Akzeptor.

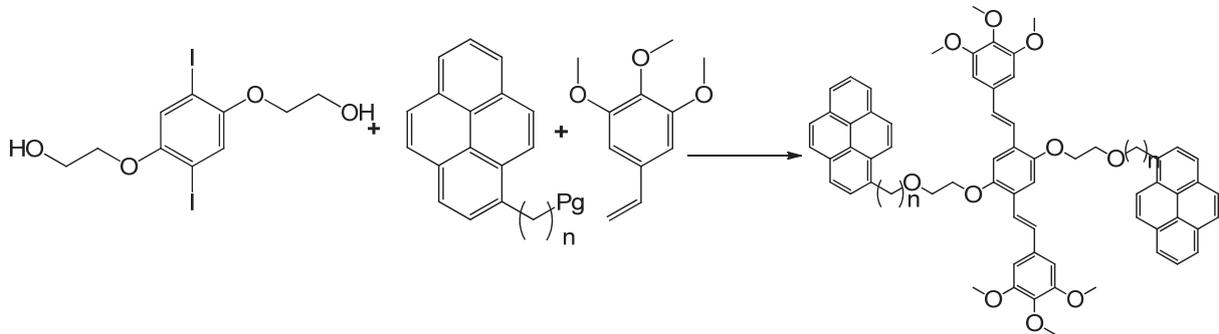


Abbildung 38: Synthese eines Multichromophores aus Pyren und Distyrylbenzol.

3.6.2 Vorarbeiten

Bei der Synthese von substituierten 5-Ring-Heterocyclen gelang es *Roland Braun* für Furane⁶³ und Pyrrole⁶⁴ eine auf der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion basierende effiziente Ein-Topf-Synthese zu entwickeln. Die Sequenz wird dabei von einer *KIR* eingeleitet. Das so erhaltene Chalkon wurde mittels *Stetter-Reaktion*⁶⁵ zu einem 1,4-Diketon umgewandelt. Diese Diketone lassen sich im letzten Schritt durch eine *Paal-Knorr-Reaktion* zum gewünschten Produkt cyclisieren. Die Furanbildung wurde durch Zugabe von Essigsäure und Salzsäure eingeleitet. Um Pyrrole zu erhalten wurde der Reaktionsmischung eine Aminquelle (z.B. Ammoniumchlorid um das freie Pyrrol zu erhalten) und Essigsäure zugegeben (Abbildung 39).

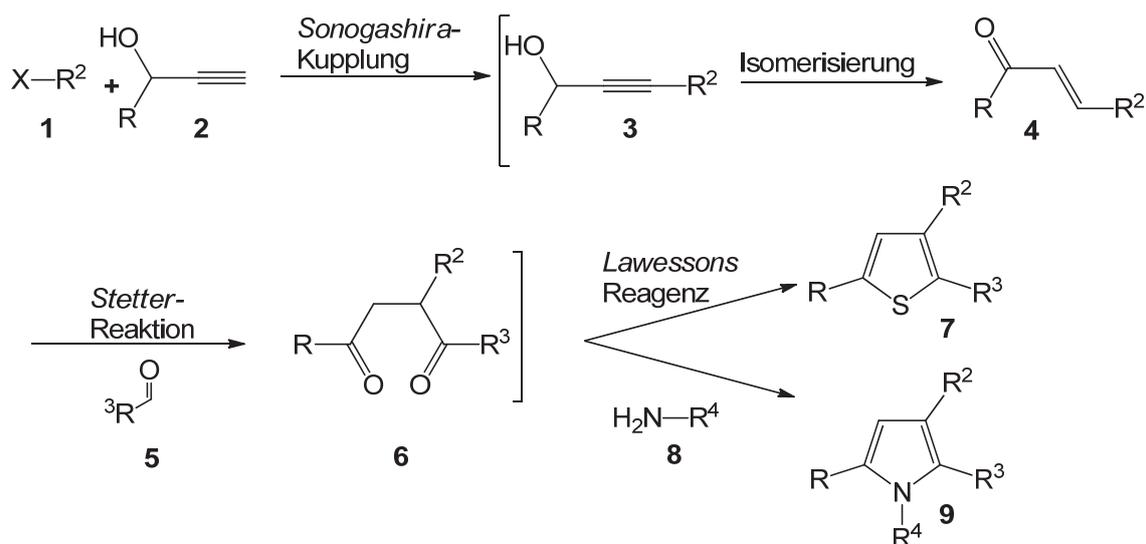
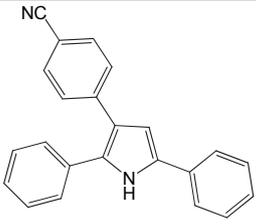
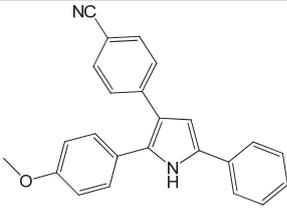
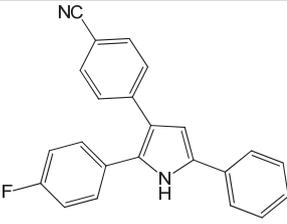
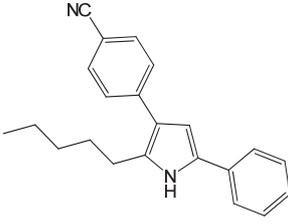
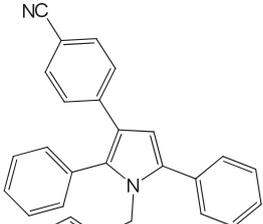
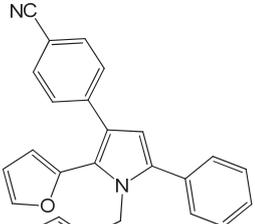
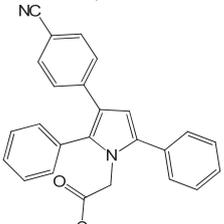
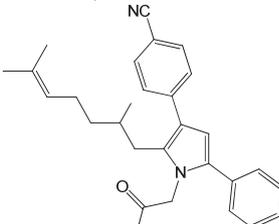
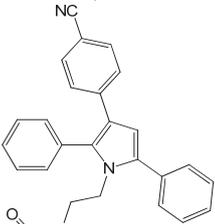
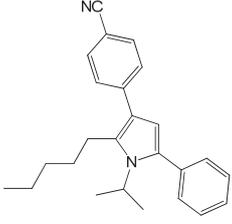


Abbildung 39: KIR-Stetter-Paal-Knorr-Sequenz zur Bildung von Heterocyclen.

Die Pyrrole konnten in Ausbeuten zwischen 50-70 % die Furane in Ausbeuten zwischen 40-80 % erhalten werden. Die hergestellten Produkte weisen interessante optische Eigenschaften auf. So zeigen sowohl die Furane als auch die Pyrrole eine intensive blaue Fluoreszenz (zwischen 400 und 440 nm) mit beachtlichen Stokes-Verschiebungen im Bereich zwischen 7000 und 9000 cm^{-1} . Das längstwellige Absorptionsmaximum ist im Bereich zwischen 310 und 320 nm zu finden. Die optischen Eigenschaften werden interessanterweise durch die Natur der Heteroatome nicht beeinflusst. Lediglich Alkylsubstituenten in 2-Position führen zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption und damit zu einer Verkleinerung der Stokes-Verschiebung. Bisher waren keine Quantenausbeuten der Produkte bekannt. Daher wurden zunächst von den von *Braun* hergestellten Verbindungen die Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ_F mit Diphenylantracen als Referenz in Lösung bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass die Pyrrole Quantenausbeuten zwischen 15-34 % aufwiesen. Die Produkte mit Alkylsubstituenten in 2-Position liefern die höchsten (um die 30 %) und die mit elektronenziehenden Substituenten eher geringe Quantenausbeuten (Tabelle 3).

Tabelle 3: Bestimmte Quantenausbeuten der von *Roland Braun* hergestellten Pyrrole (gelöst in CH₂Cl₂, angeregt bei 330 nm; Referenzverbindung DPA in Cyclohexan).

Verbindung			
Bezeichnung	9d	9e	9f
Quantenausbeute	$\Phi_F = 21 \%$	$\Phi_F = 15 \%$	$\Phi_F < 1 \%$
	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 317 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 436 \text{ nm}$	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 320 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 451 \text{ nm}$	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 308 \text{ nm};$
Verbindung			
Bezeichnung	9g	9h	9i
Quantenausbeute	$\Phi_F = 27 \%$	$\Phi_F = 29 \%$	$\Phi_F = 21 \%$
	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 329 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 436 \text{ nm}$	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 318 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 428 \text{ nm}$	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 309 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 446 \text{ nm}$
Verbindung			
Bezeichnung	9j	9k	9l
Quantenausbeute	$\Phi_F = 27 \%$	$\Phi_F = 32 \%$	$\Phi_F = 23 \%$
	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 312 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 427 \text{ nm}$	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 313 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 401 \text{ nm}$	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 310 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 418 \text{ nm}$
Verbindung			
Bezeichnung	9m		
Quantenausbeute	$\Phi_F = 34 \%$		
	$\lambda_{\max, \text{abs}} = 326 \text{ nm};$ $\lambda_{\max, \text{em}} = 425 \text{ nm}$		

Mit diesem Synthese-Konzept können relativ leicht lumineszierende Aromaten gebildet werden, die sich aufgrund der Synthesestrategie modular aufbauen lassen. Der Substituent in 2-Position ist nicht auf Aromaten allein beschränkt, da auch Alkylsubstituenten sogar höhere Quantenausbeuten liefern. Ebenso scheint die Alkylierung des Stickstoffatoms die Quantenausbeute zu erhöhen. Damit sollte der vorliegende Grundchromophor aus weiteren Aromaten in 3- und 5-Position sowie den Pyrrolkern gebildet werden. Durch die Kombination von zwei oder mehr fluoreszierenden Substituenten kann es zu interessanten Wechselwirkungen wie etwa Energietransfer oder Lumineszenzmischfarben kommen (Abbildung 40).⁶⁶

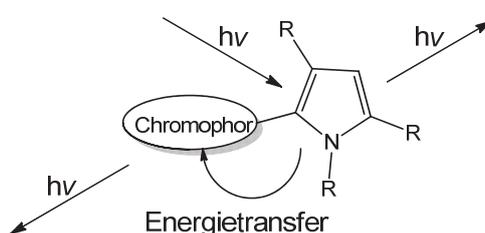


Abbildung 40: Energietransfer zur Bildung von Mischfarben.

Prinzipiell sollte es so möglich sein, mit nur zwei Chromophoren im richtigen Verhältnis, weiße Fluoreszenz zu erzielen, wenn Komplementärfarben emittiert werden. Dafür sind mindestens zwei verschiedene Chromophore nötig,⁶⁷ so dass es einer sorgfältigen Auswahl bedarf, die einzelnen Teilchromophore aufeinander abzustimmen (z. B. Absorptions-, Emissionsstärke,...). Die Herstellung solcher Bichromophore ist deswegen ein herausforderndes Ziel in der Fluoreszenzforschung. Eine Möglichkeit, alle Chromophore in einem Molekül zu verbinden, wurde zum Beispiel durch Interkalation in einen Polymerfilm gelöst.⁶⁸ Eine andere Option stellen Copolymere dar.⁶⁹ Es gibt aber auch Beispiele für Bichromophore, die über einen nicht konjugierten Spacer miteinander verbunden sind. So wurde 1961 der Energietransfer zwischen Naphthalen und Anthracen untersucht.⁷⁰ Dabei konnte gezeigt werden, dass die Energie, die durch Lichtbestrahlung von Naphthalen absorbiert wurde, komplett auf das Anthracen übertragen wurde, wenn beide Chromophore über einen Spacer aneinander gekoppelt sind. Liegen sie dagegen als eine 1:1-Mischung vor, konnte sowohl das Anthracen als auch das Naphthalen unabhängig vom jeweils anderen Chromophor zum Leuchten angeregt werden, ohne dass es zum Energietransfer kam.

Ausgehend von unserer Synthesestrategie ergeben sich damit verschiedene Möglichkeiten, einen zweiten Chromophor in einem Ein-Topf-Verfahren einzubauen. Um allerdings eine direkte Kommunikation über C-C-Bindungen zwischen den beiden Chromophoren zu unterbinden, sollte zudem eine Spacereinheit vorhanden sein. Theoretisch ist dieses Konzept ebenfalls an 4-Position und damit auch ein die Implementierung eines fünften Chromophors denkbar (Abbildung 41).

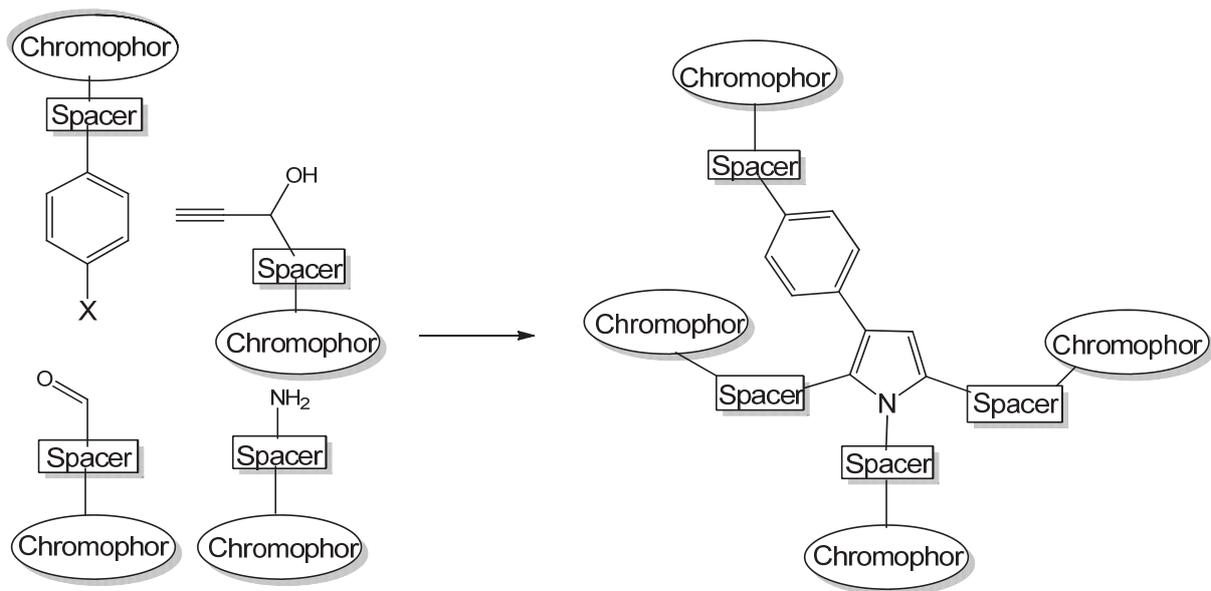


Abbildung 41: Mögliche Positionen für den Einbau eines Zweitchromophors analog der Synthesestrategie.

3.6.3 Synthese der Teilchromophore

Entsprechend der beabsichtigten Syntheseroute ergeben sich vier offensichtliche Möglichkeiten, einen oder mehrere Chromophore in die Zielstruktur zu integrieren. Ein Farbstoff mit entsprechender Aldehydfunktionalität kann im *Stetter*-Schritt mit einem Chalkon zu einem 1,4-Diketon umgesetzt werden. Alternativ können die gewonnenen Aldehyde mit Ethinyl-Magnesium-Bromid in einer *Grignard*-Reaktion zu den entsprechenden Propargylalkoholen umgesetzt werden. Die wiederum lassen sich bei der Kupplungs-Isomerisierungs-Reaktion einsetzen. Die dritte Möglichkeit besteht darin, einen Chromophor mit einer Aminogruppe zu versehen und in der finalen *Paal-Knorr*-Stufe mit dem Grundgerüst zu verknüpfen. Die vierte und letzte Möglichkeit ist die Verwendung von einem geeigneten Halogenid, welches in der

Sonogashira-Kupplung eingesetzt werden kann. Bei allen hier genannten Optionen ist allerdings darauf zu achten, dass zwischen dem Chromophor und der Kupplungsstelle auch noch eine Spacereinheit untergebracht ist.

3.6.3.1 Teil-Chromophore mit Aldehydfunktionalität

Zunächst sollte Anthracen als Zweitchromophor eingesetzt werden. Dafür wurde zunächst Anthracenaldehyd mit 1,3-Dioxolan-2-yl-methyltriphenylphosphoniumbromid⁷¹ in einer *Wittig*-Reaktion umgesetzt.⁷² Der so erhaltene geschützte Aldehyd wurde dann in einer weiteren Stufe mit verdünnter Salzsäure entschützt. Da bei einem Einsatz in der geplanten Bichromophorsynthese das Anthracen immer noch in Konjugation mit dem Pyrrolkern stehen würde, musste die Doppelbindung der Seitenkette katalytisch mit Palladium auf Kohle hydriert werden. Da analog der oben genannten Vorschrift zunächst entschützt und dann hydriert wurde, ließ sich im letzten Schritt nur eine geringe Ausbeute des gewünschten Produktes isolieren (Abbildung 42).

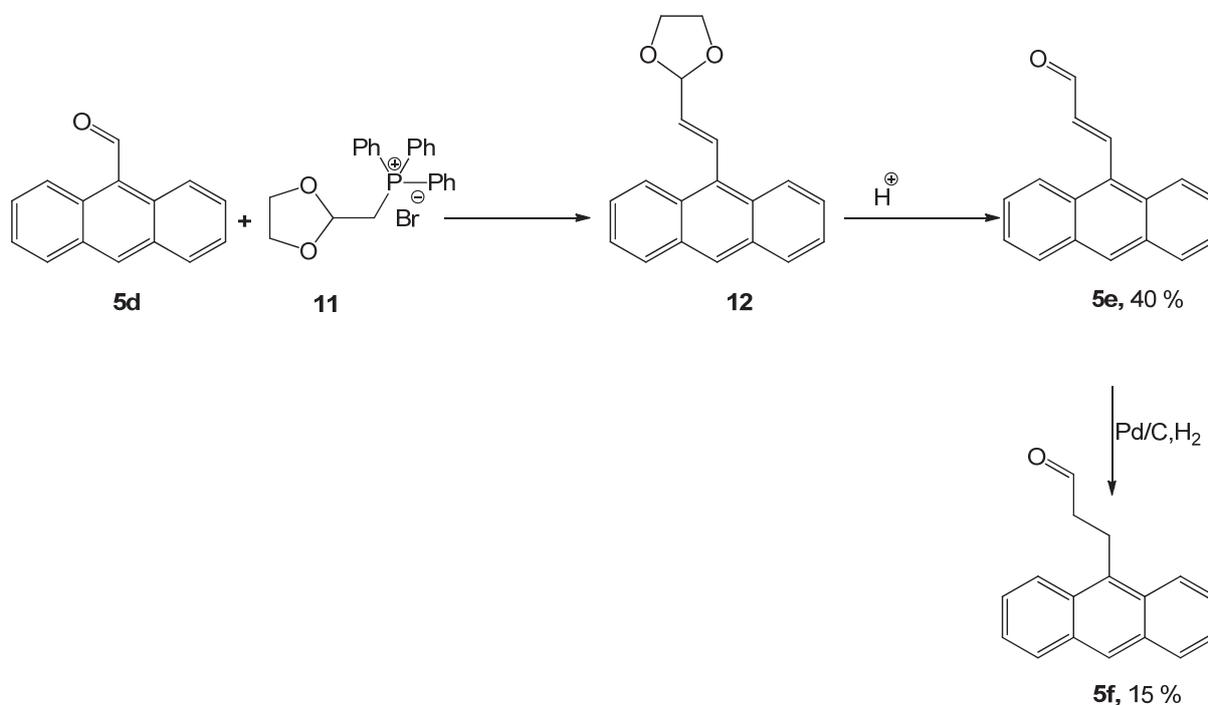


Abbildung 42: Syntheseroute von Anthracenchromophor mit Spacereinheit.

Die Synthese für ein weiteres Anthracenedukt gelang durch die Überführung von Anthracenmethanol in 9-Anthracenmethylbromid mittels Phosphortribromid. Anschließend wurde mit 4-Hydroxybenzaldehyd in einer *Williamson* Ether-Synthese der entsprechende Ether hergestellt. Somit stand sowohl ein aromatischer als auch ein aliphatischer Aldehyd für die *Stetter*-Reaktion zur Verfügung (Abbildung 43).

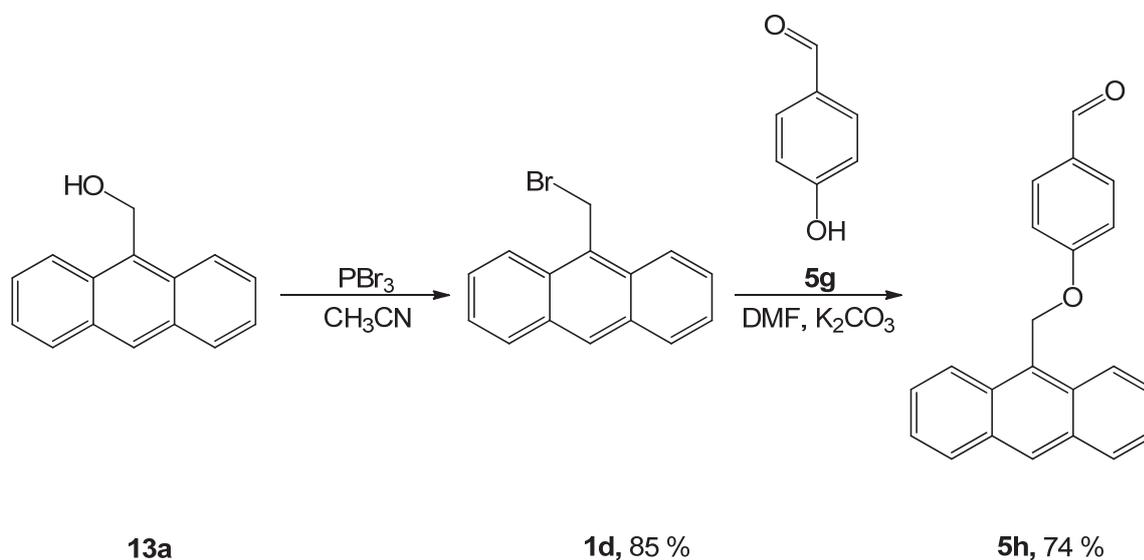


Abbildung 43: Synthese eines Anthracenchromophors mit 4-Hydroxybenzaldehyd als Spacereinheit.

3.6.3.2 Teil-Chromophor mit Aminfunktionalität

Durch Reaktion von Dansylchlorid und Ethylendiamin entstand in guter Ausbeute ein aminofunktionalisiertes Dansylamid (Abbildung 44).⁷³

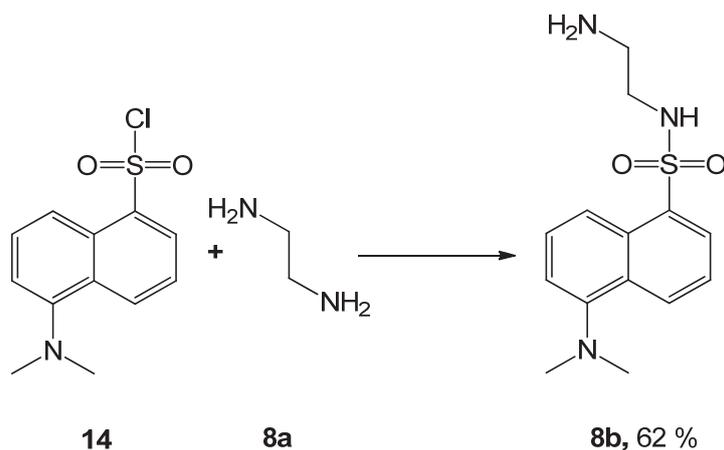


Abbildung 44: Synthese eines aminofunktionalisierten Dansylamids.

Ebenso wurde versucht, sowohl Pyren als auch Perylen zu funktionalisieren. Die Bromierung des jeweiligen Chromophors gelang analog der in der Literatur beschriebenen Vorschriften.⁷⁴ Allerdings anders als beschrieben konnte neben den beschriebenen einfach bromierten Produkten auch die ungewünschten zweifach bromierten Produkte nachgewiesen werden. Da sich dieses Produktgemisch nicht aufgetrennen ließ, wurde diese Route nicht weiter verfolgt.

3.6.3.3 Erste Versuche zur Darstellung von Bichromophoren

Mit Hilfe dieser hergestellten Edukte wurden erste Versuche unternommen, die gewünschten Bichromophore mittels Standardbedingungen der KIR-*Stetter-Paal-Knorr*-Sequenz zu synthetisieren. Die gewünschten Zwischen- bzw. Endstufen konnten jedoch nicht erhalten werden. Im Falle der *Stetter*-Reaktion führte auch die Variation der Lösungsmittel bzw. die Zugabe von Alkohol als Cosolvens nicht zum Ziel. Ansätze, den Chromophor als Halogenid in der ersten Stufe der Sequenz einzuführen, wurden nicht unternommen, da elektronenarme Verbindungen sich deutlich einfacher in der Synthese umsetzen ließen als elektronenreiche.

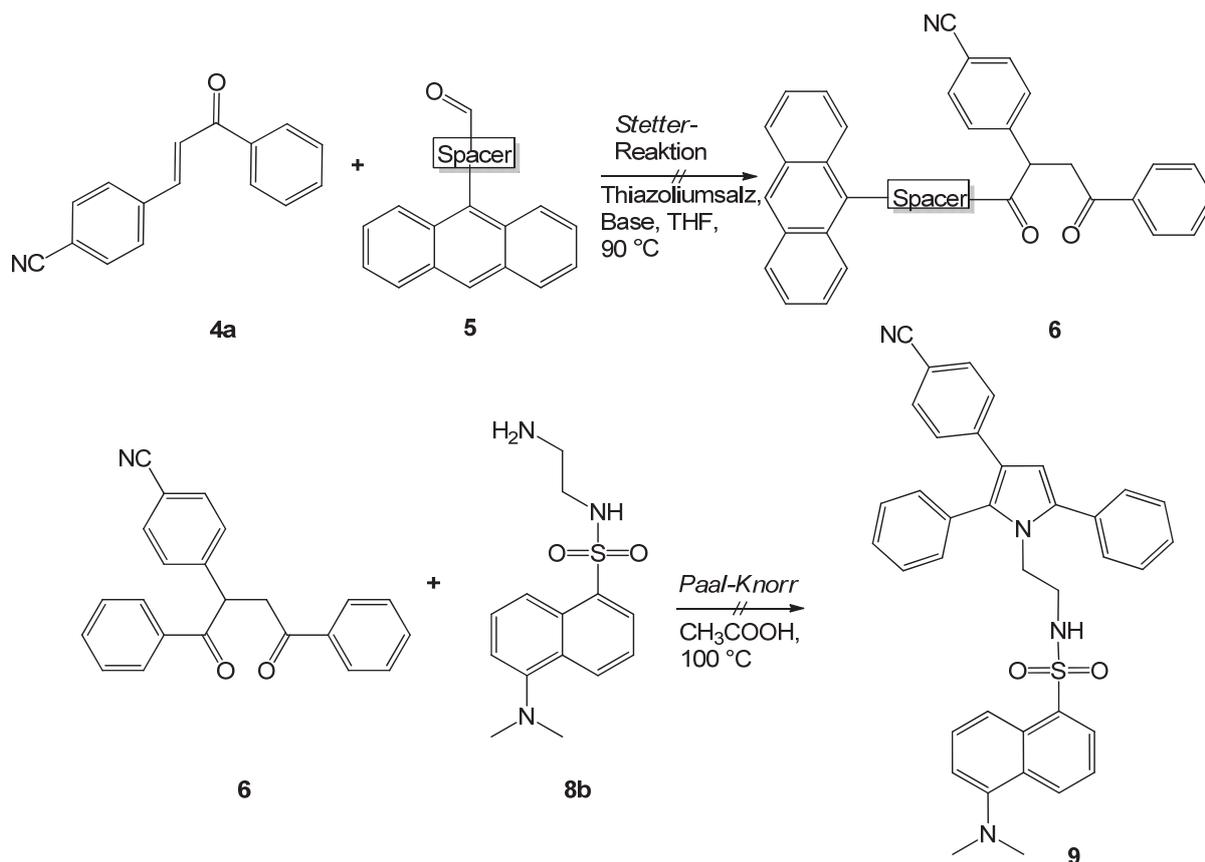


Abbildung 45: Versuche zur Darstellung von Bichromophoren.

3.6.4.1 Funktionalisierung des Pyrrol-Grundchromophors

Daher wurde nach einer alternativen Synthesestrategie zu den gewünschten Produkten gesucht. Die zweiten Chromophore sollten im letzten Schritt eingeführt werden, da sie meist sehr kostspielig bzw. aufwendig zu synthetisieren sind. Daraus resultierte die Idee, 4-Hydroxybenzaldehyd im *Stetter*-Schritt zu verwenden. Denn mit der freien Phenolfunktionalität verfügt der Pyrrol-Kernchromophor über eine neue Kupplungsstelle, an die der zweite Chromophor über eine Ether- oder Esterbrücke geknüpft werden kann. Da allerdings sowohl die Kupplungs-Isomerisierungs- als auch die *Stetter*-Reaktion unter basischen Bedingungen durchgeführt werden, musste das 4-Hydroxybenzaldehyd zusätzlich noch mit einer Schutzgruppe versehen werden. Daher wurde zunächst der 4-Hydroxybenzaldehyd mit einer Tetrahydropyran-Schutzgruppe (THP) versehen, die sich im sauren Milieu (HCl) leicht wieder abspalten lässt (Abbildung 46).⁷⁵

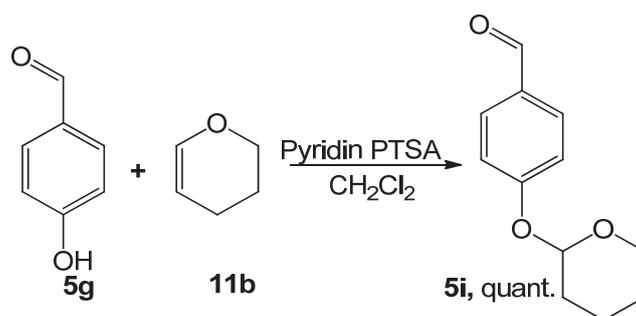


Abbildung 46: Synthese des THP-geschützten 4-Hydroxybenzaldehyds **5i**.

Um bei der finalen Kopplung der beiden Chromophore unerwünschte Nebenprodukte möglichst zu minimieren, wurde zudem zur Pyrrolcyclisierung Benzylamin verwendet.

Somit wurde in der Synthese zunächst 4-Brombenzonitril in einer *Sonogashira*-Kupplung mit einem Propargylalkohol gekuppelt. Durch einen Überschuss an Base ließ sich das Alkinol durch Isomerisierung weiter in ein Chalcon überführen (KIR). Für die dann folgende *Stetter*-Reaktion diente als Katalysator ein Thiazoliumsalz, außerdem als weiteres Edukt der THP-geschützte 4-Hydroxybenzaldehyd **5i** und weitere Base zugegeben. Dabei stellte sich die *Stetter*-Reaktion wiederholt als der limitierende Schritt der Reaktion heraus. Waren im Fall von Benzaldehyd Reaktionszeiten von nur wenigen Stunden nötig, bewirkte die THP-geschützte Alkoholfunktionalität in *para*-Position eine Verlängerung der Reaktionszeit des *Stetter*-Schrittes auf über vier Tage. Im letzten Schritt wurde dann Benzylamin und Essigsäure für die Cyclisierung zu Pyrrol zur Reaktionsmischung gegeben und erneut für drei weitere Tage erhitzt. Insgesamt zeigte sich, dass die Reaktion sowohl in Einzelschritten als auch als Ein-Topf-Verfahren in mäßigen Ausbeuten durchführbar ist. Allerdings konnten höhere Ausbeuten dadurch erzielt werden, wenn jeder Reaktionsschritt isoliert durchgeführt wurde (Eintopf 26 %; Mit Isolierung 42 %; Abbildung 47).

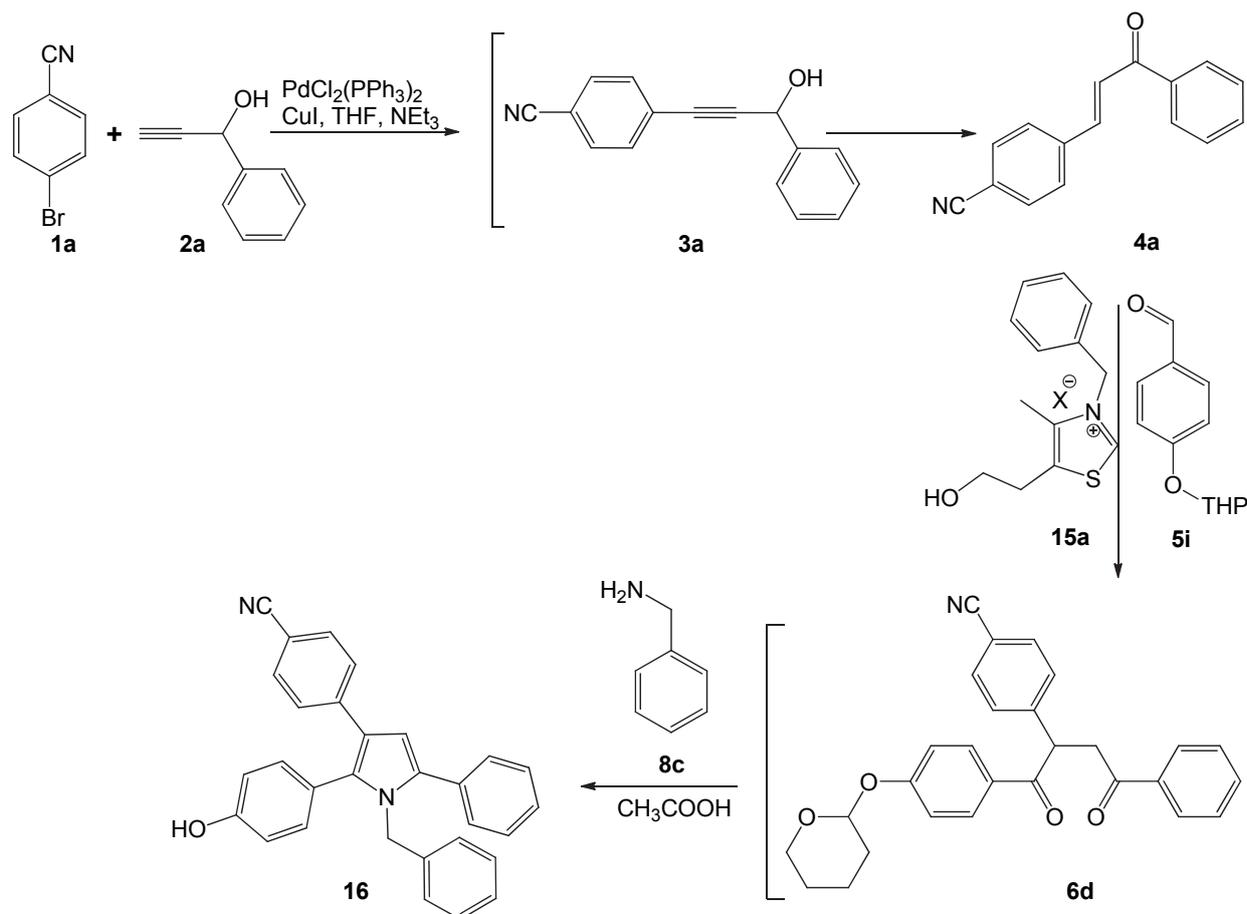


Abbildung 47: Syntheseroute zum blau fluoreszierenden Pyrrolgrundchromophor **16**.

Eigentlich sollte die THP-Gruppe in einem weiteren Schritt mit einer starken Säure wieder abgespalten werden. Es zeigte sich aber, dass die Stärke der Essigsäure bei dieser langen Reaktionszeit ausreichte, um gleichzeitig noch die THP-Schutzgruppe wieder abzuspalten. Sowohl die Massen- als die NMR-Spektren wiesen keinerlei Anzeichen für die Anwesenheit der THP-Gruppe auf (MALDI: 426), welche im ^1H -NMR Signale der Schutzgruppe würden im Bereich zwischen δ 1 und 4 zeigen würde. Statt der Protonen-Signale der Schutzgruppe findet sich im ^1H -NMR-Spektrum bei ca. δ 9.7 ein Signal, das der entschützten Alkoholfunktionalität zugeordnet werden kann. Den beiden Protonen der Methyleninheit entspricht das Signal bei δ 5 mit einem erwarteten Integral von 2 Protonen. Das dritte charakteristische Signal ist das Methinproton des Pyrrols in 4-Position. Das dazu gehörige Signal findet sich hier im ^1H -NMR bei δ 6.7 als ein Singulett. Allerdings fällt es mit einem Dublett-Signal eines AA'BB'-Systems zusammen (δ 6.7; Dublett; $^3J =$

8.6 Hz).²⁴ Es liegt damit in dem dafür zu erwartenden Bereich zwischen δ 6 und 7 (unsubstituiertes Pyrrol δ 6.23).⁷⁶ Die Tieffeldverschiebung gegenüber Pyrrol kann durch die weiteren entschirmenden aromatischen Substituenten erklärt werden. In dem dafür typischen Bereich zwischen δ 6.5 und 8.0 finden sich die weiteren Signale der aromatischen Protonen. (Abbildung 48)

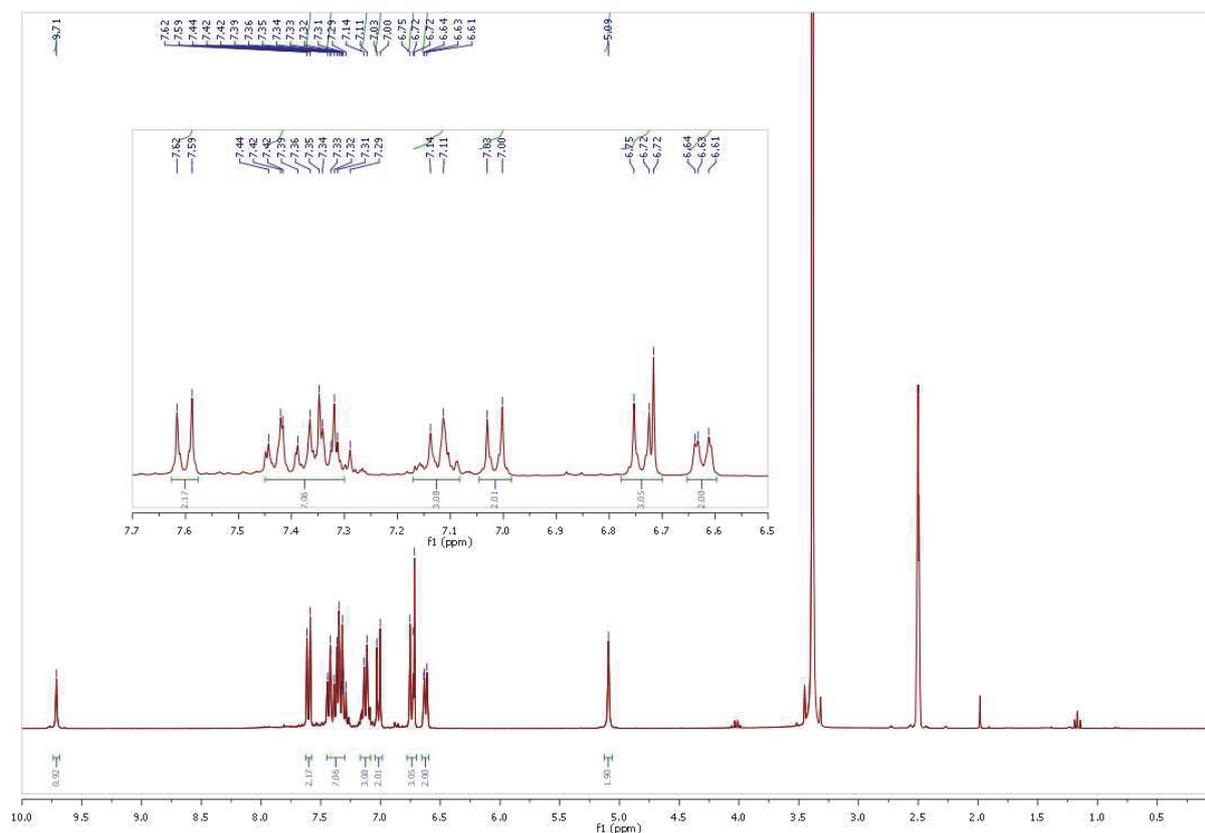


Abbildung 48: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) von Verbindung **16** aufgenommen in DMSO-d₆ bei 293 K.

Auch für das ¹³C-NMR ergeben sich charakteristische Signale für das Pyrrol **16**. Das Signal bei δ 47 kann eindeutig dem Methylenkohlenstoffkern der Benzylschutzgruppe zugeordnet werden, was durch das 135-DEPT-Spektrum bestätigt wird. Das Signal bei δ 107 lässt sich den Methylenkern des Pyrrols (4-Position) zuordnen. Ebenso kann das quartäre Signal bei δ 109 dem Nitril Kohlenstoffkern zugeordnet werden. Das Signal bei δ 157 kann auf den mit der OH-Gruppe verknüpften quartären Kohlenstoffatomkern zurückgeführt werden (Abbildung 49).

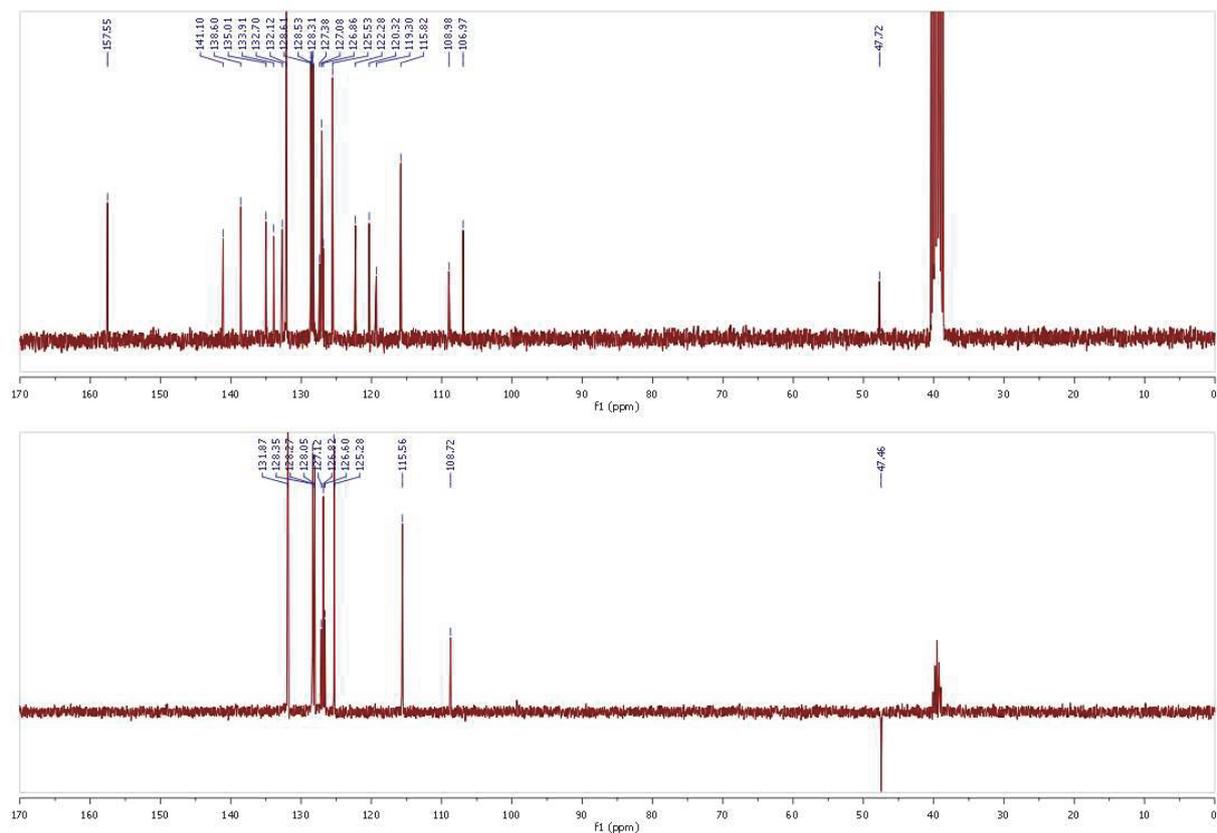


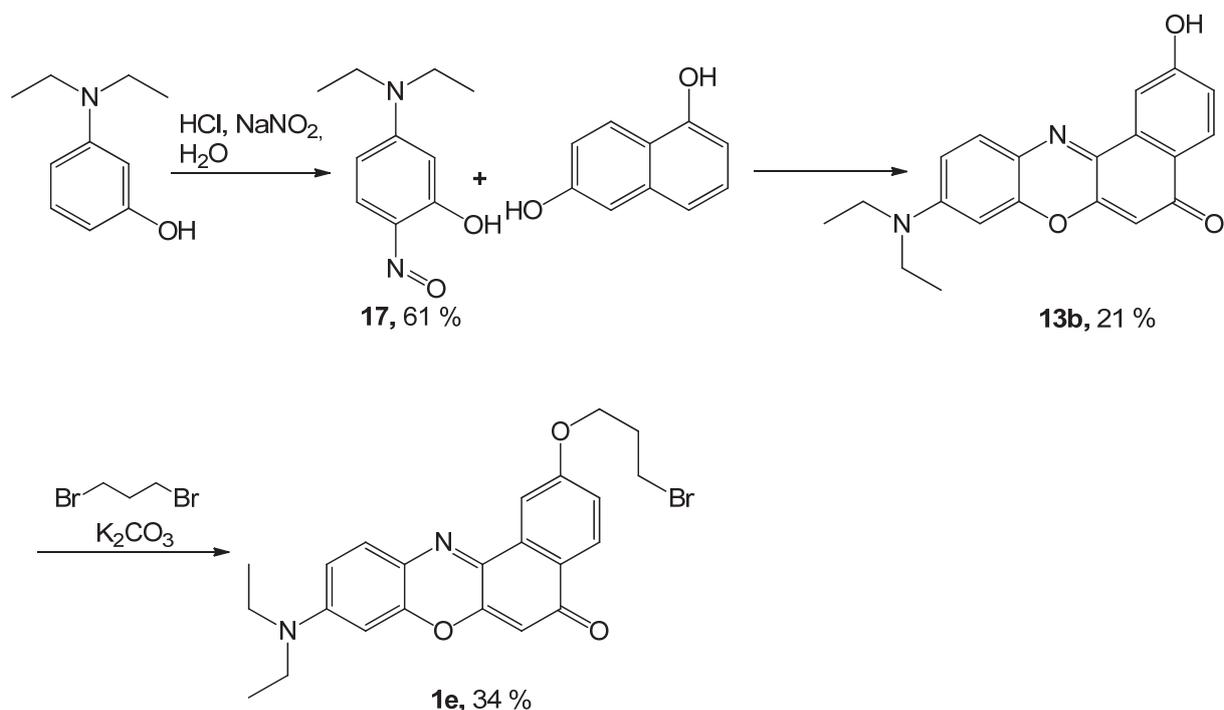
Abbildung 49: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz) von Verbindung **16** aufgenommen in DMSO-d_6 bei 293 K.

Nachdem die Synthese des ersten Teilchromophors erfolgreich abgeschlossen wurde, sollte der zweite Chromophorbaustein hergestellt werden. Neben der fluorophoren Eigenschaft sollte noch eine Spacer-Gruppe mit einer entsprechenden Kupplungsstelle eingeführt werden. Als Verknüpfungsmodi zwischen den beiden Bausteinen waren sowohl Ether- als auch Esterbindung vorgesehen.

3.6.4.2 Synthese weiterer Teil-Chromophore

Die weiteren Chromophore wurden nach ihren Eigenschaftsprofil ausgewählt. Zum einen müssen die Chromophore einen Spacer mit einer geeigneten funktionellen Gruppe besitzen, welche sich leicht an die Alkoholfunktion des Grundchromophors kuppeln lässt. Zum anderen sollen die Absorptionsmaxima der Farbstoffe im Bereich der Emission von **16** liegen d.h. bei einem Maximum von 450 nm. Ein Beispiel für die Synthese ist ein Nilrot dar.⁷⁷

Hierzu wurde zunächst aus *m*-Diethylaminophenol, Natriumnitrit und Salzsäure 5-(Diethylamino)-2-nitrosophenol hergestellt. Aus der Reaktion der so erhaltenden Nitrosoverbindung mit 1,6-Dihydroxynaphthalen konnte dann ein Nilrotderivat erhalten werden. In einer weiteren Reaktion wurde mit 1,3-Dibrompropan ein Spacer eingebaut, der zudem über die gewünschte Halogenfunktionalität verfügt. Die Dimerisierung über die Dibrompropanbrücke zweier Nilrotderivate ließ sich durch die Verwendung eines hohen Überschusses an 1,3-Dibrompropan unterdrücken. Insgesamt konnte das gewünschte Produkt in mäßigen Ausbeuten erhalten werden (Abbildung 50).

Abbildung 50: Syntheseroute des Nitroderivats **1e**.

Des Weiteren konnte 1-(Brommethyl)pyren **1f** aus Pyrenaldehyd gewonnen werden.⁷⁸ Dazu wurde die Aldehydfunktionalität zunächst mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert, welcher anschließend in einer weiteren Reaktion mit Phosphortribromid in das gewünschte Bromid übergeführt werden konnte (Abbildung 51).

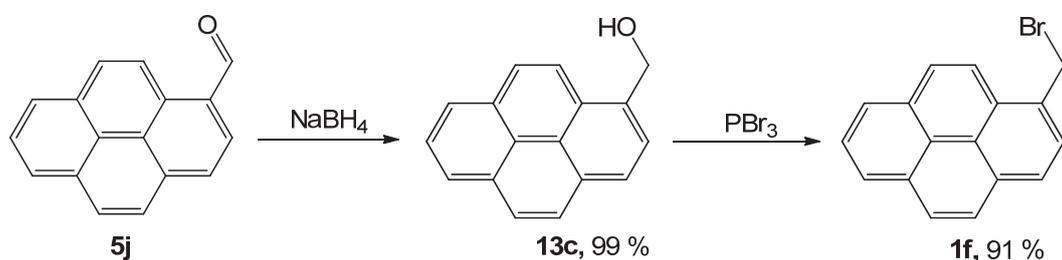


Abbildung 51: Synthese von Brommethylpyren.

Außerdem wurden Stilben-Chromophore über eine *Knoevenagel*-Kondensation hergestellt. Auch hier ergab sich die Schwierigkeit, einen Spacer in die

Chromophorstruktur einzuführen. Da die Zielmoleküle aus zwei Bausteinen zusammengesetzt wurden, konnte das Problem mit der Verbindung 4-[(2-Hydroxyethyl)methylamino]benzaldehyd gelöst werden. Die Alkoholfunktion wurde zunächst in 60 % Ausbeute durch eine *Appel*-Reaktion in das korrespondierende Chlorid übergeführt.⁷⁹ (Abbildung 52).

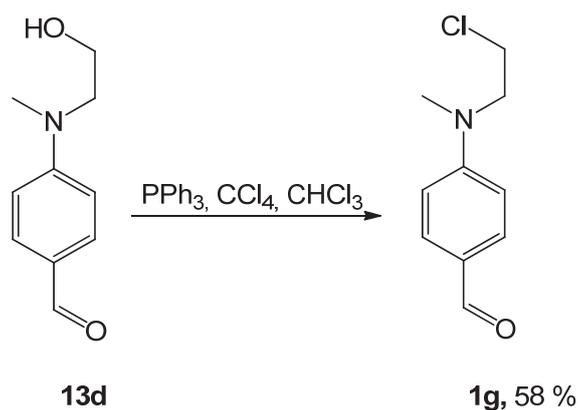


Abbildung 52: Synthese des Aldehyds **1g**.

Da dieser Baustein nun für die weitere Syntheseplanung vorgegeben war, mussten alle weiteren Modifikationen (wie etwa die optischen Eigenschaften) am zweiten Synthesebaustein vorgenommen werden.

2-[3-Cyano-4-(2-arylidene)-5,5-dimethyl-5*H*-furan-2-yliden]-malononitril **17a**, konnte unter Mikrowellenbestrahlung gewonnen werden.⁸⁰ Hierfür wurden Malononitril und 2-Methyl-2-hydroxy-butan-3-on im Mikrowellenreaktor 10 min. lang auf 80 °C erhitzt und anschließend das gewünschte Produkt in Ethanol umkristallisiert (Abbildung 53).



Abbildung 53: Synthese des Chromophorbausteins **17a**.

Benzodiazin ist ebenfalls eine Akzeptor-Gruppe.⁸¹ Die Synthese ging dabei von Phenylendiamin und dem Natriumsalz der Brenztraubensäure aus. Im Anschluss daran wurde das Amid methyliert (Abbildung 54).

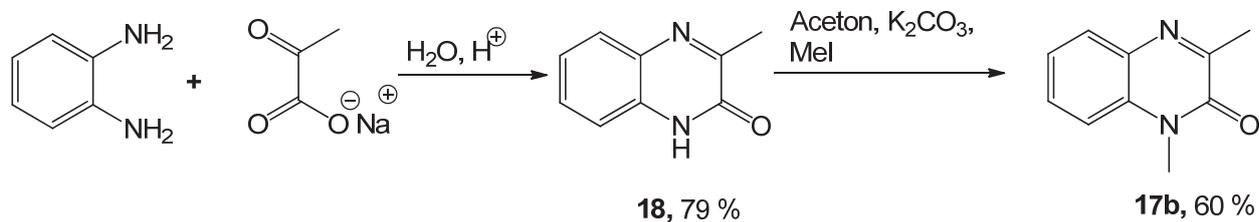


Abbildung 54: Synthese des Chromophorbausteins **17b**.

Die damit zur Verfügung stehenden Akzeptorbausteine konnten dann in einer *Knoevenagel*-Reaktion mit 4-[(2-Chlorethyl)methylamino]benzaldehyd kondensiert und die Produkte in mäßiger Ausbeute erhalten werden (Abbildung 55).

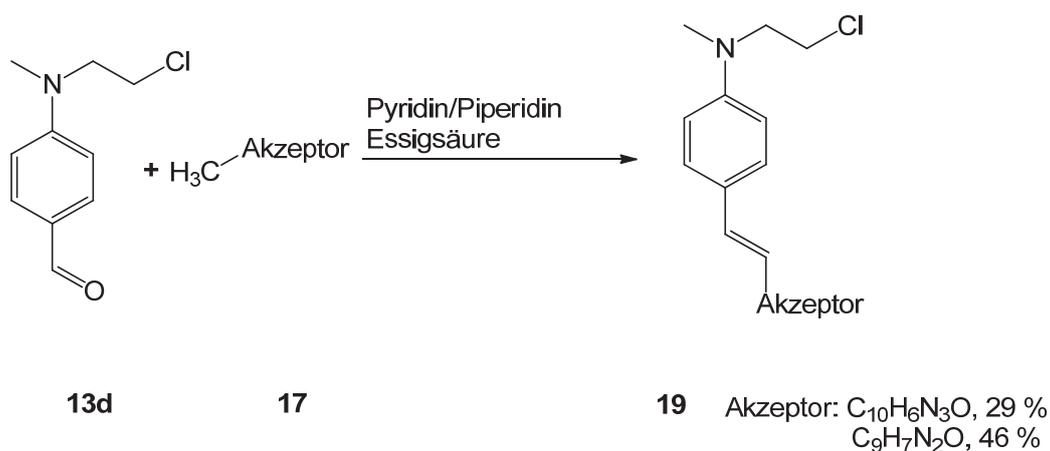


Abbildung 55: Synthese der Stilbenchromophore mittels *Knoevenagel*-Kondensation.

Neben den hergestellten Chromophoren standen auch Dansylchlorid und 4-Brommethyl-7-methylcoumarin⁸² als weitere Chromophore in der Synthese zur Verfügung.

3.6.5 Synthese und Charakterisierung der Bichromophore

Damit konnte die Synthese der Bichromophore beginnen. Als Base für die Veretherung/esterung von dem Grundchromophor **16** und den Chromophoren mit Spacereinheit diente Kaliumcarbonat und Dimethylformamid als Lösungsmittel. Die Reaktionsmischung wurde dazu auf 100 °C erhitzt und der Fortschritt der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Als erstes erfolgte die Herstellung eines Referenzchromophors aus dem Pyrrolgrundkörper und Methyljodid, der zur Überprüfung der optischen Eigenschaften und zur Überprüfung der Etherbildung dienen sollte. Bei Verwendung von einer der beiden Stilbenchromophore in der Reaktionsmischung zeigte sich jedoch, dass es unter den Stansartbedingungen zu keiner Umsetzung kam. Erst der Wechsel zu Natriumhydrid als Base sowie die Zugabe von Kaliumiodid (*Finkelstein*-Bedingungen) führte zu den gewünschten Produkten (**20e-f**). Auch hier wurde die Reaktionsmischung auf 100 °C erhitzt und der Fortschritt mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die so erhaltenden fluoreszierenden Produkte wurden anschließend säulenchromatografisch gereinigt (Abbildung 58).

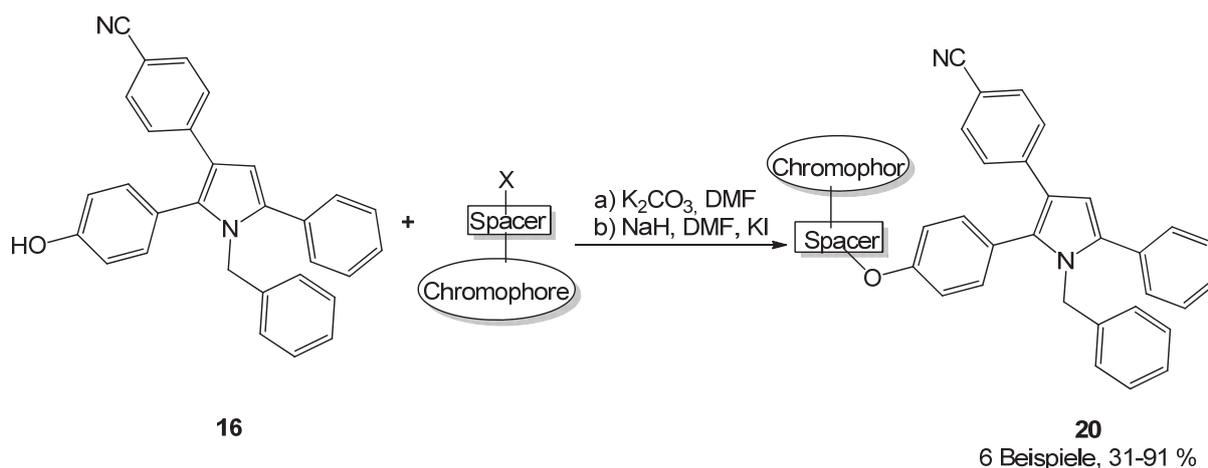


Abbildung 56: Synthesestrategie zur Bildung von Bichromophoren.

Mit dieser Strategie ist es gelungen, eine Reihe weiterer neuer Bichromophore zu synthetisieren. Wenn im letzten Schritt K_2CO_3 als Base verwendet wurde, lagen die

Ausbeuten zwischen 60-90 %. Bei den Stilbenchromophoren wurde Natriumhydrid als Base verwendet und hierbei konnte nur Ausbeuten von knapp 40 % isoliert werden (Tabelle 4; Abbildung 57). Alle weiteren eingesetzten Chromophore führten nicht zum erwarteten Ziel.

Tabelle 4: Ausbeuten der Bichromophore.

Eintrag	Chromophor 1	Chromophor 2	Produkt
1	16	CH₃I	20a (68 %) ^a
2	16	1d	20b (93 %) ^a
3	16	14	20c (61 %) ^a
4	16	1e	20d (59 %) ^a
5	16	19a	20e (39 %) ^b
6	16	19b	20f (38 %) ^b

^a K₂CO₃, DMF; ^b NaH, DMF, KI

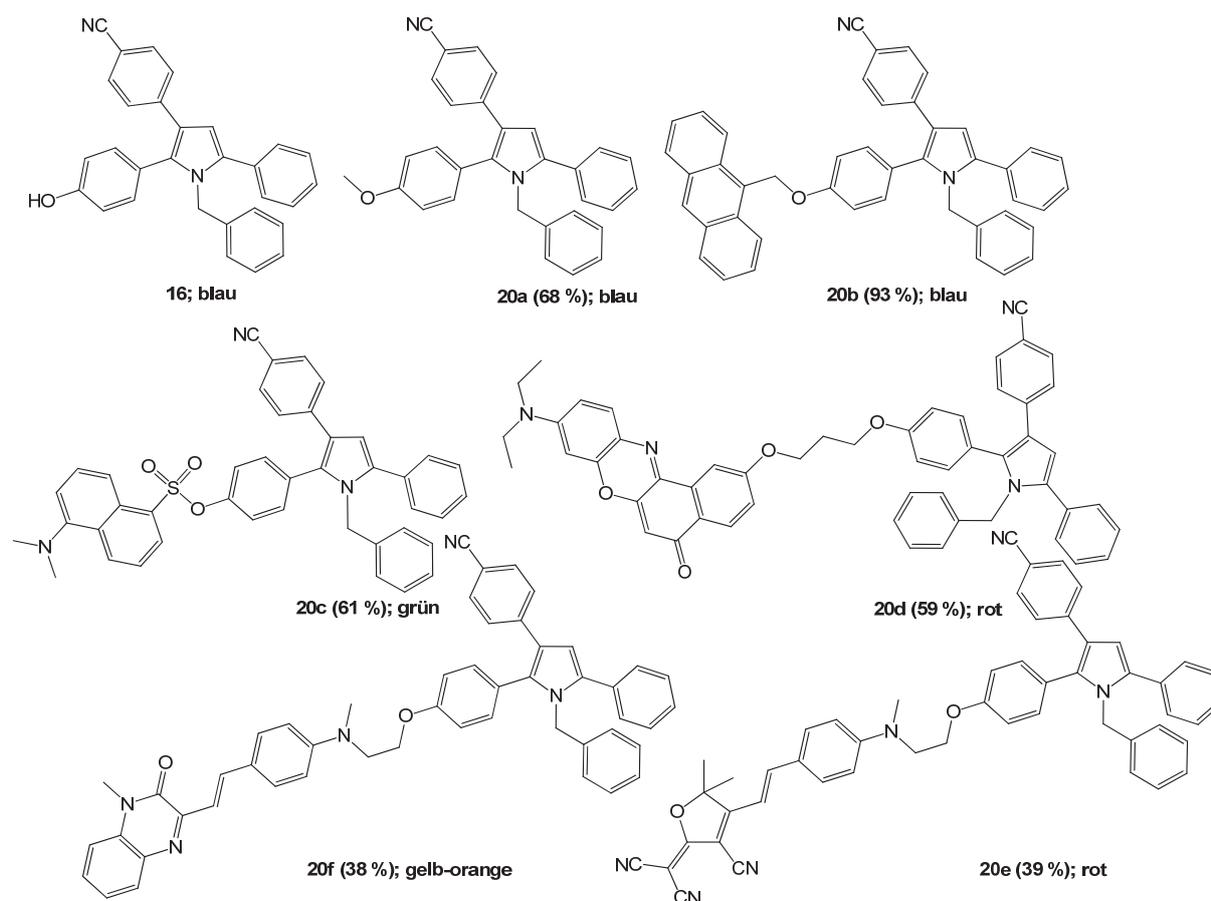


Abbildung 57: Hergestellte Bichromophore und ihr optischer Eindruck der Fluoreszenz.

Die Strukturen der Bichromophore **20a-f** wurden mittels NMR-Experimenten, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und bestätigt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **20b** finden sich charakteristische Signale der Bichromophore. Es finden sich für die beiden Methylenheiten zwei Singulets im Bereich zwischen δ 5 und 6. Dabei gehört die eine Methylenheit dem Pyrrol- (bei δ 5.1; der Grundchromophor erzeugt auch bei δ 5.1 ein Singulett mit dem Integral von zwei Protonen) und das Signal der anderen Methylenheit bei ca. δ 6 dem Anthracenchromophor. Ein weiteres charakteristisches Signal stellt das Singulett bei δ 6.58 dar. Es kann dem Proton des zentralen Pyrrolringes zugeordnet werden. Die Anthracenprotonen der Positionen 1, 4, 5 und 8 zeigen sich als zwei Dubletts (δ 8.05 und 8.28). Das Proton in der 10-Position erzeugt in $^1\text{H-NMR}$ ein Singulett bei δ 8.53. Allen übrigen aromatischen Protonen lassen sich Signale im Bereich zwischen δ 7 und 8 zuordnen, die allerdings meist zu Multipletts zusammen fallen (Abbildung 59).

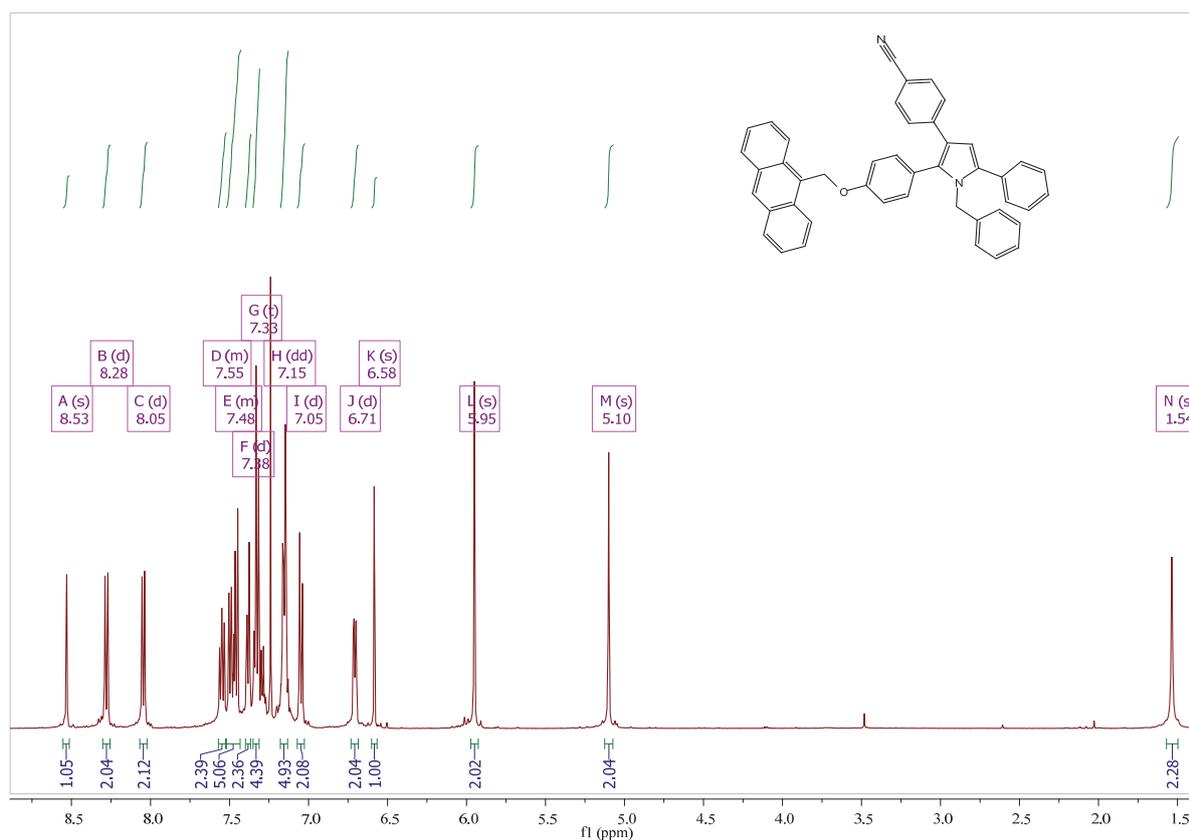


Abbildung 59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von Verbindung **20b** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der stilbenartigen Bichromophore finden sich eine Reihe weiterer Signale. Der Verbindung **20e** entsprechend finden sich im Bereich zwischen δ 3 und 4 zwei Singulets mit jeweils einer Intensität von drei Protonen der beiden Methylgruppen. Wie zuvor schon erwähnt, findet man auch hier ein Singulett-Signal bei ca. δ 5.1 (zwei Protonen) welches sich der Methyleninheit des Benzylsubstituenten zuordnen lässt. Die Signale der Protonen des Spacers finden sich im Spektrum als zwei Triplets mit jeweils einer Intensität von zwei Wasserstoffatomen bei δ 3.8 und 4.1. Weitere charakteristische Signale sind das Singulett bei δ 6.6 (Proton am Pyrrolkern). Zudem kann man aus dem Dublett bei δ 8.1 erkennen, dass es sich bei der Doppelbindung im Stilbenchromophors um eine *trans*-Doppelbindung handeln muss (Kopplungskonstante 16.1 Hz; Abbildung 60).

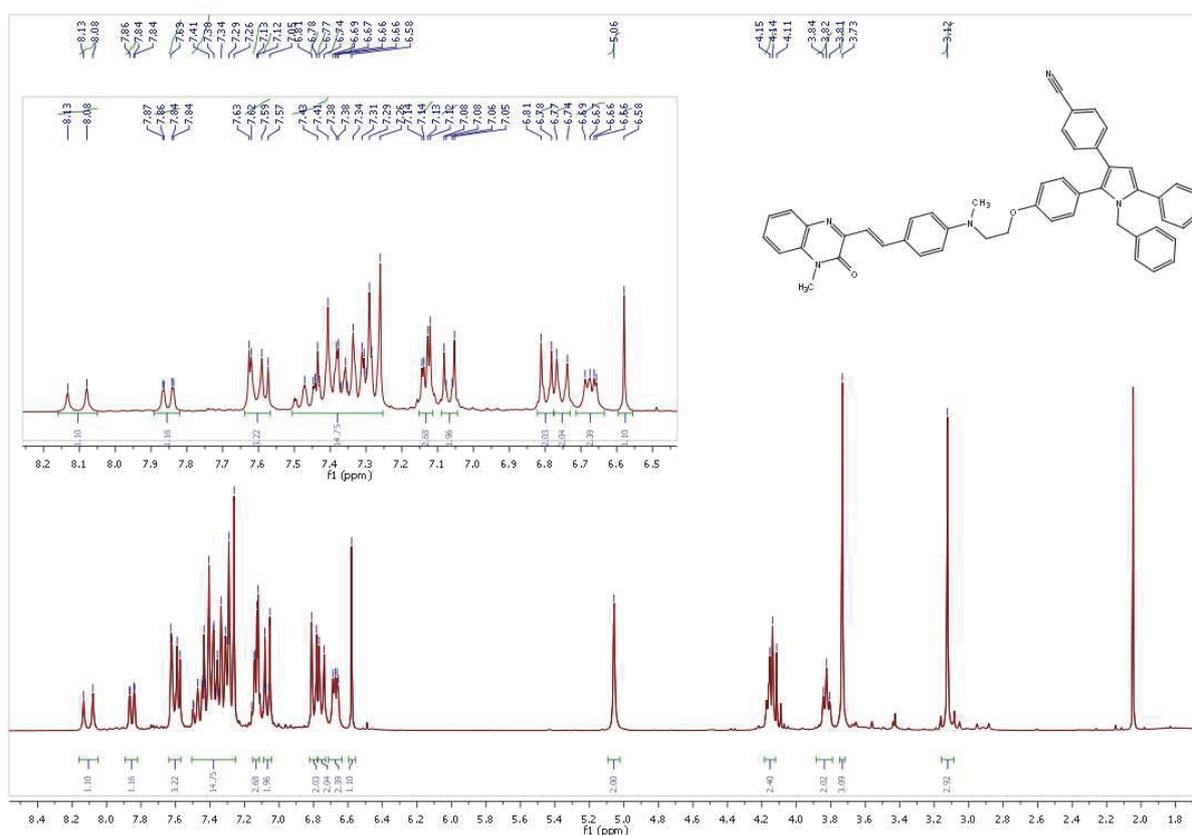


Abbildung 60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) von Verbindung **20f** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

Auch im ^{13}C -Spektrum der Verbindung **20b** zeigen sich charakteristische Signale. So finden sich auch hier die Signale der beiden Methylenkohlenstoffkerne, die sich mit Hilfe des dazu gehörigen 135 DEPT-Spektrums zuordnen lassen, bei δ 49.7 bzw.

63.1. Auch hier lässt sich durch den Vergleich mit dem Spektrum des Grundchromophors eine genauere Zuordnung durchführen. Beide zeigen das Signal eines sekundären Kohlenstoffkerns, welches sich damit deutlich von dem zweiten Signal bei δ 63 unterscheidet im Bereich zwischen δ 47 und 49 (Abbildung 61).

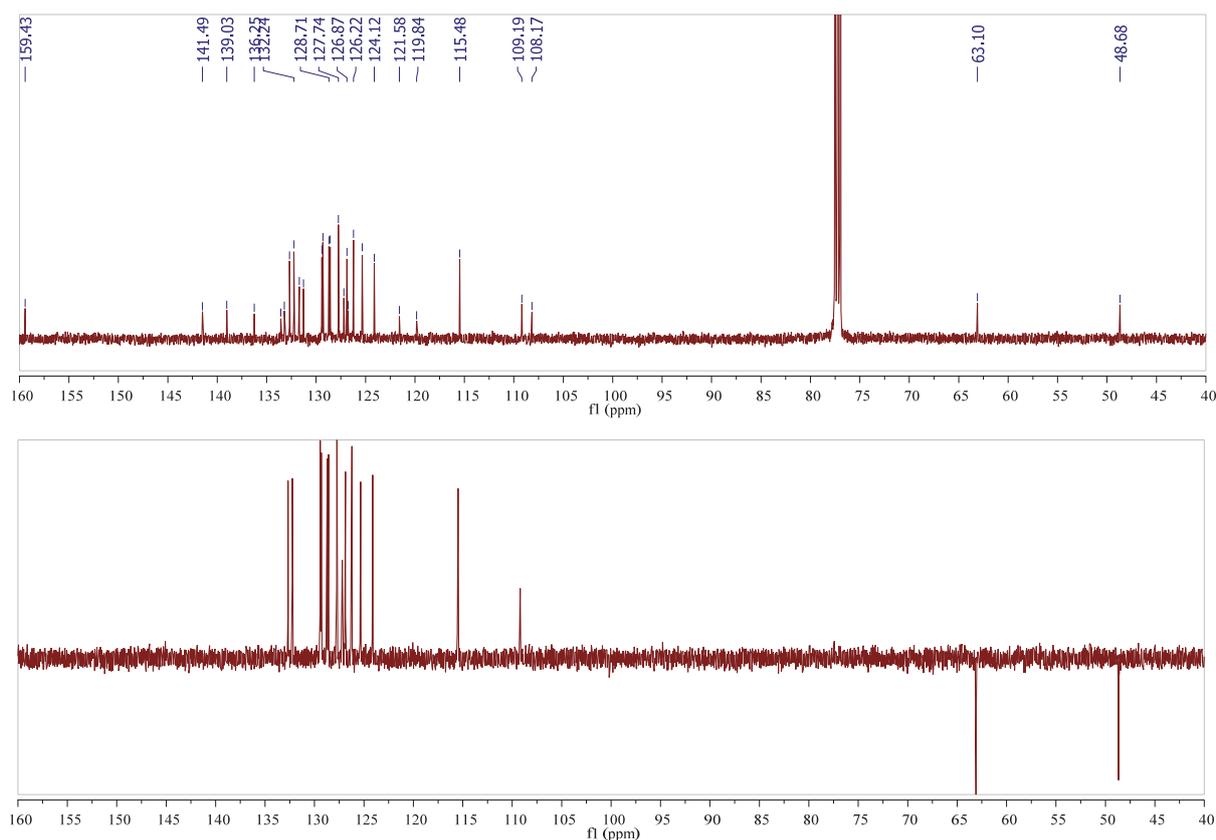


Abbildung 61: ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz, oben) und $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrum (126 MHz, unten) von Verbindung **20b** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

Allerdings zeigte sich in den aufgenommenen Spektren auch, dass alle hergestellten Produkte eine starke Tendenz zum Lösungsmiteleinschluss aufweisen (z.B. Ethylacetat). Auch aufwendige Reinigungsversuche konnten die Reste nicht entfernen (Umkristallisieren, Trocknen im Vakuum).

Von allen Verbindungen wurden MALDI-Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren aufgenommen. Dabei wurde bei allen Verbindungen der entsprechende Molpeak als das jeweils stärkste detektierte Signal erhalten. Die zu erwartende Masse von Produkt **20f** beträgt 743.9 u. Im erhaltenden MALDI-Spektrum

findet sich neben dem Massenpeak bei 744.4 auch bei 760.4 und 776.3 zwei weitere Peaks, wobei die Differenz 16 bzw. 32 Einheiten beträgt. Es sollte sich hierbei zum einem um die einfach und zum anderen um zweifach oxidierte Spezies handeln (Abbildung 62).

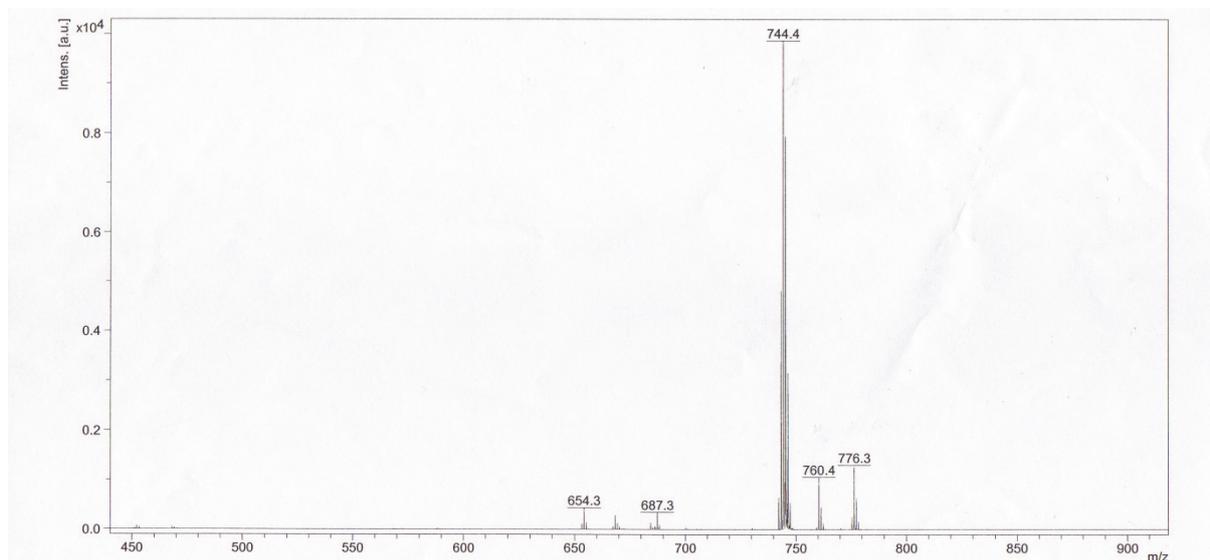


Abbildung 62: MALDI-Spektrum der Verbindung **20f** (Matrix: Dithranol).

3.6.6 Photophysikalische Eigenschaften der Bichromophore

Die photophysikalischen Eigenschaften der Bichromophore wurden umfassend durch Absorptions- und durch Emissionsspektroskopie untersucht. Zudem wurden, soweit möglich, die Quantenausbeuten mittels einer indirekten Messung relativ zu den Referenzverbindungen 9,10-Diphenylanthracen, Chinin Sulfat oder Dansylglycin ermittelt.

Der Pyrrolchromophor **16** weist bei 319 nm sein längstwelliges Absorptionsmaximum auf und liegt damit im gleichen Bereich wie die von *Roland Braun* hergestellten Pyrrole. Eine weitere Absorptionsbande liegt bei 275 nm. Auch bei der Fluoreszenz findet sich das Maximum mit 442 nm in dem dafür zu erwartenden Bereich (Abbildung 63). Die relativ bestimmte Quantenausbeute beträgt $\Phi_F = 11\%$ und liegt somit in einem ähnlichen Bereich wie die Probe **9e** mit $\Phi_F = 15\%$.

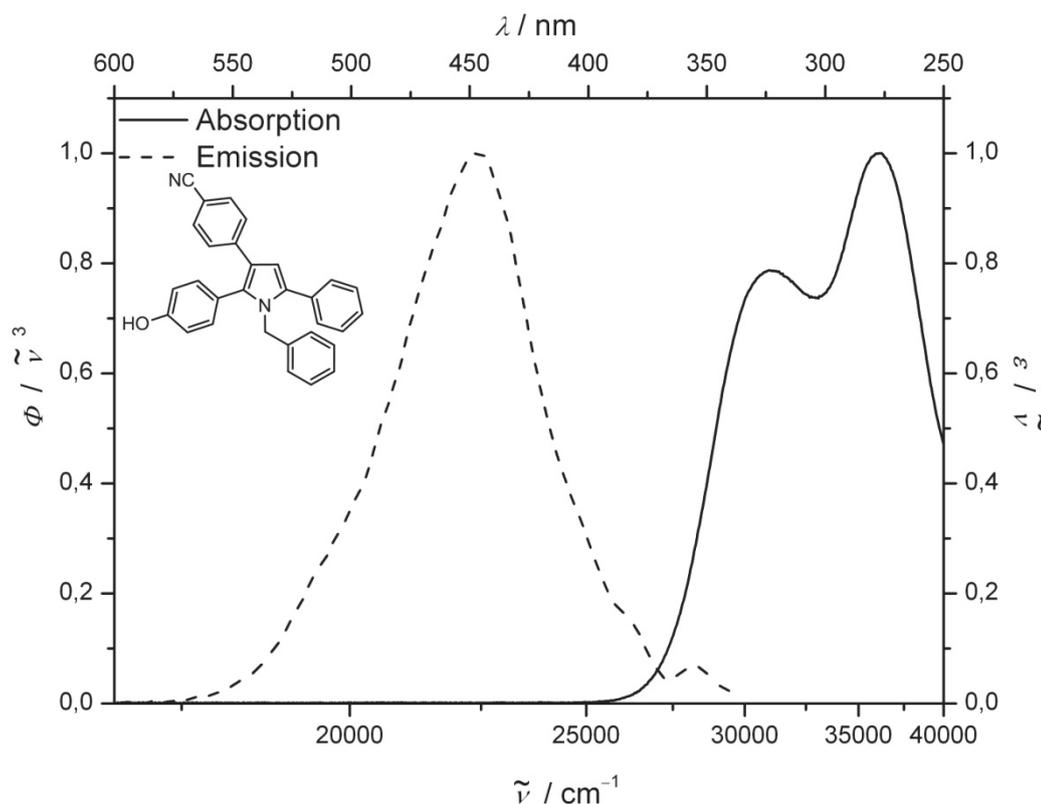


Abbildung 63: UV/Vis- und Emissionsspektrum von **16**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

Vergleicht man nun die Spektren des Grundchromophors **16** mit denen der methylierten Spezies **20a**, unterscheiden sich beide nur minimal voneinander. Beide Pyrrole besitzen bei 275 und bei 319 nm ein Maximum im Absorptionsspektrum, wobei die normierten Spektren ein geringfügig extinktionsschwächeres Maximum bei 320 nm aufweisen. Vergleicht man nun die beiden Fluoreszenzspektren miteinander, findet sich eine geringere bathochrome Verschiebung um 3.5 nm (Ungenauigkeit des Spektrometers 1 nm). Damit scheint eine Substitution am Alkohol nur eine sehr geringe Auswirkung auf die Absorption zu haben. Bei der Fluoreszenz dagegen ergibt sich für die Quantenausbeute ein anderes Bild. Mit einer relativen Quantenausbeute von $\Phi_F = 11\%$ liegt diese unter den Quantenausbeuten der Pyrrole **9d-m**. Damit scheint die freie OH-Funktionalität der Verbindung **16** für die geringere Quantenausbeute verantwortlich zu sein (Abbildung 66).

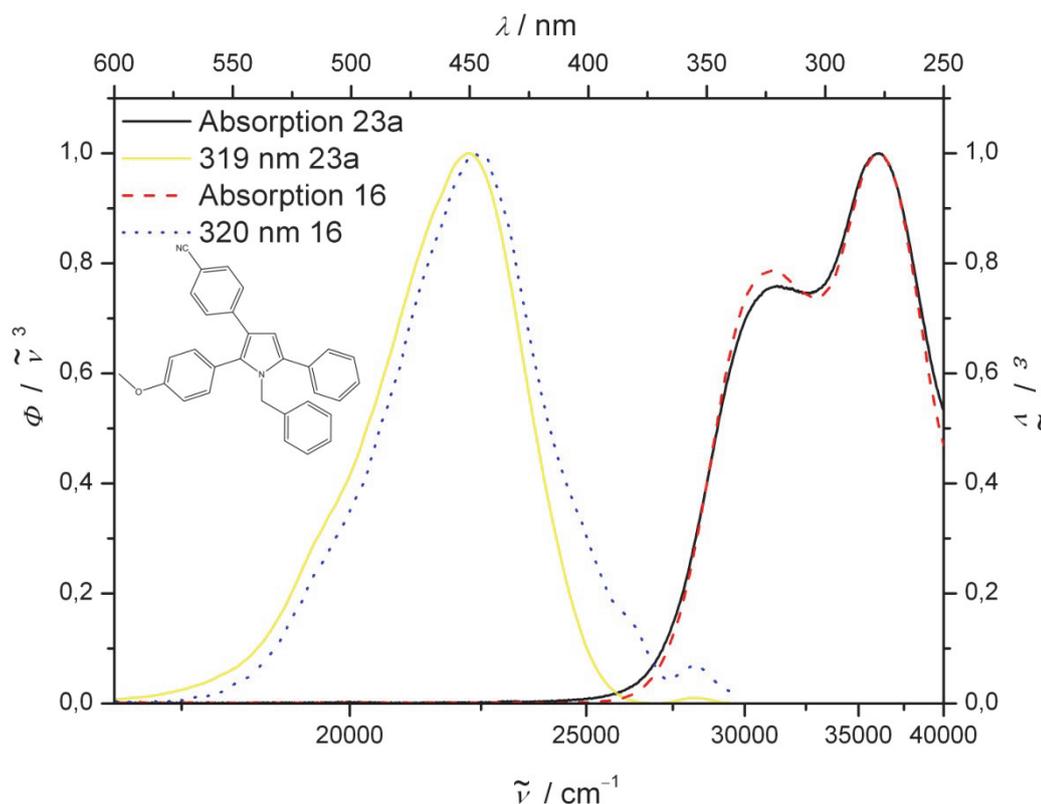


Abbildung 64: Vergleich der UV/Vis- und Emissionsspektren von **20a** mit **16**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

Anders verhält es sich bei den Bichromophoren. So findet man im Absorptionsspektrum des anthracenhaltigen Bichromophors **20b** neben den oben beschriebenen Banden des Pyrrols (274 nm + 317 nm) auch die charakteristischen Absorptionsbanden des Anthracens (260 nm, 366 nm, 386 nm). Der Vergleich des Absorptionsspektrums der Verbindung **20b** mit dem addierten Spektrum der Verbindung **20a** und Methylantracen zeigt, dass sich die beiden Chromophore im Bichromophor additiv verhalten (Abbildung 65). Dies deutet darauf hin, dass sich die beiden chromophoren Systeme im elektrischen Grundzustand gegenseitig kaum beeinflussen.

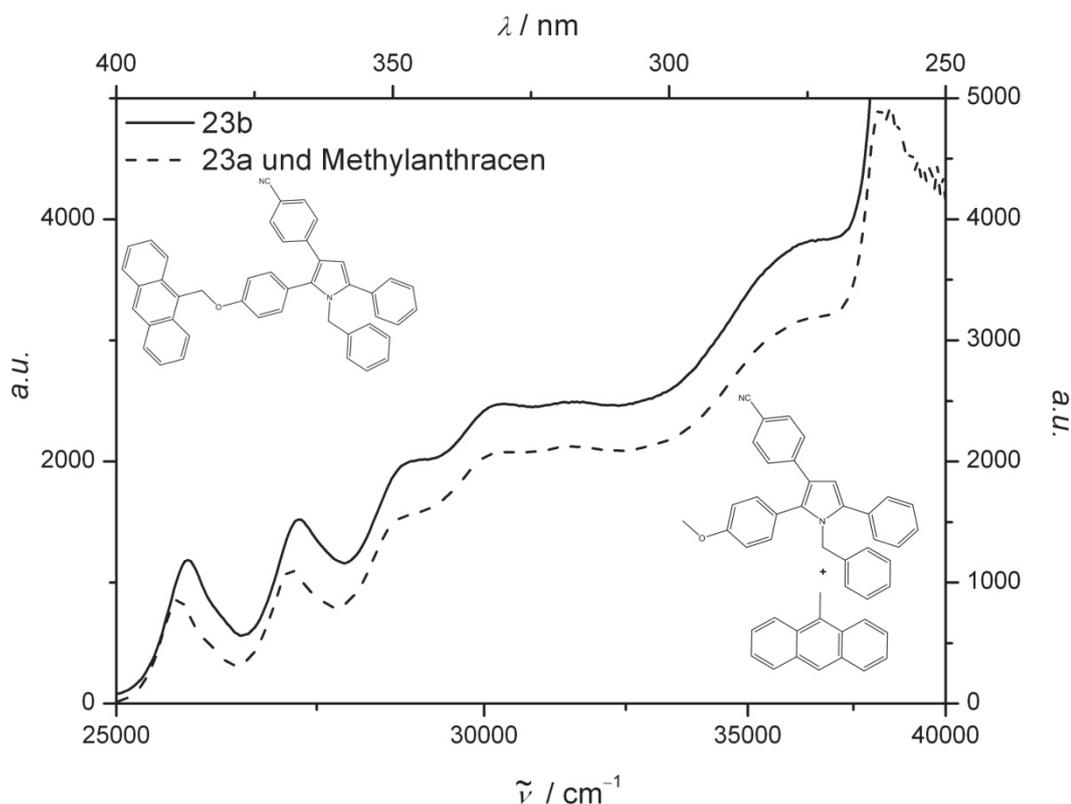


Abbildung 65: Vergleich der UV/Vis-Spektren von **20b** zum Additionsspektrum von **20a** mit Methylanthracen. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; nicht normiert.

Dadurch dass sich Emissions- und Absorptionsspektren der beiden Teil-Chromophore sich in ihren optischen Eigenschaften recht ähnlich sind, erscheint eine Interaktion zwischen den beiden Farbstoffen als unwahrscheinlich. Das Fluoreszenzspektrum bestätigt diese These. Bei Anregung bei 317 und 330 nm lässt sich nur der Fluoreszenzpeak des Pyrrolchromophors detektieren. Wird dagegen bei 260 nm, 367 nm oder 387 nm angeregt (Anregungswellenlängen des Anthracensystems), wird als Fluoreszenz nur die charakteristische Anthracensignatur erhalten. Da somit gezielt nur einer der beiden Chromophore zur Fluoreszenz angeregt wird, findet anscheinend keine Energieübertragung zwischen den beiden Chromophoren statt. Nach der Theorie des *Förster* Energietransfers erfordert ein Transfer einen Überlapp von Donor-Emission mit der Akzeptor-Absorption. Hier sind aber die beiden Chromophore sowohl im Grund- als auch im Angeregtenzustand elektronisch entkoppelt (Abbildung 66; 67)

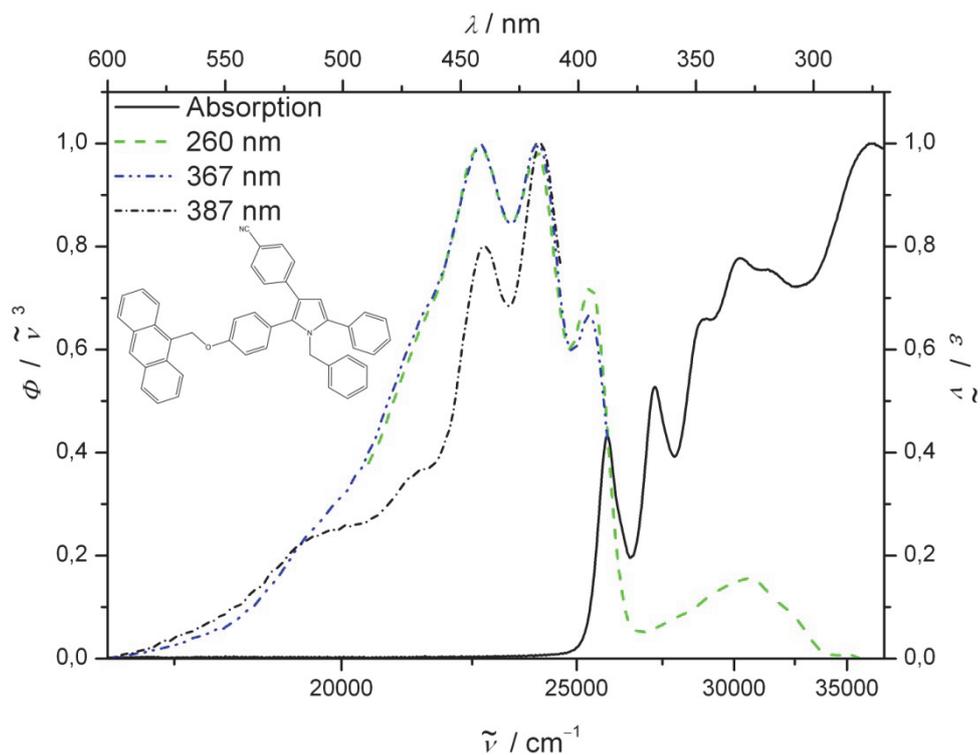


Abbildung 66: UV/Vis- und Emissionsspektren (Anregungswellenlängen 260, 367 und 387 nm) von **20b**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

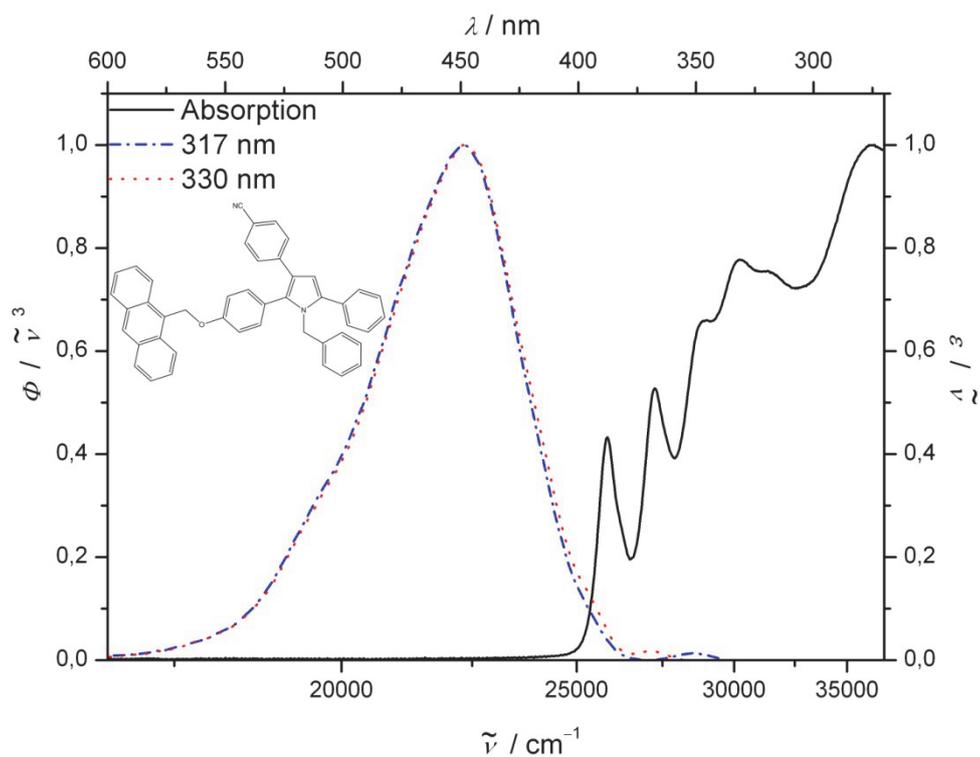


Abbildung 67: UV/Vis- und Emissionsspektren (Anregungswellenlängen 317 und 330 nm) von **20b**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

Bei der Bestimmung der optischen Eigenschaften des Dansyl-Bichromophors **20c** wird ein ähnliches Absorptionsbandenmuster erhalten. Allerdings sind die beiden Maxima leicht hypsochrom gegenüber dem Grundchromophor **16** verschoben. Sie finden sich bei 262 sowie bei 305 nm und sind somit um 15 nm verschoben. Interessanterweise scheint eine deutliche Absorptionsbande des Dansylrests zu fehlen. Werden allerdings die Spektren vom Bichromophor **20c** und dem Pyrrolchromophor **16** übereinandergelegt, erkennt man zudem, dass sich die Absorptionsbande bei 300 nm im Verhältnis zu der Bande bei 270 nm abgeschwächt hat. Zudem ist die Bande um 300 nm etwas verbreitert, was damit begründet werden kann, dass sich in diesem Bereich der Dansylabsorptionsbande fällt. Dies wird auch durch den Vergleich mit dem Spektrum von Phenyl-5-(dimethylamino)dansyl deutlich. Denn dort erscheint eine breite, aber dafür etwas schwächere Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei 350 nm. Das Phenyl-5-(dimethylamino)dansyl weist zudem noch eine weitere Absorptionsbande bei 263 nm auf (Abbildung 68).

Im Fluoreszenzspektrum der Verbindung **20c** werden zwei Fluoreszenzbanden beobachtet. Die Pyrrolfluoreszenz findet sich als sehr schwache Bande im Bereich von 440 nm und die deutlich stärkere Hauptfluoreszenzbande liegt bei 515 nm. Durch den Vergleich mit dem Dansylmonochromophor (Phenyl-5-(dimethylamino)dansyl) lässt sich diese längstwellige Fluoreszenzbande eindeutig dem Dansylrest zuordnen. Zudem kann aus dem Vergleich des Bichromophors mit dem Dansylmonochromophors der Schluß gezogen werden, dass die Lage der Fluoreszenzbande nicht durch den zweiten Chromophoren verändert wird. Eine weitere Erkenntnis, ist die Tatsache, dass obwohl bei 320 nm angeregt worden ist (im Bereich des längstwelligen Absorptionsmaximums des Pyrrolchromophors), der Pyrrolchromophor kaum fluoresziert. Somit scheint es einen Energietransfer vom Pyrrol- zum Dansylchromophor zu geben, was die fast vollständig verschwundene Pyrrolemission erklärt. Allerdings ist der Energietransfer nicht vollständig erfolgt. Die dafür notwendige Überlappung von Absorptions- und Emissionsbande findet im Bereich zwischen 360 und 420 nm statt. Die Quantenausbeute wurde beim Bichromophor **20c** für die gelbe Fluoreszenzbande bestimmt. Als Vergleichssubstanz wurde Dansylglycin im Lösungsmittel Dioxan gewählt (Quantenausbeute für Dansylglycin $\Phi_F = 0.66$ in Dioxan). Bei einer Anregungswellenlänge von 310 nm wurde hierbei eine Quantenausbeute von 24 % des Bichromophors in Dioxan ermittelt. Die Anregung bei 320 nm ergab eine geringfügig höhere Quantenausbeute

von 28 %. Die Quantenausbeute im Bereich von 450 nm beträgt weniger als 1 % (DPA in Cyclohexan als Referenz).

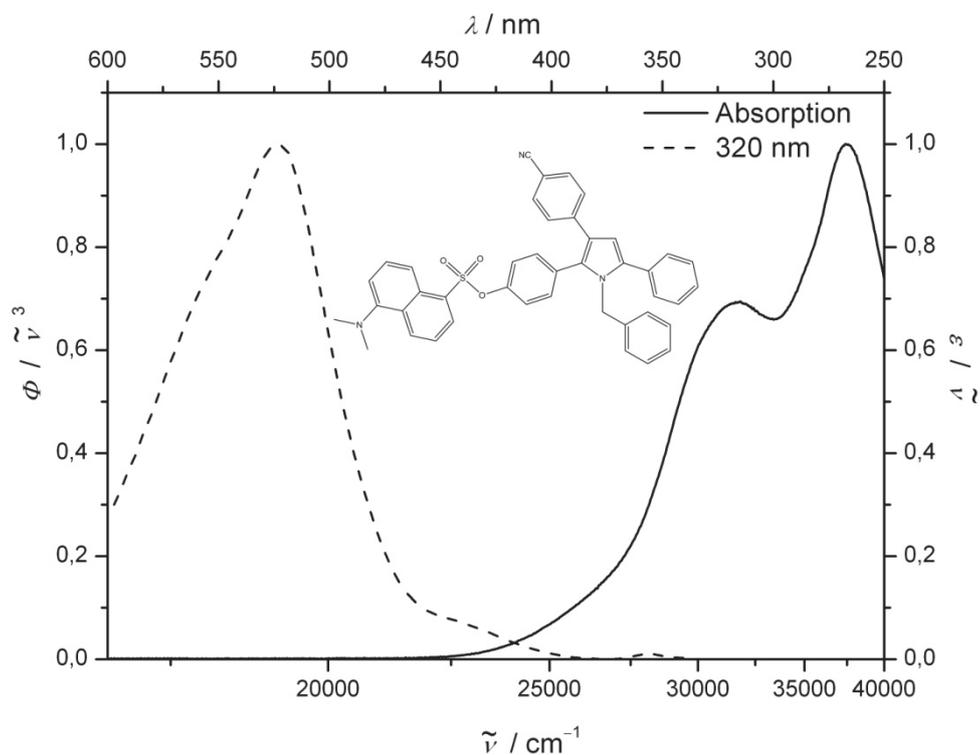


Abbildung 68: UV/Vis- und Emissionsspektren von **20c**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

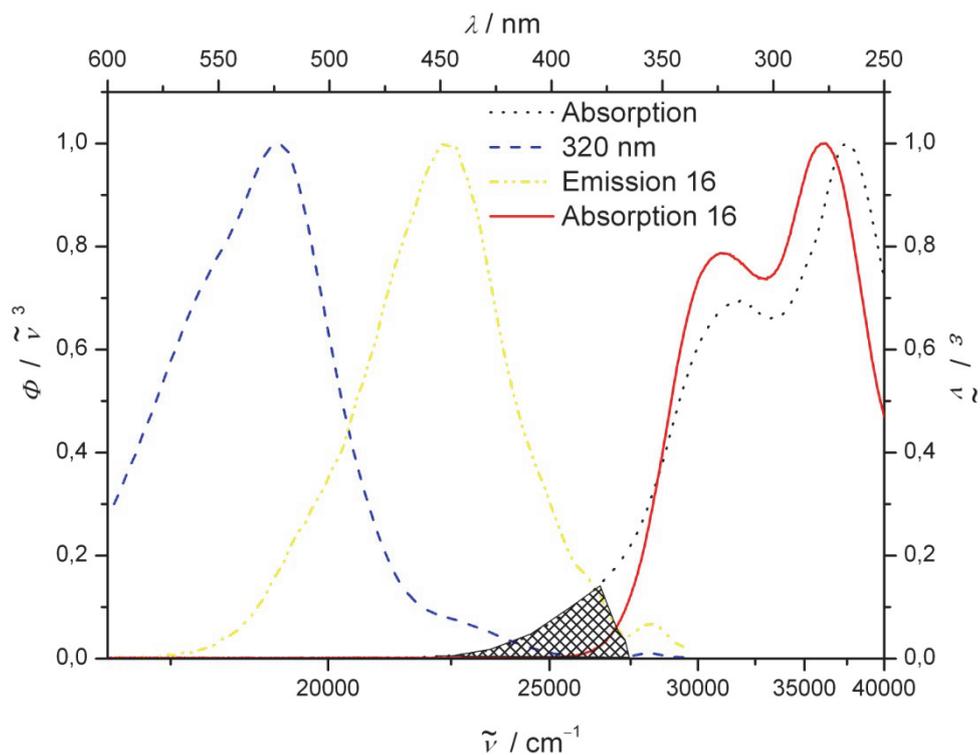


Abbildung 69: Vergleich der UV/Vis- und Emissionsspektren von **20c** und **16** (Pyrrrol).
Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

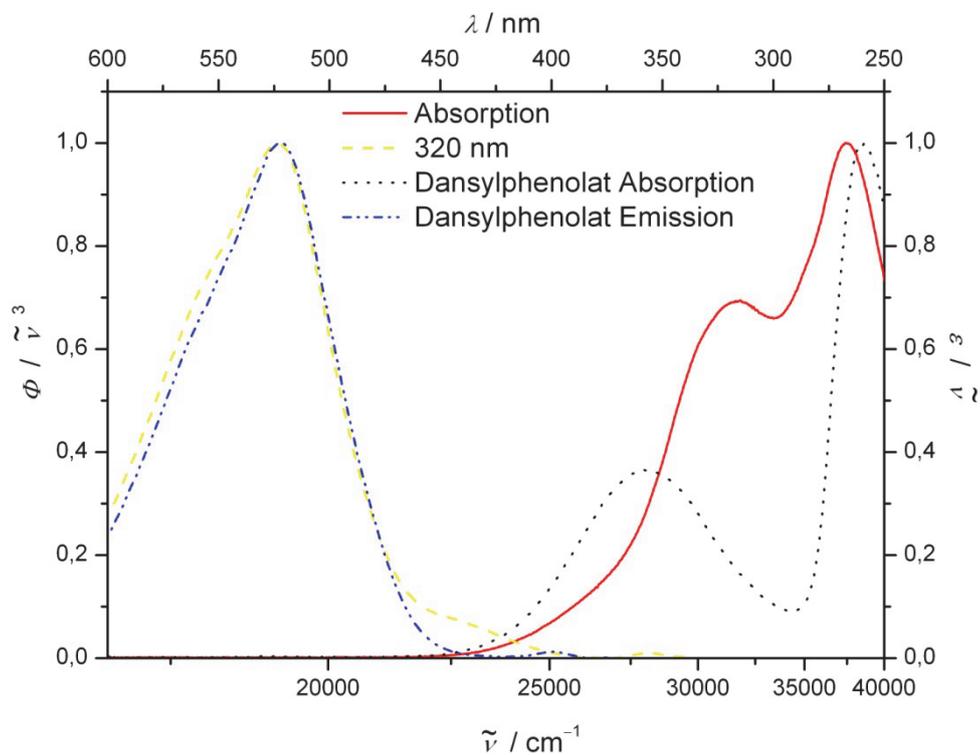


Abbildung 70: Vergleich der UV/Vis- und Emissionsspektren von **20c** und Dansylphenolat.
Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

Bei dem Nilrot-haltigen Bichromophor **20d** zeigt sich analog zum Dansylbichromophor, dass unabhängig von der Wellenlänge bei der eingestrahlt wurde, die blaue Fluoreszenz des Pyrrolchromophors nicht mehr detektiert wird. Die starke Fluoreszenzbande zwischen 490 und 540 nm, bei einer Anregungswellenlänge von 260 nm, entspricht genau dem doppelten der Anregungswellenlänge und ist somit nicht Bestandteil des eigentlichen Fluoreszenzspektrums. Die intensivste Fluoreszenzbande findet sich im roten Bereich bei 596 nm. Das komplette Emissionsspektrum, welches durch eine Anregung bei 350 nm entstanden ist, erscheint im Vergleich zu den anderen Emissionsspektren (Anregung bei 260, 320 und 535 nm) als äußerst schwach, so dass durch die Normierung bisher schwache Banden deutlicher zu erkennen sind. Es lässt sich somit feststellen, dass es einen vollständigen Energietransfer vom Pyrrol (Donor) zum Nilrot (Akzeptor) gibt (Abbildung 71). Die Quantenausbeute kann für den Pyrrolteil mit $\Phi_F < 1 \%$ angegeben werden, da bei 450 nm keinerlei Anzeichen einer Fluoreszenzbande zu sehen ist. Die Quantenausbeute für die Emission bei 596 nm konnte aufgrund fehlender Referenzsubstanzen nicht bestimmt werden.

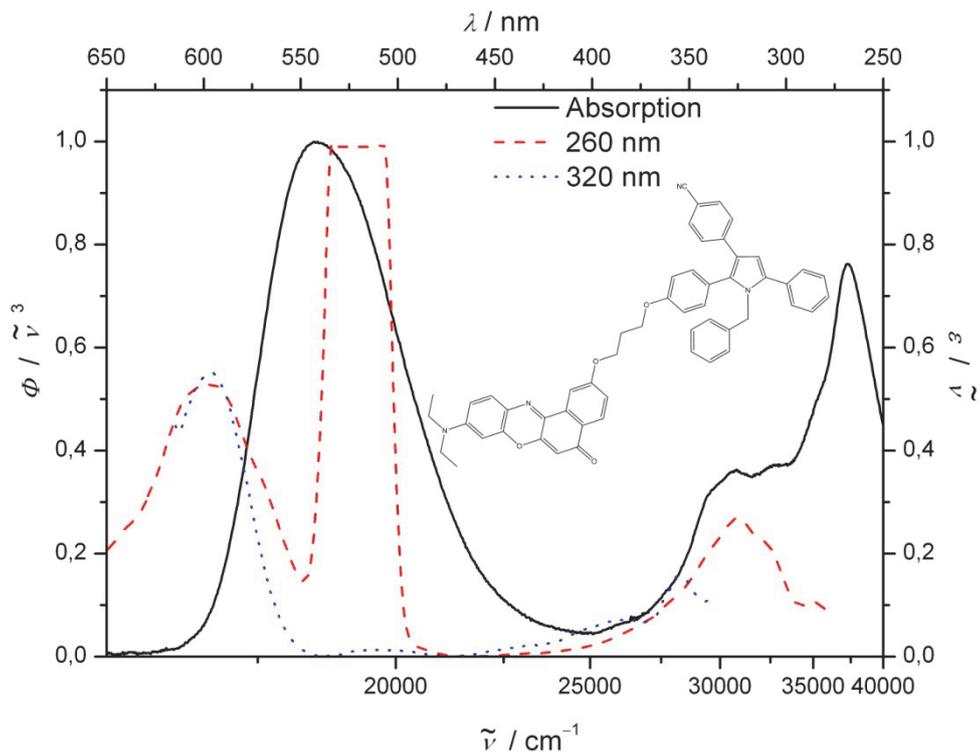


Abbildung 71: UV/Vis- und Emissionsspektren (Anregungswellenlängen 260 und 320 nm) von **20d**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

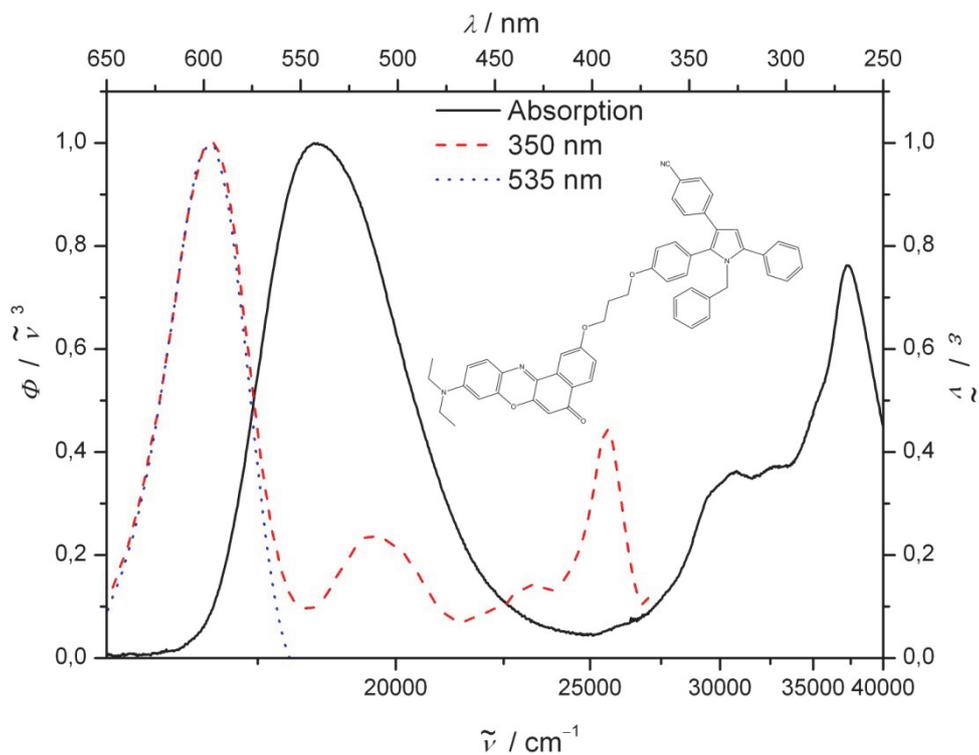


Abbildung 72: UV/Vis- und Emissionsspektren (Anregungswellenlängen 350 und 535 nm) von **20d**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

Bei den Stilben-Chromophoren **20e** und **20f** ergibt sich dagegen ein etwas anderes Bild der optischen Eigenschaften. So besitzt der rote Bichromophor **20e** im Absorptionsspektrum Maxima bei 301 und bei 565 nm. Allerdings liegen im Bereich zwischen 270 und 400 nm noch weitere schwache lokale Maxima. Im Emissionsspektrum sind zwei Fluoreszenzmaxima zu erkennen. Das erste erscheint bei 442 nm und entspricht damit der Fluoreszenz des blauen Pyrrols **16**. Das zweite Maximum wird bei 622 nm detektiert und kann dem Stilbenchromophor zugeordnet werden. Das starke Signal bei 540 nm kann vernachlässigt werden, da es sich um den Oberton von 270 nm handelt, also ein Signal zweiter Ordnung. Gleiches gilt für das kleine Signal bei 680 nm (Anregungswellenlänge 340 nm; Abbildung 74). Interessant ist zudem das Verhältnis der beiden Fluoreszenzflächen. Da diese annähernd gleich groß sind, sollte der Gesamtfarbeindruck eine Mischfarbe sein. Unter einer UV-Lampe (254 nm + 365 nm) lumenisiert eine gelöste Probe aber deutlich im rötlichen Bereich.



Abbildung 73: Lösung von Produkt **20e** bei Tageslicht (links) und unter UV-Bestrahlung (rechts; 365 nm).

Damit scheint es, dass für Mischfarben der kürzerwellig emittierende Teil des Bichromophors so gewählt werden muss, dass dieser der dominierende Emitter ist. Bei der Quantenausbeute allerdings zeigt sich, dass es wohl neben dem *Förster*-Energietransfer noch zu einer anderen Art der Depopulation kommt. Denn die Quantenausbeute ist zwar für den Pyrrolteil messbar, beträgt allerdings deutlich weniger als 1 %. Da auch der rote Fluoreszenzpeak nicht signifikant stärker ist,

deutet dies, wie oben angesprochen, auf einen neuen Pfad hin, der zu einer Löschung der Fluoreszenz führt. Eine Möglichkeit besteht im photoinduzierten Elektronentransfer.

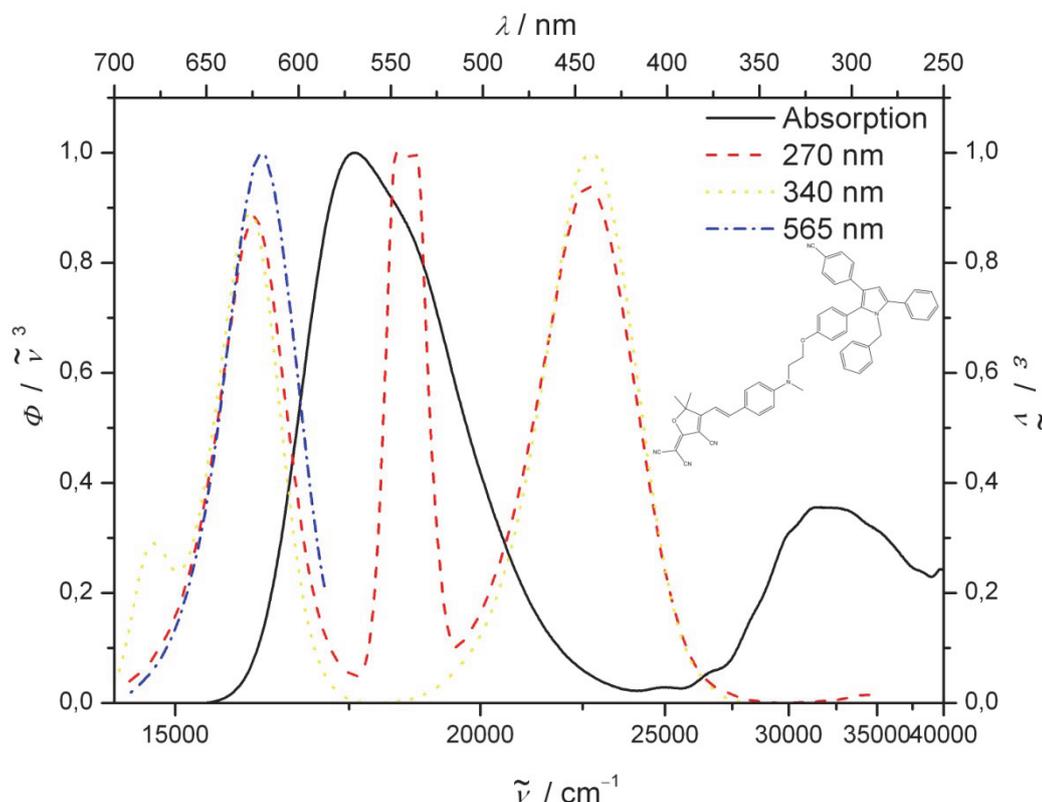


Abbildung 74: UV/Vis- und Emissionsspektren (verschiedene Anregungswellenlängen) von Verbindung **20e**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K, normiert.

Beim gelben Stilbenbichromophor **20f** zeigen sich im Absorptionsspektrum die beiden charakteristischen Absorptionsmaxima des Pyrrolgrundkörpers bei 273 und 319 nm sowie ein neues Maximum bei 450 nm, das dem Stilbenchromophor zugeordnet werden kann. Im Fluoreszenzspektrum erscheinen zwei Banden. Das Maximum der ersten Bande liegt bei 445 nm, was der typischen Pyrrolbande entspricht. Die stärkere Fluoreszenzbande findet sich bei 554 nm und stammt vom Stilbenchromophor.

Interessant bei diesem Bichromophor ist, dass die Fluoreszenzbande des Pyrrols fast komplett deckungsgleich mit der Absorptionsbande des Stilbenchromophors ist (schraffierte Fläche). Auch hier scheint ein Energietransfer vom Pyrrol (Donor) auf den Stilbenchromophor (Akzeptor) zu erfolgen. Wie beim roten Stilbenchromophor

20e zuvor, zeigt sich auch hier die Quantenausbeute als sehr klein. Trotz der fast vollständigen Überlappung vom Emissions- und Absorptionspeak scheint die Energieübertragung nicht vollständig zu erfolgen. Für die Emissionsbande bei 445 nm beträgt die Quantenausbeute wie auch schon zuvor beim roten stilbenhaltigen Bichromophor weniger als 1 %. Die Quantenausbeute bei 551 nm beträgt $\Phi_F = 4\%$.

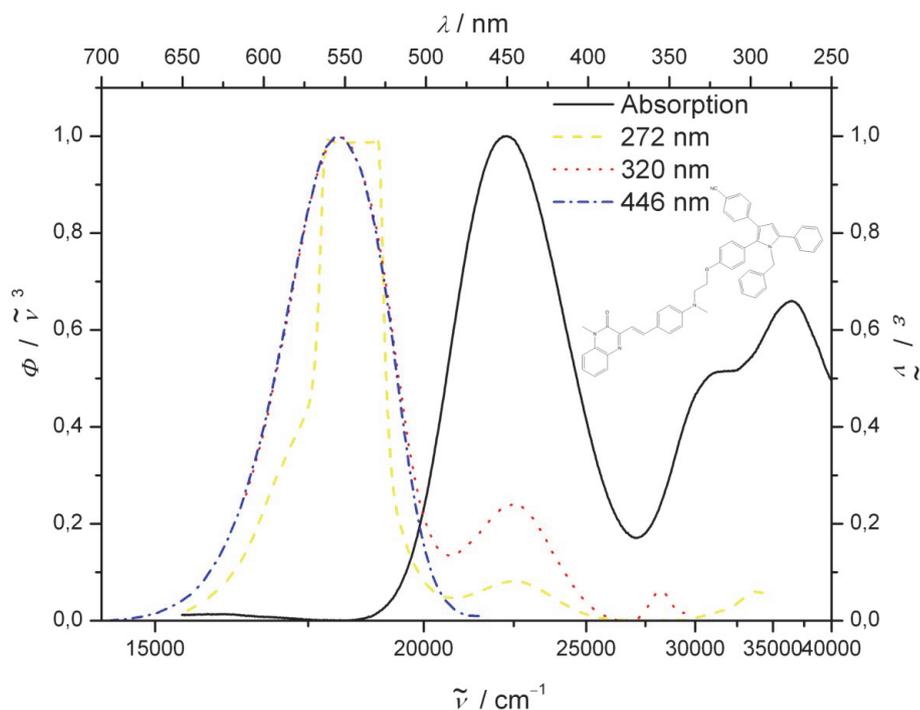


Abbildung 75: UV/Vis- und Emissionsspektren (verschiedene Anregungswellenlängen) von **20f**. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

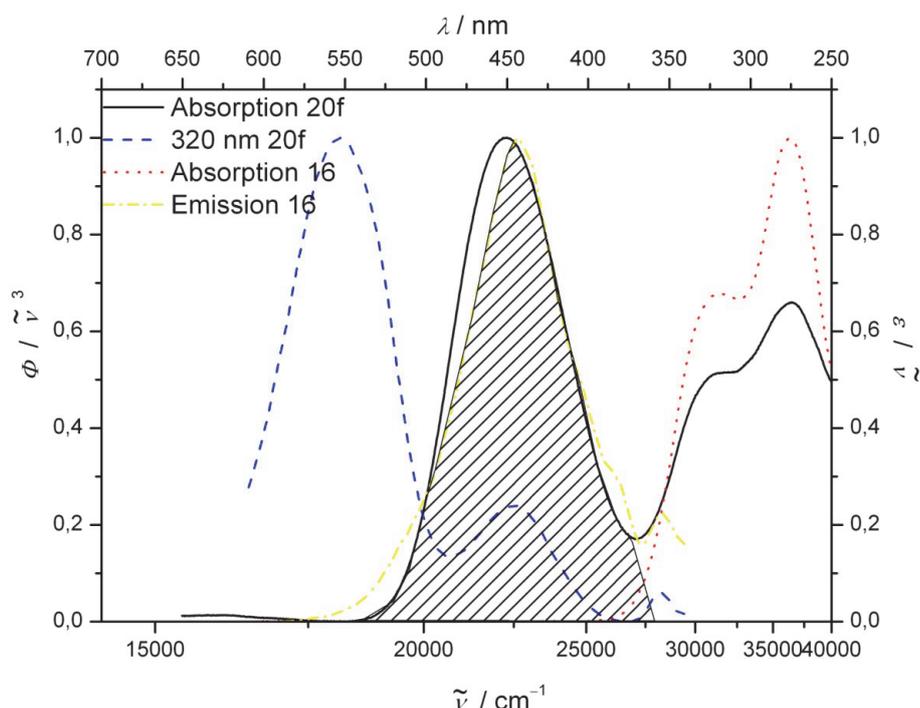


Abbildung 76: UV/Vis- und Emissionsspektren von der Verbindung **20f** und dem Grundkörper **16** (Pyrrol). Die schraffierte Fläche entspricht den notwendigen Bedingungen für Förster-Energietransfer. Aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K; normiert.

Bezüglich der Fluoreszenz lässt sich zusammenfassen, dass bei den untersuchten Bichromophoren, Energie vom Pyrrol auf den zweiten Chromophor zu übertragen wird. Denn durch die Anregung vom Pyrrolchromophor wird der jeweilig Zweit-Chromophor zum Lumineszieren gebracht. Die Ausnahme bildet hierbei der Anthracenfall. Da es dort zu keinerlei Überschneidung der Absorptions- und Emissionsspektren kommt, ist eine Übertragung nach *Förster* nicht möglich. Aber die Untersuchungen zeigen auch, dass neben dem *Förster*-Energietransfer auch weitere Depopulierungspfade beschränkt wurden.

Aus den Daten der Tabelle 5 kann man entnehmen, dass die höchste Quantenausbeute mit fast 30 % bei **20a** erhalten wird. Die gleiche Quantenausbeute konnte beim Bichromophor **20c** ermittelt werden. Im Fall des Produkts **20b** konnte wie zuvor schon beschrieben, kein Energietransfer nachgewiesen werden. Man erhält sowohl für den Pyrrol- als auch für den Anthracenteil eine Quantenausbeute von jeweils 9 % und liegt damit im Rahmen der Quantenausbeute des Grundchromophors **16**. Bei den stilbenhaltigen Chromophoren kommt es zum Energietransfer. Beim Chromophor **20f** verringert sich die Quantenausbeute auf fast

ein Drittel (4 %) für die Emissionsbande bei 551 nm. Die berechnete Quantenausbeute bei 445 nm liegt unter 1 %. Das Produkt **20e** zeigt ebenso einen Energietransfer. Allerdings konnte hier nur die Quantenausbeute für die Bande bei 445 mit weniger als 1 % ermittelt werden. Da das zweite Fluoreszenzsignal bei 618 nm eine ähnlich große Fläche aufweist, kann auch hier von einer Quantenausbeute von deutlich unter 1 % ausgegangen werden (Tabelle 5).

Tabelle 5: Emissionseigenschaften und Quantenausbeuten der Bichromophore.

Verbindung	Fluoreszenzpeak 1 [nm]	Φ_F [%]	Fluoreszenzpeak 2 [nm]	Φ_F [%]
16	442	11 ^a	-	-
20a	445	28 ^c	-	-
20b	443	9 ^c	394, 416, 439	9 ^b
20c	445	< 1	519	28 ^{c,c,83}
20d	-	-	596	n.b.
20e	442	< 1 ^c	618	n.b.
20f	445	< 1 ^c	551 ^d	4 ^{c,84}

Die Effizienz des Energietransfers lässt sich mit folgender Formel⁸⁵ berechnen:

$$\Phi_{ET} = 1 - \frac{\Phi_{Donor}}{\Phi_{Donor}^0}$$

Im Falle der Stilbenbichromophore ergibt sich damit ein Wert für den Energietransfer von $\Phi_{ET} > 97\%$. Beim Dansylbichromophor liegt der Energietransfer bei mehr als 98% und da beim Nilrotbichromophor kein Fluoreszenzpeak im Bereich von 450 nm zu erkennen ist, scheint auch hier der Energietransfer recht nahe bei 100 % zu liegen. Um die Wahrscheinlichkeit für einen photoinduzierten Elektronen-Transfer zu abschätzen, wurde die *Rehm-Weller*-Gleichung betrachtet. Da es in der Literatur keinen vergleichbaren Redoxpotentiale gibt, wurde von der Verbindung **16** ein Cyclovoltammogramm aufgenommen.⁸⁶ Bei der elektrochemischen Untersuchung der Verbindung **16** finden sich im anodischen Bereich zwei reversible Oxidationen bei 1082 und 1216 mV. Im Vergleich zu 2,5-Dimethyl-1-phenyl-1*H*-pyrrol (1000 mV)⁸⁷ ist

^a Aufgenommen in CH₂Cl₂; RT, Anregungswellenlänge 320 nm. Standart DPA in Cyclohexan ($\Phi_F=0.9$).

^b Aufgenommen in CH₂Cl₂, RT, Anregungswellenlänge 367 nm. Standart DPA in Cyclohexan ($\Phi_F=0.9$).

^c Standart Dansylglycin in Dioxan ($\Phi_F=0.66$).

^d Standart Quininsulfat in 0.5 M H₂SO₄ ($\Phi_F=0.55$).

eine reversible Oxidationstufe hinzugekommen die leicht um 8.2 mV anodisch verschoben ist (Abbildung 77).

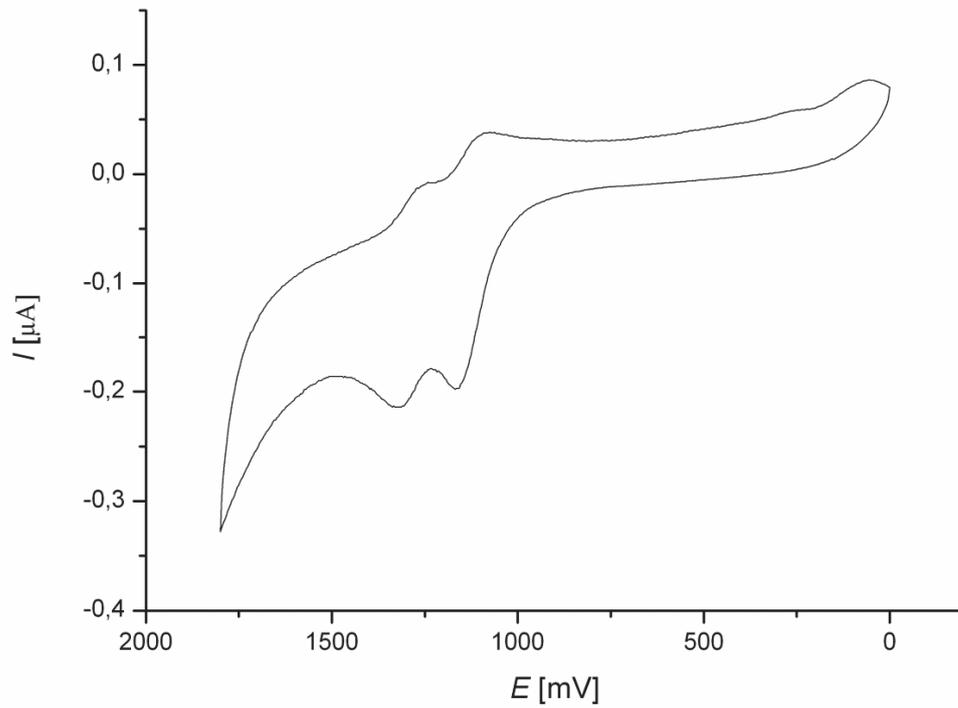


Abbildung 77: Cyclovoltammogramm der Verbindung **16** (gemessen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$; 0.1 M Elektrolyt $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, $v = 100 \text{ mV/s}$; Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Durch mathematische Bearbeitung der Messkurve („convolution-deconvolution voltammetry“)⁸⁸ lassen sich die beiden Potentiale besser bestimmen. Ebenso lässt sich hier die Reversibilität der beiden Oxidationen eindeutiger erkennen (Abbildung 78).

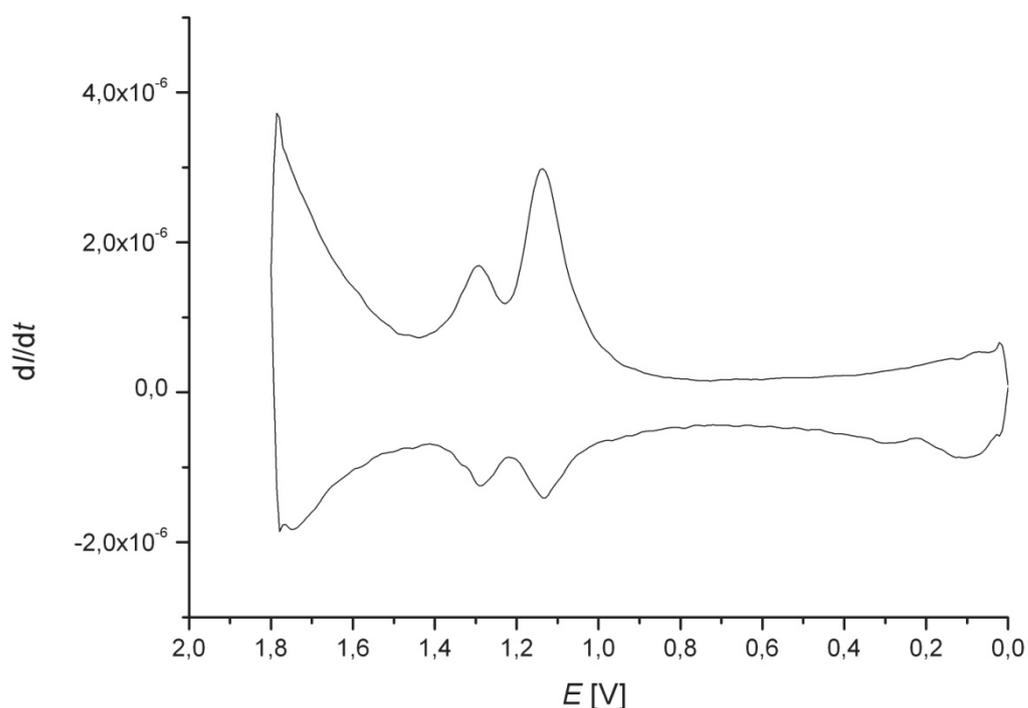


Abbildung 78: Funktion nach Konvolution der Daten mit einer $1/\sqrt{t}$ Funktion.

Da nur im oxidativen Bereich eindeutige Redoxstufen gefunden werden konnten, lässt sich die *Rehm-Weller*-Gleichung auch nur für den Fall des oxidativen Reaktionspfades anwenden. Die für die Berechnung benötigten Reduktionspotentiale der Akzeptorchromophore können der Literatur entnommen werden. Außerdem ist zu beachten, dass der Coulomb-Term nur unter Vorbehalt verwendet werden kann, da die jeweiligen Chromophore nicht über ein starres Gerüst miteinander verbunden sind. Somit gibt es auch keinen festen Abstand zwischen dem Donor und dem Akzeptor. Wie zuvor schon erwähnt, fällt der Coulomb-Term aber in Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dichlormethan eher klein aus und wird daher vernachlässigt (im Bereich weniger zehntel eV).

Damit kann nun in die *Rehm-Weller*-Gleichung eingesetzt werden:

$$\Delta G_{PET} = E_{ox} - E_{red} - \Delta E_{00} - \Delta G_{solv}$$

Hierbei soll für E_{ox} der aus der Cyclovoltammographie ermittelte Wert von 1082 mV (in Dichlormethan) und 1042 mV (in Acetonitril) und der Vereinfachung, dass ΔG_{solv}

vernachlässigt werden kann, da die Korrektur in Acetonitril (abhängig vom Abstand) maximal 0.1 eV beträgt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Anwendung der *Rehm-Weller*-Gleichung.

Verbindung	Akzeptor [E/E'] [mV]	ΔE_{00} [eV]	ΔG_{PET} [eV]	ΔG_{PET} [kJ/mol]
20b	-2.34 ⁸⁹	3.33	+0.05	5
20c	-2.02 ⁹⁰	3.33	-0.27	-26
20d	-1.02 ⁹¹	3.33	-1.27	-122
20e	-1.47 ⁹²	3.33	-0.81	-78

Die Anwendung der *Rehm-Weller*-Gleichung ergibt in den meisten Fällen des oxidativen Mechanismus einen negativen Wert für ΔG_{PET} . Wenn in der Gleichung auch der Coulomb-Term berücksichtigt wird, ergibt sich auch im Falle des Chromophors **20b** ein leicht negativer Wert von -0.04 eV oder -3.86 kJ/mol. In unpolaren Lösungsmitteln würde man für ΔG_{PET} einen noch größeren Wert erhalten. Insbesondere bei den rotemittierenden Chromophoren ergibt sich ein deutlich negativer Wert von -122 kJ/mol im Falle von **20d** und -78 kJ/mol bei **20e**. Damit scheint für die Bichromophore neben dem *Förster*-Energietransfer (FRET) auch ein weiterer strahlungsloser Desaktivierungsmechanismus möglich, der in unpolaren Lösungsmitteln noch zunehmend wahrscheinlicher wird. Mit diesem Ergebnis lassen sich auch die ermittelten Quantenausbeuten erklären, die eine Löschung der Fluoreszenz aufzeigen.

Um gezielt Mischfarben herstellen zu können, muss daher der Pyrrolchromophor entweder ausgetauscht oder modifiziert werden. Hierfür müsste das Molekül deutlich weniger leicht oxidierbar sein bzw. deutlich bathochromer absorbieren/emittieren. Aus den gefundenen Eigenschaften lässt sich auf der anderen Seite eine Anwendung als „Donor-Antenne“ konzipieren. Dazu sollte eine Oxidation noch weiter erleichtert werden. Dies könnte durch Weglassen des Nitrilsubstituenten gelingen, denn für *tetra*-Phenyl-1,2,3,5-pyrrol liegt der Wert für die erste Oxidationsstufe bei 0.75 V und damit um fast 0.3 V niedriger als beim untersuchten Pyrrolchromophor.⁹³

3.6.7 Theoretische Berechnungen

Für den Grundchromophor **16** wurden zudem theoretische Berechnungen des Grundzustandes auf DFT-Niveau durchgeführt (B3LYP 6-311G(d,p); in Gaussian 03 enthalten). Dazu wurde zunächst die Struktur geometrieoptimiert. Infolgedessen sind alle Substituenten aus der Ebene des Pyrrols deutlich herausgedreht. Die geringste Verdrillung liegt den Berechnungen zu Folge beim Benzonitril mit 33° vor. Die beiden Substituenten in 2- und in 5-Position sind um 47° (Phenyl) bzw. 57° im Falle des 4-Hydroxyphenyl aus der Ebene verdrillt. Bei der Benzylschutzgruppe ist der berechnete Winkel aus sterischen Gründen mit 65° am größten (Abbildung 79).

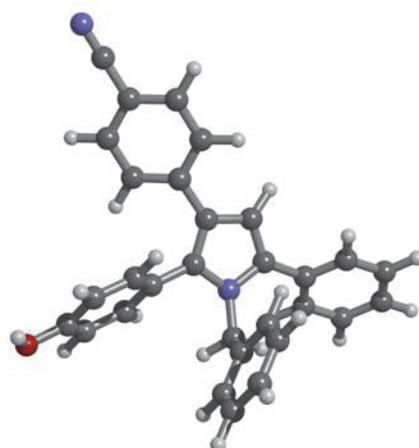


Abbildung 79: Geometrie-optimierte Struktur der Verbindung **16** (DFT Rechnung mit B3LYP 6-311G(d,p)).

Die Analyse der *Kohn-Sham* Grenzorbitale zeigt zudem, dass im HOMO die Koeffizientendichte hauptsächlich im Pyrrolring lokalisiert ist. Alle direkt am Pyrrolring verbundene Aromaten weisen auf eine sehr geringe Elektronendichte hin. Im LUMO dagegen ist die Elektronendichte hauptsächlich im Benzonitrilsubstituenten und in geringen Teilen im Pyrrol lokalisiert (Abbildung 80).



Abbildung 80: Die berechneten *Kohn-Sham* Grenzorbitale (LUMO: links; HOMO: rechts) der Verbindung **16** (DFT Rechnung mit B3LYP 6-311G(d,p)).

Auf Basis der optimierten Struktur wurde zudem das Absorptionsspektrum mit TD-DFT bzw. ZINDO-CI berechnet. Das experimentell gefundene Absorptionsmaximum bei 319 nm kann Mittels der ZINDO-CI Rechnung exakt reproduziert werden. Den Daten kann zudem entnommen werden, dass es sich hierbei hauptsächlich um den HOMO-LUMO-Übergang (85 %) handelt. Die TD-DFT Rechnung ermittelt das Maximum des HOMO-LUMO-Übergangs bei 346 nm und ist damit um 27 nm rot verschoben (Tabelle 7).

Tabelle 7: Vergleich der berechneten HOMO-LUMO Übergänge von **16** abhängig von der Methode

16	Experiment	ZINDO-CI	TD-DFT
HOMO→LUMO	319 nm	319 nm	346 nm

Die ZINDO-CI Rechnung zeigt außerdem noch eine starke Bande bei 297 nm (HOMO→LUMO+1; 84 %) und bei 255 nm (HOMO-1→LUMO; 64 %). Die TD-DFT-Rechnung zeigt bei 278 nm eine weitere Absorptionsbande, die eine Mischung aus den Übergängen von HOMO-1→LUMO und HOMO→LUMO+5 darstellt. Im experimentellen Spektrum findet sich bei 276 nm eine weiter starke Bande (Tabelle 8).

Tabelle 8: Vergleich der berechneten HOMO-1→LUMO Übergänge von **16** abhängig von der Methode.

16	Experiment	ZINDO-CI	TD-DFT
HOMO-1→LUMO	276 nm	297 nm	278 nm

3.6.8 Fazit:

In der Arbeit ist es gelungen eine Reihe von Bichromophoren herzustellen. Der Pyrrol-Teil des Bichromophors wurde mittels Kupplungs-Isomerisierungs-*Stetter-Paal-Knorr*-Sequenz im Ein-Topf Verfahren synthetisiert. Die Verknüpfung der beiden Chromophoren erfolgte dann über eine Ether- oder Esterbindung. Um direkte Wechselwirkungen der beiden π -Systeme zu unterbinden, wurde außerdem ein Spacer eingebaut. Die hergestellten Bichromophore wurden dann mittels UV-Vis- und Fluoreszenzmessungen untersucht. Infolge der gemessenen Emissionsspektren kommt es zu einem Energietransfer vom blauen Pyrrolchromophor zum Zweit-Chromophor. Die ermittelten Quantenausbeuten legen dabei auch nahe, dass es außerdem zum photoinduzierten Elektronentransfer kommt. Die Berechnungen mit der *Rehm-Weller*-Gleichung unterstützen diese These. Im Hinblick auf Mischfarben legt das System **20e** ein Konzept für ein weiteres Vorgehen nahe. Abgesehen von der wohl sehr niedrigen Quantenausbeute, sind die gemessenen Emissionen im Spektrometer ähnlich groß. Der optische Farbeindruck zeigt jedoch eine Dominanz der roten Emission. Für eine Mischfarbe sollte daher entweder der blaue Lumophor intensiver und/oder aber ein schwächerer roter Emitter ausgewählt werden. Dies könnte beispielsweise durch einen Austausch des Pyrrols durch einen Emitter mit einer deutlich höheren Quantenausbeute gelingen. Eine weitere Alternative könnte darin bestehen mehrere Pyrroleinheiten mit dem zweiten Chromophor zu koppeln.

3.7 Synthese von 5-(3-Indolyl)oxazolen

3.7.1 Kenntnisstand

Indol⁹⁴ ist der Grundbaustein für eine Vielzahl von Farbstoffen. Indigo⁹⁵ ist ein blauer Farbstoff, der aus Färberwaid isoliert werden kann. Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik (BASF) verkaufte synthetisches Indigo erstmals 1897 in großem Maßstab.⁹⁶ Das Indol selbst stellt einen schwachen Fluorophor dar ($\lambda_{\text{max-abs.}}$ 285 nm; $\lambda_{\text{max-em.}}$ 345 nm) (Abbildung 81).

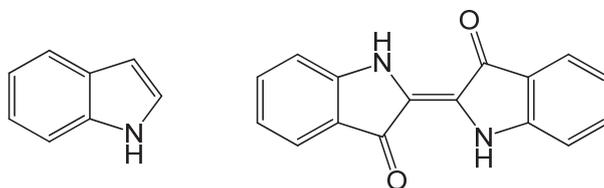


Abbildung 81: Indol (links); Indigo (rechts).

Ein weiterer interessanter Heterocyclus stellt das Oxazol dar, bei dem neben einem Stickstoff- auch ein Sauerstoffatom enthalten ist. Ebenso wie das Indol kommt auch dieser Baustein in zahlreichen Organismen vor.⁹⁷ Die Stammverbindung ist selbst nicht fluoreszent. Fluoreszenz tritt erst bei substituierten Derivaten auf.⁹⁸ Ein Beispiel hierfür ist 2,5-Diphenyloxazol (PPO), das eine Quantenausbeute $\Phi_F = 1$ besitzt (in Cyclohexan) (Abbildung 82).⁹⁹

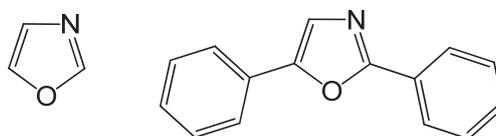


Abbildung 82: Oxazol (links); 2,5-Diphenyloxazol (rechts)

Auch die Verknüpfung von verschiedenen Heterocyclen im selben Molekül kommt in vielen Naturstoffen häufig vor. So kann das Gerüst von 5-(3-Indolyl)oxazolen in einer Vielzahl von Alkaloiden wiedergefunden werden, die aus Bakterien oder marinen Lebewesen isoliert wurden. Pimprinin¹⁰⁰ stellt den einfachsten Vertreter dieser Klasse dar, der nur eine zusätzliche Methylgruppe in 2-Position am Oxazolring trägt. Des

Weiteren wurden eine Reihe weiterer Indolyloxazole mit zum Teil recht komplexen Substitutionsmustern nachgewiesen. Beispiele hierfür sind das Labradorin 1 und 2¹⁰¹, Martefragin A¹⁰², Almazol C¹⁰³, sowie die Diazonamide A-E¹⁰⁴ (Abbildung 83).

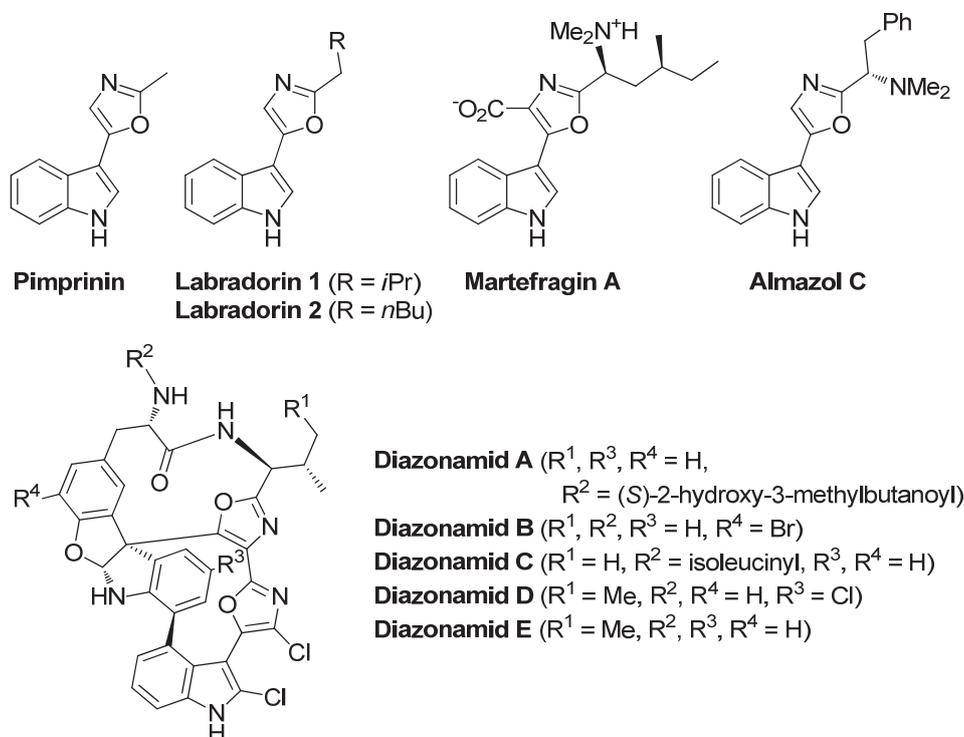


Abbildung 83: Natürlich vorkommende 5-(3-Indolyl)oxazole.

Bei genaueren Untersuchungen zeigte sich, dass schon das einfach aufgebaute Pimprinin biologisch aktiv ist.¹⁰⁵ So wurde 2001 von der Forschungsgruppe um S.R. Naik Pimprinin aus *Streptomyces* CDRIL-312 isoliert und auf seine Eigenschaften untersucht. Dabei weist das Alkaloid Pimprinin schwache antimikrobielle, aber signifikante antiepileptische und antitremorale Eigenschaften auf.

Auch die kompliziert substituierten Naturstoffe besitzen zum Teil sehr interessante biologische Aktivitäten. Gegen verschiedene Krebszelllinien zeigen sowohl Diazonamid A und B wie Labradorin ein gewisses Potential.

Aufgrund dieser vielseitigen Wirkung der 5-(3-Indolyl)oxazole stellt die Suche nach neuartigen Syntheserouten ein aktuelles Forschungsgebiet dar.

Häufig gehen die Synthesen dabei von Indol(derivaten) aus, an die ein Oxazol durch Addition mit anschließender Cyclisierung angebracht wird. Ausgehend von 2-Indolon haben Radspieler und Liebscher eine Reihe an substituierten 5-(3-Indolyl)oxazolen

erzeugt. Dazu wurde zunächst eine Aldehyd-Funktionalität eingeführt, die dann in weiteren Schritten zum Oxazol umgesetzt wurde.

3.7.2 Literaturbekannte Synthesen:

Die große Vielzahl an unterschiedlichen biologischen Aktivitäten macht die Verknüpfung von Indol und Oxazol zu einem interessanten Synthesziel. Eine der ersten Synthesen des einfachsten Vertreters Pimprinin stammt aus dem Jahr 1963 von *Joshi et al.*¹⁰⁶ Wie bei vielen analogen Syntheserouten wurde hierbei einer der beiden heterocyclischen Ringe von Beginn an in der Synthese als ein Edukt eingesetzt. Ausgehend von 3-Aminoacetylindolhydrobromid und Essigsäureanhydrid wurde zunächst das Diacetyl-Derivat hergestellt. Das 1-Acetyl-3-acetamidindol wurde dann mit Phosphorylchlorid umgesetzt, um den Ringschluss zum Oxazol zu erreichen. In einem letzten Schritt wurde dann die verbliebene Acetylschutzgruppe abgespalten. Genaue Angaben zur Ausbeute der einzelnen Schritte wurden nicht gemacht (Abbildung 22).

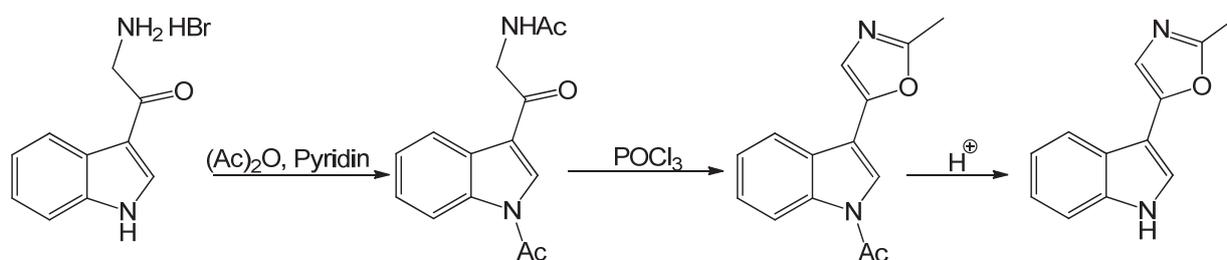


Abbildung 84: Synthese von Pimprinin.

Eine neuere Methode zur Darstellung von Pimprinin bedient sich der decarbonylierenden Kreuzkupplung.¹⁰⁷ Hierbei wurde in zwei Schritten das gewünschte Produkt in 63 % Ausbeute erhalten. Die Gesamtzahl der Schritte betrug zwei Stufen und die gesamte Reaktionssequenz benötigte immerhin noch 32 Stunden (Abbildung 85).

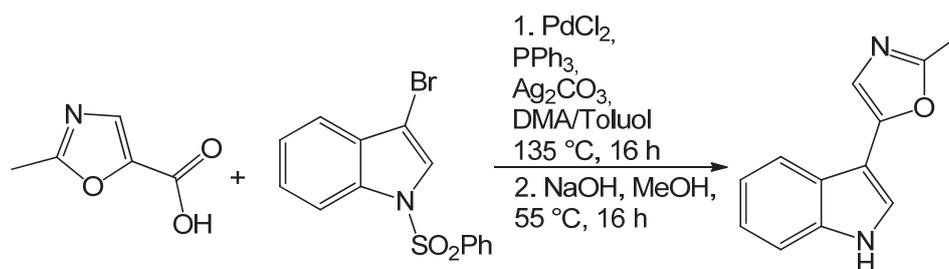


Abbildung 85: Kreuzkupplungsreaktion zur Synthese von Pimpinlin.

Auch komplexere Indolyl-Oxazole wie Diazonamid A wurden erfolgreich synthetisiert. Dies gelang erstmals 2001 der Gruppe um *P. G. Harran* in einer über zwanzigstufigen Synthese.¹⁰⁸

3.7.3 Synthese der 5-(3-Indolyl)oxazole

Die retrosynthetische Analyse der Indolyl-Oxazole zeigt, dass diese durch eine *Fischer-Indol* Synthese ausgehend von 2-Oxazol-5-ylethanonen zugänglich sind. Durch Vorarbeiten im Arbeitskreis konnte gezeigt werden, dass sich die benötigten Oxazole sehr einfach in einer Ein-Topf-Synthese aus einem Propargylamin und diversen Säurechloriden erhalten lassen (Abbildung 86).³²

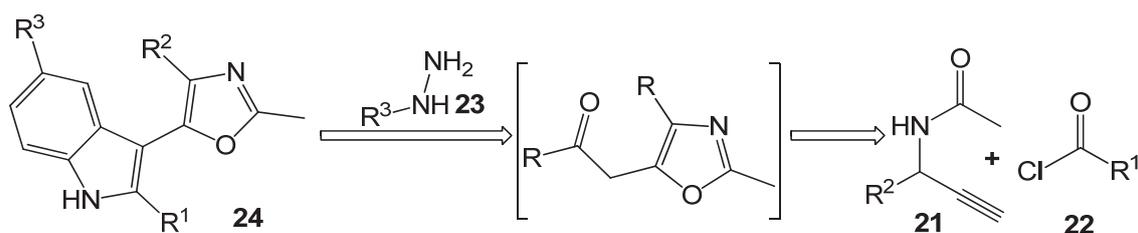


Abbildung 86: Retrosynthese der Indoloxazole.

Die für die Synthese von den Indoloxazolen benötigten Acetylpropargylamide **21** ließen sich aus den entsprechenden Propargylalkoholen **2** durch die *Ritter*-Reaktion herstellen.¹⁰⁹ Die Synthese der entsprechende Propargylalkohol erfolgte unter Eiskühlung in Acetonitril durch langsame Zugabe von Schwefelsäure (Abbildung 87).

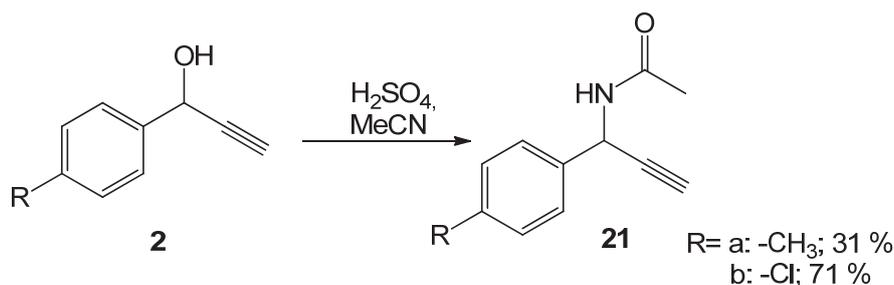
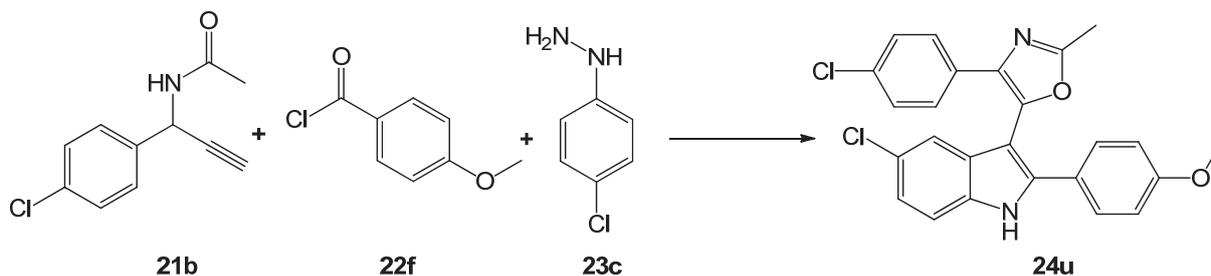


Abbildung 87: Synthese der substituierten Propargylalkohole mit Acetylgruppe.

Zunächst wurden einige Versuche unternommen die *Fischer-Indol* Synthese¹¹⁰ zu vollziehen. Hierzu wurde ein isoliertes Oxazol unter verschiedenen Bedingungen mit *para*-Tolylhydrazin umgesetzt. Dabei wurde Pyridin als Lösungsmittel und Katalysator eingesetzt.¹¹¹ Eine isolierte Ausbeute von zunächst maximal 20 % und Reaktionszeiten von 3 Stunden bei 175 °C im Ölbad machten weitere Optimierungen nötig. Durch den Einsatz eines Mikrowellenreaktors konnte die Reaktionszeit auf eine halbe Stunde verkürzt werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich bei Verwendung von zwei statt eines Äquivalents an Hydrazin die Gesamtausbeute von 20 auf 50 % steigern ließ. Allerdings wurde bei dieser Methode im Falle der Ein-Topf Sequenz ein Lösungsmittel-Wechsel von THF auf Pyridin im letzten Schritt nötig. Daher wurde an Stelle des Pyridins ein anderer Katalysator gesucht. Da durch den Cyclisierungsschritt bereits *para*-Toluolsulfonsäure (PTSA) in die Reaktionsmischung vorhanden war, bot es sich an durch eine erneute Zugabe von PTSA im *Fischer-Indol* Schritt die Kupplung mit dieser Säure zu katalysieren. Es zeigte sich, dass das PTSA ebenso im Stande ist die *Fischer-Indol*-Synthese unter Mikrowellenbedingungen zu katalysieren. Zudem wurde das Propargylamin gegen Acetyl-geschützte Propargylamine ausgetauscht, um dadurch weitere Funktionalitäten einführen zu können. Durch diesen Schritt konnten die Produkte den Naturstoffen, wie etwa Pimprinin, weiter angenähert werden. Eine erneute Optimierung von Zeit und Temperatur zeigte dabei, dass die *Fischer-Indol*-Synthese nach 15 min. bei 150 °C im Mikrowellenreaktor abgeschlossen ist. Bei kürzeren Reaktionszeiten oder geringeren Temperaturen kam es zu geringerer bzw. unvollständiger Produktbildung. Bei längeren Reaktionszeiten kam es zu keiner Veränderung der Ausbeute. Somit ergibt sich für die finale *Fischer-Indol* Synthese eine 15 minütige Reaktion im Mikrowellenreaktor bei 150 °C und jeweils 2 Äquivalente an PTSA und Hydrazin (Tabelle 9).

Tabelle 9: Optimierung der *Fischer Indol* Stufe am System **24u** (0.5 mmol **21b**, 0.5 mmol **22f** und 1.0 mmol **23c**):



Ansatz	Zeit	Temperatur	Ausbeute
1	2.0 h	150 °C	34 %
2	2.5 h	150 °C	36 %
3	3.0 h	150 °C	39 %
4	1.5 h	150 °C	37 %
5	1.0 h	150 °C	35 %
6	0.5 h	150 °C	36 %
7	0.25 h	150 °C	36 %
8	0.083 h	150 °C	32 %
9	0.216 h	160 °C	33 %
10	0.25 h	130 °C	- ¹
11	0.25 h	100 °C	- ¹
12	0.25 h	80 °C	- ¹

¹ Kontrolle mittels Dünnschichtchromatografie ergab unvollständigen Umsatz..

Des Weiteren konnten die ersten Stufen zur Bildung der 2-Oxazol-5-ylethanone ebenfalls mittels Mikrowellenbestrahlung durchgeführt werden. Während der Cyclisierungsschritt von einer Stunde bei 80 °C unverändert blieb, wurde die modifizierte *Sonogashira*-Kupplung¹¹² nicht mehr bei Raumtemperatur, sondern bei 120 °C für 15 min. im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Somit ergibt damit eine 3-stufige Ein-Topf Synthese mit einer gesamt Reaktionszeit von insgesamt 1.5 Stunden (Abbildung 88).

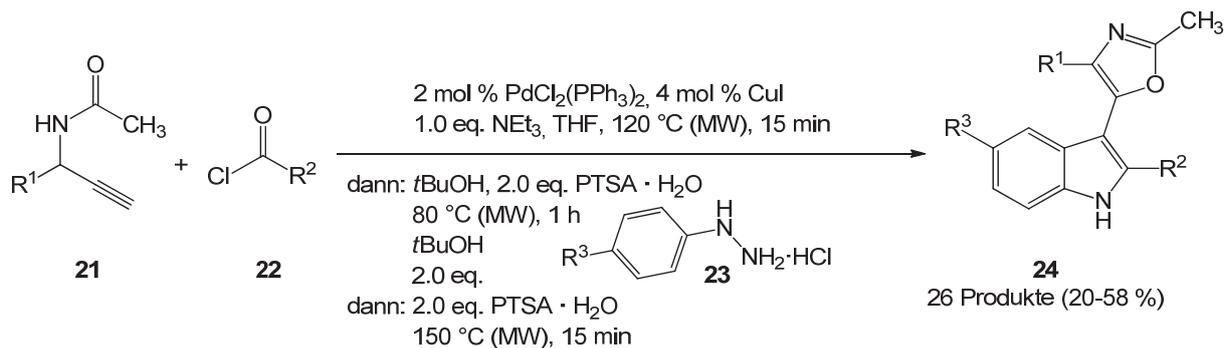


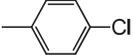
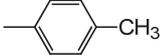
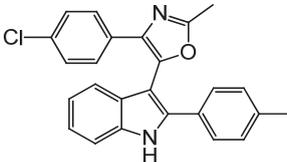
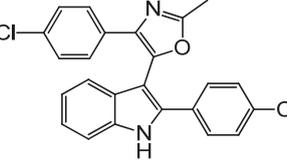
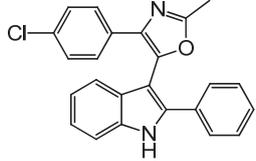
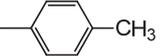
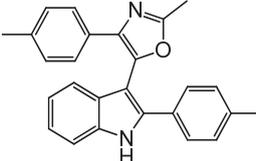
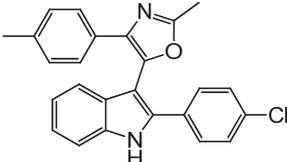
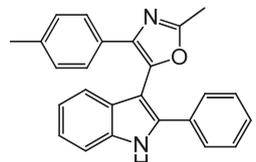
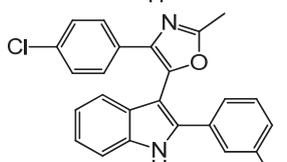
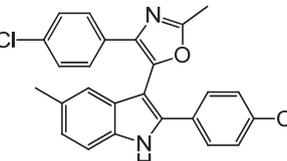
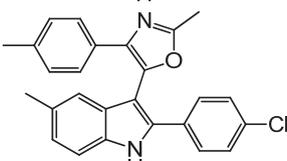
Abbildung 88: Optimierte Synthese-Sequenz.

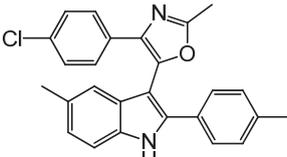
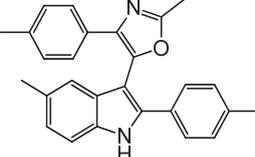
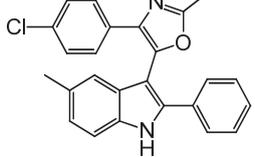
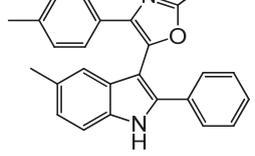
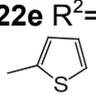
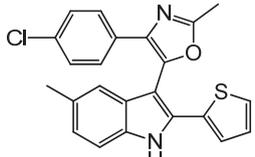
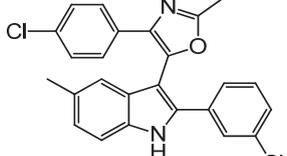
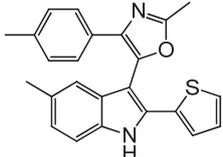
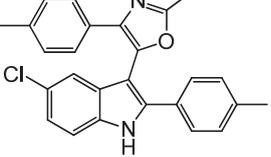
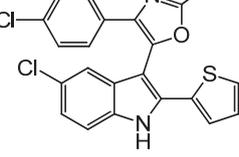
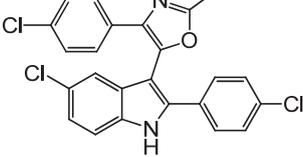
3.7.4 Synthese und Charakterisierung der 5-(3-Indolyl)oxazole **24**

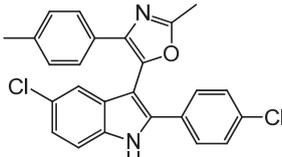
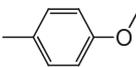
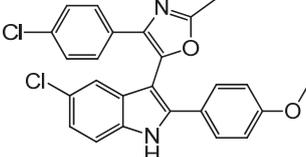
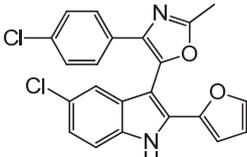
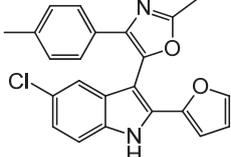
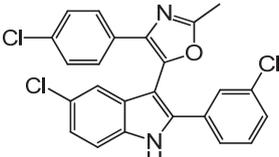
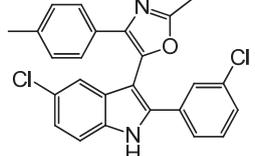
Die Synthese der 5-(3-Indolyl)oxazolen erfolgte nach den oben beschriebenen Bedingungen der optimierten Synthese-Sequenz und nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel konnten die neuartigen Indolyl-Oxazole in moderaten Ausbeuten von 25 % bis 45 % isoliert werden, was einer Umsetzung von 70-80 % je Bindungsknüpfung entspricht. Auch bei der Wahl des Säurechlorids kann ein Einfluss auf die zu erhaltende Ausbeute beobachtet werden. Ein elektronenarmes oder neutrales Säurechlorid führt mit den beiden Acetamiden **21a** und **21b** zu höheren Ausbeuten (**24d** 37 %, **24f** 41 %, **24k** 38 %, **24m** 43 %, **24p** 36 %). Wird dagegen ein elektronenreiches Säurechlorid in der Synthese verwendet, so sind die gefundenen Ausbeuten im Schnitt niedriger (**24e** 26 %, **24i** 27 %, **24t** 22 %, **24y** 21 %). Betrachtet man die Ausbeuten genauer, so lässt sich ein Zusammenhang zwischen den eingesetzten Edukten und den erhaltenden Ausbeuten erkennen. Vergleich man die beiden verwendeten Prop-2-in-1yl-

acetamides, so zeigt sich, dass das *p*-chlorphenylsubstituierte Acetamid mit 36-58 % im Durchschnitt höhere Ausbeuten lieferten, als das elektronenreichere *p*-tolylsubstituierte Acetamid (24 bis 47 %) (Tabelle 10). Dies kann damit erklärt werden, dass ein elektronenarmer Substituent im Schritt der Oxazolbildung die Deprotonierung unterstützt.

Tabelle 10: Produkte aus der Mikrowellen-beschleunigten 3-Komponenten Kupplungs-Cycloisomerisation-Fischer Indol Synthese der 5-(3-Indolyl)oxazole.

Eintrag	Prop-2-in-1yl-acetamid 21	Säurechlorid 22	Hydrazin 23	Produkt 24	Ausbeute [%]
1	21a R ¹ = 	22a R ² = 	23a R ³ =H		24a ; 40
2	21a	22b R ² = 	23a		24b ; 40
3	21a	22c R ² = 	23a		24c ; 42
4	21b R ² = 	22a	23a		24d ; 37
5	21b	22b	23a		24e ; 26
6	21b	22c	23a		24f ; 39
7	21a	22d R ² = 	23a		24g ; 41
8	21a	22b	23b R ³ = CH ₃		24h ; 44
9	21b	22b	23b		24i ; 27

10	21a	22a	23b		24j;46
11	21b	22a	23b		24k;38
12	21a	22c	23b		24l;43
13	21b	22c	23b		24m;43
14	21a	22e R ² = 	23b		24n;41
15	21a	22d	23b		24o;42
16	21b	22g	23b		24p;36
17	21b	22a	23d		24q;25
18	21a	22g	23d		24r;58
19	21a	22b	23d		24s;36

20	21b	22b	23d		24t;22
21	21a	22f R ² = 	23d		24u;20
22	21a	22g R ² = 	23d		24v;46
23	21b	22g	23d		24w;31
24	21a	22d	23d		24x;32
25	21b	22d	3d		24y;21

Auch konnte unsubstituiertes Propargylamin in einer 4-Komponenten-Reaktion verwendet werden. Bei dieser Abwandlung musste allerdings zunächst Propargylamin mit einem Säurechlorid und Triethylamin und THF umgesetzt werden. Die weiteren Schritte erfolgten analog der beschriebenen Synthese im Ein-Topf-Verfahren. Das gewünschte Produkt konnte dabei mit 47 % erhalten werden (Abbildung 89).

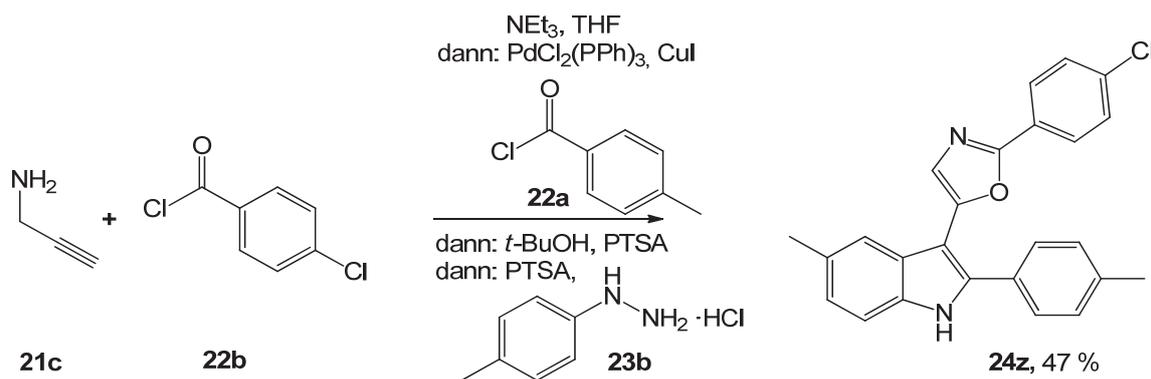


Abbildung 89: Synthese von Indolyloxazolen ausgehend von Propargylamin.

Weiterhin wurde das *ortho*-substituierte Hydrazine **23** in der Synthese eingesetzt, das sich allerdings nicht zu den gewünschten Indolen umsetzen ließ. Eine mögliche Ursache könnte eine zu große sterische Hinderung im System sein (Abbildung 90).

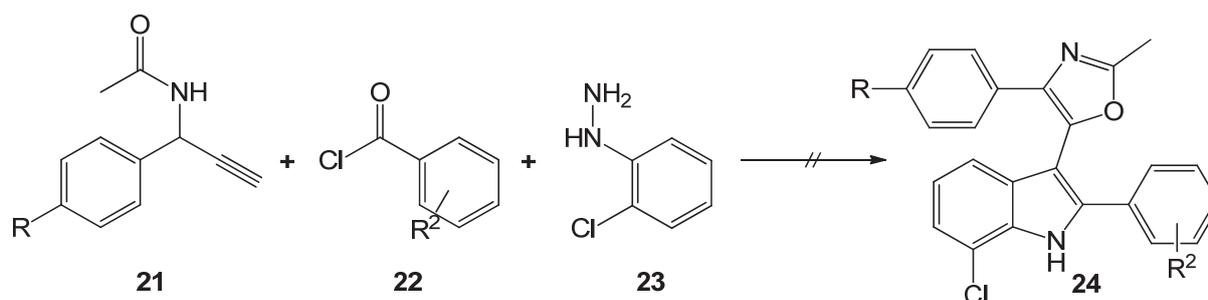
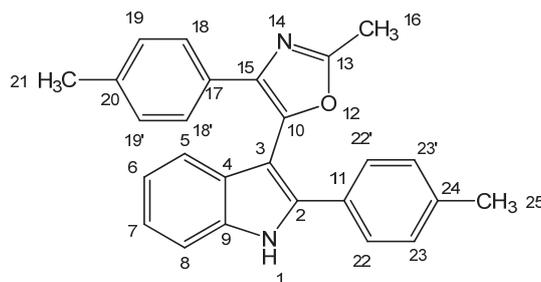


Abbildung 90: Limitierung der Synthesemethode auf der Seite der Hydrazine.

Die Strukturen der Zielverbindungen **24a-y** wurden mittels umfassender NMR-Experimente, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und bestätigt. Die NMR-Spektren konnten aufgrund der teilweise schlechten Löslichkeit der Indolyloxazole in Chloroform meist nur in Dimethylsulfoxid (δ 2.50) aufgenommen werden, was zur Folge hatte, dass in den Spektren charakteristische Signale für Wasser (s, δ 3.33) enthalten waren. Anhand der Verbindung **24d** soll ein Spektrum exemplarisch für alle Produkte dieser Klasse diskutiert werden (Abbildung 91).

Abbildung 91: Lokantensatz bei der Verbindung **24d**.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Indolyloxazole sind zum einen die Methylprotonen H^{16} am Oxazolring sowie die Protonen am Indolring charakteristisch, insbesondere auch der am Stickstoff lokalisierte Wasserstoffkern H^1 . Dieses Signal ist, je nach verwendetem Lösungsmittel im Bereich δ 11.5-12.5 (DMSO- d_6) oder δ 8.5-9.5 (CDCl_3) stark verbreitert mit dem erwarteten Integral von einem Proton zu finden. Das Signal der Methylprotonen H^{16} lässt sich im $^1\text{H-NMR}$ im Bereich von δ 2.00-3.00 finden. Da die Substanz **24d** neben der Methylprotonen H^{16} noch zwei weitere CH_3 -Gruppen aufweist, lassen sich dementsprechend auch drei Singulett-Signale mit jeweils einem Integral von drei Protonen bei δ 2.18, 2.28 und 2.46 finden. Die Signale der aromatischen Protonen erscheinen im Spektrum in dem für sie charakteristischen Bereich zwischen δ 7-8. Hierbei erzeugen die Wasserstoffatome des Indolringes zwei Dubletts (δ 7.08 und δ 7.45) dem Integral von eins, sowie zwei Triplets mit ebenfalls der Intensität von jeweils einem Proton (δ 6.97 und δ 7.17). Wie bei diesem abgebildeten Spektrum fallen allerdings diese Signale mit den weiteren aromatischen Signalen der übrigen Substituenten zusammen. Des Weiteren fallen die beiden Triplets jeweils mit einem Dublett eines AA'BB'-Spin-Systems zusammen, was sich dann im Signalmuster und Intensität bemerkbar macht, denn es resultieren daraus zwei Multipletts mit dem Integral von drei Protonen (Abbildung 92).¹¹³

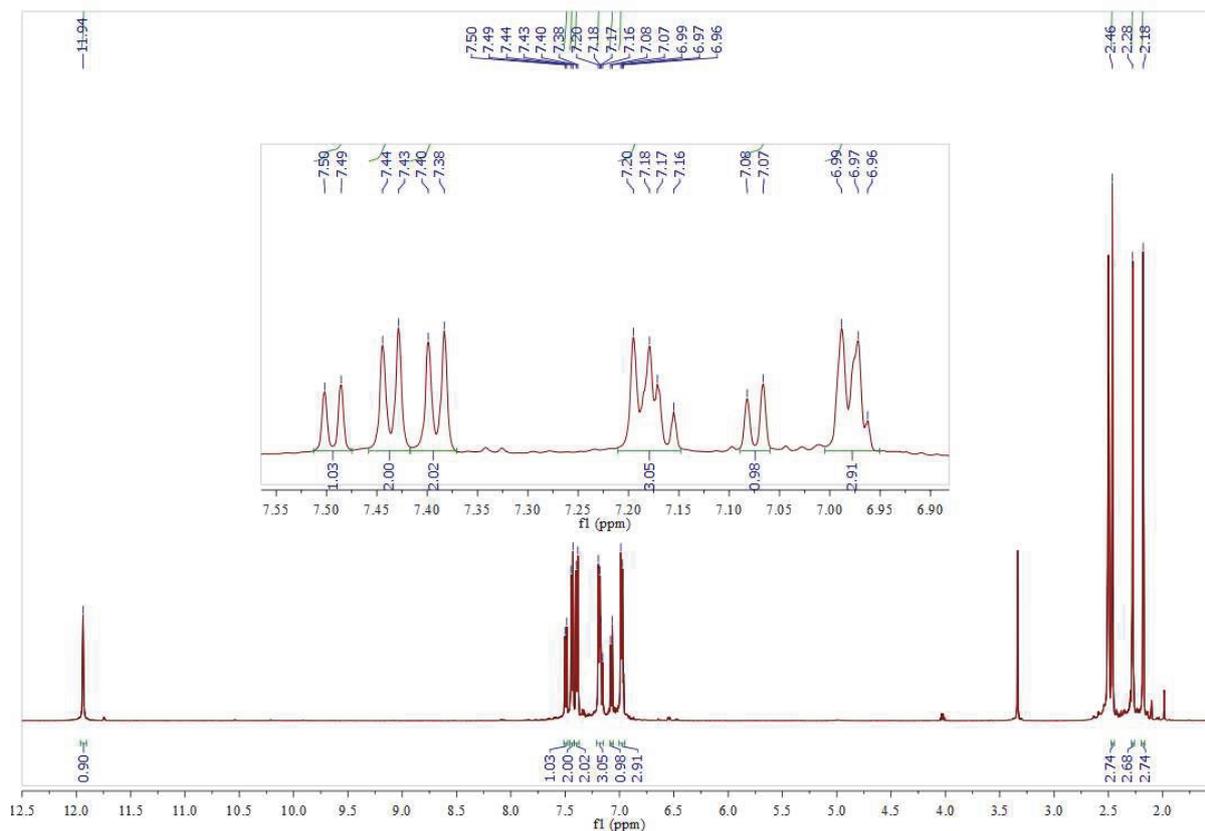


Abbildung 92: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von Verbindung **24d** aufgenommen in DMSO-d_6 bei 293 K.

Auch in den $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren lassen sich charakteristische Signale beobachten. So findet man die Resonanzen der drei Methylgruppen bei δ 13.7, 20.7 und 20.8. Hierbei lässt sich das Signal bei δ 13.7 dem Kohlenstoffkern der Methylgruppe am Oxazol C^{16} und die beiden Signale bei δ 20 den Toly-Methylstoffkernen zuordnen. Das Signal bei δ 99.7 kann zu dem Kohlenstoffkern C^3 im Indolring und das Signal bei δ 160.4 dem Kohlenstoffkern C^{13} im Oxazolring zwischen den beiden Heteroatomen Sauerstoff und Stickstoff zugeordnet werden (Abbildung 93).

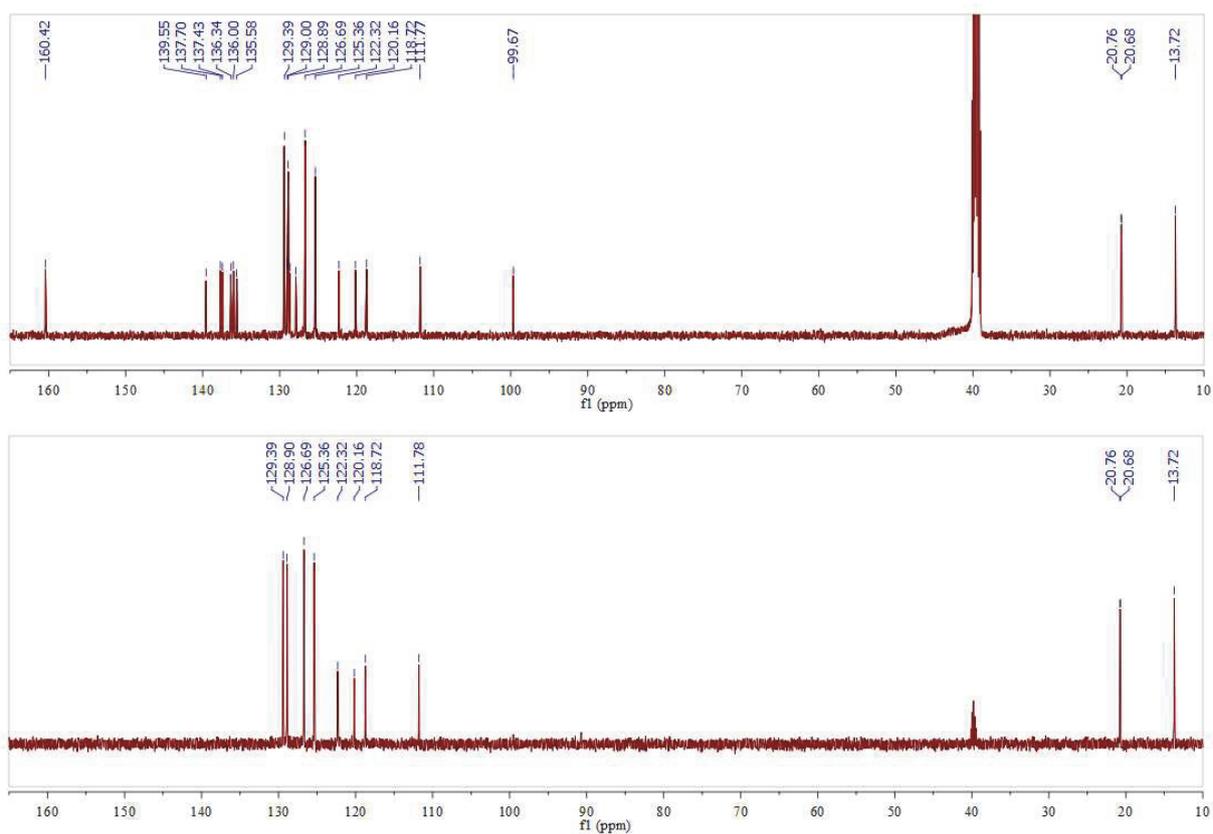


Abbildung 93: ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz, oben) und $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrum (126 MHz, unten) von Verbindung **24d** aufgenommen in DMSO-d_6 bei 293 K.

Von allen Verbindungen wurden MALDI-Massenspektren aufgenommen. Dabei konnten jeweils der entsprechende Molekülpeak als der intensivste detektierte Massenpeak erhalten werden. Bei der Verbindung **24d** beträgt die zu erwartende Masse 478.5 u. Neben den Molpeak bei 479 findet sich bei 226.8 ein weiterer Peak, der von der verwendeten Matrix herrühren (Abbildung 94).

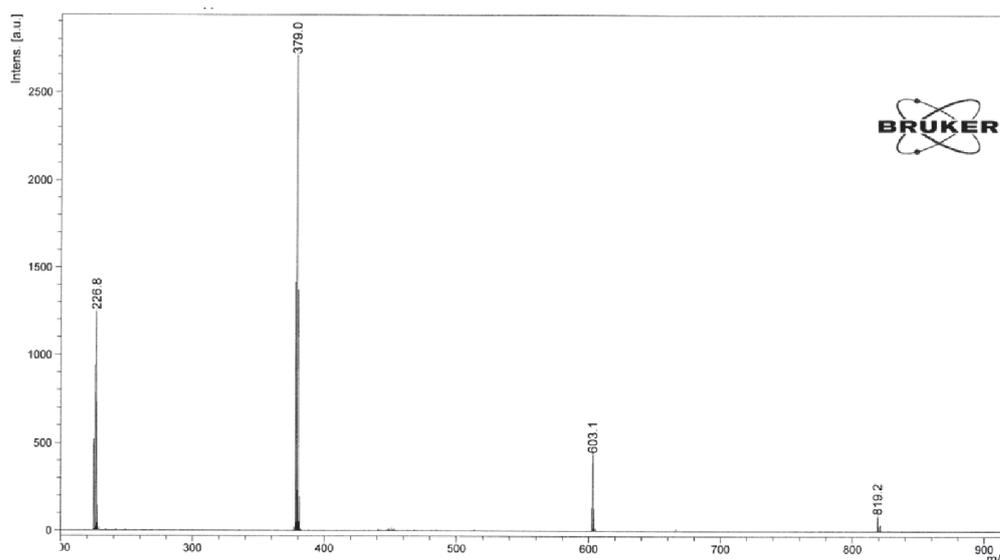


Abbildung 94: MALDI Spektrum der Verbindung **24d** (Matrix: Dithranol).

Von Verbindung **24x** konnte zudem ein Einkristall isoliert werden, der sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignete. Das Ergebnis bestätigte die durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vermutete Struktur zweifelsfrei. Das gefundene Kristallsystem des monoklinischen Kristalls entspricht der P21/c Raumgruppe. Aus den Daten lässt sich auch ablesen, dass die Ebene des Indolrings und des Oxazolrings um 46.7° aus der Koplanarität verdreht ist, sowie dass der Indolring und der Substituent R^2 um 41.8° verdrillt sind (Abbildung 95).

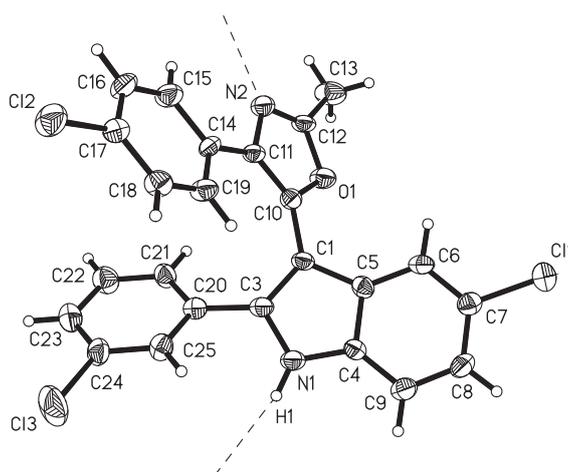


Abbildung 95: Kristallstruktur des 5-(3-Indolyl)-oxazols **24x**.

Außerdem findet sich eine intermolekulare N-H-N-Brückenbindung zwischen dem Indolyl-NH als Wasserstoffdonor und dem Oxazolyl-Stickstoff, die in ihrer Überstruktur eine Zick-Zack-Kette ausbilden. Die Länge der einzelnen Brücke beträgt dabei 3.084 Å und besitzt einen Winkel von 159° (Abbildung 96).

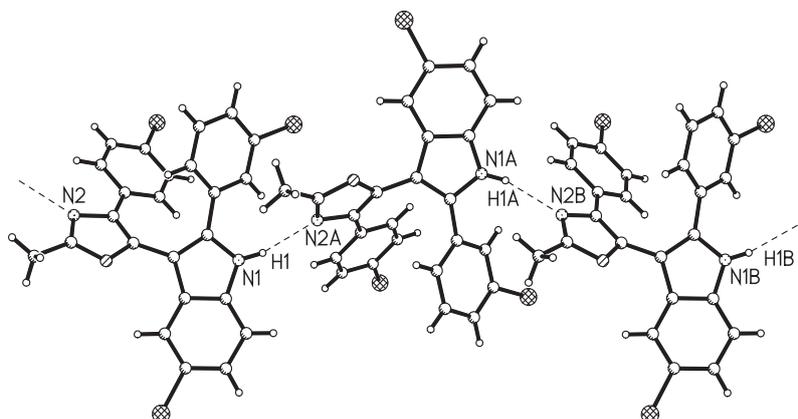


Abbildung 96: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen in einem Kristall der Verbindung **24x**.

3.7.5 Photophysikalische Eigenschaften der 5-(3-Indolyl)-oxazole

Zur Ermittlung der photophysikalischen Eigenschaften der Indolyl-Oxazole **24a-y** wurden sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren aufgenommen. Zudem wurden die Quantenausbeuten mittels einer indirekten Messung relativ zur Standardverbindung 9,10-Diphenylanthracen (DPA; Cyclohexan; $\Phi_f = 0.9$) ermittelt. Bei der Absorption zeigten alle hergestellten Produkte eine starke Absorptionsbande im Bereich zwischen 300 und 330 nm. Teilweise fand sich im Spektrum bei 250 nm ein zweites Absorptionsmaximum. Die Lage des längstwelligsten Absorptionmaximums ist dabei vom Substitutionsmuster abhängig. Wenn es sich beim Substituenten am Indolylkern um einen Heterocyclus handelt, verschiebt sich das Absorptionsmaximum um bis zu 30 nm bathochrom (**24n**, **24p**, **24r**, **24v**, **24w**)(Abbildung 97).

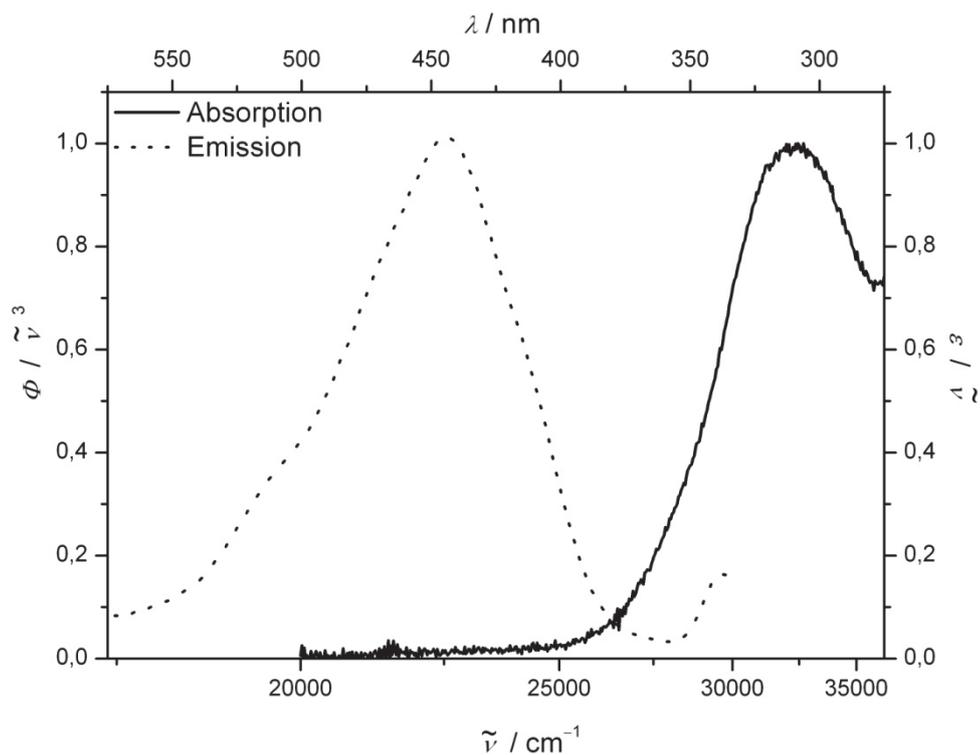


Abbildung 97: Normiertes Absorption- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektrum (gepunktete Linie) der Verbindung **24x** in Lösung (CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$).

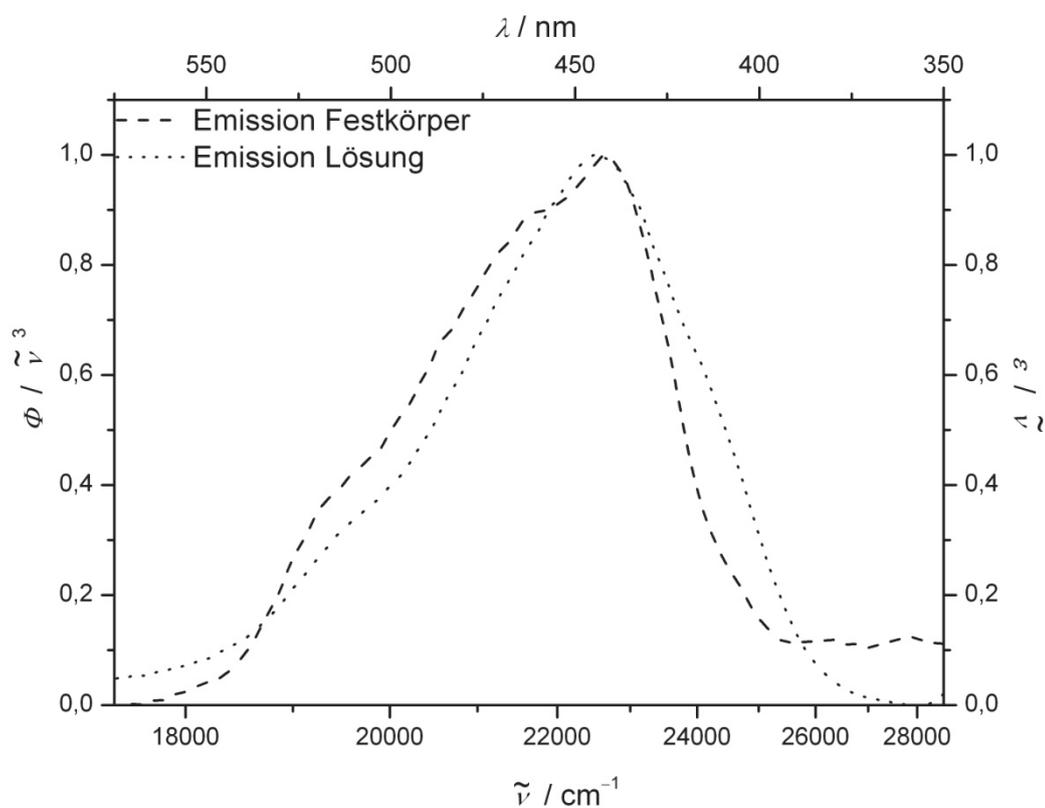


Abbildung 98: Emissions Spektren in Lösung (gepunktete Linie) und als Feststofffilm (gestrichelte Linie) vom arylsubstituierten 5-(3-Indolyl)oxazol **24x** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$).

Die dabei ermittelten Werte für den Extinktionskoeffizienten betragen dabei zwischen 5000-15000 L mol⁻¹ cm⁻¹. Alle hergestellten Produkte zeigten sowohl in gelöster als auch in fester Form eine intensive blaue Fluoreszenz (Abbildung 99), wobei das Emissionsmaximum hierbei zwischen 426 und 445 nm liegt. Die Spektren von Festkörper und in Lösung unterscheiden sich nur minimal voneinander. Auch die eingeführten Substituenten haben keinen erkennbaren Einfluss auf das Maximum der Fluoreszenzbande. Damit ergeben sich recht große *Stokes*-Verschiebungen zwischen 7700 und 10600 cm⁻¹. Diese großen Werte der *Stokes*-Verschiebungen deutet darauf hin, dass sich die Strukturen des Grund- und des ersten angeregten Zustands stark unterscheiden. Die relativ zu DPA¹¹⁴ bestimmten Quantenausbeuten¹¹⁵ liegen dabei in einem Bereich zwischen 10 und 25 % (Tabelle 11). Zur Bestimmung der Quantenausbeute diene folgende Gleichung:

$$Q_X = Q_R \times \left(\frac{K_R}{K_X}\right) \times \left(\frac{D_X}{D_R}\right) \times \left(\frac{\eta_X}{\eta_R}\right)^2$$

(X= Probe; R= Standard; K= $\frac{\text{Wert der Absorption bei Einstrahlungswellenlänge}}{\text{Faktor der Verdünnung von UV nach Fluoreszenz}}$; D= Fläche des Fluoreszenzpeaks bestimmt mit Origin¹¹⁶; η = Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels.)

Tabelle 11: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der arylsubstituierten 5-(3-Indolyl)oxazole **24a-y**
(aufgenommen in CH₂Cl₂, T = 293 K).

Verbindung	Absorption $\lambda_{max,abs}$ [nm]	Emission $\lambda_{max,em}$ [nm] (Quantenausbeute Φ_f) ^[e]	Stokes-Verschiebung $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[f]
24a	243, 299	437 (0.25)	10600
24b	245, 300	436 (0.27)	10400
24c	243, 298	434 (0.27)	10500
24d	244, 299	431 (0.32)	10200
24e	246, 314	436 (0.21)	8900
24f	241, 299	431 (0.23)	10200
24g	244, 299	439 (0.06)	10700
24h	247, 314	437 (0.24)	9000
24i	246, 316	439 (0.20)	8900
24j	304	434 (0.20)	9900
24k	311	437 (0.25)	9300
24l	303	435 (0.19)	10000
24m	290, 308	437 (0.21)	9600
24n	253, 328	442 (0.08)	7900
24o	305	440 (0.11)	10100
24p	327	442 (0.07)	8000
24q	245, 312	433 (0.26)	9000
24r	254, 328	442 (0.07)	7900
24s	245, 308	438 (0.24)	9600
24t	311	440 (0.18)	9400
24u	252, 309	430 (0.25)	9100
24v	254, 320	436 (0.20)	8300
24w	253, 321	426 (0.17)	7700
24x	306	445 (0.21)	10200
24y	314	445 (0.19)	9400

^e Bestimmt mit dem Standart DPA (9,10-Diphenylanthracen) in Cyclohexan, $\Phi_f = 0.9$.

^f $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{max,abs} - 1/\lambda_{max,em}$ [cm⁻¹]

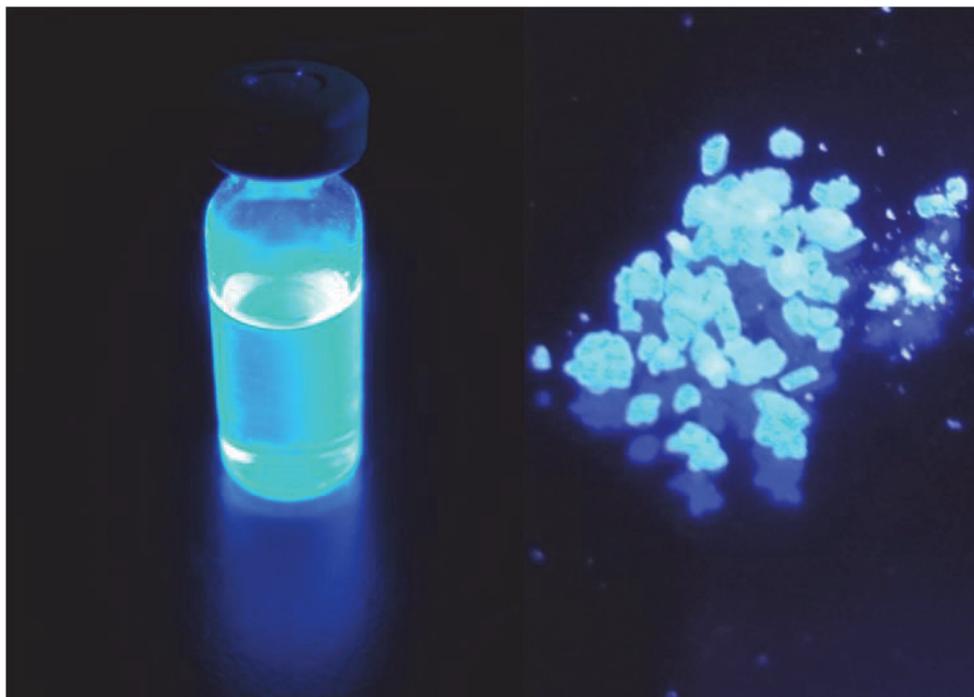


Abbildung 99: Fluoreszenz von **24x** in Lösung und als Feststoff unter der UV-Lampe.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung **24z** ist gegenüber den zuvor besprochenen Verbindungen deutlich bathochrom verschoben. Die längstwellige Bande findet sich bei 346 nm, die Fluoreszenzbande dagegen liegt bei 440 nm. Dies deutet darauf hin, dass der Unterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand beim Produkt **24z** geringer geworden ist. Die bestimmte Quantenausbeute lag mit 32 % geringfügig höher als bei den Indolen **24a-y**.

3.7.6 Theoretische Berechnungen

Es wurden zudem theoretische Berechnungen des elektrischen Grundzustandes der Verbindung **24x** in der Gasphase auf DFT-Niveau durchgeführt (B3LYP¹¹⁷ 6-311G(d,p)¹¹⁸; in Gaussian 03¹¹⁹ enthalten). Die geometrieoptimierte Struktur wurde durch analytische Frequenzrechnungen bestätigt. Die optimierte Struktur wies mit der erhaltenen Röntgenstrukturanalyse eine gute Übereinstimmung auf. Auch hier sind die einzelnen aromatischen Ringe gegeneinander verdrillt. Die Analyse der *Kohn-Sham*-Grenzorbitale zeigte zudem, dass sich beim HOMO die Koeffizientendichte hauptsächlich im Indolteil, dem Oxazol sowie dem daran gebundenen Aromaten

verteilt. Der an das Indol geknüpfte Substituent besitzt kaum Koeffizientendichte. Beim LUMO dagegen ist die Koeffizientendichte hauptsächlich beim Indol und dessen aromatischen Substituenten vertreten, während der Oxazolring wenig besetzt ist (Abbildung 100).

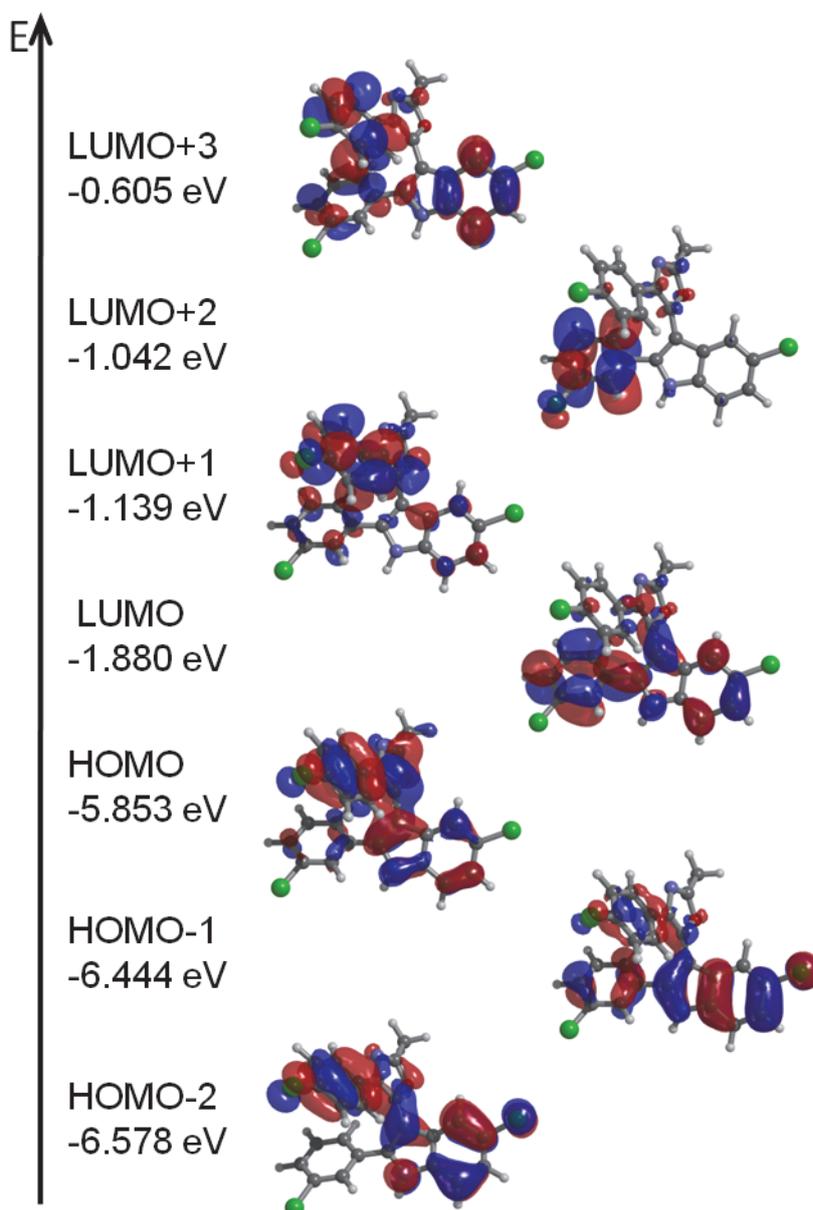


Abbildung 100: Die berechneten *Kohn-Sham*-Grenzorbitale (LUMO+3: oben; HOMO-2: unten) der arylsubstituierten 5-(3-Indolyl)oxazole **24x** (DFT Rechnung mit B3LYP 6-311G(d,p)).

Mit den optimierten Strukturen wurden zusätzlich ZINDO-CI^{120,121} bzw. TD-DFT Rechnungen durchgeführt um dadurch das Absorptionsspektrum zu reproduzieren.

Allerdings zeigte sich, dass die längstwellige Absorptionsbande (der HOMO → LUMO Übergang) bei beiden Methoden als zu sehr rot-verschoben kalkuliert wurde (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich der berechneten HOMO-LUMO Übergänge von **24x** abhängig von der Methode.

24x	Experiment	ZINDO-CI	TD-DFT
HOMO→LUMO	306 nm	344 nm	419 nm

Auch bei der Verbindung **24n** wurde zunächst die Struktur optimiert und im Anschluss daran das Absorptionsspektrum simuliert (ZINDO-CI). Dabei ergab sich eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande (Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich der berechneten HOMO-LUMO Übergänge von **24n** abhängig von der Methode.

24n	Experiment	ZINDO-CI	TD-DFT
HOMO→LUMO	328 nm	378 nm	-

Trotz der Abweichung zeigen die Simulationen dieselbe Tendenz, nämlich dass ein Heterocyclus als Substituent am Indolring zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums führt. Eine Erklärung für die Abweichung könnte die Tatsache sein, dass sich die Berechnungen auf die Gasphase bezogen haben und ein möglicher Lösungsmiteleinfluß vernachlässigt wurde.

3.7.7 Fazit:

Es konnte gezeigt werden, dass sich arylsubstituierte 5-(3-Indolyl)oxazole (**24a-y**) einfach und schnell aus Propargylaminen, Säurechloriden und Arylhydrazinen in einem Ein-Topf-Verfahren herstellen lassen. Die Synthese wurde durch den Einsatz der Mikrowellentechnik zusätzlich beschleunigt, so dass die komplette Sequenz in

weniger als 2 Stunden durchgeführt werden kann. Es konnten 25 verschiedene Produkte in mäßiger bis guter Ausbeute hergestellt werden, die alle eine blaue Fluoreszenz aufweisen. Die längstwellige Absorptionsbande findet sich zwischen 300 und 330 nm und das Maximum der Fluoreszenz liegt im Bereich zwischen 430 und 450 nm. Die Quantenausbeute der Indolyloxazole liegt zwischen 15–25 %. Zusätzlich wurden theoretische Rechnungen des Grundzustandes durchgeführt. Dabei erhaltende optimierte Geometrie stimmt dabei gut mit der gemessenen Röntgenkristallstruktur überein. Lediglich bei der Simulation der Absorptionsspektren erbrachten die Rechnungen eine gewisse Abweichung. Trotzdem konnte der Trend im Verhalten der Absorptionsbanden reproduziert werden.

3.8 Ausblick

Bei den Indolyloxazolen kann durch eine Entschützung der Acetylschutzgruppe eine weitere funktionalisierbare Position in das Zielmolekül eingefügt werden. Dies sollte in wässriger Lösung mit Salzsäure möglich sein.¹²² Daran folgt dann die Umsetzung mit einem Säurechlorid (Methode 1).

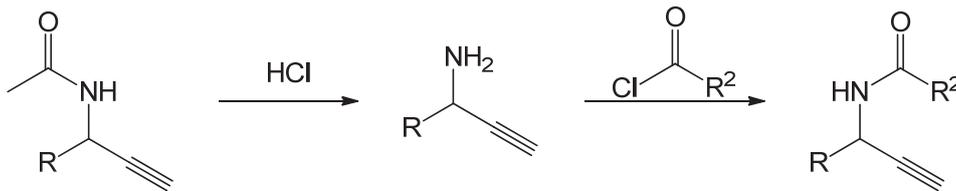


Abbildung 101: Synthese weiterer Propargylamide; Methode 1.

Auch denkbar wäre der Einsatz von Carbonsäureamiden mit den entsprechenden Propargylalkoholen um eine Gruppe einzubringen (Methode 2).

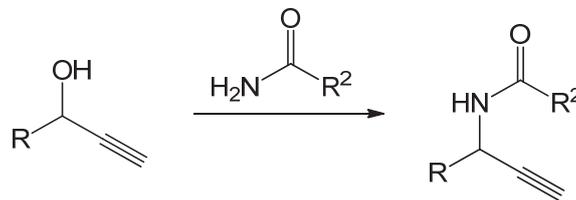


Abbildung 102: Synthese weiterer Propargylamide; Methode 2.

Durch die Nutzung einer decarbonylierenden Alkylierung mit Oxalylderivaten könnte man zudem Naturstoffe nach dem Vorbild von Pimprinin zu synthetisieren. Da zudem bei den meisten untersuchten Indolyloxazolen wie dem oben genannten Pimprinin biologische Aktivitäten festgestellt werden konnten, scheint eine Untersuchung der dargestellten Produkte auf ihre Wirkung von Interesse.

Auch denkbar wäre der Einsatz von 4-Iodphenylhydrazin, das im Anschluss eine weitere metallkatalysierte Kupplung zulassen würde.

Durch die Verknüpfung zweier Pyrroleinheiten an einen Akzeptor sollte es möglich sein, den blauen Anteil am Emissionsspektrum der Bichromophoren zu erhöhen.

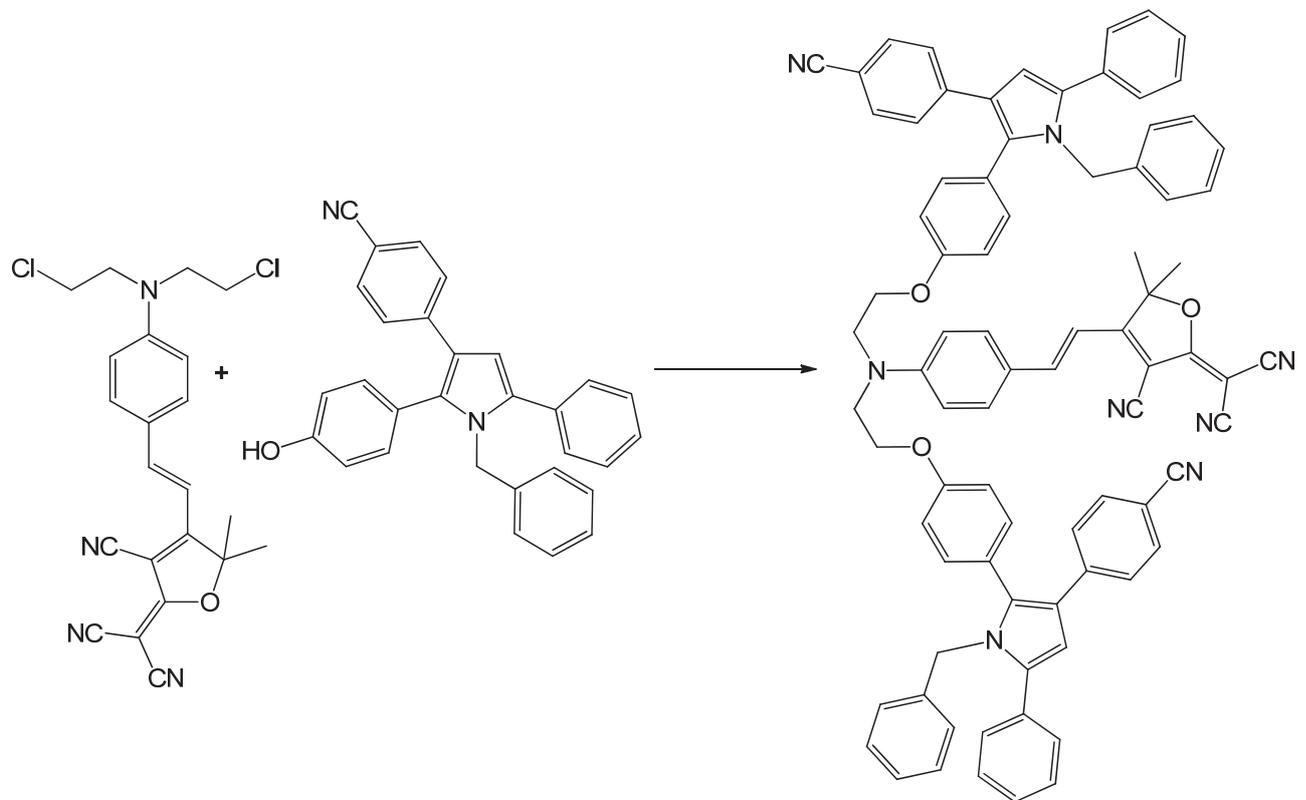


Abbildung 103: Mögliche Synthese von Trichromophoren.

Alternativ sollte ein neuer Donor für die Synthese gewählt werden, dessen Oxidationspotential und Quantenausbeute deutlich höher sind als beim hier vorliegenden Pyrrol. Durch ein höheres Oxidationspotential sollte der photoinduzierte Elektronentransfer unterbunden und durch eine höhere Quantenausbeute die Wahrscheinlichkeit für Mischfarben erhöht werden. Auf der anderen Seite kann dieses Verhalten auch gezielt gefördert werden um Antennen-Systeme für Solarzellen zu entwickeln. Ein weiterer notwendiger Schritt wäre dann das Anbringen einer neuen Verknüpfungsstelle zum Titandioxid an der Anode.

Zusätzliche Möglichkeiten einen weiteren Chromophor in die Sequenz einzubauen wurden zuvor besprochen und sollten auch weiter verfolgt werden, um z.B. durch aufeinander abgestimmte Lumineszenz weißes Licht zu erhalten. Dabei kann der dritte Chromophor als Aldehyd aus einem Propargylalkohol gewonnen werden, oder aber direkt in der *Stetter*-Reaktion verwendet werden. Daneben kann ein weiterer

Chromophor auch mittels Amin in der *Paal-Knorr*-Stufe oder als Halogenid in der ersten Stufe eingeführt werden.

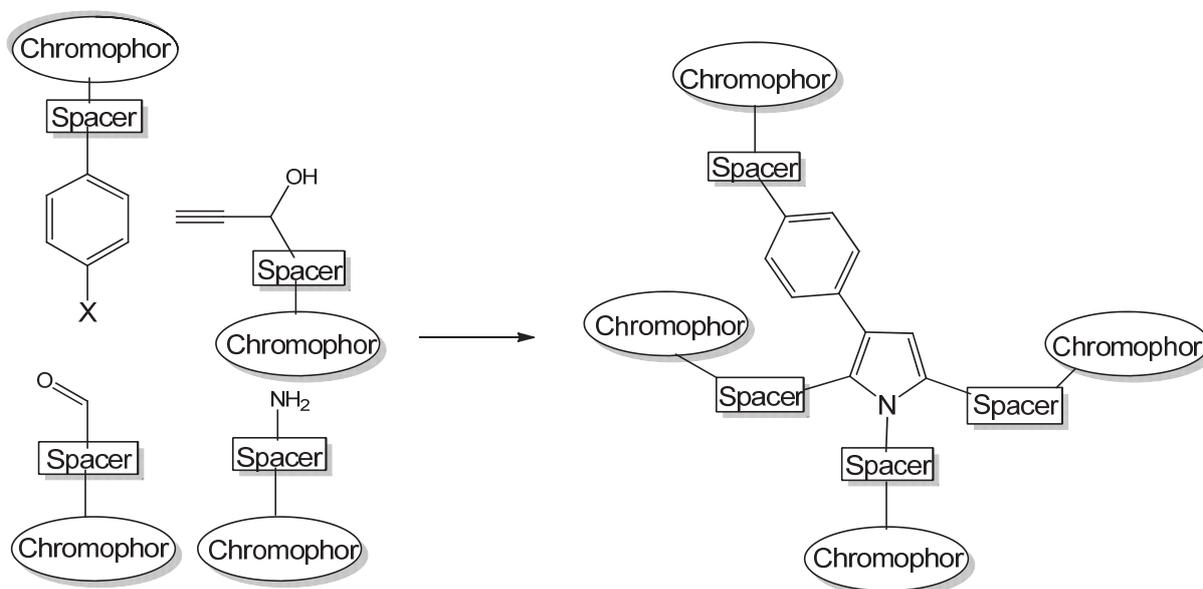


Abbildung 104: Mögliche Positionen für den Einbau des Zweit-Chromophors.

Die Synthese der Oligothiophene kann dahin gehend verbessert werden, dass in der Sequenz Thiophenderivate verwendet werden, die zusätzliche Substituenten zur Löslichkeitsverbesserung tragen, welche die Löslichkeit der Systeme erhöhen. Daraus erhaltene Oligomere könnten auf ihre elektrochemischen Charakteristika getestet werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Angaben zur Versuchsdurchführung und Analytik

Alle Reaktionen wurden, falls es nicht anders vermerkt ist, in einem ausgeheizten Schlenk-Reaktionsgefäß und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die bei der Reaktion verwendeten Lösungsmittel wurden alle entweder nach Standardvorschrift¹²³ destilliert, oder wurden einer Lösungsmittel-Trocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma MBraun entnommen.

Die Reinigung der Produkte erfolgte säulenchromatografisch mittels Flash-Technik bei einem Überdruck von 2 bar. Dabei wurde Kieselgel 60 M (mesh 230-400) der Firma Merck bzw. der Firma Macherey-Nagel verwendet. Die Kontrollen erfolgten durch Dünnschichtchromatografie, wobei mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien der Firma Merck (60 F₁₅₄) verwendet wurden. Um die Dünnschichtchromatogramme auswerten zu können, wurde UV-Licht sowie eine Kaliumpermanganat-Lösung als Anfärbereagenz verwendet.

Die verwendeten Chemikalien, die nicht selbst hergestellt wurden, wurden kommerziell von den Firmen Merck, Fluka, Aldrich, Acros erworben oder waren im Chemikalienbestand des Arbeitskreises vorhanden und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

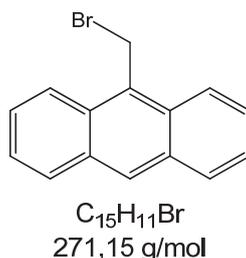
¹H-, ¹³C- sowie 135-DEPT-NMR-Spektren wurden in der kernresonanzspektroskopischen Abteilung der WE-Chemie der Universität Düsseldorf auf einem 500 MHz NMR Gerät aufgenommen (Bruker, Avance DRX500). Als interne Standards dienten sowohl bei den ¹H- als auch bei den ¹³C-NMR-Spektren die jeweils verwendeten Lösungsmittel (CDCl₃: ¹H δ 7,24, ¹³C δ 77,0; Dimethylsulfoxid-d₆: ¹H δ 2,50). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Doublett), t (Triplett), q (Quintett), dd (Doublett eines Doubletts), dt (Doublett eines Tripletts), m (Multiplett) und br (breites Signal) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome (C_{quart}), CH-, CH₂- und der CH₃-Gruppen erfolgte mit Hilfe von zusätzlich gemessenen 135-DEPT-Spektren.

Die IR-Spektren wurden auf einem Vector 22 der Firma Bruker vermessen, wobei Feststoffe mit Kaliumbromid zu Presslingen verarbeitet wurden. Die Intensitäten der erhaltenden IR-Absorptionsbanden sind mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) angegeben.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten in der Abteilung Massenspektrometrie der Institute für Anorganische Chemie, Organische Chemie und Makromolekularen Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt. Die hochaufgelösten Massen wurden mit einem maxis4G der Firma Bruker (HHU) bzw. mit einem Bruker FT-ICR: APEX III der Firma Bruker in der Abteilung für Massenspektroskopie der Universität Bielefeld erstellt.

Die Elementaranalysen wurden von der Abteilung der Pharmazeutischen Chemie durchgeführt (Perkin Elmer, CHN-Analyzer 2400).

Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem Lambda 19 Spektrometer und die Fluoreszenzspektren auf einem LS 55 Lumineszenz Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 9-(Brommethyl)anthracen (1d)¹²⁴

In einem unter Argonatmosphäre stehenden Zweihalskolben wurden 20 ml trockenes Acetonitril und 2.08 g (0.1 mol) 9-Anthracenmethanol vorgelegt und mit 2.7 ml PBr₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe noch für 90 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde im Anschluss mit 50 ml dest. Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernen der organischen Lösungsmittel wurde ein gelber Feststoff erhalten.

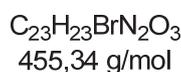
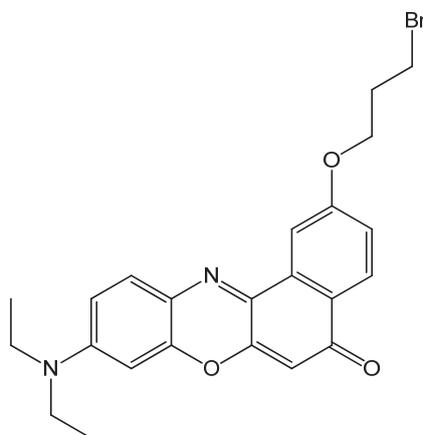
Ausbeute: farbloser Feststoff, 2.3 g (8.5 mmol), 85%, Smp.: 139 °C

¹H-NMR (500 MHz, d⁶-Aceton): δ 5.76 (s, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.7 (ddd, ³J = 6.5; ³J = 8.9; ⁴J = 1.4 Hz, 2H), 8.14 (d, ³J = 8.9 Hz, 2H), 8.43 (d, ³J = 8.9, 2H), 8.66 (s, 1H).

¹³C-NMR (126 MHz, d⁶-Aceton): δ 28.1 (CH₂), 124.8 (CH), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 129.5 (C_{quart}), 130.0 (CH), 130.1 (CH), 130.7 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%)): 272 ([⁸¹Br - M]⁺, 2.4); 270 ([⁷⁹Br - M]⁺, 2.4), 191 ([M - Br]⁺, 100), 95 (25), 83 (12).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-(3-Brompropoxy)-9-(diethylamino)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-on (1e)¹²⁵



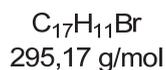
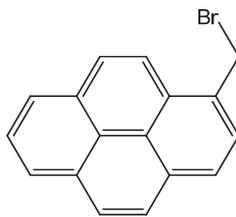
Zu einem Äquivalent des Nilrotderivates wurden ein 20facher Überschuss an 1,3-Dibrompropan, 2 Äquivalente an Kaliumcarbonat als Base sowie einige Milliliter DMF als Lösungsmittel eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde dann 5 Stunden lang im Ölbad bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit Celite versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat).

Ausbeute: roter Feststoff, 78 mg (0.2 mmol), 34 %.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.24 (t, ³J = 9.1 Hz, 6H), 2.39 (p, ³J = 6.1 Hz, 2H), 3.44 (q, ³J = 7.1 Hz, 4H), 3.65 (t, ³J = 6.4 Hz, 2H), 4.3 (t, ³J = 5.8 Hz, 2H), 6.28 (s, 1H), 6.43 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H), 6.63 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 2.54 Hz, 1H), 7.14 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, 1H), 7.58 (d, ³J = 9.5 Hz, 1H), 8.04 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H), 8.20 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 12.8 (CH₃), 30.1 (CH₂), 32.5 (CH₂), 45.3 (CH₂), 65.9 (CH₂), 96.6 (CH), 105.5 (CH), 106.8 (CH), 109.8 (CH), 118.4 (CH), 125.0 (C_{quart}), 126.1 (C_{quart}), 128.0 (CH), 131.3 (CH), 134.3 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}), 152.3 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 454.1 [⁷⁹Br-M]⁺; gef.: 455.0 ([⁷⁹Br-M]⁺, 100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1-(Brommethyl)pyren (1f)¹²⁶

(1) In einen mit Kolben wurden der Pyrenaldehyd (0.5 g, 2.2 mmol) in 30 ml THF vorgelegt und auf ca. 0 °C gekühlt. Dazu wurde eine Lösung aus 15 ml Ethanol, 210 mg (5.50 mmol) NaBH₄ und einige Tropfen Natronlauge bei 0 °C zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden wurde die Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Nachdem die Gasbildung beendet war, wurde die Lösung mit 50 ml Wasser versetzt und anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde im Anschluss mit 50 ml Wasser, dann mit 50 ml gesättigter NaHCO₃ und erneut mit 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 0.5 g (2.2 mmol), 99 %, Smp.: 126 °C.

(2) Das so erhaltende 1-Pyrenmethanol (131 mg; 0.9 mmol) wurde in einem Kolben unter Stickstoffatmosphäre mit 36 mg Pyridin und 20 ml Dichlormethan versetzt und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde langsam eine Mischung aus Phosphortribromid (131 mg; 0.48 mmol) in 0.5 ml Dichlormethan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 3 h lang weiter gerührt. Im Anschluss wurde mit 50 ml Wasser die Reaktion beendet und die Mischung mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Magesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt auf Celite absorbiert und säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: farbloser Feststoff, 245 mg (0.83 mmol); 91 %. Smp.: > 300 °C.

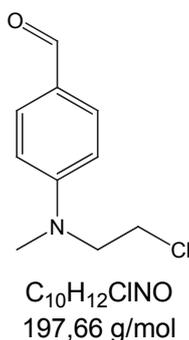
¹H-NMR (500 MHz, d⁶-Aceton): δ 5.24 (s, 2H), 8.04 (m, 5H), 8.21 (m, 3H), 8.36 (d, ³J = 9.3 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, d⁶-Aceton): δ 21.4 (CH₂), 123.1 (CH), 124.9 (C_{quart}), 125.1 (CH), 125.4 (C_{quart}), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.5 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.3

(CH), 128.5 (CH), 129.3 (C_{quart}), 130.8 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}).

EI-MS (*m/z* (%)): 296 ([⁸¹Br - M]⁺, 4), 294 ([⁷⁹Br - M]⁺, 3), 215 ([M - Br]⁺, 100), 213 (18), 107 (17).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Synthese von 4-((2-Chlorethyl)(methyl)amino)benzaldehyd (1g)¹²⁷



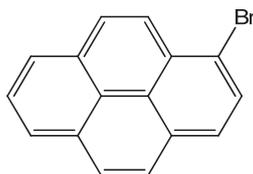
In einem Schlenkrohr wurden 2.78 g (10.4 mmol) Triphenylphosphan, 0.897 g (4.98 mmol) 4-((2-Hydroxyethyl)(methyl)amino)-benzaldehyd vorgelegt und drei Mal im Vakuum vorsichtig ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff geflutet. Im Stickstoffgegenstrom wurden dann 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und 5 ml Chloroform zugegeben und anschließend 1.75 h lang im Ölbad auf 60 °C erhitzt. Nach Ablauf der Zeit wurde das Lösungsmittel abgetrennt und die Reaktionsmischung auf Celite adsorbiert. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (H:EE 4:1).

Ausbeute: farbloser Feststoff, 575 mg (2.91 mmol), 58 %, Smp.: 69 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.12 (s, 3 H), 3.65 (m, 2H), 3.78 (m, 2H), 6.73 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 7.74 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 9.75 (s, 1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 39.4 (CH₃), 40.3 (CH₂), 54.0 (CH₂), 111.2 (CH), 126.1 (C_{quart}), 132.2 (CH), 152.9 (C_{quart}), 190.4 (CH).

GC-MS (*m/z* (%)): 197 ([³⁵Cl-M]⁺, 38); 148 ([M - CH₂Cl]⁺, 100), 132 ([M - CH₃]⁺, 38), 77 (44).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Brompyren (1k)¹²⁸

C₁₆H₉Br
281,15 g/mol

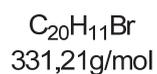
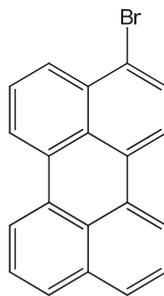
In einem Kolben wurden 4.0 g (19.7 mmol) Pyren in 40 ml Tetrachlormethan vorgelegt und über einen Zeitraum von 3.5 h wurde zur Lösung eine Mischung aus 1 ml Brom und 40 ml Tetrachlormethan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde zwei Mal mit dest. Wasser und ein Mal mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Im Anschluss wurde das organische Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Ethanol gekocht. Der ausfallende Feststoff wurde abgetrennt und erneut in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: farbloser Feststoff, 2.2 g (7.8 mmol), 40 %. Smp.: 92 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.85 - 7.99 (m), 8.02 - 8.12 (m), 8.31 (d, ³J = 9.2 Hz).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 120.1, 124.2, 124.8, 125.1, 125.7, 125.7, 125.9, 126.0, 126.0, 126.1, 126.7, 127.3, 127.6, 127.9, 129.2, 129.8, 130.2, 130.8, 131.1, 131.3.

EI-MS (m/z (%)): 360 ([M + Br]⁺, 2); 282 ([⁸¹Br - M]⁺, 67); 280 ([⁷⁹Br - M]⁺, 67); 202 ([M - Br + H]⁺, 63), 201([M - Br]⁺, 67); 200 ([M - Br - H]⁺, 62); 141 (17), 101 (37); 100 (100); 99 (21); 87 (14).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-Bromperylen (11)¹²⁹

Zu einer Mischung aus 90 ml DMF und 500 mg (2 mmol) Perylen wurden 360 mg NBS (2 mmol) langsam zugegeben und die Mischung nach Zugabe noch für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde Wasser zur Reaktionslösung gegeben. Das ausfallende Produkt wurde abfiltriert und in Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: gelber Feststoff, 342 mg (1.03 mmol), 52 %, Smp.: 241 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.4 - 8.25 (11 H; m).

EI-MS (*m/z* (%)): 410 ([M + Br]⁺, 2); 332 ([⁸¹Br - M]⁺, 51); 330 ([⁷⁹Br - M]⁺, 52); 252 ([M - Br + H]⁺, 34), 251([M - Br]⁺, 21); 250 ([M - Br - H]⁺, 59); 126 (21); 125 (100); 124 (41); 112 (16).

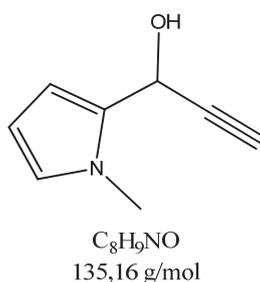
Synthese der Propargylalkohole 2

In einem ausgeheizten Dreihalskolben wurde Acetylen-Magnesiumchlorid vorgelegt. Dann wurde innerhalb von 10 min ein Äquivalent des in getrocknetem THF gelösten Aldehyds **5** hinzugetropft. Die Reaktionsmischung wurde zunächst unter Eiskühlung 15 min lang, dann 60 min ohne Eiskühlung gerührt. Anschließend wird gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung hinzugegeben und 3 – 5 mal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, abgefiltert und eingengt. Das Rohprodukt wurde dann mittels Destillation gereinigt.

Tabelle 14: Hergestellte Propargylalkohole.

Eintrag	Aldehyd	Acetylen-Grignard	Produkt
1	2.0 ml (18 mmol) 5i	18.5 mmol	477 mg (21 %) 2e
2	675 mg (5.04 mmol) 5l	10.0 mmol	263 mg (28 %) 2f
3	420 mg (3.00 mmol) 5k	6.0 mmol	360 mg (62 %) 2g

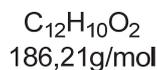
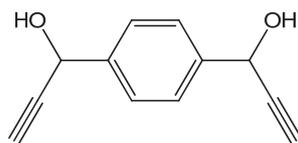
Synthese von 1-Methyl-1H-pyrrol-2-yl)prop-2-in-1-ol (**2e**)¹³⁰



Ausbeute: dunkles Öl, 477 mg (3.53 mmol), 21 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.01 – 2.09 (m, 1H), 2.61 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 5.44 (s, 1H), 6.04 (dd, ³J = 2.7 Hz, ⁴J = 3.6 Hz, 1H), 6.34 – 6.28 (m, 1H), 6.64 – 6.59 (m, 1H).

Synthese von 1,1'-(1,4-Phenylen)bis(prop-2-in-1-ol) (5f)¹³¹



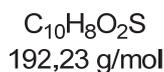
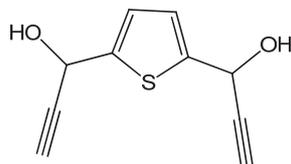
Ausbeute: gelber, kristalliner Feststoff, 264 mg (1.42 mmol), 28 %, Smp.: 99 °C.

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton): δ 3.00 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2H), 4.99 (d, ³J = 6.0 Hz, 2H), 5.44 (dd, ⁴J = 2.2 Hz, ³J = 6.0 Hz, 2H), 7.51 (s, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton): δ 64.4 (CH), 75.5 (CH), 86.2 (C_{quart.}), 127.8 (CH), 142.8 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 186 ([M]⁺, 3), 162 ([C₁₁H₉O₂]⁺, 2), 160 ([C₁₀H₈O₂]⁺, 9), 136 ([C₉H₁₂O]⁺, 55), 131 ([C₉H₇O]⁺, 94), 128 ([C₉H₁₀O]⁺, 12), 107 ([C₇H₇O]⁺, 100), 79 ([C₆H₇]⁺, 68), 77 ([C₆H₅]⁺, 59), 53 ([C₃HO]⁺, 32).

Synthese von 1,1'-(2,5-Thiophenylen)bis(prop-2-in-1-ol) (5g)¹³¹



Ausbeute: gelb-brauner, kristalliner Feststoff, 360 mg (1.87 mmol), 62 %, Zersetzung bei 207 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.68 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H), 5.05 (m, 2H), 5.60 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2H), 7.05 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 60.5 (CH), 74.9 (CH), 82.6 (C_{quart.}), 125.6 (CH), 144.9 (C_{quart.}).

EI-MS (m/z (%)): 192 ([M]⁺, 17), 175 ([C₁₀H₇OS]⁺, 8), 139 ([C₇H₇OS]⁺, 11), 137 ([C₇H₅OS]⁺, 100), 121 ([C₇H₅S]⁺, 41), 109 ([C₅HOS]⁺, 17), 53 ([C₃HO]⁺, 21).

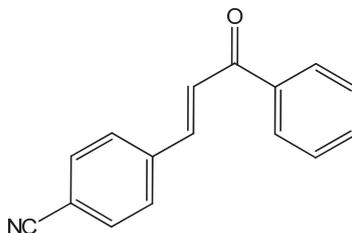
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Chalkone 4

(A) In ein ausgeheiztes Schlenk-Reaktionsgefäß unter Schutzgas wurden ein Äquivalent des halogenierten Aromaten **1** zusammen mit einem Äquivalent eines Propargylalkohols **2**, 0.02 Äquivalente Paladium-Katalysator ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), 0.04 Äquivalente Kupfer(I)Iodid, 0.2 Äquivalente Triphenylphosphan und 2.5 Äquivalenten Triethylamin eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde im Reaktor für 12-24 h bei 80 °C gerührt (DC-Kontrolle). Das Rohprodukt wird auf Celite adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat 4:1).

(B) In ein Mikrowellengefäß wurden 5 ml abs. THF, 1.0 Äquivalente eines halogenierten Aromaten **1** eingewogen und mit Argon entgast. Dazu wurden ein Äquivalent eines Propargylalkohols **2**, 0.02 Äquivalente Paladium-Katalysator ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), 0.04 Äquivalente Kupfer(I)Iodid, 0.2 Äquivalente Triphenylphosphan und ein Äquivalent Diazabicycloundec-7-en (elektronenreich) oder 2.5 Äquivalenten Triethylamin (elektronenarm) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20-30 min. (DC-Kontrolle) im Mikrowellenreaktor auf 120 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat 4:1).

Tabelle 15: Hergestellte Chalkone **4** (Methode B).

Eintrag	Arylhalogenid	Propargylalkohol	Chalkon (%)
1	364 mg (2.00 mmol) 1a	263 mg (2.00 mmol) 2a	335 mg 4a (72)
2	210 mg (1.00 mmol) 1b	138 mg (1.00 mmol) 2b	174 mg 4b (79)
3	184 mg (1.00 mmol) 1a	136 mg (1.00 mmol) 2b	154 mg 4c (65)
4	187 mg (0.90 mmol) 1i	151 mg (0.90 mmol) 2f	99 mg 4d (45)
5	77 mg (0.4 mmol) 1i	55 mg (0.3 mmol) 2e	64 mg 4e (75)
6	157 mg (0.80 mmol) 1i	103 mg (0.80 mmol) 5c	94 mg 4f (59)
7	146 mg (0.70 mmol) 1i	98 mg (0.7 mmol) 2b	55 mg 4g (36)
8	146 mg (0.50 mmol) 1j	86 mg (0.5 mmol) 2f	36 mg 4h (42)

(E)-4-(3-Oxo-3-phenylprop-1-enyl)benzotrifluorid (4a)¹³²

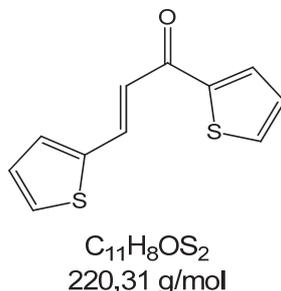
C₁₆H₁₁NO
233,26 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 335 mg (1.44 mmol), 72 %, Smp.: 149 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.67 – 7.62 (m, 3H), 7.70 (d, ³J = 15.8, 1H), 7.98 – 7.94 (m, 1H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 113.7 (C_{quart}), 125.3 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.9 (C_{quart}), 132.9 (CH), 133.5 (CH), 137.8 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 142.3 (CH).

EI (m/z (%)): 233 ([M]⁺, 26), 167 (54), 57 (39).

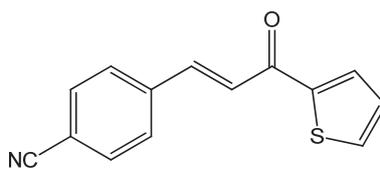
Synthese von (*E*)-1,3-Di(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-on (4b)¹³³

Ausbeute: gelber Feststoff, 174 mg (0.79 mmol) 79 %, Smp.: 93 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.07 (dd, ⁴*J* = 3.7 Hz, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.16 (dd, ⁴*J* = 3.81 Hz, ⁴*J* = 4.9 Hz, 1H), 7.22 (d, ³*J* = 15.2 Hz, 1H), 7.35 (d, ⁴*J* = 3.6 Hz, 1H), 7.41 (d, ⁴*J* = 5.1 Hz, 1H), 7.65 (dd, ⁴*J* = 1.1 Hz, ³*J* = 4.9 Hz, 1H), 7.82 (dd, ⁴*J* = 1.1 Hz, ³*J* = 3.8 Hz, 1H), 7.95 (d, ³*J* = 15.2 Hz, 1H).

¹³C-NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 120.6 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 131.1 (CH), 132.4 (CH), 134.1 (CH), 136.7 (CH), 140.3 (C_{quart.}), 145.7 (C_{quart.}), 181.8 (C_{quart.}).

EI-MS ((*m/z*)(%)): 222 (11), 221 (16), 220 ([M]⁺, 100), 219 (28), 192 ([C₉H₄OS₂]⁺, 20), 191 ([C₉H₃OS₂]⁺, 73), 147 ([C₈H₃OS]⁺, 37), 137 ([C₇H₅OS]⁺, 38), 111 ([C₅H₃OS]⁺, 77), 109 ([C₆H₅S]⁺, 39), 83 ([C₄H₃S]⁺, 17), 65 ([C₅H₅]⁺, 20).

Synthese von (*E*)-4-(3-Oxo-3-(thiophen-2-yl)prop-1-en-1-yl)benzonnitril (4c)

C₁₄H₉NOS
239,29 g/mol

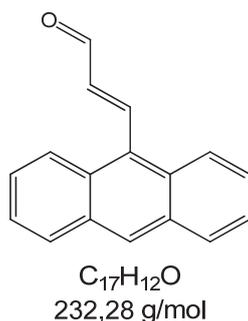
Ausbeute: hellbrauner, kristalliner Feststoff, 154 mg (0.66 mmol), 65 %, Zersetzung bei 192 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.19 (m, 1 H), 7.46 (d, ³J = 15.6 Hz, 1 H), 7.70 (m, 5 H), 7.79 (d, ³J = 15.6 Hz, 1 H), 7.87 (dd, ⁴J = 0.8 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 113.7 (C_{quart.}), 158.6 (C_{quart.}), 124.9 (CH), 128.8 (CH), 132.7 (CH), 134.9 (CH), 139.2 (C_{quart.}), 141.6 (CH), 145.2 (C_{quart.}), 181.5 (C_{quart.}).

MALDI-TOF ((m/z)(%)): 241 [M + 2 H]⁺.

EI-MS ((m/z)(%)): 239 ([M]⁺, 67), 238 (90), 210 ([C₁₃H₆OS]⁺, 34), 156 ([C₁₀H₆NO]⁺, 11), 128 ([C₉H₆N]⁺, 27), 111 ([C₅H₃OS]⁺, 100), 84 ([C₄H₄S]⁺, 13), 83 ([C₄H₃S]⁺, 19)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-(Antracen-9-yl)acrylaldehyd (5e)⁷²

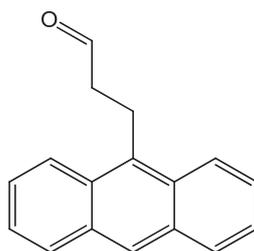
In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 2.06 g 9-Anthracenaldehyd (10.0 mmol), 6.44 g (15.0 mmol) 1,3-Dioxolan-2-yl-methyltriphenylphosphoniumbromid vorgelegt und anschließend in 40 ml Dimethylformamid gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 80 °C erhitzt und 15 ml Lithiummethoxid-Lösung (1 M) über einen Zeitraum von 4 h langsam zugetropft. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Mischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgetrennt. Der Rückstand wurde in 25 ml THF gelöst und 25 ml einer 10 % wässrigen Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Dann wurde der Mischung 50 ml destilliertes Wasser zugegeben und dann mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel ab gefiltert und das Lösungsmittel erneut mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in einer Methanol/Wasser-Mischung um kristallisiert, abgefiltert und getrocknet.

Ausbeute: gelber Feststoff 0.92 g (3.96 mmol), 40 %, Smp.: 168 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.75 (dd, ³J = 7.8; ³J = 16.3 Hz, 1 H), 7.52 (m, 4 H), 8.03 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 8.19 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 8.49 (m, 2H), 10.01 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 124.9 (CH), 125.8 (CH), 127.1 (CH), 128.4 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.4 (C_{quart}), 129.7 (CH), 131.4 (C_{quart}), 137.7 (CH), 150.2 (CH), 193.7 (CH).

EI-MS (m/z (%)): 232 ([M]⁺, 51); 231 ([M - H]⁺, 39); 204 (28); 203 ([M - CO]⁺, 100); 202 (76); 200 (23); 152 (20); 101 (32).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-(Anthracen-9-yl)propanol (5f)⁷²

C₁₇H₁₄O
234,29 g/mol

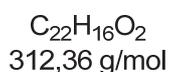
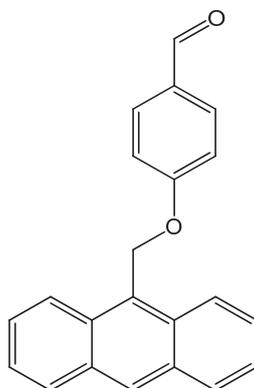
In einen Zweihalskolben wurden 0.98 g 3-(Anthracen-9-yl)acrylaldehyd (4.2 mmol), 191 mg Palladium auf Kohle (10%) und 50 ml THF vorgelegt. Unter Verwendung der „Ballonteknik“ wurde eine Wasserstoffatmosphäre erzeugt. Die Mischung wurde 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt, der Katalysator abgefiltert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: gelber Feststoff, 0.15 g (0.64 mmol), 15 %, Smp.: 87 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.94 (dd, ³J = 7.7; ³J = 8.6 Hz, 2 H), 3.93 (m, 2 H), 7.46 (m, 2 H), 7.52 (m, 2 H), 8.01 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H), 8.18 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H), 8.36 (s, 1 H), 9.94 (s, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 20.2 (CH₂), 45.1 (CH₂), 123.9 (CH), 125.2 (CH), 126.2 (CH), 126.6 (C_{quart}), 129.6 CH, 129.6 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 201.7 (CH).

EI (m/z (%)): 234 ([M]⁺, 21); 195 (14); 194 (17); (191, [M - COCH₂]⁺); 179 (100), 178 (68), 176 (14), 165 (20), 152 (12), 71 (11).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4-(Anthracen-9-ylmethoxy)benzaldehyd (5h)

In ein mit 10 ml DMF gefülltes Schlenk-Reaktionsgefäß wurden 130 mg (1.00 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd mit 270 mg (1.00 mmol) 9-(Brommethyl)anthracen und 300 mg (2.20 mmol) Kaliumcarbonat eingewogen und 8 h lang bei 90 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (HE-EE/ 10:1).

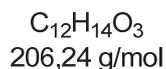
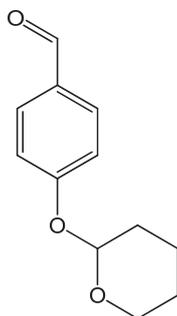
Ausbeute: gelber Feststoff, 230 mg (0.74 mmol), 74 %, Smp.: 169 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.04 (s, 1 H), 7.24 (m, 2 H), 7.49 (m, 2 H), 7.54 (m, 2 H), 7.91 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 8.23 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H), 8.55 (s, 1 H), 9.93 (s, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 63.4 (CH₂), 115.4 (CH), 123.9 (CH), 125.4 (CH), 125.9 (C_{quart}), 127.08 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 130.5 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 132.4 (CH), 164.4 (C_{quart}), 191.1 (CH).

EI (m/z (%)): 312 ([M]⁺, 3); 191 ([M - CHOC₆H₄O]⁺, 100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 4-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)benzaldehyd (5i)⁷⁵



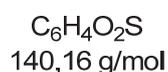
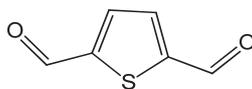
In einen Kolben wurden 2.44 g (20.0 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd, 56 mg (2.2 mmol) Pyridinium-*p*-Tolylsulfonsäure und 25 ml Dichlormethan vorgelegt. Dieser Mischung wurde über einen Zeitraum von 40 min. 2.69 g (30.0 mmol) 3,4-Dihydropyran zugetropft. An vollendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung für weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Mischung zunächst zwei Mal mit jeweils 50 ml Natronlauge (0.5 M) extrahiert und ein weiteres Mal mit 50 ml dest. Wasser. Die organischen Lösungsmittel wurden abgetrennt und das Produkt als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: farbloses Öl, 1.2 g (3.8 mmol), 20%.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.45 - 2.05 (m, 6 H), 3.60 (m, 1 H), 3.83 (m, 1 H), 5.51 (m, 1 H), 7.13 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H), 7.80 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H), 9.86 (s, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 18.6 (CH₂), 25.2 (CH₂), 30.2 (CH₂), 62.5 (CH₂), 96.3 (CH), 116.7 (CH), 130.6 (C_{quart}), 132.0 (CH), 162.3 (C_{quart}), 191.2 (CH).

EI-MS (m/z (%)): 312 ([M]⁺, 2.5); 191 ([M - COC₆H₄O]⁺, 100); 189 (22); 179 (22); 178 (21).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 2,5-Thiophen-dicarboxaldehyd (9k)¹³⁴

In einem ausgeheizten Zweihalskolben mit Septum wurden unter inerten Bedingungen 200 ml Diethylether vorgelegt. 2.8 g (12 mmol) 1,4-Dibromthiophen und 290 mg (2.50 mmol) TMEDA wurden zugegeben und innerhalb weniger Minuten durch Rühren gelöst. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis/Acetonbad) wurden 12.5 ml (20.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan innerhalb von 10 min zugetropft. Nun wurde die Lösung 1 h lang bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach der Zugabe von 15.0 ml (195 mmol) DMF wurde eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nach Erwärmen auf RT auf gesättigte Natriumchlorid-Lösung gegeben und 3-mal mit je 15 ml Diethylether extrahiert.

Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden nach Filtration im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mithilfe eines Gemisches aus Hexan und Ethylacetat eluiert.

Ausbeute: hellgelber Feststoff, 290 mg (2.07 mmol), 21 %, Smp.: $111\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 7.81 (s, 2 H), 10.00 (s, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 135.4 (CH), 149.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 183.7 (CH).

GC-MS ((m/z)(%)): 140 ($[\text{M}]^+$, 100), 139 (90), 111 ($[\text{C}_5\text{H}_3\text{OS}]^+$, 32), 83 ($[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]^+$, 18), 57 ($[\text{C}_2\text{HS}]^+$, 10).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diketonen 6.

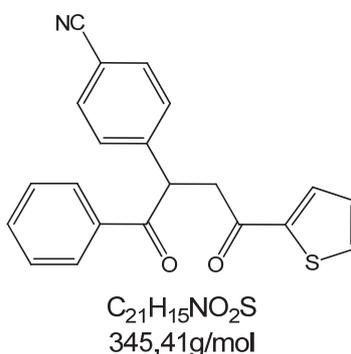
In einem ausgeheiztem Schlenk-Reaktionsgefäß wurden 3 ml abs. THF, 0.5 Äquivalente eines Chalkons **4**, 1.2 Äquivalente eines Aldehyds **5**, 1 ml trockenes Triethylamin sowie 0.2 Äquivalente eines Thiazoliums Salzes eingewogen. Die Reaktionslösung wurde dann mehrere Tage (DC-Kontrolle) bei 90 °C im Reaktor gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Diketonen im Ein-Topf-Verfahren.

In ein Mikrowellengefäß wurden 5 ml abs. THF, ein Äquivalent eines halogenierten Aromaten **1** eingewogen und mit Stickstoff entgast. Dazu wurden 1.0 Äquivalente eines Propargylalkohles **2**, 0.02 Äquivalente Palladium-Katalysator ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), 0.04 Äquivalente Kupfer(I)iodid, 0.2 Äquivalente Triphenylphosphan und 1.0 Äquivalente Diazabicycloundec-7-en (elektronenreich) oder 2.5 Äquivalente Triethylamin (elektronenarm) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Min. (DC-Kontrolle) in einem Mikrowellenreaktor auf 120 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in ein Schlenk-Reaktionsgefäß übergeführt und 1.2 Äquivalente eines Aldehyds **5**, 1 ml trockenes Triethylamin sowie 0.2 Äquivalente eines Thiazoliums Salzes eingewogen. Die Reaktionslösung wurde dann mehrere Tage (DC-Kontrolle) bei 90 °C im Reaktor gerührt. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat).

Tabelle 16: Hergestellte 1,4-Diketone.

Eintrag	Chalkon	Aldehyd	Produkt
1	516 mg (2.34 mmol) 4b	292 mg (2.61 mmol) 5a	725 mg (87 %) 6a
2	Ein-Topf	124 mg (1.17 mmol) 5k	180 mg (52 %) 6b
3	120 mg (0.50 mmol) 4c	78 mg (0.7 mmol) 5a	147 mg (60 %) 6c
4	112 mg (0.50 mmol) 4i	57 mg (0.6 mmol) 5l	56 mg (35 %) 6h
5	125 mg (0.47 mmol) 4	81 mg (0.8 mmol) 5l	26 mg (15 %) 6i
6	112mg (0.50 mmol) 4i	66 mg (0.6 mmol) 5k	68 mg (34 %) 6j

4-(1,4-Dioxo-1-phenyl-4-(thiophen-2-yl)butan-2-yl)benzonitril (6b)

Ausbeute: leuchtend gelber, kristalliner Feststoff, 180 mg (0.52 mmol), 52 %, Smp.: 138 °C.

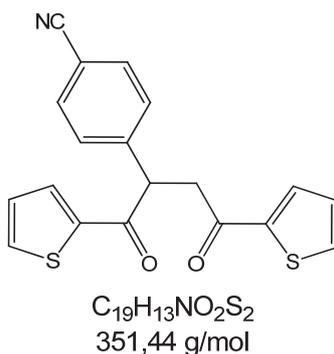
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.28 (dd, $^3J = 4.7$ Hz, $J = 17.6$ Hz, 1 H), 4.06 (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $J = 17.6$ Hz, 1 H), 5.37 (dd, $^3J = 4.6$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, 1 H), 7.11 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, 1 H), 7.49 (m, 7 H), 7.63 (dd, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, 1 H), 7.75 (dd, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.95 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 43.6 (CH₂), 48.4 (CH), 111.5 (C_{quart.}), 118.4 (C_{quart.}), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 132.4 (CH), 133.0 (CH), 133.5 (CH), 134.2 (CH), 135.8 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 143.8 (C_{quart.}), 190.1 (C_{quart.}), 197.8 (C_{quart.}).

EI-MS ((*m/z*)(%)): 345 ($[M]^+$, 1), 239 ($[C_{14}H_9NOS]^+$, 11), 149 (23), 127 ($[C_9H_5N]^+$, 5), 111 ($[C_5H_3OS]^+$, 25), 105 ($[C_7H_5O]^+$, 100), 77 ($[C_6H_5]^+$, 46).

MALDI-TOF ((*m/z*)): ber. 345.08; gef.: 345.9 ($[M]^+$).

4-(1,4-Dioxo-1,4-di(thiophen-2-yl)butan-2-yl)benzonitril (6c)



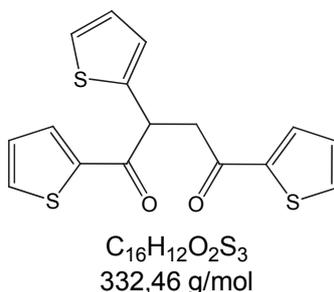
Ausbeute: bernsteinfarbener, kristalliner Feststoff, 147 mg (0.42 mmol), 60 %, Zersetzung ab 119 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.28 (dd, $^3J = 4.8$ Hz, $^3J = 17.6$ Hz, 1 H), 4.04 (dd, $^3J = 9.11$ Hz, $^3J = 17.61$ Hz, 1 H), 5.18 (dd, $^3J = 4.8$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, 1 H), 7.07 (dd, $^3J = 3.9$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, 1 H), 7.10 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 1 H), 7.51 (d, $^4J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.61 (m, 4 H), 7.74 (dd, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 3.8$ Hz, 1 H), 7.76 (dd, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 3.9$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 43.4 (CH_2), 50.0 (CH), 111.8 ($C_{quart.}$), 118.6 ($C_{quart.}$), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 132.6 (CH), 133.1 (CH), 133.3 (CH), 134.4 (CH), 134.8 (CH), 142.9 ($C_{quart.}$), 143.3 ($C_{quart.}$), 144.0 ($C_{quart.}$), 190.1 ($C_{quart.}$), 190.6 ($C_{quart.}$).

MALDI-TOF ((*m/z*)(%)): ber.: 351.4; gef.: 351.9 ($[M]^+$).

IR: 2225.9 (m), 1639 (s), 1604.8 (m), 1518.0 (m), 1504.5 (m), 1411.2 (s), 1367.5 (w), 1354.0 (m), 1338.6 (w), 1319.3 (w), 1294.2 (w), 1259.5 (m), 1246.0 (m), 1234.4 (m), 1209.4 (m), 1188.2 (m), 1089.8 (w), 1058.9 (m), 1022.3 (w), 941.3 (m), 904.6 (m).

1,2,4-Tri(thiophen-2-yl)butan-1,4-dion (6a)⁵⁵

Ausbeute: farbloser, kristalliner Feststoff, 725 mg (2.18 mmol), 87 %, Smp.: 101 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.38 (dd, ³J = 4.3 Hz, ³J = 17.5 Hz, 1 H), 4.09 (dd, ³J = 9.7 Hz, ³J = 17.5 Hz, 1 H), 5.40 (dd, ³J = 4.2 Hz, ³J = 9.7 Hz, 1 H), 6.91 (dd, ³J = 3.5 Hz, 5.1, 1 H), 6.98 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H), 7.12 – 7.08 (m, 2 H), 7.18 (dd, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 5.1 Hz, 1 H), 7.61 (m, 2 H), 7.76 (dd, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 3.8, 1 H), 7.86 (dd, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 44.3 (CH₂), 44.7 (CH₃), 125.5 (CH), 126.3 (CH), 127.5 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 132.6 (CH), 133.3 (CH), 134.2 (CH), 134.4 (CH), 140.6 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 190.5 (C_{quart}).

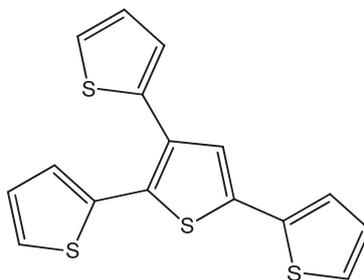
EI (m/z (%)): 332 ([M]⁺, 2), 128 (15), 111 ([C₁₁H₉OS₂]⁺, 47), 58 (36), 43 (100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 2,3,5-substituierter Thiophene 7

In ein mit Argon gefülltes Schlenk-Reaktionsgefäß wird das gewünschte Diketon **6** in Toluol und Lawessons Reagenz vorgelegt. Diese Reaktionsmischung wird 5 h lang bei 120 °C im Reaktor gerührt. Nach Ablauf der Zeit wird die Mischung zwei Mal mit 10% Natriumhydroxid-Lösung ausgeschüttelt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, da Trockenmittel abgefiltert und das Filtrat auf Celite adsorbiert. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatoraphisch getrennt (Lösungsmittel Hexan/Essigester 10:1)

Tabelle 17: Hergestellte Thiophene.

Eintrag	Diketon	Produktion
1	150 mg (0.45 mmol) 6a	97 mg (65 %) 7a
2	187 mg (0.54 mmol) 6b	53 mg (29 %) 7b
3	64 mg (0.2 mmol) 6	43 mg (67 %) 7c
4	105 mg (0.30 mmol) 6c	79 mg (75 %) 7d

2,3,5-Tri(thiophen-2-yl)thiophen (7a)⁵⁵

C₁₆H₁₀S₄
330,51 g/mol

Ausbeute: gelbes Öl, 97.2 mg (0.29 mmol), 65%.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.04 – 6.99 (m, 3H), 7.08 (dd, ⁴J = 0.9 Hz, ³J = 3.5 Hz, 1H), 7.13 (dd, ⁴J = 0.9 Hz, ³J = 3.5 Hz, 1 H), 7.18 (dd, ⁴J = 0.8, ³J = 3.5, 1 H), 7.22 (s, 1 H), 7.24 (dd, ⁴J = 0.8 Hz, ³J = 4.5 Hz, 1 H), 7.25 – 7.23 (m, 1 H), 7.30 – 7.27 (m, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 124.3 (CH), 125.1 (CH), 125.9 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 130.7 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}).

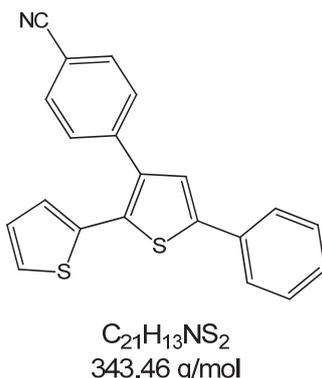
EI (m/z (%)): 330 ([M]⁺, 100), 285 (25), 149 (21), 127 (22), 111 (22), 97 (22), 71 (21), 69 (23), 57 (25).

IR (KBr): 3449 (s), 1719 (w), 1710 (w), 1685 (w), 1655 (m), 1638 (w), 1560 (m), 1543 (w), 1509 (w), 1491 (w), 1459 (w), 1406 (w), 1040 (m), 824 (s), 697 (s).

UV/VIS (CH₂Cl₂) (λ_{\max} (ϵ)): 349 nm (8700), 292 nm (10600).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂) (λ_{\max}): 445 nm.

Synthese von 4-(5-Phenyl-[2,2'-bithiophen]-3-yl)benzonitril (7b)



Ausbeute: hellgelber Feststoff, 53 mg (0.2 mmol), 29 %; Zersetzung bei 63 °C

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.04 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^3J = 5.1$ Hz, 1 H), 7.20 (s, 1 H), 7.21 (dd, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.27 (m, 6 H), 7.38 (m, 2 H), 7.55 (m, 2 H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 111.1 ($C_{quart.}$), 119.3 ($C_{quart.}$), 124.6 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 132.7 (CH), 133.5 ($C_{quart.}$), 136.9 ($C_{quart.}$), 137.0 ($C_{quart.}$), 137.1 ($C_{quart.}$), 139.6 ($C_{quart.}$), 141.4 ($C_{quart.}$).

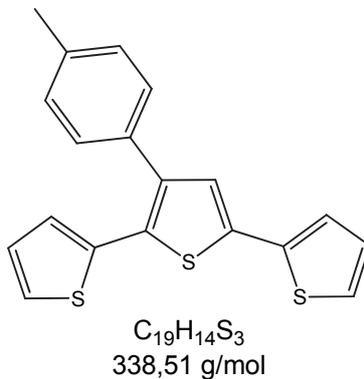
EI-MS (m/z)(%): 343 ($[M]^+$, 42), 327 ($[C_{21}H_{11}S_2]^+$, 21), 294 ($[C_{18}H_{14}S_2]^+$, 78), 293 ($[C_{18}H_{13}S_2]^+$, 66), 185 ($[C_{11}H_7NS]^+$, 54), 183 ($[C_{11}H_5NS]^+$, 100), 152 ($[C_{11}H_6N]^+$, 21), 149 (67), 139 ($[C_{10}H_5N]^+$, 34), 127 ($[C_9H_5N]^+$, 23), 111 ($[C_6H_7S]^+$, 31), 109 ($[C_6H_5S]^+$, 19), 105 (45), 97 ($[C_5H_5S]^+$, 40), 95 ($[C_5H_3S]^+$, 24), 85 ($[C_4H_5S]^+$, 36), 83 ($[C_4H_3S]^+$, 33), 81 ($[C_4HS]^+$, 21), 77 ($[C_6H_5]^+$, 27), 71 ($[C_3H_3S]^+$, 51), 69 (32), 57 ($[C_2HS]^+$, 55), 55 (28), 51 ($[C_3HN]^+$, 10), 43 (27).

Elementaranalyse für $C_{21}H_{13}NS_2$ (343.5): ber.: C: 73.44, H: 3.82, N: 4.08; gef.: C: 73.39, H: 4.09, N: 4.01.

IR (KBr): 3856 (w), 3841 (w), 3823 (w), 3753 (w), 3737 (w), 3713 (w), 3692 (w), 3678 (w), 3651 (w), 3449 (s), 2346 (m), 2222 (s), 1751 (w), 1719 (w), 1701 (w), 1701 (w), 1686 (w), 1655 (m), 1638 (m), 1601 (m), 1560 (w), 1543 (w), 1524 (w), 1509 (w), 1491 (w), 1459 (w), 1139 (w), 1179 (m), 817 (s), 751 (m), 691 (s), 566 (m).

UV/VIS (CH_2Cl_2) (λ_{max} (ϵ)): 259 nm (8220), 285 nm (36600), 322 nm (30000).

Fluoreszenz (CH_2Cl_2) (λ_{max}): 448 nm.

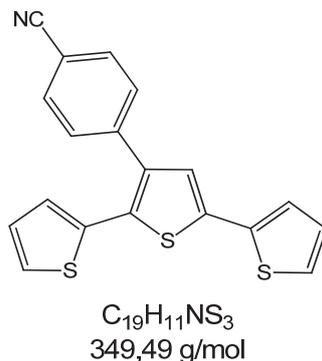
2,5-Di(thiophen-2-yl)3-*p*-tolylthiophen (7c)

Ausbeute: gelber Feststoff, 42.6 mg (0.13 mmol), 67 %

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.38 (s, 3 H), 6.92 (dd, $^3J = 3.7$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 1 H), 6.99 (dd, $^4J = 0.9$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.02 (dd, $^3J = 3.7$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 1 H), 7.12 (s, 1 H), 7.17 (m, 3 H), 7.19 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.22 (d, $^3J = 5.1$ Hz, 1 H), 7.27 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 21.5 (CH_3), 124.0 (CH), 124.8 (CH), 125.9 (CH), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 338 ($[M]^+$, 100), 205 (47), 85 (16), 71 (23), 69 (16), 57 (44), 55 (19), 43 (59), 41 (17).

Synthese von 4-([2,2':5',2''-Terthiophen]-3'-yl)benzonnitril (7d)

Ausbeute: gelber, kristalliner Feststoff, 79 mg (0.2 mmol), 75 %, Smp.: 129 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 6.95 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 2 H), 7.03 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^3J = 5.1$ Hz, 1 H), 7.12 (s, 1 H), 7.20 (m, 1 H), 7.24 (m, 2 H), 7.47 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.62 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 111.4 (C_{quart}), 119.0 (C_{quart}), 124.5 (CH), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 130.1 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.5 (CH), 134.7 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}).

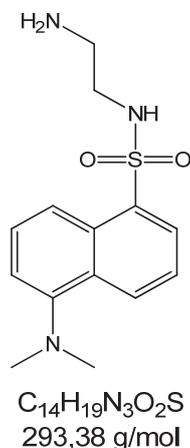
MALDI-TOF ((m/z)(%)): ber.: 349.01; gef.: 348.9 ($[M]^+$).

IR (ATR): 704 (s), 817.8 (s), 1045.4 (w), 1180.4 (m), 1402.3 (m), 1494.8 (m), 1602 (s), 2222.0 (s), 3066.8 (w), 3105.4 (w).

IR (KBr): 3855 (w), 3752 (w), 3449 (s), 2222 (s), 1719 (w), 1685 (w), 1655 (m), 1638 (m), 1603 (w), 1560 (w), 1543 (w), 1509 (w), 1491 (w), 1459 (w), 1400 (w), 1179 (m), 818 (s), 689 (s), 563 (m).

UV/VIS (CH_2Cl_2) (λ_{max} (ϵ)): 266 nm (40625), 268 nm (40580), 348 (35120).

Fluoreszenz (CH_2Cl_2) (λ_{max}): 475 nm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Dansylethylendiamin (8b)¹³⁵

In einen Einhalskolben wurden 1.25 g (4.60 mmol) Dansylchlorid in 20 ml Dichlormethan gelöst und anschließend mit Wasser/Eis gekühlt. Zu dieser Lösung wurde 14.4 ml (21.6 mmol) Ethylendiamin in 50 ml Dichlormethan zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 0.5 h weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 N HCl angesäuert und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurde wässrige Phase mit 6 N NaOH versetzt und erneut mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und anschließend das Dichlormethan entfernt.

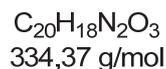
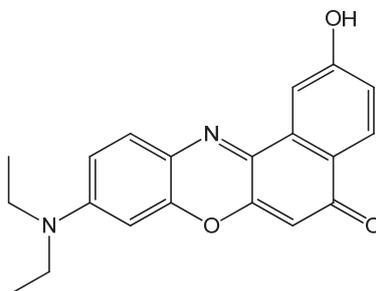
Ausbeute: leicht gelber Feststoff, 850 mg (2.90 mmol), 62%, Smp.: 149 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.67 (m, 2H), 2.86 (s, 6H), 2.89 (m, 2H), 7.16 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H), 7.49 (t, ³J = 7.9 Hz, 1 H), 7.54 (t, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 8.23 (d, ³J = 7.3 Hz, 1 H), 8.29 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 8.51 (d, ³J = 8.5, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 41.0 (CH₂), 45.6 (CH₃), 45.7 (CH₂), 115.4 (CH), 118.9 (CH), 123.4 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (C_{quart}), 129.8 (CH), 130.1 (C_{quart}), 130.6 (CH), 134.9 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 293 ([M]⁺, 2); 235 ([M - NH₂CH₂CH₂NH]⁺, 6); 71 (66); 70 (51); 60 (48); 59 (32), 44 (45); 43 (100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 9-(Diethylamino)-2-hydroxy-5H-benzo[a]phenoxazin-5-one (13b)⁷⁷



(1) In einem Kolben wurden 6.00 g (36.3 mmol) 3-Diethylaminophenol mit 8 ml Wasser und 13 ml (37 %) Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde auf 0 °C gekühlt und eine Mischung von 2.49 g (36.2 mmol) Natriumnitrit in 18 ml Wasser wurde langsam zugetropft (30 min.; Temp. 0 °C). Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 4 h bei 0 °C gerührt. Das HCl-Salz wurde abfiltriert, getrocknet (Trockenschrank 50 °C) und anschließend in 100 ml Ethanol gelöst. Mit Ether wurde das Produkt ausgefällt.

Ausbeute: 3.94 g (22.1 mmol), 61 %. Smp.: 174 °C Zersetzung.

(2) Das so erhaltene Nitrosophenol (1.0 g, 5.6 mmol) wurde dann in 100 ml DMF und 0.75 g (4.7 mmol) Dihydroxynaphthalen 4 h lang bei 155 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Essigester).

Ausbeute: roter Feststoff, 0.39 g (1.17 mmol), 21 %, Smp.: 201 °C.

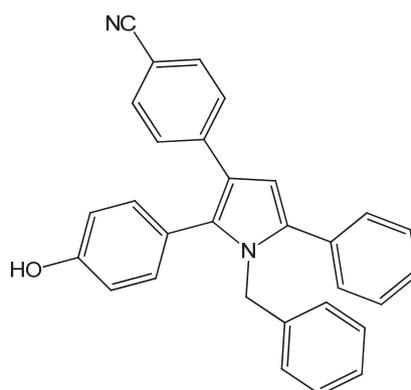
¹H-NMR (300 MHz, d⁶-DMSO): δ 1.16 (t, ³J = 6.7 Hz, 6 H), 3.48 (m, 4 H), 6.15 (s, 1 H), 6.64 (s, 1 H), 6.79 (d, ³J = 7.97 Hz, 1 H), 7.08 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1 H), 7.56 (d, ³J = 8.9 Hz, 1 H), 7.88 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.97 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 10.42 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, d⁶-DMSO): δ 12.4 (CH₃), 44.4 (CH₂), 96.0 (CH), 104.1 (CH), 108.1 (CH), 109.9 (CH), 118.3 (CH), 123.8 (C_{quart}), 127.5 (CH), 130.8 (CH), 133.7 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 146.4 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 181.6 (C_{quart}).

MALDI-TOF(*m/z* (%)): ber.: 334.13, ber.: 335.9 ($[M]^+$, 100).

4-(1-Benzyl-2-(4-hydroxyphenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrrol-3-yl)benzonnitril (**16**)

In ein Schlenk-Reaktionsgefäß mit 10 ml THF wurden 910 mg (5.00 mmol) Brombenzonnitril **1a**, 660 mg (5.00 mmol) 1-Phenylprop-2-in-1-ol **2a**, 70 mg (0.10 mmol) Palladium-Katalysator ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), 40 mg (0.20 mmol) Kupfer(I)iodid und 1.7 ml (12 mmol) an Triethylamin gegeben und für 10 h bei 90 °C im Ölbad gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 1.1 g (5.25 mmol) 4-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)benzaldehyd **5i**, 385 mg des Thiazoliumsalzes **15b**, 2.5 ml (18 mmol) Triethylamin und es wurde 96 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden 10 ml Essigsäure und 2.6 g (25 mmol) Benzylamin zugegeben und für weitere 72 h lang bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Carbonatlösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, gefiltert auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat; 20:1)



$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$
426,51 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff; 554 mg (1,29 mmol), 26 %, Smp.: 202 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 5.15 (s, 2 H), 6.7 (m, 3 H), 6.82 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.07 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.12 (m, 3 H), 7.29 (m, 1 H), 7.36 (m, 3 H), 7.41 (m, 2 H), 7.46 (m, 2 H), 7.52 (m, 2 H), 8.61 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 49.4 (CH_2), 108.7 (C_{quart}), 109.8 (CH), 116.5 (C_{quart}), 116.6 (CH), 119.8 (C_{quart}), 121.9 (C_{quart}), 124.3 (C_{quart}), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 132.7 (CH), 133.3 (CH), 134.2 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber. 426.5; gef.: 426.0 ($[\text{M}]^+$, 100) .

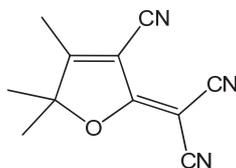
UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ (CH_2Cl_2 , RT) = 276 nm ($18600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 319 nm ($12600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 442$ nm, Stokes Shift: 8700 cm^{-1} . **Quantenausbeute Φ_f :** 11%,

IR: 3342 (w), 2229 (m), 1601 (s), 1516 (m), 1450 (m), 1402 (w), 1338 (m), 1267 (s), 1228 (m), 1172 (m), 1072 (w), 939 (w), 839 (s).

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (426.5) ($[\text{M}]^+ + 0.25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$): ber.: C 81.15, H 5.07, N 6.26. gef.: C 81.01, H 5.01, N 6.14.

ESI HR MS ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O-H}^+$ $m/z = 425.16594$. gef.: 425.16485

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-(3-Cyano-4,5,5-trimethylfuran-2(5H)-yliden)malononitril (17a)⁸⁰

C₁₁H₉N₃O
199,21 g/mol

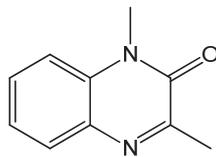
In ein Mikrowellengefäß (10 ml) wurden 919 mg (9.00 mmol) 3-Hydroxy-3-methylbutanon, 1.18 g Malononitril (17.9 mmol) und 95 mg (1.4 mmol) Natriumethoxid eingewogen und dann in einem Mikrowellenreaktor 10 min. lang auf 80 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird mit wenig Ethanol in einen Rundkolben übergeführt und das Lösungsmittel langsam wieder abgetrennt, bis der Kristallisationsprozess einsetzte. Die ausgefallenen Kristalle wurden isoliert, in wenig Ethanol umkristallisiert und anschließend im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: farblose Kristalle 660 mg (3.31 mmol), 37 %, Smp.: 199 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.62 (s, 6 H), 2.36 (s, 3 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 24.5 (CH₃), 99.9 (C_{quart}), 104.9 (C_{quart}), 109.1 (C_{quart}), 110.5 (C_{quart}), 111.1 (C_{quart}), 175.3 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 199 (M, 20.6); 185 (12.5), 184 (M-CH₃, 100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,3-Dimethylchinoxalin-2(1H)-on (17b)⁸¹

C₁₀H₁₀N₂O
174,20 g/mol

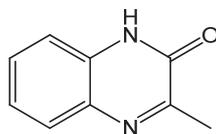
In ein Schlenk-Reaktionsgefäß wurden 320 mg (2.00 mmol) 3-Methylchinoxalin-2(1H)-on, 276 mg (2.00 mmol) Kaliumcarbonat, 20 ml Aceton und zuletzt Methyljodid 470 mg (3.30 mmol) eingefüllt. Die Reaktionsmischung wurde dann 3.5 h lang bei 60 °C im Ölbad erhitzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und in Benzin (60-80) umkristallisiert.

Ausbeute: farbloser Feststoff; 21 mg (1.2 mmol), 60 %, Smp.: 87 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.59 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 7.31 (m, 2 H), 7.51 (m, 1 H), 7.79 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 21.7 (CH₃), 29.2 (CH₃), 113.7 (CH), 123.7 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 155.3 (C_{quart}), 158.5 (C_{quart}).

EI-MS (m/z (%)): 174 ([M]⁺, 100), 146 (49), 145 (47), 131 (38).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 3-Methylchinoxalin-2(1H)-on (18)⁸¹

C₉H₈N₂O
160,17 g/mol

In einen Rundkolben wurden 455 mg (4.13 mmol) Natriumpyruvat, 444 mg (4.11 mmol) 1,2-Phenylendiamin, 20 ml Wasser und 25 Tropfen konz. Salzsäure eingewogen. Die Lösung wurde 2.5 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde gefiltert und mit etwas kaltem Wasser gewaschen. Das so isolierte Produkt wurde dann im Anschluss im Trockenofen getrocknet.

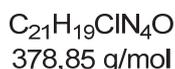
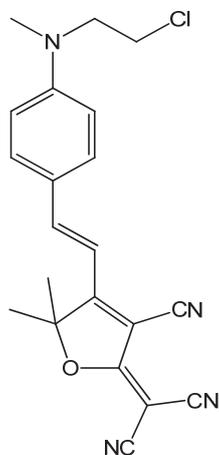
Ausbeute farbloser Feststoff, 516 mg (3.22 mmol), 79 %, Smp.: 251 °C

¹H-NMR (300 MHz, d⁶-DMSO): δ 2.39 (s, 3 H), 7.25 (m, 2 H), 7.46 (ddd, ³J = 8.6 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.68 (m, 1 H), 12.29 (b, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, d⁶-DMSO): δ 20.5 (CH₃), 115.2 (CH), 123.0 (CH), 127.9 (CH), 129.3 (CH), 131.7 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 154.9 (C_{quart}), 159.2 (C_{quart}).

GC-MS (m/z (%)): 160 ([M]⁺, 90), 132 (100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von (*E*)-2-(4-(4-((2-Chlorethyl)-(methyl)amino)styryl)-3-cyano-5,5-dimethylfuran-2(5*H*)-yliden)malononitril (19a)⁸⁰



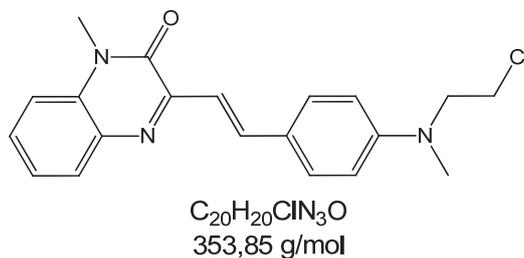
In einem Schlenkrohr wurden 393 mg (1.99 mmol) des 4-((2-Chlorethyl)(methyl)amino)benzaldehyds, 398 mg (2.00 mmol) 2-(3-Cyano-4,5,5-trimethylfuran-2(5*H*)-yliden)malononitril, 8 ml Pyridin sowie 10 Tropfen Essigsäure eingewogen und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben und 2 h lang gerührt. Der ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: roter Feststoff, 215 mg (0.57 mmol), 29 %, Smp.: 188 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.76 (s, 6 H), 3.18 (s, 3 H), 3.69 (m, 2 H), 3.82 (m, 2 H), 6.77 (m, 3 H), 7.59 (m, 3 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 26.9 (CH₃), 39.6 (CH₃), 40.5 (CH₂), 54.0 (CH₂), 95.5 (C_{quart}), 97.1 (C_{quart}), 109.8 (CH), 111.3 (C_{quart}), 111.8 (C_{quart}), 112.4 (CH), 112.6 (C_{quart}), 122.8 (C_{quart}), 132.3 (CH), 148.1 (CH), 152.4 (C_{quart}), 174.4 (C_{quart}), 176.2 (C_{quart}).

MALDI-TOF(*m/z* (%)): ber. 378.1 [³⁵Cl-M]; gef.: 378.8 (100, [M]⁺)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (*E*)-3-(4-((2-Chlorethyl)-(methyl)amino)styryl)-1-methylchinoxalin-2(1*H*)-on (19b)⁸¹

In einem Schlenk-Reaktionsgefäß wurden 175 mg (1.00 mmol) 1,3-Dimethylchinoxalin-2(1*H*)-on, 235 mg (1.20 mmol) 4-((2-Chlorethyl)(methyl)amino)benzaldehyd und 6 Tropfen Piperidin eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde in einem 170 °C heißen Ölbad 10 min. lang gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie auf Celite adsorbiert und anschließend mittels Flash-Chromatographie gereinigt (Hexan:Essigester 4:1).

Ausbeute: gelb-oranger Feststoff, 162 mg (0.458 mmol) 46 %, Smp.: 211 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.99 (s, 3 H), 3.60 (m, 7 H), 6.62 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.20 (m, 3 H), 7.36 (m, 1 H), 7.50 (m, 3 H), 7.76 (d, ³J = 7.95 Hz, 1 H), 8.01 (d, ³J = 16.05 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 29.3 (CH₃), 39.2 (CH₃), 40.5 (CH₂), 54.2 (CH₂), 111.9 (CH), 113.63 (CH), 117.6 (C_{quart}), 123.9 (CH), 125.4 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 138.9 (CH), 149.3 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 155.3 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z* (%)): ber.: 353.8 [³⁵Cl-M]; gef.: 354.29 ([³⁵Cl-M]⁺, 100).

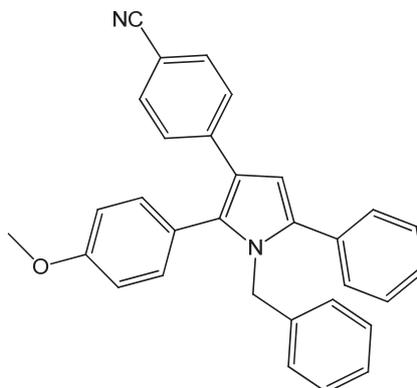
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Bichromophoren (20)

(1) Zu einem Äquivalent des Pyrrols 4-(1-Benzyl-2-(4-hydroxyphenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrrol-3-yl)benzonnitril **16** wurden 1.0 Äquivalente eines halogenhaltigen Chromophors, 2.0 Äquivalente Kaliumcarbonat als Base sowie einige ml DMF als Lösungsmittel eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde dann 5 h lang im Ölbad bei 100 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit Celite versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat).

(2) In einem Schlenk-Reaktionsgefäß wurden 1.0 Äquivalente 4-(1-Benzyl-2-(4-hydroxyphenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrrol-3-yl)benzonnitril, 1.0 Äquivalente Kaliumiodid in 6 ml trockenem Dimethylformamid vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde mit einem Eis/Wasserbad gekühlt und dann mit 2.0 Äquivalenten Natriumhydrid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurden 1.0 Äquivalente vom halogenhaltigen Chromophors **19** hinzugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur gebracht. Dann wurde der Kolben im Ölbad 3.5 h lang auf 90 °C erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Mischung mit einigen Millilitern Wasser versetzt und das dreimal Rohprodukt mit Ethylacetat extrahiert. Die Reinigung erfolgte chromatographisch an Kieselgel (Hexan:Ethylacetat 4:1).

Tabelle 18: Hergestellte Bichromophore **20**.

Eintrag	Chromophor 1	Chromophor 2	Produkt
1	43 mg (0.1 mmol) 16	50 mg (0.4 mmol) CH₃I	39 mg 20a (68 %)
2	58 mg (0.1 mmol) 16	27 mg (0.1 mmol) 1d	57mg 20b (93 %)
3	44 mg (0.1 mmol) 16	28 mg (0.1 mmol) 14	42 mg 20c (61 %)
4	44 mg (0.1 mmol) 16	42 mg (0.1 mmol) 1e	46 mg 20d (59 %)
5	105 mg (0.25 mmol) 16	96 mg (0.25 mmol) 19a	70 mg 20e (39 %)
6	105 mg (0.25 mmol) 16	84 mg (0.25 mmol) 19b	78 mg 20f (38 %)

4-(1-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-5-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)benzotrifluorid (20a)

$C_{31}H_{24}N_2O$
440,54 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 30 mg (0.1 mmol), 68 %, Smp.: 166 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 3.79 (s, 3 H), 5.05 (s, 2 H), 6.57 (s, 1 H), 6.66 (m, 2 H), 6.81 (d, $^3J = 8.84$ Hz, 2 H), 7.07 (d, $^3J = 8.43$ Hz, 2 H), 7.12 (m, 2 H), 7.24 - 7.42 (m, 10 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 48.6 (CH_2), 55.4 (CH_3), 108.1 (C_{quart}), 109.0 (CH), 114.4 (CH), 119.8 (C_{quart}), 121.5 (C_{quart}), 124.7 (C_{quart}), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 132.2 (CH), 132.5 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 440.2; gef.: 440.05 ($[\text{M}]^+$, 100).

IR: 2224 (m), 1601 (s), 1576 (m), 1516 (m), 1489 (m), 1470 (w), 1386 (w), 1354 (m), 1306 (w), 1290 (m), 1253 (s), 1178 (m), 1109 (w), 1028 (m), 1016 (w), 839 (s), 769 (m), 759 (s), 723 (s), 698 (s).

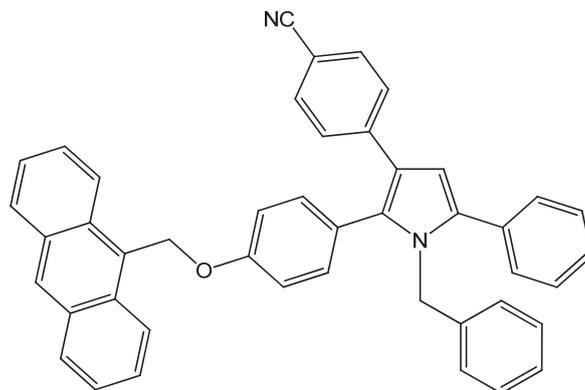
UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ (CH_2Cl_2 , RT) = 276 nm ($30600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 316 nm ($20200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 445.5$ nm, Stokes Shift: 9200 cm^{-1} . **Quantenausbeute** Φ_f : 28%.

Elementaranalyse für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (440.5) (M + 0.05 CH_2Cl_2): ber.: C 83.85, H 5.46, N 6.30; gef.: C 83.85, H 5.80, N 6.10.

ESI HR MS ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ $m/z = 441.19614$. gef.: 441.19728

4-(2-(4-(Anthracen-9-ylmethoxy)phenyl)-1-benzyl-5-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)benzotrifluorid (20b)



$C_{45}H_{32}N_2O$
616,75 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 57 mg (0.1 mmol), 93 %, Smp.: 202 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 5.10 (s, 2 H), 5.95 (s, 2 H), 6.58 (s, 1 H), 6.71 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 2 H), 7.05 (m, 2 H), 7.15 (m, 5 H), 7.31 (m, 4 H), 7.38 (m, 2 H), 7.48 (m, 5 H), 7.55 (m, 2 H), 8.05 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H), 8.28 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H), 8.53 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 48.7 (CH_2), 63.1 (CH_2), 108.2 (C_{quart}), 109.2 (CH), 115.5 (CH), 119.8 (C_{quart}), 121.6 (C_{quart}), 124.1 (CH), 125.3 (CH), 125.3 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.8 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.4 (CH), 131.3 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 132.2 (CH), 132.7 (CH), 133.2 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}).

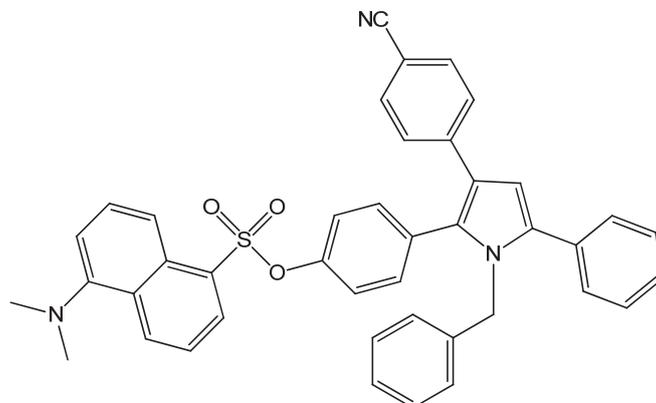
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 616.2; gef.: 617.2 ($[M]^+$, 60).

IR: 1603 (m), 1516 (w), 1489 (w), 1450 (w), 1244 (s), 1224 (w), 1175 (m), 1001 (w), 989 (w), 835 (s), 762 (s), 731 (s), 698 (s).

UV-Vis $\lambda_{max}(\epsilon)$ (CH_2Cl_2 , RT) = 258 nm ($192800 L mol^{-1} cm^{-1}$), 315.5 nm ($29800 L mol^{-1} cm^{-1}$), 329 nm ($29600 L mol^{-1} cm^{-1}$), 367 nm ($18100 L mol^{-1} cm^{-1}$), 387 nm ($14200 L mol^{-1} cm^{-1}$). **Fluoreszenz:** λ_{max} (317+330 nm) = 443.5 nm, Stokes Shift: $9000 cm^{-1}$. (260+367+387nm) 394 nm, 415.5 nm, 439.5 nm, Stokes Shift: $500 cm^{-1}$.

Quantenausbeute Φ_f : 9%.

Elementaranalyse für $C_{45}H_{32}N_2O$ (616.8):(M + 0.25 $CHCl_3$): ber.: C 84.41, H 5.10, N 4.34; gef.: C 84.15, H 5.08, N 6.17.

4-(1-Benzyl-3-(4-cyanophenyl)-5-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)phenyl-5-dansyl (20c)

$C_{42}H_{33}N_3O_3S$
659,79 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 42 mg (0.1 mmol), 61 %; Smp.: 124 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 2.9 (s, 6 H), 4.97 (s, 2 H), 6.52 (m, 3 H), 6.80 (d, $^3J = 8.37$ Hz, 2 H), 6.93 (d, $^3J = 8.79$ Hz, 2 H), 7.08 (m, 5 H), 7.23 (m, 1 H), 7.33 (m, 7 H), 7.44 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.64 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 8.06 (dd, $^4J = 1.3$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H), 8.44 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H), 8.62 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 45.7 (CH₃), 48.8 (CH₂), 108.5 (C_{quart}), 109.3 (CH), 116.0 (CH), 119.6 (C_{quart}), 122.2 (C_{quart}), 122.7 (CH), 123.0 (CH), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (C_{quart}), 130.3 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 131.4 (CH), 131.6 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.1 (CH), 132.3 (CH), 132.5 (CH), 132.8 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 149.7 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 659.2; gef.: 660.17 ($[M]^+$, 100).

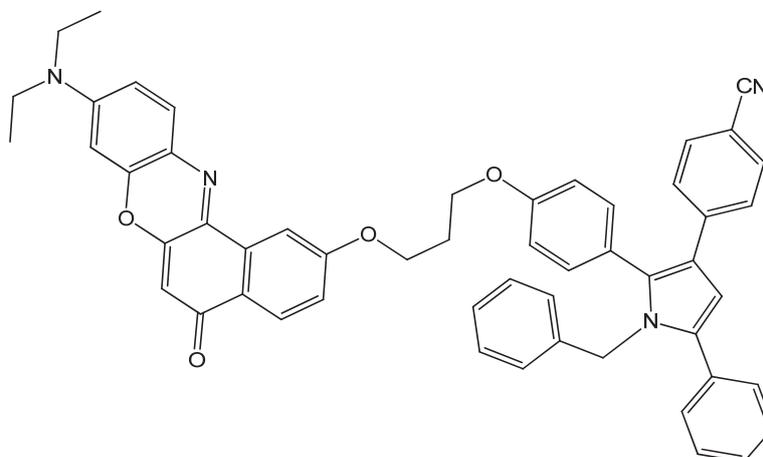
UV-Vis $\lambda_{max}(\epsilon)$ (CH_2Cl_2 , RT) = 266 nm (54400 L mol⁻¹ cm⁻¹), 312 nm (32200 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 519$ nm, Stokes Shift: 12700 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 28%.

IR: 2924 (w), 2222 (w), 1602 (m), 1570 (w), 1508 (w), 1452 (w), 1369 (s), 1307 (w), 1193 (m), 1174 (s), 1145 (s), 1049 (w), 1018 (w), 943 (w), 860 (s), 844 (s).

ESI HR MS ber. für $C_{42}H_{33}N_3O_3S+H^+$ $m/z = 660.23154$ gef.: 660.23087.

4-(1-Benzyl-2-(4-(3-((9-(diethylamino)-5-oxo-5H-benzo[a]phenoxazin-2-yl)oxy)propoxy)phenyl)-5-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)benzotrifluorid (20d)



$C_{53}H_{44}N_4O_4$
800,94 g/mol

Ausbeute: roter Feststoff, 46 mg (0.1mmol), 59 %; Smp.: 143 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 1.26 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 6 H), 2.36 (p, $^3J = 6.2$ Hz, 2 H), 3.58 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H), 4.29 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2 H), 4.42 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2 H), 5.16 (s, 2H), 6.12 (s, 1H), 6.60 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 1H), 6.68 (m, 3 H), 6.82 (dd, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 2 H), 6.99 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.11 (m, 3 H), 7.17 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.27 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 1H), 7.31 (m, 1 H), 7.37 (m, 2 H), 7.40 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H), 7.46 (m, 2H), 7.53 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.58 (d, $^3J = 9.0$ Hz), 8.08 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H), 8.11 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ 12.9 (CH₃), 45.6 (CH₂), 49.0 (CH₂), 65.2 (CH₂), 65.7 (CH₂), 97.1 (CH), 105.4 (CH), 107.6 (CH), 108.8 (C_{quart}), 109.9 (CH), 110.7 (CH), 111.5 (C_{quart}), 115.7 (CH), 118.7 (CH), 119.7 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 125.1 (C_{quart}), 125.5 (C_{quart}), 126.6 (C_{quart}), 126.6 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 131.9 (CH), 132.8 (CH), 133.3 (CH), 134.1 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 160.0 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 800.3 gef.: 801.3 ([M]⁺, 100).

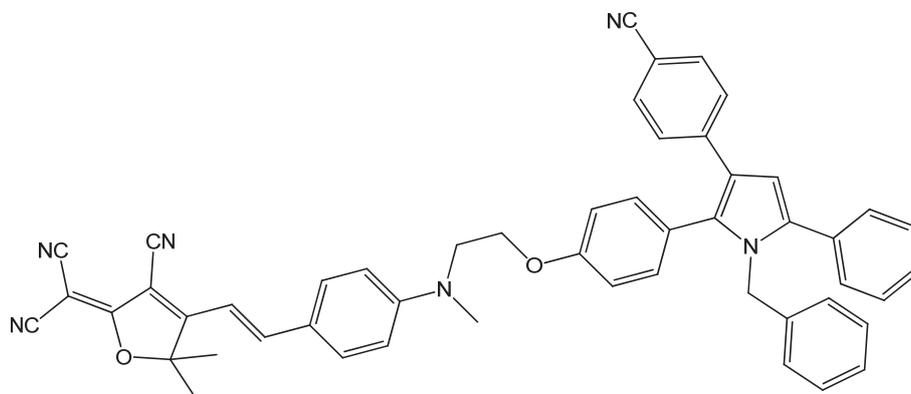
UV-Vis $\lambda_{\max}(\epsilon)$ (CH₂Cl₂, RT) = 267.5 nm (16200 L mol⁻¹ cm⁻¹), 294 nm (7200 L mol⁻¹ cm⁻¹), 316 nm (6000 L mol⁻¹ cm⁻¹), 529.5 nm (10500 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: λ_{\max} = 596 nm, Stokes Shift: 2000 cm⁻¹.

IR: 2965 (w), 2926 (w), 2222 (w), 1732 (w), 1709 (w), 1620 (m), 1595 (s), 1580 (s), 1516 (m), 1495 (m), 1466 (m), 1406 (m), 1339 (m), 1314 (m), 1254 (s), 1223 (m), 1177 (m), 1111 (s), 1080 (m), 1026 (m), 966 (w), 907 (w), 876 (w), 827 (s), 795 (s).

ESI HR MS ber. für C₅₃H₄₄N₄O₄+H⁺ m/z = 801.34353 gef.: 801.34390

(E)-2-(4-(4-((2-(4-(1-Benzyl-3-(4-cyanophenyl)-5-phenyl-1H-pyrrol-2-yl)phenoxy)ethyl)(methyl)amino)styryl)-3-cyano-5,5-dimethylfuran-2(5H)-ylidene)malononitril (20e)



$C_{51}H_{40}N_6O_2$
768,90 g/mol

Ausbeute: blauer Feststoff, 78 mg (0.1 mmol), 39 %, Smp.: 135 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.76 (s, 6 H), 3.22 (s, 3 H), 3.91 (t, $^3J = 5.2$ Hz, 2 H), 4.19 (t, $^3J = 5.2$ Hz, 2 H), 5.05 (s, 2 H), 6.57 (s, 1 H), 6.66 (dd, $^3J = 6.7$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 2 H), 6.79 (m, 5 H), 7.08 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.13 (m, 3 H), 7.24 - 7.39 (m, 7 H), 7.41 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.56 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H), 7.61 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 26.9 (CH₃), 39.8 (CH₃), 48.5 (CH₂), 51.9 (CH₂), 65.4 (CH₂), 97.1 (C_{quart}), 108.0 (C_{quart}), 109.1 (CH), 109.5 (CH), 111.5 (C_{quart}), 112.7 (CH), 114.8 (CH), 119.7 (C_{quart}), 121.6 (C_{quart}), 122.7 (C_{quart}), 125.4 (C_{quart}), 126.0 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 132.1 (CH), 132.3 (CH), 132.6 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 148.2 (CH), 152.9 (C_{quart}), 158.4 (C_{quart}), 174.4 (C_{quart}), 176.3 (C_{quart}.)

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 768.3; gef.: 769.3 ($[M]^+$, 100)

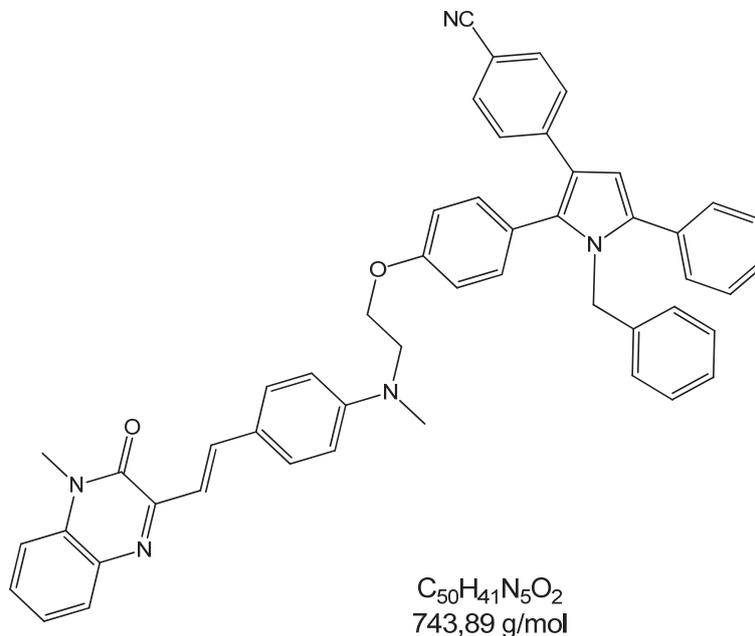
UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 302$ nm (34700 L mol⁻¹ cm⁻¹), 566 nm (51900 L mol⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 442$ nm; $\lambda_{max} = 618$ nm, Stokes Shift: 1500 cm⁻¹;

IR: 2960 (w), 2357 (w), 2222 (m), 1599 (w), 1558 (m), 1516 (s), 1464 (m), 1435 (w), 1371 (s), 1276 (s), 1244 (m), 1190 (m), 1170 (s), 1150 (m), 1105 (m), 1072 (m), 1031 (m), 1016 (m), 966 (w), 937 (w), 839 (m), 815 (m), 795 (m).

ESI HR MS ber. für $C_{51}H_{40}N_6O_2+Na^+$ $m/z = 791.31050$. gef.: 791.31045

(E)-4-(1-Benzyl-2-(4-(2-(methyl(4-(2-(4-methyl-3-oxo-3,4-dihydrochinoxalin-2-yl)vinyl)phenyl)amino)ethoxy)phenyl)-5-phenyl-1H-pyrrol-3-yl)benzotrifluoridat (20f)



Ausbeute: oranger Feststoff, 70 mg (0.1 mmol), 38%, Smp.: 152 °C.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 3.12 (s, 3H), 3.73 (s, 3 H), 3.82 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 2 H), 4.15 (m, 2 H), 5.06 (s, 2 H), 6.58 (s, 1 H), 6.66 (m, 2 H), 6.75 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H), 6.8 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.07 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.26 – 7.50 (m, 9 H), 7.62 (m, 2H), 7.85 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1 H), 8.11 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 29.3 CH_3 , 39.5 (CH_3), 48.5 (CH_2), 51.8 (CH_2), 65.4 (CH_2), 108.0 (C_{quart}), 109.0 (CH), 112.0 (CH), 113.7 (CH), 114.8 (CH), 117.5 (CH), 119.7 (C_{quart}), 121.4 (C_{quart}), 123.9 (CH), 125.0 (C_{quart}), 125.1 (C_{quart}), 126.0 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 132.1 (CH), 132.5 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 149.8 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 155.4 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 743.3; gef.: 744.3 ($[M]^+$, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 267$ nm (54700 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 318 (33100 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 446 (51700 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$); **Fluoreszenz:** $\lambda_{max} = 445$ nm, **Quanten Ausbeute Φ_f :** <1%; $\lambda_{max} = 551$ nm, Stokes Shift: 4200 cm $^{-1}$, **Quanten Ausbeute Φ_f :** 4%.

IR: 2963 (w), 2928 (w), 2907 (w), 2220 (w), 1651 (w), 1599 (m), 1514 (w), 1489 (w), 1470 (w), 1450 (w), 1412 (w), 1377 (w), 1350 (w), 1317 (w), 1304 (w), 1258 (s), 1179 (m), 1084 (s), 1013 (s), 864 (m), 790 (s).

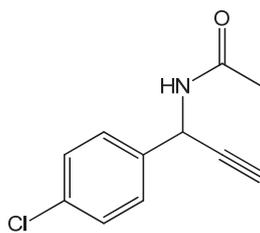
ESI HR MS ber. für (C₅₀H₄₂N₅O₂+H⁺) m/z = 744.33330. gef: 744.33373.

Synthese der Propargylamide 21

Man legte in einem 100 ml Rundkolben 40 mmol des Propargylalkohols, 1.0 Äquivalente wasserfreies Natriumsulfat und 6.2 ml wasserfreies Acetonitril vor. Die Reaktionslösung wurde mit einem Eis/Natriumchlorid-Gemisch auf -20 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung aus 4 ml Acetonitril und 10 mmol konz. Schwefelsäure langsam hinzu getropft. Nach dem Zutropfen wurde die Eiskühlung weggenommen und die Reaktionsmischung 24 h lang bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung eingeeengt und mit Eis vermischt, sodass zwei Phasen entstanden. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Produkt unter vermindertem Druck auf Celite adsorbiert und dann chromatographisch über Kieselgel gereinigt. (Laufmittel für die Flash-Chromatographie: Hexan/Ethylacetat: 2/1).

Tabelle 19: Hergestellte Propargylamide.

Eintrag	Propargylalkohol	Propargylamid Ausbeute
1	6.6 g (40 mmol) 2f	5.9 mg (71 %) 21a
2	7.3 g (50 mmol) 2e	2.8 mg (31 %) 21b

***N*-(1-(4-Chlorphenyl)prop-2-ynyl)acetamid (21a)¹³⁶**

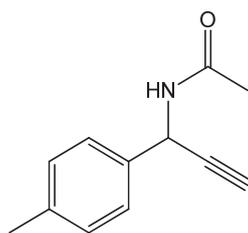
C₁₁H₁₀ClNO
207,66 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 5.91 g (28.5 mmol), 71 %, Smp.: 117 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.00 (s, 4 H), 2.49 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 6.04 – 5.95 (m, 2 H), 7.32 – 7.29 (m, 2 H), 7.42 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 23.4 (CH₃), 44.1 (CH₃), 73.7 (CH), 81.4 (C_{quart}), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 134.4 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 169.1 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 209 ([³⁷Cl - M⁺], 34), 207 ([³⁵Cl - M⁺], 100), 172 ([M⁺ - Cl], 24), 164 ([M⁺ - C₂H₃O], 34), 149 ([M⁺ - C₂H₄NO], 30), 138 (17), 130 (96), 113 (18), 43([M⁺ - C₂H₃O], 29).

***N*-(1-*p*-Tolylprop-2-ynyl)acetamid (21b)¹³⁶**

C₁₂H₁₃NO
187,24 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 2.88 g (15.3 mmol), 31 %, Smp.: 124 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.92 (d, ³*J* = 2.0 Hz, 3 H), 2.27 (s, 3 H), 2.40 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1 H), 5.89 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1 H), 5.99 (s, 1 H), 7.09 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.32 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 21.3 (CH₃), 23.4 (CH₃), 44.5 (CH), 73.0 (CH), 82.1 (C_{quart}), 127.2 (CH), 129.6 (CH), 135.6 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 187 ([M⁺], 100), 172 ([M⁺ - CH₃], 18), 144 ([M⁺ - C₁₀H₁₀N], 45), 130, 129 ([M⁺ - C₁₀H₉]), 128 (30), 118 (18), 117 (23), 43([M⁺ - C₂H₃O]).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Indolyl-Oxazolen im Ein-Topf-Verfahren.

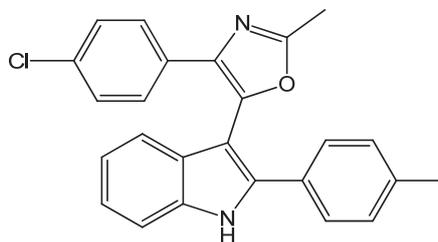
In einem Mikrowellengefäß wurden 3 ml abs. THF und 0.50 mmol Propargylamin **21** mit 1.00 Äq. eines aromatischen Säurechlorids **22**, 2 mol-% (7 mg) PdCl₂(PPh₃)₂, 4 mol-% (4 mg) CuI, 1.0 Äquivalente Triethylamin zugefügt und in die Lösung Argon eingeleitet. Die Mischung wurde 10 min. lang in einem Mikrowellenreaktor bei 120 °C gerührt. Die Cyclisierung wurde durch die Zugabe von 2.0 Äq. PTSA und 1.00 ml *t*-Butanol sowie durch Erwärmen der Reaktionsmischung im Mikrowellenreaktor auf 80 °C unterstützt. Zuletzt wurden der Reaktionsmischung ein weiteres Äquivalent PTSA und 2.0 Äquivalente des entsprechenden Hydrazins zugegeben und 2 h lang im Mikrowellenreaktor bei 150 °C gerührt.

Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat 8:1).

Tabelle 20: Hergestellte 5-(3-Indolyl)-oxazole.

Eintrag	<i>N</i> -(Prop-2-yn-1-yl)acetamid 21 [mg] (mmol)	Säurechlorid 22 [mg] (mmol)	Hydrazine 23 [mg] (mmol)	5-(3-Indolyl)-oxazole 24 [mg] (Ausbeute, %)
1	103 (0.50) 21a	78 (0.5) 22a	144 (1.00) 23a	79 (40) 24a
2	103 (0.50) 21a	88 (0.5) 22b	144 (1.00) 23a	84 (40) 24b
3	103 (0.50) 21a	70 (0.5) 22c	144 (1.00) 23a	81 (42) 24c
4	93 (0.5) 21b	78 (0.5) 22a	144 (1.00) 23a	70 (37) 24d
5	93 (0.5) 21b	88 (0.5) 22b	144 (1.00) 23a	51 (26) 24e
6	93 (0.5) 21b	70 (0.5) 22c	144 (1.00) 23a	75 (41) 24f
7	103 (0.50) 21a	88 (0.5) 22d	144 (1.00) 23a	86 (41) 24g
8	103 (0.50) 21a	88 (0.5) 22b	158 (1.00) 23b	95 (44) 24h
9	93 (0.5) 21b	88 (0.5) 22b	158 (1.00) 23b	55 (27) 24i
10	103 (0.50) 21a	78 (0.5) 22a	158 (1.00) 23b	96 (47) 24j
11	93 (0.5) 21b	78 (0.5) 22a	158 (1.00) 23b	74 (38) 24k
12	103 (0.50) 21a	70 (0.5) 22c	158 (1.00) 23b	85 (43) 24l
13	93 (0.5) 21b	70 (0.5) 22c	158 (1.00) 23b	81 (43) 24m

Eintrag	<i>N</i> -(Prop-2-yn-1-yl)acetamid 21 [mg] (mmol)	Säurechlorid 22 [mg] (mmol)	Hydrazine 23 [mg] (mmol)	5-(3-Indolyl)-oxazole 24 [mg] (Ausbeute, %)
14	103 (0.50) 21a	73 (0.5) 22e	158 (1.00) 23b	82 (41) 24n
15	103 (0.50) 21a	88 (0.5) 22d	158 (1.00) 23b	91 (42) 24o
16	93 (0.5) 21b	73 (0.5) 22e	158 (1.00) 23b	69 (36) 24p
17	93 (0.5) 21b	78 (0.5) 22a	179 (1.00) 23c	52 (25) 24q
18	103 (0.50) 21a	73 (0.5) 22e	179 (1.00) 23c	123 (58) 24r
19	103 (0.50) 21a	88 (0.5) 22b	179 (1.00) 23c	81 (36) 24s
20	93 (0.5) 21b	88 (0.5) 22b	179 (1.00) 23c	48 (22) 24t
21	103 (0.50) 21a	85 (0.5) 22f	179 (1.00) 23c	45 (20) 24u
22	103 (0.50) 21a	65 (0.5) 22g	179 (1.00) 23c	93 (46) 24v
23	93 (0.5) 21b	65 (0.5) 22g	179 (1.00) 23c	62 (31) 24w
24	103 (0.50) 21a	88 (0.5) 22d	179 (1.00) 23c	71 (32) 24x
25	93 (0.5) 21b	88 (0.5) 22d	179 (1.00) 23c	45 (21) 24y

4-(4-Chlorophenyl)-2-methyl-5-(2-p-tolyl-1H-indol-3-yl)oxazole (24a)

$C_{25}H_{19}ClN_2O$
398,88 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 79 mg (0.2 mmol), 40 %, Smp.: 226 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.33 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H), 7.09 – 7.11 (m, 5 H), 7.26 (m, 1 H), 7.31 (m, 3 H), 7.45 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.49 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 8.54 (s, 1 H);

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 14.3 (CH_3), 21.4 (CH_3), 101.3 (C_{quart}), 111.2 (CH), 120.1 (CH), 121.2 (CH), 123.3 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.8 (C_{quart}), 129.8 (CH), 130.7 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 161.1 (C_{quart}).

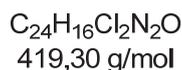
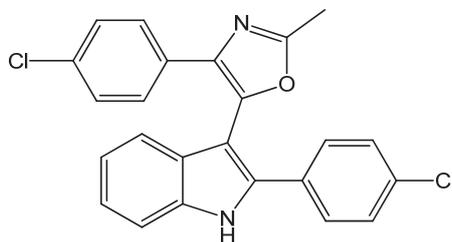
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 398.1 [^{35}Cl -M], gef.: 399.0 ([^{35}Cl -M] $^+$, 100).

UV-Vis: (EtOH): $\lambda_{max}(\epsilon) = 243$ nm (4100 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 299 (7300).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 437$ nm, Stokes Shift: 10500 cm $^{-1}$. **Quantenausbeute Φ_f :** 25 %.

IR: 3431 (w), 3172 (w), 1628 (w), 1586(m), 1561 (w), 1495 (w), 1480 (w), 1442 (m), 1406 (m), 1382 (w), 1341 (w), 1292 (m), 1236 (w), 1190 (m), 1137 (w), 1090 (m), 1027 (m), 1023 (w), 1004 (m), 969 (w), 939 (m), 827 (m), 766 (w), 742 (s), 718 (m), 679 (w), 625 (w), 601 (w), 514 (w).

Elementaranalyse für $C_{25}H_{19}ClN_2O$ (398.9): ber.: C 75.28, H 4.80, N 7.02. gef.: C 75.08, H 4.79, N 6.97.

4-(4-Chlorphenyl)-5-(2-(4-chlorphenyl)-1H-indol-3-yl)-2-methyloxazol (24b)

Ausbeute: gelber Feststoff, 84 mg (0.2), 38 %, Smp: 221 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.53 (s, 3 H), 7.11 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.15 (m, 1 H) 7.26 – 7.29 (m, 3 H), 7.33 – 7.36 (m, 3 H), 7.45 – 7.48 (m, 3 H), 8.66 (s, 1 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 102.2 (C_{quart}), 111.4 (CH), 115.3 (C_{quart}), 120.3 (CH), 121.5 (CH), 123.7 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 130.2 (C_{quart}), 130.5 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 161.3 (C_{quart}).

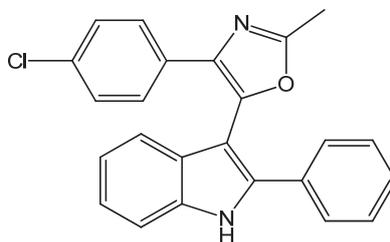
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 418.1 [³⁵Cl-M], gef.: 418.9 ([³⁵Cl-M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 245 \text{ nm} (5100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}), 300 (11200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$, Stokes Shift: 10400 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 27 %.

IR: 3412 (s), 1637 (w), 1584 (w), 1534 (w), 1499 (w), 1478 (m), 1454 (m), 1406 (w), 1377 (w), 1325 (w), 1292 (w), 1265 (w), 1187 (w), 1094 (s), 1014 (m), 1001 (m), 959 (w), 938 (w), 840 (m), 828 (m), 738 (m), 703 (w), 557 (w), 512 (w).

Elementaranalyse für C₂₄H₁₆Cl₂N₂O (419.3): ber.: C 68.75, H 3.85, N 6.68. gef.: C 68.53, H 3.76, N 6.47.

4-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-5-(2-phenyl-1H-indol-3-yl)oxazol (24c)

C₂₄H₁₇ClN₂O
384,86 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 81 mg (0.2 mmol), 42 %, Smp: 210 °C.

¹H-NMR (300 MHz, d⁶-DMSO): δ 2.49 (s, 3 H), 7.03 (d, ³J = 7.3 Hz, 1 H), 7.13 – 7.26 (m, 4 H), 7.31 (d, ³J = 7.1, 1 H), 7.37 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H), 7.48 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.53 (m, 3H), 12.06 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, d⁶-DMSO): δ 13.7 (CH₃), 99.6 (C_{quart}), 112.0 (CH), 118.9 (CH), 120.4 (CH), 122.6 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 130.7 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

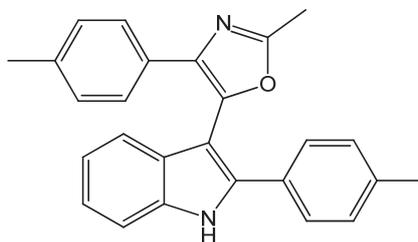
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 384.1 [³⁵Cl-M], gef.: 384.9 ([³⁵Cl-M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 243 nm (6900 L mol⁻¹ cm⁻¹), 298 (8800 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: λ_{\max} = 434 nm, Stokes Shift: 10900 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 27 %.

IR: 3422 (m), 3185 (m), 1583 (m), 1496 (m), 1456 (m), 1293 (m), 1236 (s), 1189 (s), 1139 (s), 1092 (m), 1009 (m), 970 (s), 941 (s), 833 (m), 745 (m), 698 (m), 636 (s), 611 (s).

Elementaranalyse C₂₄H₁₇ClN₂O (384.9): ber.: C 74.90, H 4.45, N 7.28. gef.: C 74.66, H 4.62, N 7.09.

2-Methyl-4-*p*-tolyl-5-(2-*p*-tolyl-1*H*-indol-3-yl)oxazol (24d)

$C_{26}H_{22}N_2O$
378,47 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 70 mg (0.2 mmol), 40 %, Smp: 204 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.18 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 2.46 (s, 3 H), 7.00 – 6.96 (m, 3 H), 7.08 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.16 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 7.19 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.39 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.44 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.49 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 11.94 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 20.8 (CH₃), 99.7 (C_{quart}), 111.8 (CH), 118.7 (CH), 120.2 (CH), 122.3 (CH), 125.4 (CH), 126.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.4 (CH), 135.6 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).

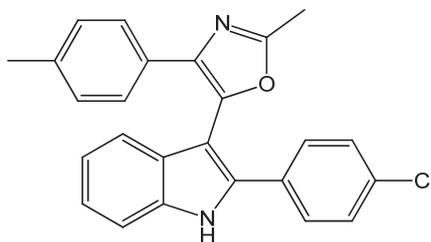
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 378.2, gef.: 379.0 ([M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 244$ nm (2200 L mol⁻¹ cm⁻¹), 299 (4200 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 431$ nm, Stokes Shift: 10200 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 32 %.

IR: 3413 (s), 3022 (s), 2923 (s), 1910 (s), 1635 (s), 1598 (m), 1543 (s), 1519 (s), 1492 (s), 1454 (m), 1377 (s), 1349 (s), 1328 (s), 1267 (m), 1180 (s), 1133 (s), 1094 (s), 1000 (m), 959 (s), 937 (s), 823 (m), 810 (m), 739 (s), 729 (m), 675 (s), 629 (s), 586 (s), 555 (s), 511 (s).

Elementaranalyse $C_{26}H_{22}N_2O$ (378.5): ber.: C 82.51; H 5.86; N 7.40. gef.: C 82.34; H 5.93; N 7.32.

5-(2-(4-Chlorphenyl)-1H-indol-3-yl)-2-methyl-4-p-tolyloxazol (24e)

$C_{25}H_{19}ClN_2O$
398,88 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 51 mg (0.1 mmol), 28 %, Smp: 245 °C.

1H NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.18 (s, 3 H), 2.47 (s, 3 H), 6.98 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.01 (d, $^3J = 7.1$ Hz, 1 H), 7.13 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.20 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.45 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.52 (t, $^3J = 8.8$ Hz, 3 H), 12.07 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 100.7 (C_{quart}), 111.9 (CH), 119.1 (CH), 120.4 (CH), 122.8 (CH), 125.4 (CH), 127.6 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 130.4 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

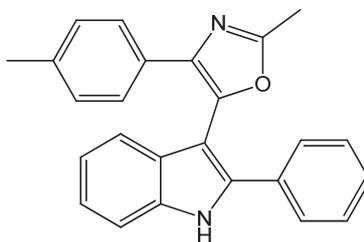
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 398.1 [^{35}Cl -M], gef.: 399.0 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 246$ nm (4900 L mol⁻¹ cm⁻¹), 314 (7000 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 436$ nm, Stokes Shift: 8900 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 23 %.

IR: 3411(s), 1636 (w), 1597 (w), 1515 (w), 1483 (w), 1454 (w), 1378 (w), 1327 (w), 1267 (w), 1181 (w), 1100 (m), 1015 (w), 1000 (w), 960 (w), 937 (w), 822 (m), 737 (m), 729 (m), 585 (w), 555 (w), 512 (w).

Elementaranalyse für $C_{25}H_{19}ClN_2O$ (398.88): ber.: C 75.28, H 4.80, N 7.02. gef.: C 75.01, H 4.77, N 6.90.

2-Methyl-5-(2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)-4-*p*-tolylloxazol (24f)

$C_{25}H_{20}N_2O$
364,44 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 75 mg (0.2 mmol), 44 %, Smp: 200 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.18 (s, 3 H), 2.47 (s, 3 H), 6.99 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 11.0$ Hz, 3 H), 7.10 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.19 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.30 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.38 (t, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H), 7.51 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H), 12.01 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 100.2 (C_{quart}), 111.9 (CH), 118.9 (CH), 120.2 (CH), 122.5 (CH), 125.4 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}).

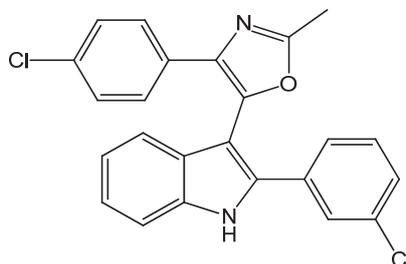
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 364.2, gef.: 365.0 ([M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 241$ nm (4300 L mol⁻¹ cm⁻¹), 299 (8100 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 431$ nm, Stokes Shift: 10200 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 23 %.

IR: 3406 (s), 1638 (w), 1595 (m), 1515 (w), 1486 (w), 1452 (m), 1379 (w), 1267 (m), 1186 (w), 1096 (w), 999 (m), 957 (w), 938 (w), 822 (w), 739 (m), 689 (w), 588 (w), 567 (w), 511 (w).

Elementaranalyse für $C_{25}H_{20}N_2O$ (364.4): ber.: C 82.39, H 5.53, N 7.69. gef.: C 82.17, H 5.48, N 7.54.

4-(4-Chlorphenyl)-5-(2-(3-chlorphenyl)-1H-indol-3-yl)-2-methyloxazol (24g)

$C_{24}H_{16}Cl_2N_2O$
419,30 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 86 mg (0.2 mmol), 41 %, Smp: 188 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.54 (s, 3 H), 7.09 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.15 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.21 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.24 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 3.9$ Hz, $^5J = 1.8$ Hz, 2 H), 7.3 (dd, $^3J = 7.6$, 6.7, 1 H), 7.38 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.41 (d, $^3J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $^3J = 8.6$, 2H), 7.47 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H), 8.59 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 14.3 (CH_3), 102.6 (C_{quart}), 111.4 (CH), 120.5 (CH), 121.5 (CH), 123.9 (CH), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 161.3 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 418.1 [^{35}Cl -M], gef.: 418.9 ([^{35}Cl -M] $^+$, 100), 419.9, 420.9 ([^{37}Cl -M] $^+$, 90).

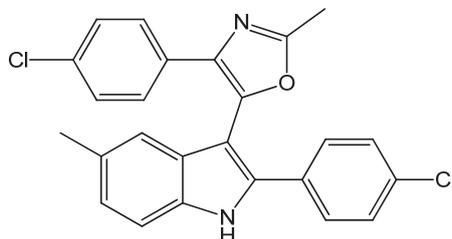
UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 244$ (13300 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 299 (15000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 439$ nm, Stokes Shift: 10700 cm $^{-1}$. **Quantenausbeute Φ_f :** 6 %.

IR: 3422 (m), 3141 (m), 2346 (w), 1584 (m), 1497 (w), 1449 (m), 1406 (w), 1340 (w), 1290 (m), 1236 (w), 1189 (w), 1135 (w), 1094 (s), 1004 (m), 969 (w), 944 (w), 914 (w), 898 (w), 829 (w), 791 (w), 741 (s), 688 (m), 632 (w), 528 (w).

Elementaranalyse für $C_{24}H_{16}Cl_2N_2O$ (419.3): ber.: C 68.75, H 3.85, N 6.68. gef.: C 68.55, H 3.87, N 6.70.

4-(4-Chlorphenyl)-5-(2-(4-chlorphenyl)-5-methyl-1H-indol-3-yl)-2-methyloxazol
(24h)



$C_{25}H_{18}Cl_2N_2O$
433,33 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 95 mg (0.2 mmol), 40 %, Smp: 222 °C.

1H NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.29 (s, 3 H), 2.50 (s, 3 H), 6.98 (s, 1 H), 7.04 (d, 3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.24 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H), 7.39 (s, 1 H), 7.42 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H), 7.44 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H), 7.48 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H), 11.98 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 21.2 (CH₃), 99.6 (C_{quart}), 111.7 (CH) 118.4 (CH), 124.6 (CH), 127.1 (CH), 127.9 (C_{quart}) 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 130.6 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}).

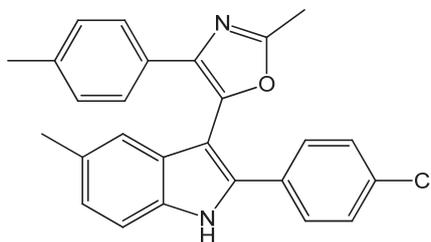
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 432.1 [^{35}Cl -M], gef.: 433.0 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon)$ = 247 nm (4100 L mol⁻¹ cm⁻¹) 314 (5600 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: λ_{max} = 437 nm, Stokes Shift: 8900 cm⁻¹, **Quantenausbeute ϕ_f :** 24 %.

IR: 3417 (s), 1719 (w), 1628 (w), 1595 (w), 1528 (w), 1499 (w), 1476 (w), 1449 (w), 1407 (w), 1376 (w), 1264 (w), 1209 (w), 1091(m), 1015 (w), 996 (w), 963 (w), 932 (w), 865 (w), 837 (m), 821 (m), 793 (m), 726 (w), 699 (w), 597 (w), 552 (w), 510 (w).

Elementaranalyse für $C_{25}H_{18}Cl_2N_2O$ (433.3): ber.: C 69.29, H 4.19, N 6.46. gef.: C 69.34, H 4.28, N 6.29.

5-(2-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-1*H*-indol-3-yl)-2-methyl-4-*p*-tolylloxazol (24i)

$C_{26}H_{21}ClN_2O$
412,91 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 55 mg (0.1 mmol), 29 %, Smp: 246 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.18 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 2.48 (s, 3 H), 6.94 (s, 1 H), 6.98 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.03 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.36 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.40 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.43 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.51 – 7.48 (m, 2 H), 11.94 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.8 (CH₃), 20.7 (CH₃), 21.1 (CH₃), 100.2 (C_{quart}), 111.7 (CH), 118.4 (CH), 124.5 (CH), 125.3 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (C_{quart}), 130.5 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

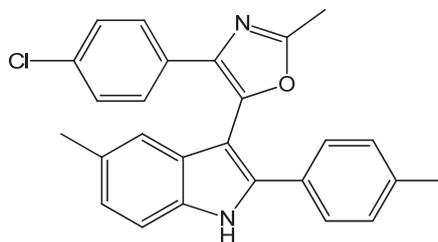
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 412.1 [^{35}Cl -M], gef.: 413.0 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 246$ nm (4800 L mol⁻¹ cm⁻¹), 316 (7600 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 439$ nm, Stokes Shift: 8900 cm⁻¹. **Quantenausbeute ϕ_f :** 20 %.

IR: 3415 (s), 2921 (w), 1736 (w), 1629 (w), 1596 (m), 1535 (w), 1513 (w), 1479 (m), 1450 (m), 1376 (w), 1311 (w), 1266 (m), 1208 (w), 1181 (w), 1098 (m), 1042 (w), 1014 (w), 996 (w), 963 (w), 933 (w), 862 (w), 839 (w), 823 (s), 789 (m), 727 (w), 590 (w), 551 (w), 511 (w).

Elementaranalyse für $C_{26}H_{21}ClN_2O$ (412.9): ber: C 75.63, H 5.13, N 6.78. gef.: C 75.50, H 5.26, N 6.57.

4-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-5-(5-methyl-2-*p*-tolyl-1*H*-indol-3-yl)oxazol (24j)

$C_{26}H_{21}ClN_2O$
412,91 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 96 mg (0.2 mmol), 47 %, Smp: 238°C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.26 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 2.49 (s, 3 H), 6.93 (s, 1 H), 7.01 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.15 – 7.17 (m, 2 H), 7.4 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.38 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 3 H), 7.47 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 11.85 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 21.2 (CH₃), 98.7 (C_{quart}), 111.6 (CH), 118.1 (CH), 124.1 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.4 (CH), 128.7 (C_{quart}), 129.0 (C_{quart}), 129.4 (CH), 130.7 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}).

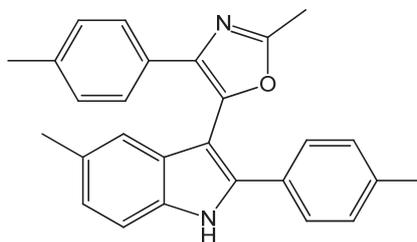
MALDI-TOF(m/z (%)): ber: 412.1 [^{35}Cl -M], gef.: 412.0 ([^{35}Cl -M]⁺, 100)

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 304$ nm (20900 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 434$ nm, Stokes Shift: 9900 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 20 %.

IR: 3442 (m), 3147 (m), 1639 (w), 1587 (m), 1561 (w), 1543 (w), 1503 (w), 1487 (w), 1450 (m), 1406 (w), 1382 (w), 1316 (w), 1292 (m), 1236 (w), 1206 (w), 1155 (w), 1093 (s), 1038 (w), 1010 (w), 996 (w), 969 (w), 950 (w), 936 (w), 828 (s), 794 (s), 742 (w), 716 (m), 680 (w), 648 (w), 611 (m), 578 (w), 517 (m).

Elementaranalyse für $C_{26}H_{21}ClN_2O$ (412.9): ber.: C 75.63, H 5.13, N 6.78. gef.: C 75.41, H 5.16, N 6.57.

2-Methyl-5-(5-methyl-2-*p*-tolyl-1*H*-indol-3-yl)-4-*p*-tolylloxazol (24k)

$C_{27}H_{24}N_2O$
392,49 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 74 mg (0.2 mmol), 41 %, Smp: 213 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.18 (s, 3 H), 2.26 (d, $^3J = 2.6$ Hz, 6 H), 2.47 (s, 3 H), 6.89 (s, 1 H), 6.99 (m, 3 H), 7.16 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.42 – 7.36 (m, 5 H), 11.81 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 21.2 (CH₃), 99.2 (C_{quart}), 111.5 (CH), 118.2 (CH), 124.0 (CH), 125.3 (CH), 126.5 (CH), 128.5 (C_{quart}), 128.8 (C_{quart}), 128.9 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.4 (CH), 134.3 (CH_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).

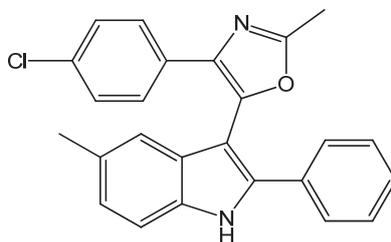
MALDI-TOF(m/z (%)): ber: 392.2, gef.: 329.0 ([M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 311$ nm (22500 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 437$ nm, Stokes Shift: 9300 cm⁻¹; **Quantenausbeute ϕ_f :** 25 %.

IR: 3201 (s), 3018 (w), 2918 (w), 1870 (w), 1719 (w), 1686 (w), 1655 (w), 1637 (w), 1585 (s), 1544 (w), 1518 (w), 1484 (w), 1450 (s), 1375 (m), 1322 (w), 1287 (s), 1202 (w), 1184 (w), 1151 (w), 1133 (w), 1088 (w), 992 (w), 966 (w), 937 (m), 865 (w), 822 (s), 800 (s), 733 (w), 720 (w), 648 (w), 608 (w), 576 (w), 560 (w), 516 (w).

Elementaranalyse für $C_{27}H_{24}N_2O$ (392.5): ber.: C 82.62, H 6.16, N 7.14. gef.: C 82.33, H 6.22, N 7.02.

4-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-5-(5-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)oxazol (24I)

$C_{25}H_{19}ClN_2O$
398,88 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 85 mg (0.2 mmol), 42 %, Smp: 200 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.29 (s, 3 H), 2.50 (s, 3 H), 6.96 (s, 1 H), 7.03 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.25 – 7.22 (m, 2 H), 7.28 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.35 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.41 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.48 – 7.45 (m, 2 H), 7.50 – 7.48 (m, 2 H), 11.92 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 21.5 (CH₃), 99.1 (C_{quart}), 111.7 (CH), 118.3 (CH), 124.3 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.1 (C_{quart}), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (C_{quart}), 130.7 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 134.3 (CH_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

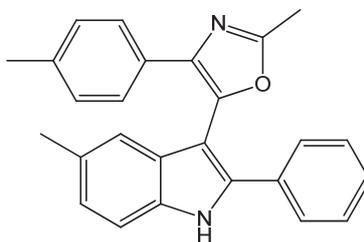
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 398.2 [^{35}Cl -M], gef.: 399.0 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 303$ nm (8300 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 435$ nm, Stokes Shift: 10000 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 19 %.

IR: 3449 (s), 3187 (s), 1736 (w), 1719 (w), 1701 (w), 1686 (m), 1655 (w), 1638 (w), 1578 (w), 1561 (m), 1544 (w), 1497 (m), 1478 (m), 1458 (m), 1440 (m), 1401 (m), 1379 (w), 1313 (w), 1294 (s), 1212, 1157 (w), 1136 (w), 1090 (s), 1030 (w), 1010 (m), 969 (w), 938 (w), 866 (w), 831 (s), 802 (s), 766 (m), 742 (w), 698 (s), 625 (w), 557 (w).

Elementaranalyse für $C_{25}H_{19}ClN_2O$ (398.9): ber.: C 75.28, H 4.80, N 7.02. gef.: C 75.11, H 4.88, N 6.93.

2-Methyl-5-(5-methyl-2-phenyl-1*H*-indol-3-yl)-4-*p*-tolylloxazol (24m)

C₂₆H₂₂N₂O
378,47 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 81 mg (0.2 mmol), 46 %, Smp: 194 °C.

¹H-NMR (500 MHz, d⁶-DMSO): δ 2.18 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 2.48 (s, 3 H), 6.92 (s, 1 H), 6.98 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.28 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 1 H), 7.41 – 7.34 (m, 5 H), 7.51 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 11.87 (s, 1 H).

¹³C-NMR (125 MHz, d⁶-DMSO): δ 13.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 21.2 (CH₃), 99.7 (C_{quart}), 111.6 (CH), 118.3 (CH), 124.2 (CH), 125.3 (CH), 126.6 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (C_{quart}), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.0 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF(*m/z* (%)): ber.: 378.2, gef.: 378.0 ([M]⁺, 100).

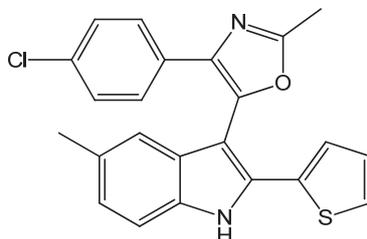
UV-Vis: $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 290 nm (14000 L mol⁻¹ cm⁻¹), 308 (14600 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: λ_{\max} = 437 nm, Stokes Shift: 9600 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 21 %.

IR: 3412 (s), 3180 (s), 3025 (m), 2917 (m), 2346 (w), 1775 (w), 1655 (w), 1638 (w), 1583 (s), 1561 (w), 1543 (w), 1510 (m), 1479 (w), 1460 (s), 1381 (m), 1308 (m), 1289 (s), 1204 (w), 1185 (w), 1153 (w), 1132 (w), 1092 (m), 1031 (w), 995 (m), 968 (w), 937 (w), 916 (w), 865 (w), 825 (m), 799 (m), 768 (m), 731, 696 (s), 625 (w), 594 (w), 558 (w), 517 (w).

Elementaranalyse für C₂₆H₂₂N₂O (378.5): ber.: C 82.51; H 5.86; N 7.40. gef.: C 82.53; H 6.15; N 7.31.

**4-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-5-(5-methyl-2-(thiophen-2-yl)-1H-indol-3-yl)oxazol
(24n)**



$C_{23}H_{17}ClN_2OS$
404,91 g/mol

Ausbeute: brauner Feststoff, 82 mg (0.2 mmol), 42 %, Smp: 226 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.29 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H), 6.96 (s, 1 H), 7.04 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H), 7.09 – 7.06 (m, 1 H), 7.28 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H), 7.38 (d, 3J = 8.2 Hz, 1 H), 7.47 – 7.51 (m, 4 H), 11.98 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.8 (CH₃), 21.1 (CH₃), 98.8 (C_{quart}), 111.4 (CH), 118.0 (CH), 124.6 (CH), 125.4 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (C_{quart}), 127.5 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.4 (C_{quart}), 130.7 (C_{quart}), 131.8 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 161.4 (C_{quart}).

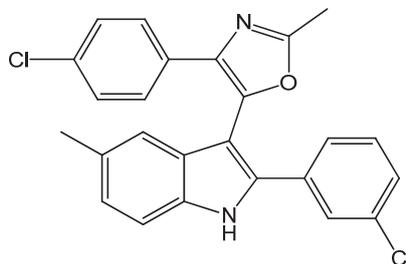
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 404.1 [^{35}Cl -M], gef.: 404.9 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon)$ = 253 nm (9100 L mol⁻¹ cm⁻¹), 328 (10400 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: λ_{max} = 442 nm, Stokes Shift: 7900 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 8 %.

IR: 3212 (s), 1775 (w), 1736 (w), 1719 (w), 1686 (w), 1655 (w), 1638 (w), 1576 (m), 1561 (w), 1503 (m), 1488 (m), 1458 (m), 1406 (w), 1381 (w), 1314 (w), 1289 (m), 1228 (m), 1208 (w), 1146 (w), 1091 (s), 1069 (w), 1043 (m), 1011 (w), 934 (w), 970 (w), 952 (w), 926 (w), 850 (w), 833 (s), 794 (m), 731 (w), 703 (m), 685 (w), 627 (w), 574 (w), 555 (w), 507 (w).

Elementaranalyse für $C_{23}H_{17}ClN_2OS$ (404.9): ber.: C 68.22, H 4.23, N 6.92. gef.: C 68.05, H 4.24, N 6.81.

**4-(4-Chlorphenyl)-5-(2-(3-chlorphenyl)-5-methyl-1H-indol-3-yl)-2-methyloxazol
(24o)**

$C_{25}H_{18}Cl_2N_2O$
433,33 g/mol

Ausbeute: roter Feststoff, 91 mg (0.2 mmol), 46 %, Smp: 208 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.30 (s, 3 H), 2.51 (s, 3 H), 7.02 (s, 1 H), 7.06 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.24 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.37 – 7.32 (m, 3 H), 7.42 (m, 3 H), 7.54 (s, 1 H), 12.02 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 21.2 (CH₃), 100.0 (C_{quart}), 111.8 (CH), 118.5 (CH), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.4 (CH), 129.4 (C_{quart}), 130.6 (C_{quart}), 130.6 (CH), 131.7 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}).

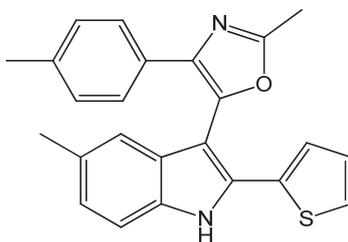
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 432.1 [^{35}Cl -M], gef. 432.9 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 305$ nm (20300 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 440$ nm, Stokes Shift: 10100 cm⁻¹; **Quantenausbeute Φ_f :** 11 %.

IR: 3411 (m), 3221 (m), 1736 (w), 1638 (w), 1598 (m), 1585 (m), 1561 (w), 1493 (w), 1458 (m), 1406 (w), 1377 (w), 1316 (w), 1290 (m), 1203 (w), 1155 (w), 1133 (w), 1093 (s), 997 (m), 965 (w), 943 (m), 880 (w), 852 (w), 837 (m), 802 (w), 776 (w), 743 (w), 702 (w), 627 (w), 569 (w), 512 (w).

Elementaranalyse für $C_{25}H_{18}Cl_2N_2O$ (433.3): ber.: C 69.29, H 4.19, N 6.46. gef.: C 69.08, H 4.26, N 6.17.

2-Methyl-5-(5-methyl-2-(thiophen-2-yl)-1H-indol-3-yl)-4-p-tolyloxazol (24p)

$C_{24}H_{20}N_2OS$
384,49 g/mol

Ausbeute: brauner Feststoff, 69 mg (0.2 mmol), 39 % Smp.: 199°C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.18 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H), 6.94 (s, 1 H), 7.00 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.03 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H), 7.07 – 7.08 (m, 1 H), 7.38 (m, 3 H), 7.47 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 1 H), 7.50 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1 H), 11.93 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.8 (CH₃), 20.7 (CH₃), 21.1 (CH₃), 99.3 (C_{quart}), 111.4 (CH), 118.0 (CH), 124.4 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 127.4 (CH), 127.4 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.2 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}).

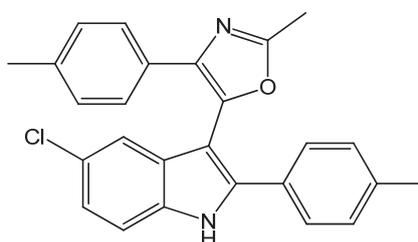
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 384.1, gef.: 384.9 ([M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 327$ nm (9800 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 442$ nm, Stokes Shift: 8000 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 7 %.

IR: 3423 (m), 3199 (m), 2920 (m), 1719 (w), 1655 (w), 1579 (m), 1520 (w), 1458 (m), 1381 (w), 1287 (m), 1230 (w), 1208 (w), 1185 (w), 1129 (w), 1088 (w), 1069 (w), 1042 (m), 994 (w), 951 (w), 851 (w), 823 (m), 796 (m), 730 (w), 702 (m), 631 (w), 507 (w).

Elementaranalyse für $C_{24}H_{20}N_2OS$ (384.5): (M+ 2/5 C₄H₈O₂) ber.: C 73.25, H 5.57, N 6.67. gef. C 73.04, H 5.54, N 7.00.

5-(5-Chlor-2-p-tolyl-1H-indol-3-yl)-2-methyl-4-p-tolyloxazol (24q)

$C_{26}H_{21}ClN_2O$
412,91 g/mol

Ausbeute: roter Feststoff, 52 mg (0.1 mmol), 29 % Smp: 241 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.19 (s, 3 H), 2.27 (s, 3 H), 2.47 (s, 3 H), 7.00 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.07 (s, 1 H), 7.18 (m, 3 H), 7.36 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.43 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.50 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 12.16 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.7 (CH₃), 20.7 (CH₃), 20.8 (CH₃), 99.4 (CH₃), 113.4 (CH), 117.7 (CH), 122.4 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.8 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.3 (C_{quart}), 129.5 (CH), 134.5 (C_{quart}), 135.9 (CH_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 412.1 [^{35}Cl -M], gef.: 412.9 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

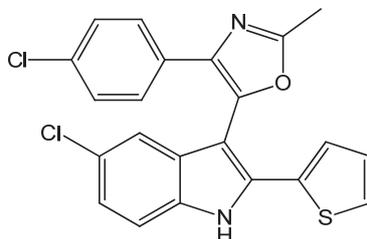
UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 245$ nm (5300 L mol⁻¹ cm⁻¹), 312 (13200 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 433$ nm, Stokes Shift: 9000 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 26 %.

IR: 3423 (m), 2920 (m), 1736 (w), 1719 (w), 1686 (w), 1655 (w), 1637 (w), 1589 (m), 1560 (w), 1544 (w), 1509 (w), 1491 (w), 1459 (w), 1439 (m), 1381 (w), 1297 (m), 1180 (w), 1095 (w), 1059 (m), 1000 (m), 945 (w), 926 (w), 866 (w), 824 (m), 797 (m), 733 (w), 598 (w).

Elementaranalyse für $C_{26}H_{21}ClN_2O$ (412.9): ber.: C 75.63, H 5.13, N 6.78. gef.: C 75.36, H 5.20, N 6.68.

**5-(5-Chlor-2-(thiophen-2-yl)-1*H*-indol-3-yl)-4-(4-chlorphenyl)-2-methyloxazol
(24r)**



$C_{22}H_{14}Cl_2N_2OS$
425,33 g/mol

Ausbeute: brauner Feststoff, 123 mg (0.2 mmol), 61 %, Smp: 243 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.54 (s, 3 H), 7.11 (m, 1 H), 7.19 (s, 1 H), 7.21 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.47 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.50 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $^3J = 4.2$ Hz, 2 H), 12.32 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.8 (CH₃), 98.9 (C_{quart}), 113.3 (CH), 117.6 (CH), 122.9 (CH), 125.2 (C_{quart}), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.5 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.1 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}).

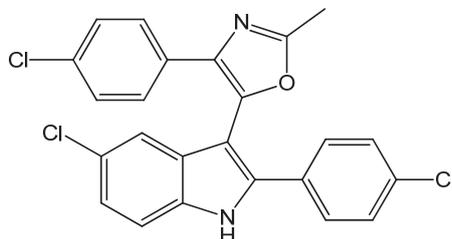
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 424.0 [^{35}Cl -M], gef.: 424.9 ([^{35}Cl -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 254$ nm (5300 L mol⁻¹ cm⁻¹), 328 (7400 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 442$ nm, Stokes Shift: 7900 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 7 %.

IR: 3425 (w), 3237(w), 1638 (w), 1580 (s), 1503 (w), 1473 (m), 1444 (m), 1377 (w), 1312 (m), 1293 (m), 1274 (m), 1229 (w), 1178 (w), 1092 (s), 1064 (m), 1042 (w), 1003 (m), 969 (w), 917 (w), 854 (w), 833 (m), 795 (m), 751 (w), 735 (w), 706 (s), 613 (w), 575 (w).

Elementaranalyse für $C_{22}H_{14}Cl_2N_2OS$ (425.3): ber.: C 62.12, H 3.32, N 6.59. gef.: C 62.03, H 3.27, N 6.37.

5-(5-Chlor-2-(4-chlorphenyl)-1H-indol-3-yl)-4-(4-chlorphenyl)-2-methyloxazol
(24s)

$C_{24}H_{15}Cl_3N_2O$
453,75 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 81 mg (0.2 mmol), 41 %, Smp: 239 °C.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -DMSO): δ 2.50 (s, 3 H), 7.20 – 7.25 (m, 4 H), 7.41 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.44 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.53 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 12.31 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, d^6 -DMSO): δ 13.8 (CH₃), 99.9 (C_{quart}), 113.7 (CH), 118.1 (CH), 123.0 (CH), 125.1 (C_{quart}), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (C_{quart}), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 131.8 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 161.2 (C_{quart}).

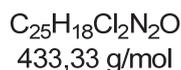
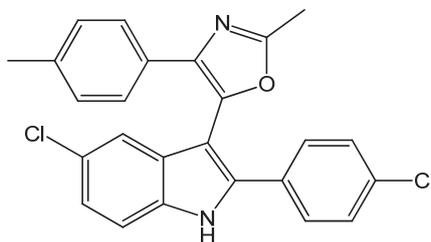
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 452.0 [^{35}Cl -M], gef.: 454.9 ([$^{35/35/37}Cl$ -M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 245$ nm (5600 L mol⁻¹ cm⁻¹), 308 (15200 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 438$ nm, Stokes Shift: 9600 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 24 %.

IR: 3610 (m), 3173 (m), 1719 (w), 1638 (m), 1583 (m), 1499 (w), 1479 (s), 1443 (m), 1404 (w), 1381 (w), 1316 (w), 1294 (m), 1275 (w), 1192 (w), 1091 (s), 1063 (m), 1010 (m), 944 (m), 972 (w), 926 (w), 862 (w), 830 (s), 793 (m), 753 (w), 732 (m), 685 (w), 608 (w), 558 (w), 512 (m).

Elementaranalyse für $C_{24}H_{15}Cl_3N_2O$ (453.8): ber.: C 63.53, H 3.33, N 6.17. gef.: C 63.26, H 3.30, N 5.96.

5-(5-Chlor-2-(4-chlorphenyl)-1H-indol-3-yl)-2-methyl-4-p-tolyloxazol (24t)

Ausbeute: brauner Feststoff, 48 mg (0.1 mmol), 26 %, Smp: 237 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.25 (s, 3 H), 2.54 (s, 3 H), 6.95 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 7.20 - 7.22 (m, 3 H), 7.31 – 7.39 (m, 6 H), 8.68 (s, 1 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 21.3 (CH₃), 102.3 (C_{quart}), 112.4 (CH), 119.8 (CH), 124.0 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.7 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (C_{quart}), 129.9 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 161.4 (C_{quart}).

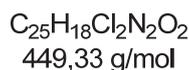
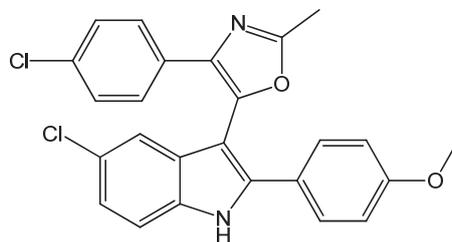
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 432.0 [³⁵Cl-M], gef.: 432.9 ([³⁵Cl-M]⁺, 100), 434.9 ([^{35/37}Cl-M]⁺, 65).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 311 \text{ nm} (7200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$, Stokes Shift: 9400 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 18 %.

IR: 3425 (m), 1655 (m), 1587 (m), 1510 (w), 1475 (s), 1447 (s), 1383 (w), 1296 (m), 1211 (w), 1187 (w), 1100 (m), 1061 (w), 1014 (m), 946 (w), 833 (m), 799 (m), 738 (w), 611 (w), 512 (w).

Elementaranalyse für C₂₅H₁₈Cl₂N₂O (433.4): (M + 1/5 CH₂Cl₂) ber.: C 67.21, H 4.21, N 6.22. gef.: C 67.11, H 4.03, N 5.95.

(5-Chlor-2-(4-methoxyphenyl)-1H-indol-3-yl)-2-methyl-4-p-tolyloxazol (24u)

Ausbeute: gelber Feststoff, 45 mg (0.1 mmol), 20 %, Smp: 224.0 °C;

¹H-NMR (500 MHz, d⁶-DMSO): δ 2.50 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 6.94 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H), 7.13 (s, 1 H), 7.18 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.25 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.44 (d, ³J = 8.8 Hz, 4 H), 7.49 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 12.14 (s, 1 H).

¹³C-NMR (125 MHz, d⁶-DMSO): δ 13.8 (CH₃), 55.2 (CH₃), 98.3 (C_{quart}), 113.3 (CH), 114.4 (CH), 117.6 (CH), 122.2 (CH), 123.3 (C_{quart}), 124.8 (C_{quart}), 127.1 (CH), 128.4 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (C_{quart}), 130.5 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}).

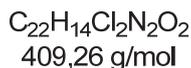
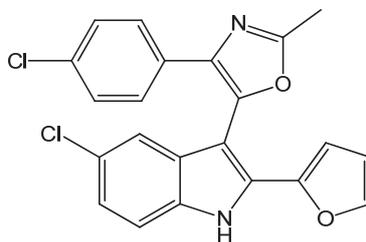
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 448.1 [³⁵Cl-M], gef.: 449.0 ([³⁵Cl-M]⁺, 100).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 252 \text{ nm} (5600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}), 309 (2100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$, Stokes Shift: 9100 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 25 %.

IR: 3425 (w), 3128 (w), 1611 (m), 1584 (m), 1544 (w), 1506 (m), 1489 (m), 1443 (m), 1382 (w), 1298 (m), 1250 (s), 1182 (m), 1093 (m), 1058 (m), 1026 (m), 1000 (m), 945 (w), 927 (w), 865 (w), 835 (m), 801 (w), 737 (w), 601 (w), 570 (w), 527 (w).

Elementaranalyse für C₂₅H₁₈Cl₂N₂O₂ (449.3): ber.: C 66.83, H 4.04, N 6.23. gef.: C 66.62, H 3.94, N 6.00.

5-(5-Chlor-2-(furan-2-yl)-1H-indol-3-yl)-4-(4-chlorphenyl)-2-methyloxazol (24v)

Ausbeute: brauner Feststoff, 93 mg (0.2 mmol), 46 %, Smp: 213 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.60 (s, 3 H), 6.26 (d, ³J = 3.5 Hz, 1 H), 6.36 (dd, ³J = 3.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H), 7.15 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.18 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.30 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H), 7.36 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.42 (d, ³J = 1.5 Hz, 1 H), 7.52 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 8.97 (s, 1 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 99.7 (C_{quart}), 109.4 (CH), 112.4 (CH), 112.5 (CH), 119.4 (CH), 124.0 (CH), 127.2 (C_{quart}), 127.5 (CH), 128.7 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.8 (C_{quart}), 130.2 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 142.6 (CH), 145.2 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}).

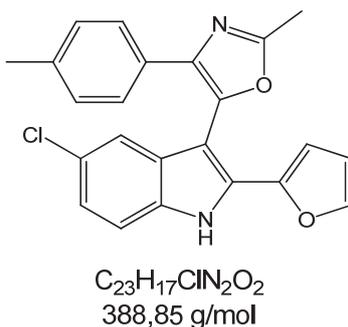
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 408.0 [³⁵Cl-M]; gef.: 408.9 ([³⁵Cl-M]⁺, 100), 410.9 ([^{35/37}Cl-M]⁺, 70).

UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 254 \text{ nm} (2300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}), 320 (4200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$, Stokes Shift: 8300 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 20 %.

IR: 3420 (m), 1719 (w), 1581 (m), 1525 (w), 1501 (w), 1468 (m), 1430 (m), 1406 (w), 1381 (w), 1335 (w), 1290 (m), 1275 (w), 1221 (m), 1200 (w), 1158 (w), 1092 (s), 1064 (m), 1007 (s), 951 (m), 884 (w), 861 (w), 832 (m), 794 (m), 735 (w), 623 (w), 589 (w), 561 (w), 508 (w).

Elementaranalyse für C₂₂H₁₄Cl₂N₂O₂ (409.3): (M + 1/11 CH₂Cl₂) ber.: C 63.63, H 3.43, N 6.72. gef.: C 63.69, H 3.21, N 6.53.

5-(5-Chlor-2-(furan-2-yl)-1H-indol-3-yl)-2-methyl-4-p-tolyloxazol (24w)

Ausbeute: brauner Feststoff, 62 mg (0.2 mmol), 34 %, Smp.: 172 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 2.26 (s, 3 H), 2.60 (s, 3 H), 6.27 (d, $^3J = 3.5$ Hz, 1 H), 6.35 (dd, $^3J = 3.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.01 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.18 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.30 (d, $^3J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.34 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.41 (d, $^3J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.48 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H), 9.01 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 14.3 (CH_3), 21.3 (CH_3), 100.1 (C_{quart}), 109.3 (CH), 112.3 (CH), 112.5 (CH), 119.5 (CH), 123.8 (CH), 126.2 (CH), 127.0 (C_{quart}), 128.8 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.5 (C_{quart}), 129.8 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 142.4 (CH), 145.4 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 388.1 [$^{35}\text{Cl-M}$], gef.: 387.9 ($[\text{M}]^+$, 100), 389.0 ($[\text{M}]^+$, 80).

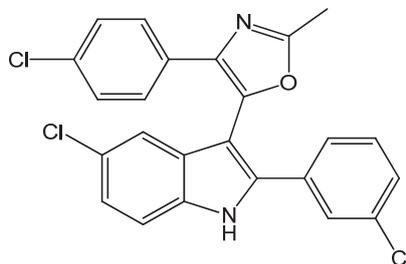
UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 253$ nm (4000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 321 (9400 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 426$ nm, Stokes Shift: 7700 cm $^{-1}$. **Quantenausbeute Φ_f :** 17 %.

IR: 3423 (m), 3173 (m), 1719 (w), 1655 (w), 1626 (w), 1587 (m), 1561 (w), 1543 (w), 1494 (m), 1469 (m), 1433 (w), 1404 (w), 1375 (w), 1314 (w), 1291 (m), 1273 (w), 1235 (w), 1194 (w), 1164 (w), 1094 (s), 1074 (w), 1062 (m), 1011 (m), 971 (w), 945 (m), 933 (m), 885 (w), 849 (w), 832 (m), 789 (s), 756 (w), 743 (w), 716 (w), 701 (w), 687 (m), 590 (w), 508 (w).

Elementaranalyse für $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (388.9): (M + 1/3.5 CH_2Cl_2) ber.: C 67.70, H 4.29, N 6.78. gef.: C 67.58, H 4.67, N 6.75.

**5-(5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-1H-indol-3-yl)-4-(4-chlorphenyl)-2-methyloxazol
(24x)**



$C_{24}H_{15}Cl_3N_2O$
453,75 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 71 mg (0.2 mmol), 36 %, Smp.: 225°C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.56 (s, 3 H), 7.10 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.18 – 7.25 (m, 4 H), 7.36 – 7.40 (m, 5 H), 8.77 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 14.3 (CH_3), 102.3 (C_{quart}), 112.5 (CH), 116.4 (C_{quart}), 119.8 (CH), 124.3 (CH), 125.5 (CH), 127.2 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (C_{quart}), 130.3 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}).

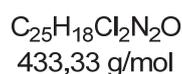
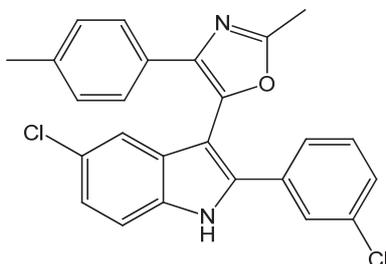
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 452.0 [^{35}Cl -M]; gef.: 452.9([^{35}Cl -M] $^+$, 100), 454.9 ([$^{35/37}Cl$ -M] $^+$, 100).

UV-Vis: $\lambda_{max}(\epsilon) = 306$ nm (43900 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Fluoreszenz: $\lambda_{max} = 445$ nm, Stokes Shift: 10200 cm $^{-1}$. **Quantenausbeute Φ_f :** 21 %.

IR: 3416 (s), 2923 (m), 1655 (w), 1583 (m), 1512 (w), 1492 (m), 1466 (m), 1446 (m), 1382 (w), 1364 (w), 1334 (w), 1281 (m), 1220 (m), 1184 (w), 1159 (w), 1105 (w), 1064 (m), 1007 (s), 950 (m), 884 (w), 861 (w), 823 (m), 798 (m), 734 (s), 561 (w), 509 (w).

Elementaranalyse für $C_{24}H_{15}Cl_3N_2O$ (453.8): ber.: C 63.53, H 3.33, N 6.17. gef.: C 63.28, H 3.32, N 6.17.

5-(5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-1H-indol-3-yl)-2-methyl-4-p-tolyloxazol (24y)

Ausbeute: gelber Feststoff, 45 mg (0.01 mmol), 24 %, Smp.: 187 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.25 (s, 3 H), 2.54 (s, 3 H), 6.95 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.16 (d, ³J = 7.7 Hz, 1 H), 7.21 – 7.24 (m, 3 H), 7.35 - 7.39 (m, 5 H), 8.71 (s, 1H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 21.3 (CH₃), 102.8 (C_{quart}), 112.4 (CH), 116.4 (C_{quart}), 119.9 (CH), 124.1 (CH), 125.6 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (C_{quart}), 127.3 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.5 (C_{quart}), 130.2 (CH), 133.2 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 161.3 (C_{quart}).

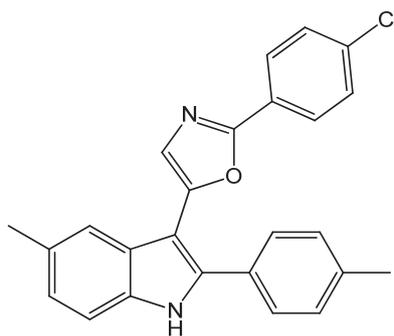
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 432.1 [³⁵Cl-M], gef.: 432.9 ([³⁵Cl-M]⁺, 100).

UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 314 \text{ nm} (9611 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$, Stokes Shift: 9400 cm⁻¹. **Quantenausbeute Φ_f :** 19 %.

IR: 3398 (s), 1638 (m), 1465 (w), 1062(w), 786 (m), 685 (m).

Elementaranalyse für C₂₅H₁₈Cl₂N₂O (433.3): ber.: C 69.29, H 4.19, N 6.46. gef.: C 69.02, H 4.18, N 6.46.

2-(4-Chlorphenyl)-5-(5-methyl-2-*p*-tolyl-1*H*-indol-3-yl)oxazol (24z)

$C_{25}H_{19}ClN_2O$
398,88 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 187.5 mg (0.47 mmol) 47%; Smp: 229 °C.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 2.41(s, 3 H), 2.50 (s, 3 H), 7.10 (d, $^3J=7.1$ Hz, 1 H), 7.24 (d, $^3J=8.1$, 3H), 7.14 (s, 1H), 7.30 (d, $^3J=8.2$, 1H), 7.39 (d, $^3J=8.5$, 2H), 7.48 (d, $^3J=8.0$, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.87 (d, $^3J=8.5$, 2H), 8.39 (b, 1H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 21.6 (CH_3), 22.0 (CH_3), 101.3 (C_{quart}), 111.1 (CH), 119.8 (CH), 123.8 (CH), 125.0 (CH), 127.2 (CH), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (C_{quart}), 129.7 (CH), 130.9 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 159.1 (C_{quart}).

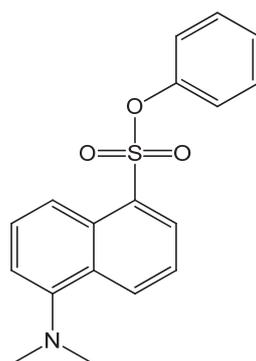
MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 398.1 [^{35}Cl -M]; gef.: 399.0 ([^{35}Cl -M] $^+$, 100).

IR (KBr): 3420 (s), 3199 (s), 2961 (s), 2919 (s), 1595 (m), 1526 (m), 1540 (m), 1481 (s), 1458 (m), 1404 (m), 1377 (w), 1300 (w), 1259 (m), 1092 (s), 1011 (m), 922 (m), 822 (s), 793 (m), 729 (m), 694 (w), 616 (w), 519 (m).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ)= 244 nm (26900 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 307 nm (20000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 347 nm (14400 l/(mol*cm)).

Fluoreszenz: λ_{max} = 440 nm Stokes-Shift: 6100 cm $^{-1}$; **Quantenausbeute Φ_f :** 32%

Elementaranalyse für $C_{25}H_{19}ClN_2O$ (398.9): ber.: C: 75.28, H: 4.80, N: 7.02; gef.: C: 75.10, H: 4.73, N: 6.89.

Phenyl 5-(dimethylamino)dansyl¹³⁷

$C_{18}H_{17}NO_3S$
327,40 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 35 mg (0.1 mmol), 56 %. Smp.: 101 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.90 (s, 6 H), 6.87 (m, 2 H), 7.16 (m, 3 H), 7.24 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.42 (dd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 8.5, 1 H), 7.66 (dd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 8.6, 1 H), 8.05 (dd, ³J = 1.3 Hz, ³J = 7.3, 1 H), 8.47 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 8.59 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 45.7 (CH₃), 115.9 (CH), 119.8 (CH), 122.3 (CH), 123.2 (CH), 127.2 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 131.4 (CH), 132.1 (CH), 149.9 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 327.1; gef.: 327.8 ([M]⁺, 100).

UV-Vis $\lambda_{\max}(\epsilon)$ (CH₂Cl₂, RT) = 259 nm (36200 L mol⁻¹ cm⁻¹), 354 nm (9600 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Fluoreszenz: λ_{\max} = 519 nm, Stokes Shift: 9000 cm⁻¹.

5. Anhang: Versuche zur Darstellung von Oligopyrrolen

5.1 Kenntnisstand und Vorarbeiten

Sowohl Pyrrole als auch Thiophene sind 5-gliedrige aromatische Heterocyclen. Sie sind unter anderem in wichtigen Naturstoffen als Strukturelement vorhanden. Aus marinen Lebensformen beispielsweise konnten Polyciton,¹³⁸ Lynamicine¹³⁹ oder auch das Alkaloid Oroidin¹⁴⁰ isoliert werden. Allen gemein ist eine bemerkenswerte biologische Aktivität (Abbildung 105).

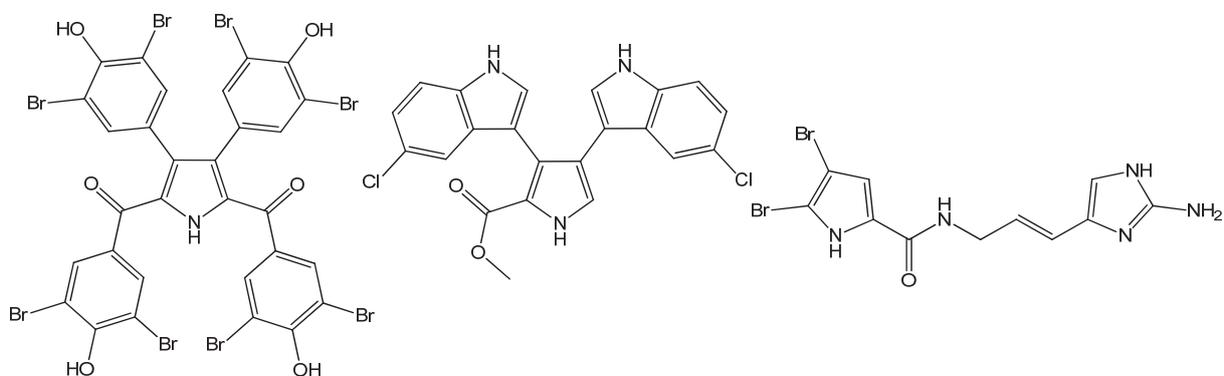


Abbildung 105: Polycitin B (links), Lynamycin A (mitte), Oroidin (rechts).

Wegen ihrer biologischen Aktivität werden Pyrrolderivaten häufig medizinisch genutzt. Beispiele hierfür sind zum Beispiel das gegen Pilze wirkende Antibiotika Pyrrolnitrin,¹⁴¹ das Antirheumatika Zomepirac¹⁴² oder der HMG-CoA-Reduktasehemmer (Senken des Cholesterinwertes) Atorvastatin (Abbildung 106).

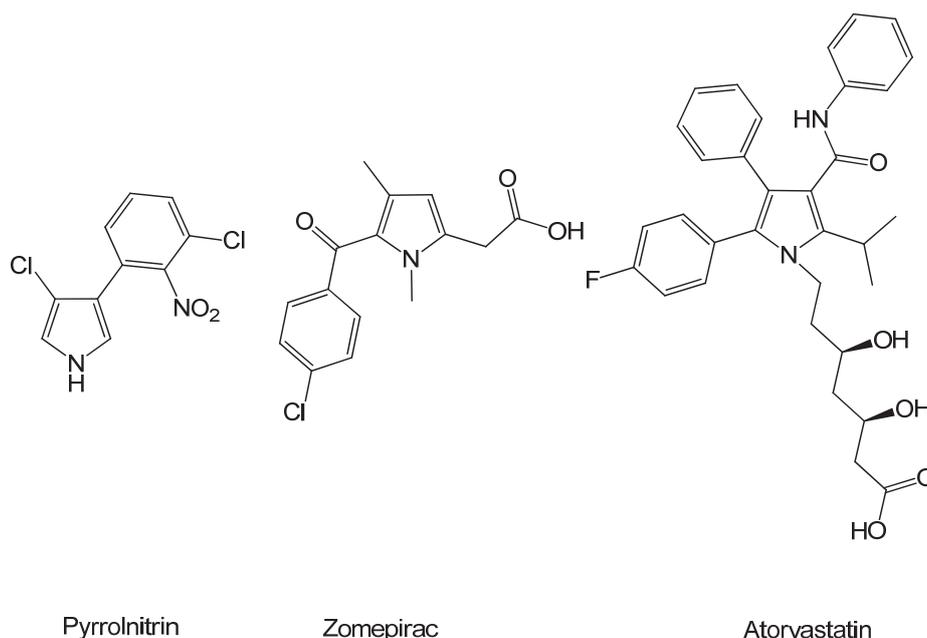


Abbildung 106: Wirkstoffe mit Pyrrolen als Strukturelement.

Ein Pyrrol oder Thiophen für sich alleine betrachtet, besitzt nur als Edukt für chemische Reaktionen einen Wert. Anders verhält es sich aber, wenn zwei oder mehrere Monomere miteinander verknüpft sind. Polypyrrole weisen interessante Materialeigenschaften auf, wie z.B. elektrische Leitfähigkeit.¹⁴³ Die Synthese erfolgt entweder durch eine oxidative Kupplung mit FeCl_3 oder durch anodische Oxidation (Abbildung 107).

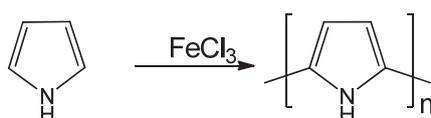


Abbildung 107: Synthese von Polypyrrol.

Oligopyrrole sind definierte Ausschnitte aus Polypyrrolen, die ebenfalls als elektrisch leitfähige organische Materialien eine Bedeutung erlangt haben.¹⁴⁴ So zeigen oxidierte 2,5-Polypyrrole (PPy) mit Iod eine Leitfähigkeit von 1 S/cm .¹⁴⁵ Zum Vergleich, Kupfer besitzt eine Leitfähigkeit von 10^6 S/m . Allerdings besitzen Oligopyrrole meist eine 3,4- oder 2,5-Verknüpfung.¹⁴⁶ Definierte 2,3- und 2,4-verknüpfte Oligopyrrole sind dagegen kaum bis wenig etabliert und können aufgrund ihres Substitutionsmusters zu ungewöhnlichen Sekundärstrukturen und elektronischen Eigenschaften führen. Auch sind Oligopyrrol-Ringe denkbar, die sich für den Einsatz

in der Photovoltaik eignen könnten.¹⁴⁷ Oligopyrrole werden hauptsächlich durch Mehrstufenreaktionen aufgebaut¹⁵⁵ und bisher wurden lediglich einige Dimere in einer Mehrstufensynthese hergestellt.¹⁴⁸ Eine einfache Synthese von Trimeren geht von Pyrrol-2-carbaldehyd und Divinylsulfon aus. Mittels *Stetter*-Reaktion wird ein Diketon erzeugt, welches dann in einer *Paal-Knorr*-Reaktion in das Pyrrol übergeführt wird (Abbildung 108).¹⁴⁹

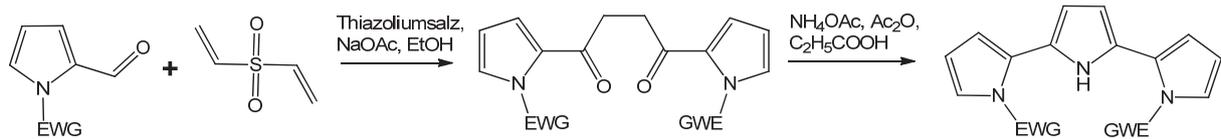


Abbildung 108: Terpyrrol-Synthese nach *LeGuff*.

Auch über die *Stille*-Kupplung konnten Oligopyrrole mit einer definierten Kettenlänge hergestellt werden.¹⁵⁰

Oligopyrrolomethane lassen sich durch Cyclisierung leicht in Porphyrin überführen. Die Porphyrine sind auch in der Natur weit verbreitet. Bekannteste Vertreter sind das Chlorophyll oder auch der Blutfarbstoff Häm (Abbildung 109).

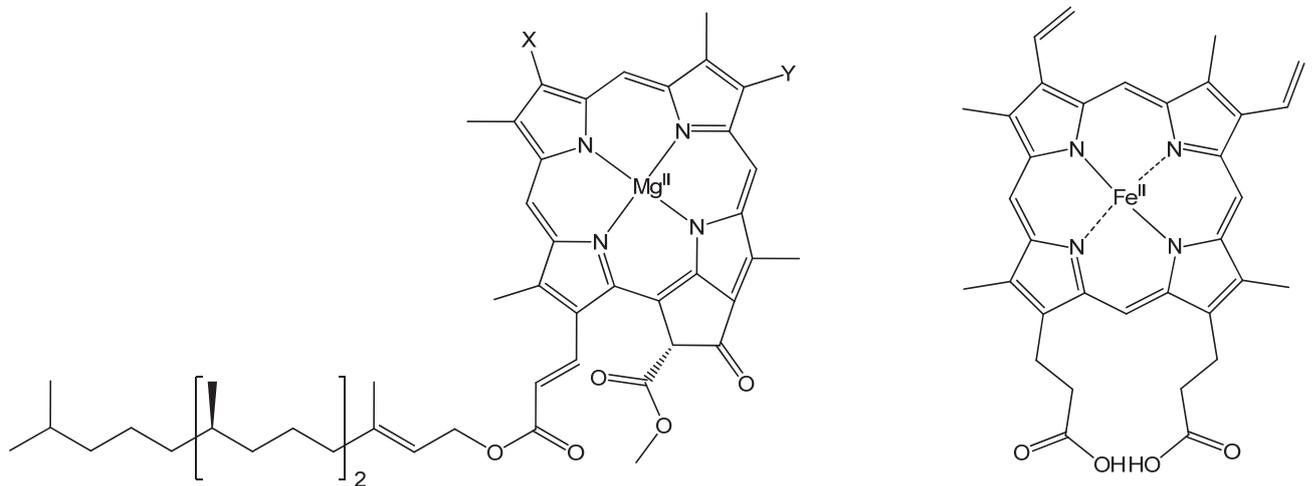


Abbildung 109: Chlorophyll (links), Häm (rechts).

Porphyrine und Pyrrolomethene sind außerdem gute Komplexbildner. *Rambo* konnte in drei Stufen unter anderem *Schiffsche*-Base Calixpyrrole herstellen, die Uranionen komplexieren können (Abbildung 110).¹⁵¹

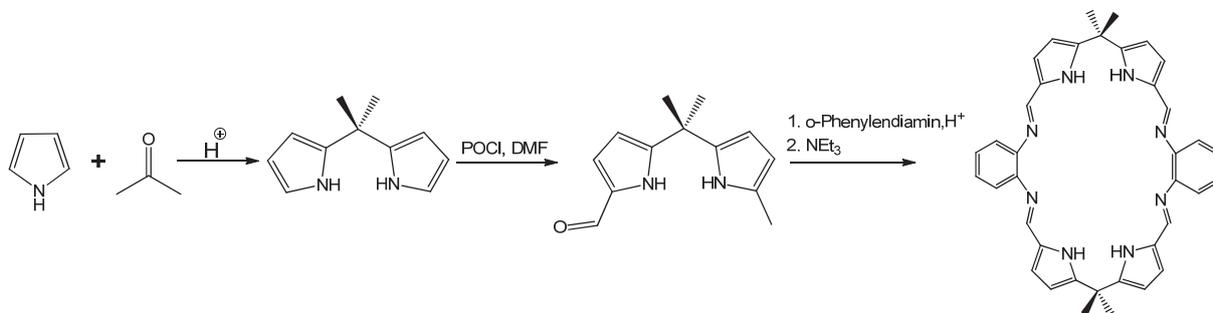


Abbildung 110: Synthese von Makrocyclen nach *Rambo*.

Insbesondere die zweite Syntheseroute stellt eine interessante Methode dar, weil sie von Chalkonen ausgeht und über ein 1,4-Diketon zum Oligoheterocyclus führen. Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich diese Zwischenprodukte elegant in einem Ein-Topf-Verfahren hergestellten lassen.

5.2 Synthesen

Zunächst wurden für die Synthese der Oligopyrrole einige Halogenpyrrole hergestellt. Dafür wurde Pyrrol mit Benzylchlorid und in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base mit einer Benzylschutzgruppe versehen. In einem weiteren Schritt wurde dann das geschützte Pyrrol mit *N*-Bromsuccinimid in 2-Position bromiert (Abbildung 111).¹⁵²

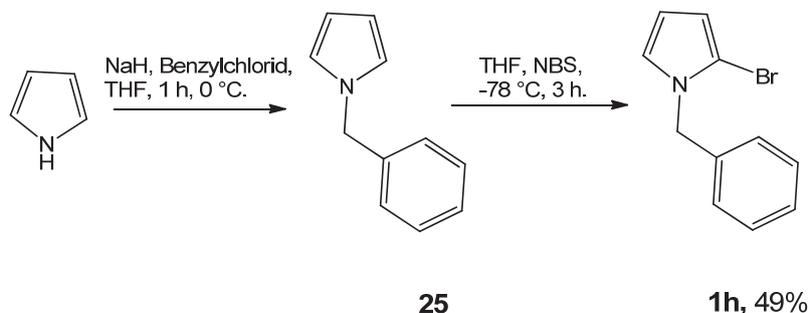


Abbildung 111: Synthese des 2-Brom-*N*-benzylpyrrol.

Das gewünschte Hauptprodukt konnte anschließend von Nebenprodukten (Bromierung in 3-Position oder doppelte Bromierung) durch Flash-Chromatographie gereinigt werden. Ein weiteres Edukt ließ sich aus dem kommerziell erhältlichen *N*-Methylpyrrol und *N*-Iodsuccinimid (NIS) bei tiefen Temperaturen gewinnen. Bei längeren Reaktionszeiten wurde zudem auch 3-Iodpyrrol als Nebenprodukt gebildet (Abbildung 112).

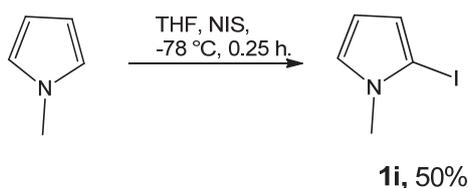


Abbildung 112: Synthese von 2-Iod-*N*-methylpyrrol.

Ein elektronenarmes Pyrrol wurde durch den Einsatz einer Boc-Schutzgruppe erhalten. Für die Synthese wurde *N*-Boc-pyrrol verwendet. Allerdings konnte das gewünschte Produkt nicht wie bei *N*-Methylpyrrol mit NIS erhalten werden (kein Umsatz). Auch die Versuche mit Butyllithium und elementarem Iod das gewünschte Produkt zu erhalten, führten nicht zum Ziel (Polymerisation). Erst die Zugabe von einem Zinkchlorid-Tetramethylethyldiamin-Komplex ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$) führte zum Ziel und erbrachte das gewünschte Molekül in guten Ausbeuten (Abbildung 113).¹⁵³

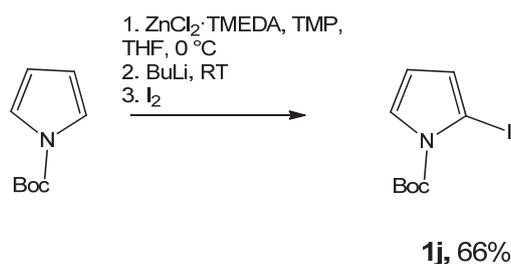


Abbildung 113: Synthese von 2-Iod-*N*-Boc-Pyrrol.

Alle Edukte waren bei Raumtemperatur nicht besonders stabil und verfärbten sich nach kurzer Zeit dunkel, so dass eine Aufbewahrung im Tiefkühlschrank nötig war. Längeres Lagern war auch bei tiefen Temperaturen nicht möglich, so dass die jeweiligen Halogenpyrrole für die Folgesynthesen frisch hergestellt wurden.

Die synthetisierten Pyrrole wurden dann in Analogie zu den Vorarbeiten von *Roland Braun* in der Kupplungs-Isomerisierungs-Sequenz mit verschiedenen Propargylalkoholen eingesetzt. Hierbei zeigt sich, dass sich das mit bromsubstituierte Pyrrol (**1h**) nicht umsetzen ließ. Bei den beiden anderen Pyrrolen (**1i**, **1j**) konnten die entsprechenden Produkte in guten Ausbeuten (50-80%) isoliert werden. Durch einen Überschuss an Base gelang auch die Isomerisierung zum Chalkon. Aufgrund ihres Elektronenreichtums war es allerdings notwendig auf die stärkere Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en zurückzugreifen. Wurde Triethylamin verwendet, konnte nur der Propargylalkohol isoliert werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von *Oana Schramm*. Die Chalkone wurden dabei in meist mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert (29–72 %).

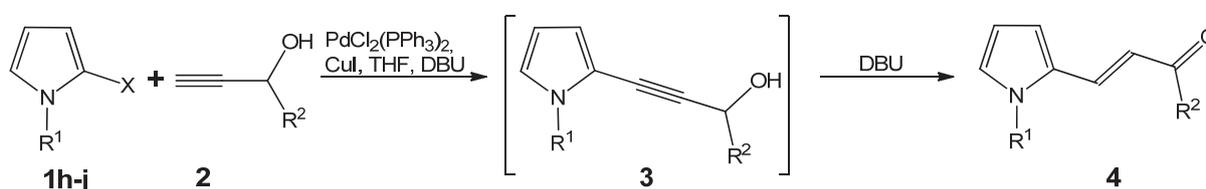


Abbildung 114: KIR-Sequenz ausgehend von halogenierten Pyrrolen.

Tabelle 21: Synthese der Chalkone **4** mittels KIR.

Eintrag	Arylhalogenid	Propargylalkohol	Chalkon Ausbeute (%)
1	1a	2a	4a (72)
2	1h	2f	4d (45)
3	1h	2e	4e (75)
4	1h	2a	4f (59)
5	1h	2b	4g (36)
6	1i	2f	4h (29)

Die Reaktionen wurden zudem von einer deutlichen Schwarzfärbung der Reaktionsmischung sowie der Bildung eines viskosen Öls begleitet. Das Chalkon selbst blieb als ein gelber Feststoff nachweisbar (Abbildung 114).

Der nächste Schritt bestand darin, die erhaltenen Enone in der *Stetter*-Reaktion zu 1,4-Diketonen umzusetzen. Als Katalysatoren wurden hierfür unterschiedliche Thiazoliumsalze sowie Cyanid getestet. Neben 3-Benzyl-4-methyl-5-(2-hydroxyethyl)thiazoliumchlorid (**15a**) und 3,4-Dimethyl-5-(2-hydroxyethyl)thiazoliumiodid (**15b**) wurde auch 3-Ethyl-4-methyl-5-(2-hydroxyethyl)thiazoliumbromid (**15c**) verwendet (Abbildung 115).

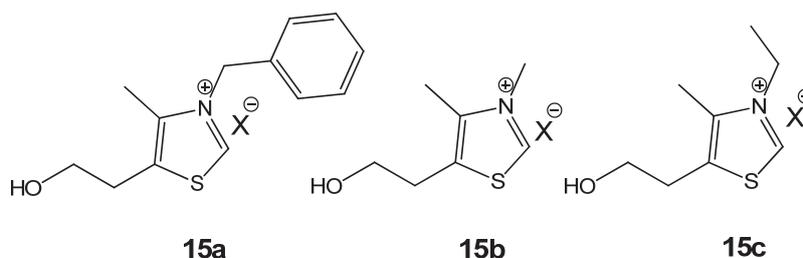


Abbildung 115: Verwendete Thiazoliumsalze **15**.

In der Durchführung wurden sowohl das Lösungsmittel, der Katalysator als auch die Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur,...) variiert. Bei den Lösungsmitteln kamen THF und abs. Ethanol bzw. Mischungen von Lösungsmitteln zum Einsatz. Die Reaktionen wurden nicht nur im Mikrowellenreaktor über mehrere Stunden bei erhöhten Temperaturen bis zu 150 °C durchgeführt sondern auch im Reaktor unter induktiven Heizen. Hierbei betragen die Reaktionszeiten bis zu einer Woche bei Siedehitze. Mit fortschreitender Reaktionsdauer schieden sich zudem immer mehr viskose Produkte aus der Reaktionsmischung ab und lieferte nicht die gewünschten Produkte (Abbildung 116).

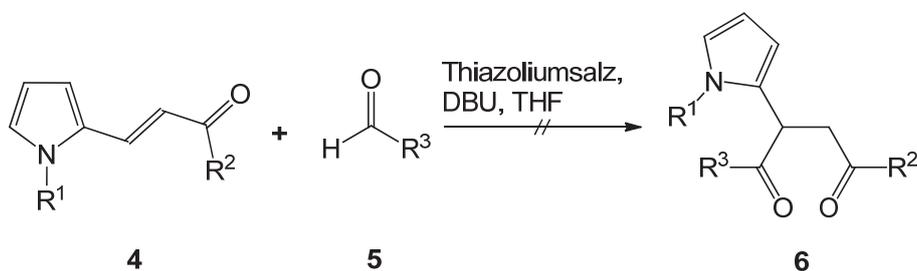


Abbildung 116: *Stetter*-Reaktion der hergestellten Chalkone mit einem Pyrrolsubstituenten.

Möglicherweise führen die hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten zur Polymerisation der eingesetzten Pyrrolkomponenten. Durch Kontrolle mit

Dünnschichtchromatographie konnten nur die eingesetzten Edukte nachgewiesen werden. Zum Vergleich wurden daher einige Chalkone ausgehend von 4-Brombenzonitril und den elektronenreicheren 4-Iodtoluol hergestellt und ebenfalls unter den von *Roland Braun* benannten Standardbedingungen (THF, Thiazoliumsalz, Base, refl.) in der *Stetter*-Reaktion eingesetzt. Die aus 4-Bromtoluol gewonnenen Chalkone erforderten eine deutlich längere Reaktionszeit und ergaben deutlich geringere Ausbeuten (Abbildung 117).

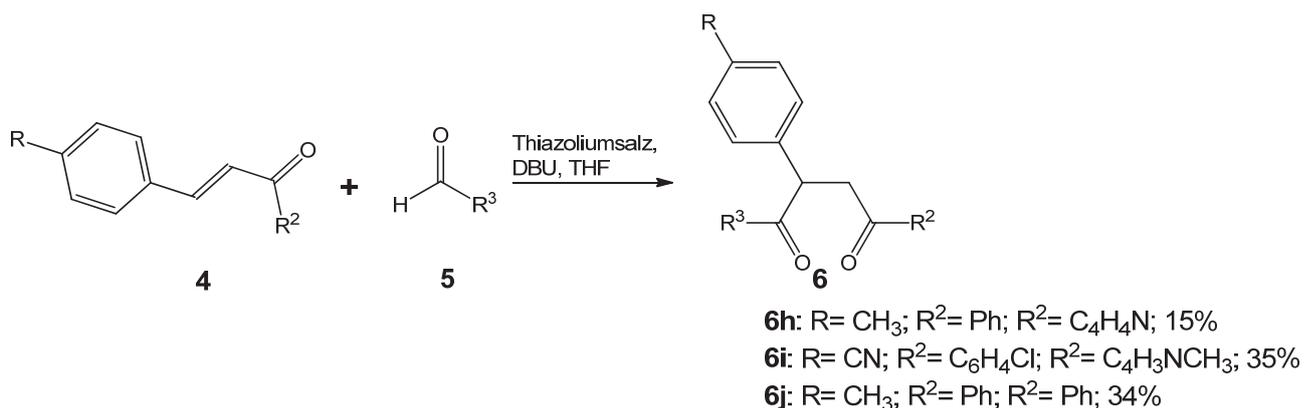


Abbildung 117: Synthese der 1,4-Diketone.

Bei der Reaktion von Iodtoluol und 1-(1-Methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)-3-*p*-tolylprop-2-in-1-ol stoppte die Reaktion schon nach der *Sonogashira*-Kupplung. Das isolierte Kupplungsprodukt konnte in THF und mit DBU als Base auch nicht zur Isomerisierung gebracht werden. Auch hier scheint der Grund in der höheren Elektronendichte des Toly- und Pyrrolrestes begründet. Mit den Ansätzen, bei denen *N*-Methylpyrrol-2-carbaldehyd verwendet wurde, konnte zudem gezeigt werden, dass es möglich ist, eine weitere Pyrroleinheit einzuführen.

Das ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Diketone weist dabei einen spezifischen Signalsatz auf, der exemplarisch an einer Verbindung besprochen wird. Im Bereich zwischen δ 3.00 und 6.00 lassen sich drei charakteristische Signale des entstandenen Diketons finden. Es handelt sich dabei um drei Dubletts von Dubletts mit Integralen von jeweils eins. Diese Signale stammen von einem ABM-Spinsystem, welches aus einer Methin- und einer Methylen-Gruppe besteht. Erklärt werden kann dieser Sachverhalt damit, dass die beiden Protonen der CH₂-Gruppe diastereotop und damit unterschiedlich sind.

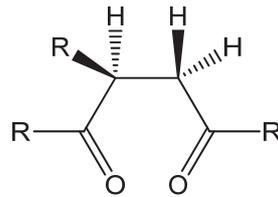


Abbildung 118: Charakteristische Protonen bei 1,4-Diketonen.

Daher werden im $^1\text{H-NMR}$ drei Signale detektiert. Die hier gefundenen Kopplungskonstanten von 4.5, 9.3 entsprechen zwei 3J -Kopplungen (cisoid und transoid) und 17.9 Hz einer 2J -Kopplung. Zusätzlich findet sich im Spektrum ein Singulett-Signal bei δ 3.06 das dem Methylprotonen des Pyrrols zugeordnet werden kann. Des Weiteren zeigen sich im Bereich zwischen δ 6-8 die Signale des Pyrrols (δ 6.1, 6.7 und 7.07) sowie die vier Signale der *para*-substituierten Aromaten als ein AA'BB'-Signalmuster (δ 7.4, 7.5, 7.6 und 7.9) (Abbildung 119).

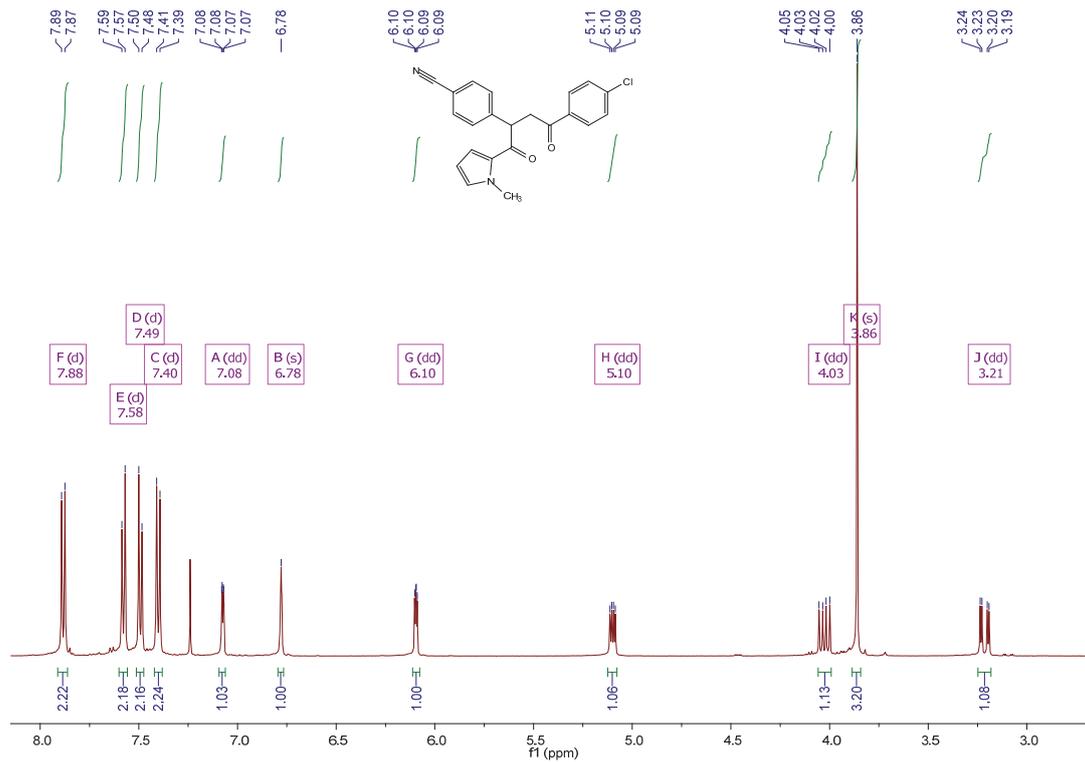


Abbildung 119: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von Verbindung **6i** aufgenommen in CDCl₃ bei 293 K.

Die aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren bestätigen die Struktur der hergestellten Diketone, da die beiden Carbonylsignale im Bereich von δ 185-200 charakteristisch sind. Weitere charakteristische Signale des Diketons stammen von einem Methylen- und einem Methinkohlenstoffkern. Beide erscheinen im ¹³C-Spektrum im Bereich von δ 40-50. Der CH₂-Kern lässt sich mittels eines 135-DEPT-Spektrum leicht erkennen (im abgebildeten Spektrum bei δ 42.6). (Abbildung 120).

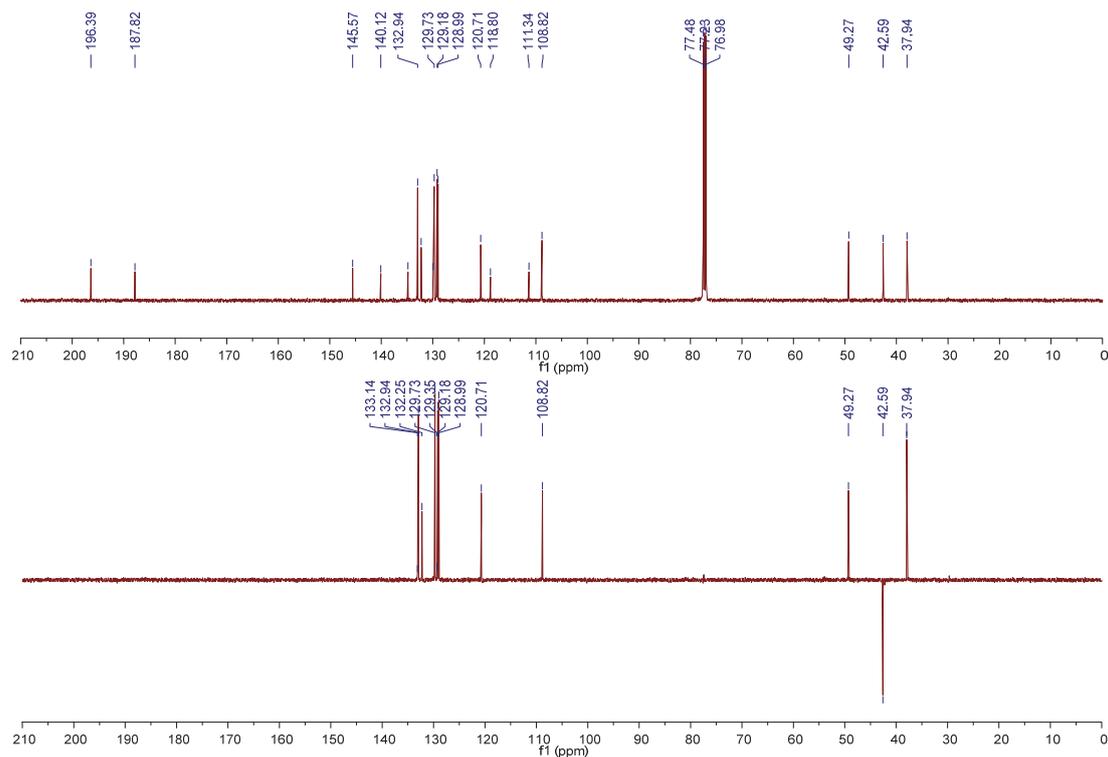
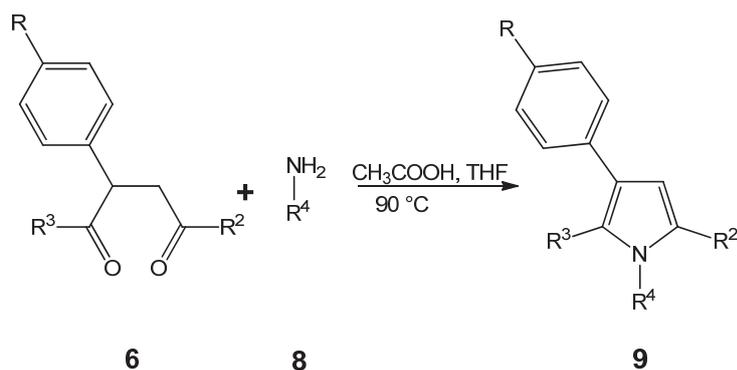


Abbildung 120: ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz, oben) und $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrum (126 MHz, unten) von Verbindung **6i** aufgenommen in CDCl_3 bei 293 K.

Ausgehend von diesen Ergebnissen konnte der letzte Syntheseschritt unternommen werden und die 1,4-Diketone wurden in die entsprechenden Pyrrole übergeführt. Hierfür wurde zum Diketon Eisessig und eine Aminquelle gegeben und die Reaktionsmischung meist über mehrere Tage zum Sieden erhitzt. Mit dieser Methode gelang es (1),2,3,5-substituierte Pyrrole ausgehend von 4-Iodtoluol im Ein-Topf-Verfahren zu synthetisieren (Abbildung 121).



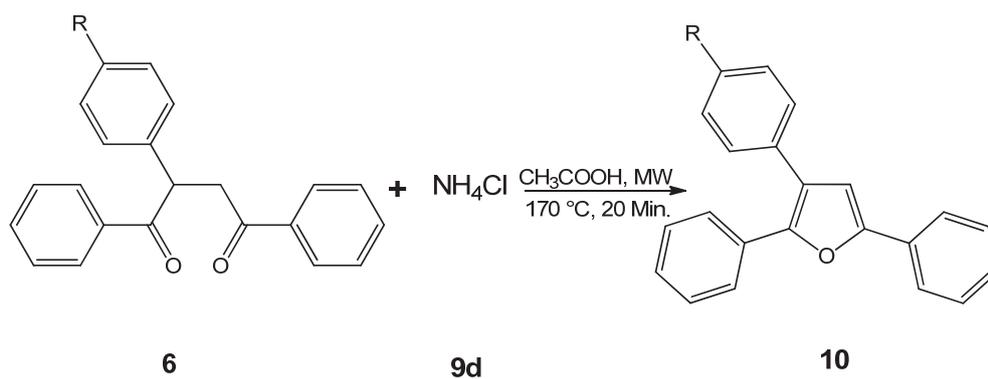
9a: R=CH₃; R²=R³=Ph; R⁴=H; 62%

9b: R=CH₃; R²=R³=C₄H₃S; R⁴=CH₂C₆H₅; 7%

9c: R=CH₃; R²=C₄H₃S; R³=C₄H₃O; R⁴=CH₂C₆H₅; 8%

Abbildung 121: Synthese der Pyrrole mittels *Paal-Knorr*-Synthese.

Die Umsetzung der Diketone führte unter Mikrowellenbestrahlung allerdings zu den entsprechenden Furanen.

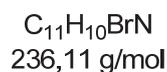
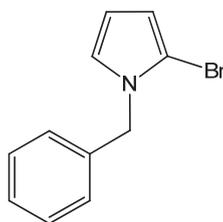


10a: R=CH₃; 62%

10b: R=CN; 68%

5.3. Experimenteller Teil des Anhangs

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Benzyl-2-brompyrrol (**1h**)¹⁵⁴



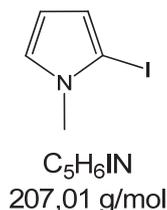
In einem mit Inertgas gefüllten Schlenk-Reaktionsrohr wurden 3.00 mmol des *N*-Benzylpyrrols (471 mg) und 5 ml abs. THF gefüllt. Die Lösung wurde mit einer Mischung aus Trockeneis und Aceton gekühlt und unter rühren 3.00 mmol von *N*-Bromsuccinimid (534 mg) langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung noch so lange mit Aceton/Trockeneis gekühlt, bis alles NBS gelöst war. Im Anschluss daran wurde die Lösung für 3 h bei -18 °C (Tiefkühlschrank) gelagert. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit einer Lösung aus 50 ml dest Wasser, Natriumsulfit (2 g) und Natriumhydroxid (3 g) gewaschen. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf grobes Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat 100:1; Hexan/Chloroform 3:1).

Ausbeute: farbloses Öl, 345 mg (1.46 mmol), 49 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 5.10 (s, 2 H), 6.19 (m, 2 H), 6.73 (m, 1 H), 7.10 (m, 2 H), 7.28 (m, 3 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 51.9 (CH₂), 109.8 (C_{quart}), 111.2 (CH), 122.5 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (C_{quart}).

GC-MS (*m/z* (%)): 237 ([⁸¹Br - M]⁺, 11), 235 ([⁷⁹Br - M]⁺, 11), 91 (100), 77 (9), 65 (15)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Methyl-2-iodpyrrol (1i**)¹⁵⁵**

In einem mit Inertgas gefüllten Schlenk-Reaktionsrohr wurden 4.00 mmol (0.16 g) des *N*-Methylpyrrols und 12 ml abs. THF gefüllt. Die Lösung wurde mit einer Mischung aus Trockeneis und Aceton gekühlt und unter rühren 4.00 mmol (0.45 g) von *N*-Iodsuccinimid schnell zugegeben. Im Anschluss daran wurde die Lösung für 15 min. bei -78 °C weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf Aluminiumoxid adsorbiert und das THF möglichst zügig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat 100:1). Als Produkt wurde ein farbloses Öl erhalten.

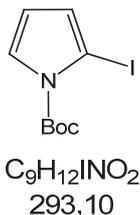
Ausbeute: leicht gelbliches Öl, 207 mg (1.00), 50 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.59 (s, 3H), 6,12 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ³*J* = 2.9 Hz, 1 H), 6.35 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H), 6.81 (dd, ³*J* = 2.9 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 38.4 (CH₃), 69.5 (C_{quart}), 110.9 (CH₂), 118.7 (CH₂), 125.0 (CH₂).

EI (*m/z* (%)): 207 ([M]⁺, 100), 103 (10), 80 ([M - I]⁺, 16), 53 (17).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Boc-2-iodpyrrol (**1j**)¹⁵³



In ein mit Inertgas gefülltes Schlenk-Reaktionsgefäß wurden 1.1 ml (6.0 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) und 5 ml THF vorgelegt und mit einer Mischung aus Wasser/Eis gekühlt. Der Mischung wurde dann 1 ml BuLi (1.6 M in Hexan, 6.0 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wurde nach beendeter Zugabe 5 min. lang bei 0 °C weitergerührt. Dann erfolgte die Zugabe von ZnCl₂·TMEDA (0.5 g; 2.0 mmol). Die Temperatur wurde für auf 10 - 15 °C erhöht und alles für 0.5 h gerührt. Der Mischung wurde dann 0.681 g (4.00 mmol) *N*-Boc-Pyrrol zugegeben und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor 1.5 g (6.0 mmol) Iod, in 10 ml THF gelöst, zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit 10 ml gesättigten Na₂S₂O₃-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 4·20 ml Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde auf Celite adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Dichlormethan 8:1).

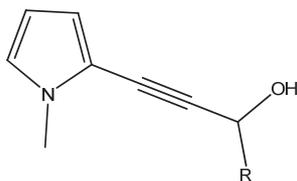
Ausbeute: leicht gelbliches Öl, 1.1 g (3.8 mmol), 66%.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.6 (s, 9 H), 6.15 (t, ³J = 3.4 Hz, 1H), 6.5 (dd, ³J = 3.3 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H), 7.37 (dd, ³J = 3.4, ⁴J = 1.8, 1H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 28.2 (CH₃), 63.4 (C_{quart}), 85.1 (C_{quart}), 113.8 (CH), 125.1 (CH), 125.7 (CH), 148.4 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 293 ([M]⁺, 7), 237 ([M - C₄H₉]⁺, 8), 193 ([M - Boc]⁺, 42), 57 ([C₄H₉]⁺, 100).

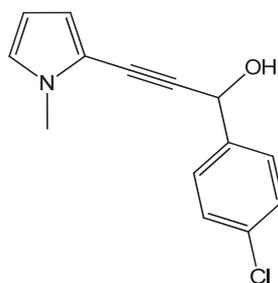
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Pyrrolalkinole



In einem mit Inertgas gefüllten Schlenk-Reaktionsrohr wurden 4.00 mmol (0.16 g) des *N*-Methylpyrroles und 12 ml abs. THF gefüllt. Die Lösung wurde mit einer Mischung aus Trockeneis und Aceton gekühlt und unter rühren 4.00 mmol (0.45 g) von *N*-Iodsuccinimid schnell zugegeben. Im Anschluss daran wurde die Lösung für 15 min. bei -78 °C weiter gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf Aluminiumoxid adsorbiert und das THF möglichst zügig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat 100:1). Das isolierte 2-Iodpyrrol wird ausgewogen, und mit 5 ml abs. THF in ein Mikrowellengefäß gefüllt. Dazu werden ein Äquivalent eines Propargylalkohles, 0.02 Äquivalente Tetrakis-Katalysator, 0.04 Äquivalente Kupfer(I)Iodid, 0.2 Äquivalente Triphenylphosphan und 1.0 Äquivalente Diazabicycloundec-7-en versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt, im Anschluss auf Celite adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat 4:1).

Tabelle 22: Hergestellte Propargylalkinole.

Eintrag	Pyrrol	Propargylalkohol	Produkt
1	144 mg (0.70 mmol) 1i	115 mg (0.70 mmol) 2f	88 mg (52%) 7b
2	78 mg (0.4 mmol) 1i	55 mg (0.4 mmol) 2e	64 mg (75%) 7c
3	146 mg (0.50 mmol) 1j	86 mg (0.5 mmol) 2f	68 mg (78%) 7d

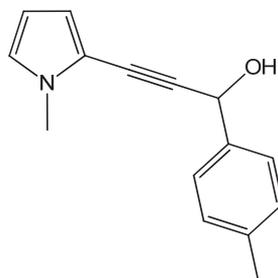
1-(4-Chlorphenyl)-3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)prop-1-yn-1-ol (3b)

C₁₄H₁₂ClNO
245,70 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 88 mg (0.36 mmol), 52 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.59 (s, 3 H), 5.58 (d, ³J = 4.42 Hz, 1 H), 6.19 (m, 1 H), 6.46 (m, 1 H), 6.77 (m, 1 H), 7.30 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H), 7.50 (d, ³J = 8.4 Hz).

EI (m/z (%)): 245 ([³⁵Cl-M]⁺, 33), 244 ([M - H]⁺, 35), 210 ([M - Cl]⁺, 14), 111 ([C₆H₅Cl]⁺, 63), 106 (90), 81 ([C₆H₆N]⁺, 100), 77 (82).

3-(1-Methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)-1-*p*-tolylprop-2-yn-1-ol (3c)

C₁₅H₁₅NO
225,29 g/mol

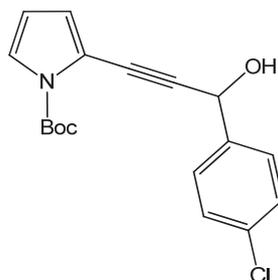
Ausbeute: farbloser Feststoff, 64 mg (0.28 mmol), 75 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.34 (s, 3 H), 3.63 (s, 3 H), 5.65 (d, ³J = 4.3 Hz, 1 H), 6.04 (m, 1 H), 6.40 (dd, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 6.61 (m, 1 H), 7.18 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H), 7.46 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 21.4 (CH₃), 34.8 (CH₃), 65.3 (C_{quart}), 78.7 (C_{quart}), 89.4 (C_{quart}), 93.1 (C_{quart}), 108.2 (CH), 115.4 (CH), 124.0 (CH), 126.8 (CH), 129.5 (CH), 138.1 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 225 ($[M]^+$, 100), 208 ($[M - OH]^+$, 60), 119 ($[C_8H_8O]^+$, 50), 91 ($[C_7H_7]^+$, 42).

***tert*-Butyl-2-(3-(4-chlorphenyl)-3-hydroxyprop-1-ynyl)-1*H*-pyrrole-1-carboxylat (3d)**



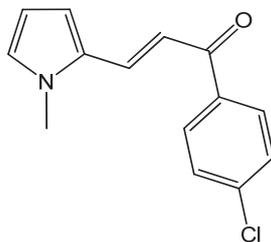
$C_{18}H_{18}ClNO_3$
331,79 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 68 mg (0.20 mmol), 78 %.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 1.49 (s, 9 H), 5.59 (d, $^3J = 6$ Hz, 1 H), 6.07 (t, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H), 6.48 (dd, $^3J = 3.4$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.18 (dd, $^3J = 3.1$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.27 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.49 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 28.1 (CH_3), 64.7 (CH_3), 79.4 (C_{quart}), 84.8 (C_{quart}), 92.1 (C_{quart}), 111.2 (CH), 114.5 (C_{quart}), 121.6 (CH), 123.1 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 134.3 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}),

EI (m/z (%)): 331 ($[^{35}Cl-M]^+$, 14), 275 ($[M - C_4H_9]^+$, 13), 231 ($[M - Boc]^+$, 22), 196 (15), 91 (17), 67 (23), 57 ($[C_4H_9]^+$, 100).

(E)-1-(4-Chlophenyl)-3-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-2yl)prop-2-en-1-on (4d)¹⁵⁶

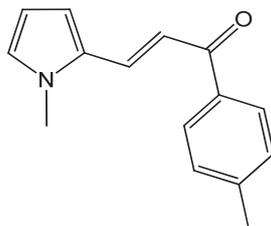
C₁₄H₁₂ClNO
245,70 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 99 mg (0.4 mmol), 45 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.70 (s, 3 H), 6.16 (m, 1 H), 6.76 (m, 1 H), 6.78 (m, 1 H), 6.18 (d, ³*J* = 15.2 Hz, 1 H), 7.38 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.74 (d, ³*J* = 15.1 Hz, 1 H), 7.88 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 34.61 (CH₃), 110.1 (CH), 112.9 (CH), 116.1 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (C_{quart}), 132.9 (CH), 137.3 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}).

EI (*m/z* (%)): 245 ([³⁵Cl-M]⁺, 16), 210 ([M - Cl]⁺, 11), 181 (12), 139 ([COC₆H₄Cl]⁺, 21), 134 ([M - C₆H₄Cl]⁺, 19), 132 (21), 106 ([M - COC₆H₄Cl]⁺, 20), 81 ([C₅H₆N + H]⁺, 100), 77 (20).

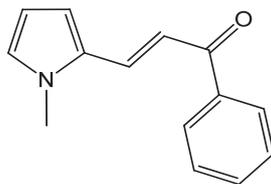
(E)-3-(1-Methyl-1H-pyrrol-2-yl)-1-p-tolylprop-2-en-1-on (4e)¹⁵⁶

C₁₅H₁₅NO
225,29 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 64 mg (0.28 mmol), 75 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.41 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 6.20 (m, 1 H), 6.79 (t, ³J = 2.2 Hz, 1 H), 6.82 (dd, ³J = 4.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.27 (m, 3 H), 7.79 (d, ³J = 15.2 Hz, 1 H), 7.9 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 21.9 (CH₃), 34.6 (CH₃), 109.9 (CH), 112.4 (CH), 117.0 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 130.6 (C_{quart}), 132.1 (CH), 136.4 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 188.6 (C_{quart}).

(E)-3-(1-Methyl-1H-pyrrol-2-yl)-1-phenylprop-2-en-1-on (4f)¹⁵⁶

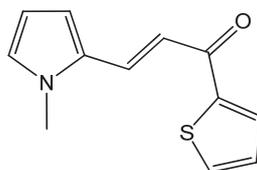
C₁₄H₁₃NO
211,26 g/mol

Ausbeute: gelber Feststoff, 94 mg (0.44 mmol), 59 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.74 (s, 3H), 6.21 (m, 1 H), 6.8 (t, ³J = 2.2 Hz, 1H), 6.84 (dd, ³J = 4.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.28 (d, ³J = 15.2 Hz, 1 H), 7.5 (m, 3 H), 7.81 (d, ³J = 15,2 Hz, 1 H), 7,99 (m, 2 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 34.6 (CH₃), 110.0 (CH), 112.7 (CH), 117.8 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 130.5 (C_{quart}), 132.4 (CH), 132.6 (CH), 139.0 (C_{quart}), 190.1 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 211 ([M]⁺, 21), 210 ([M - H]⁺, 20), 182 (13), 134 ([M - C₆H₅]⁺, 32), 105 ([COC₆H₅]⁺, 40), 77 ([C₆H₅]⁺, 100), 51 (20).

(E)-3-(1-Methyl-1H-pyrrol-2-yl)-1-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-on (4g)¹⁵⁶

C₁₂H₁₁NOS
217,29 g/mol

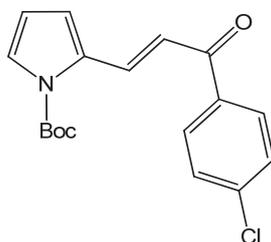
Ausbeute: gelber Feststoff, 55 mg (0.25 mmol), 36 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 3.75 (s, 3 H), 6.21 (m, 1 H), 6.82 (m, 2 H), 7.14-7.19 (m, 2 H), 7.61 (dd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.76-7.83 (m, 2 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 34.6 (CH₃), 110.0 (CH), 112.7 (CH), 116.6 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 130.3 (C_{quart}), 131.2 (CH), 131.7 (CH), 133.3 (CH), 143.3 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 217 ([M]⁺, 64), 216 ([M - H]⁺, 39), 188 (33), 111 ([COC₄H₃S]⁺, 71), 106 ([M - COC₄H₃S]⁺, 41), 77 (47), 39 (100).

(E)-tert-Butyl-2-(3-(4-chlorphenyl)-3-oxoprop-1-enyl)-1H-pyrrol-1-carboxylat
(4h)¹⁵⁷

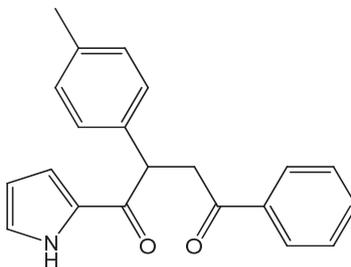


C₁₈H₁₈ClNO₃
331,79 g/mol

Ausbeute: braunes amorphes Produkt; 36 mg (0.11 mmol), 29 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.6 (s, 9 H), 6.25 (t, ³J = 3.5 Hz, 1 H), 6.86 (m, 1 H), 7.22 (d, ³J = 15.6 Hz, 1 H), 7.42 (m, 3 H), 7.91 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 8.42 (d, ³J = 15.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 28.2 (CH₃), 85.4 (C_{quart}), 111.9 (CH), 115.8 (CH), 120.2 (CH), 126.0 (CH), 129.0 (CH), 130.0 (CH), 132.0 (C_{quart}), 135.9 (CH), 137.0 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 189.3 (C_{quart}).

4-Phenyl-1-(1*H*-pyrrol-2-yl)-2-*p*-tolylbutan-1,4-dion (6h)

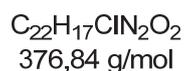
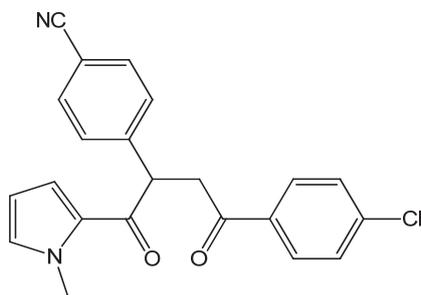
C₂₁H₁₉NO₂
317,38 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 56 mg (0.17 mmol), 35 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.28 (s, 3 H), 3.26 (dd, ³*J* = 4.1 Hz, ³*J* = 17.9 Hz, 1 H), 4.12 (dd, ³*J* = 9.8 Hz, ³*J* = 17.9 Hz, 1 H), 5.01 (dd, ³*J* = 4.1 Hz, ³*J* = 9.8, 1 H), 6.20 (m, 1 H), 6.90 (m, 1 H), 7.01 (m, 1 H), 7.10 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.28 (d, ³*J* = 8.0, 2 H), 7.42 (m, 2 H), 7.53 (m, 1 H), 7.97 (d, ³*J* = 7.3 Hz, 2 H), 9.68 (b, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 21.21 (CH₃), 42.9 (CH₂), 48.5 (CH), 111.0 (CH), 117.5 (CH), 124.9 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.9 (CH), 131.6 (C_{quart}), 133.4 (CH), 136.8 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 189.4 (C_{quart}), 198.4 (C_{quart}).

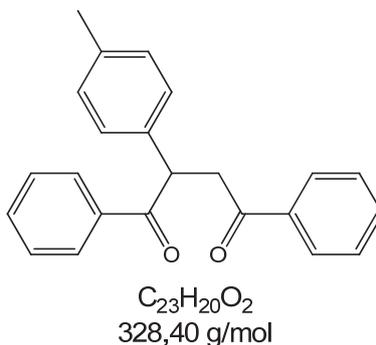
EI (*m/z* (%)): 317 ([M]⁺, 32), 212 ([M - C₆H₅CO]⁺, 20), 105 ([C₆H₅CO]⁺, 78), 94 ([C₄H₄CO]⁺, 100).

(4-(1-(1-Methyl-1*H*-pyrrol-2-yl))-1,4-dioxo-4-*p*-tolylbutan-2-yl)benzotrifluorid (6i)

Ausbeute: farbloser Feststoff, 26 mg (0.07 mmol); 15 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 3.21 (dd, $^3J = 4.5 \text{ Hz}$, $^3J = 17.9 \text{ Hz}$, 1 H), 3.86 (s, 3H), 4.03 (dd, $^3J = 9.3$, $^3J = 17.9 \text{ Hz}$, 1 H), 5.10 (dd, $^3J = 4.5$, $^3J = 9.3 \text{ Hz}$, 1 H), 6.10 (dd, $^3J = 2.5$, $^3J = 3.9 \text{ Hz}$, 1 H), 6.78 (s, 1 H), 7.08 (dd, $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, $^3J = 4.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.40 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H), 7.49 (d, $^3J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H), 7.58 (d, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 7.88 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 37.94 (CH_3), 42.6 (CH_2), 49.3 (CH), 108.8 (CH), 111.3 (C_{quart}), 118.8 (CH), 120.7 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (C_{quart}), 132.3 (CH), 132.9 (CH), 134.8 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 187.8 (C_{quart}), 196.2 (C_{quart}).

1,4-Diphenyl-2-*p*-tolylbutan-1,4-dion (6j)¹⁵⁸

Ausbeute: farbloser Feststoff, 68 mg (0.2 mmol), 34 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.27 (s, 3H), 3.27 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ³*J* = 18.0 Hz, 1 H), 4.19 (dd, ³*J* = 10.1 Hz, ³*J* = 18.0 Hz, 1 H), 5.28 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ³*J* = 10.1 Hz, 1 H), 7.11 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.24 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H), 7.42 (m, 5 H), 7.53 (m, 1 H), 7.97 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H), 8.02 (d, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 21.2 (CH₃), 44.1 (CH₂), 48.5 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.1 (CH), 135.8 (C_{quart}), 136.7 (2·C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 198.2 (C_{quart}), 199.2 (C_{quart}).

EI (*m/z* (%)): 328 ([M]⁺, 25), 149 (22), 105 ([C₆H₅CO]⁺, 100).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,3,5-substituierter Pyrrolen im Eintopf

(1) In ein Mikrowellengefäß wurden 5 ml abs. THF, ein Mol eines halogenierten Aromaten **1** eingewogen und anschließend mit Argon entgast. Dazu wurden 1.0 Äquivalente eines Propargylalkohles **2**, 0.02 Äquivalente Paladium-Katalysator ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), 0.04 Äquivalente Kupfer(I)iodid, 0.2 Äquivalente Triphenylphosphan und 1.0 Äquivalente Diazabicycloundec-7-en (elektronenreich) oder Triethylamin (elektronenarm) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20-30 min. (DC-Kontrolle) in der Mikrowelle auf 120 °C erhitzt.

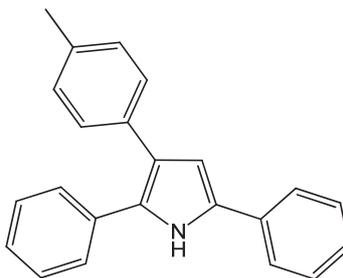
(2) Die Reaktionsmischung wurde in ein Schlenk-Reaktionsgefäß überführt und 1.2 Äquivalente eines Aldehyds, 1 ml trockenes Triethylamin sowie 0.2 Äquivalente eines Thiazoliumsalzes eingewogen. Die Reaktionslösung wurde dann mehrere Tage (DC-Kontrolle) bei 90 °C im Reaktor gerührt.

(3) Danach wurden 5 Äquivalente Ammoniumchlorid bzw. eine andere Aminquelle (z.B. Benzylamin) und 3 ml Eisessig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Reaktor 4 Tage bei 90 °C gerührt.

Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Carbonatlösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, gefiltert auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat).

Tabelle 23: Hergestellte Pyrrole.

Eintrag	Arylhalogenid	Propargylalkohol	Aldehyd	Amin	Pyrrol
1	184 mg (0.88 mmol) 1i	134 mg (1.00 mmol) 2a	144 mg (1.35 mmol) 5k	260 mg (5.00 mmol) 8d	30 mg (62%) 9a
2	212 mg (1.02 mmol) 1i	139 mg (1.00 mmol) 2b	137 mg (1.22 mmol) 5	340 mg (3.10 mmol) 8c	27 mg (7%) 9b
3	207 mg (1.00 mmol) 1i	157 mg (1.10 mmol) 2b	145 mg (1.50 mmol) 5a	442 mg (4.1 mmol) 8c	33 mg (8%) 9c

2,5-Di(phenyl-3-*p*-tolylpyrrol (9a)¹⁵⁹

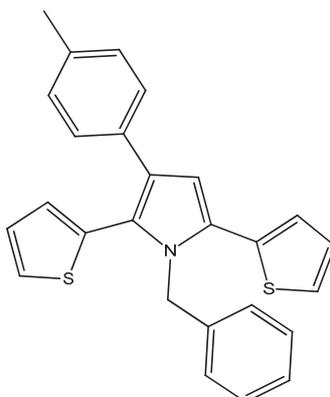
C₂₃H₁₉N
309,40 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 30 mg (0.1mmol), 62 %, Smp: 144°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.39 (s, 3 H), 6.79 (s, 1 H), 7.19 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.32 – 7.21 (m, 4 H), 7.35 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 7.40 (m, 3 H), 7.64 – 7.60 (m, 2 H), 7.75 (m, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 21.5 (CH₃), 109.8 (CH), 124.0 (CH), 124.7 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 152.7 (C_{quart}).

MALDI-TOF(*m/z* (%)): ber.: 309.2; gef.: 309.9 ([M]⁺, 100).

1-Benzyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-3-*p*-tolyl-1*H*-pyrrol (9b)

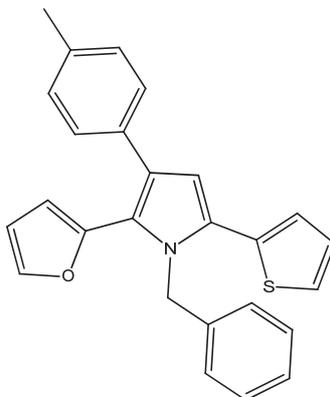
$C_{26}H_{21}NS_2$
411,58 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 27 mg (0.07 mmol), 7 %.

1H -NMR (500 MHz, d^6 -Aceton): δ 2.26 (s, 3 H), 5.29 (s, 2 H), 6.71 (s, 1 H), 6.94 – 6.89 (m, 3 H), 7.01 (m, 5 H), 7.21 (m, 3 H), 7.27 (m, 2 H), 7.40 (m, 1 H), 7.50 (m, 1 H).

^{13}C -NMR (126 MHz, d^6 -Aceton): δ 21.1 (CH₃), 49.0 (CH₂), 111.1 (CH), 124.6 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 131 (CH), 133.7 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 411.1, gef.: 411.0 ([M]⁺, 100).

1-Benzyl-2-(furan-2-yl)-5-(thiophen-2-yl)-3-p-tolyl-1H-pyrrol (9c)

$C_{26}H_{21}NO_5$
395,52 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 33 mg (0.08 mmol), 8 %

1H -NMR (500 MHz, d^6 -Aceton): δ 2.28 (s, 3 H), 5.29 (s, 2 H), 6.26 (m, 1 H), 6.45 – 6.42 (m, 1 H), 6.67 (m, 1 H), 6.94 (m, 2 H), 7.09 – 6.98 (m, 4 H), 7.19 – 7.14 (m, 3 H), 7.29 – 7.23 (m, 2 H), 7.42 (m, 1 H), 7.57 (m, 1 H).

^{13}C -NMR (126 MHz, d^6 -Aceton): δ 21.1 (CH₃), 49.4 (CH₂), 111.1 (CH), 111.9 (CH), 112.8 (CH), 122.7 (C_{quart}), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (C_{quart}), 129.8 (CH), 133.6 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 395.1, gef.: 394.9 ([M]⁺, 100).

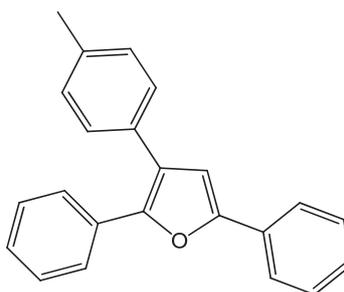
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung 2,3,5-substituierter Furane

In ein Mikrowellenreaktionsgefäß wurden 0.5 mmol eines Diketons, 5.0 Äquivalente Ammoniumchlorid und 3 ml Eisessig gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Mikrowellenreaktor 20 min. lang bei 170 °C gerührt.

Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Carbonatlösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, gefiltert auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Hexan/Ethylacetat).

Tabelle 24: Hergestellte Furane.

Eintrag	Diketon	Produkt
1	51 mg (0.16 mmol) 6j	30 mg (62%) 10a
2	176 mg (0.52 mmol) 6k	113 mg (68%) 10b

2,5-Di(phenyl-3-*p*-tolylfuran (10a)¹⁶⁰

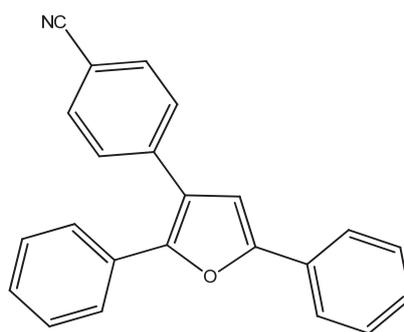
$C_{23}H_{18}O$
310,39 g/mol

Ausbeute: farbloser Feststoff, 30 mg (0.1 mmol), 62 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.39 (s, 3 H), 6.79 (s, 1H), 7.19 (d, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.32 – 7.21 (m, 4 H), 7.35 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 7.40 (m, 3 H), 7.64 – 7.60 (m, 2 H), 7.75 (m, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 21.5 (CH₃), 109.8 (CH), 124.0 (CH), 124.7 (C_{quart}), 126.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 152.7 (C_{quart}).

MALDI-TOF(m/z (%)): ber.: 310.1; gef.: 309.9 ([M]⁺, 100).

3-(4-Cyanophenyl)-2,5-diphenylfuran (10b)¹⁶¹

$C_{23}H_{15}NO$
321,37 g/mol

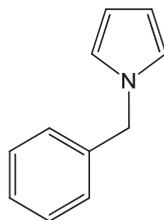
Ausbeute: farbloser Feststoff, 113 mg (0.35 mmol), 68 %. Smp.: 132 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 6.80 (s, 1 H), 7.24 - 7.44 (m, 6 H), 7.54 (d, ⁴J = 8.5 Hz, 4H), 7.63 (d, ³J = 6.7 Hz, 2 H), 7.74 (d, ³J = 7.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 108.3 (CH), 110.8 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 122.6 (C_{quart}), 123.9 (CH), 126.6 (CH), 127.9 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 132.5 (CH), 139.2 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}).

EI MS (m/z(%)): 321 ([M]⁺, 100), 216 ([M - OCPH]⁺, 14).

Elementaranalyse für C₂₃H₁₅NO (321.4): ber.: C 85.96, H 4.70, N 4.36. gef.: C 85.96, H 4.68, N 4.15.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Benzylpyrrol (25)¹⁶²

C₁₁H₁₁N
157,21 g/mol

In einen Kolben wurde frisch destilliertes Pyrrol (18.4 g; 27.4 mmol) mit 75 ml absolutem THF versetzt. Die Lösung wurde mit einer Eis/Wasser-Mischung gekühlt und unter Rühren langsam mit 10.8 g (27.0 mmol) Natriumhydrid (60%) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde der Lösung 34.8 g (27.5 mmol) Benzylchlorid zugetropft und im Anschluss das Reaktionsgemisch 1 h lang auf 60 °C erwärmt. Zur Reinigung wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt destilliert. Das gewünschte Produkt wurde bei 80 °C und einem Druck von $6 \cdot 10^{-2}$ mbar isoliert.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 5.08 (s, 2 H), 6.21(m, 2 H), 6.7 (m, 2 H), 7.15 (m, 2 H), 7.30 (m, 3 H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 53.3 (CH₂), 108.6 (CH), 121.2 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (C_{quart}).

GC-MS (*m/z* (%)): 157 ([M]⁺, 37), 91 (100), 65 (16).

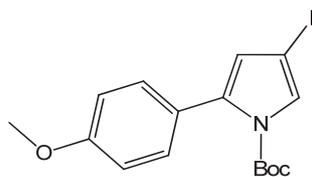
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Zinkchlorid-TMEDA-Komplex¹³⁵

Von einer gesättigten ZnCl₂-Lösung werden 19 ml mit 5 ml TMEDA versetzt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt und in THF umkristallisiert.

Ausbeute: farblose Kristalle 2.67 g

Elementaranalyse für Zinkchlorid-TMEDA: ber.: C: 28.54, H: 6.39, N: 11.09; gef.: C: 28.45, H: 6.38, N: 10.91.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *tert*-Butyl-4-iod-2-substituierter-1*H*-pyrrol-1-carboxylate¹⁶³



C₁₆H₁₈INO₃
399,22 g/mol

In ein Schlenk-Reaktionsgefäß werden 420 mg (0.6 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂ und 234 mg (1.2 mmol) CuI vorgelegt und vorsichtig ausgeheizt. Dann werden im Stickstoffgegenstrom 150 ml trockenes THF hinzu gegeben und mit einer Kanüle entgast. Anschließend werden im Stickstoffgegenstrom 4.14 ml Triethylamin, 30 mmol des Säurechlorids **22f** und 4.65 g (30.0 mmol) *tert*-Butyl-prop-2-ynylcarbammat zugegeben und 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle). Danach wurden 22.75 g (151.0 mmol) Natriumiodid, 11.64 g (60.0 mmol) *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 30 ml *tert*-Butanol zugegeben und die Mischung für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 300 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung zugegeben und die Phasen voneinander getrennt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit insgesamt 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und von Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wurde auf Celite adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether/Ethylacetat 40:60).

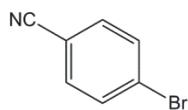
Ausbeute: farbloser Feststoff, 9.2 g (23 mmol), 77%.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 1.37 (s, 9 H), 3.81 (s, 3 H), 6.18 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 6.87 (d, ³J = 8.8 Hz), 7.22 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H), 7.38 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H).

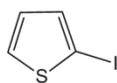
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 27.9 (CH₃), 55.5 (CH₃), 64.6 (C_{quart}), 84.4 (C_{quart}), 113.3 (CH), 120.5 (CH), 125.5 (C_{quart}), 130.6 (CH), 136.7 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}).

EI (m/z (%)): 343 ([M - *tert*-Butyl]⁺, 1), 299 ([M - C₅H₉O₂ + H]⁺, 2), 57 ([C₄H₉]⁺, 100), 41(25).

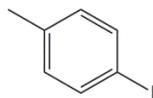
6. Molekülverzeichnis



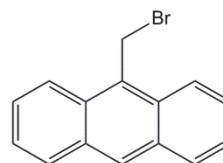
1a



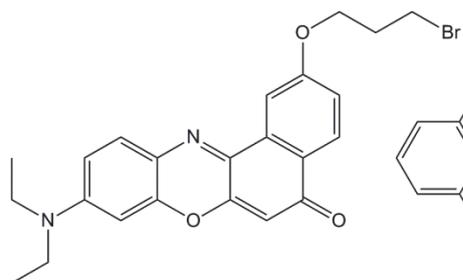
1b



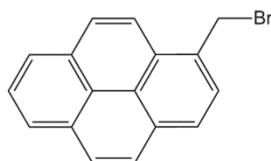
1c



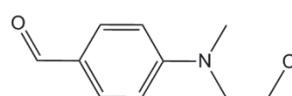
1d



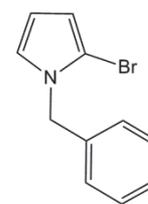
1e



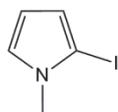
1f



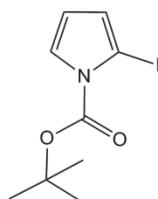
1g



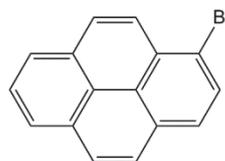
1h



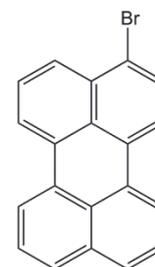
1i



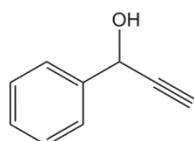
1j



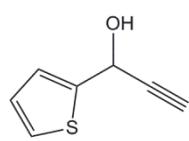
1k



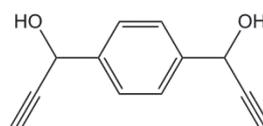
1l



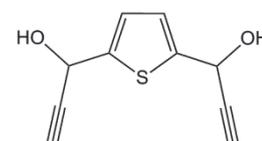
2a



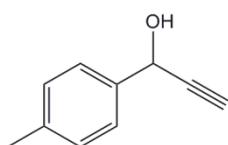
2b



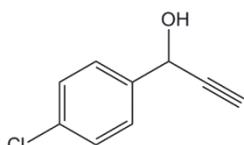
2c



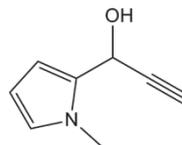
2d



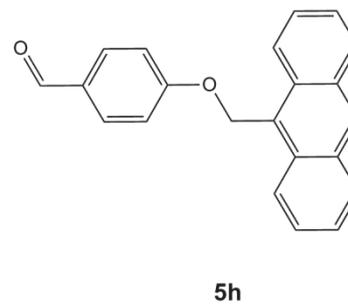
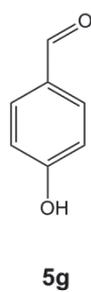
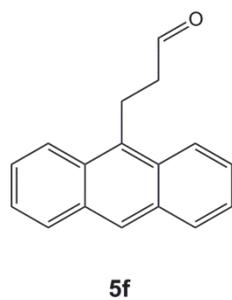
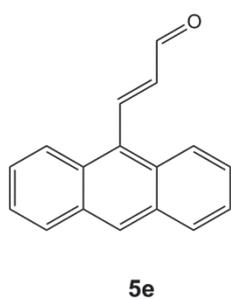
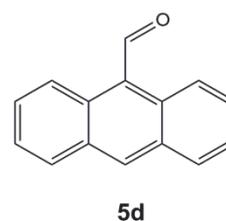
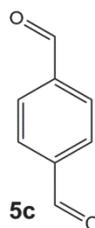
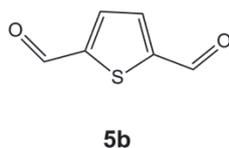
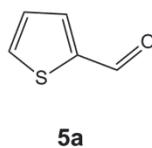
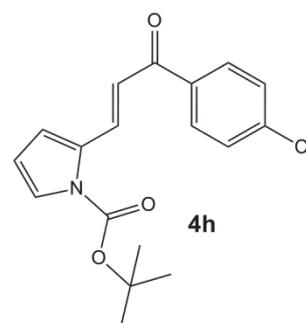
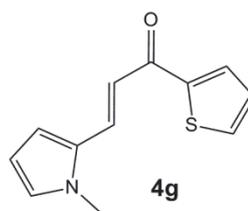
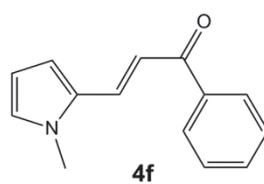
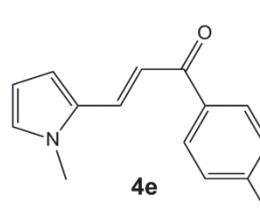
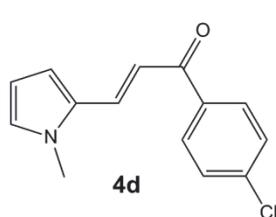
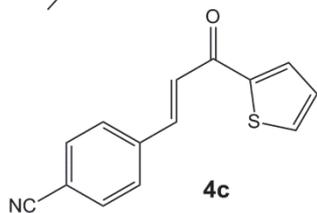
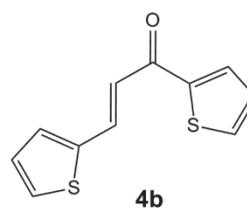
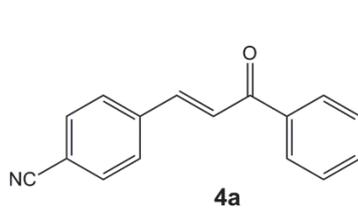
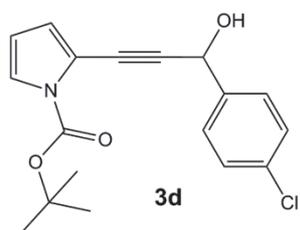
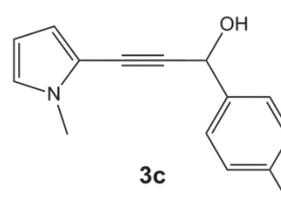
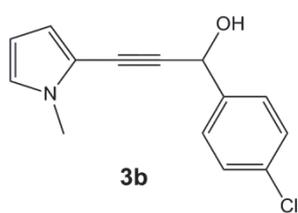
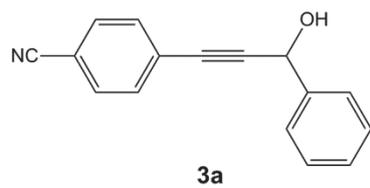
2e

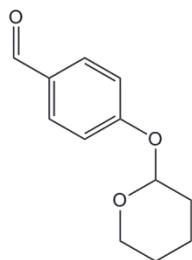


2f

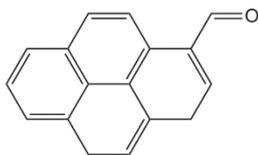


2g

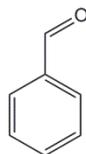




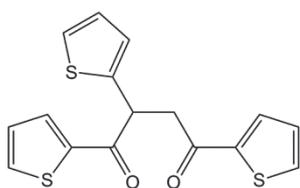
5i



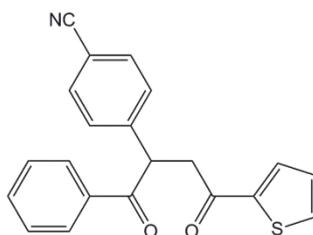
5j



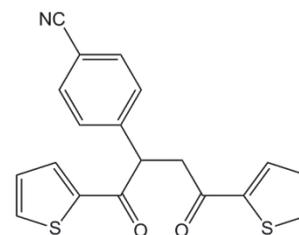
5k



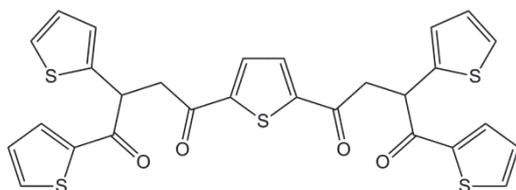
6a



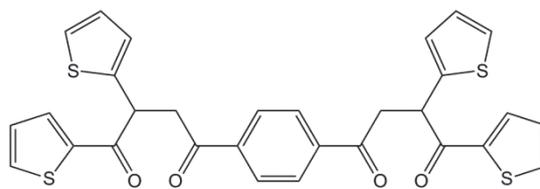
6b



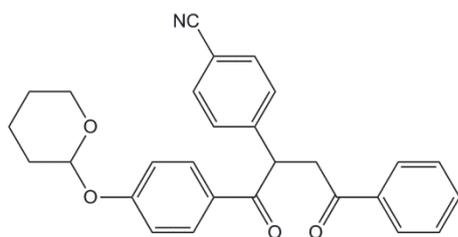
6c



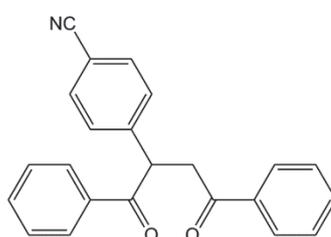
6d



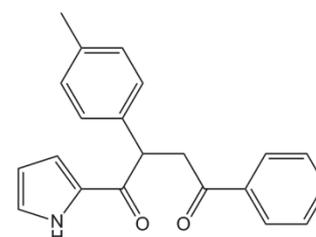
6e



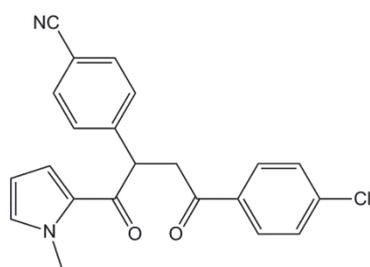
6f



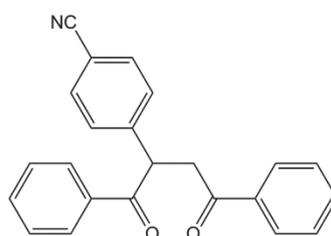
6g



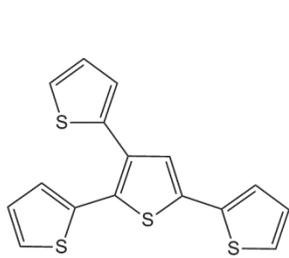
6h



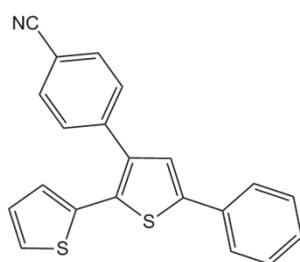
6i



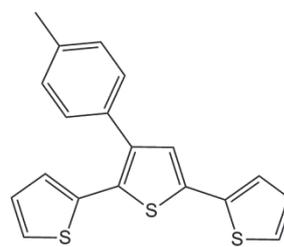
6j



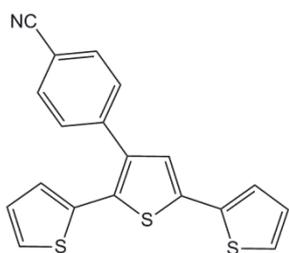
7a



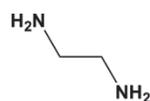
7b



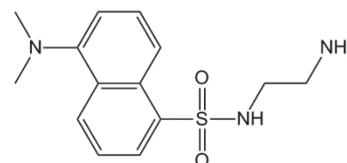
7c



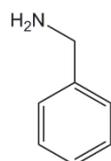
7d



8a



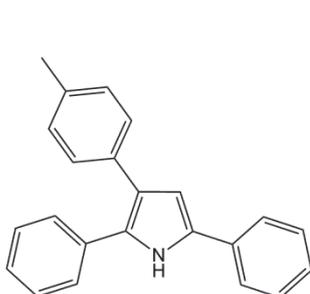
8b



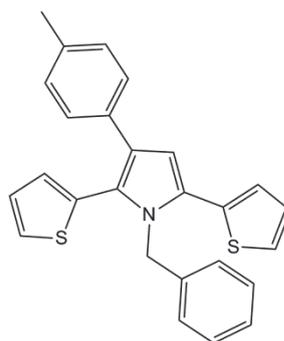
8c



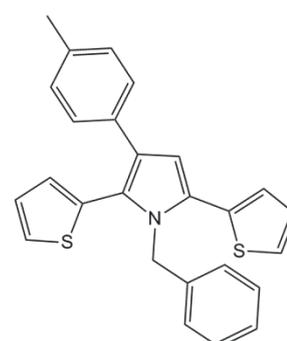
8d



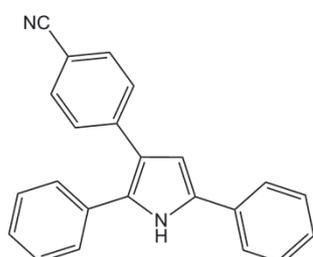
9a



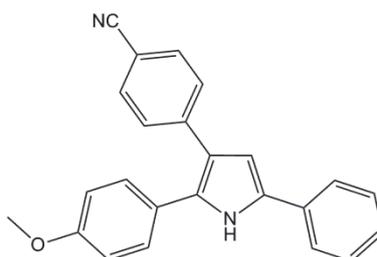
9b



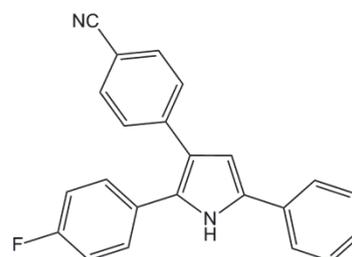
9c



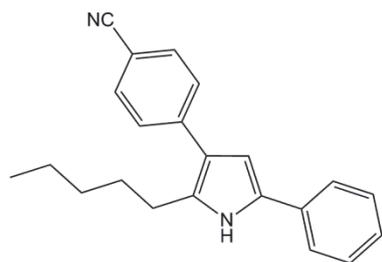
9d



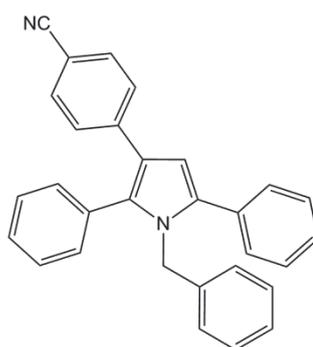
9e



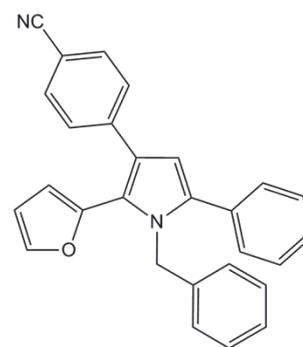
9f



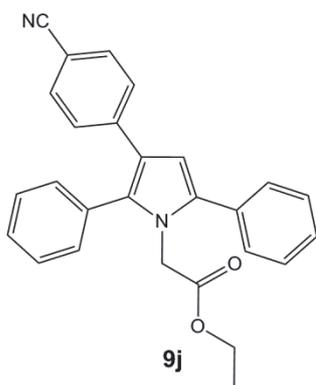
9g



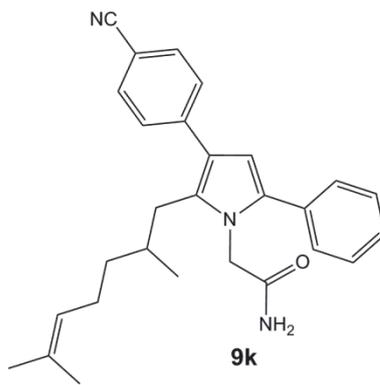
9h



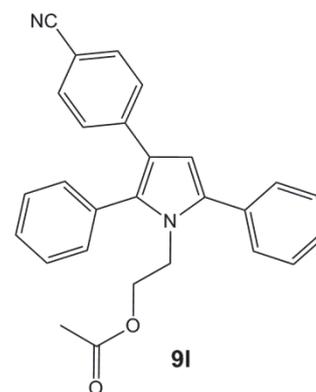
9i



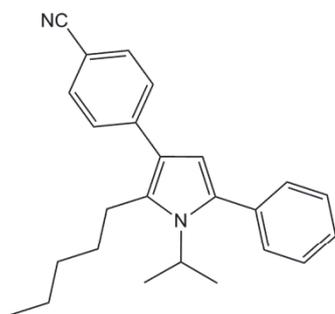
9j



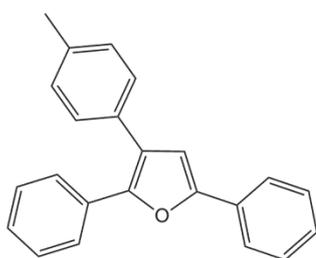
9k



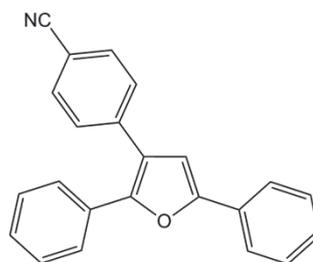
9l



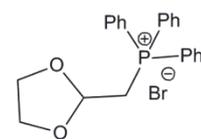
9m



10a



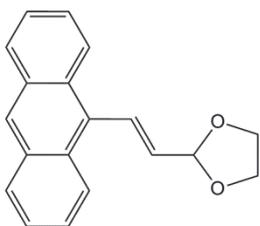
10b



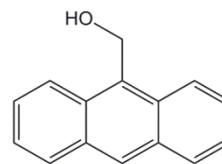
11a



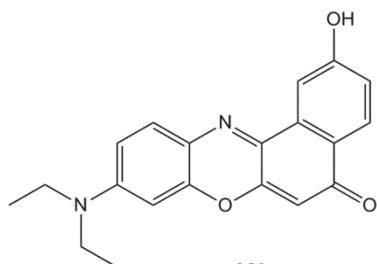
11b



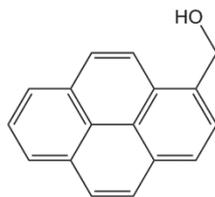
12



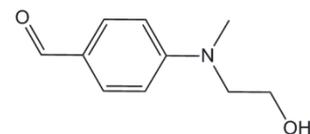
13a



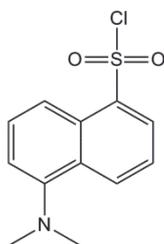
13b



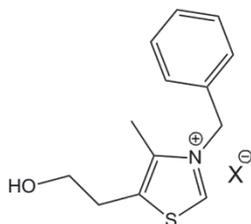
13c



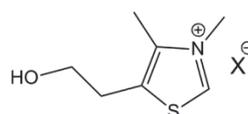
13d



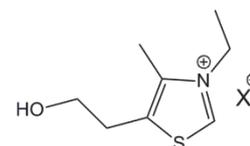
14



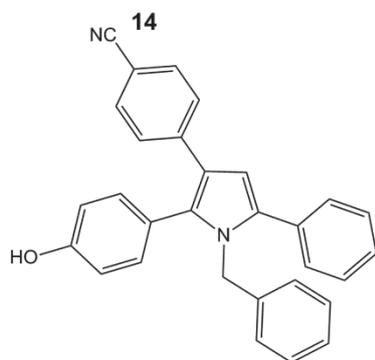
15a



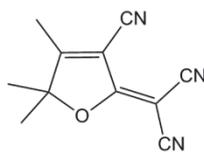
15b



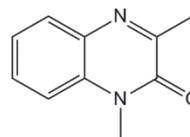
15c



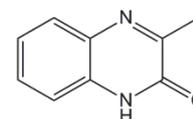
16



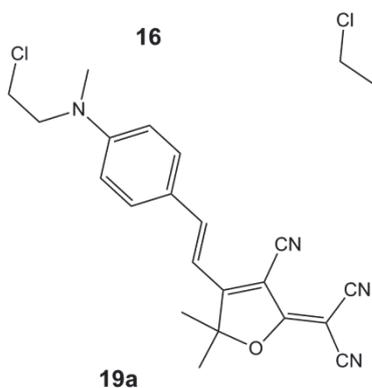
17a



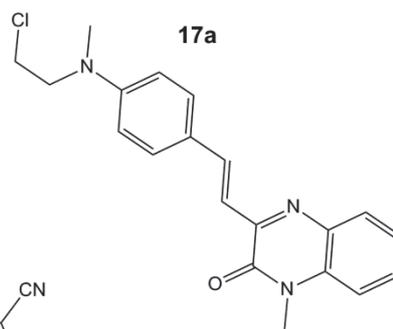
17b



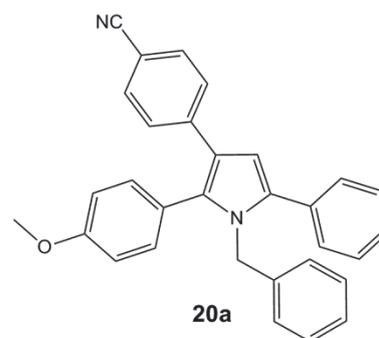
18



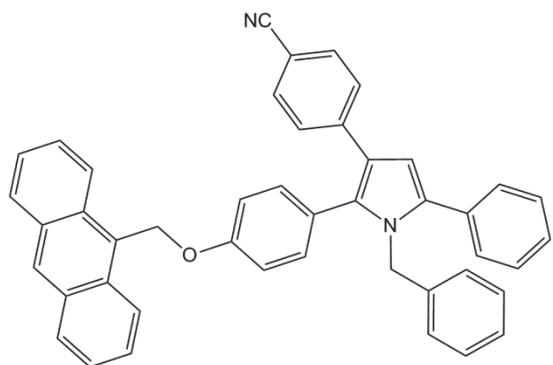
19a



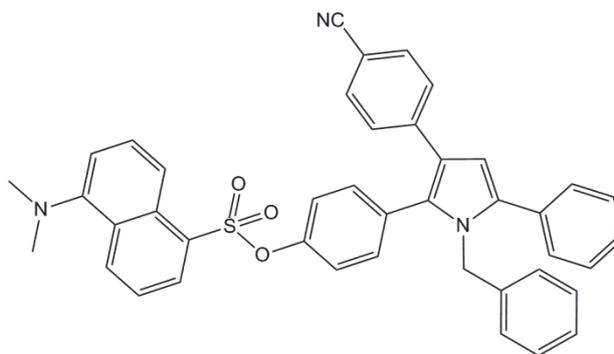
19b



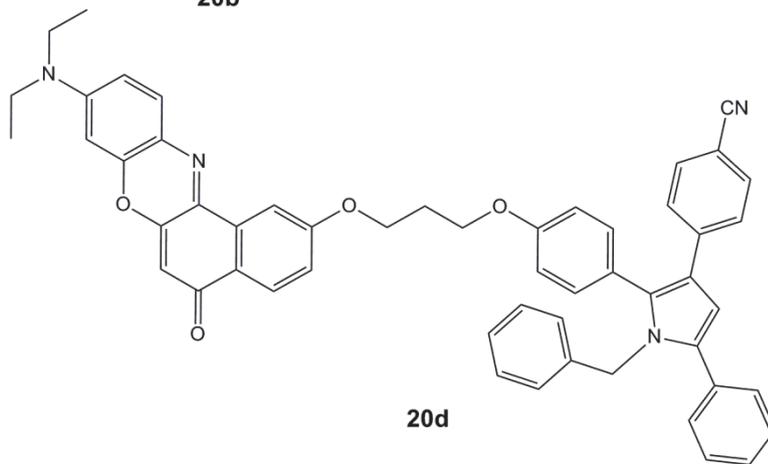
20a



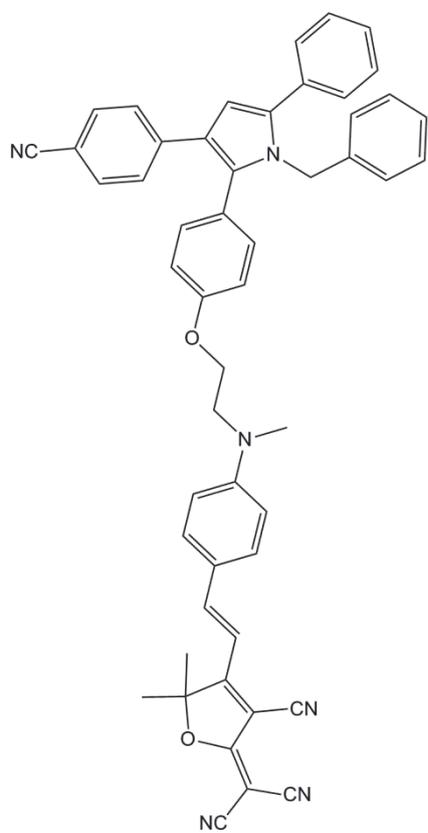
20b



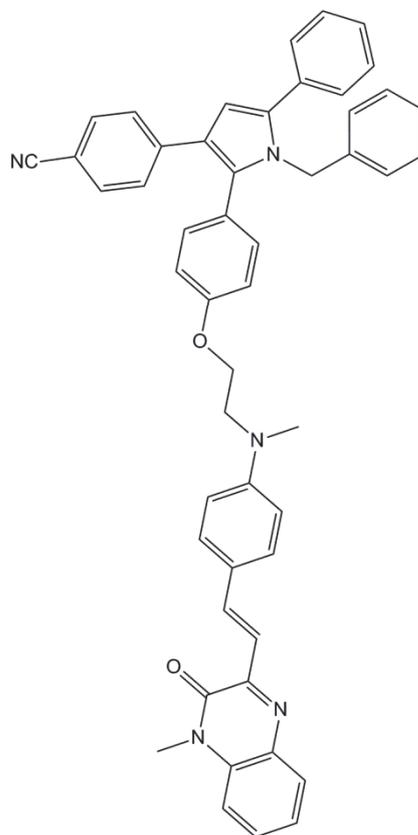
20c



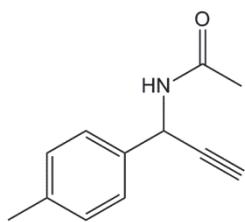
20d



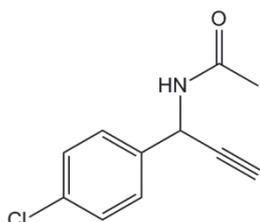
20e



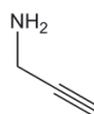
20f



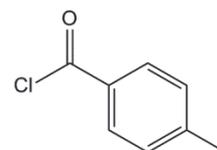
21a



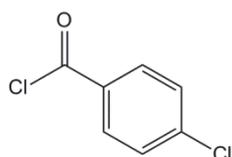
21b



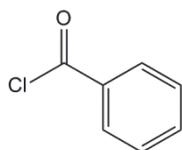
21c



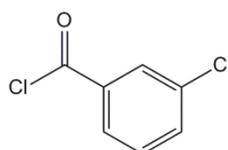
22a



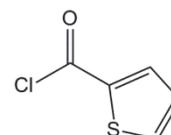
22b



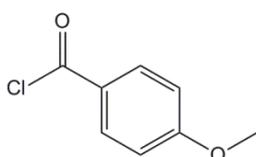
22c



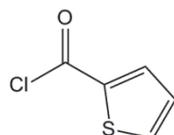
22d



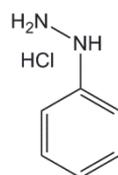
22e



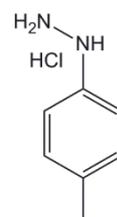
22f



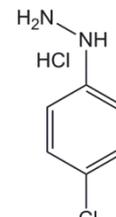
22g



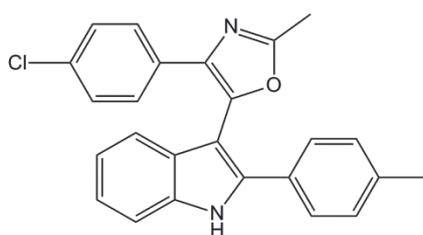
23a



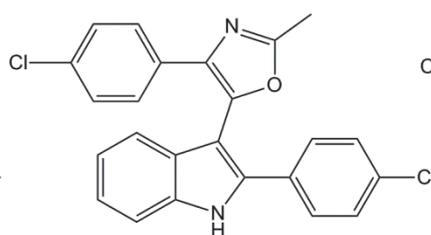
23b



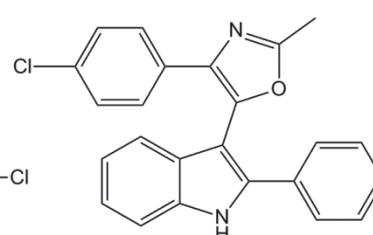
23c



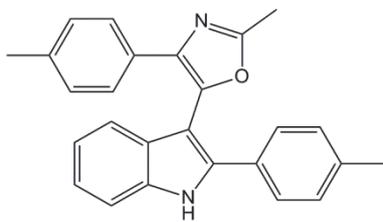
24a



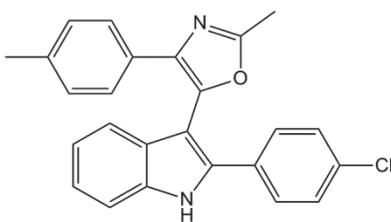
24b



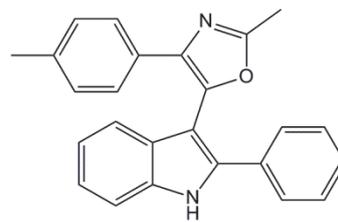
24c



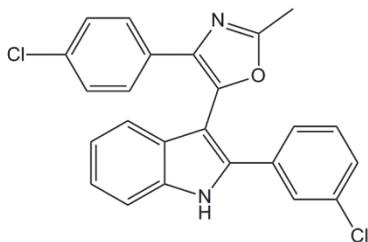
24d



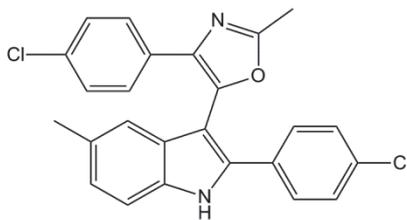
24e



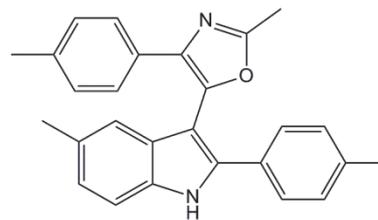
24f



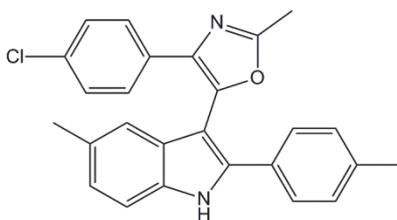
24g



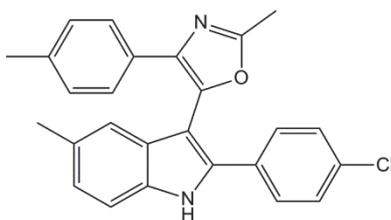
24h



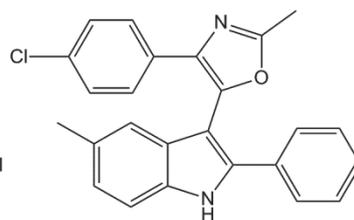
24i



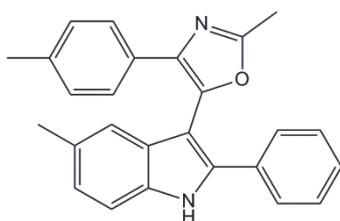
24j



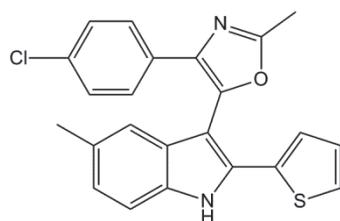
24k



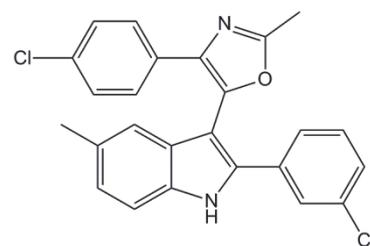
24l



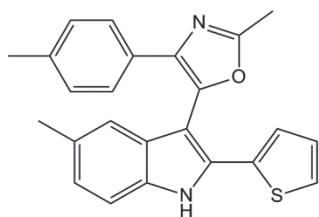
24m



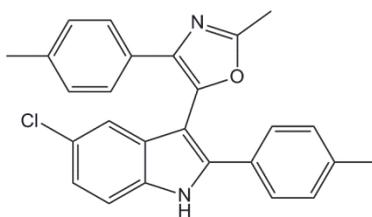
24n



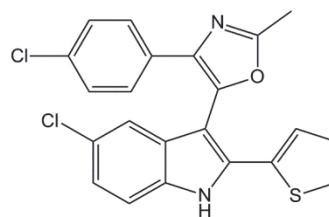
24o



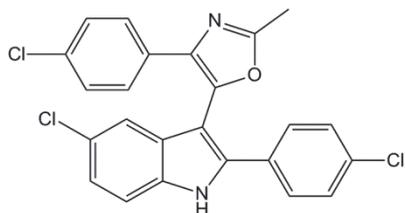
24p



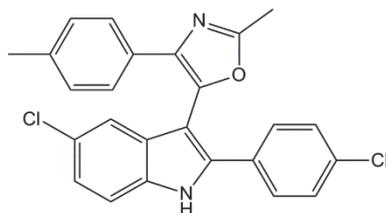
24q



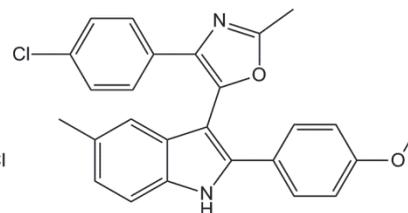
24r



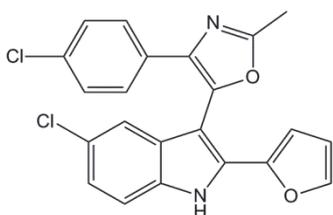
24s



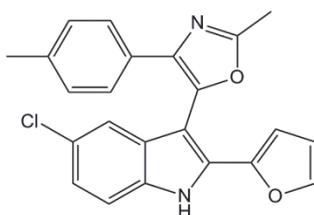
24t



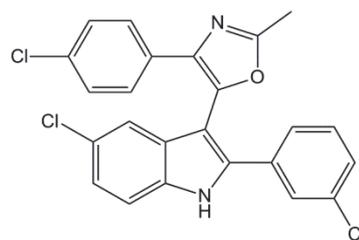
24u



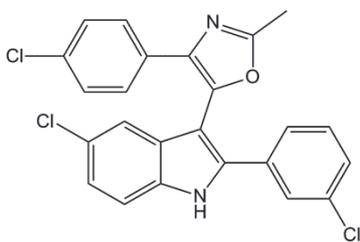
24v



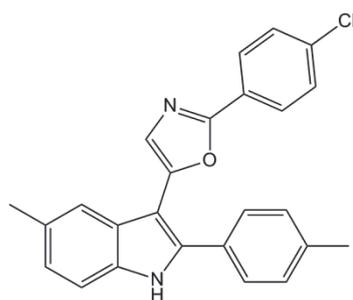
24w



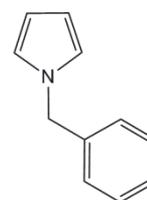
24x



24y



24z



25

Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 24x:Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **4x** (OPUS901A).

Identification code	opus901a		
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O		
Formula weight	453.73		
Temperature	291(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P 21/c		
Unit cell dimensions	a = 7.5836(5) Å	α = 90°.	
	b = 16.6354(15) Å	β = 97.485(8)°.	
	c = 16.7866(10) Å	γ = 90°.	
Volume	2099.7(3) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.435 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.456 mm ⁻¹		
F(000)	928		
Crystal size	0.27 x 0.10 x 0.08 mm ³		
Theta range for data collection	2.45 to 25.00°.		
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -19 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 16		
Reflections collected	8681		
Independent reflections	3606 [R(int) = 0.0968]		
Completeness to theta = 25.00°	97.9 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3606 / 0 / 273		
Goodness-of-fit on F ²	0.936		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0501		
R indices (all data)	R1 = 0.1556, wR2 = 0.0623		
Largest diff. peak and hole	0.160 and -0.177 e.Å ⁻³		

Hydrogen bonds for compound **4x** (OPUS901A) [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...N(2)#1	0.86	2.27	3.084(6)	159.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: x,-y+1/2,z-1/2

7. Literaturverzeichnis

- ¹ International Energy Agency (IEA): Energy Statistics Division 2010, © OECD/IEA
- ² G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH **1985**, 2. Auflage.
- ³ B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley VCH Verlag **2005**, 2. Auflage.
- ⁴ a.) P. Chen, Y. Fu, R. Aminirad, C. Wang, J. Zhang, K. Wang, K. Galatsis, C Zhou, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5301–530. b.) Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1299-1301. c.) J. Liu, T. Cui, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 289-292.
- ⁵ H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCHA, Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zürich und Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 3. Auflage **2003**.
- ⁶ Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag **1991**, 22. Auflage.
- ⁷ T. Förster, *Ann. Physik.* **1948**, *437*, 55-75.
- ⁸ D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- ⁹ *Electron Transfer in Chemistry*, Vols. 1-5 (Ed.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ¹⁰ *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 793-807.
- ¹¹ B. Liphardt, W. Lüttke, *Liebigs Ann.* **1981**, 1118-1138.
- ¹² D. Hertel, C.-D. Müller, *Bunsen-Magazin* **2004**, *5*, 110-120.
- ¹³ H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924-1945.
- ¹⁴ A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.* **1953**, *50*, 64.
- ¹⁵ B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 203-213.
- ¹⁶ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Bron, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- ¹⁷ M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- ¹⁸ N. S. Sariciftci, Smilowitz, A. J. Heger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- ¹⁹ M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003**, *4*, 145-153.

- ²⁰ A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nature* **2011**, 334, 629-634.
- ²¹ R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, 2, 4181-4184.
- ²² T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1323-1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1253-1256.
- ²³ T. J. J. Müller, R. Braun, M. Ansorge, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1967-1970.
- ²⁴ O. G. Dediu, N. A. M. Yehia, T. Oeser, K. Polborn, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1834-1848.
- ²⁵ D. S. Mortensen, A. L. Rodriguez, K. E. Carlson, J. Sun, B. S. Katzenellenbogen, J. A. Katzenellenbogen; *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 3838-3848.
- ²⁶ C. Thebtaranonth, Y. Thebtaranonth, *The Chemistry of Enones*, Vol. 29, Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**.
- ²⁷ a) S. A. May, P. A. Grieco, *Chem. Commun.* **1998**, 15, 1597-1598; b) M. B. Cid, G. Pattenden, *Synlett* **1998**, 540-542.
- ²⁸ A. Liguori, G. Sindona, N. Uccella, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1901-1906.
- ²⁹ D. A. Engel, G. B. Dudley, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4149-4158
- ³⁰ a) T. J. J. Müller, M. Ansorge, D. Aktah, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1323-1326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1253-1256. b) R. U. Braun, M. Ansorge, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9081-9094.
- ³¹ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470.
- ³² a.) E. Merkul, O. Grotkopp, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2009**, 502-507. b.) E. Merkul, T. J. J. Müller, *Chem. Commun*, **2006**, 4817-4819.
- ³³ I. Ugi, A. Dömling, *Molecules* **2003**, 8, 53-66.
- ³⁴ a) L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Weinheim **2006** b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115-136.
- ³⁵ L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253-257.
- ³⁶ H. Dieck, F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259-263.
- ³⁷ R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084-5121.
- ³⁸ A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1275-1276.
- ³⁹ O. G. Schramm, T. Oeser, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3494-3500.
- ⁴⁰ R. U. Braun, M. Ansorge, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9081-9094.

- ⁴¹ J. Schönhaber; *Dissertation* **2010**, Universität Düsseldorf.
- ⁴² O. G. Schramm, T. J. J. Müller, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2565-2571.
- ⁴³ a.) X. Wu, P. Wilairat, M.-L. Go, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2299-2302 b.) X. Wu, E. R. T. Tiekink, I. Kostetski, N. Kocherginsky, A. L. C. Tan, S. B. Khoo, P. Wilairat, M.-L. Go, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2006**, *27*, 2175-2180 c.) V. Zsoldos-Mády, . Csámpai, R. Szabó, E. Mészáros-Alapi, J. Pásztor, F. Hudecz, P. Sohár, *ChemMedChem* **2006**, *1*, 1119-1125.
- ⁴⁴ Z. Nowakowska, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 125-137.
- ⁴⁵ a) P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH **2006**, 4. Auflage. b) W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH **2000**, 1. Auflage.
- ⁴⁶ a.) H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 257-263 b.) D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1970**, *69*, 183-200.
- ⁴⁷ D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834-839.
- ⁴⁸ A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141-1276.
- ⁴⁹ E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 473-478.
- ⁵⁰ a) G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381-384 b) F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 592-594.
- ⁵¹ F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 922-925.
- ⁵² N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647-648.
- ⁵³ www.Aldrich.com
- ⁵⁴ P. A. Chaloner, S. R. Gunatunga, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, *8*, 1597-1604.
- ⁵⁵ D. M. Perrine, D. M. Bush, E. P. Kornak, M. Zhang, Y. H. Cho, J. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5095-5098.
- ⁵⁶ R. van Grondelle, V. I. Novoderezhkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 793-807.
- ⁵⁷ a.) G. D. Scholes, G. R. Fleminig, A. Olaya-Castro, R. van Grondelle, *Nature* **2011**, *3*, 763-774 b.) T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1398-1414 c.) P. Tinnefeld, K. D. Weston, T. Vosch, M. Cotlet, T. Weil, J. Hofkens, K. Müllen, F. C. De Schryver, M. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14310-14311 d.)

F. Würthner, A. Sautter, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 240-243 e.) R. D. Jenkins, D. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3470-3479 f.) B. Hu, F. E. Karasz, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 1995-2001 g.) Z. Dai, L. Daehne, E. Donath, H. Moehwald, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11501-11508 h.) I. A. Levitsky, S. G. Krivoshlykov, J. W. Grate, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8468-8473.

⁵⁸ L. Streyer, *Ann. Rev. Biochem.* **1978**, *47*, 819-846.

⁵⁹ R. Abbel, C. Grenier, M. J. Pouderoijen, J. W. Stouwdam, P. E. L. G. Leclère, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 833-843.

⁶⁰ B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 1585-1595.

⁶¹ R. Vaghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9307-9310.

⁶² C. A. Sierra, P. M. Lahti, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12081-12088.

⁶³ R. U. Braun, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2004**, *14*, 2391-2406.

⁶⁴ R. U. Braun, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3297-3300.

⁶⁵ H. Stetter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 695-704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 639-648.

⁶⁶ X. Zhang, S. Rehm, M. M. Safont-Sempere, F. Würthner, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 623-629.

⁶⁷ C. Giansante, G. Raffy, C. Schäfer, H. Rahma, M.-T. Kao, A. G. L. Olive, A. D. Guerzo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 316-325.

⁶⁸ R. Wang, J. Peng, F. Qiu, Y. Yang, Z. Xie, *Chem. Commun.*, **2009**, 6723-6725.

⁶⁹ R. Abbel, C. Grenier, M. J. Pouderoijen, J. W. Stouwdam, P. E. L. G. Leclère, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 833-843.

⁷⁰ O. Schnupp, M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 172-177.

⁷¹ T. M. Cresp, M. V. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 37-41.

⁷² H. Hashizume, H. Ito, K. Yamada, H. Nagashima, M. Kanao, H. Tomoda, T. Sunazuka, H. Kumagai, S. Omura, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 512-520.

⁷³ E. L. Doyle, C. A. Hunter, H. C. Phillips, S. J. Webb, N. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4593-4599.

⁷⁴ a.) G. Lock, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 926-930 b.) H. Maeda, Y. Nanai, K. Mizuno, J. Chiba, S. Takeshima, M. Inouye, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 23, 8990-8993.

- ⁷⁵ M. Artico, R. Di Santo, R. Costi, E. Novellino, G. Greco, S. Massa, E. Tramontano, M. E. Marongiu, A. De Montis, P. La Colla, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 4948-3960.
- ⁷⁶ http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- ⁷⁷ S. A. Martin-Brown, Y. Fu, G. Saroja, M. M. Collinson, D. A. Higgins, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 486-494.
- ⁷⁸ a.) Z. Zeng, A. A. J. Torriero, A. M. Bond, L. Spiccia, *Chem.* **2010**, *16*, 9154-9163
b.) E. Soto, John C. MacDonald, C. G. F. Cooper, G. W. McGimpsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2838-2839.
- ⁷⁹ S. R. Mudd, V. S. Trubetskoy, A. V. Blokhin, J. A. Wolff, J. P. Weichert, P. Jamey, *Bioconjug. Chem.* **2010**, *21*, 1183-1189.
- ⁸⁰ D. Villemin, L. Liao, *Synth. Comm.* **2001**, *31*, 1771-1780.
- ⁸¹ L. Cazaux, M. Faher, C. Picard, P. Tisnès, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 2007-2015.
- ⁸² hergestellt von Rahime Cinar.
- ⁸³ J. Bramhall, *Biochemistry* **1986**, *25*, 3479-3486.
- ⁸⁴ S. R. Meech, D. Phillips, *J. Photochem.* **1983**, *23*, 193-217.
- ⁸⁵ Z. Qing, P. Audebert, G. Clavier, R. Mèallat-Renault, F. Mionmandre, J. Tang, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1678-1682.
- ⁸⁶ C. S. Krämer, *Dissertation* **2003**, Universität Heidelberg.
- ⁸⁷ V. M. Domingo, E. Brillas, X. Torrelles, J. Rius, L. Julia, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8236-8239.
- ⁸⁸ CONDECON for PowerCV, PerkinElmer, **1988-2000**, Version 1.05, Application Note 0 und 1.
- ⁸⁹ T. Schwarze, H. Müller, C. Dosche, T. Klamroth, W. Mickler, A. Kelling, H.-G. Löhmannsröben, P. Saalfrank, H.-J. Holdt, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1701-1704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1671-1674.
- ⁹⁰ P. Ceroni, I. Laghi, M. Maestri, V. Balzani, S. Gestermann, M. Gorka, F. Vögtle, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 66-75.
- ⁹¹ M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 981-985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951-954.
- ⁹² S.-H. Kim, S.-Y. Lee, S.-Y. Gwon, Y.-A. Son, Y.-S. Bae, *Dyes Pigm.* **2010**, *84*, 169-175.
- ⁹³ S. Longchamp, C. Chaullet, M. Libert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *3-4*, 353-356.
- ⁹⁴ P.-S. Song, W. E. Kurtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4892-4906.

- ⁹⁵ A. Baeyer, A. Emmerling, *Chem. Ber.* **1869**, 2, 679-682.
- ⁹⁶ <http://www.basf.com/group/corporate/de/about-basf/history/1865-1901/index>
- ⁹⁷ V. S. C. Yeh, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11995-12042.
- ⁹⁸ H.-J. Meyer, T. Wolff, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2809-2817.
- ⁹⁹ I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* **1971**, Academic Press, N.Y.
- ¹⁰⁰ B. S. Joshi, W. I. Taylor, D. S. Bhate, S. S. Karmarkar, *Tetrahedron* **1963**, 19, 1437-1439.
- ¹⁰¹ G. R. Pettit, J. C. Knight, D. L. Herald, R. Davenport, R. K. Pettit, B. E. Tucker, J. M. Schmidt, *J. Nat. Prod.* **2002**, 65, 1793-1797.
- ¹⁰² S. Takahashi, T. Matsunaga, C. Hasegawa, H. Saito, D. Fujita, F. Kiuchi, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, 46, 1527-1529.
- ¹⁰³ a.) F. Miyake, M. Hashimoto, S. Tonsiengsom, K. Yakushijin, D. A. Horne, *Tetrahedron* **2010**, 66, 4888-4893 b.) G. Guella, I. Mancini, I. N' Diaye, F. Pietra, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1999-2006.
- ¹⁰⁴ a.) R. Fernandez, M. J. Martin, R. Rodriguez-Acebes, F. Reyes, A. Francesch, C. Cuevas, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2283-2285 b.) N. Lindquist, W. Fenical, G. D. Van Duyne, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2303-2304.
- ¹⁰⁵ S. R. Naik, J. Harindran and A. B. Varde, *J. Biotechnol.* **2001**, 88, 1-10.
- ¹⁰⁶ B. S. Joshi, W. I. Taylor, D. S. Bathe, S. S. Karmarkar, *Tetrahedron* **1963**, 19, 1437-1439.
- ¹⁰⁷ F. Zhang, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2010**, 12, 4745-4747.
- ¹⁰⁸ J. Li, S. Jeong, L. Esser, G. P. Harren, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4901-4904; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4765-477; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2754-2757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2682-2685.
- ¹⁰⁹ a.) D. Castagnolo, S. Armaroli, F. Corelli, M. Botta, *Tetrahedron Asymm.* **2004**, 15, 941-949 b.) J. J. Ritter, J. Kalish, *Org. Synth.* **1973**, Coll. Vol. 5, 471-472.
- ¹¹⁰ E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1883**, 16, 2241-2245.
- ¹¹¹ W. M. Welch, *Synthesis*, **1977**, 645-646.
- ¹¹² a.) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467-4470 b.) A. S. Karpov, E. Merkul, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2991-3000 c.) A. S. Karpov, E. Merkul, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7112-7117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6951-6956 d.) A. S. Karpov, E.

Merkul, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Chem. Comm.* **2005**, 2581-2583 e.) A. S. Karpov, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Chem. Comm.* **2004**, 1502-1503 f.) A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2003**, 2815-2826 g.) A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3451-3454.

¹¹³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.

¹¹⁴ omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/index.html; D. F. Eaton, *Pure & Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107-1114.

¹¹⁵ J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991-1024.

¹¹⁶ Origin 8.5G SR1, Originlab **2010**.

¹¹⁷ a.) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652 b.) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372; R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, **1989**.

¹¹⁸ R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724-728.

¹¹⁹ Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

¹²⁰ a.) M. A. Thompson, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8210-8215 b.) M. A. Thompson, E. D. Glendening, D. Feller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10465-10476 c.) M. A. Thompson, G. K. Schenter, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 6374-6386 d.) M. A. Thompson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14492-14507 e.) M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 589.

- ¹²¹ M. A. Thompson, *ArgusLab 4.0*, Planaria 65 Software LLC: Seattle, WA, USA, **2004**.
- ¹²² F. Messina, M. Botta, F. Corelli, M. P. Schneider, F. Fazio, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3767–3769.
- ¹²³ H. G. O. Becker, R. Becker, G. Domschke, E. Fanghanel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum 21. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ¹²⁴ S. V. Aathimanikandan, B. S. Sandanaraj, C. G. Arges, C. J. Bardeen, S. Thayumanavan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2809-2812.
- ¹²⁵ O. A. Kucherak, S. Oncul, Z. Darwich, D. A. Yushchenko, Y. Arntz, P. Didier, Y. Mély, A. S. Klymchenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 4907-4916.
- ¹²⁶ Z. Xu, N. J. Singh, J. Lim, J. Pan, H. N. Kim, S. Park, K. S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15528-15533.
- ¹²⁷ N. Kimura, N. Shiohata, *Patent: US2001/3649 A1*, **2001**.
- ¹²⁸ R. H. Mitchell, Y.-H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733-4735.
- ¹²⁹ C. Beyer, H.-A. Wagenknecht, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2752–2755.
- ¹³⁰ F. Hoffmann – La Roche AG, *Patent: EP 1149092 B1*, **2003**.
- ¹³¹ K. Ulrich, E. Porhiel, V. Pèron, V. Ferrand, H. Le Bozec, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 78-86.
- ¹³² R. U. Braun, M. Ansorge, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9081-9094.
- ¹³³ H.-H. Ko, L.-T. Tsao, K.-L. Yu, C.-T. Liu, J.-P. Wang, C.-N. Lin, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 105-111.
- ¹³⁴ B. Wex, B. R. Kaafarani, K. Kirschbaum, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4502-4505.
- ¹³⁵ P. Remón, M. Hammarson, S. Li, A. Kahn, U. Pischel, J. Andréasson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6492-6500.
- ¹³⁶ Y. Nishibayashi, M. D. Milton, M. Yoshikawa, I. Wakiji, M. Hidai, S. Uemura, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1433-1451.
- ¹³⁷ S. C. Miller, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4632–4635.
- ¹³⁸ a.) J. T. Gup-ton, R. B. Miller, K. E. Krumpe, S. C. Clough, E. J. Banner, R. P. F. Kanters, K. X. Du, K. M. Keertikar, N. E. Lauerman, J. M. Solano, B. R. Adams, D. W. Callahn, B. A. Little, A. B. Scahrf, J. A. Sikorski, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1845-1854 b.) A. Rudi, I. Goldberg, Z. Stein, F. Frolow, Y. Benayahu, M. Schleyer, Y. Kashman, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 999-1003.

- ¹³⁹ K. A. McArthur, S. S. Mitchell, G. Tsueng, A. Rheingold, D. J. Whithe, J. Grodberg, K. S. Lam, B. C. M. Potts, *J. Nat. Prod.* **2008**, *71*, 1732-1737.
- ¹⁴⁰ S. Forenza, L. Minale, R. Riccio, E. Fattorusso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1129-1130.
- ¹⁴¹ R. S. Gordee, T. R. Matthews, *Appl. Microbiol.* **1969**, *17*, 690-694.
- ¹⁴² P. A. Morley, R. N. Brogden, A. A. Carmine, R. C. Heel, T. M. Speight, G. S. Avery, *Drugs* **1982**, *23*, 250-275.
- ¹⁴³ A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 27-34.
- ¹⁴⁴ a.) J. Heinze, P. Tschuncky in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* b.) K. Müllen, G. Wegner, eds, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 479-514.
- ¹⁴⁵ a.) R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 1056-1075 b.) B. A. Bolto, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 1076-1089 c.) B. A. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 1090-1103.
- ¹⁴⁶ a) L. Groenendaal, E. W. Meijer, J. A. J. M. Vekemans in *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; K. Müllen, G. Wegner, eds, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 235-272 b) P. Audebert, J.-M. Catel, V. Duchenet, L. Guyarda, P. Hapiot, G. Le Coustumer, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 642-645.
- ¹⁴⁷ A. J. Mozer, M. J. Griffith, G. Tsekouras, P. Wagner, G. G. Wallace, S. Mori, K. Sunahara, M. Miyashita, J. C. Earles, K. C. Gordon, L. Du, R. Katoh, A. Furube, D. L. Officer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15621-15623.
- ¹⁴⁸ a.) R. A. Davis, A. R. Carroll, R. J. Quinn, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 789-794 b.) M. M. Hesabi, J. Hill, A. A. El-Hamamy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1980**, 2371-2373 c.) M. Farnier, S. Samreth, P. Fournari, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1083-1086. D.) R. Gleiter, J. Ritter, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10383-10388 e.) B. L. Bray, P. H. Mathies, R. Naef, D. R. Solas, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6317-6328 f.) J. Wang, A. I. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3247-3250.
- ¹⁴⁹ B. A. Merrill, E. LeGuff, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2904-2908.
- ¹⁵⁰ S. Martina, V. Enkelmann, G. Wegner, A.-D. Schlüter, *Synthesis* **1991**, *8*, 613-616.
- ¹⁵¹ B. M. Rambo, J. L. Sessler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4946-4959.
- ¹⁵² a.) S. H. Park, H. J. Ha, C. Lim, D. K. Lim, K. H. Lee, Y. T. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1190-1196 b.) H. M. Gilow, D. Edward Burton, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2221-2225.

- ¹⁵³ a.) J.-M. L'Helgoualch, *J. Org. Chem* **2008**, 73, 177-183 b.) M. Isobe, *Chem. Lett.* **1977**, 679-682.
- ¹⁵⁴ G. A. Cordell, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3161-3169.
- ¹⁵⁵ J. M. Brittain, R. A. Jones, J. S. Arques, T. A. Saliente, *Synth. Commun.* **1982**, 12, 231-248.
- ¹⁵⁶ N. R. El-Rayyes, *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, 19, 415-419.
- ¹⁵⁷ McNeillab, Patent: US4800207 A1, **1989**.
- ¹⁵⁸ A. E. Mattson, A. R. Bharadwaj, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2314-2315.
- ¹⁵⁹ M. Nagarajan, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 62-74.
- ¹⁶⁰ K. R. Gopidas, D. R. Cyr, P. K. Das, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5505-5511.
- ¹⁶¹ K.-W. Chen, S. Syu, Y.-J. Jang, W. Lin, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 2098-2106.
- ¹⁶² C. D'Silva, D. A. Walker, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6715-6718.
- ¹⁶³ E. Merkul, F. Klukas, D. Dorsch, U. Grädler, H. E. Greiner, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5129-5136.