

Synthese und Charakterisierung von photochemisch aktiven Bichromophoren



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Esrin Hafizoglu

aus Ratingen

Düsseldorf, November 2014

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: PD Dr. Klaus Schaper

Koreferent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung:

24.11.2014

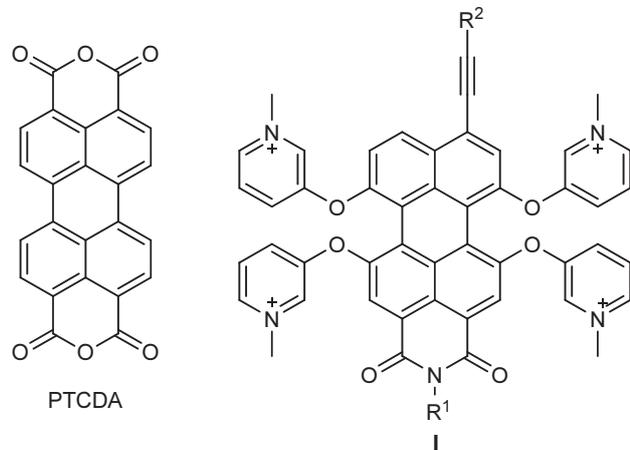
Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Arbeit selbständig durchgeführt und verfasst habe. Als Hilfsmittel wurden nur die angegebenen Quellen verwendet.

Düsseldorf, den 16.10.2014

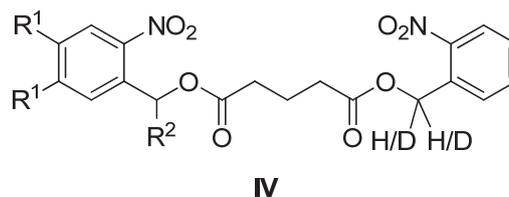
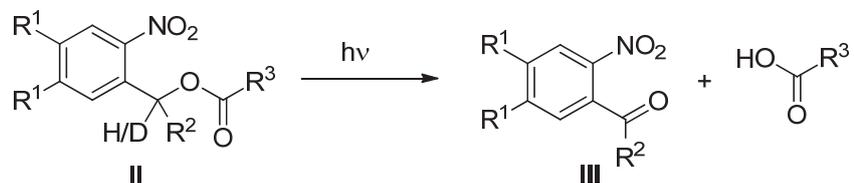
(Esrin Hafizoglu)

Kurzzusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem Aufbau von amphiphilen Perlyensystemen **I** ausgehend von PCTDA. Durch die Einführung des Restes R^1 und durch die Substitution mit Pyridiniumresten gelang die Darstellung eines hydrophilen Schlüsselintermediates. Der Einbau eines zweiten hydrophoben Chromophors R^2 steht noch aus. Weitere Arbeiten wurden eingestellt, da unser Kooperationspartner nicht mehr an solchen Strukturen interessiert ist.



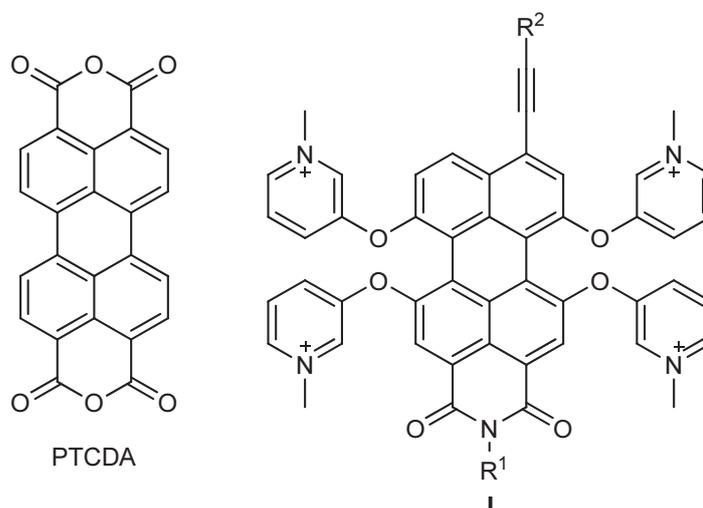
Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung chromatisch orthogonaler photolabiler Schutzgruppen. Im Rahmen dieses Projektes wurde zunächst eine Bibliothek an photolabil geschützten Carbonsäuren synthetisiert und untersucht. Eine besonders effiziente Photolyse wird für die α -Carboxyderivate (**II**: $R^1 = 4,5$ -Methylenedioxy, $R^2 = \text{COOH}$, $H/D = H$) beobachtet. Eine besonders ineffiziente Photolyse für deuterierte Derivate (**II**: $R^1 = H$, $R^2 = H/D = D$). Dies führt zu einem paar chromatisch orthogonaler Schutzgruppen.



Dies konnte in Konkurrenzuntersuchungen, bei denen zwei photolabil geschützte Substanzen in Mischung bestrahlt wurden, bestätigt werden. Anschließend wurden Bichromophore des Typs **IV** aufgebaut, um in einem nächsten Schritt die Situation von zwei photolabilen Schutzgruppen in einem Molekül besser simulieren zu können. Eine Bibliothek von Verbindungen wurde erhalten. Speziell für ein Derivat (**IV**: $R^1 = 4,5$ -Methylenedioxy, $R^2 = H$, $H/D = H$) wurden unter den gewählten Bestrahlungsbedingungen beeindruckende Selektivitäten beobachtet. So gelang es, die linke Schutzgruppe fast vollständig zu entfernen, wohingegen die rechte Schutzgruppe noch zu 97 % erhalten blieb.

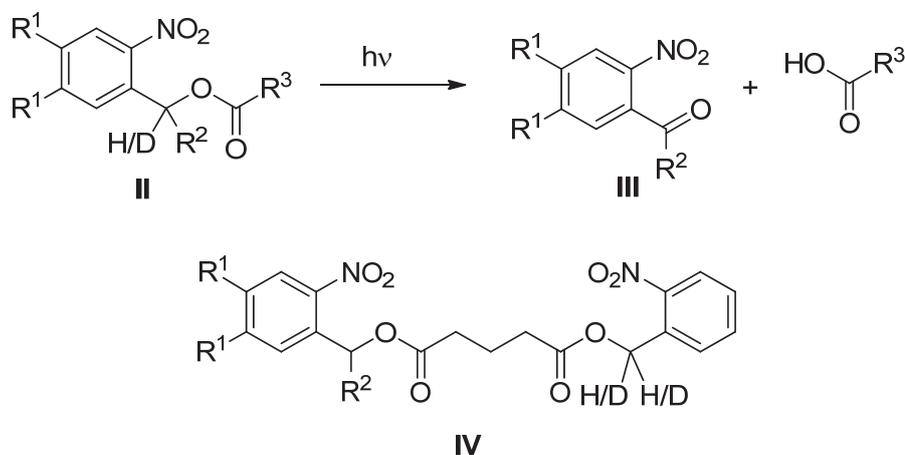
Summary

The first part of this thesis deals with the synthesis of amphiphilic perylene systems **I** starting from PTCDA. By insertion of the substituent R^1 and by introduction of the pyridinium moieties the synthesis of a hydrophilic key intermediate was possible. The attachment to a second hydrophobic chromophore R^2 is still necessary, however our partners are no longer interested in these systems and further synthetic work was stopped.



The second part of these thesis deals with the synthesis and investigations of chromatic orthogonal protecting groups. In a first step a library of photolabile protected carboxylic acids was synthesized and photochemically investigated. An especially efficient photolysis was observed for the α -carboxylated derivatives (**II**: $R^1 = 4,5$ -Methylenedioxy, $R^2 = \text{COOH}$, H/D = H), an especially inefficient photolysis for deuterated derivatives (**II**: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H/D} = \text{D}$). This led to a set of chromatic orthogonal protecting groups.

This observation was validated by the irradiation of two photolabile protected carboxylic acids in mixture. In a next step bichromophoric systems of type **IV** were synthesized, in order to simulate the situation of two photolabile protecting groups in one molecule even better. A small library was obtained. Especially for one compound (**IV**: $R^1 = 4,5$ -Methylenedioxy, $R^2 = \text{H}$, H/D = H) a very high selectivity was obtained. While the left protecting group was nearly completely removed, the right protecting group was nearly completely (97%) retained.



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XIX
1. Einleitung	1
1.1. Farben und Farbstoffe	1
1.2. Photochemie	2
2. Problemstellung	5
3. Hauptteil	9
3.1. Perylene	9
3.1.1. Theoretische Grundlagen	9
3.1.1.1. Perylenfarbstoffe	9
3.1.1.1.1. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid	10
3.1.1.1.2. Perylendiimide	11
3.1.1.2. Löslichkeit von Perylenfarbstoffen	12
3.1.1.3. Erweiterung des π -Systems von PTCDA	12
3.1.1.4. Amphiphile Perylene	15
3.1.2. Synthesestrategien	16
3.1.2.1. Syntheseversuch von Zielverbindungen	16
3.1.2.2. Allgemeiner Syntheseweg	21
3.1.2.2.1. Synthesestrategie 1	22
3.1.2.2.2. Synthesestrategie 2	23
3.1.2.2.3. Synthesestrategie 3	24
3.1.2.2.4. Synthesestrategie 4	25
3.1.2.2.5. Synthesestrategie 5	26
3.1.2.3. Dodecylamin als Imidkomponente	28
3.1.2.4. Benzylamin als Imidkomponente	34
3.1.2.5. 1-Hexylheptylamin als Imidkomponente	37
3.1.2.5.1. Darstellung von 1-Hexylheptylamin	37

3.1.2.5.1.1.	Synthese von 1-Hexylheptanol (17)	38
3.1.2.5.1.2.	Synthese von <i>N</i> -(1-Hexylheptyl)phthalimid (19)	38
3.1.2.5.1.3.	Synthese von 1-Hexylheptamin	41
3.1.2.6.	Synthesen mit 2-Ethyl-1-hexylamin	44
3.1.2.6.1.	Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor- <i>N,N'</i> -bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (21)	45
3.1.2.6.2.	Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor- <i>N</i> -(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimid-monoanhydrid (22)	46
3.1.2.6.3.	Darstellung von <i>N,N'</i> -Bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (23)	47
3.1.2.6.4.	Darstellung von <i>N</i> -(2-Ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (24)	49
3.1.2.6.5.	Direkte Darstellung von <i>N</i> -(2-Ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (26)	50
3.1.2.7.	Synthesen mit 2,5-Di- <i>tert</i> -butylanilin	51
3.1.2.8.	Weitere Versuche zur Decarboxylierung des Perylengerüsts..	54
3.1.2.8.1.	Darstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (29).....	54
3.1.2.8.2.	Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4-dicarbonsäureanhydrid (30)	55
3.1.2.9.	Darstellung von <i>N</i> -(2-Ethyl-1-hexylamin)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (24)	56
3.1.2.9.1.	Kaliumsalz von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid (31)	56
3.1.2.9.2.	<i>N</i> -(2-Ethyl-1-hexylamin)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (24)	57
3.1.2.10.	Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor- <i>N</i> -(2-ethyl-1-hexylamin)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (22)	57
3.1.2.10.1.	Kaliumsalz von 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid (32)	58
3.1.2.10.2.	1,6,7,12-Tetrachlor- <i>N'</i> -(2-ethyl-1-hexylamin)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (22)	58
3.1.2.11.	Substitutionsreaktionen mit Phenol.....	59
3.1.2.11.1.	Symmetrische Diimide	60
3.1.2.11.1.1.	Darstellung von <i>N,N'</i> -Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylentetracarbonsäurediimid (36)	61
3.1.2.11.2.	Unsymmetrische Imide	62
3.1.2.12.	Substitutionsreaktionen mit 3-Hydroxy-1-methyl-pyridiniumiodid	63
3.1.2.12.1.	Darstellung von 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (40)	64
3.1.2.12.2.	Bis[<i>N,N'</i> -(2-ethyl-1-hexyl)-1,6-dioxo-1,2,6-hydridopyridin][<i>-3,4,5-c,d;3,4,5-l,m</i>]perylene-1,6,7,12-tetrayl-tetrakis[oxy-3-(<i>N</i> -methylpyridiniumiodid)](43) ^[28]	66

3.1.2.13.	Substitutionsreaktionen mit 3-Hydroxypyridin ^[28]	67
3.1.2.13.1.	Darstellung von 1,6,7,12-(Tetrapyrid-3-oxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (44)	67
3.1.2.13.2.	Darstellung von <i>N,N'</i> -Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,6,7,12-(tetrapyrid-3-oxy)perylentetracarbonsäurediimid (45)	69
3.1.2.14.	Bromierung von Perylentetracarbonsäuredianhydrid.....	70
3.1.2.14.1.	1,6,7,12-Tetrabromperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (46)	70
3.1.2.14.2.	Dibromperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (48+ 49)	73
3.1.2.14.3.	Darstellung von 8-Brom-2-dodecyl-1 <i>H</i> -benzo[5,10]anthra[2,1,9-def]isoquinolin-1,3(2 <i>H</i>)-dion (50)	74
3.1.2.14.4.	Darstellung von 6,7,12-Tribrom- <i>N,N'</i> -bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (51)	74
3.1.2.15.	Darstellung von 1,7-Bisbenzamidylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (55)	75
3.1.2.15.1.	Dinitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (52)	77
3.1.2.15.2.	Darstellung von Aminoperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (53)	78
3.1.2.15.3.	Darstellung von 1,7-Benzylamidylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (55)	79
3.1.2.16.	Darstellung von 1,7-Bisbenzamidyl- <i>N,N'</i> -bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (60)	80
3.1.2.16.1.	Darstellung von <i>N,N'</i> -Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,7-dinitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (58)	82
3.1.2.16.2.	Darstellung von Diamino- <i>N,N'</i> -bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (59)	82
3.1.2.16.3.	Darstellung von 1,7-Bisbenzamidyl- <i>N,N'</i> -bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (60)	83
3.1.2.17.	Einfache Kern-Hydroxylierung von PTCDA und seinen Derivaten.....	83
3.1.2.17.1.	Darstellung von 5-Hydroxyanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochromen-1,3,8,10-tetraon (62)	84
3.1.2.17.2.	Darstellung von Bis(2-ethyl-1-hexyl)-5-hydroxyanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (63).....	84
3.2.	Caged Compounds	86
3.2.1.	Theoretische Grundlagen zu photolabilen Schutzgruppen.....	86

3.2.1.1.	Historischer Hintergrund	86
3.2.1.2.	<i>Caged Compounds</i>	88
3.2.1.3.	Photolysemechanismus	90
3.2.1.4.	Chromatische Orthogonalität	94
3.2.1.5.	Chromatisch orthogonale Schutzgruppen.....	95
3.2.1.6.	Primärer kinetischer Isotopeneffekt	96
3.2.1.7.	Einfluss von Substituenten auf photochemische Eigenschaften	100
3.2.2.	Photolytischer Abbau von <i>Caged Compounds</i>	101
3.2.2.1.	GC-MS-Untersuchungen der Photolyse von <i>Caged Compounds</i>	101
3.2.3.	Aufbau von Bichromophoren.....	107
3.2.3.1.	Darstellung von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat	109
3.2.3.1.1.	Synthese von 4,5-(Methylenedioxy)-2-nitrobenzylalkohol (71)	110
3.2.3.1.2.	Synthese von 5-(4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (73).....	111
3.2.3.1.3.	Synthese von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (76).....	113
3.2.3.2.	Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat	120
3.2.3.2.1.	Synthese von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (88)	121
3.2.3.2.2.	Synthese von 5-(4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (89).....	121
3.2.3.2.3.	Synthese von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (90).....	122
3.2.3.2.4.	Synthese von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(α,α-dideutero-2-nitrobenzyl)-glutarat (92).....	124
3.2.1.	Bestrahlungsexperimente.....	125
3.2.2.	α-Carboxylderivate	136
3.2.3.	Carboxylierte chromatisch orthogonale Systeme	141

3.2.3.1.	Synthese von (α -Carboxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (109).....	143
3.2.3.2.	Versuche zur Darstellung von (α -Carboxy-4,5-methylenedioxy-2- nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (CC55)	146
3.2.3.3.	Versuche zur Darstellung von (α -Carboxy-4,5-dimethoxy-2- nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (111).....	149
4.	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	153
5.	Ausblick	159
6.	Experimentalteil.....	163
6.1.	Allgemeines	163
6.1.1.	Geräte und Hilfsmittel.....	163
6.1.2.	Lösungsmittel und Reagenzien	164
6.2.	Beschreibung der Versuche.....	164
6.2.1.	Perylenfarbstoffe	164
6.2.1.1.	Analytik von Perylenfarbstoffen	164
6.2.2.	<i>Caged Compounds</i>	232
7.	Literatur.....	323
8.	Molekülverzeichnis.....	331
9.	Danksagung	339

Abkürzungsverzeichnis

@	at/bei
A	Absorption
A	Präexponentieller Faktor
Ac	Acetat
AG	Abgangsgruppe
ATP	Adenosintriphosphat
Bz	Benzoat
cAMP	cyclisches Adenosinmonophosphat
d	Dublett
dd-NBAc	α,α -Dideutero-2-nitrobenzylacetat
dd-NBBz	α,α -Dideutero-2-nitrobenzylbenzoat
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dt	Dublett vom Triplet
c	Konzentration
DCC	<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
Deform.	Deformationsschwingung (IR)
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
E_{Diss}	Dissoziationsenergie
EI	electron ionisation (Messmethode in der MS)
et al.	und andere
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
h	Plancksches Wirkungsquantum

I_{Abs}	Intensität des absorbierten Lichts
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichts
IR	Infrarot (Spektroskopie)
ISC	Intersystem-Crossing
J	Kopplungskonstante in Hz (NMR)
k	Geschwindigkeitskonstante
k_R	Geschwindigkeitskonstante der Photoreaktion
k_D	Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Deaktivierung
k_F	Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz
K	Kraftkonstante
konz.	konzentriert
Lit	Literatur
m	Multipllett
M	Molmasse
max	maximal
MDNBaz	(4,5-Methylenedioxy-2-nitrophenyl)acetat
MDNBzAc-COOH	2-(Acetyloxy)-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)essigsäure
MDNBBz	(4,5-Methylenedioxy-2-nitrophenyl)benzoat
MDNBBz-COOH	2-(Benzoyloxy)-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)essigsäure
MS	Massenspektrometrie
n	Brechungsindex
NBAc	2-Nitrobenzylacetat
NBBz	2-Nitrobenzylbenzoat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i>
PTCDA	Perylentetracarbonsäuredianhydrid
p.a.	per analysis
ppm	parts per million
q	Quartett

quint	Quintett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S _n	Der n'te elektronisch angeregte Singulettzustand
©T ₃ P	Propylphosphoranhydrid
t	Triplet
T _n	Der n'te elektronisch angeregte Tripletzustand
t	Zeit/time
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett-Bereich des elektromagnetischen Spektrums
Vis	Sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
δ	Chemische Verschiebung
ε	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge/nm
v	(Abbau-)geschwindigkeit
ν̃	Wellenzahl/cm ⁻¹
Φ	Quantenausbeute
μ	Reduzierte Masse

Einleitung

1.1. Farben und Farbstoffe

Die Faszination der Farben ist für den Menschen fortwährend. Farben beeinflussen die Geschichte des Menschen. In der Historie spielen Farben in Form von Wandbildern und in Textilien, die soziale Stellungen ausdrückten, eine Rolle. Die Menschheit beherrscht das Färben von Textilien seit der Antike und nutzt es bis in die Gegenwart. Heutzutage werden natürliche Farbmittel von billigen und synthetisch produzierten Farbmitteln verdrängt.

Mit der Gründung der Farbstoffindustrie im ausgehenden 19. Jahrhundert wurden Farbstoffe für die breite Öffentlichkeit erschwinglich. Viele heutige große Chemie- und Pharmakonzerne wurden in der damaligen Zeit als Farbstoffhersteller gegründet. Bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts lag der Fokus der Farbstoffanwendung überwiegend auf dem optischen Reiz der Farbstoffe, egal ob sie als Wandfarben, Textilfarben oder Automobillacke eingesetzt wurden. Ab Mitte des 20. Jahrhunderts wurde ein zweiter Aspekt immer wichtiger. Farbstoffe sind auch in vielen wichtigen technischen Anwendungen von Bedeutung. OLEDs (organische LEDs) sind nur ein Beispiel für eine technische Entwicklung, die auf organischen Farbstoffen beruht und sich in Form von Displays in Smartphones weit verbreitet haben.

Zu den weiteren neuen Einsatzgebieten von Farbstoffen gehören unter anderen Farbstofflaser, Solarzellen oder auch Photoinitiatoren. Eine Schlüsselposition besitzen Farbstoffe auch für die technologische Entwicklung der Nutzung von erneuerbaren Energiequellen. Die Farbstoffe haben die Aufgabe, Sonnenlicht zu absorbieren und in der Folge unter Ausnutzung der aufgenommenen Energie, eine Ladungstrennung in einem Donor-Akzeptor-System zu erzeugen. Die getrennten Ladungen können dann zur Energiegewinnung genutzt werden. Im ersten Teil der Arbeit werden Untersuchungen zum Aufbau solcher Donor-Akzeptor-Paare auf Perylenbasis durchgeführt.

1.2. Photochemie

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Ladungstrennung in einem Donor-Akzeptor-Farbstoffsystem nach Bestrahlung mit Licht erwähnt. Hierbei handelt es sich um einen photochemischen Prozess. Die Photochemie ist neben der Farbigkeit der zweite wichtige Aspekt der Wechselwirkung von Licht mit Materie. In vielen komplexen Systemen spielt sie eine bedeutende Rolle. So hat Licht wichtige Funktionen in der Pflanzenwelt (z. B. Photosynthese) und in der Tier- und Menschenwelt (z. B. Sehprozess und Bildung von Vitamin D). Die Bedeutung des Lichtes in diesem Zusammenhang ist der Menschheit schon lange bekannt.

Auch in der Chemie gewann Licht immer mehr an Bedeutung. Angefangen mit der Chemolumineszenz, entdeckt im Jahr 1669 von *Brand*, über die Entdeckung des UV-Lichts von *J. W. Ritter* im Jahre 1800, bis hin zum Phänomen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz, welche 1862 von *E. Bequerel* entdeckt wurde.

Die ersten Schritte der Photochemie begannen im 20. Jahrhundert, wobei *G. Ciamician* und *A. Schönberg* einen bedeutenden Beitrag zu dieser Entwicklung geleistet haben. Allgemein basiert die Photochemie auf der Absorption eines Lichtquants durch Anregung eines Moleküls, was zur chemischen Reaktion führt. Im Grunde genommen findet eine Überführung des Moleküls aus dem Grundzustand in einen energetisch angeregten Zustand statt. Im Grundzustand würde diese Reaktion nicht ablaufen.

In den letzten Jahren hat es interessante Entwicklungen zum Einsatz der Photochemie in der Chemie der Schutzgruppen gegeben. Zum Aufbau komplexer Strukturen bedarf es häufig des Einsatzes von orthogonalen Schutzgruppen, also Schutzgruppen, die sich unabhängig voneinander abspalten lassen. Durch die Einführung von photolabilen Schutzgruppen hat sich eine weitere neue Methode der Abspaltung etabliert.

Diese photolabilen Schutzgruppen wurden zunächst überwiegend in der Biochemie und Biophysik genutzt. Hier erlaubt die photochemische Abspaltung der Schutzgruppe durch Laser eine hohe räumliche und zeitliche Freisetzung eines Wirkstoffes. Für solche Systeme hat *Kaplan* im Jahr 1978 den Begriff *Caged Compound* eingeführt. *Caged Compounds* sind definiert als biologisch aktive Moleküle mit einer photolabilen Schutzgruppe.

In den letzten Jahren haben photolabile Schutzgruppen auch in der organischen Synthese immer mehr an Bedeutung gewonnen. *C. Bochet*^[1] hat den Gedanken der Orthogonalität von Schutzgruppen um den Begriff chromatische Orthogonalität erweitert. Seine Idee ist es, zwei verschiedene photolabile Schutzgruppen durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellen-

längen selektiv abspalten zu können. Solche Systeme sollen im zweiten Teil der Arbeit synthetisiert und untersucht werden.

Problemstellung

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit Untersuchungen von Perylen-Derivaten. Ziel ist es amphiphile Perylen-Derivate aufzubauen, die aus einem lipophilen Elektronendonator und einem hydrophilen Perylen-Derivat als Elektronenakzeptor bestehen. Der Aufbau dieser Systeme soll ausgehend von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid erfolgen. Ein mögliches Zielmolekül ist in **Abbildung 1** dargestellt.

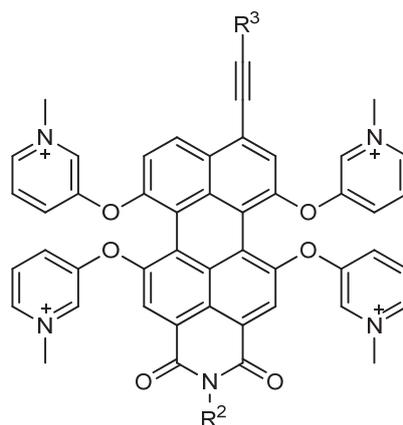


Abbildung 1: Mögliches Zielmolekül

Da Perylene sich durch eine sehr schlechte Löslichkeit auszeichnen, wird zunächst eine bessere Löslichkeit angestrebt. Hierfür gibt es zwei Strategien. Zum einen sollen Imidierungen mit verschiedenen Aminen erfolgen. Dabei soll untersucht werden, welche Amine geeignet sind, um eine hinreichende Löslichkeit zu erreichen. Der Einsatz von Aminen mit längeren Alkylketten soll eine bessere Löslichkeit und eine geringere Tendenz zur Aggregation gewährleisten. Zum anderen sollen am PTCDA-Kern Substitutionen erfolgen. Dabei sollen nach einer Aktivierung des Aromaten bevorzugt Sauerstoff-Substituenten, aber auch Stickstoff-Substituenten in das aromatische System eingeführt werden. Somit sollen ihre Auswirkungen auf die Löslichkeit des Systems untersucht werden.

2. Problemstellung

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität. Dazu sollen Modellsysteme aufgebaut werden, in denen die beiden Carbonsäuregruppen der Glutarsäure mit unterschiedlichen photolabilen Schutzgruppen verestert sind (Abbildung 2). Diese Systeme bieten den Vorteil, dass Selektivitäten ausschließlich durch die Schutzgruppen hervorgerufen werden. Nach dem Aufbau dieser Bichromophore sollen Untersuchungen zur chromatischen Orthogonalität durchgeführt werden.

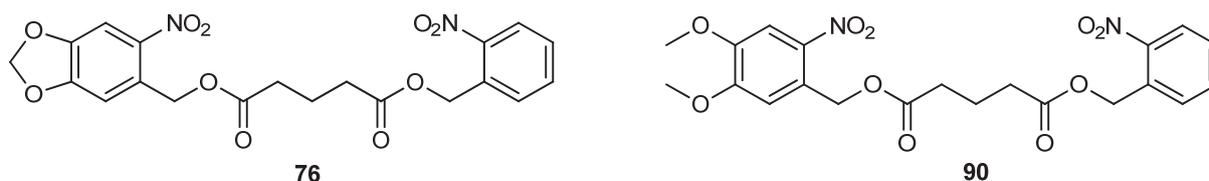


Abbildung 2: Zielmoleküle

Erste Untersuchungen zu diesem Thema wurden bereits von *C. Bochet*^[1] vorgenommen. Aus seinen Arbeiten geht hervor, dass nur dann eine selektive Abspaltung erzielt werden kann, wenn zusätzlich ein kinetischer H/D-Isotopeneffekt ausgenutzt wird. Daher sollen in dieser Arbeit auch die entsprechenden deuterierten Derivate untersucht werden (Abbildung 3).

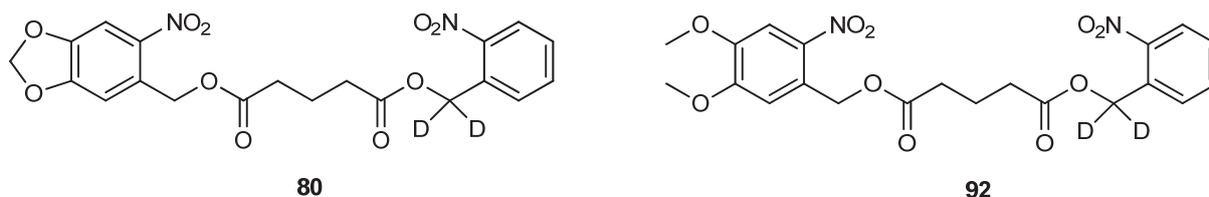


Abbildung 3: Weitere Zielmoleküle

Ergebnisse aus früheren Arbeiten haben gezeigt, dass die Quantenausbeute der Photolyse von *Caged Compounds* zunimmt, wenn eine Carboxylgruppe in α -Position eingebaut wird. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Selektivität der photolytischen Abspaltung einer Schutzgruppe durch den Einbau einer α -Carboxylgruppe gesteigert werden kann. Daher werden Synthesen zu weiteren Zielmolekülen angestrebt, die in Abbildung 4 aufgeführt sind.

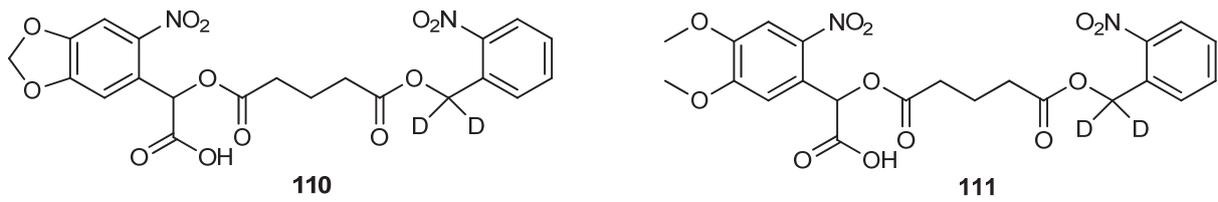


Abbildung 4: Weitere Zielmoleküle

Nach der Synthese soll die Selektivität der Photolyse in photochemischen Untersuchungen bestimmt werden.

Hauptteil

Der Hauptteil ist in zwei Teilbereiche aufgeteilt, der aus verschiedenen Themenbereichen besteht. Im ersten Thema (Kapitel 3.1.) werden amphiphile Perlyensysteme untersucht. Der zweite Teil (Kapitel 3.2.) handelt von Untersuchungen über chromatische Orthogonalität an photolabilen Schutzgruppen.

3.1. Perylene

Wie oben erwähnt befasst sich dieses Kapitel mit Perylenen.

3.1.1. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zunächst einige theoretische Grundlagen gelegt werden.

3.1.1.1. Perylenfarbstoffe

Das Erhitzen von Naphthalin mit einer Lewissäure, wie zum Beispiel Aluminiumchlorid, führt zur Bildung von Perylenen, die erstmals von *R. Scholl* im Jahre 1910 isoliert wurden.^[2] Eine weitere Möglichkeit Perylene zu gewinnen, besteht darin Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) zu decarboxylieren.

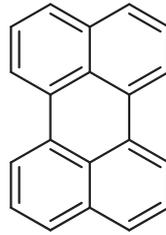


Abbildung 5: Perylengrundgerüst

Im Jahre 1913 wurden Perylenfarbstoffe, speziell Perylendiimide von *M. Kardos*^[3] entdeckt. Sie fanden ihre Verwendung in der Textilfärbung. Ihr Potential als Fluoreszenzfarbstoffe wurde 1959 von *G. Geissler und H. Remy*^[4] entdeckt. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid dient als Ausgangsmaterial für alle fluoreszierenden Perylenfarbstoffe. Allerdings fluoresziert PTCDA selbst nicht.

3.1.1.1.1. Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) ist ein dunkelroter Feststoff und dient als Pigment in der Farbmittelindustrie. Des Weiteren findet es Gebrauch als organischer Halbleiter. Der Farbstoff geht aus dem Perylengrundgerüst hervor, welcher zu der Stoffklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gehört. PTCDA besitzt ein konjugiertes π -Elektronensystem und eine planare Anordnung.

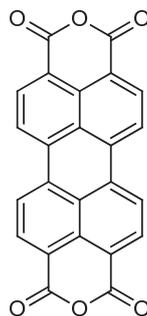


Abbildung 6: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid

3.1.1.1.2. Perylendiimide

Durch Umsetzung von PTCDA mit primären Aminen werden Perylendiimide erhalten (Abbildung 7).

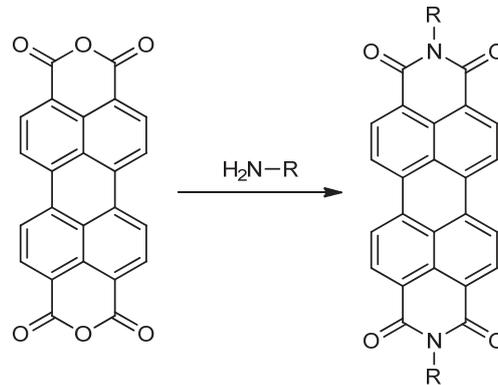


Abbildung 7: Darstellung von Perylendiimiden

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid zeichnet sich durch seine sehr hohe thermische und chemische Stabilität aus und besitzt darüber hinaus eine hohe Photostabilität.^[5] Es weist ein ausgedehntes π -System auf und neigt zur Aggregation, was eine Fluoreszenzlöschung zur Folge hat. Die Anordnung der Struktur, also die Planarität, ist der Grund für die schlechte Löslichkeit, die unter anderem durch Einbringen von Imidgruppen aufgehoben werden soll, siehe Abbildung 7.

Diese erhebliche Löslichkeitssteigerung kann durch Einführen von aliphatischen Substituenten an den Anhydridgruppen erreicht werden. Speziell durch Einsatz von langkettigen sekundären Alkylgruppen kann eine charakteristische Löslichkeitserhöhung erzielt werden.^[6, 7] Aromatische Substituenten, unverzweigte und cyclische Alkylgruppen zeigen jedoch nur einen schwachen Effekt zur Erhöhung der Löslichkeit.

Die erhaltene Löslichkeit macht es möglich diese Farbstoffe in vielen Bereichen einzusetzen. Somit finden Perylendiimide Anwendung als optische Schalter.^[8]

3.1.1.2. Löslichkeit von Perylenfarbstoffen

Durch seine Planarität neigt das Perylengrundgerüst zur Aggregation und somit zur Ausbildung eines festen Kristallgitters. PTCDA ist äußerst schwer löslich. Um die Aggregation zu verhindern und so die Löslichkeit zu verbessern, werden sterisch anspruchsvolle Alkylreste eingeführt (siehe Kapitel 3.1.1.1.2. Abbildung 7).

Um Alkylketten über sekundäre Amine einbauen zu können, hat sich ein Syntheseweg etabliert. Basierend auf der Arbeit von Tröster^[9] können symmetrische Perylenfarbstoffe erhalten werden, das bedeutet das Einführen der gleichen Imidgruppen am jeweiligen „Nordpol“ und „Südpol“ des Perylengerüsts. Um im Folgeschritt zum unsymmetrisch substituierten Derivat zu gelangen kann eine partielle Verseifung durchgeführt werden.^[10] Durch Kondensation mit einem primären Amin im nächsten Schritt, besteht hier die Möglichkeit eine weitere Funktionalisierung des Farbstoffes durchzuführen.

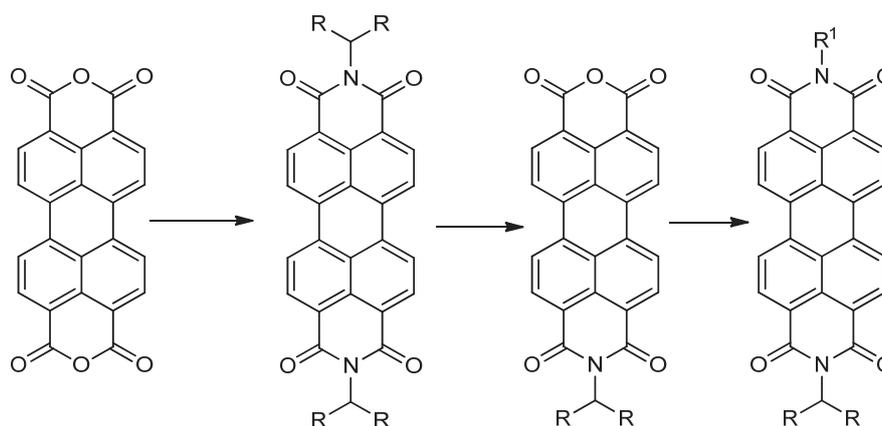


Abbildung 8: Darstellung unsymmetrisch substituierter Perylenfarbstoffe

3.1.1.3. Erweiterung des π -Systems von PTCDA

Im Folgenden soll zum einen, durch Substitutionen am Kern mit Donorgruppen, ein Ausbau des Perylengerüsts erfolgen und zum anderen die Unterdrückung der Aggregation durch Einführen von Diimiden, untersucht werden. Eine Imidierung mit längeren Alkylketten sollte eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eine Verringerung der Aggregationstendenz erbringen. Aromatische Substitutionen finden am Perylengerüst bevorzugt an

den Positionen 1, 6, 7 und 12 statt. In der folgenden Abbildung sind diese Positionen an PTCDA beschrieben.

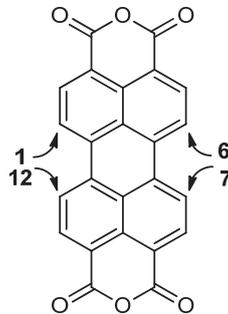


Abbildung 9: Besonders gute Positionen für Donoren von PCDTA und seinen Derivaten

Die Einführung von Donorgruppen bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Absorption. Diese Vorhersage basiert auf dem Konzept der „Auxochrome“, welches im Jahre 1928 von *W. Dilthey und R. Wizinger*^[11] eingeführt wurde. Später wurde erkannt, dass Auxochrome und Antiauxochrome als Elektronendonatoren und -akzeptoren wirken^[12]. Imidgruppen wirken bei Perlylenfarbstoffen als Akzeptoren.

Wird das Grundgerüst eines Perylendiimids untersucht, so kann es in zwei Bereiche unterteilt werden. Somit sind die Substituenten an den Imidgruppen für Löslichkeit, Aggregation und Photostabilität verantwortlich und haben keinen Einfluss auf die Absorption des Farbstoffes. Eine Veränderung des aromatischen Grundkörpers, zum Beispiel durch Substitution, steuert dagegen das Absorptionsverhalten. In der folgenden Abbildung werden diese Eigenschaften bildlich dargestellt.

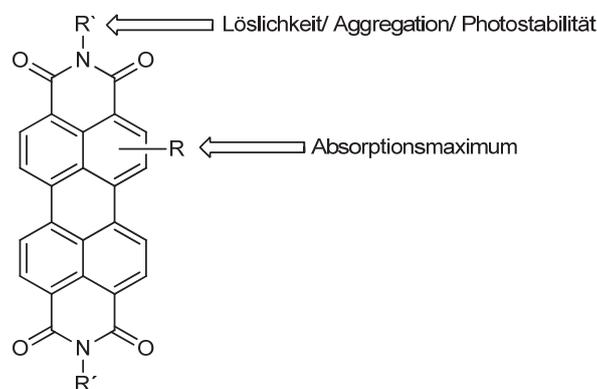


Abbildung 10: Unterteilung der Bereiche eines Perylendiimids

3.Hauptteil

Ein Perylendiimid stellt ein Akzeptor- π -Akzeptor-System dar. Durch die Substitution mit einer elektronenschiebenden Gruppe, wird ein Donor in das System eingebracht, so dass ein Akzeptor- π -Donor- π -Akzeptor-System entsteht. Das nun vorliegende System ist nach *König*^[13] ein inverses Farbsystem und zeigt einen deutlich bathochromeren Shift. In einem normalen Farbstoff-System verknüpft ein zentraler Akzeptor über ein π -System zwei terminale Donorgruppen miteinander. In einem inversen System sind die Akzeptor- und Donorgruppen vertauscht^[13]. In der folgenden Abbildung ist dieser Aufbau an einem allgemeinen Diimid gezeigt.

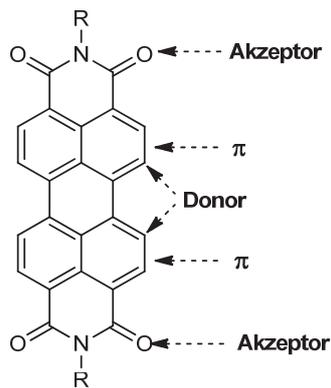


Abbildung 11: Donor- und Akzeptorgruppen am Perylendiimid

Beim Perylendiimid stellen die Carbonylfunktionen das Akzeptor-System dar. Durch eine Substitution am Chromophor-Gerüst, können Donor-Systeme in das Molekül eingebaut werden.

3.1.1.4. Amphiphile Perylene

Amphiphile Moleküle, in diesem Fall amphiphile Perylene, besitzen die Eigenschaft sowohl hydrophile, als auch lipophile Fragmente zu besitzen. Die Substanz ist somit in polaren Lösungsmitteln, als auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

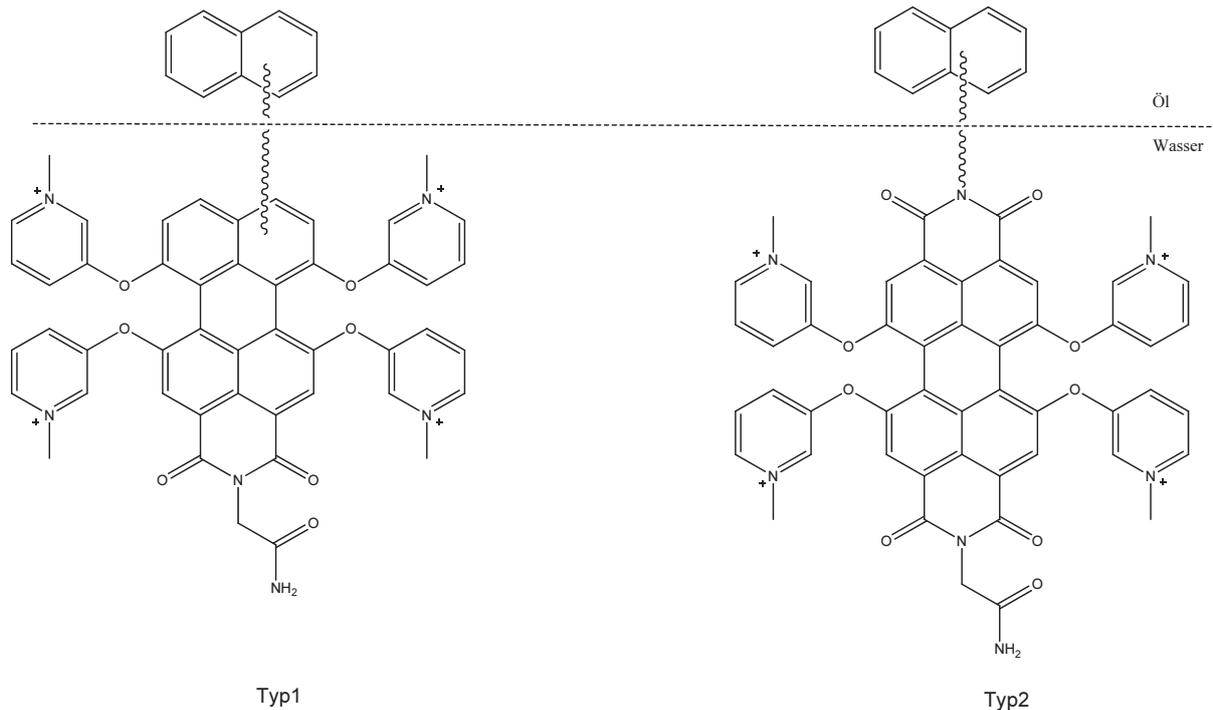


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Anordnung eines Bichromophors bestehend aus einem hydrophilen Perylenderivat und einem lipophilen Partner an einer Öl-Wasser-Grenzfläche

Durch die Aufteilung in ein hydrophiles und ein lipophiles Fragment besitzen amphiphile Perylene die Eigenschaft sich an einer Wasser-Öl-Grenzfläche anzuordnen. Demzufolge ist das Molekülgerüst als ein Bichromophor aufgebaut, bestehend aus einem hydrophilen Perylen-Derivat und einen lipophilen zweiten Chromophor, die durch eine Alkylkette verbunden sind. Bevor ein solches Bichromophor aufgebaut werden kann, muss zunächst die Hydrophilie der Perylenfarbstoffe gewährleistet sein.

Ausgehend von PTCDA gibt es verschiedene Strategien zu den unterschiedlichen Zielmolekülen zu gelangen.

3.1.2. Synthesestrategien

3.1.2.1. Syntheseversuch von Zielverbindungen

Um zur gewünschten Zielverbindung, die in Abbildung **12** aufgeführt ist, zu gelangen, ergeben sich mehrere Syntheseweige, die von PTCDA ausgehen und im Folgenden beschrieben sind.

Zur Synthese der Zielmoleküle vom Typ 1, gezeigt in Abbildung **13**, sind drei wichtige Schritte notwendig. Diese sind die Imidbildung, die Decarboxylierung und die Einführung der Löslichkeitsvermittelnden Substituenten. Diese drei Schlüsselschritte können in verschiedenen Reihenfolgen durchgeführt werden. Daraus ergibt sich eine Vielzahl an Synthesestrategien.

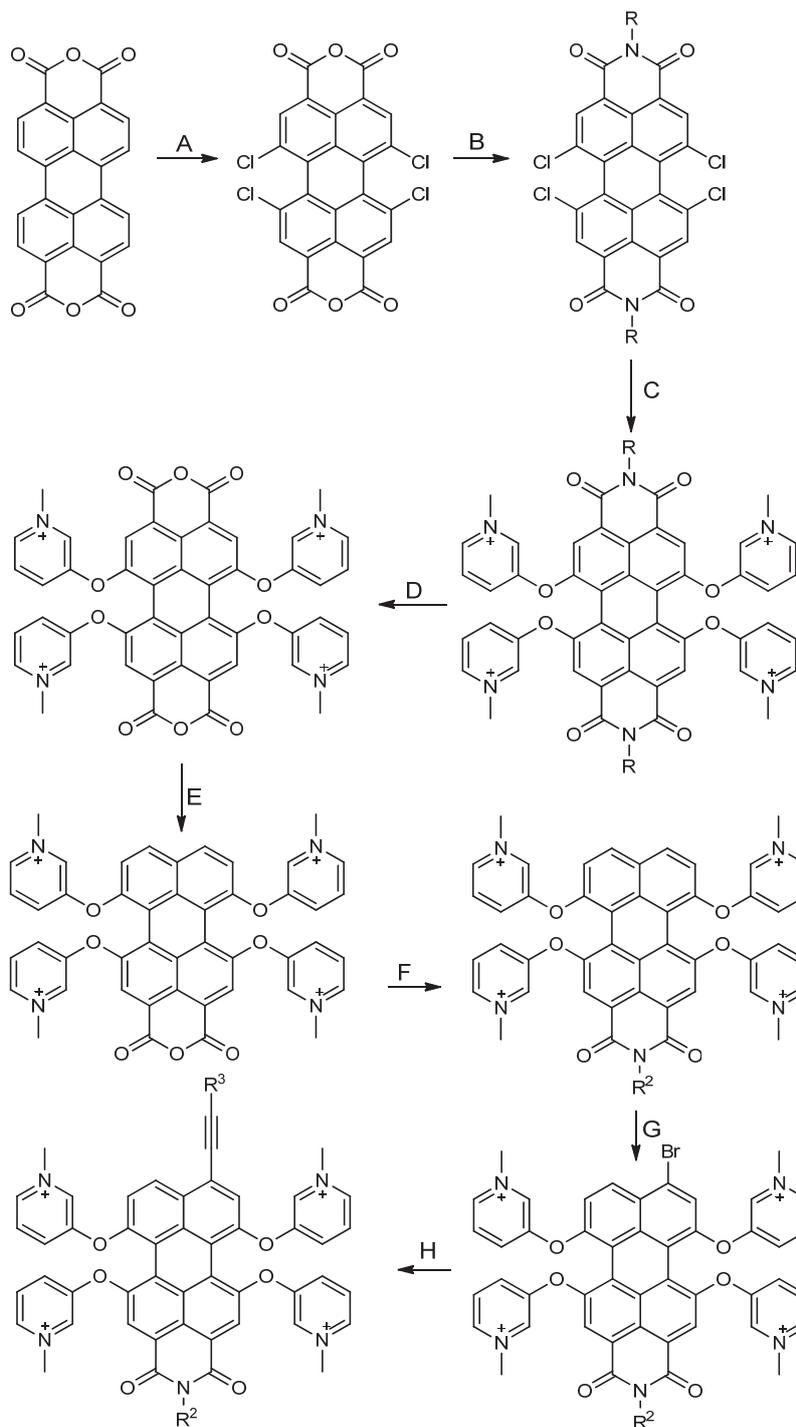


Abbildung 13: Syntheseweg zu einer Zielverbindung

Die erste Strategie geht von einer vierfachen Chlorierung von PTCDA mit Chlorsulfonsäure und Iod zu Tetrachlor-PTCDA (**A**) aus und ist in der Literatur mit einer Ausbeute von 88 %^[14] beschrieben. Es erscheint sinnvoll diese Synthesesequenz mit dieser Stufe zu beginnen, da die Halogenierung drastische Bedingungen erfordert. Im nächsten Schritt erfolgt die Überführung in ein Diimid (**B**). Hierbei soll eine Reihe von sekundären Aminen verwendet werden,

3.Hauptteil

die im Folgenden dargestellt sind. Die Wahl der Amine ist so getroffen, dass eine Steigerung der Löslichkeit gewährleistet ist.

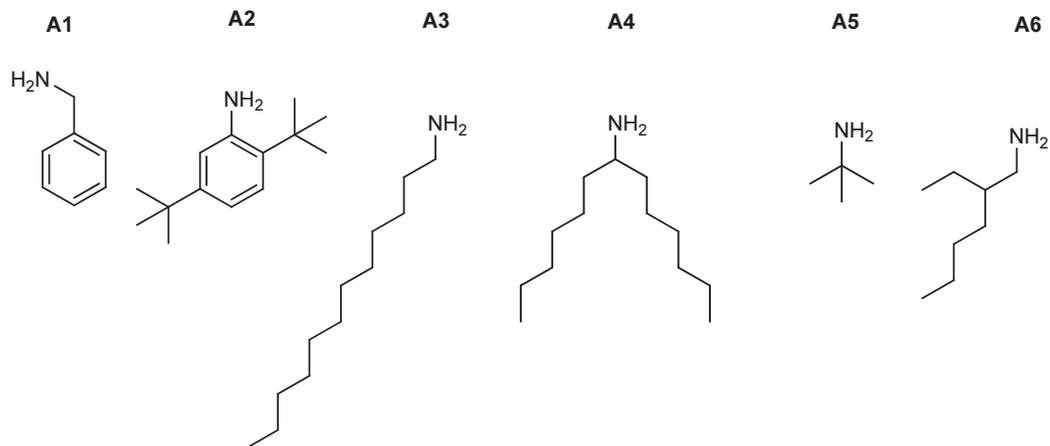


Abbildung 14: Aufführung der verwendeten Amine

Für die Synthese der symmetrischen Perylendiimide werden die entsprechenden Amine **A1-A6** mit Tetrachlor-PTCDA (**1**) in einer Imidazolschmelze kondensiert.^[15] Bei Verwendung dieser aromatischen Amine erfolgt die Zugabe von Zinkacetat-Dihydrat. Bei der Darstellung eines Diimides mit sekundären langkettigen Aminen erfolgt die Reaktion unter sauren Reaktionsbedingungen.^[16] Im nächsten Schritt (**C**) werden im basischen Milieu die Pyridiniumgruppen eingeführt. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine elektrophile Substitution am Aromaten. Im Anschluss wird durch eine Verseifung aus dem entsprechenden Perylendiimid das Bisanhydrid dargestellt (**D**). Das Bisanhydrid kann anschließend in das Monoanhydrid überführt werden (**E**), um im folgenden Schritt zum Monoimid zu gelangen (**F**). Durch eine vorhergehende Bromierung (**G**) wird mithilfe der Sonogashira-Kupplung das entsprechende Alkin als Produkt erhalten (**H**).

Eine weitere Strategie erschließt sich im folgenden Reaktionsschema, welches in Abbildung 15 aufgeführt wird.

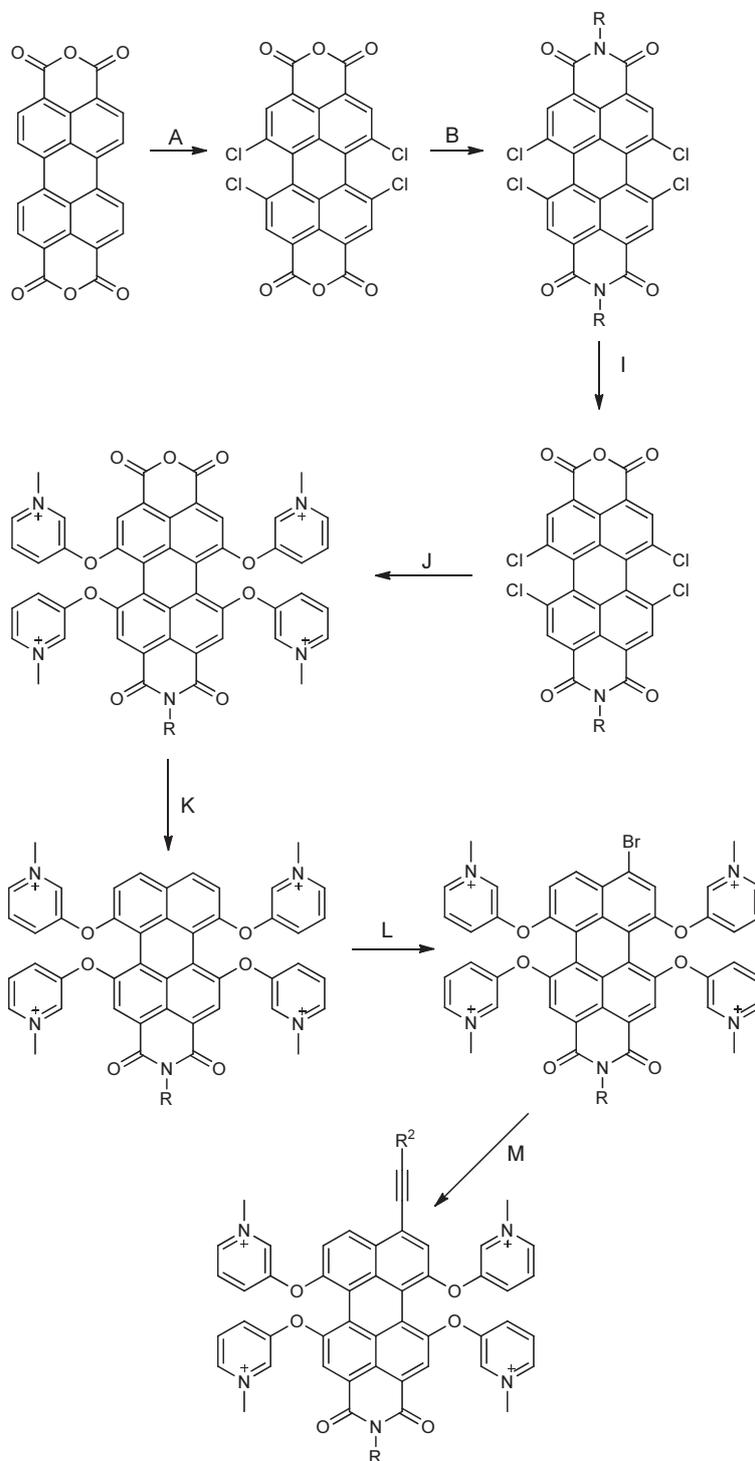


Abbildung 15: Weiterer Syntheseweg zu einer weiteren Zielverbindung

3.Hauptteil

Aus diesem Reaktionsschema geht hervor, dass die ersten beiden Syntheseschritte **A** und **B** analog zur ersten Reaktionsstrategie verlaufen. Bei Schritt **I** findet hier eine einseitige Imidierung statt. Somit ist bei diesem Schritt bereits die Asymmetrie im Molekül, die im ersten Schema in Abbildung **13** erst später eingeführt wird, gewährleistet. Die Folgeschritte beinhalten hier die Einführung der Pyridiniumgruppen (**J**) mit anschließender Überführung zum Monoanhydrid (**K**). Durch eine vorhergehende Bromierung (**L**) wird mithilfe der Sonogashira-Kupplung das entsprechende Alkin als Produkt erhalten (**M**).

Zunächst muss entschieden werden, welche Strategie sich als am geeignetsten erweist, um die Löslichkeit des Perylenmoleküls zu steigern. Ausgehend von PTCDA kann sowohl eine Chlorierung zum Tetrachlor-PTCDA, als auch eine Aminierung zum Perylendiimid^[9] oder auch die Aminierung zum unsymmetrischen Monoimidmonoanhydrid, stattfinden. Das Perylendiimid kann im nächsten Schritt sowohl chloriert, als auch partiell verseift werden^[10]. Das unsymmetrische Monoimid kann im Anschluss chloriert werden. Es besteht auch die Möglichkeit Tetrachlor-PTCDA in ein symmetrisches Tetrachlordiimid zu überführen, um durch eine partielle Verseifung das unsymmetrische Tetrachlor-Monoimid zu erhalten. Eine andere Variante stellt die direkte Überführung des Tetrachlor-PTCDA zum Tetrachlor-Monoimids, dar. In der folgenden Abbildung wird die allgemeine Vorgehensweise beschrieben. Im weiteren Verlauf beziehen sich die aufgeführten Abbildungen auf die allgemein aufgestellten Synthesewege.

3.1.2.2. Allgemeiner Syntheseweg

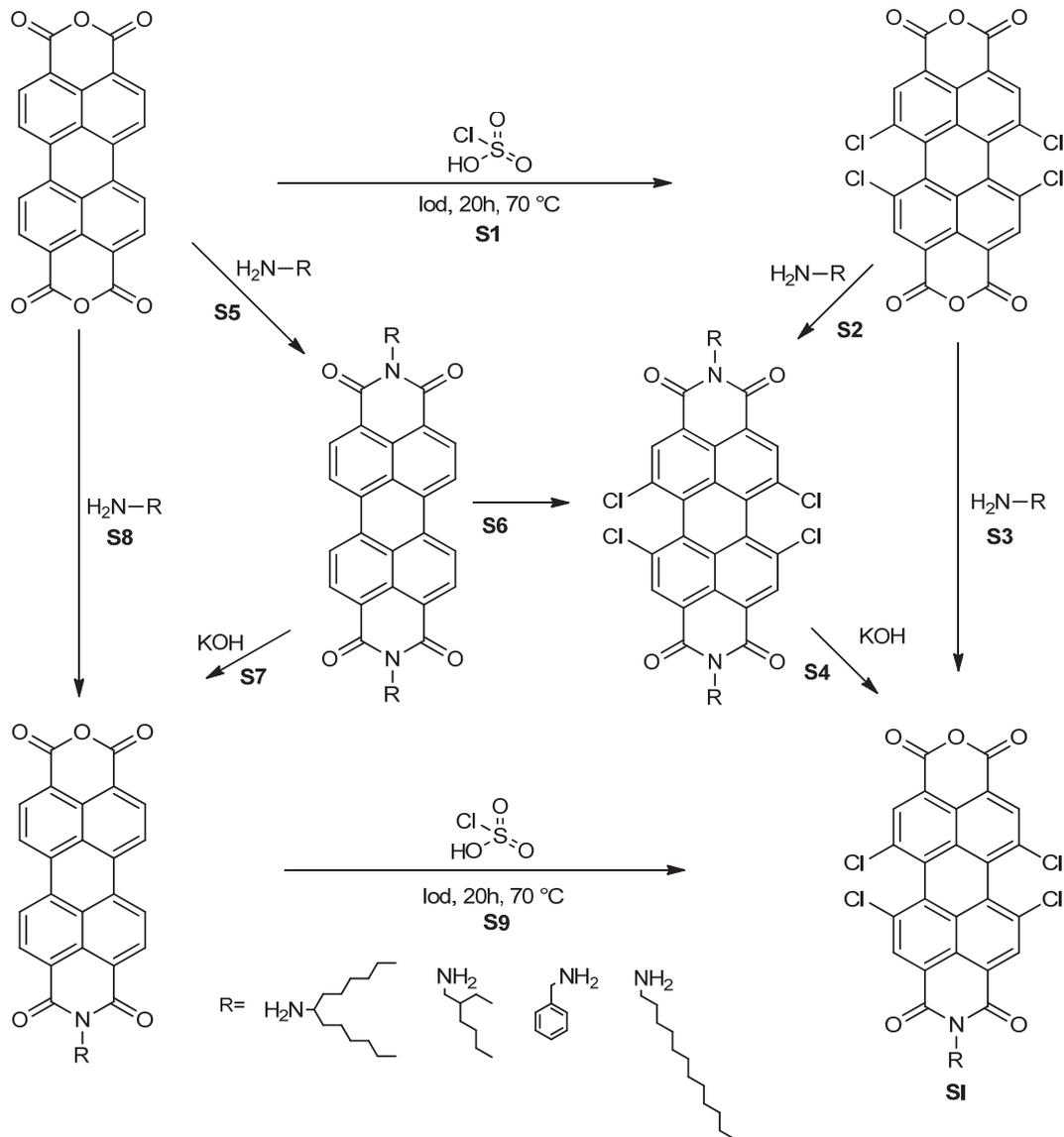


Abbildung 16: Allgemeiner Syntheseweg ausgehend von PTCDA

Aus dem in Abbildung 16 dargestellte Reaktionsschema gehen fünf individuelle Reaktionsstrategien hervor, die alle zu einem Schlüsselintermediat (SI) führen. Diese fünf unabhängig voneinander ablaufenden Reaktionsstrategien werden in den folgenden Zwischenkapiteln beschrieben.

3.1.2.2.1. Synthesestrategie 1

Das erste Schema in Abbildung 17 beschreibt die erste Variante, welche zum Zwischenprodukt **SI** führt.

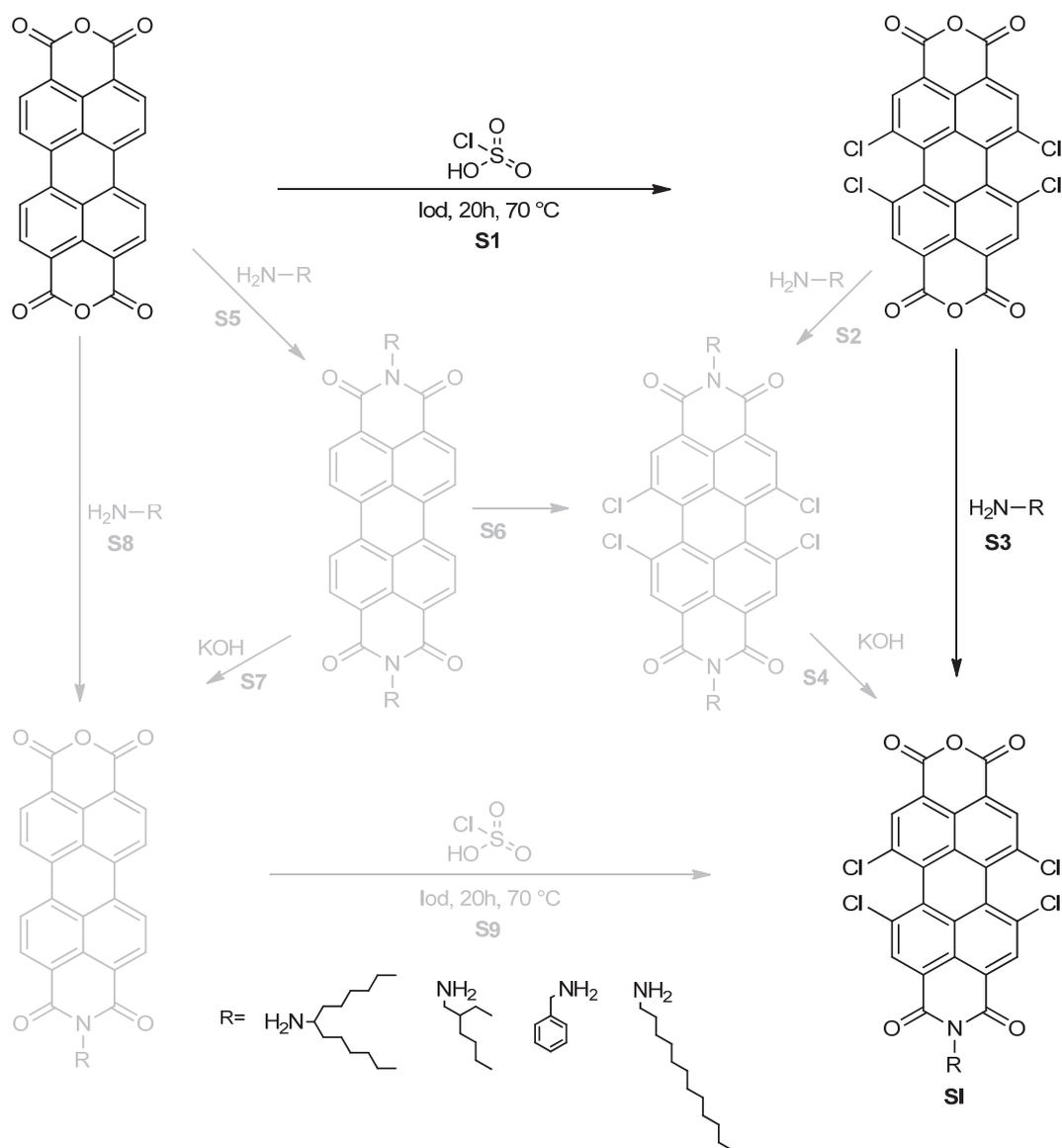


Abbildung 17: Synthesestrategie zum Schlüsselintermediat **SI**

Im ersten Schritt (**S1**) soll eine Aktivierung des Aromaten (PTCDA) durch eine elektrophile Substitution mit Chlorsulfonsäure erfolgen. Das somit erhaltene Tetrachlor-PTCDA kann im nächsten Schritt (**S3**) zum Monoimid (**SI**) überführt werden, indem eine partielle Imidierung

stattfindet. Mit dem erhaltenen Schlüsselintermediat (**SI**) kann im nächsten Schritt eine nucleophile Substitution durchgeführt werden.

3.1.2.2.2. Synthesestrategie 2

Das zweite Schema in Abbildung 18 beschreibt eine weitere Variante zur Darstellung des Zwischenproduktes **SI**.

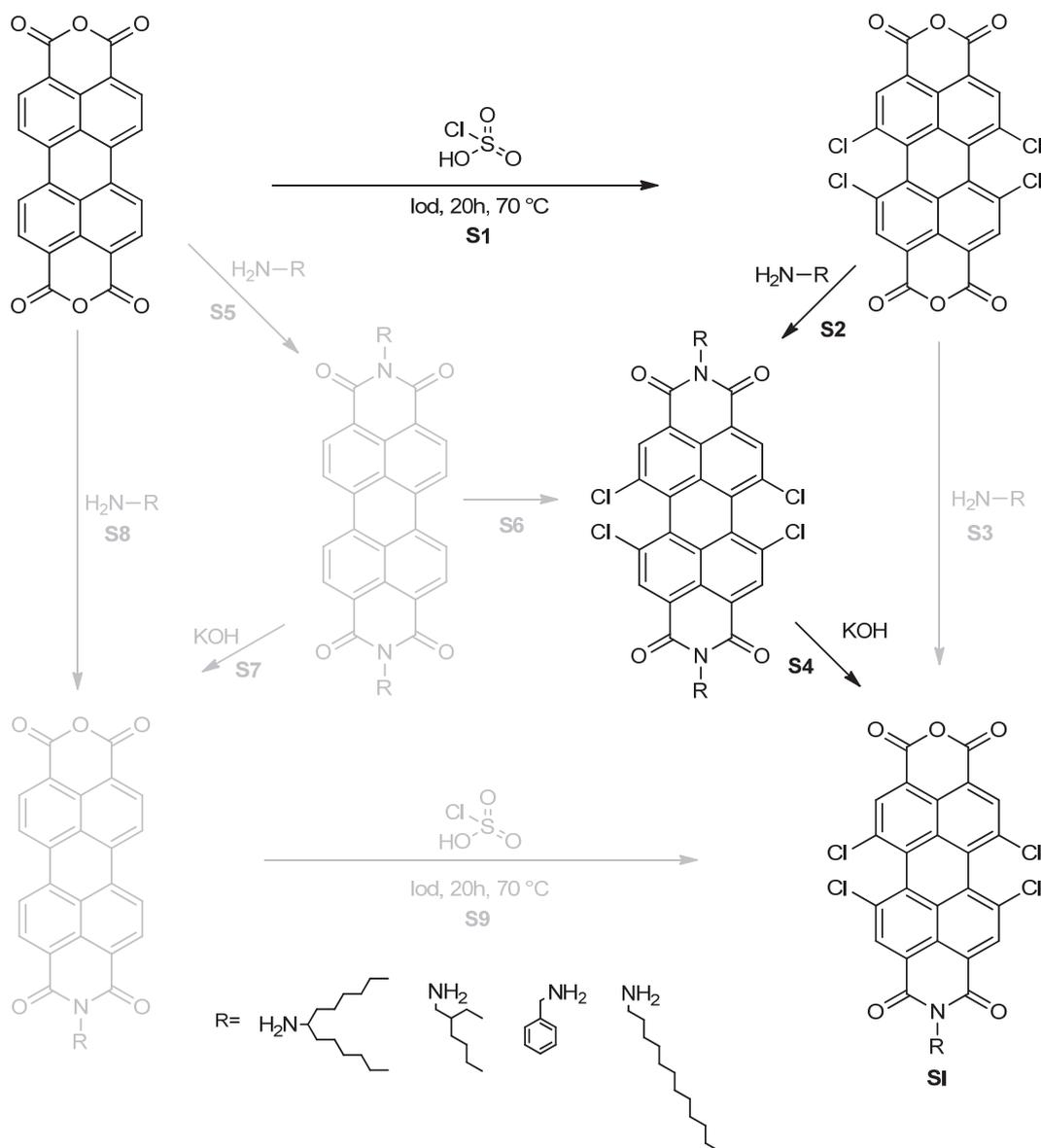


Abbildung 18: Synthesestrategie zum Schlüsselintermediat **SI**

Bei dieser dargestellten Strategie verläuft der erste Schritt analog zur ersten Version. Allerdings findet hier im zweiten Schritt eine Überführung zum Diimid statt (**S2**). Durch eine an-

3.Hauptteil

schließende partielle Verseifung kann so in Schritt **S4** das Intermediat (**SI**) dargestellt werden.

3.1.2.2.3. Synthesestrategie 3

Im Folgenden ist eine weitere Variante zur Darstellung des Zwischenintermediats aufgeführt (Abbildung 19).

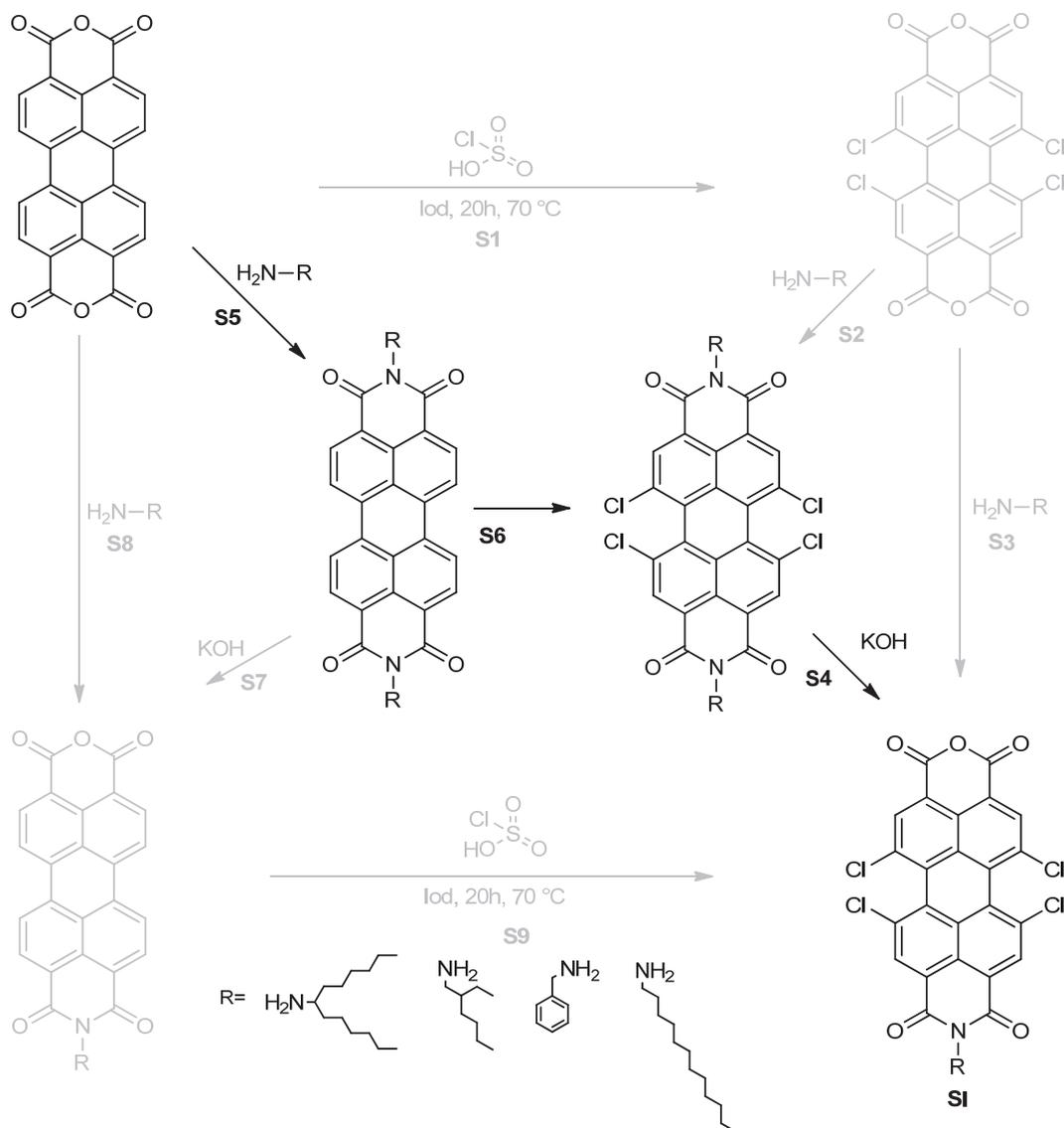


Abbildung 19: Synthesestrategie zum Schlüsselintermediat **SI**

Anders als in den vorherigen Schemata findet hier die Chlorierung nicht im ersten Schritt statt. In **S5** läuft zunächst die Überführung zum Diimid ab. Erst in Schritt **S6** erfolgt die Aktivierung des Aromaten durch eine Substitution mit Chlorsulfonsäure. Der letzte Schritt **S4** beschreibt die Hydrolyse des Diimids zum Monoimid.

3.1.2.2.4. Synthesestrategie 4

In der folgenden Abbildung **20** wird eine weitere Variante zur Darstellung des Schlüsselintermediats (**SI**) beschrieben.

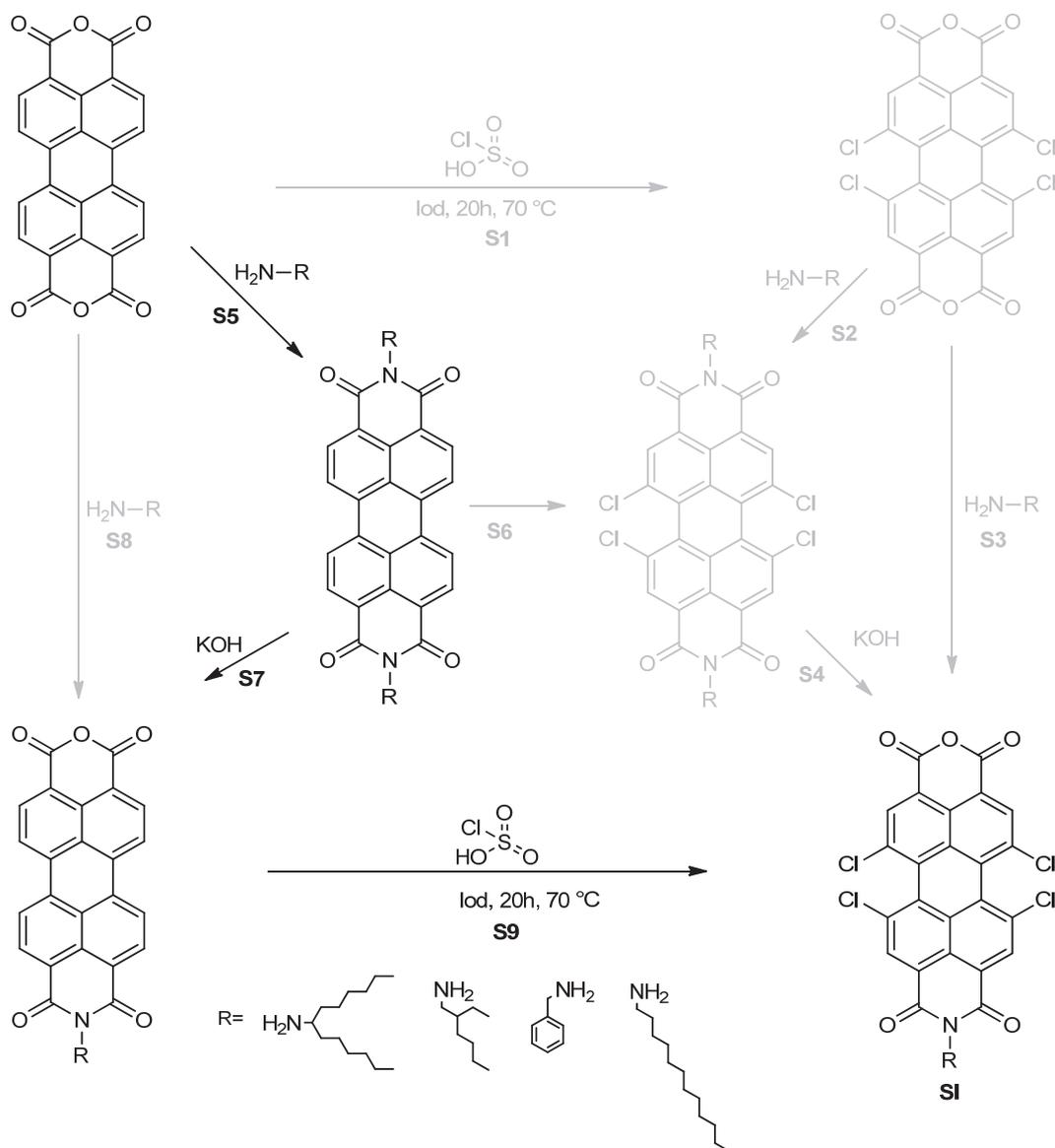


Abbildung 20: Synthesestrategie zum Schlüsselintermediat **SI**

Die aufgeführte Syntheseroute setzt sich aus zwei Stufen zusammen. Dabei soll im ersten Schritt (**S8**) eine direkte Darstellung des Monoimids, ausgehend von PTCDA, erfolgen. Hierbei findet eine partielle Imidierung statt. Im Folgeschritt soll eine elektrophile Substitution mit Chlorsulfonsäure stattfinden, welche zum gewünschten Intermediat (**SI**) führt.

Im Folgenden werden Synthesen beschrieben, die einen Beitrag zur erfolgreichen Darstellung von Schlüsselintermediaten leisten. Die Reihenfolge der Reaktionsschritte ist variabel, so dass diverse Syntheserouten möglich sind. Die Syntheserouten werden in den folgenden Kapiteln geprüft.

Zur Untersuchung des Einflusses der Stickstoff-Substituenten auf die Löslichkeit werden alle Imidierungen mit verschiedenen Aminen durchgeführt. Die grau unterlegten Pfeile deuten darauf hin, dass dieser Schritt nicht durchgeführt wird.

3.1.2.3. Dodecylamin als Imidkomponente

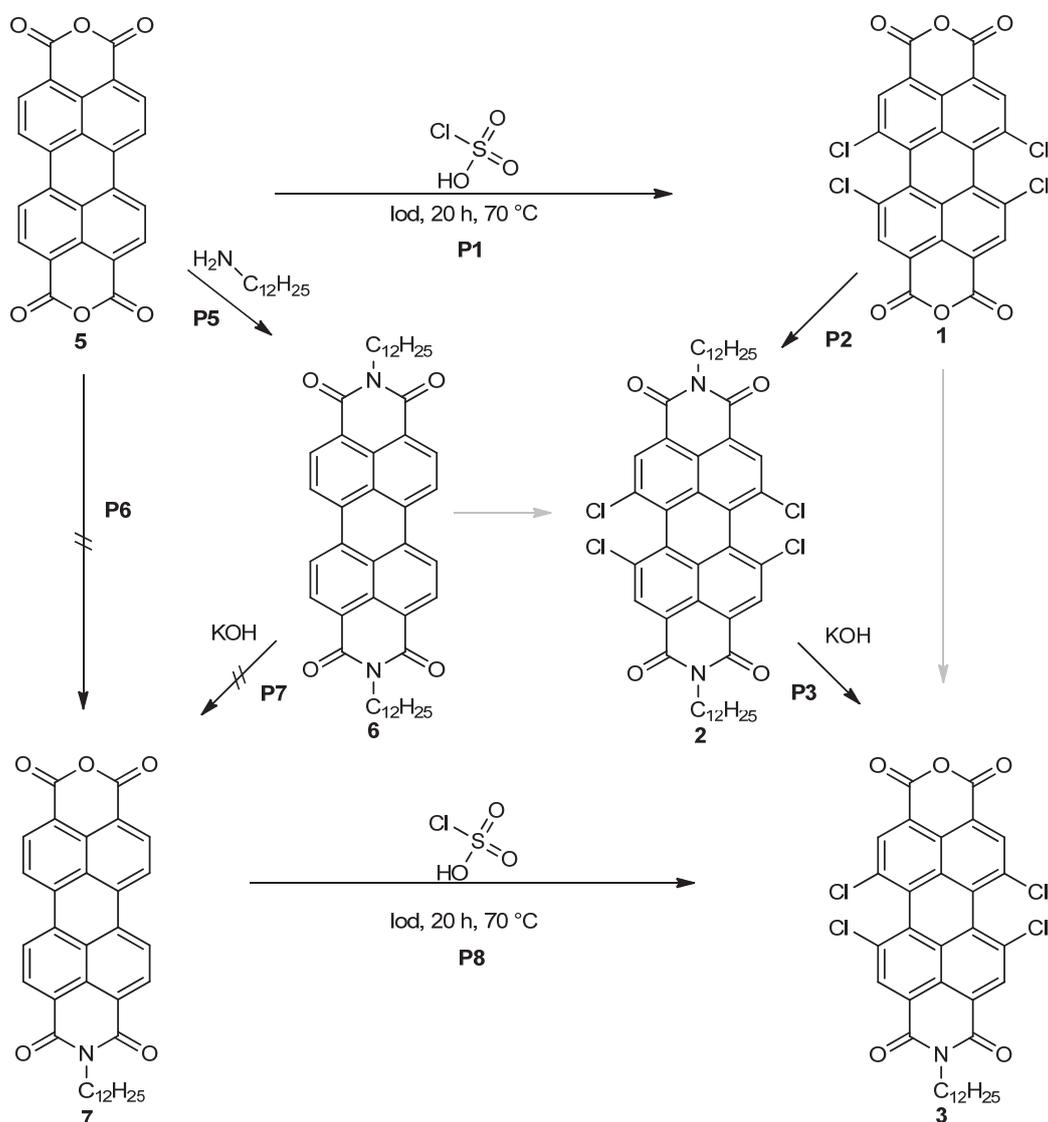


Abbildung 22: Synthesestrategie mit Dodecylamin

Die Synthese von Verbindung **1** wird von *Jacob Baggermann*^[14] beschrieben. Ausgehend von PTCDA findet mittels Chlorsulfonsäure, unter Einsatz von Iod, eine Chlorierung statt. Die Substitution verläuft unter Rühren bei $70\text{ }^\circ\text{C}$. Das erwünschte Produkt wird als orangener Feststoff gefällt. Die Ausbeute für diesen Schritt beträgt 81 % (**P1**). In der Literatur wird die Ausbeute mit 88 % beschrieben. Der folgende Schritt in **P2** beschreibt die Imidierung von Tetrachlor-PTCDA zum Tetrachlordiimid (**2**), wobei die Reaktion an die Vorschrift von *Yves Geerts*^[17] angelehnt ist. Hierbei wird das Intermediat mit Dodecylamin in einem Gemisch aus Propan-1-ol und Wasser im Verhältnis 2:1 für 7 h bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach einer sauren Aufarbeitung wird das Intermediat mit einer Ausbeute von 89 % erhalten. Allerdings ergaben

sich Schwierigkeiten das Molekül analytisch zu charakterisieren. Im NMR-Spektrum lassen sich die Verschiebungen nicht korrekt integrieren, so dass keine eindeutige Auswertung gemacht werden kann. Im Folgenden ist das NMR-Spektrum von Verbindung **2** aufgeführt. Um einen Vergleich auf das Edukt (**1**) beziehen zu können, wird das Spektrum mit aufgeführt.

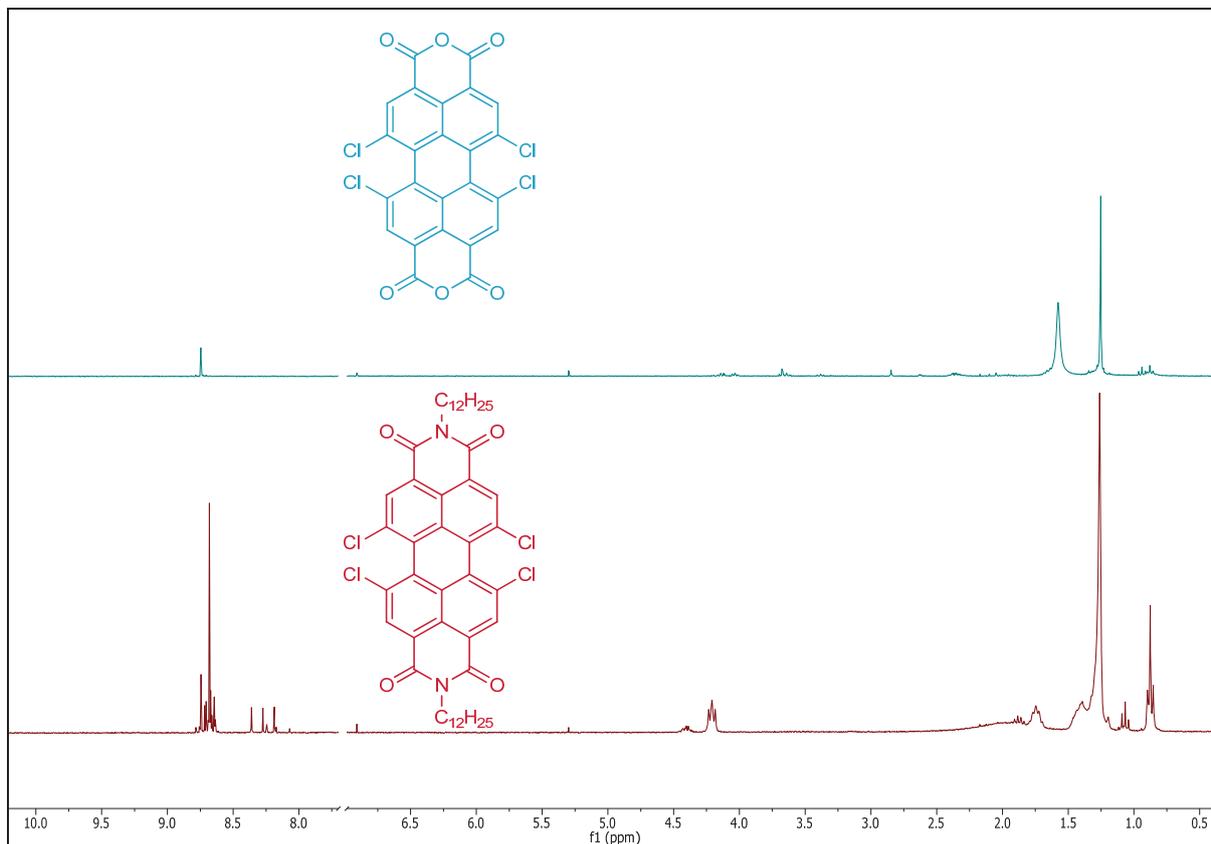


Abbildung 23: Vergleich der NMR-Spektren der Verbindungen **1** und **2**

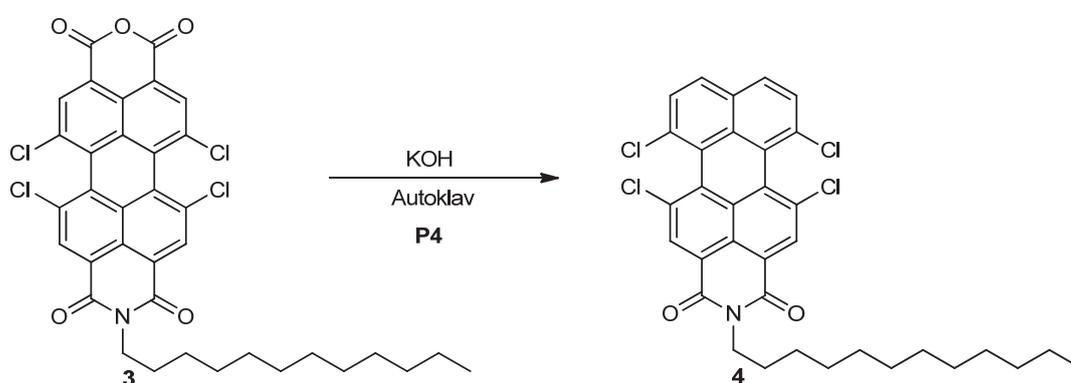
Anhand des Spektrums ist deutlich zu erkennen, dass eine Reaktion stattgefunden haben muss. Das obere Spektrum zeigt deutlich, dass ein Singulett im aromatischen Bereich bei 8.74 ppm vorliegt, welches den vier Protonen von Verbindung **1** zugeordnet werden kann. Zudem weist die Probe zur Aufnahme des Spektrums eine geringe Löslichkeit auf. Im unteren Spektrum ist deutlich erkennbar, dass das Signal im aromatischen Bereich eine Verschiebung zeigt. Der Peak liegt bei 8.68 ppm und weist eine deutliche Veränderung auf. Das Singulett wird zu einem Multipllett aufgespalten.

Um zur Zielverbindung **3** zu gelangen, erfolgt im nächsten Schritt eine selektive Verseifung einer Imidgruppe, die angelehnt an eine Vorschrift von *L. D. Wescott*^[18] ist. Hierbei wird Verbindung **3** in *tert*-Butanol mit Kaliumhydroxid erwärmt und zum Sieden erhitzt (**P3**). Nach

3.Hauptteil

anschließendem Ansäuern, wird das verseifte Produkt in einer Ausbeute von 84 % erhalten. Aus der massenspektroskopischen Analyse geht hervor, dass die gewünschte Verbindung erfolgreich dargestellt werden konnte. Eine kernresonanzspektroskopische Charakterisierung der Verbindung ist nicht möglich, da die Substanzprobe eine zu geringe Löslichkeit aufweist.

Da Verbindung **3** isoliert werden konnte, kann im nächsten Schritt ausgehend von **3** die Decarboxylierung zum aliphatisch substituierten 1,6,7,12-Tetrachlor-perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imid stattfinden, die in der folgenden Reaktionsgleichung abgebildet ist.



Diese Reaktion wird in einem Autoklaven durchgeführt. Dabei wird 1,6,7,12-Tetrachlor-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**3**) durch Einsatz von Kaliumhydroxid decarboxyliert. Die gewünschte Verbindung **4** wird mit erheblichen Verunreinigungen dargestellt. Da die Substanz schwer löslich in organischen Lösungsmitteln ist, gelingt die Aufreinigung nicht, so dass das Produkt verunreinigt weiter verwendet wird (siehe Kapitel 3.1.2.12.1.). In der folgenden Abbildung **24** ist das NMR-Spektrum gezeigt. Anhand des Spektrums kann keine eindeutige Identifizierung der Verbindung erfolgen, da die zu erwartenden Signale mit den gemessenen nicht übereinstimmen. Dennoch ist im Spektrum eindeutig zu erkennen, dass eine Reaktion und somit eine Decarboxylierung stattgefunden hat.

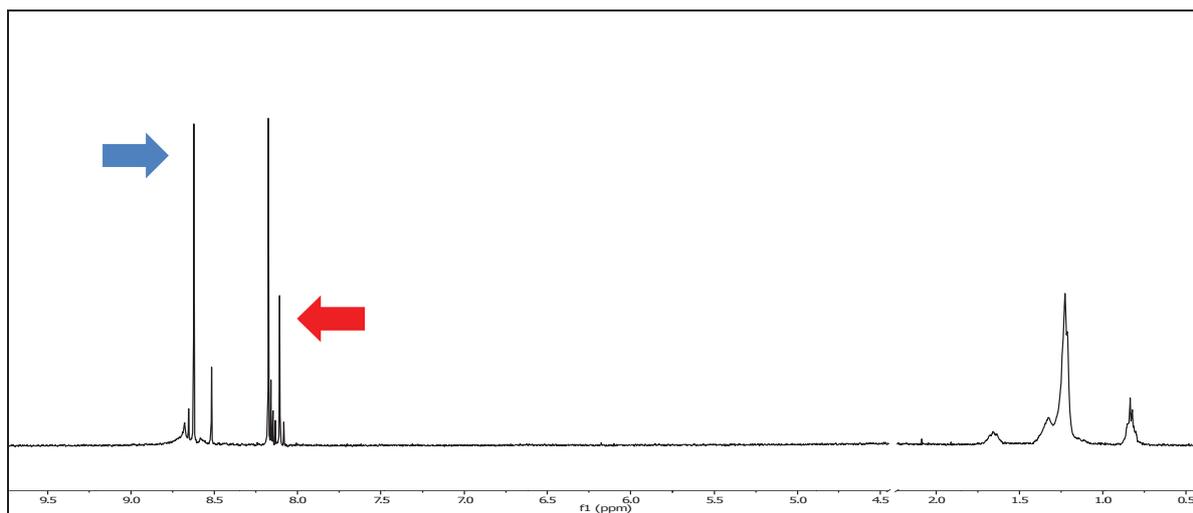
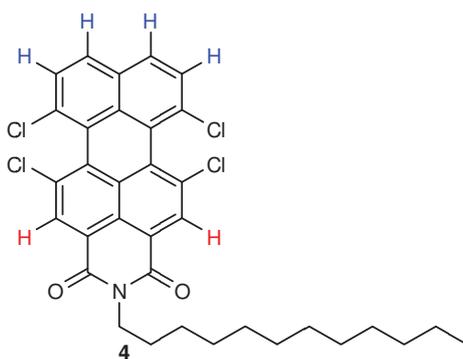


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von Verbindung **4**

Deutlich zu erkennen sind Signale im aromatischen Bereich, die sich aufsplitten. NMR-Aufnahmen des Eduktes zeigen nur ein Singulett im Aromatenbereich, welches den vier Protonen am Perylengrundgerüst zugeordnet werden kann. In Abbildung 24 ist zu erkennen, dass bei 8.62 ppm ein Singulett und im Bereich von 8.17 ein Multipllett entstanden sind. Im Folgenden ist Verbindung **4** aufgeführt. Die Protonen, die zu einem Signal gehören sind farbig unterlegt und durch Pfeile im Spektrum gekennzeichnet.



Wird ein anderer Syntheseweg eingeschlagen, so findet in **P5** analog zu **P2** die Imidierung, angelehnt an eine Vorschrift von Yves Geerts^[17], statt. Das Produkt **6** wird in Form eines roten Feststoffes mit einer Ausbeute von 83 % erhalten. Allerdings ergaben sich Schwierigkeiten das Molekül zu charakterisieren. Im NMR-Spektrum lassen sich die Signale nicht eindeutig integrieren, so dass keine korrekte Auswertung gemacht werden kann. Im folgendem ist das NMR-Spektrum von Verbindung **6** aufgeführt. Da das Edukt Perylen-3,4:9,10-

3.Hauptteil

tetracarbonsäuredianhydrid in keinem Lösungsmittel löslich ist und die dargestellte Verbindung dagegen eine Löslichkeit aufweist, so dass ein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte und charakteristische Signale des Produktes zugeordnet werden können, ist sicher, dass hier eine Reaktion stattgefunden hat. Im Experimententeil wird eine massenspektroskopische Auswertung aufgeführt, wobei der Massenpeak des Produktes gezeigt wird.

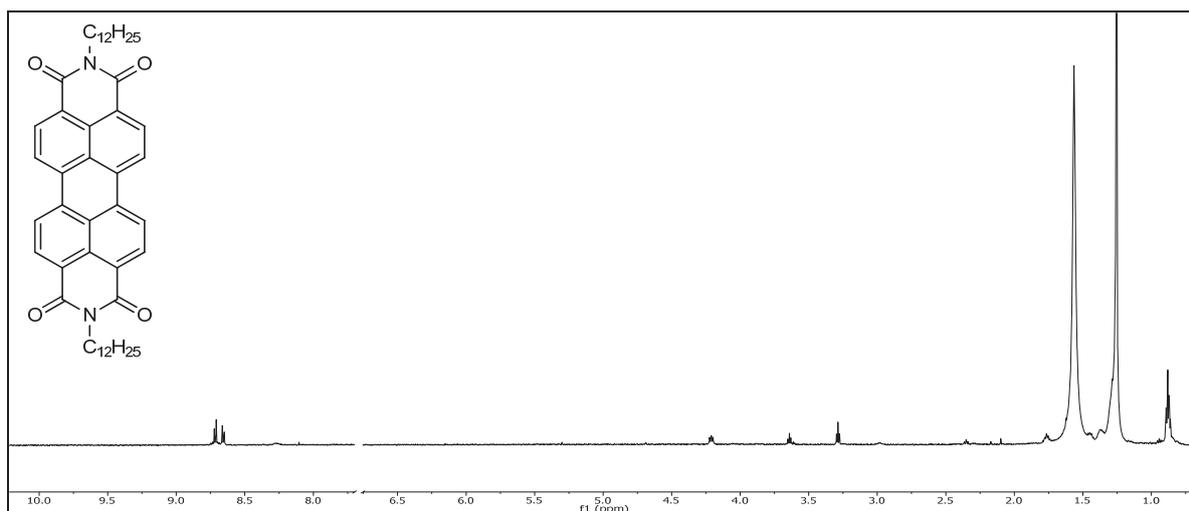


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **6**

Anhand des Spektrums in **Abbildung 25** ist deutlich zu erkennen, dass eine Reaktion stattgefunden hat, da das Produkt Signale im aromatischen Bereich aufweist. Ein Spektrum des Eduktes wird hier nicht gezeigt, da Verbindung **5** nicht löslich ist und somit kein NMR gemessen werden kann.

Analog zu diesem Schritt wird in **P6** versucht das Dodecyl-Monoimid auf direktem Weg zu synthetisieren. Hierfür wird das Stoffmengenverhältnis des Amins und PTCDA von äquimolar auf 0.5 molar verringert. Allerdings hat sich gezeigt, dass diese Strategie nicht anwendbar ist. Das Monoimid (**7**) ist auf diesem Weg nicht darstellbar. Als Produkt wird das Dodecylidiimid (**6**) erhalten.

Die Verseifung in **P7** liefert als Resultat das vorher eingesetzte Edukt (Verbindung **6**) und einen Teil entstandenes Produkt in einem Gemisch. Auch das Variieren von Reaktionszeit und Temperatur hat zu keinem positiveren Ergebnis geführt. Da eine, aufgrund geringer Löslichkeit, säulenchromatographische Aufreinigung nicht möglich ist, wird eine Chlorierung, wie in **P1** beschrieben, mit dem Gemisch aus Edukt und Produkt, durchgeführt. Da anschließend die Möglichkeit besteht die beiden Produkte säulenchromatographisch voneinander zu tren-

nen, da durch die elektrophile Substitution eine höhere Löslichkeit erzielt werden kann. Allerdings findet durch die Substitution mit Chlorsulfonsäure in **P8** eine Nebenreaktion statt, wobei die Spaltung des Imids beobachtet wird.

Es hat sich herausgestellt, dass einige Syntheseschritte erfolgreich durchgeführt werden konnten, allerdings wurde die Löslichkeit nur gering gesteigert. Das Schlüsselintermediat (**SI**) konnte nicht erhalten werden, da die einzelnen Syntheseschritte eine zu geringe Löslichkeit zeigen. Im Folgenden sollen analoge Syntheserouten mit weiteren Aminen durchgeführt werden.

3.1.2.4. Benzylamin als Imidkomponente

Die unten beschriebenen Syntheseveruche wurden mit Benzylamin anstelle von Dodecylamin wiederholt.

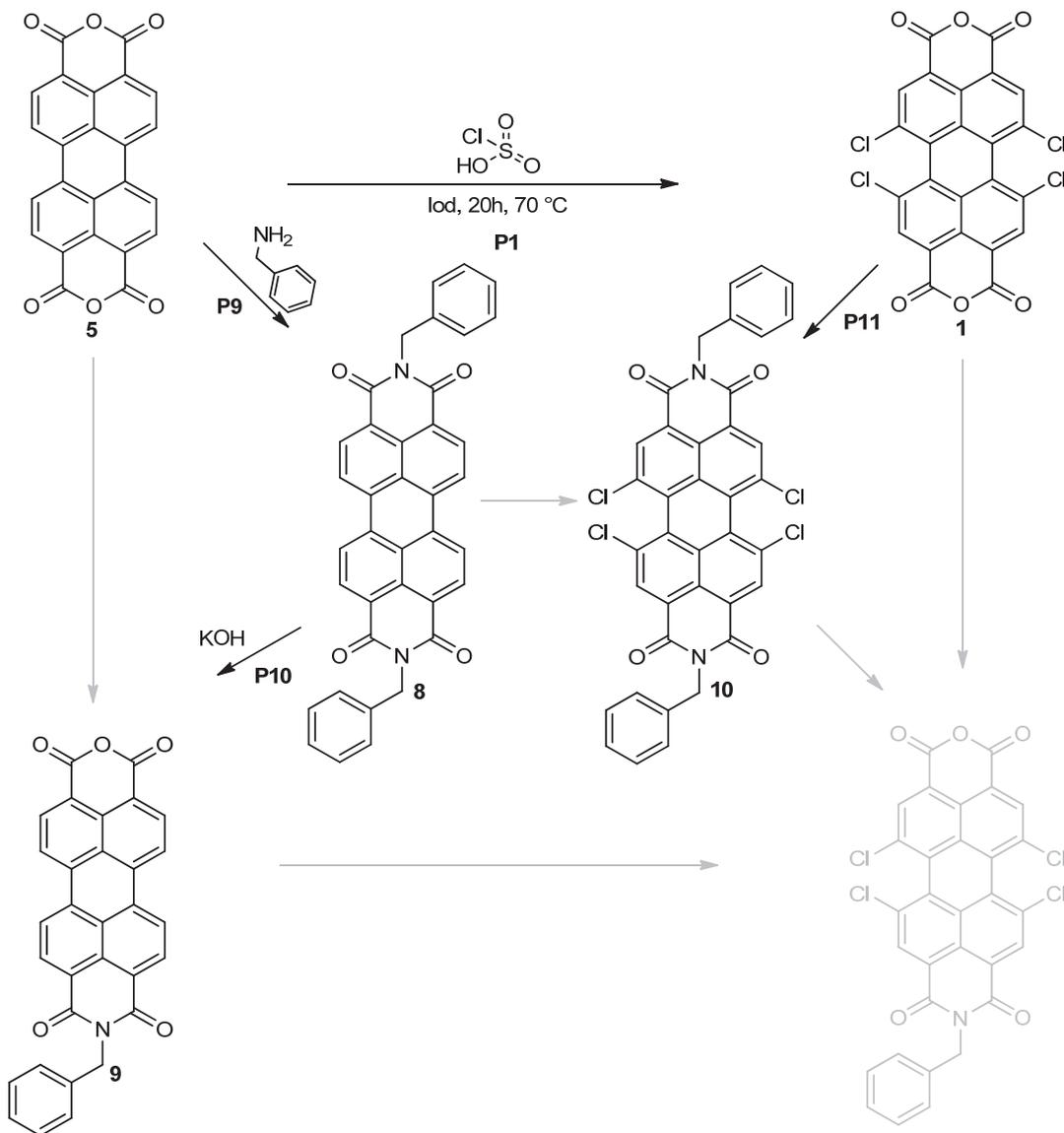


Abbildung 26: Syntheseweg mit Benzylamin

Wie in Abbildung 26 beschrieben, verläuft in **P9** ausgehend von PTCDA eine Aminierung zum Benzylamindiimid. Anders als im vorhergehenden Kapitel, wird hierbei eine andere Synthesestrategie verfolgt. In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *F. Würthner*^[19] wird das Edukt **5** in Propionsäure vorgelegt, Benzylamin zugetropft und die Mischung unter Rückfluss

gerührt. Nach einer basischen Aufarbeitung, wird ein roter Feststoff (**8**) erhalten. Allerdings haben sich bei der analytischen Charakterisierung Schwierigkeiten gezeigt. Die Kernresonanzspektroskopie ergab keinen Erfolg, da sich das Intermediat **8** in keinem geeigneten Lösungsmittel gelöst hat. Die massenspektroskopische Messung zeigt, dass die gewünschte Verbindung **8** entstanden ist.

Die einseitige Verseifung in **P10** ist angelehnt an eine Vorschrift von *L. D. Wescott*^[18]. Hierbei wird Verbindung **8** in *tert*-Butanol mit Kaliumhydroxid zum Sieden erhitzt. Nach einer sauren Aufarbeitung fällt ein roter Feststoff (**9**) aus. Anhand spektroskopischer Untersuchungen wird bewiesen, dass das gewünschte Produkt auf diesem Syntheseweg nicht erhalten werden konnte. Variieren der Reaktionsdauer hat das Ergebnis nicht verbessert, so dass das Zielmolekül **9** nicht isoliert werden kann.

Daher wird ein anderer Syntheseweg durchgeführt. Da Tetrachlor-PTCDA verglichen mit PTCDA geringfügig besser löslich in organischen Lösungsmitteln ist, wird die mit Chlor substituierte Verbindung, aminiert. Dieser Syntheseschritt wird in **P11** beschrieben. Nach der Vorschrift von *F. Würthner*^[19] wird hierbei Tetrachlor-PTCDA (**1**) in Propionsäure vorgelegt, tropfenweise Benzylamin zugegeben und für mehrere Stunden gerührt. Nach einer basischen Aufarbeitung wird Verbindung **10** in Form eines roten Feststoffes mit einer Ausbeute von 89 % erhalten. Der Versuch wird in der Literatur mit einer Ausbeute von 91 % beschrieben. Die darauf folgenden massen- und kernresonanzspektroskopischen Aufnahmen haben gezeigt, dass sich bei diesem Schritt das Monoimid (**11**) und das Diimid (**10**) gebildet haben. In Abbildung **27** sind beide Produkte aufgeführt.

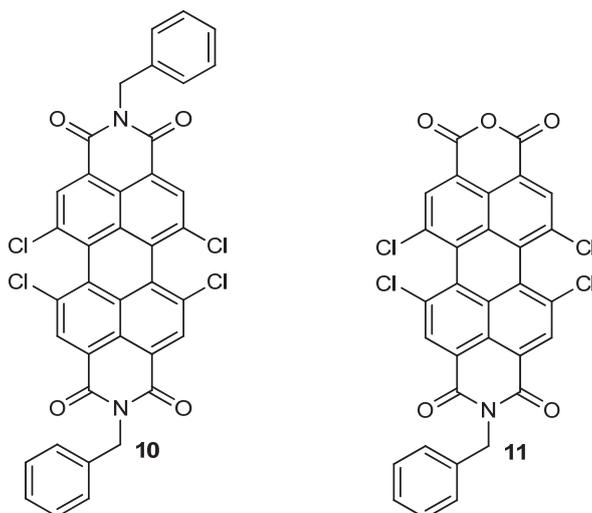
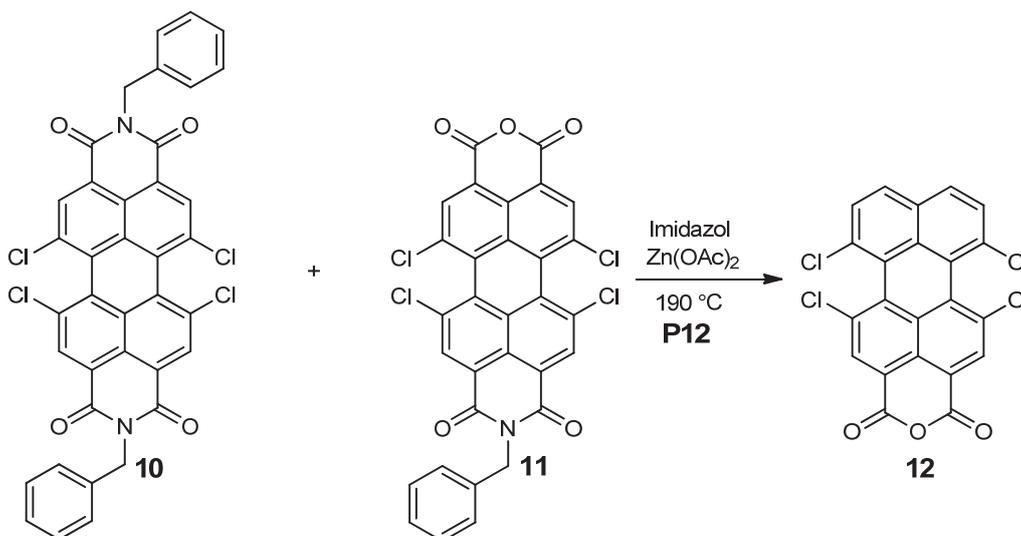


Abbildung 27: Strukturformel von **10** und **11**

3.Hauptteil

Der Versuch das Produktgemisch säulenchromatisch zu trennen, hat keinen Erfolg gezeigt. Es findet keine Trennung statt, so dass das Produkt als Mischung weiter umgesetzt wird.

Im nächsten Syntheseschritt findet in Anlehnung an *L. Feiler*^[20] eine Decarboxylierung statt. Hierbei wird das Reaktionsgemisch von Verbindung **10** und **11** im Überschuss in geschmolzenem Imidazol umgesetzt. Die Umsetzung wird in Gegenwart von Zinkacetat-Dihydrat durchgeführt.



Das decarboxylierte Produkt kann nicht nachgewiesen werden. Ein Gemisch aus den beiden eingesetzten Verbindungen mit zusätzlichen Verunreinigungen wird erhalten. Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass auf diesem Weg kein großer Beitrag zur Darstellung des Schlüsselintermediaten geleistet werden konnte. Die Handhabung mit den hergestellten Produkten hat sich schwierig erwiesen. Die Versuche werden im Folgenden mit einem weiteren Amin analog durchgeführt.

3.1.2.5. 1-Hexylheptylamin als Imidkomponente

Da der Einsatz der bisherigen Amine nicht zu den gewünschten Intermediaten geführt hat und ihre Löslichkeit nicht ausreichend gesteigert werden konnte, wird eine Versuchsreihe mit verzweigten Aminen durchgeführt. Sekundäre Amine sollen die Lipophilie steigern. Hierfür wird das 1-Hexylheptylamin eingesetzt, da viele literaturbekannte Synthesen auf diesem Amin basieren.

Das benötigte langkettige Amin wird selbst hergestellt. Die Darstellung von 1-Hexylheptylamin wird im Folgenden zunächst gezeigt.

3.1.2.5.1. Darstellung von 1-Hexylheptylamin

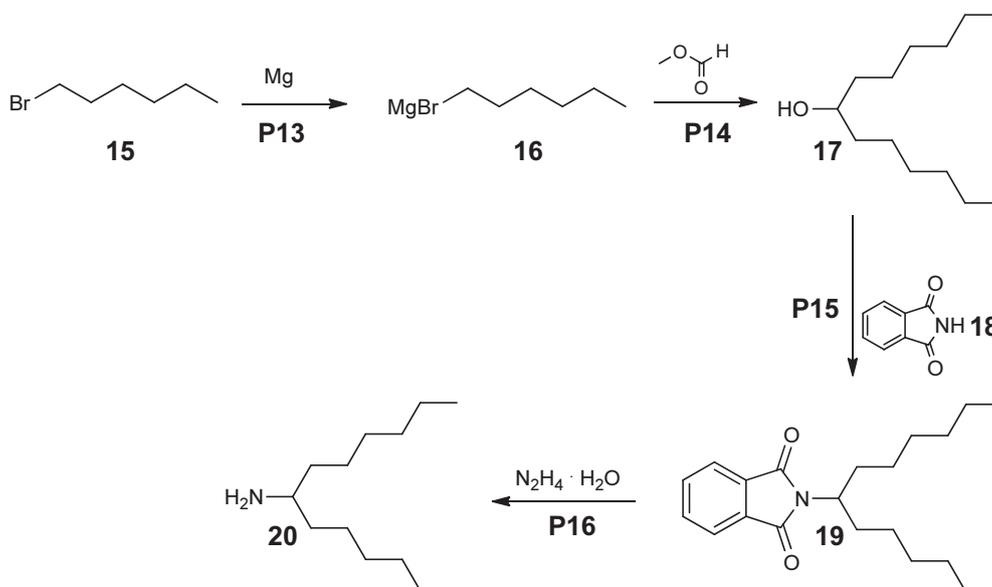


Abbildung 28: Darstellung von 1-Hexylheptylamin

Wie in **Abbildung 28** zu erkennen ist, sind mehrere Schritte nötig, um das erwünschte Amin herzustellen.

3.1.2.5.1.1. Synthese von 1-Hexylheptanol (**17**)

Ausgehend von 1-Bromhexan findet in **P13** eine *Grignard*-Reaktion statt^[21]. Hierfür wird 1-Bromhexan (**15**) in Diethylether vorgelegt und Magnesiumspäne zugegeben. Nachdem der *Grignard*-Ansatz gestartet hat, wird wie in **P14** beschrieben, Ethylformiat (Ameisensäureethylester) dazu getropft. Nach einer sauren Aufarbeitung wird Verbindung **17** erhalten. Obwohl noch Verunreinigungen vorhanden sind, wird das Intermediat ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt weiter eingesetzt.

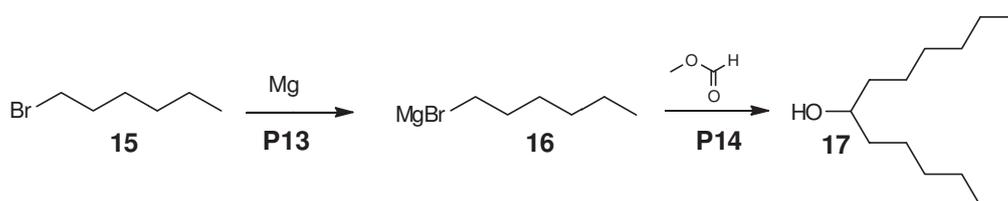
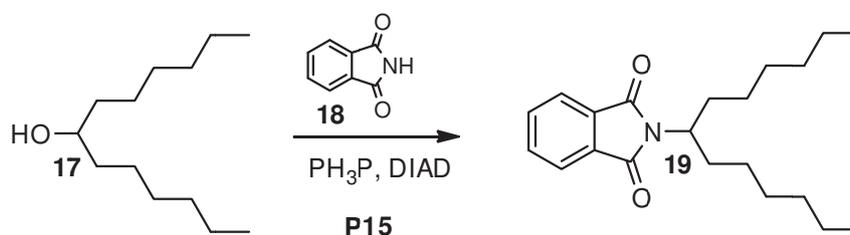


Abbildung 29: Reaktionsgleichung von 1-Hexylheptylamin

3.1.2.5.1.2. Synthese von *N*-(1-Hexylheptyl)phthalimid (**19**)

Die *Mitsunobu*-Reaktion ermöglicht die Synthese von Estern. Dabei wird die Säurekomponente durch das acide Phthalimid, welches zum freien Amin umgesetzt wird, ersetzt. Der Einsatz von Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) ermöglicht, ausgehend von primären und sekundären Alkoholen, die Reaktion zum gewünschten Ester.



Im ersten Schritt bilden Triphenylphosphin und DIAD ein Betain, welches durch eine entsprechende Säure, die einen $pK_a < 11$ hat, protoniert wird. Phthalimid fungiert hier als acide

Komponente. Das Sauerstoffatom des Alkohols reagiert mit dem Phosphorzentrum, hierbei wird DIAD zum Hydrazin reduziert und der Phosphor oxidiert. Der aktivierte Alkohol reagiert mit dem deprotonierten Phthalimid in einer S_N2 -Reaktion unter einer Inversion am Kohlenstoff-Zentrum. In der folgenden Abbildung **30** ist der Mechanismus aufgeführt. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 70 % erhalten, allerdings mit Verunreinigungen. Bei dem Versuch ein geeignetes Laufmittel zu finden, um eine säulenchromatische Aufreinigung durchführen zu können, hat sich kein Lösungsmittel als geeignet erwiesen. Daher wird Verbindung **19** ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe umgesetzt.

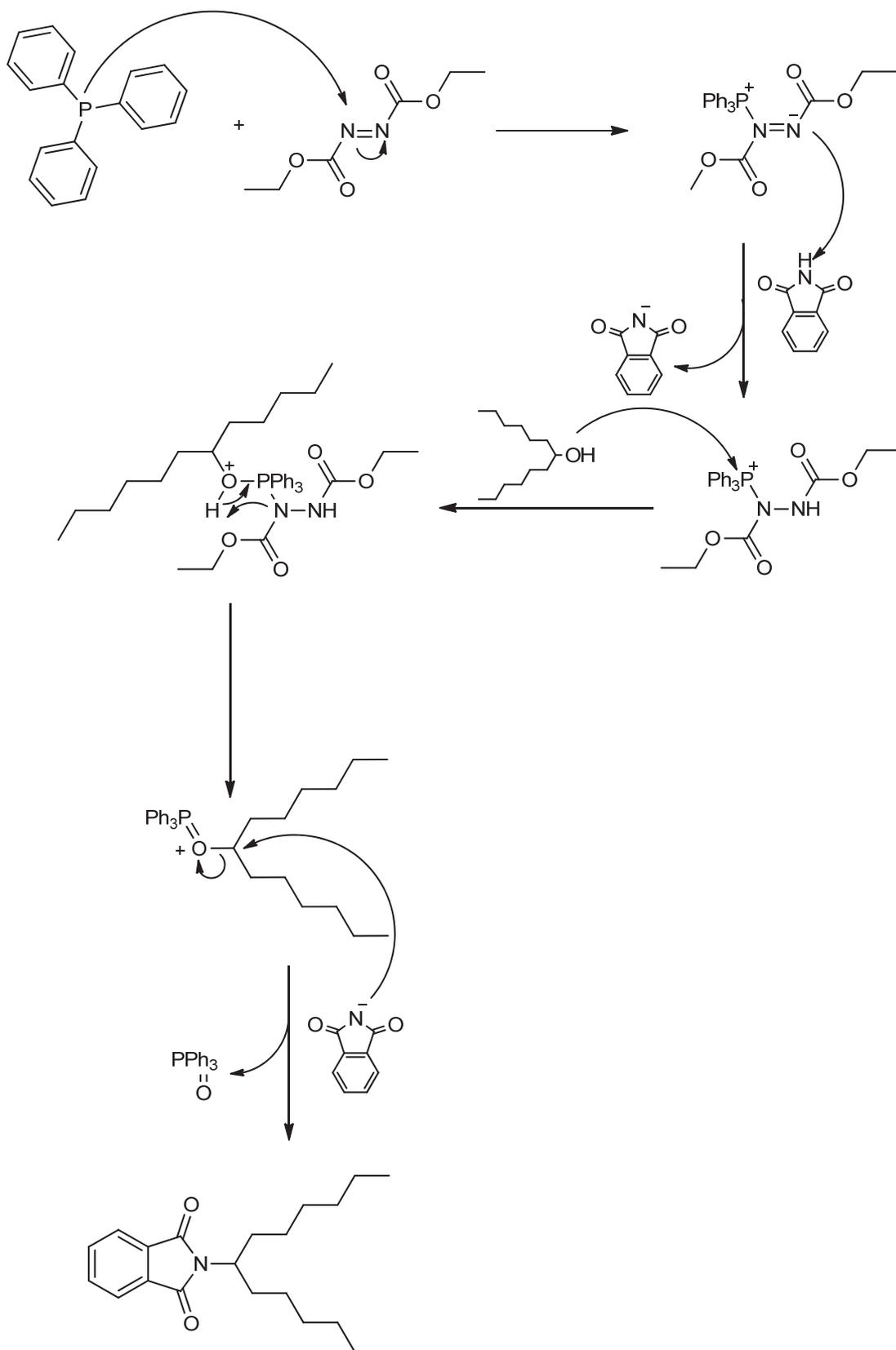
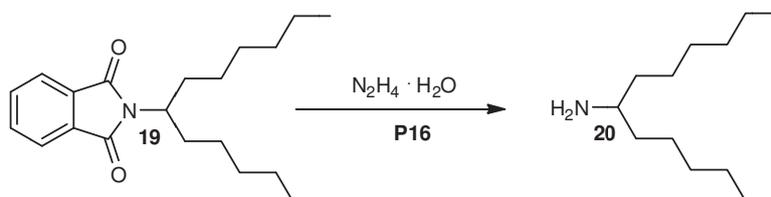


Abbildung 30: Mechanismus zu Darstellung von *N*-(1-Hexylheptyl)phthalimid

3.1.2.5.1.3. Synthese von 1-Hexylheptamin

Im nächsten Syntheseschritt wird Verbindung **19** in absoluten Ethanol vorgelegt und Hydrazin-Monohydrat zugegeben. Der Reaktionsansatz wird für mehrere Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach einer basischen Aufarbeitung wird Verbindung **20** als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 45 % erhalten.



Da das Produkt verunreinigt ausfällt, wird versucht dieses aus einem Gemisch aus Hexan/Ethylacetat umzukristallisieren. Die Verunreinigungen ließen sich nicht entfernen. Auch weitere Reinigungsmethoden haben keinen Erfolg gebracht. Da später das Amin (**20**) kommerziell erworben werden konnte und zur Verfügung stand, wurden keine weiteren Optimierungsreaktionen durchgeführt.

3.Hauptteil

Wie in Abbildung 31 dargestellt, wird in **P18** ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) mit 1-Hexylheptylamin (**20**) eine Imidierung durchgeführt.

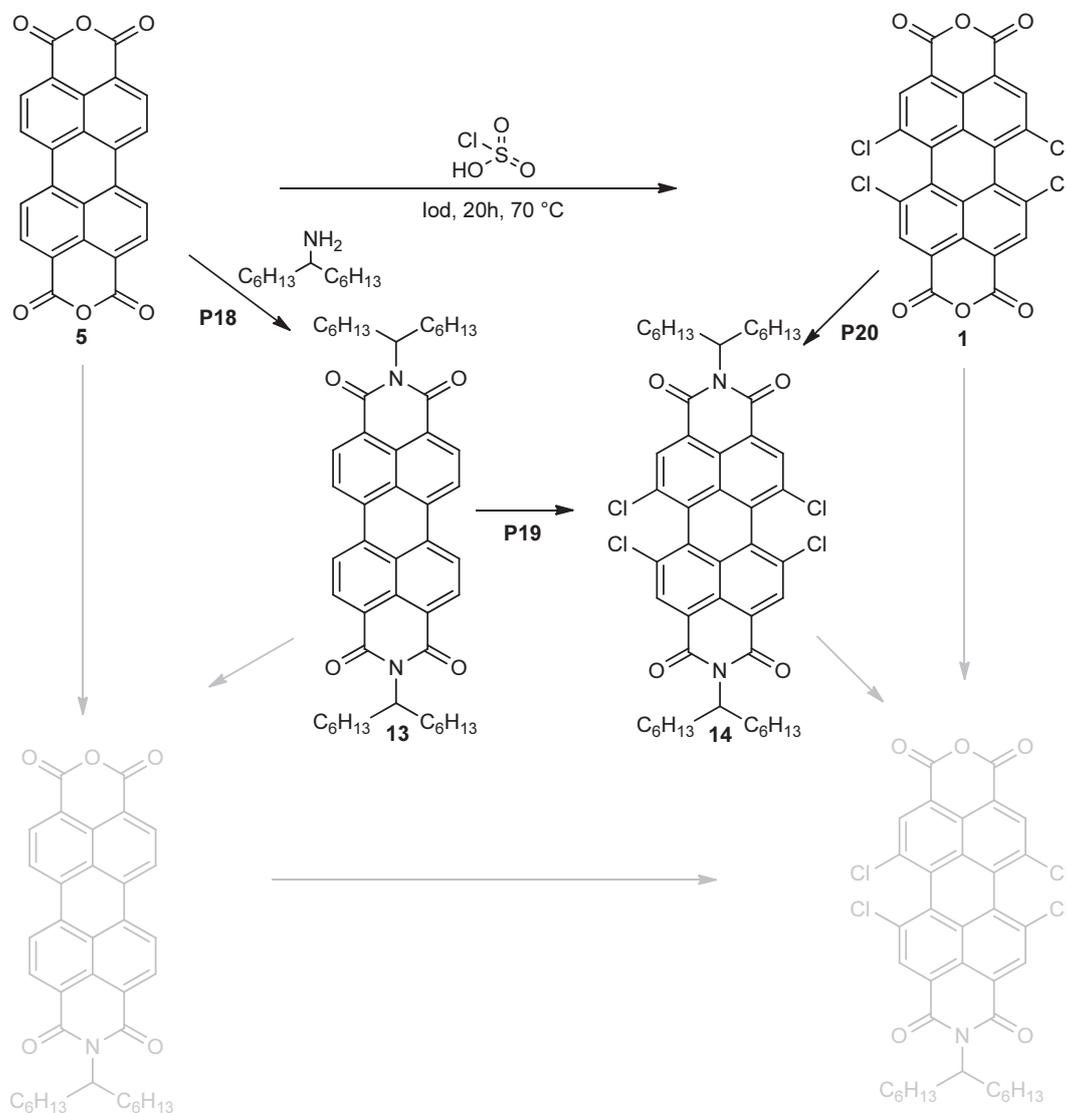


Abbildung 31: Synthesestrategie mit 1-Hexylheptylamin

Hierbei wird PTCDAs mit 7-Aminotridecan in geschmolzenem Imidazol versetzt und bei hohen Temperaturen gerührt. Nach einer sauren Aufarbeitung wird ein roter Feststoff erhalten. Die aufgenommenen NMR-Spektren zeigen, dass die gewünschte Verbindung mit Verunreinigungen isoliert werden konnte. Da die Ausbeute mit 31 % sehr gering ausgefallen ist und weitere Wiederholungsversuche Verbindung **13** zu isolieren, gescheitert sind, wird die erhaltende Substanz ohne weitere Aufarbeitung in die nächste Stufe in **P19** eingesetzt. Im Folgenden ist das NMR-Spektrum der dargestellten Verbindung aufgeführt.

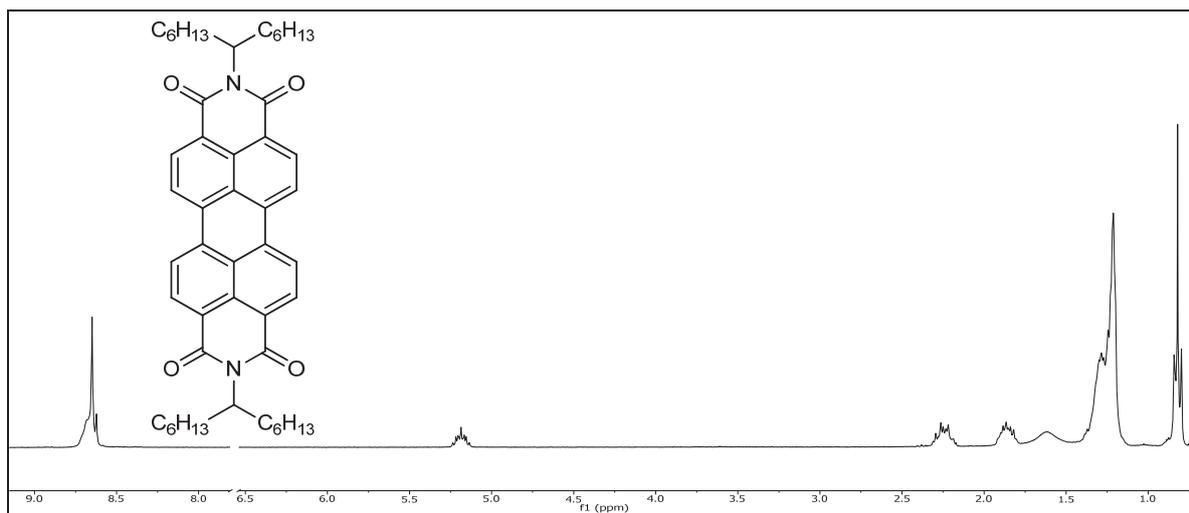


Abbildung 32: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von Verbindung **13**

Vom Edukt der Reaktion Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid lässt sich aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufnehmen. Das Produkt der Reaktion zeigt dagegen eine hinreichende Löslichkeit. Das Spektrum wird in Abbildung **32** gezeigt. Die zu erwartenden Signale sind im aromatischen Bereich bei 8.7 ppm zu sehen, sowie die typischen Signale für die Imid-Reste im aliphatischen Bereich bei 1.0 - 2.5 ppm.

In nächsten Schritt (**P19**) wird eine Chlorierung mit Chlorsulfonsäure analog zur Chlorierung von PTCDA versucht. Hierbei wird *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**13**) mit Iod als Katalysator vorgelegt und Chlorsulfonsäure zugegibt. Die gewünschte Zielverbindung (**14**) konnte im Rohprodukt nicht nachgewiesen werden. Da es nicht gelang, die Synthese von **13** zu reproduzieren, wurde diese Synthesestrategie nicht weiter verfolgt.

Alternativ kann Verbindung **14** auf einem weiteren Syntheseweg (siehe Abbildung **31**) dargestellt werden. In **P20** ist dieser Schritt beschrieben. Ausgehend von Tetrachlor-PTCDA wird eine Aminierung durchgeführt, indem Verbindung **1** mit 7-Aminotridecan in geschmolzenem Imidazol versetzt wird. Nach einer sauren Aufarbeitung, wird ein roter Feststoff erhalten. Die durchgeführten analytischen Ergebnisse zeigen, dass bei dieser Reaktion keine Aminierung stattgefunden hat. Neben erheblichen Verunreinigungen, ist die eingesetzte Verbindung vorzufinden. Somit konnte das gewünschte Produkt (**14**) nicht isoliert werden.

Die bisherigen Synthesen mit Aminen waren nicht erfolgreich. Infolgedessen wird eine weitere Reaktion mit einem unsymmetrisch verzweigten Amin durchgeführt. Ziel ist es, durch die verzweigten Seitenketten eine höhere Löslichkeit zu erlangen.

3.1.2.6. Synthesen mit 2-Ethyl-1-hexylamin

In der folgenden Abbildung **33** wird das entsprechende Syntheschema mit 2-Ethyl-1-hexylamin gezeigt. Einige Syntheseschritte werden nach verschiedenen Methoden durchgeführt, daher erscheinen an einigen Reaktionspfeilen mehrere Versuchsnummern.

Da die unten aufgeführte Synthesestrategie mit 2-Ethyl-1-hexylamin einen erheblichen Beitrag zu löslicheren Perylendiimiden leistet, werden die Reaktionsstufen separat aufgeführt.

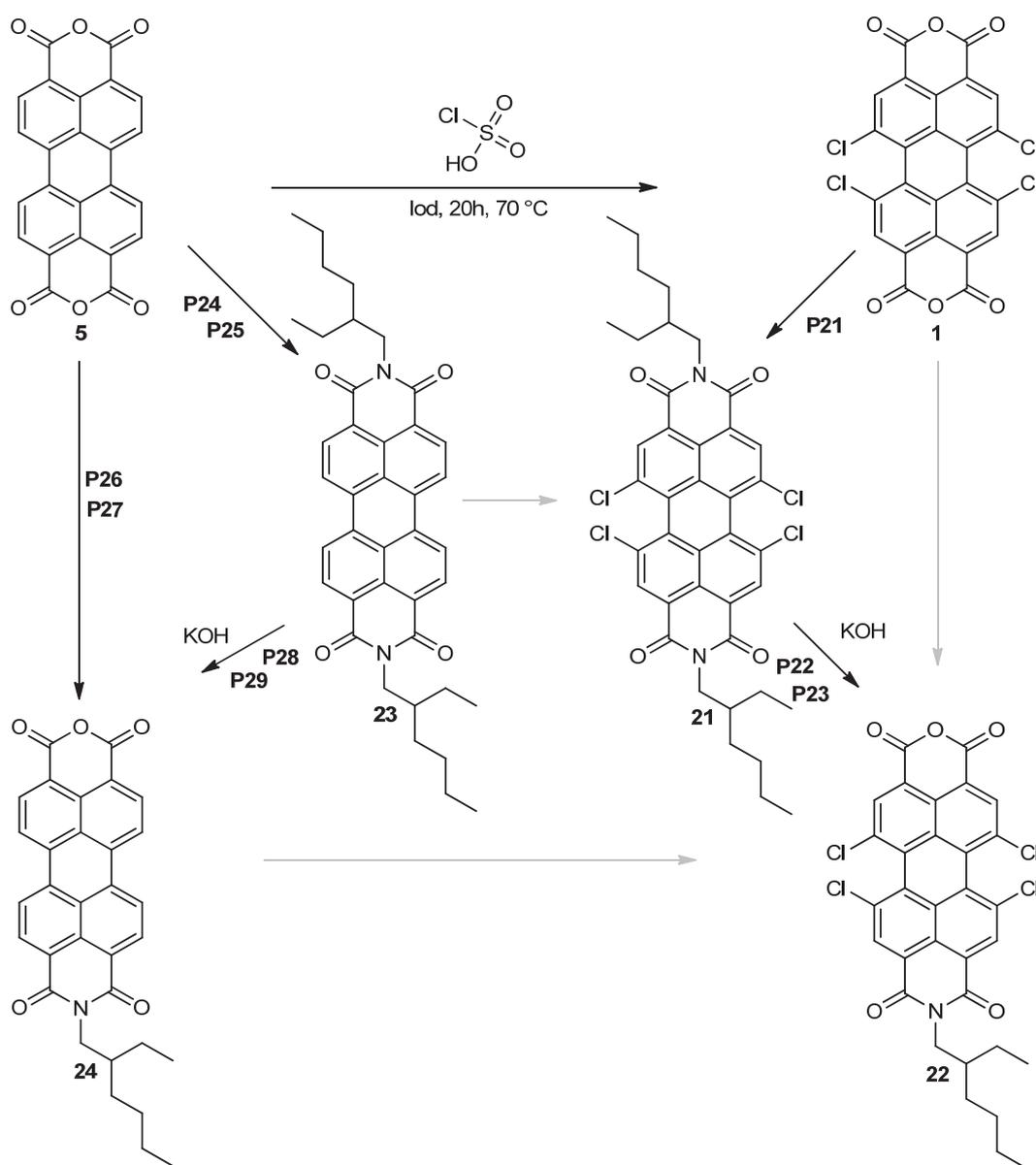
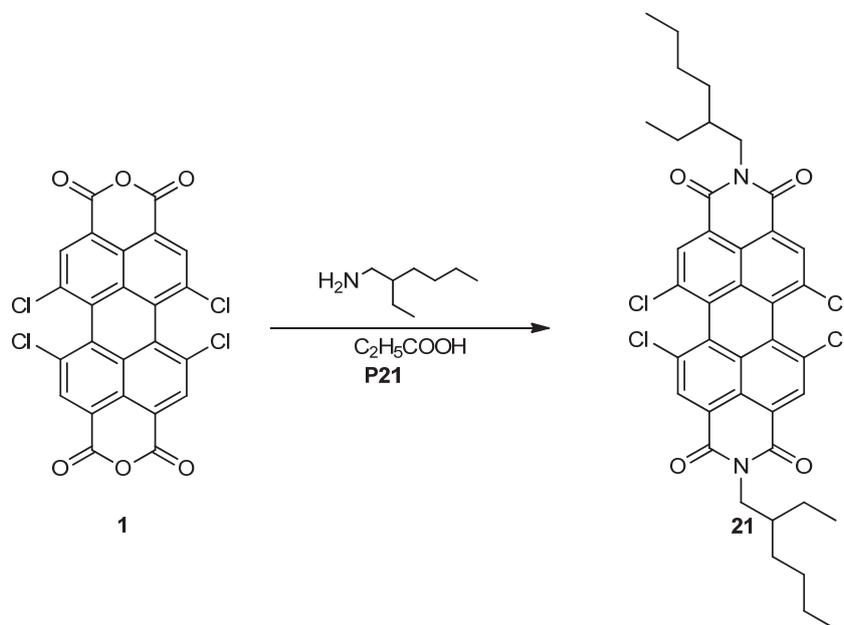


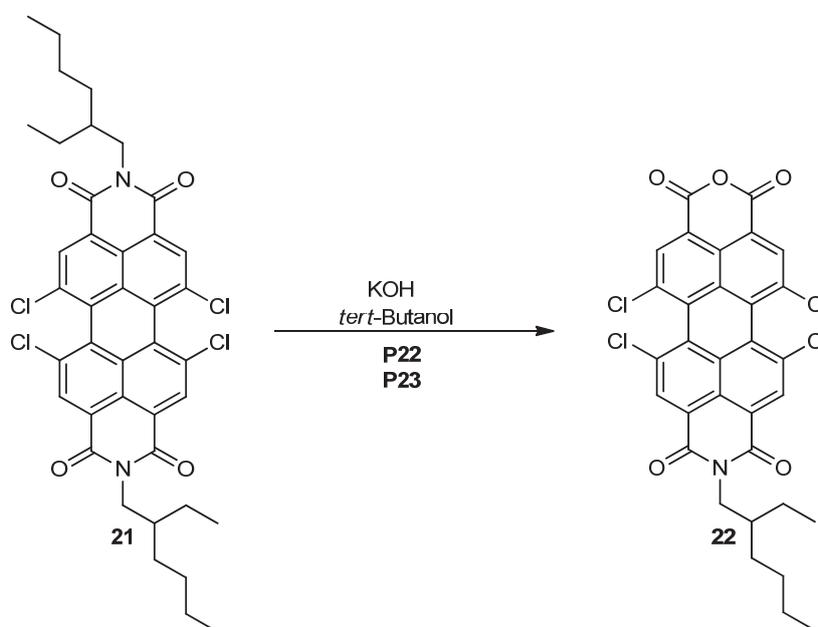
Abbildung 33: Syntheseweg mit 2-Ethyl-1-hexylamin

3.1.2.6.1. Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**21**)



Die Synthese von **1** wurde bereits in vorherigen Kapiteln in **P1** beschrieben. Die Synthese der Modellverbindung des Strukturtyps **21** kann mit käuflich erworbenem 2-Ethyl-1-hexylamin realisiert werden. In Anlehnung an *F. Würthner*^[16] erfolgt die Synthese ausgehend von Tetrachlor-PTCDA zum Tetrachlordiimid (**21**). Dafür wird Tetrachlor-PTCDA in **P21** vorgelegt und unter Rühren 2-Ethyl-1-hexylamin zugetropft. Das Produkt wird in Form eines roten Feststoffes erhalten. Die Ausbeute für diesen Syntheseschritt beträgt 97 %.

Die Imidierung hat dazu beigetragen, dass Verbindung **21** in organischen Lösungsmitteln eine höhere Löslichkeit aufweist.

3.1.2.6.2. Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N*-(2-ethyl-1-hexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (**22**)

Wie aus der oben gezeigten Reaktionsgleichung zu entnehmen ist, wird im nächsten Schritt (**P22**) ausgehend von **21** zum Tetrachlormonoimidmonoanhydrid (**22**) umgesetzt, wobei hier eine Verseifung, wie bereits in Kapitel 3.1.2.3. erwähnt, stattfindet^[18]. Hierbei wird Verbindung **21** in einer basischen Lösung aus *tert*-Butanol und Kaliumhydroxid erhitzt. Die Reaktion liefert **22** mit starken Verunreinigungen. Sowohl das Variieren der Reaktionszeit, als auch der Menge des zugegebenen Kaliumhydroxids, erlauben es nicht die Verbindung rein zu isolieren. Eine Dünnschichtchromatographie zeigt, dass sich sowohl das Produkt (**22**) gebildet, als auch eine vollständige Hydrolyse zu Verbindung **1** stattgefunden hat. Das Edukt liegt ebenfalls vor. Allerdings ist es nicht möglich, das Produkt von den Verunreinigungen zu trennen.

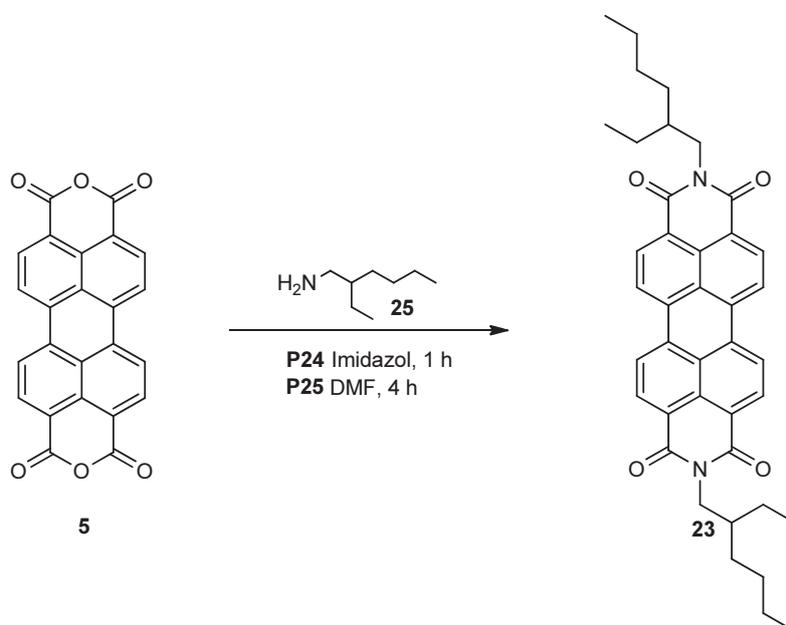
Daher wird eine alternative Reaktion durchgeführt. Diese verläuft (**P23**) analog zu einer Vorschrift von *P. Blanke*^[22] und beschreibt eine alternativ ablaufende Hydrolyse. Hierbei wird Verbindung **21** mit einer 12%igen Kaliumhydroxidlösung versetzt und abweichend von der Vorschrift mehrere Tage, anstelle von einigen Stunden, da die Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie zeigt, dass die Reaktionsdauer nicht hinreichend war, unter Rückfluss gerührt. Nachdem die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure beendet wird, wird ein roter Feststoff erhalten. NMR-spektroskopische Aufnahmen zeigen, dass sich kein Produkt gebildet

hat. Hier liegen Edukt und Edukt-Fragmente vor. Es ist anzunehmen, dass eine Zersetzung stattgefunden hat.

Diese Ergebnisse lassen somit darauf schließen, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Verseifung stattfinden kann.

Im folgenden Kapitel wird daher eine alternative Syntheseroute eingeschlagen.

3.1.2.6.3. Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**23**)



Analog zu einer Synthesevorschrift von *P. Blanke*^[22] wird in **P24** PTCDAs (**5**) zu einem Perylentetracarbonsäurediimid umgesetzt. Hierbei wird Verbindung **5** mit 2-Ethyl-1-hexylamin (**25**) in geschmolzenem Imidazol eine Stunde bei hohen Temperaturen gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Ethanol und Salzsäure versetzt und noch weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Aufarbeitung wird ein roter Feststoff erhalten. NMR-spektroskopische Proben zeigen einen unlöslichen Anteil, so dass angenommen werden kann, dass neben dem löslichen Anteil des Produktes noch Eduktanteil, welches nicht löslich in organischen Lösungsmitteln ist, vorliegt. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen ebenfalls, dass ein Gemisch aus Edukt und Produkt vorliegt. Aus einer Dünnschichtchromatographie geht hervor, dass eine säulenchromatische Trennung nicht möglich ist, da die beiden erhaltenen Substanzen zu nah einander laufen.

3.Hauptteil

Alternativ wird auf einem weiteren Weg Verbindung **23** dargestellt. Angelehnt an die Synthesvorschrift von *L. Perrin*^[23] wird, wie aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, PTCDA in **P25** in DMF vorgelegt und 2-Ethyl-1-hexylamin zugetropft. Nach einer sauren Aufarbeitung wird ein Feststoff mit einer Ausbeute von 97 % erhalten. Die erhaltene Substanz ist allerdings schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, dennoch kann eine NMR-spektroskopische Aussage getroffen werden.

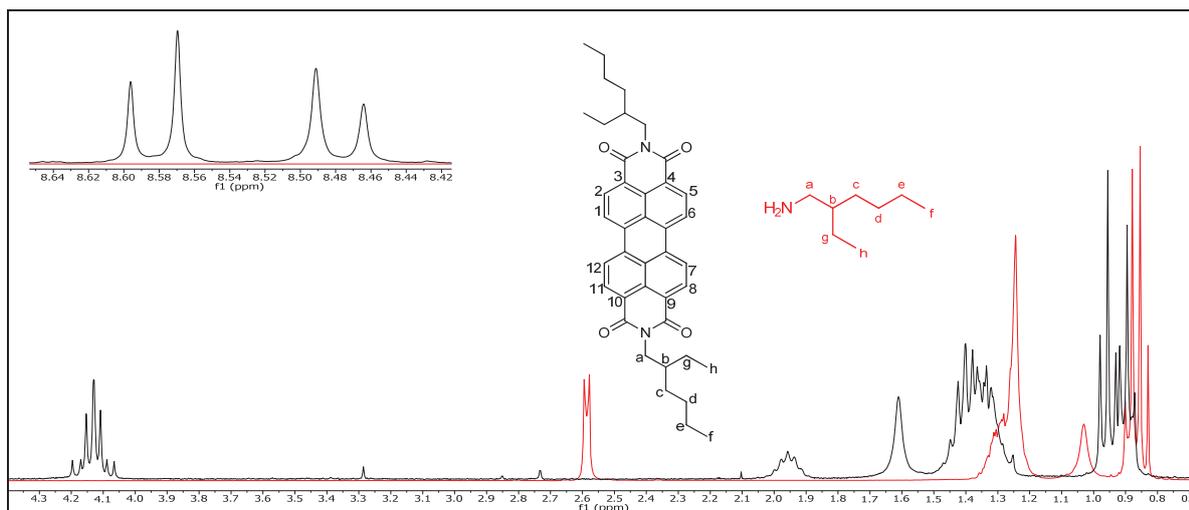


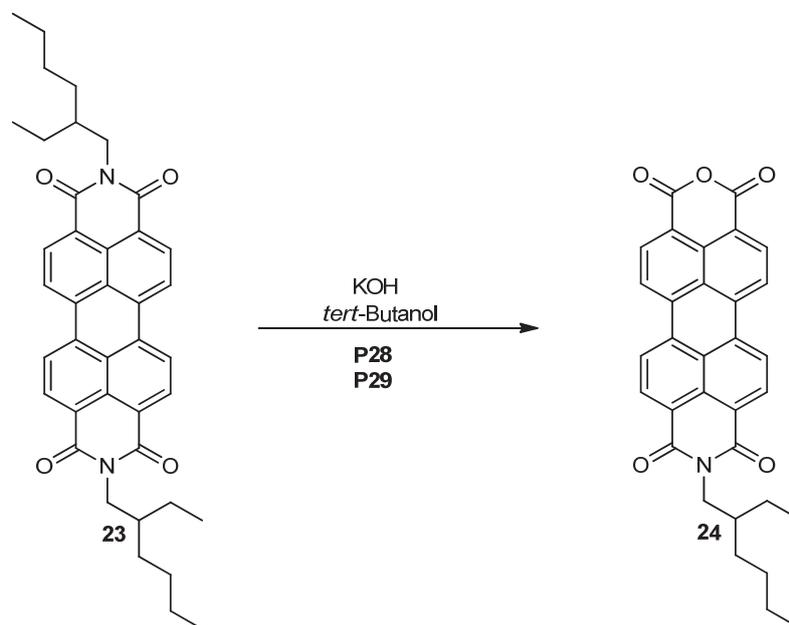
Abbildung 34: Vergleich der NMR-Spektren von **23** und 2-Ethyl-1-hexylamin im aliphatischen Bereich

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von **23**: $\delta = 4.13$ (m, 2H, 8-H), 1.96 (m, 1H, 9-H), 1.37 (m, 8H, 10-H & 11-H & e-H & g-H), 0.93 (m, 6H, f-H & h-H) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) von 2-Ethyl-1-hexylamin: $\delta = 2.59$ (d, 2H, a-H), 1.27 (m, 9H, b-H & c-H & d-H & 12-H & 14-H), 0,87 (m 6H, 13-H & 15 H) ppm.

Der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums von **23** mit dem von 2-Ethyl-1-hexylamin zeigt eine deutliche Tieffeld-Verschiebung. Zu erkennen ist, dass sich die Signale von 8-H und 9-H verschoben haben. Das Signal des 9-H Protons im 2-Ethyl-1-hexylamin liegt unter dem Multiplett bei 1.27 ppm. Dasselbe Proton erscheint in der gekoppelten Verbindung bei 1.96 ppm und ist deutlich verschoben. Im aromatischen Bereich sind die Dubletts im Bereich von 8.62 - 8.46 ppm deutlich zu erkennen und dem Perylengerüst zuzuordnen. Diese Ergebnisse deuten auf eine erfolgreiche Kopplung des Amins hin. Massenspektroskopische Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass das gewünschte Produkt isoliert werden konnte.

3.1.2.6.4. Darstellung von *N*-(2-Ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (**24**)

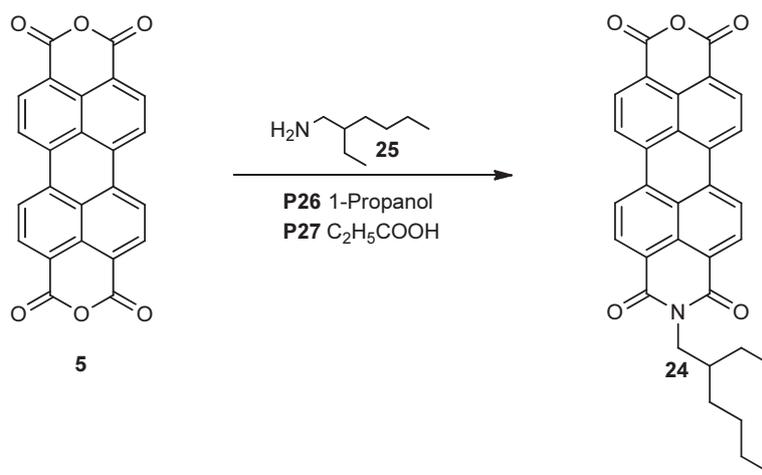


Nach einer Synthesevorschrift von *L. Feiler*^[20] wird im nächsten Schritt ausgehend von Verbindung **23** eine Verseifung durchgeführt (**P28**). Hierbei wird das Diimid im basischen Milieu, bestehend aus *tert*-Butanol und Kaliumhydroxid, für mehrere Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach einer sauren Aufarbeitung wird das Rohprodukt als roter Feststoff erhalten. Allerdings kann sowohl NMR-, als auch massenspektroskopisch kein Produkt nachgewiesen werden. Die Substanz ist nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln, so dass keine eindeutigen Aussagen getroffen werden konnten.

Ein alternativer Reaktionsweg wird in einer Synthesevorschrift von *A. Wicklein*^[24] beschrieben (**P29**). Angelehnt an diese Vorschrift wird Verbindung **23** zum Monoimidmonoanhydrid (**24**) überführt, indem die eingesetzte Substanz mit einem fast 100fachen Überschuss an Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol versetzt wird. Der Reaktionsansatz wird für mehrere Stunden gerührt. Der Feststoff wird mit Essigsäure gefällt und das Rohprodukt **24** erhalten. Auch hier gelang aufgrund oben erwähnter schlechter Löslichkeit keine NMR-spektroskopische Charakterisierung des Rohproduktes. Massenspektroskopisch kann Verbindung **24** nachgewiesen werden, allerdings in einem Gemisch mit dem eingesetzten Ausgangsmaterial. Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen brachten keinen Erfolg.

3.1.2.6.5. Direkte Darstellung von *N*-(2-Ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (**26**)

Alternativ zum Reaktionsweg, der in Kapitel 3.1.2.6.4. beschrieben ist, wird versucht das Monoimidmonoanhydrid auf direktem Weg darzustellen. Hierfür wird das Stoffmengenverhältnis nicht wie bereits durchgeführt in einem Verhältnis von 2:1, sondern 0.5 molar eingesetzt. Es wird versucht die folgende Verbindung auf zwei verschiedenen Wegen zu realisieren. Dabei wird nur das Lösungsmittel, in der die Reaktion abläuft, verändert.



Ausgehend von PTCDAs (**5**) soll in **P26** die direkte Überführung zum Monoimidmonoanhydrid stattfinden. Hierbei wird das Edukt in 1-Propanol und Wasser in einem Verhältnis von 2:1 vorgelegt und 2-Ethyl-1-hexylamin zugegeben. Nachdem der Reaktionsansatz sauer aufgearbeitet wird, fällt ein roter Feststoff aus. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Imidierung auf beiden Seiten stattgefunden hat. Somit ist die Isolierung von Verbindung **24** auf diesem Reaktionsweg unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit (**P27**) ist die Umsetzung analog zu **P21**^[16]. Verbindung **5** wird in Propionsäure vorgelegt und nachdem das Amin zugegeben wurde, für mehrere Tage bei sehr hohen Temperaturen gerührt. Im Anschluss erfolgt eine saure Aufarbeitung, wobei ein Feststoff ausfällt. Massen- und NMR-spektroskopische Aufnahmen zeigen, dass die gewünschte Verbindung nicht entstanden ist.

3.1.2.7. Synthesen mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin

In den vergangenen Kapiteln wurde eine Vielzahl von Syntheseversuchen beschrieben, die von verschiedenen Alkylaminen und Benzylaminen ausgingen. Hier soll nun untersucht werden, ob der Einsatz von Anilin-Derivaten zum Erfolg führt.

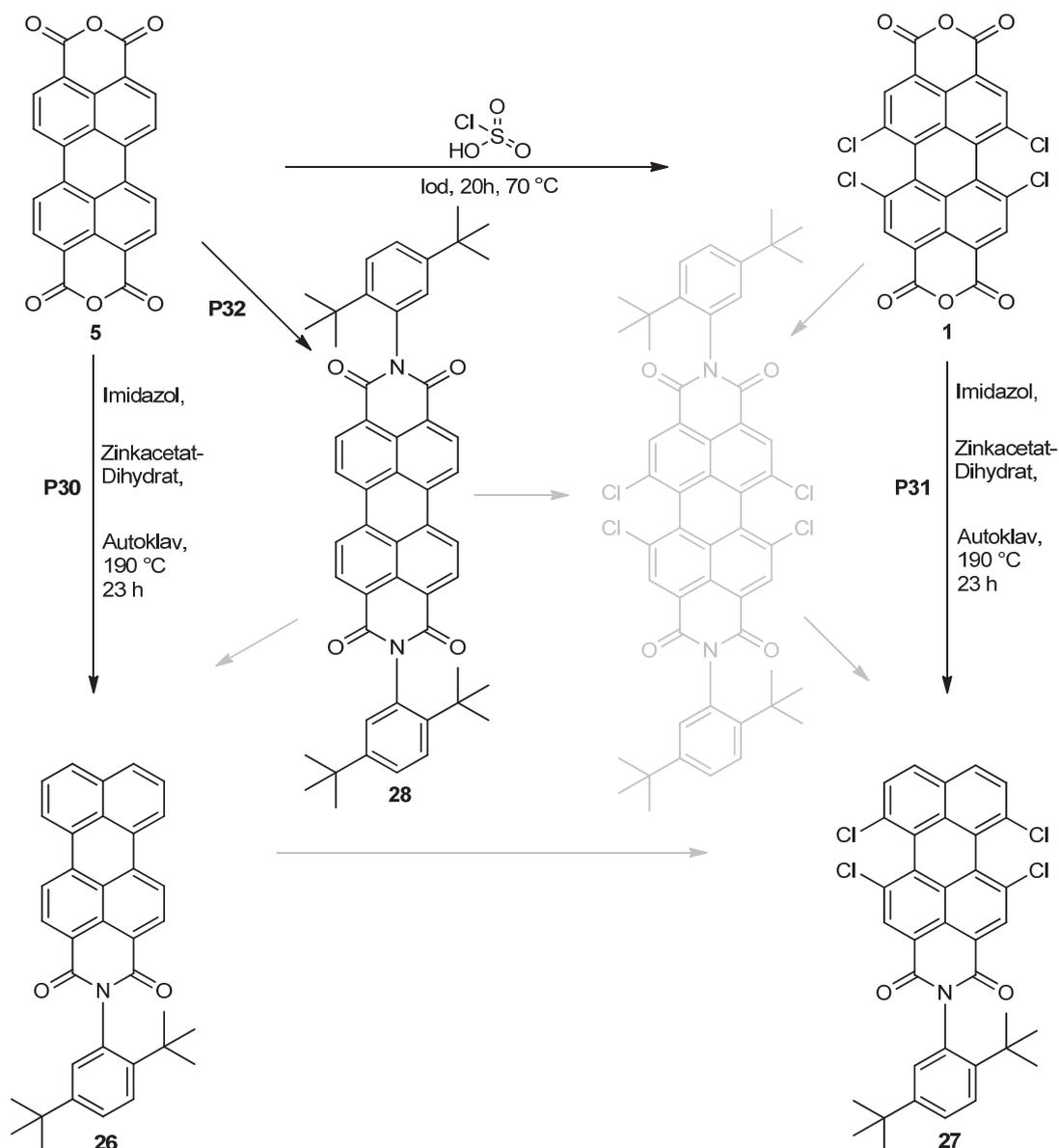


Abbildung 35: Syntheseweg mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin

Die Synthese von Verbindung **26** ist angelehnt an die Vorschrift von *L. Feiler*^[20] und geht von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) aus (**P30**). Sie beschreibt eine einseitige

3.Hauptteil

Imidierung und doppelte Decarboxylierung. Die Reaktion wird im Autoklaven in Anwesenheit von Imidazol, 2,5-Di-*tert*-butylanilin und Zinkacetat-Dihydrat durchgeführt.

Nach saurer Aufarbeitung wird ein Feststoff erhalten. Das gewünschte Produkt wird mit einer Ausbeute von 100 % isoliert. Im NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass das isolierte Produkt neben der dargestellten Verbindung auch nicht reagiertes Edukt enthält. Das folgende NMR-Spektrum zeigt, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Ein Vergleichsspektrum des Eduktes Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid liegt aufgrund dessen geringer Löslichkeit nicht vor. Das bei der Umsetzung erhaltene Produkt zeigt eine hinreichende Löslichkeit. Es sind Signale zu erkennen, die vom Imid-Rest stammen, sowie Signale, die der oberen Hälfte des Perylengerüsts zugeordnet werden können (7.62 - 7.31 ppm) und Signale, die der unteren Hälfte des Perylengerüsts zugeordnet werden können (9.00 - 8.55 ppm). Massenspektroskopische Untersuchungen bestätigen, dass die gewünschte Verbindung erhalten werden konnte. Es gelang nicht, diese Reaktion zu reproduzieren. Auch die Variation der Größe des Autoklaven erbrachte keine Verbesserung der Ergebnisse. Die Größe des Autoklaven ist maßgebend für Druck und Temperatur, die erreicht werden können.

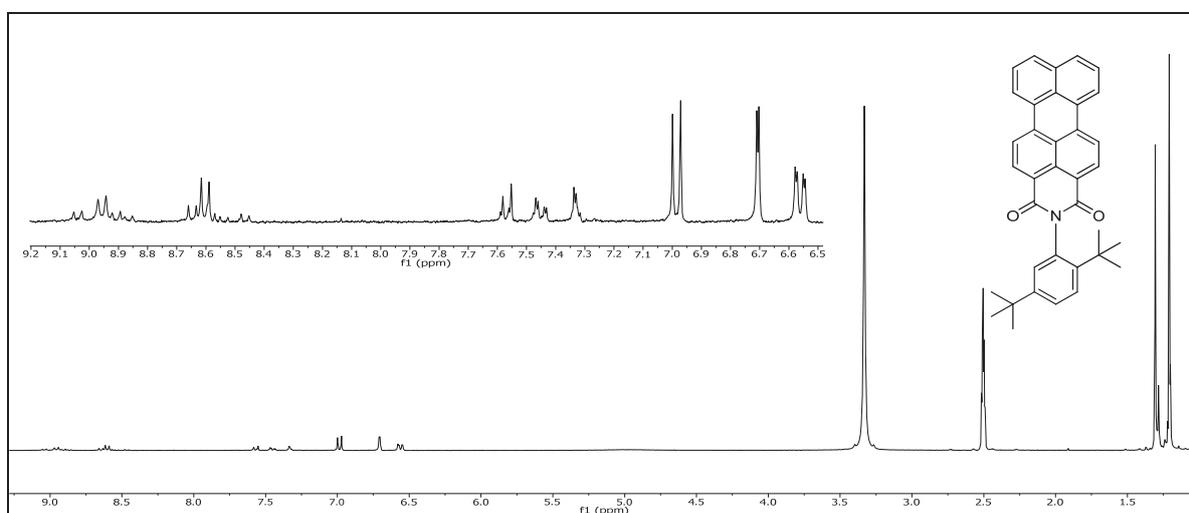
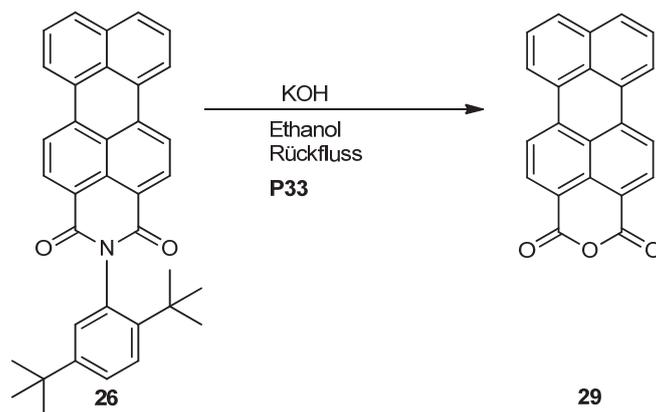


Abbildung 36: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von Verbindung 26

In der folgenden Reaktionsgleichung wird gezeigt, dass das Produkt weiter umgesetzt wird. Das aromatische Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imid wird mit Kaliumhydroxid in Ethanol und darauffolgendem Ansäuern zum Perylen-3,4-carbonsäure-3,4-anhydrid verseift (**29**).



Verbindung **27** wird zu einer siedenden 85%igen Kaliumhydroxidlösung in Ethanol zugegeben und zum Rückfluss erhitzt (**P33**). Nach beendeter Reaktion wird sauer aufgearbeitet und ein Feststoff erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen, dass das Produkt erhalten wurde. Da der vorangegangene Schritt nicht reproduzierbar ist, kann auch dieser Schritt nicht wiederholt werden.

In Analogie zum bereits durchgeführten Versuch **P30**, findet auch in **P31** die Überführung zum 1,6,7,12-Tetrachlor-Perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imid (**27**), unter gleichen Reaktionsbedingungen, statt. Die Auswertung des NMR-Spektrums zeigt, dass sich verunreinigtes Produkt gebildet hat. Hier ist zu vermuten, dass sich die Reste des aromatisches Restes mit denen des Perylenkerns überlagern^[22]. Die massenspektroskopische Analyse zeigt, dass die gewünschte Verbindung entstanden ist.

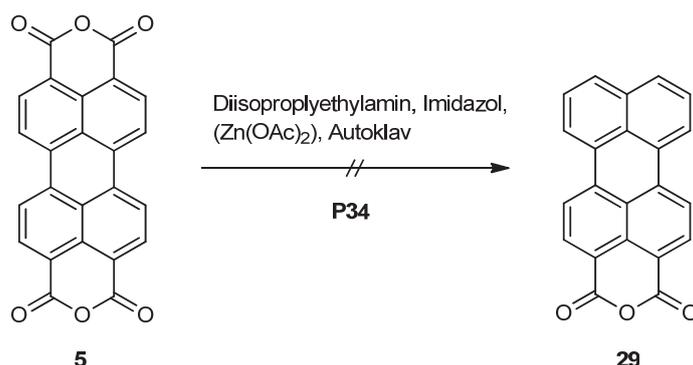
In **P32** wird ausgehend von PTCDA versucht ein Diimid darzustellen. Dazu wird das Bisanhydrid (**5**) mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin in einem Überschuss an geschmolzenem Imidazol mehrere Stunden bei hohen Temperaturen gerührt^[22]. Allerdings konnte die gewünschte Verbindung weder NMR-, noch massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Auf diesem Weg ist es daher nicht möglich, eine aromatische Imidierung durchzuführen.

3.1.2.8. Weitere Versuche zur Decarboxylierung des Perylengerüsts

In diesem Kapitel werden Syntheseversuche besprochen, die eine partielle Decarboxylierung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid anstreben. Zum Vergleich findet auch eine analoge Verseifung der chlorierten Verbindung **1** statt. Die Verseifung verläuft bei hohen Temperaturen in Imidazol in einem Autoklaven. Diisopropylamin wird als Base eingesetzt (Hünig-Base).

3.1.2.8.1. Darstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**29**)

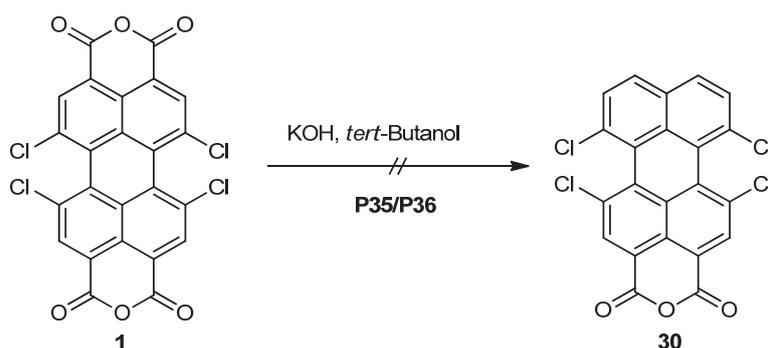
Ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid (**5**) soll **29** dargestellt werden^[25].



In einem Metallautoklaven wird das Edukt **5** zusammen mit der Hünig-Base, Imidazol und Zinkacetat-Dihydrat homogenisiert und bei hohen Temperaturen gerührt. Nach Ansäuern und darauf folgenden basischen Aufarbeitung, wird ein roter Feststoff erhalten. In der Literatur wird diese Reaktion mit einer Ausbeute von 25 % beschrieben. In der praktischen Durchführung war die Darstellung von Verbindung **29** nicht möglich. Die Größe des Autoklaven ist maßgebend für Druck und Temperatur, die erreicht werden soll. Sowohl durch Variation der Größe des Autoklaven, als auch die eingesetzte Menge an Hünig-Base, führt nicht zum Erfolg. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen war das Rohprodukt nicht hinreichend löslich. Auch eine massenspektroskopische Analyse bewies, dass Verbindung **29** nicht dargestellt werden konnte.

3.1.2.8.2. Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**30**)

Die Darstellung von Verbindung **30** wird nicht analog zum im letzten Kapitel beschriebenen **P34** durchgeführt. Angelehnt an die Synthesevorschrift von *L. Feiler*^[20] ergibt sich hier eine zweite Möglichkeit zur Decarboxylierung.

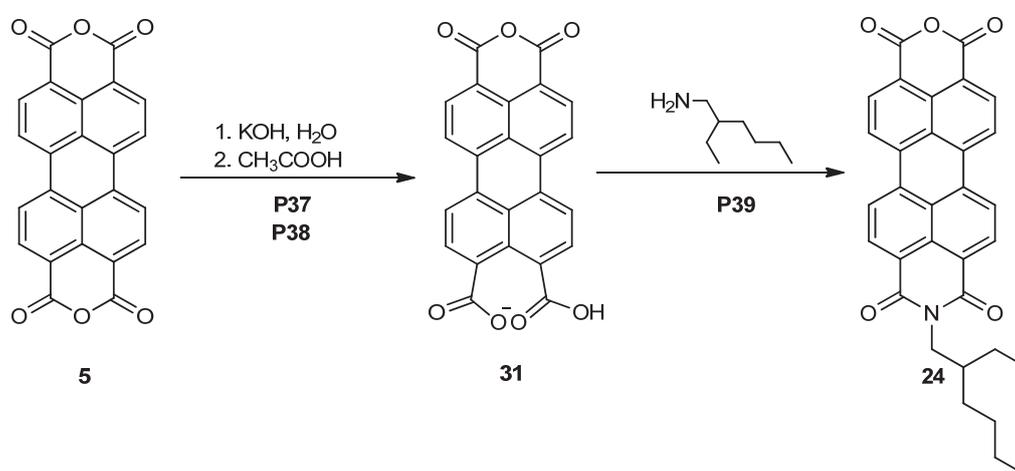


Tetrachlor-PTCDA (**1**) wird in einer basischen Lösung aus *tert*-Butanol und Kaliumhydroxid zu **30** umgesetzt (**P35**). Nachdem die Reaktionsmischung angesäuert und basisch aufgearbeitet wurde, wird ein Feststoff erhalten. Jedoch kann analytisch keine Decarboxylierung nachgewiesen werden. Verbindung **30** konnte nicht isoliert werden.

Da die gewünschte Substanz unter diesen Reaktionsbedingungen nicht dargestellt werden konnte, wird daher die erste Variante der Verseifung durchgeführt. Angelehnt an eine Vorschrift von *H. Langhals*^[25] wird unter den gleichen Bedingungen, wie in Kapitel 3.1.2.8.1. beschrieben, Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid mit Diisopropylethylamin (Hünig-Base), Zinkacetat-Dihydrat und Imidazol in einem Autoklaven bei hoher Temperatur für mehrere Stunden gerührt (**P36**). Auch hier konnte keine Bildung des Produktes festgestellt werden.

3.1.2.9. Darstellung von *N*-(2-Ethyl-1-hexylamin)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**24**)

In diesem Kapitel wird eine weitere Methode zur Darstellung eines unsymmetrischen Perylenderivats aufgeführt. In der folgenden Reaktionsgleichung ist zu erkennen, dass ein Intermediat isoliert wird, bei welchem es sich um ein Kaliumsalz handelt. Dieses soll im nächsten Schritt in ein Imid überführt werden. Das Kaliumsalz ist schwerlöslich und genau von dieser Eigenschaft wird in der folgenden Sequenz Gebrauch gemacht^[26].



3.1.2.9.1. Kaliumsalz von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4,-anhydrid (**31**)

Mit der Synthesevorschrift von *H. Kaiser*^[26] wird im ersten Schritt in **P37** die Reaktion von PTCDA mit Kaliumhydroxid in Wasser beschrieben, gefolgt von der Zugabe von Essigsäure, um das gewünschte Mono-Kaliumsalz (**31**) zu bilden. Obwohl die Reaktion mehrmals durchgeführt und die Reaktionsbedingungen verändert wurden, konnte das gewünschte Intermediat charakteristisch nicht nachgewiesen werden.

Da Verbindung **31** mit der beschriebenen Vorgehensweise nicht isoliert werden konnte, wird angelehnt an eine weitere Vorschrift von *H. J. Kitto*^[27] in **P38** eine weitere Möglichkeit zur Synthese geprüft. Diese Synthese erfolgt ähnlich zu der gerade beschriebenen, allerdings wird eine alternative Aufarbeitung vorgenommen.

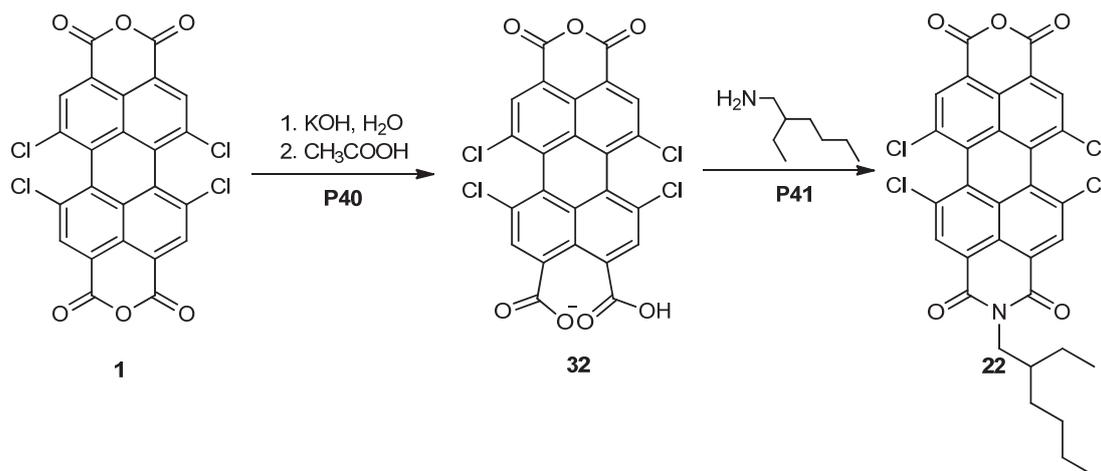
Hierbei wird PTCDA (**5**) in Wasser vorgelegt und im Anschluss Kaliumhydroxid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für mehrere Stunden zum Rückfluss gerührt. Der erhaltene Feststoff ist für NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht löslich genug. In diesem Fall konnte auch keine massenspektroskopische Aussage getroffen werden. Daher wird angenommen, dass die gewünschte Verbindung **31** entstanden ist, um das Rohprodukt weiter umsetzen zu können.

3.1.2.9.2. *N*-(2-Ethyl-1-hexylamin)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**24**)

In **P39** findet die Überführung vom Kaliumsalz zum unsymmetrischen Monoimidmonoanhydrid statt. Angelehnt an eine Vorschrift von *H. J. Kitto*^[27] wird das Intermediat **31** mit 2-Ethyl-1-hexylamin (**25**) in Wasser vorgelegt. Das Amin liegt hier in einem Überschuss vor. Der Reaktionsansatz wird bei hohen Temperaturen für mehrere Tage gerührt. Nachdem im Anschluss die Zugabe von Kaliumcarbonat erfolgt, findet ein Farbumschlag von rot nach grün statt. Nach einer sauren Aufarbeitung wird ein violetter Feststoff erhalten. Die erhaltene Substanz löst sich in keinen organischen Lösungsmitteln. Massenspektroskopische Analysen zeigen, dass die gewünschte Verbindung **24** nicht entstanden ist.

3.1.2.10. Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N*-(2-ethyl-1-hexylamin)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**22**)

In Analogie an die bereits in Kapitel 3.1.2.9. aufgeführte Synthese und angelehnt an eine Vorschrift von *H. J. Kitto*^[27], zeigt die folgende Abbildung die Überführung, ausgehend von Tetrachlor-PTCDA über ein Kaliumsalz, von 1,6,7,12-Tetrachlor-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäureanhydrid zum Monoimidmonoanhydrid. Da das Edukt hier eine höhere Löslichkeit zeigt, als das nicht chlorierte PTCDA, besteht hier die Möglichkeit, dass bei diesem Schritt das gewünschte Produkt erhalten werden konnte.



3.1.2.10.1. Kaliumsalz von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid (**32**)

Zur Darstellung von Verbindung **32** wird Tetrachlor-PTCDA (**1**) in Wasser vorgelegt und im Anschluss mit Kaliumhydroxid versetzt (**P40**). Nachdem der Reaktionsansatz über einige Stunden heiß gerührt wurde, erfolgt die Zugabe von Essigsäure. Nach einer Aufarbeitung wird ein roter Feststoff erhalten. Aufgrund geringer Löslichkeit der Probe konnte NMR-spektroskopisch nicht eindeutig geklärt werden, ob das gewünschte Kaliumsalz (**32**) entstanden ist. Ohne weitere Aufarbeitung wird die erhaltene Substanz für die nächste Stufe eingesetzt.

3.1.2.10.2. 1,6,7,12-Tetrachlor-*N*-(2-ethyl-1-hexylamin)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**22**)

Da das Kaliumsalz **32** aus der vorherigen Stufe schwer löslich ist und keine eindeutige Charakterisierung gelang, wird dieser Schritt unter der Annahme, dass das Schlüsselintermediat **32** entstanden ist, durchgeführt. Unter den gleichen Bedingungen, wie in Kapitel 3.1.2.9.2. beschrieben, wird auch hier das Perylen-Salz **32** in Wasser vorgelegt (**P41**) und 2-Ethyl-1-hexylamin (**25**) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird für mehrere Tage, anders als in der Versuchsvorschrift von *H. J. Kitto*^[27], in der die Reaktion mit einigen Stunden beschrieben ist, unter Rückfluss gerührt. Da das Salz eine zu geringe Löslichkeit in Wasser aufweist, wird *tert*-Butanol zugegeben, da es in diesem Lösungsmittel eine höhere Löslichkeit aufweist, und für weitere Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat, findet ein

Farbumschlag statt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, die wässrige Phase von der organischen getrennt und sauer aufgearbeitet. Massenspektroskopisch kann das Monoimidmonoanhydrid nicht nachgewiesen werden. NMR-Spektren weisen allerdings Signale auf, die dem Produkt zugeordnet werden können. Eine eindeutige Charakterisierung gelingt nicht.

3.1.2.11. Substitutionsreaktionen mit Phenol

Das Ziel wasserlösliche Perylenderivate zu erhalten, soll durch die Einführung ionischer Seitengruppen erreicht werden (siehe Abbildung 12). In der folgenden Abbildung ist ein mögliches Derivat gezeigt.

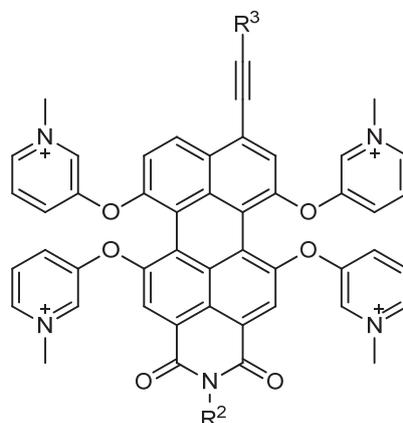
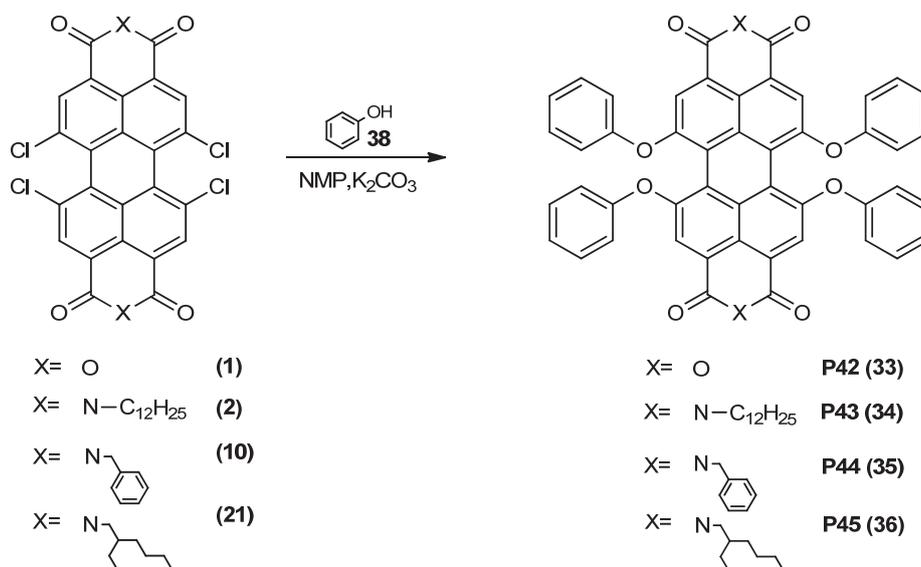


Abbildung 37: Mögliches Perylen-Derivat

Das für diesen Schritt benötigte 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid muss hergestellt werden. Um diese Reaktion zunächst an einer einfachen Modellverbindung zu untersuchen, werden zunächst Modellreaktionen mit Phenol durchgeführt.

3.1.2.11.1. Symmetrische Diimide

In der folgenden Gleichung sind diverse Reaktionen gezeigt. Als Ausgangssubstanz werden verschiedene chlorierte symmetrische Perylenderivate eingesetzt.



Angelehnt an eine Vorschrift von *J. Baggermann*^[14] wird eine Substitutionsreaktion durchgeführt (**P42**). Bei der Reaktion wird von Tetrachlor-PTCDA (**1**) ausgegangen und mit Phenol zu Verbindung **33** umgesetzt. Die Reaktion wird in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Einsatz von Kaliumcarbonat als Base durchgeführt. NMR- und massenspektroskopische Analysen zeigen, dass das gewünschte Produkt nicht entstanden ist.

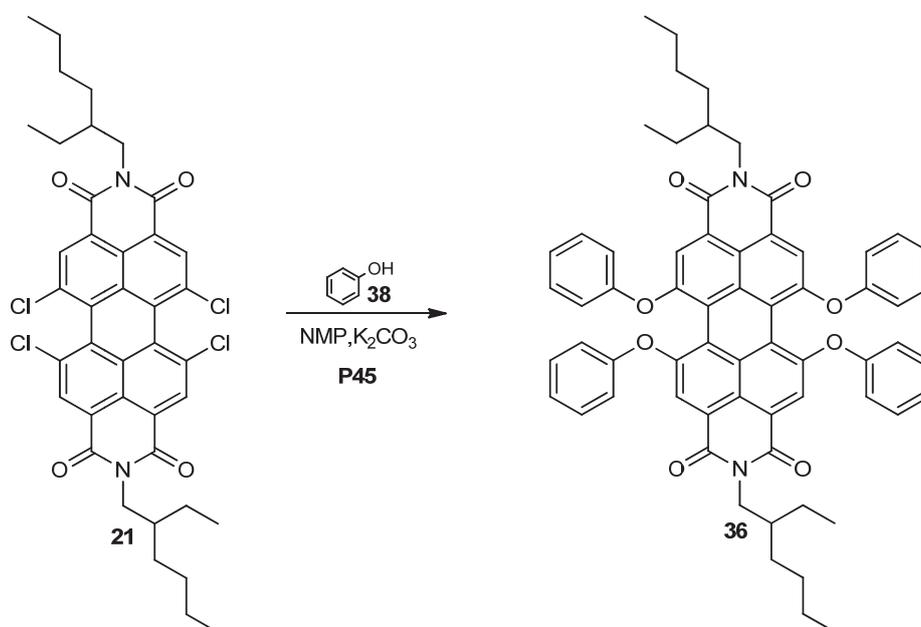
In Analogie zu **P42** wird in **P43** ausgehend von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(dodecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**2**) eine Überführung zum *N,N'*-Bis(dodecyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylentetracarbonsäurediimid (**34**) durch eine Substitution mit Phenol getestet. Auch hier zeigen spektroskopische Untersuchungen, dass keine Reaktion stattgefunden hat und nur das Edukt wieder isoliert wird.

Die folgende Synthese (**P44**) beschreibt die Substitution eines chlorierten Perylendiimids (**10**) mit Phenol. Der Rest X stellt Benzylamin dar. Nach einer Aufarbeitung wird ein Feststoff mit einer Ausbeute von 65 % erhalten. NMR-Untersuchungen zeigen, aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz, keine eindeutigen Ergebnisse. Massenspektroskopische Analysen

zeigen, dass der charakteristische Peak für das Produkt (**35**) vorhanden ist. Offensichtlich ist das gewünschte Produkt in Spuren entstanden.

Die letzte in diesem Kapitel beschriebene Synthese (**P45**) geht von einem chlorierten Perylenderivat aus, welches mit 2-Ethyl-1-hexylamin imidiert wurde. Diese Verbindung **21** soll einer nucleophilen Substitution mit Phenol in Pyridin und Kaliumcarbonat unterworfen werden. Anders als bei den obigen Synthesevorschriften, wird hier Pyridin als Base verwendet. Pyridin ist genauso wie NMP ein basisches Lösungsmittel mit hoher thermischer Stabilität und Polarität. Da in den vergangenen Substitutionen das eingesetzte NMP nur schwer wieder zu entfernen war, wird daher Pyridin als Alternative verwendet. Die weitere Synthese wird in Analogie zu den bereits beschriebenen Substitutionen durchgeführt. Die darauf folgende Analytik weist keine Produktbildung auf. Am Ende der Reaktion ist das eingesetzte Edukt nachweisbar. Bei der aufgeführten Reaktion hat keine Substitution stattgefunden.

3.1.2.11.1.1. Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylentetracarbonsäurediimid (**36**)

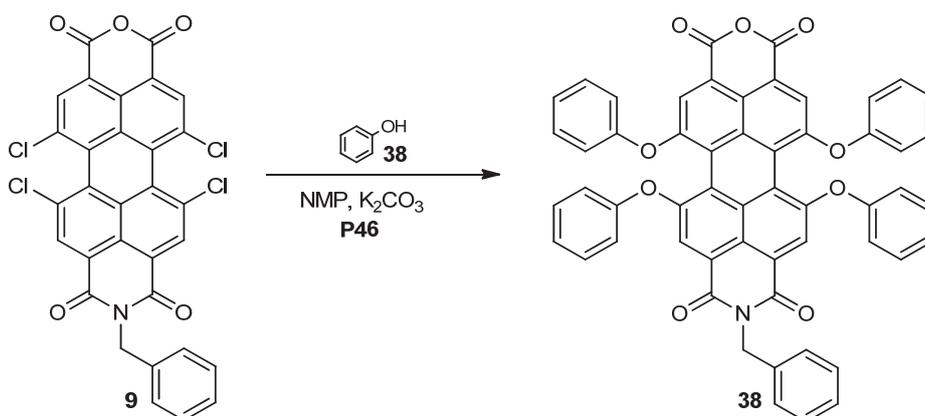


Da Perylenderivate mit unsymmetrisch *sec*-verzweigten Alkylketten eine höhere Löslichkeit aufweisen, werden weitere Substitutionsreaktionen mit ihnen durchgeführt.

Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *L. Perrin*^[23] findet in **P45** eine Substitutionsreaktion statt. Ausgehend von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perlyen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**21**) wird diese Reaktion in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) mit Kaliumcarbonat und Phenol als Substitutionsreagenz durchgeführt. Die Darstellung von Verbindung **37** verläuft mit einer Ausbeute von 78 %^[28].

3.1.2.11.2. Unsymmetrische Imide

Analog zu der im Kapitel 3.1.2.11.1. beschriebenen Reaktion beschreibt die folgende Synthese eine Substitutionsreaktion ausgehend von einem unsymmetrischen Perlyenderivat mit Phenol. Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *J. Baggermann*^[14] findet in **P46** unter Einsatz von NMP und Kaliumcarbonat die Überführung zum *N*-(Benzyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperlyen-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (**38**) statt.



Die Reaktion wird analog zu **P44** durchgeführt. Auch hier zeigt die massenspektroskopische Analyse, dass sich kein Produkt gebildet hat. Verbindung **38** konnte nicht erhalten werden.

3.1.2.12. Substitutionsreaktionen mit 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid

Das Ziel wasserlösliche Perylenderivate zu erhalten, soll durch die Einführung ionischer Seitengruppen erreicht werden (siehe Abbildung 12). Unten ist ein mögliches Derivat gezeigt.

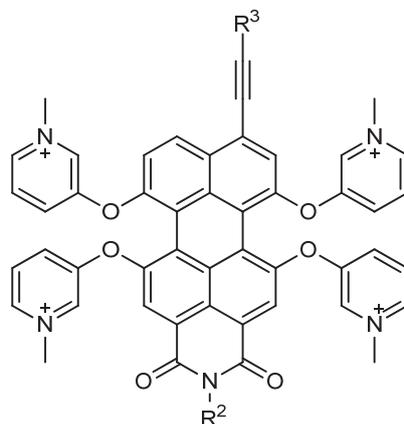


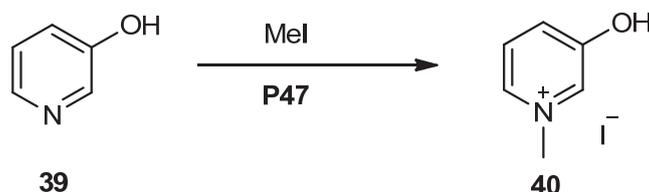
Abbildung 38: Mögliches Perylen-Derivat

Obwohl in den vorherigen Kapiteln die Ergebnisse der Substitutionsreaktionen mit Modellverbindungen in einigen Fällen mäßig verliefen, werden im Folgenden Substitutionsreaktionen mit Zielmolekülen durchgeführt.

In diesem Kapitel werden nucleophile Substitutionsreaktionen mit 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid beschrieben. Die Synthesevorschriften sind angelehnt an *J. Baggermann*^[14], wobei in der Vorschrift zwei komplett verschiedene Reagenzien verwendet werden. Da es sich in beiden Reaktionen um das gleiche Prinzip handelt, kann die Vorgehensweise übertragen werden. Die Synthese der Tetrachlordiimid-Derivate wurde bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben. Die Synthese des Nucleophils 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (**40**) wird im Folgenden aufgeführt, bevor auf die Substitutionsreaktionen eingegangen wird.

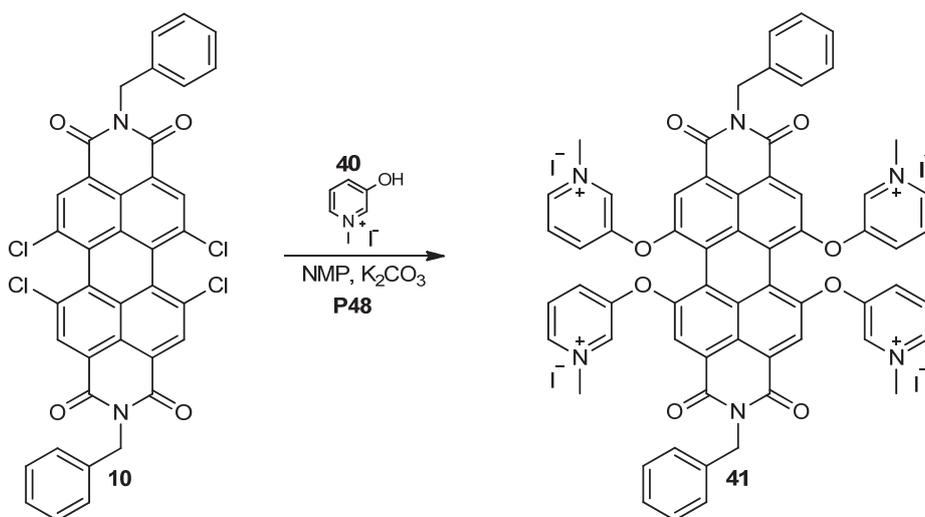
3.1.2.12.1. Darstellung von 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (**40**)

Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *K. Kawasaki*^[29] findet in diesem Syntheseschritt (**P47**) die Darstellung von 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid statt.



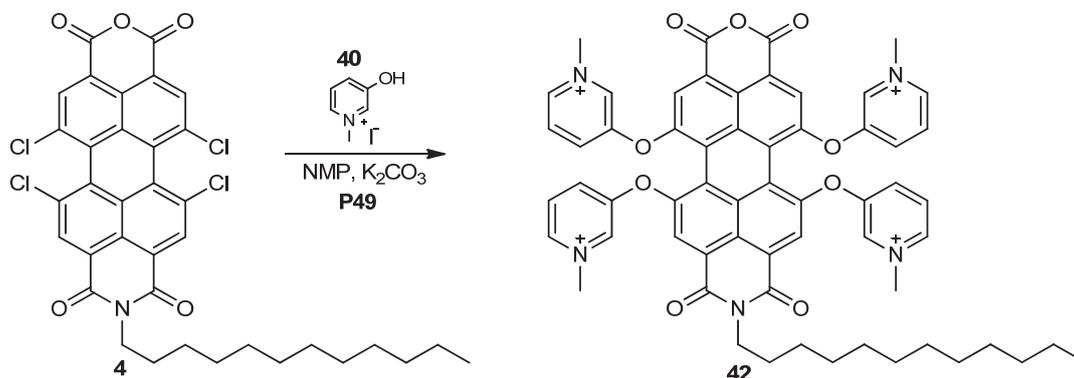
Hydroxypyridin (**39**) wird in Methanol vorgelegt und mit Iodmethan zur Reaktion gebracht. Nach einer destillativen Entfernung des Methanols und überschüssigen Iodmethans, wird ein braunes Öl (**40**) mit einer Ausbeute von 90 % erhalten. In der Literatur ist die Umsetzung mit 86 % Ausbeute beschrieben.

Die nächste Abbildung zeigt die Substitutionsreaktion eines chlorierten Perylendiimids (**10**) mit einem Pyridiniumsalz (**40**).



Ausgehend von *N,N'*-Bis(dodecyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimid (**10**) findet die Überführung zum Bis[*N*-(benzyl)-1,6-dioxo-1,2,6-hydridopyridin][*-3,4,5-c,d;3,4,5-l,m*]perylene-1,6,7,12-tetraykis[oxy-3-(*N*-methylpyridiniumiodid)] (**41**) statt (**P48**). Die Reaktion läuft in einer basischen Lösung aus *N*-Methyl-2-pyrrolidon und Kaliumcarbonat ab. Nach einer sauren Aufarbeitung wird ein roter Feststoff erhalten. Allerdings hat sich die Identifizierung des Produktes als schwierig erwiesen. Eine zuverlässige Identifizierung mittels NMR-Spektroskopie ist nicht möglich. Massenspektroskopische Analysen zeigen keinen Molpeak für **41**.

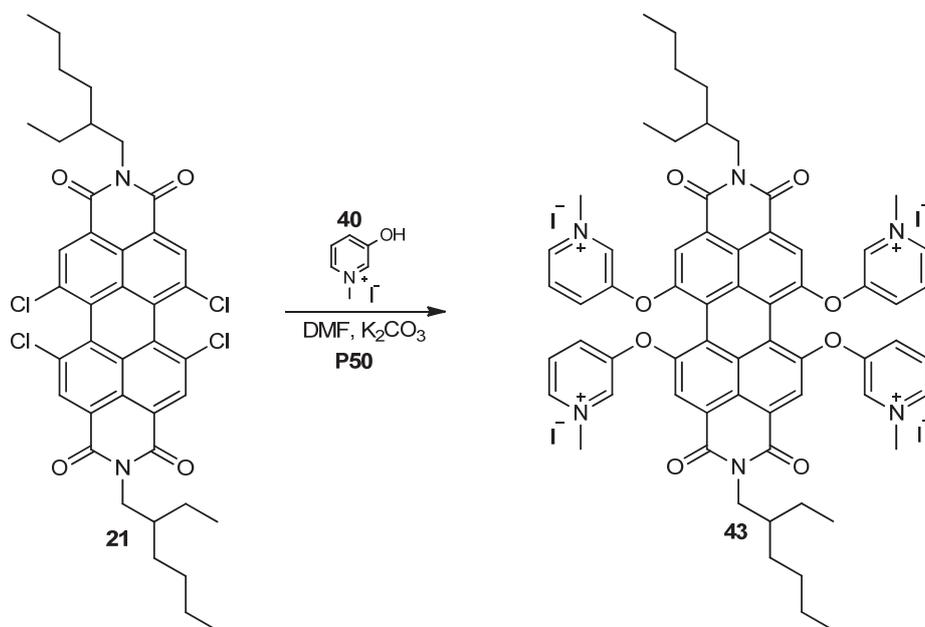
Analog wird versucht das Monoimid **42** umzusetzen (**P49**). Die Darstellung von [*N*-(dodecyl)-1,6-dioxo-1,2,6-hydridopyridin][*-3,4,5-c,d;3,4,5-l,m*]perylene-1,6,7,12-tetraykis[oxy-3-(*N*-methylpyridiniumiodid)] (**42**) verläuft über eine nucleophile Substitution von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N*-(dodecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**4**) mit 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (**40**) in NMP und Kaliumcarbonat (**P49**).



Nachdem der Reaktionsansatz sauer aufgearbeitet wurde, wird ein rot-brauner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wird chromatographisch mit n-Hexan/Ethylacetat in einem Verhältnis 16:1 an Kieselgel 60 getrennt. In keiner der erhaltenen Fraktionen konnte Produkt nachgewiesen werden.

3.1.2.12.2. Bis[*N,N'*-(2-ethyl-1-hexyl)-1,6-dioxo-1,2,6-hydridopyridin][3,4,5-c,d;3,4,5-l,m]perylene-1,6,7,12-tetrayl-tetrakis[oxy-3-(*N*-methylpyridiniumiodid)](**43**)^[28]

Da die in Kapitel 3.1.2.11.1.1. beschriebenen Substitutionsreaktionen mit **21** erfolgreich waren, werden mit dieser Verbindung weitere Substitutionsreaktionen durchgeführt. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt eine Reaktion mit 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (**40**) unter basischen Bedingungen an einem Diimid. Anders als in der obigen Synthesevorschrift wird hier als Base DMF verwendet. DMF ist genauso wie NMP ein basisches Lösungsmittel mit hoher thermischer Stabilität und Polarität.



Ausgehend von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**21**) findet eine nucleophile Substitution statt (**P50**), wobei Verbindung **40** als Nucleophil fungiert. Nach einer sauren Aufarbeitung wird ein rot-violetter Feststoff erhalten. Eine massenspektroskopische Analyse ergibt, dass die gewünschte Verbindung (**43**) entstanden ist. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass das Produkt stark verunreinigt ist und diese Verunreinigungen ließen sich nicht entfernen.

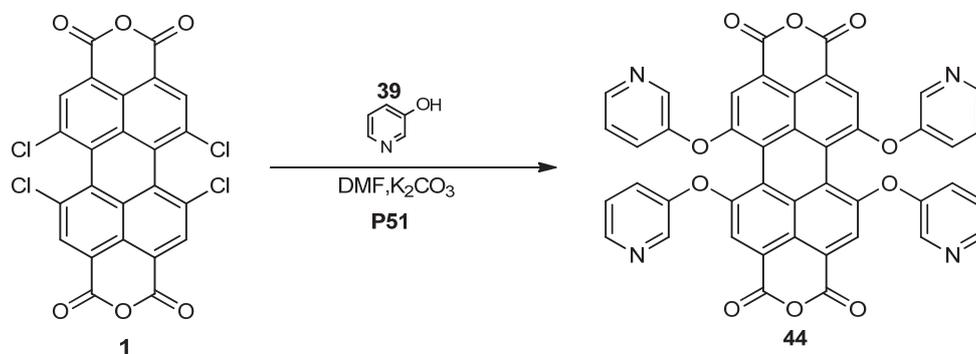
3.1.2.13. Substitutionsreaktionen mit 3-Hydroxypyridin^[28]

Die oben beschriebene Vorgehensweise (Kapitel 3.1.2.12.) mit 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (**40**) hat sich als nicht erfolgreich erwiesen. Alternativ wird hier versucht, die Umsetzung direkt mit 3-Hydroxypyridin durchzuführen. Durch Quarternisierung mit Methyljodid können im nächsten Schritt die entsprechenden Salze erhalten werden.

Die folgenden Reaktionen beschreiben diese Substitutionsreaktion von chlorierten Perylen-derivaten mit 3-Hydroxypyridin.

3.1.2.13.1. Darstellung von 1,6,7,12-(Tetrapyrid-3-oxy)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**44**)

Ausgehend von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**1**) findet in **P51** unter basischen Reaktionsbedingungen eine nucleophile Substitutionsreaktion mit 3-Hydroxypyridin statt.



Die gewünschte Verbindung **44** wird mit einer Ausbeute von 71 % erhalten. Der Vergleich der aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von **44** und 3-Hydroxypyridin (**39**) zeigt, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Zudem ist das erhaltene Produkt, im Gegensatz zu 3-Hydroxypyridin, stark hydrophil.

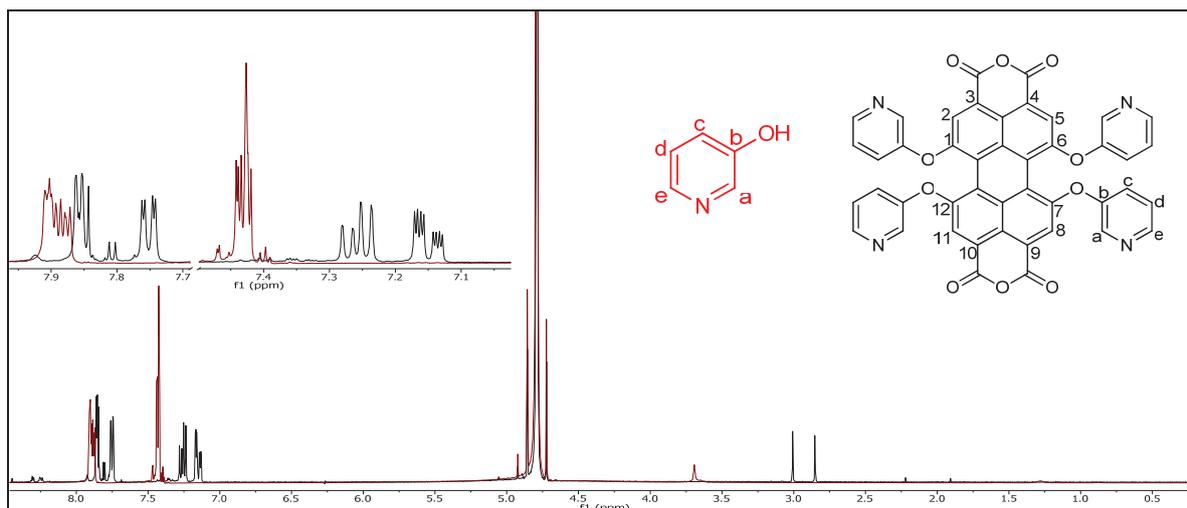


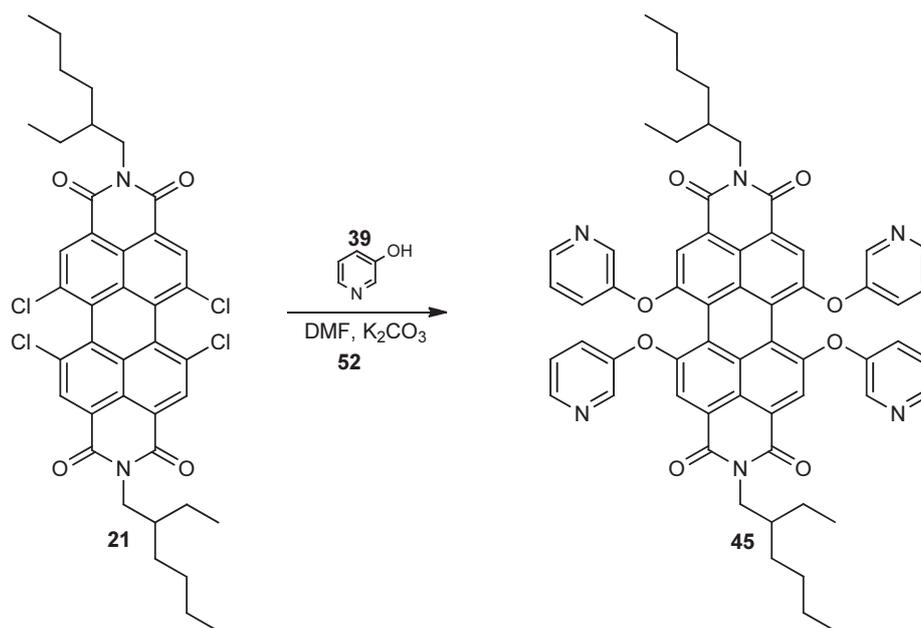
Abbildung 39: ¹H-NMR (300 MHz, D₂O) von **44** und **Hydroxypyridin**

¹H-NMR (300 MHz, D₂O) von **44**: $\delta = 7.86$ (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 4H, e-H), 7.84 (s, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H), 7.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4H, d-H), 7.26 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, 4H, c-H), 7.15 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 4H, b-H) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O) von **Hydroxypyridin**: $\delta = 7.89$ (m, 2H, a-H & e-H), 7.43 (m, 2H, c-H & d-H) ppm.

3.1.2.13.2. Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,6,7,12-(tetrapyrrid-3-oxy)perylentetracarbonsäurediimid (**45**)

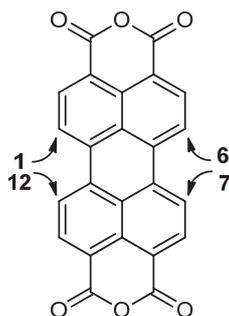
Zur Realisierung der Verbindung **45** findet ausgehend von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**21**) eine Substitution mit 3-Hydroxypyridin (**39**) statt.



Hierbei wird das Edukt **21** mit dem als Nucleophil fungierenden 3-Hydroxypyridin in Anwesenheit von Kaliumcarbonat in DMF versetzt. Massenspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass die gewünschte Verbindung entstanden ist.

3.1.2.14. Bromierung von Perylentetracarbonsäuredianhydrid

Da sich Substitutionsreaktionen an chlorierten Perylenderivaten als problematisch erwiesen haben, werden Untersuchungen durchgeführt, die Erkenntnisse darüber bringen sollen, ob Substitutionen mit Tetrabrom-Perylenderivaten besser verlaufen, als mit chlorierten Perylenderivaten.

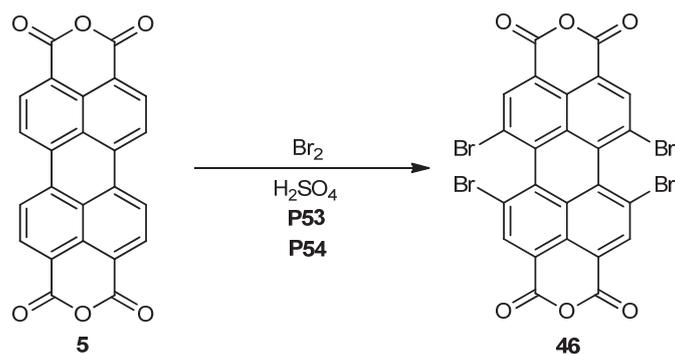


Das bromierte PTCDA kann vielseitiger reagieren als die chlorierte Verbindung. Neben der Eventualität in einer nucleophilen Substitution reagieren zu können, gibt es die Möglichkeit einer metallorganischen Kupplung, wie zum Beispiel der Suzuki-Reaktion. Bei dieser Kupplung werden Organoboran-Verbindungen mit Halogenaromaten katalytisch miteinander umgesetzt.

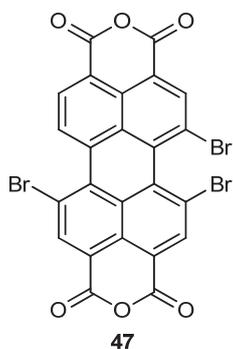
3.1.2.14.1. 1,6,7,12-Tetrabromperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**46**)

Hierbei findet eine Kernsubstitution durch Halogenierung statt. Analog zu der Chlorierung, verläuft auch die Bromierung an den Positionen 1, 6, 7 und 12.

Zu der vierfachen Bromierung werden zwei unabhängige Synthesevorschriften getestet. Die erste Vorschrift geht auf *Q. Wenfeng*^[30] zurück (**P53**). Hierbei wird Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid in konzentrierter Schwefelsäure vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von Iod und Brom. Diese Zugabe wird mehrmals wiederholt. Der Reaktionsansatz wird für mehrere Tage bei hoher Temperatur gerührt bis im Anschluss das überschüssige Brom entfernt wird. Als Produkt wird ein roter Feststoff mit einer Ausbeute von 81 % erhalten.



Die NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes (**46**) gelingt aufgrund der geringen Löslichkeit nicht. Die massenspektroskopische Analyse zeigt, dass eine Halogenierung stattgefunden hat, allerdings nicht an allen vier Positionen.



Als Produkt dieser Reaktion wird 1,6,7-Tribromperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**47**) isoliert. Weitere Versuche mit derselben Vorgehensweise, allerdings mit längerer Reaktionszeit haben gezeigt, dass auch eine vierfache Bromierung am Perylenkern stattfinden kann.

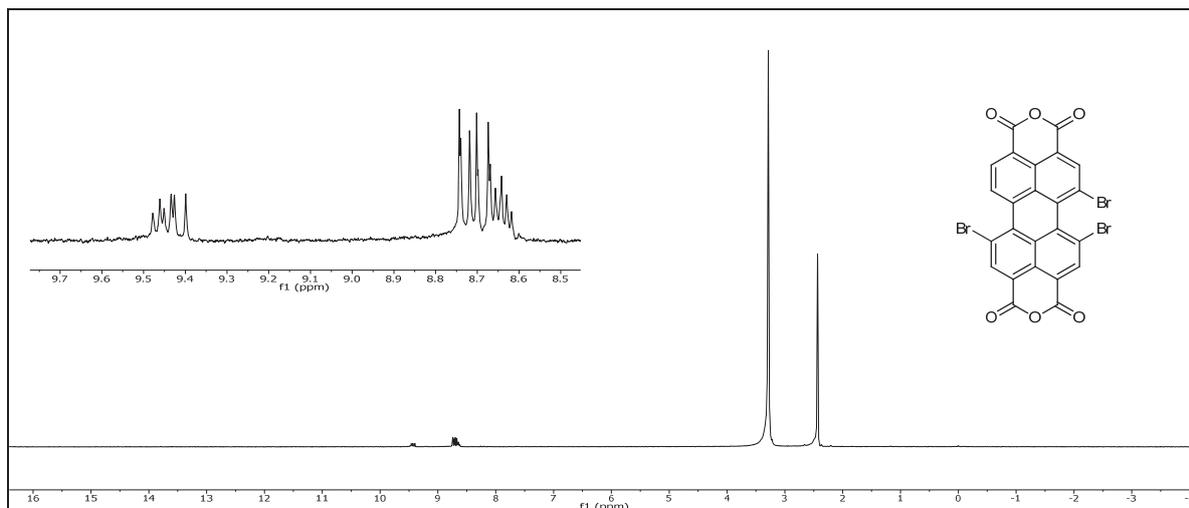


Abbildung 40: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von 47

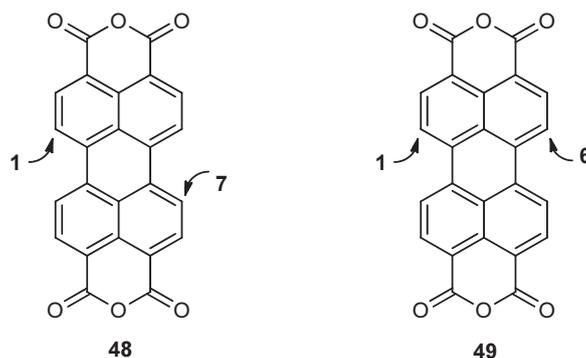
Im aromatischen Bereich liegen eindeutige Signale vor. Im Bereich von 9.51 - 9.43 ppm bis 8.81 - 8.62 ppm sind komplexe Multipletts abgebildet, die beweisen, dass eine Bromierung stattgefunden hat. Eine massenspektroskopische Untersuchung zeigt, dass der zu erwartende Molpeak für das dreifach bromierte Perylenderivat enthalten ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 46 ist angelehnt an die Vorschrift von *F. Würthner*^[31]. Hierbei verläuft die Reaktion (P54) ähnlich, wie bereits in P53 beschrieben. Die Menge des verwendeten Broms ist verglichen zum vorherigen Versuch geringfügig höher. Nach dieser Vorschrift konnte das vierfach bromierte PTCDAs isoliert werden. Im NMR-Spektrum entsprechen die Integrationen nicht den Erwartungen. Die Komplexität des Spektrums zeigt, dass eine Mischung an bromierten Produkten entstanden ist. Ein Vergleichsspektrum des Eduktes liegt aufgrund von dessen geringer Löslichkeit nicht vor. Das bei der Umsetzung erhaltene Produkt zeigt eine hinreichende Löslichkeit, so dass angenommen werden kann, dass eine Reaktion stattgefunden hat.

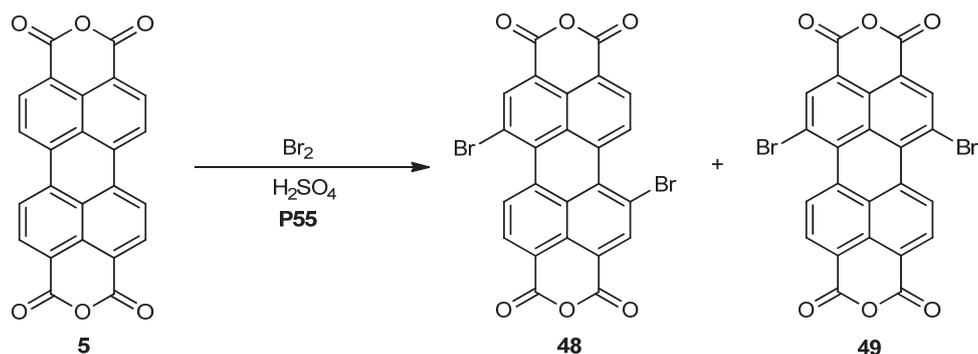
Aufgrund der erhaltenen Mischung und der Schwierigkeit die Verbindungen voneinander zu trennen, wird in der weiteren Vorgehensweise auf das vierfach bromierte PTCDAs verzichtet und mit dem in der vorherigen Stufe erhaltenen 1,6,7-Tribrom-Derivat weiter gearbeitet.

3.1.2.14.2. Dibromperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**48**+ **49**)

Um eine Optimierung bei Substitutionsreaktionen mit Brom einzuführen, werden in diesem Kapitel zweifache Bromierungen durchgeführt. Die zweifache Bromierung führt zu zwei isomeren Verbindungen. Dabei handelt es sich um das 1,6- und 1,7-Derivat.



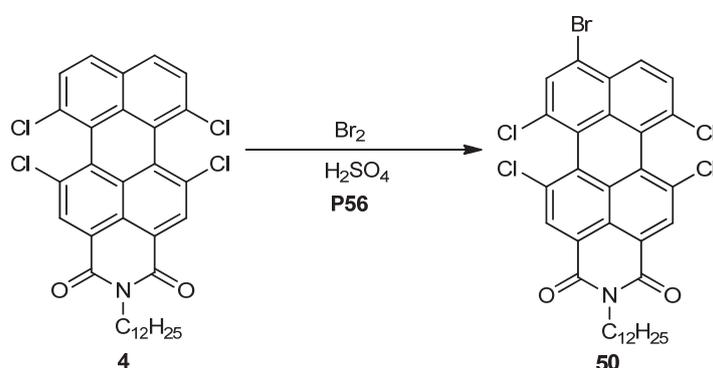
Angelehnt an eine Vorschrift von *M. Franceschin*^[32] verläuft die doppelte Bromierung ausgehend von PTCDA in 96%iger Schwefelsäure mit elementarem Brom. Anders als in den beiden bisherigen Versuchsdurchführungen, wird hier kein Iod als Katalysator verwendet.



Eine Trennung der beiden Konstitutionsisomere gelang nicht. Das Spektrum des Gemisches ist komplex und enthält vermutlich auch monobromiertes und tribromiertes Produkt. Die Ausbeute für diese Synthese beträgt 77 % und ist berechnet auf die Bildung des Dibromids.

3.1.2.14.3. Darstellung von 8-Brom-2-dodecyl-1*H*-benzo[5,10]anthra-[2,1,9-def]isoquinolin-1,3(2*H*)-dion (**50**)

Wie bereits in Kapitel 3.1.2.3. beschrieben, konnte nicht endgültig geklärt werden, ob Verbindung **4** entstanden ist. Dennoch wird das Produkt einer Bromierung unterworfen, um Verbindung **50** zu erhalten. Hierbei wird sich an eine Synthesevorschrift von *F. Würthner*^[31] gehalten, in der eine Bromierung am Aromaten beschrieben wird, und Verbindung **4** in Schwefelsäure vorgelegt und elementares Brom zugetropft.



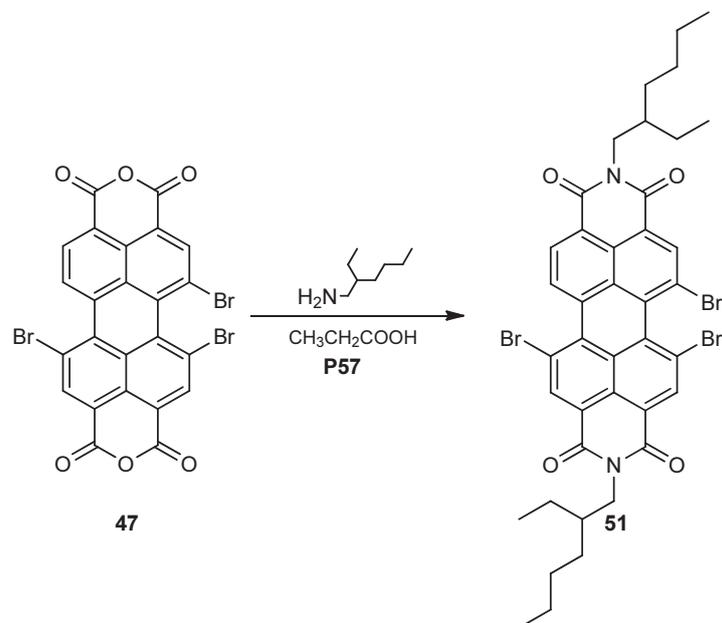
Die Aufarbeitung führt zu hohem Materialverlust, so dass nur geringe Mengen an Rohprodukt erhalten wurde, die nur für die Analytik ausreicht. Das NMR-Spektrum ist nicht aufschlussreich. Eine Dünnschichtchromatographie zeigt nicht umgesetztes Edukt. Eine Optimierung der Reaktion konnte nicht durchgeführt werden, weil die Synthese des Eduktes nicht reproduzierbar war.

3.1.2.14.4. Darstellung von 6,7,12-Tribrom-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**51**)

Im Folgenden soll untersucht werden, ob sich das oben beschriebene Tribrom-Derivat als Synthesebaustein eignet. Dazu soll **47** zunächst zum Diimid umgesetzt werden.

Wie bereits in früheren Kapiteln beschrieben, kann eine Imidierung nach *F. Würthner*^[19] durchgeführt werden. Dabei wird die dreifach bromierte Verbindung **47** in Propionsäure vorgelegt und 2-Ethyl-1-hexylamin (**25**) zugegeben. Nachdem der Reaktionsansatz mehrere

Stunden unter Rückfluss gerührt wurde, folgt eine basische Aufreinigung. Es wird ein roter verunreinigter Feststoff erhalten. Eine weitere Aufarbeitung war nicht möglich.



Eine massenspektroskopische Analyse deutet darauf hin, dass sich die gewünschte Verbindung gebildet hat. Der zu erwartende Molpeak für das gewünschte Produkt **51** ist vorhanden. Auch im NMR-Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Wird ein Vergleich zum Spektrum des Eduktes, siehe Kapitel 3.1.2.13.1., gezogen, ist zu erkennen, dass eine Imidierung stattgefunden hat. Im aliphatischen Bereich sind Peaks zu erkennen, die der Alkylkette des Amins zugeordnet werden. Im aromatischen Bereich ist ein Peak zu erkennen, der dem Perylengrundgerüst zuzuordnen ist. Allerdings ist die Substanz für weitere Syntheseschritte nicht rein genug.

3.1.2.15. Darstellung von 1,7-Bisbenzamidylperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**55**)

Da die bisherigen Synthesebestrebungen nicht zu amphiphilen Bichromophoren, basierend auf hydrophilen Perylenderivaten geführt haben, wurde eine alternative Syntheseroute eingeschlagen. In der folgenden Abbildung **41** werden die einzelnen Syntheseschritte beschrieben. Im Gegensatz zu einer Bromierung wird hier im ersten Schritt eine Nitrierung durchge-

3.Hauptteil

führt. Anschließend erfolgt im Folgeschritt zunächst eine Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen, so dass im Anschluss, unter Ausbildung von Amidgruppen an der Peripherie des Perylens, gekoppelt werden kann.

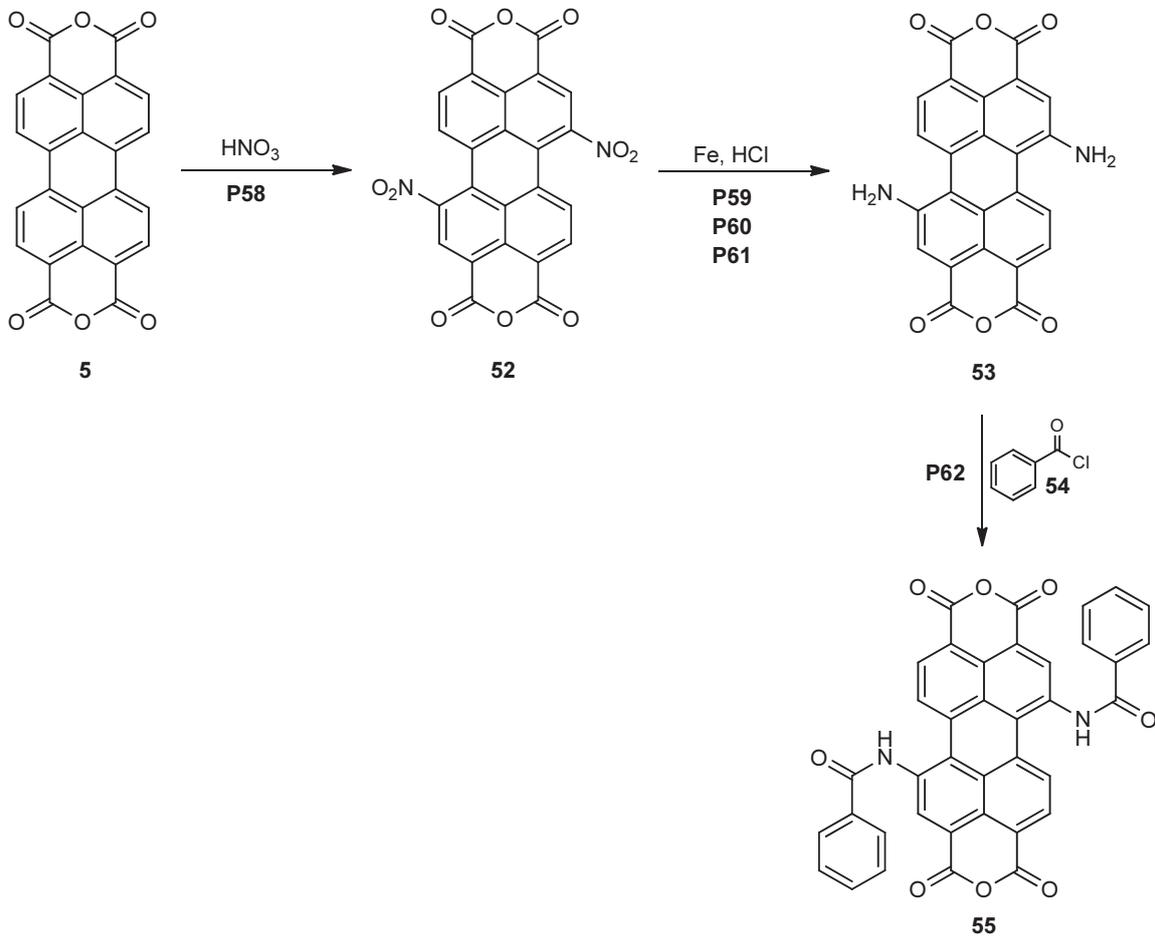
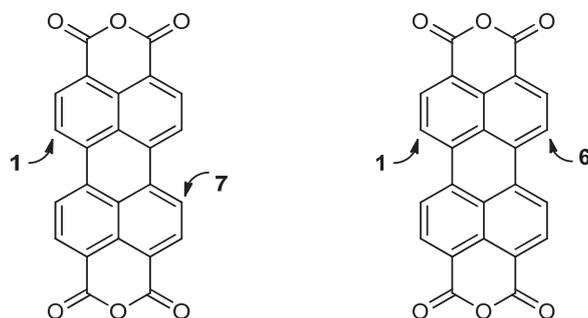


Abbildung 41: Syntheseweg von 1,7-Bisbenzamidylperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid

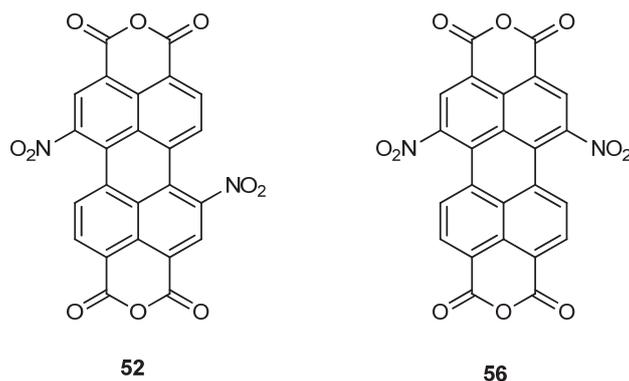
Eine Alternative zu Benzoylchlorid stellt die Nikotinsäure dar. Durch den Einsatz der Nikotinsäure ist eine Quarternisierung ebenfalls möglich. Auf diese alternative Substitutionsmöglichkeit wird in Kapitel 3.1.2.17. eingegangen.

3.1.2.15.1. Dinitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**52**)

Bisher wurde in dieser Arbeit zur Modifikation des Perylengrundgerüsts nur Halogenierungen beschrieben. Eine weitere Möglichkeit, eine Kernsubstitution durchzuführen, ist die Nitrierung. Diese Methode hat den Nachteil, dass eine vollständige Vierfachnitrierung analog zur Vierfachbromierung und Vierfachchlorierung nicht stattfindet. So werden unterschiedlich nitrierte Derivate, wobei das doppeltnitrierte Derivat in zwei Konstitutionsisomeren anfällt, erhalten.



Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *L. Hao*^[33] findet in **P58** eine Nitrierung an PTCDA statt. Hierbei wird das Edukt **5** in Chloroform vorgelegt und rauchende Salpetersäure binnen einiger Stunden zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem in der Aufarbeitung hydrolysiert wurde, fällt ein roter Feststoff (**52**) aus. Wie in der Literatur beschrieben, werden hier Isomere erhalten, die im Folgenden abgebildet sind. Da kein Massenspektrum erhalten werden konnte, wird das Isomerengemisch ohne Charakterisierung im nächsten Schritt weiter umgesetzt. Hier besteht eine Unklarheit, ob es sich um ein doppeltnitriertes Produkt oder höher (dreifach oder vierfach) handelt.



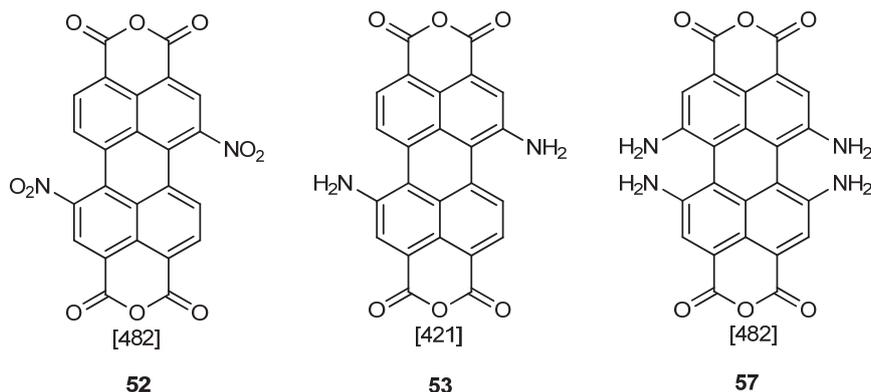
3.1.2.15.2. Darstellung von Aminoperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid (**53**)

Für die Reduktion von Dinitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure (**52**) sind mehrere Synthesevorschriften beschrieben. Die erste Vorschrift ist angelehnt an eine Vorschrift von *L. Hao*^[33]. Hierbei wird **52** in 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt und im Anschluss mit 10%igem Palladium auf Aktivkohle und 85%iger Hydrazin-Lösung versetzt. Nach einer destillativen Aufarbeitung wird ein Feststoff erhalten. Es besteht die Möglichkeit, dass ein Produktgemisch vorliegt. Die gemessenen NMR-Spektren zeigen, dass eine Umsetzung stattgefunden hat. Es ergibt sich ein komplexes Spektrum, das auf eine komplizierte Produktmischung hindeutet. Die massenspektroskopische Analyse gibt keinen Hinweis darauf, ob das gewünschte Produkt entstanden ist.

Alternativ wird die Reaktion angelehnt an eine Synthesevorschrift von *H. Langhals*^[34] durchgeführt (**P60**). Ausgehend von Dinitro-PTCDA (**52**) findet unter sauren Bedingungen eine Reduktion zur Verbindung **53** statt. Dinitro-PTCDA wird in Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und anschließend mit konzentrierter Salzsäure und Eisenpulver versetzt. Nach einer Aufarbeitung wird ein vollständig unlösliches Rohprodukt isoliert. Eine NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes war nicht möglich. Die Massenspektroskopie zeigt, dass es sich um ein Edukt-Produkt-Gemisch handelt. Eine weitere Reinigung gelingt aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht.

Angelehnt an eine Vorschrift von *H. Langhals*^[35] wird ein alternativer Syntheseschritt (**P61**) beschrieben. Hierbei wird Dinitro-PTCDA (**52**) in Ethanol vorgelegt und zunächst unter Rückfluss so lange gerührt bis der Feststoff in Lösung gebracht wird. Anschließend erfolgt die

Zugabe von Eisenpulver und konzentrierter Salzsäure. Die Reaktion wird beendet und das blaue Rohprodukt erhalten, welches massenspektroskopisch untersucht wird. Das erhaltene Massenspektrum kann zwei Verbindungen zugeordnet werden. Zum einen der Dinitroverbindung **52** und zum anderen der Tetraamino-Verbindung **57**, da sie den gleichen Molpeak besitzen. Da kein Massenspektrum vom Edukt erhalten werden konnte, deutet dieser Befund auf die Bildung von **57** hin.



Daher ergeben sich Schwierigkeiten eindeutige Aussagen über die Verbindungen zu treffen. Es besteht die Möglichkeit, dass in der Vorstufe statt einer doppelten Nitrierung eine vierfache abgelaufen sein könnte. Somit kann im Rahmen einer massenspektroskopischen Analyse nicht unterschieden werden, ob die gewünschte Verbindung **53** isoliert werden konnte oder die nicht reagierte Form des Dinitro-PTCDA vorliegt oder die vierfache Reduktion bei Verbindung **57** stattgefunden hat.

3.1.2.15.3. Darstellung von 1,7-Benzylamidylperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredinanhydrid (**55**)

Im vergangenen Kapitel wurde die Synthese des Diamins **53** beschrieben. Dabei wurde **53** als Mischung mit der dinitrierten Verbindung **52** isoliert. Da eine Trennung nicht gelang, wird die Mischung mit Benzoylchlorid (**54**) umgesetzt, um so ein besser lösliches Produkt zu erhalten. In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von A. Obermeier^[36], findet ausgehend von Verbindung **53** die Überführung zum Benzylamid-PTCDA (**55**) statt (**P62**). Dazu wird **53** in Dioxan vorgelegt und in Dioxan gelöstes Benzoylchlorid, zugetropft. Der Reaktionsansatz wird für mehrere Stunden unter Rückfluss gerührt. Der erhaltene Feststoff konnte analytisch

nicht charakterisiert werden. Im NMR-Spektrum ist der Aromatenbereich nicht auswertbar, da der erhaltene Feststoff eine zu geringe Löslichkeit aufweist. Eine massenspektroskopische Analyse ist nicht möglich. Somit kann nicht geklärt werden, ob die gewünschte Verbindung isoliert werden konnte.

3.1.2.16. Darstellung von 1,7-Bisbenzamidyl-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**60**)

Im vergangenen Kapiteln wurden Syntheseveruche ausgehend von PTCDA beschrieben. Diese beinhalteten Nitrierung, Reduktion zum Amin und Einführung von Substituenten an Aminogruppen. Bei diesen Untersuchungen traten synthetische Probleme auf, die in der geringen Löslichkeit der Perylenderivate begründet waren.

Daher werden hier analoge Synthesen an einem mit 2-Ethyl-1-hexylamin imidierten PTCDA durchgeführt. Wie oben (Kapitel 3.1.2.6.1.) schon beschrieben, wird dadurch eine gute Löslichkeit des Perylenderivats erreicht.

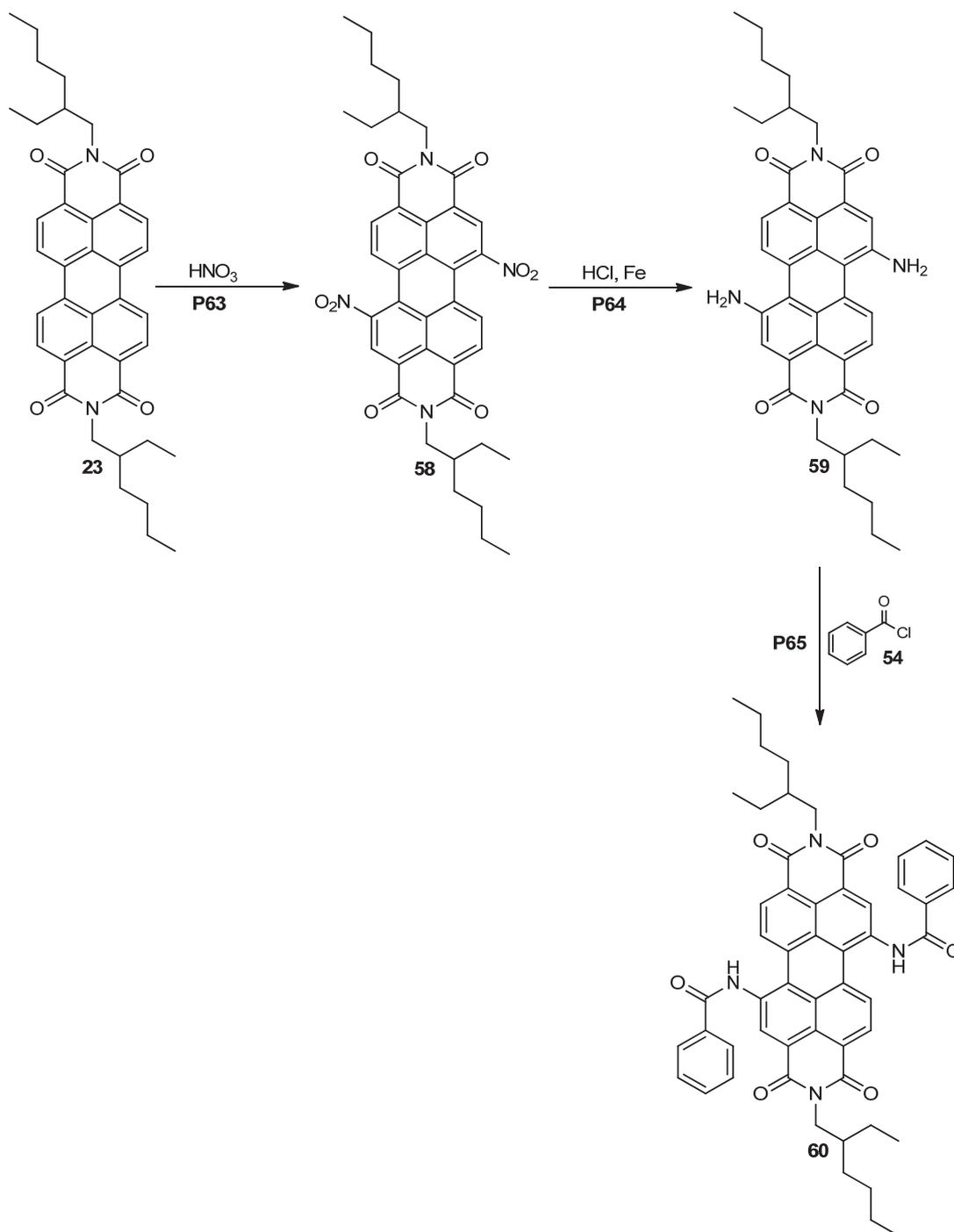


Abbildung 42: Syntheseweg von 1,7-Bisbenzamoyl-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid

Ähnlich wie im letzten Kapitel beschrieben, besteht auch diese Syntheseroute aus drei Reaktionsschritten. Ausgehend von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimid (**23**), dessen Darstellung in Kapitel 3.1.2.6.3. beschrieben wurde, erfolgt im ersten Schritt eine Nitrierung. Im nächsten Schritt findet die Reduktion der Nitrogruppen zum Amin statt. Im letzten Schritt erfolgt eine Substitution mit Benzoylchlorid zur gewünschten Verbindung **60**.

3.1.2.16.1. Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,7-dinitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**58**)

Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *L. Hao*^[33] findet eine Nitrierung statt (**P63**). Dabei wird **23** in Chloroform vorgelegt und rauchende Salpetersäure zugetropft. Der Reaktionsansatz wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wird ein Feststoff mit einer rechnerischen Ausbeute von mehr als 100 % erhalten. Das kann darauf hinweisen, dass mehr als zweimal nitriert wurde. Die Ausbeute wird bei diesem Versuch für die zweifach nitrierte Form ermittelt. Da die aufgenommenen NMR-Spektren keine eindeutigen Ergebnisse liefern, da ein Substanzgemisch vorliegt und das Spektrum eine hohe Komplexität aufweist, wird eine Dünnschichtchromatographie durchgeführt. Aus der Chromatographie geht hervor, dass nicht reagiertes Edukt und zwei verschiedene Produkte in der Mischung vorliegen. Durch die hinreichende Löslichkeit des Produktes konnte eine Trennung im Dünnschichtchromatogramm erfolgen. Allerdings war die Löslichkeit nicht ausreichend für eine säulenchromatographische Trennung der Produkte. Eine massenspektroskopische Analyse beweist, dass eine Nitrierung stattgefunden hat, allerdings bleibt ungeklärt, an welchen Positionen diese ablief. Eine weitere Aufreinigung war nicht möglich.

3.1.2.16.2. Darstellung von Diamino-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**59**)

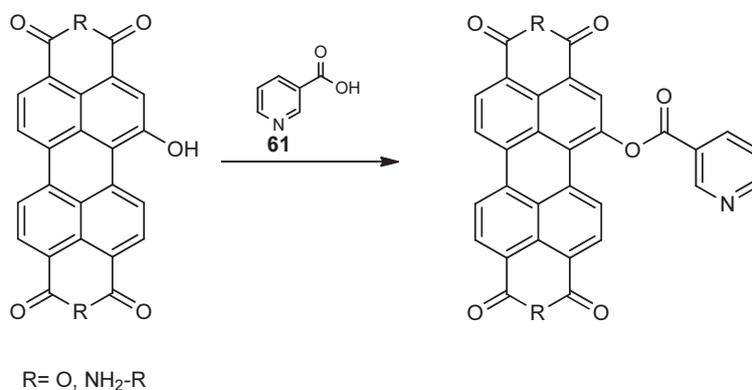
Die Reduktion der Nitrogruppen von **58** erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von *H. Langhals*^[34] und wird in einer sauren Lösung aus Ethanol, konzentrierter Salzsäure und Eisenpulver durchgeführt (**P64**). Es wird ein blauer Feststoff mit einer rechnerischen Ausbeute von mehr als 100 % als Rohprodukt erhalten. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, dass in der vorangegangenen Stufe partiell auch eine dreifach oder vierfach Nitrierung stattgefunden hat. Die NMR-Spektroskopie liefert keine eindeutige Antwort, was auf ein verunreinigtes Produkt zurückzuführen ist. Eine massenspektroskopische Analyse bestätigt, dass eine Reduktion erfolgt ist, da der zu erwartende Molpeak vorhanden ist.

3.1.2.16.3. Darstellung von 1,7-Bisbenzamodyl-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-3,4:9,10-bisimid (**60**)

Im letzten Schritt dieser Syntheseroute wird analog zu der Vorschrift von *A. Obermeier*^[36] eine Substitution mit Benzoylchlorid durchgeführt (**P65**). Zu Beginn der Reaktion wird das Aminodiimid **59** in Dioxan vorgelegt und Benzoylchlorid in den Reaktionsansatz getropft. Nachdem der Reaktionsansatz für mehrere Stunden unter Rückfluss gerührt wurde, erfolgt erneut die Zugabe von Benzoylchlorid, wobei im Anschluss weiter unter Rückfluss erhitzt wird. Nach einer Aufarbeitung wird ein Feststoff (**60**) erhalten. Allerdings ist ein analytischer Nachweis des Produktes nicht gelungen. Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden.

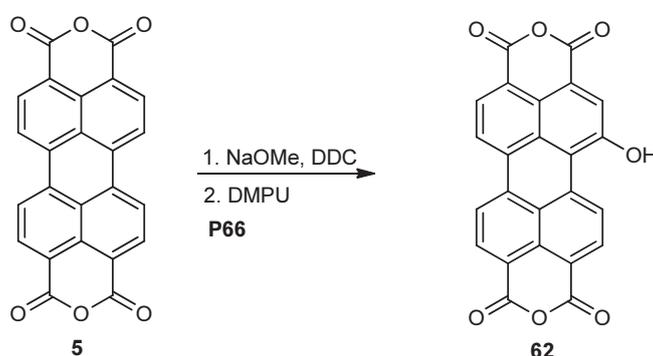
3.1.2.17. Einfache Kern-Hydroxylierung von PTCDA und seinen Derivaten

In den vergangenen Kapiteln wurden Syntheseveruche beschrieben, in denen Halogenierungen mit Brom und Chlor und Nitrierungen durchgeführt wurden. In diesem Kapitel werden alternative Syntheseveruche beschrieben, bei denen das Perylengerüst und dessen Diimid hydroxyliert wird. Die Darstellung der Verbindungen **62** und **63** stellen Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen dar. Somit wäre eine Substitution mit Nikotinsäure eine Variante das Perylengerüst zu erweitern. Die Vorgehensweise verläuft analog zur Substitutionsreaktion mit Benzoylchlorid, die in Kapitel 3.1.2.15. bereits beschrieben wurde.



3.1.2.17.1. Darstellung von 5-Hydroxyanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochromen-1,3,8,10-tetraon (**62**)

Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *H. Langhals*^[37] erfolgt bei dieser Reaktion die Synthese eines Sauerstoff-Donor-substituierten Perylendianhydrids (**62**). Damit die Nucleophilie des Methoxid-Anions gewährleistet ist, wird dieser Schritt im polaren aprotischem Lösungsmittel DMPU durchgeführt. Als Oxidationsmittel wird Dichlordicyano-1,4-benzochinon (DDC) zugesetzt.

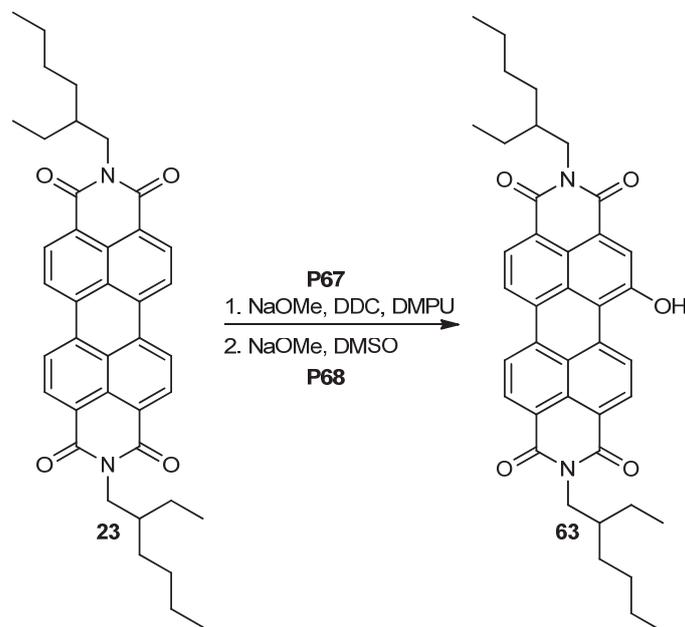


Zur Durchführung der Reaktion (**P66**) wird PTCDA mit Natriummethylat und DDC in DMPU vorgelegt. Nachdem der Ansatz bei hohen Temperaturen gerührt wurde, wird die Reaktion durch Zugabe von 2 M Salzsäure beendet. Analytisch konnte nicht bewiesen werden, ob eine aromatische Substitution durchgeführt werden konnte. Neben der zu geringen Ausbeute und den erheblichen Verunreinigungen, führt die mäßige Löslichkeit der erhaltenen Substanz dazu, dass kein eindeutiges analytisches Ergebnis erhalten wird.

3.1.2.17.2. Darstellung von Bis(2-ethyl-1-hexyl)-5-hydroxyanthra[2,1,9-def;6,5,10-d'e'f']diisochinolin-1,3,8,10-tetraon (**63**)

Da die Hydroxylierung am Anhydrid nicht wie gewünscht durchführbar war, wird in diesem Kapitel ein Diimid-Derivat hydroxyliert. Dafür wird das *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**23**) verwendet, da es eine hinreichende Löslichkeit besitzt. Für den aufgeführten Syntheseweg gibt es für die Realisierung verschiedene Varianten^[37].

Die erste Variante verläuft analog zu der in Kapitel 3.1.2.17.1. beschriebenen Durchführung (**P66**). Hierbei wird das Diimid **23** mit Natriummethylat und DDC in DMPU suspendiert (**P67**).



Die Reaktion, welche bei hohen Temperaturen gerührt wird, wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäure beendet. Nach einer sauren Aufarbeitung, wird ein roter Feststoff erhalten. Sowohl NMR-, als auch die massenspektroskopische Untersuchungen ergeben keine eindeutigen Aussagen. Die Dünnschichtchromatographie zeigt, dass noch Edukt vorhanden ist. Die Ausbeute ist zu gering, so dass keine Trennung der Verbindungen lohnenswert ist.

In der zweite Variante^[37] wird ein alternativer Syntheseweg beschrieben (**P68**). Auch hier findet die Überführung des Diimids durch eine Oxidation zum Sauerstoff-substituierten Perylendiimid statt. Allerdings wird hierbei das Diimid mit Natriummethylat in Dimethylsulfoxid (DMSO) versetzt. Nachdem der Reaktionsansatz bei hohen Temperaturen gerührt wurde, folgt im Anschluss eine wässrige Aufarbeitung. Analytische Untersuchungen zeigen, dass die Darstellung eines kernsubstituiertes Perylendiimids nicht gelungen ist.

Auf weitere Untersuchungen wurden verzichtet, da bei dem Kooperationspartner kein Interesse mehr an solchen Systemen bestand.

3.2. Caged Compounds

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit *Caged Compounds* und chromatisch orthogonalen Schutzgruppen.

3.2.1. Theoretische Grundlagen zu photolabilen Schutzgruppen

In diesem Kapitel sollen zunächst einige theoretische Grundlagen gelegt werden.

3.2.1.1. Historischer Hintergrund

Die ersten Schritte zur Entwicklung von photolabilen Schutzgruppen gehen auf eine Entdeckung von *G. Ciamician* und *P. Silber* zurück, die erstmals die photochemische Synthese der *o*-Nitrosobenzoesäure aus *o*-Nitrobenzaldehyd beschrieben haben. Hierbei findet eine photochemische Umlagerung unter Einfluss von Licht statt^[38]. Es gibt mehrere photolabile Schutzgruppen, aber die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe ist die Wichtigste und hat sich bewährt. Daher liegt der Fokus auf dieser Schutzgruppe.

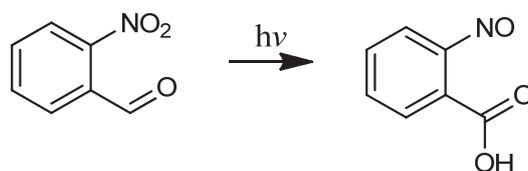


Abbildung 43: Photolyse von *o*-Nitrobenzaldehyd

1966 gelang es *J. S. Barltrop*^[39] Amine mit der *o*-Nitrobenzylschutzgruppe zu schützen, um diese durch photochemische Abspaltung in der Peptidsynthese wieder freizusetzen^[40].

Wertvoll für die Entwicklung der *Caged Compounds* war die Forschung von *J. Engels*. Im Jahre 1977 führte *J. Engels* die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe in die Biophysik ein. Er koppelte cyclisches Adenosinmonophosphat (cAMP) mit der *o*-Nitrobenzylschutzgruppe, wodurch

dieses hydrophober und membrangängiger wurde. Diese Eigenschaften verbessern die Diffusion durch die Zellmembran ins Zellinnere. Dort kann durch Einstrahlung von Licht das geschützte cAMP wieder freigesetzt werden^[41, 42].

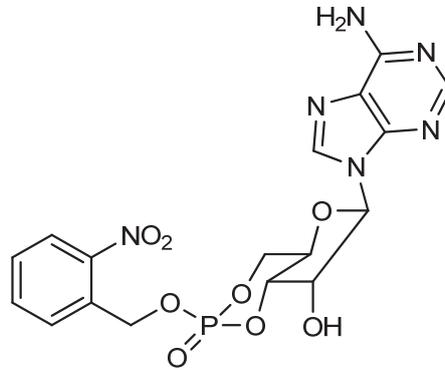


Abbildung 44: Caged cAMP

Der Begriff *Caged Compound* geht auf *J. H. Kaplan* zurück^[43]. Er definierte sie als biologisch aktive Moleküle mit photolabilen Schutzgruppen. Ihm gelang es die Zeitauflösung der Freisetzung der biologisch aktiven Substanz von Minuten auf Millisekunden zu verbessern. Zudem erweiterte er im Jahre 1978 die Methode von *J. Engels*, indem er Adenosintriphosphat (ATP) mit der *o*-Nitrobenzylschutzgruppe koppelte. Das *caged* ATP konnte somit in der Zelle durch einen Laserimpuls mit hoher zeitlicher Auflösung freigesetzt werden.

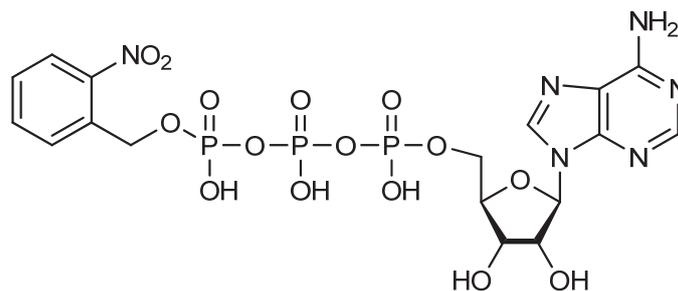


Abbildung 45: Caged ATP

1989 weitete *G. P. Hess* die Verwendung von *Caged Compounds* auf Neurotransmitter aus, indem er *Caged* Carbamoylcholin zur Untersuchung von Inhibitoren des Acetylcholinrezeptors verwendete^[44].

G. P. Hess führte eine zusätzliche Carboxylgruppe in die α -Position der Schutzgruppe ein. Das *Caged Compound* wurde dadurch polarer und hydrophiler. Darüber hinaus führt das dazu, dass die Zeitauflösung der Freisetzung der biologisch aktiven Substanz von Millisekunden auf Mikrosekunden verbessert wird. Die Quantenausbeute der α -Carboxylverbindung ist dreimal so hoch, als bei Vergleichsverbindungen, die keine Carboxylgruppe in α -Position besitzen.

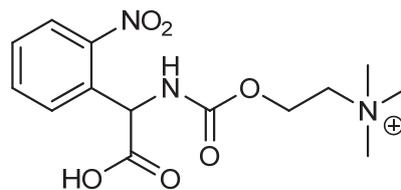


Abbildung 46: *Caged* Carbamoylcholin

Die modernen *Caged Compounds* werden heutzutage einerseits zur zeitaufgelösten Untersuchung von Enzymreaktionen^[45] und andererseits zur Freisetzung von Signalmolekülen in Zellen eingesetzt. Dazu besitzen sie die Fähigkeit in individuellen Genen die Expression zu aktivieren und deaktivieren^[45].

Diese Anwendungen haben die Entwicklung der photolabilen Schutzgruppen stark vorangetrieben.

3.2.1.2. *Caged Compounds*

Als *Caged Compound* wird eine biologisch aktive Substanz bezeichnet, die durch die Kopplung an eine photolabile Schutzgruppe in eine inaktive Form überführt wird. Durch Einstrahlung eines Photonenimpulses einer bestimmten Wellenlänge kann die biologisch aktive Substanz wieder gezielt freigesetzt werden. Die Spaltung erfolgt durch einen Bindungsbruch zwischen der biologisch aktiven Substanz und der photolabilen Schutzgruppe unter Umlagerung der Schutzgruppe.

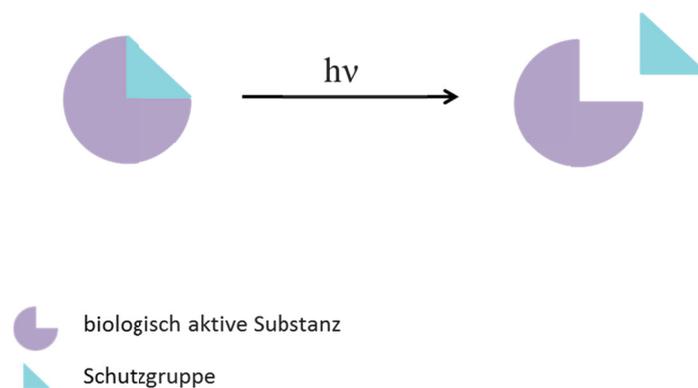


Abbildung 47: Schematische Darstellung eines *Caged Compounds* und Freisetzung des Wirkstoffes

Biologische Prozesse laufen häufig äußerst schnell und räumlich begrenzt ab, was kinetische Untersuchungen an ihnen erschwert. Um diese Vorgänge kinetisch untersuchen zu können, ist es notwendig, dass schnelle Konzentrationssprünge der Wirkstoffe am Wirkort hervorgerufen werden können. Dafür müssen diese Substrate in einer definierten Konzentration und zu einem definierten Zeitpunkt freigesetzt werden.

Aufgrund ihrer Fähigkeit biologisch aktive Verbindungen durch Licht gezielt, also schnell und räumlich, freisetzen zu können, spielen *Caged Compounds* eine wichtige Rolle bei der Untersuchung des Wirkorts, sowie des Wirkmechanismus von biologisch aktiven Substanzen innerhalb biologischer Systeme^[46]. Die Wahl der Bedingungen spielt eine beträchtliche Rolle, so dass eine zeitliche Auflösung der Freisetzung und die Menge des freigesetzten biologischen Wirkstoffs gezielt gesteuert werden kann^[47]. Im Allgemeinen kann zur Darstellung eines *Caged Compounds* jeder Wirkstoff, der eine geeignete funktionelle Gruppe (Acetat und Benzoat) besitzt, verwendet werden. Als photolabile Schutzgruppe hat sich der *o*-Nitrobenzylrest bewährt. Diese photolabile Schutzgruppe wurde in den letzten Jahren modifiziert und neue Derivate entwickelt und somit neuen Anwendungsgebieten angepasst^[48]. Die moderneren *Caged Compounds* können in bichromophoren Systemen verwendet werden. Diese Bichromophore bestehen aus einem Sensibilisator und einem *Caged Compound*. Ein wichtiger Trend ist der Einsatz von Sensibilisatoren, um die Effizienz der Photoreaktion zu steigern.

Da *Caged Compounds* in biologischen Systemen eingesetzt werden, müssen sie einem bestimmten Anforderungsprofil^[49] entsprechen. Diese beziehen sich auf ihre chemischen, physikalischen und biochemischen Eigenschaften.

- Die photolabil geschützte Substanz muss eine hohe Löslichkeit aufweisen.
- Um eine vorzeitige Freisetzung der biologisch aktiven Substanz vor der Messung zu vermeiden, sollte das *Caged Compound* hydrolysestabil sein.
- Die bei der Photoreaktion entstehenden Nebenprodukte dürfen keinen Einfluss auf biologische Systeme haben.
- Das *Caged Compound* muss zellverträglich sein und darf mit den Bestandteilen des biologischen Systems nicht wechselwirken.
- Die photochemische Reaktion sollte mit einer möglichst bathochromen Anregungsenergie ($\lambda_{\max} > 320 \text{ nm}$) ausgelöst werden.
- Damit mit niedrigen Lichtintensitäten gemessen werden kann, muss die Quantenausbeute möglichst groß sein.
- Die Freisetzung der biologisch aktiven Substanz sollte schnell erfolgen.
- Das *Caged Compound* sollte nach einem leicht zugänglichen modularen Baukastensystem aufgebaut werden können.

3.2.1.3. Photolysemechanismus

Die Umlagerung von *o*-Nitrobenzaldehyd bei einer lichtinduzierten Reaktion wurde, wie bereits beschrieben, von *G. Ciamician* und *P. Silber* entdeckt. Davon abgeleitet hat *J. A. Bartop*^[39] die *o*-Nitrobenzylphotochemie entwickelt. Der erste Reaktionsmechanismus wurde von *Gravel* und *Giasson*^[50, 51] vorgeschlagen und wird als allgemein akzeptierter Mechanismus angesehen. Allerdings waren nicht alle Beobachtungen mit dem Mechanismus erklärbar.

Heutzutage ist das von *Schaper et al.*^[52] postulierte Reaktionsschema im wässrigen Medium als allgemein gültiger Reaktionsmechanismus angesehen und wurde von *H. Görner*^[53] und *J. Wirtz* verifiziert.

Die folgende Abbildung beschreibt den Photolysemechanismus.

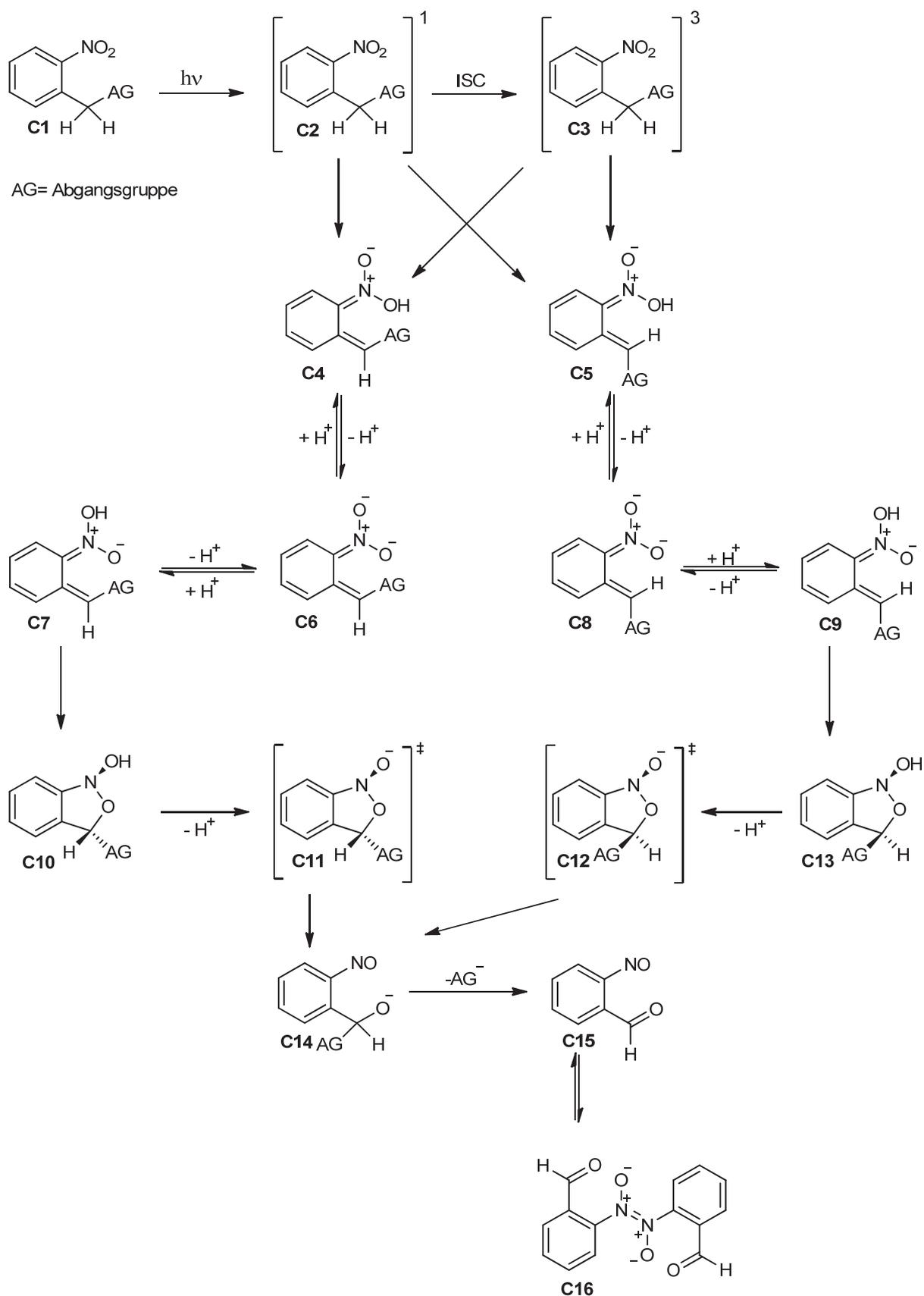


Abbildung 48: Photolysemechanismus der o-Nitrobenzylschutzgruppe

3.Hauptteil

Durch Bestrahlung der *o*-Nitrobenzylverbindung (**C1**) wird ein Singulett-Zustand erreicht (**C2**). Nun kann durch ein Intersystemcrossing (ISC) ein Triplett (T_1)-Zustand (**C3**) erreicht werden. Ausgehend von S_1 und T_1 kommt es zu einer [1,5]-H-Wanderung, die zu den Isomeren *aci*-Nitroverbindungen **C4** und **C5** führt. Diese können in die deprotonierten Formen **C6** und **C8** übergehen, welche durch anschließende Protonierung **C7** und **C9** bilden, wobei diese Tautomere reaktive Spezies darstellen. Der anschließende Schritt beschreibt einen elektrocyclischen Ringschluss, der durch diesen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Intermediate **C10** und **C13** (Isoxazole) bildet. Ausgehend von den Übergangszuständen (Isoxazol-Anionen) **C11** und **C12** bildet sich durch eine Ringöffnung das Nitroso-Halbacetalanion **C14**. Nach Abspaltung der Abgangsgruppe (AG) wird die Nitrosocarbonylverbindung **C15** erhalten, die im Gleichgewicht zu ihrem Dimer **C16** steht.

Die folgende Abbildung **49** beschreibt die Kinetik des ersten Schrittes der Photoreaktion, die von *Schmierer et al.*^[54] eingehend untersucht wurde. Wie schon beschrieben, geht durch Bestrahlung mit einem Photonenimpuls die *o*-Nitrobenzylverbindung (**C1**) in einen angeregten Singulettzustand (S_1) über. Hierbei wird durch Intersystemcrossing (ISC) ein Triplettzustand (T_1) erreicht. Aus diesem Zustand heraus findet eine [1,5]-H-Wanderung statt, so dass die beiden Diastereomere **C4** und **C5** erhalten werden. Die Messungen von *T. Schmierer et al.*^[54] belegen, dass die [1,5]-H-Wanderung sowohl aus dem S_1 -Zustand, als auch aus dem T_1 -Zustand erfolgt.

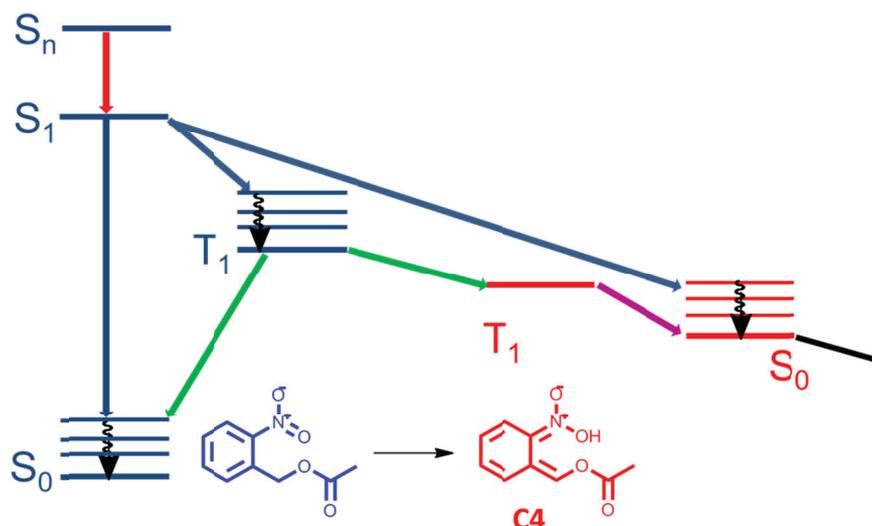


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Kinetik der Photoreaktion von *o*-Nitrobenzylacetat^[54]

In den vergangenen Jahren konnten unter Berücksichtigung dieser Kriterien verschiedene Schutzgruppen entwickelt und modifiziert werden^[55]. Es hat sich erwiesen, dass durch die Einführung zusätzlicher Carbonsäuregruppen sowohl eine höhere Hydrophilie, als auch eine geringere Toxizität der Zerfallsprodukte erreicht werden kann^[40-42].

In der Arbeitsgruppe *K. Schaper* finden kontinuierlich weitere Modifikationen von *Caged Compounds* statt, da es sich als schwierig erwiesen hat alle Kriterien aus dem Anforderungsprofil zu erfüllen^[53, 56-59]. Somit konnten erfolgreich *Caged Compounds* synthetisiert werden, die eine Carboxylgruppe besitzen.

Allgemein werden ausgehend von der *o*-Nitrobenzylschutzgruppe optimierte Derivate entwickelt, so dass diese immer mehr Kriterien im Anforderungsprofil entsprechen. Die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe ist die wichtigste und beliebteste photolabile Schutzgruppe, daher liegt der Fokus auf dieser Schutzgruppe. Zudem werden zur Erhöhung der Bathochromie sowohl Methylendioxy-, als auch Dimethoxysubstituenten eingeführt.

3.2.1.4. Chromatische Orthogonalität

Orthogonalität beschreibt bestimmte funktionelle Gruppen, die unter spezifischen Bedingungen Reaktionen eingehen können, ohne Einfluss auf andere Gruppen auszuüben^[60].

In der Photochemie wird unter dem Ausdruck „chromatische Orthogonalität“ die Möglichkeit verstanden, einen spezifischen Chromophor bei einer definierten Wellenlänge zu verändern, ohne Einfluss auf eine weitere lichtempfindliche Gruppe auszuüben^[1]. Somit besteht die Möglichkeit chromatische Orthogonalität auf photolabile Schutzgruppen^[61-65] anzuwenden. Hierbei wird von der Tatsache profitiert, dass verschiedene Chromophore unterschiedliche Anregungsenergien^[66, 67] besitzen. In Anbetracht dieser Tatsache kann eine selektive Abspaltung, die durch Licht unterschiedlicher Wellenlänge initiiert wird, erfolgen.

In der folgenden Abbildung ist die schematische Darstellung eines solchen Systems gezeigt.

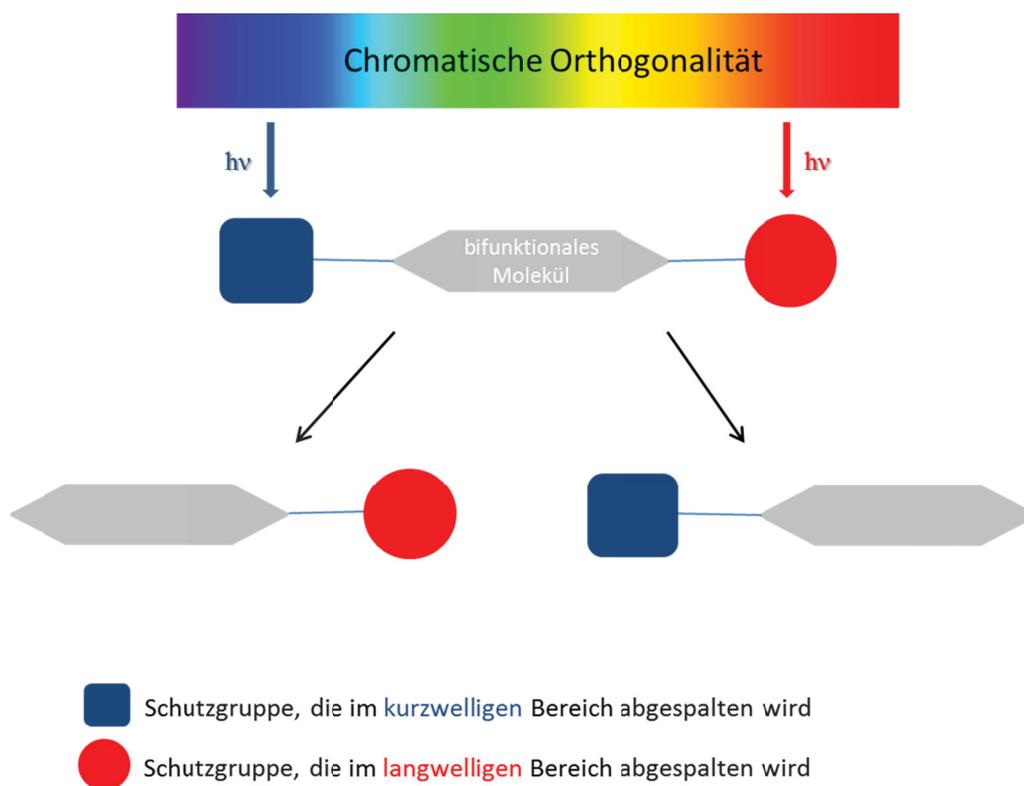


Abbildung 50: Schematische Darstellung eines chromatisch orthogonalen Systems

Um dieses Ziel zu erreichen, sollten einige Kriterien erfüllt werden:

- Bei verschiedenen Wellenlängen sollte die intrinsische Stabilität jeder Schutzgruppe verschieden sein.
- Es darf kein Energietransfer von einem angeregten Chromophor zu einem benachbarten Chromophor stattfinden^[66, 68].

3.2.1.5. Chromatisch orthogonale Schutzgruppen

Beispiele für chromatisch orthogonale Systeme werden in den Arbeiten von *A. Blanc*^[69] und *C. G. Bochet* vorgestellt. Hierzu finden Experimente statt, bei denen eine Dicarbonsäure mit zwei unterschiedlichen photolabilen Schutzgruppen bestrahlt wird. Dabei wurde eine Selektivität der Abspaltung beobachtet, die jedoch gering ausfällt. Dies ist im folgenden Schema aufgeführt, indem für R= H eingesetzt wird. Die Selektivität der Abspaltung der Schutzgruppen kann durch ihre Effizienz ($\epsilon\Phi$) beschrieben werden. Die Dimethoxyschutzgruppe hat bei 419 nm einen höheren Absorptionskoeffizienten (ϵ), aber eine niedrigere Quantenausbeute (Φ)^[53]. Unter Ausnutzung des kinetischen Isotopeneffektes wird die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe in α -Position doppelt deuteriert und so die Quantenausbeute für die Abspaltung reduziert. Dies hat eine höhere Selektivität zur Folge. Ein Beispiel für ein solches Bichromophor ist im Folgenden aufgeführt.

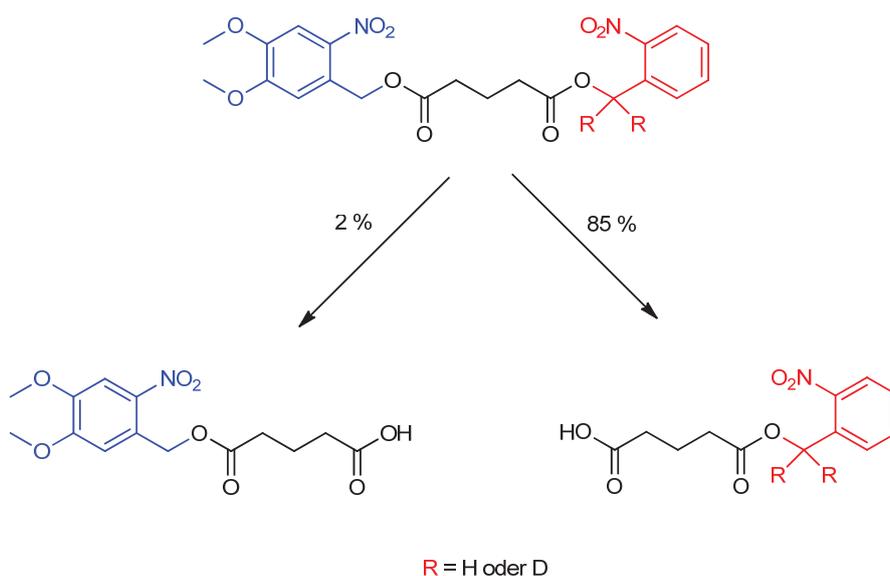


Abbildung 51: Selektive Photolyse eines Diesters bei 419 nm

Wird die aufgeführte Verbindung bei 419 nm bestrahlt, so findet in erster Linie die Abspaltung, also die Entschützung des Monoesters der nicht deuterierten Seite (blau) statt. Der kinetische Isotopeneffekt wirkt hier als Schutz vor der Photolyse im Gegensatz zu nicht deuterierten Verbindungen, wo nur geringe oder sogar keine Selektivität beobachtet wird. Bei der Bestrahlung einer deuterierten Ausgangsverbindung wird eine Selektivität von 43:1 erhalten, wohingegen die nicht deuterierte Verbindung unter denselben Bedingungen eine Selektivität von 5:1 erreicht^[69]. Die Abspaltung des deuterierten Teils des Moleküls (rot) wird bei einer kurzwelligeren Wellenlänge erreicht. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine kontrollierte Photolyse stattfinden kann, in dem von der geringeren Reaktivität von deuterierten Verbindungen profitiert wird.

3.2.1.6. Primärer kinetischer Isotopeneffekt

Der kinetische Isotopeneffekt beschreibt die Beobachtung, dass Isotope unterschiedlich schnell reagieren. Je schwerer das eingesetzte Isotop ist, desto langsamer wird die Reaktion. Zwischen Wasserstoff und Deuterium ist der Effekt am größten, da der relative Unterschied größer ist, als bei anderen Isotopen. Der primäre kinetische Isotopeneffekt beschreibt den Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten, wenn H-C- bzw. D-C-Bindungen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebrochen werden. Somit wird durch diesen Effekt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Faktor sieben beobachtet. Der Isotopeneffekt beschreibt physikalische und chemische Unterschiede von Stoffen, die sich in ihren Isotopen unterscheiden. Deuterierte Verbindungen besitzen eine niedrigere Nullpunktsschwingungsenergie. Um eine C-D-Bindung brechen zu können, wird eine höhere Aktivierungsenergie benötigt^[70, 71].

Anwendung findet der kinetische Isotopeneffekt in der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Hierbei werden Reaktionen mit Verbindungen, die sich nur in ihren Isotopen unterscheiden, verglichen.

Die folgende Abbildung verdeutlicht diese Theorie. Abgebildet ist ein Energiediagramm, in dem die Nullpunktenergien einer C-H- und einer C-D-Bindung aufgeführt sind. Deutlich erkennbar ist, dass die C-D-Bindung eine niedrigere Nullpunktenergie besitzt.

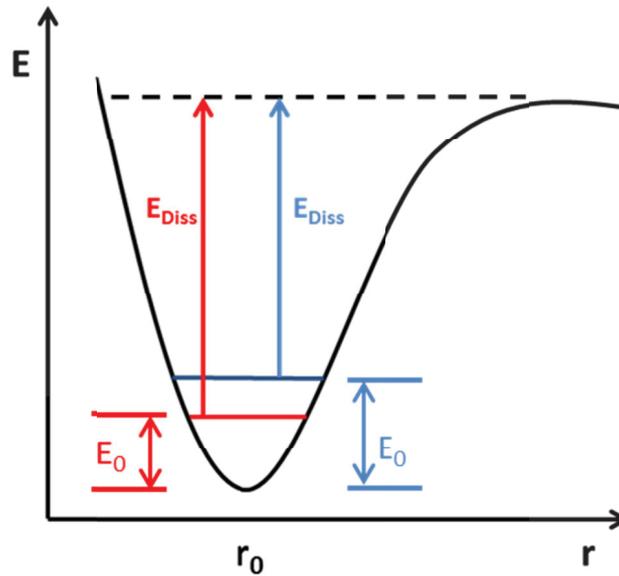


Abbildung 52: Molekülenergien der Isotope als Folge des kinetischen Isotopeneffektes

Physikalisch lässt sich das wie folgt beschreiben. Ausgegangen wird von der Nullpunktenergie einer Bindung:

$$E_0 = \frac{1}{2} \cdot h\nu_s \quad (1)$$

E_0 : Nullpunktenergie

h : Planck-Konstante

ν_s : Valenzschwingung-Frequenz

Aus der Definition der Frequenz der Valenzschwingung ν_s geht hervor:

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

k : Kraftkonstante der Schwingung

μ : reduzierte Masse

Die reduzierte Masse wird definiert als:

3.Hauptteil

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung der Nullpunktsenergie (1) ein, resultiert daraus:

$$E_0 = \frac{h}{4\pi} \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{\mu}} \quad (4)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten sind in beiden Fällen gleich. Daraus ergibt sich:

$$K_{CH} = K_{CD} \quad (5)$$

Daraus folgt:

$$E_0 = \frac{const.}{\sqrt{\mu}} \quad (6)$$

Berechnung der reduzierten Masse der C-H- und C-D-Bindungen:

$$\mu_{CH} = \frac{12 \cdot 1}{12 + 1} \approx 0.92 \quad (7)$$

$$\mu_{CD} = \frac{12 \cdot 2}{12 + 2} \approx 1.71 \quad (8)$$

Durch Einsetzen ergibt sich:

$$E_{0,CH} > E_{0,CD} \quad (9)$$

Daraus ergibt sich Folgendes und ist zudem in Abbildung 52 gezeigt:

$$E_{Diss,CH} < E_{Diss,CD} \quad (10)$$

Aus den Dissoziationsenergien können die Geschwindigkeitskonstanten mit der Arrhenius-Gleichung abgeleitet werden. Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{Diss}}{R \cdot T}} \quad (11)$$

A: präexponentieller Faktor

E_{Diss} : Dissoziationsenergie

R: $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T: Temperatur in Kelvin

Also gilt:

$$k_{CH} > k_{CD} \quad (12)$$

Der kinetische Isotopeneffekt bewirkt, dass eine Reaktion mit C-H-Bindungen im Vergleich zu C-D-Bindungen bis um den Faktor sieben schneller verläuft.

Die folgende Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten und der Quantenausbeute der Photoreaktion:

$$\Phi = \frac{k_R}{k_R + k_D + k_F} \quad (13)$$

Φ : Quantenausbeute

k_R : Geschwindigkeitskonstante der Photoreaktion

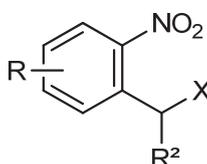
k_D : Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Deaktivierung

k_F : Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz

Wird eine C-H- bzw. C-D-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebrochen, so hat die Isotopensubstitution einen erheblichen Einfluss. In der *o*-Nitrobenzylphotochemie wird im ersten photochemisch ausgelösten Schritt ein H-Atom durch die Nitrogruppe von der α -Position abstrahiert. Dieser Schritt konkurriert mit der Deaktivierung der angeregten Zustände (S_1 , T_1) im Grundzustand. Wird Wasserstoff durch Deuterium ersetzt, ist ein Isotopeneffekt nach der Bestrahlung zu erwarten^[71]. Deuterierte Verbindungen haben eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit und daher ist die Quantenausbeute der Photolyse geringer.

3.2.1.7. Einfluss von Substituenten auf photochemische Eigenschaften

Die Effizienz der Photolyse von *o*-Nitrobenzylverbindungen zu kontrollieren ist kompliziert. Sie hängt von der Absorbanz des Chromophors und der Quantenausbeute der Photolyse ab. Finden Modifikationen an der Stammverbindung statt, so könnte diese strukturelle Veränderung am Molekül Einfluss auf die genannten Parameter haben^[69]. Das unten aufgeführte Molekül zeigt eine allgemeine Struktur für *o*-Nitrobenzylderivate.



Eine maximal bathochrome Verschiebung kann durch Elektronendonoren in *para*- und *meta*-Position zu einer Akzeptorgruppe (hier die Nitrogruppe) erreicht werden. Idealerweise besteht dieser Donor aus einer Methoxygruppe. Durch diese Substitution wird eine Anregung bereits bei 400 nm erreicht. Weitere Untersuchungen ergaben, dass eine Änderung der Bindungsstärke zum α -Wasserstoff des benzylichen Kohlenstoffs Auswirkungen auf die Effizienz der Photolyse hat. Je schwächer diese Bindung ist, desto höher ist die Quantenausbeute^[48, 69].

Substitutionen am aromatischen Ring, sowie an der α -Position bewirken deutliche Änderungen der Zerfallsgeschwindigkeit des *o*-Nitrointermediats. Diese Modifikationen beeinflussen die photochemischen Eigenschaften der Verbindung. Somit können zum Beispiel die Geschwindigkeitskonstanten der Freisetzung der Abgangsgruppe um mehrere Größenordnungen variieren. Wird eine Carboxylgruppe in α -Position eingeführt, so findet eine Beschleunigung des Zerfalls des *aci*-Nitrointermediats statt. Daraus ergibt sich, dass die Quantenausbeuten der Produktbildung für Verbindungen mit einer α -Carboxylgruppe deutlich höher liegen^[48].

3.2.2. Photolytischer Abbau von *Caged Compounds*

In diesem Kapitel wird der photolytische Abbau von *Caged Compound*-Derivaten untersucht.

3.2.2.1. GC-MS-Untersuchungen der Photolyse von *Caged Compounds*

Um orthogonale Chromophore darstellen zu können, werden zunächst Untersuchungen zu Abbaugeschwindigkeiten von *Caged Compound*-Derivaten mit unterschiedlichen Abgangsgruppen durchgeführt. Daraus werden Informationen zu verschiedenen Derivaten im Hinblick auf das Design von Bichromophoren gesammelt. Der photolytische Abbau von verschiedenen *Caged Compounds* wird mittels GC-MS untersucht. Im Vordergrund standen *Caged Acetate* und *Caged Benzoate*. Dabei fanden Bestrahlungen bei 360 nm und 405 nm für verschiedene Verbindungen statt, wobei die Bestrahlungsdauer variiert wurde. Im Folgenden werden Verbindungen aufgeführt, von denen der photolytische Abbau untersucht wurde.

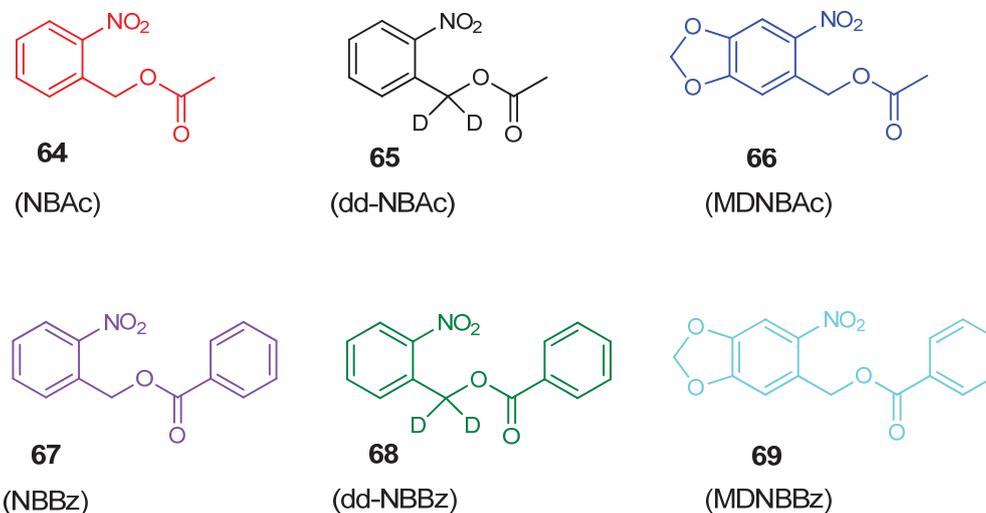


Abbildung 53: Darstellung von *Caged Acetaten* und *Caged Benzoaten*

Die folgenden Abbildungen beschreiben die Ergebnisse von photolytischen Messungen. Hierbei wird die relative Menge an *Caged Compound* gegen die Bestrahlungszeit bei der jeweiligen Wellenlänge aufgetragen.

3.Hauptteil

In den beschriebenen Verbindungen wird zwischen *Caged* Acetaten und *Caged* Benzoaten unterschieden. In Abbildung 54 ist zunächst der Abbau von *Caged* Acetaten **64**, **65** und **66** bei einer Wellenlänge von 405 nm dargestellt. Hier wird die relative Menge an *Caged* Acetat gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen.

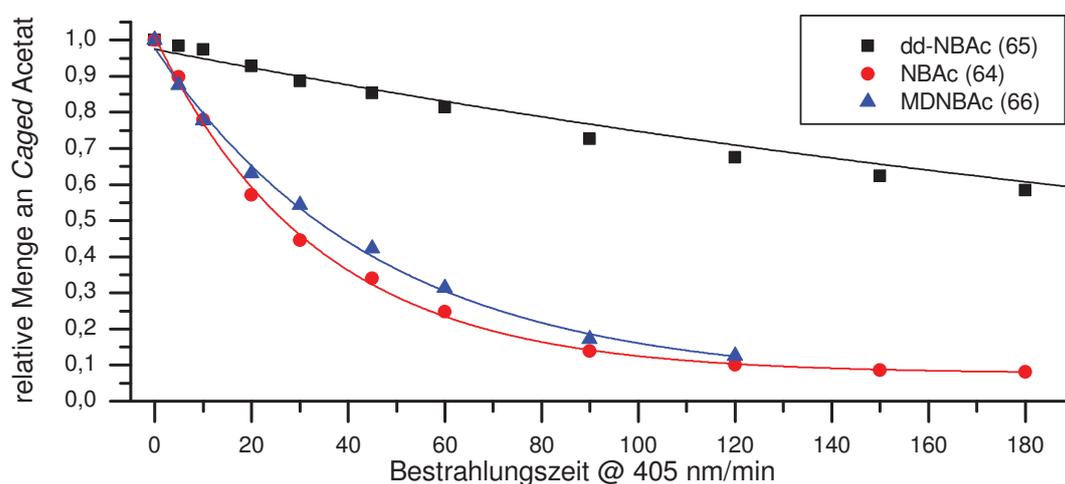


Abbildung 54: Photolytischer Abbau von *Caged* Acetaten bei 405 nm

Die rote Kurve beschreibt den photolytischen Abbau der Standardverbindung *o*-Nitrobenzylacetat (**64**). Im Vergleich dazu baut das doppelt deuterierte Derivat (**65**, schwarze Kurve) deutlich langsamer ab. Dies zeigt, dass der kinetische Isotopeneffekt die Quantenausbeute wie erwartet stark reduziert. Die Absorptionsspektren für **64** und **65** sind praktisch identisch, da es sich um den gleichen Chromophor handelt.

4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylacetat (**66**) hat im bathochromen Bereich eine höhere Absorption als *o*-Nitrobenzylacetat (**64**) selbst^[48]. Dennoch wird für **66** ein langsamerer photolytischer Abbau beobachtet als für **64**. Dies deutet auf eine geringere Quantenausbeute für die Photolyse von **66** hin. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von *Bley et al.*^[53], die analoge Bestrahlungen unter anderen Bedingungen durchgeführt haben.

Für **66** wird nach 90 min ein Umsatz von 77 % beobachtet, für **65** hingegen 18 %. Wird die Bestrahlungszeit auf 120 min verlängert, so steigt der Umsatz für **66** auf 87 %, der für **65** auf 30 %. Das bedeutet, dass die längere Bestrahlungszeit den Umsatz erhöht, jedoch die Selektivität reduziert.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Verhältnisse der Abbaugeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ min den Verbindungen **64-66** aufgeführt.

Tabelle 1: Photolysegeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ min der Verbindungen **64-66** bei 405 nm

	Abbaugeschwindigkeit pro min / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$]	Abbaugeschwindigkeit pro s / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBAc (65)	9.25	0.154	1
NBAc (64)	97.4	1.62	11
MDNBAc (66)	71.1	1.19	7.7

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass der photolytische Abbau vom *Caged* Acetat **66** um den Faktor 7.7 schneller verläuft als bei Verbindung **65**.

Im Folgenden ist in Abbildung 55 der photolytische Abbau der gleichen Acetate bei einer Wellenlänge von 360 nm anstelle von 405 nm aufgeführt. Auch hier wird die relative Menge an *Caged* Acetat gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen.

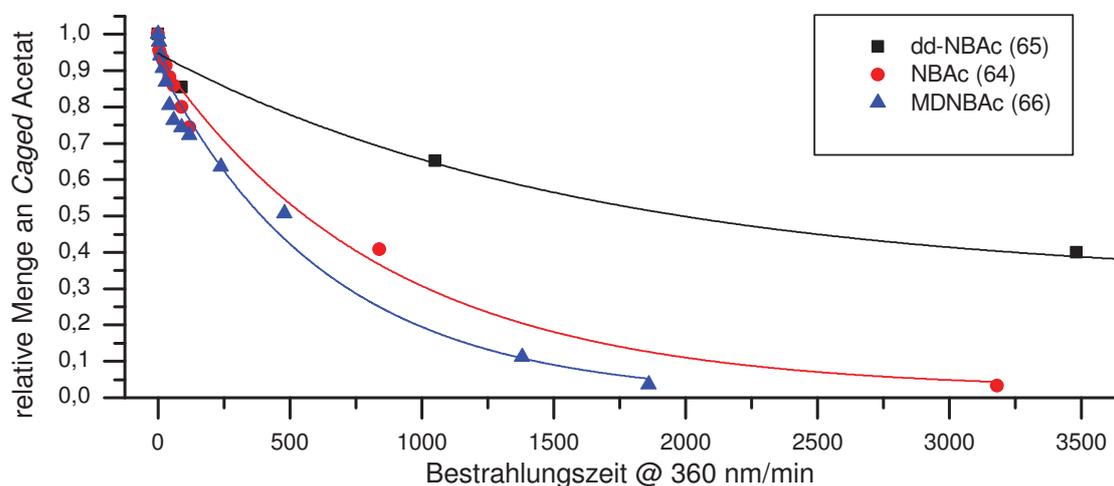


Abbildung 55: Photolytischer Abbau von *Caged* Acetaten bei 360 nm

Erwartungsgemäß ist bei der Bestrahlung der Verbindungen bei einer Wellenlänge von 360 nm ein ähnlicher photolytischer Abbau zu beobachten. Es fällt aber auf, dass die erforderlichen Bestrahlungszeiten um ein Vielfaches länger sind, obwohl der Absorptionskoeffizient bei 360 nm deutlich höher ist. Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Lampenleis-

3.Hauptteil

tung bei 405 nm circa 13 mal größer ist, als bei 360 nm (die Lampenleistung wurde in Photonen pro Sekunde gemessen)^[47].

Der Abbau der deuterierten Verbindung ist auch hier der langsamste. Allerdings ist bei dieser Wellenlänge die Photolyse von 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylacetat (**66**) schneller, als die von *o*-Nitrobenzylacetat (**64**). Die dazugehörigen berechneten Geschwindigkeiten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 2: Photolysegeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ min der Verbindungen **64-66** bei 360 nm

	Abbaugeschwindigkeit pro min / [μmol/(l*min)]	Abbaugeschwindigkeit pro s / [μmol/(l*s)]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBAc (65)	1.38	0.0230	1
NBAc (64)	3.77	0.0629	2.7
MDNBAc (66)	5.08	0.0846	3.7

Werden die Geschwindigkeitsverhältnisse in Tabelle 2 betrachtet, so fällt auf, dass *o*-Nitrobenzylacetat nur 2.7 mal schneller reagiert als das deuterierte Derivat. Bei 405 nm reagierte es 11 mal schneller. Diese Beobachtung ist ungewöhnlich, da beide Verbindungen die gleichen UV-Spektren besitzen und da generell davon ausgegangen wird, dass die Quantenausbeute unabhängig von der Wellenlänge ist. Bereits *C. Bochet* hat beobachtet, dass speziell bei *o*-Nitrobenzylverbindungen eine starke Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute auftritt^[72].

Wie oben schon beschrieben, photolysiert 3,4-Methylenedioxy-2-nitrobenzylacetat (**66** - 3.7 mal schneller als **65**) bei 360 nm schneller als *o*-Nitrobenzylacetat (**64** - 2.7 mal schneller als **65**) selbst. Dies ist auf den höheren Absorptionskoeffizienten zurückzuführen. Quantitativ kann dieses Verhalten nicht einfach beschrieben werden. Die Abbaugeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ min ergeben sich nach:

$$-\frac{d[E]}{dt} = \frac{\Phi}{V} * I_0 * (1 - 10^{-\epsilon*[E]*d}) \quad (14)$$

Der Absorptionskoeffizient ist aus den Absorptionsspektren leicht zu entnehmen, die Quantenausbeute hingegen (wellenlängenabhängig) nicht.

Um überprüfen zu können, ob die Selektivität unabhängig von der Abgangsgruppe ist, werden Bestrahlungen unter denselben Bedingungen mit analogen *Caged* Benzoaten durchgeführt. Die dazu benötigten Verbindungen sind in Abbildung 53 aufgeführt. Auch hier finden Bestrahlungsexperimente sowohl bei 360 nm, als auch bei 405 nm statt. In Abbildung 56 ist die schematische Darstellung des photolytischen Abbaus von *Caged* Benzoaten bei 405 nm aufgeführt.

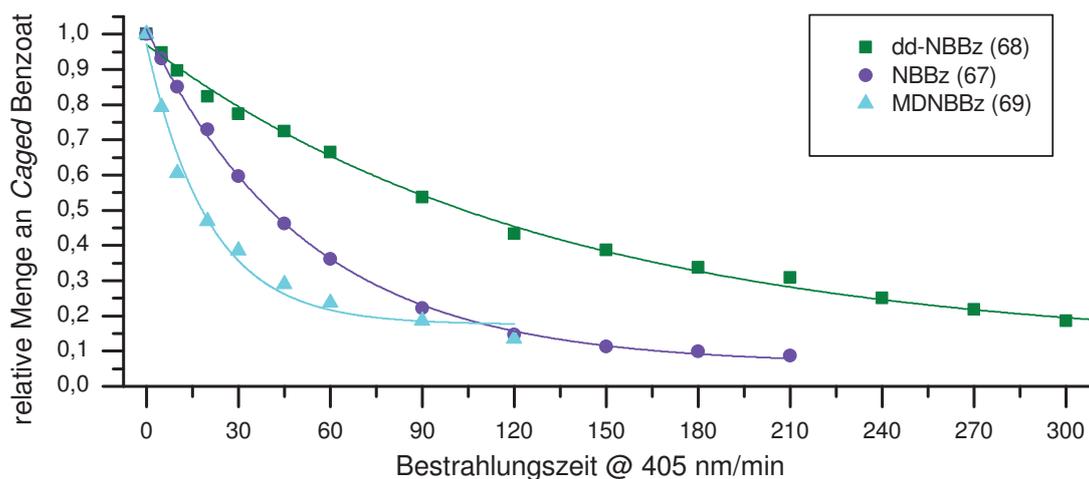


Abbildung 56: Photolytischer Abbau von *Caged* Benzoaten bei 405 nm

Die dazugehörigen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3: Photolysegeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ min der Verbindungen **67-69** bei 405 nm

	Abbaugeschwindigkeit pro min / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$]	Abbaugeschwindigkeit pro s / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBBz (68)	23.13	0.39	1
NBBz (67)	64.61	1.08	2.8
MDNBBz (69)	138.6	2.31	5.9

Die erhaltenen Ergebnisse ähneln, wie erwartet, den entsprechenden Daten der Acetate. Allerdings sind die beobachteten Selektivitäten schlechter als für die Acetate. Die Gründe hierfür sind nicht völlig klar, aber es erscheint vernünftig anzunehmen, dass hier die Abgangsgruppe einen Einfluss auf die Quantenausbeute hat. Der Abbau ist für die Benzoate im Allgemeinen schneller, ausgenommen von **67**. Auch *H. Görner* hat bei der Bestrahlung von

3.Hauptteil

o-Nitrobenzylacetat, *o*-Nitrobenzylbenzoat, 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylacetat und 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylbenzoat bei 254 nm ein uneinheitliches Bild hinsichtlich der Quantenausbeuten gefunden^[53].

Auch die *Caged* Benzoate wurden bei einer Wellenlänge von 360 nm bestrahlt. In Abbildung 57 sind die Messdaten aufgetragen.

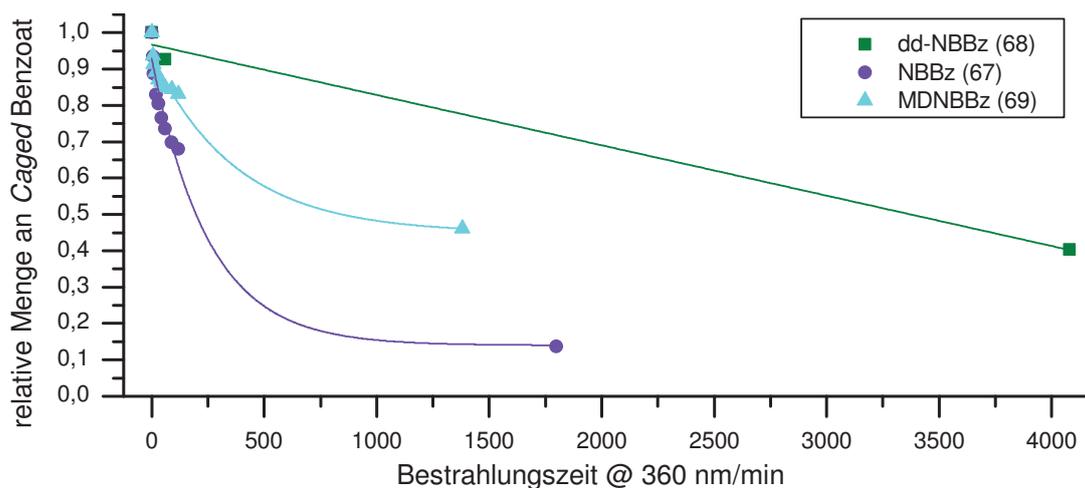


Abbildung 57: Photolytischer Abbau von *Caged* Benzoaten bei 360 nm^[72]

Die dazugehörigen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 4: Photolysegeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ min der Verbindungen 67-69 bei 360 nm

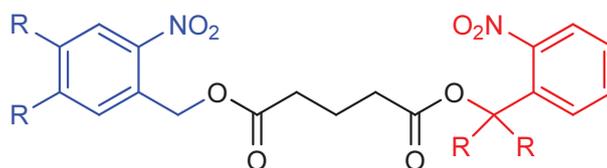
	Abbaugeschwindigkeit pro min / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$]	Abbaugeschwindigkeit pro s / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBBz (68)	0.489	0.00815	1
NBBz (67)	11.1	0.185	23
MDNBBz (69)	4.62	0.0769	9.5

Unter diesen Bedingungen photolysiert *o*-Nitrobenzylbenzoat (67) deutlich schneller als 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylbenzoat (69). Dies ist in Hinsicht auf dessen geringeren Absorptionskoeffizienten bemerkenswert, kann aber vermutlich auf die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute der Photolyse zurückgeführt werden. Das deuterierte Derivat (68) photolysiert den Erwartungen entsprechend am langsamsten.

Der Abbau des 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylbenzoat **69** verläuft beinahe um den Faktor 10 schneller als das deuterierte Derivat **68**.

3.2.3. Aufbau von Bichromophoren

Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Bichromophor-Systeme lassen sich in drei Bausteine aufteilen, eine bifunktionelle Carbonsäure und zwei verschiedene photolabile Schutzgruppen. Hierbei werden Untersuchungen von zwei chromatisch orthogonalen Schutzgruppen in einer realen Umgebung durchgeführt. Die eingeführten Schutzgruppen legen die Selektivität fest.



Die Abbildung zeigt ein solches Molekül. Bei der Konstruktion der Zielmoleküle werden dabei die vorhandenen Erkenntnisse genutzt. Auf der linken Seite (blau) wird eine bathochrom absorbierende Schutzgruppe, wie die oben diskutierte 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylschutzgruppe oder die analoge 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylschutzgruppe verwendet. Auf der rechten Seite (rot) wird die hypochrome einfache *o*-Nitrobenzylschutzgruppe oder ihr deuteriertes Derivat analog eingesetzt, um eine hohe Selektivität zu erreichen. Verbunden werden die beiden Schutzgruppen über Glutarsäure als Linker.

In der folgenden Abbildung sind die Bichromophore dargestellt, deren Synthesen in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

3.Hauptteil

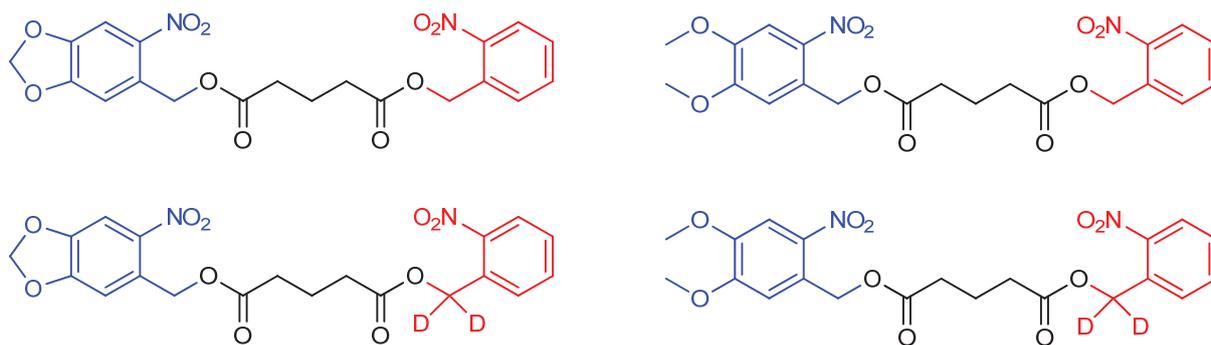


Abbildung 58: Zielmoleküle

Hierbei erschließen sich mehrere Synthesewege, die im Folgenden besprochen werden.

3.2.3.1. Darstellung von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat

Das folgende Reaktionsschema veranschaulicht die Darstellung eines bifunktionellen Systems, bestehend aus einer 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylschutzgruppe und einer einfachen *o*-Nitrobenzylgruppe. Die Synthese der deuterierten Schutzgruppe erfolgt analog.

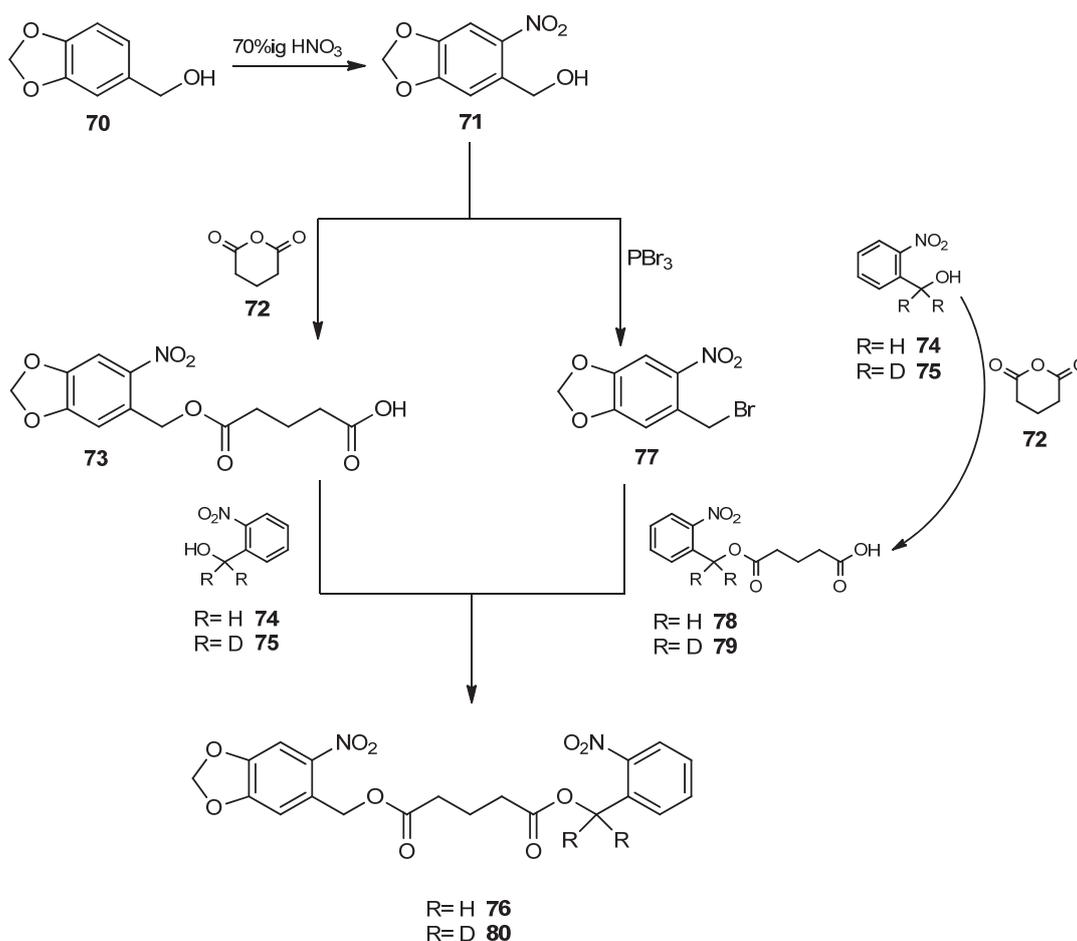


Abbildung 59: Synthese der Modellverbindungen **76** und **80**

Zur Synthese der Zielmoleküle werden zwei Strategien verfolgt. Bei beiden ist gemeinsam, dass sie auf einer Ringöffnung des Glutarsäureanhydrids (**72**) mit einem benzylichen Alkohol beruhen. Dies garantiert die Bildung des Monoesters bei der Einführung der ersten Schutzgruppe.

In beiden Reaktionssequenzen wird zunächst 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol (**71**) dargestellt. Nach der ersten Strategie wird **71** dann mit Glutarsäureanhydrid (**72**) zum Mono-

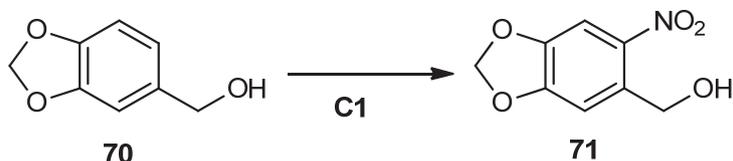
ester **73** umgesetzt. Dieser kann mit *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**) oder dessen deuterierten Analogon **75** zu den Zielmolekülen **76** und **80** mit DCC als Kopplungsreagenz umgesetzt werden.

Alternativ kann 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol (**71**) in sein Bromid (**77**) überführt werden. Dies kann dann mit den Monoestern (**78** und **79**), die bei der Umsetzung des Glutarsäureanhydrids (**72**) mit *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**) oder dessen Analogon **75** entstanden sind, zu den Zielmolekülen **76** und **80** umgesetzt werden.

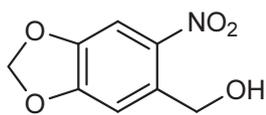
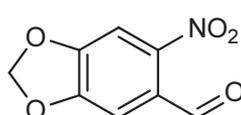
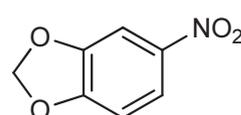
Zunächst soll im Folgenden die Synthese des 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohols (**71**) beschrieben werden.

3.2.3.1.1. Synthese von 4,5-(Methylenedioxy)-2-nitrobenzylalkohol (**71**)

In diesem Kapitel wird die Synthese von 4,5-(Methylenedioxy)-2-nitrobenzylalkohol (**71**) ausgehend von 3,4-Methylenedioxybenzylalkohol (**70**) diskutiert.



In früheren Arbeiten wurde diese Synthese mit einer Ausbeute von bis zu 91 % beschrieben^[48], indem 3,4-Methylenedioxybenzylalkohol (**70**) mit rauchender Salpetersäure bei 0 °C in Eisessig umgesetzt wurde. Allerdings zeigte sich, dass diese Methode schlecht reproduzierbar ist. Neben dem gewünschten Produkt **71** wird im Rohprodukt auch der nitrierte Aldehyd **81** als Folge einer unerwünschten Oxidation und das Produkt **82** als Folge einer retro-Friedl-Crafts-Reaktion gefunden.

**71****81****82**

Durch eine säulenchromatische Auftrennung konnte der Alkohol **71** rein erhalten werden. Allerdings ist eine direkte Nitrierung mit hoher Ausbeute wünschenswert. Daher wird eine Optimierung der Reaktionsbedingungen angestrebt.

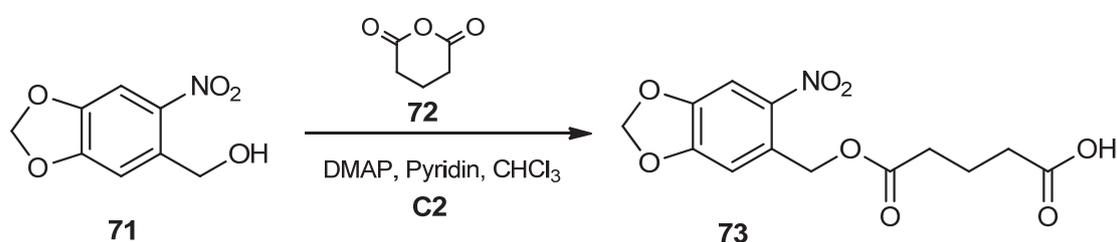
Um das Oxidationsvermögen des Reaktionsmediums zu reduzieren, wurde in 65%iger Salpetersäure nitriert. Auch hier werden die bereits oben beschriebenen unerwünschten Verbindungen erhalten. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte hier nicht erfolgen.

Im dritten Versuch wird mit 70%iger Salpetersäure bei -10 °C nitriert, wobei die Innentemperatur des Kolbens 0 °C nicht übersteigt, um eine doppelte Nitrierung zu vermeiden^[73]. Auch hier entstehen, neben dem nitrierten Produkt, noch weitere Nebenprodukte, die säulenchromatisch voneinander getrennt werden müssen.

Im nächsten Schritt wird der nitrierte Benzylalkohol **71** mit Glutarsäure entsprechend dem ersten Syntheseweg umgesetzt.

3.2.3.1.2. Synthese von 5-(4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (**73**)

Die Umsetzung zum Ester **73** ist in **C2** beschrieben.



In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *A. Blanc*^[68] wird hier die photolabile Schutzgruppe **71** mit Glutarsäureanhydrid (**72**) in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in Chloroform und Pyridin versetzt. Durch Verlängern der Reaktionszeit konnte die Ausbeute

3.Hauptteil

deutlich gesteigert werden. Nach einer sauren Aufarbeitung wird die gewünschte Verbindung **73** mit einer Ausbeute von 56 % erhalten.

Da die Nitrierung in **C1** schwer reproduzierbar ist und Ausbeuteverluste durch die Bildung von Nebenprodukten auftreten, wird eine alternative Synthese getestet.

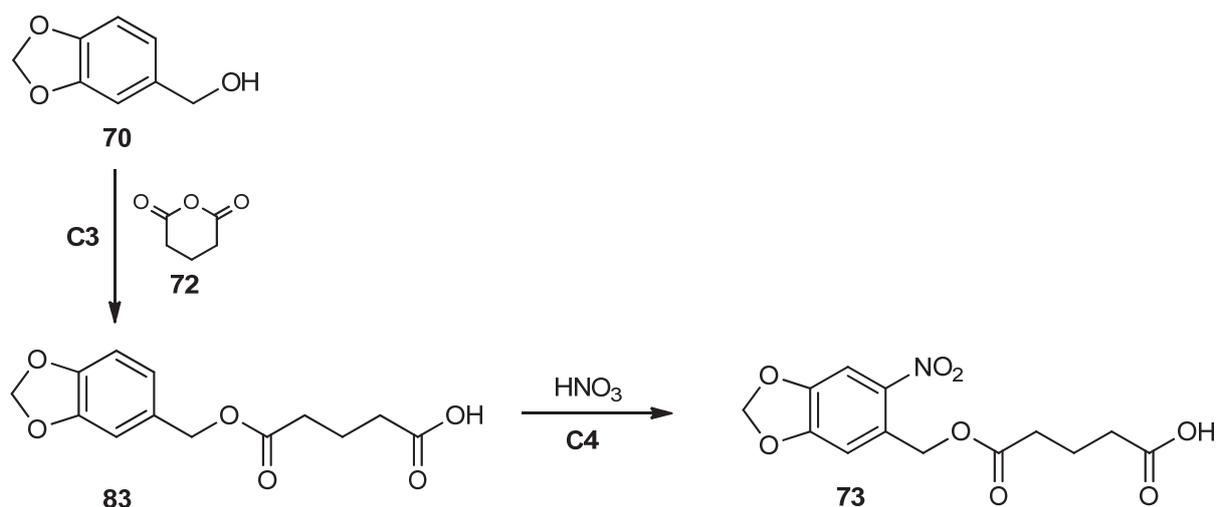


Abbildung 60: Synthesestrategie zur Darstellung der Verbindung **73**

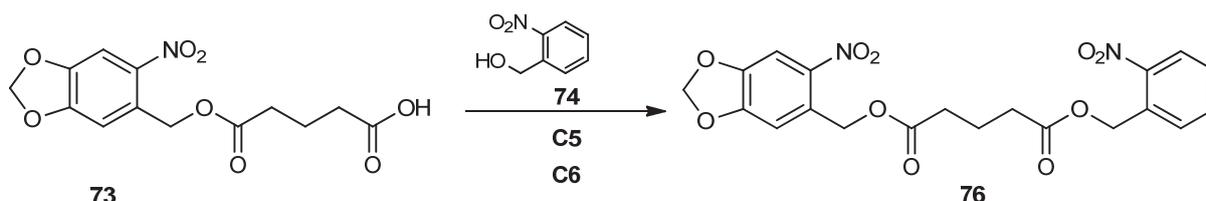
Ausgehend von 3,4-Methylenedioxybenzylalkohol (**70**) findet zunächst eine Veresterung mit Glutarsäureanhydrid (**72**) statt (**C3**). Diese Reaktion wird, wie in **C2** beschrieben, durchgeführt. Nach Aufarbeitung wird **83** in einer Ausbeute von 59 % erhalten.

Im nächsten Schritt wird der Monoester **83** mit 65%iger Salpetersäure nitriert. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die labile benzyliche Hydroxylgruppe, die zu den Problemen bei der Nitrierung von **70** geführt hat, bei der Nitrierung in **C4** als Ester geschützt ist. In früheren Arbeiten von *B. Bier*^[47] wurde bereits eine ähnliche Beobachtung gemacht.

Der Monoester **83** wird auf -10 °C gekühlt und tropfenweise Salpetersäure zugegeben. Die Innentemperatur wird unterhalb von 0 °C gehalten, um eine doppelte Nitrierung zu vermeiden. Nach beendeter Reaktion wird **73** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % rein erhalten. Durch die alternative Synthesesequenz konnte die Ausbeute über beide Stufen von **73** auf 50 % gesteigert werden.

3.2.3.1.3. Synthese von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**76**)

Im nächsten Schritt soll das erste Zielmolekül, der Diester **76**, durch Kopplung des gerade beschriebenen Esters **73** mit *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**) dargestellt werden. Dafür muss einer der Bausteine zur Kopplung aktiviert werden. Hierzu existieren verschiedene Möglichkeiten.



Angelehnt an eine Synthesevorschrift von *A. Blanc*^[68] wird **73** mit *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**) in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Pyridin und Chloroform umgesetzt (**C5**). Allerdings hat hier keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **76** stattgefunden. Eine Kopplung zum Diester konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht realisiert werden. Sowohl das Variieren der Reaktionsdauer, als auch der Reaktionstemperatur erbrachten keine neuen Erkenntnisse. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist es nicht möglich den Molekulaufbau zu **76** zu realisieren.

Da der Syntheserversuch mit DCC als Kopplungsreagenz nicht erfolgreich war, wurde angelehnt an eine Vorschrift von *M. Wedel*^[74] die Veresterung von **73** mit **74** versucht. Hierbei wird die Säurekomponente **73** in Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und mit *o*-Nitrobenzylalkohol in Gegenwart von DMAP, Triethylamin und 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphorinan-2,4,6-trioxid (C^{O} T3P) versetzt. Auch hier fand keine Umsetzung zum Produkt **76** statt. NMR-spektroskopisch ist keine Kopplung zum Diester nachweisbar. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte die Darstellung von **76** nicht realisiert werden.

Da mit den beiden oben beschriebenen Methoden das Zielmolekül **76** nicht isoliert werden konnte, wird eine weitere Methode zur Aktivierung untersucht (siehe Abbildung **61**). Hierbei wird die Carbonsäure **73** zunächst in ein Säurechlorid überführt, um so ein aktives Reagenz zur Kopplung zu erhalten.

3.Hauptteil

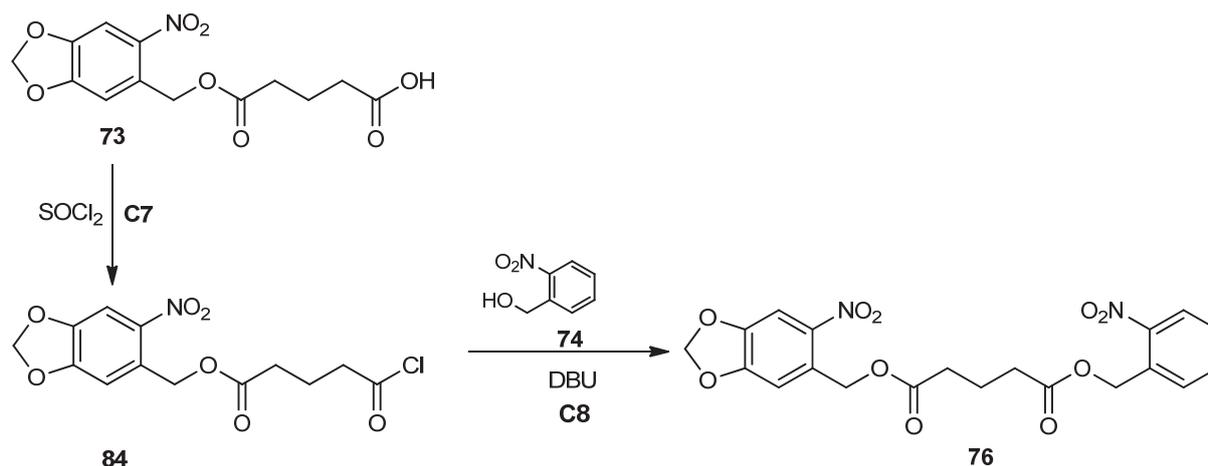


Abbildung 61: Synthesemethode zur Darstellung der Verbindung **76**

Die Darstellung des Säurechlorids **84** ist angelehnt an eine Synthesevorschrift von *D. L. Tuleen*^[75]. Hierzu wird Verbindung **73** gekühlt und mit Thionylchlorid umgesetzt. Im Wasserstrahlvakuum wird überschüssiges Thionylchlorid entfernt. Die weitere Umsetzung des Säurechlorids **84** findet wegen dessen hydrolytischen Empfindlichkeit ohne weitere Aufarbeitung statt.

In der nächsten Stufe wird *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**) mit dem Säurechlorid verestert. Bei der Reaktion (**C8**) wird das Säurechlorid **84** in Benzol vorgelegt und mit **74** in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) versetzt. Nach Aufarbeitung wird ein brauner Feststoff erhalten. Analytische Untersuchungen zeigen, dass das gewünschte Produkt **76** nicht entstanden ist.

Eine weitere Variante beinhaltet, das Molekül entgegengesetzt aufzubauen (Strategie 2 aus Abbildung **59**). Hierbei wird zunächst wie oben beschrieben ausgehend von *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**) und Glutarsäureanhydrid (**72**) der Monoester **78** aufgebaut. Dieser kann dann mit 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol (**71**) gekoppelt werden. Dies hat den Vorteil, dass **71**, welches synthetisch nur in schlechten Ausbeuten zugänglich ist, erst zu einem späten Zeitpunkt in die Synthesesequenz eingebracht wird.

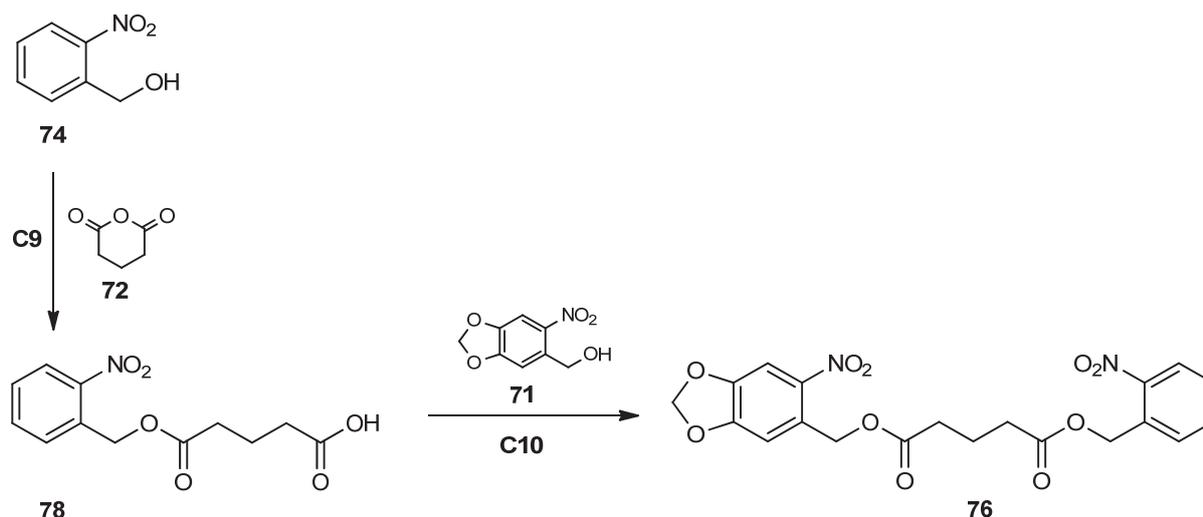


Abbildung 62: Synthesemethode zur Darstellung der Verbindung 76

Ausgehend von *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**) findet angelehnt an einer Vorschrift von A. Blanc^[68] eine Monoveresterung statt (**C9**). Hierbei wird das Edukt **74** mit Glutarsäureanhydrid (**72**) in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in Pyridin und Chloroform versetzt. Nach einer sauren Aufarbeitung wird Verbindung **78** erhalten. Abweichend von A. Blanc wird die Reaktionstemperatur erhöht und die Reaktionszeit verlängert. Hierdurch kann die Ausbeute von 29 % auf 58 % gesteigert werden.

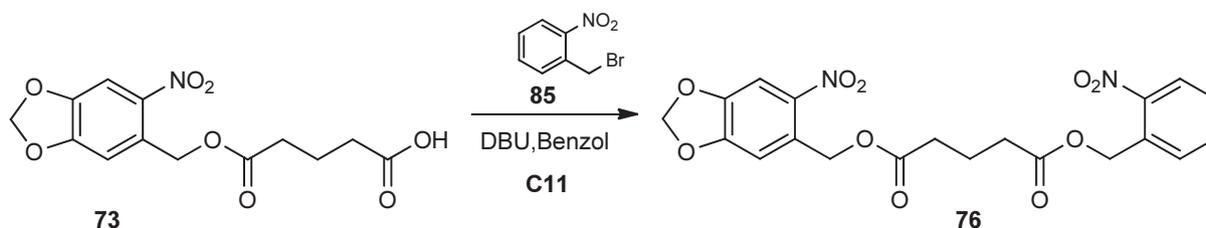
Zur Kopplung zum Diester wird der Monoester **78** mit 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol (**71**) in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Pyridin und Chloroform versetzt und für mehrere Tage bei hohen Temperaturen gerührt (**C10**). Nach anschließender Aufarbeitung wird ein gelber Feststoff erhalten. Dieses enthält neben dem dargestellten Produkt weitere Verunreinigungen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass nicht reagierte Ausgangsverbindungen vorliegen. Diese Auswertung beweist, dass die vorliegende Synthesemethode zur Darstellung der Modellverbindung **76** nicht geeignet ist. Die Ausbeute fällt zu gering aus und die Verunreinigungen lassen sich schwer entfernen. Somit wird nach einer weiteren Synthesesequenz gesucht.

Da die bisherigen Versuche zu Kopplung nicht erfolgreich waren, wird eine alternative Methode zur knüpfenden zweiten Esterbindung untersucht. Hierbei handelt es sich um die Umsetzung eines Carboxylats mit einem Bromid. Die dazu benötigten Bromide müssen zunächst synthetisiert werden.

In einem ersten Versuch soll der Monoester **73** mit *o*-Nitrobenzylbromid (**85**) gekoppelt werden.

3.Hauptteil

Angelehnt an frühere Arbeiten von der Arbeitsgruppe^[58] wird der Monoester **73** und das Bromid **85** in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) umgesetzt. Um hohe Ausbeuten zu erreichen, wurde die Reaktionszeit im Vergleich zur analogen, früheren Umsetzung um den Faktor fünf erhöht. So konnte der Diester **76** in einer Ausbeute von 80 % erhalten werden.



Alternativ kann auch die umgekehrte Strategie, der Aufbau des Diesters aus 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylbromid (**77**) und dem entsprechenden Monoester **78**, angewendet werden. Dazu wird zunächst nach Standard-Methoden^[76, 77] mit Phosphortribromid der Benzylalkohol **71** in das Benzylbromid **77** überführt (C12). Das Produkt wird nach drei Tagen bei Raumtemperatur in 79%iger Ausbeute erhalten.

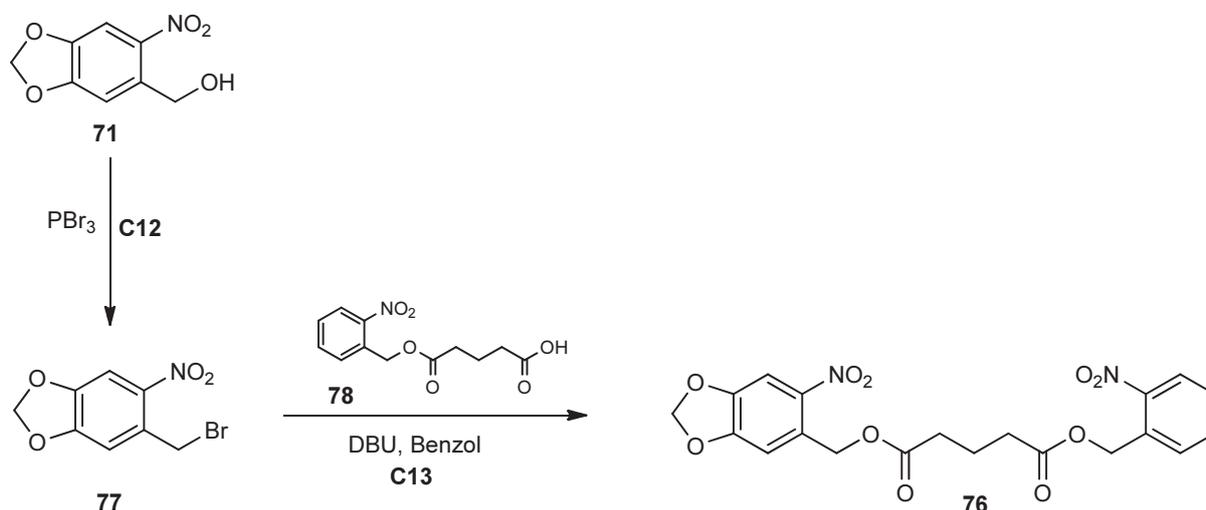


Abbildung 63: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung der Verbindung **76**

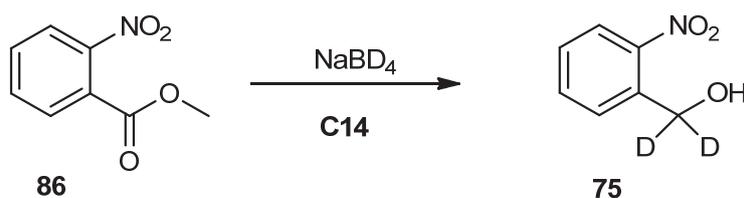
Im folgenden Schritt erfolgt die Kopplung des Monoesters **78** an 4,5-Methylenedioxy-2-benzylbromid (**77**). Wie bereits in vorherigen Reaktionen beschrieben, findet die Darstellung des Diesters in Benzol mit DBU statt. Nach einer Aufreinigung wird eine säulenchromatische

Trennung des Produktes durchgeführt. Allerdings wird das Produkt nur in einer Ausbeute von 11 % erhalten. Die zuerst beschriebene Strategie ist daher zu bevorzugen.

Analog zum oben beschriebenen Aufbau von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**76**) soll der Aufbau des analogen doppelt deuterierten Derivats (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(α,α -dideutero-2-nitrobenzyl)-glutarat (**80**) erfolgen. Hierfür wird zunächst der deuterierte *o*-Nitrobenzylalkohol benötigt.

Synthese von α,α -Dideutero-2-Nitrobenzylalkohol (**75**):

Angelehnt an eine Synthesevorschrift von A. Bianco^[76] findet in diesem Schritt mithilfe von Natriumbordeuterid die Reduktion des Methyl-2-nitrobenzoats zum deuterierten Alkohol statt (**C14**).



Anders als in der Vorschrift geschrieben, wird die Reaktionsmischung 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Rahmen einer Bachelorarbeit von M. Gorzka^[78] wurde dabei die optimale Reaktionsdauer experimentell untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass eine Reaktionsdauer von fünf Tagen zu geringe Ausbeuten liefert und von drei Wochen zu vielen Nebenprodukten führt. Nach einer sauren Aufarbeitung wird die gewünschte Verbindung mit einer Ausbeute von 73 % erhalten. Die Integration im NMR-Spektrum zeigt, dass das Produkt zu 95 % deuteriert wurde. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist für die CD_2 -Gruppe am quartären Kohlenstoffatom ein schwaches Signal zu erkennen und spaltet sich zu einem Quintett auf. Deuterium führt zur Linienverbreiterung, so dass die Signale der Gruppe kaum erkennbar sind.

3.Hauptteil

Im nächsten Schritt wird der Monoester **79** analog zur Synthese der nicht deuterierten Verbindung aufgebaut (**C15**).

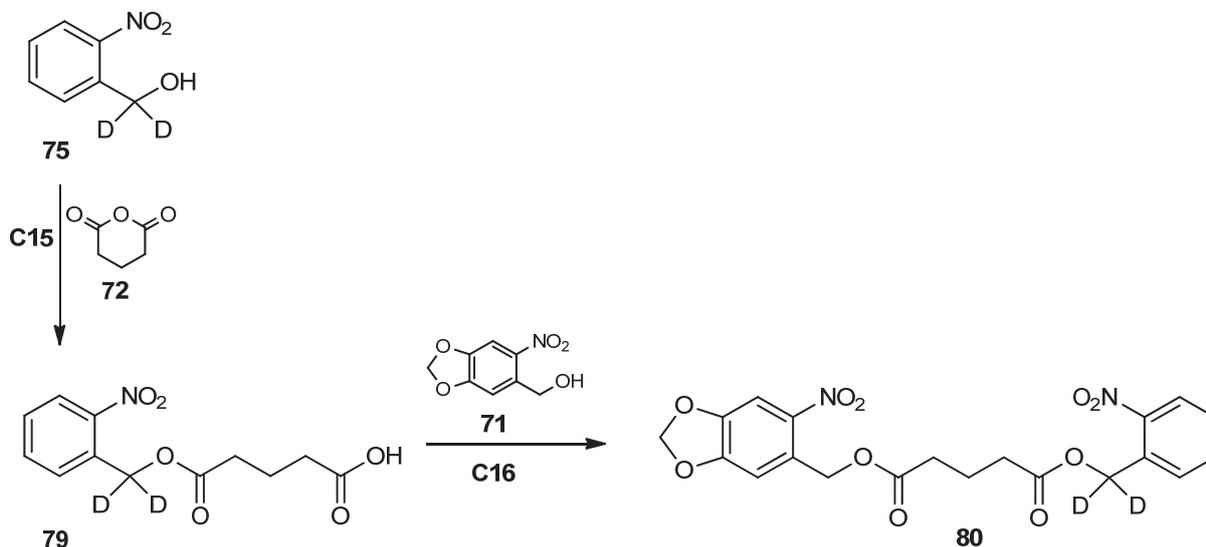
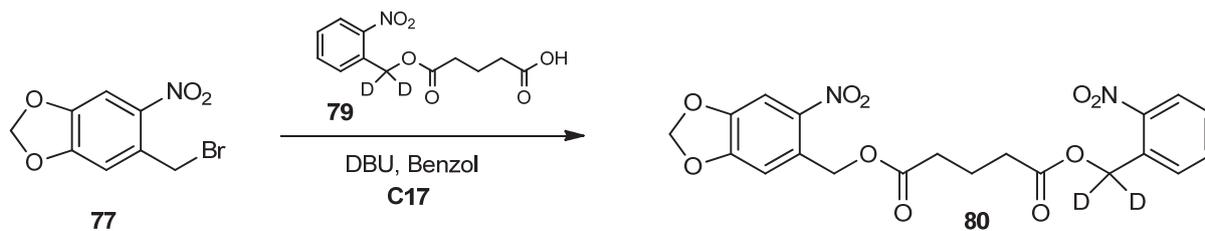


Abbildung 64: Synthesemethode zur Darstellung der Verbindung **80**

Die Vorschrift ist angelehnt an *A. Blanc*^[68], wobei eine Verlängerung der Reaktionsdauer und Erhöhung der Rektionstemperatur zur Folge hat, dass höhere Ausbeuten erzielt werden. Hierbei wird α,α -Dideutero-2-nitrobenzylalkohol (**75**) in Chloroform und Pyridin in Gegenwart von DMAP mit Glutarsäureanhydrid versetzt. Nach anschließender saurer Aufarbeitung wird ein Feststoff mit einer Ausbeute von 63 % erhalten.

Der nächste Schritt beschreibt die Kopplung mit der zweiten Schutzgruppe 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol **71** zum Diester **80**. Dabei wird die davor synthetisierte Verbindung **79** in Gegenwart von DMAP und DCC, welches als Kopplungsreagenz dient, mit **71** in Chloroform und der Base Pyridin versetzt. Ähnlich zu den oben beschriebenen Syntheseversuchen zum nicht deuterierten Derivat konnte auch hier kein Produkt isoliert werden.

Da die aufgeführte Synthese nicht erfolgreich war, wird eine alternative Methode angestrebt. Diese verläuft analog zur erfolgreichen Synthese des nicht deuterierten Derivats und geht vom Monoester **79** und Bromid **77** aus.



Die Synthese des deuterierten Monoesters **79** wurde oben bereits beschrieben. Dieser wird mit dem Bromid **77**, dessen Synthese ebenfalls oben schon beschrieben wurde, umgesetzt. Der deuterierte Diester **80** wird nach einer säulenchromatischen Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 73 % rein erhalten.

3.2.3.2. Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat

In den bisherigen Kapiteln wurde eine Synthesestrategie entworfen, die es ermöglicht, Bichromophore, basierend auf der 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylschutzgruppe und der *o*-Nitrobenzylschutzgruppe, die eine chromatische Orthogonalität aufweisen, aufzubauen. Diese Methode soll nun auf weitere chromatisch orthogonale Derivate übertragen werden. In diesem Kapitel wird die Darstellung von Diestern beschrieben, die auf 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylderivaten aufbauen. Diese Systeme sind analog zu den zuvor beschriebenen, allerdings wird die bathochrom absorbierende 4,5-Methylenedioxyenschutzgruppe durch zwei Methoxygruppen ersetzt. In der folgenden Abbildung **65** ist die Herangehensweise zur Synthese des Zielmoleküls aufgeführt.

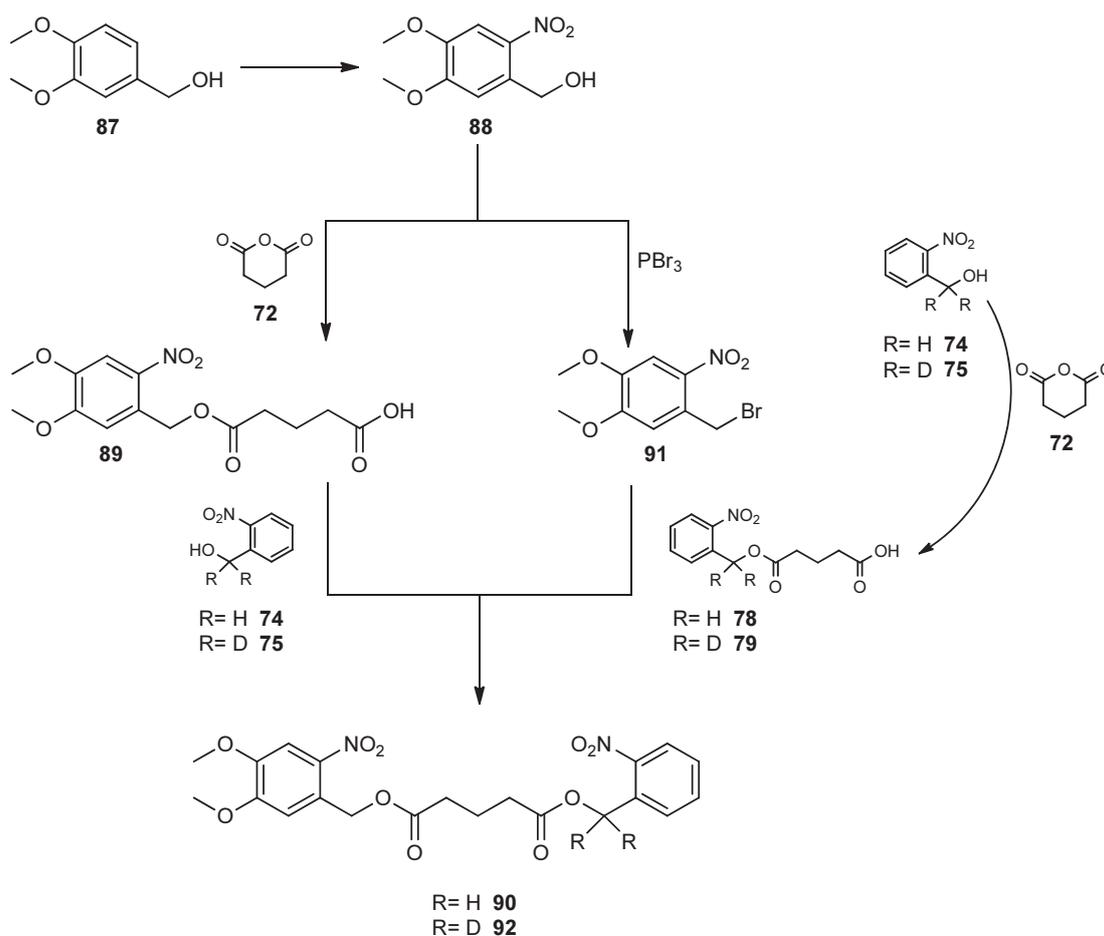
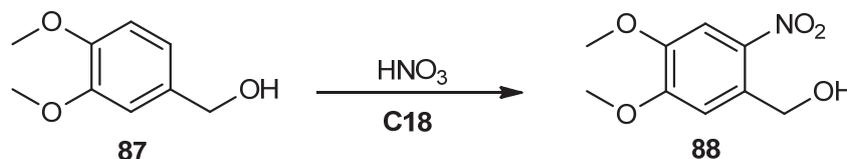


Abbildung 65: Synthese der Modellverbindungen **90** und **92**

Wie beim zuvor diskutierten Beispiel ergeben sich auch hier zwei Synthesestrategien. Zunächst findet in beiden Fällen eine Nitrierung mit Salpetersäure statt. Nach diesem Schritt gabeln sich die beiden Reaktionswege. Der erste Weg wird über eine Darstellung eines Monoesters bis zur Überführung zum Diester beschrieben. Der zweite Pfad geht über eine Substitution mit Brom, nach anschließender Kopplung zum Monoester, zur Darstellung des Zielmoleküls. Der Unterschied zwischen den beiden Wegen ist, dass bei der zweiten Syntheseroute die Zielmoleküle umgekehrt aufgebaut werden.

3.2.3.2.1. Synthese von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (**88**)

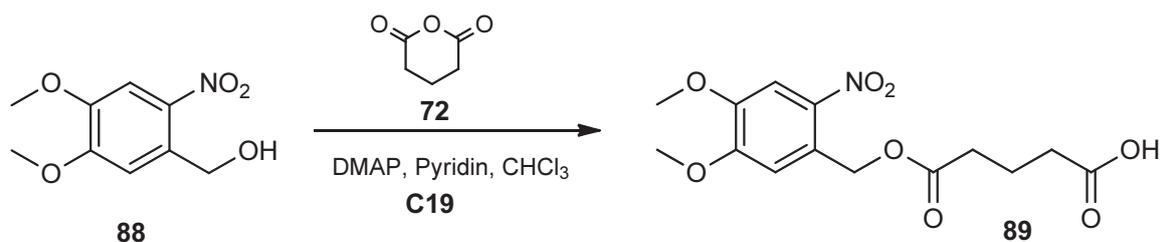
Die Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (**88**) erfolgt analog zur Darstellung des 4,5-Methylenedioxy-Derivats **71** durch Nitrierung von 4,5-Dimethoxybenzylalkohol (**87**). Auch hier treten Probleme durch doppelte Nitrierung und Oxidation als Nebenreaktionen auf, wodurch keine hohen Ausbeuten erhalten werden.



Zur Nitrierung wird unter Lichtausschluss 4,5-Dimethoxybenzylalkohol **87** bei 0 °C unter langsamen Hinzutropfen von 70%iger Salpetersäure nitriert (**C18**). Die Nitrierung erfolgt über eine elektrophile Substitution in 2-Position. Um eine doppelte Nitrierung am Aromaten zu vermeiden, wird die Reaktionszeit kurz gehalten. Es wird eine Ausbeute von 38 % erhalten.

3.2.3.2.2. Synthese von 5-(4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (**89**)

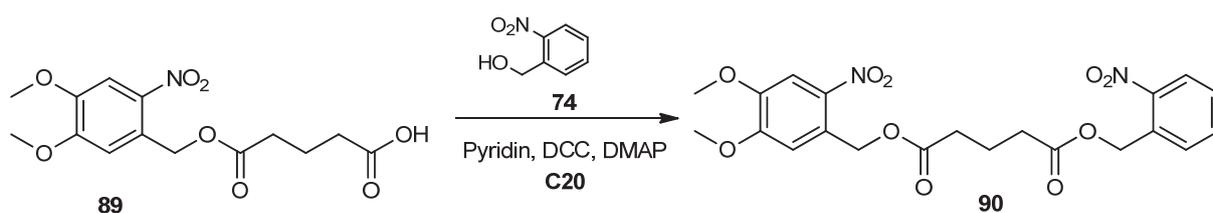
Unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben, erfolgt in der zweiten Stufe die Reaktion zu einem Monoester **89** mit der entsprechenden Säure **72** in Gegenwart von Pyridin und DMAP in Chloroform (**C19**).



Nach erfolgter Aufarbeitung wird die gewünschte Verbindung mit einer Ausbeute von 62 % isoliert. Auch hier hat das Verlängern der Reaktionsdauer, verglichen mit der in der Literatur^[68] angegebenen allgemeinen Reaktionsbedingungen, eine höhere Ausbeute ermöglicht.

3.2.3.2.3. Synthese von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**90**)

Ausgehend vom Monoester **89** soll in der Folgereaktion der Diester **90** dargestellt werden (**C20**). Die Veresterung erfolgt in Gegenwart des Kopplungsreagenz DCC (*N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid) und der Hilfsbase DMAP (4-(Dimethylamino)pyridin) unter den bereits in vorherigen Kapiteln beschriebenen Bedingungen.



Untersuchungen haben gezeigt, dass auch hier das Bichromophor **90** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden konnte.

Da der oben beschriebene Versuch zur Kopplung nicht erfolgreich war, wird eine alternative Synthesestrategie unter Verwendung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylbromid (**91**) getestet.

Diese Strategie entspricht der erfolgreichen Strategie zur Synthese des Diester-Derivats mit einer 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe.

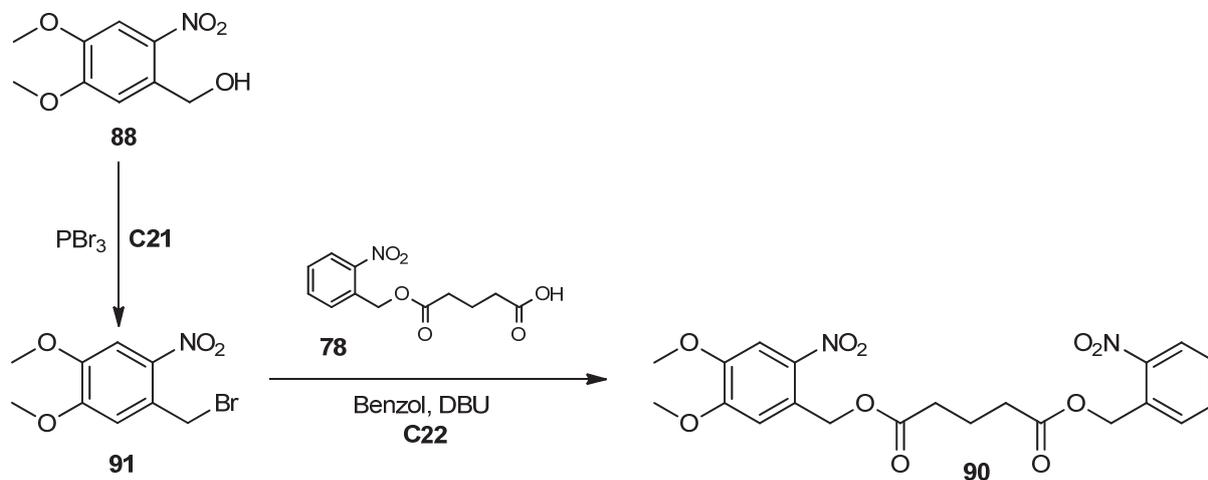


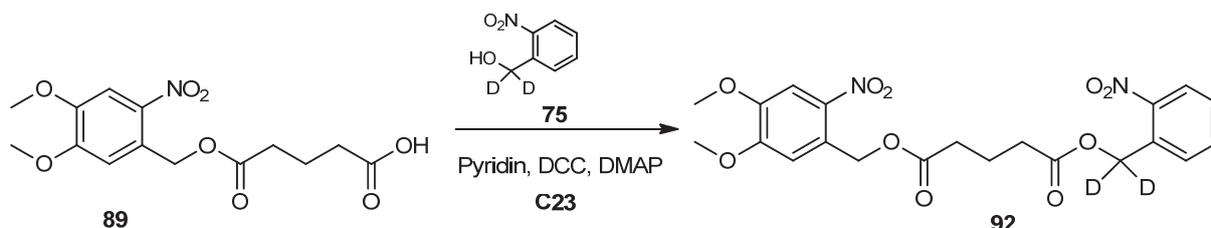
Abbildung 66: Alternativer Syntheseweg zu Darstellung der Verbindung **90**

Angelehnt an die Synthesevorschrift von *J. L. Charlton*^[77] wird in der ersten Stufe, ausgehend von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (**88**) und Phosphortribromid, eine Substitution zum 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylbromid (**91**) durchgeführt (**C21**). Hierbei wird das Edukt **88** in Dichlormethan vorgelegt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Um hohe Ausbeuten zu erreichen, wurde die Reaktionszeit im Vergleich zur analogen, früheren Umsetzung um den Faktor fünf erhöht. So konnte der Diester **90** in einer Ausbeute von 73 % erhalten werden.

Im nächsten Schritt wird der Diester **90** aufgebaut (**C22**). Für diese Reaktion wird das Bromid **91** in Benzol vorgelegt und in Gegenwart der Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) mit dem Monoester, dessen Synthese in vorherigen Kapiteln beschrieben wurde, versetzt. Nach Aufarbeitung und anschließender säulenchromatographischen Aufreinigung wird ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 50 % erhalten.

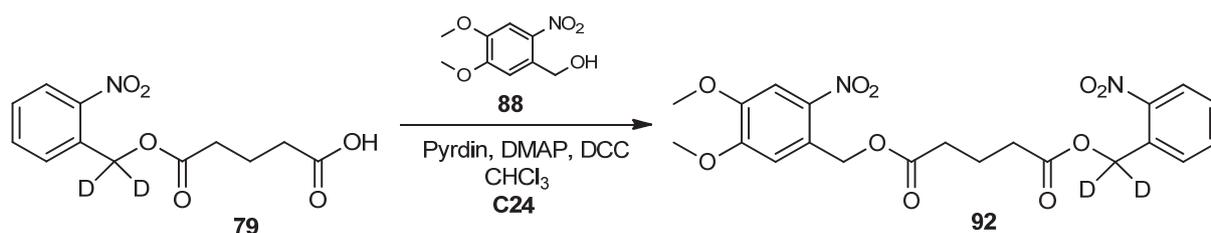
3.2.3.2.4. Synthese von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(α,α-dideutero-2-nitrobenzyl)-glutarat (**92**)

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Synthese von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**90**) beschrieben. Im Folgenden wird der Aufbau einer analogen Verbindung mit der deuterierten *o*-Nitrobenzylgruppe diskutiert.

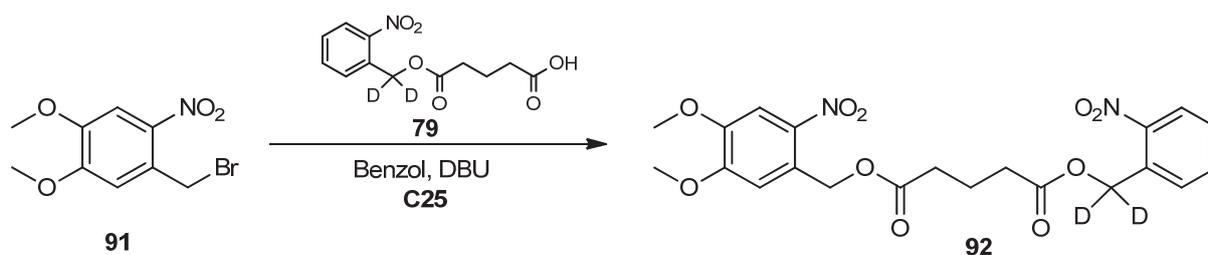


Auch hier wurde zunächst versucht den Monoester **89** direkt mit dem Alkohol **75** zu koppeln. Die Synthese der benötigten Synthesebausteine wurde bereits oben beschrieben. Es wird versucht, die beiden Edukte in Gegenwart von Pyridin, DCC und DMAP zu koppeln. Auch hier erwies sich diese Strategie als nicht erfolgreich.

Alternativ wird versucht, α,α-Dideutero-2-nitrobenzylalkohol (**75**) zunächst mit Glutarsäureanhydrid (**72**) zu verestern. Die Synthese des deuterierten Monoesters **79** wurde bereits in Kapitel 3.2.3.1.3. beschrieben und ist angelehnt an eine Vorschrift von A. Blanc^[68]. Dieser wird mit 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (**88**) wieder in Gegenwart von Pyridin, DCC und DMAP umgesetzt. Auch hier wird kein Umsatz beobachtet.



Daher wird auch hier, wie bereits bei der Synthese des nicht deuterierten Derivats, ein Aufbau des Diesters **92** aus der Carbonsäure **79** und dem Bromid angestrebt. Die Synthese beider Bausteine wurde bereits zuvor beschrieben. Die Umsetzung liefert das gewünschte Produkt **92** in 60%iger Ausbeute.



3.2.1. Bestrahlungsexperimente

Im letzten Kapitel wurden die Synthesen von Bichromophoren beschrieben, die zwei verschiedene chromatisch orthogonale, photolabile Schutzgruppen enthalten, also Schutzgruppen, die unabhängig voneinander und selektiv durch Licht unterschiedlicher Wellenlänge abgespalten werden können. Eine der beiden Schutzgruppen ist jeweils eine *o*-Nitrobenzylschutzgruppe, beziehungsweise ein deuteriertes Derivat. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass die Selektivität der Abspaltung durch Deuterierung gesteigert werden kann^[63]. Diese Beobachtung soll mithilfe der hergestellten Bichromophore überprüft werden.

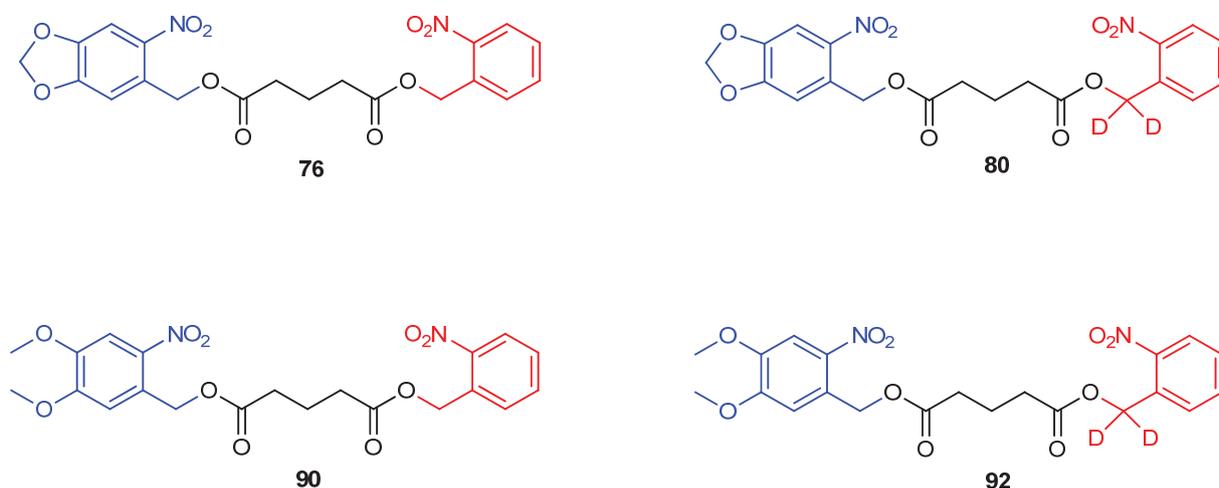


Abbildung 67: Erfolgreich dargestellte Bichromophore

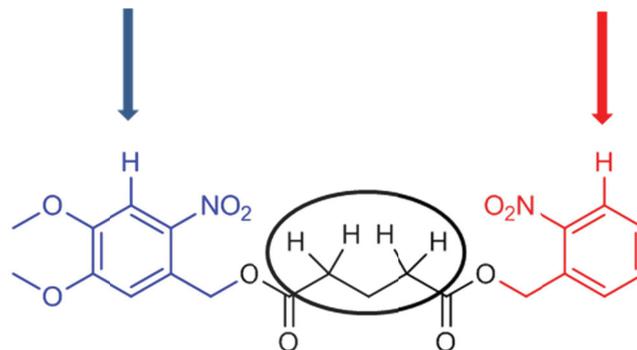
Hierzu werden die oben aufgeführten Bichromophore mit chromatisch orthogonalen Schutzgruppen photolytisch abgebaut. Für diese Untersuchungen werden Lösungen der Bichro-

3.Hauptteil

mophre in Chloroform bei 360 nm bestrahlt. Die Reaktion wird dann NMR-spektroskopisch verfolgt.

Für diese Untersuchungen werden 0.7 ml einer Messlösung definierter Konzentration (5 mmol/l) im Glas-NMR-Röhrchen bestrahlt. Die Zeitpunkte, zu denen die Proben NMR-spektroskopisch charakterisiert werden, werden dem Reaktionsverlauf angepasst. Zur Bestrahlung wird eine Atlas Photonics Lumos 43 verwendet. Um Fehler durch Hintergrundreaktionen zu vermeiden, werden die zu messenden Proben vor dem Experiment und danach unter Lichtausschluss gehalten.

Zur Ermittlung des Umsatzes für die Photolyse beider photolabiler Schutzgruppen werden drei Signale im NMR herangezogen. Hierzu werden die vier schwarz markierten Signale der Glutarsäure auf vier normiert und mit jeweils einem Signal der photolabilen Schutzgruppen (rot und blau) verglichen. Die rot und blau markierten Signale sind jeweils charakteristisch für die nicht photolysierte Schutzgruppe.



Zur Verdeutlichung wird ein Beispiel-Spektrum einer unbestrahlten Probe in **Abbildung 68** gezeigt. Die Signale sind durch farbige Pfeile hervorgehoben.

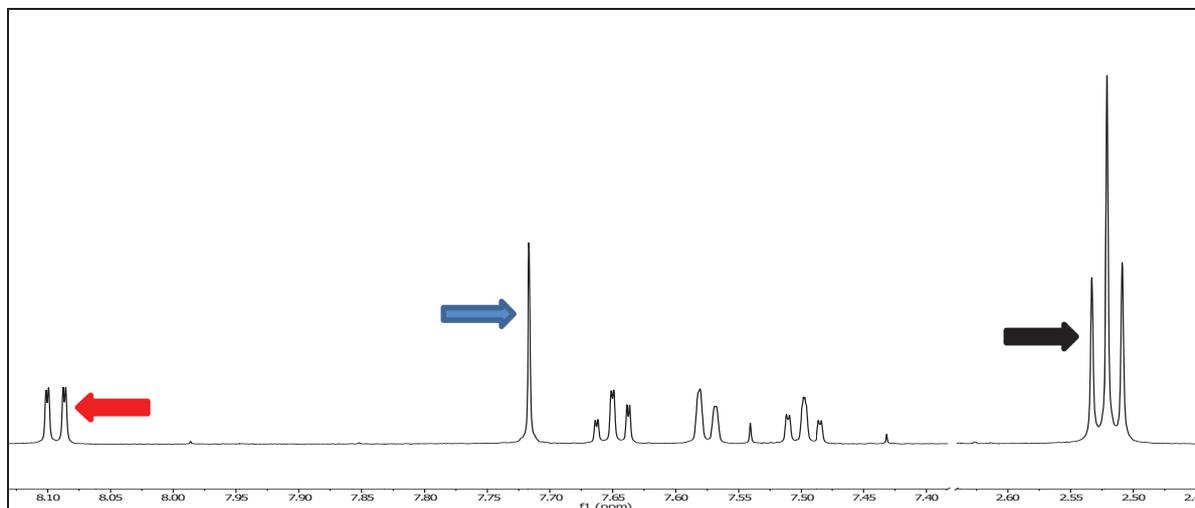


Abbildung 68: Ausgewählter Bereich des $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **90**

Das NMR-Signal bei 2.55 ppm kann den vier schwarz markierten Protonen der Glutarsäureeinheit zugeordnet werden. Das Signal bei 8.00 ppm wird dem Proton des *o*-Nitrobenzylrests (rot) und das Signal mit der chemischen Verschiebung bei 7.65 ppm der 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau) zugeordnet. Bemerkenswert hierbei ist, dass die beiden Protonenpaare der Glutarsäureeinheit (schwarz) ein gemeinsames Triplet bilden, obwohl die chemische Umgebung verschieden ist. Während der Bestrahlung wird das Spektrum in diesem Bereich komplexer (siehe folgende Abbildung, blaues Spektrum). Die Intensität des ersten Triplets nimmt, verglichen mit dem Edukt, ab (rotes Spektrum). Dafür wächst ein neues Triplet bei (2.45 ppm) heran. Dieses Signal entspricht genau dem Signal des Intermediates **78** (siehe grünes Spektrum) und kann daher der Methylengruppe einer Glutarsäure zugeordnet werden, die auf dieser Seite des Moleküls nicht verestert ist. Die Summe der beiden Signale bei 2.45 ppm und 2.55 ppm muss nach wie vor vier Protonen entsprechen. Der Vergleich dieser Signalintensität mit den beiden oben genannten Signalintensitäten erlaubt es, den photolytischen Abbau zu verfolgen.

3.Hauptteil

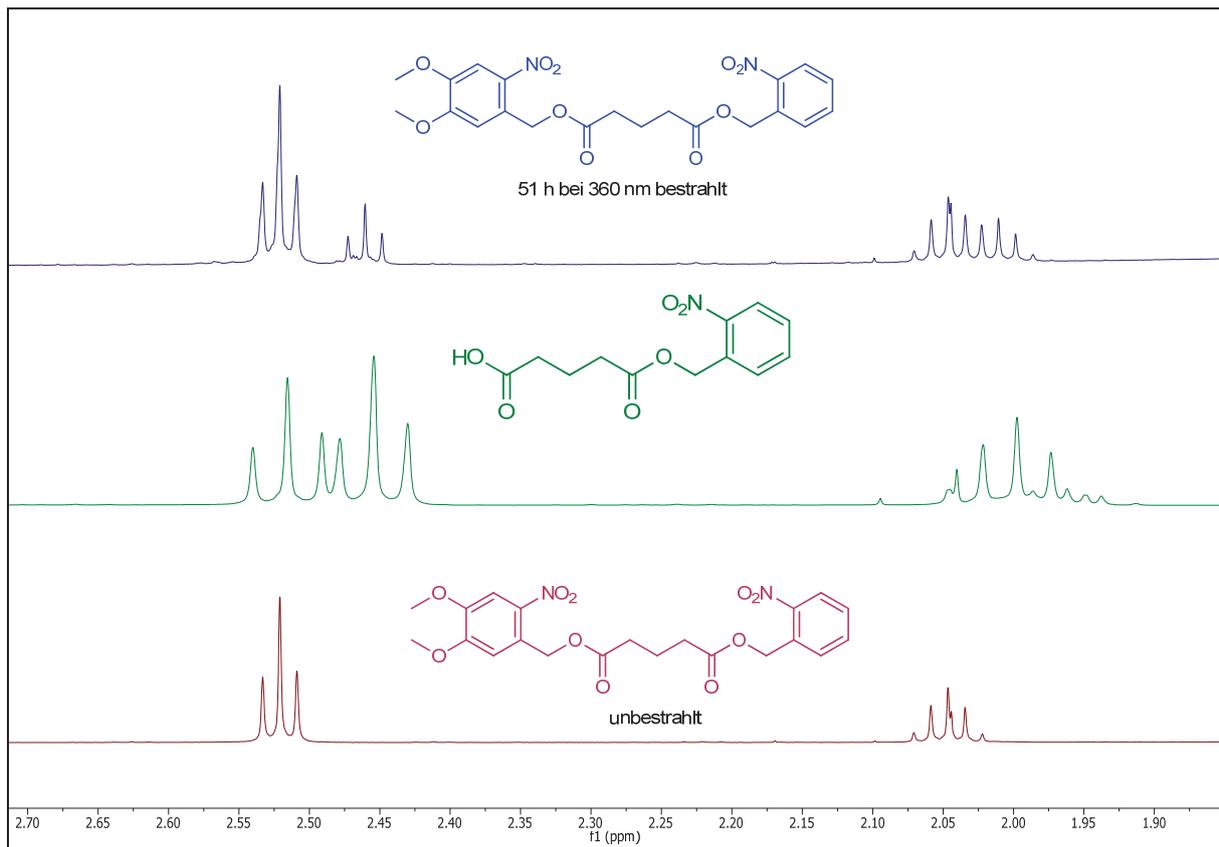


Abbildung 69: Vergleich von NMR-Spektren

Es ist deutlich zu erkennen, dass das neue Signal, welches der freien Säuregruppe zugeordnet wird, wie erwartet mit der Bestrahlungszeit zunimmt und das Spektrum der bestrahlten Probe dem Spektrum des Intermediates in diesem Bereich immer ähnlicher wird.

In einem Diagramm werden die Mengen an nicht photolysierter Endgruppe gegen die Bestrahlungsdauer aufgetragen.

Für einen Vergleich der Photoreaktivität von zwei chromatisch orthogonalen Schutzgruppen, werden die beobachteten Raten zur Zeit $t = 0$ verglichen.

Zunächst werden die Messpunkte durch eine mono-exponentielle Funktion beschrieben.

Die Formel für eine mono-exponentielle Funktion lautet:

$$f(t) = y_0 + A_1 * e^{-\frac{t}{t_1}} \quad (15)$$

Die Ableitung der Gleichung (15) lautet:

$$f'(t) = -\frac{A_1}{t_1} * e^{-\frac{t}{t_1}} \quad (16)$$

Setzt man in die Gleichung (16) $t = 0$ ein, so ergibt sich die Steigung m zu:

$$f'(0) = -\frac{A_1}{t_1} = m \quad (17)$$

Mit den Werten A_1 und t_1 , die aus dem Fit erhalten werden, wird die Steigung zum Zeitpunkt $t = 0$ und die daraus resultierende Startgeschwindigkeit berechnet.

Zur Berechnung der Abbaugeschwindigkeit pro Stunde [mol/(l*h)] wird die Steigung m mit der Startkonzentration c_{Start} zum Zeitpunkt $t = 0$ multipliziert.

$$-\frac{dc}{dt} = -\frac{A_1}{t_1} * c_{Start} = c_{\text{Änderung}} \quad (18)$$

Zur Umrechnung in die Abbaugeschwindigkeit pro Sekunde [mol/(l*s)] wird durch 3600 s/h geteilt.

3.Hauptteil

In der folgenden Grafik ist der Abbau des gezeigten Bichromophors **90** aufgetragen.

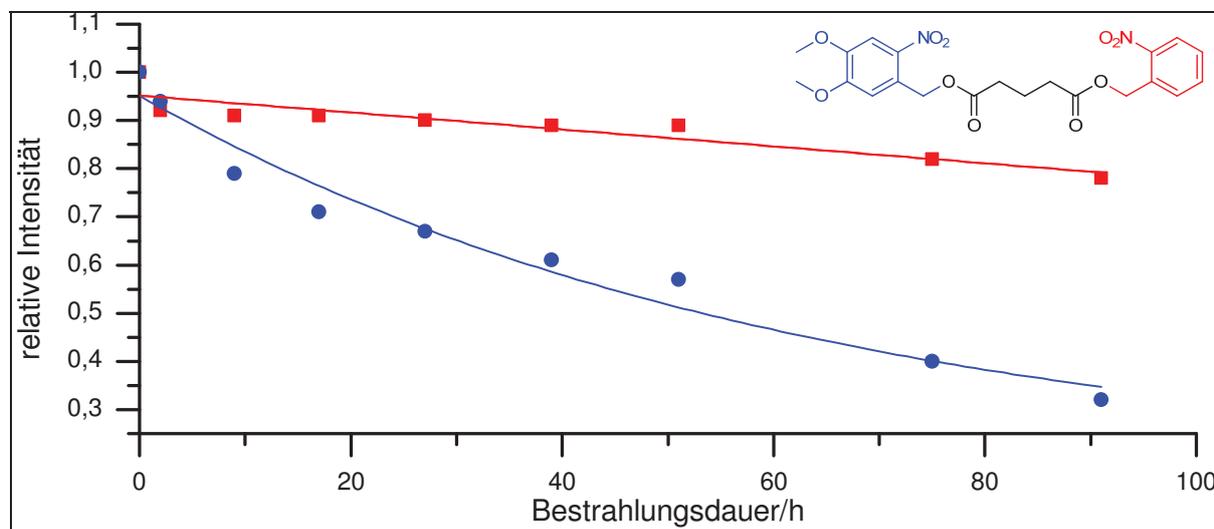


Abbildung 70: Graphische Auftragung der relativen Intensität von **90** gegen die Bestrahlungszeit bei 360 nm

Die rote Kurve beschreibt die photolytische Abspaltung der *o*-Nitrobenzylgruppe und die blaue Kurve die photolytische Abspaltung des 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylrestes. Deutlich zu erkennen ist, dass die Abspaltung der *o*-Nitrobenzylgruppe (rot) viel langsamer, als der photolytische Abbau der 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau) abläuft. Die Bestrahlungszeit beträgt 90 Stunden. Hierbei wird nach der Bestrahlungszeit ein Abbau des 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylrestes von 68 % beobachtet, wohingegen der Abbau der *o*-Nitrobenzylgruppe 22 % beträgt.

Die Werte A_1 und t_1 , die aus den Kurven erhalten werden, werden in Gleichung (17) eingesetzt, um die Steigung und somit die relative Abbaugeschwindigkeit zum Zeitpunkt $t = 0$ zu erhalten. In der folgenden Tabelle werden diese ermittelten Daten aufgeführt.

Tabelle 5: Messdaten und Photolysegeschwindigkeit von **90**

	A_1	t_1	$f'(0)$	Abbaugeschwindigkeit pro s [$\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau)	0.790	62.82	-0.013	18.1	17.9
<i>o</i> -Nitrobenzylgruppe (rot)	6.910	9459	-0.00073	1.01	1

Die Berechnungen ergeben, dass der photolytische Abbau der 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau) um den Faktor 17.9 schneller verläuft, als die der *o*-Nitrobenzylgruppe (rot).

Im nächsten Schritt wird zum Vergleich die deuterierte Verbindung **92** untersucht. Die Ergebnisse dieser Bestrahlung sind in der nächsten Abbildung gezeigt.

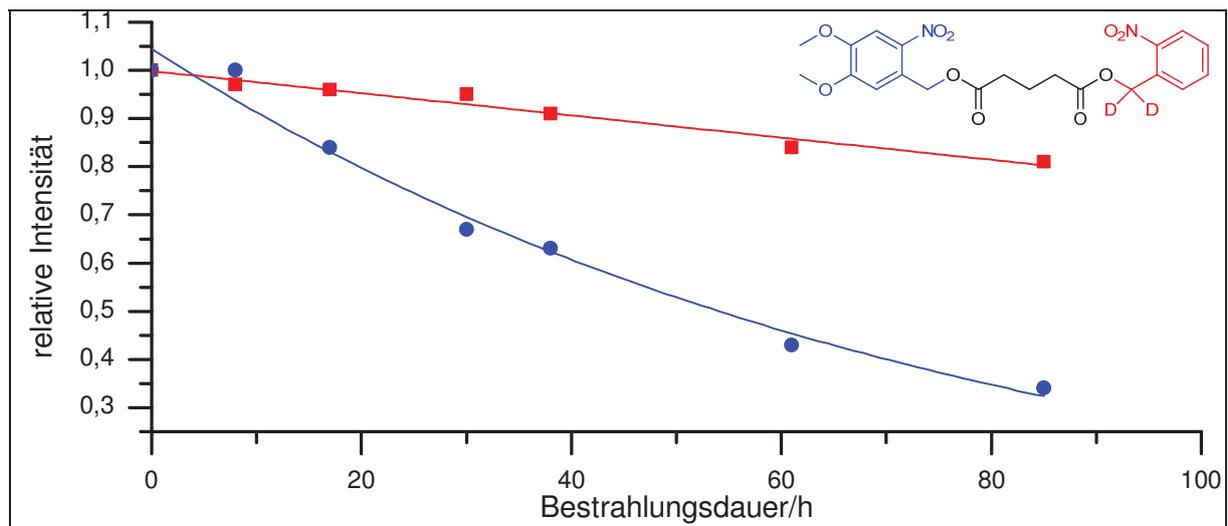


Abbildung 71: Graphische Auftragung der relativen Intensität von **92** gegen die Bestrahlungszeit bei 360 nm

Die rote Kurve beschreibt die photolytische Abspaltung der deuterierten *o*-Nitrobenzylgruppe und die blaue Kurve die Abspaltung des 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylrestes. Auch hier ist zu erkennen, dass die Abspaltung der deuterierten *o*-Nitrobenzylgruppe (rot) viel langsamer verläuft, als die photolytische Abspaltung der 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau). Hierbei wird nach einer Bestrahlungszeit von 85 h ein Abbau des 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylrestes von 66 % beobachtet, wohingegen der Abbau der deuterierten

3.Hauptteil

o-Nitrobenzylgruppe 19 % beträgt. Die beobachteten Selektivitäten sind damit in einer ähnlichen Größe wie für das nicht deuterierte Derivat. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen von *C. Bochet*, der für das deuterierte Derivat eine deutlich gesteigerte Selektivität beobachtet hat. Er beobachtete bei seinen Untersuchungen einen Abbau der 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau) von 85 % und der deuterierten *o*-Nitrobenzylgruppe (rot) von 2 %. Allerdings wurden bei den Untersuchungen keine Angaben über die eingesetzten Konzentrationen und des verwendeten Lösungsmittels gemacht^[69]. Zudem wurden die Bestrahlungen von *C. Bochet* bei 419 nm durchgeführt. Dies ist ein erneuter Indiz darauf, dass die Photolyse von *o*-Nitrobenzylverbindungen stark wellenlängenabhängig ist.

In der folgenden Tabelle sind die Messwerte A_1 und t_1 , die daraus resultierende Steigung und die daraus berechneten Verhältnisse der Abbaugeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ von Verbindung **92** aufgeführt.

Tabelle 6: Messdaten und Photolysegeschwindigkeit von **92**

	A_1	t_1	$f'(0)$	Abbaugeschwindigkeit pro s [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau)	0.887	76.49	-0,01159	16.1	12.5
Dideutero- <i>o</i> -Nitrobenzylgruppe (rot)	8.525	8956	-0.00095	1.32	1

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass der photolytische Abbau der 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe (blau) um den Faktor 12.2 schneller verläuft, als die der deuterierten *o*-Nitrobenzylgruppe (rot). In diesem Vergleich schneiden die deuterierten Verbindungen sogar schlechter ab, als die nichtdeuterierten. Ein entsprechender Vergleich wurde von *C. Bochet*^[69] nicht publiziert.

Ergänzend zu den gerade beschriebenen Untersuchungen wurden Derivate untersucht, in denen die 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylschutzgruppe gegen eine 4,5-Methylendioxy-2-nitrobenzylschutzgruppe ersetzt wurde. Die folgenden Abbildungen beschreiben die Ergebnisse der photolytischen Messungen von (4,5-Methylendioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**76**) und dem deuterierten Derivat (4,5-Methylendioxy-2-nitrobenzyl)-(α,α -dideutero-2-nitrobenzyl)-glutarat (**80**). Hierbei wird die relative Menge an der jeweiligen nicht umgesetzten Schutzgruppe gegen die Bestrahlungszeit bei der Wellenlänge 360 nm aufgetragen.

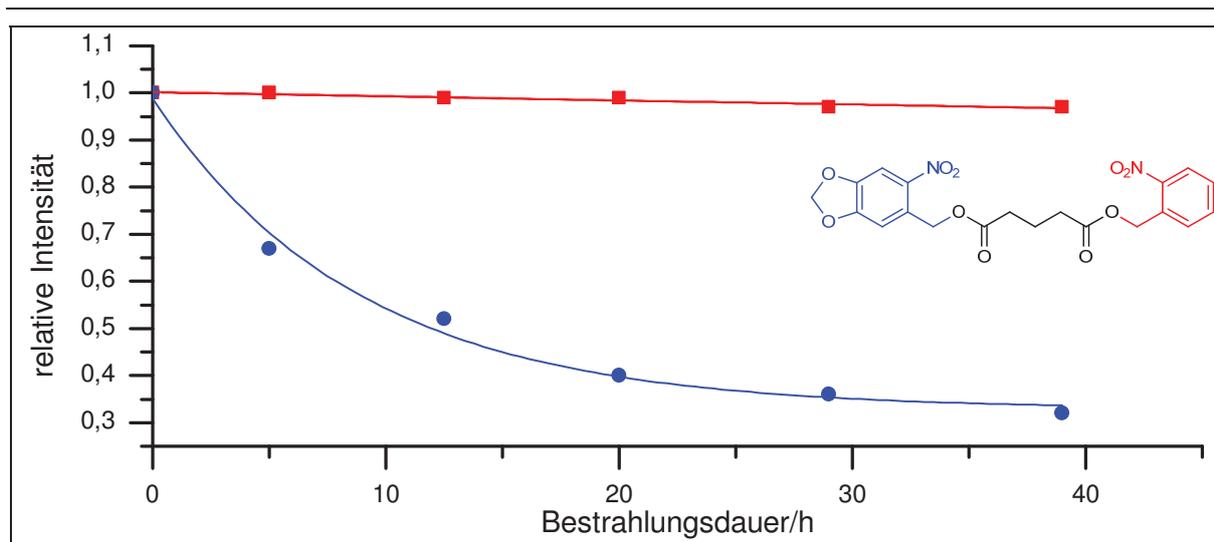


Abbildung 72: Graphische Auftragung der relativen Intensität von **76** gegen die Bestrahlungszeit bei 360 nm

Die rote Kurve beschreibt die photolytische Abspaltung der *o*-Nitrobenzylgruppe und die blaue Kurve die photolytische Abspaltung der 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylschutzgruppe. Verglichen mit den obigen Bestrahlungen verkürzt sich hier die Bestrahlungszeit um die Hälfte. Nach weniger als 40 h hat eine Abspaltung des Methylenrestes von 68 % stattgefunden, wohingegen die Abspaltung der *o*-Nitrobenzylgruppe 3 % beträgt. Die Selektivität ist somit deutlich höher als im vergleichbaren 4,5-Dimethoxyderivat (68 %/22 %). Eine höhere Bestrahlungszeit würde den Umsatz erhöhen, jedoch die Selektivität reduzieren.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Verhältnisse der Abbaugeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ der Verbindung **76** aufgeführt.

Tabelle 7: Messdaten und Photolysegeschwindigkeit von **7**

	A_1	t_1	$f'(0)$	Abbaugeschwindigkeit pro s [$\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
Methylenedioxy-2-nitrobenzylgruppe (blau)	0.683	8.862	-0.77105	107	195
<i>o</i> -Nitrobenzylgruppe (rot)	0.712	1805	-0.00039	0.55	1

Werden die Geschwindigkeitsverhältnisse in Tabelle **6** betrachtet, so fällt auf, dass die Abspaltung der 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylgruppe (blau) 195 mal schneller abläuft als die der *o*-Nitrobenzylgruppe. Im Vergleich dazu war der Faktor beim 4,5-Dimethoxyderivat **90**

3.Hauptteil

nur 17.9. Dieser Befund ist völlig unerwartet, da die UV-spektroskopischen Untersuchungen für beide Schutzgruppen (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl- und 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl) sehr ähnlich sind und in früheren Untersuchungen ähnliche Quantenausbeuten gefunden wurden. Vermutlich spielt auch hier die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute eine große Rolle.

In der folgenden Abbildung ist der Abbau der analogen deuterierten Verbindung **80** bei einer Wellenlänge von 360 nm gezeigt.

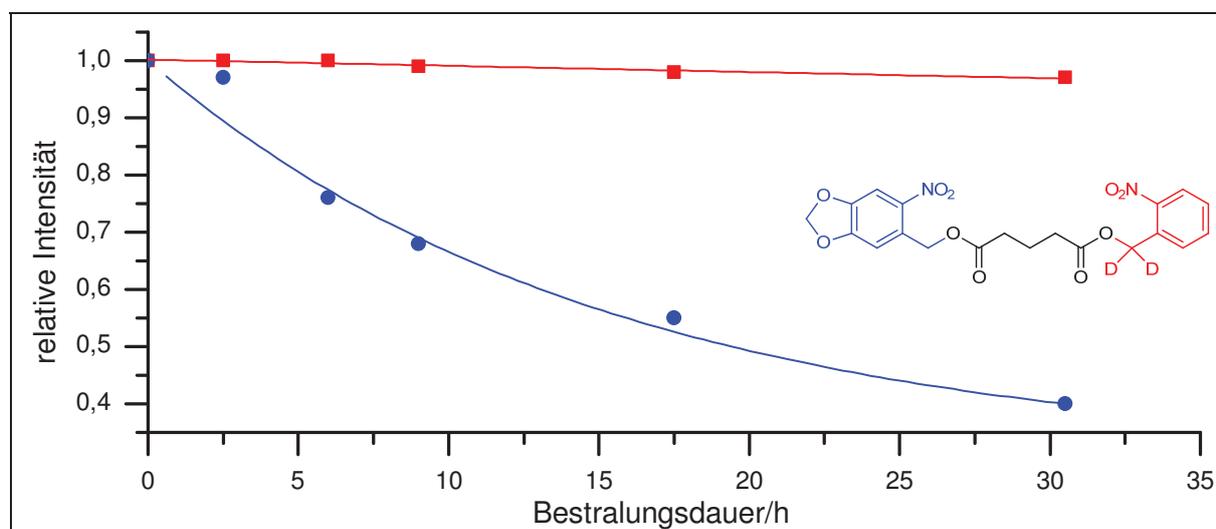


Abbildung 73: Graphische Auftragung der relativen Intensität von **80** gegen die Bestrahlungszeit bei 360 nm

Auch hier wird die Abspaltung des deuterierten *o*-Nitrobenzylrestes durch die rote Kurve beschrieben. Die blaue Kurve zeigt den photolytischen Abbau der 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylgruppe. Für die rote Kurve wird nach ca. 31 Stunden ein Umsatz von 3 % beobachtet, für die blaue Kurve hingegen von 60 %. Damit ist die Selektivität ähnlich wie beim nicht deuterierten Derivat. Eine höhere Bestrahlungszeit würde den Umsatz erhöhen, jedoch die Selektivität reduzieren.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Verhältnisse der Abbaugeschwindigkeiten zur Zeit $t = 0$ min der Verbindung **80** aufgeführt.

Tabelle 8: Messdaten und Photolysegeschwindigkeit von **80**

	A_1	t_1	$f'(0)$	Abbaugeschwindigkeit pro s [$\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
Methylenedioxy-2-nitrobenzylgruppe (blau)	0.681	14.66	-0.04645	64.5	58.6
<i>o</i> -Nitrobenzylgruppe (rot)	0.081	99.66	-0.00008	0.11	1

Erwartungsgemäß ist bei der Bestrahlung von Verbindung **80** bei einer Wellenlänge von 360 nm ein ähnlicher photolytischer Abbau zu beobachten. Der Abbau der deuterierten Verbindung ist auch hier langsamer. Die 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylgruppe (blau) hat einen um dem Faktor 58.6 schnelleren Abbau, als die *o*-Nitrobenzylgruppe (rot). Auch hier wird für die deuterierte Verbindung eine geringere Selektivität beobachtet. Es muss allerdings angemerkt werden, dass der Umsatz für die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe, bzw. für die deuterierte *o*-Nitrobenzylschutzgruppe sehr gering ist und daher der Fehler bei der Bestimmung ihres Umsatzes sehr groß ist. Dies führt zwangsläufig zu massiven Fehlern bei der Bestimmung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten.

3.2.2. α -Carboxylderivate

In den bisherigen Experimenten wurden interessante Selektivitäten beobachtet, die aber für das Konzept der chromatischen Orthogonalität weiter verbessert werden sollten. Aus früheren Arbeiten in der Arbeitsgruppe *Schaper*^[53, 58, 59] ist bekannt, dass α -Carboxylderivate mit einer höheren Quantenausbeute photolysieren. Daher wurden die beiden α -Carboxyl-4,5-methylendioxy-2-nitrobenzyl-derivate **93** und **94** (in Abbildung 74 dargestellt) synthetisiert und analog zu den Messungen in Kapitel 3.2.2.1. untersucht.

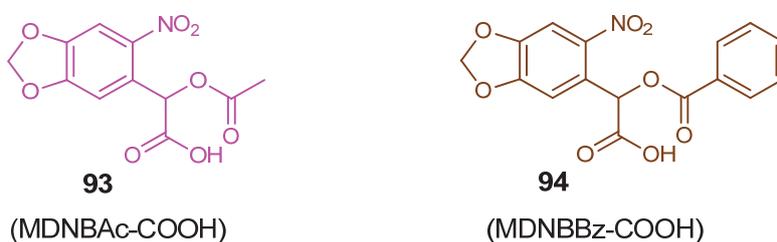


Abbildung 74: Darstellung von α -carboxylierten *Caged* Acetat und *Caged* Benzoat

Zum Vergleich sind die Daten aus Kapitel 3.2.2.1. in den Abbildungen und Tabellen (in grau) ein weiteres Mal aufgeführt. Die erste Abbildung zeigt die Bestrahlung des Acetats bei 405 nm.

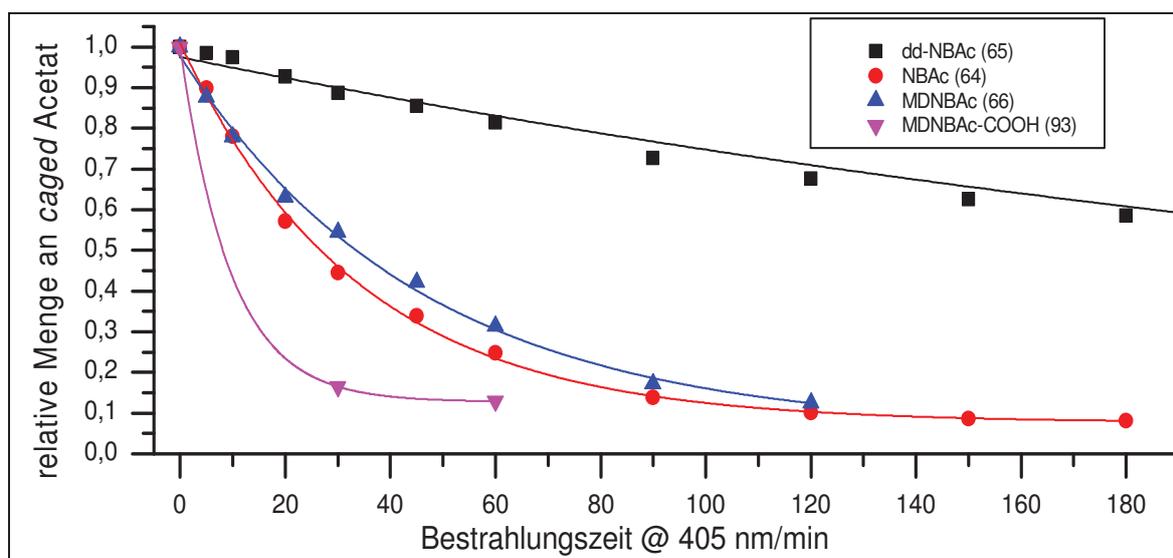


Abbildung 75: Photolytischer Abbau von *Caged* Acetaten bei 405 nm

Die dazugehörigen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 9: Photolysegeschwindigkeit zur Zeit $t = 0$ min der Verbindungen **64-66** und **93**
bei 405 nm

	Abbaugeschwindigkeit pro min / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$]	Abbaugeschwindigkeit pro s / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBAc (65)	9.25	0.154	1
NBAc (64)	97.4	1.62	11
MDNBAc (66)	71.1	1.19	7.7
MDNBAc-COOH (93)	323	5.38	35

Wie aus Abbildung und Tabelle zu entnehmen ist, photolysiert α -Carboxyl-4,5-methylendioxy-2-nitrobenzylacetat (**93**) deutlich schneller, als das nicht carboxylierte Derivat **66** und damit 35 mal schneller, als die deuterierte Verbindung **65**. Damit kann eine bemerkenswerte Selektivität erzielt werden. Nach 30 min ist **93** zu fast 85 % photolysiert, wohingegen **65** nur zu 10 % abgebaut ist.

Die folgende Abbildung präsentiert die entsprechenden Messungen bei 360 nm. Die anschließende Tabelle enthält die dazugehörigen Messdaten.

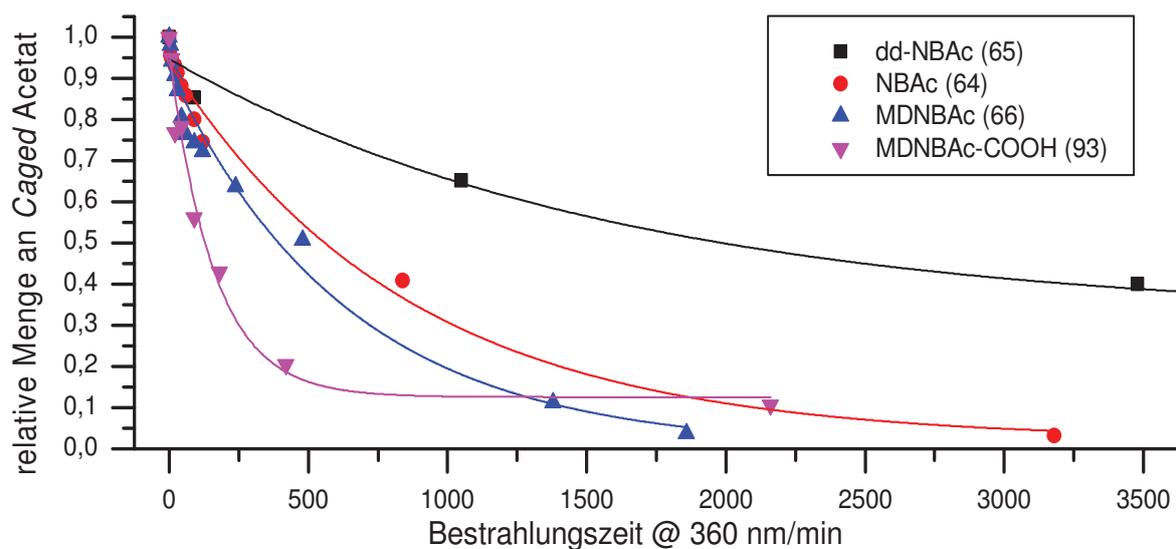


Abbildung 76: Photolytischer Abbau von *Caged* Acetaten bei 360 nm

3.Hauptteil

Die dazugehörigen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 10: Photolysegeschwindigkeit zur Zeit $t = 0$ min der Verbindungen **64-66** und **93**
bei 360 nm

	Abbaugeschwindigkeit pro min / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$]	Abbaugeschwindigkeit pro s / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBAc (65)	1.38	0.0230	1
NBAc (64)	3.77	0.0629	2.7
MDNBAc (66)	5.08	0.0846	3.7
MDNBAc-COOH (93)	18.4	0.306	13

Auch hier wird beobachtet, dass das Carboxylat deutlich schneller photolysiert als die anderen Verbindungen. Allerdings ist der Selektivitätsunterschied nicht so groß wie bei 405 nm. Diese Beobachtung entspricht den zuvor gemachten Beobachtungen. Für die drei anderen Derivate ist die Selektivität ebenfalls bei 405 nm geringer. Auch diese Selektivitäten machen die Systeme als chromatisch orthogonale Schutzgruppen interessant.

Die in Abbildung 75 beschriebenen Messungen bei 405 nm werden mit den entsprechenden Benzoaten wiederholt. Auch hier springt die Tatsache ins Auge, dass die α -carboxylierte Verbindung **94** viel schneller photolytisch abgebaut wird als die anderen Derivate.

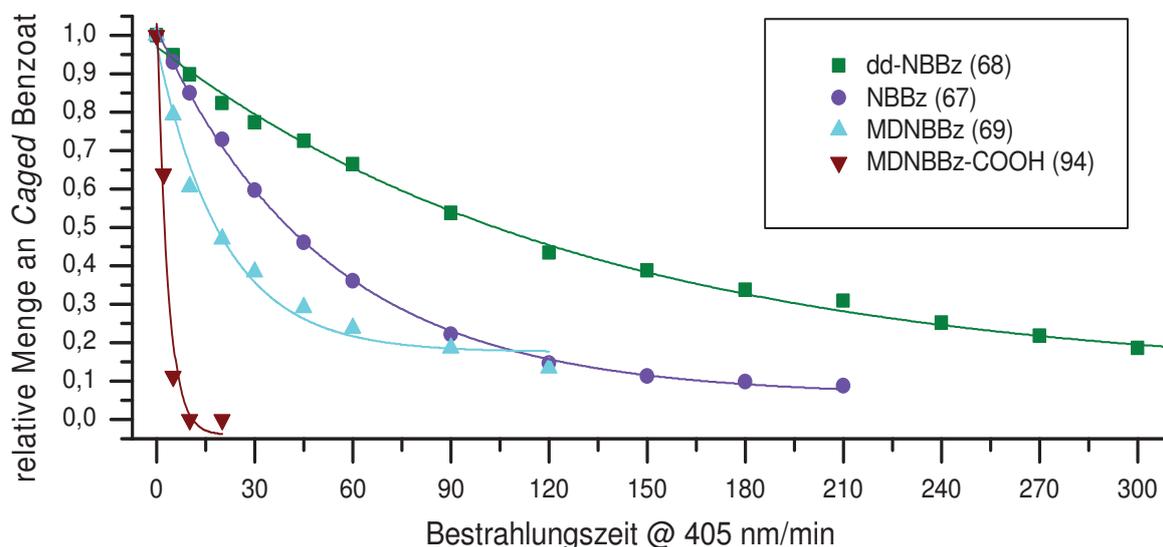


Abbildung 77: Photolytischer Abbau von *Caged* Benzoaten bei 405 nm

Die dazugehörigen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 11: Photolysegeschwindigkeit zur Zeit $t = 0$ min der Verbindungen **67-69** und **94** bei 405 nm

	Abbaugeschwindigkeit pro min / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$]	Abbaugeschwindigkeit pro s / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBBz (68)	23.13	0.39	1
NBBz (67)	64.61	1.08	2.8
MDNBBz (69)	138.6	2.31	5.9
MDNBBz-COOH (94)	642.02	10.70	27

Verbindung **94** zeigt einen um den Faktor 27 schnelleren photolytischen Abbau im Vergleich zur deuterierten Verbindung **68**. Dieser Faktor ist dem Faktor aus den Messungen der Acetate sehr ähnlich.

3.Hauptteil

Aus den in diesem Kapitel bislang präsentierten Ergebnissen geht hervor, dass das Konzept der Einführung einer α -Carboxylgruppe vollständig aufgegangen ist.

In den bisherigen Messungen wurden die *Caged Compounds* einzeln bestrahlt. Der nächste Schritt ist es, eine äquimolare Mischung aus zwei *Caged Compounds* zu bestrahlen. Eine solche Bestrahlung einer Mischung simuliert die Situation zweier orthogonaler Schutzgruppen in einem Molekül besser. Hierzu werden die *Caged Compounds* **65** und **93** nebeneinander bestrahlt. Die Bestrahlung findet bei 405 nm statt und ist in der nächsten Abbildung aufgeführt.

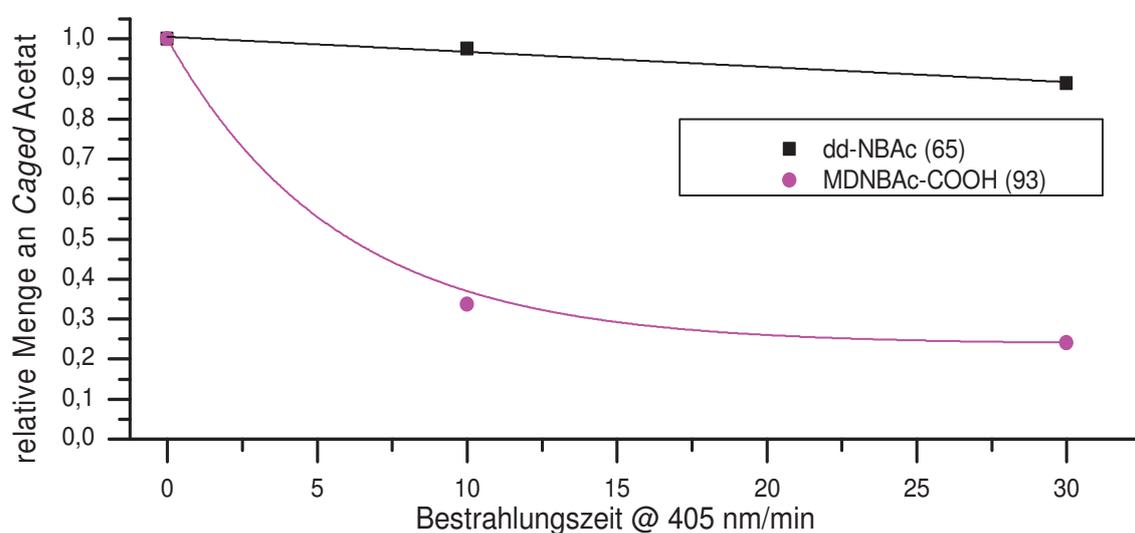


Abbildung 78: Photolytischer Abbau von *Caged* Acetaten bei 405 nm

Die dazugehörigen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 12: Photolysegeschwindigkeit von *Caged* Acetaten bei 405 nm

	Abbaugeschwindigkeit pro min / [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$]	Abbaugeschwindigkeit pro s [$\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})$]	Verhältnis der Geschwindigkeiten
dd-NBAc (65)	6.65	0.111	1 (1)*
MDNBAc-COOH (93)	236	3.925	35 (35)*

* Die Zahlen in Klammern geben die relativen Geschwindigkeiten aus den separaten Messungen (siehe Tabelle 9)

Für die getrennten Untersuchungen der Photolyse der beiden *Caged Compounds* wurde ein Verhältnis der Geschwindigkeiten von 35:1 (die Werte sind in der Tabelle 12 in Klammern angegeben) beobachtet. Bei den aktuellen Messungen, bei denen die Verbindungen gemeinsam bestrahlt wurden, wird exakt das gleiche Verhältnis beobachtet. Allerdings sind die Geschwindigkeiten hier etwas langsamer (ca. 30 %). Dies kann auf innere Filtereffekte zurückgeführt werden.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Modelluntersuchungen an isolierten photolabilen Schutzgruppen wertvolle Hinweise auf die Reaktivität geben und vorhersagen, wie sich die Mischung beim photolytischen Abbau verhalten wird.

3.2.3. Carboxylierte chromatisch orthogonale Systeme

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass durch die Einführung einer α -Carboxylgruppe in *o*-Nitrobenzyl-Systeme eine höhere Quantenausbeute, verglichen mit Systemen ohne α -Carboxylgruppe, erreicht werden kann. Daher ist es möglich, chromatisch orthogonale Schutzgruppen mit höherer Selektivität zu erhalten. Wird im bifunktionellen System **92** die 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylgruppe ersetzt, so wird eine höhere Selektivität erwartet. Dieses System enthält dann die α -carboxylierte Schutzgruppe (blau) mit sehr hoher Reaktivität und die einfache *o*-Nitrobenzylschutzgruppe (rot) mit geringer Reaktivität.

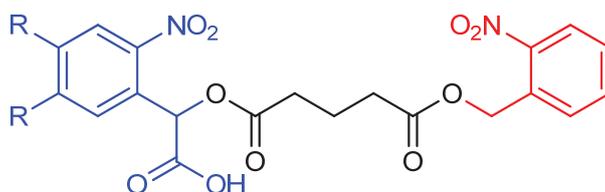


Abbildung 79: Zielmolekül eines Bichromophors

3.Hauptteil

Auf dem Weg zum Aufbau der Zielmoleküle **109-111** werden zunächst synthetische Studien zum Aufbau der nicht deuterierten Derivate durchgeführt.

Eine Synthesestrategie zum Aufbau der Diester **109-111** ist im folgenden Schema gezeigt. Analog dazu sollen die deuterierten Derivate aufgebaut werden.

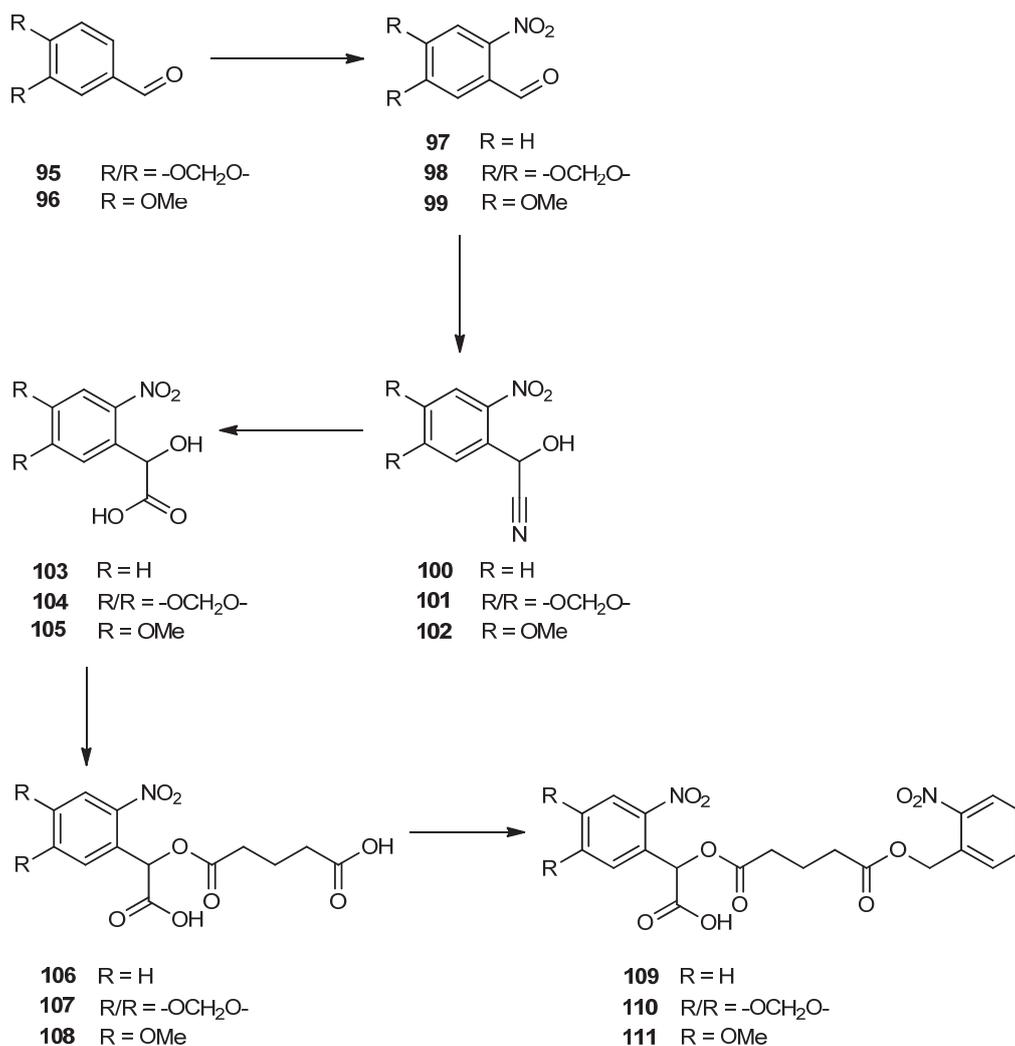


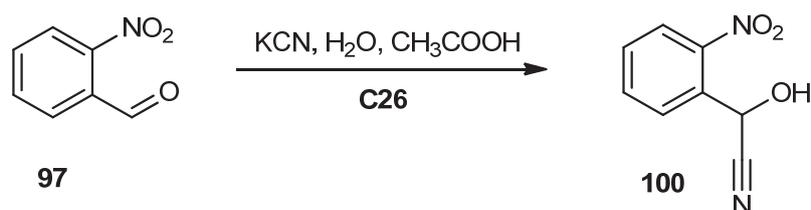
Abbildung 80: Synthesestrategie zur Darstellung der Bichromophore **109**, **110** und **111**

Zunächst muss dabei jeweils die α -carboxylierte Schutzgruppe aufgebaut werden. Diese Synthesen sind in folgenden Kapiteln beschrieben.

3.2.3.1. Synthese von (α -Carboxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**109**)

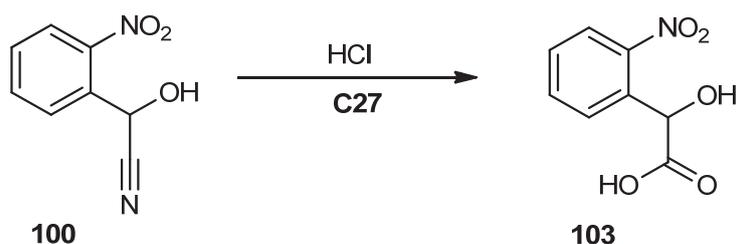
Der Aufbau der Zielstruktur soll in einer vierstufigen Synthese erfolgen.

Synthese von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**100**):



Der nitrierte Aldehyd **97** wird nach einem Verfahren von *E. Smitskamp-Wilms et al.*^[79] durch langsames Zutropfen einer Kaliumcyanidlösung in Essigsäure umgesetzt. Dabei erfolgt am α -Kohlenstoff eine nucleophile Addition des Cyanid-Ions. Das Cyanhydrin wird in einer Ausbeute von 69 % erhalten. Eine Aufreinigung ist nicht erforderlich.

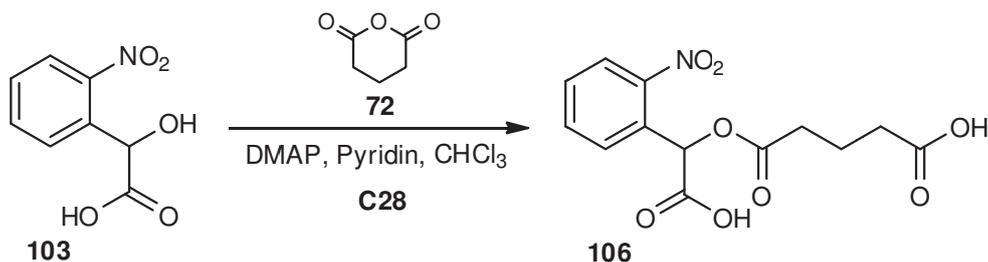
Synthese von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (**103**):



Die Verseifung des Cyanhydrins zur Hydroxyessigsäure erfolgt mit 20%iger Salzsäure. Anschließend findet eine basische Aufarbeitung statt. Das reine Produkt wird in einer Ausbeute von 90 % erhalten.

3.Hauptteil

Versuch zur 5-(α -Carboxyl-2-nitrobenzyl)-5-oxopentansäure (**107**):



Die Veresterung von **103** zu **106** verläuft analog zum in Kapitel 3.2.3.1.3. beschriebenen **C9** und ist angelehnt an eine Synthesevorschrift von *C. Bochet*^[68], der analoge aber nicht α -carboxylierte Verbindungen dargestellt hat. Dabei wird das Edukt **103** in Pyridin und Chloroform vorgelegt und in Gegenwart von DMAP mit Glutarsäureanhydrid (**72**) versetzt. Abweichend von den Reaktionsbedingungen nach *Bochet* beträgt die Reaktionsdauer 14 d um eine höhere Ausbeute zu erzielen. Nach einer sauren Aufarbeitung wird ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Bei einer Reaktionszeit von ca. 50 h wird eine Ausbeute von 53 % erreicht. NMR-spektroskopische Analysen zeigen, dass es bei diesem Reaktionsschritt zur gewünschten Verbindung kommt, jedoch die Säuregruppe unerwarteter Weise abgespalten wird. Das bedeutet, dass Verbindung **106** nicht erhalten werden konnte. Das folgende NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale der Methylenprotonen bei 5.42 ppm.

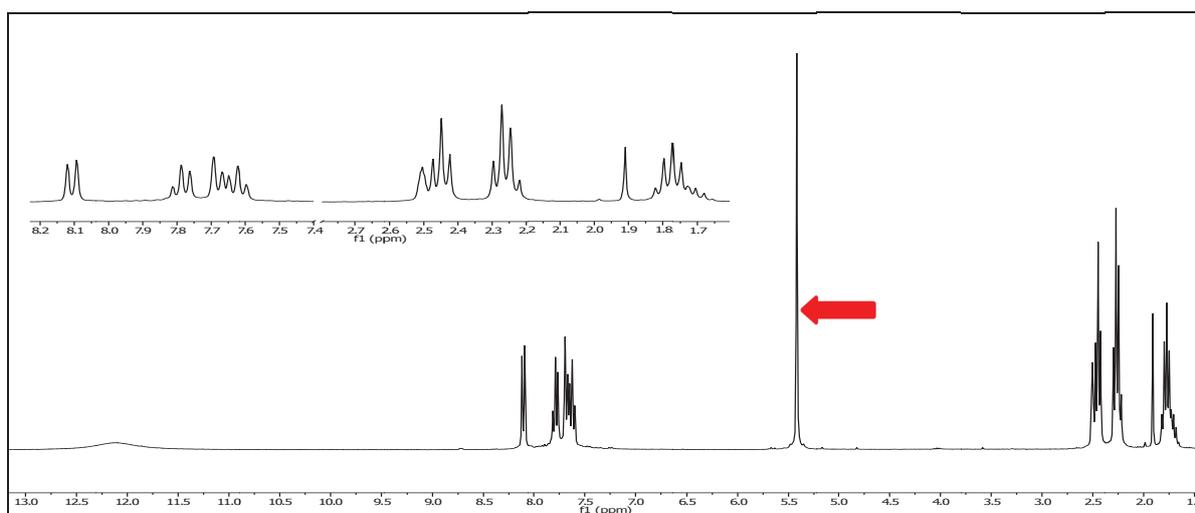
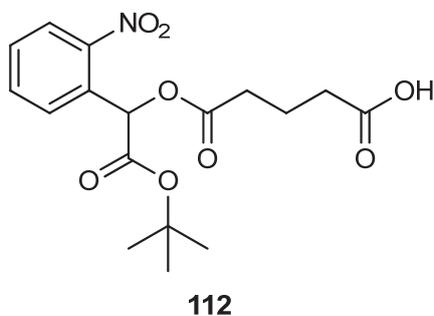


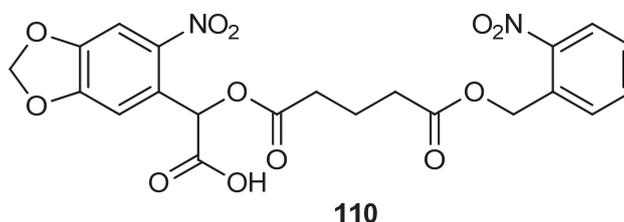
Abbildung 81: ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) von **106**

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ =12.10 (s, 1H, -COOH), 8.11 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 3-H), 7.79 (td, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4, 6-H), 7.81 - 7.72 (m, 2H, 4-H & 5-H), 5.42 (s, 2H, 7-H), 2.45 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 11-H), 2.27 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 9-H), 1.78 (quint, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 10-H) ppm.

In weiteren Syntheseversuchen kann die α-Carboxylgruppe **103** als *tert*-Butylester geschützt werden. Ein solches Vorgehen hat zwei Vorteile. Zum einen hätte die veresterte α-Carboxylgruppe geringere Neigung zum Decarboxylieren, zum anderen hätte das Produkt der Veresterung **109** im Gegensatz zum Monoester **106** nur noch eine reaktive Carboxylgruppe.

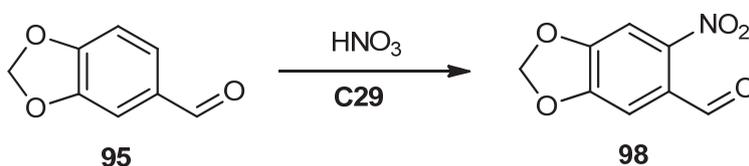


3.2.3.2. Versuche zur Darstellung von (α -Carboxy-4,5-methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**CC55**)



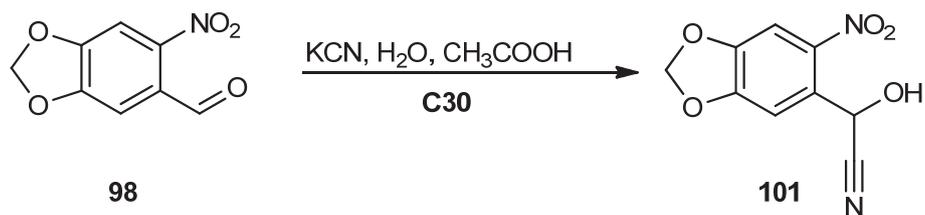
Zum Aufbau von **110** soll eine analoge Synthesestrategie zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Vorgehensweise verwirklicht werden. Der hierzu benötigte 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzaldehyd ist allerdings nicht kommerziell erhältlich und muss daher durch Nitrierung ausgehend von 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd synthetisiert werden.

Synthese von 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzaldehyd (**98**):



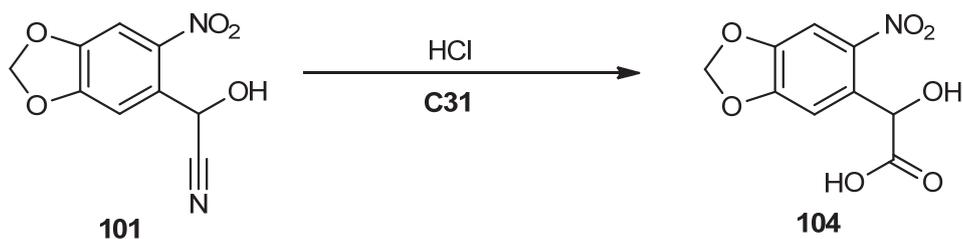
Analog zur Nitrierung des entsprechenden *o*-Nitrobenzylalkohols findet bei dieser Reaktion eine Nitrierung von **95** mit 70%iger Salpetersäure statt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert und das Produkt **98** in einer Ausbeute von 100 % erhalten.

Synthese von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)acetonitril (**101**):



Entsprechend zu der im vorherigen Kapitel beschriebenen Synthese des Cyanhydrins **100** wird der nitrierte Aldehyd (**98**) in Essigsäure vorgelegt und durch Zutropfen von Kaliumcyanidlösung umgesetzt (**C30**). Das Cyanhydrin wird in einer Ausbeute von 77 % erhalten und ohne weitere Aufarbeitung in die nächste Stufe umgesetzt.

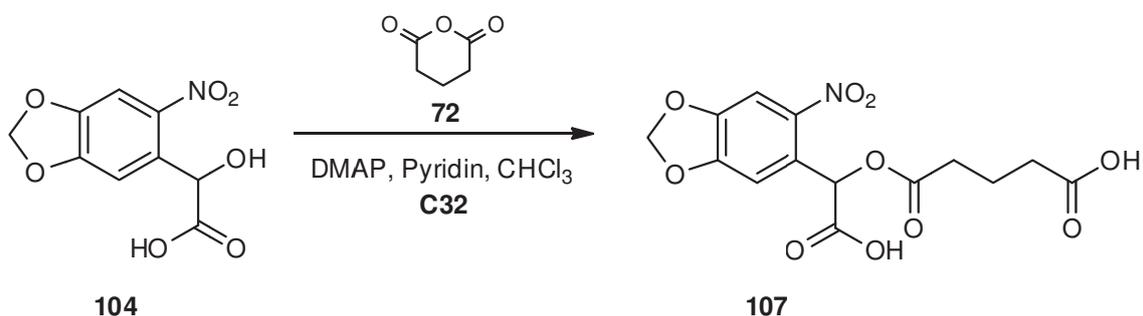
Synthese von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**104**):



Auch diese Stufe wird analog zu dem entsprechenden Schritt im vorangegangenen Kapitel durchgeführt. Das Cyanhydrin (**101**) wird mit 20%iger Salzsäure zur Hydroxyessigsäure (**104**) verseift (**C31**). Nach einer basischen Aufarbeitung wird das reine Produkt in einer Ausbeute von 71 % isoliert.

3.Hauptteil

Versuche zur Synthese von 5-(α -Carboxyl-4,5-methylen-2-nitrobenzyl)-5-oxopentansäure (**107**)



Die vierte Stufe der Synthesesequenz ist die Darstellung des Monoesters **107**. Ausgehend von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**104**) findet mit Glutarsäureanhydrid **72** in Gegenwart von DMAP, einer Hilfsbase, eine Veresterung zur Verbindung **107** statt. Nach einer sauren Aufarbeitung wird ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 71 % erhalten. Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, ergeben analytische Untersuchungen auch hier, dass es zur Abspaltung der Säuregruppe in α -Position kommt.

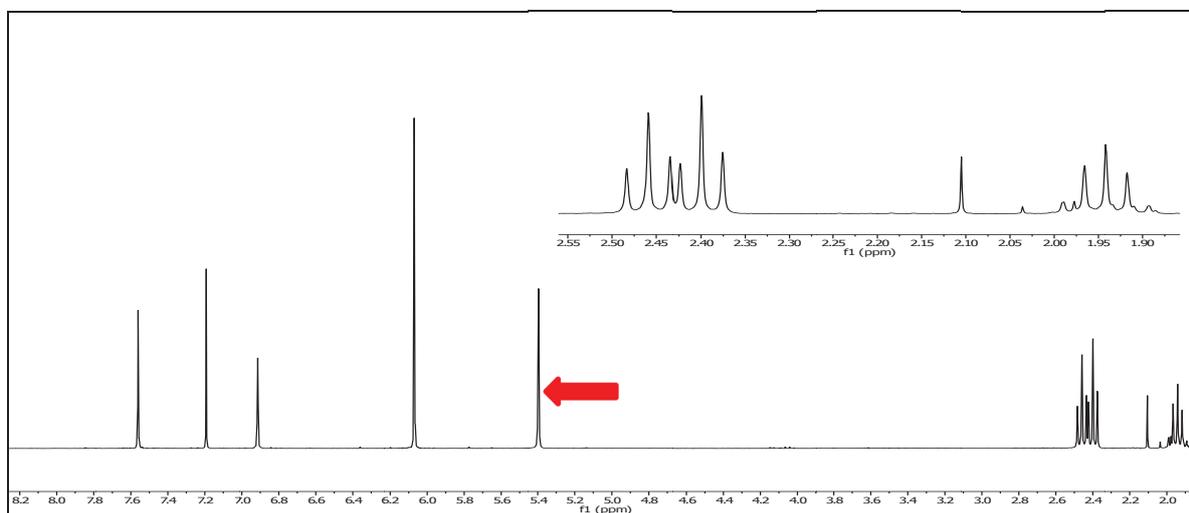


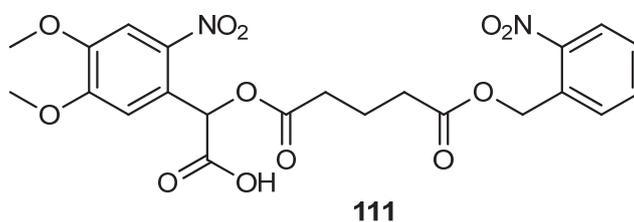
Abbildung 82: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **107**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.56 (s, 1H, 3-H), 6.91 (t, 1H, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.7 Hz, 6-H), 6.07 (s, 2H, 13-H), 5.40 (d, 2H, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.7 Hz, 7-H), 2.46 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 11-H), 2.40 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 9-H), 1.94 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 10-H) ppm.

Im Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass das Signal der α -Position eine relative Intensität von 2 hat. Die chemische Verschiebung von 5.40 ppm ist typisch für das nicht carboxylierte Derivat.

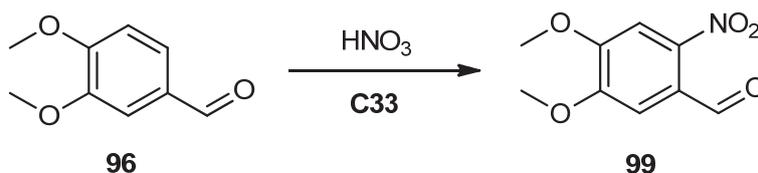
Auch hier erscheint es sinnvoll, weitere Untersuchungen mit dem *tert*-Butylester der α -carboxylierten Verbindung durchzuführen.

3.2.3.3. Versuche zur Darstellung von (α -Carboxy-4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (**111**)



Neben dem in vorangegangenen Kapitel diskutierten 4,5-Methylenedioxy-Derivat soll auch ein 4,5-Dimethoxy-Derivat aufgebaut werden. Die Synthesestrategie ist vergleichbar.

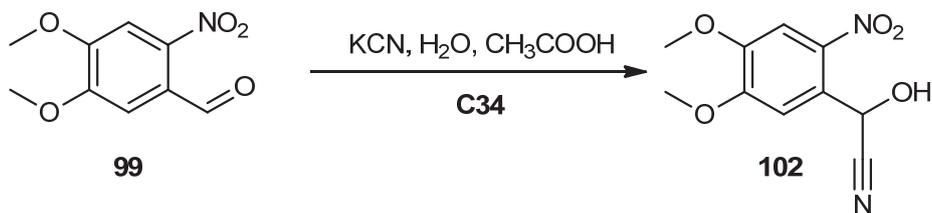
Synthese von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (**99**):



In der ersten Stufe findet ausgehend von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**96**) eine Nitrierung mit 70%iger Salpetersäure statt (**C33**). Um eine doppelte Nitrierung zu vermeiden, sollte die Innentemperatur 0 °C nicht übersteigen und die Reaktionszeit nicht mehr als 1.5 h betragen. Nach einer Umkristallisation aus Ethanol wird die gewünschte Verbindung in einer Ausbeute von 85 % isoliert.

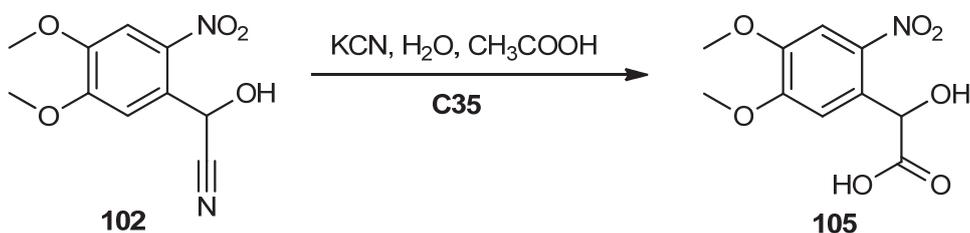
3.Hauptteil

Synthese von 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)acetonitril (**102**):



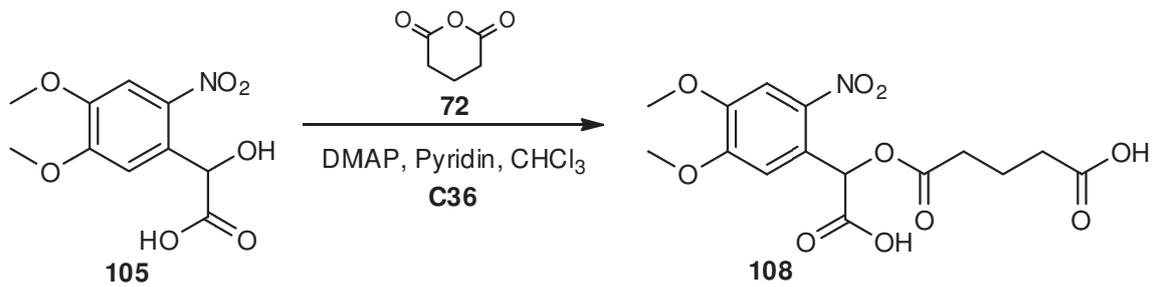
Unter Lichtausschluss erfolgt die Umsetzung des nitrierten Aldehyds durch langsames Zutropfen einer Kaliumcyanidlösung in Essigsäure. Hierbei findet eine nucleophile Addition des Cyanid-Ions am Carbonylkohlenstoff des 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyds statt. Eine Aufreinigung wird nicht vorgenommen. Das Cyanhydrin wird in einer Ausbeute von 80 % erhalten, wobei ein großer Teil des Produkts bereits vor der Aufarbeitung ausfällt.

Synthese von 2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)essigsäure (**105**):



Die Verseifung des Cyanhydrins zur Hydroxyessigsäure erfolgt mit 20%iger Salzsäure. Anschließend findet eine basische Aufarbeitung statt. Das Produkt wird mit 86 % Ausbeute rein erhalten.

Synthese von Glutarsäure-Mono(2-Hydroxy-2-(4,5-Dimethoxy-2-nitrophenyl)ester) (**108**):



Durch Veresterung der Hydroxyessigsäure (**105**) mit Glutarsäureanhydrid (**72**) soll die gewünschte Zielverbindung **108** erhalten werden. Auch hier wird eine Decarboxylierung während der Veresterung beobachtet.

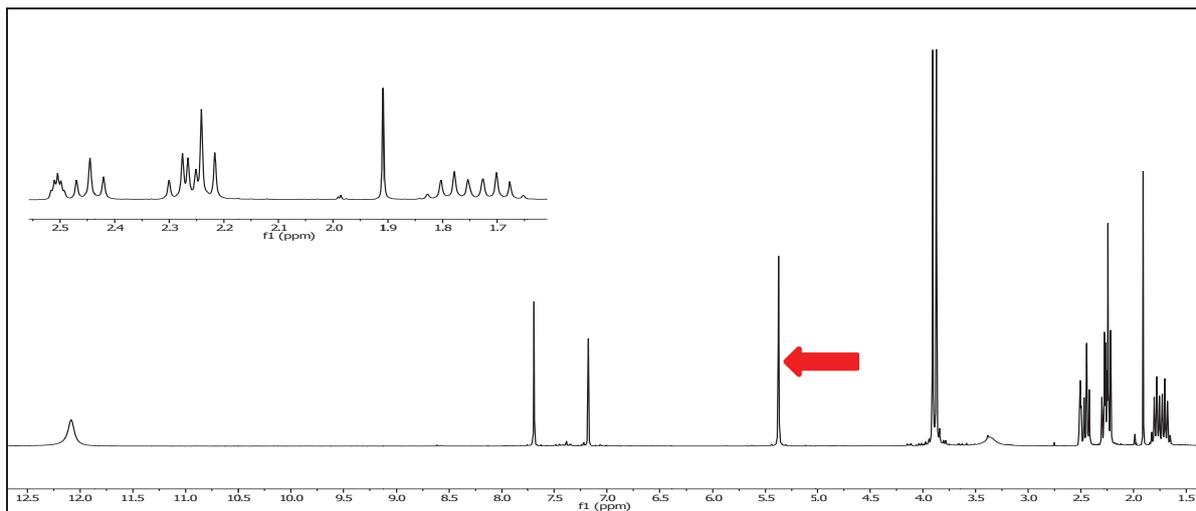
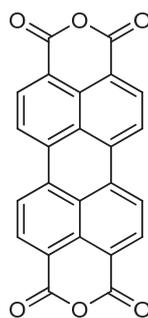


Abbildung 83: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **108**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.09$ (s, 1H, -COOH), 7.69 (s, 1H, 3-H), 7.18 (s, 1H, 6-H), 5.38 (s, 2H, 7-H), 3.91 (s, 3H, 13-H), 3.87 (s, 3H, 14-H), 2.45 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 11-H), 2.29 - 2.20 (m, 2H, 9-H), 1.82 - 1.66 (m, 2H, 10-H) ppm.

Zusammenfassung der Ergebnisse

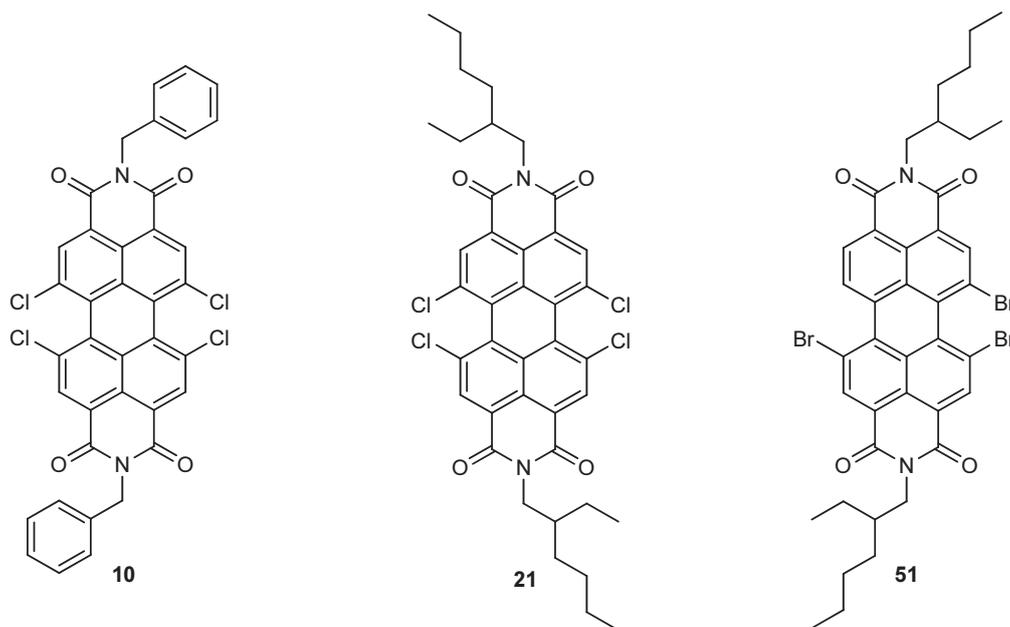
Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Bereiche der Photochemie untersucht. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Realisierung amphiphiler Perylene. Ausgehend von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) fanden viele Modifizierungen am Perlyen-Gerüst statt.



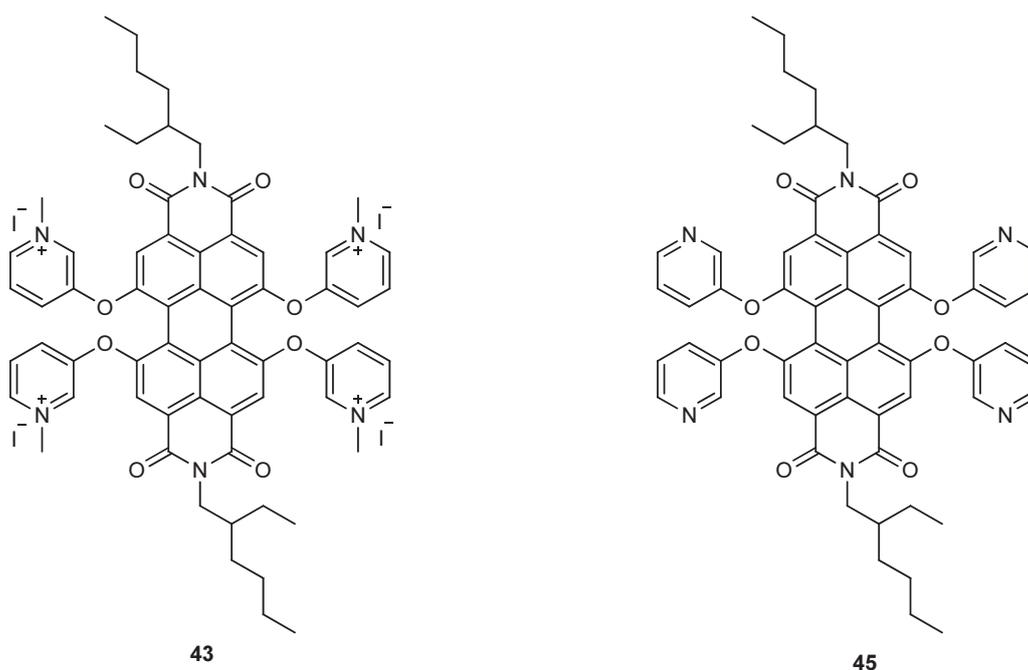
PTCDA

Da PTCDA in gängigen Lösungsmitteln nicht löslich ist, wurde zunächst versucht eine höhere Löslichkeit zu erreichen, indem Imidierungen mit verschiedenen Aminen am „Nord- und Südpol“ des Moleküls durchgeführt wurden. Dabei konnten einige Verbindungen erfolgreich hergestellt werden, die durch eine Halogenierung und anschließender Imidierung erhalten worden sind. Diese werden im Folgenden abgebildet.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse



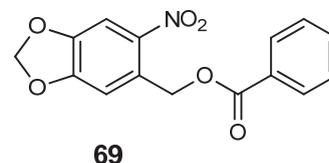
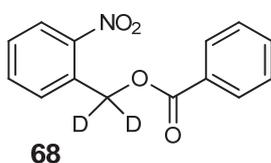
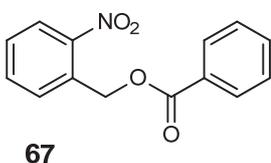
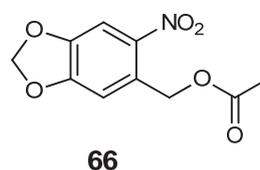
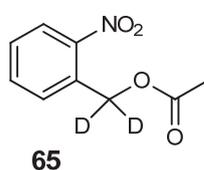
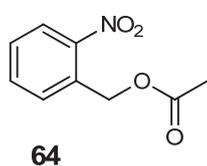
An diesen besser löslichen Systemen wurde versucht Substituenten am Perylenkern einzuführen. Für diese Tests wurden verschiedene Nucleophile verwendet. Die Produkte dieser Substitutionen sind unten dargestellt.



Diese Reaktionen haben bislang zu keinen Zielstrukturen geführt. Da das Interesse an diesen Systemen bei unserem Kooperationspartner nicht mehr besteht, wurde auf weitere Synthesebemühungen verzichtet.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung chromatisch orthogonaler photolabiler Schutzgruppen. Ziel war es Modellverbindungen aufzubauen, die aus Glutarsäure bestehen, bei der die beiden Carbonsäuregruppen mit unterschiedlichen photolabilen Schutzgruppen verestert sind. Diese Systeme sollen der Untersuchung der chromatischen Orthogonalität der Schutzgruppen dienen. Für die beiden Schutzgruppen in den Bichromophoren wurden die Chromophore so gewählt, dass sich ihre Absorptionsspektren deutlich unterscheiden.

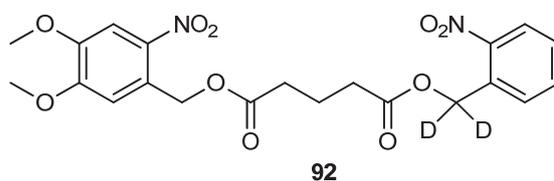
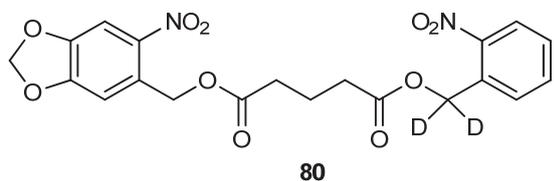
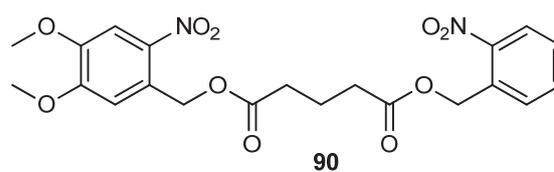
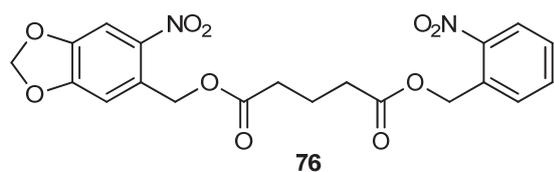
Für Voruntersuchungen wurden zunächst einfachere Modellverbindungen mit nur einer photolabilen Schutzgruppe zu Vergleichszwecken synthetisiert.



Die Bestrahlungen der dargestellten Acetate (**64** - **66**) wurden bei 360 nm in Acetonitril mittels GC-MS untersucht und lieferten eine mäßige Selektivität für den Vergleich des 4,5-Methylenedioxyderivats **66** zu dem deuterierten Derivat **65**. Die Selektivitäten bei 405 nm sind höher. Anders sieht die Situation bei der Bestrahlung der Benzoate (**67** - **69**) aus. Hier werden bei 360 nm die besseren Selektivitäten beobachtet.

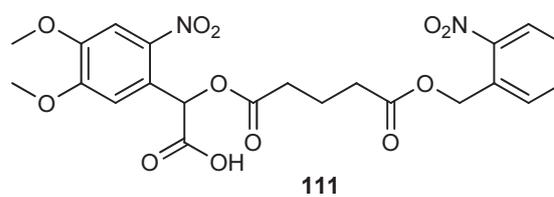
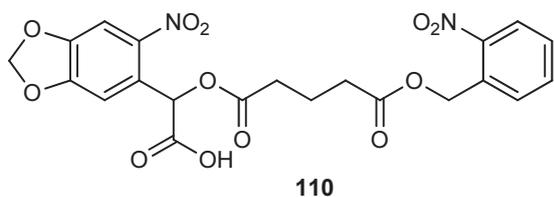
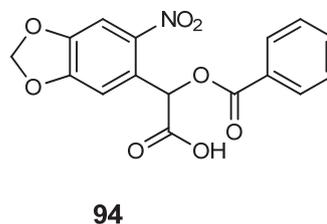
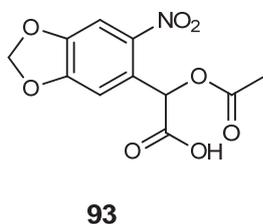
Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde der Aufbau der Bichromophore **76**, **80**, **90** und **92** angestrebt. Die 4,5-Dimethoxyderivate sind dabei eine interessante Alternative zu den 4,5-Methylenedioxyderivaten. Zur Darstellung der Bichromophore wurden verschiedene Synthesestrategien systematisch untersucht. Dabei haben sich bestimmte Syntheseschritte etabliert, die zur Darstellung der Verbindungen **76** und **90** führten. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Synthese der deuterierten Derivate **80** und **92** übertragen.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse



Auch diese Bichromophore wurden photochemisch charakterisiert. Dazu wurden die Proben in Chloroform bei 360 nm bestrahlt. Eine Analyse mittels GC-MS war nicht möglich. Daher wurde die photochemische Abspaltung der Schutzgruppen mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei wird bei Verbindung **90** die 4,5-Dimethoxyschutzgruppe 18 mal schneller abgespalten als die einfache Schutzgruppe. Für Verbindung **76** wird sogar eine um den Faktor 195 höhere Abspaltungsgeschwindigkeit für die 4,5-Methylenedioxyenschutzgruppe, verglichen mit der einfachen *o*-Nitrobenzylschutzgruppe, beobachtet. In diesen Messungen ergibt sich für die deuterierten Derivate eine ähnliche Selektivität wie für die nicht deuterierten Derivate.

Da aus früheren Untersuchungen bekannt war, dass α -Carboxylgruppen die Quantenausbeute der Photolyse in *o*-Nitrobenzylschutzgruppen steigert, lag es nahe, diese Erkenntnis zur Entwicklung von chromatisch orthogonalen Schutzgruppen von höherer Selektivität zu nutzen. Hierzu wurde die Synthese von α -carboxylierten Derivaten **93** und **94**, sowie der Bichromophoren **110** und **111** angestrebt.

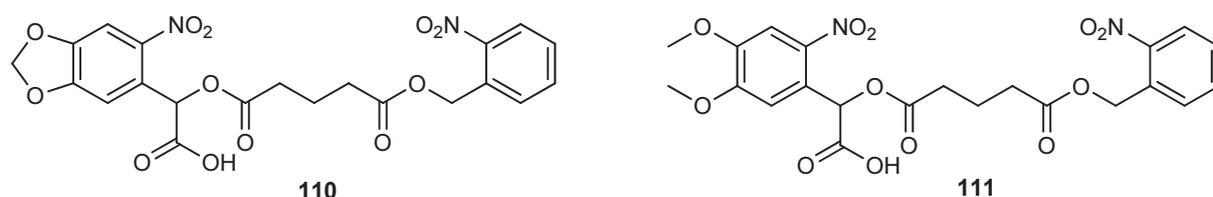


Bei der Synthese der Bichromophore ergaben sich experimentelle Schwierigkeiten, da unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Decarboxylierungen beobachtet wurden. Verbindungen **93** und **94** wurden aus den entsprechenden Aldehyden über eine Nitrierung, Cyanhydrinbildung, Verseifung und Kopplung mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid dargestellt.

Die photochemische Charakterisierung von **94** zeigt, dass der photolytische Abbau 27 mal schneller ist als der des deuterierten Derivats **68**. Das nicht carboxylierte Derivat **69** photolytisiert nur 6 mal schneller als das deuterierte Derivat. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die Einführung der α -Carboxylgruppe eine vier- bis fünffach höhere Selektivität erreicht werden kann.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich das Verhalten einer Mischung aus zwei photolabil geschützten Carbonsäuren im Rahmen der Genauigkeiten durch die Messungen an isolierten geschützten Carbonsäuren vorhersagen lässt. Bei der Bestrahlung einer Mischung von **65** und **93** wurde eine Selektivität von 35 beobachtet. Exakt das gleiche Verhältnis der Abbaugeschwindigkeiten wurde für eine Mischung von **65** und **93** beobachtet. Dies legt nahe, dass Messungen von Mischungen und Bichromophoren durch einfachere Untersuchungen an isolierten photolabilen Systemen simuliert werden können.

Im Rahmen dieser Dissertation ist es gelungen, Paare von interessanten chromatisch orthogonalen Schutzgruppen zu finden. Auch wenn alle bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, dass in bichromophoren Systemen die gleichen Ergebnisse erwartet werden, wie in Mischungen einfacher Systeme, so ist es doch anzustreben, dies an einem Beispiel noch einmal zu belegen. Daher erscheint eine Synthese der Zielmoleküle, die unten dargestellt sind, erstrebenswert.



Zur Synthese dieser Intermediate bieten sich zwei Strategien an (Abbildung **84** und **85**), die beide über die gleichen Schlüsselintermediate (grün) führen. Die erste Synthesesequenz ist in Abbildung **84** aufgeführt.

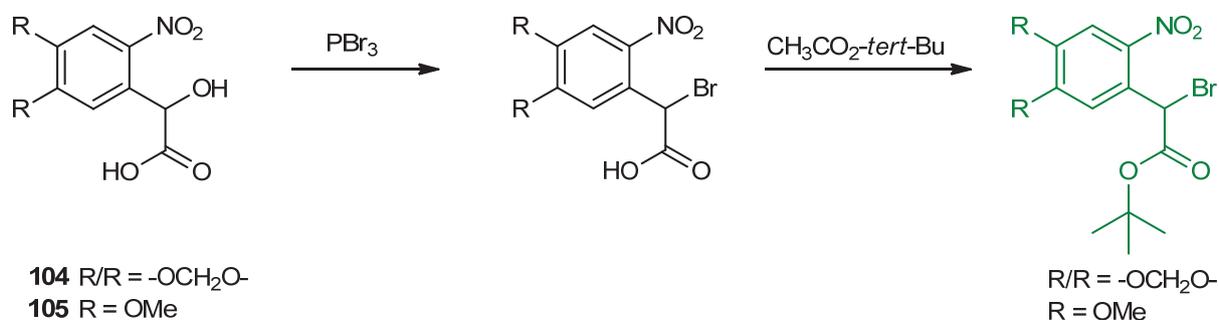


Abbildung 84: Synthesestrategie zum Schlüsselintermediaten

5.Ausblick

Ausgehend von den Verbindungen **104** und **105**, deren Darstellungen im Kapitel 3.2.3. beschrieben wurden, kann im nächsten Schritt eine Substitution mit Brom durch Phosphortribromid und anschließender Umsetzung zum *tert*-Butylester (grün) erfolgen.

Die zweite Variante ist in der folgenden Abbildung dargestellt und geht z. B. von 3,4-(Methylenedioxy-2-nitrophenyl)essigsäure aus^[48].

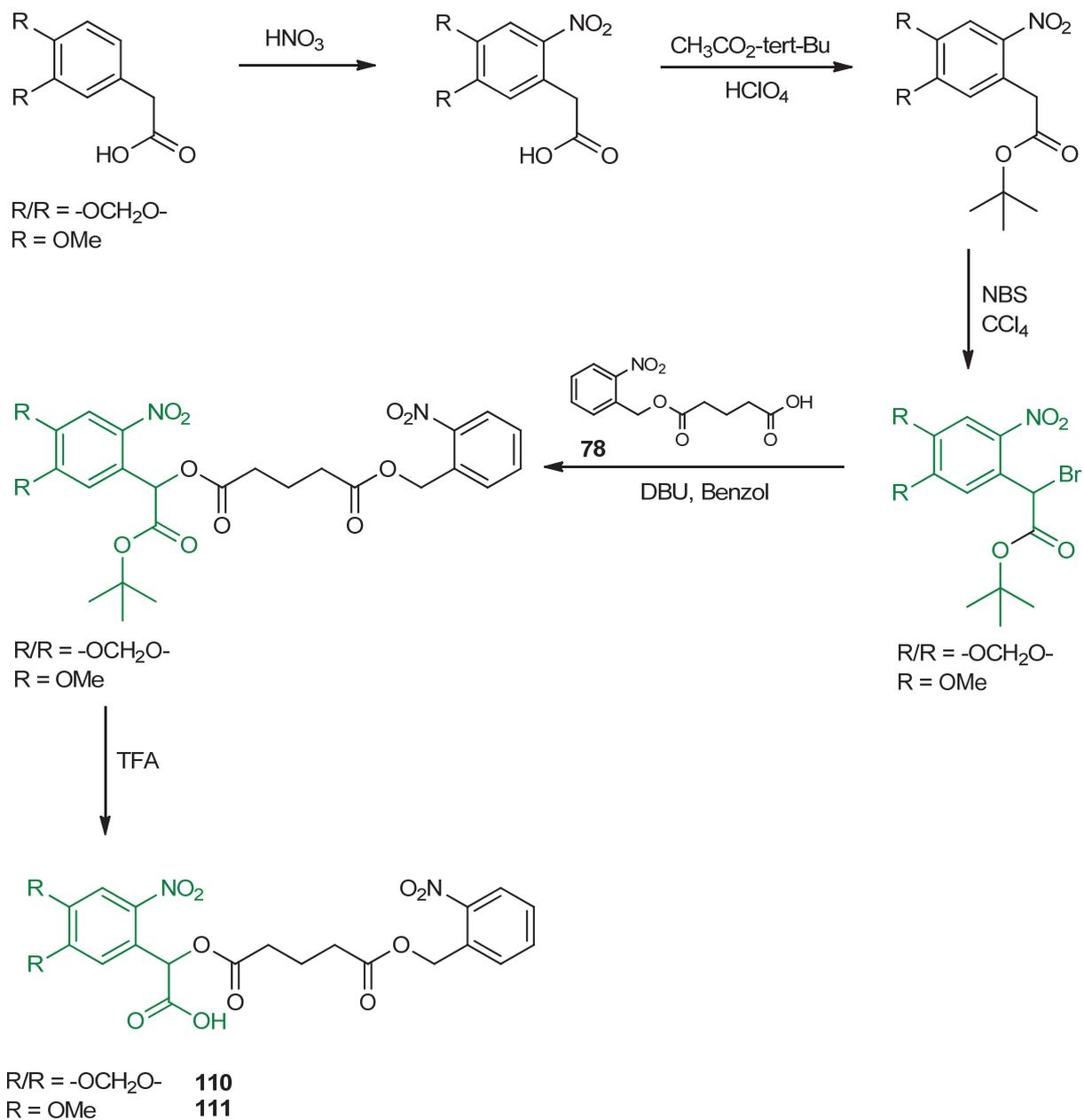


Abbildung 85: Weitere Synthesestrategie zum Schlüsselintermediaten

Hierbei erfolgt im ersten Schritt eine Nitrierung mit Salpetersäure. Der nachfolgende Reaktionsschritt stellt die Einführung der Schutzgruppe dar^[80]. Durch eine Substitutionsreaktion mit Brom durch *N*-Bromsuccinimid (NBS) wird Brom als gute Abgangsgruppe in das System eingebracht. In einer Anschlussreaktion wird aus diesem Intermediat das gewünschte Acetat (grün) erhalten. Die Ausbeute des Schlüsselintermediats ist in der Dissertation von *F. Bley* mit 33 % beschrieben^[48]. Die auf diesen Wegen erhaltenen Acetate können im Anschluss eine Veresterung mit 5-(2-Nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (**78**) eingehen. Der letzte Syntheseschritt wäre die Entschützung der Diester, damit die Carboxylgruppe frei vorliegt.

Wie zunächst nicht zu erwarten war, unterscheidet sich die Photochemie der 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylschutzgruppe und der 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylschutzgruppe deutlich von der Photochemie der *o*-Nitrobenzylschutzgruppe^[53].

- Die Quantenausbeute der Photochemie der beiden erstgenannten Verbindungen ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Das ist für die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe nicht der Fall.
- Die beiden erstgenannten Schutzgruppen reagieren ausschließlich aus dem ersten angeregten Singulettzustand, wohingegen die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe aus dem ersten angeregten Singulettzustand und dem Triplettzustand reagiert. So ist nur die *o*-Nitrobenzylschutzgruppe sensitiv auf Triplettensensibilisatoren.

Dieses Wissen kann dazu genutzt werden, dass durch Modifikation der Bestrahlungsbedingungen (Lösungsmittel, Sensibilisator) eine weitere Steigerung der Selektivität, oder aber eine Umkehrung der Selektivität erreicht werden kann. Dies müssen weitere Bestrahlungsexperimente klären.

Experimentaltteil

6.1. Allgemeines

6.1.1. Geräte und Hilfsmittel

Folgende Analysegeräte und Materialien wurden zur Charakterisierung und Isolierung der dargestellten Verbindungen eingesetzt.

Kernresonanzspektroskopie:

¹H-NMR: 300 MHz, Bruker AV III-300

600 MHz, Bruker AV III-600

¹³C-NMR: 75 MHz, Bruker AV III-300

150 MHz, Bruker AV III-600

Dünnschichtchromatographie: Fa. Merck DC-Folien, Kieselgel 60 auf Aluminium, Fluoreszenz-Indikator F254

Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 0.04-0.063 mm, Fa. Fluka

YMC-Gel Silica (6 nm, S-50 µm), Fa. YMC

Schmelzpunktbestimmung: Büchi Melting Point B-540

UV/Vis-Spektroskopie: Perkin Elmer Lambda 19

Massenspektrometrie: GC/MS-System Thermo Finnigan Trace DSQ

IR-Spektroskopie: Bruker Vector 22

6.1.2. Lösungsmittel und Reagenzien

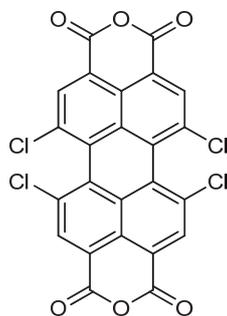
Die für die Synthesezwecke eingesetzten Lösungsmittel sind, soweit nicht anders beschrieben, von technischer Reinheit. Die verwendeten Edukte wurden bei Sigma Aldrich, Acros, abcr, Merck käuflich erworben. Für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen wurden Lösungsmittel spektroskopischer Reinheit verwendet. Das eingesetzte Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid wurde von der BASF zur Verfügung gestellt.

6.2. Beschreibung der Versuche

6.2.1. Perylenfarbstoffe

6.2.1.1. Analytik von Perylenfarbstoffen

In den folgenden aufgeführten Versuchen werden zunächst zur analytischen Identifikation kernresonanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Konnten mit dieser Analyse-methode keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden, da die Verbindung eine zu geringe Löslichkeit aufweist, werden Massen-, UV- und IR-Spektren gezeigt.

Versuch P1:**Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1)**

Es werden 6.60 g (16.6 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid in 40 ml Chlorsulfonsäure vorgelegt und 1.12 g (4.40 mmol) Iod bei RT hinzugegeben. Der Ansatz wird für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung, nachdem sie abgekühlt ist, auf 300 ml Eiswasser gegeben. Der ausgefallene orange Farbstoff wird abfiltriert und Mithilfe eines Soxhlets kontinuierlich mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 7.58 g (14.3 mmol), 86 %

$M(C_{24}H_4Cl_4O_6) = 530.10 \text{ g/mol}$

6.Experimentalteil

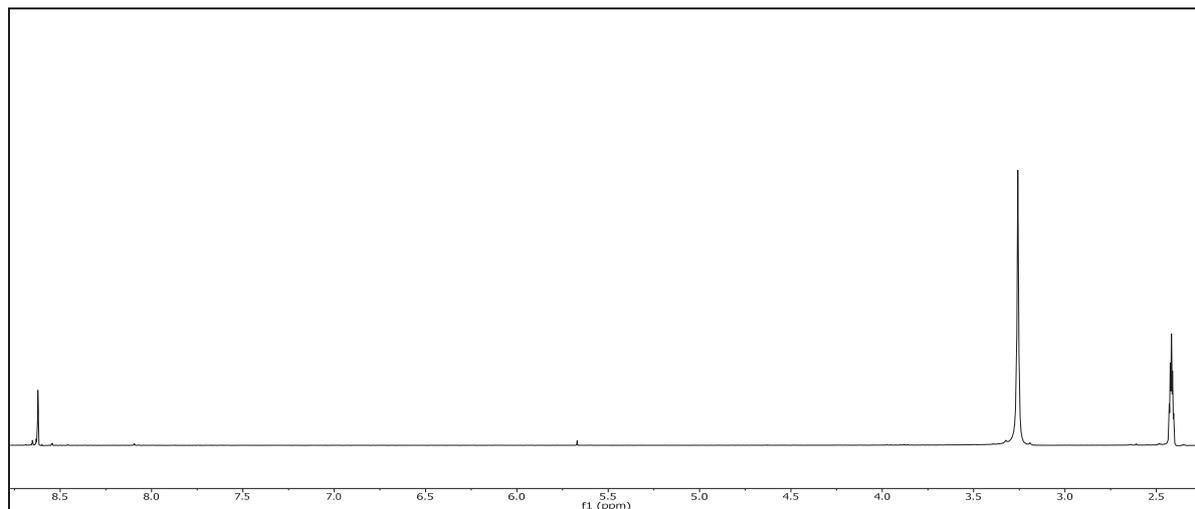
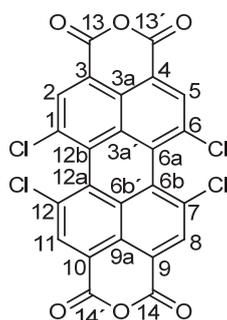


Abbildung 86: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **1**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.71$ (s, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H) ppm.



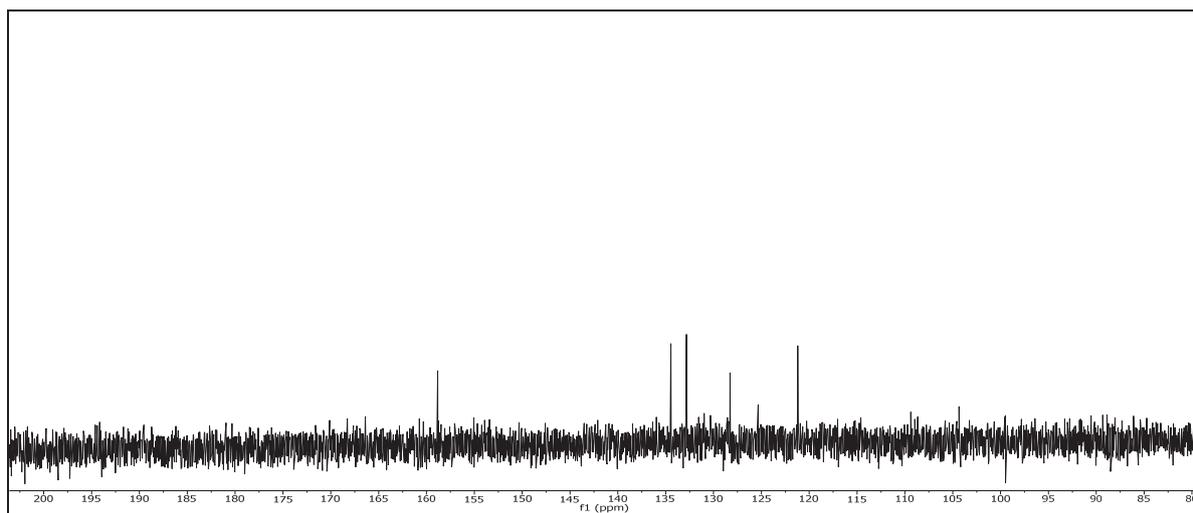


Abbildung 87: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **1**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 158.84$ (13-C & 13'-C & 14-C & 14'-C), 134.46 (3a'-C & 6b'-C), 132.83 (5-C & 5-C & 8-C & 11-C & 6a-C & 6b-C & 12a-C & 12b-C), 128.27 (1-C & 3-C & 7-C & 12-C), 125.34 (3a-C & 9a-C), 121.20 (3-C & 4-C & 9-C & 10-C) ppm.

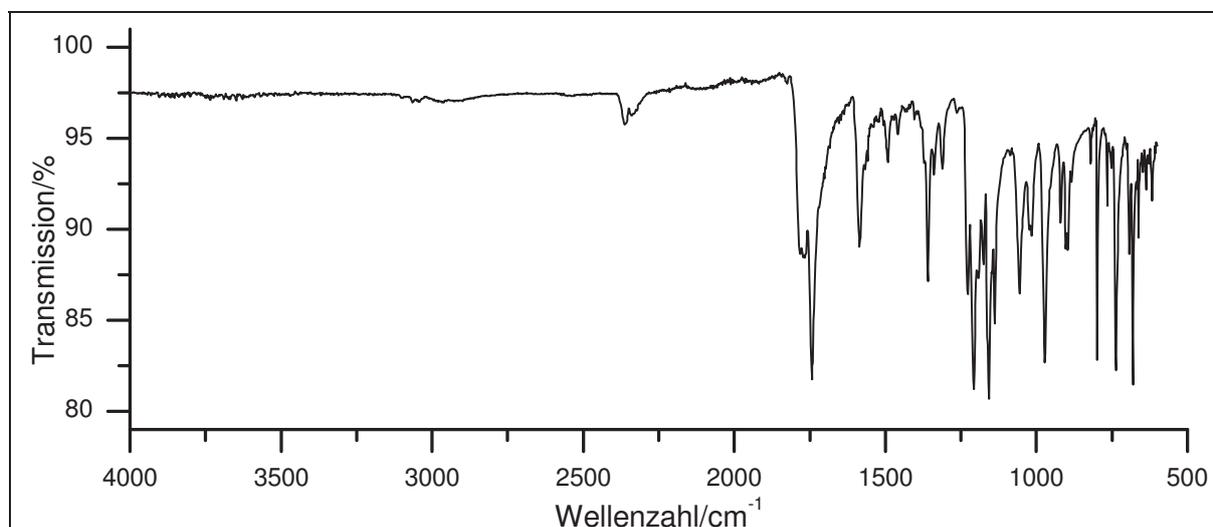


Abbildung 88: IR Spektrum (KBr) von **1**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064$ (=C-H-Valenz), 1766 und 1743 (-C=O-Valenz), 1585 und 1490 (Ring-schwingung), 1359, 1157 und 1055 (-C-O-C-Valenz), 798 und 736 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

6. Experimentalteil

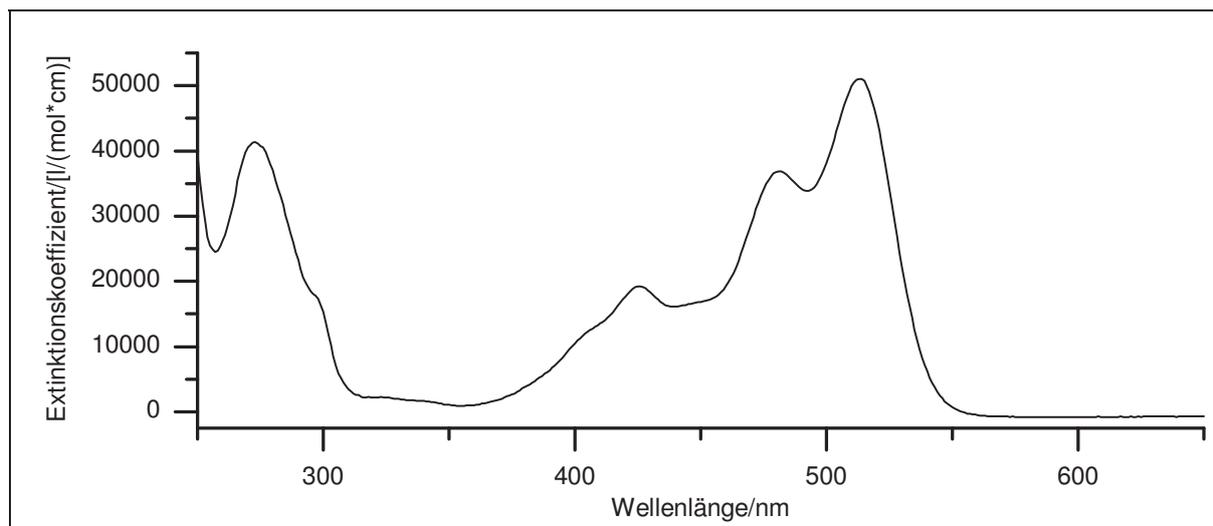


Abbildung 89: UV/Vis-Spektrum von **1** in Chloroform

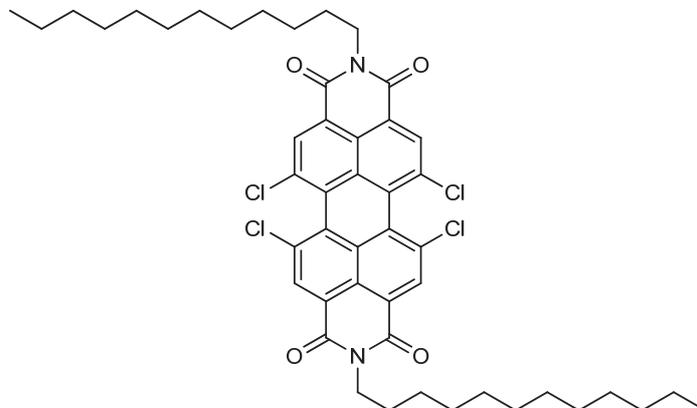
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 237 (41326), 426 (19242), 481 (36842), 513 (51062) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 270 °C)

m/z (%): 531 [$M(^{35}\text{Cl}_3\ ^{37}\text{Cl})+1$]⁺ (47), 530 [$M(^{35}\text{Cl}_3\ ^{37}\text{Cl})$]⁺ (27), 529 [$M(^{35}\text{Cl}_4)+1$]⁺ (100), 528 [$M(^{35}\text{Cl}_4)$]⁺ (20), 527 (82), 487 (15), 485 (30), 483 (23), 457 (20), 455 (16), 385 (18), 315 (27), 313 (41), 243 (27), 207 (15), 206 (63), 193 (20), 192 (33), 191 (24), 157 (33), 156 (44), 139 (16), 121 (25), 43 (29).

Versuch P2:

Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(dodecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (2)



Es werden 1.5 g (3.8 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1) mit 0.83 g (4.5 mmol) Dodecylamin in einem Gemisch aus 100 ml Propan-1-ol und 50 ml dest. Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 7 h bei 65 °C gerührt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 15 ml konz. HCl und 100 ml Wasser. Der entstandene orangene Feststoff wird filtriert und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 2.34 g (3.4 mmol), 89 %

$M(C_{48}H_{54}Cl_4N_2O_4) = 864.77 \text{ g/mol}$

6.Experimentalteil

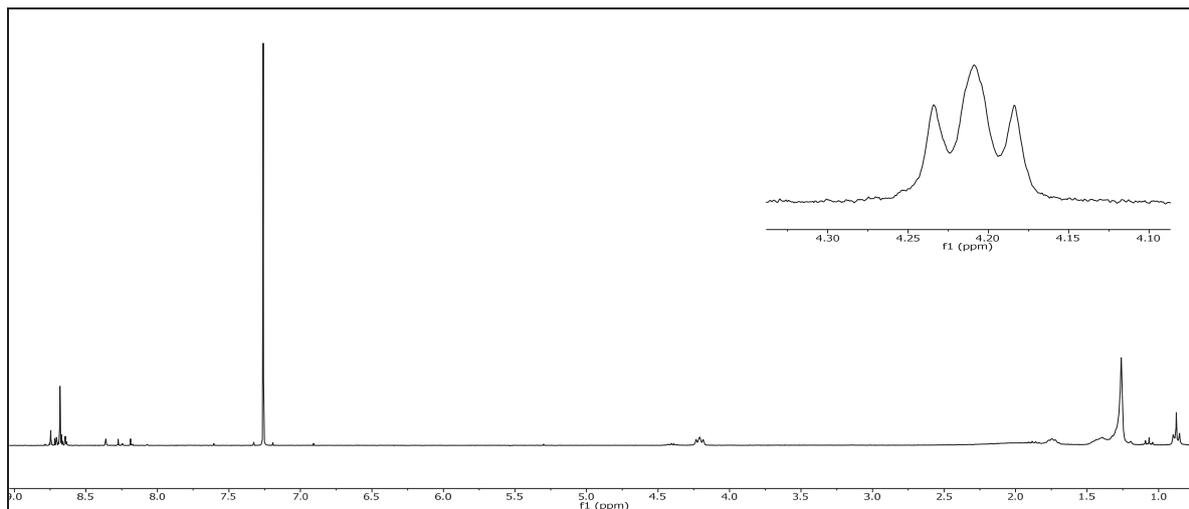
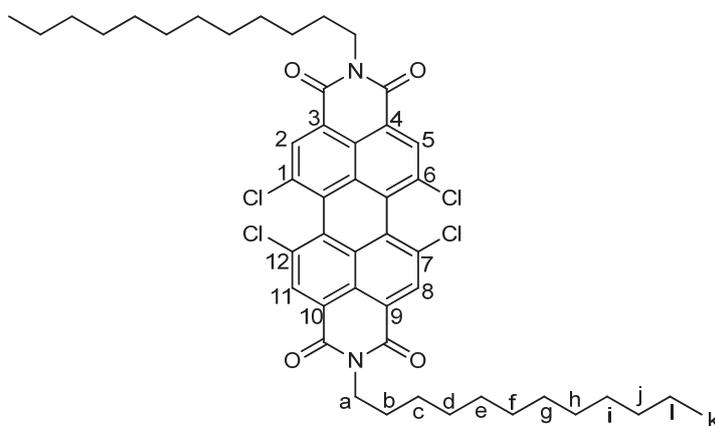


Abbildung 90: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **2**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.68$ (s, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H), 4.21 (t, 4H, a-H, $^3J = 7.6$ Hz), 1.80 - 1.68 (m, 4H, b-H), 1.26 (m, 18H, c bis j-H), 0.92 - 0.84 (m, 6H, k-H) ppm.



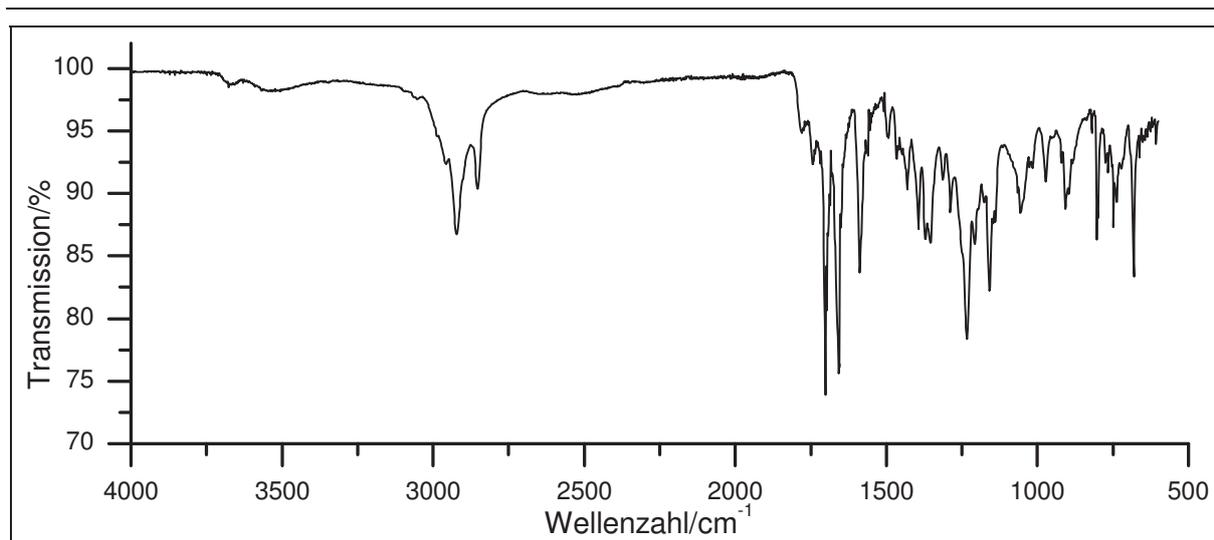


Abbildung 91: IR Spektrum (KBr) von **2**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2985 (=C-H-Valenz), 2956, 2922 und 2852 (-C-H-Valenz), 1780, 1745, 1701 und 1693 (-C=O-Valenz), 1643 (-C=C-Valenz), 1589 und 1492 (Ringschwingung), 1431 (-CH₃- und CH₂-Deform.), 1394 und 1369 (CH₃-Deform.), 1354 (-C-N-Valenz), 972 (=C-H-Deform.), 804 (-C-Cl-Valenz), 736 (=C-H-Deform.), 723 (-CH₂-Deform.), 680 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

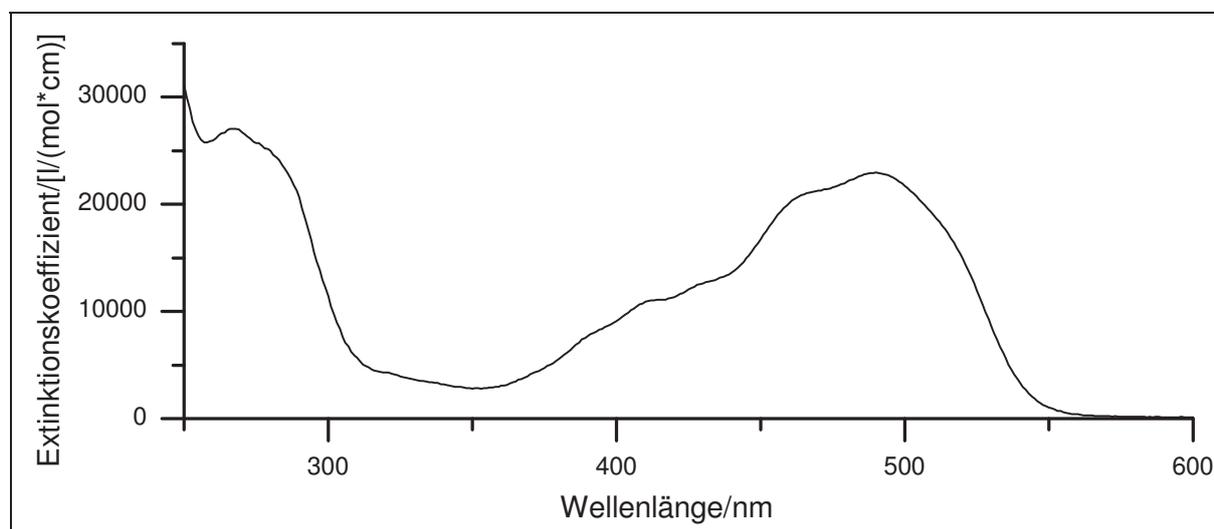
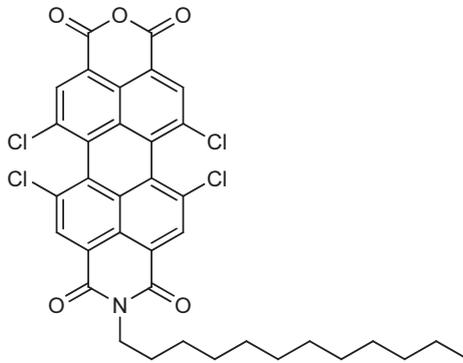


Abbildung 92: UV/Vis-Spektrum von **2** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 276 (25733), 490 (22960) nm.

Versuch P3:

Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N*-(dodecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (3)



In 20 ml *tert*-Butanol werden 1.3 g (1.5 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(dodecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**2**) vorgelegt und 1.65 g (29.4 mmol) 85%ige Kaliumhydroxidlösung zugegeben. Der Ansatz wird für 15 min. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Verseifung wird durch Zugabe von 30 ml Eisessig und 30 ml 2 N Salzsäure beendet. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend im Exsikkator über Kaliumhydroxid Plättchen getrocknet.

Ausbeute: 880 mg (1.20 mmol), 89 %

$M(C_{36}H_{29}Cl_4NO_5) = 697.43 \text{ g/mol}$

NMR-Spektroskopie nicht möglich

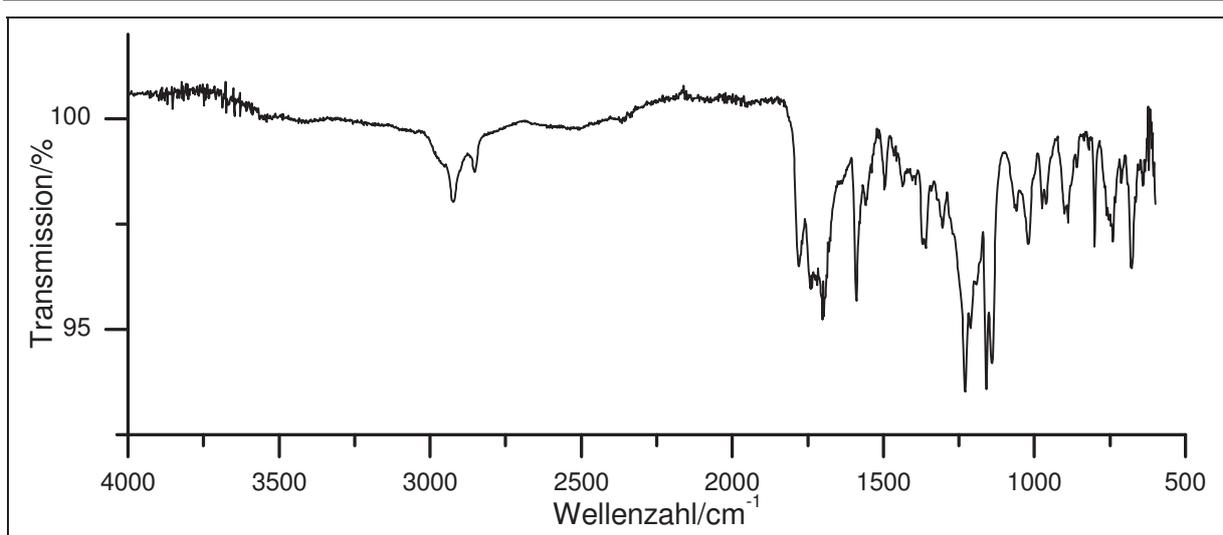


Abbildung 93: IR Spektrum (KBr) von **3**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2924$ und 2852 (-C-H-Valenz), 1780 , 1739 , 1693 , 1681 und 1670 (-C=O-Valenz), 1589 und 1496 (Ringschwingung), 1436 (-CH₃- und -CH₂-Deform.), 1359 , 1303 , 1228 , 1211 , 1192 , 1159 , 1139 und 1058 (-C-N-Valenz), 962 , 889 , 800 und 731 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

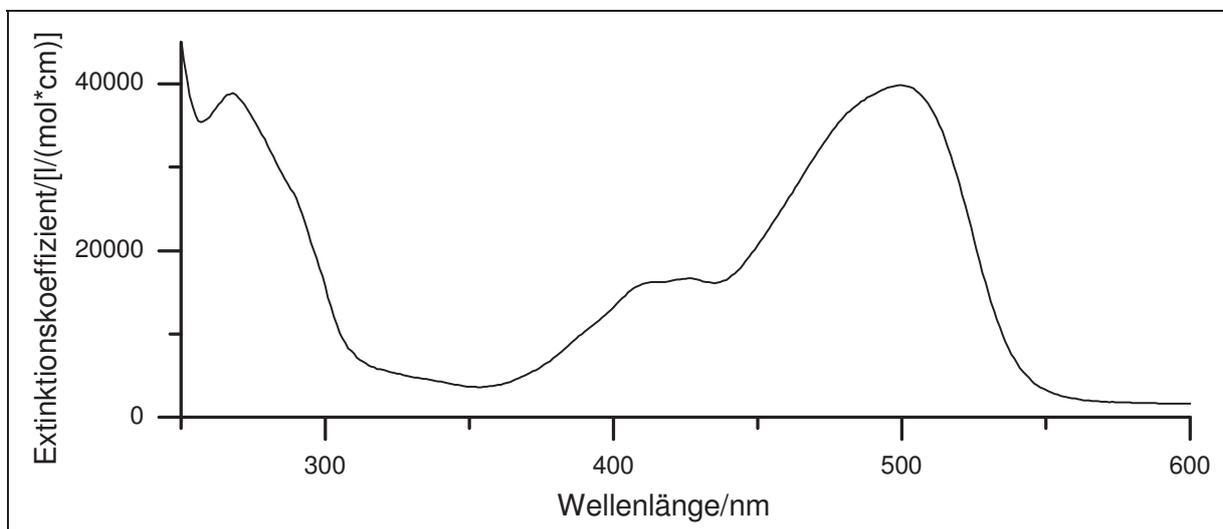


Abbildung 94: UV/Vis-Spektrum von **2** in Chloroform

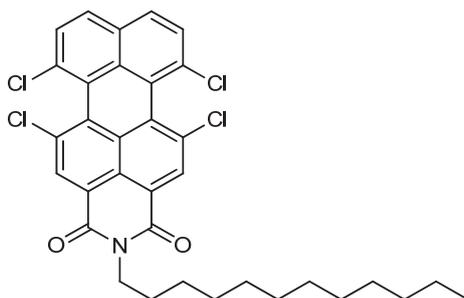
UV/Vis(Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 268 (38895), 426 (16698), 499 (39848) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 270 °C)

m/z (%): 697 (10) [M]⁺, 695 (8), 565 (9), 563 (17), 561 (10), 533 (11), 532 (14) 532 (46) 531 (35) 539 (100) 529 (26) 527 (89), 519 (10), 487 (23), 486 (13), 485 (48), 484 (12), 483 (40), 459 (16), 459 (11), 457 (34), 456 (9), 455 (30), 422 (8), 420 (9), 413 (12), 411 (10), 387 (13), 385 (25), 383 (18), 350 (13), 349 (11), 348 (13), 347 (8), 315 (29), 314 (12), 313 (47), 278 (15), 277 (10), 244 (8), 243 (34), 242 (12), 228 (11), 227 (8), 207 (9), 206 (20), 205 (20), 194 (12), 193 (27), 192 (51), 191 (44), 177 (13), 176 (12), 175 (35), 174 (25), 169 (8), 158 (11), 157 (60), 156 (90), 139 (32), 139 (46), 121 (67), 57 (10), 55 (13), 44 (8), 43 (12), 41 (11).

Versuch P4:

Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N*-(dodecyl)perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-imid (4)



Es werden 1.25 g (2.20 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlor-*N*-(dodecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (**3**) und 50 ml einer 12%igen Kaliumhydroxidlösung in einem 100 ml fassenden Autoklaven vorgelegt und für 18 h bei 210 °C gerührt. Anschließend wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung mit 250 ml 2 N Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der orange-rote Feststoff wird im Exsikkator über Phosphorpentoxid als Trocknungsmittel getrocknet. Ohne weitere Aufarbeitung wird diese Stufe weiter umgesetzt.

Ausbeute: Eine Angabe zur Ausbeute ist nicht möglich, da eine vollständige Charakterisierung aufgrund der geringen Löslichkeit nicht gelang und die Verbindung verunreinigt ist.

$$M(C_{34}H_{31}Cl_4NO_2) = 627.11 \text{ g/mol}$$

NMR-Spektroskopie nicht möglich

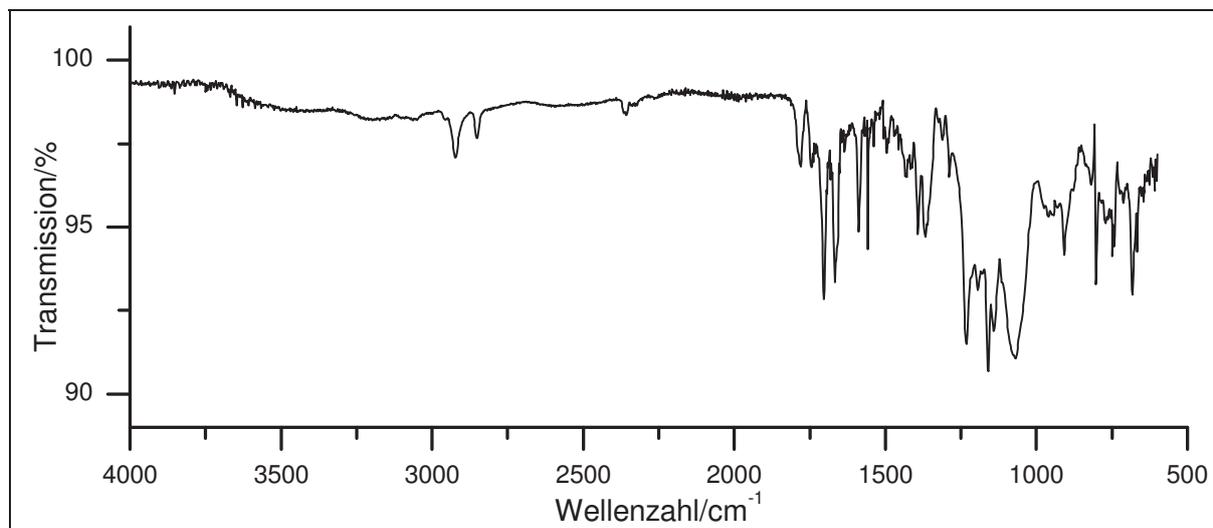


Abbildung 95: IR Spektrum (KBr) von 4

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3049$ (=C-H-Valenz), 2999, 2956, 2924 und 2852 (-C-H-Valenz), 1780, 1703 und 1666(-C=O-Valenz), 1494 (Ringschwingung), 1429 und 1417 (-CH₃- und -CH₂-Deform.), 1311, 1288, 1230, 1193, 1159, 1141 und 1068 (-C-N-Valenz), 975, 960 und 819 (=C-H-Deform.), 785, 771, 742, 711, 682 und 667 (-C-Cl-Valenz) cm⁻¹.

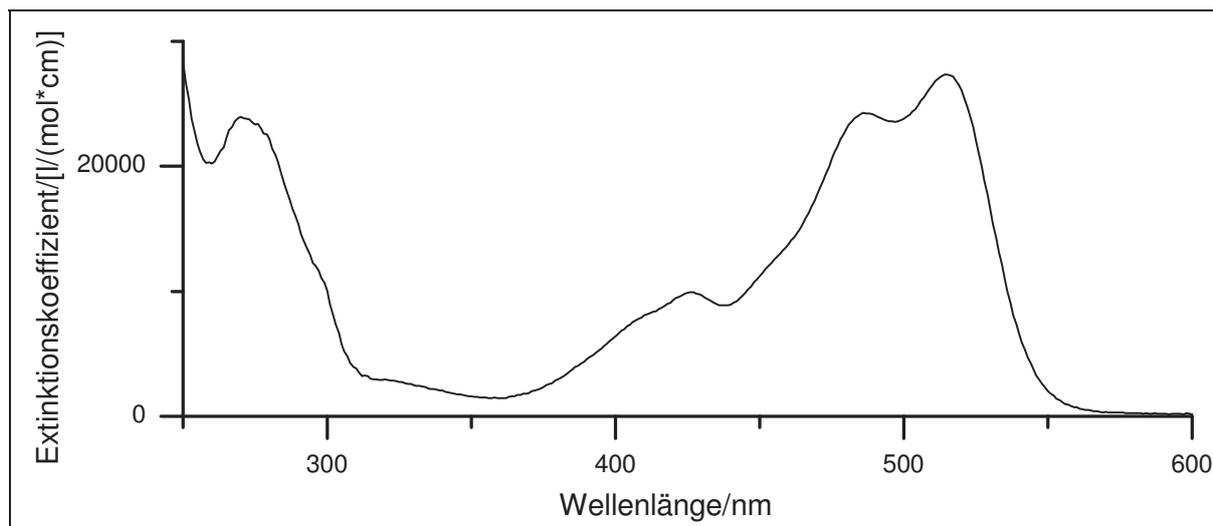
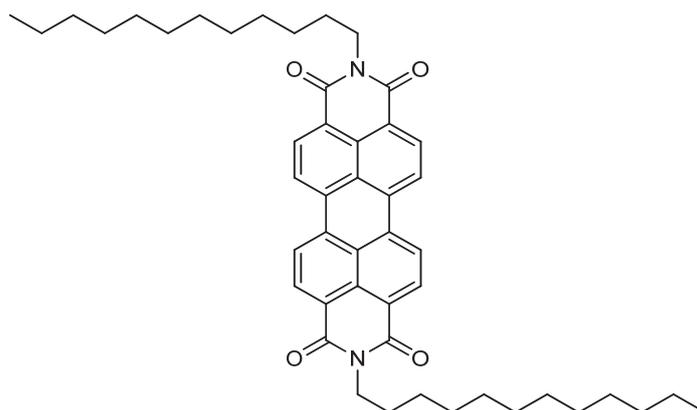


Abbildung 96: UV/Vis-Spektrum von **4** in Dichlormethan

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 270 (23958), 429 (9753), 486 (24263), 514 (27347) nm.

Versuch P5:

Darstellung von *N,N'*-Bis(dodecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (6**)**



In einem Gemisch aus 90 ml Propan-1-ol und 45 ml Wasser werden 2.0 g (5.1 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) und 0.8 g (4.3 mmol) Dodecylamin vorgelegt und bei 70 °C für 30 h gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit 25 ml konz. Salzsäure versetzt. Daraufhin erfolgt die Zugabe von

200 ml Wasser. Der entstandene rot-braune Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 2.4 g (4.3 mmol), 84 %

$M(C_{48}H_{58}N_2O_4) = 726.99 \text{ g/mol}$

NMR-Spektroskopie nicht möglich

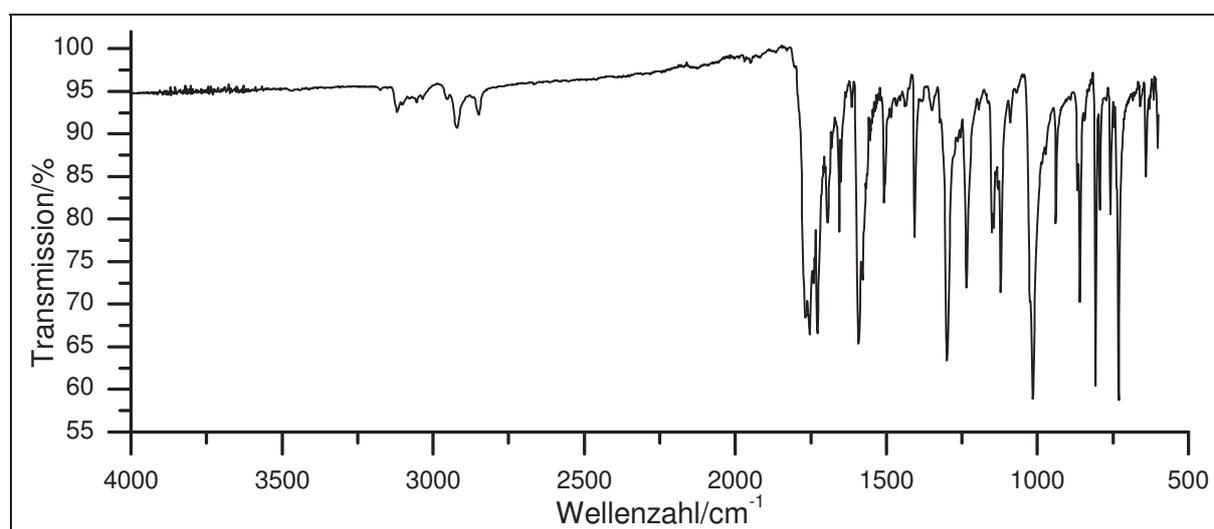


Abbildung 97: IR Spektrum (KBr) von **6**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3381, 3174, 3118$ und 3099 (-N-H-Valenz), $3078, 3055$ und 3034 (=C-H-Valenz), $2953, 2992$ und 2848 (-C-H-Valenz), $1768, 1753, 1739$ und 1728 (-C=O-Valenz), 1485 (Ringschwingung), $1467, 1438$ und 1406 (-CH₃- und -CH₂-Deform.), $1348, 1300, 1324, 1193, 1122$ und 1089 (-C-N-Valenz), 985 und 758 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

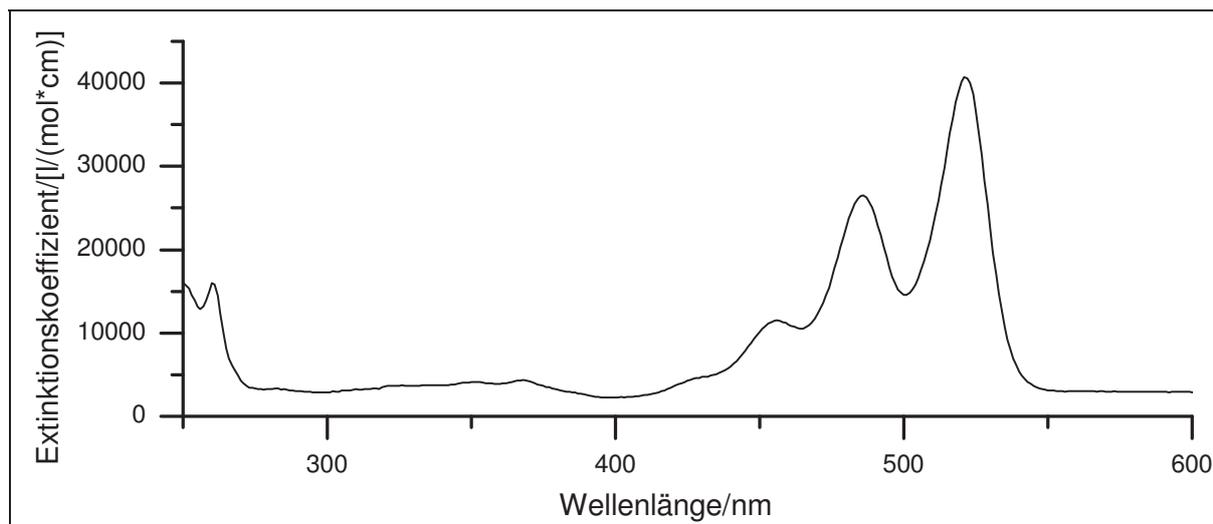
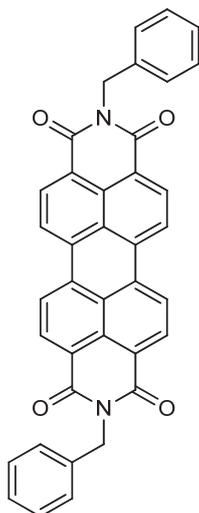


Abbildung 98: UV/Vis-Spektrum von **6** in Dichlormethan

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 258 (13901), 368 (4347), 453 (11126), 486 (26525), 521 (40676) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 360 °C)

m/z (%): 728 (8) [M+1]⁺, 727 (26) [M]⁺, 726 (54), 709 (10), 561 (8), 560 (36), 559 (100), 542 (17), 417 (8), 405 (10), 404 (39), 403 (33), 393 (31), 392 (95), 391 (90), 390 (28), 373 (14), 347 (23), 346 (22), 345 (10), 319 (17), 318 (20), 276 (8), 273 (9), 248 (9), 247 (20), 206 (22), 54 (9), 42 (12), 40 (9).

Versuch P9:**Darstellung von *N,N'*-Dibenzylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (8)**

In 100 ml Propionsäure werden 7.95 g (15.0 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (5) und 8.0 g (75 mmol) Benzylamin vorgelegt. Der Reaktionsansatz wird für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Der erhaltene Feststoff wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 11.72 g verunreinigtes Produkt

$M(C_{38}H_{22}N_2O_4) = 570.59 \text{ g/mol}$

NMR-Spektroskopie nicht möglich

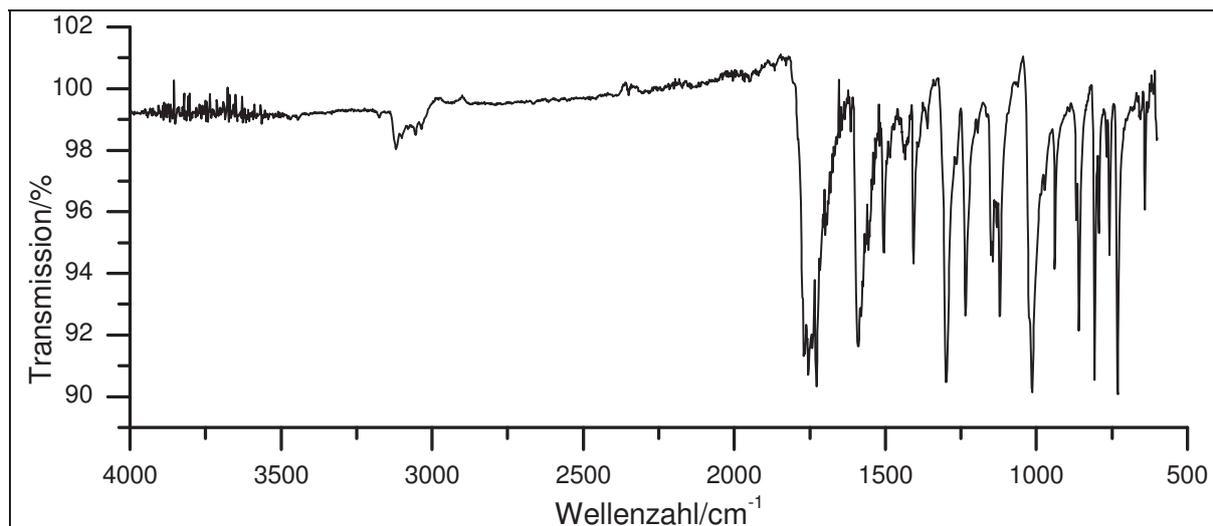


Abbildung 99: IR Spektrum (KBr) von **8**

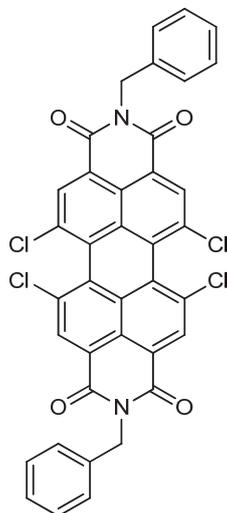
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 (-O-H-Valenz), 3174 (-N-H-Valenz), 3101, 3055 und (=C-H-Valenz), 1768, 1753, 1739, 1728 und 1697 (-C=O-Valenz), 1591, 1577 und 1554 (-N-H-Deform.), 1300 und 1234 (-C-O-C-Valenz), 985 und 808 (=C-H-Deform.), 731 und 680 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 340 °C)

m/z (%): 571 (4) $[\text{M}+1]^+$, 570 (13) $[\text{M}]^+$, 393 (24), 392 (100), 355 (12), 349 (14), 348 (35), 320 (17), 304 (8), 281 (14), 248 (42), 246 (16), 207 (63), 152 (15), 147 (10), 124 (53), 104 (44), 91 (16), 73 (19), 44 (17), 40 (50).

Versuch P11:

Darstellung von *N,N'*-Dibenzyl-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimid (10)



Es werden 1.5 g (2.8 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1) in 30 ml Propionsäure vorgelegt und 1.5 g (14 mmol) Benzylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 8 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird der erhaltene Feststoff zunächst mit Natriumhydrogencarbonatlösung und daraufhin mit Wasser gewaschen. Der entstandene Feststoff wird unter Vakuum bei 100 °C getrocknet.

Ausbeute: 1.76 g (2.5 mmol), 91 %

M (C₃₈H₁₈Cl₄N₂O₄) = 708.37 g/mol

6. Experimentalteil

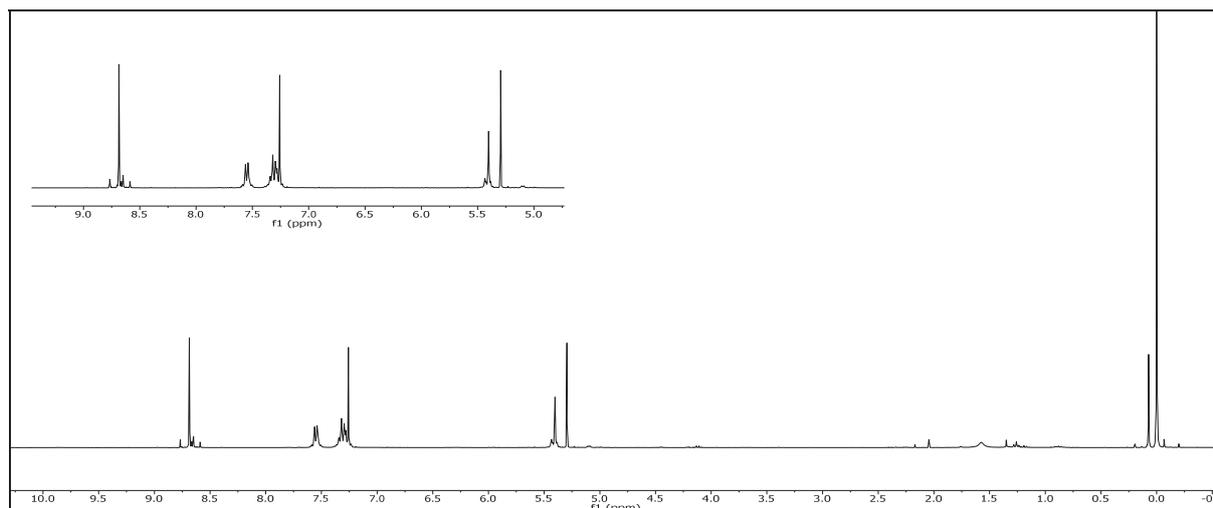
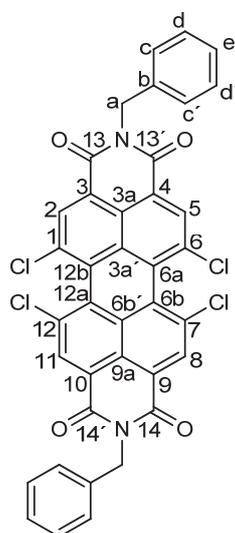


Abbildung 100: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **10**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.69$ (s, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H), 7.36 - 7.27 (m, 10H, c-H & c'-H und d-H & d'-H und e-H), 5.40 (s, 4H, a-H) ppm.



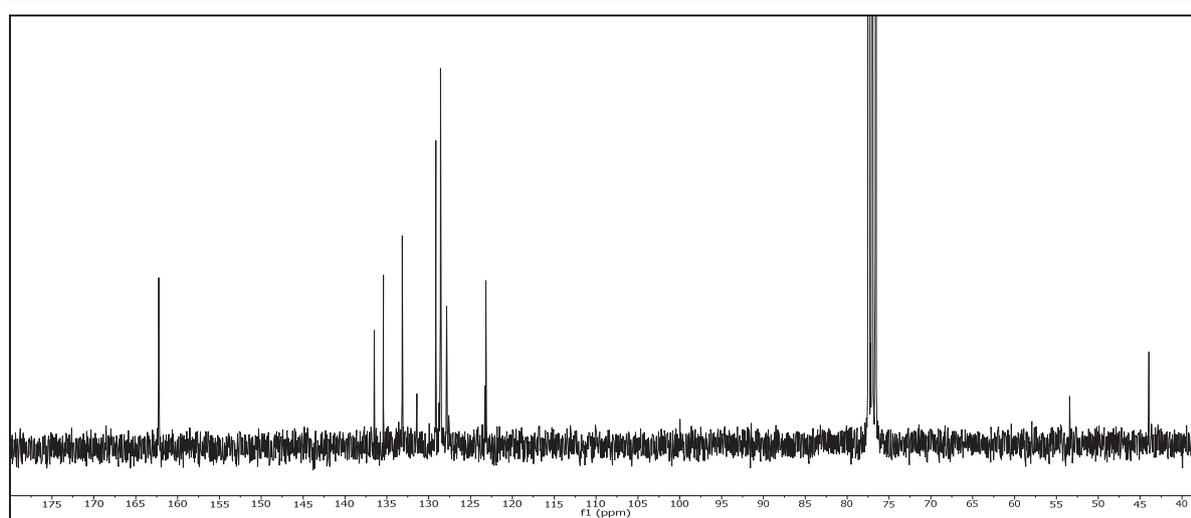


Abbildung 101: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **10**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 162.25 (13-C & 13'-C & 14-C & 14'-C), 136.50 (6a-C & 6b-C, 12a-C & 12b-C), 135.41 (1-C & 3-C & 3a-C & 6-C & 7-C & 9-C & 9a-C & 10-C & 12-C), 133.15 (2-C & 5-C & 8-C & 11-C), 129.13 (d-C & d'-C), 128.58 (b-C & 3a' & 6a'), 127.86 (c-C & c'-C & d-C), 123.16 (9a-C & 3a'-C), 43.96 (a-C) ppm.

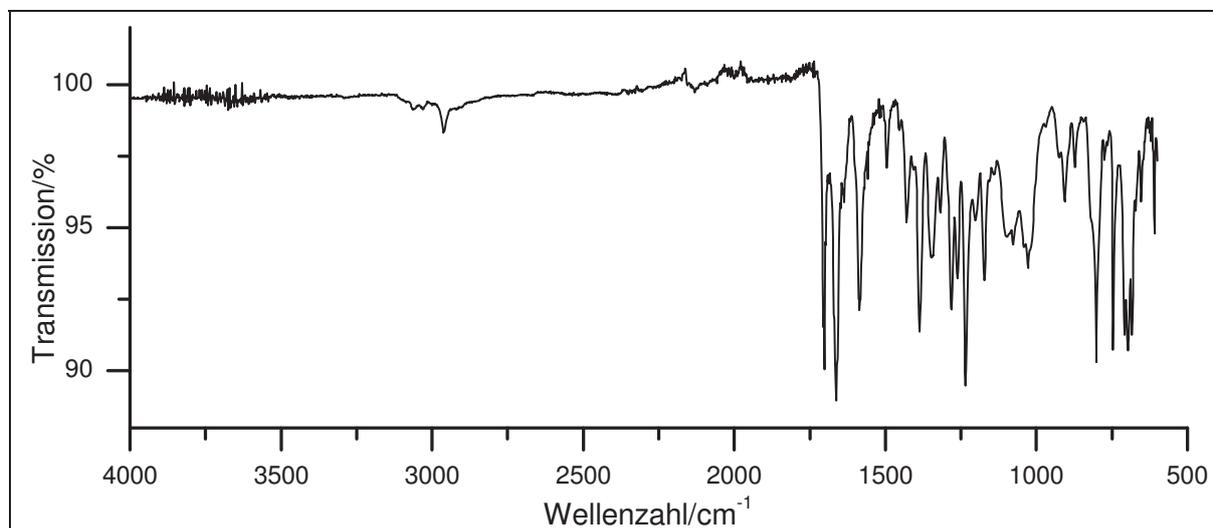


Abbildung 102: IR Spektrum (KBr Pressling) von **10**

IR (KBr Pressling): $\tilde{\nu}$ = 2962 (-C-H-Valenz), 1701, 1662 und 1635 (-C=O-Valenz), 1585 und 1494 (Ringschwingung), 1429 und 1406 (-CH₃- und CH₂-Deform.), 1386 (-CH₃-Deform.), 968, 802, 746, 707, 696 und 684(=C-H-Deform.) cm^{-1} .

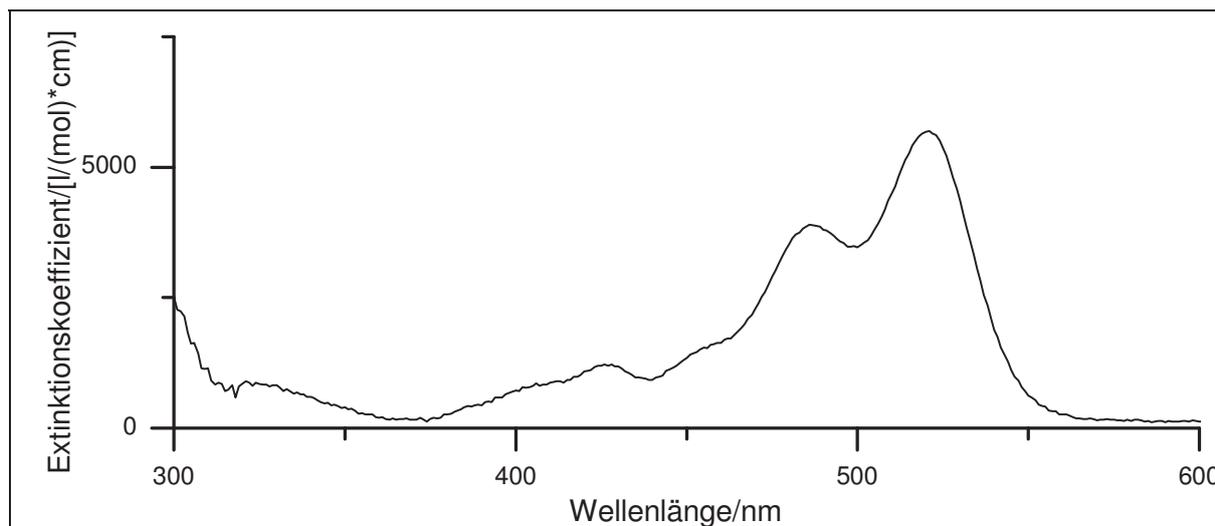
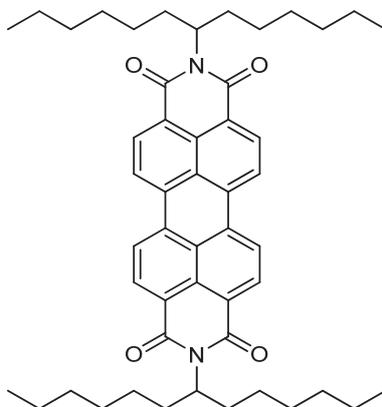


Abbildung 103: UV/Vis-Spektrum von **10** in Dichlormethan

UV/Vis(Dichlormethan): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 428 (1223), 486 (3894), 521 (5692) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 310 °C)

m/z (%): 709 [M+1]⁺ (28), 708 [M]⁺ (72), 707 (21), 706 (49), 620 (9), 619 (12), 618 (13), 617 (10), 616 (9), 604 (10), 600 (14), 584 (10), 582 (9), 496 (11), 494 (8), 484 (8), 442 (10), 441 (8), 440 (15), 439 (11), 355 (9), 354 (12), 353 (9), 281 (8), 209 (10), 208 (14), 207 (60), 193 (9), 149 (9), 92 (8), 91 (100), 90 (8), 89 (11), 74 (9), 73 (13), 65 (15), 57 (15), 56 (8), 55 (11), 45 (8), 44 (16), 43 (13), 41 (10), 36 (8).

Versuch P18:**Darstellung von *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (13)**

In 5.0 g (73 mmol) geschmolzenem Imidazol werden 1.0 g (2.5 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) mit 1.1 g (6.0 mmol) 7-Aminotridecan versetzt und für 32 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Die noch warme Reaktionsmischung wird mit 100 ml Ethanol in 48 ml 2 N Salzsäure gespült und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene rot-braune Feststoff wird filtriert und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 0.585 g (0.77 mmol), 31 %

$M(C_{50}H_{62}N_2O_4) = 755.04 \text{ g/mol}$

6. Experimentalteil

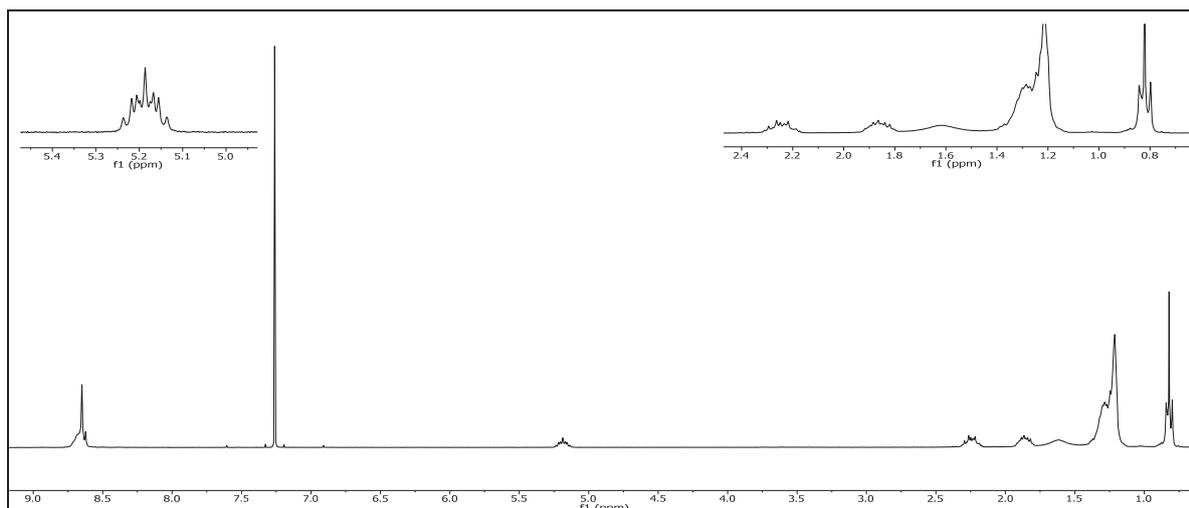
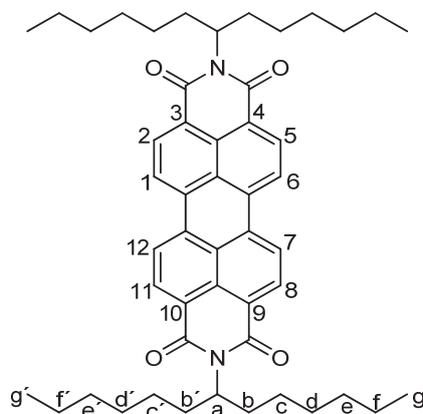


Abbildung 104: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **13**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.6 - 8.62$ (m, 8 H, 1-H, 2-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 11-H, 12-H), 5.19 (tt, 2 H, $^3J = 9.31$ Hz, $^3J = 5.78$ Hz, a-H), 2.31 - 2.17 und 1.92 - 1.81 (2 m, je 4 H, b & b'), 1.32 - 1.21 (m, 32 H, c & c'-H, d & d'-H, e & e'-H, f & f'-H), 0.82 (t, 12, g & g'-H) ppm.



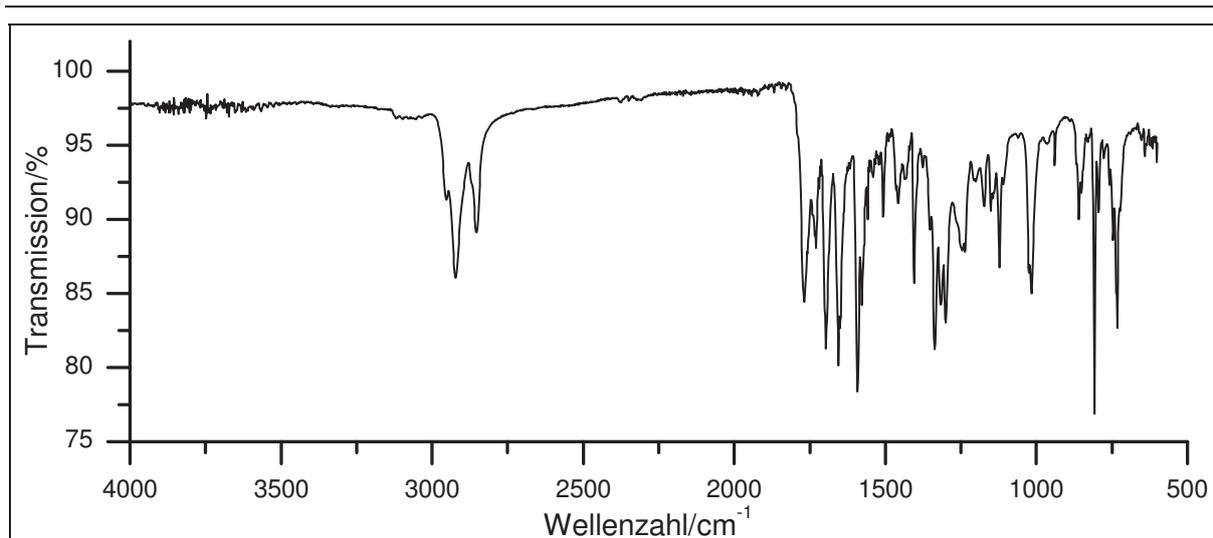


Abbildung 105: IR Spektrum (KBr) von **18**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3095$ (=C-H-Valenz), 2953, 2922 und 2852 (C-H-Valenz), 1768, 1730, 1697 und 1651 (-C=O-Valenz), 1593 (Ringschwingung) 1458, 1435 und 1404 (-CH₃- und -CH₂-Deform.), 1375 (-CH₃-Deform.), 1336, 1317, 1300, 1236, 1199, 1172, 1143, 1122, 1109 und 1066 (-C-N-Valenz), 964 (=C-H-Deform.), 829 und 732 (-C-H-Deform.) cm⁻¹.

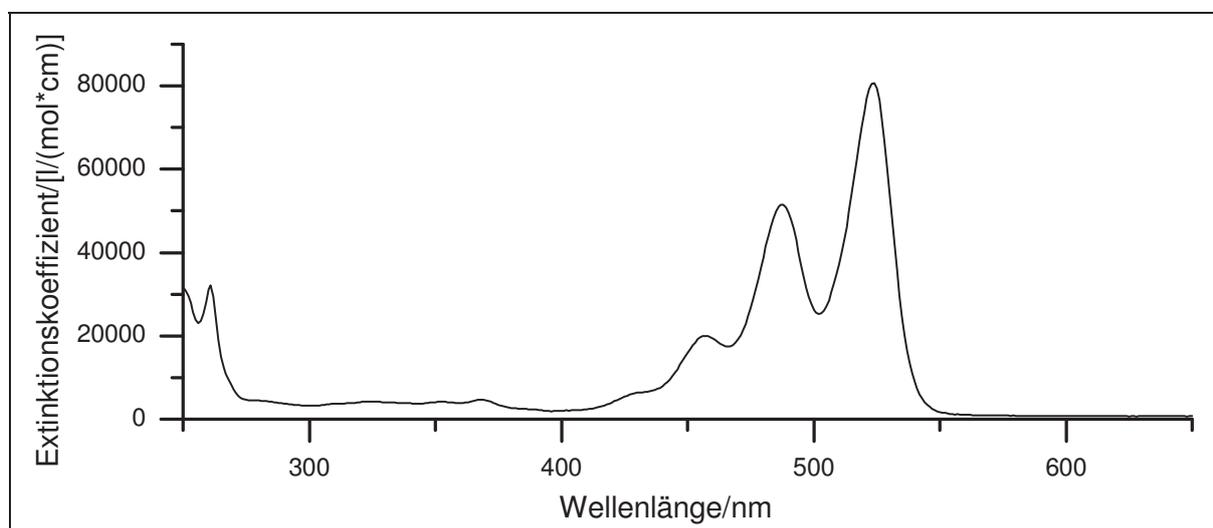
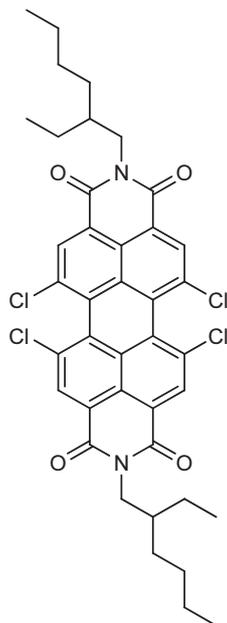


Abbildung 106: UV/Vis-Spektrum von **13** in Dichlormethan

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 261 (32179), 457 (20013), 487 (51547), 524 (80564) nm.

Versuch P21:

Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (21)



In 80 ml Propionsäure werden 2.0 g (3.8 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**1**) mit 3.9 g (30 mmol) 2-Ethyl-1-hexylamin versetzt. Der Reaktionsansatz wird zunächst über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss für 25 h zum Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 48 ml konz. Salzsäure versetzt und der ausfallende Feststoff filtriert, anschließend mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 10^{-3} mbar über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 1.35 g (2.95 mmol), 78 %

$M(C_{40}H_{38}Cl_4N_2O_4) = 752.55$ g/mol

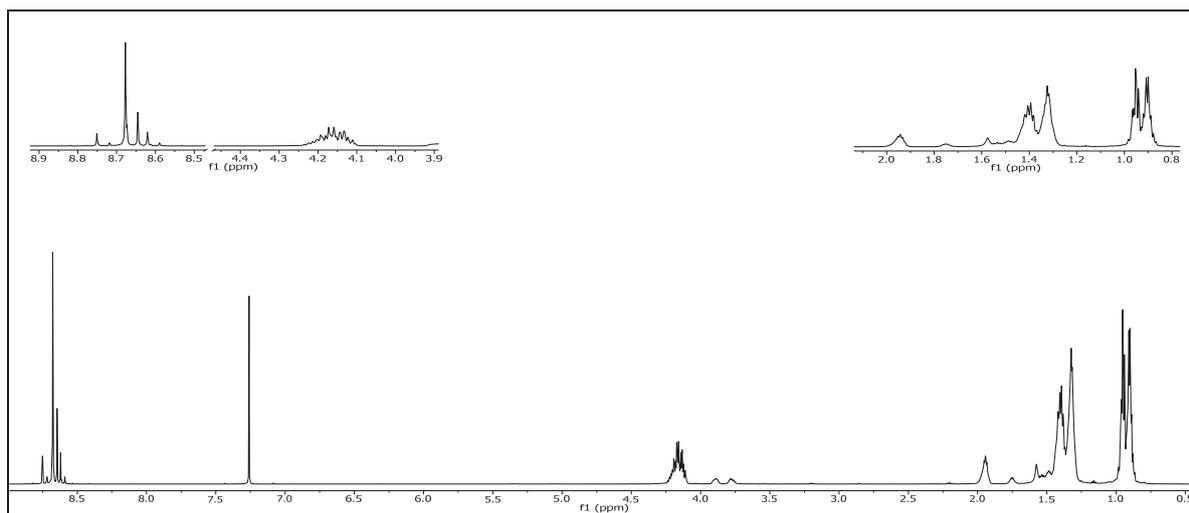
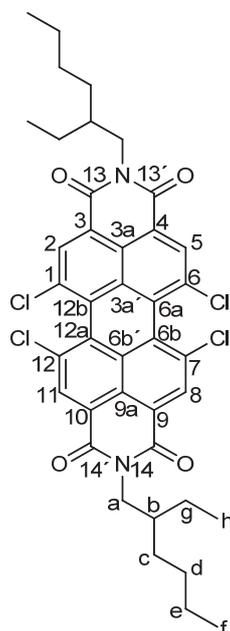


Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **21**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.68 (s, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H), 4.25 - 4.07 (m, 4H, a-H), 2.08 - 1.88 (m, 2H, b-H), 1.46 - 1.28 (m, 16H, c-H & d-H & e-H & g-H), 1.00 - 0.85 (m, 12H, f-H & h-H) ppm.



6. Experimentalteil

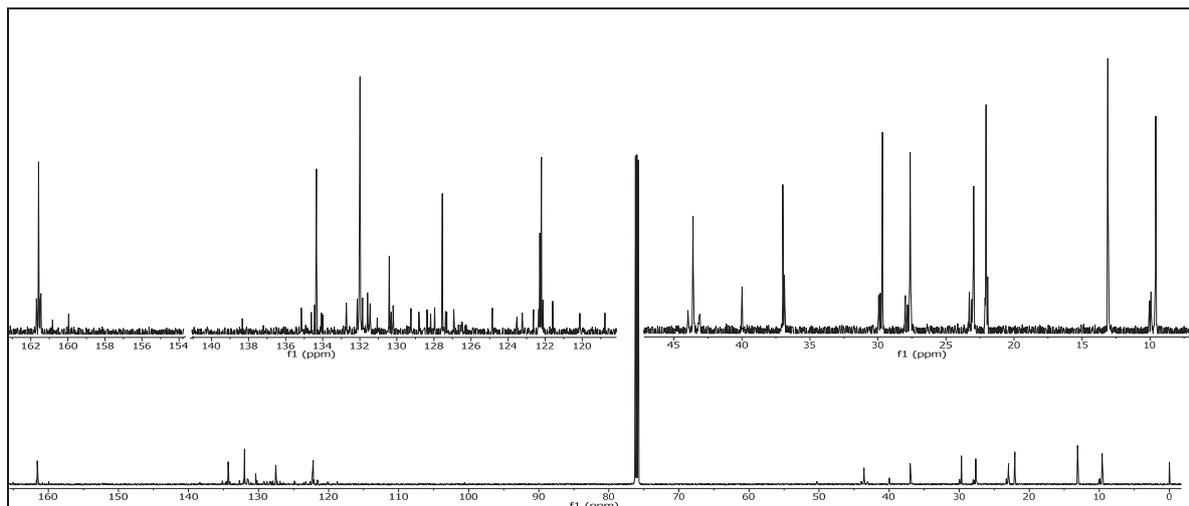


Abbildung 108: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **21**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz CDCl_3): $\delta = 162.76$ (14-C & 14'-C), 135.51 (6a-C & 6b-C & 12a-C & 12b-C), 133.16 (1-C & 3-C & 4-C & 6-C & 7-C & 9-C & 10-C & 12-C), 131.59 (2-C & 6-C & 8-C & 12-C), 128.78 (3a'-C & 6b-C), 123.38 (3a-C & 9a-C), 44.77 (a-C), 38.16 (b-C), 30.84 (c-C), 28.81 (d-C), 24.13 (g-C), 23.23 (e-C), 14.28 (f-C), 10.76 (h-C) ppm.

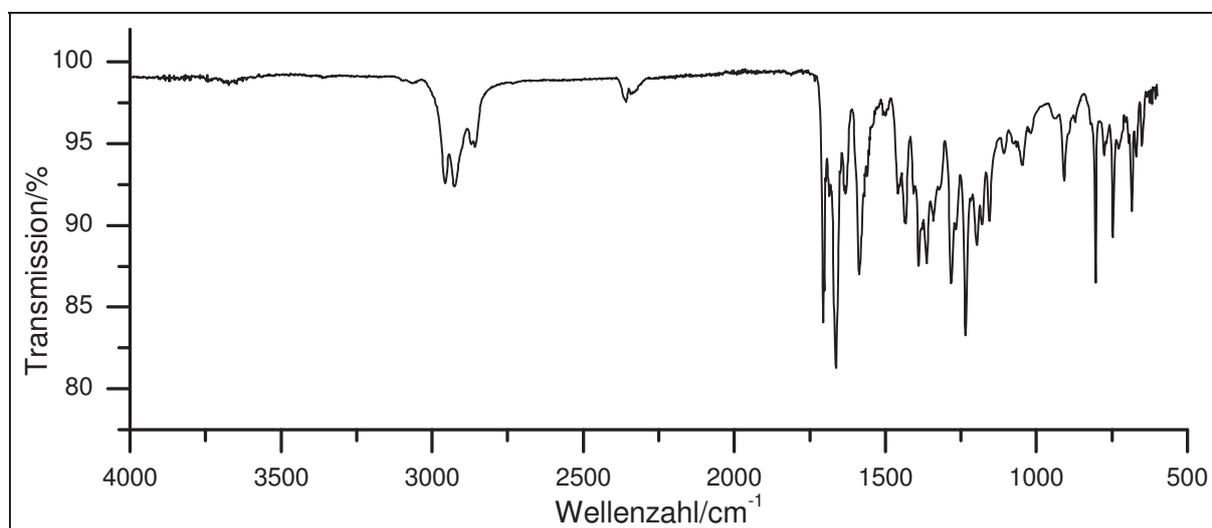


Abbildung 109: IR Spektrum (KBr) von **21**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956$ und 2926 (-C-H-Valenz), 2858 (- CH_3 -Valenz), 1705 und 1662 (-C=O-Valenz), 1631 (-C=C-Valenz), 1585 (Ringschwingung), 1390 (- CH_3 -Deform.), 1340 (-C-N-Valenz), 1282 und 1234 (-C-O-C-Valenz), 804 und 746 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

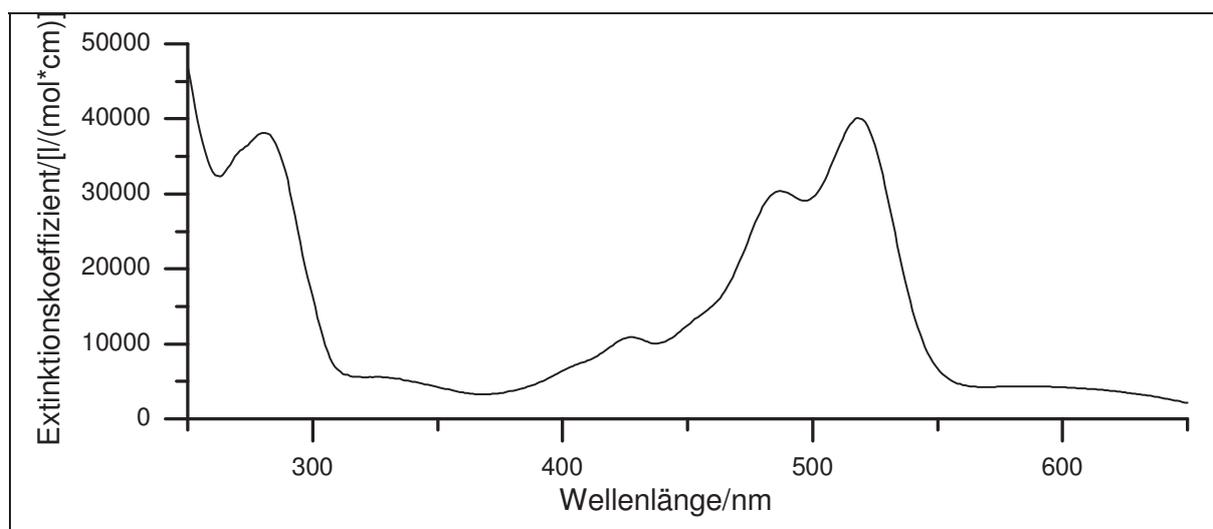


Abbildung 110: UV/Vis-Spektrum von **21** in Chloroform

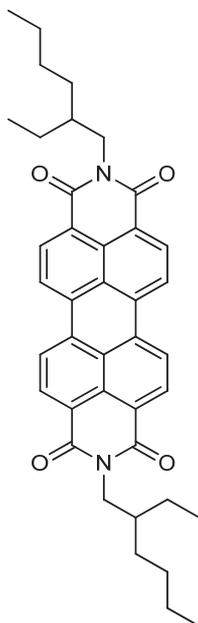
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$) = 280 (38168), 427 (10928), 487 (30410), 518 (40112) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 260 °C)

m/z (%): 756 [$\text{M}({}^{37}\text{Cl}_3 {}^{37}\text{Cl})+4$]⁺ (6), 755 [$\text{M}({}^{37}\text{Cl}_3 {}^{37}\text{Cl})+3$]⁺ (11), 754 [$\text{M}({}^{37}\text{Cl}_3 {}^{37}\text{Cl})+2$]⁺ (27), 753 [$\text{M}({}^{37}\text{Cl}_3 {}^{37}\text{Cl})+1$]⁺ (21), 752 [$\text{M}({}^{37}\text{Cl}_3 {}^{37}\text{Cl})$]⁺ (53), 751 [$\text{M}({}^{37}\text{Cl}_4)+1$]⁺ (18), 750 [$\text{M}({}^{37}\text{Cl}_4)$]⁺ (41), 735 (8), 643 (16), 642 (20), 641 (35), 640 (27), 639 (29), 338 (18), 544 (13), 543 (13), 542 (25), 541 (12), 540 (23), 532 (16), 531 (26), 530 (53), 529 (54), 528 (100), 527 (39), 526 (72), 511 (9), 509 (8), 495 (9), 494 (10), 493 (12), 492 (9), 490 (8), 482 (13), 480 (10), 448 (9), 57 (21), 43 (18), 41 (26).

Versuch P25:

Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (23)



Zu einer Lösung aus 2.4 g (6.2 mmol) Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) und 40 ml DMF werden 4.0 g (31 mmol) 2-Ethyl-1-hexylamin zugetropft. Der Reaktionsansatz wird für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit 96 ml 2 N Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuum bei 10^{-3} mbar über Phosphorpentoxid im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 3.74 g (6.08 mmol), 97 %

M ($C_{40}H_{42}N_2O_4$) = 614.77 g/mol

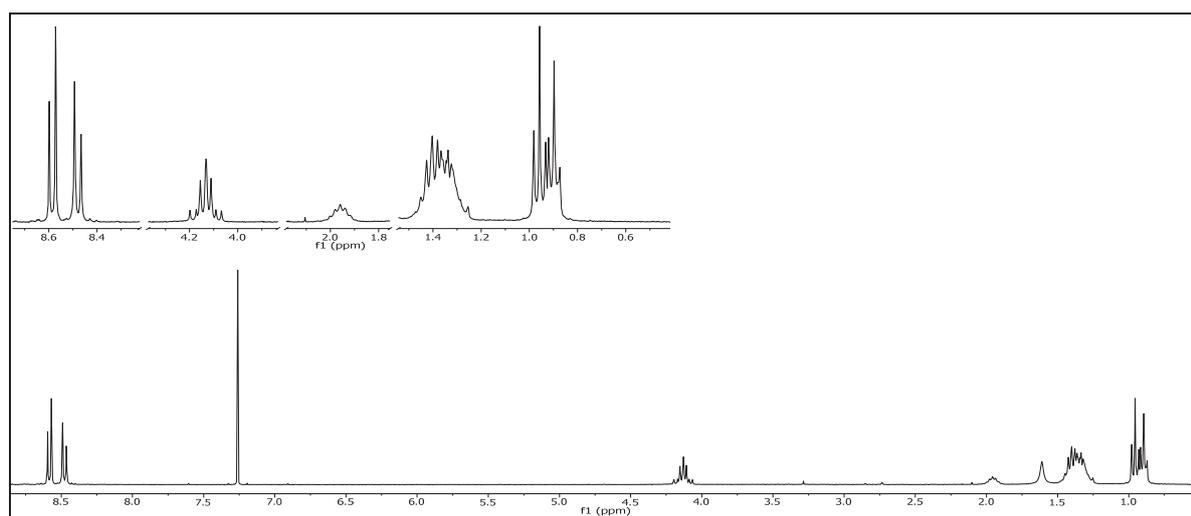
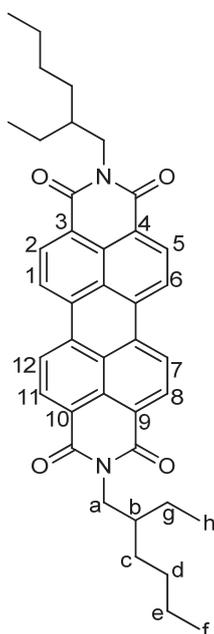


Abbildung 111: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **23**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **23**: $\delta = 8.58$ (d, 4H, 1-H & 6-H & 7-H & 12-H), 8.48 (d, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H), 4.22 - 4.06 (m, 4H, a-H), 2.04 - 1.89 (m, 2H, b-H), 1.50 - 1.24 (m, 16H, c-H & d-H & e-H & g-H), 1.02 - 0.84 (m, 12H, f-H & h-H) ppm.



6. Experimententeil

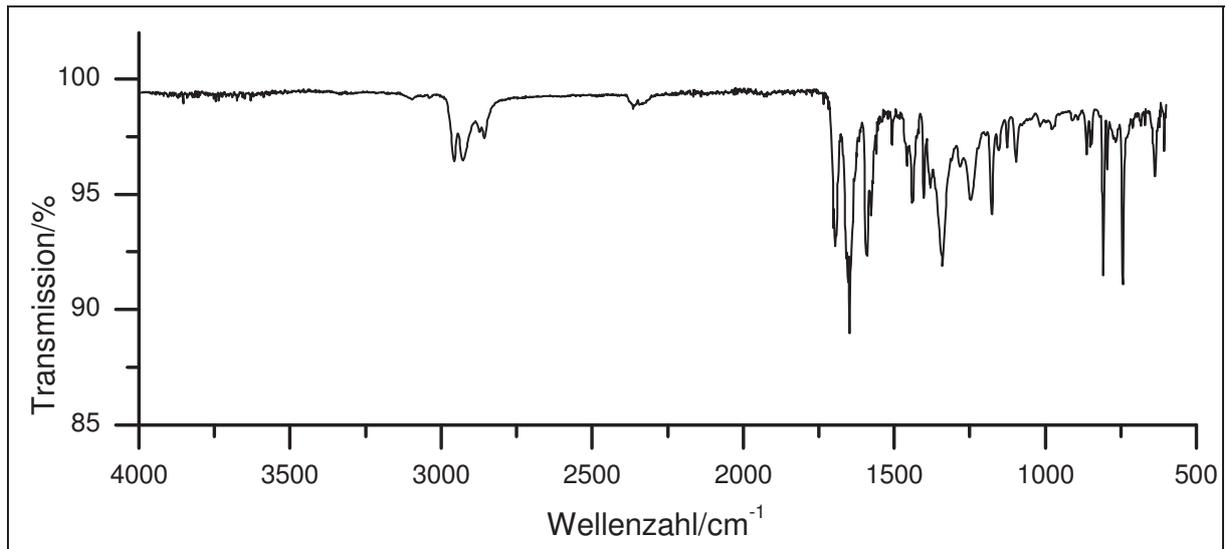


Abbildung 112: IR Spektrum (KBr) von **23**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3097 (=C-H-Valenz), 2956 und 2927 (-C-H-Valenz), 2856 (-CH₃-Valenz), 1695 (-C=O-Valenz), 1647 und 1598 (-C=C-Valenz), 1485 (Ringschwingung), 1340 (-C-N-Valenz), 808 und 742 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

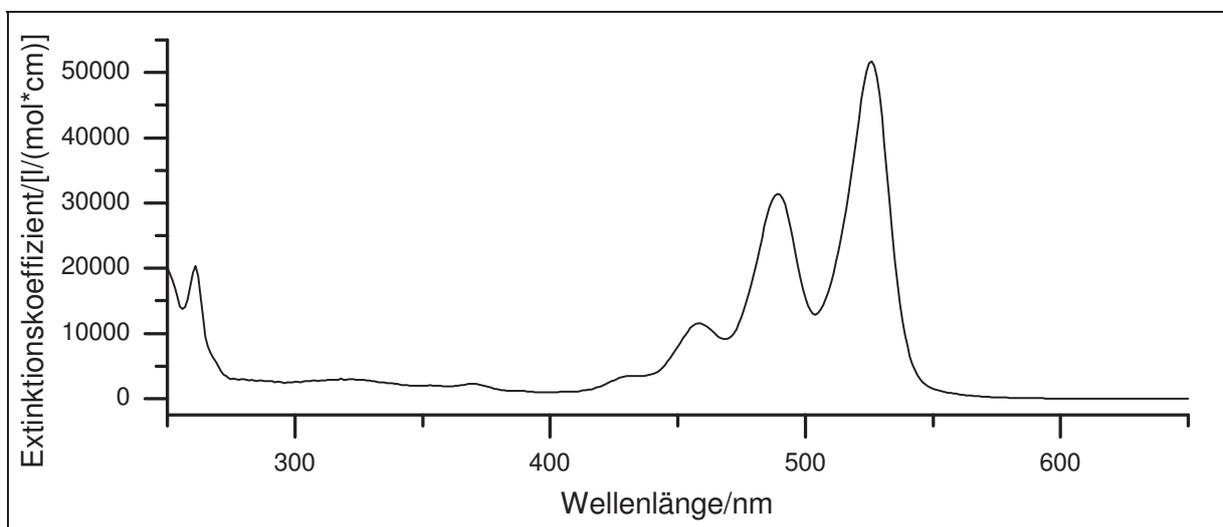


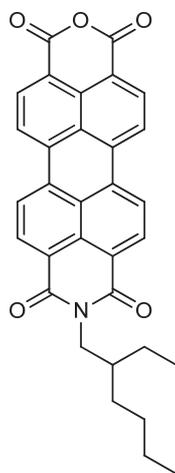
Abbildung 113: UV/Vis-Spektrum von **23** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]): = 261 (20320), 459 (11536), 489 (31359), 526 (51716) nm.

Lit.: ϵ_{\max} = 87000^[81]

Massenspektrum (EI, Pt.: 270 °C)

m/z (%): 616 (3) [M+2]⁺, 615 (15) [M+1]⁺, 614 (36) [M]⁺, 503 (21), 502 (18), 405 (11), 404 (29), 392 (18), 391 (52), 390 (100), 373 (16), 346 (11), 345 (18), 46 (10), 55 (8), 41 (10).

Versuch P29:**Darstellung von *N*-(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (24)**

In ein Gemisch, bestehend aus 0.85 g (1.38 mmol) *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**23**) und 40 ml *tert*-Butanol, werden 4.47 g (111 mmol) Kaliumhydroxid gegeben. Der Reaktionsansatz wird für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit 50 ml Eisessig versetzt. Der entstandene Feststoff wird filtriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0.8 g (1.6 mmol), 95 %

M (C₃₂H₂₅NO₅) = 503.54 g/mol

NMR-Spektroskopie nicht möglich

6. Experimententeil

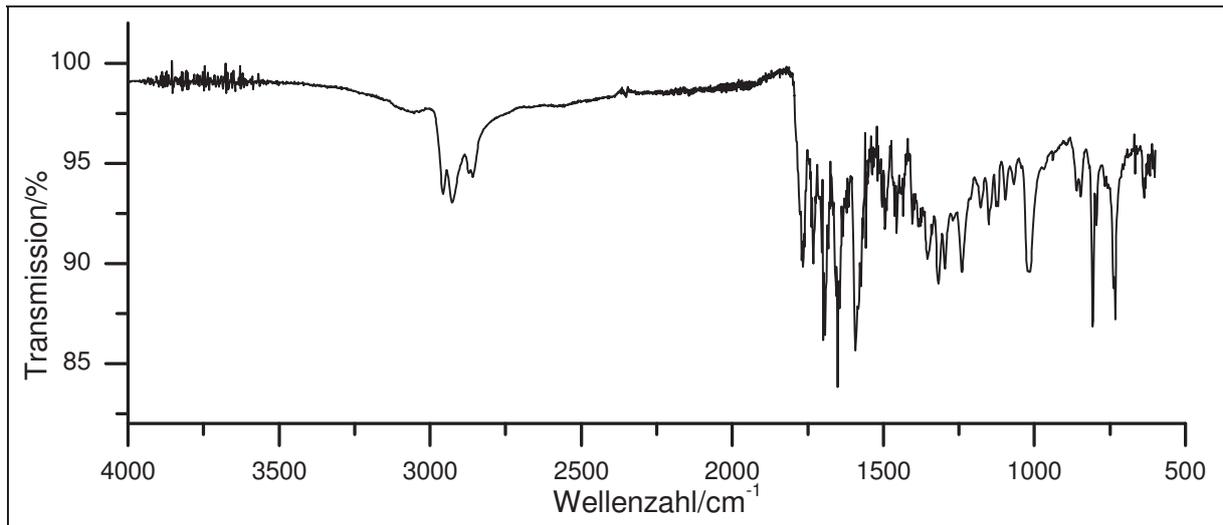


Abbildung 114: IR Spektrum (KBr) von **24**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956$ und 2929 (-C-H-Valenz), 2858 (-CH₃-Valenz), 1766 und 1732 (-C=O-Valenz), 1645 (-C=C-Valenz), 1585 (Ringschwingung), 1495 (-CH₃-Deform.), 1317 (-C-N-Valenz), 1016 (-C-O-C-Valenz), 808 und 732 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

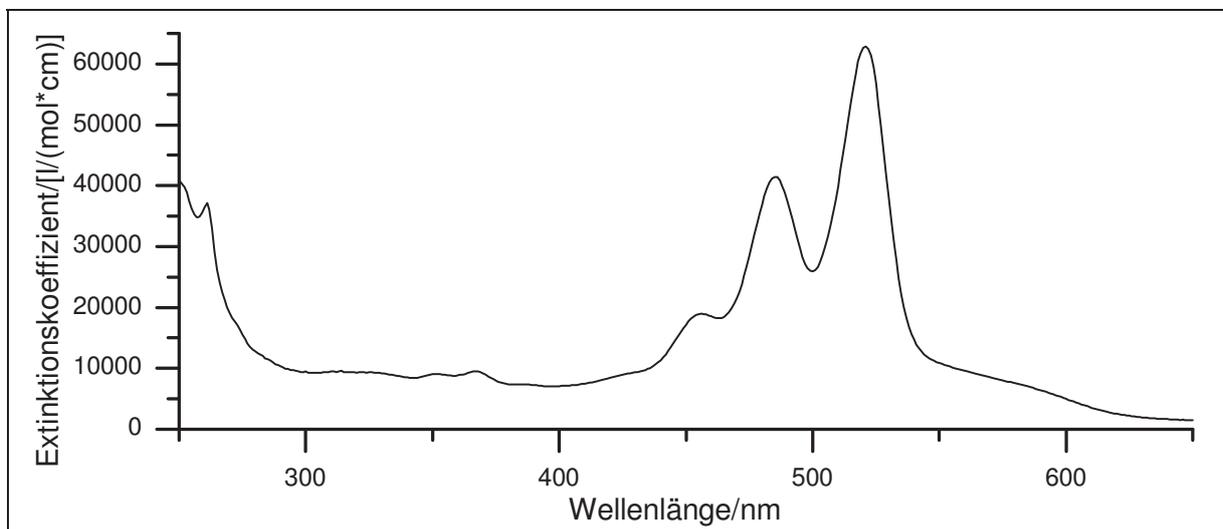
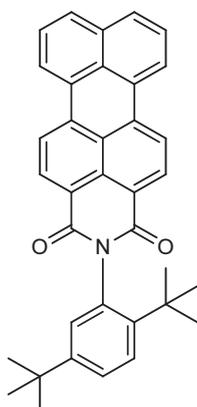


Abbildung 115: UV/Vis-Spektrum von **24** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 261 (37111), 456 (18956), 485 (41443), 521 (62871) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 350 °C)

m/z (%): 503 (2) [M]⁺, 475 (20), 431 (12), 430 (42), 429 (19), 401 (8), 392 (8), 391 (8), 387 (10), 385 (30), 377 (13), 364 (26), 363 (72), 358 (15), 314 (8), 307 (11), 286 (18), 284 (16), 261 (8), 171 (12), 142 (37), 141 (17), 98 (8), 84 (8), 70 (10), 69 (10), 57 (21), 56 (12), 55 (19), 44 (100), 43 (21), 41 (24), 39 (8), 38 (14), 36 (39).

Versuch P30:**Darstellung von *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäure-3,4-imid (26)**

In einem 100 ml fassenden Autoklaven werden 1.83 g (4.65 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) und 9.35 g (137 mmol) Imidazol mit 1.2 g (5.5 mmol) Zinkacetat-Dihydrat vorgelegt und mit 8 ml Wasser und 0.53 g (2.61 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylanilin versetzt. Der Reaktionsansatz wird im Autoklaven für 24 h bei 190 °C gerührt. Im Anschluss wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung mit einem 200 ml Ethanol/ 2 N Salzsäure-Gemisch (1:1) versetzt. Nach Entfernen des Ethanols, wird der saure Rückstand mit 200 ml 10%iger Kaliumcarbonatlösung neutralisiert und daraufhin 1 h unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuum bei 10⁻³ mbar über Phosphorpentoxid im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 2.3 g (4.6 mmol), 100 %

M (C₃₆H₃₁NO₂) = 509.64 g/mol

6. Experimentalteil

NMR-Spektroskopie nicht möglich

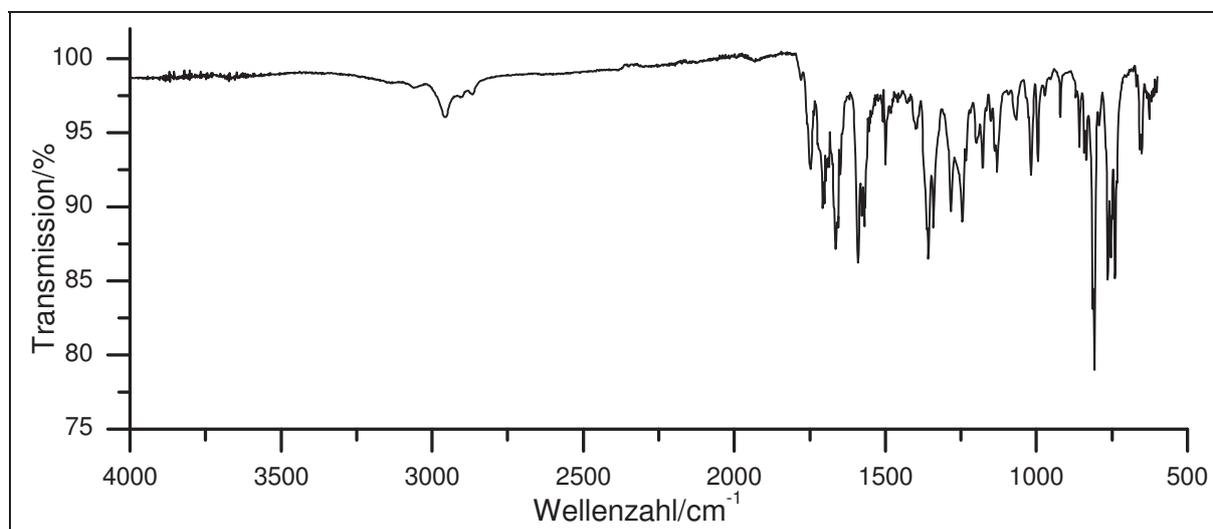


Abbildung 116: IR Spektrum (KBr Pressling) von **26**

IR (KBr Pressling): $\tilde{\nu}$ = 3053 (=C-H-Valenz), 2954, 2902 und 2868 (-C-H-valenz), 1747 und 1664 (-C=O-Valenz), 1641 (-C=C-Valenz), 1591, 1570, 1555 und 1543 (-N-H-Deform.), 1500 und 1481 (Ringschwingung), 1425 und 1400 (-CH₃- und CH₂-Deform.), 1340, 1282, 1246, 1232, 1219, 1197, 1178, 1151, 1130, 1066 (-C-N-Valenz), 808, 754 und 731 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

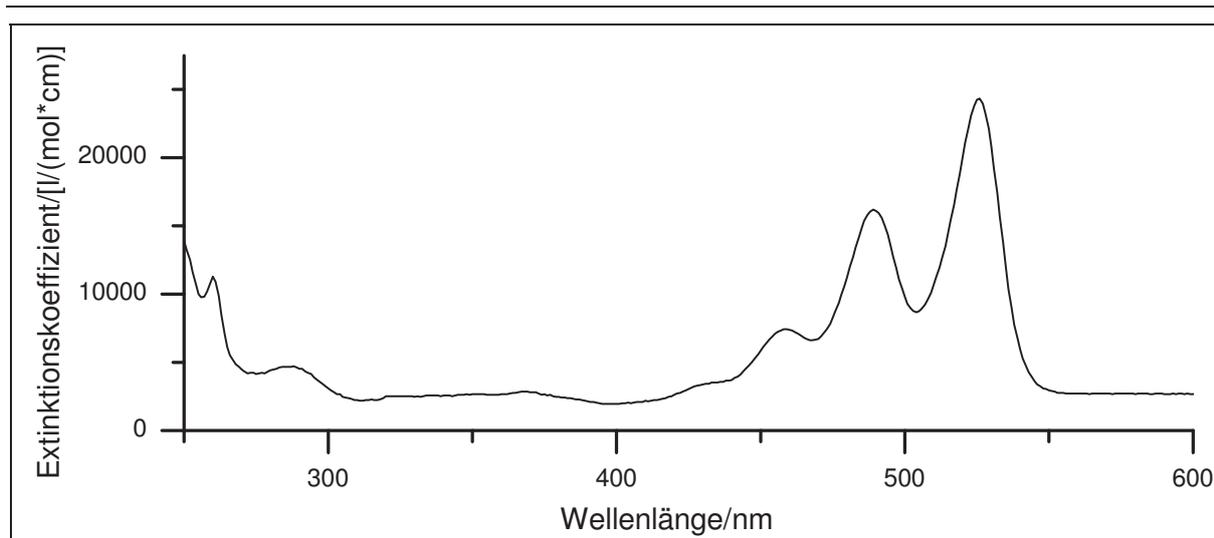


Abbildung 117: UV/Vis-Spektrum von **26** in Dichlormethan

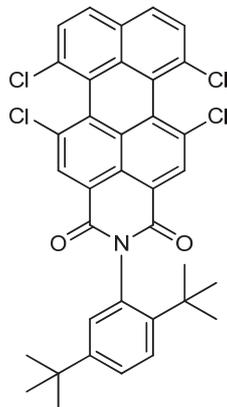
UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ϵ_{max} /[l/(mol*cm)]) = 259 (10826), 458 (7435), 489 (16216), 526 (24336) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 230 °C)

m/z (%): 510 (3) [M+1]⁺, 509 (8) [M]⁺, 453 (34), 452 (100), 437 (8), 436 (18), 334 (22), 322 (14), 321 (62), 320 (34), 295 (13), 277 (21), 276 (9), 251 (17), 249 (50), 248 (13), 250 (49), 249 (13), 248 (18), 124 (29), 124 (20).

Versuch P31:

Darstellung von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-(2,5-di-tert-butylphenylimid (27)



Es werden 2.46 g (4.65 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1), 9.35 g (137 mmol) Imidazol und 0.66 g (3.1 mmol) Zinkacetat-Dihydrat mit 4 ml Wasser und 0.53 g (2.6 mmol) 2,5-Di-tert-butylanilin in einem 100 ml fassenden Autoklaven versetzt. Der Reaktionsansatz wird im Autoklaven für 24 h bei 190 °C gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit warmem Ethanol versetzt und der Feststoff filtriert und im Anschluss mehrmals mit Ethanol gewaschen. Der rot-braune Feststoff wird getrocknet.

Ausbeute: 2.8 g (4.4 mmol), 94 %

$M(C_{36}H_{27}Cl_4NO_2) = 647.42 \text{ g/mol}$

NMR-Spektroskopie nicht möglich

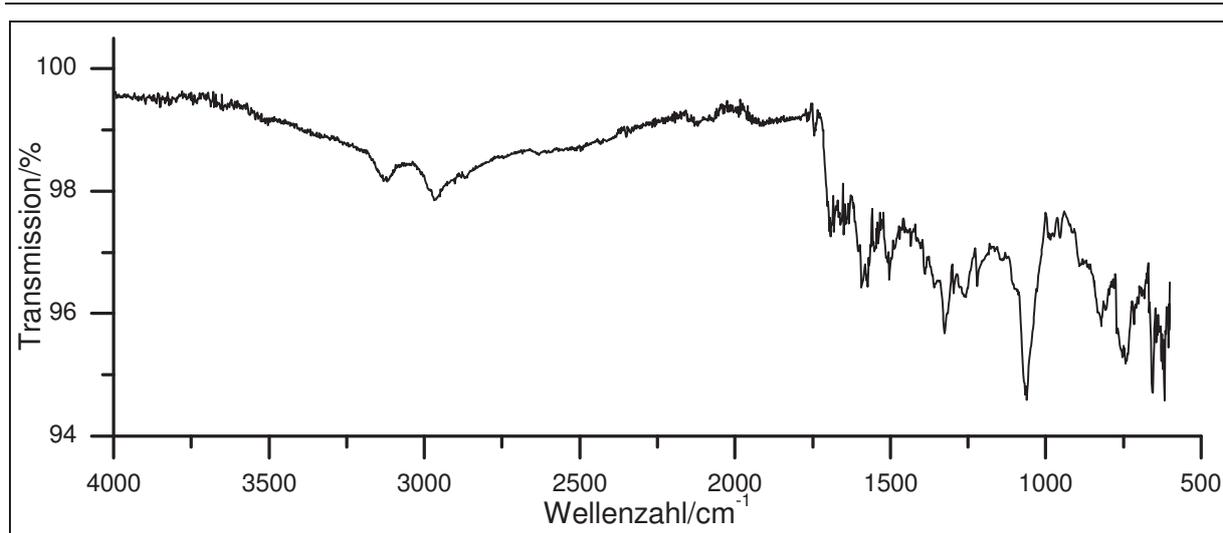


Abbildung 118: IR Spektrum (KBr) von **27**

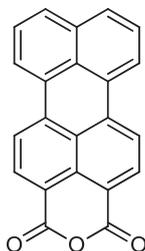
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964, 2941, 2922, 2900, 2831 und 2800 (-C-H-Valenz), 1693 (-C=O-Valenz), 1487 (Ringschwingung), 1402 und 1388 (-CH₃-Deform.), 1359 (-C-N-Valenz), 983, 821 und 738 (=C-H-Deform.), 682, 655 und 617 (-C-Cl-Valenz) cm⁻¹.

Massenspektrum (EI, Pt.: 380 °C)

m/z (%): 647 [$M(^{37}\text{Cl}_3\ ^{37}\text{Cl})^+$] (1), 358 (11), 355 (8), 340 (11), 209 (8), 208 (8), 207 (38), 135 (9), 115 (8), 107 (9), 105 (13), 97 (9), 91 (15), 89 (9), 83 (8), 81 (10), 79 (8), 78 (9), 77 (24), 73 (12), 71 (9), 70 (8), 69 (16), 68 (33), 67 (10), 64 (10), 57 (19), 56 (11), 55 (26), 53 (9), 51 (10), 44 (100), 43 (39), 42 (16), 41 (44), 10 (21), 39 (22), 38 (21), 36 (41).

Versuch P33:

Darstellung von Perylen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (29)



Zu einer siedenden Lösung aus Kaliumhydroxid (85%ig, 25 g, 0.54 mol) in Ethanol (100 ml) werden 3.5 g (6.9 mmol) *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)perylen-3,4-dicarbonsäure-3,4-imid (**26**) gegeben. Der Ansatz wird 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach der Zugabe von 200 ml 2 N Salzsäure, wird die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 0.24 g (0.74 mmol) verunreinigtes Produkt

$M(C_{22}H_{10}O_3) = 322.06 \text{ g/mol}$

NMR-Spektroskopie nicht möglich

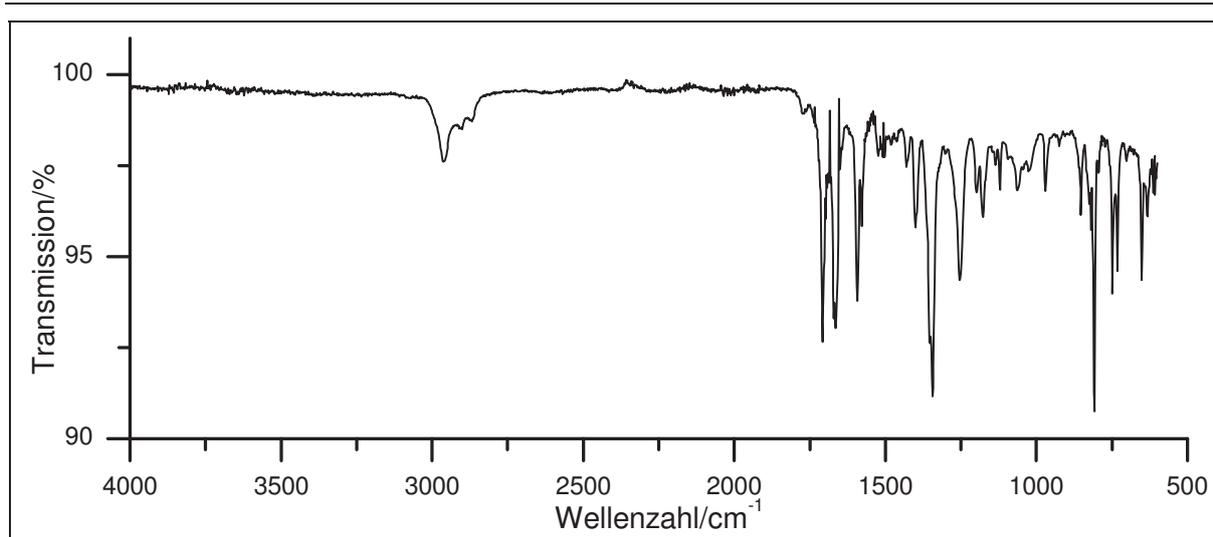


Abbildung 119: IR Spektrum (KBr) von **29**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962, 2900$ und 2868 (-C-H-Valenz), 1708 und 1664 (-C=O-Valenz), 1481 (Ringschwingung), $970, 748, 731$ und 702 (-C-H-Deform.) cm^{-1} .

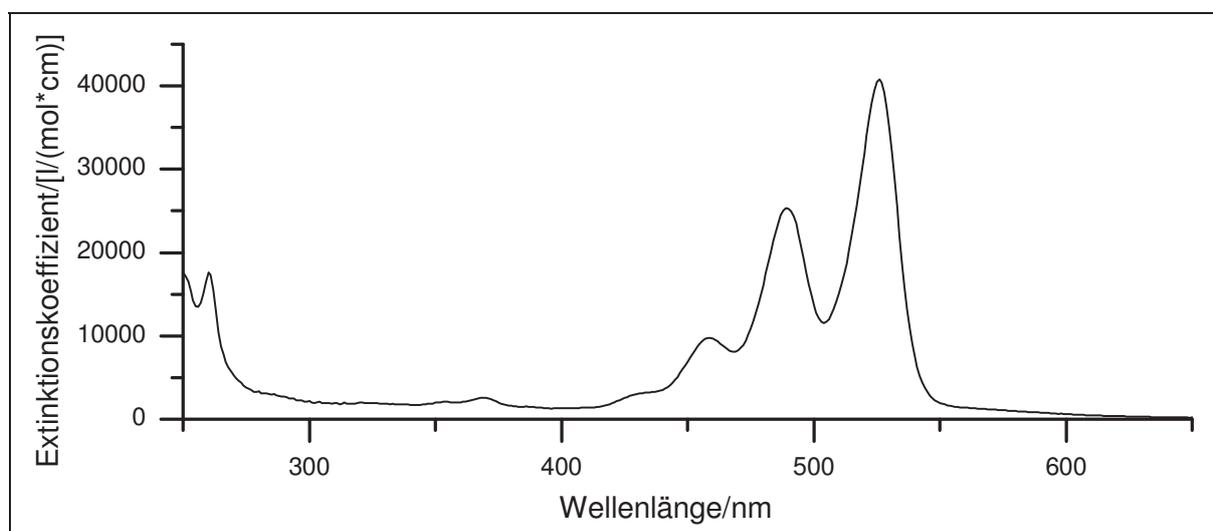
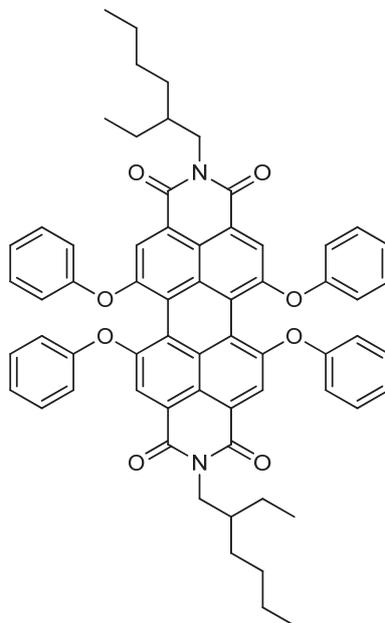


Abbildung 120: UV/Vis-Spektrum von **29** in Dichlormethan

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} ($\epsilon_{\text{max}}/[\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$) = 230 (34835), 260 (17628), 369 (2564), 458 (9720), 489 (25325), 256 (40817) nm.

Versuch P45:

Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (36)



In 30 ml NMP werden 1.0 g (1.3 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**21**), 1.8 g (13 mmol) Kaliumcarbonat und 1.2 g (13 mmol) Phenol (**38**) vorgelegt und für 14 h zum Rückfluss erhitzt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit konz. Salzsäure versetzt und der ausfallende Feststoff filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.0 g (1.0 mmol), 78 %

M ($C_{64}H_{58}N_2O_8$) = 982.15 g/mol

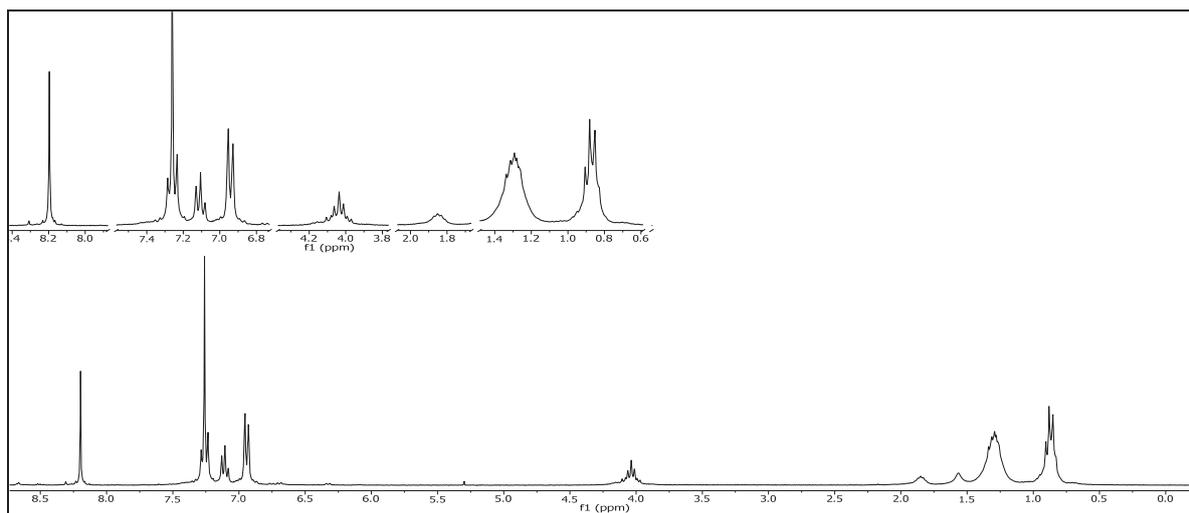
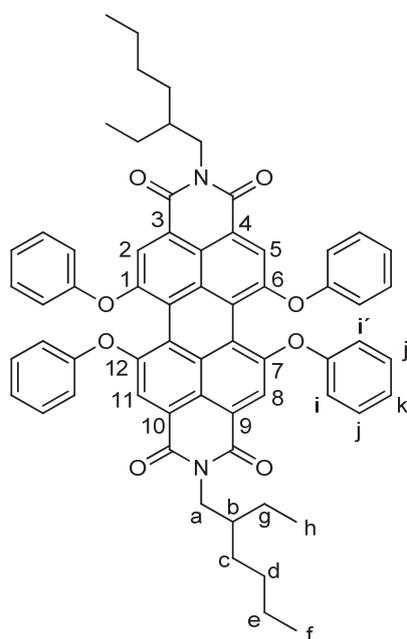


Abbildung 121: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **36**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20$ (s, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H), 7.35 - 7.17 (m, 8H, j-H & j'-H), 7.18 - 7.04 (m, 4H, k-H), 6.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 8H, i-H & i'-H), 4.16 - 3.91 (m, 4H, a-H), 1.84 (m, 2H, b-H), 1.46 - 1.28 (m, 16H, c-H & d-H & e-H & g-H), 0.99 - 0.76 (m, 12H, f-H & h-H) ppm.



6. Experimententeil

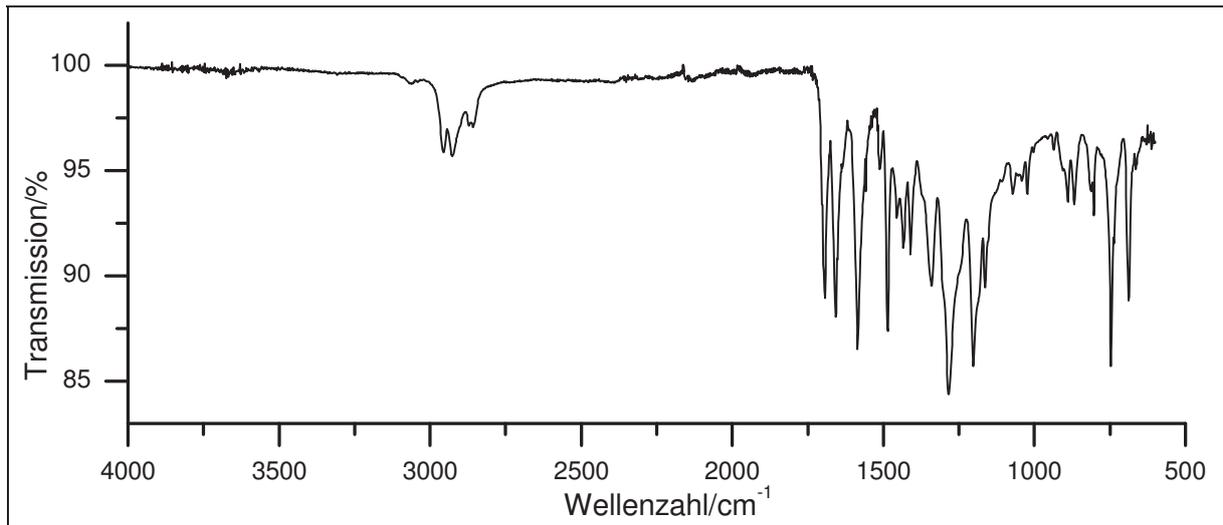


Abbildung 122: IR Spektrum (KBr) von **36**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2954$ und 2926 (-C-H-Valenz), 2856 (-CH₃-Valenz), 1693 und 1658 (-C=O-Valenz), 1585 und 1485 (Ringschwingung), 1340 (-C-N-Valenz), 1282 und 1201 (-C-O-C-Valenz), 804 und 746 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

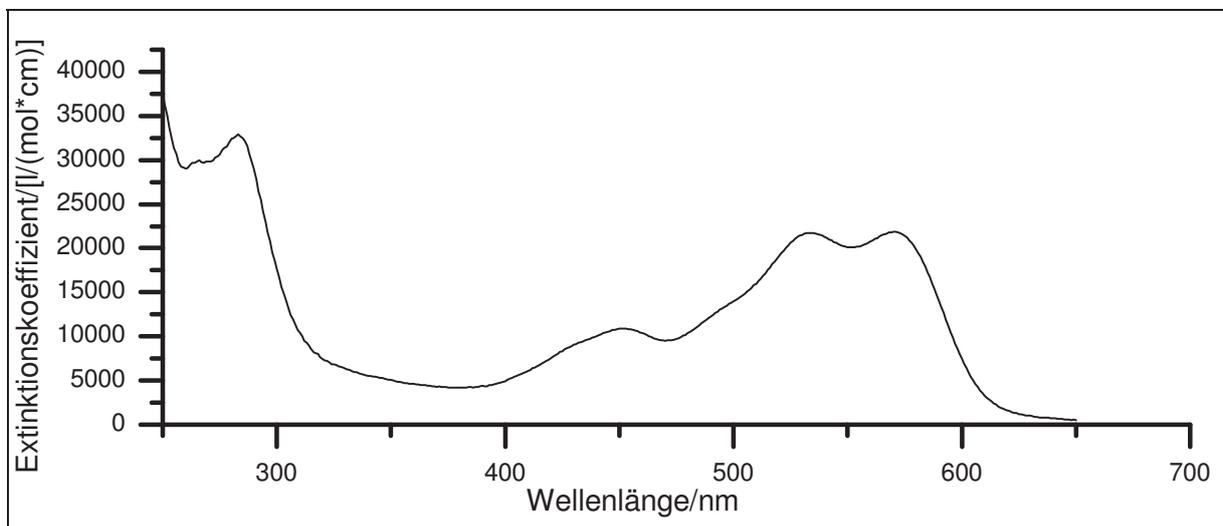
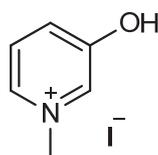


Abbildung 123: UV/Vis-Spektrum von **36** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 283 (32892), 452 (10925), 534 (21737), 570 (21850) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 300 °C)

m/z (%): 983 (100) [M+1]⁺, 966 (22), 872 (16), 871 (26), 854 (16), 838 (18), 837 (38), 836 (20), 834 (40).

Versuch P47:**Darstellung 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (40)**

Es werden 2.0 g (22 mmol) 3-Hydroxypyridin in 8 ml Methanol vorgelegt und tropfenweise 32.3 g (440 mmol) Iodmethan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Iodmethan destillativ entfernt.

Ausbeute: 0.59 g (2.50 mmol), 97 %

M (C₆H₈INO) = 237.03 g/mol

6.Experimentalteil

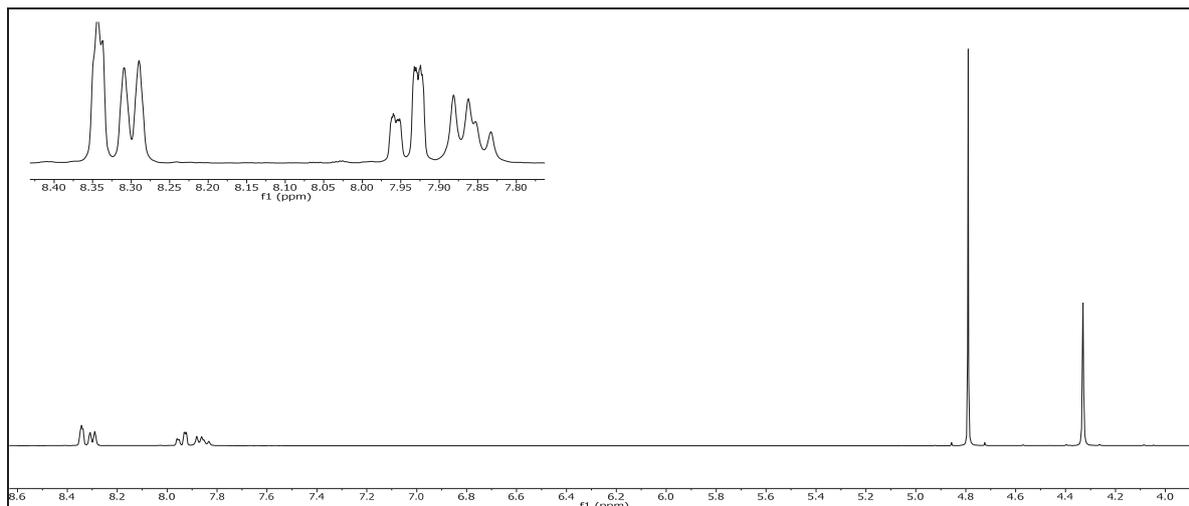
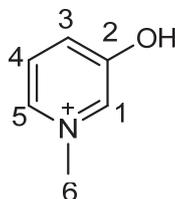


Abbildung 124: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **40**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.25$ (d, 1H, $^4J = 1.4$ Hz, 1-H), 8.21 (d, 1H, $^3J = 5.7$ Hz, 5-H), 7.90 - 7.79 (m, 1H, 3-H), 7.76 (dd, 1H, $^3J = 8.8$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, 4-H), 4.24 (s, 3H, 6-H) ppm.



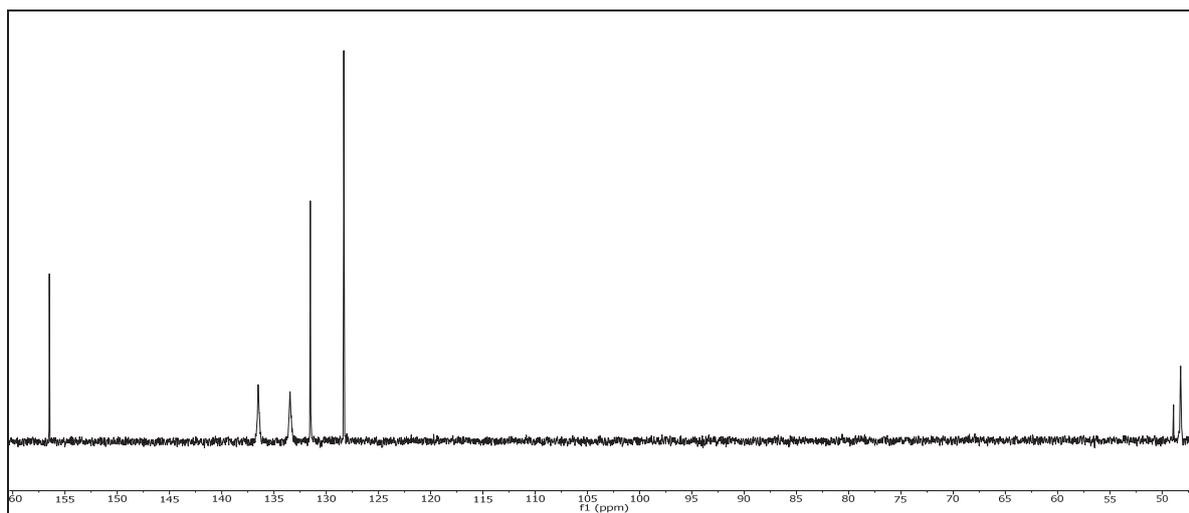


Abbildung 125: ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **40**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 155.50$ (2-C), 136.52 (5-C), 133.51 (3-C), 131.51 (4-C), 128.32 (1-C), 48.23 (6-C) ppm.

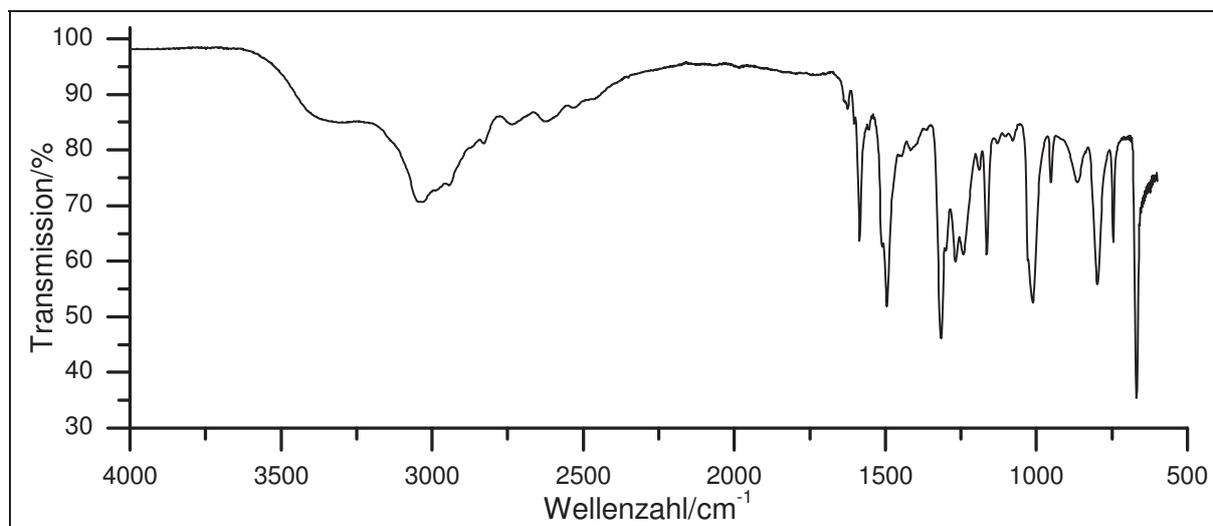
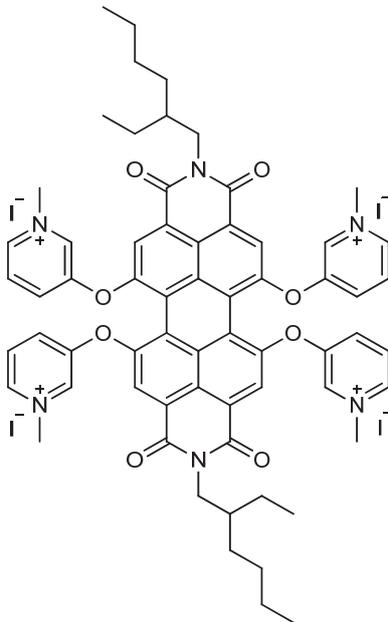


Abbildung 126: IR Spektrum (KBr) von **40**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3288$ (-O-H-Valenz), 3032 und 2989 (-C-H-Valenz), 2829 (- CH_3 -Valenz), 1585 (Ringschwingung), 1494 (- CH_3 -Deform.), 1315 (-C-N-Valenz), 1012 (-C-O-Valenz), 798 und 744 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Versuch P50:

Darstellung von Bis[*N*-(2-ethyl-1-hexyl)-1,6-dioxo-1,2,6-hyridopyridin][3,4,5-c,d;3,4,5-l,m]perylene-1,6,7,12-tetrayl-tetrakis[oxy-3-(*N*-methylpyridiniumiodid)] (43)



Es werden 0,90 g (6.5 mmol) Kaliumcarbonat, 1.5 g (6.5 mmol) 3-Hydroxy-1-methylpyridiniumiodid (**40**) und 0.50 g (0.65 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**21**) in 15 ml DMF gelöst und 15 h bei 90 °C zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, erfolgt die Zugabe von konz. Salzsäure. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen und daraufhin im Vakuum bei 10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 0.50 g (0.32 mmol), 49 %

M (C₆₄H₅₈N₂O₈) = 1554.86 g/mol

NMR-Spektroskopie nicht möglich

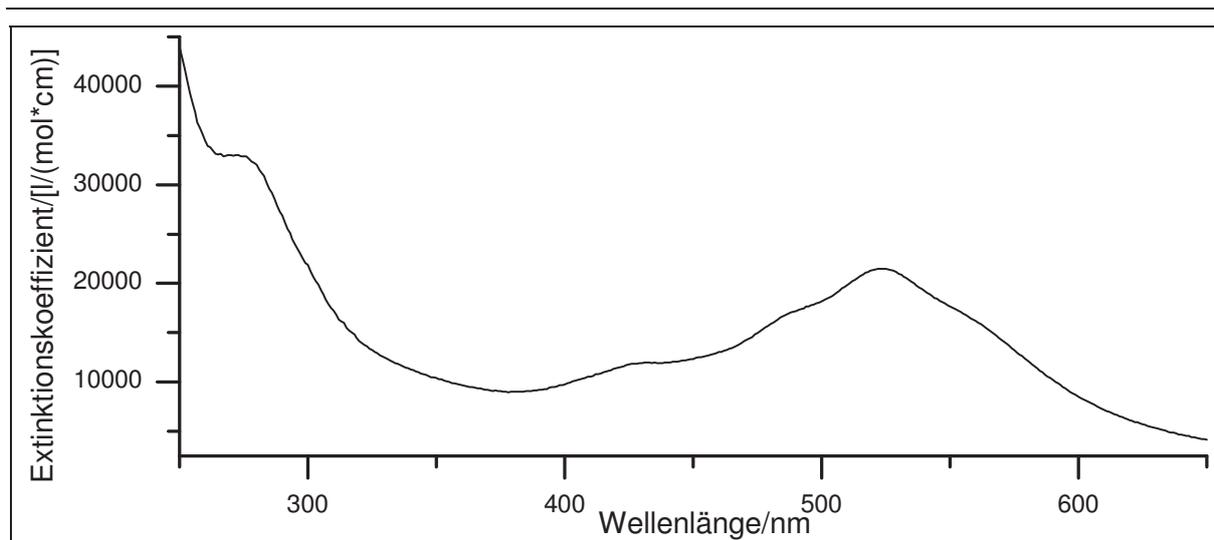


Abbildung 127: UV/Vis-Spektrum von **43** in Chloroform

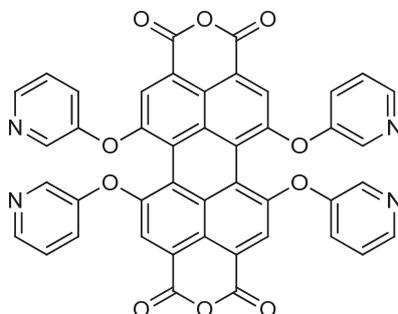
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 266 (33108), 432 (12009), 522 (21500) nm.

Massenspektrum (MALDI, (CHCl₃) DIT (CHCl₃) 1:10)

m/z: 937 [M-O-C₆NH₇]⁺, 894, 869, 867, 852, 842, 837, 825, 684.

Versuch P51:

Darstellung von 1,6,7,12-(Tetrapyrid-3-oxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid (44)



Es werden 1.0 g (1.9 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1), 1.8 g (13 mmol) Kaliumcarbonat und 1.2 g (13 mmol) 3-Hydroxypyridin (39) in 30 ml DMF gelöst und für 15 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss erfolgt die destillative Entfernung des Lösungsmittels. Das Rohprodukt wird mit Dichlormethan gewaschen und anschließend über Nacht an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1.03 g (1.35 mmol), 71 %

M (C₄₄H₂₀N₄O₁₀) = 764.12 g/mol

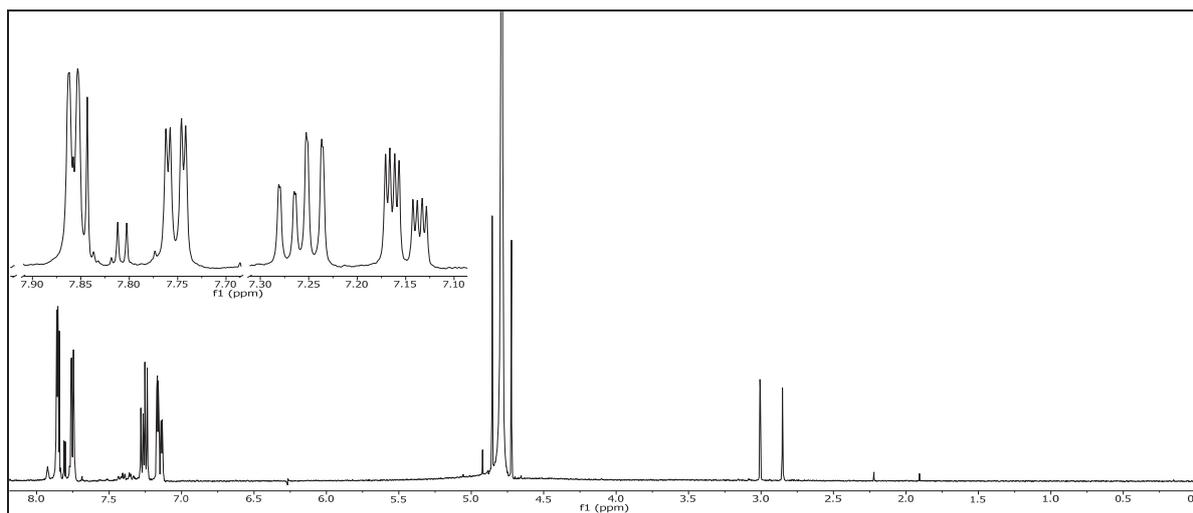
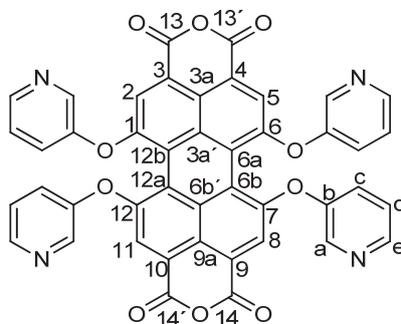


Abbildung 128: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O) von **44**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 7.86$ (dd, 4H, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, e-H), 7.84 (s, 4H, 2-H & 5-H & 8-H & 11-H), 7.75 (dd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, d-H), 7.26 (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz, c-H), 7.15 (ddd, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, a-H) ppm.



6. Experimentalteil

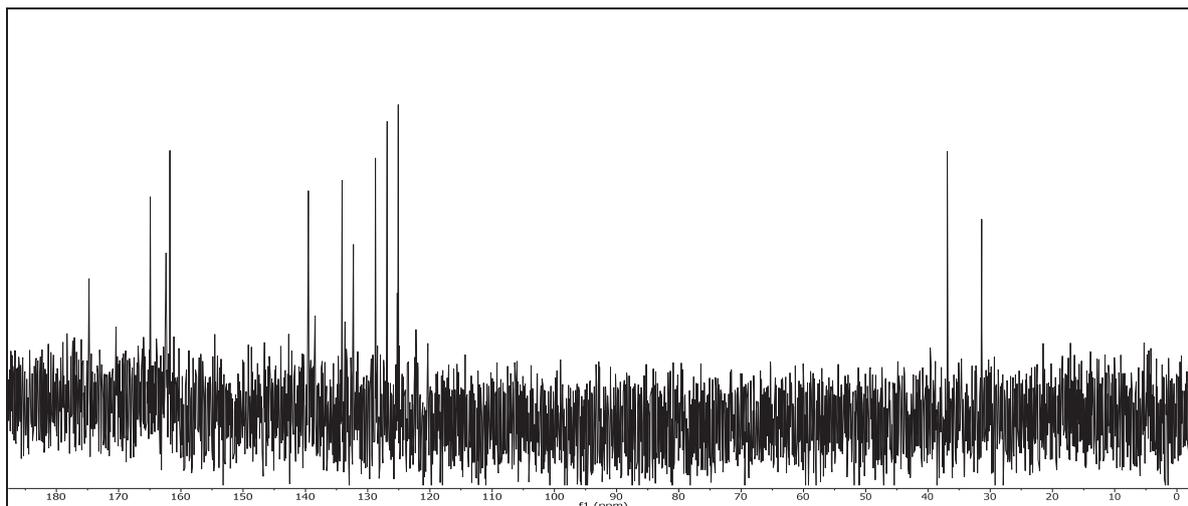


Abbildung 129: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, D_2O) von **44**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, D_2O): $\delta = 174.76$ (b-C), 164.91 (1-C & 6-C & 7-C & 12-C & 13-C & 13'-C & 14-C & 14'-C), 162.39 (e-C), 161.77 (c-C), 139.53 (3a'-C & 6b'-C), 134.10 (3-C & 4-C & 9-C & 10-C & d-C), 132.28 (6a-C & 6b-C & 12a-C & 12b-C), 128.76 (a-C), 126.88 (3a-C & 9a-C), 125.08 (2-C & 5-C & 8-C & 11-C) ppm.

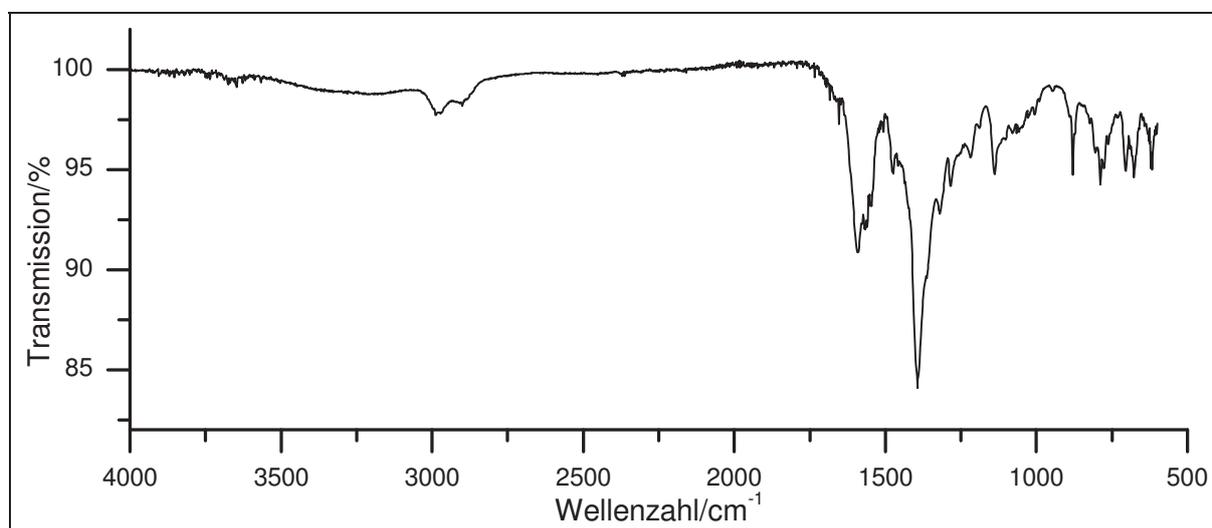
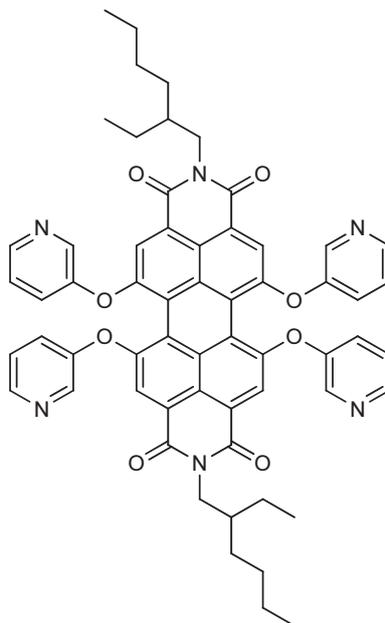


Abbildung 130: IR Spektrum (KBr) von **44**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2987$ und 2972 (-C-H-Valenz), 2858 (- CH_3 -Valenz), 1591 (-C=N-Valenz), 1390 (- CH_3 -Deform.), 806 und 777 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Versuch P52:

Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,6,7,12-(tetrapyrid-3-oxo)perylentetracarbonsäurediimid (45)



In 30 ml DMF werden 1.0 (1.3 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlor-*N,N*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**21**), 1.8 g (13 mmol) Kaliumcarbonat und 1.2 g (13 mmol) 3-Hydroxypyridin (**39**) gelöst und für 15 h zum Rückfluss gesiedet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wird filtriert, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuum bei 10^{-3} mbar getrocknet.

Ausbeute: 1.1 g (1.1 mmol), 86 %

$M(C_{60}H_{54}N_6O_8) = 987.10$ g/mol

NMR-Spektroskopie nicht möglich

6. Experimentalteil

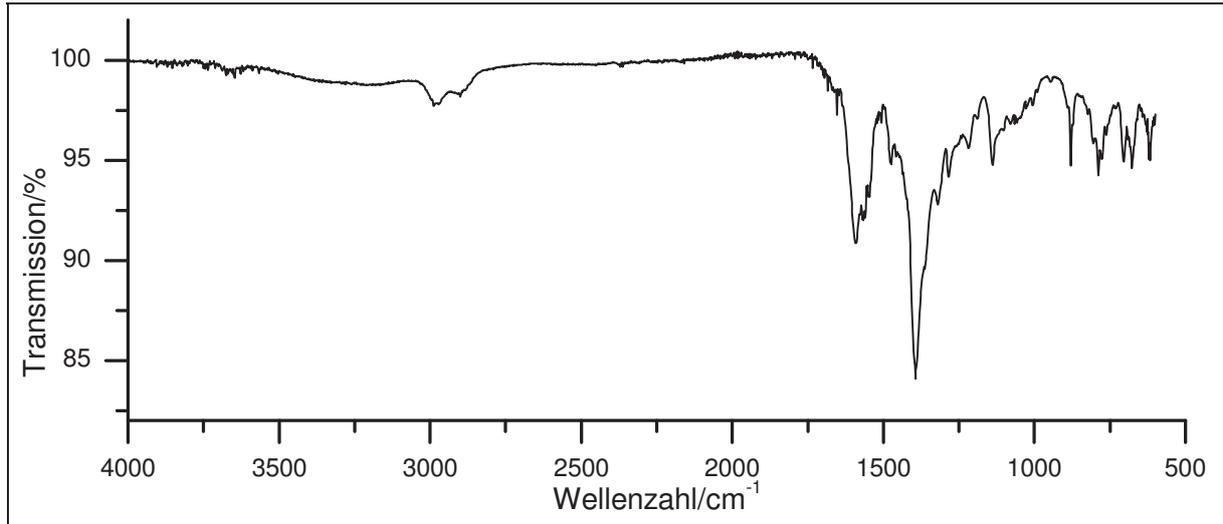


Abbildung 131: IR Spektrum (KBr) von **45**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2956 und 2927 (-C-H-Valenz), 2858 (-CH₃-Valenz), 1697 (-C=O-Valenz), 1647 (-C=C-Valenz), 1473 (Ringschwingung), 1344 (-C-N-Valenz), 1280 und 1215 (-C-O-C-Valenz), 804 und 746 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

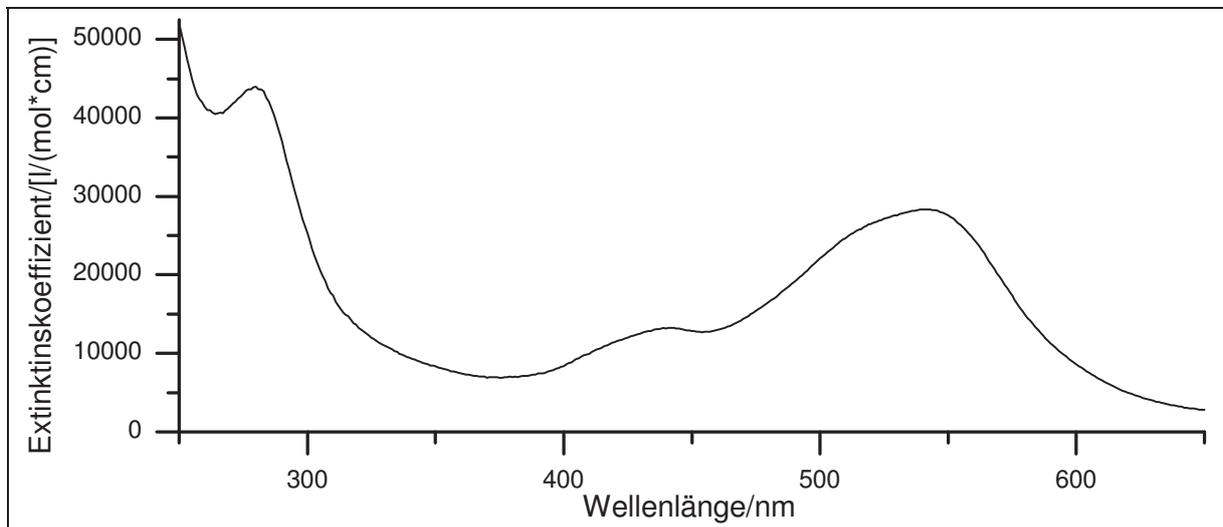


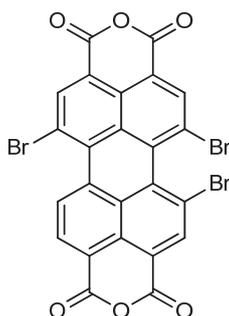
Abbildung 132: UV/Vis-Spektrum von **46** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 280 (43947) 439 (13224), 540 (28324) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 300 °C) m/z (%): 987 (37) [M]⁺, 840 (27), 839 (43), 838 (86), 835 (84), 804 (64), 803 (43), 801 (95), 689 (16).

Versuch P53:

Darstellung 6,7,12-Tribromperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (47)



In 30 ml konz. Schwefelsäure werden 2 g (5 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**5**) vorgelegt und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt und 30 mg (0.12 mmol) Iod hinzugefügt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 5.1 ml (0.10 mol) Brom binnen 2 h. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei 80 °C gerührt. Daraufhin wird nochmals 0.03 g (0.1 mmol) Iod zugegeben und die Temperatur auf 100 °C erhöht. Nachdem 0.54 ml (50.3 mmol) Brom zugegeben wurden, wird der Ansatz für 80 h bei 100 °C erhitzt. Nachdem die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt ist und das überschüssige Brom destillativ entfernt wurde, wird sie auf 300 ml Eiswasser gegeben. Der dabei ausgefallene Feststoff wird filtriert, mit viel Wasser gewaschen und im Vakuum bei 10⁻³ mbar im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 2.85 g (4.53 mmol), 91 %

M (C₂₄H₅Br₃O₆) = 629.00 g/mol

NMR-Spektroskopie nicht möglich

6. Experimententeil

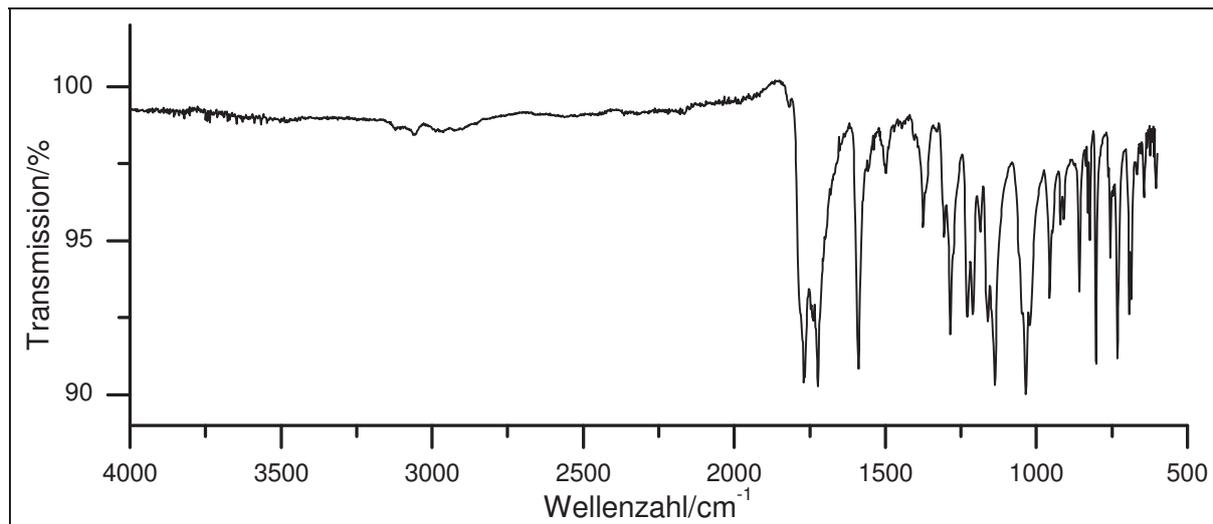


Abbildung 133: IR Spektrum (KBr) von **47**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3057$ (=C-H-Valenz), 2962 (-C-H-Valenz), 1766, 1722 und 1681 (-C=O-Valenz), 1649 (C=C-Valenz), 1589 (Ringschwingung), 1375 (-CH₃-Deform.), 1305, 1284, 1228, 1211, 1186, 1161, 1138 und 1035 (-C-N-Valenz), 732, 686, 667, 644 und 603 (-C-Br-Valenz) cm⁻¹.

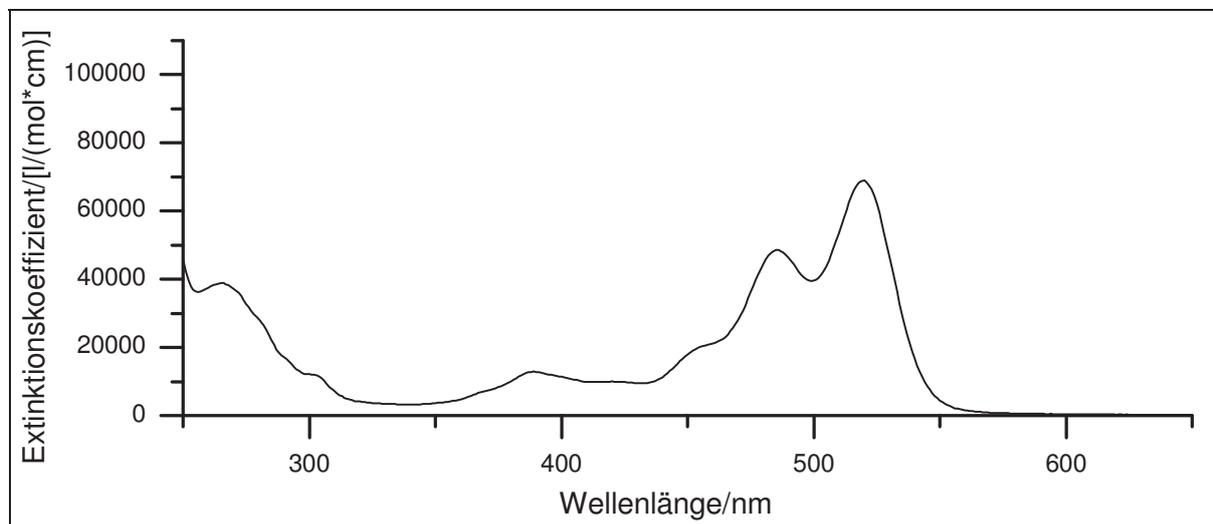


Abbildung 134: UV/Vis-Spektrum von **47** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 265 (38927), 391 (12737), 486 (48575), 520 (68943) nm.

6. Experimentalteil

Ausbeute: 1.84 g (2.20 mmol) verunreinigtes Produkt

$M(C_{40}H_{39}Br_3N_2O_4) = 851.46 \text{ g/mol}$

NMR-Spektroskopie nicht möglich

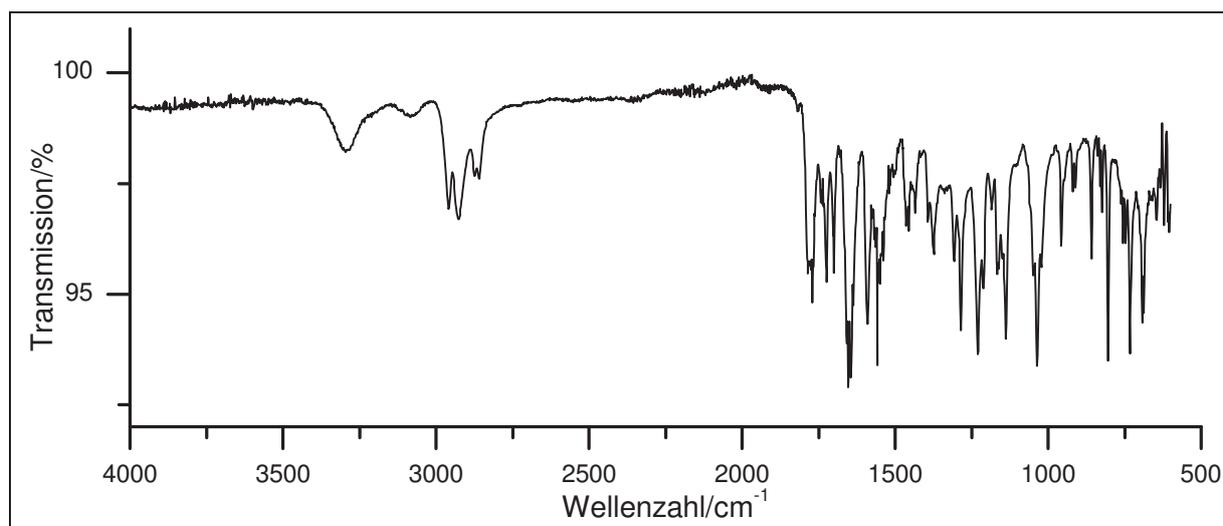


Abbildung 135: : IR Spektrum (KBr) von **51**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3072$ und 3062 (=C-H-Valenz), 2958 , 2926 , 2873 , 2858 und 2810 (-C-H-Valenz), 1815 , 1770 , 1737 , 1722 und 1699 (-C=O-Valenz), 1645 und 1635 (-C=C-Valenz), 1589 und 1485 (Ringschwingung), 1456 und 1435 (-CH₃- und -CH₂-Deform.), 1373 (CH₃-Deform.), 987 und 823 (=C-H-Deform.), 732 , 686 , 644 , 634 und 621 (-C-Br-Valenz) cm⁻¹.

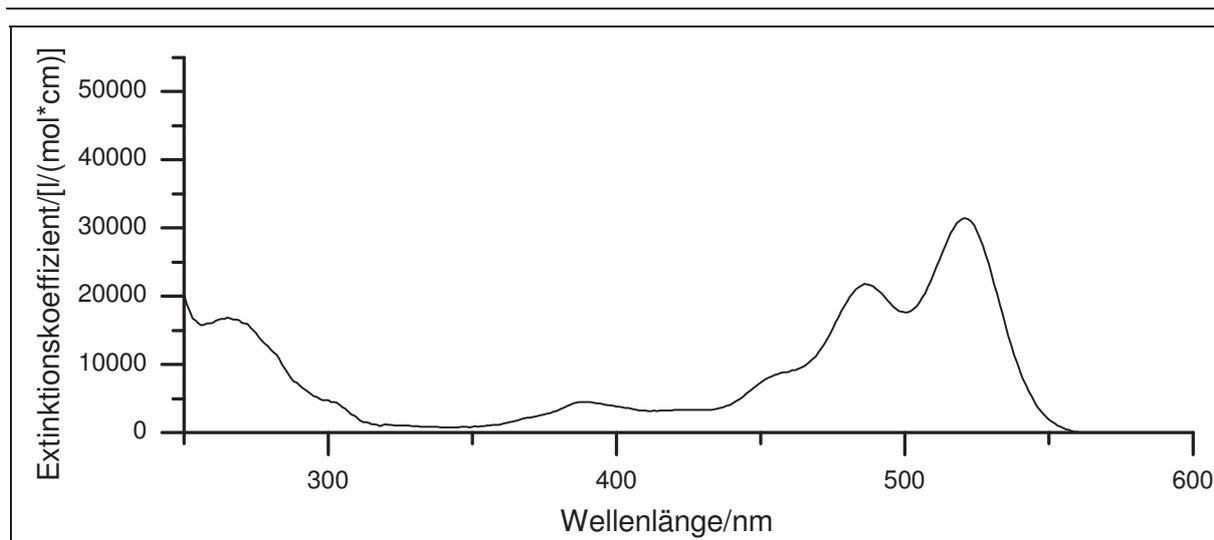


Abbildung 136: UV/Vis-Spektrum von **51** in Chloroform

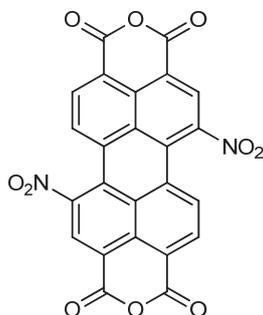
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol \cdot cm)]$) = 264 (16697), 486 (21797), 521 (31415) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 290 °C)

m/z (%): 854 [$M(^{78}\text{Br}_2 \text{}^{81}\text{Br})+3$]⁺ (9), 853 [$M(^{78}\text{Br}_2 \text{}^{81}\text{Br})+2$]⁺ (10), 852 [$M(^{78}\text{Br}_2 \text{}^{81}\text{Br})+1$]⁺ (24), 851 [$M(^{78}\text{Br}_2 \text{}^{81}\text{Br})$]⁺ (10), 850 [$M(^{78}\text{Br}_3)+2$]⁺ (32), 848 [$M(^{78}\text{Br}_3)$]⁺ (8), 774 (15), 773 (13), 772 (41), 770 (15), 714 (15), 740 (14), 739 (14), 738 (11), 663 (12), 662 (14), 661 (24), 660 (18), 659 (12), 643 (8), 630 (14), 629 (20), 628 (29), 627 (19), 626 (28), 624 (8), 564 (13), 563 (18), 562 (23), 561 (23), 560 (13), 559 (11), 552 (19), 551 (37), 550 (74), 549 (76), 548 (100), 547 (64), 546 (40), 545 (20), 531 (8), 506 (14), 505 (12), 504 (14), 503 (10), 502 (8), 470 (11), 469 (10), 468 (10), 425 (12), 424 (17), 423 (9), 422 (13), 398 (8), 397 (12), 283 (24), 282 (9), 274 (8), 273 (9), 247 (13), 246 (27), 245 (8), 163 (9), 162 (9), 123 (53), 70 (10), 69 (10), 64 (41), 55 (37), 44 (21), 43 (22), 41 (32), 38 (12), 36 (36).

Versuch P58:

Darstellung von 1,7-Dinitroperlylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (52)



In 75 ml Chloroform werden 2.5 g (6.4 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (5) vorgelegt und binnen 6 h 30 ml rauchende Salpetersäure zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension in 250 ml Wasser gegeben. Der entstandene Feststoff wird filtriert, mit viel Wasser gewaschen und über Phosphor-pentoxid im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 2.49 g (5.16 mmol)

$M(C_{24}H_6N_2O_{10}) = 482.31 \text{ g/mol}$

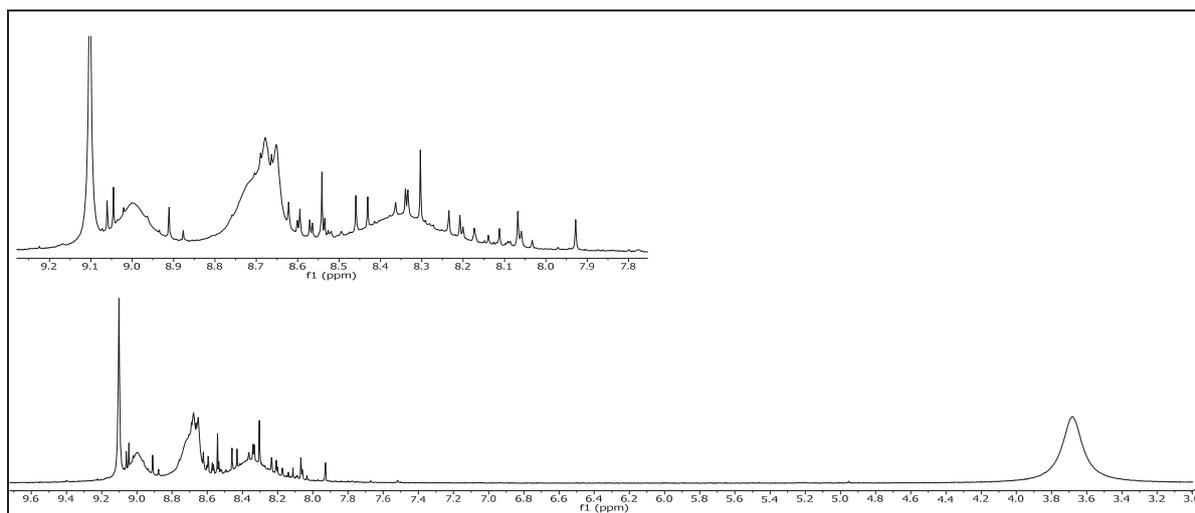
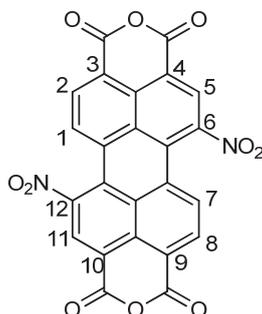


Abbildung 137: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **52**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 9.10$ (s, 2H, 5-H & 11-H), 8.67 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2-H & 8-H), 8.52 - 8.17 (m, 2H, 1-H & 7-H) ppm.



6. Experimentalteil

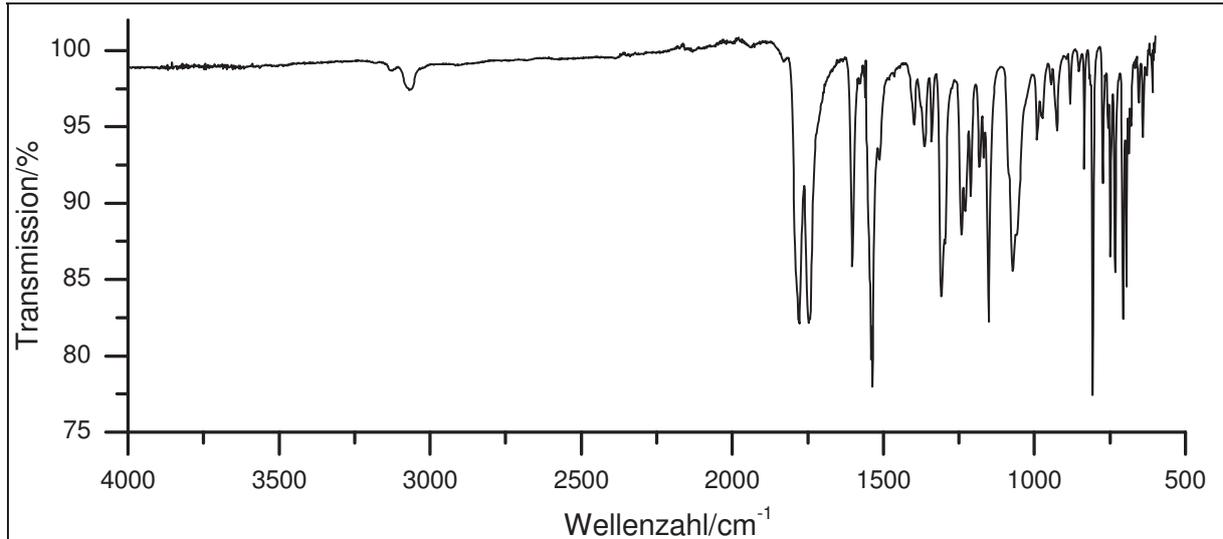


Abbildung 138: IR Spektrum (KBr) von **52**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064$ (=C-H-Valenz), 1778 und 1743 (-C=O-Valenz), 1602 (-C=C-Valenz), 1537 (NO₂-Valenz), 1309, 1151 und 1072 (-C-O-C-Valenz), 808 und 705 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

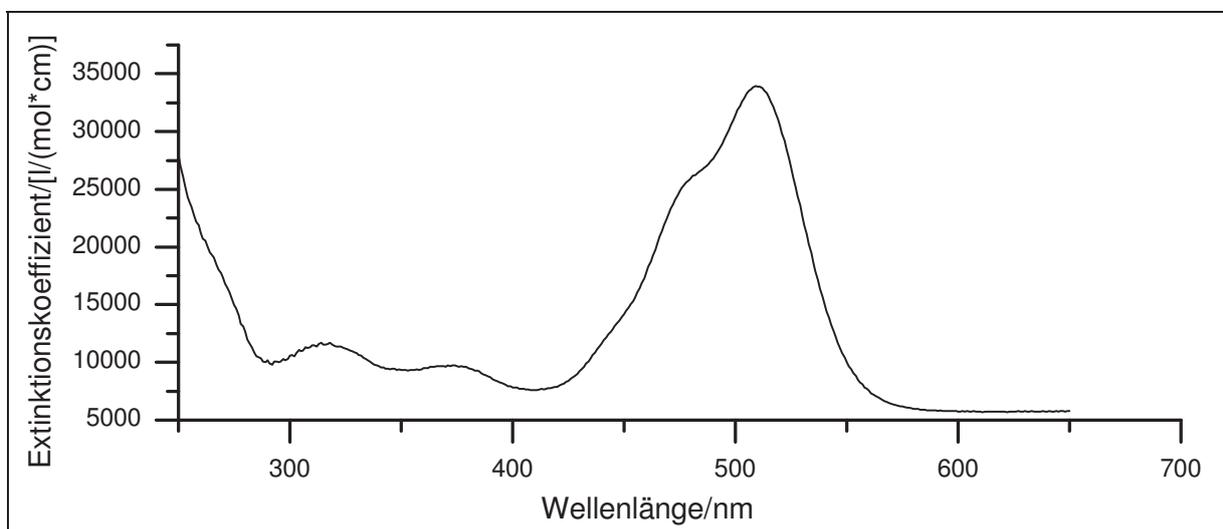
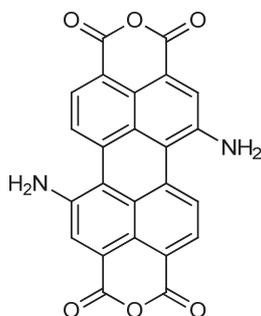


Abbildung 139: UV/Vis-Spektrum von **52** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 318 (11689), 374 (9741), 509 (33946) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 310 °C)

m/z (%): 483 (8) [M+1]⁺, 482 (36) [M]⁺, 410 (17), 409 (11), 408 (39), 406 (8), 380 (10), 364 (20), 362 (23), 350 (10), 335 (9), 334 (31), 318 (29), 290 (8), 247 (14), 246 (54), 245 (14), 244 (8), 234 (16), 233 (14), 207 (10), 151 (15), 130 (9), 124 (11), 123 (100), 117 (9), 116 (16), 111 (10), 110 (9), 98 (10), 97 (10), 85 (13), 83 (19), 73 (11), 71 (8), 69 (10), 60 (8), 57 (14), 55 (15), 44 (45), 43 (16), 41 (10).

Versuch P61:**Darstellung von 1,7-Aminoperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (53)**

In 150 ml Ethanol werden 1 g (2 mmol) 1,7-Dinitroperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (52) vorgelegt und zum Rückfluss erhitzt und damit in Lösung gebracht. Anschließend erfolgt die Zugabe von 500 mg (8.93 mmol) Eisenpulver und 5 ml konz. Salzsäure. Die Reaktion wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und durch die Zugabe von 500 ml Wasser beendet und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Der Feststoff wird filtriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 844 mg (2.00 mmol)

M (C₂₄H₁₀N₂O₆) = 422.05 g/mol

NMR-Spektroskopie nicht möglich

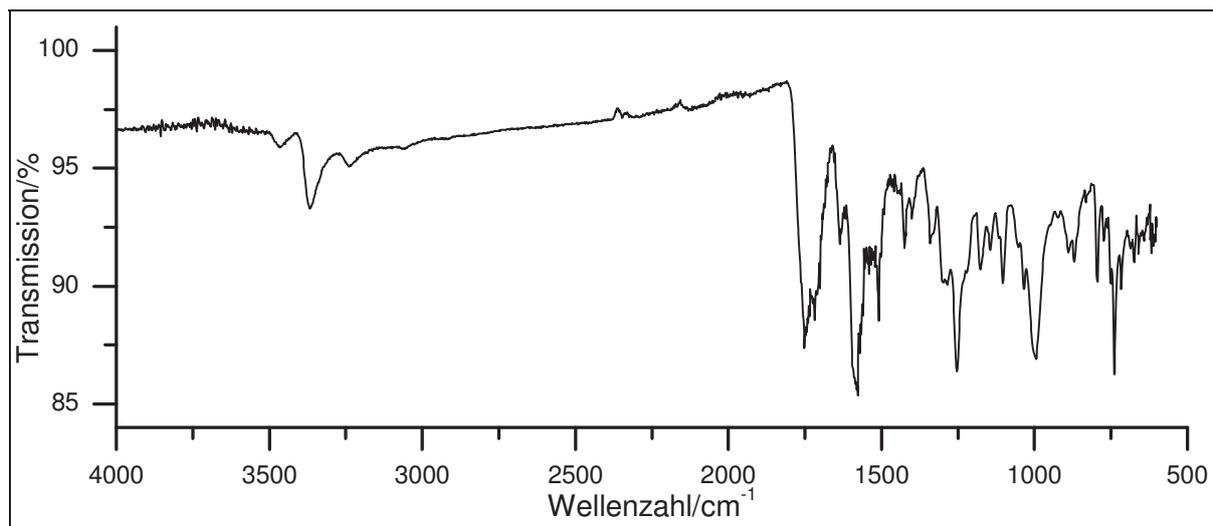


Abbildung 140: IR Spektrum (KBr) von **53**

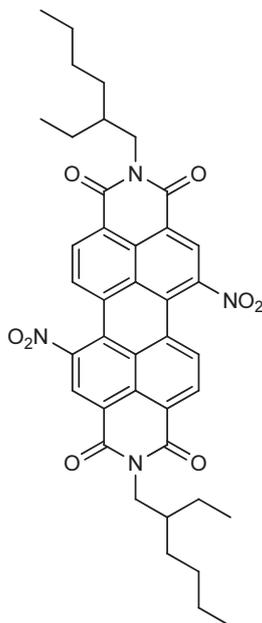
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3462, 3435, 3365, 3321, 3240 und 3211 (-N-H-Valenz), 1751 und 1685 (-C=O-Valenz), 1631 (-C=C-Valenz), 1502, 1490 und 1481 (Ringschwingung), 1340, 1284, 1253, 1220, 1176, 1143, 1103, 1053 und 1035 (-C-N-Valenz), 995, 831 und 738 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

Massenspektrum (EI, Pt.: 370 °C)

m/z (%): 422 (2) $[\text{M}]^+$, 206 (16), 105 (13), 98 (12), 96 (10), 91 (27), 83 (10).

Versuch P63:

Darstellung von *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,7-dinitroperlylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimid (**58**)



Es werden 1.8 g (3.1 mmol) *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)perlylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**23**) in 40 ml Chloroform vorgelegt. Binnen 2 h werden bei Raumtemperatur 15 ml rauchende Salpetersäure zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 150 ml Wasser. Der dabei ausgefallene Feststoff wird filtriert und mit viel Wasser gewaschen, bis das Filtrat einen neutralen pH-Wert aufweist. Der Feststoff wird im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 2.33 g (3.30 mmol) verunreinigtes Produkt

M (C₄₀H₄₀N₄O₈) = 704.28 g/mol

6. Experimentalteil

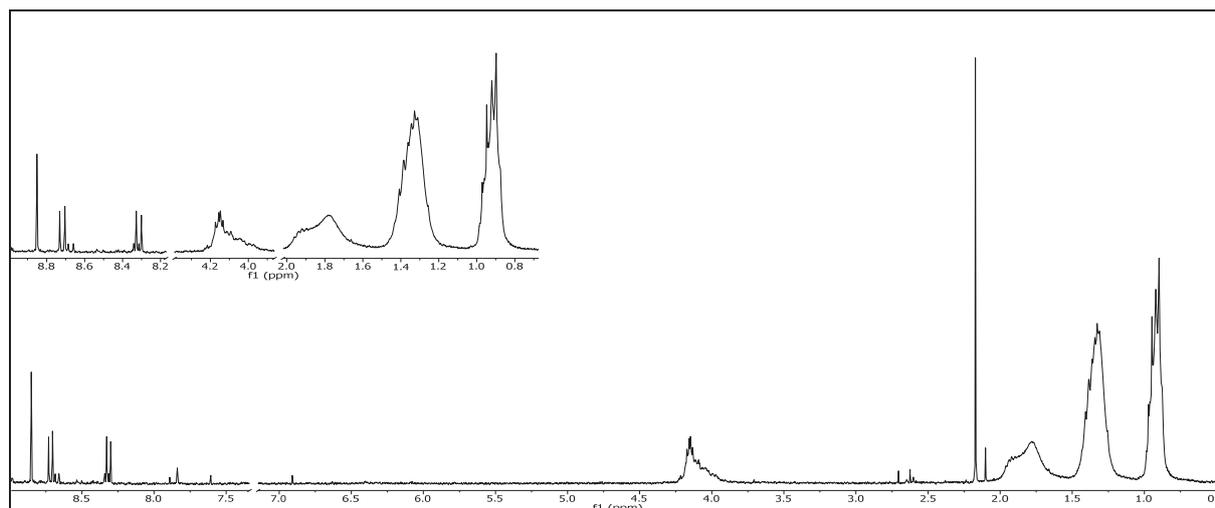
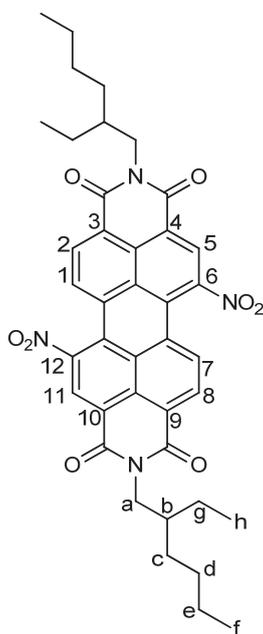


Abbildung 141: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **58**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.85 (s, 2H, 5-H & 11-H), 8.72 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2-H & 8-H), 8.31 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1-H & 7-H), 4.23 - 3.99 (m, 8H, a-H), 1.78 (s, 2H, b-H), 1.52 - 1.17 (m, 16H, c-H & d-H & e-H & g-H), 1.05 - 0.80 (m, 12H, f-H & h-H) ppm.



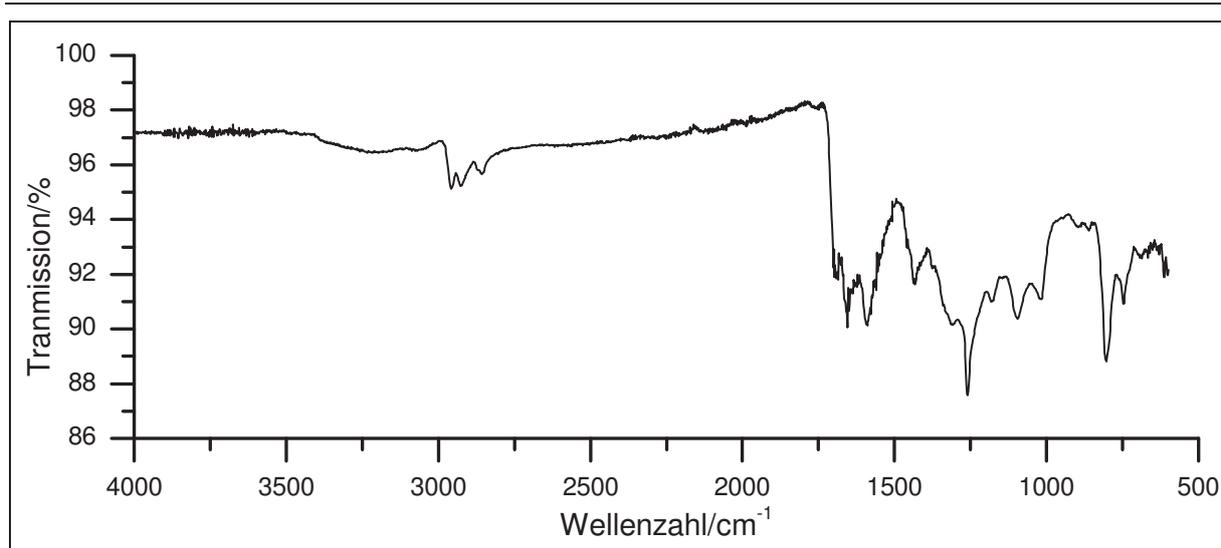


Abbildung 142: IR Spektrum (KBr) von **58**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3041 (=C-H-Valenz), 2958 und 2924 (-C-H-Valenz), 2856 (-CH₃-Valenz), 1658 (-C=O-Valenz), 1645 (-C=C-Valenz), 1589 (Ringschwingung), 1307 (-C-N-Valenz), 1259 (NO₂-Valenz), 804 und 746 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

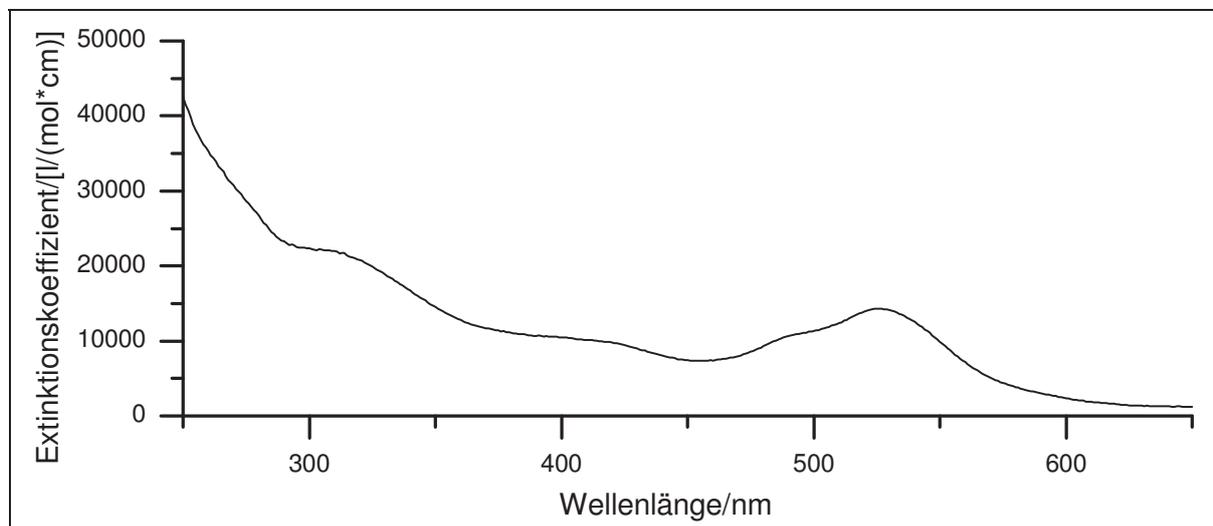


Abbildung 143: UV/Vis-Spektrum von **58** in Chloroform

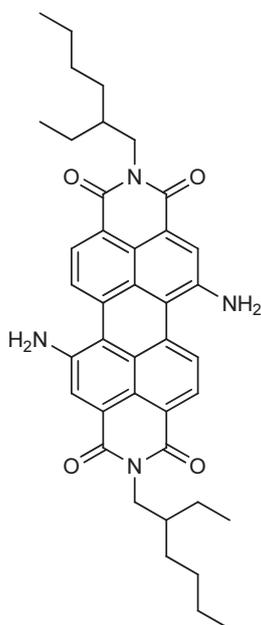
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]$) = 300 (22366), 526 (13919) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 270 °C)

m/z (%): 705 (30) [M⁺], 704 (77) [M]⁺, 594 (23), 593 (72), 482 (22), 481 (38), 480 (10), 434 (13), 407 (10), 69 (43).

Versuch P64:

Darstellung von 1,7-Diamino-*N,N'*-bis(2-ethyl-1-hexyl)perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (59)



In 150 ml Ethanol werden 0.84 g (1.2 mmol) *N,N'*-Bis(2-ethyl-1-hexyl)-1,7-dinitroperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**58**) mit 500 mg (9.93 mmol) Eisenpulver vorgelegt und 6 ml konz. Salzsäure dazu getropft. Die Reaktionsmischung wird für 10 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 500 ml Wasser. Der entstandene Feststoff wird filtriert und mit viel Wasser gewaschen und im Anschluss im Vakuum bei 10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 800 mg (1.24 mmol) verunreinigtes Produkt

M (C₄₀H₄₄N₄O₈) = 644.80 g/mol

NMR-Spektroskopie nicht möglich

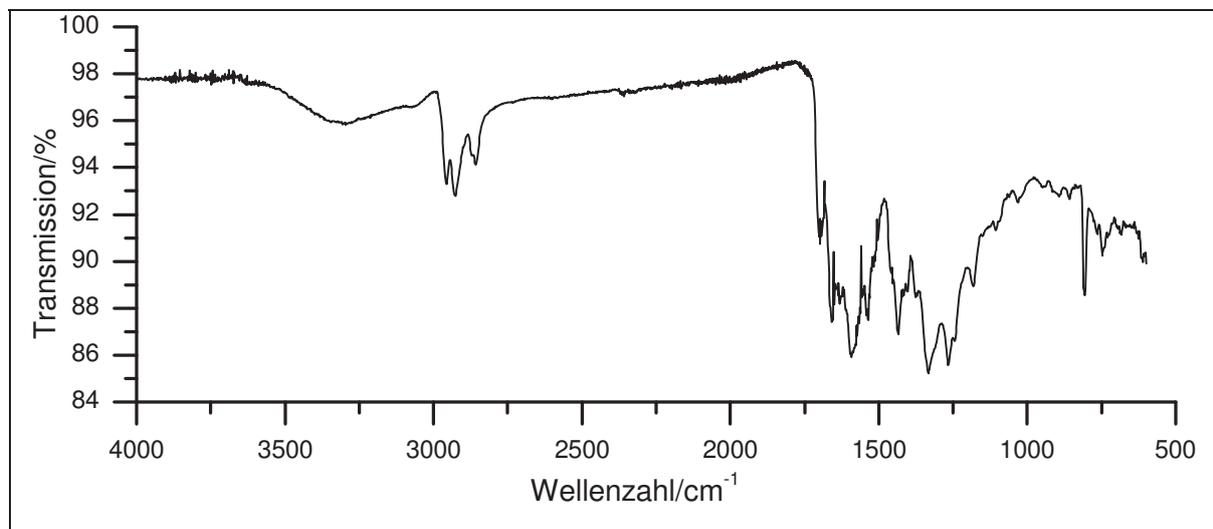


Abbildung 144: IR Spektrum (KBr) von **59**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3280$ (-N-H-Valenz), 3057 (=C-H-Valenz), 2956 und 2926 (-C-H-Valenz), 2856 (-CH₃-Valenz), 1693 (-C=O-Valenz), 1654 (-C=C-Valenz), 1593 (Ringschwingung), 1433 (-CH₃-Deform.), 1332 (-C-N-Valenz), 806 und 748 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

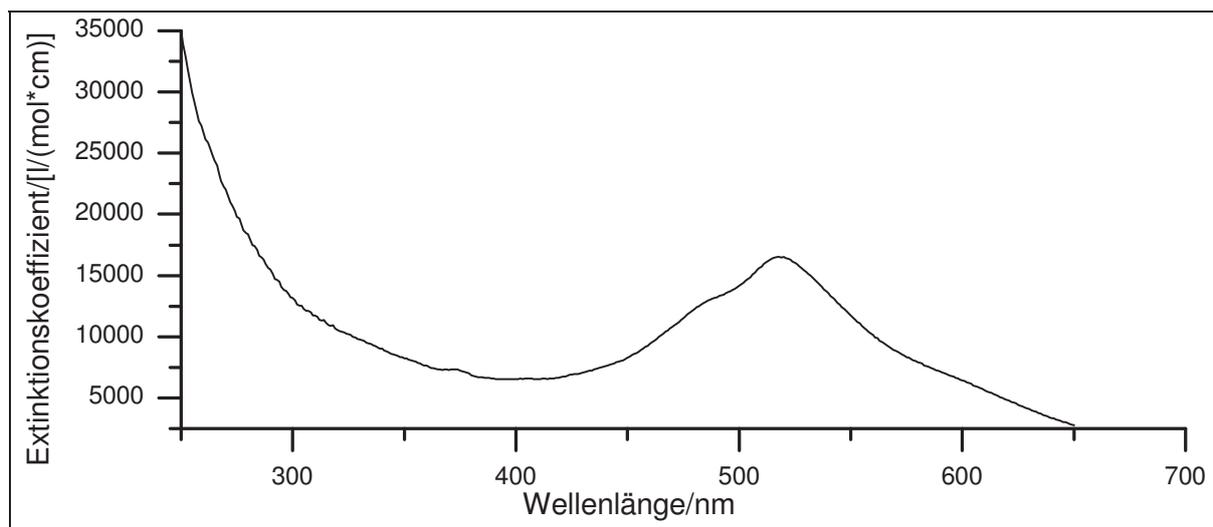


Abbildung 145: UV/Vis-Spektrum von **59** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 517 (16527) nm.

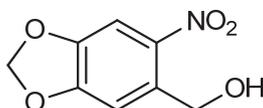
Massenspektrum (EI, Pt.: 360 °C)

m/z (%): 644 (1) [M]⁺, 639 (12), 528 (11), 474 (16), 445 (15), 444 (23), 415 (30), 405 (26).

6.2.2. Caged Compounds

Versuch C1:

Darstellung von 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol (71)



Es werden 8.0 ml (12 g, 0.13 mol) rauchende Salpetersäure in 24 ml Eisessig vorgelegt und auf -10 °C abgekühlt. Im Anschluss erfolgt portionsweise die Zugabe von 8.0 g (52 mmol) 3,4-Methylenedioxybenzylalkohol (**70**) unter Rühren, sodass die Innentemperatur 0 °C nicht übersteigt. Der Ansatz wird danach weitere 30 min gerührt und anschließend in Eiswasser gegeben. Der entstandene Feststoff wird filtriert und mit Wasser gewaschen und im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird über eine Säulenchromatographie mit dem Lösungsmittel Dichlormethan gereinigt. Das gewünschte Produkt wird in Form von gelben Kristallen erhalten.

Ausbeute: 4.1 g (21 mmol), 40 %

M (C₈H₇NO₅) = 197.14 g/mol

Schmelzpunkt: 122 °C

Lit.^[82]: 121 °C

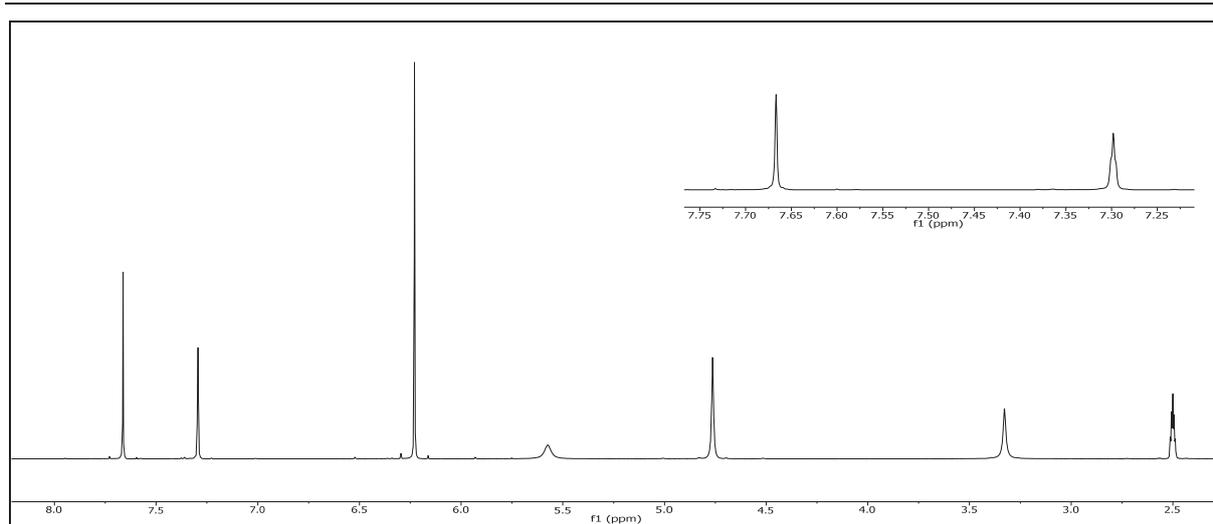
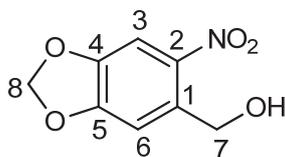


Abbildung 146: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **71**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.66$ (s, 1H, 3-H), 7.29 (s, 1H, 6-H), 6.22 (s, 2H, 8-H), 5.57 (s, 1H, -OH), 4.76 (s, 2H, 7-H) ppm.



6. Experimentalteil

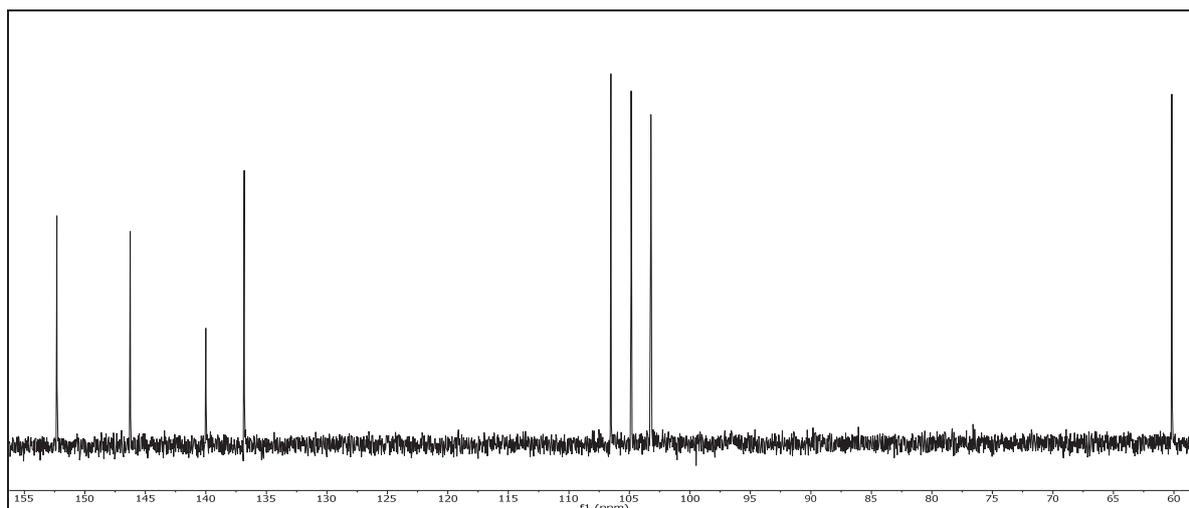


Abbildung 147: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **71**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 152.31$ (5-C), 146.25 (4-C), 140.00 (1-C), 136.83 (2-C), 106.53 (6-C), 104.85 (3-C), 103.22 (8-C), 60.17 (7-C) ppm.

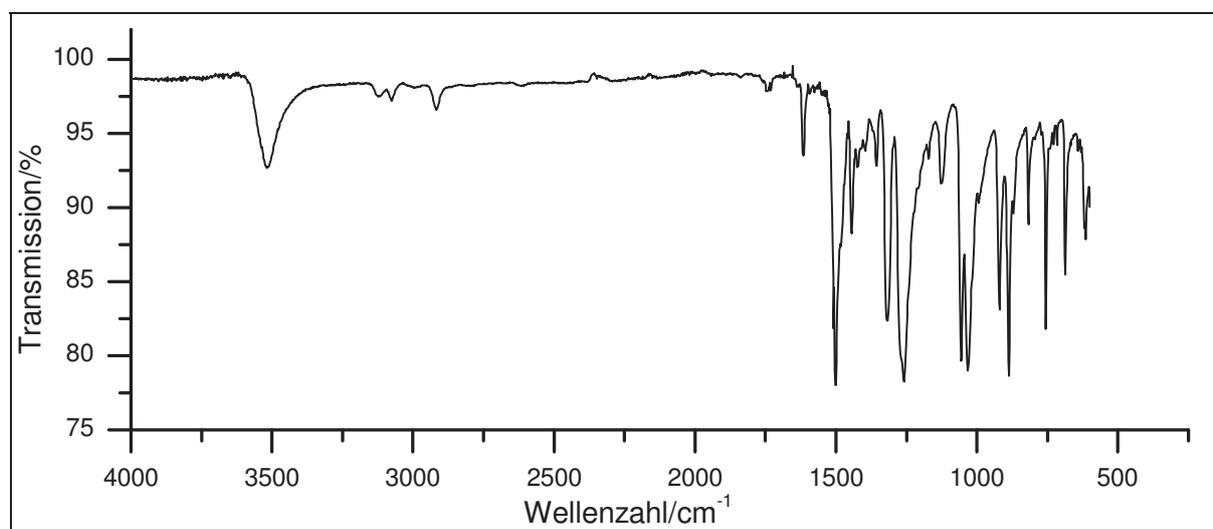


Abbildung 148: IR-Spektrum (KBr) von **71**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3502$ und 3442 (-O-H-Valenz), 3976 (=C-H-Valenz), 2918 (-C-H-Valenz), 1504 und 1485 (Ringschwingung), 1444 und 1409 (-CH₂-Deform.), 1315 und 1255 (-NO₂-Valenz), 1029 und 1018 (-C-O-Valenz), 817 und 756 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

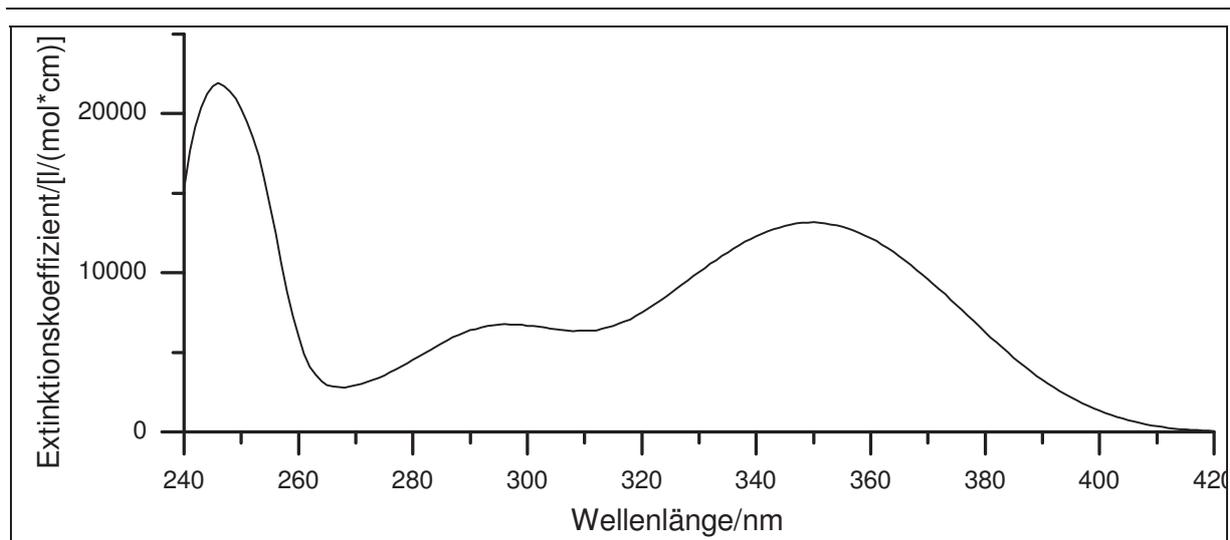


Abbildung 149: UV/Vis-Spektrum von **71** in Chloroform

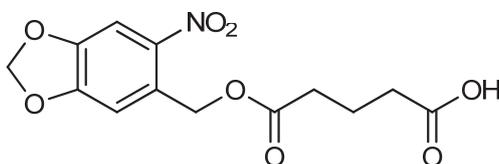
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 245 (21000), 296 (6795), 350 (13174) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 80 °C)

m/z (%): 198 (5) [M+1]⁺, 197 (54) [M]⁺, 180 (10), 152 (26), 151 (13), 150 (16), 149 (100), 136 (15), 135 (72), 134 (18), 123 (46), 122 (72), 121 (56), 120 (14), 109 (9), 107 (8), 106 (16), 105 (26), 94 (11), 93 (18), 91 (10), 85 (15), 81 (12), 80 (19), 79 (32), 78 (16), 77 (18), 76 (9), 71 (19), 69 (24), 68 (11), 67 (8), 66 (13), 65 (47), 64 (15), 63 (33), 62 (21), 57 (24), 55 (23), 53 (54), 52 (22), 50 (13), 43 (16), 41 (10), 39 (35).

Versuch C2:

Darstellung von 5-(4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (73)



Es werden 5.00 g (25.4 mmol) 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol (**71**), 2.90 g (25.4 mmol) Glutarsäureanhydrid (**72**) und 0.24 g (2.00 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in 25 ml Pyridin und 25 ml Chloroform vorgelegt und für 30 h zum Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 20 ml Ethylacetat aufgenommen und zweimal mit 30 ml 10%iger Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wird anschließend dreimal mit 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die basischen wässrigen Phasen werden vereint und mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Anschließend wird die saure Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 4.42 g (14.2 mmol), 56 %

M (C₁₃H₁₃NO₈) = 311.24 g/mol

Schmelzpunkt: 95 °C

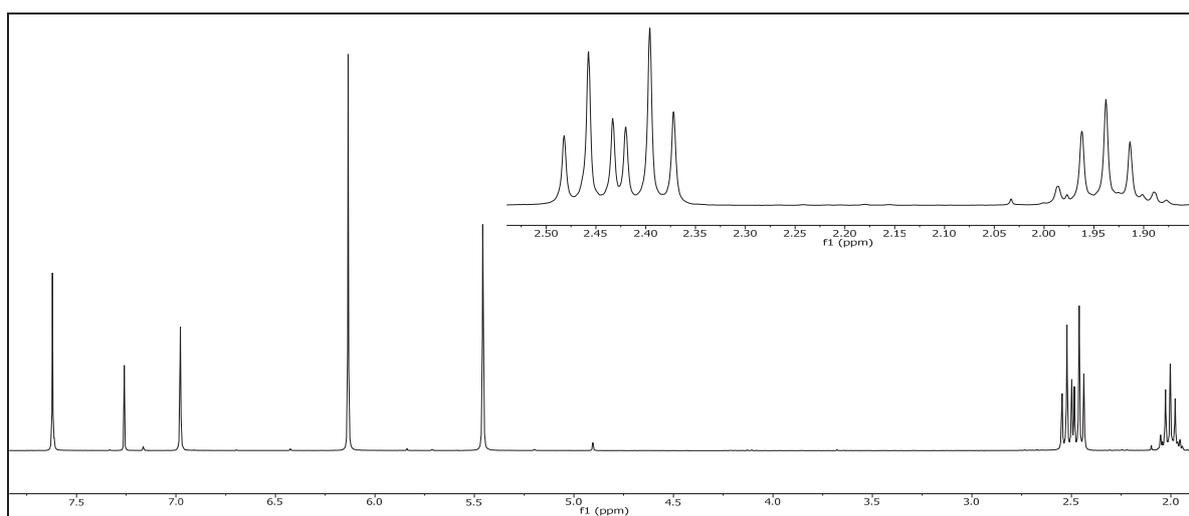
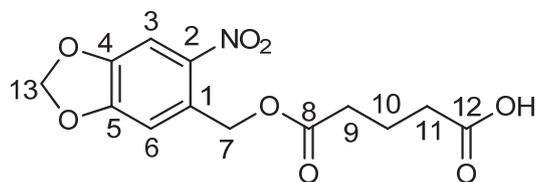


Abbildung 150: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **73**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62$ (s, 1H, 3-H), 6.98 (s, 1H, 6-H), 6.13 (s, 2H, 13-H), 5.46 (s, 2H, 7-H), 2.46 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9-H), 2.40 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 11-H), 2.02 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 10-H) ppm.



6. Experimentalteil

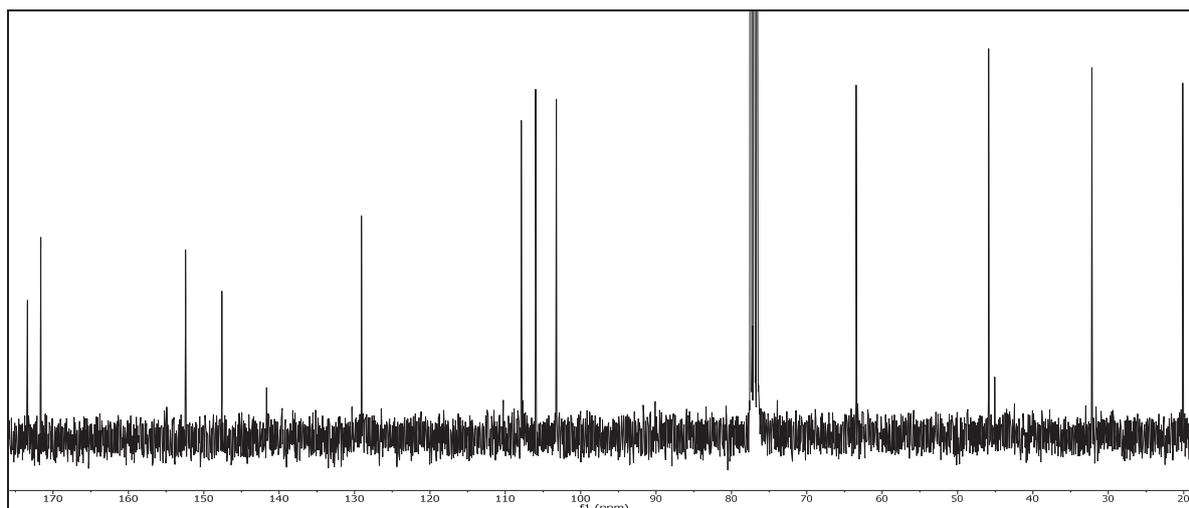


Abbildung 151: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **73**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.55$ (12-C), 171.77 (8-C), 152.56 (5-C), 147.74 (4-C), 141.82 (2-C), 129.23 (3-C), 108.01 (1-C), 106.11 (6-C), 103.37 (13-C), 63.60 (7-C), 46.02 (9-C), 32.33 (11-C), 20.27 (10-C) ppm.

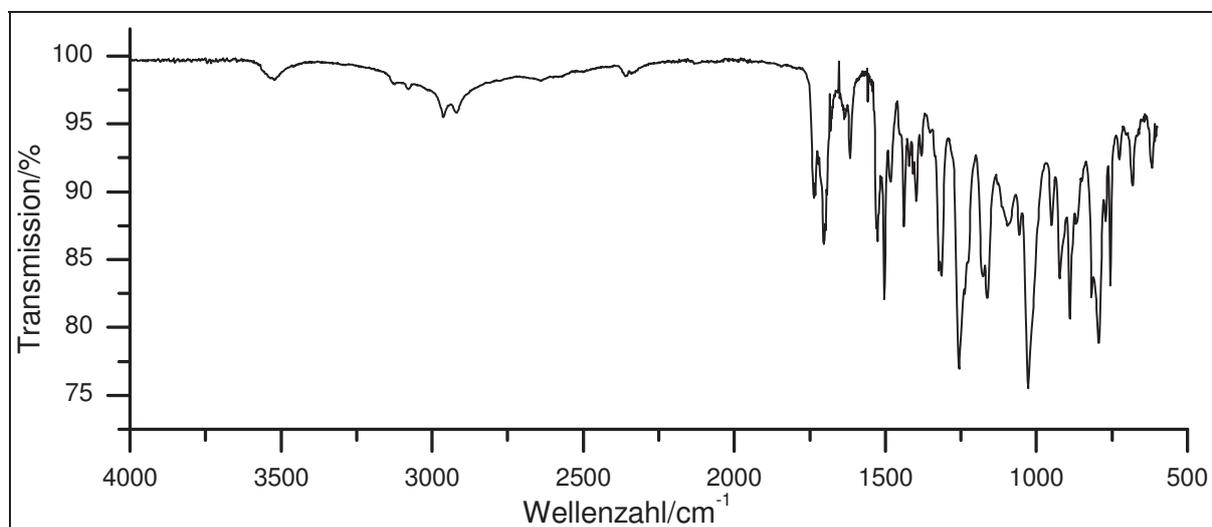


Abbildung 152: IR Spektrum (KBr) von **73**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3522$ (-O-H-Valenz), 2962 und 2920 (-C-H-Valenz), 1735, 1703 und 1678 (-C-O-C-Valenz), 1616 und 1438 (Ringschwingung), 1421 (-CH₂-Deform.), 1255, 1236, 1226, 1163, 1095 und 1056 (-C-O-C-Valenz), 1028 (-C-O-Valenz), 817, 792 und 756 (=C-H-Deform.), 725 (-CH₂-Deform.) cm^{-1} .

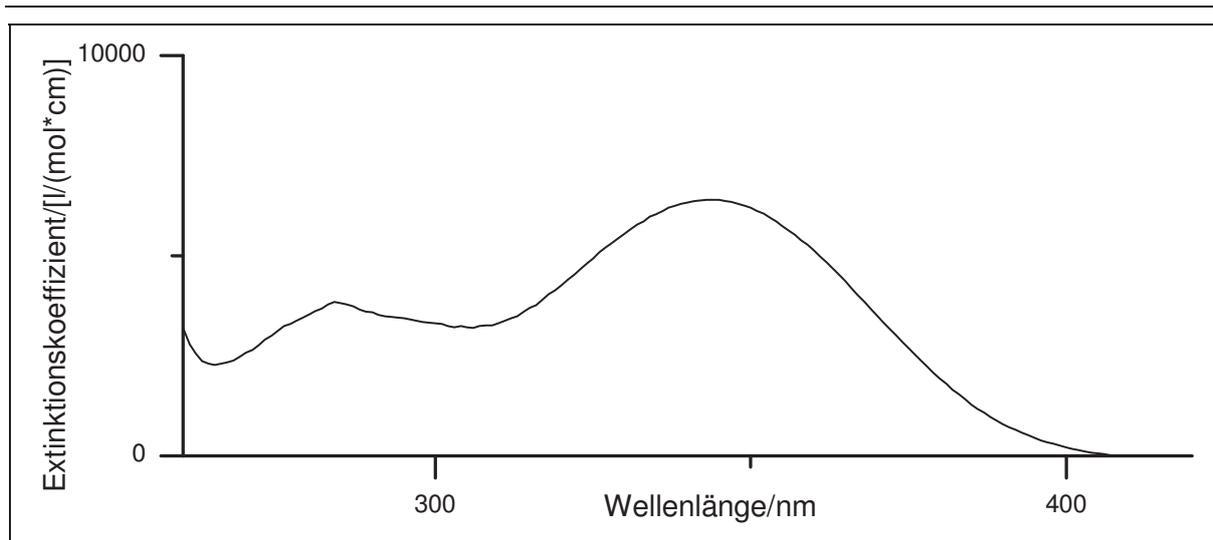


Abbildung 153: UV/Vis-Spektrum von **73** in Chloroform

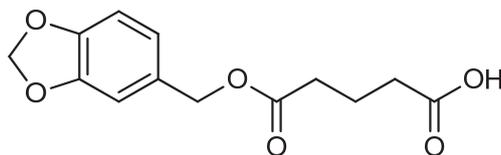
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 284 (3846), 344 (6404) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 150 °C)

m/z (%): 311 (1) [M]⁺, 180 (24), 152 (17), 151 (100), 149 (20), 136 (8), 135 (53), 123 (32), 122 (25), 121 (21), 105 (10), 87 (18), 79 (18), 75 (8), 64 (8), 63 (9), 55 (13), 53 (8), 50 (8), 45 (26), 43 (22), 41 (8).

Versuch C3:

Darstellung von 5-(4,5-Methylenedioxybenzoxy)-5-oxopentansäure (83)



In 6 ml Chloroform und 6 ml Pyridin werden 900 mg (600 mmol) Piperonylalkohol (**70**) mit 684 mg (6.00 mmol) Glutarsäureanhydrid (**72**) in Gegenwart von 72 mg (0.60 mmol) DMAP versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 40 h zum Rückfluss erhitzt. Nachdem der Reakti-

6. Experimentalteil

onsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird dieser mit Ethylacetat aufgenommen und zweimal mit jeweils 20 ml 10%iger Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wird im Anschluss dreimal mit jeweils 30 ml Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereint und mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Anschließend wird die angesäuerte Phase dreimal mit jeweils 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 950 mg (3.57 mmol), 59 %

$M(C_{13}H_{14}O_6) = 266.25 \text{ g/mol}$

Brechungsindex: 1.5179

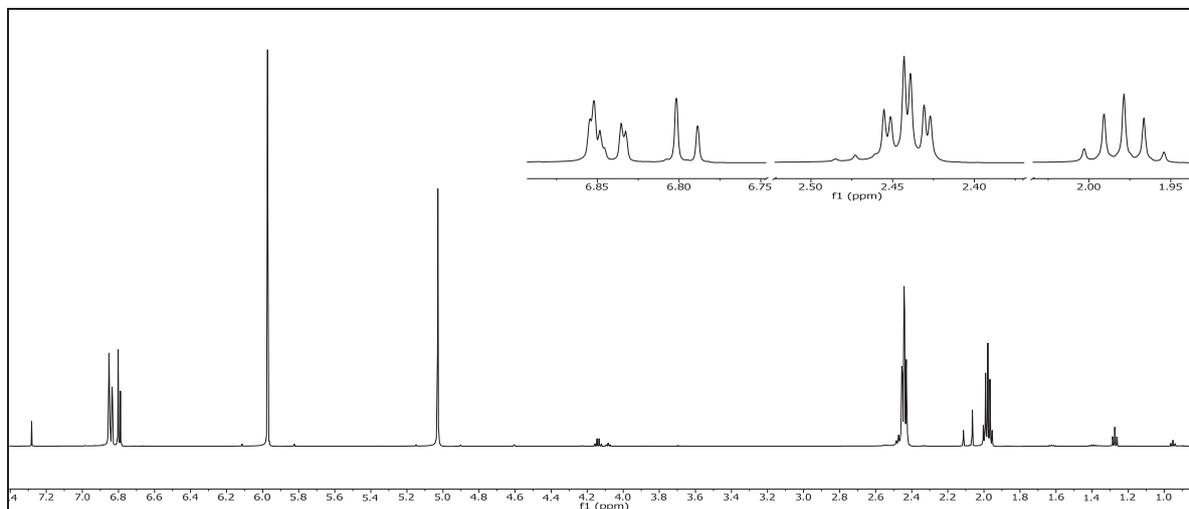


Abbildung 154: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **83**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.86 - 6.78$ (m, 2H, 6-H & 3-H), 6.77 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, 2-H), 5.95 (s, 2H, 13-H), 5.01 (s, 2H, 7-H), 2.46 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 9-H), 2.42 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 11-H), 1.96 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 10-H) ppm.

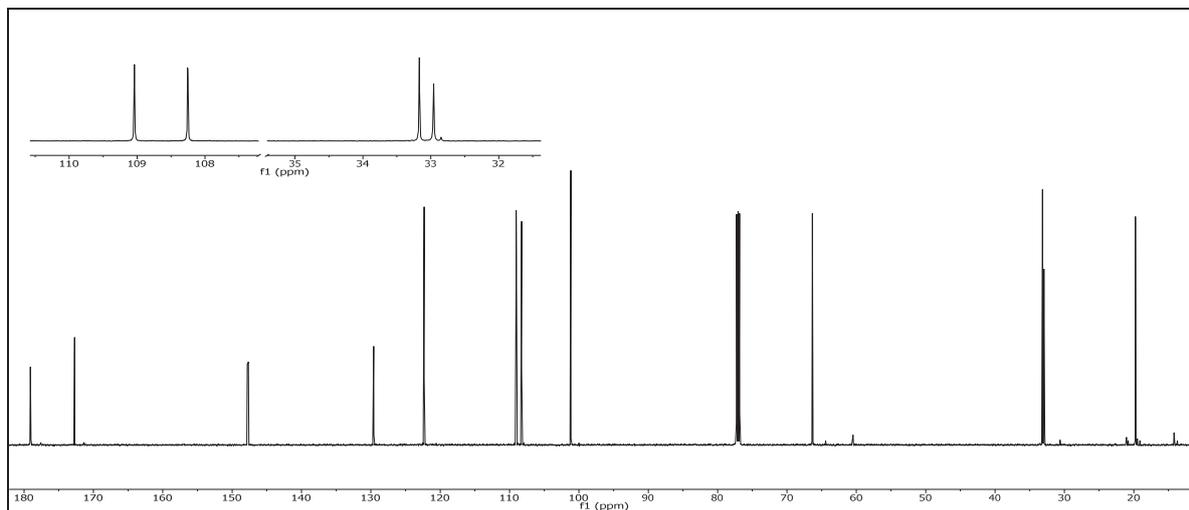
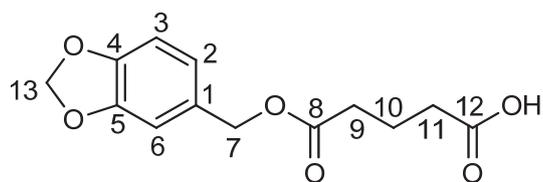


Abbildung 155: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **83**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 179.09$ (12-C), 172.72 (8-C), 147.80 (5-C), 147.66 (4-C), 129.58 (1-C), 122.31 (2-C), 109.04 (6-C), 108.25 (3-C), 101.17 (13-C), 66.35 (7-C), 33.17 (9-C), 32.96 (11-C), 19.77 (10-C) ppm.

6. Experimentalteil

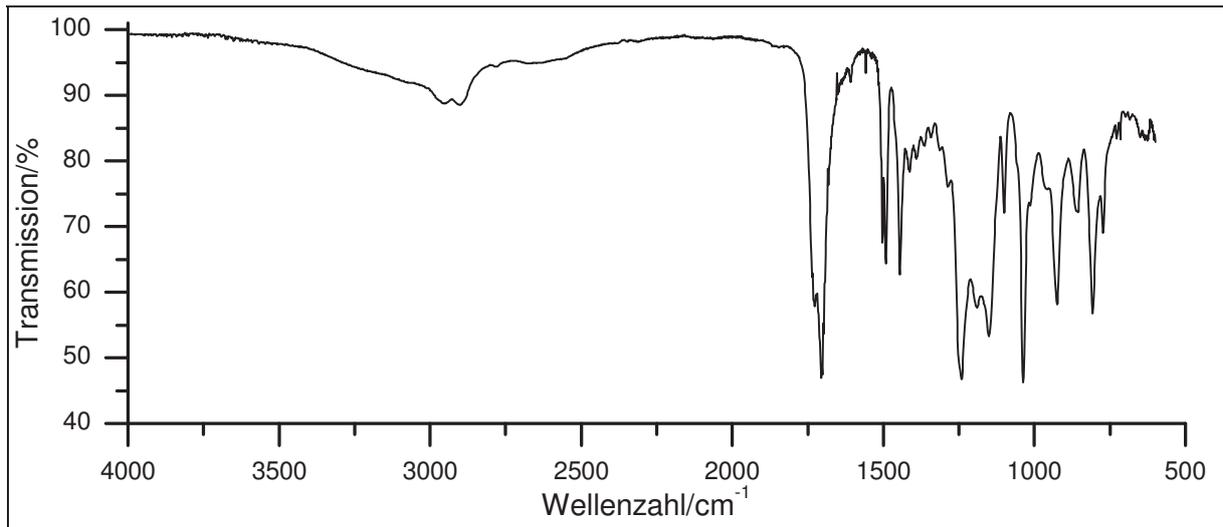


Abbildung 156: IR-Spektrum (KBr) von **83**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3068$ (-O-H-Valenz), 2953 und 2900 (-C-H-Valenz), 1724 und 1705 (-C=O-Valenz), 1608, 1504 und 1490 (Ringschwingung), 1444 (-CH₂-Deform.), 1242, 1190, 1151 und 1037 (-C-O-Valenz), 773 (-CH₂-Deform.) cm⁻¹.

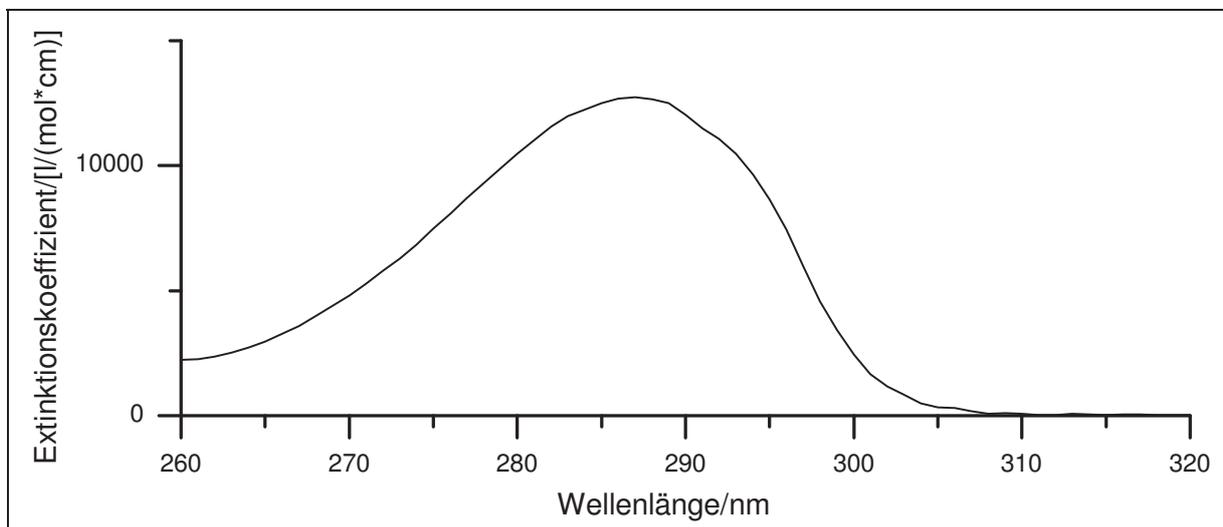
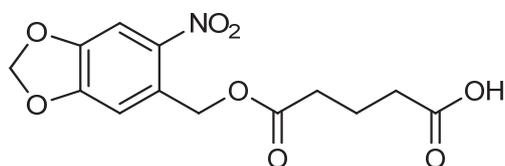


Abbildung 157: UV/Vis-Spektrum von **83** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]) = 287 (12751)$ nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 110 °C)

m/z (%): 267 [M+1]⁺ (1), 266 [M]⁺ (24), 152 (33), 151 (11), 149 (14), 136 (9), 135 (100), 134 (9), 122 (9), 121 (9), 105 (11), 93 (9), 87 (14), 86 (8), 79 (14), 78 (8), 77 (39), 65 (18), 63 (11), 60 (12), 55 (15), 51 (16), 45 (62), 43 (14), 42 (35), 41 (28), 39 (31).

Versuch C4:**Darstellung von 5-(4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (73)**

Es werden 0.95 g (3.4 mmol) 5-(4,5-Methylenedioxybenzoxy)-5-oxopentansäure (**83**) auf -10 °C gekühlt. Im Anschluss erfolgt tropfenweise die Zugabe von 7 ml 65%iger Salpetersäure. Die Innentemperatur des Reaktionsansatzes darf 0 °C nicht überschreiten. Anschließend wird die Reaktionsmischung für weitere 10 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in Eiswasser gegeben. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen und daraufhin im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Produkt wird in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 950 mg (3.05 mmol), 85 %

M (C₁₃H₁₃NO₈) = 311.24 g/mol

Schmelzpunkt: 95 °C

6. Experimentalteil

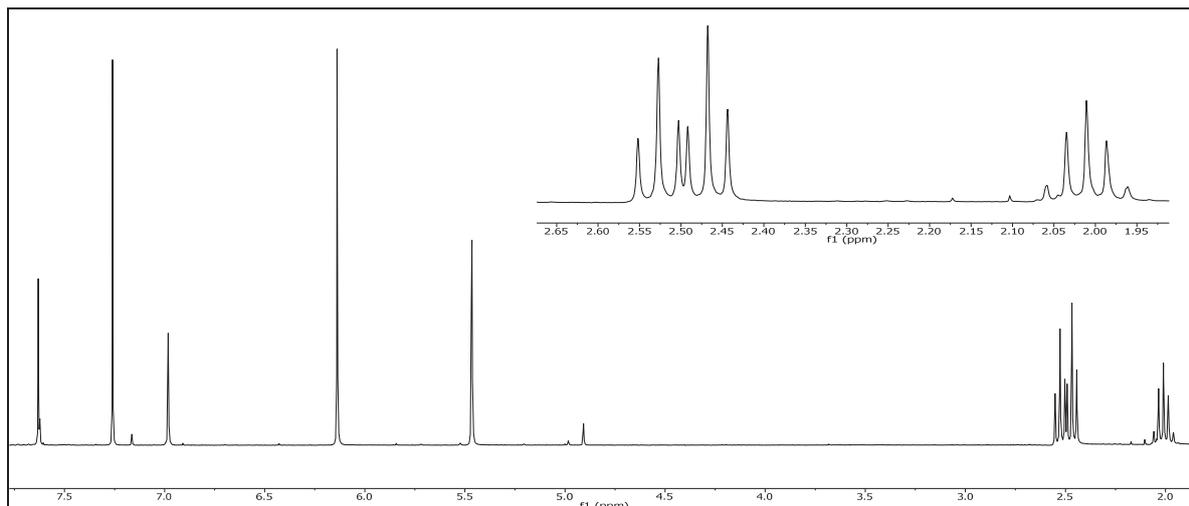
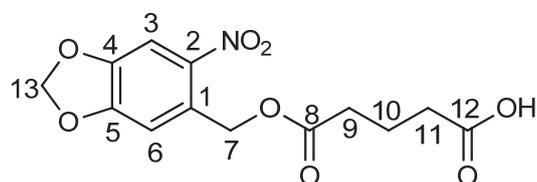


Abbildung 158: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **73**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.63 (s, 1H, 3-H), 6.98 (s, 1H, 6-H), 6.14 (s, 2H, 13-H), 5.47 (s, 2H, 7-H), 2.53 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 9-H), 2.47 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 11-H), 2.02 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 10-H) ppm.



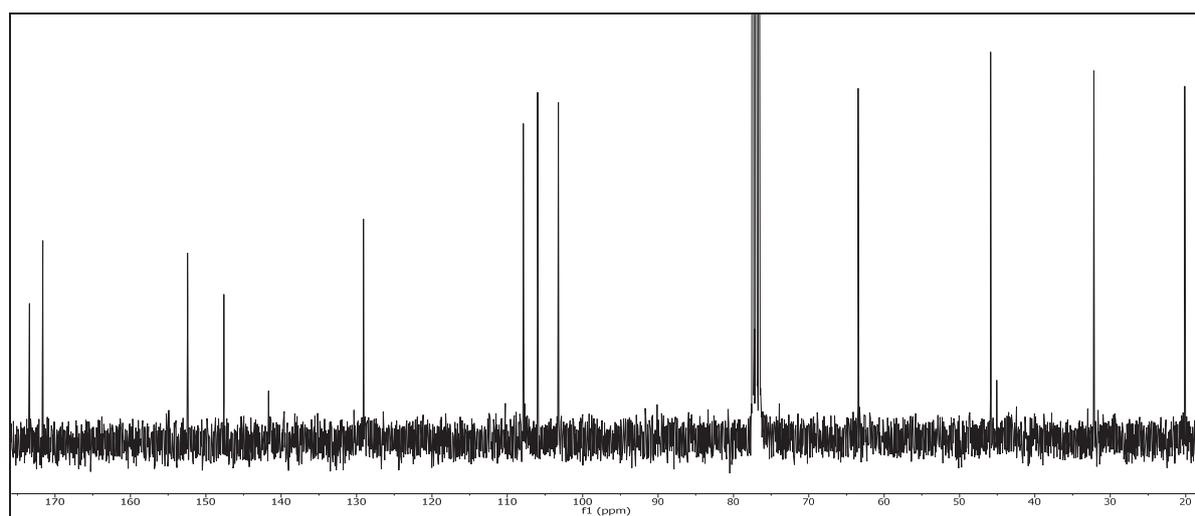


Abbildung 159: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **73**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.55$ (12-C), 171.77 (8-C), 152.56 (5-C), 147.74 (4-C), 141.82 (2-C), 129.23 (3-C), 108.01 (1-C), 106.11 (6-C), 103.37 (13-C), 63.60 (7-C), 46.02 (9-C), 32.33 (11-C), 20.27 (10-C) ppm.

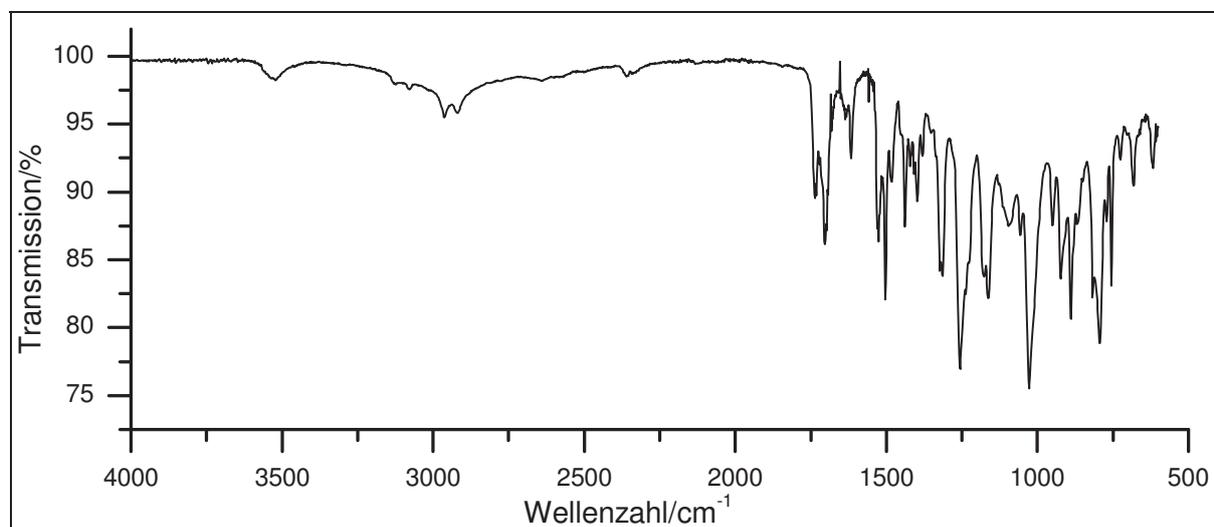


Abbildung 160: IR-Spektrum (KBr) von **73**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3522$ (-O-H-Valenz), 3124, 2962 und 2920 (-C-H-Valenz), 1735, 1703 und 1678 (-C-O-C-Valenz), 1616 und 1438 (Ringschwingung), 1421 (-CH₂-Deform.), 1255, 1236, 1226, 1163, 1095 und 1056 (-C-O-C-Valenz), 1028 (-C-O-Valenz), 817, 792 und 756 (=C-H-Deform.), 725 (-CH₂-Deform.) cm^{-1} .

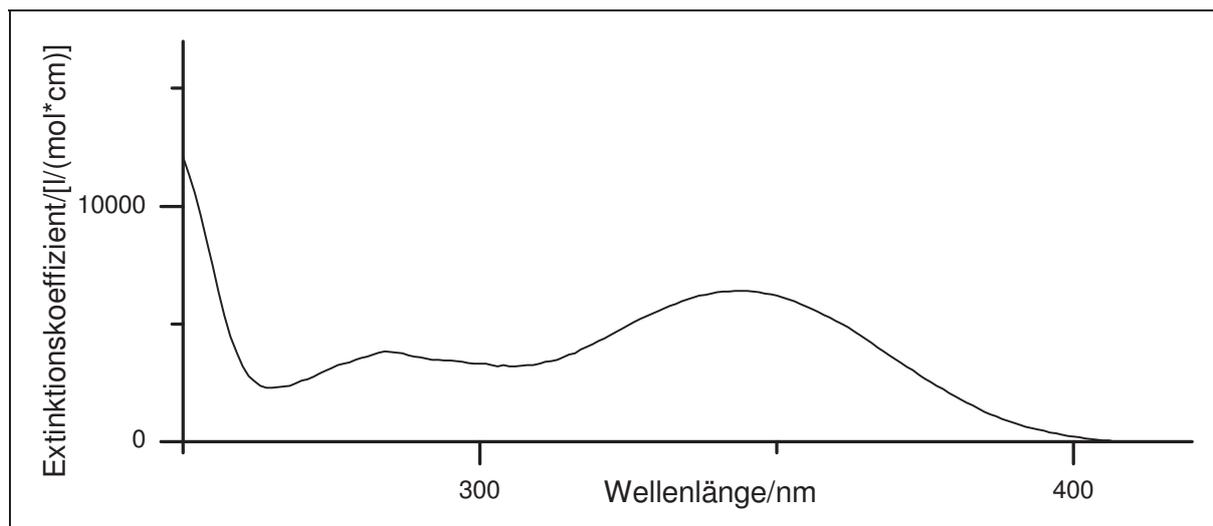


Abbildung 161: UV/Vis-Spektrum von **73** in Chloroform

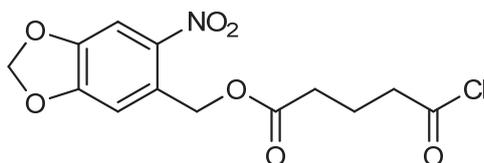
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})]$) = 284 (3846), 344 (6404) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 150 °C)

m/z (%): 311 (1) $[\text{M}]^+$, 180 (24), 152 (17), 151 (100), 149 (20), 136 (8), 135 (53), 123 (32), 122 (25), 121 (21), 105 (10), 87 (18), 79 (18), 75 (8), 64 (8), 63 (9), 55 (13), 53 (8), 50 (8), 45 (26), 43 (22), 41 (8).

Versuch C7:

Darstellung von 5-(4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäurechlorid (84)



Es werden 400 mg (2.03 mmol) 5-(4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (**73**) auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise 13 ml Thionylchlorid zugegeben. Der Reaktionsan-

satz wird 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wird das überschüssige Thionylchlorid mithilfe eines Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Ohne weitere Aufarbeitung kann das Rohprodukt weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 370 mg (1.07 mmol), 53 %

$M(C_{13}H_{12}ClNO_8) = 345.24 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 184 °C

Lit.^[83]: 181-183 °C

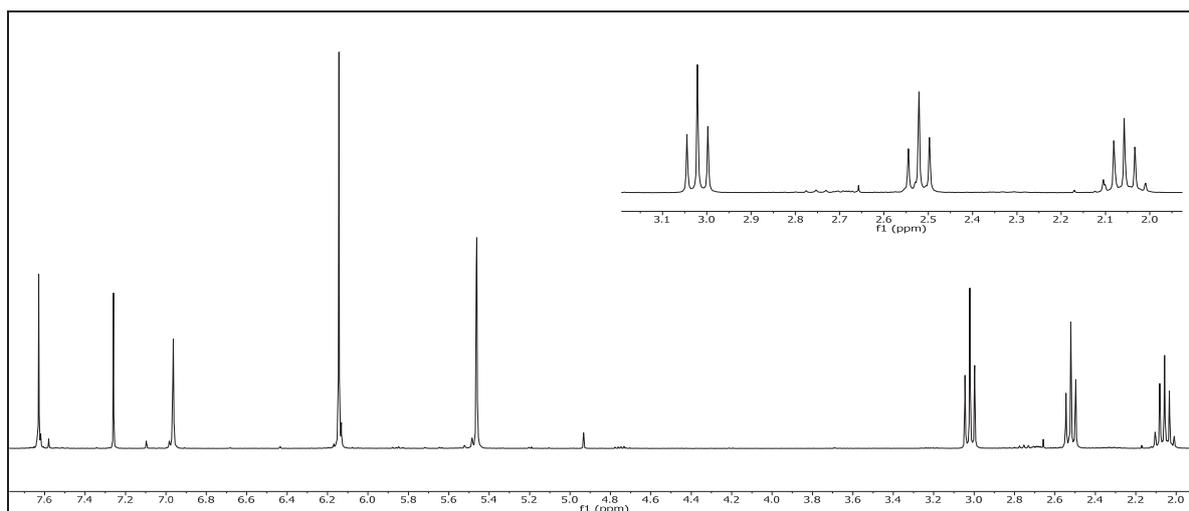


Abbildung 162: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **84**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63$ (s, 1H, 3-H), 6.96 (s, 1H, 6-H), 6.14 (s, 2H, 13-H), 5.46 (s, 2H, 7-H), 3.02 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 11-H), 2.52 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 9-H), 2.06 (quint, 2H, 10-H) ppm.

6. Experimentalteil

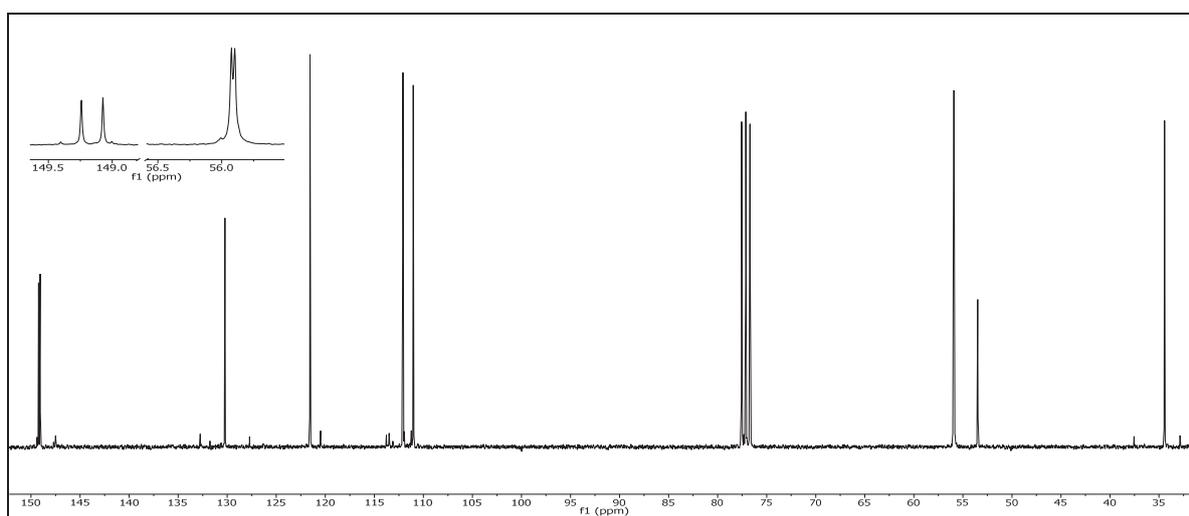
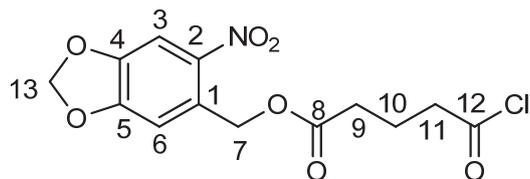


Abbildung 163: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **84**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.24 (8-C), 149.07 (12-C), 130.23 (2-C), 121.56 (6-C & 1-C), 112.09 (5-C & 4-C), 111.03 (3-C), 55.92 (7-C), 55.90 (11-C), 53.48 (9-C), 34.44 (10-C) ppm.

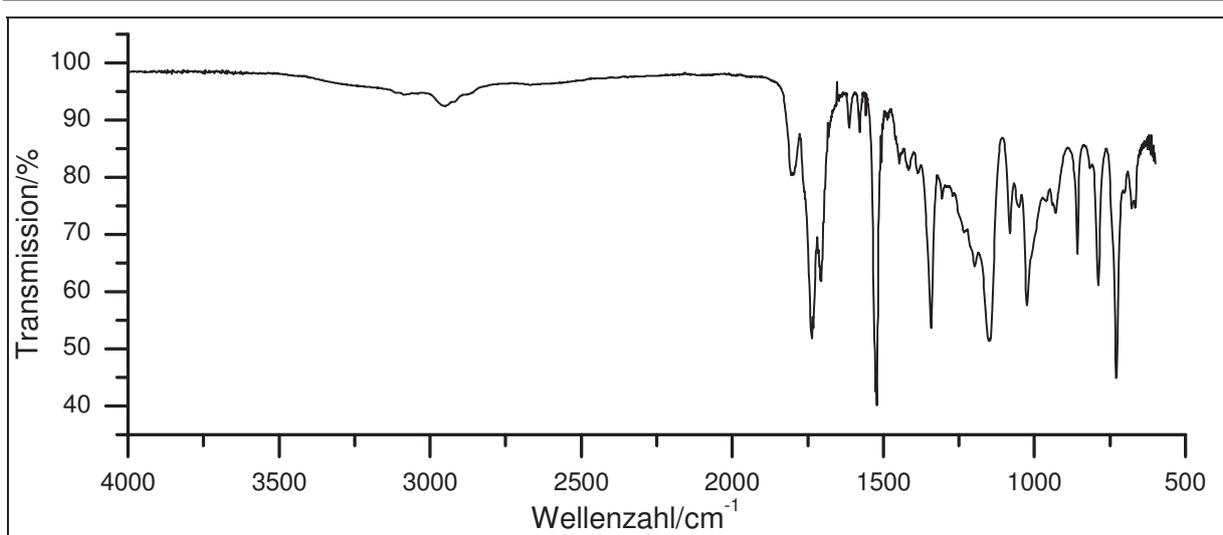


Abbildung 164: IR Spektrum (KBr) von **84**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3111, 3084$ und 2951 (-CH-Valenz), 2922 und 2877 (-CH₂-Valenz), $1805, 1735$ und 1705 (-C=O-Valenz), 1521 und 1342 (-NO₂-Valenz), 1145 (-C-O-C-Valenz), 1024 (-C-O-Valenz), 788 (-C-Cl-Valenz), 729 (-CH₂-Deform.) cm⁻¹.

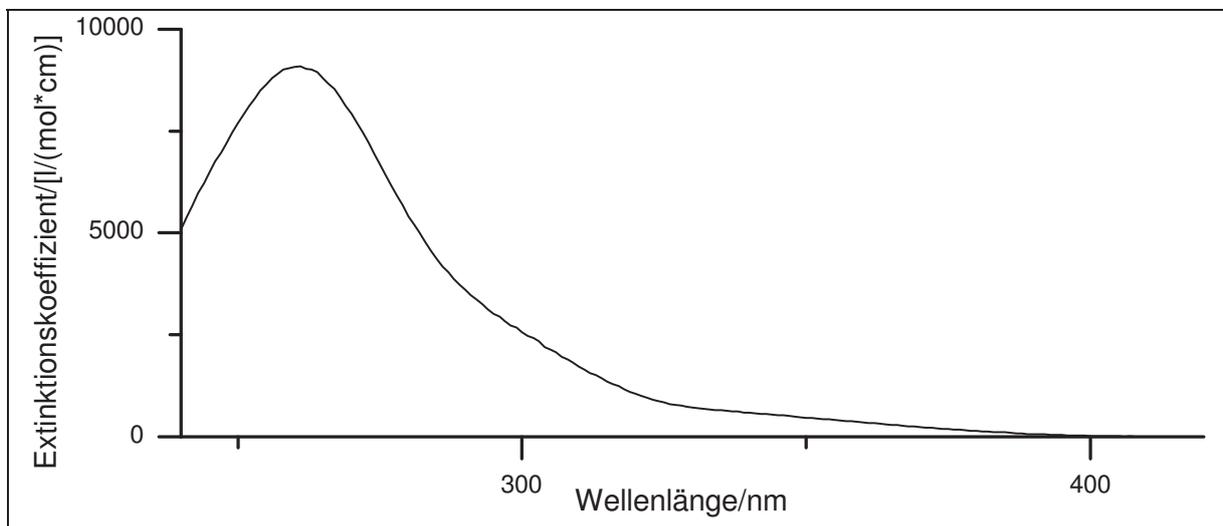


Abbildung 165: UV/Vis-Spektrum von **84** in Chloroform

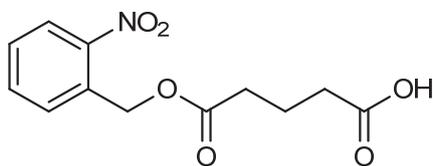
UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]) = 261 (9097) \text{ nm}$.

Massenspektrum (EI, Pt.: 120 °C)

m/z (%): 329 [M]⁺ (1), 181 (8), 180 (70), 152 (16), 151 (65), 150 (15), 149 (48), 121 (54), 120 (13), 119 (14), 107 (15), 105 (35), 80 (14), 79 (51), 78 (22), 77 (34), 76 (38), 75 (14), 69 (15), 65 (24), 64 (24), 63 (36), 62 (14), 55 (50), 53 (20), 52 (14), 50 (17), 43 (12), 42 (50), 41 (46), 39 (25).

Versuch C9:

Darstellung von 5-(2-Nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (78)



In 25 ml Pyridin und 25 ml Chloroform werden 3.2 g (21 mmol) *o*-Nitrobenzylalkohol (**74**), 2.4 g (21 mmol) Glutarsäureanhydrid (**72**) und 0.34 (2.8 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) vorgelegt und 30 h zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsansatz wird abgekühlt, mit Ethylacetat versetzt, zweimal mit 30 ml 10%iger Salzsäure gewaschen und anschließend dreimal mit 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereint, mit 10%iger Salzsäure angesäuert und dreimal mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 1.5 g (5.7 mmol), 56 %

M (C₁₂H₁₃NO₆) = 267.23 g/mol

Schmelzpunkt: 57 °C

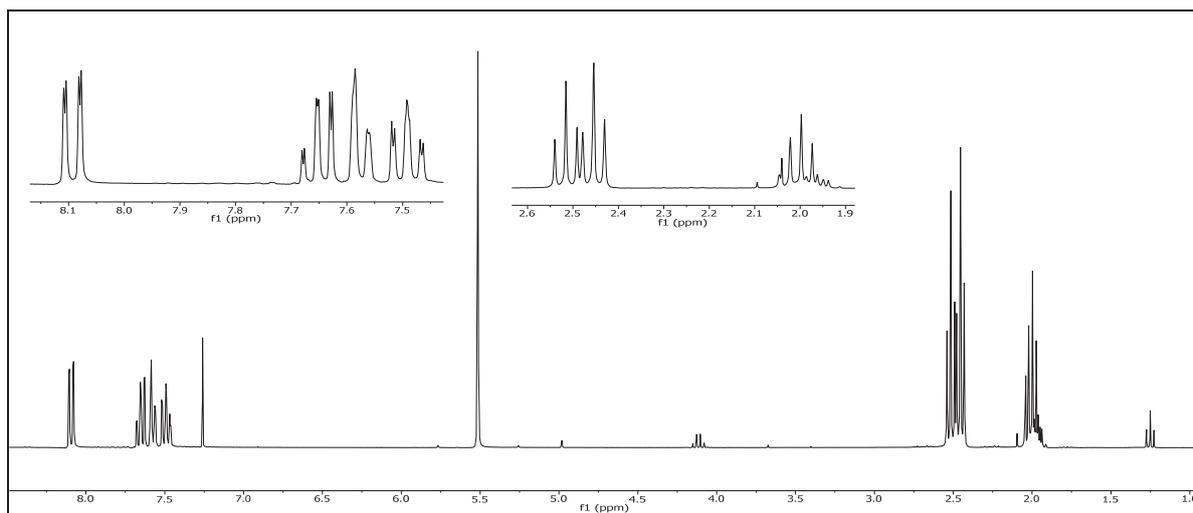
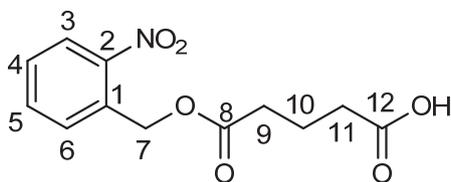


Abbildung 166: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **78**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.09 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 3-H), 7.65 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 5-H), 7.57 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 6-H), 7.49 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 4-H), 5.51 (s, 2H, 7-H), 2.52 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 9-H), 2.45 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 11-H), 2.01 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 10-H) ppm.



6. Experimentalteil

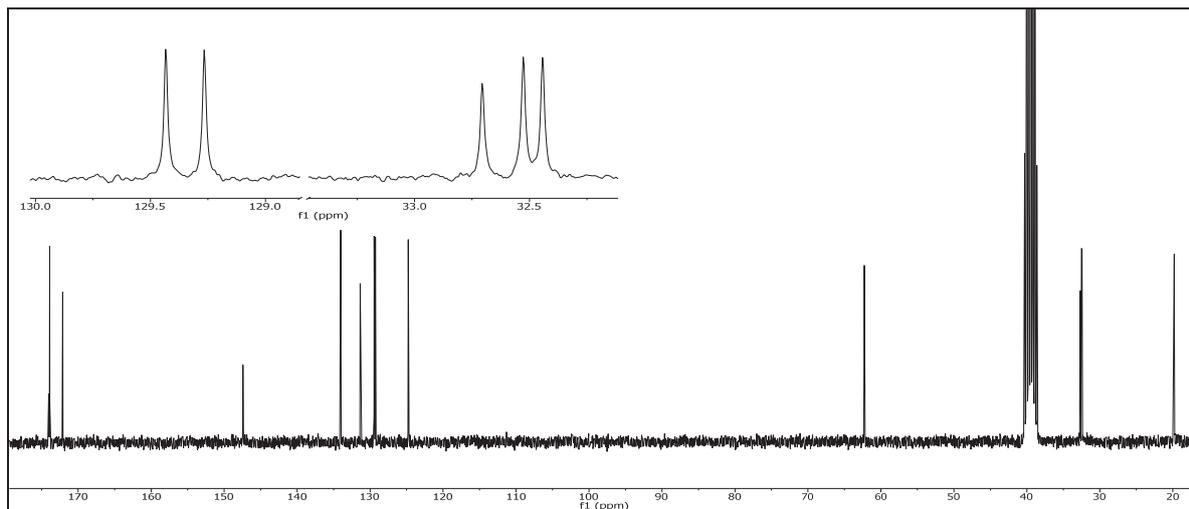


Abbildung 167: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **78**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 173.90 (12-C), 172.12 (8-C), 147.42 (2-C), 134.03 (6-C), 131.36 (1-C), 129.43 (5-C), 129.27 (4-C), 124.77 (3-C), 62.27 (7-C), 32.53 (9-C), 32.44 (11-C), 19.80 (10-C) ppm.

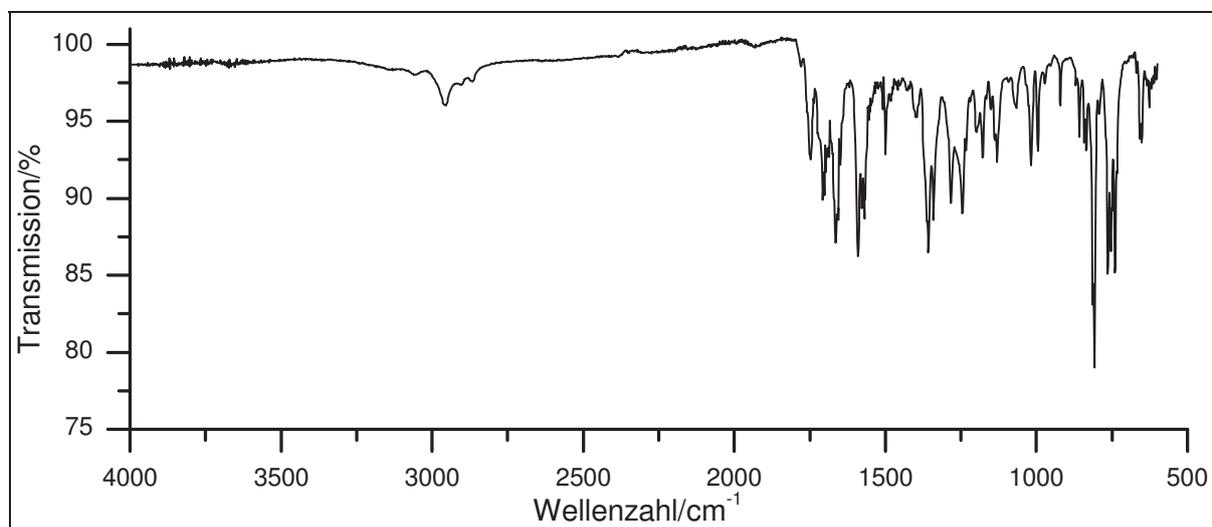


Abbildung 168: IR-Spektrum (KBr) von **78**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3111 (-O-H-Valenz), 3084, 3062 und 3041 (=C-H-Valenz), 2964, 2951, 2916, 2889 und 2858 (-C-H-Valenz), 1743, 1701 und 1681 (-C=O-Valenz), 1610 (Ringschwingung), 1573 (-CO-Valenz in COO^-), 1521 (NO_2 -Valenz), 1460, 1433 und 1406 (- CH_2 -Deform.), 1290 und 1267 (- NO_2 -Valenz), 995 und 756 (=C-H-Deform.), 669 (- CH_2 -Deform.) cm^{-1} .

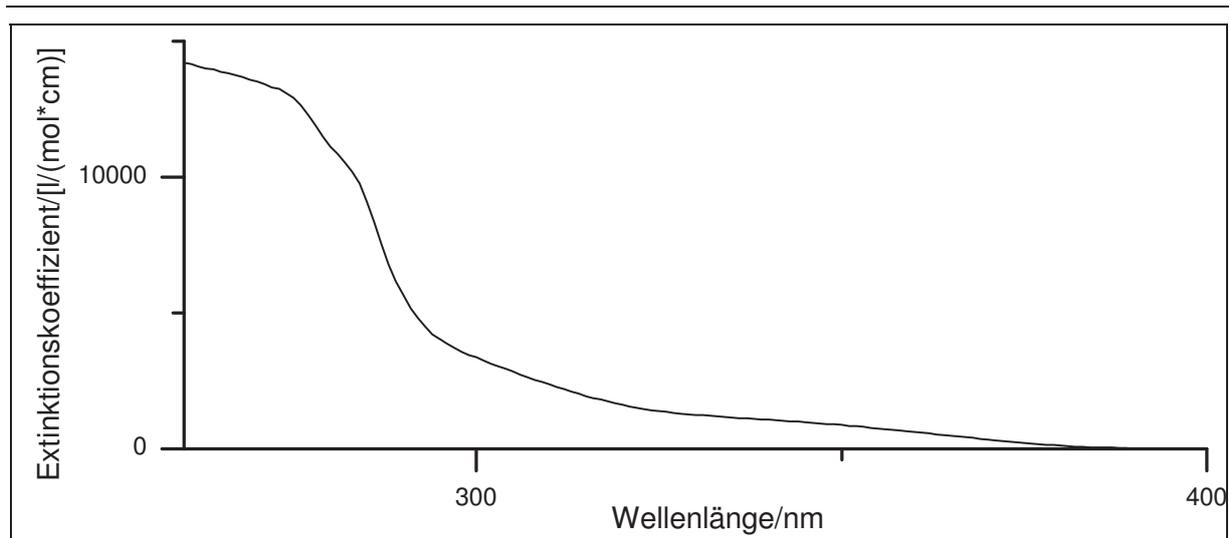


Abbildung 169: UV/Vis-Spektrum von **78** in Chloroform

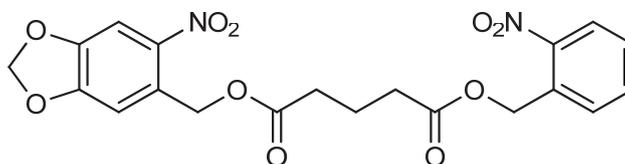
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 280 (11117) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 125 °C)

m/z (%): 222 (2) [C₁₂H₁₄O₄]⁺, 221 (8), 136 (38), 135 (62), 115 (28), 108 (10), 107 (100), 97 (9), 91 (31), 87 (41), 79 (52), 78 (48), 77 (19), 65 (10), 64 (10), 55 (16), 52 (12), 51 (16), 45 (29), 43 (30), 42 (8), 41 (12), 39 (9), 79 (52), 78 (48), 77 (19), 65 (10), 64 (10), 55 (16), 52 (12), 51 (16), 45 (29), 43 (30), 42 (8), 41 (12), 39 (9).

Versuch C11:

Darstellung von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (76)



In 30 ml Benzol werden 0.31 g (1.0 mmol) 5-(4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (**73**) und 0.32 g (1.5 mmol) 2-Nitrobenzylbromid (**85**) in Gegenwart von 0.2 g (1.3 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 25 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 40 ml Wasser und 40 ml Ethylacetat. Die Phasen werden voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden mit der zuvor erhaltenen und abgetrennten vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt und das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 540 mg (1.21 mmol), 80 %

M (C₂₀H₁₈N₂O₁₀) = 446.36 g/mol

Schmelzpunkt: 99 °C

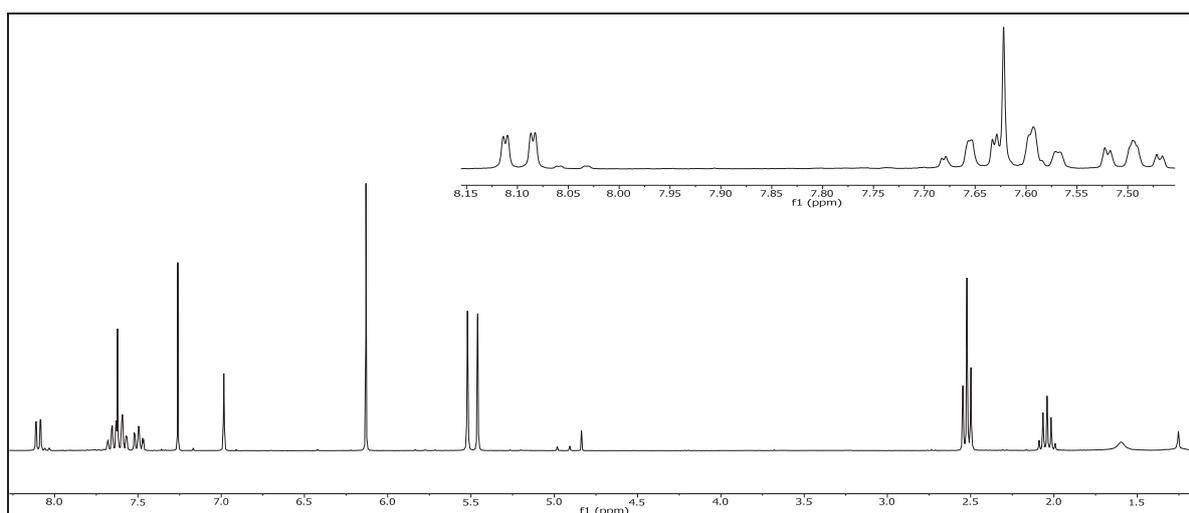
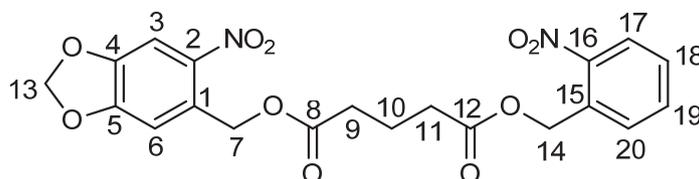


Abbildung 170: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **76**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 17-H), 7.66 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 19-H), 7.62 (s, 1H, 3-H), 7.59 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 20-H), 7.49 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 18-H), 6.89 (s, 1H, 6-H), 6.13 (s, 2H, 13-H), 5.52 (s, 2H, 7-H), 5.46 (s, 2H, 14-H), 2.52 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 9-H & 11-H), 2.04 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 10-H) ppm.



6. Experimentalteil

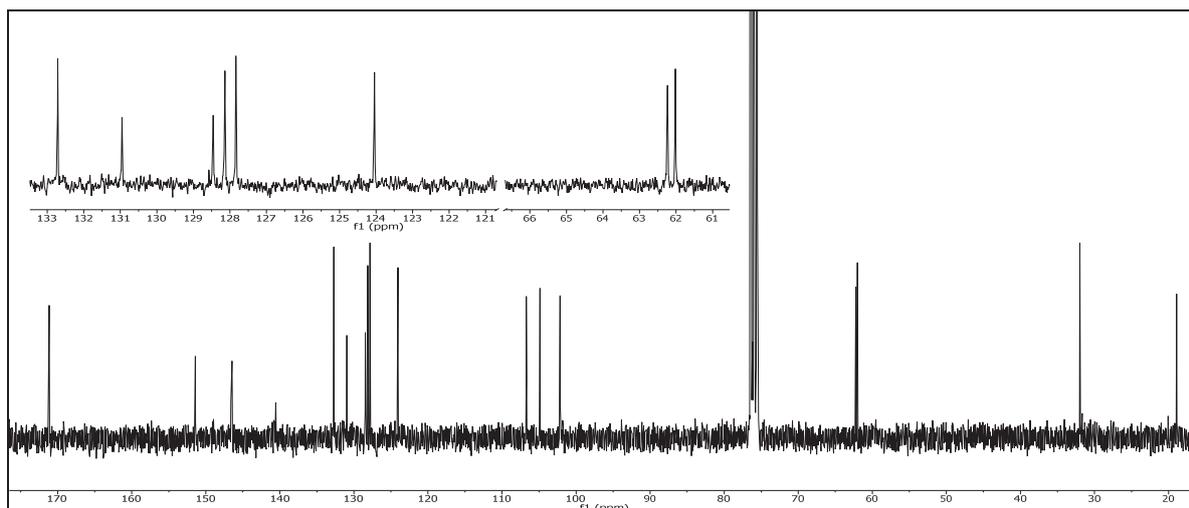


Abbildung 171: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **76**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 171.15 (8-C), 171.11 (12-C), 151.42 (5-C), 146.61 (4-C), 146.46 (16-C), 132.71 (2-C), 130.95 (20-C), 128.46 (15-C), 128.14 (3-C & 19-C), 127.84 (18-C), 124.05 (1-C), 106.72 (17-C), 104.88 (6-C), 102.16 (13-C), 62.24 (7-C), 62.02 (14-C), 31.98 (9-C), 31.96 (11-C), 18.91 (10-C) ppm.

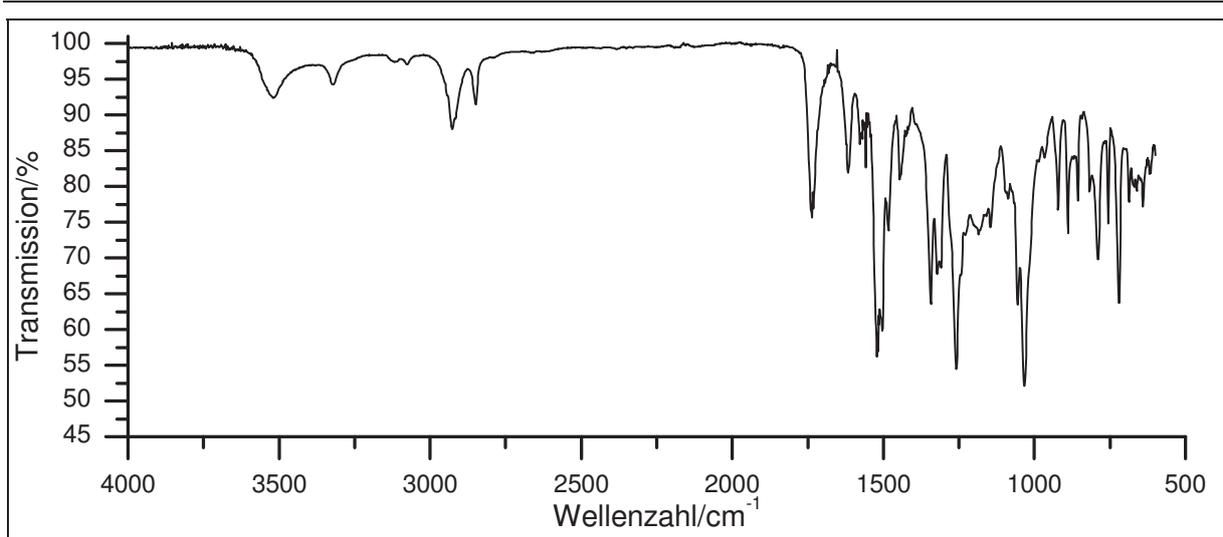


Abbildung 172: IR-Spektrum (KBr) von **76**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076$ (=C-H-Valenz), 2926 und 2848 (-C-H-Valenz), 1732 und 1692 (-C=O-Valenz), 1521 und 1342 (-NO₂-Valenz), 1504 und 1483 (Ringschwingung), 1444 und 1417 (-CH₂-Deform.), 1259, 1244, 1228, 1186 und 1145 (-C-O-C-Valenz), 985 und 889 (=C-H-Deform.), 756 (=C-H-Deform.), 719 (-CH₂-Valenz), 686, 661, 640 und 615 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

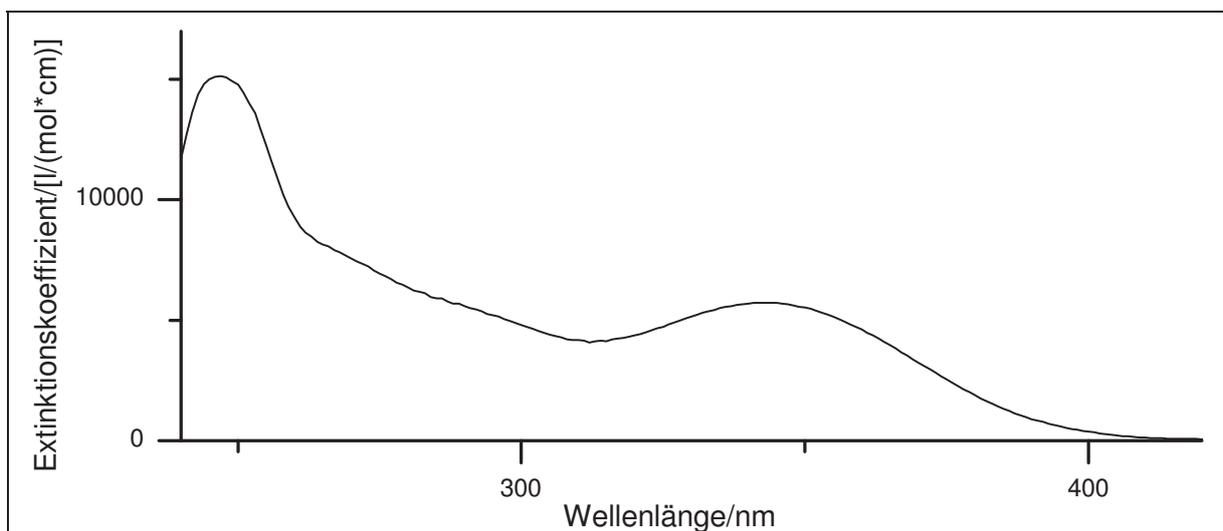


Abbildung 173: UV/Vis-Spektrum von **76** in Chloroform

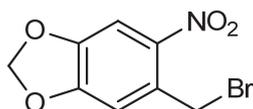
UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]) = 344 (5727)$ nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 446 (1) [M]⁺, 338 (1), 305 (1), 262 (1), 224 (17), 198 (8), 197 (77), 185 (11), 180 (19), 152 (27), 151 (16), 150 (15), 149 (100), 143 (14), 138 (14), 136 (16), 135 (56), 134 (17), 123 (45), 122 (54), 121 (46), 120 (13), 119 (14), 109 (8), 106 (17), 99 (20), 98 (20), 94 (10), 93 (16), 92 (11), 91 (10), 91 (13), 80 (22), 79 (32), 78 (21), 77 (17), 76 (8), 70 (9), 69 (19), 68 (9), 67 (9), 66 (12), 65 (40), 64 (14), 63 (28), 62 (19), 61 (15), 60 (8), 56 (41), 55 (28), 53 (53), 52 (23), 51 (14), 50 (14), 43 (16), 41 (13), 39 (36).

Versuch C12:

Darstellung von 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylbromid (77)



In 25 ml Dichlormethan werden 3.0 g (18 mmol) 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylalkohol (**71**) vorgelegt und anschließend 2.3 g (8.7 mmol) Phosphortribromid tropfenweise zugegeben. Der Reaktionsansatz wird für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit jeweils 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 2.6 g (10 mmol), 79 %

M (C₈H₆BrNO₄) = 260.04 g/mol

Schmelzpunkt: 62 °C

Lit.^[84] : 60 - 62 °C

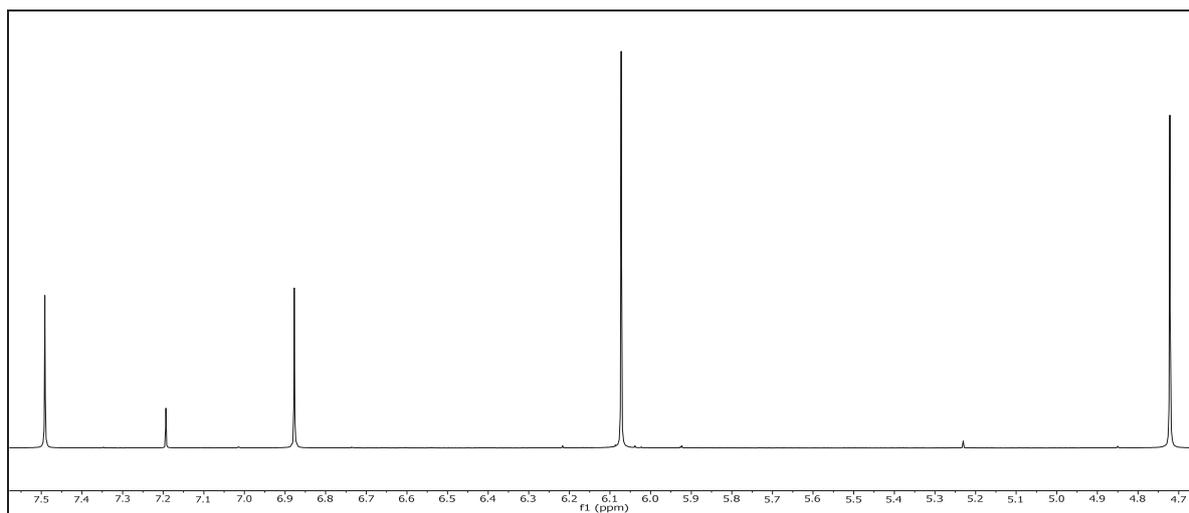
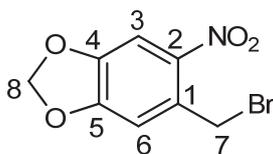


Abbildung 174: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **77**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (s, 1H, 3-H), 6.94 (s, 1H, 6-H), 6.14 (s, 2H, 8-H), 4.79 (s, 2H, 7-H) ppm.



6. Experimentalteil

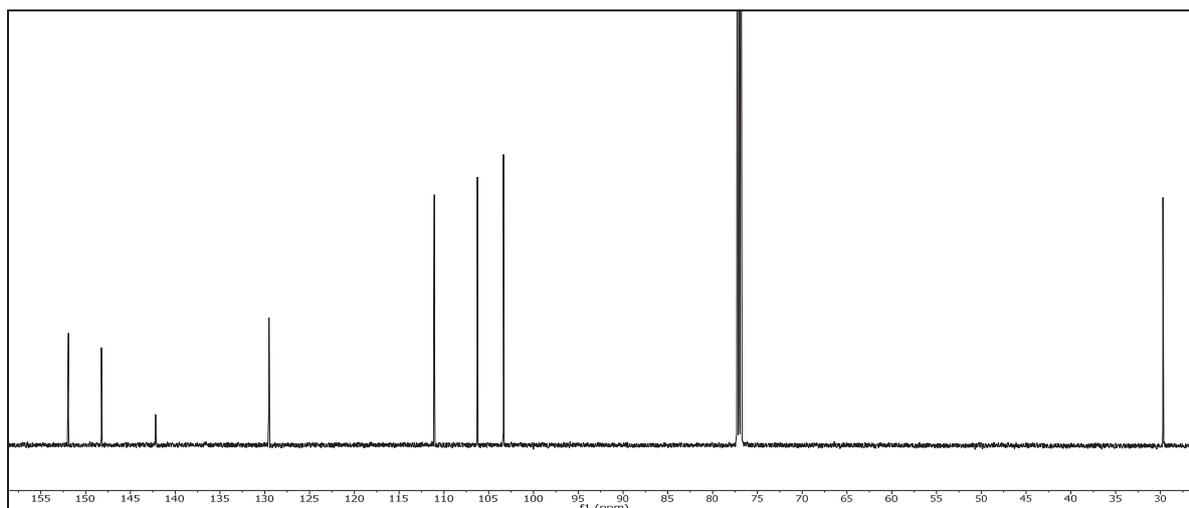


Abbildung 175: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **77**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.92$ (5-C), 148.23 (4-C), 142.18 (2-C), 129.54 (3-C), 111.07 (1-C), 106.25 (6-C), 103.34 (8-C), 29.73 (7-C) ppm.

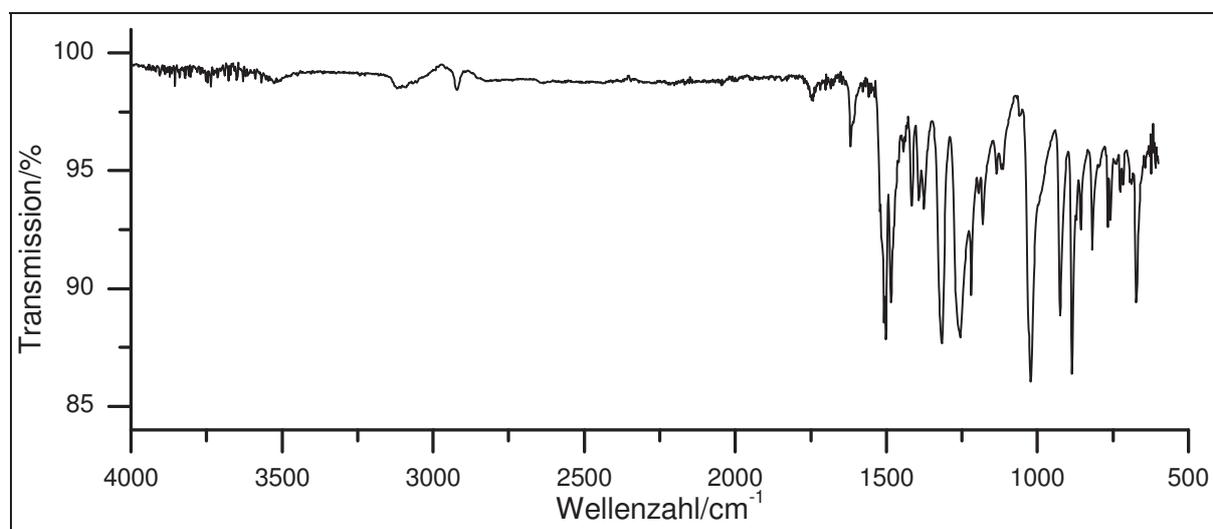


Abbildung 176: IR-Spektrum (KBr) von **77**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3093$ (=C-H-Valenz), 2922 (-C-H-Valenz), 1502 und 1485 (Ringschwingung), 1460 und 1433 (-CH₂-Deform.), 1315 und 1255 (-NO₂-Valenz), 817 (=C-H-Deform.), 792 , 767 und 759 (-C-Br-Valenz), 738 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

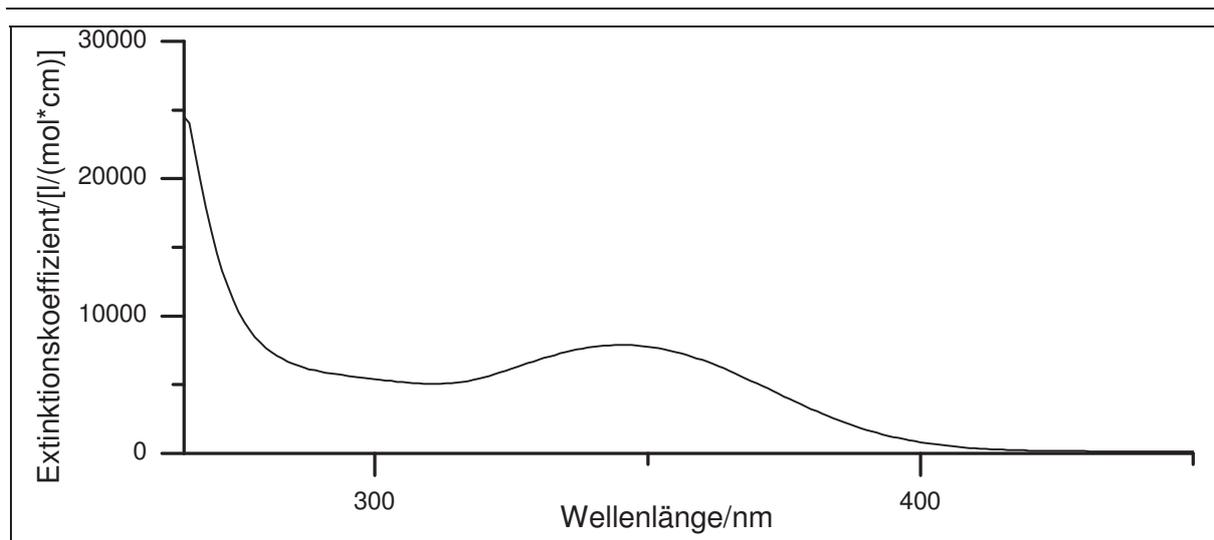


Abbildung 177: UV/Vis-Spektrum von **77** in Chloroform

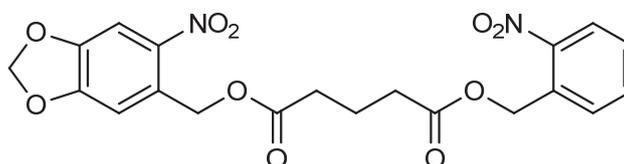
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 346 (7899) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C)

m/z (%): 262 [$M(^{81}\text{Br})+1$]⁺ (1) , 261 [$M(^{81}\text{Br})$]⁺ (9), 260 [$M(^{79}\text{Br})+1$]⁺ (1), 259 [$M(^{79}\text{Br})$]⁺ (8), 181 (9), 180 (100), 149 (18), 122 (15), 121 (23), 76 (11), 50 (10), 76 (11), 50 (10).

Versuch C13:

Darstellung von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (76)



In 30 ml Benzol werden 277 mg (1.04 mmol) 5-(2-Nitrobenzoyl)-5-oxopentansäure (**78**) und 270 mg (1.04 mmol) 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylbromid (**77**) in Gegenwart von 0.2 g (1.3 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 5 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 40 ml Wasser und

6. Experimentalteil

40 ml Ethylacetat. Die Phasen werden voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden mit der zuvor erhaltenen Phasen vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit n-Hexan/Ethylacetat im Verhältnis 1:1 an Kieselgel 60 gereinigt.

Ausbeute: 260 mg (0.58 mmol), 56 %

$M(C_{20}H_{18}N_2O_{10}) = 446.36 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 90 °C

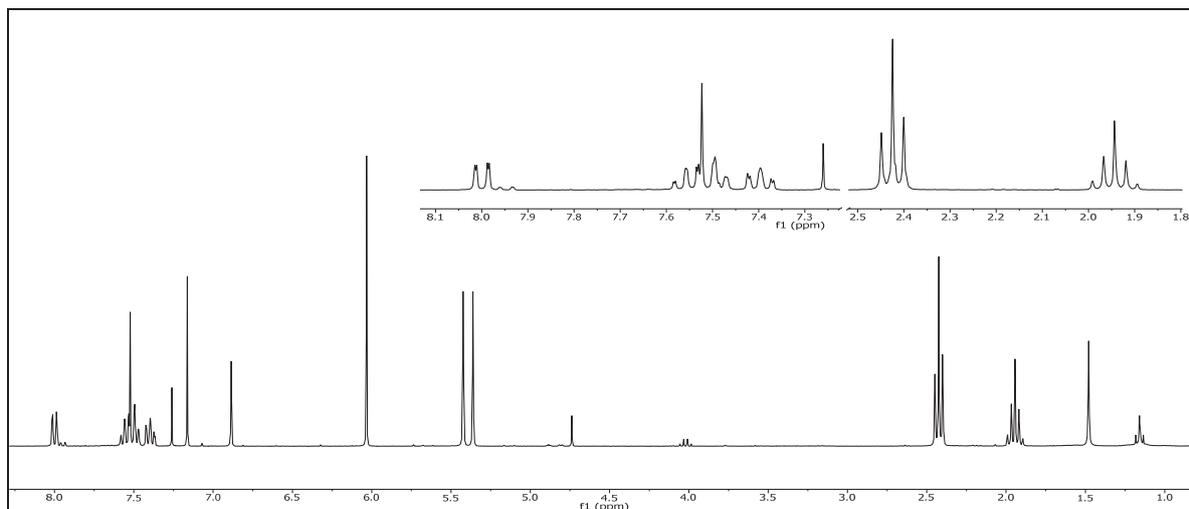


Abbildung 178: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **76**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 17-H), 7.56 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 19-H), 7.52 (s, 1H, 3-H), 7.48 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$, 20-H), 7.40 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 18-H), 6.89 (s, 1H, 6-H), 6.03 (s, 2H, 13-H), 5.42 (s, 2H, 7-H), 5.36 (s, 2H, 14-H), 2.42 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 9-H & 11-H), 1.96 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$) ppm.

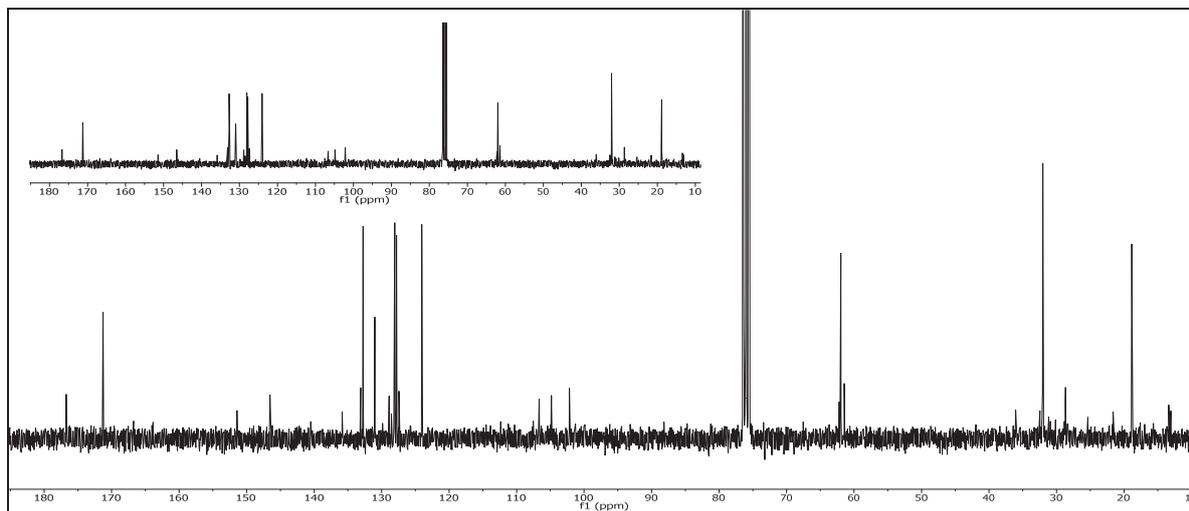
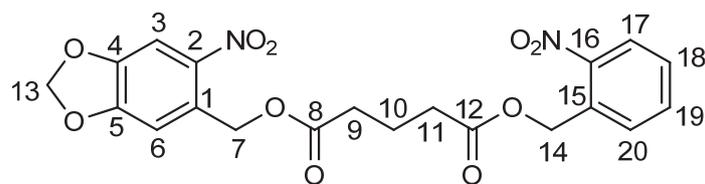


Abbildung 179: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 76

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.27$ (8-C & 12-C), 151.44 (5-C), 146.54 (4-C), 135.84 (16-C), 132.73 (2-C), 131.01 (20-C), 128.89 (15-C), 128.06 (19-C), 127.80 (3-C), 127.42 (18-C), 124.04 (1-C), 106.65 (17-C), 104.86 (6-C), 102.17 (13-C), 61.97 (7-C & 14-C), 32.03 (9-C & 11-C), 18.86 (10-C) ppm.

6. Experimententeil

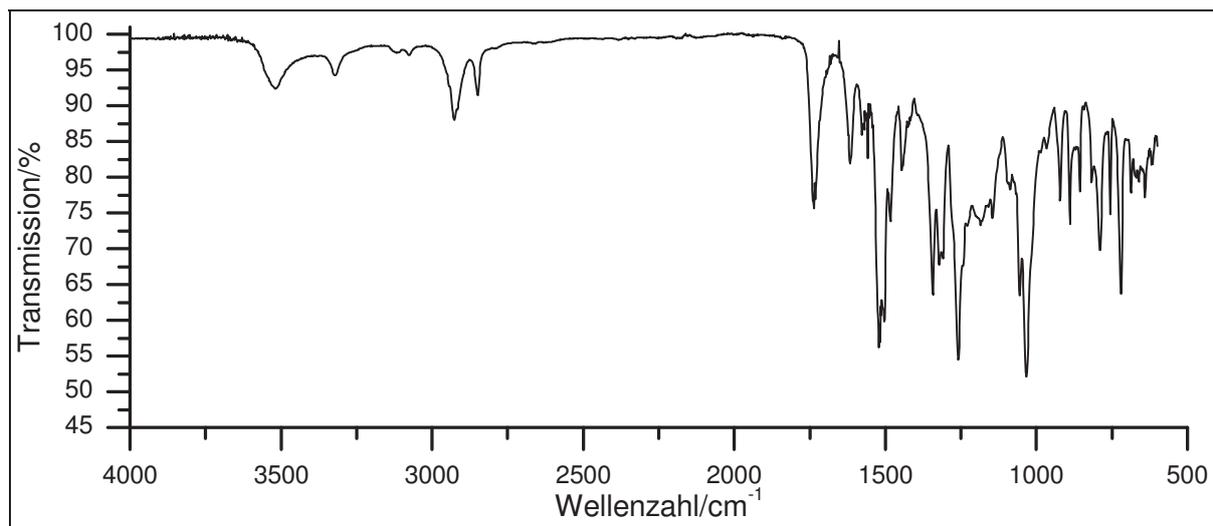


Abbildung 180: IR-Spektrum (KBr) von **76**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3076$ (=C-H-Valenz), 2926 und 2848 (-C-H-Valenz), 1732 und 1692 (-C=O-Valenz), 1521 und 1342 (-NO₂-Valenz), 1504 und 1483 (Ringschwingung), 1444 und 1417 (-CH₂-Deform.), 1259, 1244, 1228, 1186 und 1145 (-C-O-C-Valenz), 985 und 889 (=C-H-Deform.), 756 (=C-H-Deform.), 719 (-CH₂-Valenz), 686, 661, 640 und 615 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

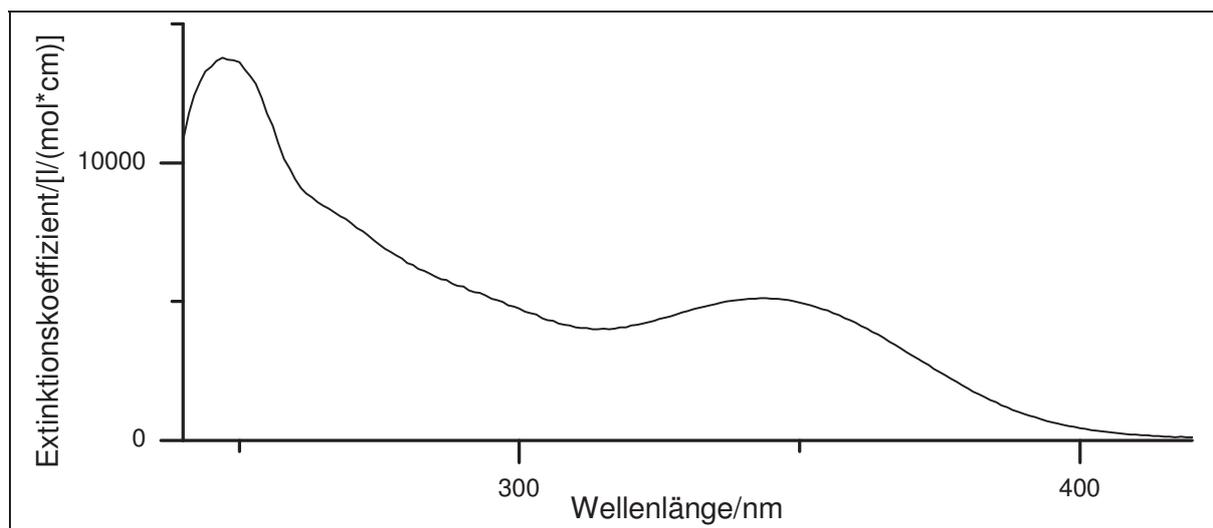


Abbildung 181: UV/Vis-Spektrum von **76** in Chloroform

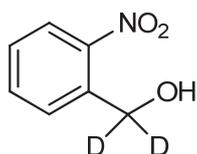
UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]) = 343 (5115)$ nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 446 (1) [M]⁺, 338 (1), 305 (1), 262 (1), 224 (17), 198 (8), 197 (77), 185 (11), 180 (19), 152 (27), 151 (16), 150 (15), 149 (100), 143 (14), 138 (14), 136 (16), 135 (56), 134 (17), 123 (45), 122 (54), 121 (46), 120 (13), 119 (14), 109 (8), 106 (17), 99 (20), 98 (20), 94 (10), 93 (16), 92 (11), 91 (10), 91 (13), 80 (22), 79 (32), 78 (21), 77 (17), 76 (8), 70 (9), 69 (19), 68 (9), 67 (9), 66 (12), 65 (40), 64 (14), 63 (28), 62 (19), 61 (15), 60 (8), 56 (41), 55 (28), 53 (53), 52 (23), 51 (14), 50 (14), 43 (16), 41 (13), 39 (36).

Versuch C14:

Darstellung von α,α -Dideutero-2-nitrobenzylalkohol (**75**)



In einem Wasser/Dioxan Gemisch (1:1) werden 3.0 g (69 mmol) Natriumbordeuterid und 3.0 g (17 mmol) Methyl-2-nitrobenzoat vorsichtig miteinander versetzt. Der Reaktionsansatz wird unter Lichtausschluss 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Kühlen mit 2 N Salzsäure angesäuert und dreimal mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 1.93 g (12.5 mmol), 73 %

M (C₇H₅D₂NO₃) = 155.00 g/mol

Schmelzpunkt: 59 °C

Lit.^[85]: 73 °C

6. Experimentalteil

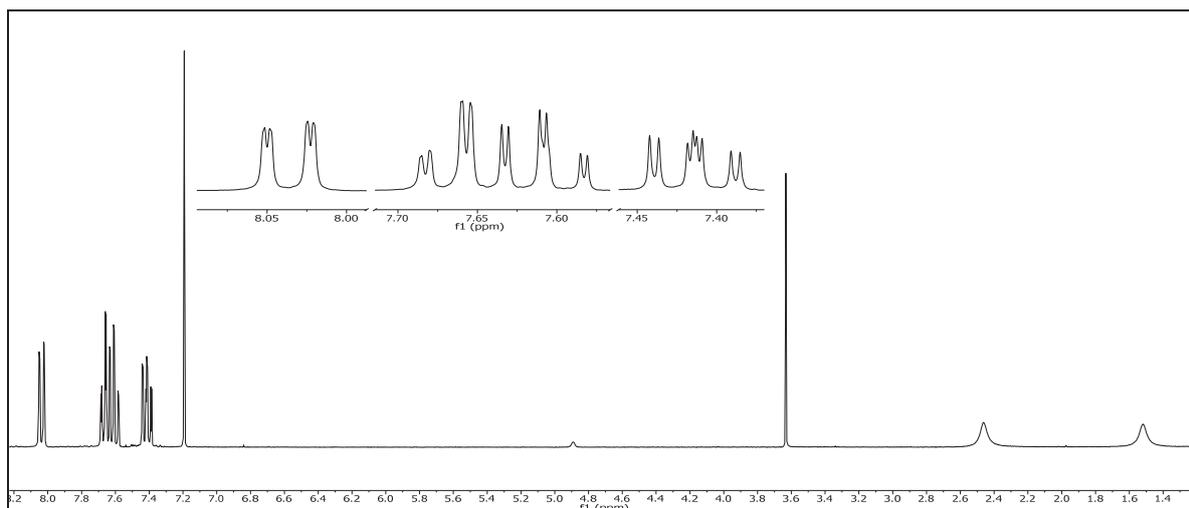
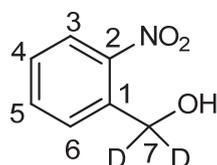


Abbildung 182: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **75**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.4$ Hz, 3-H), 7.7 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.5$ Hz, 6-H), 7.60 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 5-H), 7.48 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 4-H) 3.70 (s, 1H, -OH) ppm.



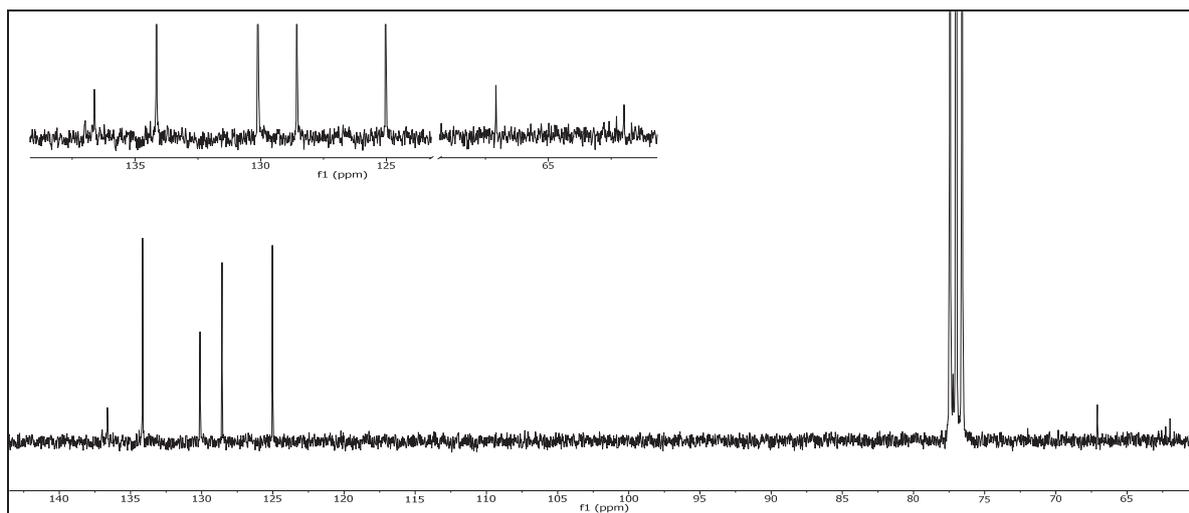


Abbildung 183: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **75**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 136.62$ (2-C), 134.15 (1-C), 130.11 (5-C), 128.56 (4-C), 125.03 (6-C), 67.09 (3-C), 61.99 (quint, $^1J = 22.5$ Hz, 7-C) ppm.

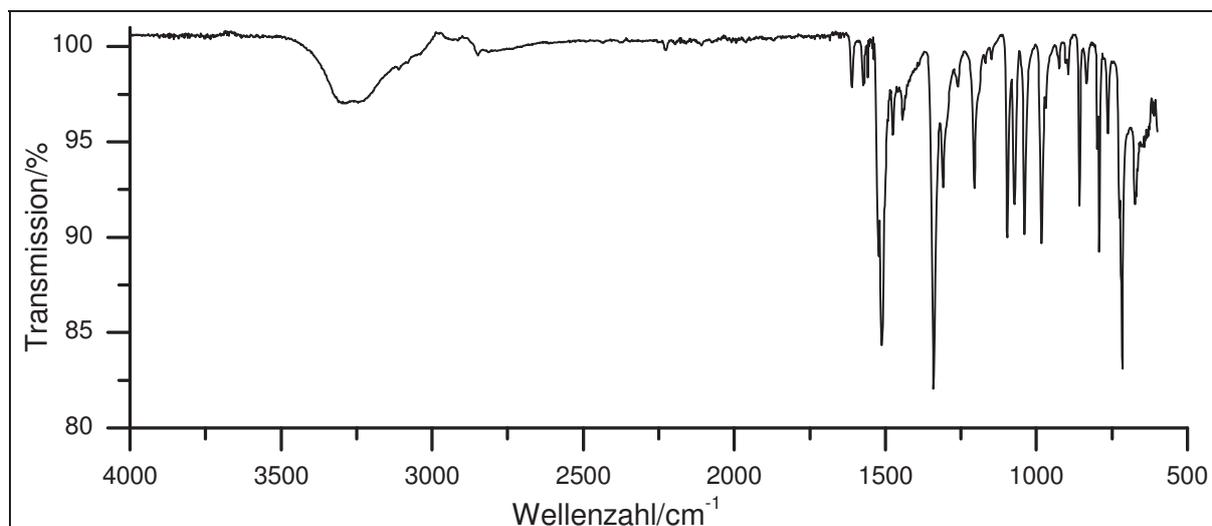


Abbildung 184: IR-Spektrum (KBr) von **75**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080$ und 3053 (-C-H-Valenz), 1610 (Ringschwingung), 1512 , 1340 und 1309 (-NO₂-Valenz), 1168 (-C-O-Valenz), 833 und 761 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

6. Experimentalteil

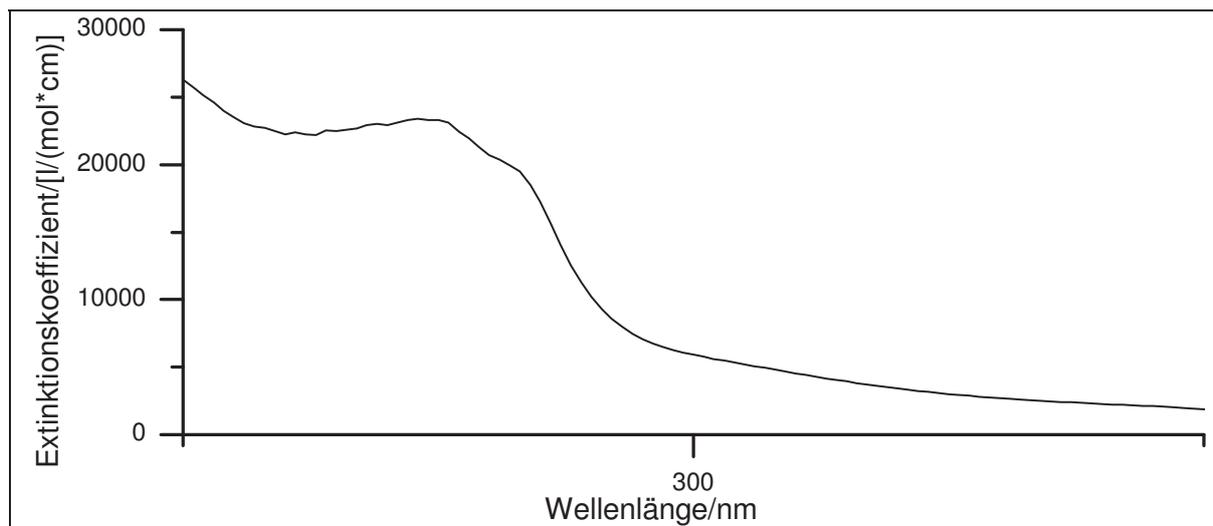


Abbildung 185: UV/Vis-Spektrum von **75** in Chloroform

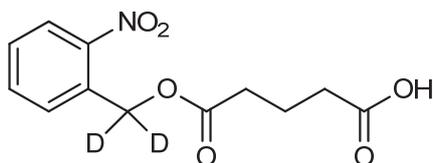
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 273 (23417) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 80 °C)

m/z (%): 155 (2) $[M]^+$, 136 (13), 106 (13), 105 (22), 93 (10), 92 (80), 91 (13), 81 (11), 80 (84), 79 (71), 78 (100), 77 (30), 76 (8), 66 (12), 65 (19), 64 (12), 54 (8), 53 (20), 52 (31), 51 (20), 50 (12), 40 (20), 39 (8).

Versuch C15:

Darstellung von 5-(α,α -Dideutero-2-nitrobenzyl)-5-oxopentansäure (79**)**



In 20 ml Chloroform und 16 ml Pyridin werden 0.92 g (6.0 mmol) α,α -Dideutero-2-nitrobenzylalkohol (**75**) mit 0.75 g (6.0 mmol) Glutarsäureanhydrid in Gegenwart von

4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) versetzt. Der Reaktionsansatz wird 30 h zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie mit Ethylacetat aufgenommen, zweimal mit 30 ml 10%iger Salzsäure gewaschen und anschließend dreimal mit 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereint, mit 10%iger Salzsäure angesäuert und dreimal mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 1.02 g (3.80 mmol), 63 %

$M(C_{12}H_{11}D_2NO_6) = 269.25 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 65 °C

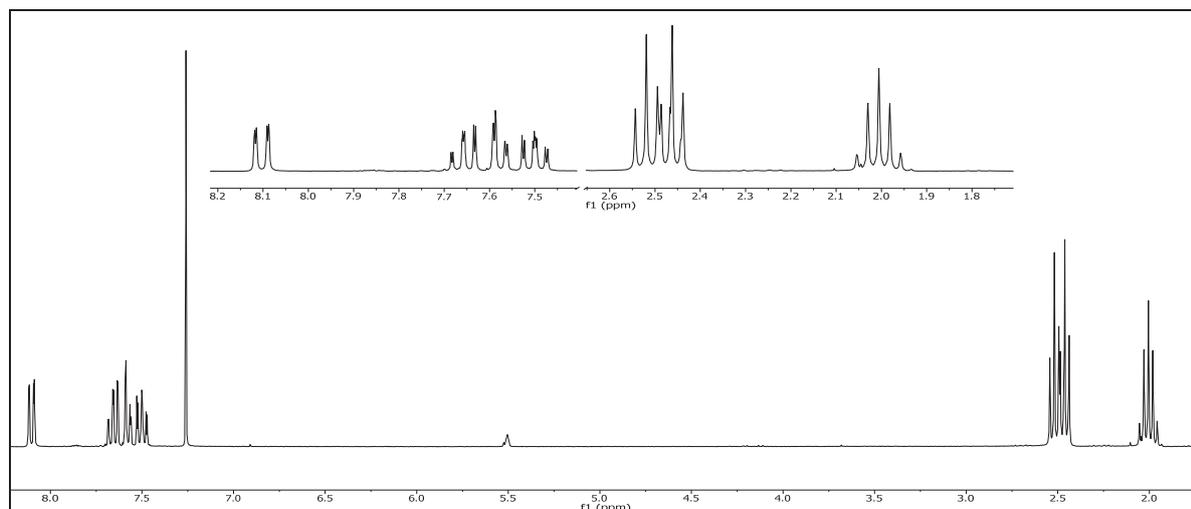


Abbildung 186: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **79**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 3-H), 7.66 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 5-H), 7.58 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 6-H), 7.50 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 4-H), 2.52 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 9-H), 2.45 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 11-H), 1.99 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 10-H) ppm.

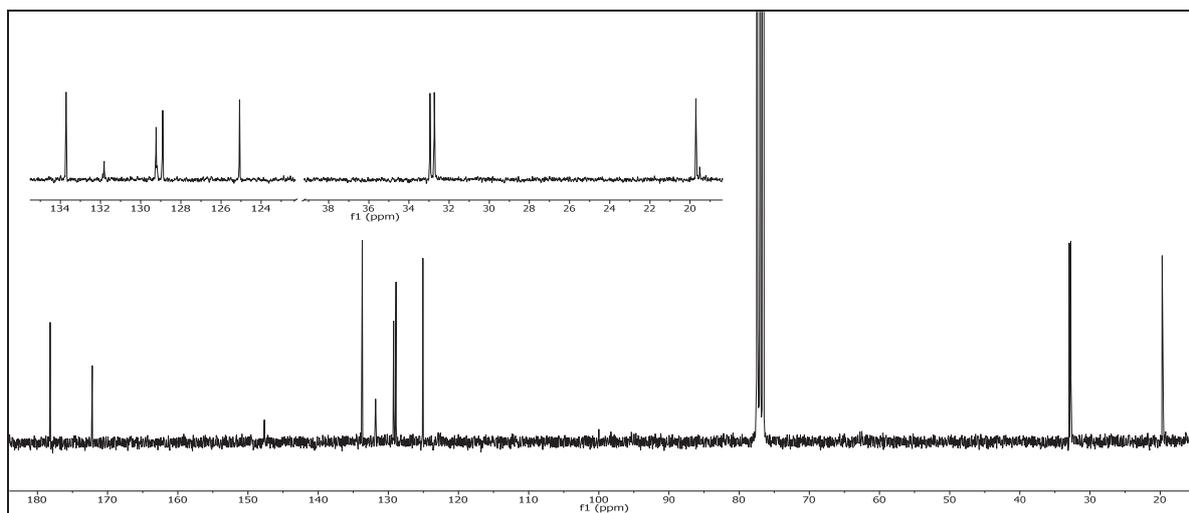
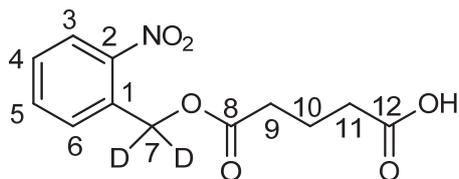


Abbildung 187: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von 79

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.20$ (12-C), 172.19 (8-C), 147.68 (2-C), 133.72 (6-C), 131.82 (1-C), 129.23 (5-C), 128.91 (4-C), 125.08 (3-C), 62.27 (quint, $^1J = 22.5$ Hz, 7-C), 32.95 (9-C), 32.73 (11-C), 19.71 (10-C) ppm.

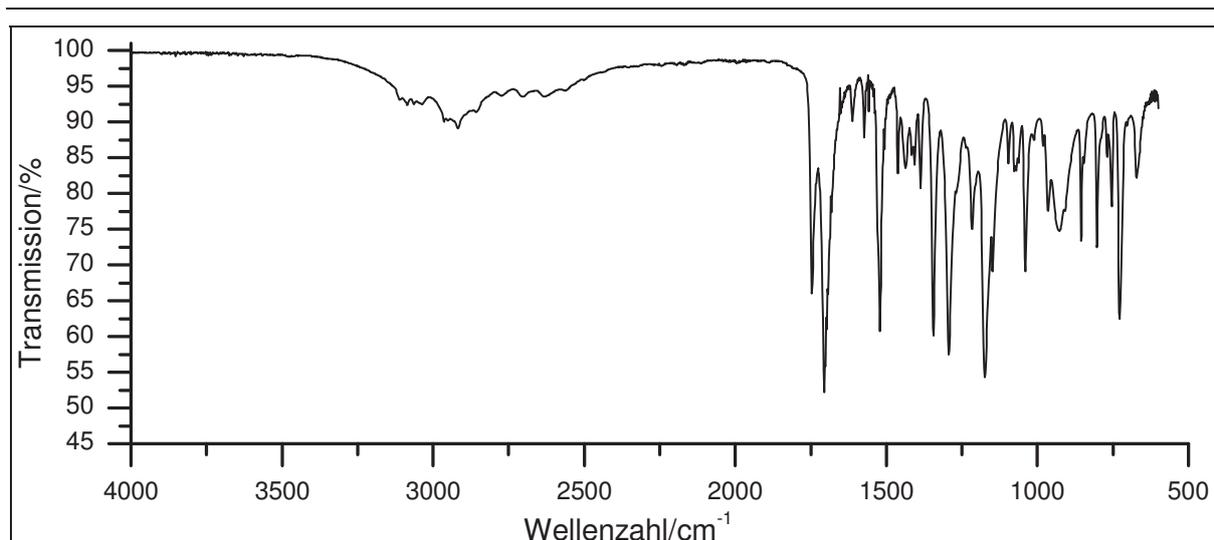


Abbildung 188: IR-Spektrum (KBr) von **79**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086$ (-O-H-Valenz), 3062 und 3034 (-C-H-Valenz), 2964, 2593, 2918 und 2858 (-C-H-Valenz), 1747 (-C=O-Valenz), 1647 (-C=C-Valenz), 1521 und 1294 (NO₂-Valenz), 1460, 1436, 1417 und 1406 (-CH₂-Deform.), 1269, 1215 und 1174 (-C-O-C-Valenz), 769 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

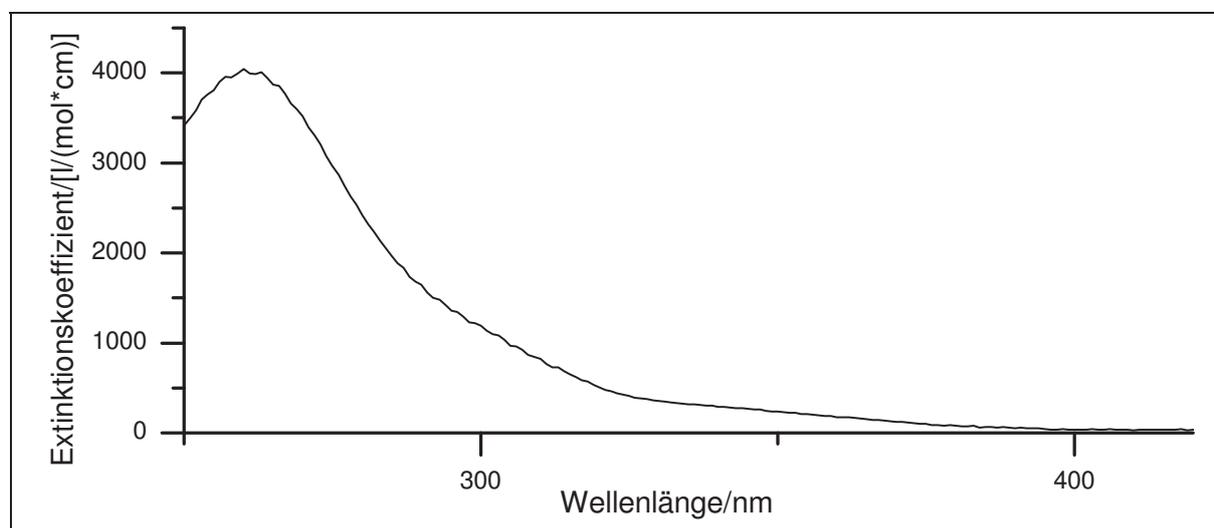


Abbildung 189: UV/Vis-Spektrum von **79** in Chloroform

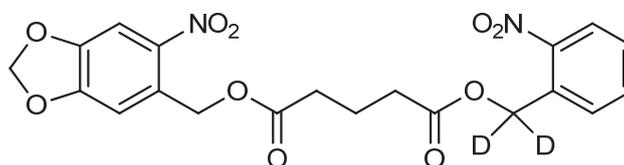
UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]) = 260 (40445)$ nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 125 °C)

m/z (%): 224 (2) [C₁₂H₁₂D₂O₄]⁺, 223 (15), 138 (26), 136 (40), 115 (20), 110 (10), 109 (100), 108 (11), 92 (32), 87 (42), 86 (19), 80 (43), 79 (10), 78 (9), 55 (16), 45 (19), 43 (24), 42 (12), 41 (10).

Versuch C16:

Darstellung von (4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzyl)-(α,α-dideutero-2-nitrobenzyl)-glutarat (80)



Es werden 560 mg (2.08 mmol) 5-(α,α-Dideutero-2-nitrobenzyl)-5-oxopentansäure (**79**) mit 0.78 g (3.0 mmol) 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzylbromid (**77**) in Gegenwart von 330 mg (2.17 mmol) DBU in 50 ml Benzol versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 35 h zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 40 ml Wasser und 40 ml Ethylacetat versetzt. Die Phasen werden voneinander getrennt und die organische Phase nicht verworfen. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die angefallenen organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird über eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittel Ethylacetat/n-Hexan (1:1) aufgereinigt und das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 260 mg (0.58 mmol), 28 %

$M(C_{20}H_{16}D_2N_2O_{10}) = 448.36 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 107 °C

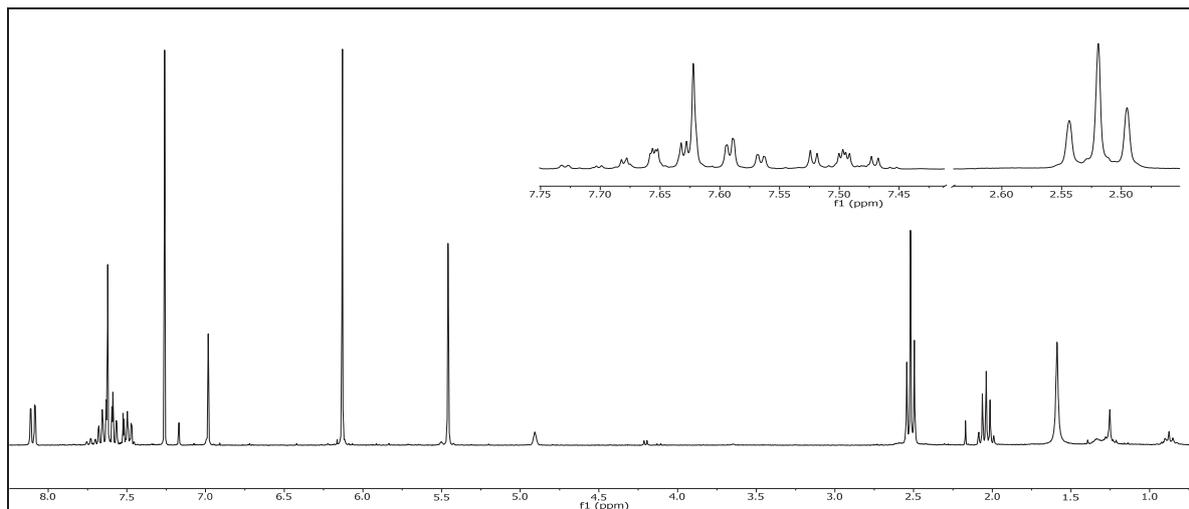
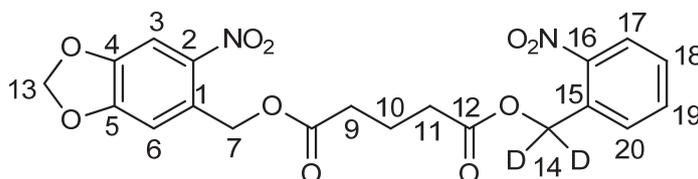


Abbildung 190: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **80**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 17-H), 7.66 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 19-H), 7.62 (s, 1H, 3-H), 7.48 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 20-H), 7.50 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 18-H), 6.98 (s, 1H, 6-H), 6.13 (s, 2H, 13-H), 5.46 (s, 2H, 7-H), 2.52 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 9-H & 11-H), 1.96 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, 10-H) ppm.



6. Experimentalteil

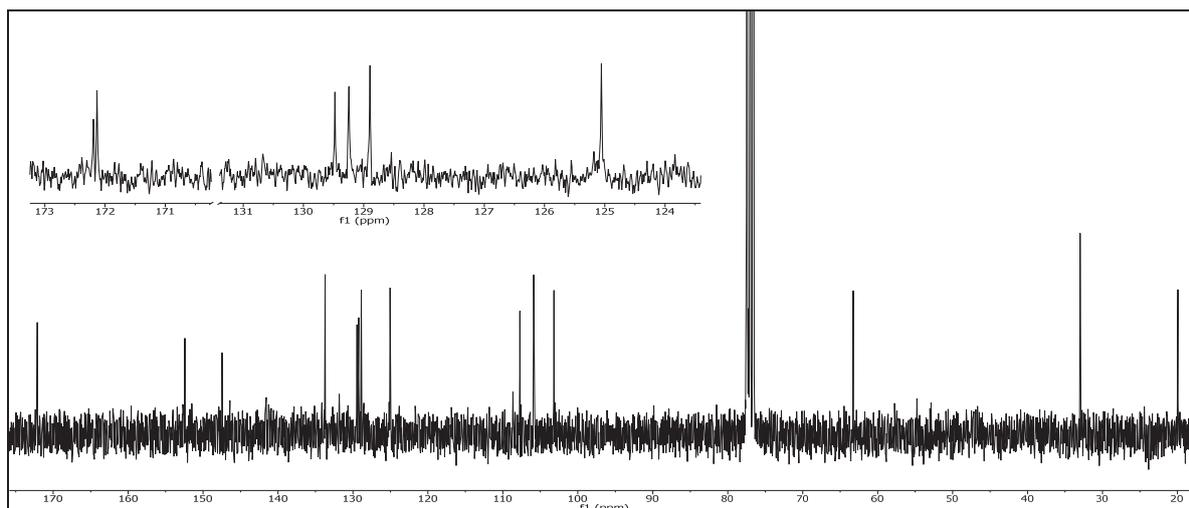


Abbildung 191: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **80**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.28$ (8-C & 12-C), 152.59 (5-C), 147.63 (4-C), 133.88 (16-C), 131.98 (2-C), 129.63 (20-C), 129.39 (15-C), 129.04 (19-C), 128.69 (3-C), 125.20 (18-C), 108.80 (1-C), 107.89 (17-C), 106.05 (6-C), 103.33 (13-C), 63.40 (7-C & 14-C), 33.12 (9-C & 11-C), 20.08 (10-C) ppm.

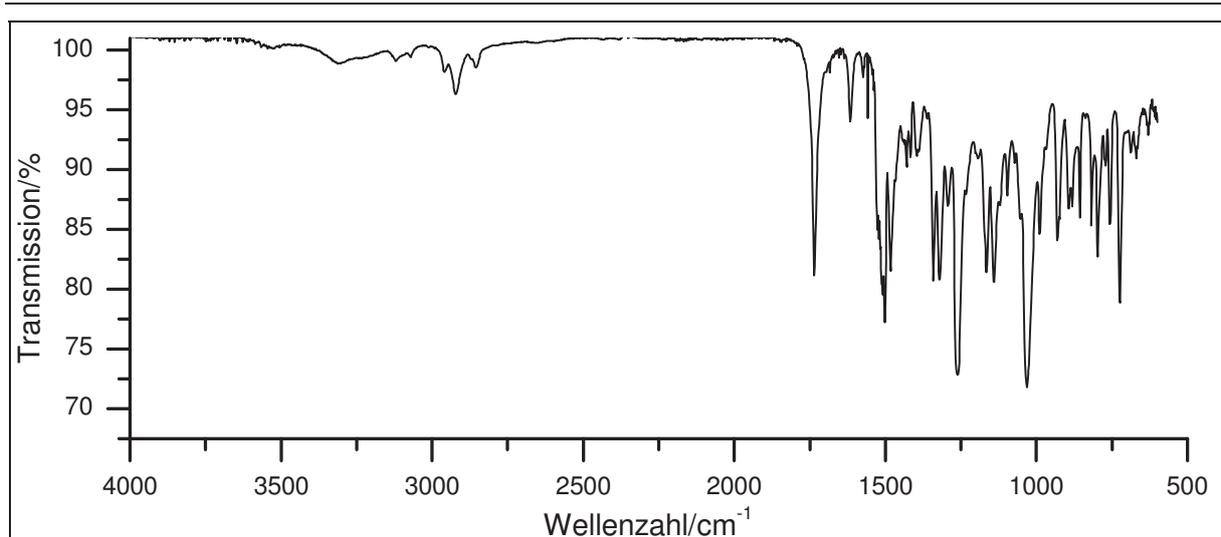


Abbildung 192: IR-Spektrum (KBr) von **80**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3120, 2958, 2922 und 2854 (-CH₂-Valenz), 1735 (-C=O-Valenz), 1502 und 1483 (Ringschwingung), 1467 (-CH₂-Deform.), 1390 (-C-H-Deform.), 1340 und 1321 (-NO₂-Valenz), 1165 und 1139 (-C-O-Valenz), 1031 (-C-O-C-Valenz), 723 (-CH₂-Valenz) cm⁻¹.

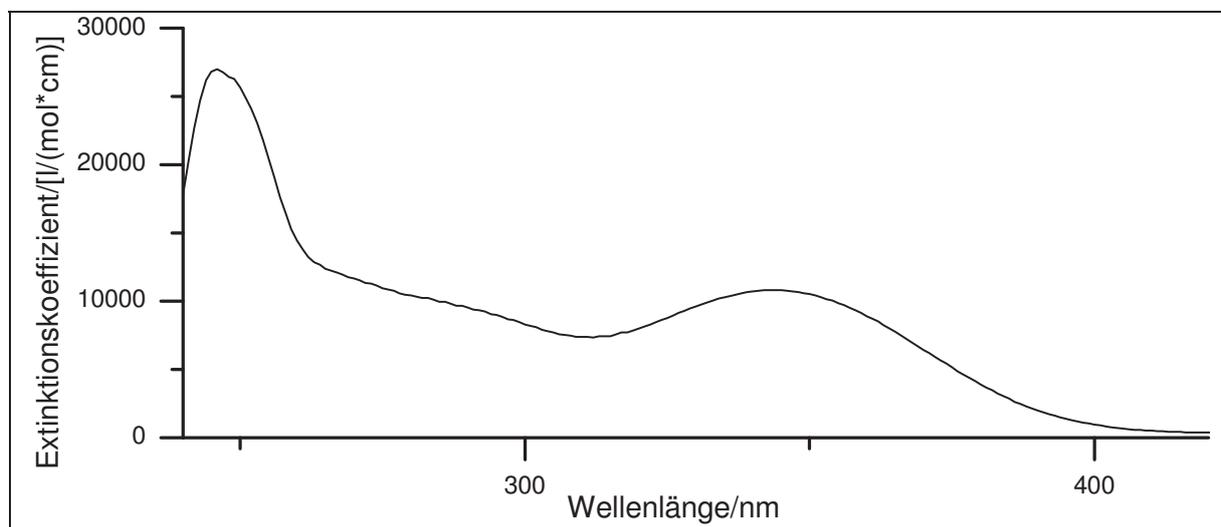


Abbildung 193: UV/Vis-Spektrum von **80** in Chloroform

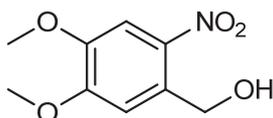
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 345 (10775) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 446 (1) [M]⁺, 338 (1), 305 (1), 262 (1), 224 (17), 198 (8), 197 (77), 185 (11), 180 (19), 152 (27), 151 (16), 150 (15), 149 (100), 143 (14), 138 (14), 136 (16), 135 (56), 134 (17), 123 (45), 122 (54), 121 (46), 120 (13), 119 (14), 109 (8), 106 (17), 99 (20), 98 (20), 94 (10), 93 (16), 92 (11), 91 (10), 91 (13), 80 (22), 79 (32), 78 (21), 77 (17), 76 (8), 70 (9), 69 (19), 68 (9), 67 (9), 66 (12), 65 (40), 64 (14), 63 (28), 62 (19), 61 (15), 60 (8), 56 (41), 55 (28), 53 (53), 52 (23), 51 (14), 50 (14), 43 (16), 41 (13), 39 (36).

Versuch C18

Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (88)



Es werden 50 ml 70%ige Salpetersäure vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend werden 10 g (60 mmol) 3,4-Dimethoxybenzylalkohol portionsweise so zugegeben, so dass die Innentemperatur 0 °C nicht übersteigt. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur für 1.5 h weiter gerührt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Der dabei entstandene Feststoff wird filtriert und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Rohprodukt wird über eine Säulenchromatographie mit Dichlormethan als Laufmittel an Kieselgel 60 gereinigt. Das gewünschte Produkt wird in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 4.9 g (22 mmol) (38%)

M (C₉H₁₁NO₅) = 213.19 g/mol

Schmelzpunkt: 140 °C

Lit.^[86] : 142 °C

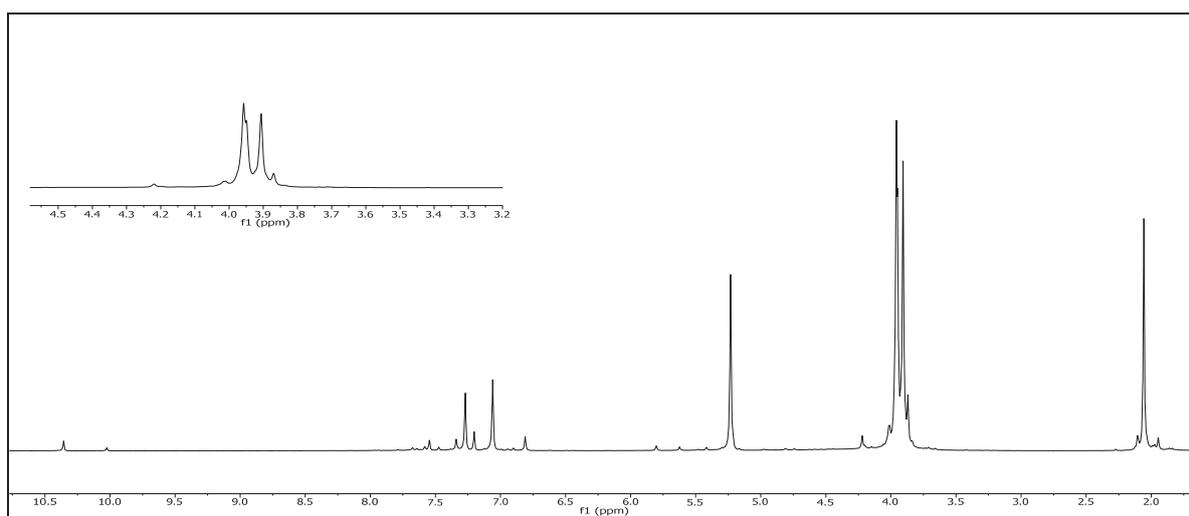
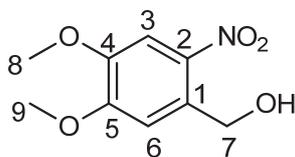


Abbildung 194: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **88**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.27$ (s, 1H, 3-H), 7.06 (s, 1H, 6-H), 5.23 (s, 2H, 7-H), 3.96 (s, 3H, 8-H), 3.91 (s, 3H, 9-H) ppm.



6. Experimentalteil

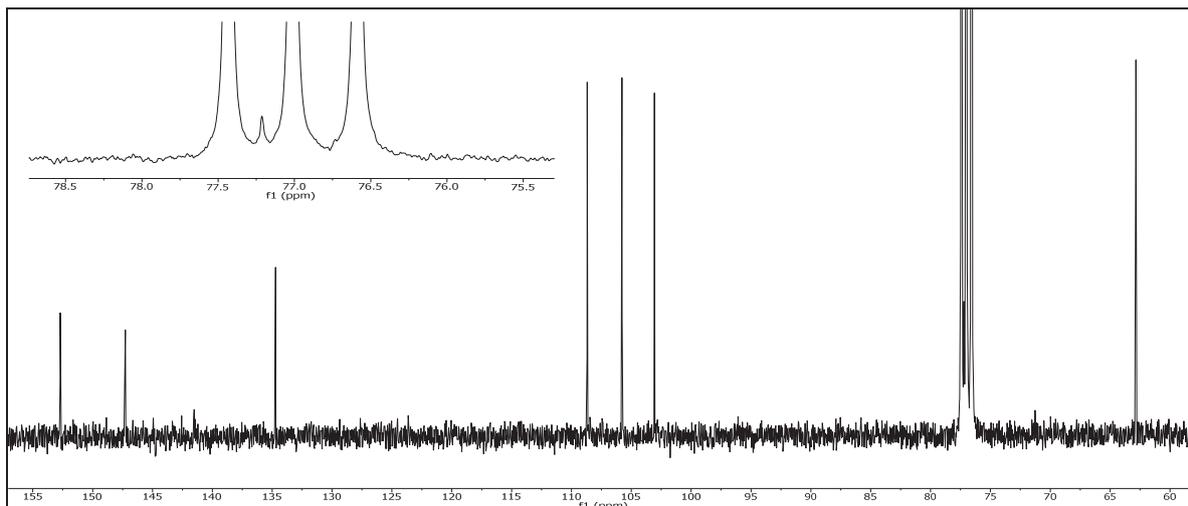


Abbildung 195: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **88**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 152.71$ (5-C), 147.27 (4-C), 141.57 (2-C), 108.68 (3-C), 105.78 (1-C), 103.07 (6-C), 77.21 (7-C), 62.85 (8-C & 9-C) ppm.

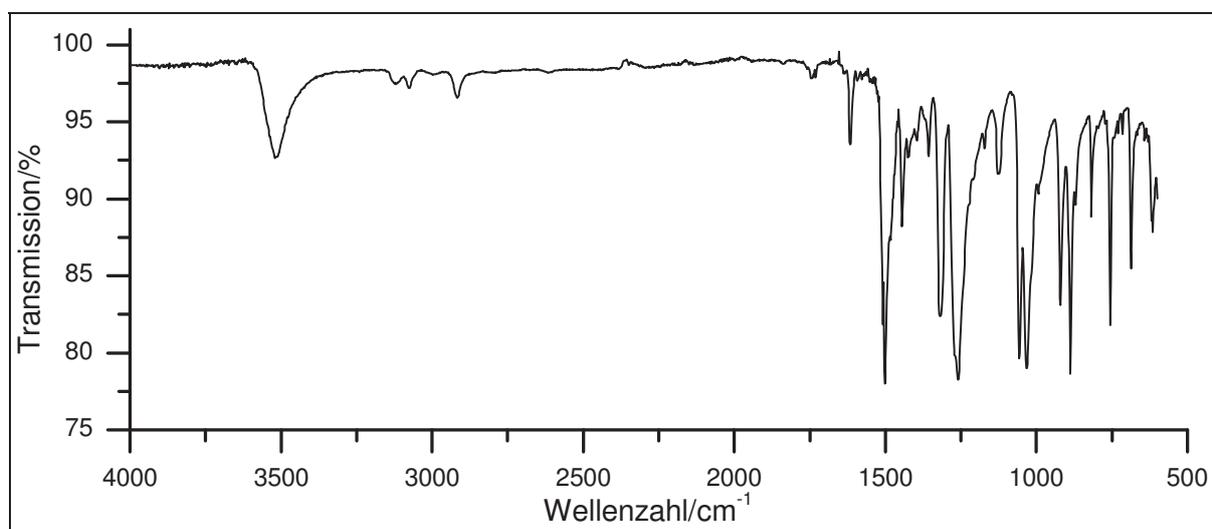


Abbildung 196: IR-Spektrum (KBr) von **88**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3520$ (-O-H-Valenz), 3120 und 3076 (-C-H-Valenz), 1502 und 1483 (Ring-schwingung), 1425 und 1408 (- CH_2 -Deform.), 1355 (-C-N-Valenz), 1319 und 1259 (NO_2 -Valenz), 1207 , 1172 , 1124 , 1056 und 1031 (-C-N-Valenz), 993 und 817 (=C-H-Deform.), 756 und 742 (- CH_2 -Defom.) cm^{-1} .

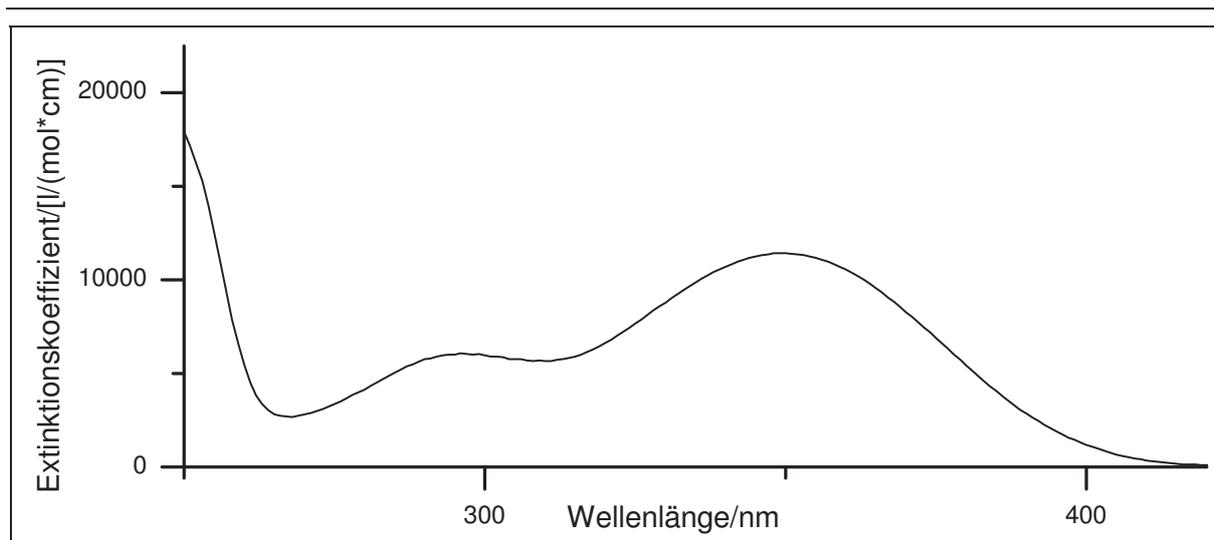


Abbildung 197: UV/Vis-Spektrum von **88** in Chloroform

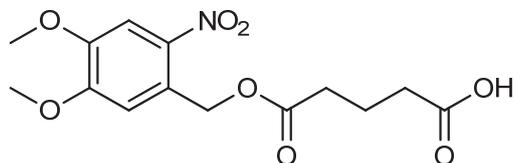
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 299 (6028), 349 (11425) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 198 (10) [M+1]⁺, 197 (100) [M]⁺, 180 (48), 152 (39), 151 (17), 150 (16), 149 (93), 136 (18), 135 (62), 134 (17), 124 (12), 123 (75), 122 (76), 121 (59), 120 (14), 119 (13), 109 (11), 107 (10), 106 (21), 105 (20), 95 (16), 94 (16), 93 (24), 92 (8), 91 (11), 81 (15), 80 (25), 79 (45), 78 (20), 77 (19), 76 (8), 69 (21), 68 (13), 67 (10), 66 (22), 65 (81), 64 (26), 63 (50), 62 (26), 53 (85), 52 (38), 51 (23), 50 (26), 39 (45), 38 (8).

Versuch C19:

Darstellung von 5-(4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (89)



Es werden 1.08g (5.06 mmol) 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (**88**) und 730 mg (5.06 mmol) Glutarsäureanhydrid (**72**) in Gegenwart von 61 mg (0.51 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in 10 ml Pyridin und 10 ml Chloroform vorgelegt und für 30 h zum Rückfluss erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 30 ml Ethylacetat aufgenommen und zweimal mit 30 ml 10%iger Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wird anschließend dreimal mit 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereint und mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Ausbeute: 1.02 g (3.14 mmol), 62 %

M (C₁₅H₁₉NO₇) = 327.31 g/mol

Schmelzpunkt: 110 °C

Lit.^[69] : 100-111 °C

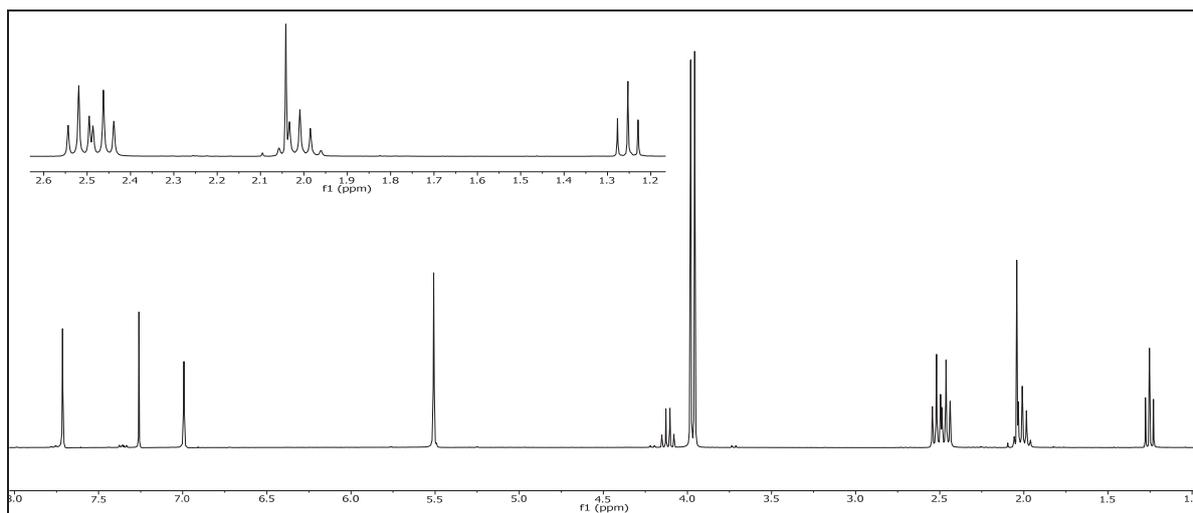
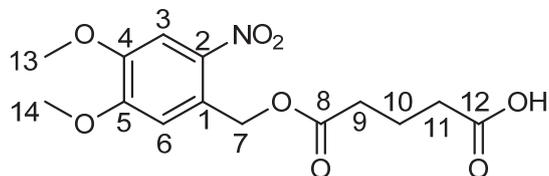


Abbildung 198: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **89**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71$ (s, 1H, 3-H), 6.99 (s, 1H, 6-H), 5.51 (s, 2H, 7-H), 3.98 (s, 3H, 13-H), 3.96 (s, 3H, 14-H), 2.52 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9-H), 2.46 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 11-H), 2.09 - 1.93 (m, 2H, 10-H) ppm.



6. Experimententeil

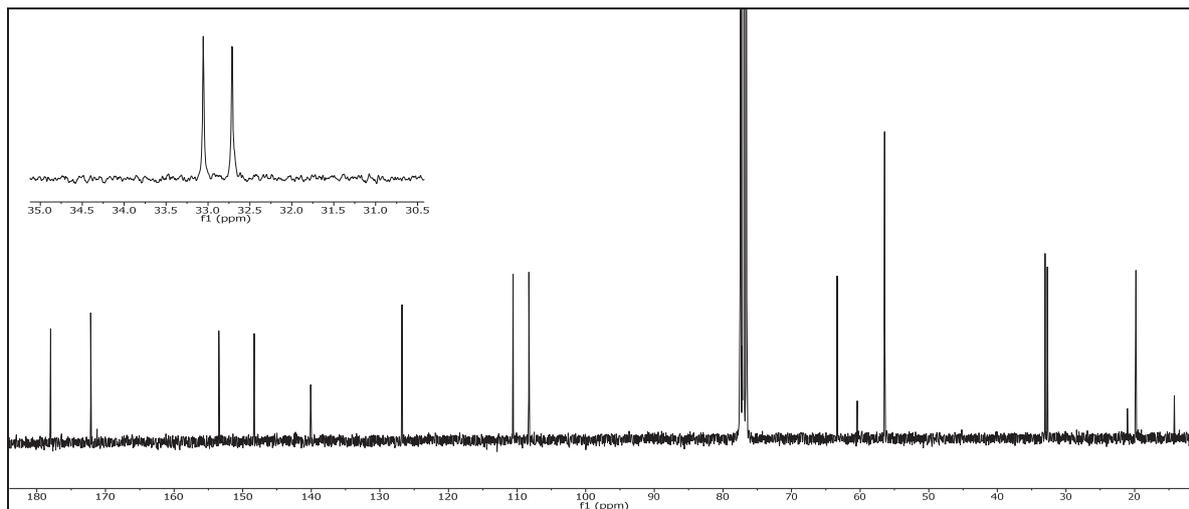


Abbildung 199: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **89**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.00$ (12-C), 172.15 (8-C), 153.46 (5-C), 148.32 (4-C), 140.08 (2-C), 126.77 (3-C), 110.59 (1-C), 108.28 (6-C), 63.35 (7-C), 56.43 (13-C & 14-C), 33.06 (9-C), 32.71 (11-C), 19.80 (10-C) ppm.

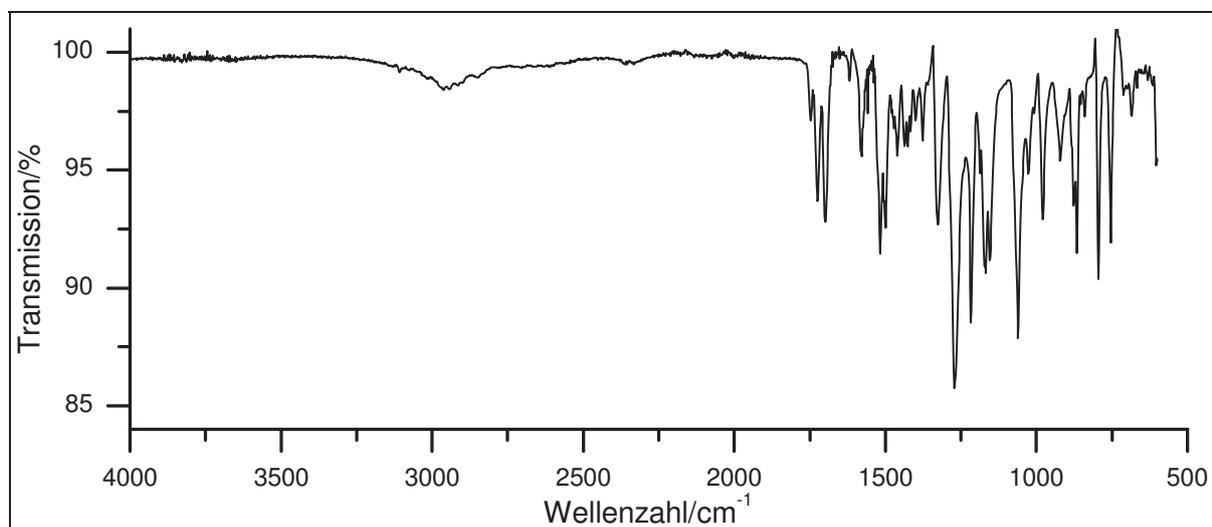


Abbildung 200: IR-Spektrum (KBr) von **89**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3109$ (-O-H-Valenz), 1747 und 1724 (-C=O-Valenz), 1517 (-NO₂-Valenz), 1500 (Ringschwingung), 1460 und 1436 (-CH₂-Deform.), 1400 (-CO-Valenz in COO⁻), 1271 , 1217 , 1166 und 1155 (-C-O-C-Valenz), 1028 (-C-O-Valenz), 754 (=C-H-Deform.), 711 (-CH₂-Deform.) cm^{-1} .

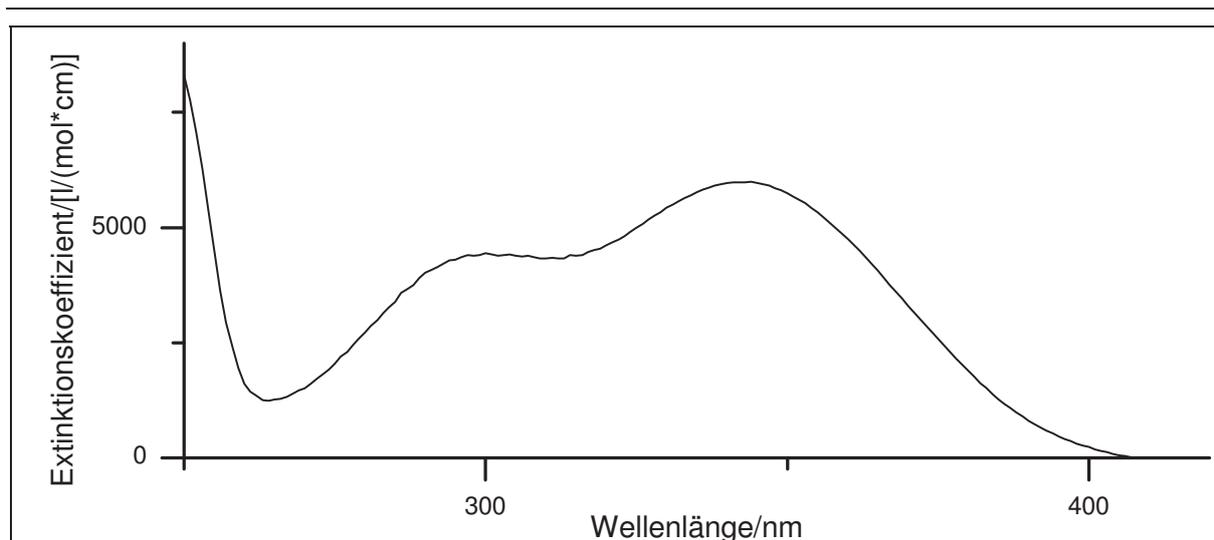


Abbildung 201: UV/Vis-Spektrum von **89** in Chloroform

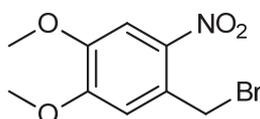
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 300 (4446), 344 (5988) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 150 °C)

m/z (%): 327 (5) $[M]^+$, 197 (23), 180 (9), 168 (14), 167 (63), 152 (8), 151 (32), 123 (8), 109 (12), 108 (15), 87 (12), 79 (8), 55 (8), 45 (13), 43 (11).

Versuch C21:

Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylbromid (91)



Es werden 3.49 g (12.7 mmol) 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylalkohol (**88**) in 25 ml Dichlormethan vorgelegt. Unter Rühren werden 2.3 g (8.7 mmol) Phosphortribromid langsam zuge-
tropft. Der Reaktionsansatz wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird
die Reaktionsmischung mit Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit jeweils 50 ml Nat-

6. Experimentalteil

riumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt.

Ausbeute: 2.1 g (10 mmol), 79 %

$M(C_9H_{10}BrNO_4) = 213.19 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 131 °C

Lit ^[87]: 130-131 °C

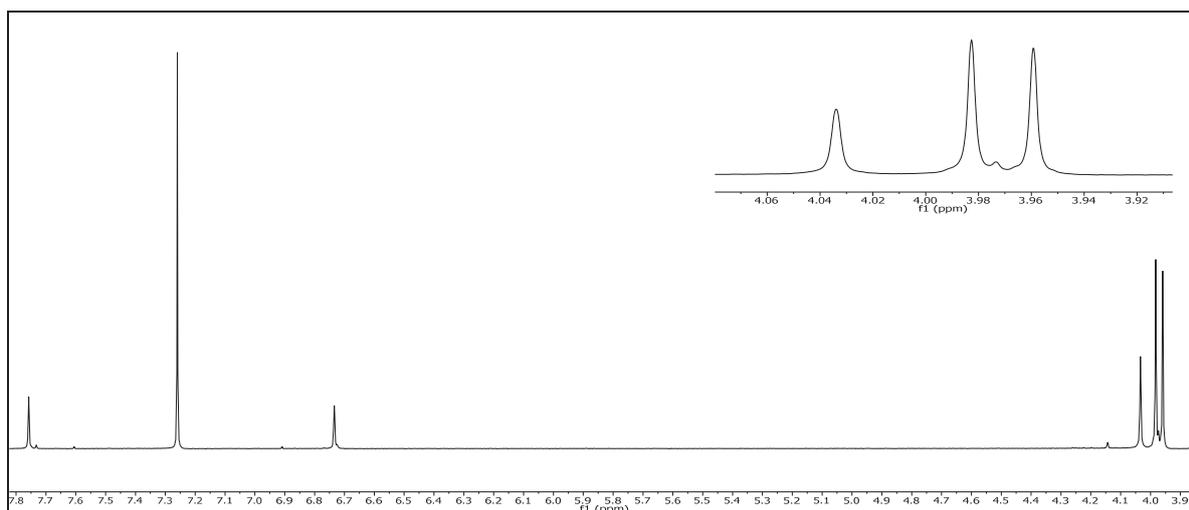
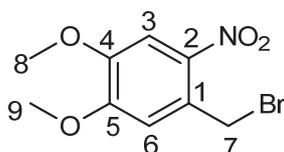


Abbildung 202: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **91**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.76$ (s, 1H, 3-H), 6.73 (s, 1H, 6-H), 4.03 (s, 2H, 7-H), 3.98 (s, 3H, 8-H), 3.96 (s, 3H, 9-H) ppm.



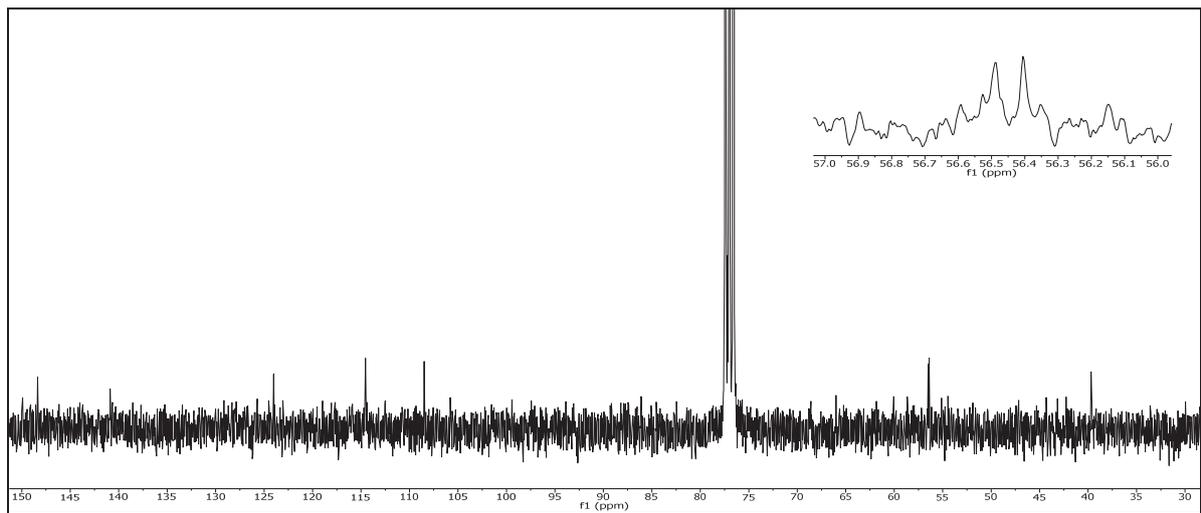


Abbildung 203: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **91**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.36$ (5-C), 140.88 (2-C & 4-C), 124.01 (3-C), 114.53 (1-C), 108.48 (6-C), 56.49 (8-C), 56.40 (9-C), 39.70 (7-C) ppm.

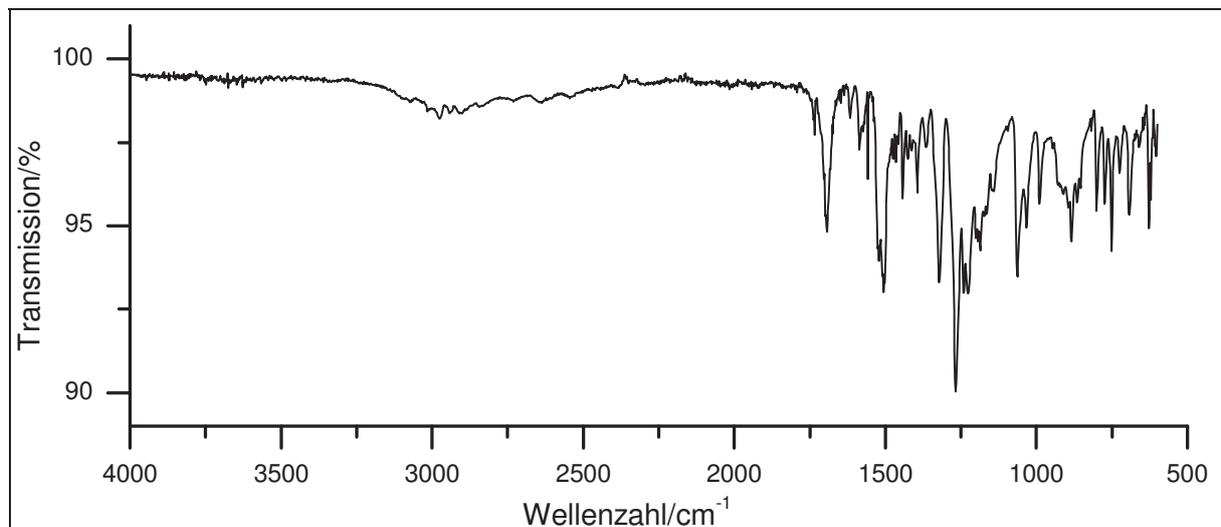


Abbildung 204: IR-Spektrum (KBr) von **91**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3014, 2976$ und 2887 (-C-H-Valenz), $1521, 1503$ und 1321 (-NO₂-Valenz), 1442 (-CH₃-Valenz), 1242 und 1226 (-C-O-C-Valenz), $752, 692$ und 621 (-C-Br-Valenz) cm^{-1} .

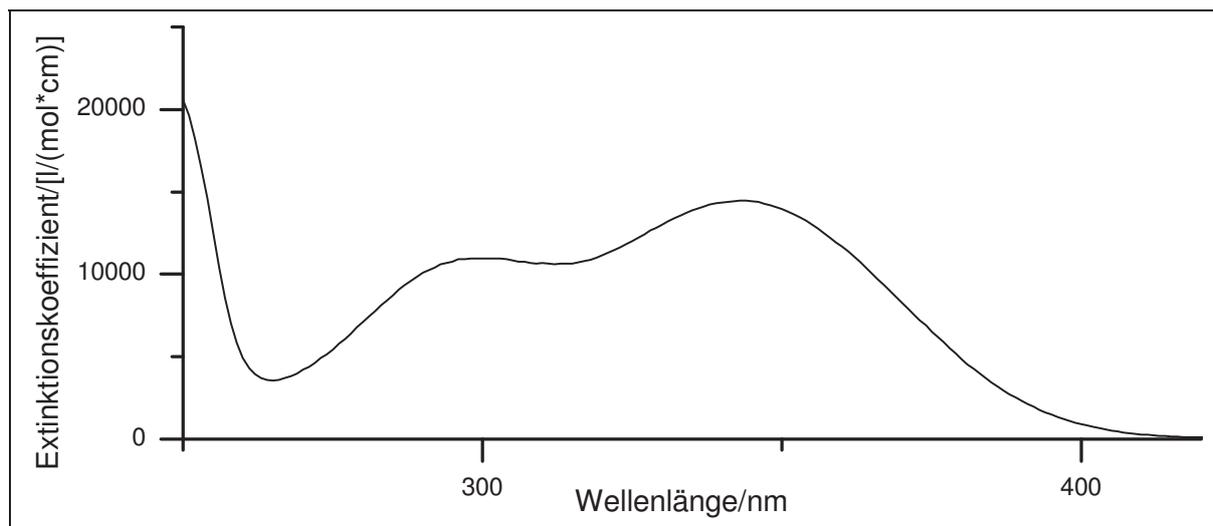
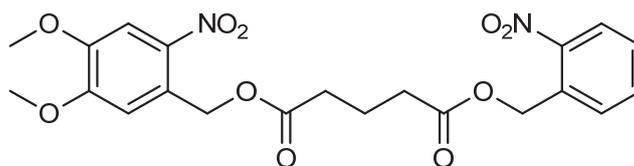


Abbildung 205: UV/Vis-Spektrum von **91** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 299 (10981), 344 (14465) nm.

Versuch C22:

Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(2-nitrobenzyl)-glutarat (90)



In 30 ml Benzol werden 267 mg (1.00 mmol) 5-(4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzoxy)-5-oxopentansäure (**78**) mit 414 mg (1.5 mmol) (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)bromid (**91**) in Gegenwart von 200 mg (1.31 mmol) DBU versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 5 h zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 40 ml Wasser und 40 ml Ethylacetat versetzt. Die Phasen werden voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die angefallenen organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird über eine Säulenchromatographie mit dem Laufmittel

Ethylacetat/n-Hexan (1:1) an Kieselgel 60 aufgereinigt und das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 0.23 g (0.50 mmol), 50 %

$M(C_{21}H_{20}N_2O_{10}) = 462.41 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 119 °C

Lit.^[69] : 120 °C

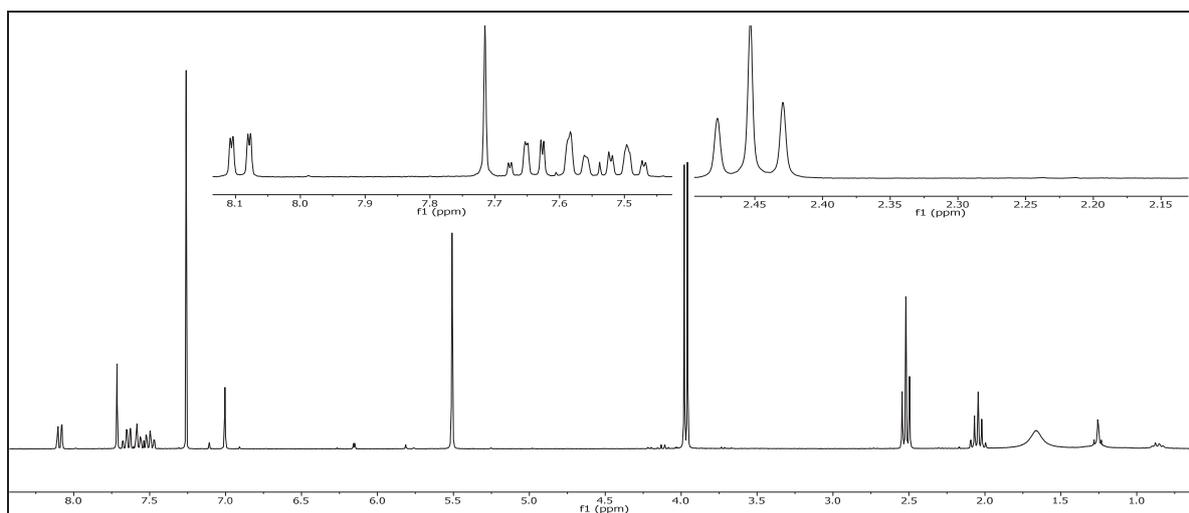


Abbildung 206: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **90**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.09$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 18-H), 7.72 (s, 1H, 3-H), 7.65 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 20-H), 7.57 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1 \text{ Hz}$, 21-H), 7.50 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, 19-H), 7.00 (s, 1H, 6-H), 5.51 (s, 4H, 7-H & 15-H), 3.98 (s, 3H, 13-H), 3.96 (s, 3H, 14-H), 2.52 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 9-H & 11-H), 2.04 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 10-H) ppm.

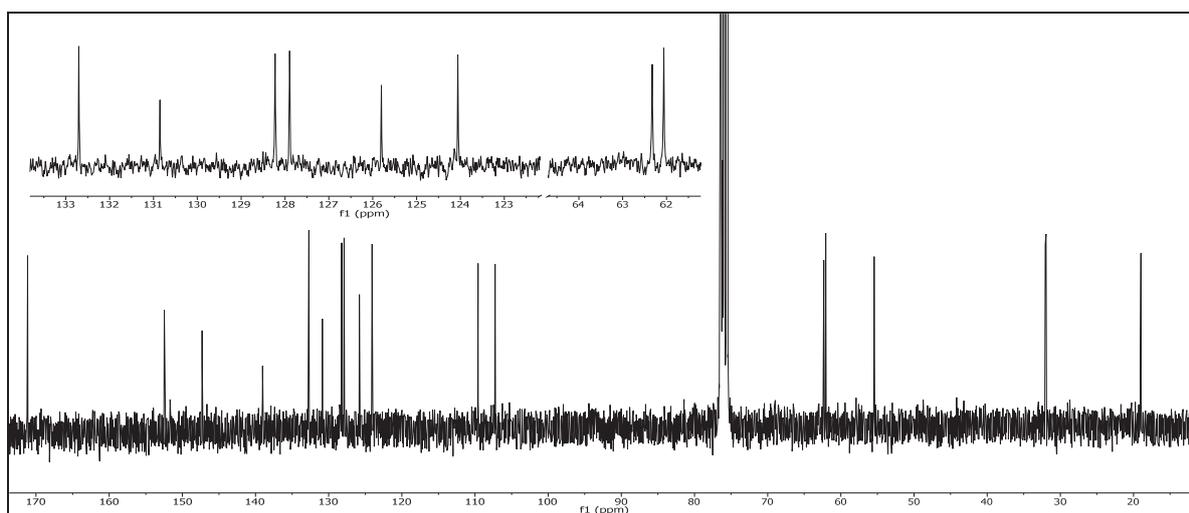
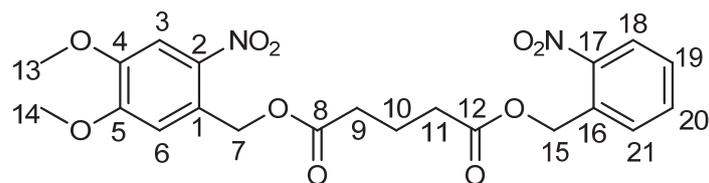


Abbildung 207: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **90**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.15$ (8-C & 12-C), 152.47 (5-C), 151.67 (17-C), 147.29 (4-C), 139.03 (2-C), 132.70 (21-C), 130.85 (16-C), 128.23 (20-C), 127.89 (3-C), 125.80 (19-C), 124.06 (1-C), 109.58 (18-C), 107.25 (6-C), 62.33 (7-C), 62.06 (15-C), 55.44 (13-C), 55.41 (14-C), 32.06 (9-C), 3.96 (11-C), 18.99 (10-C) ppm.

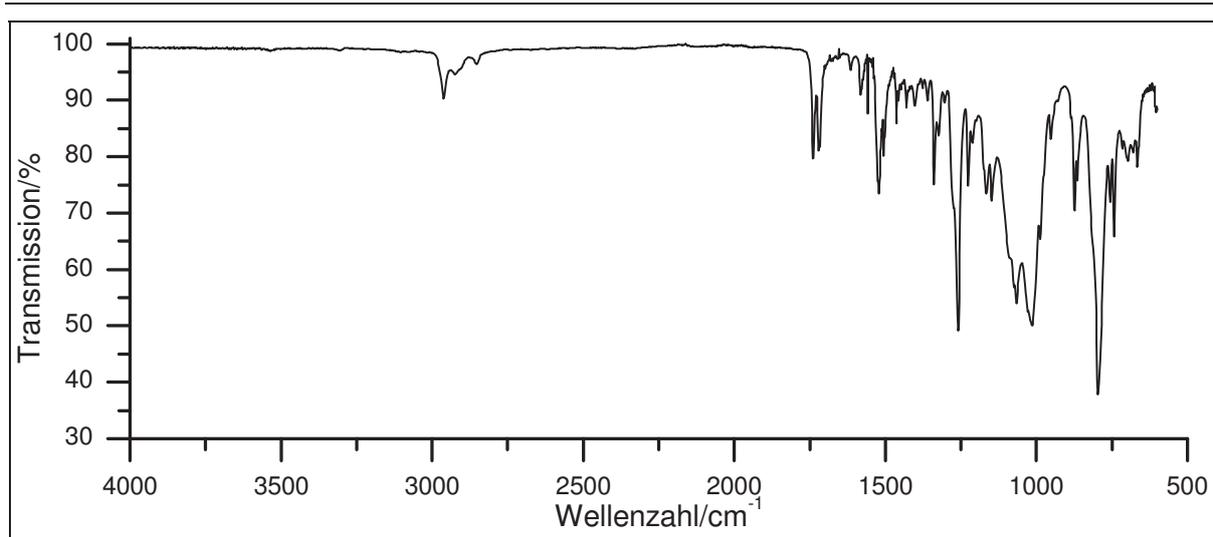


Abbildung 208: IR-Spektrum (KBr) von **90**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2924 und 2852 (-C-H-Valenz), 1739 und 1716 (-C=O-Valenz), 1506 (Ringschwingung), 1429 (-CH₂-Deform.), 1338 und 1259 (-NO₂-Valenz), 1147 (-C-O-C-Valenz), 796 und 756 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

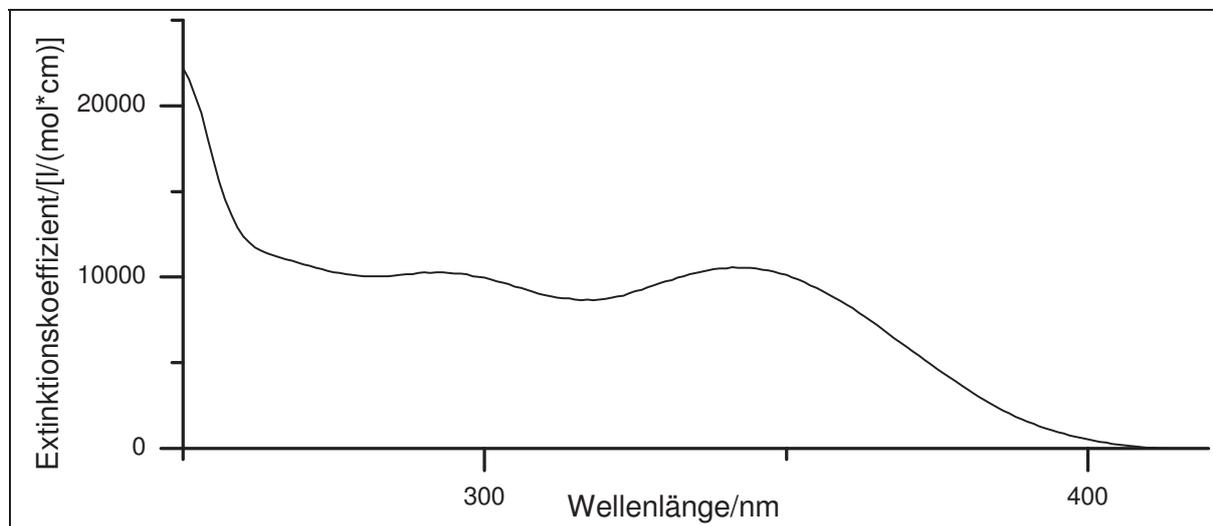


Abbildung 209: UV/Vis-Spektrum von **90** in Chloroform

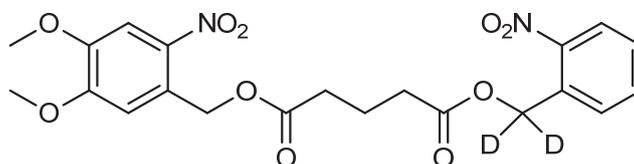
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 297 (10162), 341 (10571) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 170 °C)

m/z (%): 432 (3) [M]⁺, 212 (9), 196 (19), 180 (9), 167 (30), 151 (27), 137 (12), 136 (100), 107 (11), 87 (9), 78 (16).

Versuch C25:

Darstellung von (4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzyl)-(α,α-dideutero-2-nitrobenzyl)-glutarat (92)



Es werden 590 mg (1.80 mmol) 5-(α,α-Dideutero-2-nitrobenzyl)-5-oxopentansäure (**79**) mit 745 mg (2.7 mmol) 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzylbromid (**91**) in Gegenwart von 400 mg (2.62 mmol) DBU in 50 ml Benzol versetzt. Der Reaktionsansatz wird für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 40 ml Wasser und 40 ml Ethylacetat versetzt. Die Phasen werden voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die angefallenen organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird über eine Säulenchromatographie mit Ethylacetat/n-Hexan (1:1) an Kieselgel 60 aufgereinigt und das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 730 mg (1.60 mmol), 60 %

M (C₂₁H₂₀D₂N₂O₁₀) = 464.42 g/mol

Schmelzpunkt: 115 °C

Lit. ^[69]: 117 °C

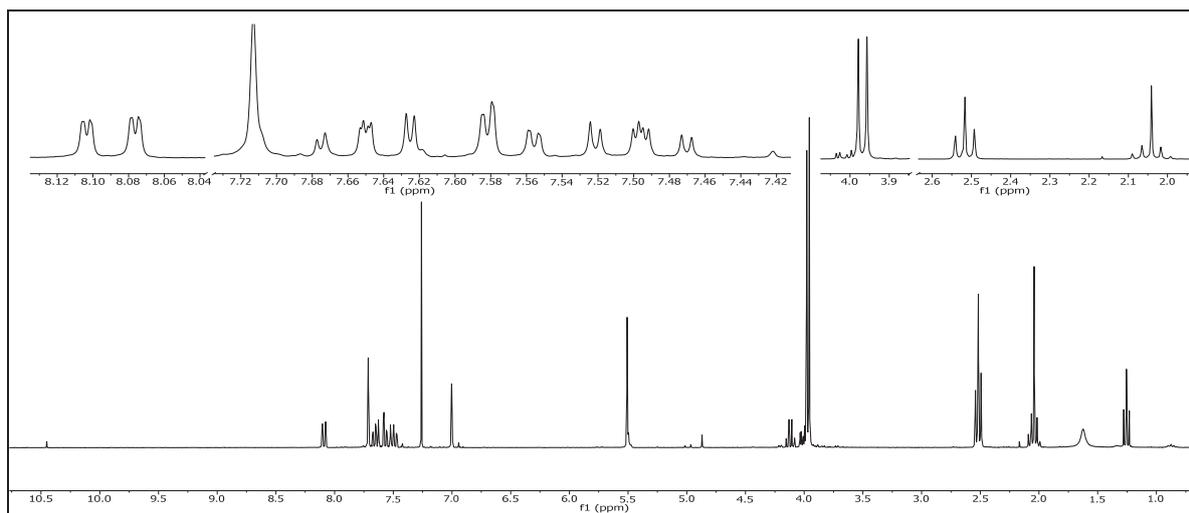
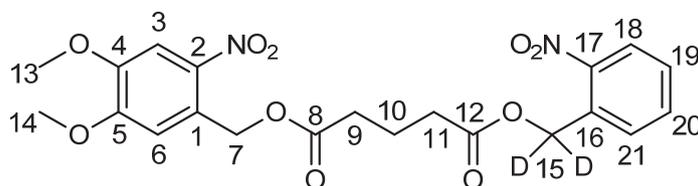


Abbildung 210: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **92**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.09$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 18-H), 7.71 (s, 1H, 3-H), 7.68 - 7.62 (m, 1H, 20-H), 7.57 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 21-H), 7.50 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 19-H), 7.00 (s, 1H, 6-H), 5.50 (s, 2H, 7-H), 3.97 (s, 3H, 13-H), 3.96 (s, 3H, 14-H), 2.42 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 9-H & 11-H), 2.05 (quint, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 10-H) ppm.



6. Experimentalteil

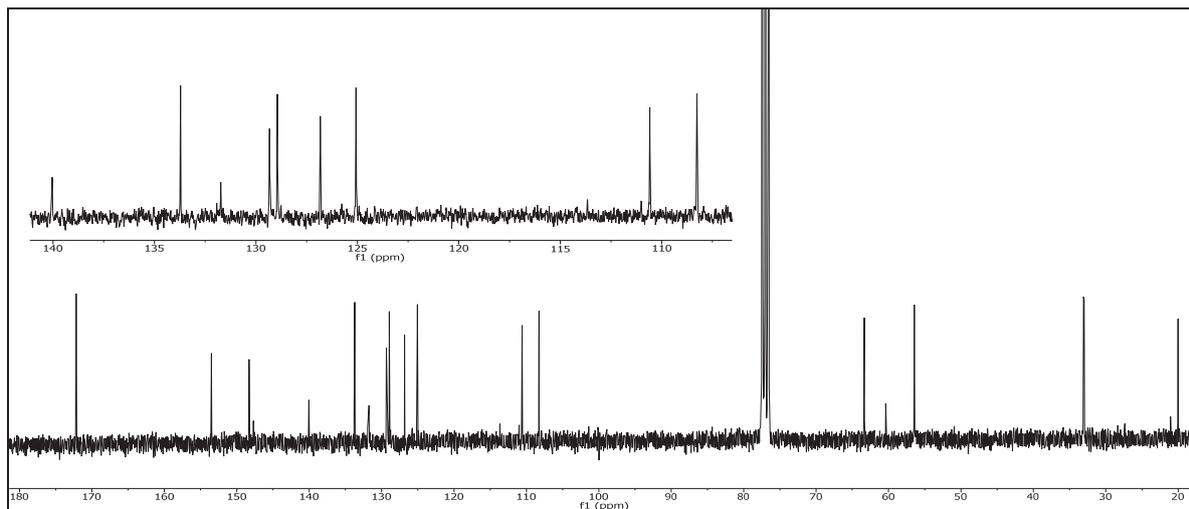


Abbildung 211: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3) von **92**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.17$ (8-C & 12-C), 153.49 (5-C), 148.30 (17-C), 147.71 (4-C), 140.04 (2-C), 133.72 (21-C), 131.73 (16-C), 129.33 (20-C), 128.95 (3-C), 126.83 (19-C), 125.07 (1-C), 110.59 (18-C), 108.21 (6-C), 63.34 (7-C), 60.40 (15-C), 56.46 (13-C), 56.41 (14-C), 33.07 (9-C), 32.98 (11-C), 20.01 (10-C) ppm.

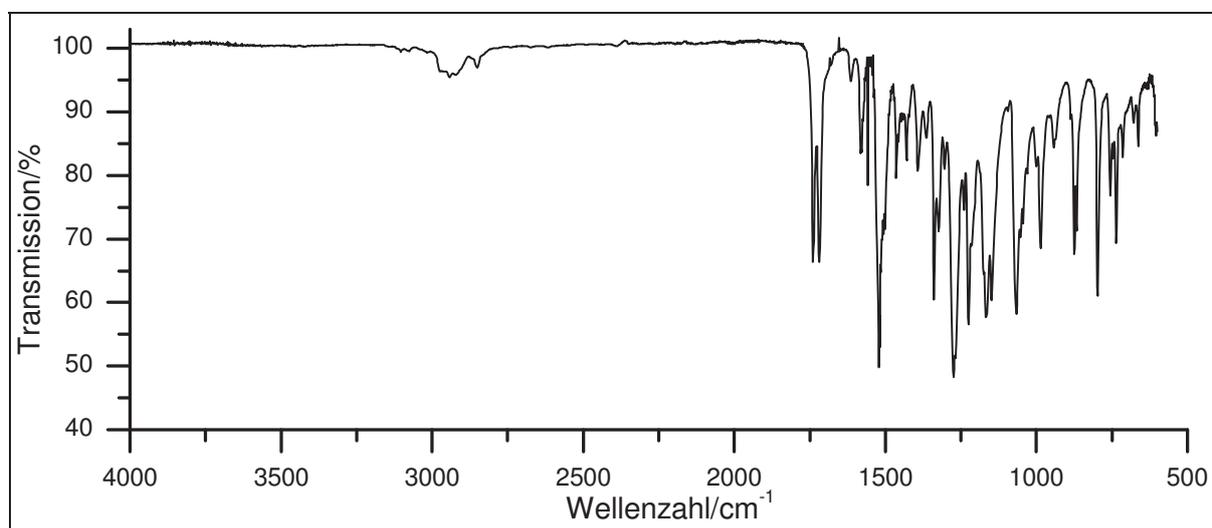


Abbildung 212: IR-Spektrum (KBr) von **92**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2941, 2920$ und 2850 (-C-H-Valenz), $1739, 1718$ und 1681 (-C=O-Valenz), 1521 und 1323 (-NO₂-Valenz), 1502 (Ringschwingung), 1463 und 1429 (-CH₂-Deform.), 1274 und 1267 (-C-O-C-Valenz), 796 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

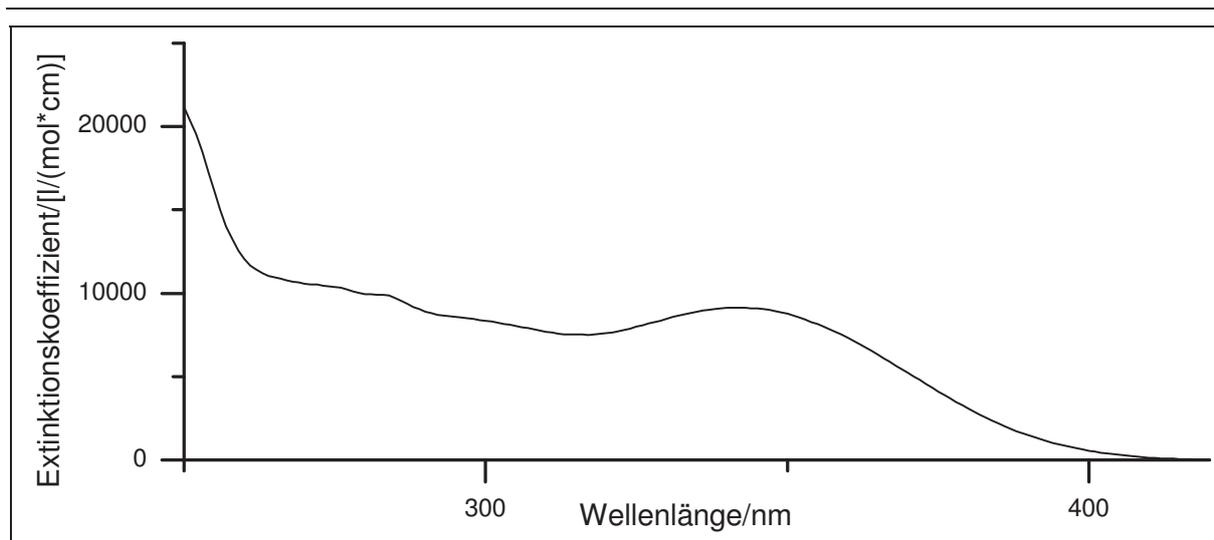


Abbildung 213: UV/Vis-Spektrum von **92** in Chloroform

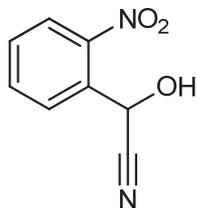
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 283 (9922), 340 (9118) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 180 °C)

m/z (%): 464 (2) [M]⁺, 212 (17), 197 (9), 196 (41), 180 (10), 167 (54), 165 (8), 164 (12), 151 (35), 149 (19), 139 (16), 138 (100), 137 (17), 123 (8), 122 (8), 109 (9), 108 (8), 80 (23), 57 (8), 55 (8), 43 (10).

Versuch C26:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (100)



Es werden 5.3 g (30 mmol) *o*-Nitrobenzaldehyd (**97**) in 40 ml Essigsäure p. a. vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 30 min 6.50 g (100 mmol) Kaliumcyanid p. a. in 20 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt und anschließend auf 50 ml Wasser gegeben. Im Anschluss wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen daraufhin zweimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit dem Feststoff, der zuvor abfiltriert wurde vereinigt und kann ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 5.5 g (29 mmol), 97%

M (C₈H₄N₂O₃) = 176.13 g/mol

Schmelzpunkt: 93 °C

Lit.^[88] : 181-183 °C

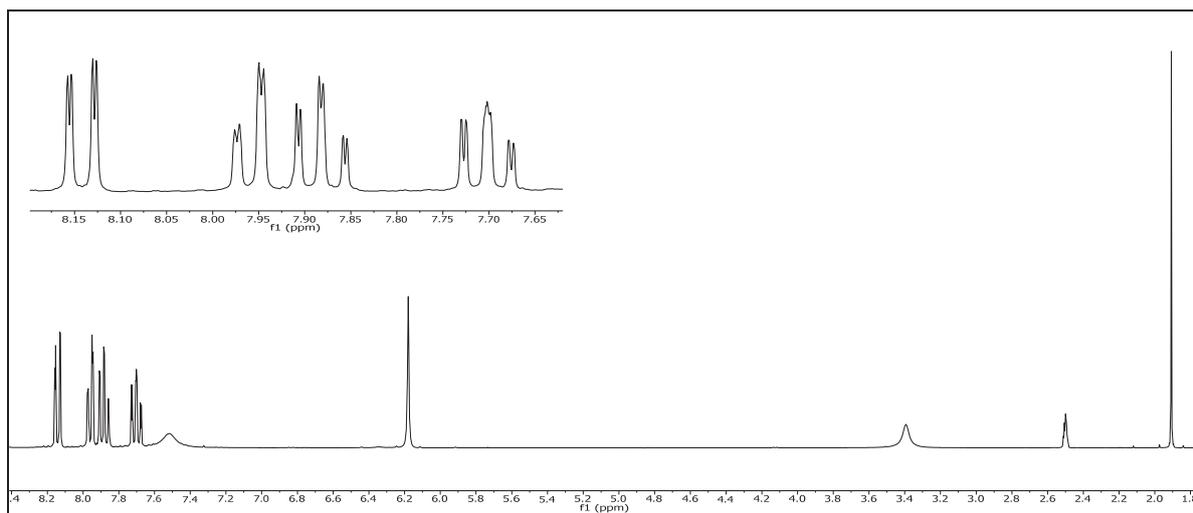
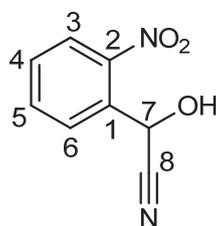


Abbildung 214: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **100**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.15$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 3-H), 7.96 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 6-H), 7.89 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 5-H), 7.71 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 4-H), 6.18 (s, 1H, 7-H) ppm.



6. Experimentalteil

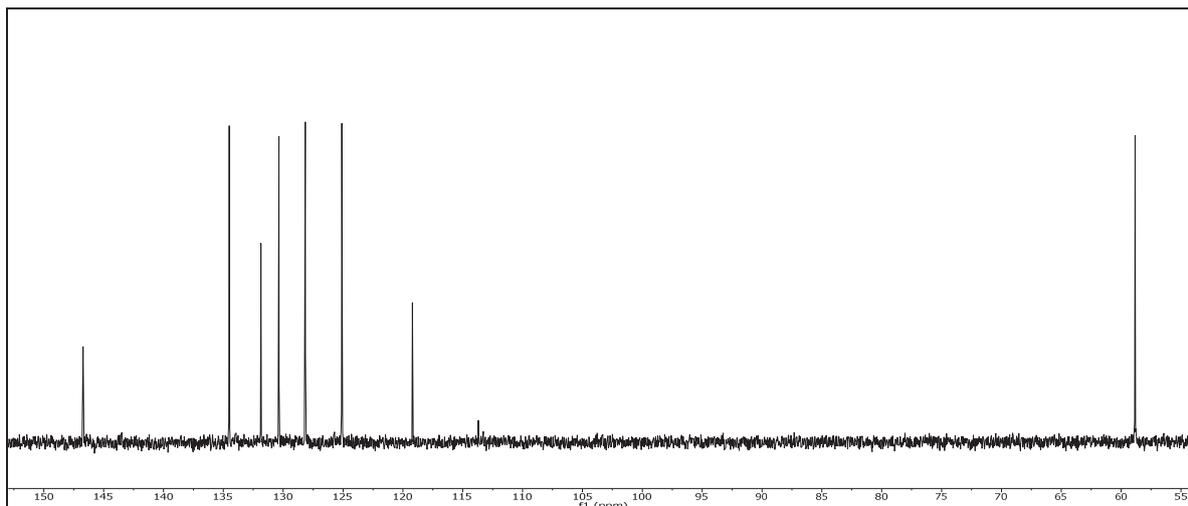


Abbildung 215: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **100**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 146.72 (2-C), 134.51 (5-C), 131.86 (6-C), 130.36 (4-C), 128.16 (1-C), 125.10 (3-C), 119.20 (8-C), 58.84 (7-C) ppm.

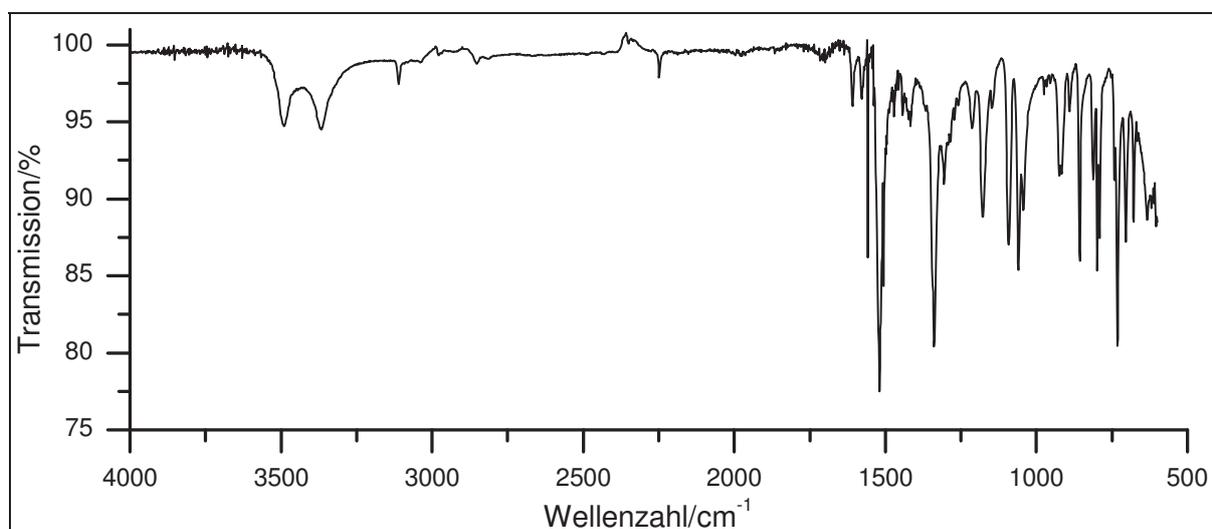


Abbildung 216: IR-Spektrum (KBr) von **100**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3491 und 3437 (-O-H-Valenz), 3111, 3039, 2852 und 2814 (-C=H-Valenz), 2249 (-C \equiv N-Valenz), 1608 (Ringschwingung), 1577 und 1519 (-NO₂-Valenz), 1506 (Ring-schwingung), 1471 und 1417 (-CH₂-Deform.), 1338, 1305, 1284 und 1259 (-NO₂-Valenz), 1213, 1176, 1147, 1091, 1058 und 1043 (-C-O-Valenz), 916, 891, 856, 812, 790, 732, 704, 677, 634 und 603 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

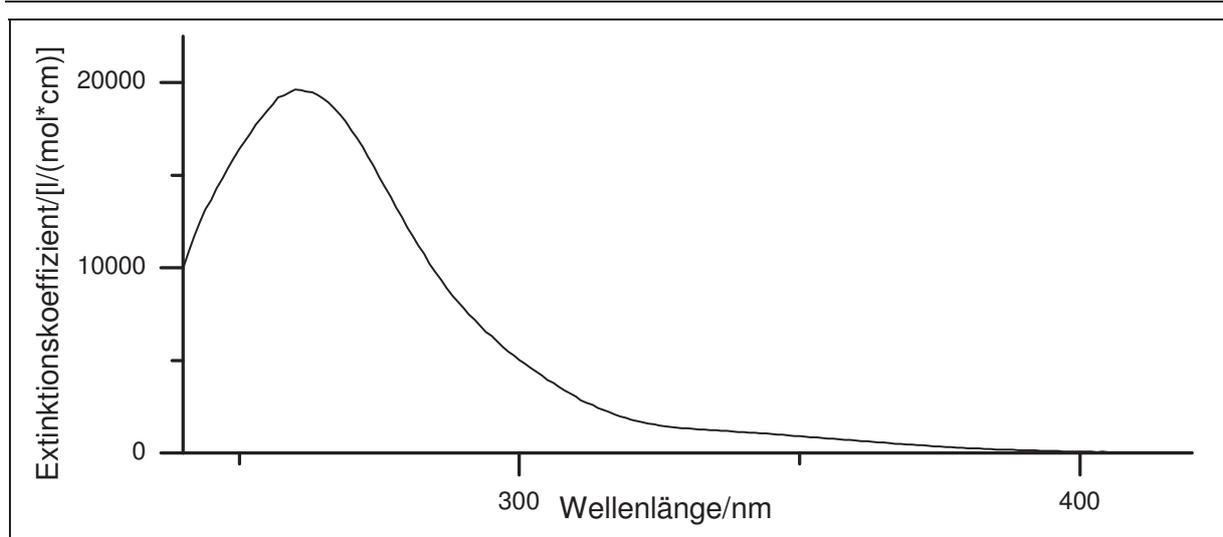


Abbildung 217: : UV/Vis-Spektrum von **100** in Chloroform

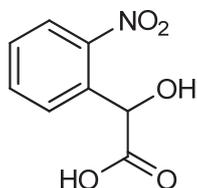
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]): 260 (19607) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 30 °C)

m/z (%): 122 (8) [C₆H₄NO₂]⁺, 121 (100), 104 (19), 93 (64), 77 (21), 76 (33), 65 (59), 51 (37), 50 (27), 39 (10), 65 (59), 51 (37), 50 (27), 39 (10).

Versuch C27:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)essigsäure (103)



In 40 ml 20%iger Salzsäure werden 3.4 g (19 mmol) 2-Hydroxy-2-(2-nitrophenyl)acetonitril (**100**) vorgelegt und 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nachdem der Reaktionsansatz abgekühlt ist, wird dieser auf Eiswasser gegeben. Der dabei ausgefallene Feststoff wird filtriert, getrocknet und nicht verworfen, da gelegentlich ein Teil des Produktes ausfällt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 30 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und dreimal mit jeweils 30 ml Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt. Anschließend wird das Rohprodukt mit Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird verworfen und die wässrige Phase mit 20%iger Salzsäure angesäuert und anschließend dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 3.4 g (17 mmol), 90 %

M (C₈H₇NO₅) = 197.14 g/mol

Schmelzpunkt: 141 °C

Lit.^[89]: 139-140 °C

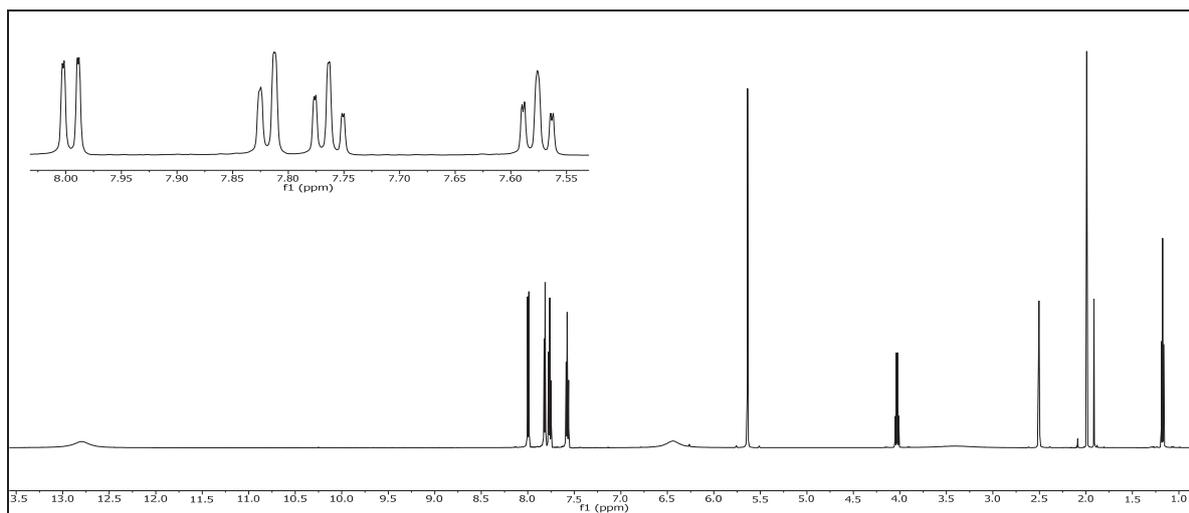
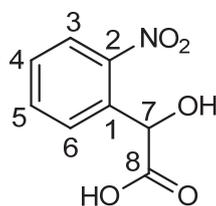


Abbildung 218: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **103**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.79$ (s, 1H, -COOH), 7.99 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 3-H), 7.81 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 6-H), 7.76 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 5-H), 7.57 (ddd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 4-H), 6.45 (s, 1H, -OH), 5.63 (s, 1H, 7-H) ppm.



6. Experimentalteil

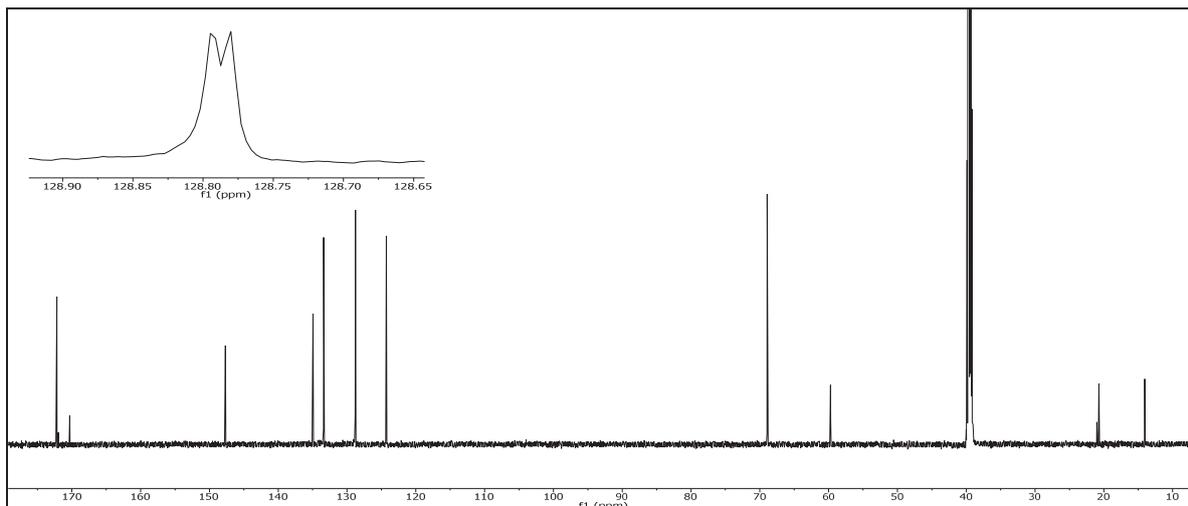


Abbildung 219: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **103**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ = 172.18 (8-C), 147.67 (2-C), 134.94 (5-C), 133.94 (6-C), 128.79 (1-C), 128.88 (4-C), 124.28 (3-C), 68.93 (7-C) ppm.

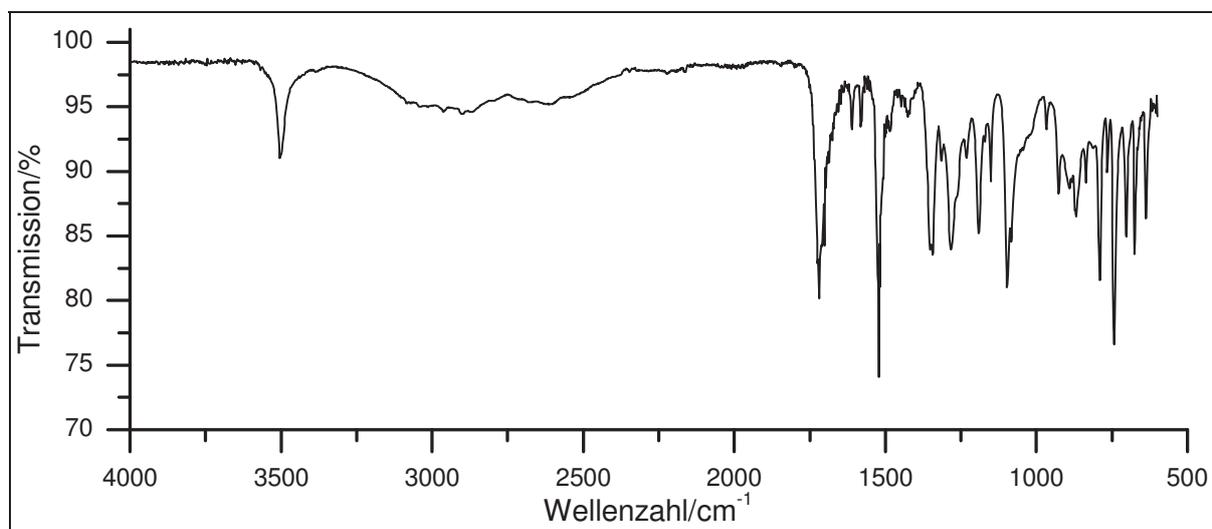


Abbildung 220: IR-Spektrum (KBr) von **103**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3502 (-O-H-Valenz), 3084 und 3041 (=C-H-Valenz), 1718 und 1691 (-C=O-Valenz), 1610 (Ringschwingung), 1521 (-NO₂-Valenz), 1498 und 1485 (Ring-schwingung), 1344, 1313 und 1282 (-NO₂-Valenz), 1151 (-C-O-Valenz), 765 und 742 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

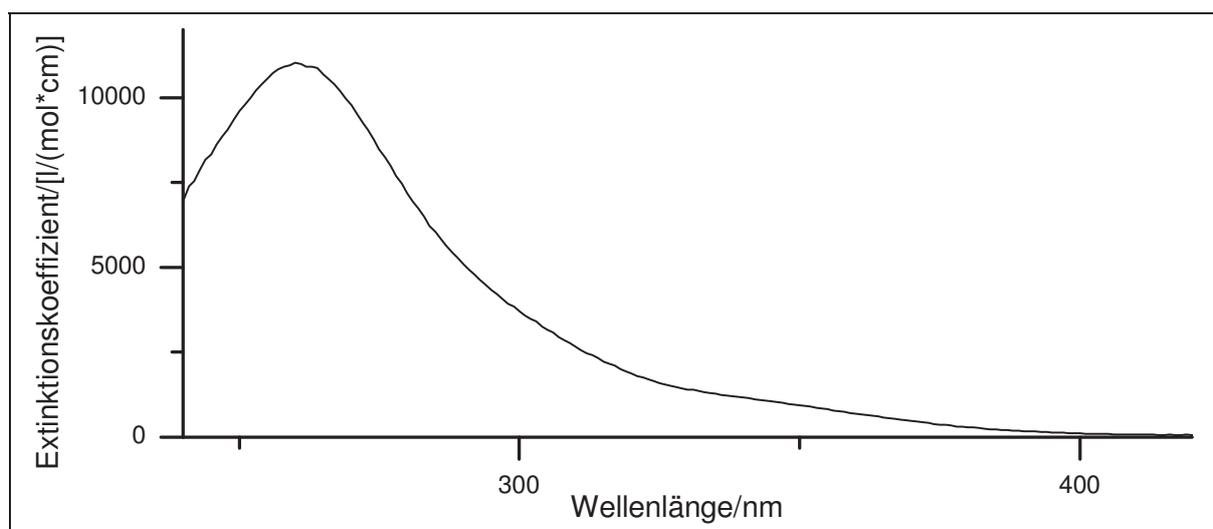


Abbildung 221: UV/Vis-Spektrum von **103** in Chloroform

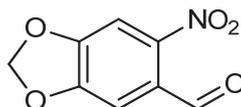
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} ($\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]$) = 260 (11024) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 100 °C)

m/z (%): 153 (11) $[C_7H_6NO_3 + 1]^+$, 152 (100) $[M]^+$, 135 (23), 134 (56), 121 (24), 105 (34), 104 (82), 93 (13), 92 (10), 91 (16), 79 (23), 78 (11), 77 (70), 76 (19), 65 (17), 52 (13), 51 (32), 50 (13), 44 (12), 39 (8).

Versuch C29:

Darstellung von 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzaldehyd (98)



Es werden 56 ml einer 70%igen Salpetersäure auf 0 °C gekühlt und unter Lichtausschluss 10 g (67 mmol) 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd (**95**) unter Rühren dazugegeben. Die Innen-

6. Experimentalteil

temperatur darf 0 °C nicht übersteigen. Die Reaktionsmischung wird 1.5 h bei dieser Temperatur weiter gerührt und anschließend auf ein Eiswasser-Ethanol-Gemisch gegeben. Der abgesaugte Feststoff wird mit Wasser gewaschen und im über Kaliumhydroxid getrocknet.

Ausbeute: 12.7 g (65 mmol), 93 %

$M(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3) = 195.13 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 92 °C

Lit.^[90]: 92-93 °C

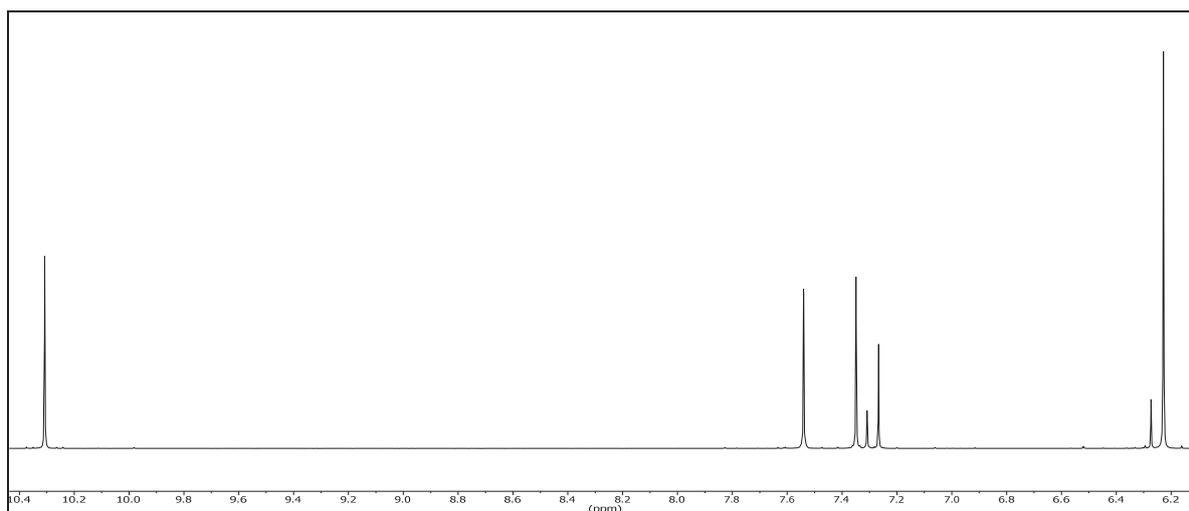


Abbildung 222: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **98**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.31$ (s, 1H, 7-H), 7.54 (s, 1H, 3-H), 7.35 (s, 1H, 6-H), 6.23 (s, 2H, 8-H) ppm.

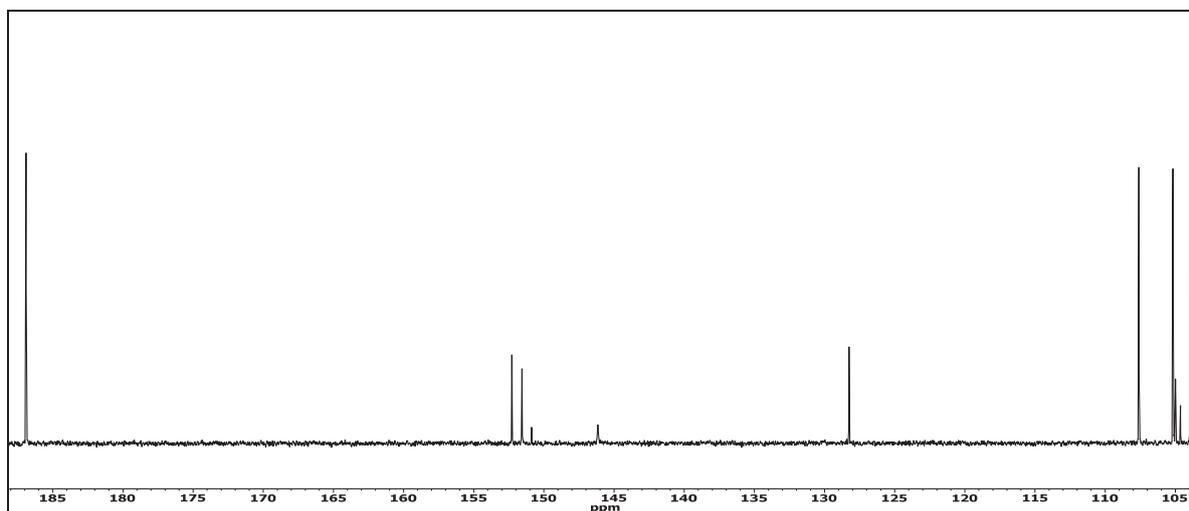
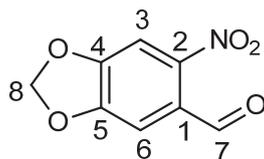


Abbildung 223: ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **98**

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 186.87$ (7-C), 152.25 (4-C), 151.53 (5-C), 145.15 (2-C), 128.22 (1-C), 107.57 (6-C), 105.14 (3-C), 103.91 (8-C) ppm.

6. Experimententeil

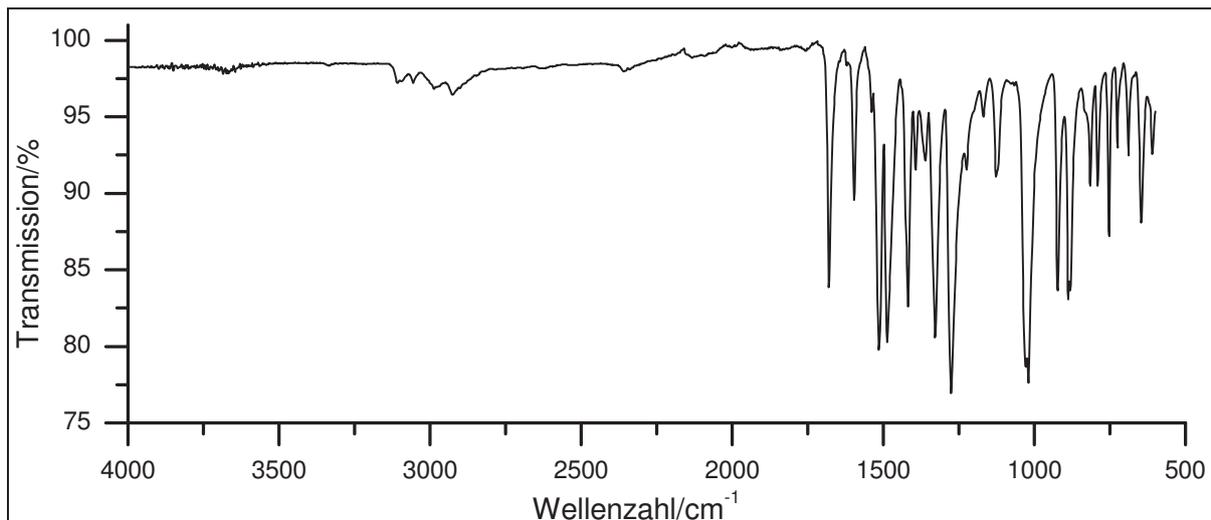


Abbildung 224: IR-Spektrum (KBr) von **98**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3107 und 3055 (=C-H-Valenz), 2926 (-C-H-Valenz), 1680 (-CHO-Valenz), 1597 (-C=C-Valenz), 1514 (-NO₂-Valenz), 1487 (Ringschwingung), 1417 (-CH₂-Deform.), 1392 und 1359 (CH₃-Deform.), 1328 (-NO₂-Valenz), 1274, 1224, 1168, 1126 und 1020 (-C-O-C-Valenz), 921, 881 und 813 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

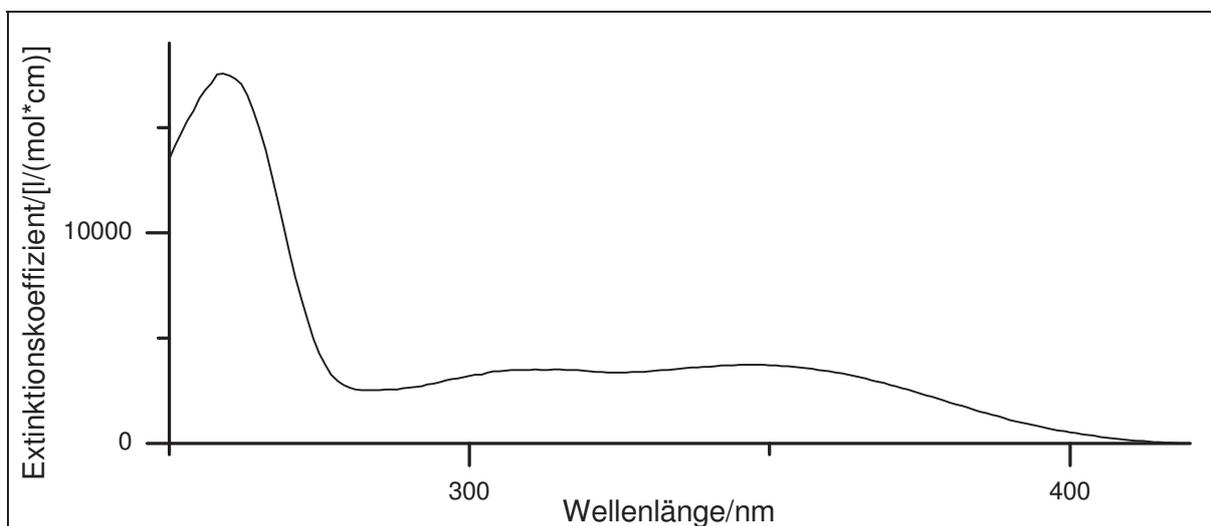
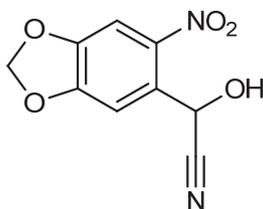


Abbildung 225: UV/Vis-Spektrum von **98** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 259 (17541), 311 (3505), 349 (3720) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 50 °C)

m/z (%): 195 (5) [M]⁺, 194 (41), 165 (9), 164 (100), 150 (9), 147 (38), 136 (8), 133 (9), 120 (18), 119 (86), 118 (49), 106 (78), 90 (8), 78 (54), 68 (25), 65 (22), 63 (50), 61 (62), 60 (20), 54 (21), 52 (37), 50 (19), 49 (17), 38 (15).

Versuch C30:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)acetonitril (101)**

Es werden 12.7 g (62.0 mmol) 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzaldehyd (**98**) in 80 ml Essigsäure p. a. vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 30 min 13.0 g (200 mmol) Kaliumcyanid p. a. in 30 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt und anschließend auf 100 ml Wasser gegeben. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 60 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen daraufhin zweimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit dem Feststoff, der zuvor abfiltriert wurde vereinigt und kann ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt werden.

6. Experimental part

Ausbeute: 10.6 g (48 mmol), 77 %

$M(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5) = 222.16 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 116 °C

Lit.^[91]: 119 °C

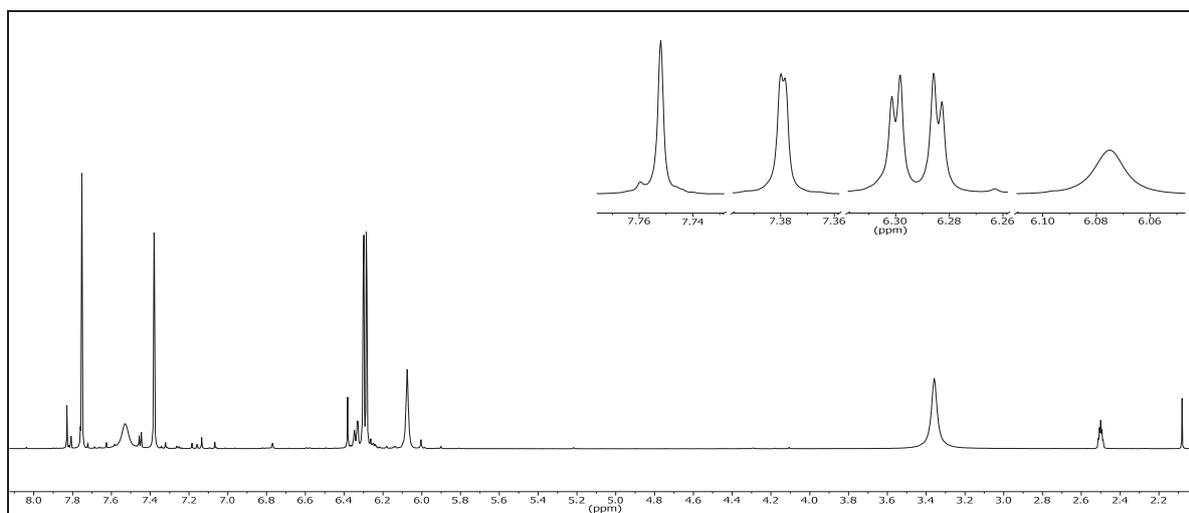
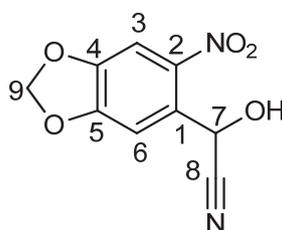


Abbildung 226: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **101**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.75$ (s, 1H, 3-H), 7.38 (s, 1H, 6-H), 6.28 & 6.30 (2 d, je 1H, $^2J_{\text{HH}} = 0.9 \text{ Hz}$, 9a-H & 9b-H), 6.08 (s, 1H, 7-H) ppm.



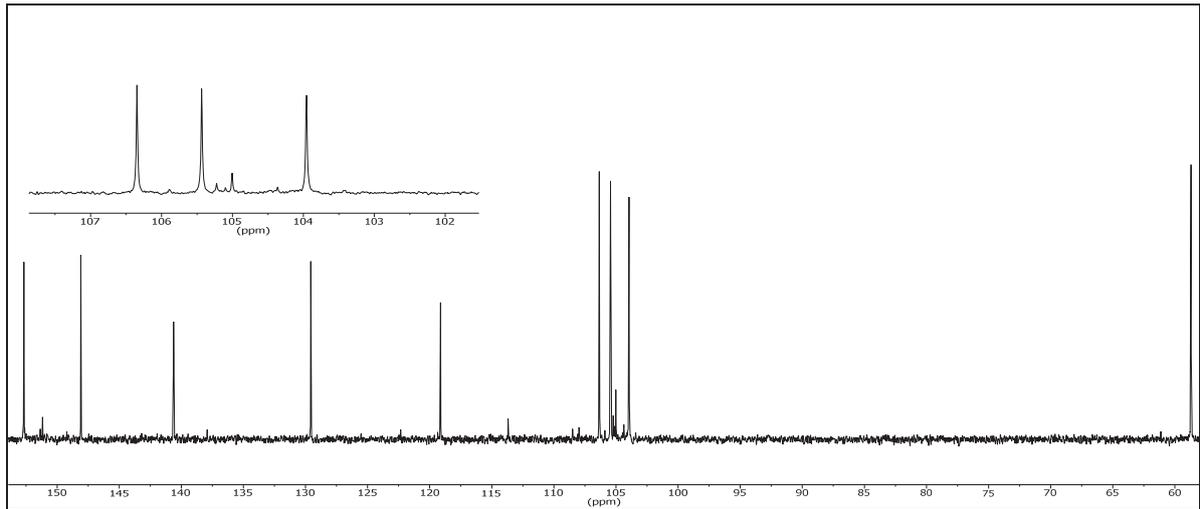


Abbildung 227: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) von **101**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 152.68 (5-C), 148.09 (4-C), 140.63 (2-C), 129.57 (3-C), 119.13 (1-C), 106.35 (8-C), 105.43 (6-C), 103.96 (9-C), 58.70 (7-C) ppm.

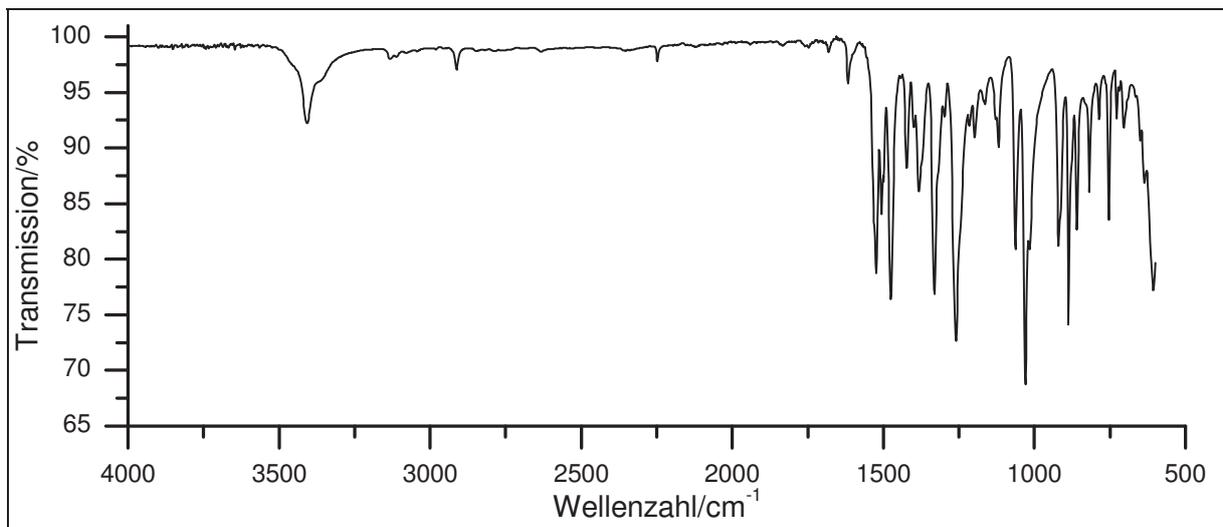


Abbildung 228: IR-Spektrum (KBr) von **101**

IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3408 (-O-H-Valenz), 2912 (-C-H-Valenz), 2632 (-C \equiv N-Valenz), 1525 (-NO $_2$ -Valenz), 1475 (Ringschwingung), 1423 (-CH $_2$ -Deform.), 1330 (-NO $_2$ -Valenz), 1259, 1062 und 1029 (-C-O-C-Valenz), 920, 887 und 754 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

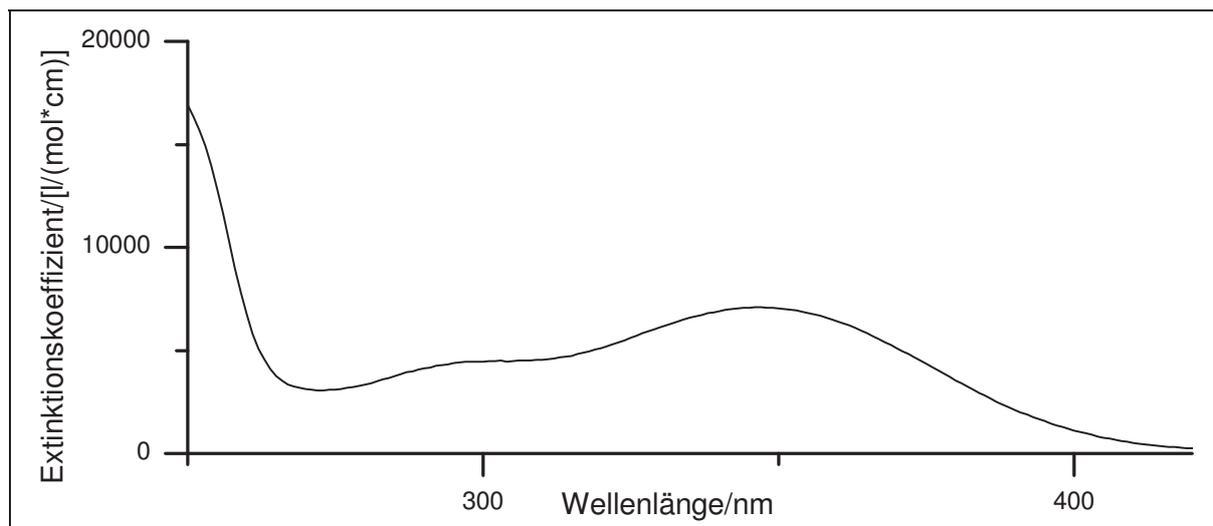
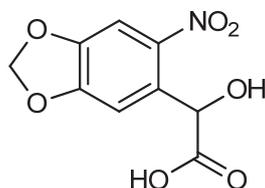


Abbildung 229: UV/Vis-Spektrum von **101** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [L/(mol*cm)]) = 303 (4498) und 347 (7092) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 90 °C)

m/z (%): 223 (7) [M+1]⁺, 222 (64) [M]⁺, 212 (8), 194 (36), 177 (46), 173 (20), 165 (9), 164 (100), 159 (18), 150 (12), 148 (27), 147 (72), 146 (27), 145 (25), 136 (11), 133 (16), 130 (26), 129 (26), 120 (28), 119 (94), 118 (94), 117 (55), 106 (82), 103 (20), 101 (42), 90 (18), 89 (48), 88 (8), 87 (9), 79 (53), 78 (8), 76 (12), 74 (9), 69 (30), 68 (11), 65 (33), 63 (17), 62 (85), 61 (74), 60 (24), 54 (37), 52 (59), 51 (12), 50 (23), 49 (26), 38 (22).

Versuch C31:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)essigsäure (104)**

Es werden 8.3 g (37 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-methylenedioxy-2-nitrophenyl)acetonitril (**101**) in 74 ml 20%iger Salzsäure 3 h zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird der Reaktionsansatz abgekühlt und auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und nicht verworfen, da ein Teil des Produktes gelegentlich ausfällt. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit jeweils 30 ml Wasser gewaschen. Daraufhin wird das Rohprodukt über Natriumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird verworfen und die wässrige Phase mit 20%iger Salzsäure angesäuert und anschließend dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 6.8 g (29 mmol), 71 %

M (C₉H₅NO₇) = 239.14 g/mol

Schmelzpunkt: 182 °C

Lit.^[83]: 181-183 °C

6. Experimentalteil

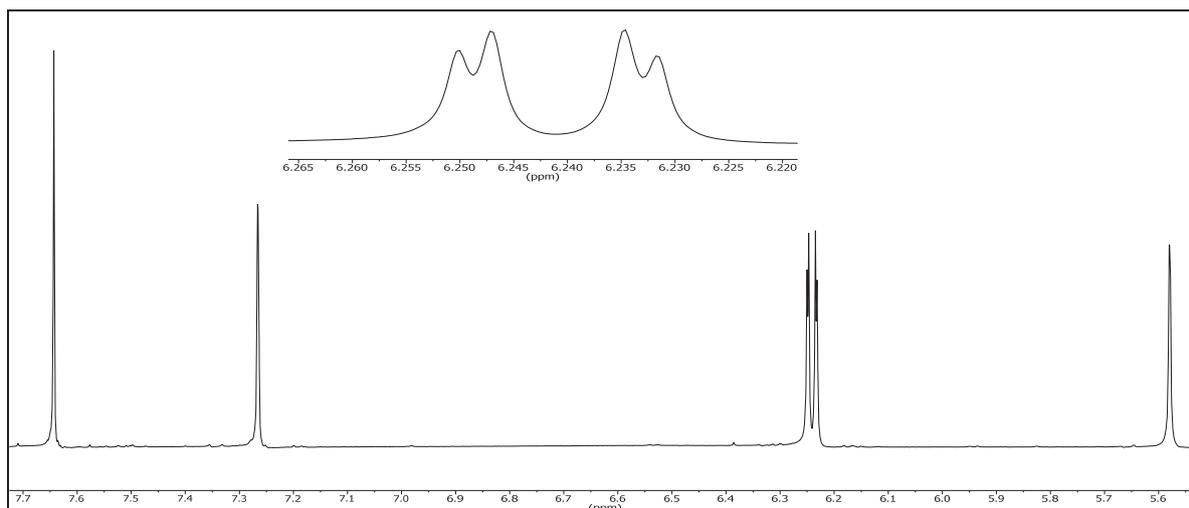
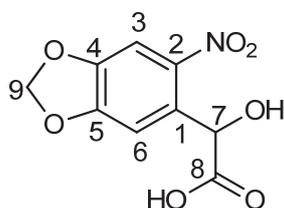


Abbildung 230: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **104**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 7.64$ (s, 1H, 3-H), 7.27 (s, 1H, 6-H), 6.25 & 6.23 (2 d, je 1H, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 9a-H & 9b-H), 5.51 (s, 1H, 7-H) ppm.



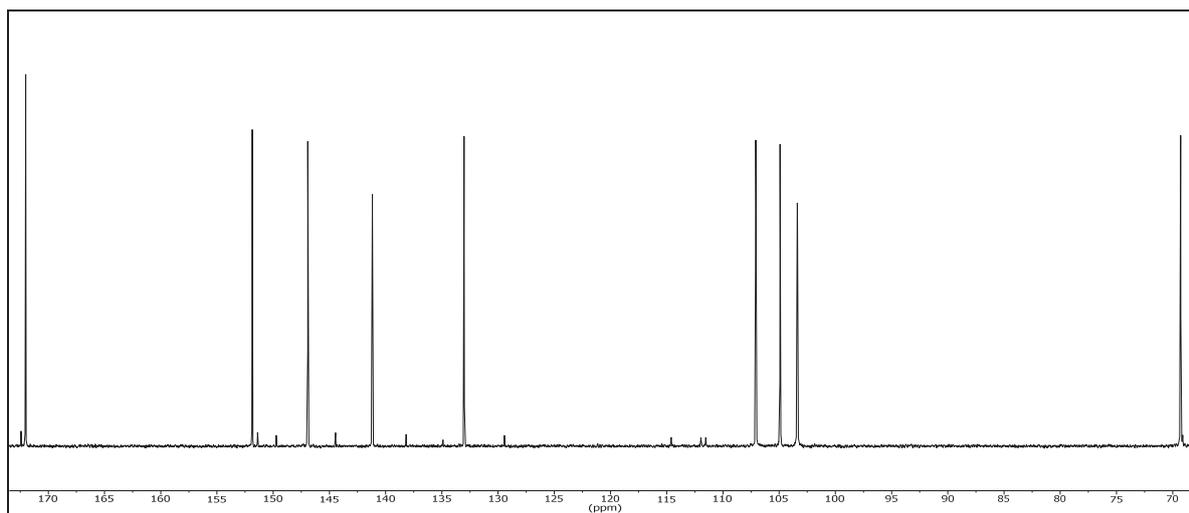


Abbildung 231: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) von **104**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 172.03$ (8-C), 151.87 (5-C), 146.91 (4-C), 141.19 (2-C), 133.03 (3-C), 107.09 (1-C), 104.92 (6-C), 103.39 (9-C), 69.31 (7-C) ppm.

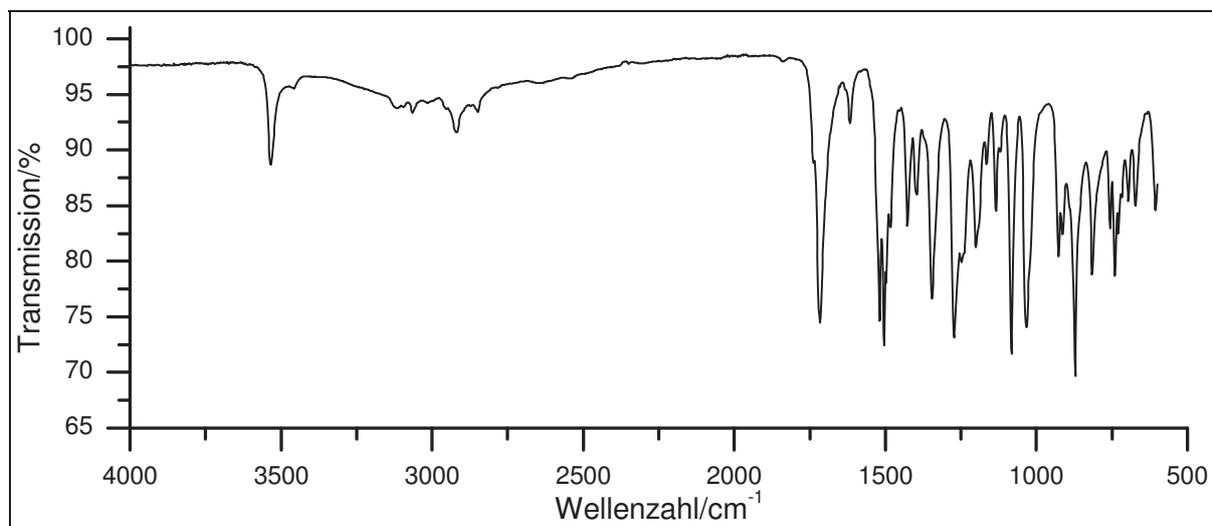


Abbildung 232: IR-Spektrum (KBr) von **104**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3533$ (-O-H-Valenz), 3064 (=C-H-Valenz), 2918 (-C-H-Valenz), 1716 (-C=O-Valenz), 1519 (-NO₂-Valenz), 1483 (Ringschwingung), 1427 (-CH₂-Deform.), 1346 (-NO₂-Valenz), 1273 , 1082 und 1033 (-C-O-C-Valenz), 927 und 740 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

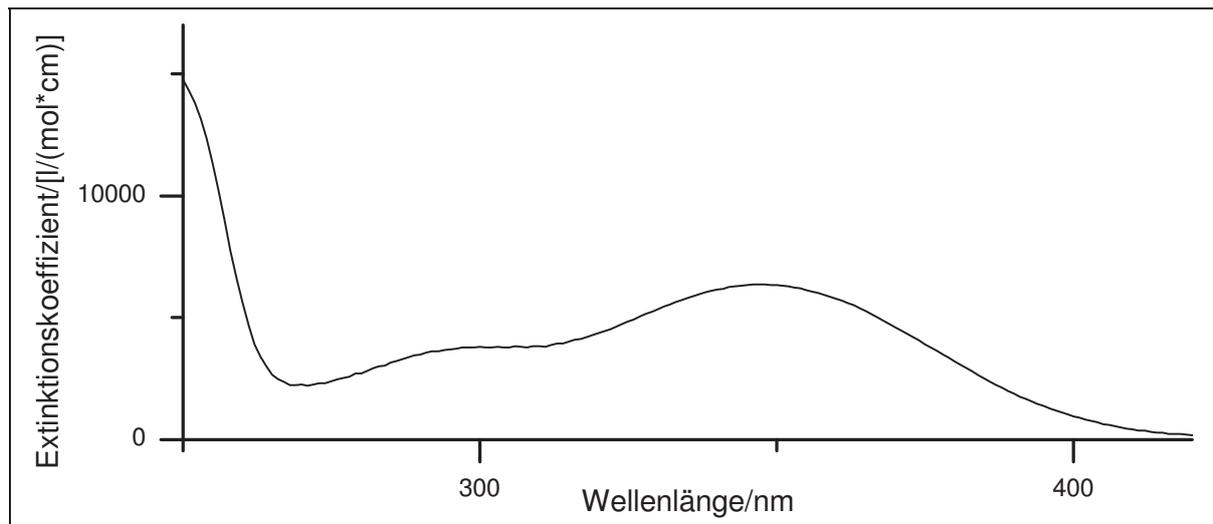


Abbildung 233: UV/Vis-Spektrum von **104** in Chloroform

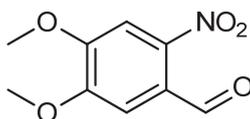
UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} /[l/(mol*cm)]) = 300 (3799), 348 (6361) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 120 °C)

m/z (%): 241 (5) [M+2]⁺, 196 (65), 177 (35), 164 (27), 150 (9), 148 (47), 147 (100), 134 (33), 122 (21), 121 (16), 120 (21), 119 (21), 118 (15), 106 (9), 79 (16), 77 (8), 69 (15), 65 (14), 63 (27), 61 (18), 54 (18), 52 (17), 51 (13), 50 (8), 49 (8), 43 (12), 42 (8), 38 (10).

Versuch C33:

Darstellung von 4,5-Dimethoxy-2-nitrobenzaldehyd (99)



Es werden 56 ml einer 70%igen Salpetersäure auf 0 °C gekühlt und unter Lichtausschluss 10 g (60 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**96**) unter Rühren dazugegeben. Die Innentemperatur darf 0 °C nicht übersteigen. Die Reaktionsmischung wird 1.5 h bei dieser Temperatur

weiter gerührt und anschließend auf ein Eiswasser-Ethanol-Gemisch gegeben. Der abgesaugte Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol. Als Produkt wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.42 g (56.0 mmol), 50 %

$M(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5) = 211.17 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 127 °C

Lit.^[92]: 128-130 °C

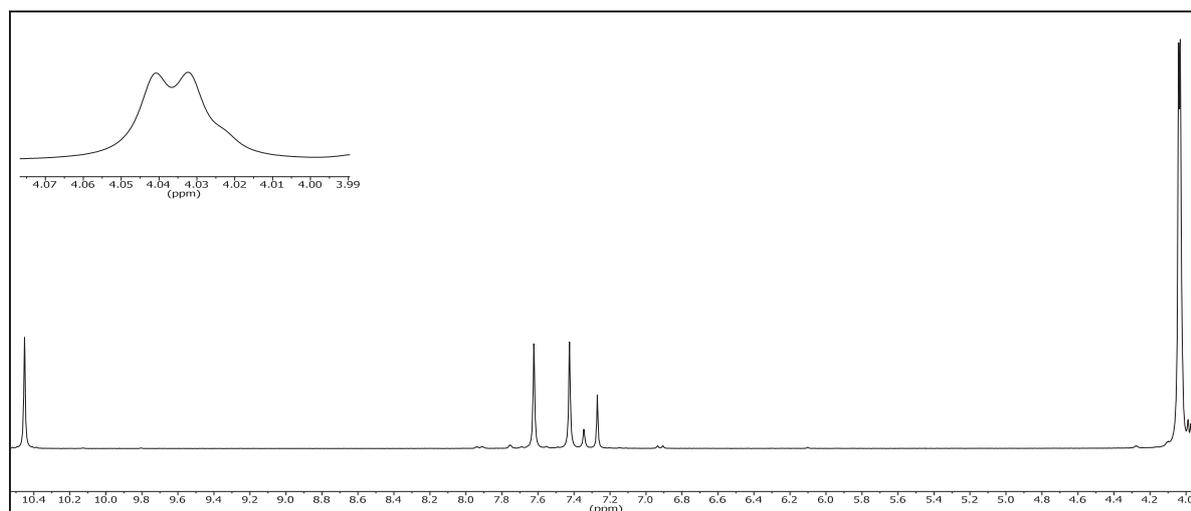


Abbildung 234: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) von **99**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.44$ (s, 1H, 7-H), 7.61 (s, 1H, 3-H), 7.41 (s, 1H, 6-H), 4.03 (s, 3H, 9-H), 4.02 (s, 3H, 8-H) ppm.

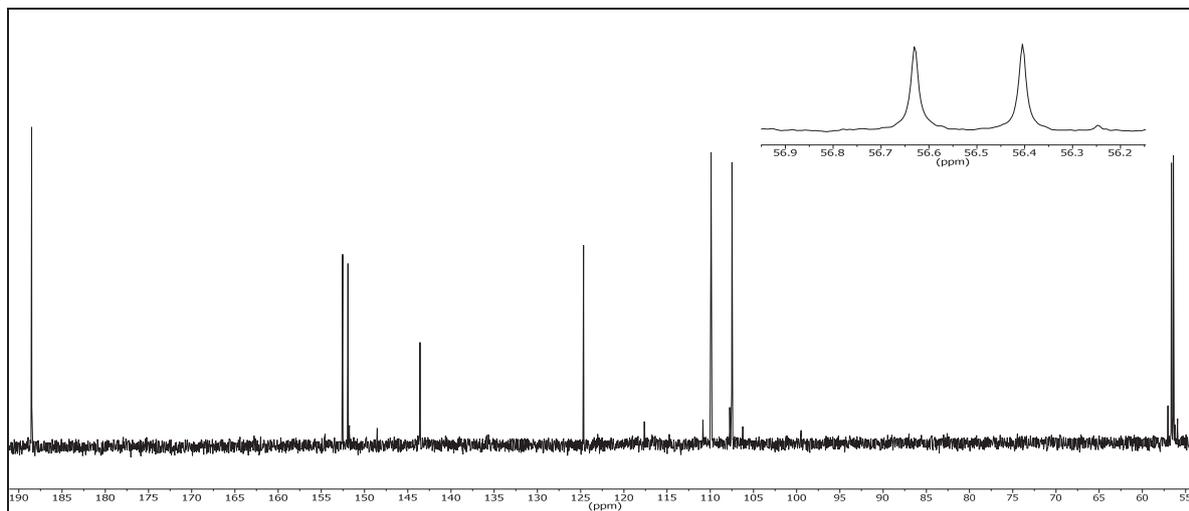
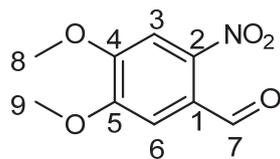


Abbildung 235: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **99**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 188.54$ (7-C), 152.55 (5-C), 151.93 (4-C), 143.61 (2-C), 124.67 (1-C), 109.93 (6-C), 107.51 (3-C), 56.63 (8-C), 56.41 (9-C) ppm.

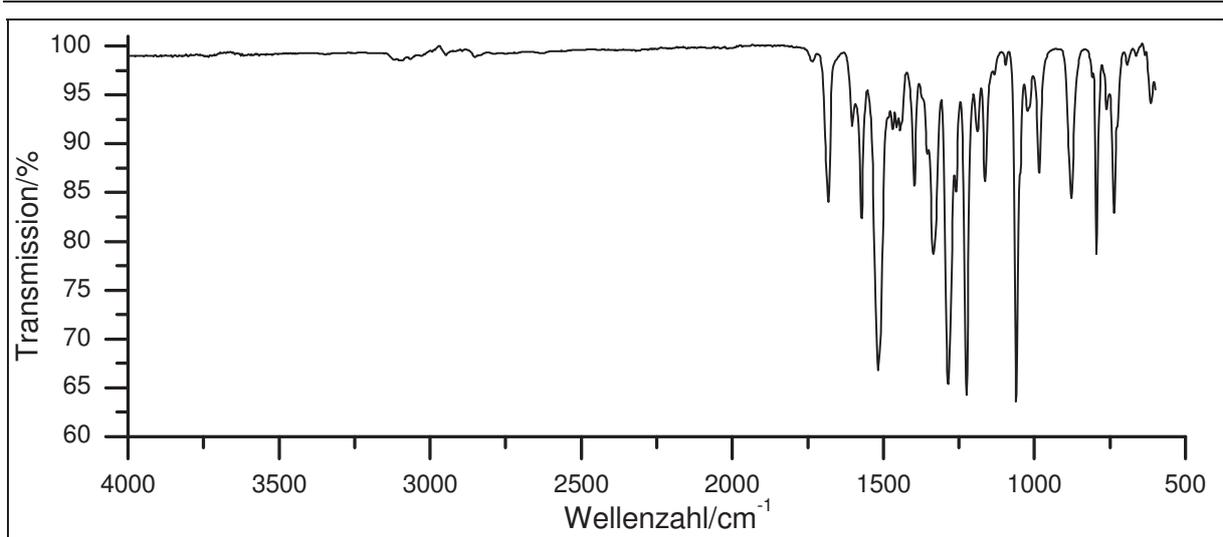


Abbildung 236: IR-Spektrum (KBr) von **99**

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1681 (-C-H-Valenz), 1602 (Ringschwingung), 1517 und 1334 (-NO₂-Valenz), 1469 und 1444 (-CH₃-Deform.), 1284, 1259, 1224, 1060 und 1022 (-C-O-C-Valenz), 983, 794, 759 und 726 (=C-H-Deform.) cm⁻¹.

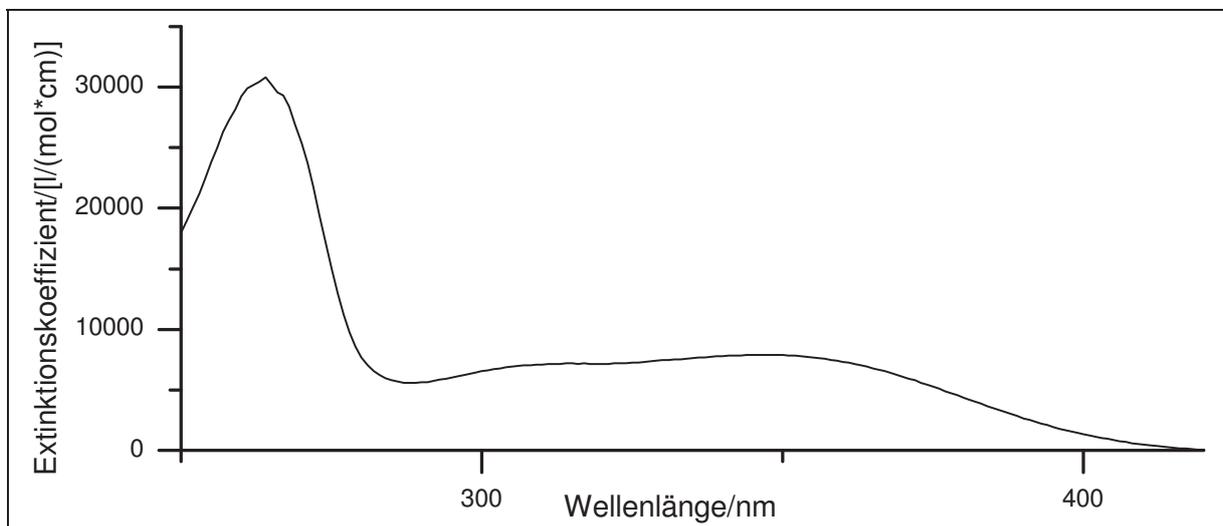


Abbildung 237: UV/Vis-Spektrum von **99** in Chloroform

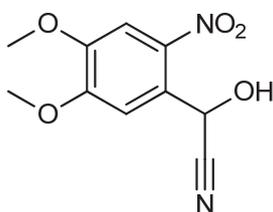
UV/Vis (Chloroform): λ_{max} (ϵ_{max} /[l/(mol*cm)]) = 263 (30461), 310 (7095), 348 (7914) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 60 °C)

m/z (%): 212 (6) [M+1]⁺, 211 (49) [M]⁺, 183 (13), 182 (10), 181 (100), 165 (8), 164 (22), 150 (12), 138 (37), 137 (33), 135 (73), 134 (15), 125 (57), 122 (11), 120 (17), 109 (41), 107 (10), 106 (20), 94 (27), 92 (25), 91 (9), 82 (10), 79 (30), 78 (9), 77 (16), 75 (9), 69 (13), 62 (10), 61 (10), 52 (13), 50 (31), 49 (22), 38 (9).

Versuch C34:

Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)acetonitril (102)



Es werden 11.7 g (55.0 mmol) 4,5-Methylenedioxy-2-nitrobenzaldehyd (**99**) in 70 ml Essigsäure p. a. vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 30 min 11.0 g (267 mmol) Kaliumcyanid p. a. in 25 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt und anschließend auf 100 ml Wasser gegeben. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 60 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen daraufhin zweimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit dem Feststoff, der zuvor abfiltriert wurde vereinigt und kann ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 9.28 g (39.0 mmol), 71 %

M (C₁₀H₁₀N₂O₅) = 238.20 g/mol

Schmelzpunkt: 140 °C

Lit.^[93]: 148-150 °C

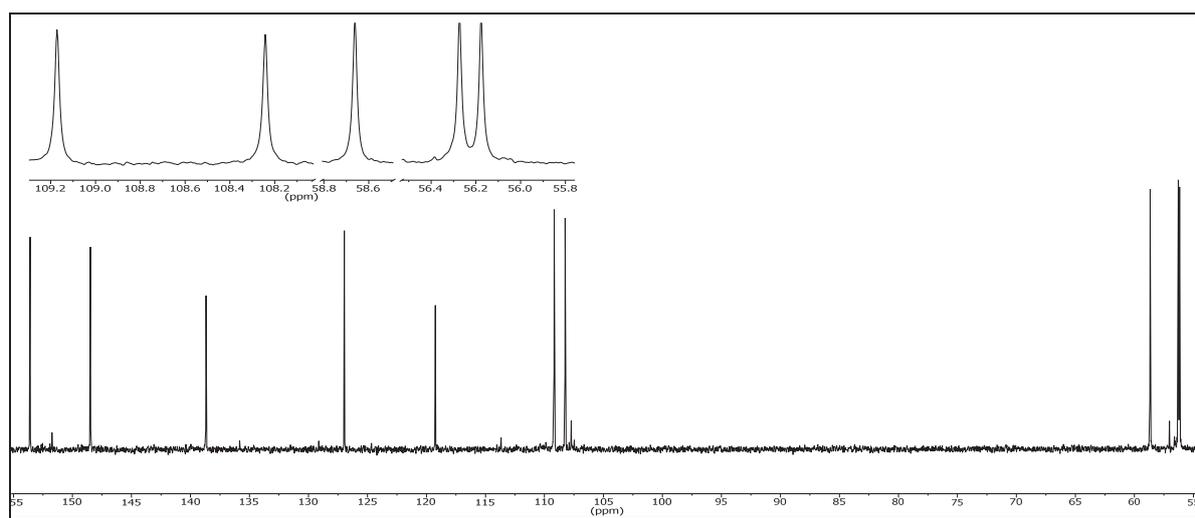
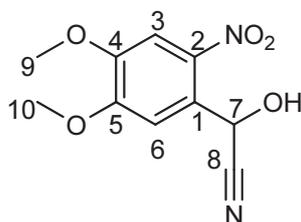


Abbildung 238: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6) von **102**

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 153.61$ (5-C), 148.50 (2-C), 138.69 (4-C), 126.97 (3-C), 119.26 (8-C), 109.18 (1-C), 108.25 (6-C), 58.67 (7-C), 56.28 (10-C), 56.18 (9-C) ppm.



6. Experimententeil

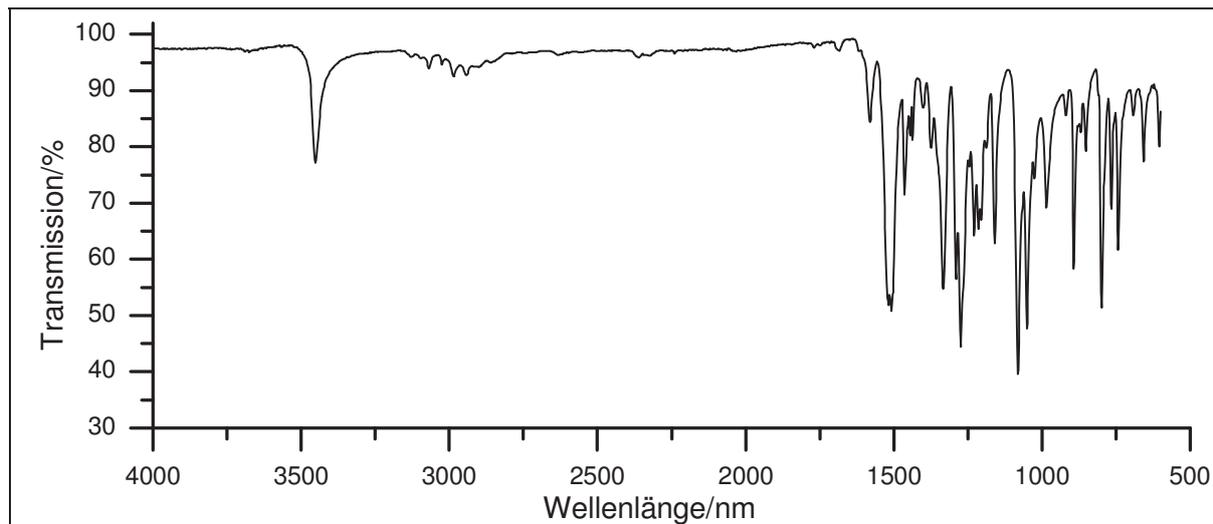


Abbildung 239: IR-Spektrum (KBr) von **102**

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3452$ (-O-H-Valenz), 1517 (-NO₂-Valenz), 1508 (Ringschwingung), 1463 und 1402 (-CH₃-Deform.), 1290 und 1274 (-NO₂-Valenz), 1228 und 1215 (-C-O-C-Valenz), 1205 und 1159 (-C-O-Valenz), 1082, 1051 und 1026 (-C-O-C-Valenz), 985, 798, 765 und 742 (=C-H-Deform.), 692 (-CH₂-Deform.) cm⁻¹.

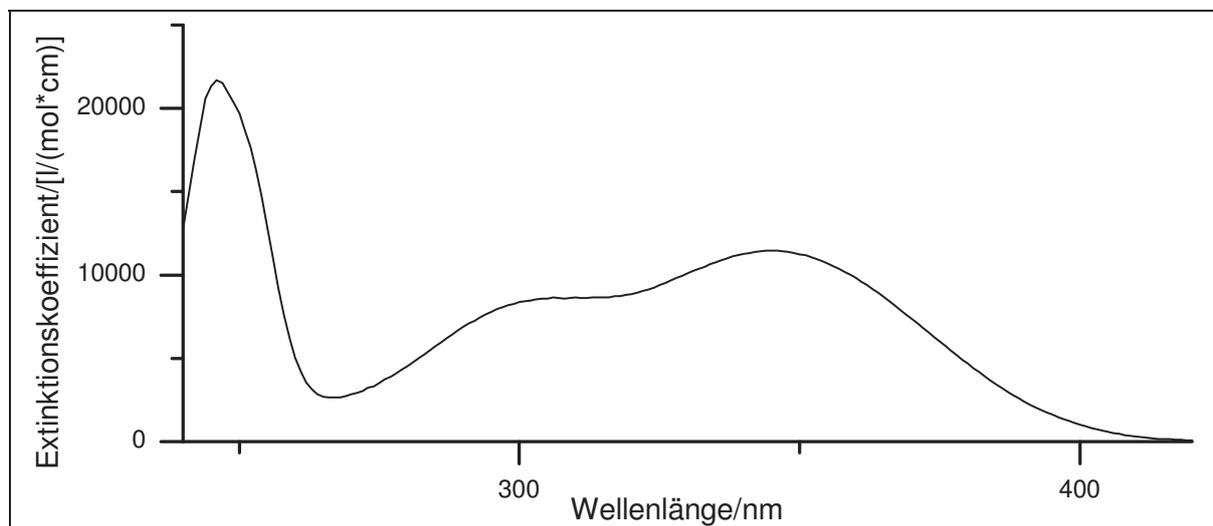
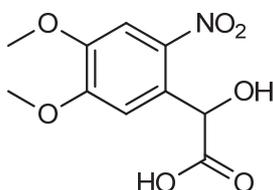


Abbildung 240: UV/Vis-Spektrum von **102** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): $\lambda_{\max} (\epsilon_{\max}/[l/(mol*cm)]) = 306 (8644), 343 (11425)$ nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 80 °C)

m/z (%): 239 (1) [M+1]⁺, 238 (2) [M]⁺, 228 (18), 211 (50), 183 (15), 182 (10), 181 (100), 164 (8), 163 (22), 150 (12), 138 (37), 137 (33), 136 (73), 134 (15), 136 (73), 134 (15), 125 (56), 122 (11), 120 (18), 109 (40), 107 (11), 106 (21), 94 (28), 92 (27), 91 (10), 82 (11), 79 (31), 78 (10), 77 (17), 75 (9), 69 (15), 66 (8), 63 (11), 61 (11), 52 (14), 50 (32), 49 (24), 38 (10).

Versuch C35:**Darstellung von 2-Hydroxy-2-(4,5-methyldioxy-2-nitrophenyl)essigsäure (105)**

Es werden 9.3 g (39 mmol) 2-Hydroxy-2-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)acetonitril (**102**) in 74 ml 20%iger Salzsäure 3 h zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird der Reaktionsansatz abgekühlt und auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und nicht verworfen, da ein Teil des Produktes gelegentlich ausfällt. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit jeweils 30 ml Wasser gewaschen. Daraufhin wird das Rohprodukt über Natriumsulfat getrocknet und das restliche Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird verworfen und die wässrige Phase mit 20%iger Salzsäure angesäuert und anschließend dreimal mit jeweils 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das wird Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

6. Experimental part

Ausbeute: 8.59 g (33.0 mmol), 86 %

$M(C_{10}H_{11}NO_7) = 257.20 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 170 °C

Lit.^[94]: 169-172 °C

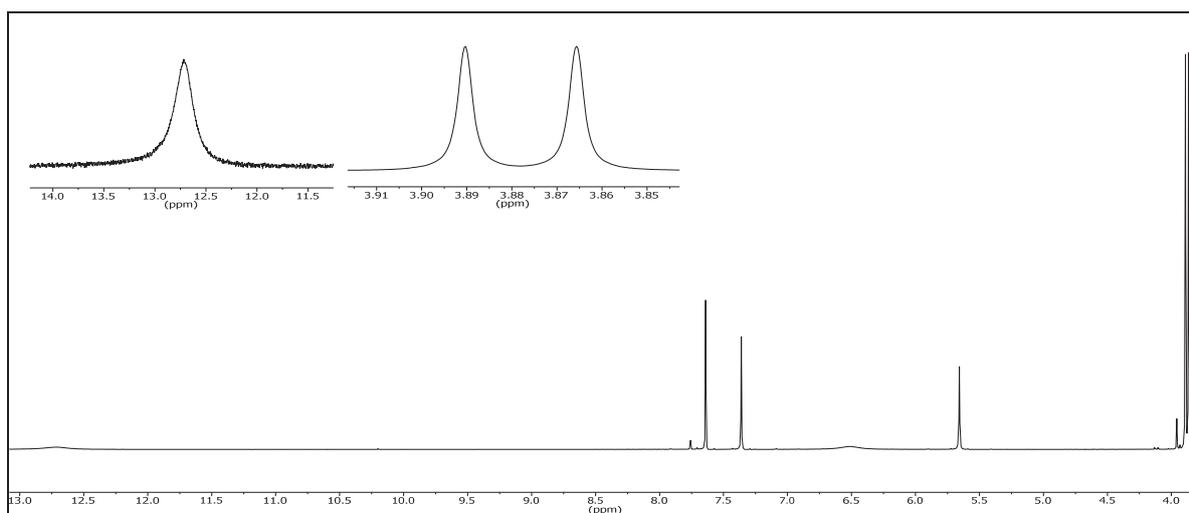
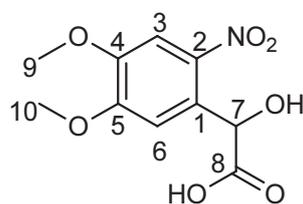


Abbildung 241: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) von **105**

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 12.72$ (s, 1H, -COOH), 7.64 (s, 1H, 3-H), 7.36 (s, 1H, 6-H), 5.66 (s, 1H, 7-H), 3.89 (s, 3H, 10-H), 3.87 (s, 3H, 9-H) ppm.



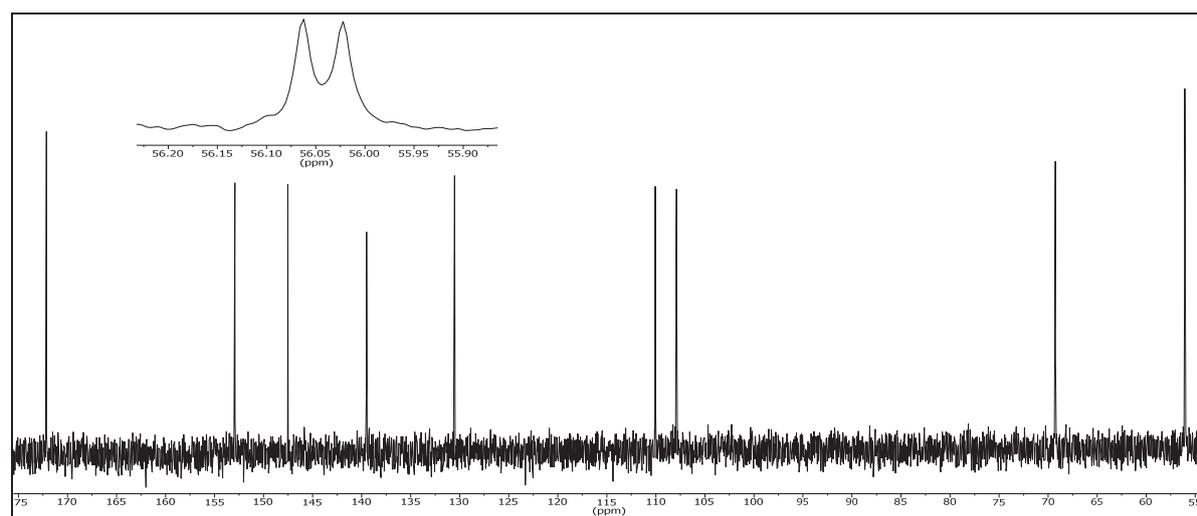


Abbildung 242: $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) von 105

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 172.14 (8-C), 152.93 (5-C), 147.52 (2-C), 139.49 (4-C), 130.53 (1-C), 110.05 (3-C), 107.90 (6-C), 69.26 (7-C), 56.06 (10-C), 56.02 (9-C) ppm.

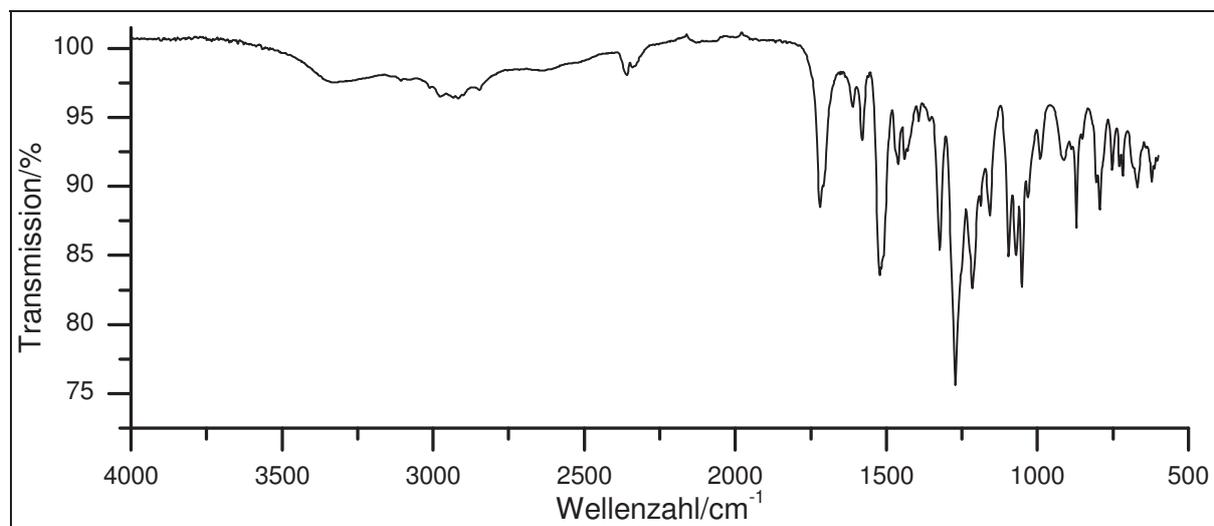


Abbildung 243: IR-Spektrum (KBr) von 105

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3107 (-C-H-Valenz), 3010 (=C-H-Valenz), 2848 und 2976 (-C-H-Valenz), 1718 und 1708 (-C=O-Valenz), 1610 (Ringschwingung), 1579 (-C-O-Valenz), 1517 (-NO₂-Valenz), 1460, 1438 und 1431 (-CH₃-Deform.), 1392 (-CH₃-Valenz), 1357 (-C-O-Valenz), 1323, 1271 und 1215 (-C-O-C-Valenz), 1188 und 1157 (-C-O-Valenz), 991, 806 und 754 (=C-H-Deform.) cm^{-1} .

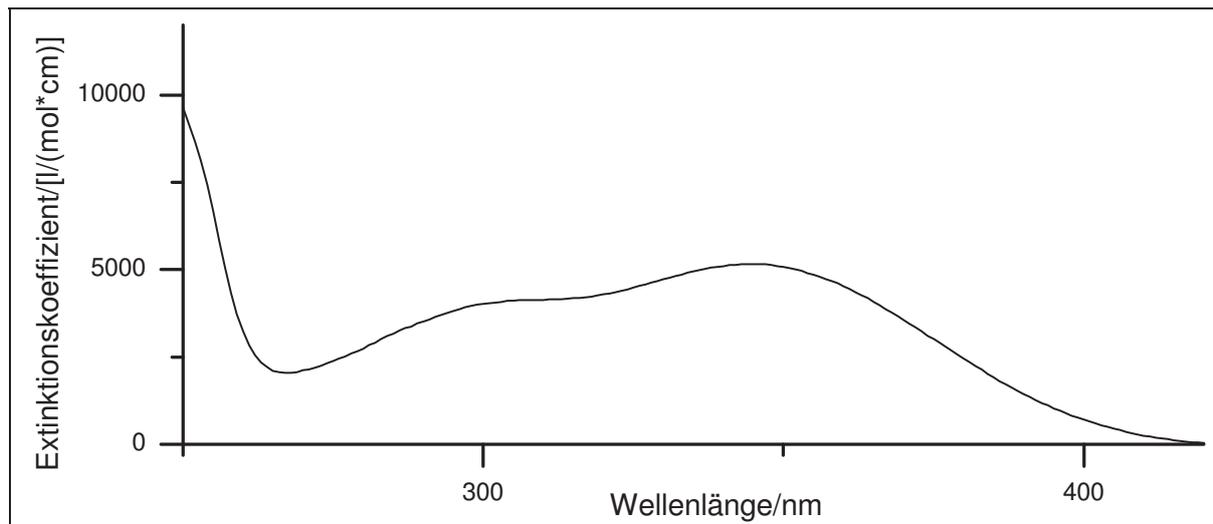


Abbildung 244: UV/Vis-Spektrum von **105** in Chloroform

UV/Vis (Chloroform): λ_{\max} (ϵ_{\max} [l/(mol*cm)]) = 245 (10692), 300 (4015), 344 (5159) nm.

Massenspektrum (EI, Pt.: 130 °C)

m/z (%): 257 (9) [M]⁺, 239 (8), 212 (69), 198 (8), 197 (9), 193 (36), 182 (13), 181 (20), 179 (10), 166 (13), 165 (13), 164 (23), 163 (82), 152 (9), 151 (23), 149 (17), 148 (8), 139 (10), 137 (13), 136 (20), 135 (100), 134 (13), 125 (18), 123 (8), 122 (13), 121 (16), 120 (12), 111 (17), 109 (11), 108 (18), 107 (18), 106 (13), 97 (18), 95 (8), 94 (21), 93 (10), 92 (13), 93 (10), 92 (13), 85 (14), 83 (15), 82 (10), 81 (12), 78 (17), 77 (13), 71 (18), 69 (18), 67 (9), 62 (8), 57 (26), 54 (18), 52 (11), 51 (9), 50 (16), 49 (8), 43 (15), 42 (25), 40 (11), 38 (8).

- [1] C. Bochet, Chromatic Orthogonality in Organic Synthesis, *Synlett*, **2004**, 2268 - 2274.
- [2] H. Liu, Y. Li, S. Xiao, H. Gan, T. Jiu, H. Li, L. Jiang, D. Zhu, D. Yu, B. Xiang, Y. Chen, Synthesis of Organic One-Dimensional Nanomaterials by Solid-Phase Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125*, 10794 - 10795.
- [3] M. Kardos, DRP 276357, 14. Juni 1913, *Chem. Zentralbl*, **1914**, *2*, 553.
- [4] G. Geissler, H. Remy, in *Chem. Abstr*, Vol. 57, **1962**, p. P11346f.
- [5] H. Langhals, *Helv.Chim.*, **2005**, *88*, 1309-1343.
- [6] S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1988**, *121*, 225 - 230.
- [7] H. Langhals, S. Demming, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.*, **1991**, *333*, 733 - 748.
- [8] P. M. O'Neil et al., *Science*, **1992**, *257*, 63 - 65.
- [9] H. Tröster, *Dyes Pigm.*, **1983**, *4*, 171 - 177.
- [10] H. Kaiser, H. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 539 - 535.
- [11] W. Dilthey, R. Wizinger, Extension of Witt's color theory on coordination chemical grounds, *J. prakt. Chem*, **1928**, *118*, 321 - 348.
- [12] H. Zollinger, *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Weinheim, **1991**.
- [13] W. König, Über den Begriff der Polymethinfarbstoffe und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie, *Journal für praktische Chemie*, **1926**, *112*, 1 - 36.
- [14] J. Baggerman, D. C. Jagesar, R. A. L. Vallée, J. Hofkens, F. C. De Schryver, F. Schelhase, F. Vögtle, A. M. Brouwer, Fluorescent Perylene Diimide Rotaxanes: Spectroscopic Signatures of Wheel–Chromophore Interactions, *Chemistry - A European Journal*, **2007**, *13*, 1291 - 1299.
- [15] H. Langhals, Synthese von hochreinen Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen in großen Mengen - gezielte Darstellung von Atrop-Isomeren, *Chemische Berichte*, **1985**, *118*, 4641 - 4645.

- [16] F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, W. Schärfl, W. Ibach, O. Holtricher, Hierarchical Self-Organization of Perylene Bisimide–Melamine Assemblies to Fluorescent Mesoscopic Superstructures, *Chemistry - A European Journal*, **2000**, *6*, 3871 - 3886.
- [17] Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, Quaterylenebis(dicarboximide)s: near infrared absorbing and emitting dyes, *Journal of Materials Chemistry*, **1998**, *8*, 2357 - 2369.
- [18] L. D. Wescott, D. L. Mattern, Donor– σ –Acceptor Molecules Incorporating a Nonadecyl-Swallowtailed Perylenediimide Acceptor, *The Journal of Organic Chemistry*, **2003**, *68*, 10058 - 10066.
- [19] F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, Synthesis of Diazadibenzoperylenes and Characterization of Their Structural, Optical, Redox, and Coordination Properties, *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, *67*, 3037 - 3044.
- [20] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, Synthesis of perylene-3,4-dicarboximides — Novel highly photostable fluorescent dyes, *Liebigs Annalen*, **1995**, 1229 - 1244.
- [21] W. Yue, Y. Zhao, S. Shao, H. Tian, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, Novel NIR-absorbing conjugated polymers for efficient polymer solar cells: effect of alkyl chain length on device performance, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, *19*, 2199 - 2206.
- [22] P. Blanke, Gezielte Steuerung der Absorption von Perylenfarbstoffen durch Kernsubstitution, *Dissertation*, LMU (München), **2002**.
- [23] L. Perrin, P. Hudhomme, Synthesis, Electrochemical and Optical Absorption Properties of New Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) and Perylene-3,4:9,10-bis(benzimidazole) Derivatives, *European journal of organic chemistry*, **2011**, 5427 - 5440.
- [24] A. Wicklein, P. Kohn, L. Ghazaryan, Synthesis and structure elucidation of discotic liquid crystalline perylene imide benzimidazole, *Chem. Commun.*, **2010**, *45*, 2328 - 2330.
- [25] H. Langhals, P. von Unold, M. Speckbacher, Balanced Decarboxylation of Aromatic Polyacids – A One-Step Synthesis of Perylene-3,4-dicarboxylic Anhydride, *Liebigs Annalen* **1997**, 467 - 468.
- [26] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, Synthese von nichtsymmetrisch substituierten Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen, *Chemische Berichte*, **1991**, *124*, 529 - 535.
- [27] H. J. Kitto, E. Schwartz, M. Nijemeisland, M. Koepf, Post-modification of helical dipeptido polyisocyanides using the ‘click’ reaction, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 5615 - 5624.
- [28] P. Appel, Beiträge zur Synthese von substituierten Perylenfarbstoffen, *Masterarbeit*, HHU (Düsseldorf), **2014**.
-

-
- [29] K. Kawasaki, T. Tsuji, K. Hirase, M. Miyano, Y. Imoto, M. Iwamoto, Amino acids and peptides. XIII. Synthetic studies on N-terminal tripeptide amide analogs of fibrin alpha-chain, *chemical & pharmaceutical bulletin*, **1991**, *39*, 584 - 589.
- [30] W. Qiu, S. Chen, X. Sun, Y. Liu, D. Zhu, Suzuki Coupling Reaction of 1,6,7,12-Tetrabromoperylene Bisimide, *Organic letters*, **2006**, *8*, 867 - 870.
- [31] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. Saha Möller, N. Kocher, D. Stalke, Preparation and Characterization of Regioisomerically Pure 1,7-Disubstituted Perylene Bisimide Dyes, *Journal of organic chemistry*, **2004**, *69*, 7933 - 7939.
- [32] M. Franceschin, A. Alvino, G. Ortaggi, A. Bianco, New hydrosoluble perylene and coronene derivatives, *Tetrahedron letters*, **2004**, *45*, 9015 - 9020.
- [33] L. Hao, W. Jiang, Z. Wang, Integration of nitrogen into coronene bisimides, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 9234 - 9239.
- [34] H. Langhals, S. Kirner, Novel Fluorescent Dyes by the Extension of the Core of Perylenetetracarboxylic Bisimides, *European journal of organic chemistry*, **2000**, 365 - 380.
- [35] S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, Electroluminescent Diodes from Complementary Discotic Benzoperylenes, *ChemPhysChem*, **2003**, *4*, 983 - 985.
- [36] A. Obermeier, Darstellung neuer Farbstoffe auf Basis der Perylenbisimide zur Fluoreszenzmarkierung und Farbstoffe mit NIR-Fluoreszenz, *Dissertation*, LMU (Muenchen), **2008**.
- [37] H. Langhals, M. Rauscher, NIR Absorption of Perylene Dyes and Fluorescence with Large Stokes' Shift by Simple Deprotonation, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, **2013**, *68*, 683 - 686.
- [38] G. Ciamician, P. Silber, Chemische Lichtwirkungen, *Chem. Ber.*, **1901**, *34*, 2040 - 2046.
- [39] J. A. Barltrop, P. J. Plant, P. Schofield, Photosensitive protective groups, *Chemical Communications (London)*, **1966**, 822 - 823.
- [40] A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, Photosensitive protecting groups, *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, *92*, 6333 - 6335.
- [41] J. Engels, E. Schläger, Synthesis, structure, and reactivity of adenosine cyclic 3',5'-phosphate-benzyltriesters, *Journal of medicinal chemistry*, **1977**, *20*, 907 - 911.
- [42] J. Engels, R. Reidys, Synthesis and application of the photolabile guanosine 3',5'-phosphoric-o-nitrobenzylester, *Experientia*, **1978**, *34*, 14 - 15.
- [43] J. Kaplan, B. Forbush, J. Hoffman, Rapid photolytic release of adenosine 5'-triphosphate from a protected analog: utilization by the sodium:potassium pump of human red blood cell ghosts, *Biochemistry*, **1978**, *17*, 1929 - 1935.
-

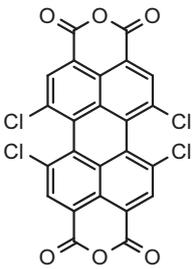
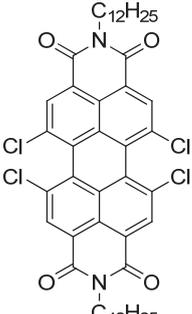
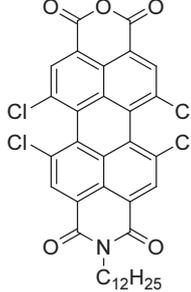
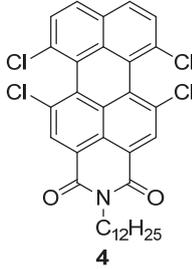
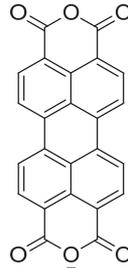
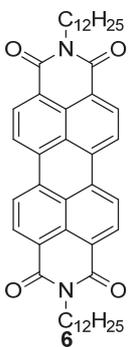
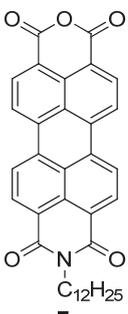
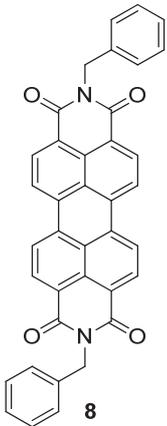
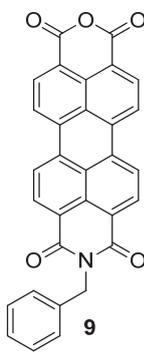
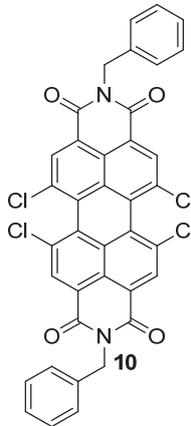
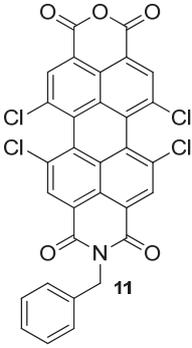
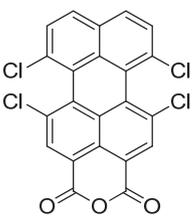
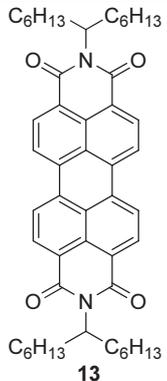
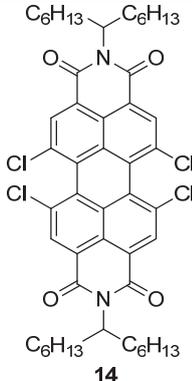
- [44] L. Niu, G. Hess, An acetylcholine receptor regulatory site in BC3H1 cells: Characterized by laser-pulse photolysis in the microsecond-to-millisecond time region, *Biochemistry*, **1993**, *32*, 3831 - 3835.
- [45] C. Zscherp, A. Barth, *Biochemistry*, **2001**, *40*, 1875 - 1883.
- [46] E. Hafizoglu, Auf dem Weg zu wasserlöslichen und batho-chrom absorbierenden Caged Compounds, *Diplomarbeit*, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, **2012**.
- [47] B. Bier, Optische Schalter und Fluoreszenzsonden-Design, Synthese und Untersuchung von neuen Werkzeugen für biophysikalische und medizinische Studien, *Dissertation*, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, **2011**.
- [48] F. Bley, Design, Synthese und Untersuchung von o-Nitrobenzylsystemen mit gesteigerter Bathochromie und Hydrophilie, *Dissertation*, Heinrich Heine Universität, **2005**.
- [49] K. Schaper, Photolabile Schutzgruppen als Werkzeuge in der Biophysik und der organischen Synthese, Untersuchungen zum Mechanismus und Design neuer Werkzeuge, *Habilitationsschrift*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2003**.
- [50] D. Gravel, R. Giasson, D. Blanchet, R. W. Yip, D. K. Sharma, Photochemistry of the o-nitrobenzyl system in solution: effects of distance and geometrical constraint on the hydrogen transfer mechanism in the excited state, *Canadian journal of chemistry*, **1991**, *69*, 1193 - 1200.
- [51] C. Kosmidis, H. S. Ledingham, T. Kilic, R. P. McCanny, A. J. Singhal, W. Langley, Shaikh, On the Fragmentation of Nitrobenzene and Nitrotoluenes Induced by a Femtosecond Laser at 375 nm, *The journal of physical chemistry. A*, **1997**, *101*, 2264 - 2270.
- [52] K. Schaper, D. Dommaschke, S. Globisch, S. Madani-Mobarekeh, AM1 calculations on the mechanism of the o-nitrobenzyl photochemistry, *Journal of Information Recording*, **2000**, *25*, 339 - 354.
- [53] F. Bley, K. Schaper, H. Görner, Photoprocesses of Molecules with 2-Nitrobenzyl Protecting Groups and Caged Organic Acids, *Photochemistry and photobiology*, **2007**, *84*, 071027164408004.
- [54] T. Schmierer, F. Bley, K. Schaper, P. Gilch, The early processes in the photochemistry of ortho-nitrobenzyl acetate, *Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry*, **2011**, *217*, 363 - 368.
- [55] R. Givens, L. W. Kueper, Photochemistry of phosphate esters, *Chemical reviews*, **1993**, *93*, 55 - 66.
- [56] K. Gee, L. Niu, K. Schaper, V. Jayaraman, G. Hess, *Biochemistry*, **1999**, *38*, 3140 - 3147.
- [57] L. Niu, K. Gee, K. Schaper, G. Hess, *Biochemistry*, **1996**, *35*, 2030 - 2036.
-

-
- [58] K. Schaper, S. Madani Mobarekeh, P. Doro, D. Maydt, The α ,5-Dicarboxy-2-nitrobenzyl Caging Group, a Tool for Biophysical Applications with Improved Hydrophilicity: Synthesis, Photochemical Properties and Biological Characterization, *Photochemistry and photobiology*, **2010**, *86*, 1247 - 1254.
- [59] K. Schaper, S. A. Mobarekeh, C. Grewer, Synthesis and Photophysical Characterization of a New, Highly Hydrophilic Caging Group, *European journal of organic chemistry*, **2002**, 1037 - 1046.
- [60] M. Schelhaas, H. Waldmann, Schutzgruppenstrategien in der organischen Synthese, *Angewandte Chemie*, **1996**, *108*, 2192 - 2219.
- [61] B. Amit, U. Zehavi, A. Patchornik, Photosensitive Protecting Groups - A Review, *Israel Journal of Chemistry*, **1974**, *12*, 103-113.
- [62] V. N. Rajasekharan-Pillai, P. Rajasekharan, Photoremovable Protecting Groups in Organic Synthesis, *Synthesis*, **1980**, 1 - 26.
- [63] C. G. Bochet, Photolabile protecting groups and linkers, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **2002**, 125 - 142.
- [64] A. Pelliccioli, J. Wirz, Photoremovable protecting groups: reaction mechanisms and applications, *Photochemical & photobiological sciences*, **2002**, *1*, 441 - 458.
- [65] D. Falvey, C. Sundararajan, Photoremovable protecting groups based on electron transfer chemistry, *Photochemical & photobiological sciences*, **2004**, *3*, 831.
- [66] C. Bochet, Orthogonale Photolyse von Schutzgruppen, *Angewandte Chemie*, **2001**, *113*, 2140 - 2142.
- [67] Blanc, *Journal of organic chemistry*, **2002**, *67*, 5567.
- [68] A. Blanc, C. Bochet, Wavelength-Controlled Orthogonal Photolysis of Protecting Groups, *Journal of organic chemistry*, **2002**, *67*, 5567 - 5577.
- [69] A. Blanc, C. Bochet, Isotope Effects in Photochemistry: Application to Chromatic Orthogonality, *Organic letters*, **2007**, *9*, 2649 - 2651.
- [70] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Vol. 2. Auflage*, VCH, **1996**.
- [71] A. Blanc, C. Bochet, Isotope Effects in Photochemistry. 1.o-Nitrobenzyl Alcohol Derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*, 7174 - 7175.
- [72] C. Bochet, *Persönliche Mitteilung*.
- [73] S. Kumar, E. Wachtel, E. Keinan, Hexaalkoxytricycloquinazolines: new discotic liquid crystals, *Journal of organic chemistry*, **1993**, *58*, 3821 - 3827.
- [74] M. Wedel, A. Walter, F. P. Montforts, Synthesis of Metalloporphyrins and Metallochlorins for Immobilization on Electrode Surfaces, *European journal of organic chemistry*, **2001**, 1681 - 1687.
- [75] D. L. Tuleen, W. G. Bentrude, J. C. Martin, Anchimerically Accelerated Bond Homolysis. III.1Polar and Geometric Factors Influencing the Radical Decomposition
-

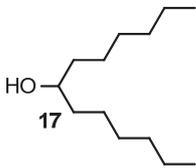
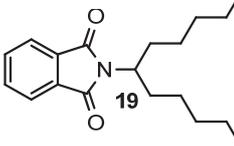
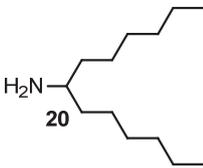
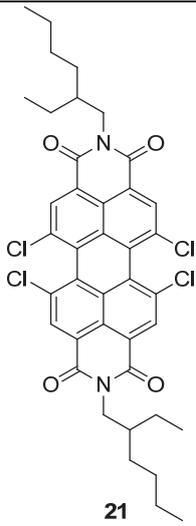
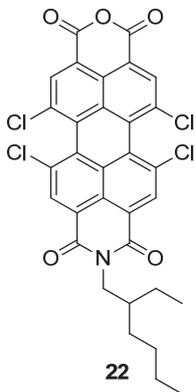
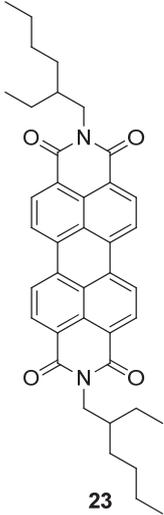
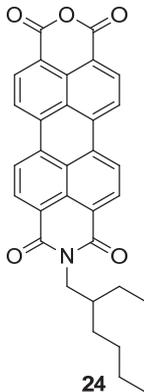
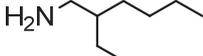
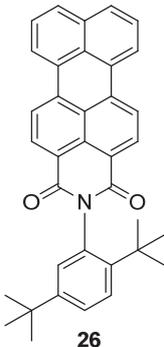
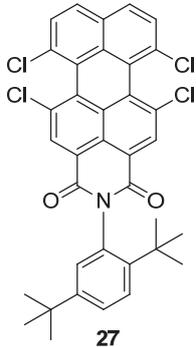
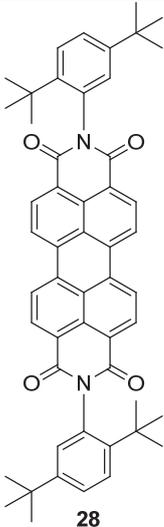
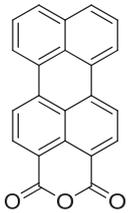
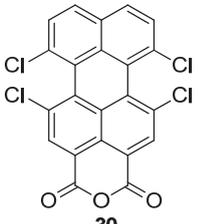
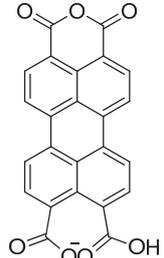
- oft-Butylo-Phenylthioperbenzoate, *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, *85*, 1938 - 1944.
- [76] A. Bianco, P. Passacantilli, G. Righi, Improved Procedure for the Reduction of Esters to Alcohols by Sodium Borohydride, *Synthetic communications*, **1988**, *18*, 1765 - 1771.
- [77] J. L. Charlton, M. M. Alauddin, Asymmetric lignan synthesis. Isolariciresinol dimethyl ether, *The Journal of Organic Chemistry*, **1986**, *51*, 3490 - 3493.
- [78] M. Gorzka, Beiträge zur Synthese von chromatisch orthogonalen photolabilen Schutzgruppen *Bachelorarbeit*, Heinrich Heine Universität (Düsseldorf), **2011**.
- [79] E. Smitskamp-Wilms, J. Brussee, A. van der Gen, G. J. M. van Scharrenburg, J. B. Sloothaak, Hydroxynitrile lyases from almond and sorghum as biocatalysts, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1991**, *110*, 209 - 215.
- [80] W. Flitsch, P. Rußkamp, Studien zur Synthese der Mitomycine, 1. Synthese des Mitosan-Gerüsts durch intramolekulare Kondensation und Reformatskij-Reaktion, *Liebigs Annalen der Chemie*, **1985**, 1398-1412.
- [81] H. Langhals, J. Karolin, B. Å. Johansson, Spectroscopic properties of new and convenient standards for measuring fluorescence quantum yields, *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, **1998**, *94*, 2919 - 2922.
- [82] G. Robinson, *Journal of Chemical Society*, **1914**, *105*, 1460.
- [83] G. Robinson, *Journal of Chemical Society*, **1922**, *121*, 2189.
- [84] M. Scalzo, D. Martino, *Edizione Scientifica*, **1974**, *29*, 459 - 472
- [85] Blanc, *Organic letters*, **2007**, *9*, 2649.
- [86] R. Reinhard, B. Schmidt, Nitrobenzyl-Based Photosensitive Phosphoramidate Mustards: Synthesis and Photochemical Properties of Potential Prodrugs for Cancer Therapy, *Journal of organic chemistry*, **1998**, *63*, 2434 - 2441.
- [87] M. Wilcox, R. Viola, K. Johnson, A. Billington, B. Carpenter, J. McCray, A. Guzikowski, G. Hess, Synthesis of photolabile precursors of amino acid neurotransmitters, *Journal of organic chemistry*, **1990**, *55*, 1585 - 1589.
- [88] J. Corrie, M. Gradwell, *Journal of the Chemical Society*, **1999**, 2977 - 1982.
- [89] Grimsell, *Arkiv för kemi*, **1942**, *15B*, 7.
- [90] R. de Oliveira Lopes, N. C. Romeiro, C. K. F. de Lima, L. Louback da Silva, A. L. Palhares de Miranda, P. G. B. D. Nascimento, F. Q. Cunha, E. J. Barreiro, L. M. Lima, Docking, synthesis and pharmacological activity of novel urea-derivatives designed as p38 MAPK inhibitors, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2012**, *54*, 264 - 271.
- [91] G. Robinson, *Journal of the Chemical Society*, **1914**, *105*, 1466.
-

- [92] Gavara, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 7544.
[93] Aujard, *Chemistry - A European Journal*, **2006**, *12*, 6865.
[94] G. Robinson, *Journal of Chemical Society*, **1915**, *107*, 1755.

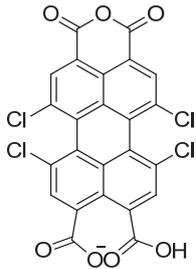
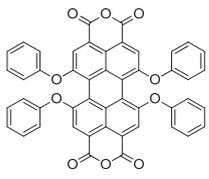
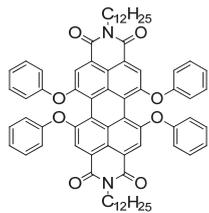
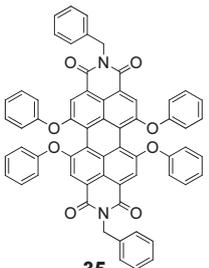
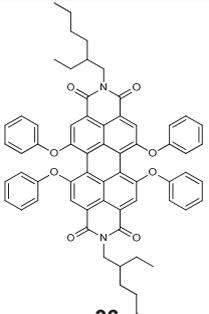
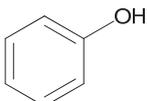
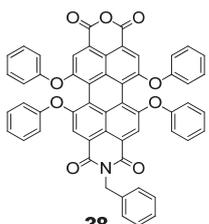
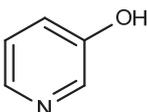
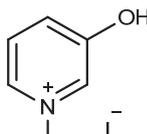
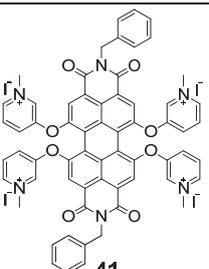
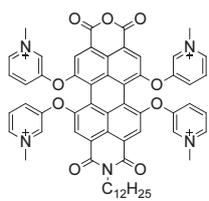
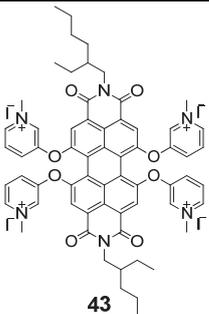
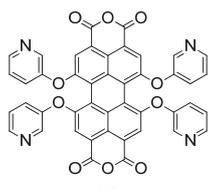
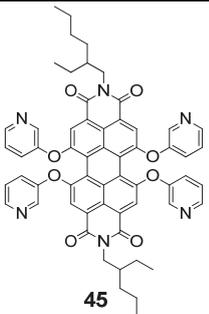
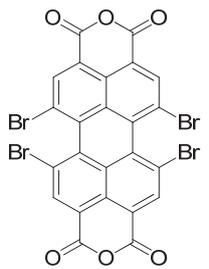
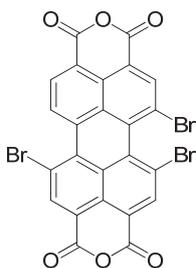
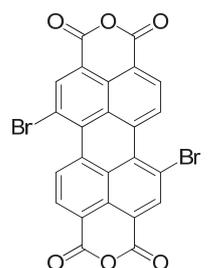
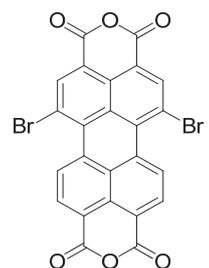
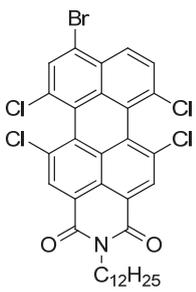
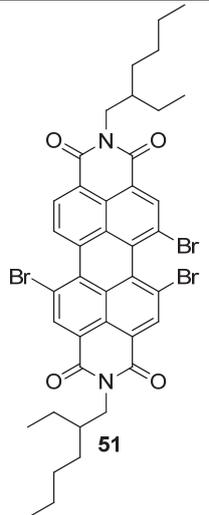
Molekülverzeichnis

 <p>1</p>	 <p>2</p>	 <p>3</p>	 <p>4</p>	 <p>5</p>
 <p>6</p>	 <p>7</p>	 <p>8</p>	 <p>9</p>	 <p>10</p>
 <p>11</p>	 <p>12</p>	 <p>13</p>	 <p>14</p>	 <p>15</p>

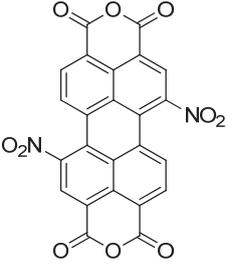
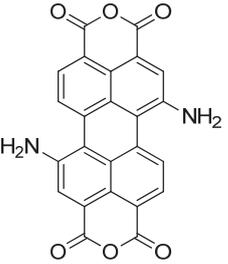
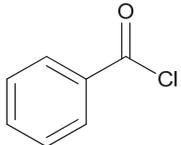
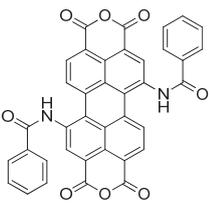
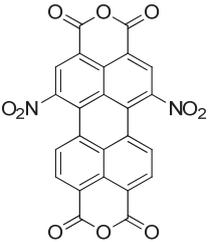
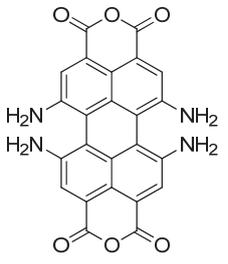
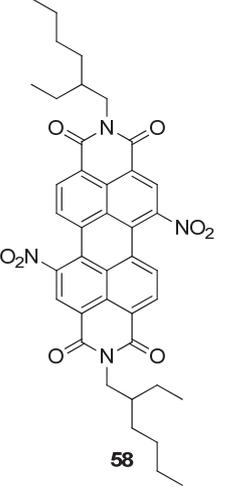
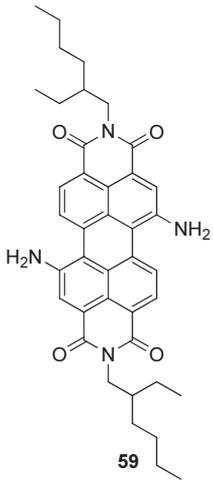
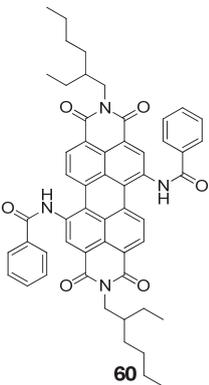
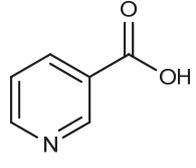
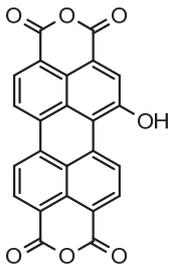
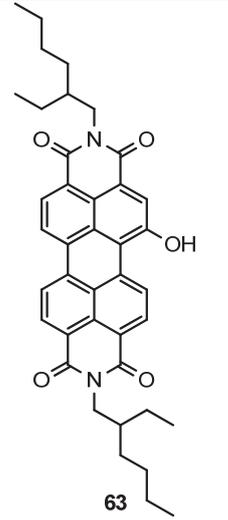
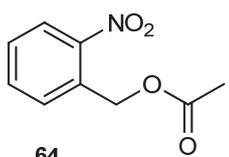
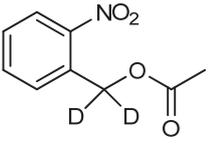
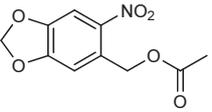
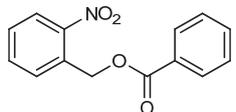
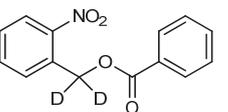
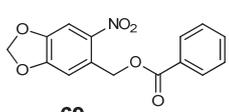
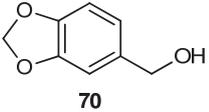
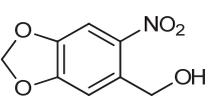
8. Molekülverzeichnis

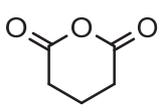
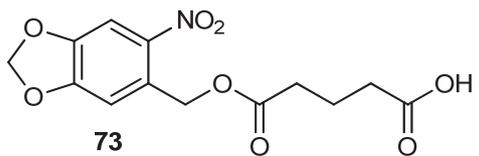
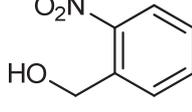
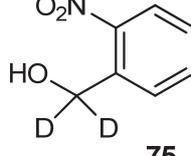
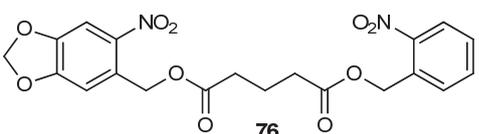
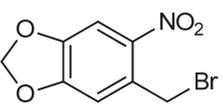
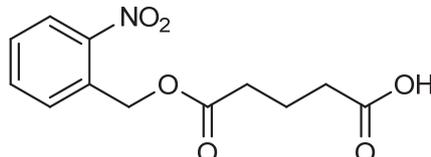
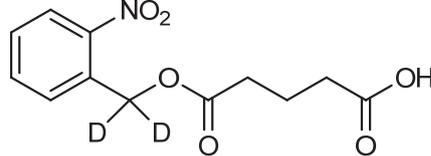
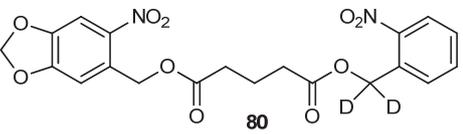
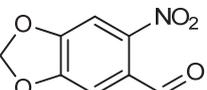
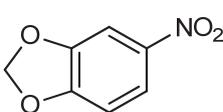
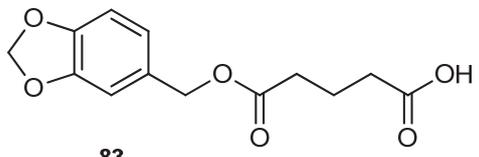
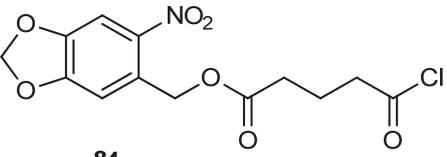
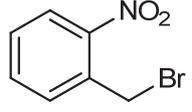
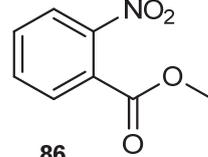
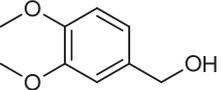
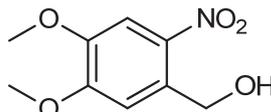
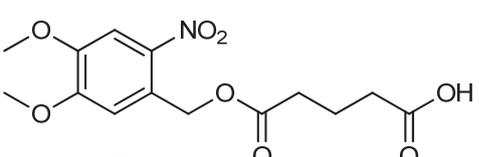
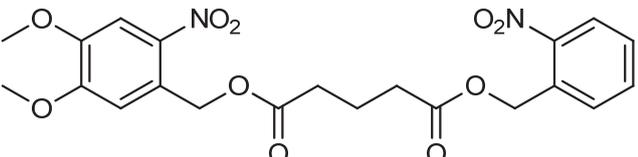
<p>MgBr </p> <p>16</p>	<p>HO </p> <p>17</p>	<p></p> <p>19</p>	<p>H₂N </p> <p>20</p>	<p></p> <p>21</p>
<p></p> <p>22</p>	<p></p> <p>23</p>	<p></p> <p>24</p>	<p>H₂N </p> <p>25</p>	<p></p> <p>26</p>
<p></p> <p>27</p>	<p></p> <p>28</p>	<p></p> <p>29</p>	<p></p> <p>30</p>	<p></p> <p>31</p>

8. Molekülverzeichnis

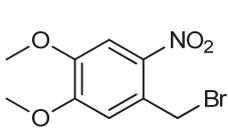
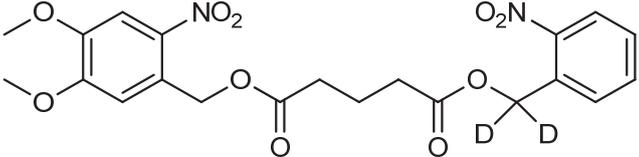
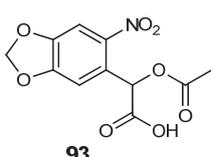
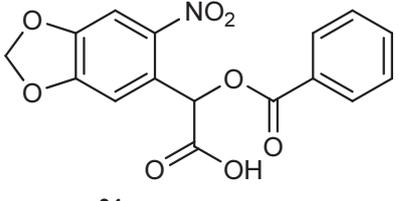
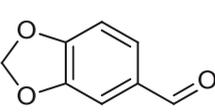
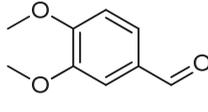
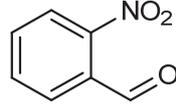
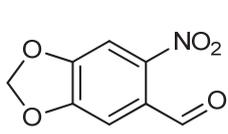
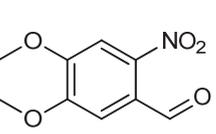
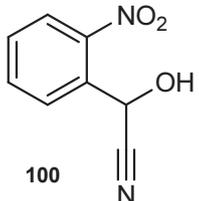
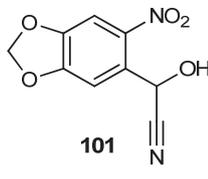
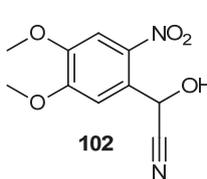
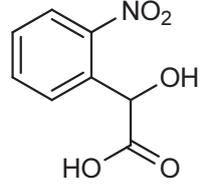
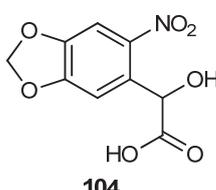
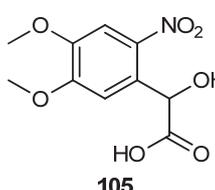
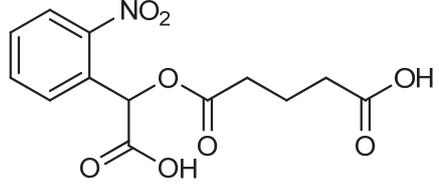
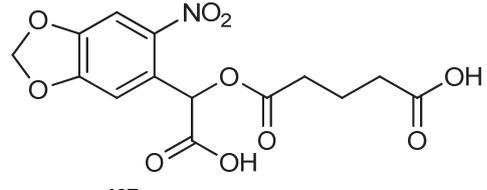
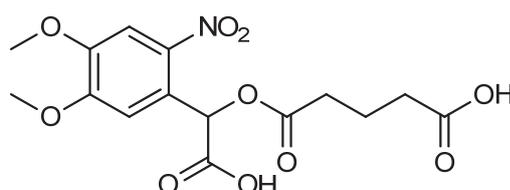
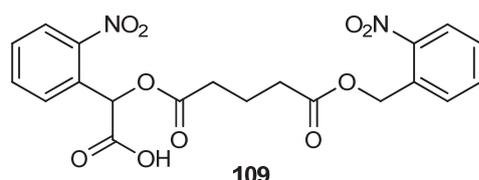
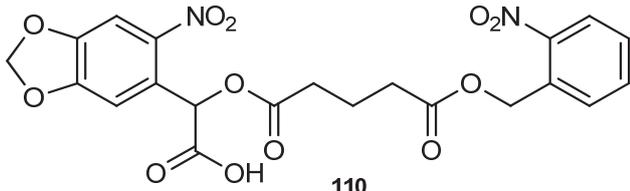
 <p>32</p>	 <p>33</p>	 <p>34</p>	 <p>35</p>	 <p>36</p>
 <p>37</p>	 <p>38</p>	 <p>39</p>	 <p>40</p>	 <p>41</p>
 <p>42</p>	 <p>43</p>	 <p>44</p>	 <p>45</p>	 <p>46</p>
 <p>47</p>	 <p>48</p>	 <p>49</p>	 <p>50</p>	 <p>51</p>

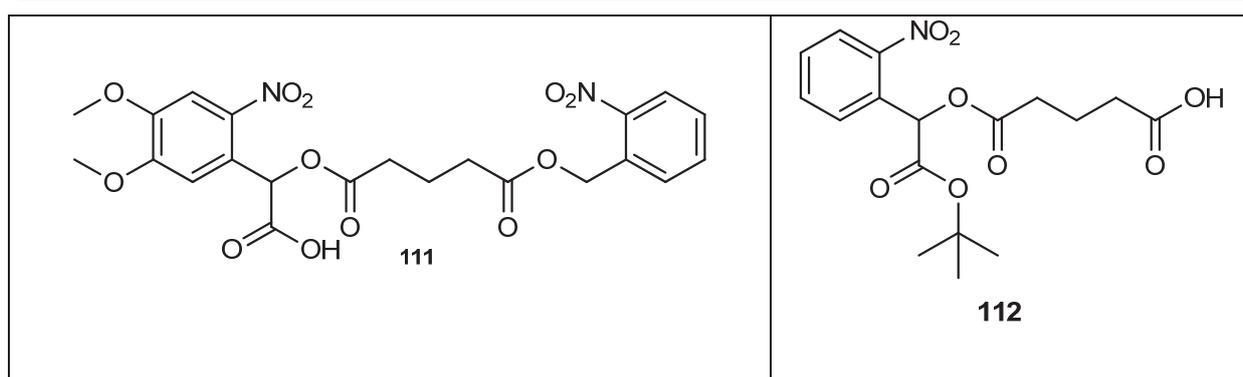
8. Molekülverzeichnis

 <p>52</p>	 <p>53</p>	 <p>54</p>	 <p>55</p>	 <p>56</p>
 <p>57</p>	 <p>58</p>	 <p>59</p>	 <p>60</p>	 <p>61</p>
 <p>62</p>	 <p>63</p>	 <p>64</p>	 <p>65</p>	 <p>66</p>
 <p>67</p>	 <p>68</p>	 <p>69</p>	 <p>70</p>	 <p>71</p>

 72	 73	 74	 75
 76		 77	 78
 79	 80		 81
 82	 83	 84	
 85	 86	 87	 88
 89		 90	

8.Molekülverzeichnis

 <p>91</p>	 <p>92</p>		 <p>93</p>	
 <p>94</p>	 <p>95</p>	 <p>96</p>	 <p>97</p>	
 <p>98</p>	 <p>99</p>	 <p>100</p>	 <p>101</p>	 <p>102</p>
 <p>103</p>	 <p>104</p>	 <p>105</p>	 <p>106</p>	
 <p>107</p>		 <p>108</p>		
 <p>109</p>		 <p>110</p>		



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einen großen Dank an die Personen aussprechen, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

- Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper danke ich für die Vergabe des interessanten Themas und der stets interessanten Diskussionen zu den jeweiligen Versuchen. Zudem möchte ich mich für die wissenschaftliche Betreuung und für die vielfältige Hilfestellung in allen Fragen bedanken.
- Frau Dipl.-Chem. Stefanie Jung danke ich für ihre Unterstützung und eine tolle und amüsante Zusammenarbeit im Labor, für ihre fachliche Diskussionsbereitschaft und für die interessanten Gespräche. Zudem danke ich ihr, dass sie mich während meiner gesamten Arbeit nicht nur bei allen Höhen und Tiefen des Laboralltags begleitet, sondern mir auch in privaten Angelegenheiten stets beiseite gestanden hat, woraus sich eine unersetzbare Freundschaft entwickelt hat. Es war eine unvergessliche Zeit, an die ich gerne zurückdenken werde.
- Herrn Dipl.-Chem. Mark Derks, Frau Dipl.-Chem. Julia Volk, Frau Dipl.-Chem. Stefanie Jung und Frau Rebecca Wolff für eine unvergessliche Zeit sowohl im Studium, als auch während der Promotion und darüber hinaus für ihre Freundschaft, die hoffentlich über diese Zeit hinausgeht.
- Allen ehemaligen Kollegen für eine wunderbare Zeit, für die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre sowie für ihre stetige Hilfsbereitschaft, die mir in guter Erinnerung bleiben wird.
- Frau M. Beuer für die Aufnahme der vielen NMR-Spektren und Frau D. Koschel für die Aufnahme der zahlreichen IR-Spektren.
- Herrn Dr. P. Tommes und Herrn R. Bürgel für die Aufnahme der Massenspektren.

9.Danksagung

Mein ganz besonderer Dank geht an:

- Meine Eltern für ihre liebevolle Unterstützung, den geistigen Beistand in schwierigen Situationen und zudem für ihr Verständnis für mich in stressigen Zeiten und in jeder Lebenslage. Sie haben mich nicht nur während des Studiums und der Promotion, sondern mein gesamtes Leben lang begleitet und unterstützt.
- Meine Schwestern Nesrin und Aylin und meinen Schwager Hendrik für die mentale Unterstützung und den liebevollen Beistand sowie für ihren Glauben an mich. Danke, dass ihr mir in dieser Zeit immer zur Seite standet.
- Dagmar Bendik, Tanja Wierich und Katharina Kerbstat für ihre Freundschaft, die amüsanten Ablenkungsabende und für ihre mentale Unterstützung. Aber auch allen anderen Freunden möchte ich meinen lieben Dank aussprechen.
- Herrn Robert Hübner für seine aufrichtige Unterstützung. Vielen Dank, dass ich stets auf Dich zählen konnte, egal wie schwer die Zeit auch sein mochte. Ich bin unbeschreiblich froh zu wissen, dass Du immer an mich glaubst und mich unterstützt. Diese Gewissheit werde ich auch für meine Zukunft stets mit mir tragen. Ich danke Dir für die zahlreichen tröstende und aufmunternde Worte zum richtigen Zeitpunkt. Danke, für dein großes Vertrauen in mich. Ich bin sehr stolz und glücklich, dass ich Dich habe.