# Funktionalisierte Cyaninfarbstoffe als molekulare Markierungsreagenzien Synthese, Charakterisierung und Fluoreszenzeigenschaften

**Inaugural – Dissertation** 

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

vorgelegt von

Oszkar Jozsef Keray

aus Sliven

Düsseldorf 2007

Gedruckt mit Genehmigung der Matematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent:Professor Dr. H.-D. Martin1. Koreferent:Professor Dr. M. Braun2. Koreferent:HD Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 04. April 2007

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin danke ich für die interessante Themenstellung, sowie für den mir gewährten Freiraum zur Gestaltung dieser Arbeit.

1. E	Einleitung	1
1	.1. Farbstoffe	1
1	.2. Cyaninfarbstoffe	3
1	.3. Funktionelle Farbstoffe	5
2. F	Problemstellung und theoretische Grundlagen	10
3. S	Synthese und Charakterisierung	17
3	3.1 Synthese und Charakterisierung der Farbstoff-Endgruppen	17
	3.1.1. Die Benzothiazepin-Endgruppen	17
	3.1.2. Die Indolin-Endgruppen	23
	3.1.2.1. Aromatische Amino-Indoline	23
	3.1.2.2. Aliphatische Amino-Indoline	26
	3.1.2.3. Aromatisches Carboxy-Indolin	30
	3.1.2.3. Aliphatisches Carboxy-Indolin	34
	3.1.3. Die Benzothiazol-Endgruppe	35
3	3.2. Synthese und Charakterisierung der Trimethincyanine	37
	3.2.1. Symmetrische Trimethincyanine	37
	3.2.2. Unsymmetrische Trimethincyanine	45
	3.2.2.1. Darstellung der Intermediate	45
	3.2.2.2. Unsymmetrische Trimethincyanine mit aromatischen Aminogruppen.	47
	3.2.2.3. Unsymmetrische Trimethincyanine mit aliphatischen Aminogruppen.	57
3	3.3. Synthese und Charakterisierung der Pentamethincyanine	62
	3.3.1. Darstellung des Intermediates	62
	3.3.2. Pentamethincyanine mit aromatischen Aminogruppen	63
	3.3.3. Pentamethincyanine mit aliphatischen Aminogruppen	70
	3.3.4. Pentamethincyanin mit aromatischer Carboxylgruppe	78
	3.3.5. Pentamethincyanin mit aliphatischer Carboxylgruppe	83
3	3.4. Synthese und Charakterisierung der Heptamethincyanine	87
	3.4.1. Symmetrische Heptamethincyanine mit aromatischen Aminogruppen	88
	3.4.2. Unsymmetrische Heptamethincyanine	95
	3.4.2.1. Darstellung des Intermediates	95
	3.4.2.2. Unsymmetrische Heptamethincyanine mit aromatischen Amino-	
	gruppen	99

3.4.2.3. Unsymmetrische Heptamethincyanine mit aliphatischen Amino-					
gruppen					
3.4.2.4. Heptamethincyanin mit aromatischer Carboxylgruppe11					
3.4.2.5. Heptamethincyanin mit aliphatischer Carboxylgruppe					
4. UV/Vis- ur	nd fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen	120			
4.1. Solvate	ochromie	120			
4.2. UV/Vi	s-spektroskopische Bestimmung von pK <sub>s</sub> -Werten	130			
4.3. Fluore	szenzspekroskopie	138			
4.3.1. At	osorptions- und Fluoreszenzspektren	138			
4.3.2. Fl	uoreszenzquantenausbeuten	144			
5. Zusammen	fassung	149			
6. Experimen	talteil	154			
6.1. Allgemeines 1					
6.2. Versuchsdurchführungen1					
6.2.1.1.	V1.1: 2-Ethylsulfanylbenzothiazol 8	157			
6.2.1.2.	V1.2: 3-Ethylbenzothiazol-2-on 12	157			
6.2.1.3.	V1.3: N-Ethyl-2-aminobenzothiol 16	158			
6.2.2.1.	V2.1: 2-Methylsulfanylbenzothiazol 9	158			
6.2.2.2.	V2.2: 3-Methyl-2-methylsulfanylbenzothiazoliumiodid 11	159			
6.2.2.3.	V2.3: 3-Methylbenzothiazol-2-on 13	160			
6.2.2.4.	V2.4: N-Methyl-2-aminobenzolthiol 17	160			
6.2.3.	V3: 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium	I			
	perchlorat 21	161			
6.2.4.	V4: 2,2,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium				
	perchlorat 22	162			
6.2.5.	V5: 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin 26	162			
6.2.6.	V6: 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin 28	163			
6.2.7.	V7: 5-Amino-1,2,3,3-tetramethyl-3 <i>H</i> -indolium perchlorat 30	164			
6.2.8.	V8: 5-Nitro-1-ethyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin 27	165			
6.2.9.	V9: 5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethyl-2-methylenindolin 29	166			
6.2.10.	V10: 5-Amino-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indolium perchlorat 31.	167			
6.2.11.	V11: 1-(3-Phthalimidopropyl)-2,3,3-trimethylindolium bromid 34.	167			

6.2.12.	V13: 1-(3-Aminopropyl)-2,3,3-trimethylindolium bromid 35168
6.2.13.	V13: <i>N</i> -Hydroxymethylphthalimid 38169
6.2.14.	V14: 5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin 40170
6.2.15.	V15: 4-Hydazinobenzoesäure 42171
6.2.16.	V16: [(3-Methylbut-2-yliden)hydrazino] benzoesäure 44171
6.2.17.	V17: 2,3,3-Trimethylindol-5-carbonsäure 45172
6.2.18.	V18: 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5-carboxy-3 <i>H</i> -indolium iodid 47172
6.2.19.	V19: Kalium-2,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indol-5-yl sulfonat 49173
6.2.20.	V20: 1-(5-Carboxypentyl)-2,3,3-Trimethyl-5-sulfonato-3H-indolium
	bromid 51174
6.2.21.	V21: 6-Nitro-2-methylbenzothiazol 53
6.2.22.	V22: 6-Nitro-2,3-dimethylbenzothiazolium methylsulfat 55175
6.2.23.	V23: 6-Amino-2,3-dimethylbenzothiazolium methylsulfat 56176
6.2.24.	V24: 4-[2-(o-Carboxyphenyl)-3-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-
	5H-benzo[b]-1,4-thiazepin-4-yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-
	dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 58177
6.2.25.	V25: 4-[2-(o-Carboxyphenyl)-3-(2,2,5-trimethyl-2,3-dihydro-5H-
	benzo[b]-1,4-thiazepin-4-yliden)prop-1-enyl]-2,2,5-trimethyl-2,3-
	dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 59180
6.2.26.	V26: 4-(2-Anilidovinyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzo[b]-
	1,4-thiazepinium perchlorat 64
6.2.27.	V27: 4-(2-Anilidovinyl)-2,2,5-trimethyl-2,3-dihydro-benzo[b]-1,4-
	thiazepinium perchlorat 65
6.2.28.1.	V28.1: 4-[3-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-
	enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium
	perchlorat 66187
6.2.28.2.	V28.2: 4-[3-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-enyl]-5-
	ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat
	70
6.2.29.1.	V29.1: 4-[3-(5-Acetylamino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)prop-
	1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium
	perchlorat 67191

6.2.29.2.	V29.2: 4-[3-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)prop-1-
	enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium
	perchlorat 71192
6.2.30.1.	V30.1: 4-[3-(6-Acetylamino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-
	yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-
	thiazepinium perchlorat 68195
6.2.30.2.	V30.2: 4-[3-(6-Amino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)
	prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-
	thiazepinium perchlorat 72196
6.2.31.1.	V30.1: 4-[3-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-
	enyl]-2,2,5-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat
	69
6.2.31.2.	V31.2: 4-[3-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-enyl]-
	2,2,5-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat~73.200
6.2.32.	V32: 4-[3-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-
	2-yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-
	thiazepinium perchlorat 74
6.2.33.	V33: 4-{3-[1-(3-Acetamidopropyl)-3,3-dimethyl-1,2-dihydroindolin-
	2-yliden]prop-1-enyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-
	thiazepinium perchlorat 75
6.2.34.	V34: 2-Brompropenal 79209
6.2.35.	V35: 2-Brom-1,1,3-triethoxypropan 80209
6.2.36.	V36: 1,3,3-Triethoxypropen 81210
6.2.37.	V37: 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-
	dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 82211
6.2.38.1.	V38.1: 4-[5-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-
	dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium
	perchlorat 83212
6.2.38.2.	V38.2: 4-[5-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-
	dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium
	perchlorat 86213
6.2.39.1.	V39.1: 4-[5-(5-Acetylamino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-

	ylen]penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-			
	thiazepinium perchlorat 842			
6.2.39.2.	V39.2: 4-[5-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-			
	dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium			
	perchlorat 87217			
6.2.40.1.	V40.1: 4-[5-(6-Acetylamino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-			
	yliden]penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-			
	1,4-thiazepinium perchlorat 85			
6.2.40.2.	V40.2: 4-[5-(6-Amino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden)			
	penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-			
	thiazepinium perchlorat 88			
6.2.41.1.	V41.1: 4-[5-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-			
	2-yliden]penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-			
	1,4-thiazepinium perchlorat 89			
6.2.41.2.	V41.2: 4-[5-(5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2-			
	yliden)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-			
	1,4-thiazepinium perchlorat 91			
6.2.42.	V42: 4-{5-[1-(3-Acetamidopropyl)-3,3-dimethyl-1,2-dihydroindolin-			
	2-yliden]penta-1,3-dienyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-			
	1,4-thiazepinium perchlorat 90			
6.2.43.1.	V43.1: 4-[5-(5-Carboxy-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-			
	dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium			
	perchlorat 92233			
6.2.43.2.	V43.2: 4-[5-(5-Ethoxycarbonyl-1-ethyl-3,3-trimethylindolin-2-ylen)			
	penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-			
	thiazepinium perchlorat 94			
6.2.44.	V44: 1-(5-Carboxypentyl)-2-[5-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-			
	dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium-4-yl)penta-2,4-dienyliden]-3,3-			
	dimethyl-3 <i>H</i> -indolin-5-sulfonat 95239			
6.2.45.	V45: 2-Chlor-1-formyl-3-hydroxymethylencyclohexen 96242			
6.2.46.	V46: N,N-Dimethyl-(3-chlor-5-dimethylamino-2,4-ethyl-2-en-2,4-			
	pentadienyliden) ammonium perchlorat 97			

6.2.47.	V47: 5-Ethyl-2,2-dimethyl-4-[7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-
	tetrahydrobenzo[b]-1,4-thiazepinyliden)-4-chlor-3,5-prop-1,3-
	ylidenhepta-1,3,5-trienyl]-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinuim
	perchlorat 98243
6.2.48.	V48: 4-[4-(4-Aminophenylmercapto)-7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-
	tetrahydrobenzo[b]-1,4-thiazepinyliden)-3,5-(prop-1,3-yliden)hepta-
	1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-
	thiazepinuim perchlorat 102245
6.2.49.	V49: 5-Ethyl-4-[7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]-
	1,4-thiazepinyliden)-4-chlor-3,5-eth-1,2-yliden-hepta-1,3,5-trienyl]-
	2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 99248
6.2.50.	V50: 4-[4-(4-Aminophenylmercapto)-7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-
	tetrahydrobenzo[b]-1,4-thiazepinyliden)-3,5-(eth-1,2-yliden)hepta-
	1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-
	thiazepinuim perchlorat 103250
6.2.51.	V51: 2,4-Dinitrophenylpyrinidium chlorid 105253
6.2.52.	V52: 1-Anilino-5-anilopenta-1,3-dien hydrochlorid (König'sches Salz)
	106
6.2.53.	V53: 4-[N-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-N-phenyl]-5-ethyl-2,2-
	dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 107254
6.2.54.1.	V54.1: 4-[7-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)hepta-
	1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-
	thiazepinium perchlorat 108257
6.2.54.2.	V54.2: 4-[7-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)hepta-1,3,5-
	trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium
	perchlorat 110258
6.2.55.1.	V55.1: 4-[7-(5-Acetylamino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-
	ylen)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-
	1,4-thiazepinium perchlorat 109261
6.2.55.2.	V55.2: 4-[7-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen]hepta-1,3,5-
	trienyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium
	perchlorat 111

6.2.56.	. V56: 4-[7-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2-				
	yliden)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-				
	1,4-thiazepinium perchlorat 112265				
6.2.57.	V57: 4-{7-[1-(3-Acetamidopropyl)-3,3-dimethyl-1,2-dihydroindolin-				
	2-yliden]hepta-1,3,5-trienyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-				
	dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 113268				
6.2.58.	V58: 4-[7-(5-Carboxy-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)hepta-1,3,5-				
trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium					
	perchlorat 114271				
6.2.59.	V59: 1-(5-Carboxypentyl)-2-[5-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-				
	dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium-4-yl)hepta-2,4,6-trienyliden]-3,3-				
	dimethyl-3 <i>H</i> -indolin-5-sulfonat 115274				
7. Literaturverzeichnis					

### 1. Einleitung

#### 1.1. Farbstoffe

Farben haben die Menschen schon immer fasziniert. Dass man Wollgewebe mit dem Saft der Indigopflanze blau und mit dem Sekret der Kermesschildläuse scharlachrot färben kann, wussten schon die Römer. Die Ägypter, die auch den Indigo <u>1</u> zum Färben von Tüchern benutzten, verwendeten Bleisulfid für die Herstellung von Augenschminke<sup>[1]</sup> und schon die Menschen in der Steinzeit bedienten sich des Pigments Ocker, ein Verwitterungsprodukt von Feldspat, um Erlebtes festzuhalten. Die Menschheit hat über Jahrtausende ihre Farben aus der Natur bezogen. Sei es der Saft der Indigopflanze oder die Pigmente, die man aus Mineralien gewann.

Jedoch erst im 18. Jahrhundert versuchte man, gezielt Pigmente zu synthetisieren, so auch das Eisenblau (Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>), von Diesbach in Berlin entdeckt und 1704 fabrikmäßig hergestellt. Die große Revolution für die Farbstoffe trat ein, als W. H. Perkin 1856 bei dem Versuch aus Anilin durch Oxidation Chinin, das damals einzig bekannte Medikament gegen Malaria, herzustellen, einen blauen Farbstoff entdeckte. Er stellte schnell fest, dass man mit dem Farbstoff Seide färben konnte und ließ ihn patentieren. Mit seinem Vater gründete er 1857 eine Fabrik in London, in der er seinen Farbstoff, das Mauvein <u>2</u> (frz. Mauve: malvenfarbig), produzieren ließ<sup>[2, 3]</sup>.

Die Möglichkeit, Farben synthetisch herzustellen, verhalf der chemischen Industrie und Forschung zu einem rasanten Aufschwung, und die Farbenproduktion bildete bis um etwa 1920 den Schlüsselbereich der gesamten chemischen Industrie. So begann die Geschichte vieler großer und traditionsreicher Unternehmen der chemischen Industrie mit der Produktion von Farbstoffen. Die sogenannten "Teerfarbstoffe", die im Zuge dieser neuen Entwicklung synthetisiert wurden, übertrafen die Naturstoffe durch höhere Leuchtkraft, bessere Echtheitseigenschaften und geringere Herstellungskosten bei Weitem. Parallel zu den erfolgreichen technischen Synthesen der Naturstoffe Alizarin (Graebe und Liebermann 1869)<sup>[4]</sup> und Indigo (Heumann 1890)<sup>[5]</sup>, sollte die Entwicklung der Azofarbstoffe, wie das von Böttiger entdeckte Kongorot  $\underline{3}$ , das zur Färbung von Baumwolle verwendet wurde, hervorgehoben werden<sup>[6]</sup>.



Abbildung 1: Strukturen von Indigo 1, Mauvein 2 und dem Kongorot 3

Die Gruppe der Azofarbstoffe ist bis heute die mengenmäßig bedeutendste Farbstoffklasse. Im Laufe der Jahrzehnte wurden hunderttausende Farbstoffe synthetisiert, etwa ein Prozent von ihnen wurde bzw. wird industriell benutzt. Heute ist das Gebiet der Textilfarbstoffe hoch entwickelt und es finden kaum noch Innovationen statt. Es kam zuerst aus ökonomischen, später auch aus ökologischen Gründen zu einer radikalen Rationalisierung der Farbstoffpaletten der Farbstoffindustrie. Die Forschung konzentriert sich heute darauf, möglichst preiswerten, toxikologisch aus unbedenklichen, leicht handhabbaren Ausgangssubstanzen wenigen, in gut durchführbaren Syntheseschritten in hoher Ausbeute reinen Farbstoff zu isolieren, der ohne aufwendige Aufarbeitung eingesetzt werden kann. Dabei sollten keine oder nur recyclebare Neben- oder Abfallprodukte entstehen.

## 1.2. Cyaninfarbstoffe

1856, im gleichen Jahr also, in den W. H. Perkin den synthetischen Farbstoff Mauvein  $\underline{2}$  erfand, gelang es C. H. G. Williams, den ersten Farbstoff mit Polymethin Chromophor, das Cyanin  $\underline{4}$ , zu isolieren<sup>[7, 8]</sup>.



Abbildung 2: Die Struktur des ersten Cyaninfarbstoffs 4

Nachdem die Molekülstruktur der ersten Cyaninfarbstoffe in den ersten beiden Jahrzehnten des letzten Jahrhunderts aufgeklärt worden war, prägte W. König<sup>[9, 10]</sup> 1922 in seiner "Konjunktionstheorie" den Begriff der vinylogen Polymethinfarbstoffe. Diese Farbstofftheorie, die damals entwickelt wurde, ist im Wesentlichen auch heute noch gültig. Der Ausdruck vinyloger Polymethinfarbstoff betont die Tatsache, dass eine Kette von Methingruppen das gemeinsame Strukturelement dieser Farbstoffe ist. Das "Cyanin" (gr.: cyanos = blau) von C. H. G. Williams<sup>[11]</sup> ist somit ein Monomethin und der erste Repräsentant einer Serie von vinylogen Verbindungen. Das "Isocyanin" (ein Trimethin) und alle weiteren Vertreter in dieser Serie (Penta-, Hepta-, …Polymethine) zeichnen sich durch die Vinylenverschiebung aus, die besagt, dass die Wellenlänge der Farbbande bei einer Verlängerung um zwei Methingruppen (einer Vinyleneinheit) um etwa 100 nm ("Vinylenverschiebung") wächst<sup>[12, 13]</sup>.

Polymethine sind dadurch charakterisiert, dass  $(N \pm 1) \pi$ -Elektronen einer Kette auf N Atome so verteilt sind, dass ein weitgehender Bindungsausgleich entlang der Kette eintritt, während die Ladungsdichten an den Atomen alternieren. Die terminalen Atome sind dabei Heteroatome, die elektronegativer als Kohlenstoff sind. Somit kann der größte Teil der Polymethine in der vereinfachten Form dargestellt werden<sup>[14, 15]</sup>.



X, Y : Heteroatome, die elektronegativer als Kohlenstoff sind N : Anzahl der Atome mit N = 1,3,5... N + 1 : Anzahl der  $\pi$ -Elektronen  $\delta$ + /  $\delta$ - : Partialladungen

Abbildung 3: Struktur der Polymethine allgemein

Die Polymethine können nun je nach Ladung der Endatome X, Y Kationen (Cyaninfarbstoffe), Anionen (Oxonolfarbstoffe) oder neutrale Moleküle (Merocyanine) sein. Die Endatome sind häufig in heterocyclischen Strukturen fixiert. Diese Ringe können Indole aber auch Benzoxazole, Benzothiazole, Pyridine oder andere sein.

Indem die terminalen Ringe sowie die Art bzw. die Anzahl der Kettenglieder variiert werden können, eröffnet sich die Möglichkeit, zahlreiche Farbstoffe herzustellen, sodass es nicht wundert, dass die Polymethinfarbstoffe heute eine gewaltige Anzahl an farbigen organischen Substanzen repräsentieren.

Dies war jedoch nicht von Anfang an der Fall. Da Polymethinfarbstoffe nur eine geringe Lichtechtheit besitzen, eignen sie sich nicht zur Textilfärberei, sodass sie in den ersten Jahren nach der Entdeckung des Cyanins industriell unbedeutend waren. Erst 17 Jahre später, als H. W. Vogel 1873 bei Polymethinen die Eigenschaft, Silberhalogenide

für das langwellige Licht zu sensibilisieren, entdeckte, kamen sie zum breiten Einsatz in der Photographie<sup>[16, 17]</sup>. So wurden Cyanine in den darauf folgenden Jahrzehnten zu den wichtigsten photographischen Sensibilisatoren.

Heute werden sie in Farbstoff-Lasern<sup>[18]</sup> verwendet und sind eine der am weitesten verbreiteten Farbstoffgruppen in der Bioanalytik, in der sie häufig als Protein-<sup>[19-21]</sup> und DNA-Marker<sup>[22, 23]</sup> eingesetzt werden. Hier sind vor allem die von Waggoner et al.<sup>[24]</sup> entwickelten Cy-Farbstoffe, wie Cy-3 und Cy-5 <u>5</u> zu nennen, die heute im ganzen Bereich der klinischen und biologischen Fluoreszenzanalyse unverzichtbare Indikatorfarbstoffe darstellen.



Abbildung 4: Cy-5 Farbstoff

Durch die Einführung einer Sulfonsäuregruppe in der 5-Position der Indolendgruppe wird eine hohe Wasserlöslichkeit erreicht. Inzwischen gibt es eine breite Palette von Cy-Farbstoffen, deren Synthese und Charakterisierung unter anderem von Waggoner<sup>[25-29]</sup> beschrieben wurde.

## 1.3. Funktionelle Farbstoffe

In den siebziger Jahren des vorangegangen Jahrhunderts trat eine Trendwende in der Farbmittelentwicklung ein. Neben den traditionellen Märkten und Färbetechniken für Textilien, Leder, Druckverfahren, Kosmetik und Lebensmittel hat sich die Farbstoffund Pigmentforschung völlig neue Anwendungen erschlossen<sup>[30]</sup>.

War früher die Funktion der angewendeten Farbstoffe auf eine visuell-effektive Farbgebung, also eine ästhetische Funktion, beschränkt, so stehen heute auch Farbstoffe im Blickpunkt der Forschung, deren Fähigkeit zur Lichtabsorption oder -emission mit weiteren physikalischen oder chemischen Funktionen verknüpft ist. Für derartige Farbmittel hat sich daher der Begriff "funktionelle Farbstoffe" etabliert<sup>[31, 32]</sup>. Es hat sich auch gezeigt, dass die klassische Definition eines Farbstoffs als ein Material, das im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (400 – ca. 750 nm) absorbiert, in Hinblick auf diese funktionellen Farbstoffe häufig erweitert werden kann. So werden heute auch oft Verbindungen als Farbstoffe klassifiziert, deren Absorptionsmaxima im Ultraviolett- bzw. nahen Infrarot-Bereich (NIR) liegt.

Selbst die Natur bedient sich selbstverständlich dieser "besonderen" Chromophore. Man denke an einen so wichtigen Farbstoff wie das Chlorophyll, das neben seinen farbgebenden Eigenschaften eine essentielle Bedeutung bei der Photosynthese spielt. Oder an die Carotinoide, die unter anderem als Antioxidantien wirken. Auch die Wahrnehmung von Licht und damit von Farben wäre ohne funktionelle Farbstoffe unmöglich, denn in der Physiologie des Sehvorgangs kommt funktionellen Chromophoren eine entscheidende Rolle zu. Auch bei den Farbpigmenten, die in der menschlichen Haut die Zellen vor Schädigungen durch energiereiche Strahlung schützen, ist es diese Funktion und nicht der ästhetische Begleiteffekt, die die "Verwendung" dieser Pigmente bestimmt. Auch die Tarnfarben in der Natur, wie die Tinte des Tintenfischs oder das Tarnkleid des Chamäleons, kann man in die Gruppe der funktionellen Farbstoffe einordnen.

Heute können funktionelle Farbstoffe aufgrund einfacher, empirischer Farbregeln, die die Lage der Lichtabsorption für eine Substanz recht genau vorhersagen, gezielt synthetisiert werden. Man macht sich jedoch überwiegend die Fähigkeit zur Fluoreszenz als Sonde für analytische und diagnostische Zwecke zunutze. Die neuesten Messtechniken in der Fluoreszenz-Spektroskopie ermöglichen heute die Detektion bis hin zur Emission einzelner Moleküle<sup>[33]</sup>. So finden die funktionellen Farbstoffe in der modernen chemischen Analytik, in der Biochemie<sup>[34]</sup>, der Molekularbiologie und der Medizin<sup>[35-37]</sup> breite Anwendung. Sie konnten sich als Biosonden und molekulare

Marker gegenüber anderen diagnostischen Methoden wie der, nicht unbedenklichen, radioaktiven Markierung durchsetzen. Hierbei werden Chromophore eingesetzt, die eine hohe selektive Affinität zum Analyten aufweisen, befähigt sind, eine hochspezifische Bindung zum Analyten zu bilden, und die ein Reaktionsprodukt mit diesem ergeben, das empfindlich nachweisbar ist<sup>[38]</sup>.

Die verschiedenen Eigenschaften der funktionellen Farbstoffe lassen ein breites Einsatzgebiet zu. Hier können nur einige Beispiele kurz erwähnt werden.

So können sie auf Grund ihrer Lichtemission:

• in der chemischen und biochemischen Analytik als pH-Indikatoren<sup>[39]</sup>, maßgeschneiderte Sonden zur Bestimmung von Ionen wie Zn<sup>2+[40]</sup>, Viskositätssonden zur Untersuchungen der Fluidität von Membranen<sup>[41]</sup> oder als Sonden für Lösungsmittelpolaritätsbestimmungen<sup>[42]</sup> eingesetzt werden,

• in Farbstofflasern<sup>[8, 43]</sup> und in Flüssigkristallanzeigen<sup>[44, 45]</sup> als Medien fungieren.

Ihre photoelektrische Eigenschaften werden unter anderen in der Xerographie<sup>[46]</sup> und bei der Entwicklung neuer kostengünstiger Solarzellen zur Stromerzeugung ausgenutzt<sup>[47]</sup>.

Auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik (NLO) werden bestimmte Farbstoffe zu Frequenzverdopplung und Frequenzmischung eingesetzt. Hierbei ist deren Eigenschaft der lichtinduzierten Polarisation gefragt<sup>[48]</sup>.

Die photochemische Aktivität der funktionellen Farbstoffe wird auch immer mehr für chemische Prozesse als Photoinitiatoren und Photosensibilisatoren nutzbar gemacht<sup>[49]</sup>. Hierbei wird die Eigenschaft einiger Chromophore zur Hilfe genommen, ihre Anregungsenergie auf andere Moleküle zu übertragen, welche dann, dank dieser Energie, chemische Reaktionen, wie z. B. eine Polymerisation eingehen<sup>[50, 51]</sup>. Bei der Herstellung von Lichtfiltern, die sich der Strahlungsintensität angleichen können, werden Farbstoffe eingesetzt, die reversible und häufig intramolekulare Reaktionen eingehen<sup>[52, 53]</sup>. Diese Photochromie vieler Substanzen ermöglicht auch deren Einsatz in der optischen Datenspeicherung<sup>[54-56]</sup>. Bei der photodynamischen Krebstherapie werden Tumore mit Hilfe eben dieser photochemischen Wirksamkeit von Farbstoffen bekämpft<sup>[35, 36, 57]</sup>.

Eine neuartige Einsatzmöglichkeit für funktionelle Farbstoffe bietet ihre Anwendung als Informationsspeicher- und Sicherheitssystem bei den verschiedensten Materialien wie Dispersionen, Pulver, Filme, Coatings, Papier und Verpackungen. Die Fälschung von Kunstsoffen macht es notwendig, einen wirksamen Schutz gegen die Produktpiraterie und unbegründete Regressforderungen zu entwickeln. Die Lösung dieses Problems kann eine, durch kovalente Bindung an Partikeln gebundene, molekulare Markierung sein. Eine Kombination von polymeren Nano- und Mikropartikeln mit individueller Fluoreszenzmarkierung kann eine Vielzahl von Codes erschaffen, mit denen Materialien auf molekulare Ebene markiert werden können.

Hierbei könnte zum Beispiel ein Marker-Partikel mit mehreren verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen gekennzeichnet werden. Dabei darf die Markierung visuell nicht wahrnehmbar sein. Weiterhin sollten Farbstoffe eingesetzt werden, die bei verschiedenen Wellenlängen Lichtemittieren und ihre Fluoreszenz gut detektierbar ist.



Abbildung 5: Schematische Darstellung des Markieren von Polymeren mit Fluoreszenzfarbstoffen

Schon der Einsatz und die Kombination von sechs Fluoreszenzfarbstoffen mit einem Marker-Partikel kann zu 63 Markierungs- und Kodierungsmöglichkeiten führen. Eine

Vervielfachung der Codes kann erreicht werden, indem man die Anzahl der eingebauten Farbstoffe und die Art der Partikel variiert. So ergeben sechs Farbstoffe mit zwei Marker-Partikeln schon 1953 mögliche Codes, während sich bei drei Markerteilchen die Anzahl auf 39711 erhöht.



Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kodierung von Polymeren mit Fluoreszenzfarbstoffen

Durch die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten kann eine eindeutige, fälschungssichere Markierung – ein molekulares Markenzeichen – geschaffen werden. Die Eigenschaften der Farbstoffe können über die Wahl der Chromphore, die Länge des Spacers und die Anzahl der Methylengruppen im Crosslinkers gesteuert werden.

Für die Detektion stehen mehrere Alternativen zur Verfügung. So könnte bei Dispersionen die Dekodierung einzelner Teilchen durch integriertes Fluoreszenzsignal in ausgewählten Wellenbereichen mittels Flusszytometrie erfolgen. Bei Filmen und Coatings bietet sich eine Identifizierung und Dekodierung einzelner Marker-Partikel durch ortsaufgelöste Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie<sup>[58, 59]</sup> an.

## 2. Problemstellung und theoretische Grundlagen

Waren früher meist die ästhetischen Gesichtspunkte ausschlaggebend bei den Chromophoren, so wurden in den letzten Jahrzehnten immer mehr Farbstoffe, wie bereits schon bei den funktionellen Farbstoffen erwähnt, in polymeren Werkstoffen eingesetzt. So bedürfen die Fluoreszenzsolarkollektoren eine optisch transparente Poly(methylacrylat)matrix als Träger für den Farbstoff<sup>[60]</sup>. Die polymeren NLO-Materialien<sup>[61-63]</sup>, der Einsatz von Chromophoren zur optischen Datenspeicherung<sup>[64, 65]</sup> und die Verwendung von Farbstoffen für fotographische und reprographische Systeme<sup>[8, 66]</sup> müssen hier besonders genannt werden.

Es gibt mehrere Kriterien, die Farbstoffe, bei der Einfärbung von Polymeren, erfüllen müssen: Lichtechtheit, Temperaturstabilität, Wetterbeständigkeit, Lösungsmittelechtheit Migrationsechtheit. Allen voran ist die Migrationsneigung bei den und niedermolekularen Färbemitteln eine besonders problematische Eigenschaft. Bei der Migration handelt es sich per Definition um die Wanderung eines Farbmittels aus einem damit gefärbten Medium an die Oberfläche (Ausblühen) oder in ein anderes Medium (Ausbluten)<sup>[67]</sup>. Bemerkbar macht sich die Migration durch Abfärben an den Grenzflächen eines Materials oder durch oberflächiges Entfärben beim Kontakt mit Lösungsmitteln. Der Einsatz von löslichen polymeren Farbmitteln bietet eine Lösung dieser Probleme. Hierbei sind die Chromophore kovalent in ein Polymer eingebunden oder mit Polymerketten funktionalisiert. Abbildung 7 zeigt die unterschiedlichen Alternativen der kovalenten Einbindung eines Farbstoffs in Polymere. Ein chemisch geeignet modifizierter niedermolekularer Chromophor kann direkt zu einem Homopolymeren verknüpft (A), mit einem anderen Monomeren copolymerisiert (B) oder in einem Polymer kovalent eingebunden werden  $(\mathbf{C})^{[68]}$ .



Abbildung 7: Schematische Darstellung der Strukturen polymerer Farbmittel. A: ein geeignet modifizierter niedermolekularer Chromophor C bildet ein Homopolymer. B: Der Chromophor C ist als Copolymer in der Polymerhauptkette eingebunden. C: der Chromophor ist über die Polymerseitenkette verknüpft

Für die Bildung der angestrebten kovalenten Bindung zwischen Polymer und Chromophor bieten sich verschiedene funktionelle Gruppen an. Eine der am häufigsten eingesetzten Gruppen ist die Acryloylgruppe. Mit ihr wird der Farbstoff durch radikalische Polymerisiation in die Kette eingebaut. In der Literatur findet man eine breite Palette an Farbstoffen, die radikalisch, meist mit dem Radikalstarter  $\alpha, \alpha$ '-Azoisobutyronitril (AIBN) initiiert, Polymere in eingebaut werden: Antrachinonfarbstoffe<sup>[69]</sup>, Merocyanine<sup>[70]</sup> Stilbene<sup>[71]</sup> und zahlreiche Azo-Farbstoffe<sup>[71-</sup> <sup>77]</sup>. Es wurden auch erfolgreich Versuche durchgeführt, bei denen Azofarbstoffe durch Azokupplung an einer Poly-*N*-Vinylimidazolkette<sup>[78]</sup> gebunden wurden. Dawson et al. konnten bromierte Antrachinonfarbstoffe durch eine Kupfer(I)-chlorid katalysierten Ullmann-Reaktion an Polyvinylamine binden<sup>[79]</sup>. Chromphore können auch durch Polykondensation an Makromoleküle angebunden werden. So ließen sich geeignet modifizierte Azo-Farbstoffe in Polyurethane<sup>[80]</sup> einbauen. Kondensationsreaktionen bieten sich bei den Cyanin-Farbstoffen ebenfalls an. Hierzu führt man Amin- oder Carboxylgruppen in den Chromophor ein. Eccleston et al. konnten symmetrisch aminierte Cy-3-Farbstoffe in eine Poly(lysin *iso*-phthalamid)-Kette einbauen, wobei sie L-Lysin, *iso*-Phthaloylchlorid und den bis-Amin Cy-3-Farbstoff mit Kaliumcarbonat als Säureakzeptor in Aceton polykondensierten<sup>[81]</sup>. Es gelang dieser Arbeitsgruppe ebenso Cy-3- und Cy-5-Farbstoffe bei Polykondensationsreaktionen einzubauen, die Carboxylgruppen in den 5-Position enthielten. Hierzu wurden die Carboxylgruppen mit Oxalylchlorid in die entsprechenden Säurechloride überführt und anschließend ließ man den aktivierten Farbstoff mit *iso*-Phthaloylchlorid und L-Lysinethylester zu einem Polymer kondensieren<sup>[82]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit sind polymerisierbare Fluoreszenzfarbstoffe zur Markierung von Polymerartikeln entwickelt worden. Ansatzpunkt der Synthesen waren frühere Arbeiten aus der Arbeitsgruppe Prof. Martin zu Polymethinfarbstoffen, die als Endgruppe eine Benzothiazepin-Gruppe tragen. Sie bieten sich besonders wegen ihrer guten Identifizierbarkeit über ihre Emissionseigenschaften an. Weiterhin zeichnen sich Cyaninfarbstoffe mit dieser Endgruppe, wie das symmetrische Heptamethincyanin <u>6</u> belegt, durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und relativ große Stokes-Verschiebungen aus.



<u>6</u>

 $\lambda_{max}$ (MeOH): 688 nm; F<sub>max</sub>(MeOH): 725 nm ( $\Phi$ : 0.5)<sup>[83]</sup>

Abbildung 8: Symmetrisches Heptamethincyanin mit der Benzothiazepin-Endgruppe

Im Vergleich mit anderen symmetrischen Cyaninfarbstoffen, die als Endgruppen "typische" Indolin- bzw. Benzothiazol-Gruppen tragen, liegt das langwelligste Absorptionsmaximum der Farbstoffe mit Benzothiazepin-Gruppen stets bei deutlich kürzeren Wellenlängen.

Tabelle 1: Absorptionsmaxima λmax [nm] und molare Extinktionskoeffizienten lg ε von Cyaninfarbstoffen mit der Benzothiazepin-, Indolin- und Benzothiazolendgruppen in Methanol \*Diese Cyanine sind N-methyliert

	$\lambda_{max} [nm]$ (lg $\varepsilon$ )	$\lambda_{\max} [nm]$ (lg $\varepsilon$ )	$\lambda_{max} [nm]$ (lg $\varepsilon$ )
Donor Cyanin	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S		S N
DD	484 <sup>[84]</sup>	545 <sup>[85]</sup>	558 <sup>[85, 86]</sup>
Trimethincyanin	(5.13)	(-)	(5.18)
D. D	580 <sup>[84]</sup>	636 <sup>[85, 87]</sup>	652 <sup>[86, 87]</sup>
Pentamethincyanin	(5.32)	(5.38)	(5.36)
DD	688 <sup>[84]</sup>	745 <sup>[85, 88]</sup>	762 <sup>[85, 86]</sup>
Heptamethincyanin	(5.44)	(5.44)	(5.40)
D D D	723	775 <sup>[89]</sup>	794 <sup>[89]</sup>
	(5.30)	(5.44)	(5.42)
Heptamethincyanin			
	744	798 <sup>[89]</sup>	821 <sup>[89]</sup>
L_/ Heptamethincyanin	(5.31)	(5.48)	(5.39)

So beobachtet man bei dem Vergleich der entsprechenden Cyanine eine durchschnittliche hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von der Benzothiazol- zu der Indolinendgruppe von 18 nm. Zu den Benzothiazepinanaloga verschieben sich die Absorptionsmaxima noch mal um weitere 56 nm im Durchschnitt.

Die größere Abweichung bei der Benzothiazol-Endgruppe beruht neben sterischen Einflüssen auch auf dem deutlich größeren  $\pi$ -Elektronendonorvermögen der Endgruppe, die Quantitativ über die Brooker-Basizität klassifiziert wird. Waren die Brooker-Basizitäten der Benzothiazepin- bzw. Indolin-Endgruppen größenordnungsmäßig übereinstimmend, ist die der Benzothiazol-Endgruppe mehr als doppelt so groß als die Brooker-Basizität der Benzothiazepin-Endgruppe<sup>[84]</sup>. Dabei erfolgt die elektronische Einflussnahme über das Schwefelatom des Benzothiazols, das seine freien Elektronenpaare direkt in das  $\pi$ -System miteinbringen kann und damit durch zusätzliche relevante Grenzstrukturen zur Stabilisierung beiträgt<sup>[90]</sup>.

Durch semiempirische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die Ursache für diese charakteristische Eigenschaft in der Geometrie der Benzothiazepin-Gruppe zu sehen ist. Diese liegt demnach als nicht planare, aber rigide Endgruppe in einer abgeflachten Bootkonformation vor<sup>[84, 91]</sup>.



Abbildung 9: Vorzugkonformation der Benzothiazepin-Endgruppe nach AM1-Rechnungen<sup>[84, 91]</sup>

Anders als bei Cyaninfarbstoffen mit Indolin- bzw. Benzothiazol-Endgruppen wird hierdurch die Konjugation des Benzolrings mit der Polymethinkette deutlich verringert. In dem so bedingten kleineren effektiv konjugierten  $\pi$ -System ist der energetische

Abstand zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand größer, wodurch größere Anregungsenergien erforderlich werden.

Durch diese nicht-planare Struktur der Benzothiazepinendgruppe wird die Aggregationstendenz von Farbstoffen, die diese Gruppe besitzen, verringert.

Im Rahmen dieser Arbeit werden funktionalisierte Tri-, Penta- und Heptamethincyanine mit der Benzothiazepinendgruppe synthetisiert, die kovalent an Polymere angebunden werden können. Bereits in Vorversuchen hat es sich gezeigt, dass eine Funktionalisierung der Benzothiazepinendgruppen nicht in Frage kommt. Weder die Einführung einer reaktiven Gruppe am aromatischen Ring noch eine Funktionalisierung der Alkylkette am Stickstoff sind gelungen.

Dementsprechend musste die Syntheseplanung modifiziert werden. Einerseits wurde ein Syntheseweg eingeschlagen, der symmetrische Cyanine mit der Benzothiazepinendgruppe ermöglichte. Hierbei bietet sich eine Funktionalisierung der Farbstoffe über die meso-Position der Polymethinketten an.

Andererseits wurden unsymmetrische Farbstoffe synthetisiert, bei denen eine Funktionalisierung an Indolin- oder Benzothiazolendgruppen eingeführt werden konnte. Hier ergaben sich zwei Möglichkeiten Substituenten einzuführen: entweder direkt an den aromatischen Ringen oder in der  $\omega$ -Position der Alkylseitenkette.

So konnten folgende Zielstrukturen anvisiert werden:

für in der meso-Position substituierte symmetrische Cyanine



X = funktionelle Gruppe R = Alkylrest

### • für unsymmetrische Cyanine

⊕,

 $\widetilde{\text{ClO}}_4^{\Theta}$ 





#### 3. Synthese und Charakterisierung

In der vorliegenden Arbeit werden symmetrische und unsymmetrische Cyaninfarbstoffe synthetisiert und charakterisiert. Alle Farbstoffe besitzen als heterocyclische Donorengruppe mindestens eine Benzothiazepin-Endgruppen. Bei den unsymmetrischen Cyaninen wird die zweite Endgruppe durch eine funktionalisierte Indolin- bzw. Benzothiazol-Gruppe gestellt. Für die Anbindung an Polymere wird bei den symmetrischen Cyaninen in der Polymethinkette, bei den unsymmetrischen an der Indolin- bzw. Benzothiazol-Gruppe, eine Amino- oder Carboxylgruppe eingeführt.

### 3.1 Synthese und Charakterisierung der Farbstoff-Endgruppen

#### 3.1.1. Die Benzothiazepin-Endgruppen

Bei den Synthesen der Benzothiazepin-Endgruppen geht man von der in der Pflanzenschutzchemie großtechnisch hergestellten 2-Mercaptobenzothiazol  $\underline{7}$  aus. Hierbei wird das 2-Mercaptobenzothiazol  $\underline{7}$  mit Diethylsulfat oder Iodmethan in zwei Reaktionsschritten zu den Benzothiazol-Quartärsalzen <u>10</u> und <u>11</u> umgesetzt. Diese werden dann mit Kalilauge in die Benzothiazolone <u>12</u> und <u>13</u> überführt und im Anschluss, ohne vorherige Reinigung, durch Behandlung mit alkoholischem Kaliumhydroxid in die entsprechenden *N*-Ethyl- bzw. *N*-Methyl-o-aminothiophenole <u>16</u>, <u>17</u> gespalten<sup>[92]</sup>, die sich durch einen sehr charakteristischen Geruch auszeichnen. Diese erhält man durch eine Hochvakuumdestillation in Form von sehr oxidationsempfindlichen blassgelben Ölen. Eine Dimerisierung zu den Disulfiden durch Sauerstoff bzw. Licht kann durch Zugabe von Sulfiten oder Disulfiten unterbunden werden<sup>[93]</sup>.



Die Umsetzung der alkylierten Aminothiophenole <u>16</u> und <u>17</u> mit Mesityloxid <u>18</u> zu den entsprechenden Enaminen sollte laut Literatur<sup>[94]</sup> im Autoklaven in Substanz unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Es zeigt sich jedoch, dass man die Reaktion auch im Rundkolben bei Normaldruck durchführen kann, ohne Ausbeuteverluste in Kauf nehmen zu müssen.

Im ersten Schritt greift der Schwefel in einem elektrophilen Angriff das Michael-System des Mesityloxids <u>18</u> an, worauf dann im Folgeschritt unter Wasserabspaltung die Cyclisierung unter Bildung der freien Basen <u>19</u> und <u>20</u> erfolgt. Aus den Enaminen lassen sich leicht, ohne vorherige Aufarbeitung, die entsprechenden Quartärsalze <u>21</u> und <u>22</u> durch Aufnahme in Ethanol und langsame Zugabe von Perchlorsäure herstellen. Erst nach längerer Zeit kristallisieren die Salze unter Rühren bei Raumtemperatur aus. Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man beigefarbene Kristalle in guter Ausbeute (75 % bei <u>21</u> und 72 % bei <u>22</u>). Analoge Salze lassen sich durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas auch als Chloride darstellen. Es erweist sich jedoch als vorteilhaft, Perchlorate zu fällen, da diese im Gegensatz zu den Chloriden über einen Zeitraum von Jahren lagerbar stabil sind.



Die von Viertmann<sup>[84]</sup> untersuchten Protonenspektren der *N*-ethylierten <u>21</u> und *N*protonierten Benzothiazepinen <u>23</u> wiesen bei den Resonanzen der Protonen H-3 sowie H-15 und H-16 bei der Verbindung <u>21</u> einen doppelten Signalsatz im Vergleich zur Verbindung <u>23</u> aus. In *Abbildung 11* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>21</u> dargestellt. Die Zuordnung der Signale ist in *Tabelle 2* aufgelistet. Bei der Diskussion der <sup>1</sup>H–NMR Spektren der beiden Quartärsalze und aller in der Arbeit behandelten Farbstoffe empfiehlt sich aus systematischen Gründen die Anwendung der von W. Grahn<sup>[95]</sup> vorgeschlagenen Nomenklatur.



Abbildung 10: Das N-protonierte Benzothiazepin



Abbildung 11: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>21</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.13	3Н	t	$^{3}J = 7.3$ Hz	H-14
1.29	3H	S		H-16
1.65	3Н	S		H-15
2.25	1H	d	$^{2}J = 12.4$ Hz	H-3 <sub>ax</sub>
2.99	1H	S		H-12
3.15	1H	d	$^{2}J = 12.4 \text{ Hz}$	H-3 <sub>eq</sub>

 Tabelle 2: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>21</u>

4.26	1H	qd	${}^{2}J = 14.1 \text{ Hz}$ ${}^{3}J = 7.1 \text{Hz}$	H-13
4.62	1H	qd	${}^{2}J = 14.0 \text{ Hz}$ ${}^{3}J = 7.0 \text{Hz}$	H-13
7.67	1H	dt	${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$ ${}^{4}J = 1.2 \text{ Hz}$	H-8
7.79	1H	dd	${}^{3}J = 7.9 \text{ Hz}$ ${}^{4}J = 1.0 \text{ Hz}$	H-9
7.81	1H	dt	${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$ ${}^{4}J = 1.3 \text{ Hz}$	H-7
7.86	1H	dd	${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$ ${}^{4}J = 0.9 \text{ Hz}$	H-6

Diese Signalaufspaltung zu diastereotopen Methylgruppen und diastereotopen Protonen kann nur durch eine starre Konformation der alkylierten Benzothiazepiniumsalze erklärt Mit Hilfe werden. von protonenspektroskopischen Untersuchungen und semiempirischen Rechnungen konnten Viertmann<sup>[84]</sup> und Sauer<sup>[91]</sup> zeigen, dass für die Rigidität der Strukturen alleine die Alkylierung am Stickstoff verantwortlich ist. Es wurde verdeutlicht, dass die nahezu uneingeschränkte konformative Beweglichkeit des siebengliedrigen Heterocyclus des N-protonierten Quartärsalzes 23 bei den Nalkylierten Derivaten 21 und 22 schon bei Raumtemperatur verloren geht. Schon der einer vergleichsweise weniger sperrigen Methylgruppe erhöht Einsatz die Aktivierungsenergie für den Umklappvorgang so stark, dass die konformative Beweglichkeit bei Raumtemperatur verlorengeht. In Analogie zu den von Mannschreck<sup>[96]</sup> durchgeführten Untersuchungen über die intramolekulare Beweglichkeit und die Konformation von 1,5-Benzodiazepinen ist das Vorliegen einer bootsförmigen Konformation wahrscheinlich.

Semiempirische Rechnungen von Sauer<sup>[91]</sup> untermauerten diese Befunde und ergaben, dass die Benzothiazepiniumionen in der energieärmsten Konformation in einem abgeflachten Boot vorliegen. Die Moleküle haben C<sub>1</sub>-Symmetrie und sind chiral. Die Konformere liegen demnach als Enatiomere vor. Ein weiterer experimenteller Beleg für die geringe konformative Beweglichkeit von 21 ist die Aufspaltung der Methylenprotonen im Protonenspektrum als AB-Teil eines ABX<sub>3</sub>-Spektrums in der N-Ethylgruppe. Mit Hilfe der NOESY-Spektroskopie kann eine genaue Unterscheidung der Protonen vorgenommen werden. Das Spektrum zeigt, dass das aromatische Proton bei 7.86 ppm ein starkes Korrelationssignal mit dem Methylenproton bei 4.26 ppm und zwei jeweils schwächere Signale mit dem Methylenproton bei 4.62 ppm und den Methylprotonen bei 1.13 ppm aufweist. Dies deutet darauf hin, dass das Methylenproton bei 4.26 ppm viel dichter an dem aromatischen Ring liegt als das andere, und dass die Ethylgruppe wie ein Anker wirkt. Auch die von Sauer<sup>[91]</sup> bestimmte Zuordnung der diastereotopen Protonen H-3 sowie der diastereotopen Methylgruppen H-15 und H-16 in Verbindung 21 können mit Hilfe der NOESY-Spektroskopie bestätigt werden. Im Gegensatz zu der Methylgruppe bei 1.65 ppm zeigt die Methylgruppe bei 1.29 ppm ein Kreuzsignal mit einem aromatischen Proton bei 7.79 ppm. Sie kann also als in Richtung aromatischer Ring ausgerichtet, während die andere vom Ring weg gerichtet sein sollte. Bei den beiden diastereotopen Protonen zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Das Methylenproton bei 2.25 ppm weist hier ein Korrelationssignal bei 7.80 ppm zu einem aromatischen Proton auf, sodass dieser Substituent wiederum als über den Siebenring stehend bzw. als pseudoaxial bezeichnet werden kann. Entsprechend zeigt das Methylenproton bei 3.15 ppm keine Wechselwirkung mit aromatischen Protonen und wird deshalb als pseudoäquatorial definiert.



Abbildung 12: Vorzugkonformation der Benzothiazepin-Endgruppe nach AM1-Rechnungen<sup>[84, 91]</sup>

#### **3.1.2.** Die Indolin-Endgruppen

#### 3.1.2.1. Aromatische Amino-Indoline

Die Synthesen von 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin und 5-Nitro-1-ethyl-3,3dimethyl-2-methylenindolin gelingt nach einer Vorschrift von Gale et al<sup>[97]</sup>.



Da die Edukte während der Lagerung durch Oxidationsprozesse zersetzt werden, ist es für die Gewinnung von möglichst reinen Produkten notwendig, die jeweiligen Fischer-Basen 24 und 25 direkt vor der Umsetzung frisch zu destillieren. Um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern, ist es bei diesen Reaktionen unbedingt erforderlich unter genauer Temperaturkontrolle zu arbeiten und die Zugabe sowohl des Indolins zu der konzentrierten Schwefelsäure als auch die Zugabe der Nitriersäure zu diesem Gemisch langsam durchzuführen. Der Einsatz einer hochkonzentrierten Natronlauge anstelle von festem Natriumhydroxid erweist sich von großem Vorteil bei der Neutralisation. Festes Natriumhydroxid löst sich zur Beginn der Neutralisation nur sehr langsam in der stark sauren Lösung wodurch die Aufarbeitungszeit deutlich verlängert wird. Die Zugabe einer wässrigen Lösung ist dagegen schnell möglich, ohne dass die Ausbeute vermindert wird, da die Produkte wasserunlöslich sind. Als Hautprodukt erhält man die in 5-Position nitrierten Fischer-Basen 26 und 27, die sich durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/n-Hexan 1:1 leicht von den Nebenprodukten, wie den in 6-Position nitrierten Indolinen, befreien lassen. Die anfänglich gelbe Färbung der Kristalle verdunkelt sich rasch und schon in wenigen Stunden werden diese intensiv rot. Die Produkte 26 und 27 erweisen sich jedoch als stabil und lassen sich über Monate im Kühlschrank lagern.

Bei der Reduktion der Nitro-Gruppen hat sich die Methode nach Gale<sup>[97]</sup> bewährt. Man erhitzt die jeweiligen 5-Nitro-Fischer-Basen <u>25</u> und <u>26</u> mit einem sechsfachen Überschuss an Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in konzentrierter Salzsäure drei Stunden zum Rückfluss. Nach Hydrolyse mit Eiswasser und Neutralisation mit Natronlauge wird das ausgefallene Rohprodukt mit Diethylether aus der wässrige Phase befreit und nach Entfernen des Lösungsmittels aus n-Hexan umkristallisiert. Die Amino-Fischer-Basen <u>27</u> und <u>28</u> fallen als blassblaue Kristalle aus, die sich an der Luft rasch dunkelblau färben.



Die Amino-Verbindungen lassen sich zwar im Kühlschrank über mehrere Monate lagern, sollten jedoch vor ihre Verwendung neu umkristallisiert werden, um Oxidationsprodukte zu entfernen.

Größere Stabilität der Amino-Fischer-Basen erreicht man, indem man sie als Perchlorate fällt. Hierfür werden die beiden Indolin-Derivate <u>28</u> und <u>29</u> in absolutem Ethanol gelöst und dann mit Perchlorsäure versetzt. Der ausgefallene Niederschlag kann aus absoluten Ethanol umkristallisiert werden und man erhält nadelförmige Feststoffe in einer Ausbeute von 82 % bei Verbindung <u>30</u> und 72 % bei <u>31</u>. In *Abbildung 13* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>30</u> dargestellt, die Zuordnung der Protonen ist in der *Tabelle 3* zusammengefasst.

24




Abbildung 13: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>30</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.42	6H	S		H-12, H-13
2.60	3H	S		H-11
3.84	3H	S		H-10
5.80	2H	S		H-14
6.66	1H	dd	${}^{3}J = 8.6$ Hz, ${}^{4}J = 2.1$ Hz	H-6
6.78	1H	d	${}^{4}J = 2.0 \text{ Hz}$	H-4
7.49	1H	d	$^{3}J = 8.6 \text{ Hz}$	H-7

Tabelle 3: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>30</u>

#### 3.1.2.2. Aliphatische Amino-Indoline

Um eventuelle elektronische Einflüsse zwischen dem aromatischen Ring und so auch der Polymethinkette und der funktionellen Gruppe verhindern zu können, ist es notwendig, einen Spacer einzubauen. Bei den Indolin-Endgruppen bieten sich hierfür kurze Alkanketten an. Es ist sowohl möglich sie in einer Quartenisierungsreaktion am Indolin-Stickstoff als auch durch Aminomethylierung des aromatischen Ringes einzuführen.

Bei der Herstellung von 1-(3-Aminopropyl)-2,3,3-trimethylindolium bromid <u>35</u> wird im ersten Schritt eine Gabriel-Synthese durchgeführt. Hierfür werden nach einer Vorschrift von Ernst et al.<sup>[98]</sup> *N*-(3-Brompropyl)phthalimid und 2,3,3-Trimethylindolin in äquimolaren Mengen vier Stunden bei 110 °C erhitzt. Das entstandene rostfarbene 1-(3-Phthalimidopropyl)-2,3,3-trimethylindolium bromid benötigt keine Reinigung und kann im folgenden Schritt direkt eingesetzt werden.



V11

V12

Die geschützte Endgruppe <u>34</u> wird fünf Stunden in konzentrierter Salzsäure erhitzt, wobei die Phthalsäure ausfällt. Das freie Amin wird durch Fällen mit halbkonzentriertem Ammoniak isoliert. Das Produkt erhält man nach dem Trocknen im Hochvakuum als blassrotes Pulver in 71%-iger Ausbeute<sup>[98]</sup>.



Für die Aminomethylierung der Fischer-Base ist wiederum ein geschütztes Amin erforderlich. Zur Herstellung eines als nucleophil wirkenden Reagenzes werden Phthalimid <u>**36**</u> und Formaldehyd <u>**37**</u> in Wasser gegeben und solange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Das Gemisch wird über Nacht gekühlt und das N-Hydroxymethylphthalimid <u>**38**</u> fällt als weißes, glänzendes Pulver aus<sup>[99]</sup>.



Die elektrophile Substitution mit *N*-Hydroxymethylphthalimid <u>38</u> an der Fischer-Base <u>24</u> erfolgt nach der Versuchsvorschrift von Gale et al.<sup>[100]</sup>. Im ersten Schritt wird zu der in konzentrierter Schwefelsäure vorgelegten Fischer-Base <u>24</u> eine äquimolare Menge des geschützten Amins <u>38</u> gegeben und 70 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da bei dem elektrophilen Angriff des Phthalimids <u>38</u> sowohl die 5- als auch die 6-Position des Indolins substituiert werden, werden beide entstandenen Isomere durch Alkalisieren mit halbkonzentrierter Ammoniaklösung gefällt. Durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether wird das 6-Isomer weitgehend aus dem Feststoff gewaschen. Zur Endreinigung des hellroten Feststoffes <u>39</u> wird dieser aus einem 1:1 Gemisch von Ethanol und Dichlormethan umkristallisiert.

Im zweiten Schritt erfolgt die Entfernung der Schutzgruppe. Die Reaktion läuft säurekatalysiert bei zehnstündigem Kochen der Fischer-Base <u>39</u> in konzentrierter Salzsäure ab. Nach Entfernen der Phthalsäure wird das freie Amin <u>40</u> mit Diethylether aus der wässrigen Phase separiert und durch Vakuumdestillation gereinigt. Das farblose Öl färbt sich an der Luft rasch gelblich, lässt sich aber über Trockeneis längere Zeit lagern. *Abbildung 14* zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>40</u>, die Zuordnung der Signale ist in der *Tabelle 4* aufgeführt.

V13





Abbildung 14: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(CDCl<sub>3</sub>) -Spektrum von <u>40</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.34	6H	S		H-12, H-13
3.02	6H	S		H-10
3.78	2H	S		H-11
3.84 - 3.87	2H	m		H-14
6.48	1H	d	$^{3}J = 8.3$ Hz	H-7
7.07 – 7.10	2H	m		H-4, H-6

Tabelle 4: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>40</u>

#### 3.1.2.3. Aromatisches Carboxy-Indolin

Für die Einführung einer Carbonsäuregruppe in ein Indolin können wie oben bei den Aminen schon beschrieben prinzipiell zwei Methoden angewendet werden: zum einen die Quarternisierung der Endgruppe mit einer Bromcarbonsäure, zum anderen die Einführung der Carbonsäuregruppe am aromatischen Ring. Im letzteren Fall kann kein kommerziell verfügbares Indolin werden, vielmehr verwendet muss der funktionalisierte Heterocyclus erst aus einfachen Vorstufen aufgebaut werden. Hierbei wird in Anlehnung an eine Vorschrift von Zhang et al.<sup>[101]</sup> im ersten Schritt p-Aminobenzoesäure 41 diazotiert und das erhaltene Diazoniumsalz mit Zinn(II)-chlorid-Dihydrat reduziert. Das so erhaltene Produkt 42 ist rein genug und kann ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt werden. Das Hydrazin 42 wird dann mit 3-Methyl-2-butanon 43 in Wasser gelöst zu dessen Hydrazon 44 umgesetzt, das im Anschluss in einer Fischer-Indolsynthese in Eisessig cyclisiert wird<sup>[102, 103]</sup>. Als Reaktionsprodukt erhält man ein rotes Öl, das nach mehreren Tagen aus Methanol als hellrotes Pulver 45 kristallisiert. Die von Zhang et al.<sup>[101]</sup> beschriebene Reaktionsfolge bei der Umsetzung vom Hydrazin 42 mit 3-Methyl-2-butanon 43 in Ethanol und

Salzsäure führt nicht zu dem erwünschten Hydrazon  $\underline{44}$  mit der Carbonsäure, vielmehr zu dessen Ethylester  $\underline{93}$ .



Die Quarternisierung von Aminen und anderen Stickstoffbasen ist von Menschutkin<sup>[104]</sup> vor über hundert Jahren untersucht worden und findet sich als Menschutkin-Reaktion in der älteren Literatur.

Zur Quarternisierung wird das Indol mit Ethyliodid <u>46</u> 20 Stunden unter Argon in Acetonitril gekocht. Das Produkt <u>47</u> wird aus Diethylether gefällt und nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man ein orangefarbenes Pulver in 41% iger Ausbeute<sup>[102]</sup>.



Wie stark acide die Protonen an der Methylgruppe in direkter Nachbarschaft zu der Doppelbindung sind, zeigt ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung <u>47</u> in Methanol-[d<sub>4</sub>] und DMSO-[d<sub>6</sub>]. Die Substanz ist im DMSO nur sehr schlecht löslich und das Spektrum ist nur schwer zu interpretieren. Das Signal der Protonen 12 ist hier bei 2.88 ppm als Singulett zu erkennen. Die Löslichkeit in Methanol dagegen ist hervorragend, dafür ist allerdings das Singulett der Methylgruppe fast vollkommen verschwunden, es ist lediglich ein sehr kleines Signal bei 2.90 ppm zu sehen. In Methanol-[d<sub>4</sub>] kommt es offensichtlich zu einem Austausch zwischen den Protonen der Methylgruppe und den Deuterium-Ionen des Lösungsmittels. In *Abbildung 15* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>47</u> in DMSO-[d<sub>6</sub>] dargestellt. Die Zuordnung der Signale ist in Kapitel 6.2.18 aufgelistet. Zum Vergleich dazu zeigt *Abbildung 16* das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von <u>47</u> in deuteriertem Methanol. Die Zuordnung der Signale für das Spektrum ist in der *Tabelle 5* zusammengefasst.



Abbildung 15: <sup>1</sup>H-NMR<sub>200</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>47</u>



Abbildung 16: <sup>1</sup>H-NMR<sub>200</sub>(CD<sub>3</sub>OD)-Spektrum von <u>47</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.59	3Н	t	${}^{3}J = 7.4 \text{ Hz}$	H-11
1.66	6Н	s		H-13, H-14
4.61	2H	q	${}^{3}J = 7.4 \text{ Hz}$	H-10
8.01	1H	d	${}^{3}J = 8.5 \text{ Hz}$	H-7
8.31	1H	dd	${}^{3}J = 8.4 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.6 \text{ Hz}$	H-6
8.38	1H	d	${}^{4}J = 1.4 \text{ Hz}$	H-4

Tabelle 5: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>200</sub>(CD<sub>3</sub>OD)-Signale von <u>47</u>

### 3.1.2.3. Aliphatisches Carboxy-Indolin

Um einen ausreichend langen Spacer zwischen dem Indolin und der Carboxylgruppe und auch gewisse Wasserlöslichkeit gewährleisten zu können, wird die von Cy-5  $\underline{5}$ bekannte Endgruppe 1-(5-Carboxypentyl)-2,3,3-trimethyl-5-sulfonato-3*H*-indolium bromid synthetisiert. Der Baustein Kalium-2,3,3-trimethyl-5-sulfonato-3*H*-indol  $\underline{49}$  ist durch eine Fischer-Indolsynthese mit p-Hydrazinbenzolsulfonsäure  $\underline{48}$  und 3-Methyl-2butanon  $\underline{43}$  zugänglich. Bei Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel lässt sich das 2,3,3-Trimethyl-Derivat als Hauptprodukt isolieren, das konstitutionsisomere 2-Isopropylderivat tritt nicht auf.





Zur Darstellung des Quartärsalzes wird <u>49</u> in o-Dichlorbenzol unter Stickstoff mit  $\omega$ -Bromhexansäure <u>50</u> 18 Stunden erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird vom Lösungsmittel befreit, fein gemörsert und mehrmals mit Isopropanol und Diethylether gewaschen. Das Produkt <u>51</u> wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und als rötliches Pulver in einer Ausbeute von 69 % erhalten<sup>[25]</sup>.



## 3.1.3. Die Benzothiazol-Endgruppe

Für die Einführung der Aminofunktion an der Benzothiazol-Endgruppe wird im ersten Schritt 2-Methylbenzothiazol <u>52</u> nach einer Vorschrift von Boggust et al.<sup>[105]</sup> nitriert. Nach der Hydrolyse der Reaktionsmischung wird der ausgefallene Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält das nitrierte Benzothiazol <u>53</u> in Form von hellgelben Nadeln in 61%iger Ausbeute.



In der Literatur findet man zwei Reaktionswege für die weitere Umsetzung zum quarternisierten Aminobenzothiazol. Zum einen wird das 6-Nitro-2-methylbenzothiazol 53 im ersten Schritt zum 6-Amino-2-methylbenzothiazol reduziert<sup>[106, 107]</sup>, die Amino-Funktion geschützt und im letzten Schritt mit einer Alkylierungsreagenz quarternisiert.<sup>[108, 109]</sup>. Zum anderen kann zuerst die Quarternisierung durchgeführt und im Anschluss die Reduktion der Nitro-Gruppe erfolgen.

Zwar liefert die zweite Variante geringere Ausbeuten, dem steht aber der deutlich geringere Aufwand gegenüber, sodass dieser Reaktionsweg beschritten wird. Bei der Quarternisierung wird das 6-Nitro-2-methylbenzothiazol 53 mit Dimethylsulfat 54 in Toluol umgesetzt. Nach Waschen des ausgefallenen Feststoffs mit Toluol und Aceton erhält man das 6-Nitro-2,3-dimethylbenzothiazolium methylsulfat 55 als blassgelbes Pulver. Anschließend wird das Salz 55 an Palladium / Aktivkohle zum 6-Amino-2,3-dimethylbenzothiazolium methylsulfat 56 hydriert. Man erhält das Produkt nach Umkrsitallisation aus Methanol in 61% iger Asubeute.

**V22** 

V21



# 3.2. Synthese und Charakterisierung der Trimethincyanine

Gebräuchliche Methoden zur Synthese von Cyaninfarbstoffen wurden z. B. von Venkataraman<sup>[110]</sup> und Hamer<sup>[111]</sup> ausführlich dokumentiert. In der Literatur findet man eine Vielzahl von Cyaninen, die bereits NMR-spektroskopisch charakterisiert sind<sup>[112-130]</sup>.

Für die Synthese der hier behandelten Cyaninfarbstoffe mit den Benzothiazepin-Endgruppen werden die Endgruppen <u>21</u>, <u>22</u>, <u>30</u>, <u>31</u>, <u>35</u>, <u>40</u>, <u>47</u>, <u>51</u> und <u>56</u> als heterocyclische Donorgruppen eingesetzt. Durch Kondensation zweier Äquivalente dieser Endgruppen und einem Äquivalent des jeweiligen zentralen Bausteines, welcher das Mittelstück der konjugierten Kette repräsentiert, ist der überwiegende Teil der hier synthetisierten Cyanine zugänglich.

## 3.2.1. Symmetrische Trimethincyanine

Durch Reaktion der Endgruppen <u>21</u> bzw. <u>22</u> mit Phthalsäureanhydrid <u>57</u> in molarem Verhältnis 2:1 in siedendem, absoluten Acetanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat entstehen die symmetrische Trimethincyanine <u>58</u> und <u>59</u>.



Jeffreys<sup>[131]</sup> führte eine ähnliche Reaktion mit Benzothiazol anstelle von Benzothiazepinen durch. Die von ihm vorgeschlagene Verwendung von Ethanol unter Zusatz von Triethylamin liefert mit <u>21</u> und <u>22</u> nur Produktgemische, sodass seine Vorschrift modifiziert werden musste.

Beide Farbstoffe <u>58</u> und <u>59</u> wiesen eine Reihe von interessanten NMRspektroskopischen Besonderheiten auf. Beide <sup>1</sup>H-NMR Spektren zeichnen sich durch eine Anhäufung verdoppelter Signalsätze aus. Offenbar liegen beide Farbstoffe <u>58</u> und <u>59</u> als ein Gemisch zweier Isomere vor.

Viertmann<sup>[84]</sup> und Sauer<sup>[91]</sup>, die analoge Farbstoffe hergestellt haben, beobachteten dieses Phänomen auch bei den Trimethincyaninen <u>60</u> und <u>61</u>, deren meso-Position der Polymethinkette sterisch weniger anspruchsvoll substituiert ist.



Abbildung 17: Symmetrische Trimethincyanine 60 und 61

Sie konnten zeigen, dass beide Verbindungen als Gemisch zweier Konformere vorliegen. Aus den doppelten Signalsätzen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ließ sich ableiten, dass:

- die beiden Konformere A und B jeweils symmetrisch sind,
- beide Spezies jeweils in Bezug auf Bindung C(4) C(12) bei <u>60</u> und C(4) C(11) bei <u>61</u> trans-konfiguriert sind
- die Polymethinkette die EEEE-Konfiguration hat<sup>[132]</sup>.

Viertmann und Sauer zogen aus ihren Untersuchungen die Erkenntnis, dass die Isomere aufgrund von unterschiedlichen Konformationen in den Benzothiazepin-Endgruppen zustande kamen. Da die eingesetzten Endgruppen schon als Isomeren- bzw. Enantiomerengemische eingesetzt wurden, waren jeweils zwei Farbstoffisomere möglich:

b) Boot (+)\_Kette\_Boot (-) oder Boot (-)\_Kette\_Boot (+) C<sub>2</sub>-Symmetrie

Hierbei bedeutet:Boot = Benzothiazepin-Endgruppe in der Bootskonformation(+), (-) = die planare Form nach oben bzw. nach unten geklappt

Weiterhin konnten sie mit Hilfe der NMR-spektroskopischen Daten auf ein Verhältnis von 4:3 der beiden Konformeren schließen.

Bei den hier vorliegenden Farbstoffen <u>58</u> und <u>59</u> kann anhand der NMR-Spektren das Verhältnis der Isomere nicht bestimmt werden. Es zeigt sich eher, dass die beiden Konformere in gleichem Maße entstehen. In *Abbildung 18* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-[2-(o-Carboxyphenyl)-3-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-5H-benzo[b]-1,4-thiazepin-4-yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>58</u> in DMSO-[d<sub>6</sub>] dargestellt. Die Zuordnung der Signale zeigt die*Tabelle 6*.



Abbildung 18: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>58</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1 15, 1 17, 1 20, 1 22	iowoile 211	iowoila a		H-15, H-16,
1.13, 1.17, 1.30, 1.32	Jewells 5H	Jewens s		H-30, H-31
1.04 1.04		,	$^{3}J = 6.8$ Hz,	
1.26; 1.34	jeweils 3H	jewells s	${}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}$	H-14, H-33
			$^{2}J = 12.6$ Hz	
			$^{2}J = 13.0 \text{ Hz}$	
2.33; 2.35; 2.99;3.01	jeweils 1H	jeweils d	$^{2}J = 12.6 \text{ Hz}$	H-3, H-20
			$^{2}J = 12.9 \text{ Hz}$	
			$^{2}J = 14.6$ Hz.	
4.37	1H	qd	$^{3}J = 7.04 \text{ Hz}$	H-13 oder H-32
4.47 – 4.57	2H	m		H-13, H-32
( 05	111			11.10
0.85	IH	S		H-12
7 52 7 53	ieweils 1H	ieweils t	jeweils	н-8 н-24
1.52, 1.55	Jewells III	jewens t	${}^{3}J = 7.5 \text{ Hz}$	11 0, 11 2 1
				H-6, H-7, H-9,
7 (4 7 00	1011			H-18, H-23, H-
/.04 - /.90	10H	m		25, H-26, H-37,
				H-38, H-39
8.24	1H	d	${}^{3}J = 7.5 \text{ Hz}$	H-36

Tabelle 6: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>58</u>

Ein interessanter Effekt lässt sich bei dem Vergleich der Absorptionsmaxima der Verbindungen in den zugehörigen UV/Vis-Spektren erkennen. Aufgrund der gleichen Anzahl an konjugierten Vinyleinheiten zwischen den N-Atomen würde man ein ähnliches Absorptionsverhalten erwarten. Im Vergleich mit den Verbindungen <u>60</u> und <u>61</u> zeigen die Farbstoffe <u>58</u> und <u>59</u> jedoch deutlich bathochrom verschobene langwelligste Absorptionsmaxima. Die bathochrome Verschiebung von <u>58</u> im Vergleich mit <u>60</u> beträgt ganze 82 nm. Ein weiterer Unterschied wird bei der Betrachtung der

Extinktionskoeffizienten beobachtet, so fällt die stark herabgesetzte Übergangsintensität der langwelligsten Bande von <u>58</u> auf. Beide Befunde deuten darauf hin, dass <u>58</u> nicht planar vorliegt, sondern verdrillt ist. Die voluminösen Benzoesäuregruppe in der Polymethinketten verursacht eine sehr starke Torsion der Verbindungen. *Abbildung 19* zeigt das UV/Vis-Spektrum von <u>58</u> in Ethanol.



Abbildung 19: UV/Vis-Spektren von <u>58</u> in Ethanol und von <u>60</u> in Methanol. Zur besseren Visualisierung wurden die Spektren auf ihre maximale Absorption normiert (<u>58</u>:  $\lambda_{max} = 375$  nm (log  $\varepsilon = 4.46$ ), <u>60</u>: 484 nm (log  $\varepsilon = 5.13$ )

In der Literatur sind einige Beispiele mit analogen Beobachtungen zu finden. Scheibe<sup>[133]</sup> stellte fest, dass die ebene Anordnung aller am chromophoren System beteiligten Atome für maximale Tieffarbigkeit der Polymethine verantwortlich ist. Die Erscheinung, dass bei einer durch sterische Wechselwirkung bedingte Verdrillung des  $\pi$ -Systems eine bathochrome Verschiebung mit gleichzeitiger Verminderung der Übergangsintensität im Vergleich zu einem planaren, nicht verdrillten System auftritt, ist als Brunings-Corwin-Effekt<sup>[134, 135]</sup> bekannt. Erstmals beobachtet wurde dieser Effekt

von Brunings und Corwin bei ihrer Studien am N, N'-Dimethylpyrromethen <u>62</u> und dessen einfachen Protonierungsprodukt 63.



 $\lambda_{\text{max}} = 473 \text{ nm}, \log \epsilon = 5.13$ 

Abbildung 20: Die von Brunings und Corwin<sup>[134]</sup> untersuchten Verbindungen <u>62</u> und <u>63</u>

Durch einfache Kraftfeldrechnungen und Betrachtung von Molekülmodellen erkannten sie, dass bei Verbindung 63 zwar eine koplanare Anordnung möglich ist, nicht aber bei 62. Vielmehr liegt 62 in einer Konformation vor, bei der aufgrund sterischer Wechselwirkungen der N-Methylgruppen die beiden Ringe etwa 30° um die zentrale Methingruppe verdrillt sind. Auf der Basis störungstheoretischer Ansätze konnten Falk und Hofer<sup>[136]</sup> die Abhängigkeit zwischen Verdrillung und spektroskopischer Verschiebung nachweisen. Heilbronner<sup>[137]</sup> fand heraus, dass die Energiedifferenz, die für die Verschiebung einer Absorptionsbande durch Verdrillung entscheidend ist, proportional zur Änderung der Bindungsordnung der betreffenden Bindungen zwischen den Teilsystemen bei dem Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist. Diese Änderung kann positiv, null oder negativ sein, woraus hypsochrome, keine oder bathochrome Verschiebungen resultieren.



Abbildung 21: Qualitatives Energiediagramm zur Erklärung des Brunings-Corwin-Effektes

Daher sollte im vorliegenden Fall sowohl beim planaren Pyrromethen 63 als auch beim von Viertmann synthetisierten Cyanin 60 die Bindungsordnung an der zu verdrillenden Bindung im Grundzustand größer als im angeregten Zustand sein (negative Änderung). Falk und Hofer<sup>[136]</sup> fanden durch Anwendung der PPP-MO Methode eine rechnerische Bestätigung für 63. Es zeigt sich, dass im Fall von 63 die Bindungsordnung beider Methin-Ring-Bindungen beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand von 0.59 auf 0.54 sinkt, womit sich die Bathochromie des Dimethylderivates 62 erklärt. Scheibe<sup>[138]</sup> stellte fest, dass die Polymethinketten normalerweise in der all-trans-Konfiguration vorliegen. Eine erzwungene cis-Konfiguration bewirkt eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande und vermindert deren Intensität. Bei ihren Untersuchungen von sterisch gehinderten Trimethincyaninen fanden Allmann et al.<sup>[139]</sup>, dass Substituenten in der Polymethinkette erhebliche sterische Effekte verursachen können. So konnten sie eine beträchtliche Bathochromie und deutliche Intensitätsabnahme der Farbbanden im Falle von phenylsubstituierten Indolinen feststellen. Mit Hilfe von Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelten sie eine verdrillte tri-cis-(ZEZZ oder ZZEZ)-Form für die Verbindung.

# 3.2.2. Unsymmetrische Trimethincyanine

# 3.2.2.1. Darstellung der Intermediate

Für die Darstellung unsymmetrischer Polymethincyanine ist es notwendig, eine der heterocyclischen Donorgruppen in einer vorhergehenden Reaktion entsprechend der gewünschten Kettenlänge zu modifizieren. Klassische Bausteine zur Synthese von Polymethinverbindungen stellen Dialdehyde bzw. deren Derivate wie Acetale oder Anilide mit konjugierten oder vorgebildeten Doppelbindungen dar. Der gebräuchlichste C<sub>1</sub>-Baustein ist der Orthoameisensäureester. Hier würde dieser allerdings auf Grund seiner größeren Reaktivität zur Bildung von symmetrischen Cyaninen führen und muss deshalb durch das weniger reaktive Diphenylformamidin ersetzt werden.

Bei den Trimethincyaninen werden die Iminiumsalze <u>21</u> und <u>22</u> mit Diphenylformamidin in die elektrophilen Salze <u>64</u> und <u>65</u> überführt<sup>[84, 91]</sup>. Die Umsetzungen sind jeweils in absolutem Acetanhydrid bei Raumtemperatur in vier Tagen abgeschlossen. Nach Umkristallisation der Rohprodukte aus Ethanol erhält man zitronengelbe Kristalle in Ausbeuten von 71 % bzw. 68 %. In *Abbildung 22* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>65</u> dargestellt. Die Zuordnung der Protonen zu den Signalen ist in *Tabelle 7* aufgeführt.



V26

V27



Abbildung 22: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>65</u>

Tabelle 7: Zuordnung der	<sup>1</sup> H-NMR <sub>500</sub> (DMSO-[d <sub>6</sub> ])-Signale von <u>65</u>
--------------------------	--

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.35	3Н	S		H-14
1.48	3Н	S		H-15
2.10	1H	d	$^{2}J = 14.3$ Hz	Н-3
3.65	3H	S		H-13
3.72	1H	d	$^{2}J = 14.2$ Hz	Н-3
6.26	1H	d	${}^{3}J = 11.7 \text{ Hz}$	H-12
7.29	1H	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-21

7.46 - 7.54; 7.64 - 7.71	5H	jeweils m		H-6, H-7, H-8, H-9, H-19, H-20
8.77	1H	d	${}^{3}J = 11.6 \text{ Hz}$	H-16
12.11	1H	bb		H-17

Versuche, die anderen Endgruppen <u>30</u>, <u>31</u>, <u>35</u>, <u>40</u>, <u>47</u>, <u>51</u> und <u>56</u> entsprechend umzusetzen, führten zu Produktgemischen, aus denen auch mit großen Aufwand keine reinen Intermediate gewonnen werden konnten.

### 3.2.2.2. Unsymmetrische Trimethincyanine mit aromatischen Aminogruppen

Durch die Kondensation der Intermediate <u>64</u> und <u>65</u> mit den funktionalisierten Donorgruppen <u>30</u>, <u>31</u> und <u>56</u> gelangt man zu funktionalisierten Cyaninfarbstoffen. Zu diesem Zweck werden die elektrophilen Salze <u>64</u> und <u>65</u> mit den Endgruppen in absolutem Acetanhydrid in Gegenwart von trockenem Pyridin gekocht. Schon innerhalb der ersten Minute färben sich die Lösungen dunkelrot. Nach Ausfällen aus Diethylether erhält man rote Pulver.





Bei diesen Reaktionen wird die höchst nucleophile Aminogruppe während der Kondensation durch Reaktion mit dem Acetanhydrid als Acetamid deaktiviert. Da die Aminogruppen der Farbstoffe in einer nachfolgenden Reaktion, bei der Verunreinigungen erfahrungsgemäß nicht stören, entschützt werden müssen, wird auf eine Reinigung der Substanzen <u>66</u>, <u>67</u>, <u>68</u> und <u>69</u> verzichtet.



**V30.1** 

Dünnschichtchromatographische Reaktionskontrollen zeigen meist schon nach 12-15Minuten vollständigen Umsatz der Edukte. Bei verlängerten Reaktionszeiten kommt es zu unerwünschten Nebenprodukten, und nach 30-minütigen Kochen kommt es meist zur Zersetzung des Farbstoffes was auch durch eine deutliche Änderung der Farbe des Reaktionsgemisches gut zu erkennen ist.

Cyanine mit Aminogruppen werden vermehrt als NIR-absorbierende Marker in Proteinen<sup>[26, 98, 140]</sup> und pH-sensitive Ionophoren in der chemischen Analytik<sup>[141-144]</sup> eingesetzt. Bei der Herstellung der analog funktionalisierten Cyaninfarbstoffe muss die Aminogruppe bei der eigentlichen Farbstoffsynthese geschützt vorliegen und anschließend entschützt werden. In der Literatur findet man eine Reihe von Schutzgruppen für Aminogruppen<sup>[145]</sup>. Bei der Synthese von Cyaninen haben sich vor allem zwei Gruppen durchgesetzt: das Di-tert.-butyldicarbonat<sup>[26, 140, 146]</sup>, die als N-BOC-Schutzgruppe bekannt ist, und das 9-Fluorenylmethyl chloroformiat<sup>[109, 147]</sup>, bekannt als FMOC. Im ersten Fall wird Iodtrimethylsilan zum Entschützen des Farbstoffes benötigt, welches sehr teuer ist, beim letzteren ist die Schutzgruppe selbst sehr kostenintensiv, so dass aus Kostengründen im Rahmen dieser Arbeit günstigere Alternativwege gesucht wurden. Es liegt auf der Hand, Amine mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid als einfache Amide zu schützen. Der Nachteil dieser Methoden ist, dass zum Entschützen starke Säuren oder Basen und meist auch hohe Reaktionstemperaturen nötig sind. Alles Bedingungen unter denen das Cyaningerüst zerfällt. Eine weitaus mildere Technik ist es, die Amide mit dem Bortrifluorid-Methanol-Komplex zu spalten<sup>[148]</sup>. Miltsov et al.<sup>[149]</sup> haben diese Methode bereits an einigen Cyaninfarbstoffen erfolgreich angewendet. Bei dieser Reaktion wird der acetylierte Farbstoff mit zwölffachem Überschuss an Bortrifluorid-Methanol-Komplex in absolutem Methanol fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend muss das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit Triethylamin neutralisiert werden. Das Lösemittel wird im Vakuum abgetrennt und man rührt die zähflüssige Masse mit Wasser. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und zur Reinigung aus Ethanol durch Zugabe von Natriumperchlorat ausgefällt. Im Gegensatz zu Miltsov et al.<sup>[149]</sup> konnte eine vollständige Reinigung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Farbstoffe durch Umkristallisation nicht erreicht werden. Hierbei zeigten auch Versuche, in denen analysenreine acetylierte Farbstoffe verwendet wurden, keine gesteigerte Reinheit der entschützten Farbstoffe. Somit mussten die

umkristallisierten Farbstoffe noch säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol Gemische aufgereinigt werden. Da die säulenchromatographische Feinreinigung stets am Ende einer Farbstoffsynthese unumgänglich war, wurde auf eine Aufreinigung der acetylierten Vorstufen verzichtet. Die Ausbeuteangaben der aminofunktionalisierten Farbstoffe beziehen sich daher stets auf die Edukte der Kondensationsreaktion zu ihren acetylierten Vorstufen.

Bei der säulenchromatographischen Reinigung von 4-[3-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-

thiazepinium perchlorat <u>70</u> an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1 erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum grün glänzende Kristalle. Die Ausbeute an <u>70</u> beträgt bezogen auf den V **28.1** 40 %.

Stellvertretend für die vier entschützten Cyanine zeigt *Abbildung 23* das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4-[3-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>70</u>. Eine genaue Zuordnung ist in *Tabelle 8* aufgeführt.



V28.2



Abbildung 23: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>70</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.22	3Н	t	${}^{3}J = 6.8 \text{ Hz}$	H-14
1.32	3H	S		H-15
1.43	3H	S		H-16
1.58	3Н	S		H-29
1.60	3H	S		H-28
1.96	1H	d	$^{2}J = 14.3$ Hz	H-3
3.47	1H	d	$^{2}J = 14.3 \text{ Hz}$	H-3

 Tabelle 8: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>70</u>

3.64	1H	S		H-30
3.99	1H	qd	${}^{2}J = 14.6 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.3 \text{ Hz}$	H-13
4.10	1H	qd	${}^{2}J = 14.6 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.3 \text{ Hz}$	H-13
5.46	2H	S		-NH <sub>2</sub>
6.42	1H	d	${}^{3}J = 12.1 \text{ Hz}$	H-12
6.56	1H	d	$^{3}J = 13.7 \text{ Hz}$	H-18
6.61	1H	d	$^{3}J = 8.6 \text{ Hz}$	H-25
6.75	1H	S		H-27
7.20	1H	d	${}^{3}J = 8.4 \text{ Hz}$	H-24
7.39	1H	t	$^{3}J = 7.2$ Hz	H-8
7.61	1H	d	$^{3}J = 8.6 \text{ Hz}$	H-9
7.62 - 7.64	2H	m		H-6, H-7
7.97	1H	t	${}^{3}J = 13.0 \text{ Hz}$	H-17

In dem, in *Abbildung 24* dargestellten, UV/Vis-Spektrum von <u>70</u> in Methanol liegt das Absorptionsmaximum bei 534 nm mit einem maximalen Extinktionskoeffizienten im Bereich von 60250 M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Da das acetylierte Cyanin <u>66</u> nicht gereinigt war, erlaubt ein Vergleich der Spektren nur qualitative, jedoch keine quantitativen Aussagen. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich von Verbindung <u>66</u> zu <u>70</u> um 15 nm bathochrom. Der molare Extinktionskoeffizient von <u>70</u> erreicht nur etwa 65 % von <u>66</u>, wobei  $\varepsilon_{max}$ von <u>66</u> vermutlich wegen der Verunreinigung kleiner ausfällt als der eigentlich ist. Besonders auffallend ist die Form der Absorptionsbande von <u>70</u>, die im Vergleich zu <u>66</u> extrem verbreitet ist. Dieses für Cyanine ungewöhnliche Phänomen wurde bereits von Levkoev<sup>[108]</sup> und auch von Mujumdar et al.<sup>[26]</sup> beobachtet und ist eindeutig auf das Vorhandensein der aromatischen Aminogruppe zurückzuführen. Diese Verbreiterung der Bande tritt nur in pH-neutralen Lösungsmitteln auf und verschwindet bei der Zugabe einer Säure. Der gleiche Effekt wird auch bei einem Wechsel des Lösungsmittels von Methanol zu Chloroform erreicht, dessen Säurespuren anscheinend für eine Protonierung der Aminogruppe ausreicht.



Abbildung 24: UV/Vis-Spektren von 66 und 70 in Methanol

Das Entschützen der Verbindungen <u>67</u>, <u>68</u> und <u>69</u> folgt analog zur Entschützung von <u>66</u>. Es ist wiederum unmöglich, die Cyanine durch Umkristallisieren zu reinigen. Die Aufarbeitung geschieht deshalb zunächst durch Umfällen aus Ethanol mit Natriumperchlorat. Der so erhaltene kristalline Rückstand wird in möglichst wenig Dichlormethan/Methanol 5:1 gelöst und dann säulenchromatographisch mit Kieselgel 60 und Dichlormethan/Methanol 19:1 bei <u>67</u> und <u>69</u>, bzw. 9:1 bei <u>68</u> gereinigt. Da sich einige Nebenprodukte nur unvollständig abtrennen lassen, ist zusätzlich eine zweite säulenchromatographische Reinigung der Mischfraktionen nötig. Nach Abtrennen des Lösemittels erhält man bei allen drei Produkten grünlich glänzende Kristalle. Die Ausbeuten betragen 37 % bei <u>71</u>, 52 % bei <u>72</u> und 47 % bei <u>73</u>, bezogen jeweils auf die vorgelagerte Kondensationsreaktion.



Im UV/Vis-Spektrum der Verbindungen, abgebildet in *Abbildung 25*, erkennt man wiederum die für Cyanine untypische, erhebliche Verbreiterung der langwelligsten Absorptionsbande. Dies ist, wie bereits oben erwähnt, eine Folge der aromatischen Aminogruppe an der Endgruppe eines Cyanins. Werden die Verbindungen in Chloroform vermessen, so werden die Absorptionsbanden schmaler und das Absorptionsmaximum liegt hypsochrom verschoben, bedingt durch die Protonierung der Aminogruppen. In *Abbildung 26* ist das UV/Vis-Spektrum der Verbindungen ist eine bathochrome Verschiebung von der acetylierten zur freien Aminogruppe zu beobachten, die bei dem Benzothiazolderivat mit 3 nm allerdings nur sehr geringfügig ist. Die Abnahme der Extinktionskoeffizienten ist ebenfalls zu entnehmen, die nicht gereinigten acetylierten Substanzen lassen jedoch keine quantitativen Aussagen zu. In *Tabelle 9* sind die UV/Vis-spektroskopischen Daten der Trimethincyanine <u>66</u> - <u>69</u> und <u>70</u> - <u>73</u> zusammengefasst.



Abbildung 25: UV/Vis-Spektren von 71, 72 und 73 in Methanol



Abbildung 26: UV/Vis-Spektren von 71 in 1-Propanol und Chloroform

**Tabelle 9:** UV/Vis-spektroskopische Daten der Trimethincyanine <u>66</u> - <u>69</u> und <u>70</u> - <u>73</u>

\* Diese Cyanine sind nicht Elementaranalysenrein, die tatsächlichen log ε-Werte können deshalb geringfügig höher liegen.

Trimethincyanine	$\lambda_{max}$ [nm] in Methanol	log ε
CIO <sup>®</sup> <u>66</u>	519	4.96*
$ \begin{array}{c}                                     $	534	4.78
S $CIO_4^{\oplus}$ $CIO_4^{\oplus}$ $\underline{67}$	518	4.68*
$\begin{array}{c} & & \\$	535	4.84
$ \begin{array}{c}                                     $	523	4.90*
$ \begin{array}{c}                                     $	526	4.72
$ \begin{array}{c}                                     $	515	4.83*



#### 3.2.2.3. Unsymmetrische Trimethincyanine mit aliphatischen Aminogruppen

Bei der Kondensation des Intermediates <u>64</u> mit den funktionalisierten Endgruppen <u>40</u> und <u>35</u> in siedendem, absolutem Acetanhydrid in Anwesenheit von trockenem Pyridin entstehen die unsymmetrischen Trimethincyanine <u>74</u> und <u>75</u>. Da bei den Substanzen <u>74</u> und <u>75</u> wider Erwarten beim Entschützen Schwierigkeiten auftreten, werden sie gereinigt und vollständig charakterisiert. Hierfür werden die ausgefallenen Rohprodukte in möglichst wenig Ethanol gelöst durch Eintropfen in kaltem Diethylether erneut gefällt. Eine Umkristallisation aus Ethanol zeigt sich wegen der intensiven Färbung der Cyanine als sehr schwierig. Um Ausbeuteverluste minimieren zu können, wurden die Farbstoffe säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1 gereinigt. Man erhält rötlich und grün glänzende Kristalle in Ausbeuten von 55 % bei <u>74</u> und 34 % bei <u>75</u>.



V32



Eine Spaltung der aliphatischen Amide ist, wie in Kapitel 3.3.3 gezeigt wird, sowohl im Bezug auf ihre langen Reaktionszeiten als auch wegen der aufwendigen Aufarbeitung der Produkte sehr zeitintensiv. Aus diesem Grund wird daher eine Abspaltung der Acetylgruppe nur am Beispiel eines Pentamethincyanins durchgeführt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Cyanins 4-[3-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2-yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4thiazepinium perchlorat <u>74</u> ist in *Abbildung 27* dargestellt und die Zuordnung der Protonen ist in *Tabelle 10* aufgeführt.



Abbildung 27: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>74</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.22	3H	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-14
1.34	3H	S		H-15
1.45	3H	8		H-16
1.64; 1.65	jeweils 3H	jeweils s		H-28, H29
1.88	3Н	S		H-34
2.00	1H	d	$^{2}J = 14.2$ Hz	H-3
3.60	1H	d	${}^{3}J = 14.1 \text{ Hz}$	H-3

Synthese und	Charakterisierung
--------------	-------------------

3.65	3Н	S		H-30
4.05	1H	qd	${}^{2}J = 14.6$ Hz, ${}^{3}J = 7.3$ Hz	H-13
4.21	1H	qd	${}^{2}J = 14.4 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-13
4.30	2Н	d	${}^{3}J = 5.9 \text{ Hz}$	H-31
6.60	1H	d	${}^{3}J = 13.5 \text{ Hz}$	H-18
6.64	1H	d	$^{3}J = 12.5 \text{ Hz}$	H-12
7.31	1H	dd	${}^{3}J = 8.3$ Hz, ${}^{4}J = 1.0$ Hz	H-25
7.40	1H	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-24
7.45	1H	dt	${}^{3}J = 7.4$ Hz, ${}^{4}J = 1.4$ Hz	H-8
7.49	1H	S		H-27
7.64 - 7.71	3Н	m		H-6, H-7, H-9
8.15	1H	t	$^{3}J = 13.0$ Hz	H-17
8.37	1H	t	${}^{3}J = 5.8 \text{ Hz}$	H-32

*Abbildung 28* zeigt die UV/Vis-Spektren der beiden gereinigten Produkte <u>74</u> und <u>75</u>. Beide Verbindungen zeigen ein ähnliches Absorptionsverhalten. Das Cyanin <u>74</u> hat sein Absorptionsmaximum bei 519 nm, <u>75</u> bei 516 nm. Bei den molaren Extinktionskoeffizienten zeigen sich größere Unterschiede, wobei <u>74</u> nur etwa 94 % von der Übergangsintensität des Cyanins <u>75</u> erreicht.


Abbildung 28: UV/Vis-Spektren von 74 und 75 in Methanol

Viertmann<sup>[84]</sup> synthetisierte zuvor das unsymmetrische Cyanin <u>76</u>. Dieses zeigt deutliche Unterschiede in seinem Absorptionsverhalten. Zwar liegt das Absorptionsmaximum der Verbindung <u>76</u> mit 517 nm im gleichen Bereich wie das von <u>73</u> und <u>74</u>, aber Viertmann fand bei <u>76</u> einen signifikant größeren molaren Extinktionskoeffizienten am Absorptionsmaximum. Der Vergleich mit unsymmetrischen Trimethincyaninen in der Literatur<sup>[150]</sup> zeigt jedoch, dass die  $\varepsilon_{max}$ -Werte von <u>74</u> und <u>75</u> im Erwartungsbereich liegen.



Abbildung 29: Das von Viertmann<sup>[84]</sup> synthetisierte unsymmetrische Trimethincyanin 76

# 3.3. Synthese und Charakterisierung der Pentamethincyanine

Um die Reihe der Cyanine auf langwelliger absorbierende Farbstoffe zu erweitern, werden die Polymethinketten um zwei Methingruppen verlängert.

#### 3.3.1. Darstellung des Intermediates

Bei der Synthese dieser neuartigen vinylog verlängerten Cyaninfarbstoffe ist es wiederum notwendig, in einem vorangehenden Reaktionsschritt eine Zwischenstufe herzustellen. In der Literatur sind verschiedene für die Synthese von Pentamethincyaninen benötigte C<sub>3</sub>-Bausteine beschrieben, so wie das MABPI (Malonaldehydbisphenylimin hydrochlorid)<sup>[25]</sup>, das 1,1,3,3-Tetraethoxypropan<sup>[151]</sup> oder das 1,3,3-Triethoxypropen<sup>[152-154]</sup>. Erfahrungen im Arbeitskreis<sup>[84, 155-157]</sup> haben gezeigt, dass 1,3,3-Triethoxypropen durch seine hohe Reaktivität die besten Ergebnisse ermöglicht.

Für die Synthese von 1,3,3-Triethoxypropen wurde ausgehend von Acrolein  $\underline{77}$  die Methode von Price und Moss<sup>[152]</sup> verwendet. Das 1,3,3-Triethoxypropen <u>81</u> entsteht hiernach als farbloses Öl.





Die Umsetzung von <u>81</u> mit der Endgruppe <u>21</u> gelingt bereits bei Raumtemperatur. Nach 48 Stunden Rühren in Acetanhydrid und anschließender Kühlung erhält man ein gelbes Pulver. Durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether wird das überschüssige 1,3,3-Triethoxypropen <u>81</u> entfernt und man erhält das für weitere Umsetzungen ausreichend reine Butadienylbetain <u>82</u>.



#### 3.3.2. Pentamethincyanine mit aromatischen Aminogruppen

Durch Kondensation der funktionalisierten Endgruppen <u>30</u>, <u>31</u> und <u>56</u> mit dem elektrophilen Salz <u>82</u> in absolutem Acetanhydrid bei Zugabe von Pyridin erhält man die Pentamethincyanine <u>83</u>, <u>84</u> und <u>85</u>. Schon bei der Zugabe von Pyridin färben sich die Lösungen dunkel und nach 10 bis 20 Minuten erhitzen unter Rückfluss sind die Reaktionen vollständig abgeschlossen. Die Farbstoffe werden aus Diethylether gefällt. Eine Reinigung der Substanzen ist nicht notwendig, da sie für das Entschützen der Aminogruppen ausreichende Reinheit besitzen. Man erhält dunkel blaugrüne Pulver.

63



Das Abtrennen der Acetylschutzgruppe erfolgt wieder mit der Methode von Miltsov et al.<sup>[149]</sup> wie im Kapitel 3.2.2 beschrieben. Dabei werden die geschützten Cyanine <u>83</u>, <u>84</u> und <u>85</u> fünf Stunden mit zwölffachem Überschuss an Bortrifluorid-Methanol-Komplex in absolutem Methanol unter Rückfluss erhitzt. Nach Umsetzung mit Triethylamin wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der zähflüssige Reaktionsrest mit Wasser gerührt. Da die Umfällung des ausgefallenen Feststoffs aus Ethanol mit

Natriumperchlorat keine ausreichende Reinheit liefert, werden die Farbstoffe säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1 gereinigt. Man erhält gold- und kupferglänzende Kristalle, die Ausbeuten betragen: 55 % bei <u>86</u>, 57 % bei <u>87</u> und 37 % bei <u>88</u>, jeweils bezogen auf die eingesetzten Produkte in den Kondensationsreaktionen.



In *Abbildung 30* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-[5-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>87</u> in DMSO-[d<sub>6</sub>] dargestellt. Die Zuordnung der Signale zeigt die *Tabelle 11*.



Abbildung 30: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>87</u>

Tabelle 11: Zuordnung de	er <sup>1</sup> H-NMR <sub>500</sub> (DMSC	<b>D</b> -[d <sub>6</sub> ])-Signale von <b><u>87</u></b>
--------------------------	--	---

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.19	3H	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-14
1.28	3Н	t	${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-33
1.32	3Н	S		H-15
1.43	3Н	S		H-16
1.59	6H	S		H-30, H-31
1.98	1H	d	$^{2}J = 13.9 \text{ Hz}$	H-3

3.23	1H	d	$^{2}J = 13.9 \text{ Hz}$	H-3
3.98	1H	qd	${}^{2}J = 14.0$ Hz, ${}^{3}J = 7.0$ Hz	H-13
4.04	1H	qd	${}^{2}J = 13.8 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 6.9 \text{ Hz}$	H-13
4.15	2H	q	${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-32
5.51	2Н	bb		H-NH <sub>2</sub>
6.18	1H	d	${}^{3}J = 12.5 \text{ Hz}$	H-12
6.38	1H	d	${}^{3}J = 14.4 \text{ Hz}$	H-20
6.55	1H	t	${}^{3}J = 12.3 \text{ Hz}$	H-18
6.62	1H	dd	${}^{3}J = 8.5 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 2.0 \text{ Hz}$	H-27
6.76	1H	d	${}^{4}J = 2.0 \text{ Hz}$	H-29
7.23	1H	d	${}^{3}J = 8.6 \text{ Hz}$	H-26
7.32 -7.35	1H	m		H-8
7.56 - 7.60	3Н	m		H-6, H-7, H-9
7.92	1H	t	${}^{3}J = 8.6 \text{ Hz}$	H-17
8.01	1H	t	${}^{3}J = 14.2 \text{ Hz}$	H-19

Der Vergleich der UV/Vis-Spektren der geschützten Amine <u>83</u>, <u>84</u> und <u>85</u> (dargestellt in *Abbildung 31*) und der entschützten Amine <u>86</u>, <u>87</u> und <u>88</u> (*Abbildung 32*), bestätigt die Beobachtungen, die bereits bei den analogen Trimethincyaninen gemacht werden konnten. So zeigen die Absorptionsbanden der geschützten Verbindungen <u>83</u>, <u>84</u> und <u>85</u> die für Cyanine typische, schmale Form. Im Gegensatz dazu sind die Absorptionsbanden der freien Amine außerordentlich breit. Die deutliche Abnahme der Extinktionskoeffizienten ist von den acetylierten Aminen zu den freien ebenso zu beobachten wie eine bathochrome Verschiebung der Banden. Wie zuvor in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, kann dieser Effekt als deutlicher Hinweis für das Vorhandensein von freien aromatischen Aminen an den Donorengruppen betrachtet werden<sup>[26, 108]</sup>.



Abbildung 31: UV/Vis-Spektren der ungereingten Verbindungen 83, 84 und 85 in Methanol

In *Tabelle 12* sind die UV/Vis-spektroskopischen Daten der Pentamethincyanine  $\underline{83} - \underline{85}$ und  $\underline{86} - \underline{88}$  zusammengefasst.

Beim Vergleich der Absorptionsmaxima der Pentamethincyanine mit den entsprechenden Trimethincyaninen (s. *Tabelle 9*) lässt sich besonders anschaulich die "Vinylenverschiebung" beobachten. So liegt z. B. bei dem geschützten Amin <u>66</u> das Absorptionsmaximum bei 519 nm, bei der um zwei Methineinheiten verlängerten analogen Verbindung <u>83</u> bei 619 nm. Auch bei den entschützten Farbstoffen lässt sich der Effekt verfolgen: Das Cyanin <u>71</u> hat ein Absorptionsmaximum von 535 nm, das verlängerte <u>87</u> eins von 631 nm.



Abbildung 32: : UV/Vis-Spektren von <u>86</u>, <u>87</u> und <u>88</u> in Methanol

**Tabelle 12:** UV/Vis-spektroskopische Daten der Trimethincyanine $\underline{83}$  -  $\underline{85}$  und $\underline{86}$  -  $\underline{88}$ 

\* Diese Cyanine sind nicht Elementaranalysenrein, die tatsächlichen log ε-Werte müssen deshalb geringfügig höher liegen.

Pentamethincyanine	λ <sub>max</sub> [nm]	log ε
$\begin{array}{c} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & &$	619	5.28*
CIO <sup>©</sup> CIO <sup>©</sup> <u>86</u>	630	4.97



### 3.3.3. Pentamethincyanine mit aliphatischen Aminogruppen

Die Reaktionen von <u>82</u> mit den beiden funktionalisierten Indolinendgruppen <u>40</u> und <u>35</u> in siedendem, absolutem Acetanhydrid mit Pyridin ergeben die beiden Cyanine <u>89</u> und <u>90</u>. Um mögliche Nebenreaktionen bei dem Entschützten der aliphatischen Amine zu vermeiden, werden die Produkte <u>89</u> und <u>90</u> zweimal aus Diethylether gefällt und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan 1:9 gereinigt. Man erhält die Farbstoffe als goldgrün glänzende Kristalle in einer Ausbeute von 70 % bei <u>89</u> und 76 % bei <u>90</u>. Beispielhaft ist in *Abbildung 33* das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von <u>89</u> abgebildet. Die Zuordnung der Protonen zu den Signalen ist in *Tabelle 13* aufgeführt.





V42.1



Abbildung 33: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>89</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.19	3H	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-14
1.33	3Н	S		H-15
1.45	3Н	S		H-16
1.64	6H	S		H-30, H-31
1.88	3Н	S		H-36
2.03	1H	d	$^{2}J = 14.0 \text{ Hz}$	H-3

 Tabelle 13: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>89</u>

3.32 (unter dem H <sub>2</sub> O Signal)	1H	d		H-3
3.60	3Н	S		H-32
4.03	1H	qd	${}^{2}J = 14.6$ Hz, ${}^{3}J = 7.3$ Hz	H-13
4.21	1H	qd	${}^{2}J = 14.4 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-13
4.29	2H	d	$^{3}J = 5.9 \text{ Hz}$	H-33
6.27	1H	d	$^{3}J = 13.9 \text{ Hz}$	H-20
6.47	1H	d	${}^{3}J = 12.9 \text{ Hz}$	H-12
6.64	1H	t	${}^{3}J = 12.3 \text{ Hz}$	H-18
7.29	1H	d	${}^{3}J = 8.3 \text{ Hz}$	H-27
7.35	1H	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-26
7.42	1H	dt	${}^{3}J = 8.1$ Hz, ${}^{4}J = 1.4$ Hz	H-8
7.48	1 <b>H</b>	S		H-29
7.63	1H	d	${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}$	H-9
7.65	1H	d	${}^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$	H-6
7.66	1H	t	$^{3}J = 7.5$ Hz	H-7
8.14	1H	t	${}^{3}J = 13.0 \text{ Hz}$	H-19
8.17	1H	t	${}^{3}J = 12.3 \text{ Hz}$	H-17
8.36	1H	t	${}^{3}J = 5.8 \text{ Hz}$	H-34

Wie bereits in Kapitel 3.2.2.3 erwähnt, ist das Entfernen des Acetylrestes bei den aliphatischen Aminen nicht trivial. Versuche, diese mit der Methode von Miltsov<sup>[149]</sup> zu entschützen, scheiterten meist, da die Reaktivität der Amide nicht ausreichend ist. Versuche, die Schutzgruppe mit 25%iger, kochender Salzsäure<sup>[108]</sup> oder durch weitere Erhöhung des ohnehin hohen Überschusses an Bortrifluorid-Methanol-Komplex abzuspalten, führen zu keinem Erfolg. Nur eine drastische Erhöhung der Reaktionszeit von fünf Stunden auf vier Tage bewirkte eine Abspaltung der Schutzgruppe. Dünnschichtchromatograpische Reaktionskontrolle zeigte zwar keinen vollständigen Umsatz und das Entstehen eines Produktgemisches, bei weiterer Verlängerung der Reaktionszeiten ist jedoch eine Zersetzung der Farbstoffe zu beobachten, sodass dies keine brauchbare Methode der Entschützung darstellt.



Nach einer 100-stündigen Hydrolyse wird das Gemisch unter Eiskühlung mit Triethylamin versetzt, man trennt das Lösemittel ab, rührt das Rohprodukt mit Wasser und filtriert den ausgefallenen Feststoff ab. Die Isolierung des angestrebten Farbstoffes erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol in Anwesenheit von Natriumperchlorat und säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 37:3. Wie das

74

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, ist der Acetylrest abgespalten, da dessen Signal bei 1.88 ppm fehlt. Auch im IR-Spektrum (*Abbildung 93*) fehlt die für C=O charakteristische Bande bei ca. 1650 cm<sup>-1</sup>. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Substanz wird jedoch auch ersichtlich, dass der Farbstoff noch Verunreinigungen enthält. Weitere Versuche, die Substanz aus Ethanol und Methanol umzukristallisieren, führten ebenso wenig zu reinem Farbstoff, wie anschließende säulenchromatographische Reinigungen an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 37:3. Andere Laufmittelgemische wie Chloroform/Ethanol und Isopropanol/Diethylether ergeben ebenfalls keine zufriedenstellenden Reinigungen.

Aus dem <sup>1</sup>H-NMR -Spektrum ist ersichtlich, dass die Verunreinigungen zwei Signalgruppen aufweisen, ein Triplett bei 1.10 ppm und ein Quartett bei 2.90 ppm. Sowohl die Integration als auch die Halbwertsbreiten der NMR-Signale zeigen aber auch, dass die Synthese des angestrebten Farbstoffes gelungen ist. Eine Identifizierung und Abtrennung seiner Verunreinigung gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

*Abbildung 34* zeigt das <sup>1</sup>H-NMR -Spektrum der Verbindung 4-[5-(5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2-yliden)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>91</u>. Die Zuordnung der Signale ist in der *Tabelle 14* dargestellt.



Abbildung 34: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>91</u>

Tabelle 14: Zuordnung der	<sup>1</sup> H-NMR <sub>500</sub> (DMSO-[d <sub>6</sub> ])-Signale	von <u>91</u>
---------------------------	--	---------------

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
[1.10]	[3.8H]	[t]	$[^{3}J = 7.0 \text{ Hz}]$	Verunreinigung
1.19	3H	t	${}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}$	H-14
1.33	3Н	S		H-15
1.45	3Н			H-16
1.65	3Н	S		H-30, H-31
2.05	1H	d	$^{2}J = 13.8 \text{ Hz}$	H-3

[2.90]	[2.7]	[q]	$[{}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}]$	Verunreinigung
3.34	1H	d	$^{2}J = 13.7 \text{ Hz}$	H-3
3.58	3Н	S		H-32
4.03	2H	S		H-33
4.03 - 4.06	1H	m		H-13
4.24	1H	qd	${}^{2}J = 14.4 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-13
6.24	1H	d	$^{3}J = 13.8 \text{ Hz}$	H-20
6.54	1H	d	${}^{3}J = 13.1 \text{ Hz}$	H-12
6.67	1H	t	${}^{3}J = 12.4 \text{ Hz}$	H-18
7.41	1H	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-27
7.44	1H	t	$^{3}J = 7.6$ Hz	H-8
7.47	1H	d	${}^{3}J = 8.6 \text{ Hz}$	H-26
7.63 – 7.70	4H	m		H-6, H-7, H-9, H-29
8.15	1H	t	${}^{3}J = 13.2 \text{ Hz}$	H-19
8.20	1H	t	${}^{3}J = 12.7 \text{ Hz}$	H-17

Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren der acetylierten und der ungeschützten Verbindungen **89** und **91** ist in der *Abbildung 35* dargestellt. Auffallend ist, dass die durch eine Methyleneinheit vom Chromophor getrennte freie Aminogruppe keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Form der Absorptionsbande ausüben kann. Hierbei

muss darauf hingewiesen werden, dass die Verbindung <u>91</u> noch Verunreinigungen enthält, sodass der tatsächliche Extinktionskoeffizient geringfügig höher liegen kann.



Abbildung 35: UV/Vis-Spektren von 89 und 91 in Methanol

Es zeigt sich also, dass der Bortrifluorid-Methanol-Komplex zum Entfernen der Acetylgruppe bei aliphatischen Aminen nicht geeignet ist. Hier müssen Methoden den Vorzug erhalten, bei denen die Aminogruppe mit z. B. *N*-BOC oder FMOC geschützt wird. Das Deacetylieren mit dem Bortrifluorid-Methanol-Komplex ist aufgrund der langen Reaktionszeiten und der aufwendigen Aufarbeitung der Farbstoffe gegenüber diesen Methoden in klarem Nachteil.

#### 3.3.4. Pentamethincyanin mit aromatischer Carboxylgruppe

Cyaninfarbstoffe mit aromatischen Carboxylgruppen lassen sich ebenfalls als Amide an Polymeren<sup>[82]</sup> anbinden. Für die Darstellung eines Farbstoffes dieses Typs wird das Intermediat <u>82</u> mit der Endgruppe <u>47</u> in einer Kondensationsreaktion umgesetzt.



Die Edukte <u>82</u> und <u>47</u> reagieren miteinander in siedendem, wasserfreiem Acetanhydrid mit trockenem Pyridin innerhalb von 20 Minuten. Die Lösung, die sich schon bei der Zugabe des Pyridins dunkelblau färbt, wird in gekühlten Diethylether getropft, der ausgefallene Feststoff in minimaler Menge Chloroform und Methanol gelöst und wieder aus Diethylether gefällt. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan, es ist hierbei von großem Vorteil, eine Gradientenelution 1:19 bis 3:17 zu benutzen. Die Ausbeute an dunkelblauen Kristallen beträgt 67 %.

In *Abbildung 36* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-[5-(5-Carboxy-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-

thiazepinium perchlorat <u>92</u> abgebildet. Die Zuordnung der Signale ist in der *Tabelle 15* aufgelistet.



Abbildung 36: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>92</u>

Tabelle 15: Zuordnung der	<sup>1</sup> H-NMR <sub>500</sub> (DMSO-[d <sub>6</sub> ])-Signale von <u>92</u>
---------------------------	--

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.20	3H	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-14
1.26	3Н	t	${}^{3}J = 7.2$ Hz	H-33
1.34	3Н	S		H-15
1.46	3Н	S		H-16
1.67	6H	S		H-30, H-31
2.08	1H	d	$^{2}J = 14.0 \text{ Hz}$	H-3

3.38	1H	d	$^{2}J = 14.0 \text{ Hz}$	H-3
4.06 - 4.12	3Н	m		H-13, H-32
4.32	1H	qd	${}^{2}J = 14.1$ Hz, ${}^{3}J = 7.1$ Hz	H-13
6.27	1H	d	$^{3}J = 13.5 \text{ Hz}$	H-20
6.66	1H	d	$^{3}J = 13.3$ Hz	H-12
6.71	1H	t	${}^{3}J = 12.5 \text{ Hz}$	H-18
7.38	1H	d	${}^{3}J = 8.4 \text{ Hz}$	H-26
7.48	1H	t	$^{3}J = 7.3$ Hz	H-8
7.67	1H	d	${}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}$	H-9
7.68	1H	t	${}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}$	H-7
7.81	1H	d	$^{3}J = 7.8$ Hz	H-6
7.97	1H	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-27
8.11	1H	S		H-29
8.17	1H	t	$^{3}J = 13.2 \text{ Hz}$	H-19
8.30	1H	t	${}^{3}J = 12.7 \text{ Hz}$	H-17
12.83	1H	bb		H-34

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung <u>92</u> in *Abbildung 37* zeigt die typische Absorptionsbande der Pentamethincyanine. Das Absorptionsmaximum der Verbindung liegt bei 616 nm und hat mit dem Extinktionskoeffizienten von annährend 200000  $M^{-1}$ ·cm<sup>-1</sup> eine hohe Übergangsintensität.



Abbildung 37: UV/Vis-Spektrum von 92 in Methanol

Für UV/Vis- und Fluoreszenz-Untersuchungen der Verbindung <u>92</u> wird das veresterte Analogon <u>93</u> als Vergleichsverbindung hergestellt. Dieses soll den kovalent gebundenen Farbstoff simulieren und somit als Modellsubstanz bei den Messungen dienen. Hierfür wird das Intermediat <u>82</u> mit dem Ethylester-Derivat der Endgruppe <u>47</u> umgesetzt. Es werden die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Versuch 43.1 angewendet und nach der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 9:1 erhält man golden glänzende Kristalle in 51%iger Ausbeute.



## **3.3.5.** Pentamethincyanin mit aliphatischer Carboxylgruppe

Um einen Cy-5 <u>5</u> analogen hydrophilen Farbstoff herzustellen, wird das Intermediat <u>82</u> mit der Endgruppe <u>51</u> kondensiert. Anstelle der von Mujumdar et al.<sup>[25]</sup> für Cy-5 beschriebenen Synthese wird hier das von Mank et al.<sup>[154]</sup> angegebene Syntheseverfahren für Pentamethincyanine angewendet. Der Vorteil der Synthese liegt darin, dass sie ohne Ausbeuteverluste schon bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Für die Reaktion werden <u>82</u> und <u>51</u> in absolutem Methanol gelöst und mit Kaliumacetat als Base umgesetzt. Die Reaktion setzt unmittelbar ein, was an der intensiven Blaufärbung der Lösung zu erkennen ist.

Die Reinigung des Feststoffes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 8:2 und dann 7:3. Man erhält glänzende, kupferfarbige Kristalle in 56%iger Ausbeute.



Wie aus dem in *Abbildung 38* dargestellten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1-(5-Carboxypentyl)-2-[5-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium-4yl)penta-2,4-dienyliden]-3,3-dimethyl-3*H*-indolin-5-sulfonat <u>95</u> zu erkennen ist, enthält die Substanz Verunreinigungen. Die Signalgruppe bei 3.50 – 3.67 ppm gehört einer substanzfremden Verbindung an. Hierfür sprechen sowohl die Integrationen als auch die Halbwertsbreiten der Signale. Versuche, diese Verunreinigung durch weitere säulenchromatographische Reinigungen zu entfernen, bewirken nur eine Abnahme deren Konzentration. Ein vollständiges Entfernen der Verunreinigung gelingt nicht. In *Tabelle 16* ist die Zuordnung der Signale aufgelistet.

84



Abbildung 38: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(CD<sub>3</sub>OD)-Spektrum von <u>95</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.30	3Н	t	${}^{3}J = 6.9 \text{ Hz}$	H-14
1.37	3H	S		H-15
1.45 – 1.51	2H	m		H-34
1.52	3Н	S		H-16
1.65 – 1.70	2H	m		H-35
1.70	6H	S		H-30, H-31

1.81	2H	quint	$^{3}J = 7.5$ Hz	H-33
2.12	1H	d	$^{2}J = 14.0 \text{ Hz}$	H-3
2.28	2H	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-36
3.40	1H	d	$^{2}J = 13.9 \text{ Hz}$	H-3
[3.50 – 3.67]	[3.3H]	[m]		Verunreinigung
4.04 - 4.12	3H	m		H-13, H-32
4.34	1H	qd	${}^{2}J = 14.3 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-13
6.24	1H	d	$^{3}J = 13.5$ Hz	H-20
6.58	1H	d	${}^{3}J = 13.2 \text{ Hz}$	H-12
6.74	1H	t	${}^{3}J = 12.4 \text{ Hz}$	H-18
7.27	1H	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-26
7.44	1H	dt	${}^{3}J = 7.3$ Hz, ${}^{4}J = 1.5$ Hz	H-8
7.62	1H	dt	${}^{3}J = 8.9 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.4 \text{ Hz}$	H-7
7.63	1H	dd	${}^{3}J = 9.5 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.5 \text{ Hz}$	H-9
7.67	1H	d	${}^{3}J = 7.6$ Hz	H-6
7.85	1H	S		H-29
7.86	1H	dd	${}^{3}J = 8.8 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.4 \text{ Hz}$	H-27
8.13	1H	t	${}^{3}J = 12.2 \text{ Hz}$	H-17

8.16	1H	t	$^{3}J = 12.6 \text{ Hz}$	H-19

In *Abbildung 39* ist das UV/Vis-Spektrum der Verbindung <u>93</u> dargestellt. Die Form der Absorptionsbande zeigt die typische Bandenstruktur der Cyanine. Das Absorptionsmaximum der Verbindung liegt bei 614 nm. Der Extinktionskoeffizient hat mit 112375  $M^{-1}$ ·cm<sup>-1</sup> einen für ein Cy-5 Analogon viel zu niedrigen Wert, der allerdings wie anzunehmen durch die Verunreinigung in der Substanz zustande kommt.



Abbildung 39: UV/Vis-Spektrum von 95 in Methanol

# 3.4. Synthese und Charakterisierung der Heptamethincyanine

Zur Synthese noch bathochromer absorbierender und fluoreszierender Cyanine wird zusätzlich eine Reihe von symmetrischen und unsymmetrischen Heptamethincyaninen avisiert. Hierfür wird die Polymethinkette um eine Vinyleneinheit verlängert.

#### 3.4.1. Symmetrische Heptamethincyanine mit aromatischen Aminogruppen

Aus dem Grund, symmetrische Heptamethincyanine mit möglichst bathochrom absorbierenden Eigenschaften herzustellen, werden überbrückte Kettenbausteine verwendet. Durch die Überbrückung wird die Flexibilität der Polymethinkette herabgesetzt, was die Tieffarbigkeit und Stabilität der Farbstoffe fördert. Hierfür werden die sechs- bzw. fünfringüberbrückten zentralen Bausteine <u>**96**</u> und <u>**97**</u> synthetisiert<sup>[158]</sup>.



Ausgehend von der Donorgruppe <u>21</u> und den überbrückten Bausteinen <u>96</u> und <u>97</u> gelingt die Synthese der Cyaninfarbstoffe <u>98</u> und <u>99</u> in einem siedenden Gemisch aus Acetanhydrid und Eisessig mit Natriumacetat als Base. Nach dem Abkühlen werden die dunkelgrünen Lösungen in kalten Diethylether getropft. Die ausgefallenen, grünen Kristalle lassen sich aus Ethanol umkristallisieren.



V47

**V48** 

Die Überbrückung der Heptamethinkette kann auch als eine Alkylierung des Chromophores verstanden werden, die die Elektronendichte an den gesternten Kohlenstoffatomen induktiv erhöht. Zusätzlich befindet sich ein Chlorakzeptor an einer ungesternten Position. Für Heptamethincyanine, die wie <u>98</u> und <u>99</u> substituiert sind,

sagen die Dewar-Regeln<sup>[159]</sup> eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums gegenüber einem nicht überbrückten Analogon voraus. So beobachtet man für die sechsringüberbrückte Verbindung eine Rotverschiebung von 35 nm und bei dem fünfringüberbrückten Heptamethincyanin eine bathochrome Verschiebung von 56 nm im Vergleich zu der nichtüberbrückten Verbindung <u>100</u><sup>[84]</sup>. Diese Größenordnung der Verschiebung findet man auch bei analogen Cyaninfarbstoffen<sup>[160]</sup>. Einen großen Vorteil der überbrückten Verbindungen gegenüber konformativ nicht fixierten Cyaninfarbstoffen stellt die erhöhte Photostabilität sowie eine Erhöhung ihrer photophysikalischen Eigenschaften dar<sup>[160-162]</sup>.



**Abbildung 40:** Nicht überbrücktes Heptamethincyanin <u>100</u>,  $\lambda_{max} = 688 \text{ nm}^{[84]}$ 

Für die Einführung einer Aminogruppe werden die Verbindungen <u>98</u> und <u>99</u> mit p-Aminothiophenol <u>101</u> nach einer Vorschrift von Lipowska et al.<sup>[140]</sup> umgesetzt.

Hierfür werden die Cyanine <u>98</u> und <u>99</u> in absolutem *N*,*N*-Dimethylformamid gelöst, mit einem fünffachen Überschuss an p-Aminothiophenol <u>101</u> versetzt und fünf Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Lösungsmittel wird danach möglichst schonend abdestilliert, wobei die Temperatur 50 °C nicht übersteigen darf. Den Rückstand löst man in wenig Ethanol und tropft das Gemisch in kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird aus Ethanol umkristallisiert und in Vakuum getrocknet. Man erhält die Cyanine in Form von dunkelgrünen Pulvern in Ausbeuten von 75 % bei <u>102</u> und 64 % bei <u>103</u>.





**V50** 

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-[4-(4-Aminophenylmercapto)-7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinyliden)-3,5-(eth-1,2-yliden)hepta-1,3,5-

trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinuim perchlorat 103 ist in Abbildung 42 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die involvierten Kerne neben scharfen Signalen überwiegend austauschverbreitete Resonanzen zeigen. Im Gegensatz zur Verbindung 102 sind bei der Verbindung 103 auch die Signale der diastereotopen Methylgruppen der Siebenringe nicht mehr zu unterscheiden. Offenbar nimmt die Beweglichkeit des heterocyclischen Donorparts im Farbstoffkation bei den Heptamethincyaninen erheblich zu. Die beobachteten Austauschverbreiterungen zeugen von einer, im Vergleich zu den Tri- und Pentamethincyaninen, deutlich erleichterten Ringinversion. Bereits Viertmann<sup>[84]</sup> konnte diesen Effekt, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, bei symmetrischen Heptamethincyaninen mit der Benzothiazolendgruppe beobachten. Er fand als Ursache dafür die abnehmende  $\pi$ -Bindungsordnung der Amidiniumbindung, hervorgerufen durch zunehmende Kettenlänge. Für die Verstärkung dieses Effektes ist bei 103 vermutlich die 4-Aminophenylmercaptogruppe verantwortlich. Diese ist ein deutlich stärkerer mesomerer Donor als Chlor, wodurch andere mesomere Grenzstrukturen an Einfluss gewinnen können. So ist es möglich, dass Resonanzstrukturen, in denen die positive Ladung und somit auch die Doppelbindung in den Siebenringen lokalisiert sind, eine geringere Bedeutung haben (Abbildung 41). Dies andererseits würde eine weniger starre abgeflachte Bootskonformation des Siebenringes ermöglichen, in der die Aktivierungsenergie zum Überwinden der Energiebarriere beim Umklappvorgang einen deutlich niedrigeren Betrag erfordern würde.



Abbildung 41: Mesomere Grenzstrukturen bei 103



Die entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in *Tabelle 17* zusammengefasst.

Abbildung 42: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>103</u>

Tabelle 17: Zuordnung der	<sup>1</sup> H-NMR <sub>500</sub> (DMSO-[d <sub>6</sub> ])-Signale von <u>103</u>
---------------------------	---

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.20	6H	t	${}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}$	H-14, H-39
1.27	12H	breites s (koaleszenz)		H-15, H-16, H-36, H-37
1.91	2H	d	$^{2}J = 13.5$ Hz	H-3, H-26
2.86	2H	d	$^{2}J = 13.9 \text{ Hz}$	H-3, H-26

2.93	4H	S		H-21, H-22
4.03 – 4.08	2H	m		H-13, H-38
4.22 – 4.27	2H	m		H-13, H-38
6.16	2H	d	${}^{3}J = 13.1 \text{ Hz}$	H-12, H-24
6.66	2H	d	${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}$	H-43, H-45
7.21	2Н	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-42, H-46
7.41	2H	dt	${}^{3}J = 7.7$ Hz, ${}^{4}J = 1.6$ Hz	H-8, H-30
7.61	2H	d	${}^{3}J = 12.8 \text{ Hz}$	H-17, H-23
7.60 – 7.67	6Н	m		H-6, H-7, H-9, H-29, H-31, H-32

Die UV/Vis-Spektren der Farbstoffe <u>102</u> und <u>103</u> (*Abbildung 43*), zeigen die typische Absorptionsbande der Cyanine. Das Absorptionsmaximum von <u>102</u> liegt bei 735 nm mit der Übergangsintensität von 182340  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$  und das von <u>103</u> bei 741 nm mit dem Extinktionskoeffizienten von 193145  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ .



Abbildung 43: UV/Vis-Spektren von 102 und 103 in Methanol

## 3.4.2. Unsymmetrische Heptamethincyanine

## 3.4.2.1. Darstellung des Intermediates

Als C<sub>5</sub>-Baustein für die Synthese von unsymmetrischen Heptamethincyaninen wird das technisch wichtige König'sche-Salz<sup>[163]</sup> verwendet.



Bei der Kondensation des König'schen Salzes <u>106</u> mit der heterocyclischen Donorgruppe <u>21</u> wird absolutes Acetanhydrid als Lösungsmittel verwendet. Es hat sich gezeigt, dass sich in anderen Lösemitteln wie z. B. Ethanol kein identifizierbares Reaktionsprodukt herstellen lässt. Zwar zeigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie das Vorhandensein von <u>107</u>, doch entstehen so viele Nebenprodukte, dass eine Isolierung des elektrophilen Salzes <u>107</u> nicht gelingt. Das Intermediat <u>107</u> entsteht beim Erhitzen für zehn Minuten einer äquimolaren Mischung von <u>21</u> und <u>106</u> in Acetanhydrid und anschließendem Einrühren in kalten Diethylether. Es bildet sich ein dunkelviolettes Pulver, welches auch nach mehrfachem Auskochen in Ethanol nicht absolut rein erhalten werden kann. Die Verunreinigungen stören bei späteren Umsetzungen nicht und können meist bei der Aufarbeitung der Cyanine abgetrennt werden.


**V53** 

In *Abbildung 44* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-[*N*-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-*N*-phenyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>107</u> abgebildet und *Tabelle 18* zeigt die Zuordnung der Protonen.



Abbildung 44: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>107</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.14	3Н	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-14
1.30	3H	S		H-15
1.42	3Н	S		H-16
1.97	3Н	S		H-24
2.10	1H	d	$^{2}J = 13.6$ Hz	H-3
3.57	1H	d	$^{2}J = 13.5 \text{ Hz}$	Н-3

 Tabelle 18: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>107</u>

Synthese und Charakterisierung					
4.17	1H	qd	$^{2}J = 14.3$ Hz,	H-13	
4.48	1H	qd	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$ ${}^{2}J = 14.2 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-13	
5.23	1H	t	${}^{3}J = 13.4 \text{ Hz}$	H-20	
6.68	1H	t	${}^{3}J = 14.2 \text{ Hz}$	H-18	
7.06	1H	d	${}^{3}J = 14.2 \text{ Hz}$	H-12	
7.40	2H	d	${}^{3}J = 7.5 \text{ Hz}$	H-26, H-30	
7.45	1H	t	${}^{3}J = 14.2 \text{ Hz}$	H-19	
7.58	1H	t	${}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}$	H-28	
7.60	1H	d	${}^{3}J = 8.1 \text{ Hz}$	H-8	

t

d

t

d

t

d

 $^{3}J = 7.5 \text{ Hz}$ 

 $^{3}J = 6.8 \text{ Hz}$ 

 $^{3}J = 8.0 \text{ Hz}$ 

 $^{3}J = 7.8 \text{ Hz}$ 

 $^{3}J = 14.0 \text{ Hz}$ 

 $^{3}J = 13.6$  Hz

H-27, H-29

H-9

H-7

H-6

H-17

H-21

#### 3.4.2.2. Unsymmetrische Heptamethincyanine mit aromatischen Aminogruppen

7.62

7.73

7.76

7.82

8.16

8.21

2H

1H

1H

1H

1H

1H

In Analogie zur Synthese der unsymmetrischen Tri- und Pentamethincyaninen wird nun das Intermediat <u>107</u> mit den funktionalisierten heterocyclischen Donorgruppen <u>30</u> und <u>31</u> zur Kondensation gebracht. Hierfür wird <u>107</u> in äquimolarer Menge mit der

jeweiligen Endgruppe <u>30</u> bzw. <u>31</u> in trockenem Acetanhydrid mit absolutem Pyridin als Base kurz zum Sieden erhitzt. Unter Substitution der Acetanilidgruppe und Verschwinden der tiefvioletten Lösungsfarbe entstehen dabei die unsymmetrischen Heptamethincyanine <u>108</u> und <u>109</u>.



Die geschützten Amine <u>108</u> und <u>109</u> fallen als dunkelgrüne Pulver beim Eintragen der abgekühlten Reaktionsmischung in Diethylether aus. Die beiden Rohprodukte können ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden.

Beim Entfernen der Schutzgruppen wird die schon zuvor beschriebene Methode von Miltsov et al.<sup>[149]</sup> angewendet. Hierbei werden die Cyanine <u>108</u> und <u>109</u> mit zwölffachem Überschuss an Bortrifluorid-Methanol-Komplex in trockenem Methanol fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Beenden der Reaktion wird das Gemisch mit Triethylamin neutralisiert und das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Beim Versetzten des zähflüssigen Reaktionsrestes mit Wasser fällt der Farbstoff aus. Die Cyanine werden mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die endgültige Reinigung der Farbstoffe erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1. Nach Abtrennen des Laufmittels und Trocknen der Cyanine im



Ölpumpenvakuum erhält man dunkelrot glänzende Kristalle in 30% iger <u>110</u> bzw. 44% iger **111** Ausbeute.

Beispielhaft ist in *Abbildung 46* das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-[7-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen]hepta-1,3,5-trienyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>111</u> abgebildet. Die Zuordnung der Protonen zu den Signalen ist in *Tabelle 19* aufgeführt.

Wie schon bei den symmetrischen Heptamethincyaninen 102 und 103 zeigen auch 110und 111 neben scharfen Signalen ebenfalls einige austauschverbreiterte Resonanzen. Hier lassen sich die diastereotopen Methylgruppen auch nicht mehr unterscheiden und liegen unter einer sehr breiten Bande. Auch das Verschwinden der Feinstruktur der Signale der diastereotopen Protonen der Siebenringe weist auf die erleichterte Ringinversion hin. Offensichtlich reicht bei den Heptamethincyaninen auch die Donorstärke der Aminogruppe, um die Bedeutung einzelner mesomerer Grenzstrukturen zu verändern. Zwar hatte Viertmann<sup>[84]</sup> für die Benzothiazepin- und die Indolinendgruppe eine nahezu gleich große Brooker-Basizität gefunden, doch scheint sich durch die Einführung der Aminogruppe die Brooker-Basizität der so funktionalisierten Endgruppe zu erhöhen. Dass die damit verbundenen Effekte erst bei Heptamethincyaninen sichtbar werden, deutet auf eine Beteiligung der Polymethinkette hin. Somit kann eher der Grenzstruktur <u>**B**</u> in der *Abbildung 45* die größere Bedeutung zugemessen werden, wodurch die Beweglichkeit des Siebenringes deutlich erleichtert ist.



Abbildung 45: Mesomere Grenzstrukturen bei 111



Abbildung 46: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>111</u>

Tabelle 19: Zuordnung d	er <sup>1</sup> H-NMR <sub>500</sub> (DMSO-[d <sub>6</sub> ])-Signale von <u>11</u>
-------------------------	---

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.18	3Н	t	${}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}$	H-14
1.30	3Н	t	${}^{3}J = 7.2$ Hz	H-35
1.37 – 1.43	6Н	bb		H-15, H-16
1.58	6H	S		H-32, H-33
1.87 – 1.94	1H	m		H-3
3.12 - 3.18	1H	m		H-3

3.94	2H	m		H-13
4.21	2H	q	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-34
5.66	2H	bb		H-NH <sub>2</sub>
6.08	1H	d	${}^{3}J = 12.1 \text{ Hz}$	H-12
6.45	1H	t	${}^{3}J = 12.7$ Hz	H-18
6.50	1H	t	$^{3}J = 12.7$ Hz	H-20
6.59	1H	d	$^{3}J = 14.6$ Hz	H-22
6.64	1H	dd	${}^{3}J = 8.6$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz	H-29
6.76	1H	d	${}^{4}J = 1.5$	H-31
7.27	1H	dt	${}^{3}J = 7.8$ Hz, ${}^{4}J = 1.7$ Hz	H-8
7.29	1H	d	${}^{3}J = 8.6 \text{ Hz}$	H-28
7.36	1H	t	$^{3}J = 12.8$ Hz	H-17
7.39	1H	t	$^{3}J = 13.0$ Hz	H-19
7.51 – 7.56	3Н	m		H-6, H-7, H-9
7.84	1H	t	${}^{3}J = 14.0 \text{ Hz}$	H-21

Die UV/Vis-Spektren der beiden Farbstoffe sind in *Abbildung* 47 dargestellt. Auch hier ist die für Cyanine mit aromatischen Aminen an den Donorgruppen typische Verbreiterung der Absorptionsbande deutlich zu erkennen. Die Absorptionsmaxima liegen mit 736 nm bei <u>110</u> und 739 nm bei <u>111</u> und sind der Theorie<sup>[12, 13]</sup> entsprechend





Abbildung 47: UV/Vis-Spektren von 110 und 111 in Methanol

#### 3.4.2.3. Unsymmetrische Heptamethincyanine mit aliphatischen Aminogruppen

Bei der Kondensation des Intermediats <u>107</u> mit den heterocyclischen Donorgruppen <u>35</u> und <u>40</u> entstehen die Cyaninfarbstoffe <u>112</u> und <u>113</u>. Die Reaktionen laufen in siedendem, absolutem Acetanhydrid mit Pyridin als Base in 20 Minuten ab. Die abgekühlten Reaktionsgemische werden in kalten Diethylether getropft und der ausgefallene Farbstoff kann durch Filtrieren abgetrennt werden.

Wie zuvor bei den Tri- und Pentamethincyaninen mit aliphatischen Aminogruppen (siehe Kapitel 3.2.2.3 und 3.3.3) beschrieben, treten beim Entfernen der Schutzgruppe Schwierigkeiten auf. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf ein Entschützen der Farbstoffe verzichtet und diese acetylierten Cyanine eindeutig charakterisiert.

Für die Reinigung werden die Cyanine in minimaler Menge Ethanol gelöst und wiederum aus Ethanol gefällt. Die endgültige Reinigung erfolgt säulen-

chromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1. Nach Entfernen des Lösemittels und Trocknen der Feststoffe erhält man <u>112</u> als dunkelrot glänzende Kristalle in 29%iger Ausbeute und <u>113</u> als dunkellila glänzende Kristalle in 37%iger Ausbeute.





Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Cyanins 4-[7-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2dihydroindolin-2-yliden)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>112</u> ist in *Abbildung 48* wiedergegeben und die Zuordnung der Protonen ist in der *Tabelle 20* aufgeführt. Auffällig ist, dass die Feinstruktur der diastereotopen Methylgruppen und Protonen des Siebenringes wieder gut erkennbar ist. Demnach ist die Donorstärke der Acetamidomethylgruppe nicht besonders ausgeprägt, sodass die Ringinversion bei der Benzothiazepin-Endgruppe wiederum erschwert ist.

107



Abbildung 48: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>112</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.19	3H	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-14
1.30	3Н	s		H-15
1.42	3H	S		H-16
1.61	6H	S		H-32, H-33
1.88	3Н	s		H-38
1.97	1H	d	$^{2}J = 14.0 \text{ Hz}$	H-3

 Tabelle 20: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>112</u>

3.32 (unter dem H <sub>2</sub> O Signal)	1H			Н-3
3.60	3Н	S		H-34
4.02	1H	m		H-13
4.16	1H	m		H-13
4.30	2H	d	${}^{3}J = 5.9 \text{ Hz}$	H-35
6.35	1H	d	${}^{3}J = 13.9 \text{ Hz}$	H-22
6.47	1H	d	${}^{3}J = 12.8 \text{ Hz}$	H-12
6.52	1H	t	$^{3}J = 12.6$ Hz	H-20
6.62	1H	t	$^{3}J = 12.3$ Hz	H-18
7.28	1H	d	${}^{3}J = 8.3 \text{ Hz}$	H-29
7.34	1H	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-28
7.39	1H	dt	${}^{3}J = 7.9 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.9 \text{ Hz}$	H-8
7.44	1H	S		H-31
7.60 - 7.65	4H	m		H-6, H-7, H-9, H-19
7.72	1H	t	${}^{3}J = 12.7 \text{ Hz}$	H-17
7.91	1H	t	${}^{3}J = 13.1 \text{ Hz}$	H-21
8.35	1H	t	${}^{3}J = 5.8 \text{ Hz}$	H-36

Die UV/Vis-Sepktren der beiden Verbindungen <u>112</u> und <u>113</u> sind in *Abbildung 49* dargestellt. Das Absorptionsmaximum von Farbstoff <u>112</u> liegt bei 718 nm und das von <u>113</u> bei 715 nm.



Abbildung 49: UV/Vis-Spektren von 112 und 113 in Methanol

#### 3.4.2.4. Heptamethincyanin mit aromatischer Carboxylgruppe

Die Kondensation der funktionalisierten Endgruppe <u>47</u> und des Intermediats <u>107</u> erfolgt, wie schon bei dem Pentamethincyaninanalog <u>92</u>, in siedendem, absolutem Acetanhydrid mit trockenem Pyridin als Base. Das Gemisch wird 20 Minuten refluxiert und nach dem Abkühlen in kalten Diethylether eingetragen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und in möglichst wenig Methanol und Chloroform gelöst und erneut aus Diethylether gefällt. Die Reinigung des Cyanins <u>114</u> erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol, Gradientenelution 1:19 bis 3:17.



Nach dem Abtrennen des Lösemittels wird das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet und man erhält dunkelrot glänzende Kristalle in 43% iger Ausbeute.

Die Abbildung 51 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>114</u>. Die Zuordnung der Protonen ist in der *Tabelle 21* aufgeführt. Die Signale der diastereotopen Methylgruppen und Protonen der Benzothiazepingruppe sind wiederum scharf und deutlich voneinander zu unterscheiden. Dies steht im Einklang mit den Überlegungen bei <u>110</u> und <u>111</u> austauschverbreitete Resonanzsignale erklärt wurden. Bei <u>114</u> ist die stark elektronenziehende Carboxylgruppe der Substituent an der Indolinendgruppe. Dieser vermag die positive Ladung im Ring weniger zu stabilisieren, sodass Grenzstruktur <u>A</u> von größerer Bedeutung ist.



Abbildung 50: Mesomere Grenzstrukturen bei 114



Abbildung 51: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Spektrum von <u>114</u>

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.19	3Н	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-14
1.23	3Н	t	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-35
1.31	3Н	S		H-15
1.45	3Н	S		H-16
1.61, 1.62	jeweils: 3H	jeweils: s		H-32, H-33
2.03	1H	d	$^{2}J = 13.9 \text{ Hz}$	H-3
3.46	1H	m		H-3
4.02	2H	q	${}^{3}J = 7.1 \text{ Hz}$	H-34
4.09	1 <b>H</b>	qd	${}^{2}J = 14.4 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-13
4.36	1H	qd	${}^{2}J = 14.2$ Hz, ${}^{3}J = 7.1$ Hz	H-13
6.20	1H	d	${}^{3}J = 12.9 \text{ Hz}$	H-22
6.54	1H	t	${}^{3}J = 12.1 \text{ Hz}$	H-20
6.73	1H	t	${}^{3}J = 12.4 \text{ Hz}$	H-18
6.82	1H	d	$^{3}J = 13.3$ Hz	H-12
7.27	1H	d	${}^{3}J = 8.5 \text{ Hz}$	H-28
7.49	1H	dt	${}^{3}J = 8.3 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.0 \text{ Hz}$	H-8

 Tabelle 21: Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>])-Signale von <u>114</u>

7.62	1H	t	${}^{3}J = 12.8 \text{ Hz}$	H-19
7.67	1H	d	${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}$	H-9
7.69	1H	dt	${}^{3}J = 8.3$ Hz, ${}^{4}J = 1.3$ Hz	H-7
7.74	1H	d	${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}$	H-6
7.80	1H	t	$^{3}J = 12.9 \text{ Hz}$	H-21
7.93	1H	dd	${}^{3}J = 8.3 \text{ Hz},$ ${}^{4}J = 1.5 \text{ Hz}$	H-29
7.97	1H	t	$^{3}J = 12.9 \text{ Hz}$	H-17
8.00	1H	d	${}^{4}J = 1.2 \text{ Hz}$	H-31
12.64	1H	bb		H-36

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung <u>114</u> zeigt die typische Absorptionsbande eines Cyaninfarbstoffs und ist in *Abbildung 52* abgebildet. Das Absorptionsmaximum liegt bei 721 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 243000  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ . In Übereinstimmung mit der Theorie<sup>[111]</sup> beobachtet man eine Vinylenverschiebung der Absorptionsmaxima beim Übergang vom Penta-<u>92</u> zum Heptamethincyanin <u>114</u> von 105 nm.



Abbildung 52: UV/Vis-Spektrum von 114 in Methanol

### 3.4.2.5. Heptamethincyanin mit aliphatischer Carboxylgruppe

Bei der Kondensation des Intermediats <u>107</u> mit der Endgruppe <u>51</u> wird wie schon beim Versuch 44 absolutes Methanol als Lösemittel und Kaliumacetat als Base eingesetzt. Erneut setzt die Reaktion augenblicklich ein, was am Verschwinden der tiefvioletten Farbe und an der dunkelgrünen Färbung der Lösung erkennbar ist. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion abgeschlossen und der Farbstoff wird beim Eintragen in Diethylether gefällt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 8:2 und 7:3. Das Lösemittel wird abdestilliert und die dunkellila glänzenden Kristalle werden im Vakuum getrocknet.



Das <sup>1</sup>H-NMR des Cyanins 1-(5-Carboxypentyl)-2-[5-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium-4-yl)hepta-2,4,6-trienyliden]-3,3-dimethyl-3*H*-indolin-5-sulfonat <u>115</u> ist im *Abbildung 53* wiedergegeben und die Zuordnung der Protonen ist in *Tabelle 22* aufgeführt.



Abbildung 53: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(CD<sub>3</sub>OD)-Spektrum von <u>115</u>

Tabelle 22: Zuordnung	g der <sup>1</sup> H-NMR <sub>500</sub>	(CD <sub>3</sub> OD)-Signale von $\underline{115}$
-----------------------	---	--

Chem. Verschiebung [ppm]	Intensität	Multiplizität	Kopplung HH	Zuordnung
1.25	3H	t	${}^{3}J = 7.4 \text{ Hz}$	H-14
1.32	3H	S		H-15
1.41 – 1.46	2H	m		H-36
1.46	3Н	s		H-16
1.62 – 1.67	2H	m		H-37
1.63	6H	S		H-32, H-33

1.75	2H	quint	${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-35
2.10	1H	d	${}^{2}J$ = 14.0 Hz	H-3
2.24	2H	t	${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$	H-38
3.31	1H	d	${}^{2}J = 14.1 \text{ Hz}$	H-3
3.96	2H	t	$^{3}J = 7.3$ Hz	H-34
4.05	1H	qd	${}^{2}J = 14.6 \text{ Hz},$ ${}^{3}J = 7.3 \text{ Hz}$	H-13
4.31	1H	qd	${}^{2}J = 14.6$ Hz, ${}^{3}J = 7.3$ Hz	H-13
6.10	1H	d	${}^{3}J = 13.2 \text{ Hz}$	H-22
6.52	1H	t	${}^{3}J = 12.2 \text{ Hz}$	H-20
6.60	1H	d	${}^{3}J = 13.2 \text{ Hz}$	H-12
6.66	1H	t	${}^{3}J = 12.7 \text{ Hz}$	H-18
7.14	1H	d	${}^{3}J = 8.2 \text{ Hz}$	H-28
7.42	1H	t	$^{3}J = 7.3$ Hz	H-8
7.54	1H	t	${}^{3}J = 12.6 \text{ Hz}$	H-19
7.59	1H	t	$^{3}J = 7.9 \text{ Hz}$	H-7
7.60	1H	d	${}^{3}J = 7.0 \text{ Hz}$	H-9
7.64	1H	d	${}^{3}J = 7.7 \text{ Hz}$	H-6
7.77	1H	S		H-31
7.79	1H	d	$^{3}J = 8.3 \text{ Hz}$	H-29

7.81	1H	t	${}^{3}J = 11.8 \text{ Hz}$	H-21
7.85	1H	t	${}^{3}J = 12.3 \text{ Hz}$	H-17

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung <u>115</u> ist in *Abbildung 54* dargestellt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 719 nm, um 105 nm batchochrome verschoben im Vergleich zu der analogen Pentamethinverbindung. Die Übergangsintensität liegt bei knapp über 205000  $M^{-1}$ ·cm<sup>-1</sup>.



Abbildung 54: UV/Vis-Spektrum von 115 in Methanol

# 4. UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen

### 4.1. Solvatochromie

Um den Einfluss, den die Umgebung - also das Lösungsmittel - auf die Farbstoffe ausübt, zu untersuchen, wurden Experimente zur Solvatochromie der Cyanine durchgeführt.

Für die Untersuchungen ihrer Solvatochromie werden die Farbstoffe in Ethanol gelöst. Zur Herstellung der Messlösungen gibt man jeweils 0.2 ml Stammlösung in einen Maßkolben und füllt mit den verschiedenen Lösungsmitteln auf 10 ml auf. Alle so erhaltenen Spektren weisen sonst für die jeweils behandelte Verbindung die gleiche Konzentration auf. Für eine bessere Visualisierung werden die Spektren auf das Absorptionsmaximum normiert.

Die Solvatochromie bei den Cyaninen mit acetylierten aromatischen Aminen ist recht schwach ausgeprägt. Exemplarisch zeigt *Abbildung 55* die Absorptionsspektren von <u>67</u> in verschiedenen Lösungsmitteln.



Abbildung 55: Absorptionsspektren von 67 in verschiedenen Lösungsmitteln

In Tabelle 23 sind die dazugehörigen Werte aufgeführt.

Lösungsmittel	Absorptionsmaximum [nm]	Absorptionsmaximum [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>T</sub> <sup>N</sup> -Wert
Wasser	515	19433	1.000 <sup>[164]</sup>
Ethanol	520	19216	0.654 <sup>[165]</sup>
1-Butanol	521	19194	0.602 <sup>[164]</sup>
1-Octanol	523	19135	0.543 <sup>[164]</sup>
Dichlormethan	522	19164	0.309 <sup>[166]</sup>
Chloroform	524	19077	0.259 <sup>[164]</sup>

Tabelle 23: Absorptionsmaxima und Anregungsenergien von 67 in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Absorptionsenergie (Wellenzahlen) korreliert linear mit den  $E_T^{N}$ -Werten der Lösungsmittelpolarität.



Abbildung 56: Solvatochromie von <u>67</u>, lineare Korrelation zwischen Anregungsenergie und Lösungsmittelpolarität  $E_T^N$ , R = 0.91984

Wie man feststellen kann, nimmt mit steigender Lösungsmittelpolarität die Anregungsenergie zu, im UV/Vis-Spektrum verschiebt sich das Absorptionsmaximum von Chloroform zu Wasser sehr geringfügig um 350 cm<sup>-1</sup> hypsochrom und lässt eine sehr schwach ausgeprägte negative Solvatochromie erahnen.

Eine deutliche Verstärkung der Solvatochromie wird bei den deacetylierten Cyaninen beobachtet. Wie bereits in früheren Kapiteln (3.2.2.2, 3.3.2 und 3.4.2.2) erwähnt, unterscheidet sich die Form der Absorptionsspektren von Cyaninen mit aromatischen Aminen von der normaler Cyanine. Durch die freie Aminogruppe verbreitern sich die Spektren deutlich. Beispielhaft für diese Verbindungsklasse sind die Absorptionsspektren von <u>71</u> in *Abbildung 57* dargestellt.



Abbildung 57: Absorptionsspektren von 71 in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Absorptionsmaximum [nm]	Absorptionsmaximum [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>T</sub> <sup>N</sup> -Wert
Wasser	524	19069	1.000
Ethanol	540	18505	0.654
1-Butanol	543	18423	0.602
1-Octanol	546	18315	0.543
Dichlormethan	540	18532	0.309
Chloroform	532	18811	0.259

Tabelle 24: Absorptionsmaxima und Anregungsenergien von 71 in verschiedenen Lösungsmitteln

Aus der *Tabelle 24* ist zu entnehmen, dass die Werte der Absorptionsenergie linear mit  $E_T^{N}$ -Werten der Lösungsmittelpolarität für Wasser und den Alkoholen korrelieren.

Ähnlich wie bei <u>67</u> tritt hier eine kleine negative Solvatochromie auf, die jedoch etwas stärker charakteristisch ist. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich von 1-Octanol zu Wasser um 754 cm<sup>-1</sup>.

Wie bereits in Kapitel 3.2.2.2 gezeigt, weicht das Absorptionsspektrum der Amine in Chloroform von denen in Alkoholen ab. Das Spektrum ist schmaler und hypsochrom verschoben, was mit der Protonierung der Aminogruppe zusammenhängt. Das Spektrum von <u>71</u> in Dichlormethan weist ein mäßig hypsochrom verschobenes Maximum auf. Dieses ist durch eine Protonierung nicht zu erklären, obwohl das Spektrum schmaler ist als bei den Alkoholen. Der Effekt ist auch deshalb interessant, weil er bei den analogen Penta- und Heptamethinverbindungen nicht auftritt. Dort ist eine bathochrome Verschiebung, die man aufgrund der Polarität von Dichlormethan erwarten würde, zu beobachten. Die Werte von Dichlormethan und Chloroform werden deswegen bei der linearen Korrelation nicht berücksichtigt.



Abbildung 58: Solvatochromie von <u>71</u>, lineare Korrelation zwischen Anregungsenergie und Lösungsmittelpolarität  $E_T^N$ , R = 0,9999

Bei den Cyaninen mit Carboxylgruppen wird ebenfalls eine negative Solvatochromie nachgewiesen. In *Abbildung 59* sind die Absorptionsspektren von <u>92</u> in verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Die dazugehörenden Daten sind in *Tabelle 25* aufgelistet.



Abbildung 59: Absorptionsspektren von 92 in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Absorptionsmaximum [nm]	Absorptionsmaximum [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>T</sub> <sup>N</sup> -Wert
Wasser	614.2	16281	1.000
Ethanol	618.6	16166	0.654
1-Butanol	623.0	16051	0.602
1-Octanol	623.8	16031	0.543
Dichlormethan	622.2	16072	0.309
Chloroform	615.0	16260	0.259

Tabelle 25: Absorptionsmaxima und Anregungsenergien von 92 in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Carboxylgruppe der Verbindung <u>92</u> liegt in Wasser und in den Alkoholen zum Teil deprotoniert vor. Bei den dipolar aprotischen Lösungsmitteln korrelieren die  $E_T^N$ -Werte der Lösungsmittelpolarität mit den Absorptionsenergien (Wellenzahlen) linear. Die Werte für Dichlormethan und Chloroform weichen wiederum ab, wobei der Effekt bei dem weniger polaren Chloroform noch stärker ausgeprägt ist. Aus diesem Grund werden die beiden Messungen bei der linearen Korrelation nicht berücksichtigt. Die Differenz bei den Absorptionsmaxima beträgt bei <u>92</u> nur 250 cm<sup>-1</sup>



Abbildung 60: Solvatochromie von <u>92</u>, lineare Korrelation zwischen Anregungsenergie und Lösungsmittelpolarität  $E_T^N$ , R = 0.94002

Die Stabilisierung des polaren Grundzustandes ist bei der Cy-5 analogen Verbindung <u>95</u> etwas stärker ausgeprägt als bei <u>92</u>. So zeigt die Verbindung <u>95</u> eine negative Solvatochromie, bei der sich das Absorptionsmaximum von Chloroform zu Wasser um 250 cm<sup>-1</sup> hypsochrom verschiebt. Hierfür ist vermutlich die merklich polare Sulfonsäuregruppe verantwortlich, die eine Ladungsverteilung im Grundzustand des Farbstoffes weiter verstärkt.

In der *Abbildung 61* und der *Tabelle 26* sind die UV/Vis-Spekten und deren Daten der Verbindung <u>95</u> dargestellt.



Abbildung 61: Absorptionsspektren von 95 in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Absorptionsmaximum [nm]	Absorptionsmaximum [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>T</sub> <sup>N</sup> -Wert
Wasser	611.0	16367	1.000
Ethanol	617.4	16197	0.654
1-Butanol	622.2	16072	0.602
1-Octanol	623.8	16031	0.543
Dichlormethan	627.0	15949	0.309
Chloroform	631.0	15879	0.259

Tabelle 26: Absorptionsmaxima und Anregungsenergien von 95 in verschiedenen Lösungsmitteln

Wie aus *Abbildung 62* erkenntlich ist, korrelieren die  $E_T^N$ -Werte der Lösungsmittelpolarität mit den Absorptionsenergien bei allen untersuchten Lösungsmitteln sehr gut linear.



Abbildung 62: Solvatochromie von <u>95</u>, lineare Korrelation zwischen Anregungsenergie und Lösungsmittelpolarität  $E_T^N$ , R = 0.97781

Wie man für unsymmetrische Chromophore erwarten konnte, zeigen alle hier untersuchten Verbindungen eine, wenn auch nur geringe, negative Solvatochromie. Die ausgeprägteste Solvatochromie zeigen das Trimethincyanin mit der Aminogruppe <u>71</u> mit 750 cm<sup>-1</sup> und die Cy-5 analoge Verbindung <u>95</u> mit 500 cm<sup>-1</sup>. Bei dem Trimethincyanin mit der acetylierten Aminofunktion <u>67</u> und dem carboxylierten Pentamethincyanin <u>92</u> zeigt dagegen ein Wechsel der Lösungsmittelpolaritäten mit 350 cm<sup>-1</sup> und 250 cm<sup>-1</sup> kaum Veränderungen im Absorptionsverhalten der Cyanine.

Diese, wenn auch schwache negative Solvatochromie, deutet darauf hin, dass der Grundzustand  $S_0$  der Farbstoffe polarer ist als der angeregte Zustand  $S_1$ , und somit durch polarere Lösungsmittel besser stabilisiert wird. Die gemessenen Werte weisen jedoch auf einen sehr kleinen Unterschied in der Polarität hin.

### 4.2. UV/Vis-spektroskopische Bestimmung von pK<sub>s</sub>-Werten

Um über die Elektronendichte an den freien Aminen und dadurch über die Elektronendichteverteilung in den Chromophoren eine Aussage treffen zu können, werden die pK<sub>s</sub>-Werte einiger Cyanine untersucht. Die Bestimmung der pK<sub>s</sub>-Werte erfolgt exemplarisch an drei ausgewählten Cyaninen. Hierfür werden die Absorptionsverhalten der beiden Trimethincyanine <u>71</u>, <u>72</u> und des Pentamethincyanins <u>88</u> bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Als Lösungen werden bei pH = 1.6 - 2.4 Kaliumchlorid/Salzsäure-Puffer und bei pH = 2.6 - 7.6 Zitronensäure/Natriumhydrogenphosphat-Puffer<sup>[167]</sup> eingesetzt. Bei den Messungen werden 2 ml der Pufferlösung in der UV-Küvette vorgelegt und mit 20 µl ethanolischer Farbstofflösung versetzt. Die ethanolischen Farbstofflösungen sind dabei jeweils ca. 1 mM. Durch die Zugabe zu den Pufferlösungen entstehen somit ca. 10 µM Farbstofflösungen, die mit ungefähr einem Prozent Ethanol verunreinigt sind. Absorptionsverschiebungen durch Solvatochromie sind folglich unwahrscheinlich.



Abbildung 63: Die Verbindungen  $\underline{71}$ ,  $\underline{72}$  und  $\underline{88}$  bei denen der  $pK_s$  -Wert bestimmt wird

Die pH-Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens der Verbindung <u>71</u> ist in *Abbildung 64* dargestellt. Die für Cyanine mit Aminofunktion an der Donorgruppen typische hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorption bei Abnahme des pH-Wertes ist stark ausgeprägt. Man findet für die Rotverschiebung von pH = 7.0 bis pH = 2.0 einen Wert von 15 nm.



Abbildung 64: Die Absorptionsspektren von 71 bei verschiedenen pH-Werten

In saurem Medium nimmt die Form der Absorptionskurve die schmale Gestalt der acetylierten Verbindung <u>67</u> an. Folglich war es nahe liegend die Absorbanz am Absorptionsmaximum als Meßgröße für den Einfluß der pH-Änderung zu verwenden. Die Auftragung der Absorptionsmaxima gegen den pH-Wert (*Abbildung 65*), zeigt den charakteristischen Verlauf einer Titrationskurve.



Abbildung 65: Auftragung der Absorptionsmaxima gegen den pH-Wert des Cyanins 71

Nach der Henderson-Hasselbalch-Gleichung<sup>[168]</sup> (Gl. 1) ist der pH-Wert bei der Titration einer Pufferlösung an dem Wendepunkt der S-förmigen Kurve gleich dem  $pK_s$ -Wert der Verbindung.

Gl. 1:

$$c(H^+) = K_s \cdot \frac{c_s}{c_b}$$

# c(H<sup>+</sup>): Konzentration der Protonen, K<sub>s</sub>: Säurekonstante, c<sub>s</sub>, c<sub>b</sub>: Säure-, Basekonzentration

Am Äquivalenzpunkt sind die Konzentrationen der Säure und der Base gleich, wodurch sich die Gleichung vereinfacht:

Gl. 2:

$$pH = pK_s$$

Somit ergibt sich ein  $pK_s$ -Wert für die Verbindung <u>71</u> von 4.21.
Um den Einfluss der Endgruppe auf den pKs-Wert des Amins untersuchen zu können, werden die pH-abhängigen Absorptionsspektren eines Cyanins mit der Benzothiazolendgruppe vermessen. Bei der Betrachtung der pH-abhängigen UV-Spektren von 72, abgebildet in Abbildung 66, lässt sich ein ähnliches Muster wie bei der Verbindung 71 erkennen. Es ist jedoch auffällig, dass die Effekte, die man bei 71 beobachten kann, hier viel schwächer ausgeprägt sind. So ist nicht nur die Abnahme der Übergangsintensität der langwelligsten Absorption geringer, sondern auch deren hypsochrome Verschiebung zu den niedrigeren pH-Werten hin. Die Blauverschiebung beträgt bei 72 von pH = 1.8 bis pH = 7.2 lediglich 7 nm und ist somit weniger als 50 %bei <u>71</u>.



Abbildung 66: Absorptionsspektren von 72 bei verschiedenen pH-Werten

Wie bereits erwähnt, besitzen die Benzothiazepin- und die Indolinendgruppen eine ähnliche Brooker-Basizität<sup>[84]</sup>. Die Benzothiazolendgruppe ist jedoch im Vergleich zu den anderen beiden Endgruppen basischer. Die Brooker-Basizität der Benzothiazolendgruppe wird auch noch von dem +M-Effekt der Aminogruppe weiter verstärkt. Dies impliziert die Annahme, dass der Grenzstruktur <u>**B**</u> bei <u>72</u> eine größere Bedeutung zugemessen werden kann als der Grenzstruktur <u>**A**</u>.



Abbildung 67: Mesomere Grenzstrukturen bei 72

Bei der Grenzstruktur **<u>B</u>** sitzt jedoch die positive Ladung an der Benzothiazolendgruppe, also in direkter Nähe der Aminogruppe. Diese postitve Ladungsdichte in unmittelbarer Nachbarschaft würde wiederum die negative Ladungsdichte an der Aminofunktion stark erniedrigen. Diese Verringerung der Elektronendichte an der Aminogruppe im Vergleich zu Verbindung <u>71</u> müsste sich auch an der Abnahme der Basenstärke von Verbindung <u>72</u> bemerkbar machen. Für die bei der Verbindung <u>72</u> beobachtete Verringerung der hypsochromen Verschiebung sind damit die elektronischen Effekte der Benzothiazolgruppe verantwortlich.

Die Auftragung der Absorptionsmaxima gegen den pH-Wert, dargestellt in *Abbildung* 68, ergibt einen niedrigeren Äquivalenzpunkt als bei der Indolinendgruppe.



Abbildung 68: Auftragung der Absorptionsmaxima gegen den pH-Wert des Cyanins 72

Mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung für Pufferlösungen ergibt sich für den Farbstoff  $\underline{72}$  ein pK<sub>s</sub>-Wert von 3.38.

Um über den Einfluss der Polymethinkettenlänge eines aminierten Cyanins auf dessen  $pK_s$ -Wert eine Aussage treffen zu können, wird das pentamethin Analogon von <u>72</u>, das Cyanin <u>88</u>, bei verschiedenen pH-Werten UV/Vis-spektroskopisch vermessen. In *Abbildung 69* sind die Absorptionsspektren von <u>88</u> in den Pufferlösungen wiedergegeben.



Abbildung 69: Absorptionsspektren von 88 bei verschiedenen pH-Werten

Auffallend an den Spektren ist die geringe hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsmaxima bei der Herabsetzung des pH-Wertes. Sie beträgt bei **88** nur noch 3 nm und fällt hiermit sehr niedrig aus. Der Effekt liegt aber beim Vergleich der Verschiebung der Absorptionsmaxima von dem acetylierten Farbstoff **85** zu dem freien Amin **88**, die nur 2 nm beträgt (siehe Kapitel 3.3.2, *Tabelle 9*), in dem Erwartungsbereich. Die umfangreiche Zunahme der Breite der Absorptionsspektren des freien Amins hin zu den höheren pH-Werten ist gut zu erkennen. Die Auftragung der Absorptionsmaxima gegen den pH-Wert, abgebildet in *Abbildung 70*, ergibt einen pK<sub>s</sub>-Wert für **88** von 3.18.

Auch dieser Wert bestätigt die Annahme, dass die positive Ladungsdichte bei den unsymmetrischen Cyaninen mit der Benzothiazolendgruppe an eben dieser Endgruppe lokalisiert ist.



Abbildung 70: Auftragung der Absorptionsmaxima gegen den pH-Wert des Cyanins 88

Ein Vergleich der hier bestimmten  $pK_s$ -Werte mit dem des Anilins <u>116</u> entspricht der Theorie.



Abbildung 71: Anilin

Der pK<sub>s</sub>-Wert von Anilin <u>116</u> beträgt 4.63<sup>[169]</sup>. Die geringere Basizität des aromatischen Amins im Vergleich zum Ammoniak und den aliphatischen Aminen kann durch die Mesomeriestabilisierung der Base erklärt werden. Hierbei überlagert sich das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoffs mit dem  $\pi$ -System des Ringes. Die Protonierung des Amins zerstört diese Konjugation und erhöht damit die potenzielle Energie des Systems.

 $\sigma$ - und  $\pi$ - Akzeptoren als Substituenten stabilisieren durch die Erniedrigung der Elektronendichte im Ring die Base und verringern somit die Basizität der Amine im Vergleich zum Anilin. Wie bereits oben erwähnt, übt bei allen drei hier untersuchten Verbindungen der quarternisierte Stickstoff den gleichen Einfluss aus. Dieser bewirkt einen negativen induktiven Effekt und ist hierdurch für die Abnahme der Basenstärke verantwortlich. Der von den Alkylsubstituenten der Indolinendgruppe ausgehende +I-Effekt ist viel zu gering, um die Elektronendichte im aromatischen System entscheidend zu beeinflussen. Die weitere Abnahme der Basizität hin zu den Benzothiazolen kann ausreichend über die Brooker-Basizität der Endgruppen erklärt werden. Hier wird durch das größere  $\pi$ -Elektronendonorvermögen der Benzothiazolendgruppe die positive Ladungsdichte in unmittelbarer Nachbarschaft zu der Aminogruppe lokalisiert und dadurch die Elektronendichte am Stickstoff signifikant erniedrigt. Die längere Polymethinkette bei 88 scheint die Elektronendichte im aromatischen Ring weiter zu erniedrigen, wodurch eine Stabilisierung des protonierten Zustandes durch den Aromaten weiter erschwert wird. Diese Schlussfolgerung ist jedoch nicht mit absoluter Sicherheit zu ziehen, da die Ergebnisse innerhalb der Messunsicherheit liegen.

#### 4.3. Fluoreszenzspekroskopie

#### 4.3.1. Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Im Folgenden sollen die Fluoreszenzeigenschaften und Quantenausbeuten einiger ausgewählter Cyanine untersucht werden. Diese Experimente wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Seidel durchgeführt. Dabei dienen die acetylierten Derivate der Farbstoffe als an Polymere gebundene Modellsubstanzen der Verbindungen.

In *Abbildung* 72 ist das Absorptions- und normierte Fluoreszenzspektrum der Verbindung <u>86</u> stellvertretend für die Verbindungsklasse der Cyanine mit aromatischen

Aminogruppen dargestellt. Das Absorptionsmaximum der Verbindung liegt bei 630 nm und das Fluoreszenzmaximum bei 663 nm. Auffällig ist hier, dass das Absorptionsspektrum eine sehr viel größere spektrale Breite aufweist als das Fluoreszenzspektrum. Die bereits beschriebene Verbreiterung der Absorptionsbanden bei den freien Aminen zeigt sich nicht bei deren Fluoreszenzbanden, sie haben eher die typische schmale Form, die bei den Cyaninen zu erwarten ist. Die Fluoreszenz von <u>86</u> ist jedoch im Vergleich zu den anderen gemessenen Verbindungen sehr schwach ausgeprägt.



Abbildung 72: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung 86 in Methanol

Als Modellverbindung für den an Polymeren gebundenen Farbstoff mit aromatischer Aminofunktion dient die acetylierte Form von <u>86</u>, das Cyanin <u>83</u>. In *Abbildung 73* ist das Absorptions- und normierte Fluoreszenzspektrum der Verbindung wiedergegeben. Das Absorptionsmaximum von <u>83</u> liegt bei 619 nm und man findet das Maximum der Fluoreszenz bei 645 nm. Somit verringert sich der Stokes-Verschiebung auf 26 nm (651 cm<sup>-1</sup>) gegenüber von 33 nm (790 cm<sup>-1</sup>) bei <u>86</u>.



Abbildung 73: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der Verbindung 83 in Methanol

Die *Abbildung* 74 zeigt das Absorptions- und normierte Fluoreszenzspektrum der Verbindung <u>91</u>.



Abbildung 74: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Cyanins 91 in Methanol

Das Absorptionsmaximum der Verbindung liegt bei 611 nm und das Fluoreszenzmaximum bei 645 nm.

Als Modellsubstanz wird hier die Verbindung **89** eingesetzt, deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren in *Abbildung* 75 dargestellt sind. Die Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzbanden findet man bei 613 nm und 643 nm. Der Stokes-Shift beträgt hier 30 nm (761 cm<sup>-1</sup>) im Gegensatz zu den 34 nm (863 cm<sup>-1</sup>) bei der deacetylierten Verbindung.



Abbildung 75: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Cyanins 89 in Methanol

Als letzte Verbindungsklasse werden die Cyanine mit Carboxylgruppe auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht. In *Abbildung* 76 ist das Absorptions- und normierte Fluoreszenzspektrum der Verbindung <u>92</u> dargestellt. Man findet das Absorptionsmaximum bei 616 nm und das Maximum der Fluoreszenzbanden liegt bei 645 nm.



Abbildung 76: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Cyanins 92 in Methanol

Die Modellsubstanz zu dieser Verbindung ist das Cyanin <u>94</u>, dessen Absorptions- und Fluoreszenzspektren in *Abbildung* 77 wiedergegeben sind. Die Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaxima findet man bei 610 nm bzw. bei 644 nm. Bei dieser Verbindungklasse beobachtet man einen umgekehrten Effekt als bei den beiden vorangegangenen, hier steigt die Stokes-Verschiebung von dem freien Farbstoff <u>92</u> zu den gebundenen <u>94</u> von 29 nm (730 cm<sup>-1</sup>) auf 34 nm (865 cm<sup>-1</sup>).



Abbildung 77: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Cyanins 94 in Methanol

#### 4.3.2. Fluoreszenzquantenausbeuten

Im Allgemeinen geben Quantenausbeuten den Wirkungsgrad an, mit dem die Absorption von Photonen zu einem photophysikalischen oder photochemischen Prozess führt. Die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi$  ist definiert als das Verhältnis der Zahl aller aus dem Singulett-Zustand emittierten Photonen zu der Zahl der absorbierten Photonen<sup>[170]</sup>.

Gl. 3.:

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der emittierten Photonen}}{\text{Anzahl der absorbierter Photonen}}$$

Die Quantenausbeute  $\Phi$  der Fluoreszenz kann durch strahlungslose Desaktivierung (Internal Conversion IC), zum Beispiel durch Rotation und Schwingung oder durch strahlende Deaktivierung in Form von Phosphoreszenz (nach vorausgegangenem Übergang in den Triplett-Zustand durch Intersystem Crossing, ISC), gemindert werden.

Gl. 4.:

$$\Phi = k_F \cdot \tau_S \qquad \text{mit } \tau_S = (k_F + k_{ST})^{-1}$$

k<sub>F</sub>: Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz

k<sub>ST</sub>: Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung

 $\tau_{S}$ : Fluoreszenzlebenszeit

Für  $k_F \gg k_{ST}$  geht demnach die Fluoreszenzquantenausbeute gegen 1, während sie für  $k_{ST} \gg k_F$  gegen 0 strebt.

Die absolute Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten stellt hohe Ansprüche an die apparative Ausstattung, ist aufwendig und zeitraubend. Die einfachste Methode zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute ist der Vergleich mit einem Fluoreszenzstandard mit bekannter Quantenausbeute<sup>[171]</sup>. Bei dieser sogenannten relativen Methode wird die integrale Fluoreszenzintensität der Probe und die eines Standards gemessen. Um Reabsorptionseffekte zu vermeiden, werden die Lösungen auf eine optische Dichte < 0.1 eingestellt. Die Quantenausbeute der unbekannten Substanz  $\Phi_x$  ergibt sich aus:

Gl. 5.:

$$\Phi_{x} = \Phi_{r} \cdot \frac{A_{r}(\lambda_{r})}{A_{x}(\lambda_{x})} \cdot \frac{I_{r}(\lambda_{r})}{I_{x}(\lambda_{x})} \cdot \frac{n_{x}^{2}}{n_{r}^{2}} \cdot \frac{D_{x}}{D_{r}}$$

 $\begin{array}{lll} \Phi_r: & \mbox{Quantenausbeute der Referenzsubstanz} \\ A_x, A_r: & \mbox{optische Dichten der Probe und der Referenz bei der Anregungswellenlänge} \\ I_r, I_x: & \mbox{Intensität des jeweiligen Anregungslichts} \\ n_x, n_r: & \mbox{Brechungsindizes der Lösungsmittel} \\ D_x, D_r: & \mbox{integrierte Fluoreszenzintensitäten der Probe und des Standards} \end{array}$ 

Die Gleichung enthält zwei weitere Korrekturterme. Für Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln gehen die Quadrate der Brechungsindizes n der Lösungsmittel ein. Die Intensitäten I der Anregungswellenlängen müssen berücksichtigt werden, wenn unbekannte und Referenzsubstanz bei verschiedenen Wellenlängen angeregt werden. Beide Terme können gekürzt werden, indem man eine Referenzsubstanz wählt, die im gleichen Lösungsmittel wie die unbekannte löslich ist und eine ähnliche Lage der Absorptionsbande hat. Dann können beide Substanzen bei gleicher Wellenlänge angeregt werden und die Intensitäten näherungsweise gleich gesetzt werden.

Für die in dieser Arbeit synthetisierten und gemessenen Farbstoffe wird Cy-5 als Referenzsubstanz verwendet<sup>[172]</sup>. Sowohl die Cy-5 als auch die zu bestimmenden Verbindungen werden in Methanol vermessen.

In der *Tabelle* 27 sind die Fluoreszenzquantenausbeuten der untersuchten Verbindungen zusammengefasst.

	$\lambda_{max, abs}$	$\lambda_{max, em}$	Stokes-	
	[nm]	[nm]	Verschiebung	Ф
	in	in	$[\text{cm}^{-1}]$	$\Psi_{ m F}$
	Methanol	Methanol		
$ \begin{array}{c}                                     $	619	645	651	0.02
$ \begin{array}{c}                                     $	630	663	790	0.002
CIO <sup>4</sup> <u>89</u>	613	643	761	0.04
$ \begin{array}{c}                                     $	611	645	863	0.04

Tabelle 27:	Nach der relativen	Methode bestimmte	Fluoreszenzquantena	usbeuten der C	Cyaninfarbstoffe
			1		2

CIO <sup>®</sup> <u>94</u>	610	644	865	0.13
CIO <sup>®</sup> <u>92</u>	616	645	730	0.06
<sup>e</sup> O <sub>3</sub> S Ne HOOC <u>CY-S</u>	648	670	507	0.27

Wie ein Vergleich der ungeschützten mit den acetylierten Farbstoffen zeigt, wird die Fluoreszenzausbeute bei den Cyaninen, bei denen die funktionelle Gruppe direkt am aromatischen Ring sitzt, durch die Acetylierung stark erhöht. Bei den aminierten Cyaninen <u>83</u> und <u>86</u> wird die Fluoreszenz erst durch die Acetylierung ermöglicht. Bereits Mujumdar et al.<sup>[26]</sup> beobachteten, dass Cyanine mit freien Aminofunktionen an den Donorgruppen im neutralen Medium keine Fluoreszenz zeigen. Erst bei einer Protonierung des Amins kann bei dieser Verbindungsklasse eine Fluoreszenz beobachtet werden.

Cyanine wie **89** und **91**, bei denen die funktionellen Gruppen durch einen Spacer von den aromatischen Ringen der Endgruppen getrennt sind, zeigen keinen Unterschied bezüglich ihrer Fluoreszenz. Schon eine Methyleneinheit zwischen Aminofunktion und Farbstoffsystem reicht, um die Fluoreszenzquantenausbeuten der Cyanine deutlich zu erhöhen.

Die Farbstoffe <u>92</u> und <u>94</u>, die durch eine Carboxylgruppe an ihren aromatischen Ringen substituiert sind, zeigen von allen hier untersuchten Verbindungen die höchsten Fluoreszenzquantenausbeuten. Durch kovalente Anbindung der Carboxylgruppe kann die Fluoreszenz noch deutlich gesteigert werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass beim kovalenten Verknüpfen der hier synthetisierten Cyaninen ihre Fluoreszenzquantenausbeuten erhalten oder sogar drastisch erhöht werden können.

### 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Reihe neuartiger Cyaninfarbstoffe mit den Benzothiazepinendgruppen <u>21</u> und <u>22</u> für den Einsatz als molekularer Marker, die vor allem als Polymer-Marker dienen könnten, synthetisiert, charakterisiert und im Rahmen des SFB 663 eingesetzt. Im Vergleich mit anderen Cyaninfarbstoffen, die als Endgruppen "typische" Indolin- bzw. Benzothiazol-Gruppen tragen, liegen die langwelligsten Absorptionsmaxima von Cyaninfarbstoffen mit Benzothiazepinendgruppe signifikant bei deutlich kürzeren Wellenlängen und bieten sich demzufolge wegen ihrer guten Unterschiedbarkeit für die Verwendung als Polymermarker an. Als Einbindungsart in die Polymere wurde dabei die Methode ausgewählt, bei der die Chromophore über die Polymerseitenkette verknüpft werden. Diese Variante der Verknüpfung erfordert im Gegensatz zur Insertion in die Hauptkette nur eine funktionelle Gruppe pro Farbstoffmolekül, sodass hierfür eine Vielzahl symmetrischer und auch unsymmetrischer Cyanine eingesetzt werden können.



Die Funktionalisierung der Farbstoffe gelang durch das Einführen von Amino- und Carboxylgruppen. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten, je nachdem ob symmetrische oder unsymmetrische Cyanine angestrebt wurden. Da sich die Benzothiazepingruppe nicht in gewünschter Weise Funktionalisieren lässt, erfolgte die Einführung von funktionellen Gruppen bei den unsymmetrischen Chromophoren über die zweite Endgruppe. Hierbei konnten folgende Benzothiazol- und Indolinderivate synthetisiert und eingesetzt werden:



Diese funktionalisierten Endgruppen konnten erfolgreich mit den Intermediaten <u>64</u>, <u>65</u> und <u>82</u> zu Tri- und Pentamethincyaninen umgesetzt werden. Mit Hilfe der in Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisierten Zwischenstufe <u>105</u> gelang auch die Herstellung unsymmetrischer Heptamethincyanine.



Die Kondensation der Intermediate mit den aminierten Donorendgruppen in absolutem Acetanhydrid mit trockenem Pyridin als Base ergab jeweils die an der Aminofunktion acetylierten Farbstoffe. Das Deacetylieren aromatischer Aminofunktion gelingt mit dem Bortrifluorid-Methanol-Komplex in trockenem Methanol in guten Ausbeuten. Problematisch gestaltete sich dabei lediglich die Reinigung der Farbstoffe, was jedoch durch säulenchromatographische Aufarbeitung gelang. Dadurch wird das zeit- und kostspielige Schützen der empfindlichen Aminogruppe mit gängingen Standardreagentien, wie FMOC oder *N*-BOC, und das anschließende Entfernen der Schutzgruppen elegant und günstig umgangen. Die Methode konnte sogar auf Cyanine mit aliphatischen Aminen ausgeweitet werden. Allerdings gestaltet sich dort die Entfernung der Acetylgruppe wesentlich schwieriger als bei den aromatischen Aminen. Zusätzlich muß auch bei der Reinigung des Produktes ein erheblich größerer Aufwand betrieben werden.

Die zweite Synthesestrategie zu neuartigen funktionalisierten Cyaninfarbstoffen führte zu symmetrischen Verbindungen, die in ihren Polymethinketten entsprechend substituiert wurden. Auf dieser Route konnten folgende vier Tri- und Heptamethincyanine erstmalig dargestellt werden:



<u>100, 101</u>

Insgesamt gelang in dieser Dissertation die Darstellung von 21 neuen unsymmetrischen-, vier neuen symmetrischen Cyaninen und eines neuen Intermediats. Mittels der UV/Vis-, der IR-, der Massen- und der Kernresonanzspektroskopie konnten sie vollständig charakterisiert werden. Die Gesamtausbeuten der Farbstoffe lagen mit 30-75% im guten bis sehr guten Bereich für die Farbstoffklasse. Lediglich bei den beiden symmetrischen Trimethincyaninen <u>58</u> und <u>59</u> lag die Ausbeute mit 17 bzw. 21 % weit unter dem Durchschnitt.

Bei <sup>1</sup>H-NMR- und UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen und Vergleichen mit literaturbekannten Verbindungen konnte bei den Cyaninen <u>58</u> und <u>59</u> eine starke Verdrillung nachgewiesen werden. Hier kommt der Brunings-Corwin-Effekt zum Tragen. Infolge des anspruchsvollen Raumbedarfs des aromatischen Substituenten in der Polymethinkette wird das  $\pi$ -System verdrillt. Diese Torsion verursacht eine signifikante bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima der Cyanine um 82 nm bei <u>58</u>, bzw. um 76 nm bei <u>59</u> im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen. Durch die Verdrillung nehmen die Übergangsintensitäten jedoch deutlich ab.

Bei den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zu Solvatochromie konnte gezeigt werden, dass Farbstoffe mit Carboxylgruppe ein anderes Solvatochromieverhalten zeigen als solche mit Aminogruppe. Auch zeigen Farbstoffe mit acetylierter Aminogruppe ein anderes Verhalten als ihre ungeschützten Derivate. Besonders Farbstoffe mit aromatischen Aminogruppen zeigen stark abweichende spektroskopische Eigenschaften. So findet man bei den acetylierten Verbindungen die für Cyaninfarbstoffe typischen schmalen langwelligsten Absorptionsbanden, mit einer sehr geringen negativen Solvatochromie. Dagegen zeichnen sich die freien aromatischen Aminocyanine durch eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima und breite Absorptionsbanden aus und zeigen eine deutlich ausgeprägtere negative Solvatochromie. Durch die Zugabe von Säuren oder sogar durch die Säurespuren in Chloroform erhält man die überwiegend protonierte Form der Amine, die wiederum schmale Absorptionsbanden zeigen. Bei den Carboxylsubstituenten zeigen nur die aliphatisch substituierten Cyanine größere negative Solvatochromie, was auf eine ausgedehntere Ladungsdichteverteilung schließen lässt. Durch die Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von Farbstoffen mit aromatischer Aminogruppe und deren Vergleich mit Anilin konnten weitere Schlussfolgerungen bezüglich der Elektronendichte in den Aminogruppen und den aromatischen Ringen gezogen werden. So konnten die theoretischen Erwartungen zu der Basizität der verschiedenen Endgruppen bestätigt werden. Durch das höhere  $\pi$ -Elektronendonorvermögen der Benzothiazolendgruppe wird die Elektronendichte im aromatischen Ring und an der Aminogruppe, im Vergleich zum Indolinderivat, stärker herabgesetzt. Durch Verlängerung der Polymethinkette wird dieser Elektronenmangel weiter gesteigert, wobei diese Effekte allerdings im Bereich der Messunsicherheit liegen.

Fluoreszenzuntersuchungen zeigten, dass bis auf die Farbstoffe mit freier aromatischer Amingruppe alle untersuchten Verbindungen fluoreszieren. Aus der Fluoreszenz der acetylierten aromatischen Amine kann gefolgert werden, dass diese Farbstoffe, wenn sie kovalent über die Aminofunktion an Polymere gebunden vorliegen, Lichtemission vorweisen sollten. Eine Anknüpfung über die aromatische Carboxylfunktion ist besonders günstig, und lässt sogar eine Verdopplung der Quantenausbeute des entsprechenden Cyanins erreichen.

Somit können Farbstoffe mit aromatischen Carboxyl- und Aminogruppen als Marker eingesetzt werden, da durch die kovalente Einbindung der Farbstoffe über ihre funktionelle Gruppe deren Einfluss am Chromophor weitgehend verloren geht.

Die vorliegende Arbeit zeigt also, dass die neuartigen synthetisierten Cyaninfarbstoffe grundsätzlich als Fluoreszenzmarker eingesetzt werden können. Das Verhalten dieser Chromophore in realen Polymersystemen gilt es in weiterführenden Arbeiten aufzuklären.

Kooperationen mit Arbeitsgruppen, die in der Polymerforschung tätig sind, wurden begonnen, konnten jedoch aufgrund begrenzter personeller Ressourcen noch nicht in gewünschten Maßen erfolgen.

## 6. Experimentalteil

## 6.1. Allgemeines

Folgende Materialien und Geräte wurden zur Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen eingesetzt:

Dünnschichtchromatographie:	DC-Alufolien Kieselgel 60 mit UV-Indikator F254, Fa. Merck		
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm), Fa. Merck		
Schmelzpunkte:	Reichardt Thermovar (unkorrigiert)		
	Büchi 510 (unkorrigiert)		
FT-IR-Spektroskopie:	Bruker Vektor 22		
UV/Vis-Spektroskopie:	Perkin Elmer Lambda 19		
	Varian Cary 300 Bio		
<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie:	200 MHz: Bruker Avance DRX 200		
	300 MHz: Varian VXR 300		
	500 MHz: Bruker Avance DRX 500		
<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie:	125 MHz: Bruker Avance DRX 500		
Massenspektroskopie:	Finnigan MAT 8200, FAB (Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol)		
Fluorszenzspektroskopie:	Fluorolog-3 v.2.2		

#### Elementaranalysen:

Institut für Pharmazeutische Chemie der HHU Düsseldorf

Von einigen der hier synthetisierten Verbindungen konnten bislang keine exakten Elementaranalysen erhalten werden. Dieses Phänomen ist bei Cyaninen in der Literatur ausführlich beschrieben. Als Ursachen werden unvollständige Verbrennung und/oder die Anwesenheit von anorganischen Fremdionen und Fremdstoffen angeführt, die weder NMR-spektroskopisch, noch UV/Vis- oder IR- oder massenspektroskopisch erfasst werden können<sup>[98, 162, 173-175]</sup>. Da alle diese Ursachen auch für die hier beschriebene Verbindungen gelten können, stehen die Abweichungen der Elementaranalysen im Einklang mit Literaturdaten.

#### Danksagungen:

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei einigen Damen und Herren bedanken, die durch ihre tatkräftige Unterstützung zum wesentlichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Frau I. Menzel für die Aufnahme von zahlreichen UV/Vis-Spektren und IR-Spektren. Weiterhin möchte ich mich bei ihr für die Geduld bedanken, mit der sie die großen Probenmengen immer von mir annahm und unverzüglich bearbeitet hat.

Herrn Dr. P. Tommes und Herrn R. Bürgel für die Aufnahme der FAB-Massenspektren. Herrn P. Behm für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Herrn E. Schönstein für die exzellente Versorgung mit Glas, Kaffee und Neuigkeiten aus dem Fußball.

Herrn Dr. B. Mayer für fruchtbare Diskussionen über Cyanine und sein Verständnis bei den "charakteristischen" Gerüchen der o-Aminothiophenole.

Frau I. Reinartz und V. Foremny für Hilfe bei allen Sekretariatsangelegenheiten.

Frau H. Webers und Frau D. Koschel für die netten, aufmunternden Gespräche und die hervorragende Versorgung der Praktika mit Chemikalien.

Herrn HD Dr. K. Schaper für seine Hilfe bei chemischen, spektroskopischen und EDV-Fragen jeglicher Art. Frau Dipl.-Chem. D. Pfiffi für die hilfreiche Unterweisung in die Fluoreszenzspektroskopie.

Frau Dr. S. Köhn für die aufbauende, freundschaftliche und manchmal auch psychologischen Gespräche und kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. S. Beutner möchte ich mich für die ebenso kritische Durchsicht dieser Arbeit, für die vielen guten Tipps, Hinweise und für die gute Zusammenarbeit in den verschiedensten Praktika bedanken. Unsere Gespräche über Bücher und Musik werde ich besonders vermissen!

Meine Laborkollegen Herrn Dr. P. Kolsouzidis und Frau Dipl.-Chem. N. Kiesendahl, sowie Frau Dr. I. Hernandez-Blanco, Herrn Dr. M. Smushkin, Herrn Dr. T. Hoffmann, Herrn Dipl.-Chem. S. Kock, Herrn Dipl.-Chem. S. Herweg, Herrn B. Sc. C. Hundsdörfer und Frau B. Sc. M. Korpak danke ich herzlich für die nette Arbeitsatmosphäre und die vielen netten Momente miteinander.

Allen anderen Kollegen und Kolleginnen des Instituts für eine schöne und angenehme Forschungszeit und vieles anderes.

Herrn J. Presche möchte ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und seine Freundschaft danken.

Herrn Dr. C. Stromberg danke ich für seine Freundschaft, ständige Hilfsbereitschaft und unsere schöne Studienzeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau A. K. Engbrodt, für ihre Unterstützung, Vertrauen, Kraft und ihre schier unendliche Geduld während meines Studiums.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken.

#### 6.2. Versuchsdurchführungen

#### 6.2.1.1. V1.1: 2-Ethylsulfanylbenzothiazol 8



50.2 g (300 mmol) 2-Mercaptobenzothiazol <u>7</u> werden in 150 ml 10 %iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 25 °C innerhalb von 30 Minuten 46.3 g (300 mmol) Diethylsulfat zugetropft. Anschließend wird 40 Minuten gerührt, wobei sich das entstandene Öl von der wässrigen Phase trennt. Das Rohprodukt wird mit Hilfe von Dichlormethan von der wässrigen Phase getrennt und im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute:	43.2 g (221 mmol), 74 % (Lit. <sup>[92]</sup> : 66 %)		
	$C_9H_9NS_2$ , M = 195.30 g/mol		
Siedepunkt:	92 °C (0.1 mbar) (Lit. <sup>[84]</sup> : 135 °C (1.3 mbar))		

#### 6.2.1.2. V1.2: 3-Ethylbenzothiazol-2-on 12



43.2 g (221 mmol) 2-Ethylsulfanylbenzothiazol **8** und 34.1 g (221 mmol) Diethylsulfat werden sechs Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 110 - 120 °C erhitzt. Der erstarrte Kolbeninhalt wird in 205 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 82 ml 25%iger Natronlauge versetzt. Die entstandene organische Phase setzt sich am Kolbenboden ab, wird mit Hilfe von Methylenchlorid von der wässrigen Phase getrennt und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

#### 6.2.1.3. V1.3: N-Ethyl-2-aminobenzothiol 16

52.5 g des Rohproduktes aus Versuch 1.2 werden in 180 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung aus 115 g (2.05 mol) Kaliumhydroxid in 200 ml Ethanol 60 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt ist, wird vom entstandenen Kaliumcarbonat abfiltriert und der Rückstand mit



Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und in 150 ml Wasser aufgenommen. Die stark alkalische Lösung wird auf dem Eisbad mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Das braune Öl, das sich dabei bildet, wird abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit Toluol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen fraktioniert destilliert.

Ausbeute:21.5 g (140.3 mmol), 65 % bezogen auf  $\underline{8}$  (Lit.<sup>[84]</sup>: 40 %)C\_8H\_{11}NS, M = 153.24 g/molSiedepunkt: $57 \text{ °C} (0.2 \text{ mbar}) (\text{Lit.}^{[92]}: 129 - 130 \text{ °C} (27 \text{ mbar}))$ 

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>300</sub>** (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.10 (t, 3 H, H-10, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz), 3.02 (m, 2 H, H-9), 4.76 (bb, 1 H, H-8), 6.49 (m, 2 H, H-3, H-4), 7.18 (m, 2 H, H-5, H-6).

#### 6.2.2.1. V2.1: 2-Methylsulfanylbenzothiazol 9



Zu einer Lösung aus 50.2 g (300 mmol) 2-Mercaptobenzothiazol <u>7</u> in 150 ml 10%iger Natronlauge werden unter starkem Rühren bei 25 °C innerhalb von 40 Minuten 42.6 g (300 mmol) Iodmethan zugetropft. Anschließend wird weitere 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene gelbe Öl setzt sich am Kolbenboden ab und kristallisiert aus. Das Rohprodukt wird von der wässrigen Phase getrennt und im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute:	50.1 g (276 mmol), 92 %
	$C_8H_7NS_2$ , M = 181.27 g/mol
Siedepunkt:	80 - 81 °C (0.1 mbar) (Lit. <sup>[92]</sup> : 174 - 176 °C (27 mbar))
Schmelzpunkt:	52 °C (Lit. <sup>[92]</sup> : 52 °C)

## 6.2.2.2. V2.2: 3-Methyl-2-methylsulfanylbenzothiazoliumiodid <u>11</u>



50.1 g (276 mmol) 2-Methylsulfanylbenzothiazol  $\underline{9}$  und 39.2 g (276 mmol) Iodmethan werden 48 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C erhitzt. Der erstarrte Kolbeninhalt wird gemörsert, mit wenig Aceton gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 73.1 g (226.2 mmol), 82 %

 $C_9H_{10}NS_2I$ , M = 323.21 g/mol

**Schmelzpunkt:** 146 °C

#### 6.2.2.3. V2.3: 3-Methylbenzothiazol-2-on <u>13</u>

73.1 g (226 mmol) 3-Methyl-2-methylsulfanylbenzothiazoliumiodid <u>11</u> werden in 150 ml dest. Wasser gelöst. Unter Eisbadkühlung werden zu dieser Lösung unter starkem Rühren langsam 47 ml 40%iger Natronlauge zugetropft. Nach beendeter



Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein gelbes Öl am Kolbenboden bildet. Die wässrige Phase wird mit Hilfe von Dichlormethan extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

#### 6.2.2.4. V2.4: *N*-Methyl-2-aminobenzolthiol <u>17</u>



56.6 g des Rohproduktes aus Versuch 2.3 werden in 180 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung aus 115 g (2.05 mol) Kaliumhydroxid in 180 ml Ethanol 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Das entstandene Kaliumcarbonat wird abgenutscht und das Ethanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in 150 ml Wasser aufgenommen und auf dem Eisbad mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, wobei sich ein gelbes Öl bildet. Die organische Phase wird separiert, die wässrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen fraktioniert destilliert.

Ausbeute:26.9 g (193 mmol), 85 %, bezogen auf das 11 $C_7H_9NS, M = 139.22$  g/molSiedepunkt:52 °C (0.2 mbar) (Lit.<sup>[92]</sup>: 126 °C (24 mbar))

# 6.2.3. V3: 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>21</u>





fünf Stunden erhitzt. Das entstandene orangenfarbene Öl wird in 20 ml Ethanol aufgenommen und tropfenweise mit 70% iger Perchlorsäure versetzt. Die Kristallisation setzt nach einiger Zeit unter mäßigem Rühren bei Raumtemperatur ein. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 35.1 g (105 mmol), 75 % (Lit.<sup>[84]</sup>: 74 %)

 $C_{14}H_{20}CINO_4S$ , M = 333.83 g/mol

**Schmelzpunkt:** 210 - 211 °C (Lit.<sup>[84]</sup>: 211 - 212 °C)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.13 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 1.29 (s, 3 H, H-16<sub>ax</sub>), 1.65 (s, 3 H, H-15<sub>eq</sub>), 2.25 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>,  ${}^{2}J$  = 12.4 Hz), 2.99 (s, 1 H, H-12), 3.15 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>,  ${}^{2}J$  = 12.4 Hz), 4.26 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.1 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.1Hz), 4.62 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.0 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.0Hz), 7.67 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.2 Hz), 7.79 (dd, 1 H, H-9,  ${}^{3}J$  = 7.9 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.0 Hz), 7.81 (dt, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.3 Hz), 7.86 (dd, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz,  ${}^{4}J$  = 0.9 Hz).

# 6.2.4. V4: 2,2,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>22</u>

nol) *N*-Methyl- N-Methyl- N-Methyl-N-Methyl-

In einem 250 ml Glaskolben werden 18.0 g (129 mmol) *N*-Methyl-2-aminobenzolthiol <u>17</u> mit 12.7 g (129 mmol) Mesityloxid <u>18</u>

fünf Stunden erhitzt. Das entstandene rote Öl wird in 85 ml Ethanol aufgenommen und tropfenweise mit 70% iger Perchlorsäure versetzt. Die Kristallisation setzt unter mäßigem Rühren nach einiger Zeit bei Raumtemperatur ein. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 29.6 g (92.6 mmol), 72 %

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>4</sub>S, M = 319.80 g/mol

**Schmelzpunkt:** 191 °C (Lit.<sup>[91]</sup>: 191 °C)

#### <sup>1</sup>**H–NMR**<sub>200</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.36 (s, 3 H, H-15), 1.67 (s, 3 H, H-14), 2.33 (d, 1 H, H-3 <sub>ax</sub>, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz), 2.96 (s, 3 H, H-12), 2.46 (d, 1 H, H-3 <sub>eq</sub>, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz), 4.00 (s, 3 H, H-13), 7.62 – 7.83 (m, 4 H, H-6, H-7, H-8, H-9).

## 6.2.5. V5: 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2methylenindolin <u>26</u>

20.0 g (115 mmol) frisch destilliertes 1,3,3-Trimethyl-2methylenindolin  $\underline{24}$  werden in 50 ml konzentrierte Schwefelsäure getropft, wobei die Temperatur der



20 ml konzentrierter Schwefelsäure und 4.6 g rauchender Salpetersäure tropfenweise so dazugegeben, dass die Temperatur dabei nicht über 5 °C steigt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch drei Stunden in einem Kochsalz-Eis-Bad weitergerührt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Die Lösung wird dann auf Eiswasser gegossen und filtriert. Das Filtrat wird mit Natriumhydroxid alkalisch gestellt und es bildet sich ein gelber Feststoff. Dieser wird mit viel Wasser gewaschen, in Diethylether gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt aus einem Gemisch aus Dichlormethan/n-Hexan 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 11.22 g (51.40 mmol), 45 % (Lit.<sup>[97]</sup>: 73 %)

 $C_{12}H_{14}N_2O_2$ , M = 218.26 g/mol

**Schmelzpunkt:** 100 °C (Lit.<sup>[97]</sup>: 98 – 100 °C)

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>200</sub>** (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.37 (s, 6 H, H-12, H-13), 3.13 (s, 3 H, H-10), 4.11 (s, 2 H, H-11), 6.52 (d, 1 H, H-7, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz), 7.93 (d, 1 H, H-4, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz), 8.14 (dd, 1 H, H-6, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz).

## 6.2.6. V6: 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2methylenindolin <u>28</u>



Eine Mischung aus 6.0 g (28 mmol) 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-

2-methylenindolin <u>26</u> und 37.3 g (165 mmol) Zinn(II)-chlorid-dihydrat in 183 ml konzentrierter Salzsäure wird zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird auf Eiswasser gegossen und mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gestellt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird in Diethylether gelöst. Zusätzlich wird die wässrige Lösung mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeengt und man erhält einen bläulich weißen Niederschlag. Dieser wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.47 g (18.4 mmol), 67 % (Lit.<sup>[97]</sup>: 71 %)

 $C_{12}H_{16}N_2$ , M = 188.27 g/mol

**Schmelzpunkt:** 99 °C (Lit.<sup>[97]</sup>: 98 – 100 °C)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>200</sub>** (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.32 (s, 6 H, H-12, H-13), 2.99 (s, 3 H, H-10), 3.30 (bb, 2 H, H-14), 3.74 (s, 2 H, H-11), 6.35 (d, 1 H, H-7, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz), 6.53 – 6.61 (m, 2 H, H-4, H-6)

# 6.2.7. V7: 5-Amino-1,2,3,3-tetramethyl-3*H*-indolium perchlorat <u>30</u>

Zu einer Lösung aus 3.00 g (15.9 mmol) 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin **28** in 16 ml absolutem Ethanol werden 1.4 ml 70%ige Perchlorsäure zugetropft. Danach wird das



Gemisch zehn Minuten bei Raumtemperatur, 15 Minuten bei 0 °C und anschließend 45 Minuten auf einem Eis-Kochsalz-Bad weitergerührt. Der ausgefallene Feststoff wird aus absolutem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute:3.76 g (13.0 mmol), 82 % $C_{12}H_{17}CIN_2O_4, M = 288.73 \text{ g/mol}$ Schmelzpunkt: $196 - 197 \ ^\circ C (\text{Lit.}^{[176]}: \text{als Iodid: } 190 - 191 \ ^\circ C)$ 

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.42 (s, 6 H, H-12, H-13), 2.60 (s, 3 H, H-11), 3.84 (s, 3 H, H-10), 5.80 (s, 2 H, H-14), 6.66 (dd, 1 H, H-6, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz), 6.78 (d, 1 H, H-4, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz), 7.49 (d, 1 H, H-7, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz).

### 6.2.8. V8: 5-Nitro-1-ethyl-3,3-dimethyl-2methylenindolin <u>27</u>



19.19 g (102.0 mmol) frisch destillierte 2-Ethyl-3,3-di-

methyl-2-methylenindolin <u>25</u> werden in 44.00 ml konzentrierte Schwefelsäure getropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung unter 5 °C gehalten wird. Zu dieser Lösung wird ein Gemisch aus 17.5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 4.02 g rauchender Salpetersäure tropfenweise so dazugegeben, dass die Temperatur dabei nicht über 5 °C steigt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch drei Stunden auf dem Kochsalz-Eis-Bad weitergerührt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die Lösung wird dann auf Eiswasser gegossen und filtriert. Das Filtrat wird mit Natriumhydroxid alkalisch gestellt. Dabei bildet sich ein gelber Feststoff. Dieser wird mit viel Wasser gewaschen, in Diethylether gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt aus einem Gemisch aus Dichlormethan/n-Hexan 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 11.61 g (49.98 mmol), 49 %

 $C_{13}H_{16}N_2O_2$ , M = 232.28 g/mol

**Schmelzpunkt:** 102 – 103 °C

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>200</sub>** (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.22 (t, 3 H, H-11,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 1.36 (s, 6 H, H-13, H-14), 3.63 (q, 2 H, H-10,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.10 (d, 1 H, H-12b,  ${}^{2}J$  = 2.5 Hz), 4.15 (d, 1 H, H-12a,  ${}^{2}J$  = 2.5 Hz), 6.50 (d, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 8.8 Hz), 7.93 (d, 1 H, H-4,  ${}^{4}J$  = 2.3 Hz), 8.13 (dd, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 8.8 Hz,  ${}^{4}J$  = 2.3 Hz).

## 6.2.9. V9: 5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethyl-2methylenindolin <u>29</u>



Eine Mischung aus 5.00 g (21.5 mmol) 5-Nitro-1-ethyl-3,3-

trimethyl-2-methylenindolin <u>27</u> und 29.1 g (129 mmol) Zinn(II)-chlorid-dihydrat in 144 ml konzentrierter Salzsäure wird zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird auf Eiswasser gegossen und mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gestellt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird in Diethylether gelöst. Zusätzlich wird die wässrige Lösung mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingeengt und man erhält einen bläulich weißen Niederschlag. Dieser wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.20 g (10.9 mmol), 51 %

 $C_{13}H_{18}N_2$ , M = 202.30 g/mol

**Schmelzpunkt:** 101 – 103 °C

<sup>1</sup>H–NMR<sub>200</sub> (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.14 (t, 3 H, H-11,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.31 (s, 6 H, H-13, H-14), 3.51 (q, 2 H, H-10,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 3.72 (d, 1 H, H-12,  ${}^{2}J$  = 1.4 Hz), 3.77 (d, 1 H, H-12,  ${}^{2}J$  = 1.4 Hz), 6.34 (d, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz), 6.49 (dd, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz,  ${}^{4}J$  = 2.3 Hz), 6.56 (d, 1 H, H-4,  ${}^{4}J$  = 2.3 Hz).

### 6.2.10. V10: 5-Amino-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*indolium perchlorat <u>31</u>



Zu einer Lösung aus 1.30 g (6.43 mmol) 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin **29** in 7 ml absolutem Ethanol  $Clo_4^{\ominus}$   $(lo_4^{\ominus})^{10}$   $(lo_4^{\ominus})$ 

Ausbeute: 1.36 g (4.49 mmol), 70 %

 $C_{13}H_{19}ClN_2O_4$ , M = 302.76 g/mol

**Schmelzpunkt:** 202 – 204 °C

<sup>1</sup>**H–NMR**<sub>200</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.39 (t, 3 H, H-11,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 1.42 (s, 6 H, H-13, H-14), 2.66 (s, 3 H, H-12), 4.34 (q, 2 H, H-10,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 5.82 (bb, 2 H, H-15), 6.67 (dd, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 8.7 Hz,  ${}^{4}J$  = 2.2 Hz), 6.80 (d, 1 H, H-4,  ${}^{4}J$  = 2.1 Hz), 7.54 (d, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 8.7 Hz).

## 6.2.11. V11: 1-(3-Phthalimidopropyl)-2,3,3trimethylindolium bromid <u>34</u>



4.8 g (30 mmol) 2,3,3-Trimethylindolin  $\underline{32}$  und 8.1 g (30 mmol) *N*-(3-Brompropyl)-phthalimid  $\underline{33}$  werden in

einem 100 ml Einhalskolben vier Stunden auf 110 °C erhitzt. Es entsteht eine viskose,

violettrote Masse, die durch Abkühlung erstarrt. Die gemörserte Substanz wird zweimal mit je 60 ml Diethylether gewaschen und dann getrocknet.

Ausbeute: 12.3 g (28.8 mmol), 96 % (Lit.<sup>[177]</sup>: 98 %)

 $C_{22}H_{23}BrN_2O_2$ , M = 427.34 g/mol

**Schmelzpunkt:** 91 - 92 °C (Lit.<sup>[177]</sup>: 89 – 92 °C)

## 6.2.12. V13: 1-(3-Aminopropyl)-2,3,3trimethylindolium bromid <u>35</u>



In einem 250 ml Rundkolben werden die 12.3 g

(28.8 mmol) 1-(3-Phthalimidopropyl)-2,3,3-trimethylindolium bromid <u>34</u> in 105 ml konzentrierter Salzsäure fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die rote Lösung wird zwei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird die ausgefallene, kristalline Phthalsäure abfiltriert. Durch Alkalisieren des gelbbraunen Filtrates mit halbkonzentrierter Ammoniaklösung entsteht ein milchiger Niederschlag. Der Feststoff wird von der Flüssigkeit abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.2 g (20 mmol), 70 % (Lit.<sup>[177]</sup>: 70 %)

 $C_{14}H_{21}BrN_2$ , M = 297.24 g/mol

**Schmelzpunkt:** 205 - 206 °C (Lit.<sup>[177]</sup>: 202 – 207 °C)
### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>300</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.37 (s, 6 H, H-15, H-16), 1.65 (s, 3 H, H-14), 2.85 – 2.89 (m, 2 H, H-12), 3.32 – 3.36 (m, 2 H, H-12), 3.63 (t, 2 H, H-10, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz), 6.70 – 7.23 (m, 4 H, H-4, H-5, H-6, H-7).

**IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3450 (N-H Valenz), 2980 (C-H Valenz), 1605, 1575, 1485, (Ringschwingung), 1265 (C-N Valenz).

### 6.2.13. V13: *N*-Hydroxymethylphthalimid <u>38</u>



Eine Mischung aus 51.1 g (348 mmol) Phthalimid <u>36</u>, 26 ml

37% ige Formaldehydlösung <u>37</u> und 175 ml Wasser wird in einem 500 ml Rundkolben solange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Die Lösung wird dann über Nacht gekühlt. Der ausgefallene, weiße Feststoff wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 61.3 g (346 mmol), 99 % (Lit.<sup>[177]</sup>: 99 %)

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>, M = 177.16 g/mol

**Schmelzpunkt:** 138 - 140 °C (Lit.<sup>[99]</sup>: 137 - 141 °C)

### 6.2.14. V14: 5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-2methylenindolin <u>40</u>



Zu einer im 500 ml Zweihalskolben vorgelegten, kräftig

gerührten Lösung von 34.6 g (200 mol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin <u>24</u> in 180 ml konzentrierter Schwefelsäure werden bei Raumtemperatur innerhalb von 45 Minuten Portionsweise 35.4 g (200 mol) *N*-Hydroxymethylphthalimid <u>38</u> gegeben. Sobald das Gemisch gelöst ist, wird dieses 70 Stunden weitergerührt. Danach wird die dunkelviolette Lösung auf 200 ml Eiswasser geschüttet und vorsichtig mit halbkonzentrierter Ammoniaklösung alkalisiert, wobei sich Farbe und Konsistenz des Reaktionsgemisches verändern. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit Diethylether gewaschen und aus einem 1:1 Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol umkristallisiert.

21.5 g (62.0 mmol) von dem entstandenen 5-Phthalimidomethyl-1,3,3-trimethyl-2methylen-indolin <u>39</u> werden mit 187 ml konzentrierter Salzsäure zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelviolette Lösung wird über Nacht gekühlt, der ausgefallene Feststoff abgetrennt und das Filtrat mit halbkonzentrierte Ammoniaklösung alkalisiert. Das ölige Produkt wird durch mehrfaches Extrahieren mit Diethylether isoliert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Durch Vakuumdestillation erhält man das reine Produkt.

Ausbeute: 4.46 g (22.0 mmol), 35 % (Lit.<sup>[177]</sup>: 33 %)

 $C_{13}H_{18}N_2$ , M = 202.30 g/mol

**Siedepunkt:** 85 - 88 °C bei 0.01 mbar, (Lit.<sup>[100]</sup>: 146 – 148 °C bei 2.7 mbar)

<sup>1</sup>H–NMR<sub>500</sub> (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.34 (s, 6 H, H-12, H-13), 3.02 (s, 3 H, H-10), 3.78 (s, 2 H, H-11), 3.84 – 3.87 (m, 2 H, H-14), 6.48 (d, 1 H, H-7, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 7.07 - 7.10 (m, 2 H, H-4, H-6).

#### 6.2.15. V15: 4-Hydazinobenzoesäure 42



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und

Innenthermometer werden 40 ml konzentrierte Salzsäure, 60 ml Eiswasser und 13.6 g (0.10 mol) p-Aminobenzoesäure <u>41</u> gelöst. Die Mischung wird im Eisbad gekühlt. Bei 0 °C wird eine Lösung aus 36 ml Wasser und 7.00 g (0.10 mol) Natriumnitrit zugetropft. Dabei entsteht eine homogene Lösung. Nach 30 Minuten Rühren wird wiederum bei 0 °C eine Lösung aus 70 ml konzentrierter Salzsäure und 68.0 g (0.30 mol) Zinn(II)-chlorid-dihydrat zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird der entstandene weiße Feststoff abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

## 6.2.16. V16: [(3-Methylbut-2-yliden)hydrazino] benzoesäure <u>44</u>

5.00 g (26.5 mmol) g des Rohproduktes aus **V15** und 4.60 g (53.1 mmol) 3-Methyl-2butanon <u>43</u> werden in 132 ml Wasser gelöst. Schon nach wenigen Minuten fällt das Hydrazon <u>44</u> aus. Man rührt noch zwei Stunden lang bei Raumtemperatur, stellt die Lösung zum Auskristallisieren in den Kühlschrank und saugt nach einigen Stunden den Feststoff ab. Das Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung im Weiteren eingesetzt.

### 6.2.17. V17: 2,3,3-Trimethylindol-5carbonsäure <u>45</u>



Unter Argonatmosphäre werden 6.18 g (28.0 mmol) [(3-Methylbut-2-yliden)hydrazino] benzoesäure <u>44</u> in 47 ml Eisessig 3.5 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Essigsäure abgedampft und der rote ölige Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute:2.60 g (12.8 mmol), 46 % $C_{12}H_{13}NO_2$ , M = 203.24 g/molSchmelzpunkt:209 - 210 °C (Lit. [102]: 210 - 212 °C)

### 6.2.18. V18: 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5-carboxy-3*H*-indolium iodid <u>47</u>



In einem 100 ml Zweihalskolben unter Argonatmosphäre

werden 2.60 g (12.8 mmol) 2,3,3-Trimethylindol-5-carbonsäure <u>45</u> und 7.72 g (49.4 mmol) Ethyliodid <u>46</u> in 30 ml Acetonitril 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wird in 300 ml Diethylether getropft und der ausfallende Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.89 g (5.26 mmol), 41 %

 $C_{14}H_{18}INO_2$ , M = 359.21 g/mol

**Schmelzpunkt:** 232 - 234 °C (Lit.<sup>[102]</sup>: 233 – 234 °C)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.45 (t, 3 H, H-11,  ${}^{3}J$  = 6.9 Hz), 1.60 (s, 6 H, H-13, H-14), 2.88 (s, 3 H, H-12), 4.52 (q, 2 H, H-10,  ${}^{3}J$  = 6.9 Hz), 8.10 (m, 3 H, H-4, H-6, H-7).

# 6.2.19. V19: Kalium-2,3,3-trimethyl-3*H*-indol-5-yl sulfonat <u>49</u>



13.06 g (150 mmol) 3-Methyl-2-butanon <u>43</u> und 10.00 g (53 mmol) p-Hydrazinobenzolsulfonsäure <u>48</u> werden in 30 ml Eisessig für drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Der rosa Niederschlag wird am nächsten Tag abgesaugt und mehrmals mit kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Dann wird in möglichst wenig Methanol gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter kräftigem Rühren eine Lösung aus 2.97 g (53.0 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Isopropanol zufließen. Der ockerfarbene Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether/Isopropanol (1:1) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 14.70 g (39.00 mmol), 73 %

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>KNO<sub>3</sub>S, M = 277.39 g/mol

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>200</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.24 (s, 6 H, H-11, H-12), 2.21 (s, 3 H, H-10), 7.32 (d, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 7.9 Hz), 7.53 (dd, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 7.9 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.6 Hz), 7.61 (d, 1 H, H-4,  ${}^{4}J$  = 1.6 Hz).

### 6.2.20. V20: 1-(5-Carboxypentyl)-2,3,3-Trimethyl-5-sulfonato-3*H*indolium bromid <u>51</u>

2.00 g (7.21 mmol) Kalium-2,3,3-trimethyl-3Hindol-5-yl sulfonat <u>49</u> und 1.76 g (9.00 mmol) 6-Bromhexansäure <u>50</u> werden in 18 ml o-Dichlorbenzol bei 130 °C 15 Stunden unter



Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Nach Erkalten wird vom Lösungsmittel dekantiert, der Rückstand fein gemörsert, mehrmals mit Isopropanol und zuletzt mit Diethylether gewaschen. Anschließend wird der Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 2.36 g (5.00 mmol), 69 %

 $C_{17}H_{23}BrKNO_5S$ , M = 472.44 g/mol

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.52 (s, 6 H, H-17, H-18), 1.65 (m, 4 H, H-12, H-13), 1.85 (quint, 2 H, H-11,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz), 2.30 (t, 2 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 2.80 (s, 3 H, H-16), 4.48 (q, 2 H, H-10,  ${}^{3}J$  = 7.7 Hz), 7.82 (m, 1 H, H-6), 7.94 (m, 1 H, H-7), 8.05 (s, 1 H, H-4).

#### 6.2.21. V21: 6-Nitro-2-methylbenzothiazol 53

Zu 100 ml konzentrierter Schwefelsäure werden 14.92 g (100.0 mmol) 2-Methylbenzothiazol **52** zugetropft, wobei die



Temperatur der Lösung zwischen 10 - 20 °C gehalten wird. Danach wird ein Gemisch von 11 ml konzentrierter und 15 g rauchender Salpetersäure bei einer Innentemperatur von 5 - 10 °C dazugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung eine Stunde bei

Raumtemperatur weitergerührt und anschließend auf Eis gegossen. Das ausgefallene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute:11.91 (61.33 mmol), 61 % $C_8H_6N_2O_2S$ , M = 194.21 g/molSchmelzpunkt:172 – 173 °C (Lit. [107]: 168 - 169 °C)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>200</sub>** (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 2.92 (s, 3 H, H-10), 8.04 (d, 1 H, H-4, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz), 8.34 (dd, 1 H, H-5, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz), 8.78 (d, 1 H, H-7, <sup>4</sup>J = 2.3 Hz).

### 6.2.22. V22: 6-Nitro-2,3-dimethylbenzothiazolium methylsulfat <u>55</u>



2.00 g (10.3 mmol) 6-Nitro-2-methylbenzothiazol 53

und 1.30 g (10.3 mmol) Dimethylsulfat <u>54</u> werden eine Stunde in 6.00 ml Toluol gekocht. Das ausgefallene Salz wird mit Toluol und Aceton gewaschen.

Ausbeute: 2.30 g (7.18 mmol), 70 %

 $C_{10}H_{12}N_2O_6S_2$ , M = 320.34 g/mol

**Schmelzpunkt:** 201 – 203 °C (Lit.<sup>[178]</sup>: 203 – 204 °C)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>200</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 3.23 (s, 3 H, H-10), 3.35 (s, 3 H, H-Methylsulfonat), 4.25 (s, 3 H, H-11), 8.51 (d, 1 H, H-4,  ${}^{3}J$  = 9.3 Hz), 8.68 (dd, 1 H, H-5,  ${}^{3}J$  = 9.3 Hz,  ${}^{4}J$  = 2.3 Hz), 9.42 (d, 1 H, H-7,  ${}^{4}J$  = 2.1 Hz).

### 6.2.23. V23: 6-Amino-2,3-dimethylbenzothiazolium methylsulfat <u>56</u>





Aktivkohle (10 % Pd) werden in 150 ml Methanol in einem Kolben unter Wasserstoff-Atmosphäre 24 Stunden gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.9 g (3.1 mmol), 61 %

 $C_{10}H_{14}N_2O_4S_2$ , M = 290.35 g/mol

**Schmelzpunkt:** 164 – 166 °C

<sup>1</sup>**H–NMR**<sub>200</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 3.00 (s, 3 H, H-10), 3.37 (s, 3 H, H-Methylsulfonat), 4.05 (s, 3 H, H-11), 6.03 (bb, 2 H, H-12), 7.03 (dd, 1 H, H-5,  ${}^{3}J = 9.1$  Hz,  ${}^{4}J = 2.2$  Hz), 7.27 (d, 1 H, H-7,  ${}^{4}J = 2.2$  Hz), 7.88 (d, 1 H, H-4,  ${}^{3}J = 9.1$  Hz).

6.2.24. V24: 4-[2-(o-Carboxyphenyl)-3-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-5*H*-benzo[*b*]-1,4-thiazepin-4-yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>58</u>



In einem 25 ml Rundkolben werden 1.0 g (3.0 mmol) 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>21</u>, 0.22 g (1.5 mmol) Phthalsäureanhydrid <u>57</u> und 0.25 g (3.1 mmol) Natriumacetat in 10 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und für 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird in kalten Diethylether eingetropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in Methanol gelöst und aus Diethylether gefällt.

Ausbeute: 352 mg (0.505 mmol) 17 %

 $C_{36}H_{41}ClN_2O_6S_2$ , M = 697.30 g/mol

**Schmelzpunkt:** 221 – 222 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 566 nm (4.37)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 62.01	H 5.93	N 4.02
	gef.(%):	C 62.53	H 5.69	N 3.98

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.15, 1.17, 1.30, 1.32 (jeweils: s, 3 H, H-15, H-16, H-30, H-31), 1.26 (t, 3 H, H-14 oder H-33,  ${}^{3}J$  = 6.8 Hz), 1.34 (t, 3 H, H-14 oder H-33,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 2.33 (d, 1 H, H-3 oder H-20,  ${}^{2}J$  = 12.6 Hz), 2.35 (d, 1 H, H-3 oder H-20,  ${}^{2}J$  = 13.0 Hz), 2.99 (d, 1 H, H-3 oder H-20,  ${}^{2}J$  = 12.6 Hz), 3.01 (d, 1 H, H-3 oder H-20,  ${}^{2}J$  = 12.9 Hz), 4.37 (qd, 1 H, H-13 oder H-32,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.04 Hz), 4.47 – 4.57 (m, 3 H, H-13 oder H-32), 6.85 (s, 1 H, H-12 oder H-18), 7.52 (t, 1 H, H-8 oder H-24,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz), 7.53 (t, 1 H, H-8 oder H-24,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz), 7.54 - 7.90 (m, 10 H, H-6, H-7, H-9, H-12 oder H-18, H-23, H-25, H-26, H-37, H-38, H-39), 8.24 (d, 1 H, H-36,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 11.85, 12.75 (C-14, C-33), 27.19, 27.21, 31.10, 31.37 (C-15, C-16, C-30, C-31), 42.32, 43.57 (C-3, C-20), 52.23, 53.59 (C-13, C-32), 99.41 (C-12 oder C-18), 122.29, 124.45, 125.69, 131.34, 131.51, 132.20, 132.86, 134.15, 135.47, 136.44 (C-6, C-7, C-9, C-12 oder C-18, C-23, C-25, C-26, C-37, C-38, C-39), 129.63, 129.65 (C-8, C-24), 58.01, 59.77, 108.60, 128.65, 129.33, 142.00, 142.10, 144.65, 163.20, 172.07, 173.30, 183.30 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-17, C-19, C-21, C-28, C-29, C-34, C-35, C-40).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3424 (O-H Valenz), 2973 (C-H Valenz), 1678 (C=O Valenz), 1528 (N-H Deformation), 1499, 1463, 1440, 1420 (Ringschwingung), 1367, 1340, 1227 (C-N Valenz), 1092 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 78: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 58

#### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%): 596 (2) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 582 (3), 581 (9), 580 (21) [M-ClO<sub>4</sub>-OH]<sup>+</sup>, 579 (47) [M-ClO<sub>4</sub>-OH-H]<sup>+</sup>, 578 (2), 490 (3), 461 (3), 460 (7), 391 (2), 360 (3), 258 (5), 257 (4), 256 (3), 245 (4), 244 (5), 243 (4), 231 (2), 218 (7), 217 (3), 216 (6), 206 (3), 205 (4), 204 (7), 203 (3), 202 (7).

### 6.2.25. V25: 4-[2-(o-Carboxyphenyl)-3-(2,2,5-trimethyl-2,3-dihydro-5*H*benzo[*b*]-1,4-thiazepin-4-yliden)prop-1-enyl]-2,2,5-trimethyl-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>59</u>



In einem 25 ml Rundkolben werden 0.960 g (1.43 mmol) 5-Methyl-2,2,4-trimethyl-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>22</u>, 0.106 g (0.715 mmol) Phthalsäureanhydrid <u>57</u> und 0.117 g (1.43 mmol) Natriumacetat in 5.0 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und für 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird in kaltem Diethylether eingetropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, in Methanol gelöst und aus Diethylether gefällt. Die Reinigung des Farbstoffes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1.

Ausbeute: 201 mg (0.300 mmol) 21 %

 $C_{34}H_{37}ClN_2O_6S_2$ , M = 669.25 g/mol

**Schmelzpunkt:** 214 – 215 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 560 (4.32)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 61.02	H 5.57	N 4.19
	gef.(%):	C 62.86	Н 5.53	N 3.95

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.18, 1.19 (jeweils: s, 3 H, H-14, H-29), 1.32 (s, 6 H, H-15, H-30), 2.33 (d, 1 H, H-3 oder H-19,  ${}^{2}J$  = 12.8 Hz), 2.46 (d, 1 H, H-3 oder H-19,  ${}^{2}J$  = 13.0 Hz), 2.94 (d, 2 H, H-3, H-19,  ${}^{2}J$  = 12.9 Hz), 3.99 (s, 6 H, H-13, H-31), 6.93 (s, 1 H, H-12 oder H-17), 7.49 - 7.53 (m, 2 H, H-8, H-23), 7.66 – 7.98 (m, 10 H, H-6, H-7, H-9, H-12 oder H-17, H-22, H-24, H-25, H-35, H-36, H-37), 8.30 (d, 1 H, H-34,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz).

#### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 26.99, 27.33 (C-15, C-30), 30.83, 31.49 (C-14, C-29), 42.51, 42.63 (C-3, C-20), 45.26, 47.95 (C-13, C-31), 101.01 (C-12, oder C-17), 122.22, 124.79, 126.00, 131.37, 131.54, 132.33, 132.79, 134.64, 135.42, 136.39 (C-6, C-7, C-9, C-12 oder C-17, C-22, C-24, C-25, C-35, C-36, C-37), 122.31 (C-34), 129.54, 129.72 (C-8, C-24), 58.28, 60.37, 107.93, 127.93, 128.40, 141.96, 144.74, 145.90, 162.66, 173.11, 173.57, 183.32 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-16, C-18, C-20, C-27, C-28, C-32, C-33, C-38).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3421 (O-H Valenz), 2965 (C-H Valenz), 1675 (C=O Valenz), 1532 (N-H Deformation), 1502, 1467, 1403 (Ringschwingung), 1354, 1216, 1184 (C-N Valenz), 1093 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 79: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 59

#### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%): 553 (3) [M-ClO<sub>4</sub>-O]<sup>+</sup>, 552 (7) [M-ClO<sub>4</sub>-OH]<sup>+</sup>, 551 (14) [M-ClO<sub>4</sub>-OH-H]<sup>+</sup>, 482 (3), 461 (2), 460 (7), 391 (2), 308 (23), 307 (100), 306 (2), 305 (3), 244 (5), 243 (5), 242 (6), 231 (2), 230 (3), 229 (3), 218 (2), 206 (3), 205 (3), 204 (8), 203 (3), 202 (5).

## 6.2.26. V26: 4-(2-Anilidovinyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzo[b]1,4-thiazepinium perchlorat 64



1.85 g (5.54 mmol) 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-5*H*-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>**21**</u> und 1.09 g (5.54 mmol) Diphenylformamidin werden in 15 ml Acetanhydrid (abs.) vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.72 g (3.94 mmol), 71 %

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S, M = 436.95 g/mol

**Schmelzpunkt:** 234 °C (Lit.<sup>[84]</sup>: 234 - 235 °C)

**UV/VIS** (DMSO):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 391 nm (4.74)

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.25 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.31 (s, 3 H, H-15), 1.47 (s, 3 H, H-16), 2.05 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.2 Hz), 3.70 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.1 Hz), 4.06 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.7 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz), 4.15 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 6.35 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 11.6 Hz), 7.28 (t, 1 H, H-22,  ${}^{3}J$  = 6.9 Hz), 7.48 - 7.53, 7.67 - 7.75 (jeweils m, 5 H, 3 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-20, H-21, H-23, H-24), 8.78 (d, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 11.6 Hz), 11.98 (bb, 1 H, H-18).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 11.64 (C-14), 27.25 (C-16), 31.07 (C-15), 40.27 (C-3), 50.11 (C-13), 96.42 (C-12), 126.03 (C-22), 117.79, 125.65, 128.62, 129.82, 131.42, 135.52 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-20, C-21, C-23, C-24), 155.10 (C-17), 55.21, 128.95, 138.42, 145.09, 168.51 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-19).

#### IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1638, 1591, 1497, 1466 (C=C Valenz), 1546 (N-H Deformation), 1312, 1294, 1268, 1236 (C-N Valenz), 1117 (Perchlorat), 767, 690 (C=C Deformation), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 80: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 64

### 6.2.27. V27: 4-(2-Anilidovinyl)-2,2,5-trimethyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>65</u>



1.20 g (3.75 mmol) 2,2,4,5-Tetramethyl-2,3-dihydro-5*H*-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>22</u> und 0.74 g (3.75 mmol) Diphenylformamidin werden in 11 ml Acetanhydrid (abs.) vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.08 g (2.56 mmol), 68 %

 $C_{20}H_{23}ClN_2O_4S$ , M = 422.93 g/mol

**Schmelzpunkt:** 219-220 °C (Lit.<sup>[91]</sup>: 220 °C)

**UV/VIS** (DMSO):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 390 nm (4.70)

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.35 (s, 3 H, H-14), 1.48 (s, 3 H, H-15), 2.10 (d, 1 H, H-3, <sup>2</sup>*J* = 14.3 Hz), 3.65 (s, 3 H, H-13) 3.72 (d, 1 H, H-3, <sup>2</sup>*J* = 14.2 Hz), 6.26 (d, 1 H, H-12, <sup>3</sup>*J* = 11.7 Hz), 7.29 (t, 1 H, H-21, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz), 7.46 - 7.54, 7.64 - 7.71 (jeweils m, 5 H, 3 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-19, H-20, H-22, H-23), 8.77 (d, H-16, <sup>3</sup>*J* = 11.6 Hz), 12.11 (bb, 1 H, H-17).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 27.21 (C-15), 31.21 (C-14), 40.24 (C-3), 42.39 (C-13), 96.93 (C-12), 126.18 (C-21), 117.92, 125.38, 128.77, 129.82, 131.36, 135.36 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-19,

C-20, C-22, C-23), 155.07 (C-16), 55.30, 127.67, 138.35, 146.58, 169.10 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-18).

### IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1636, 1591, 1499 (C=C Valenz), 1550 (N-H Valenz), 1468 (Ringschwingung), 1358 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> Deformation), 1292, 1268 (C-N Valenz), 1107 (Perchlorat), 764, 691 (C=C Deformation), 625 (C-S Valenz).



Abbildung 81: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 65

### 6.2.28.1. V28.1: 4-[3-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>66</u>



0.149 g (0.340 mmol) 4-(2-Anilidovinyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>64</u>und 0.098 g (0.340 mmol) 5-Amino-1,2,3,3-tetramethyl-3*H*-indolium perchlorat <u>30</u> werden in einem 25 ml Rundkolben in 10 ml Acetanhydrid (abs.) und 2 ml Pyridin (abs.) gelöst. Die Reaktionsmischung wird in einem auf 140 °C vorgeheizten Ölbad 15 Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Lösung langsam in 400 ml kalten Diethylether eingerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt und ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 0.180 g (Rohprodukt)

 $C_{29}H_{36}ClN_3O_5S$ , M = 574.13 g/mol

### 6.2.28.2. V28.2: 4-[3-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-enyl]-5ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>70</u>



In einem 50 ml Rundkolben werden 0.170 g ungereinigtes Produkt aus **V28.1** in 9 ml Methanol (abs.) gelöst und unter Rühren mit 0.4 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt. Die Reaktionsmischung wird fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden unter Eiskühlung 0.74 ml Triethylamin langsam zugetropft und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Ethanol mit Natriumperchlorat umkristallisiert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1 gereinigt.

Ausbeute: 0.069 g (0.130 mmol), 40 % (bezogen auf <u>64</u>)

 $C_{27}H_{34}ClN_3O_4S$ , M = 532.10 g/mol

**Schmelzpunkt:** 176 – 178 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 534 nm (4.78)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 60.95	H 6.44	N 7.90
	gef.(%):	C 60.69	H 6.43	N 7.67

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.22 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 6.8 Hz), 1.32 (s, 3 H, H-15), 1.43 (s, 3 H, H-16), 1.58 (s, 3 H, H-29), 1.60 (s, 3 H, H-28), 1.96 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>,  ${}^{2}J$  = 14.3 Hz), 3.47 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>,  ${}^{2}J$  = 14.3 Hz), 3.64 (s, 3 H, H-30), 3.99 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 4.10 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 4.10 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 5.46 (s, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.42 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.1 Hz), 6.56 (d, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 13.7 Hz), 6.61 (d, 1 H, H-25,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz), 6.75 (s, 1 H, H-27), 7.20 (d, 1 H, H-24,  ${}^{3}J$  = 8.4 Hz), 7.39 (t, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 7.61 (d, 1 H, H-9,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz), 7.62 - 7.64 (m, 2 H, H-6, H-7), 7.97 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 13.0 Hz).

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 12.06 (C-14), 26.35, 27.57, 27.63 (C-15, C-28, C-29), 30.91 (C-16), 31.58 (C-30), 40.59 (C-3), 48.86 (C-13), 104.20 (C-18), 105.69 (C-12), 107.46 (C-27), 112.87 (C-24, C-25), 125.43, 131.23, 135.58 (C-6, C-7, C-9), 127.69 (C-8), 149.97 (C-17), 49.08, 54.65, 128.31, 131.97, 143.00, 146.27, 148.24, 160.67, 172.97 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-19, C-21, C-22, C-23, C-26).

#### IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3366 (N-H Valenz), 2969 (C-H Valenz), 1626, 1484 (Ringschwingung), 1558 (N-H Deformation), 1449, 1418 (C-H Deformation), 1352, 1216 (C-N Valenz), 1109 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 82: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 70

### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%): 433 (22) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 432 (78) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,431 (16) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 403 (2), 376 (3), 270 (3), 259 (6), 258 (4), 244 (9), 242 (8), 226 (5), 218 (5), 202 (7).

### 6.2.29.1. V29.1: 4-[3-(5-Acetylamino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2ylen)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>67</u>



In einem 25 ml Rundkolben werden 0.149 g (0.340 mmol) 4-(2-Anilidovinyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>64</u> und 0.103 g (0.340 mmol) 5-Amino-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indolium perchlorat <u>31</u> in 10 ml Acetanhydrid (abs.) und 2 ml Pyridin (abs.) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird in einem auf 140 °C vorgeheizten Ölbad zwölf Minuten lang unter Rückfluss gekocht. Die abgekühlte Lösung wird langsam in 400 ml kalten Diethylether eingerührt. Der ausgefallene Farbstoff abgesaugt und ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 0.195 g (Rohprodukt)

 $C_{30}H_{38}ClN_3O_5S$ , M = 588.16 g/mol

### 6.2.29.2. V29.2: 4-[3-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)prop-1enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>71</u>



0.160 g Rohprodukt aus **V29.1** werden mit 0.37 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex in 8.2 ml Methanol (abs.) gelöst und für fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt diese unter Eiskühlung mit 0.7 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und die zähflüssige Substanz wird mit 14 ml Wasser über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die abschließende Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1.

Ausbeute: 0.056 mg (0.10 mmol), 37 % (bezogen auf <u>64</u>)  $C_{28}H_{36}ClN_3O_4S$ , M = 546.12 g/mol

**Schmelzpunkt:** 172 – 174 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 535 nm (4.84)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 61.58	H 6.64	N 7.69
	gef.(%):	C 60.86	H 6.68	N 7.26

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.23 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.32 (t, 3 H, H-31,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 1.33 (s, 3 H, H-15), 1.44 (s, 3 H, H-16), 1.60 (s, 3 H, H-28), 1.61 (s, 3 H, H-29), 1.96 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>,  ${}^{2}J$  = 14.3 Hz), 3.46 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>,  ${}^{2}J$  = 14.2 Hz), 3.99 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 4.14 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 4.14 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 5.46 (bb, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.46 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.2 Hz), 6.60 (d, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 13.1 Hz), 6.61 (dd, 1 H, H-25,  ${}^{3}J$  = 8.3 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.8 Hz), 7.21 (d, 1 H, H-24,  ${}^{3}J$  = 8.5 Hz), 7.39 (t, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 8.1 Hz), 7.61 (d, 1 H, H-9,  ${}^{3}J$  = 8.3 Hz), 7.62 - 7.64 (2 H, H-6, H-7), 7.98 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.9 Hz).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 12.10 (C-14), 12.56 (C-31), 26.42, 27.67, 27.72 (C-15, C-28, C-29), 30.91 (C-16), 39.07 (C-30 (unter dem DMSO - Signal)), 40.61 (C-3), 48.85 (C-13), 103.29 (C-18), 105.40 (C-12), 107.59 (C-27), 112.72 (C-24), 113.00 (C-25), 125.43, 130.58, 135.58 (C-6, C-7, C-9), 127.72 (C-8), 150.31 (C-17), 49.15, 54.66, 128.34, 131.23, 143.25, 146.22, 148.23, 160.82, 172.12 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-19, C-21, C-22, C-23, C-26).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3368 (N-H Valenz), 2969 (C-H Valenz), 1627, 1483 (Ringschwingung), 1558 (N-H Deformation), 1436 (C-H Deformation), 1208 (C-N Valenz), 1088 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 83: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 71

### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%):447 (35) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 446 (100) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 445 (18) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 431 (10), 390 (4), 329 (26), 259 (6), 242 (11), 226 (7), 218 (7), 214 (10), 202 (6).

### 6.2.30.1. V30.1: 4-[3-(6-Acetylamino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>68</u>



In einem 25 ml Rundkolben werden 0.149 g (0.340 mmol) 4-(2-Anilidovinyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>64</u> und 0.099 g (0.340 mmol) 6-Amino-2,3-dimethylbenzothiazolium methylsulfat <u>56</u> in 10 ml Acetanhydrid (abs.) suspendiert. Unter Rühren werden 2 ml Pyridin (abs.) dazugegeben und man erhitzt das Gemisch für 15 Minuten zum Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird die Lösung langsam in 400 ml Diethylether zugetropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Ausbeute: 0.197 g (Rohausbeute)

 $C_{26}H_{30}ClN_3O_5S_2$ , M = 564.11 g/mol

### 6.2.30.2. V30.2: 4-[3-(6-Amino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden) prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>72</u>



0.165 g Rohprodukt aus **V30.1** werden in 9.00 ml Methanol (abs.) gelöst und unter Rühren mit 0.40 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt. Die Lösung wird fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden unter Eiskühlung langsam 0.73 ml Triethylamin zum Reaktionsgemisch dazugegeben, anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die zähflüssige Reaktionsmasse wird mit 15 ml Wasser versetzt und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, getrocknet und mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die anschließende Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan 1:9.

Ausbeute:	0.077 g (0.15 mmol) 52 % (bezogen auf <u>64</u> )			
	$C_{24}H_{28}ClN_3O_4S_2$ , M = 522.08 g/mol			
Schmelzpunkt:	169 – 171 °C			
Elementaranalyse:	ber.(%):	C 55.21	H 5.41	N 8.05
	gef.(%):	C 53.99	Н 5.43	N 7.66

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 527 nm (4.79)

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.21 (s, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 6.9 Hz), 1.31 (s, 3 H, H-15), 1.41 (s, 3 H, H-16), 1.92 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>,  ${}^{2}J$  = 14.3 Hz), 3.40 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>,  ${}^{2}J$  = 14.3 Hz), 3.88 (s, 3 H, H-28), 3.94-4.02 (m, 2 H, H-13), 5.79 (bb, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.27 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.0 Hz), 6.83 (d, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 13.7 Hz), 6.86 (dd, 1 H, H-26,  ${}^{3}J$  = 8.9 Hz,  ${}^{4}J$  = 2.1 Hz), 7.08 (d, 1 H, H-24,  ${}^{4}J$  = 2.0 Hz), 7.34 (t, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 8.2 Hz), 7.56 - 7.60 (m, 4 H, H-6, H-7, H-9, H-27), 7.79 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.8 Hz).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 11.98 (C-14), 27.59 (C-16), 31.02 (C-15), 34.08 (C-28), 40.22 (C-3), 48.31 (C-13), 102.81 (C-12), 103.68 (C-18), 104.85 (C-24), 115.19 (C-26), 115.39, 125.29, 131.09, 135.53 (C-6, C-7, C-9, C-27), 127.18 (C-8) 148.01 (C-17), 53.52, 127.61, 128.29, 132.19, 146.61, 148.36, 157.96, 164.10 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-19, C-21, C-22, C-25).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3364 (N-H Valenz), 2963 (C-H Valenz), 1559 (N-H Deformation), 1466, 1443, 1412 (Ringschwingung), 1341, 1289 (C-N Valenz), 1111 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 84: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 72

### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%):423 (19) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 422 (61) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 421 (10) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 407 (4), 379 (4), 366 (6), 350 (3), 335 (4), 330 (15), 315 (4), 299 (7), 273 (17), 258 (13), 244 (14) 242 (17) 229 (9), 218 (8), 214 (11), 202 (7).

### 6.2.31.1. V30.1: 4-[3-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1enyl]-2,2,5-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>69</u>



0.144 g (0.340 mmol) 2,2,5-Trimethyl-2,3-dihydro-4-(2-anilidovinyl)-benzo[b]-1,4thiazepinium perchlorat <u>65</u> und 0.098 g (0.340 mmol) 5-Amino-1,2,3,3-tetramethyl-3Hindolium perchlorat <u>30</u> werden in 10 ml Acetanhydrid (abs.) und 2 ml Pyridin (abs.) gelöst und 14 Minuten bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in 400 ml kalten Diethylether langsam eingerührt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt und ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufen eingesetzt.

Ausbeute: 0.178 g (Rohprodukt)

 $C_{28}H_{34}ClN_3O_5S$ , M = 560.11 g/mol

### 6.2.31.2. V31.2: 4-[3-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)prop-1-enyl]-2,2,5-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>73</u>



In einem 50 ml Rundkolben werden 0.160 g Rohprodukt aus **V31.2** in 8.60 ml Methanol (abs.) gelöst und unter Rühren mit 0.39 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt. Das Reaktionsgemisch wird fünf Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird es unter Eiskühlung mit 0.71 ml Triethylamin versetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das zähflüssige Reaktionsprodukt mit 15 ml Wasser über Nacht gerührt. Das ausgefallene Rohprodukt wird mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert und anschließend an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1 säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute:	0.075 g (0.145 mmol), 47 % (bezogen auf <u>65</u> )			
	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> ClN <sub>3</sub>	$O_4S, M = 5$	18.07 g/mol	
Schmelzpunkt:	178 – 179 °C			
UV/VIS (Methanol):	$\lambda_{max} (lg \epsilon) = 533 \text{ nm} (4.83)$			
Elementaranalyse:	ber.(%):	C 60.28	Н 6.23	N 8.11

ementar anaryse.	001.(70).	C 00.20	11 0.25	10.11
	gef.(%):	C 59.33	H 6.12	N 7.45

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.41 (s, 3 H, H-14), 1.50 (s, 3 H, H-15), 1.61 (s, 3 H, H-27), 1.63 (s, 3 H, H-28), 2.20 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>, <sup>3</sup>*J* = 14.3 Hz), 3.00 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>, <sup>3</sup>*J* = 14.2 Hz), 3.66 und 3.67 (jeweils: s, 3 H, H-13 H-29), 6.50 (d, 1 H, H-12, <sup>3</sup>*J* = 12.4 Hz), 6.59 (d, 1 H, H-17, <sup>3</sup>*J* = 13.8 Hz) 6.67 (dd, 1 H, H-24, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.2 Hz), 6.76 (d, 1 H, H-26, <sup>3</sup>*J* = 2.2 Hz), 6.95 (d, 1 H, H-23, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz), 7.29 (dt, 1 H, H-7, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz), 7.32 (dd, 1 H, H-9, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.0 Hz), 7.51 (dt, 1 H, H-8, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz), 7.58 (dd, 1 H, H-6, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz), 7.95 (t, 1 H, H-16, <sup>3</sup>*J* = 13.2 Hz).

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 27.41 (C-27), 28.38 (C-15), 28.55 (C-28), 31.76, 42.27 (C-13, C-29), 31.83 (C-14), 42.43 (C-3), 104.63 (C-17), 107.67 (C-12), 109.22 (C-26), 112.20 (C-23), 114.59 (C-24), 124.72 (C-9), 127.80 (C-7), 131.10 (C-8), 136.01 (C-6), 150.98 (C-16), 49.58, 54.63, 128.56, 133.89, 142.75, 146.24, 147.79, 160.65, 174.16 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-18, C-20, C-21, C-22, C-25).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3370 (N-H Valenz), 1627, 1476 (Ringschwingung), 1561 (N-H Deformation), 1403 (C-H Deformation), 1218 (C-N Valenz), 1108 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 85: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 73

### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%):419 (34) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 418 (100) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 417 (15) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 403 (8), 362 (4), 329 (20), 309 (4), 257 (4), 243 (4), 226 (6), 214 (7), 204 (8).

### 6.2.32. V32: 4-[3-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2-yliden)prop-1-enyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>74</u>



In einem 25 ml Rundkolben werden 0.151 g (0.346 mmol) 4-(2-Anilidovinyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat 64 und 0.070 g 5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin 40 (0.346 mmol) in 10 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird 15 Minuten bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und tropft es dann unter Rühren in 400 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird in wenig Ethanol gelöst und zum Ausfällen wieder in 400 ml kalten Diethylether getropft. Die anschließende Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch Kieselgel 60 an mit Methanol/Dichlormethan 1:19.

Ausbeute: 113 mg (0.192 mmol), 55 %

 $C_{30}H_{38}ClN_3O_5S$ , M = 588.16 g/mol

**Schmelzpunkt:** 141 – 143 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 519 nm (4.86)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 61.26	H 6.51	N 7.14
	gef.(%):	C 59.30	H 6.54	N 6.85

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.22 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.34 (s, 3 H, H-15), 1.45 (s, 3 H, H-16), 1.64, 1.65 (jeweils: s, 3 H, H-28, H-29), 1.88 (s, 3 H, H-34), 2.00 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.2 Hz), 3.60 (d, 1 H, H-3,  ${}^{3}J$  = 14.1 Hz), 3.65 (s, 3 H, H-30), 4.05 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 4.21 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.4 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.30 (d, 2 H, H-31,  ${}^{3}J$  = 5.9 Hz), 6.60 (d, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 13.5 Hz), 6.64 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.5 Hz), 7.31 (dd, 1 H, H-25,  ${}^{3}J$  = 8.3 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.0 Hz), 7.40 (d, 1 H, H-24,  ${}^{3}J$  = 8.2 Hz), 7.45 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.4 Hz), 7.49 (s, 1 H, H-27), 7.64 – 7.71 (m, 3 H, H-6, H-7, H-9), 8.15 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 13.0 Hz), 8.37 (t, 1 H, N-H,  ${}^{3}J$  = 5.8 Hz).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 12.11 (C-14), 22.53 (C-34), 26.30 (C-28 oder C-29), 27.58 (C-28 oder C-29, C-16), 30.93 (C-15), 31.34 (C-30), 40.80 (C-3), 41.87 (C-31), 49.59 (C-13), 103.47 (C-18), 107.86 (C-12), 111.19 (C-24), 121.40 (C-27), 125.56, 131.37, 135.61 (C-6, C-7, C-9), 127.35 (C-25), 128.50 (C-8), 152.88 (C-17), 48.84, 55.54, 128.41, 137.04, 140.93, 141.37, 145.70, 164.50, 169.06, 175.00 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-19, C-21, C-22, C-23, C-26, C-33).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3385 (N-H Valenz), 2970 (C-H Valenz), 1655 (C=O Valenz), 1559 (N-H Deformation), 1454, 1422 (Ringschwingung), 1381 (C-H Deformation), 1260, 1210 (C-N Valenz), 1108, 1039 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).


Abbildung 86: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 74

m/z (%): 500 (9) [M-ClO<sub>4</sub>+2 H]<sup>+</sup>, 499 (16) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 498 (42) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 487 (4) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 473 (5), 460 (8), 430 (2), 417 (2), 300 (2), 280 (2), 259 (6), 258 (5), 255 (4), 245 (6), 244 (8), 242 (10), 230 (3), 228 (5), 225 (4), 218 (4), 216 (5), 212 (5), 206 (4), 202 (4), 200 (3).

## 6.2.33. V33: 4-{3-[1-(3-Acetamidopropyl)-3,3-dimethyl-1,2dihydroindolin-2-yliden]prop-1-enyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>75</u>



0.149 g (0.340 mmol) 4-(2-Anilidovinyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>64</u> und 0.101 g (0.340 mmol) 1-(3-Aminopropyl)-2,3,3-trimethylindolium bromid <u>35</u> werden in 10 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird 20 Minuten bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und tropft es dann unter Rühren in 400 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird in wenig Ethanol gelöst und zum Ausfällen wieder in 400 ml kalten Diethylether getropft. Die anschließende Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan 1:19.

Ausbeute: 70 mg (0.12 mmol), 34 %

 $C_{31}H_{40}ClN_3O_5S$ , M = 602.19 g/mol

**Schmelzpunkt:** 139 – 140 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 516 nm (4.89)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 61.83	H 6.70	N 6.98
	gef.(%):	C 60.21	H 6.65	N 6.37

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** ((DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.23 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.34 (s, 3 H, H-15), 1.46 (s, 3 H, H-16), 1.65, 1.67 (jeweils: s, 3 H, H-28, H-29), 1.83 (s, 3 H, H-34), 1.89 (quint, 2 H, H-31,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 2.01 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.3 Hz), 3.18 (q, 2 H, H-32,  ${}^{3}J$  = 6.5 Hz), 3.61 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.1 Hz), 4.06 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 4.15 (t, 2 H, H-30,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.24 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.5 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 6.61 (d, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 13.9 Hz), 6.64 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 13.6 Hz), 7.27 – 7.72 (m, 8 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-24, H-25, H-26, H-27), 7.98 (t, 1 H, N-H,  ${}^{3}J$  = 5.2 Hz), 8.17 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 13.0 Hz).



Abbildung 87 <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>]) von <u>75</u>

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.14 (C-14), 22.53 (C-34), 26.44, 27.82 (C-28, C-29), 27.59 (C-16), 30.91 (C-15), 35.94 (C-32), 40.89 (C-3), 41.49 (C-30), 49.65 (C-13), 102.97 (C-18), 108.17 (C-12), 122.42, 125.05, 125.60, 128.40, 128.54, 131.38, 135.63 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-24, C-25, C-26, C-27), 153.35 (C-17), 48.92, 55.67, 111.23, 140.92, 141.61, 145.54, 165.12, 169.16, 174.51 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-19, C-21, C-22, C-23, C-33).

IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3378 (N-H Valenz), 2965 (C-H Valenz), 1655 (C=O Valenz), 1560 (N-H Deformation), 1450, 1433 (Ringschwingung), 1400 (C-H Deformation), 1226, 1179 (C-N Valenz), 1108 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 88: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 75

m/z (%): 504 (5)  $[M-ClO_4+2 H]^+$ , 503 (15)  $[M-ClO_4+H]^+$ , 502 (34)  $[M-ClO_4]^+$ , 501 (2)  $[M-ClO_4-H]^+$ , 490 (4), 474 (2), 460 (9), 452 (4), 425 (2), 309 (6), 308 (20), 271 (3), 259 (7), 258 (5), 245 (5), 243 (6), 242 (10), 230 (4), 226 (5), 219 (4), 216 (7), 213 (6), 211 (5), 208 (4), 204 (4), 200 (4).

#### 6.2.34. V34: 2-Brompropenal <u>79</u>



56.0 g (1.00 mol) frisch destilliertes Acrolein <u>77</u> werden in 200 ml abs. Diethylether gelöst. Bei 0 - 5 °C werden 159.3 g (1.000 mol) Brom zugetropft. Dann werden bei 0 °C 100.9 g (1.000 mol) Triethylamin zugetropft. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird dieser mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute:	78.3 g (580 mmol), 58 % (Lit. <sup>[179]</sup> : 68 %)
	$C_3H_3BrO, M = 134.96 \text{ g/mol}$
Siedepunkt:	32 – 33 °C (22 mbar) (Lit. <sup>[179]</sup> : 49 – 50 °C (30 mbar))

# 6.2.35. V35: 2-Brom-1,1,3-triethoxypropan <u>80</u>



1.80 g (33.7 mmol) Ammoniumchlorid werden vorgelegt

und kurz mit wenig Ethanol (abs.) gewaschen. Nach Abdekantieren der Lösung werden 55 ml Ethanol (abs.) zugegeben und die Reaktionslösung mit 43.50 g (322.3 mmol) 2-Brompropenal <u>79</u> versetzt. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wird innerhalb von drei Stunden auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird Natriumsulfat zugegeben und über Nacht getrocknet. Nach Abfiltrieren wird das Lösungsmittel abdestilliert und dann über eine 30 cm lange Vigreaux-Kolonne im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute:	23.82 g (93.3 mmol), 29 % (Lit. <sup>[179]</sup> : 34 %)
	$C_9H_{19}BrO_3$ , M = 255.15 g/mol
Siedepunkt:	68 - 69 °C (0.1 mbar) (Lit. <sup>[179]</sup> : 113 - 118 °C (18 mbar))

<sup>1</sup>H–NMR<sub>500</sub> (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.22, 1.24, 1.25 (drei t, 9 H, H-2', H-β, H-β',  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 3.52 - 3.66 (m, 4 H, H-α, H-α'), 3.73 - 3.85 (m, 4 H, H-3, H-1'), 4.08 (m, 1 H, H-2), 4.56 (d, 1 H, H-1, {}^{3}J = 5.0 Hz).

## 6.2.36. V36: 1,3,3-Triethoxypropen <u>81</u>



14.61 g (260.0 mmol) Kaliumhydroxid werden in 50 ml

Ethanol (abs.) gelöst, unter Argon werden dann 23.82 g (93.3 mmol) 2-Brom-1,1,3triethoxypropan **<u>80</u>** zugegeben. Es wird für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Eiskühlung wird abgesaugt, mit dem gleichen Volumen Diethylether versetzt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Nach Abfiltrieren wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine 30 cm lange Vigreaux-Kolonne im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute:	7.89 g (45.3 mmol), 49 % (Lit. <sup>[152]</sup> : 80 %)
	$C_9H_{18}O_3$ , M = 174.24 g/mol
Siedepunkt:	47 - 49 °C (0.4 mbar) (Lit. <sup>[152]</sup> : 94 - 96 °C (27 mbar))

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (CDCl<sub>3</sub> / TMS):

δ [ppm] = 1.22 (t, 6 H, H-β, H-β',  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.25 (t, 3 H, H-2',  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 3.50 - 3.58 und 3.63 – 3.69 (jeweils: m, 2 H, H-α und H-α'), 3.78 – 3.84 (m, 2 H, H-1'), 4.57 (t, 1 H, H-2,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 5.39 (d, 1 H, H-3,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz), 6.10 (d, 1 H, H-1,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz).

## 6.2.37. V37: 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u>



3.0 g (9.0 mmol) 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-5*H*-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>21</u> und 3.00 g (17.2 mmol) 1,3,3-Triethoxypropen <u>81</u> werden 48 Stunden in 22.5 ml Acetanhydrid (abs.) bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich kirschrot. Über Nacht wird die Reaktionslösung bei -15 °C gekühlt. Der Feststoff wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt kann ohne weitere Aufarbeitung in den nächsten Stufen eingesetzt werden.

Ausbeute: 2.15 g (5.2 mmol), 57 %

 $C_{19}H_{26}CINO_5S$ , M = 415.93 g/mol

# 6.2.38.1. V38.1: 4-[5-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4thiazepinium perchlorat <u>83</u>



0.139 g (0.334 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 0.098 g (0.340 mmol) 5-Amino-1,2,3,3-tetramethyl-3*H*-indolium perchlorat <u>30</u> werden in einem 25 ml Rundkolben 10 ml Acetanhydrid (abs.) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt und für zehn Minuten auf 140 °C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird langsam in 400 ml Diethylether eingetragen, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung im folgenden Schritt eingesetzt.

Ausbeute: 0.194 g (Rohprodukt)

 $C_{31}H_{38}ClN_3O_5S$ , M = 600.17 g/mol

## 6.2.38.2. V38.2: 4-[5-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)penta-1,3dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>86</u>



In einem 50 ml Rundkolben werden 0.15 g Rohprodukt aus **V38.1** in 7.50 ml Methanol (abs.) gelöst, mit 0.34 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt und fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung mit 0.63 ml Triethylamin versetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Das Reaktionsprodukt wird in 12.5 ml Wasser suspendiert und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und aus Ethanol mit Natriumperchlorat umkristallisiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1 gereinigt.

Ausbeute:	0.079 g (0.142 mmol), 55 % (bezogen auf V48)					
	$C_{29}H_{36}ClN_3O_4S$ , M = 558.14 g/mol					
Schmelzpunkt:	185 – 186 °C	C				
UV/VIS (Methanol):	$\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 630 \text{ nm} (4.97)$					
Elementaranalyse:	ber.(%):	C 62.41	H 6.50	N 7.53		
	gef.(%):	C 60.76	H 6.27	N 6.52		

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.31 (s, 3 H, H-15), 1.43 (s, 3 H, H-16), 1.59 (s, 6 H, H-30, H-31), 1.97 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>,  ${}^{3}J$  = 14.0 Hz), 3.23 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>,  ${}^{3}J$  = 14.1 Hz), 3.63 (s, 3 H, H-32), 3.97 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.0 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 4.04 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 13.8 Hz,  ${}^{3}J$  = 6.9 Hz), 5.51 (bb, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.18 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.5 Hz), 6.34 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 14.5 Hz), 6.53 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.4 Hz), 6.62 (dd, 1 H, H-27,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz,  ${}^{4}J$  = 2.0 Hz), 6.75 (d, 1 H, H-29,  ${}^{3}J$  = 1.9 Hz), 7.22 (d, 1 H, H-26,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz), 7.33-7.35 (m, 1 H, H-8), 7.56-7.63 (m, 3 H, H-6, H-7, H-9), 7.91 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz), 8.01 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 14.3 Hz).

#### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.15 (C-14), 26.80, 26.86 (C-30, C-31), 27.41 (C-16), 31.30 (C-15), 31.70 (C-32), 40.33 (C-3), 48.23 (C-13), 104.60 (C-12), 105.01 (C-20), 107.45 (C-29), 112.94 (C-27), 113.12 (C-26), 123.61 (C-18), 125.22, 131.06, 135.44 (C-6, C-7, C-9), 127.15 (C-8), 152.36 (C-19), 153.32 (C-17), 49.33, 53.93, 128.13, 132.03, 143.42, 146.42, 148.45, 157.87, 172.38 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-28).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3369 (N-H Valenz), 1626, 1482, 1440 (Ringschwingung), 1578 (N-H Deformation), 1376 (C-H Deformation), 1343, 1217, 1164 (C-N Valenz), 1095, 1065 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 89: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 86

m/z (%):459 (8) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 458 (20) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 457 (5) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 442 (4), 408 (3), 391 (4), 327 (5), 328 (23), 307 (100), 283 (4), 272 (8), 259 (13), 256 (6), 244 (11), 242 (17), 228 (11), 226 (10), 214 (12), 210 (9), 205 (7), 200 (8).

# 6.2.39.1. V39.1: 4-[5-(5-Acetylamino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2ylen]penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>84</u>



0.142 g (0.340 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 0.103 g (0.340 mmol) 5-Amino-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indolium perchlorat <u>31</u> werden in 10 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird 20 Minuten bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und tropft es dann unter Rühren in 400 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

Ausbeute: 0.242 g (Rohprodukt)

 $C_{32}H_{40}ClN_3O_5S$ , M = 614.20 g/mol

## 6.2.39.2. V39.2: 4-[5-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat 87



0.240 g Rohprodukt aus **V39.1** werden in einem 50 ml Rundkolben in 12 ml Methanol (abs.) gelöst und langsam mit 0.530 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt. Das Gemisch wird fünf Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird unter Eiskühlung vorsichtig 0.98 ml Triethylamin dazugegeben und die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Die zähflüssige Substanz wird in 20 ml Wasser suspendiert und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die Reinigung des Produktes erfolgt dann säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1.

Ausbeute: 0.110 g (0.192 mmol), 57 % (bezogen auf V50)

 $C_{30}H_{38}ClN_3O_4S$ , M = 572.16 g/mol

**Schmelzpunkt:** 181 – 182 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 631 nm (4.92)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 62.98	H 6.69	N 7.34
	gef.(%):	C 62.31	H 6.53	N 7.01

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.28 (t, 3 H, H-33,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 1.32 (s, 3 H, H-15), 1.43 (s, 3 H, H-16), 1.59 (s, 6 H, H-30, H-31), 1.98 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>,  ${}^{2}J$  = 13.9 Hz), 3.23 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>,  ${}^{2}J$  = 13.9 Hz), 3.98 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.0 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 4.04 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 13.8 Hz,  ${}^{3}J$  = 6.9 Hz), 4.15 (q, 2 H, H-32,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 5.51 (bb, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.18 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.5 Hz), 6.38 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 14.4 Hz), 6.55 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.3 Hz), 6.62 (dd, 1 H, H-27,  ${}^{3}J$  = 8.5 Hz,  ${}^{4}J$  = 2.0 Hz), 6.76 (d, 1 H, H-29,  ${}^{4}J$  = 2.0 Hz), 7.23 (d, 1 H, H-26,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz), 7.32 - 7.35 (m, 1 H, H-8), 7.56 - 7.60 (m, 3 H, H-6, H-7, H-9), 7.92 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz), 8.01 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 14.2 Hz).

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 12.12 (C-14), 12.58 (C-33), 26.89, 26.94 (C-30, C-31), 27.39 (C-16), 31.29 (C-15), 38.93 (C-32 (unter dem DMSO - Signal), 40.33 (C-3), 48.26 (C-13), 104.43 (C-20), 104.67 (C-12), 107.59 (C-29), 112.95 (C-26), 113.07 (C-27), 123.70 (C-18), 125.22, 130.63, 135.43 (C-6, C-7, C-9), 127.17 (C-8), 152.63 (C-19), 153.43 (C-17), 49.38, 53.97, 128.13, 131.05, 143.66, 146.72, 148.43, 158.04, 171.48 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-28).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3371 (N-H Valenz), 1626, 1481, 1437 (Ringschwingung), 1578 (N-H Deformation), 1341, 1253, 1165 (C-N Valenz), 1103, 1065 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 90: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 87

m/z (%):473 (38) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 472 (100) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 471 (15) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 457 (7), 443 (2), 307 (31), 279 (3), 272 (3), 258 (3), 242 (5), 236 (5), 228 (4), 224 (4), 218 (6), 211 (5), 205 (3), 202 (6).

# 6.2.40.1. V40.1: 4-[5-(6-Acetylamino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden]penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>85</u>



In einem 50 ml Einhalskolben werden 0.142 g (0.340 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 0.099 g (0.340 mmol) 6-Amino-2,3-dimethylbenzothiazolium metyhlsulfat <u>56</u> in 10 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten auf 140 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur langsam in 400 ml kalten Diethylether getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und kann ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt werden.

Ausbeute: 0.205 g (Rohprodukt)

 $C_{29}H_{36}ClN_3O_5S_2$ , M = 606.19 g/mol

## 6.2.40.2. V40.2: 4-[5-(6-Amino-3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden) penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>88</u>



0.150 g Rohprodukt aus V40.1 werden in einem 50 ml Rundkolben in 7.30 ml Methanol (abs.) gelöst und langsam unter Rühren mit 0.33 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt. Das Gemisch wird fünf Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Man kühlt die Reaktionslösung ab und tropft langsam unter Eiskühlung 0.61 ml Triethylamin dazu. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert, die zähflüssige Reaktionsmasse in 12.2 ml Wasser suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, getrocknet und gerührt. mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die abschließende Reinigung des Farbstoffes erfolgt säulenchromatographisch Kieselgel 60 mit an Dichlormethan/Methanol 19:1.

Ausbeute: 0.051 g (0.090 mmol), 37 % (bezogen auf V52)

 $C_{26}H_{30}ClN_3O_4S_2$ , M = 548.11 g/mol

**Schmelzpunkt:** 247 – 248 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 622 nm (4.86)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.18 (s, 3 H, H-14, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz), 1.29 (s, 3 H, H-15), 1.42 (s, 3 H, H-16), 1.91 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>, <sup>2</sup>J = 12.6 Hz), 3.18 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>, <sup>2</sup>J = 12.3 Hz), 3.92 (s, 3 H, H-30),

3.98 (m, 2 H, H-13), 5.89 (s, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.05 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J = 12.2$  Hz), 6.48 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J = 12.4$  Hz), 6.75 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J = 14.2$  Hz), 6.89 (dd, 1 H, H-28,  ${}^{3}J = 8.9$  Hz,  ${}^{4}J = 1.7$  Hz), 7.12 (d, 1 H, H-26,  ${}^{4}J = 1.6$  Hz), 7.29 (t, 1 H, H-8,  ${}^{3}J = 7.2$  Hz), 7.51-7.56 (m, 3 H, H-6, H-7, H-9), 7.62 (d, 1 H, H-29,  ${}^{3}J = 9.0$  Hz), 7.63 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J = 12.4$  Hz), 7.65 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J = 11.6$  Hz).

#### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.11 (C-14), 27.48 (C-16), 31.26 (C-15), 34.37 (C-30), 40.15 (C-3), 47.76 (C-13), 103.15 (C-12), 104.86 (C-26), 105.67 (C-20), 115.51 (C-28), 115.69 (C-29), 121.91 (C-18), 125.09, 130.93, 135.40 (C-6, C-7, C-9), 126.58 (C-8), 146.37, 146.87 (C-17, C-19), 53.31, 127.98, 127.99, 132.39, 147.12, 148.64, 155.05, 163.44 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-27).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3364 (N-H Valenz), 2963 (C-H Valenz), 1598, 1481 (Ringschwingung), 1573 (N-H Deformation), 1376, 1340, 1250 (C-N Valenz), 1172, 1099, 1067 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 91: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 88

m/z (%): 449 (7) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 448 (19) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 447 (4) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 424 (3), 409 (2), 329 (32), 299 (2), 272 (7), 259 (6), 245 (6), 242 (8), 228 (4), 212 (6), 208 (3), 202 (3).

## 6.2.41.1. V41.1: 4-[5-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2dihydroindolin-2-yliden]penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat 89



0.308 g (0.741 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 0.150 g (0.741 mmol) 5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin <u>40</u> werden in 20 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 4 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird 20 Minuten bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und tropft es dann unter Rühren in 500 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird in wenig Ethanol gelöst und zum Ausfällen wieder in 500 ml kalten Diethylether getropft. Die anschließende Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan 1:9.

Ausbeute: 317 mg (0.516 mmol), 70 %

 $C_{32}H_{40}ClN_3O_5S$ , M = 614.20 g/mol

**Schmelzpunkt:** 166 – 167 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 613 nm (5.24)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 62.58	H 6.56	N 6.84
	gef.(%):	C 59.86	H 6.32	N 6.28

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.33 (s, 3 H, H-15), 1.45 (s, 3 H, H-16), 1.64 (s, 6 H, H-30, H-31), 1.88 (s, 3 H, H-36), 2.03 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.0 Hz), 3.32 (unter dem Wassersignal: d, 1 H, H-3), 3.60 (s, 3 H, H-32), 4.03 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 4.21 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.4 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.29 (d, 2 H, H-33,  ${}^{3}J$  = 5.9 Hz), 6.27 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 13.9 Hz), 6.47 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.9 Hz), 6.64 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.3 Hz), 7.29 (d, 1 H, H-27,  ${}^{3}J$  = 8.3 Hz), 7.35 (d, 1 H, H-26,  ${}^{3}J$  = 8.2 Hz), 7.42 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 8.1 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.4 Hz), 7.48 (s, 1 H, H-29), 7.63 (d, 1 H, H-9,  ${}^{3}J$  = 7.7 Hz), 7.65 (d, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz), 7.66 (t, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz), 8.14 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 13.0 Hz), 8.17 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.3 Hz), 8.36 (t, 1 H, N-H,  ${}^{3}J$  = 5.8 Hz).

## <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.23 (C-14), 22.54 (C-36), 26.93, 27.05 (C-30, C-31), 27.39 (C-16), 31.16 (C-32), 31.31 (C-15), 40.59 (C-3), 41.90 (C-33), 48.76 (C-13), 102.99 (C-20), 107.26 (C-12), 110.88 (C-26), 121.39 (C-29), 124.19 (C-18), 125.44 (C-7), 127.37 (C-27), 128.15 (C-8), 131.23 (C-6), 135.48 (C-9), 154.36 (C-19), 157.72 (C-17), 49.16, 55.03, 128.44, 136.68, 140.93, 141.57, 145.95, 163.12, 169.04, 173.50 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-28, C-35).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3369 (N-H Valenz), 2966 (C-H Valenz), 1655 (C=O Valenz), 1579 (N-H Deformation), 1481, 1441 (Ringschwingung), 1376 (C-H Deformation), 1342, 1225, 1161 (C-N Valenz), 1092, 1064 (Perchlorat), 621 (C-S Valenz).



Abbildung 92: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 89

m/z (%): 517 (11) [M-ClO<sub>4</sub>+2 H]<sup>+</sup>, 516 (26) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 515 (71) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 514 (5) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 513 (3), 501 (5), 500 (5), 490 (4), 482 (4), 468 (6), 460 (8), 443 (4), 353 (3), 309 (7), 308 (25), 307 (100), 306 (4), 285 (3), 279 (5), 272 (8), 265 (4), 259 (8), 258 (8), 257 (8), 256 (5), 245 (7), 244 (7), 243 (7), 242 (12), 241 (7), 230 (5), 229 (6), 228 (7), 224 (6), 216 (8), 214 (8), 210 (7), 208 (5), 204 (5).

# 6.2.41.2. V41.2: 4-[5-(5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2-yliden)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>91</u>



0.246 g (0.401 mmol) 4-[5-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2yliden]penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat **89** wird in einem 50 ml Rundkolben in 12 ml Methanol (abs.) gelöst und langsam mit 0.540 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt. Das Gemisch wird 96 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird unter Eiskühlung vorsichtig 1.00 ml Triethylamin dazugegeben und das Lösemittel am Rotationsverdampfer eingeengt. Die zähflüssige Substanz wird in 20 ml Wasser suspendiert und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wird mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 37:3.

Ausbeute: 0.127 g (0.222 mmol), 55 %

 $C_{30}H_{38}ClN_3O_4S$ , M = 572.16 g/mol

**Schmelzpunkt:** 182 – 183 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 612 nm (5.18)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.33 (s, 3 H, H-15), 1.45 (s, 3 H, H-16), 1.65 (s, 6 H, H-30, H-31), 2.05 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 13.8 Hz), 3.34 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 13.7 Hz),

3.58 (s, 3 H, H-32), 4.03 (s. 2 H, H-33), 4.03 – 4.06 (m, 1 H, H-13), 4.24 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J = 14.4$  Hz,  ${}^{3}J = 7.2$  Hz), 6.24 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J = 13.8$  Hz), 6.54 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J = 13.1$  Hz), 6.67 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J = 12.4$  Hz), 7.41 (d, 1 H, H-27,  ${}^{3}J = 8.2$  Hz), 7.44 (t, 1 H, H-8,  ${}^{3}J = 7.6$  Hz), 7.47 (d, 1 H, H-26,  ${}^{3}J = 8.6$  Hz), 7.63 – 7.70 (m, 4 H, H-6, H-7, H-9, H-29), 8.15 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J = 13.2$  Hz), 8.20 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J = 12.7$  Hz).

## <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.28 (C-14), 27.06, 27.17 (C-30, C-31), 27.39 (C-16), 31.06 (C-32), 31.31 (C-15), 40.68 (C-3), 42.47 (C-33), 48.48 (C-13), 102.64 (C-20), 108.11 (C-12), 110.75 (C-26), 122.85 (C-29), 124.47 (C-18), 125.51 (C-7), 128.43 (C-27), 128.51 (C-8), 131.31 (C-6), 135.51 (C-9), 154.25 (C-19), 158.49 (C-17), 49.46, 55.36, 128.96, 131.13, 140.82, 142.82, 145.76, 164.44, 172.86 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-28).

**IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3422 (N-H Valenz), 2968 (C-H Valenz), 1578 (N-H Deformation), 1483, 1458 (Ringschwingung), 1368 (C-H Deformation), 1227, 1163 (C-N Valenz), 1094, 1065 (Perchlorat), 627 (C-S Valenz).



Abbildung 93: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 91

m/z (%): 474 (2)  $[M-CIO_4+2 H]^+$ , 473 (4)  $[M-CIO_4+H]^+$ , 472 (10)  $[M-CIO_4]^+$ , 471 (1)  $[M-CIO_4-H]^+$ , 461 (3), 460 (6), 456 (3), 443 (2), 413 (2), 327 (2), 320 (2), 309 (5), 308 (23), 307 (100), 296 (2), 283 (2), 279 (3), 272 (7), 271 (4), 267 (4), 259 (6), 257 (4), 255 (4), 245 (4), 244 (5), 242 (7), 241 (4), 239 (4), 232 (4), 228 (5), 226 (6), 224 (5), 216 (5), 214 (5), 212 (6), 207 (11), 203 (5), 202 (7).

## 6.2.42. V42: 4-{5-[1-(3-Acetamidopropyl)-3,3-dimethyl-1,2dihydroindolin-2-yliden]penta-1,3-dienyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>90</u>



In einem 50 ml Einhalskolben werden 0.278 g (0.680 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 0.202 g (0.680 mmol) 1-(3-Aminopropyl)-2,3,3-trimethylindolium bromid <u>35</u> in 20 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 4 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird für 20 Minuten auf 140 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur langsam in 500 ml kalten Diethylether getropft. Der ausgefallene Farbstoff wird in wenig Ethanol gelöst und zum Ausfällen wieder in 500 ml kalten Diethylether getropft. Die anschließende Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan 1:9.

Ausbeute: 0.323 g (0.514 mmol), 76 %

 $C_{35}H_{44}ClN_3O_5S$ , M = 654.26 g/mol

**Schmelzpunkt:** 134 – 136 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 611 nm (5.38)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 63.09	H 6.74	N 6.69
	gef.(%):	C 62.18	H 6.83	N 6.33

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.20 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.33 (s, 3 H, H-15), 1.45 (s, 3 H, H-16), 1.65 (s, 6 H, H-30, H-31), 1.82 (s, 3 H, H-36), 1.82 – 1.86 (m, 2 H, H-33), 2.05 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.0 Hz), 3.15 (q, 2 H, H-34,  ${}^{3}J$  = 6.3 Hz), 3.34 (unter dem Wassersignal: d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.2 Hz), 4.05 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.6 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz), 4.10 (t, 2 H, H-32,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.23 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.4 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 6.28 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 13.8 Hz), 6.51 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 13.0 Hz), 6.64 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.3 Hz), 7.25 – 7.70 (m, 8 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-26, H-27, H-28, H-29), 7.98 (t, 1 H, H-NH,  ${}^{3}J$  = 5.3 Hz), 8.15 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 13.2 Hz), 8.21 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.9 Hz).



Abbildung 94: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>]) von <u>90</u>

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.23 (C-14), 22.55 (C-36), 27.00 (C-33), 27.06, 27.17 (C-30, C-31), 27.40 (C-16), 31.31 (C-15), 35.97 (C-34), 40.65 (C-3), 41.29 (C-32), 48.79 (C-13), 102.41 (C-20), 107.81 (C-12), 110.87, 122.37, 124.62, 125.46, 128.32, 128.35, 131.25, 135.48 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-26, C-27, C-28, C-29), 124.39 (C-18), 154.47 (C-19), 158.22 (C-17), 49.53, 55.22, 128.47, 140.83, 141.87, 145.82, 164.00, 169.15, 172.61 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-35).

#### IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3370 (N-H Valenz), 2968 (C-H Valenz), 1656 (C=O Valenz), 1578 (N-H Deformation), 1486, 1451 (Ringschwingung), 1377 (C-H Deformation), 1343, 1224, 1156 (C-N Valenz), 1093, 1065 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 95: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 90

m/z (%):530 (14) [M-ClO<sub>4</sub>+2 H]<sup>+</sup>, 529 (40) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 528 (100) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 527 (4) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 514 (4), 513 (9), 491 (3), 490 (9), 486 (8), 482 (6), 469 (3), 468 (5), 452 (3), 451 (5), 443 (3), 441 (3), 429 (4), 409 (3), 399 (4), 377 (3), 337 (3), 321 (3), 311 (5), 309 (7), 308 (23), 297 (5), 292 (8), 284 (4), 282 (6), 272 (11), 271 (7), 259 (11), 258 (11), 245 (13), 244 (12), 243 (11), 242 (15), 232 (6), 230 (8), 228 (11), 226 (12), 218 (10), 216 (11), 214 (10), 212 (11), 210 (10),

## 6.2.43.1. V43.1: 4-[5-(5-Carboxy-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>92</u>



In einem 25 ml Rundkolben werden 0.139 g (0.334 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 0.120 g (0.334 mmol) 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5-carboxy-3*H*-indolium iodid <u>47</u> in 10 ml Essigsäureanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Man erhitzt für 20 Minuten das Gemisch und tropft es nach dem Abkühlen langsam in 400 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt und in wenig Methanol und Chloroform gelöst und wiederum aus 400 ml Diethylether gefällt. Der Farbstoff wird dann säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan, Gradientenelution 1:19 bis 3:17, gereinigt. Ausbeute: 0.135 g (0.225 mmol), 67 %

 $C_{31}H_{37}ClN_2O_6S$ , M = 601.16 g/mol

**Schmelzpunkt:** 278 – 279 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 616 nm (5.29)

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.20 (t, 3 H, H-14, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz), 1.26 (t, 3 H, H-33, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz), 1.34 (s, 3 H, H-15), 1.46 (s, 3 H, H-16), 1.67 (s, 6 H, H-30, H-31), 2.08 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>, <sup>2</sup>*J* = 14.0 Hz), 3.38 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>, <sup>2</sup>*J* = 14.0 Hz), 4.06 - 4.12 (m, 3 H, H-13, H-32), 4.32 (qd, 1 H, H-13, <sup>2</sup>*J* = 14.1 Hz, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz), 6.27 (d, 1 H, H-20, <sup>3</sup>*J* = 13.5 Hz), 6.66 (d, 1 H, H-12, <sup>3</sup>*J* = 13.3 Hz), 6.71 (t, 1 H, H-18, <sup>3</sup>*J* = 12.5 Hz), 7.38 (d, 1 H, H-26, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz), 7.48 (t, 1 H, H-8, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz), 7.67 (d, 1 H, H-9, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz), 7.68 (t, 1 H, H-7, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz) 7.81 (d, 1 H, H-6, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz), 7.97 (d, 1 H, H-27, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz), 8.11 (s, 1 H, H-29), 8.17 (t, 1 H, H-19, <sup>3</sup>*J* = 13.2 Hz), 8.30 (t, 1 H, H-17, <sup>3</sup>*J* = 12.7 Hz), 12.83 (bb, 1 H, H-34).

## <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 11.86 (C-33), 12.31 (C-14), 27.07, 27.16 (C-30, C-31), 27.39 (C-16), 31.33 (C-15), 38.27 (C-32), 40.84 (C-3), 49.92 (C-13), 101.95 (C-20), 109.64 (C-12), 109.83 (C-26), 123.33 (C-29), 125.22 (C-18), 125.55 (C-6), 128.83 (C-8), 130.53 (C-27), 131.36 (C-7), 135.52 (C-9), 153.96 (C-19), 159.64 (C-17), 170.94 (C-34), 48.04, 55.84, 126.02, 128.59, 140.74, 145.43, 145.49, 166.58, 166.94 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-28).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2926 (C-H Valenz), 1676 (C=O Valenz), 1607, 1483, 1460 (Ringschwingung), 1580 (N-H Deformation), 1378, 1226, 1167 (C-N Valenz), 1084, 1061, 1038 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 96: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 92

m/z (%): 502 (36)  $[M-ClO_4+H]^+$ , 501 (100)  $[M-ClO_4]^+$ , 500 (2)  $[M-ClO_4-H]^+$ , 486 (7), 456 (6), 413 (3), 393 (3), 308 (8), 307 (33), 284 (3), 272 (4), 258 (3), 226 (4), 218 (9), 216 (5), 212 (5), 210 (4), 204 (4), 202 (6), 200 (4).

## 6.2.43.2. V43.2: 4-[5-(5-Ethoxycarbonyl-1-ethyl-3,3-trimethylindolin-2-ylen) penta-1,3-dienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>94</u>



In einem 25 ml Rundkolben werden 0.139 g (0.334 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 0.129 g (0.334 mmol) 5-Ethoxycarbonyl-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*-indolium iodid <u>93</u> in 10 ml Essigsäureanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Man erhitzt das Gemisch für 20 Minuten und tropft es nach dem Abkühlen langsam in 400 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt und in wenig Methanol und Chloroform gelöst und aus 400 ml Diethylether gefällt. Der Farbstoff wird dann säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan 1 : 9 gereinigt.

Ausbeute: 0.108 g (0.205 mmol), 51 %

 $C_{33}H_{41}CIN_2O_6S$ , M = 629.21 g/mol

**Schmelzpunkt:** 149 – 150 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 610 nm (5.36)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 62.99	H 6.57	N 4.45
	gef.(%):	C 63.03	H 6.75	N 4.45

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.20 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.26 (t, 3 H, H-33,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.33 (t, 3 H, H-36,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.34 (s, 3 H, H-15), 1.46 (s, 3 H, H-16), 1.67 (s, 6 H, H-30, H-31), 2.09 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 13.9 Hz), 3.39 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 13.7 Hz), 4.07 – 4.12 (m, 3 H, H-13, H-32), 4.32 (q, 2 H, H-35,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 4.33 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.1 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 6.26 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 13.5 Hz), 6.68 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 13.7 Hz), 6.72 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 13.7 Hz), 7.39 (d, 1 H, H-26,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz), 7.48 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.2 Hz), 7.66 – 7.70 (m, 2 H, H-7, H-9), 7.74 (dd, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 8.1 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.0 Hz), 7.99 (dd, 1 H, H-27,  ${}^{3}J$  = 8.4 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.6 Hz), 8.10 (d, 1 H, H-29,  ${}^{4}J$  = 1.5 Hz), 8.16 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 13.1 Hz), 8.31 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz).



**Abbildung 97:** <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>]) von <u>94</u>

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 11.82 (C-33), 12.31 (C-14),14.21 (C-36) 27.05, 27.17 (C-30, C-31), 27.39 (C-16), 31.32 (C-15), 38.22 (C-32), 40.87 (C-3), 50.01 (C-13), 54.82 (C-35), 101.91 (C-20), 109.85 (C-12), 109.97 (C-26), 123.04 (C-29), 125.40 (C-18), 125.55 (C-6), 128.91 (C-8), 130.48 (C-27), 131.37 (C-7), 135.52 (C-9), 153.71 (C-19), 159.76 (C-17), 170.53 (C-28), 47.96, 55.92, 123.85, 128.60, 140.79, 145.35, 145.82, 165.35, 166.97 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-28).

IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3448 (N-H Valenz), 2928 (C-H Valenz), 1707 (C=O Valenz), 1481, 1459 (Ringschwingung), 1578 (N-H Deformation), 1376, 1217, 1165 (C-N Valenz), 1096, 1063, 1040 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 98: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 94

m/z (%): 531 (40) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 530 (100) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 529 (2) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 516 (4), 515 (7), 514 (2), 502 (2), 473 (2), 456 (3), 294 (2), 270 (2), 246 (2), 244 (3), 242 (2), 230 (2), 228 (2), 226 (2), 218 (3), 216 (2), 204 (2), 200 (2).

## 6.2.44. V44: 1-(5-Carboxypentyl)-2-[5-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium-4-yl)penta-2,4-dienyliden]-3,3dimethyl-3*H*-indolin-5-sulfonat 95



134 mg (0.322 mmol) 4-(4-Ethoxy-1,3-butadienyl)-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>82</u> und 152 mg (0.322 mmol) 1-(5-Carboxypentyl)-2,3,3-trimethyl-5-sulfonato-3*H*-indolium bromid <u>51</u> werden in 5 ml Methanol (abs.) gelöst und mit 48 mg (0.490 mmol) Kaliumacetat versetzt. Es wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Rühren in 400 ml Diethylether getropft. Die Reinigung des Farbstoffes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 8:2 und dann 7:3.

Ausbeute: 112 mg (180 mmol), 56 %

 $C_{34}H_{42}N_2O_5S_2$ , M = 622.84 g/mol

**Schmelzpunkt:** 178 – 179 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 613 \text{ nm} (5.05)$ 

#### <sup>1</sup>H–NMR<sub>500</sub> (CD<sub>3</sub>OD / TMS):

δ [ppm] = 1.30 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 6.9 Hz), 1.37 (s, 3 H, H-15), 1.45 - 1.51 (m, 2 H, H-34), 1.52 (s, 3 H, H-16), 1.65 - 1.70 (m, 2 H, H-35), 1.70 (s, 6 H, H-30, H-31) 1.81 (quint, 2 H, H-33,  ${}^{3}J$  = 7.5 Hz), 2.12 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 14.0 Hz), 2.28 (t, 2 H, H-36,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 3.40 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 13.9 Hz), 4.04 - 4.12 (m, 3 H, H-13, H-32), 4.34 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.3 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 6.24 (d, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 13.5 Hz), 6.58 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 13.2 Hz), 6.74 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.4 Hz), 7.27 (d, 1 H, H-26,  ${}^{3}J$  = 8.2 Hz), 7.44 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.5 Hz), 7.62 (dt, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 8.9 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.4 Hz), 7.63 (dd, 1 H, H-9,  ${}^{3}J$  = 9.5 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.5 Hz), 7.67 (d, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 7.6 Hz), 7.85 (s, 1 H, H-29), 7.86 (dd, 1 H, H-27,  ${}^{3}J$  = 8.8 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.4 Hz), 8.13 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.2 Hz), 8.16 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 12.6 Hz).

#### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (CD<sub>3</sub>OD / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.83 (C-14), 26.22 (C-35), 27.50 (C-34), 28.03 (C-33), 28.09 (C-30, C-31), 28.40 (C-16), 32.10 (C-15), 35.98 (C-36), 42.37 (C-3), 44.81 (C-32), 51.40 (C-13), 103.72 (C-20), 110.44 (C-12), 111.10 (C-26), 121.31 (C-29), 126.54, 126.56 (C-7, C-18), 128.06 (C-27), 130.00 (C-8), 132.53 (C-9), 137, 18 (C-6), 155.76 (C-19), 160.36 (C-17), 50.12, 56.80, 66.95, 131.14, 142.17, 142.77, 145.23, 147.44, 167.95, 173.86 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-21, C-23, C-24, C-25, C-28, C-37).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3444 (O-H Valenz), 2925, 2856 (C-H Valenz), 1625 (C=O Valenz), 1491, 1458, 1438 (Ringschwingung), 1375, 1225, 1173 (C-N Valenz), 1097, 1065, 1025 (S=O Valenz), 619 (C-S Valenz).


Abbildung 99: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 95

m/z (%): 624 (19) [M+H]<sup>+</sup>, 623 (39) [M]<sup>+</sup>, 622 (3) [M-H]<sup>+</sup>,607 (3), 544 (3), 543 (6), 542 (8), 490 (4), 482 (3), 479 (4), 468 (4), 460 (7), 424 (3), 392 (3), 378 (9), 377 (8), 366 (3), 364 (3), 359 (4), 343 (4), 330 (14), 329 (55), 323 (5), 318 (4), 312 (4), 307 (100), 303 (5), 301 (6), 298 (6), 293 (7), 292 (8), 291 (13), 290 27), 289 (79), 288 (8), 286 (5), 284 (6), 279 (6), 276 (7), 275 (8), 274 (12), 272 (13), 271 (7), 268 (6), 262 (6), 259 (13) 258 (13), 256 (8), 254 (8), 245 (13), 244 (15), 243 (10), 242 (17), 229 (10), 228 (12), 224 (8), 218 (10), 216 (11), 208 (8), 202 (10).

## 6.2.45. V45: 2-Chlor-1-formyl-3-hydroxymethylencyclohexen 96



Ausbeute: 10.3 g (60 mmol), 60 %

 $C_8H_9ClO_2$ , M = 172.61 g/mol

**Schmelzpunkt:** 130 - 131 °C (Lit.<sup>[158]</sup>: 130 - 131 °C)

# 6.2.46. V46: *N*,*N*-Dimethyl-(3-chlor-5-dimethylamino-2,4-ethyl-2-en-2,4pentadienyliden) ammonium perchlorat <u>97</u>

Zu einer eisgekühlten Lösung von 18.3 g (0.25 mol) *N*,*N*-Dimethylformamid in 15 ml Chloroform tropft man



langsam 30.7 g (200 mmol) Phosphorylchlorid. Anschließend werden 4.2 g (0.050 mol) Cyclopentanon zugetropft und die Reaktionsmischung wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Phasen der zuvor mit gekörnter Aktivkohle gerührten Reaktionsmischung werden separiert. Die wässrige Phase wird mit einer Lösung von 5 g Natriumperchlorat in 10 ml Wasser versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Ethanol sowie Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 5.09 g (16.26 mmol), 33 %

 $C_{11}H_{18}Cl_2N_2O_4$ , M = 313.18 g/mol

6.2.47. V47: 5-Ethyl-2,2-dimethyl-4-[7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5tetrahydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinyliden)-4-chlor-3,5-prop-1,3ylidenhepta-1,3,5-trienyl]-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinuim perchlorat <u>98</u>



1.00 g (3.00 mmol) 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat und <u>21</u> 0.26 g (1.5 mmol) 2-Chlor-1-formyl-3-hydroxymethylencyclohexen <u>96</u> werden in 6 ml Eisessig und 4.5 ml Acetanhydrid in Gegenwart von 0.25 g (3.0 mmol) Natriumacetat 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in Diethylether eingetropft und der ausgefallene Feststoff aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.48 g (0.68 mmol), 45 % (Lit.<sup>[84]</sup>: 45 %)

 $C_{36}H_{44}Cl_2N_2O_4S_2$ , M = 703.78 g/mol

**Schmelzpunkt:** 177 - 178 °C (Lit.<sup>[84]</sup>: 179 – 180)

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 723 (5.29)

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.22 (t, 6 H, H-14, H-40,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.31 (s, 6 H, H-15, H-38), 1.43 (s, 6 H, H-16, H-37), 1.87 – 1.91 (bb (koaleszenz), 2 H, H-22), 2.06 (d, 2 H, H-3, H-27,  ${}^{3}J$  = 14.2 Hz), 2.72 – 2.80 (m, 4 H, H-21, H-23), unter dem Wasser-Signal, ca 3.36 (d, 2 H, H-3, H-27), 4.12 (qd, 2 H, H-13, H-39,  ${}^{2}J$  = 14.4 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.35 (qd, 2 H, H-13, H-39,  ${}^{2}J$  = 14.4 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.35 (qd, 2 H, H-13, H-39,  ${}^{2}J$  = 14.4 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 7.45 (t, 2 H, H-8, H-31,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz), 7.64 (d, 2 H, H-9, H-30,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz), 7.66 (t, 2 H, H-7, H-32,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz), 7.71 (d, 2 H, H-6, H-33,  ${}^{3}J$  = 7.6 Hz), 8.07 (d, 2 H, H-17, H-24,  ${}^{3}J$  = 13.3 Hz).

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 12.02 (C-14, C-40), 20.52 (C-22), 26.38 (C-21, C-23), 27.89, 27.98 (C-16, C-37), 31.06 (C-15, C-38), 41.27 (C-3, C-27), 49.69 (C-13, C-39), 106.29 (C-12, C-25), 125.47 (C-6, C-33), 128.57 (C-8, C-31), 131.35 (C-7, C-32), 135.67 (C-9, C-30), 147.01 (C-17, C-24), 55.33, 126.21, 128.43, 145.86, 163.60 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-19, C-26, C-28, C-35, C-36).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1543, 1432 (Ringschwingung), 1366 (-CH<sub>3</sub> Deformation) 1247, 1219 1170 (C-N Valenz), 1089, 1057, 1032 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).

### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%): 605 (51)  $[M-ClO_4+2 H]^+$ , 604 (43)  $[M-ClO_4+H]^+$ , 603 (100)  $[M-ClO_4]^+$ , 602 (3)  $[M-ClO_4-H]^+$ , 547 (5), 483 (2), 451 (2), 386 (2), 359 (2), 330 (4), 329 (9), 307 (20), 301 (4), 244 (4), 218 (7), 216 (3), 204 (3), 202 (3).

6.2.48. V48: 4-[4-(4-Aminophenylmercapto)-7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinyliden)-3,5-(prop-1,3yliden)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinuim perchlorat <u>102</u>



302 mg (0.430 mmol) 5-Ethyl-2,2-dimethyl-4-[7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinyliden)-4-chlor-3,5-prop-1,3-ylidenhepta-1,3,5-trienyl]-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinuim perchlorat <u>98</u> und 269 mg (2.15 mmol) p-Aminothiophenol <u>101</u> werden bei 23 °C für fünf Minuten in 7 ml *N*,*N*-Dimethylformaid (abs.) stehengelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum schonend abgetrennt. Der Rückstand wird in wenig Ethanol gelöst und unter Rühren in Diethylether getropft. Der ausgefallene Farbstoff wird aus Ethanol umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 257 mg (0.320 mmol), 75 %

 $C_{42}H_{50}ClN_3O_4S_3$ , M = 792.51 g/mol

**Schmelzpunkt:** 231 - 233 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 735 nm (5.26)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 6 H, H-14, H-40,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.22 und 1.24 (breite s (koaleszenz), 12 H, H-15, H-16, H-37, H-38), 1.90 (breite s (koaleszenz), 2 H, H-22), 1.99 (d, 2 H, H-3, H-27,  ${}^{2}J$  = 14.1 Hz), 2.76 (t, 4 H, H-21, H-23,  ${}^{3}J$  = 5.2 Hz), 2.99 (t, 2 H, H-3, H-27,  ${}^{2}J$  = 15.4 Hz), 4.08 (m, 2 H, H-13, H-39), 4.32 (qd, 2 H, H-13, H-39,  ${}^{2}J$  = 14.0 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 6.44 (d, 2 H, H-12, H-25,  ${}^{3}J$  = 13.4 Hz), 6.85 – 6.92 (m, 2 H, H-44, H-46), 7.11 (d, 2 H, H-43, H-47,  ${}^{3}J$  = 8.2 Hz), 7.42 (dt, 2 H, H-8, H-31,  ${}^{3}J$  = 7.3 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.2 Hz), 7.61 (d, 2 H, H-9, H-30,  ${}^{3}J$  = 8.1 Hz), 7.63 (d, 2 H, H-6, H-33,  ${}^{3}J$  = 8.3 Hz), 7.66 (dt, 2 H, H-7, H-32,  ${}^{3}J$  = 8.0 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.2 Hz), 8.37 – 8.42 (m, 2 H, H-17, H-24).

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.02 (C-14, C-40), 20.63 (C-22), 26.42 (C-21, C-23), 27.71, 27.90 (C-16, C-38), 31.09 (C-15, C-37), 41.30 (C-3, C-27), 49.58 (C-13, C-39), 106.21 (C-12, C-25), 119.79 (C-44, C-46), 125.51 (C-7, C-32), 128.17 (C-43, C-47), 128.34 (C-8, C-31), 131.32 (C-6, C-33), 135.59 (C-9, C-30), 148.39 (C-17, C-24), 54.87, 120.20, 128.50, 132.71, 133.03, 145.83, 162.90 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-18, C-19, C-20, C-26, C-28, C-35, C-36, C-42, C-45).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3451 (N-H Valenz), 1524 (N-H Deformation), 1430, 1427 (Ringschwingung), 1245, 1216 (C-N Valenz), 1087, 1057, 1032 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 100: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 102

m/z (%): 694 (24)  $[M-CIO_4+2 H]^+$ , 693 (53)  $[M-CIO_4+H]^+$ , 692 (100)  $[M-CIO_4]^+$ , 691 (10)  $[M-CIO_4-H]^+$ , 559 (3), 569 (5), 567 (3), 539 (6), 461 (4), 460 (8), 448 (3), 443 (3), 287 (5), 286 (4), 272 (8), 271 (5), 258 (5), 257 (5), 255 (4), 246 (6), 245 (8), 244 (11), 242 (9), 241 (6), 232 (5), 230 (6), 228 (6), 219 (6), 218 (19), 216 (7), 215 (6), 214 (9), 205 (6), 204 (14).

6.2.49. V49: 5-Ethyl-4-[7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]-1,4-thiazepinyliden)-4-chlor-3,5-eth-1,2-yliden-hepta-1,3,5-trienyl]-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>99</u>



1.00 g (3.00 mmol) 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>21</u> und 0.47 g (1.5 mmol) *N*,*N*-Dimethyl-(3-chlor-5-dimethylamino-2,4-ethylen-2,4-pentadienyliden) ammonium perchlorat <u>97</u> werden in 6 ml Eisessig und 4.5 ml Acetanhydrid in Gegenwart von 0.25 g (3.00 mmol) Natriumacetat 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird in kalten Diethylether eingetropft und der ausgefallene Farbstoff aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.45 g (0.65 mmol), 43 % (Lit.<sup>[84]</sup>: 50 %)

 $C_{35}H_{42}Cl_2N_2O_4S_2$ , M = 689.76 g/mol

**Schmelzpunkt:** 219°C (Lit.<sup>[84]</sup>: 221 – 222 °C)

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 744 (5.31)

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>300</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $[ppm] = 1.23 (t, 6 H, H-14, H-39, {}^{3}J = 7.1 Hz), 1.32 (s, 6 H, H-15, H-36), 1.43 (s, 6 H, H-16, H-37), 2.02 (d, 2 H, H-3, H-26, {}^{2}J = 14.5 Hz), 2.98 (s, 4 H, H-21, H-22), 3.40 (unter dem Wassersignal: d, 2 H, H-3, H-26), 4.10 – 4.14 (m, 2 H, H-13, H-38), 4.29 – 4.33 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 – 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 4.29 - 4.33 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24, {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24), {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-12, H-24), {}^{3}J = 13.2 Hz), 7.41 - 7.47 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.28 (d, 2 H, H-38), 6.28$ 

2 H, H-8, H-30), 7.69 (d, 2 H, H-17, H-23, <sup>3</sup>*J* = 12.8 Hz), 7.63 – 7.72 (m, 6 H, H-6, H-7, H-9, H-29, H-31, H-32).

IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1519, 1435 (Ringschwingung), 1366 (-CH<sub>3</sub> Deformation), 1342, 1174 (C-N Valenz), 1086, 1006, 1033 (Perchlorat), 623 (C-S Valenz).



Abbildung 101: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 99

6.2.50. V50: 4-[4-(4-Aminophenylmercapto)-7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinyliden)-3,5-(eth-1,2yliden)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinuim perchlorat 103



0.30 g (0.44 mmol) 5-Ethyl-4-[7-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinyliden)-4-chlor-3,5-eth-1,2-yliden-hepta-1,3,5-trienyl]-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat **99** und 0.28 g (2.2 mmol) p-Aminothiophenol **101** werden bei 23 °C für fünf Minuten in 7 ml *N*,*N*-Dimethylformaid (abs.) stehengelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum schonend abgetrennt. Der Rückstand wird in wenig Ethanol gelöst und unter Rühren in Diethylether getropft. Der ausgefallene Farbstoff wird aus Ethanol umkristallisiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.22 g (0.28 mmol), 64 %

 $C_{41}H_{48}ClN_3O_4S_3$ , M = 778.48 g/mol

**Schmelzpunkt:** 239 – 240 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 741 nm (5.29)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 63.26	H 6.21	N 5.40
	gef.(%):	C 61.23	H 6.04	N 5.42

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.20 (t, 6 H, H-14, H-39,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.27 (breites s (koaleszenz), 12 H, H-15, H-16, H-36, H-37), 1.91 (d, 2 H, H-3, H-26,  ${}^{2}J$  = 13.5 Hz), 2.86 (d, 2 H, H-3, H-26,  ${}^{2}J$  = 13.9 Hz), 2.93 (s, 4 H, H-21, H-22), 4.03 – 4.08 (m, 2 H, H-13, H-38), 4.22 – 4.27 (m, 2 H, H-13, H-38), 6.16 (d, 2 H, H-12, H-24,  ${}^{3}J$  = 13.1 Hz), 6.66 (d, 2 H, H-43, H-45,  ${}^{3}J$  = 7.7 Hz), 7.21 (d, 2 H, H-42, H-46,  ${}^{3}J$  = 8.2 Hz), 7.41 (dt, 2 H, H-8, H-30,  ${}^{3}J$  = 7.7 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.6 Hz), 7.61 (d, 2 H, H-17, H-23,  ${}^{3}J$  = 12.8 Hz), 7.60 – 7.67 (m, 6 H, H-6, H-7, H-9, H-29, H-31, H-32).

### <sup>13</sup>C-NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 11.99 (C-14, C-39), 27.60 (C-16, C-21, C-22, C-37), 31.02 (C-15, C-36), 40.73 (C-3, C-26), 49.27 (C-13, C-38), 106.37 (C-12, C-24), 116.53 (C-43, C-45), 125.41, 131.27, 135.58 (C-6, C-7, C-9, C-29, C-31, C-32), 128.09 (C-8, C-30), 132.93 (C-42, C-46), 140.43 (C-17, C-23), 54.76, 120.21, 128.41, 132.97, 140.79, 146.00, 160.91 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-18, C-19, C-20, C-25, C-27, C-34, C-35, C-41, C-44).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3372 (N-H Valenz), 1526 (N-H Deformation), 1510, 1436, 1365 (Ringschwingung), 1277, 1252, 1173 (C-N Valenz), 1087, 1057, 1034 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 102: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 95

m/z (%): 680 (20) [M-ClO<sub>4</sub>+2 H]<sup>+</sup>, 679 (40) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 678 (81) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 677 (7) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 622 (5), 555 (2), 461 (3), 460 (7), 447 (2), 434 (4), 367 (2), 340 (5), 322 (3), 309 (6), 308 (24), 287 (4), 272 (5), 258 (4), 257 (4), 256 (4), 246 (4), 245 (5), 244 (9), 240 (4), 230 (5), 228 (5), 226 (6), 219 (4), 218 (11), 217 (4), 215 (4), 214 (6), 213 (4), 206 (5), 204 (6), 202 (7), 200 (5).

### 6.2.51. V51: 2,4-Dinitrophenylpyrinidium chlorid <u>105</u>

100.0 g (493.7 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol <u>104</u> und 80 ml Pyridin werden 15 Minuten bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

 $C_{11}H_8ClN_3O_4$ , M = 281.66 g/mol

**Schmelzpunkt:** 210 °C (Lit.<sup>[163]</sup>: 210 °C)

# 6.2.52. V52: 1-Anilino-5-anilopenta-1,3-dien hydrochlorid (König'sches Salz) <u>106</u>

Zu einer stark gerührten Lösung aus 110 g (391 mmol) 2,4-Dinitrophenylpyrinidium chlorid <u>105</u> und 220 ml Ethanol wird 112 g (1.20 mol) frisch destilliertes Anilin langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch drei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Man lässt die Lösung erkalten und saugt den Feststoff ab. Die erhaltenen roten Kristalle werden mit kaltem Aceton gründlich gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:98 g (344 mmol), 88 % (Lit.  $^{[163]}$ : 96 %)C17H17ClN2, M = 284.79 g/molSchmelzpunkt:143 °C (Lit.  $^{[163]}$ : 143 °C)

253



## 6.2.53. V53: 4-[*N*-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-*N*-phenyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>107</u>



In einem 250 ml Rundkolben werden 2.00 g (6.00 mmol) 5-Ethyl-2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-5*H*-benzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>21</u> und 1.71 g (6.00 mmol) König'sches Salz <u>106</u> in 120 ml absolutem Acetanhydrid suspendiert und zehn Minuten zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird nach dem Erkalten in 800 ml Diethylether getropft. Man saugt den ausgefallenen Feststoff ab und wäscht ihn ausgiebig zuerst mit eisgekühltem Ethanol und dann mit Diethylether. Das dunkelviolette, schwerlösliche Rohprodukt wird mehrmals mit Ethanol ausgekocht.

Ausbeute: 1.22 g (2.30 mmol), 38 %

 $C_{27}H_{31}CIN_2O_5S$ , M = 531.07 g/mol

**Schmelzpunkt:** 161 – 162 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 470 nm (4.79)

Elementaranalyse: ber.(%): C 61.07 H 5.88 N 5.27 gef.(%): C 59.71 H 5.81 N 5.05

<sup>1</sup>**H–NMR**<sub>500</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.14 (t, 3 H, H-14, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 1.30 (s, 3 H, H-15), 1.42 (s, 3 H, H-16), 1.97 (s, 3 H, H-24), 2.10 (d, 1 H, H-3<sub>ax</sub>, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz), 3.57 (d, 1 H, H-3<sub>eq</sub>, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz),

4.17 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J = 14.3$  Hz,  ${}^{3}J = 7.1$  Hz), 4.48 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J = 14.2$  Hz,  ${}^{3}J = 7.1$  Hz), 5.23 (t, 1 H, H-20,  ${}^{3}J = 13.4$  Hz), 6.68 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J = 14.2$  Hz), 7.06 (d, 1H, H-12,  ${}^{3}J = 14.2$  Hz), 7.40 (d, 2 H, H-26, H-30,  ${}^{3}J = 7.5$  Hz), 7.45 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J = 14.2$  Hz), 7.58 (t, 1 H, H-28,  ${}^{3}J = 7.0$  Hz), 7.60 (d, 1 H, H-8,  ${}^{3}J = 8.1$  Hz), 7.62 (t, 2 H, H-27, H-29,  ${}^{3}J = 7.5$  Hz), 7.73 (d, 1 H, H-9,  ${}^{3}J = 6.8$  Hz), 7.76 (t, 1 H, H-7,  ${}^{3}J = 8.0$  Hz), 7.82 (d, 1 H, H-6,  ${}^{3}J = 7.8$  Hz), 8.16 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J = 14.0$  Hz), 8.21 (d, 1 H, H-21,  ${}^{3}J = 13.6$  Hz).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 12.45 (C-14), 23.04 (C-24), 27.39 (C-16), 31.26 (C-15), 41.60 (C-3), 51.97 (C-13), 112.14 (C-20), 117.39 (C-12, C-28), 125.67 (C-6), 128.42 (C-26, C-30), 128.84 (C-18), 130.21 (C-27, C-29), 130.39 (C-8), 131.58 (C-7), 135.60 (C-9), 141.80 (C-21), 151.50 (C-19), 159.79), 57.97, 129.13, 129.30, 138.03, 144.00, 174.26 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-23, C-25).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3426 (N-H Valenz), 1691 (C=O Valenz), 1552, 1465 (Ringschwingung), 1515 (N-H Deformation), 1368 (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> Deformation), 1269 (C-N Valenz), 1160, 1110 (Perchlorat), 701 (C=C Deformation), 624 (C-S Valenz).



Abbildung 103: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 107

m/z (%): 432 (5)  $[M-ClO_4+H]^+$ , 431 (21)  $[M-ClO_4]^+$ , 190 (2), 186 (2), 165 (5), 155 (6), 152 (10), 149 (4), 136 (37), 123 (3), 120 (4), 118 (4), 109 (5), 107 (34), 105 (16), 91 (18), 90 (33), 89 (69), 87 (9), 79 (14) 78 (23), 77 (79), 76 (18), 75 (21), 74 (25), 65 (23), 55 (16), 53 (27), 52 (18), 51 (100).

# 6.2.54.1. V54.1: 4-[7-(5-Acetylamino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>108</u>



0.181 g (0.340 mmol) 4-[*N*-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-*N*-phenyl]-5-ethyl-2,2dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>107</u> und 0.098 g (0.340 mmol) 5-Amino-1,2,3,3-tetramethyl-3*H*-indolium perchlorat <u>30</u> werden in einem 25 ml Rundkolben in 10 ml Acetanhydrid (abs.) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt und für zwölf Minuten auf 140 °C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird langsam in 400 ml kalten Diethylether eingetragen, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung im folgenden Schritt eingesetzt.

Ausbeute: 0.223 g (Rohprodukt)

 $C_{33}H_{40}ClN_3O_5S$ , M = 626.21 g/mol

# 6.2.54.2. V54.2: 4-[7-(5-Amino-1,3,3-trimethylindolin-2-ylen)hepta-1,3,5trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>110</u>



In einem 50 ml Einhalskolben werden 0.21 g Rohprodukt aus **V54.1** in 10 ml Methanol (abs.) gelöst und unter Rühren mit 0.46 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt und für fünf Stunden auf 80 °C erhitzt. Man lässt die Lösung abkühlen und versetzt sie unter Eiskühlung langsam mit 0.84 ml Triethylamin. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer eingeengt und das zähflüssige Reaktionsprodukt wird mit 16.8 ml Wasser bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die Reinigung des Farbstoffes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1.

Ausbeute: 0.057 g (0.098 mmol), 30 % (bezogen auf V54)

 $C_{31}H_{38}CIN_3O_4S$ , M = 584.17 g/mol

**Schmelzpunkt:** 185 – 186 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 736 nm (5.00)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 63.74	H 6.56	N 7.19
	gef.(%):	C 63.55	H 6.59	N 6.57

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.30-1.38 (m, 6 H, H-15, H-16) 1.58 (s, 6 H, H-32, H-33), 1.92-1.97 (m, 1 H, H-3), 3.12-3.19 (m, 1 H, H-3), 3.70 (s, 3 H, H-34), 3.94 (q, 2 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 13.0 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 5.66 (bb, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.06 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.1 Hz), 6.45 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz), 6.49 (t, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz), 6.56 (d, 1 H, H-22,  ${}^{3}J$  = 14.7 Hz), 6.64 (dd, 1 H, H-29,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.9 Hz), 6.75 (d, 1 H, H-31,  ${}^{4}J$  = 1.7), 7.27 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 8.1 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.7 Hz), 7.28 (d, 1 H, H-28,  ${}^{3}J$  = 8.6), 7.35 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.8 Hz), 7.40 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz), 7.50-7.54 (m, 3 H, H-6, H-7, H-9), 7.83 (t, 1 H, H-21,  ${}^{3}J$  = 14.3 Hz).

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.15 (C-14), 26.50 (C-32, C-33), 27.56 (C-16), 31.19 (C-15), 32.15 (C-34), 40.25 (C-3), 47.73 (C-13), 104.03 (C-12), 107.20 (C-31), 108.31 (C-22), 113.06 (C-29), 113.88 (C-28), 123.92 (C-18), 125.02, 130.93, 135.46 (C-6, C-7, C-9), 125.54 (C-20), 126.39 (C-8), 147.28 (C-17), 150.34 (C-21), 152.16 (C-19), 49.57, 53.15, 127.86, 131.81, 144.13, 147.23, 149.14, 153.66, 172.30 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-23, C-25, C-26, C-27, C-30).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3426 (N-H Valenz), 1627, 1481, 1438 (Ringschwingung), 1522 (N-H Deformation), 1410 (C-H Deformation), 1333, 1149 (C-N Valenz), 1085, 1060, 1001 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 104: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 110

m/z (%): 485 (9) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 484 (28) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 483 (6) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 460 (8), 443 (3), 336 (2), 319 (3), 309 (6), 291 (8), 290 (17), 279 (4), 272 (6), 259 (9), 225 (7), 218 (8), 216 (7), 214 (7), 212 (6), 207 (5), 205 (5), 200 (2).

# 6.2.55.1. V55.1: 4-[7-(5-Acetylamino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2ylen)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>109</u>



In einem 50 ml Rundkolben werden 0.266 g (0.500 mmol) 4-[*N*-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-*N*-phenyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>107</u> und 0.152 g (0.500) 5-Amino-1-ethyl-2,3,3-trimethyl-3*H*indolium perchlorat <u>31</u> werden in 15 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten auf 140 °C erhitzt und nach dem Abkühlen unter Rühren in 400 ml kalten Diethylether getropft. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung im folgenden Schritt eingesetzt.

Ausbeute: 0.356 g (Rohprodukt)

 $C_{34}H_{42}ClN_3O_5S$ , M = 640.24 g/mol

# 6.2.55.2. V55.2: 4-[7-(5-Amino-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen]hepta-1,3,5-trienyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>111</u>



0.36 g Rohprodukt aus **V55.1** werden in 17 ml Methanol (abs.) gelöst, langsam mit 0.75 ml Bortrifluorid-Methanol-Komplex versetzt und für fünf Stunden auf 80 °C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird langsam unter Eiskühlung mit 1.40 ml Triethylamin versetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer eingeengt und das zähflüssige Reaktionsprodukt mit 28 ml Wasser bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, getrocknet und mit Natriumperchlorat aus Ethanol umkristallisiert. Die Reinigung des Farbstoffes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 19:1.

Ausbeute: 0.131 g (0.219 mmol), 44 % (bezogen auf V55.1)

 $C_{32}H_{40}CIN_3O_4S$ , M = 598.20 g/mol

**Schmelzpunkt:** 179 – 180 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 739 nm (5.01)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 64.25	H 6.74	N 7.02
	gef.(%):	C 63.49	H 6.74	N 6.56

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.18 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.30 (t, 3 H, H-35,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 1.37 - 1.43 (bb, 6 H, H-15, H-16), 1.58 (s, 6 H, H-32, H-33), 1.87 - 1.94 (m, 1 H, H-3<sub>ax</sub>), 3.12-3.18 (m, 1 H, H-3<sub>eq</sub>), 3.94 (m, 2 H, H-13), 4.21 (q, 2 H, H-34,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 5.66 (bb, 2 H, H-NH<sub>2</sub>), 6.08 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.1 Hz), 6.45 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz), 6.50 (t, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 12.7 Hz), 6.59 (d, 1 H, H-22,  ${}^{3}J$  = 14.6 Hz), 6.64 (dd, 1 H, H-29,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.7 Hz), 6.76 (d, 1 H, H-31,  ${}^{4}J$  = 1.5), 7.27 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 7.8 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.7 Hz), 7.29 (d, 1 H, H-28,  ${}^{3}J$  = 8.6 Hz), 7.36 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.8 Hz), 7.39 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J$  = 13.0 Hz), 7.51 - 7.56 (m, 3 H, H-6, H-7, H-9), 7.84 (t, 1 H, H-21,  ${}^{3}J$  = 14.0 Hz).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 12.16 (C-14), 12.90 (C-35), 26.60 (C-32, C-33), 39.83 (C-34(unter dem DMSO - Signal)), 40.26 (C-3), 47.77 (C-13), 104.15 (C-12), 107.35 (C-31), 107.60 (C-22), 113.22 (C-29), 113.69 (C-28), 123.92 (C-18), 125.04, 130.94, 135.46 (C-6, C-7, C-9), 125.59 (C-20), 126.45 (C-8), 147.61 (C-17), 150.73 (C-21), 152.42 (C-19), 49.62, 53.21, 127.89, 130.40, 144.37, 147.19, 149.10, 153.95, 171.44 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-23, C-25, C-26, C-27, C-30).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3371 (N-H Valenz), 1626, 1480, 1427 (Ringschwingung), 1519 (N-H Deformation), 1333, 1153 (C-N Valenz), 1081, 1059, 1034 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 105: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 111

m/z (%): 499 (11) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 498 (26) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 497 (5) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 483 (4), 468 (5), 460 (7), 452 (3), 323 (2), 309 (24), 307 (100), 305 (3), 298 (3), 292 (5), 291 (10), 290 (19), 285 (3), 279 (3), 272 (8), 259 (7), 257 (7), 245 (8), 242 (11), 226 (7), 216 (6), 212 (7), 202 (6).

# 6.2.56. V56: 4-[7-(5-Acetamidomethyl-1,3,3-trimethyl-1,2-dihydroindolin-2-yliden)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 112



0.218 g (0.410 mmol) 4-[N-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-N-phenyl]-5-ethyl-2,2dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat **107** und 0.083 g (0.410 mmol) 5-Aminomethyl-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin 40 werden in 10 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird 20 Minuten bei 140 °C unter Rückfluss gekocht. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und tropft es dann unter Rühren in 400 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird in wenig Ethanol gelöst und zum Ausfällen wieder in 400 ml kalten Diethylether getropft. Die anschließende Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch Kieselgel 60 mit an Methanol/Dichlormethan 1:19.

Ausbeute: 76 mg (0.119 mmol), 29 %

 $C_{34}H_{42}ClN_3O_5S$ , M = 640.24 g/mol

**Schmelzpunkt:** 154 – 155 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 718 nm (5.33)

Elementaranalyse: ber.(%): C 63.78 H 6.61 N 6.56 gef.(%): C 63.17 H 6.83 N 6.22

#### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz), 1.30 (s, 3 H, H-15), 1.42 (s, 3 H, H-16), 1.61 (s, 6 H, H-32, H-33), 1.88 (s, 3 H, H-38), 1.97 (d, 1 H, H-3, <sup>2</sup>*J* = 14.0 Hz), 3.32 (unter dem Wassersignal: 1 H, H-3), 3.60 (s, 3 H, H-34), 4.02 (m, 1 H, H-13), 4.16 (m, 1 H, H-13), 4.30 (d, 2 H, H-35, <sup>3</sup>*J* = 5.9 Hz), 6.35 (d, 1 H, H-22, <sup>3</sup>*J* = 13.9 Hz), 6.47 (d, 1 H, H-12, <sup>3</sup>*J* = 12.8 Hz), 6.52 (t, 1 H, H-20, <sup>3</sup>*J* = 12.6 Hz), 6.62 (t, 1 H, H-18, <sup>3</sup>*J* = 12.3 Hz), 7.28 (d, 1 H, H-29, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz), 7.34 (d, 1 H, H-28, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz), 7.39 (dt, 1 H, H-8, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.9 Hz), 7.44 (s, 1 H, H-31), 7.60 – 7.65 (m, 4 H, H-6, H-7, H-9, H-19), 7.72 (t, 1 H, H-17, <sup>3</sup>*J* = 12.7 Hz), 7.91 (t, 1 H, H-21, <sup>3</sup>*J* = 13.1 Hz), 8.35 (t, 1 H, H-36, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 12.26 (C-14), 22.52 (C-38), 26.81, 26.96 (C-32, C-33), 27.58 (C-16), 31.24 (C-15, C-34), 40.60 (C-3), 41.87 (C-35), 49.04 (C-13), 104.39 (C-22), 107.91 (C-12), 110.87 (C-28), 121.27 (C-31), 124.77 (C-18), 125.08 (C-20), 125.38, 131.19, 135.51 (C-6, C-7, C-9), 127.31 (C-29), 127.86 (C-8), 151.51 (C-17), 153.82 (C-21), 155.70 (C-19), 48.65, 54.72, 126.98, 128.36, 135.51, 136.70, 141.02, 141.62, 146.12, 169.05 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-23, C-25, C-26, C-27, C-30, C-37).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3367 (N-H Valenz), 2928 (C-H Valenz), 1656 (C=O Valenz), 1521 (N-H Deformation), 1439, 1413 (Ringschwingung), 1389 (C-H Deformation), 1341, 1151 (C-N Valenz), 1083, 1058, 1001 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 106: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 112

m/z (%): 543 (5) [M-ClO<sub>4</sub>+2 H]<sup>+</sup>, 542 (17) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 541 (41) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 540 (4) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 539 (2), 526 (4), 515 (4), 497 (3), 490 (4), 482 (5), 469 (4), 468 (7), 457 (2), 452 (3), 440 (3), 422 (3), 394 (3), 378 (3), 365 (3), 351 (4), 348 (4), 335 (4), 323 (4), 321 (5), 309 (7), 308 (25), 305 (5), 297 (4), 293 (5), 292 (6), 291 (13), 285 (5), 282 (5), 278 (4), 272 (12), 271 (7), 270 (6), 259 (11), 258 (14), 257 (10), 256 (9), 246 (10), 245 (11), 244 (13), 243 (9), 242 (17), 241 (10), 230 (8), 229 (11), 228 (10), 226 (13), 225 (9), 218 (8), 216 (10), 214 (11), 212 (12), 204 (7).

# 6.2.57. V57: 4-{7-[1-(3-Acetamidopropyl)-3,3-dimethyl-1,2dihydroindolin-2-yliden]hepta-1,3,5-trienyl}-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-thiazepinium perchlorat 113



In einem 25 ml Einhalskolben werden 0.181 g (0.340 mmol) 4-[*N*-Acetyl-(6aminohexa-1,3,5-trienyl)-*N*-phenyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>107</u> und 0.101 g (0.340 mmol) 1-(3-Aminopropyl)-2,3,3trimethylindolium bromid <u>35</u> in 10 ml Acetanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Die Lösung wird für 20 Minuten auf 140 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur langsam in 400 ml kalten Diethylether getropft. Der ausgefallene Farbstoff wird in wenig Ethanol gelöst und zum Ausfällen wieder in 400 ml kalten Diethylether getropft. Die anschließende Reinigung des Produktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan 1:19.

Ausbeute: 82 mg (0.125 mmol), 37 %

 $C_{35}H_{44}ClN_3O_5S$ , M = 654.26 g/mol

**Schmelzpunkt:** 133 – 134 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 715 nm (5.47)

Elementaranalyse:	ber.(%):	C 64.25	H 6.78	N 6.42
	gef.(%):	C 62.79	H 6.70	N 5.75

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.0 Hz), 1.30 (s, 3 H, H-15), 1.43 (s, 3 H, H-16), 1.62 (s, 6 H, H-32, H-33), 1.81 – 1.85 (m, 2 H, H-35), 1.82 (s, 3 H, H-38), 1.97 – 2.00 (m, 1 H, H-3), 3.14 (q, 2 H, H-36,  ${}^{3}J$  = 6.5 Hz), 3.36 (unter dem Wassersignal: 1 H, H-3), 4.04 (m, 1 H, H-13), 4.07 (t, 2 H, H-34,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.22 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.5 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 6.32 (d, 1 H, H-22,  ${}^{3}J$  = 13.6 Hz), 6.51 (t, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 12.5 Hz), 6.56 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 12.9 Hz), 6.65 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.5 Hz), 7.20 – 7.68 (m, 9 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-19, H-28, H-29, H-30, H-31), 7.80 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.4 Hz), 7.90 (t, 1 H, H-21,  ${}^{3}J$  = 13.1 Hz), 7.97 (t, 1 H, N-H,  ${}^{3}J$  = 5.2 Hz).



Abbildung 107: <sup>1</sup>H-NMR<sub>500</sub>(DMSO-[d<sub>6</sub>]) von <u>113</u>

<sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

$$\begin{split} \delta \text{ [ppm]} &= 12.31 \text{ (C-14)}, 22.54 \text{ (C-38)}, 27.01 \text{ (C-32, C-33)}, 27.18 \text{ (C-35)}, 27.57 \text{ (C-16)}, \\ 31.24 \text{ (C-15)}, 35.97 \text{ (C-36)}, 40.65 \text{ (C-3)}, 41.24 \text{ (C-34)}, 48.55 \text{ (C-13)}, 103.35 \text{ (C-22)}, \end{split}$$

108.79 (C-12), 110.66, 122.32, 124.41, 125.46, 128.17, 128.33, 131.25, 135.53 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-28, C-29, C-30, C-31), 125.10 (C-18, C-20), 151.20 (C-21), 155.04 (C-17), 156.23 (C-19), 49.36, 55.07, 128.47, 140.84, 142.01, 145.88, 162.60, 169.14, 171.07 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-23, C-27, C-25, C-26, C-37).

IR (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3370 (N-H Valenz), 2965 (C-H Valenz), 1656 (C=O Valenz), 1519 (N-H Deformation), 1422 (Ringschwingung), 1203, 1147 (C-N Valenz), 1083, 1060, 1035 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 108: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 113

#### Massenspektrum (FAB+NBA):

m/z (%): 557 (9)  $[M-ClO_4+2 H]^+$ , 556 (22)  $[M-ClO_4+H]^+$ , 555 (58)  $[M-ClO_4]^+$ , 554 (4)  $[M-ClO_4-H]^+$ , 541 (4), 540 (5), 530 (5), 529 (10), 483 (3), 468 (6), 452 (3), 440 (3), 424 (5), 404 (2), 361 (3), 322 (3), 321 (3), 312 (3), 309 (7), 308 (21), 307 (100), 305 (4), 298

(6), 294 (4), 292 (8), 291 (12), 285 (5), 280 (4), 278 (5), 277 (8), 272 (10), 270 (6), 268
(4), 262 (5), 258 (9), 256 (7), 251 (3), 248 (4), 246 (8), 244 (11), 242 (13), 240 (7), 234
(4), 230 (8), 228 (7), 226 (11), 224 (6), 218 (14), 216 (8), 212 (9), 206 (8), 202 (12).

# 6.2.58. V58: 4-[7-(5-Carboxy-1-ethyl-3,3-dimethylindolin-2-ylen)hepta-1,3,5-trienyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat 114



In einem 25 ml Rundkolben werden 0.181 g (0.340 mmol) 4-[*N*-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-*N*-phenyl]-5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4thiazepinium perchlorat <u>107</u> und 0.122 g (0.340 mmol) 1-Ethyl-2,3,3-trimethyl-5carboxy-3*H*-indolium iodid <u>47</u> in 10 ml Essigsäureanhydrid (abs.) gelöst und mit 2 ml Pyridin (abs.) versetzt. Man erhitzt das Gemisch für 20 Minuten und tropft es nach dem Abkühlen langsam in 400 ml kalten Diethylether. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt und in wenig Methanol und Chloroform gelöst und wiederum aus 400 ml Diethylether gefällt. Der Farbstoff wird dann säulenchromatographisch auf Kieselgel 60 mit Methanol/Dichlormethan Gradientenelution 1:19 bis 3:17, gereinigt.

Ausbeute: 0.093 g (0.148 mmol), 43 %

 $C_{33}H_{39}ClN_2O_6S$ , M = 627.20 g/mol

**Schmelzpunkt:** 157 - 158 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 721 nm (5.39)

<sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

δ [ppm] = 1.19 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.23 (t, 3 H, H-35,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 1.31 (s, 3 H, H-15), 1.45 (s, 3 H, H-16), 1.61 und 1.62 (jeweils: s, 3 H, H-32, H-33), 2.03 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 13.9 Hz), 3.46 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J$  = 13.6 Hz), 4.02 (q, 2 H, H-34,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 4.09 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.4 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.2 Hz), 4.36 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J$  = 14.2 Hz,  ${}^{3}J$  = 7.1 Hz), 6.20 (d, 1 H, H-22,  ${}^{3}J$  = 12.9 Hz), 6.54 (t, 1 H, H-20,  ${}^{3}J$  = 12.1 Hz), 6.73 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J$  = 12.4 Hz), 6.82 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J$  = 13.3 Hz), 7.27 (d, 1 H, H-28,  ${}^{3}J$  = 8.5 Hz), 7.49 (dt, 1 H, H-8,  ${}^{3}J$  = 7.7 Hz), 7.69 (dt, 1 H, H-7,  ${}^{3}J$  = 8.3 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.3 Hz), 7.74 (d, 1 H, H-6,  ${}^{3}J$  = 7.7 Hz), 7.80 (t, 1 H, H-21,  ${}^{3}J$  = 12.9 Hz), 7.93 (dd, 1 H, H-29,  ${}^{3}J$  = 8.3 Hz,  ${}^{4}J$  = 1.5 Hz), 7.97 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J$  = 12.9 Hz), 8.00 (d, 1 H, H-31,  ${}^{4}J$  = 1.2 Hz), 12.64 (bb, 1 H, H-36).

### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (DMSO-[d<sub>6</sub>] / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 11.78 (C-35), 12.41 (C-14), 27.14, 27.32, 27.54 (C-16, C-32, C-33), 31.24 (C-15), 37.92 (C-34), 40.93 (C-3), 47.32 (C-13), 102.06 (C-22), 109.03 (C-28), 111.73 (C-12), 123.07 (C-31), 125.29 (C-20), 125.59 (C-6), 125.85 (C-18), 129.00 (C-8), 130.54 (C-29), 131.38 (C-7), 135.56 (C-9), 148.67 (C-21), 156.20 (C-19), 157.06 (C-17), 179.45 (C-36), 50.23, 56.04, 126.27, 128.68, 140.29, 145.21, 145.86, 166.79, 167.00 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-23, C-25, C-26, C-27, C-30).

### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2969 (C-H Valenz), 1702 (C=O Valenz), 1607, 1434 (Ringschwingung), 1522 (N-H Deformation), 1153 (C-N Valenz), 1083, 1057 (Perchlorat), 622 (C-S Valenz).



Abbildung 109: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 114

m/z (%): 528 (25) [M-ClO<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 527 (68) [M-ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 526 (2) [M-ClO<sub>4</sub>-H]<sup>+</sup>, 513 (3), 512 (5), 490 (3), 483 (3), 482 (6), 468 (4), 451 (3), 365 (2), 322 (3), 309 (6), 308 (24), 307 (100), 291 (9), 290 (17), 279 (3), 272 (6), 264 (5), 258 (5), 245 (5), 244 (8), 242 (10), 230 (5), 228 (6), 226 (6), 218 (6), 216 (7), 214 (7), 202 (8).

# 6.2.59. V59: 1-(5-Carboxypentyl)-2-[5-(5-ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium-4-yl)hepta-2,4,6-trienyliden]-3,3dimethyl-3*H*-indolin-5-sulfonat <u>115</u>



300 mg (0.565 mmol) 4-[*N*-Acetyl-(6-aminohexa-1,3,5-trienyl)-*N*-phenyl]-5-ethyl-2,2dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*]-1,4-thiazepinium perchlorat <u>107</u> und 267 mg (0.565 mmol) 1-(5-Carboxypentyl)-2,3,3-trimethyl-5-sulfonato-3*H*-indolium bromid <u>51</u> werden in 7 ml Methanol (abs.) gelöst und mit 84 mg (0.86 mmol) Kaliumacetat versetzt. Es wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Rühren in 500 ml Diethylether getropft. Die Reinigung des Farbstoffes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Dichlormethan/Methanol 8:2 und dann 7:3.

Ausbeute: 195 mg (0.300 mmol) 53 %

 $C_{36}H_{44}N_2O_5S_2$ , M = 648.88 g/mol

Schmelzpunkt: 194 -196 °C

**UV/VIS** (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\varepsilon$ ) = 719 nm (5.31)

### <sup>1</sup>**H–NMR<sub>500</sub>** (CD<sub>3</sub>OD / TMS):

δ [ppm] = 1.25 (t, 3 H, H-14,  ${}^{3}J$  = 7.4 Hz), 1.32 (s, 3 H, H-15), 1.41 – 1.46 (m, 2 H, H-36), 1.46 (s, 3 H, H-16), 1.62 – 1.67 (m, 2 H, H-37), 1.63 (s, 6 H, H-32, H-33), 1.75

(quint, 2 H, H-35,  ${}^{3}J = 7.2$  Hz), 2.10 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J = 14.0$  Hz), 2.24 (t, 2 H, H-38,  ${}^{3}J = 7.2$  Hz), 3.31 (d, 1 H, H-3,  ${}^{2}J = 14.1$  Hz), 3.96 (t, 2 H, H-34,  ${}^{3}J = 7.3$  Hz), 4.05 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J = 14.6$  Hz,  ${}^{3}J = 7.3$  Hz), 4.31 (qd, 1 H, H-13,  ${}^{2}J = 14.6$  Hz,  ${}^{3}J = 7.3$  Hz), 6.10 (d, 1 H, H-22,  ${}^{3}J = 13.2$  Hz), 6.52 (t, 1 H, H-20,  ${}^{3}J = 12.2$  Hz), 6.60 (d, 1 H, H-12,  ${}^{3}J = 13.2$  Hz), 6.66 (t, 1 H, H-18,  ${}^{3}J = 12.7$  Hz), 7.14 (d, 1 H, H-28,  ${}^{3}J = 8.2$  Hz), 7.42 (t, 1 H, H-8,  ${}^{3}J = 7.3$  Hz), 7.54 (t, 1 H, H-19,  ${}^{3}J = 12.6$  Hz), 7.59 (t, 1 H, H-7,  ${}^{3}J = 7.9$  Hz), 7.60 (d, 1 H, H-9,  ${}^{3}J = 7.0$  Hz), 7.64 (d, 1 H, H-6,  ${}^{3}J = 7.7$  Hz), 7.77 (s, 1 H, H-31), 7.79 (d, 1 H, H-29,  ${}^{3}J = 8.3$  Hz), 7.81 (t, 1 H, H-21,  ${}^{3}J = 11.8$  Hz), 7.85 (t, 1 H, H-17,  ${}^{3}J = 12.3$  Hz).

#### <sup>13</sup>C–NMR<sub>125</sub> (CD<sub>3</sub>OD / TMS):

 $\delta$  [ppm] = 13.28 (C-14), 26.57 (C-37), 27.90 (C-35) 28.33 (C-36), 28.62, 28.65 (C-32, C-33), 28.93 (C-16), 32.45 (C-15), 36.22 (C-38), 42.95 (C-3), 44.94 (C-34), 52.01 (C-13), 104.09 (C-22), 110.80 (C-28), 112.24 (C-12), 121.63 (C-31), 126.96 (C-7), 127.64 (C-18, C-20), 128.40 (C-29), 130.48 (C-8), 132.97 (C-9), 137.63 (C-6), 151.66 (C-21), 158.80 (C-19), 159.10 (C-17), 179.13 (C-39) 57.32, 121.26, 131.48, 142.17, 142.37, 146.00, 147.73, 168.12, 171.13 (C-2, C-4, C-10, C-11, C-23, C-25, C-26, C-27, C-30).

#### **IR** (KBr-Preßling):

 $\tilde{v}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3424 (O-H Valenz), 2925, 2856 (C-H Valenz), 1719 (C=O Valenz), 1522 (N-H Deformation), 1423 (Ringschwingung), 1146 (C-N Valenz), 1087, 1061, 1003 (S=O Valenz), 621 (C-S Valenz).



Abbildung 110: IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Verbindung 115

m/z (%): 650 (3) [M+H]<sup>+</sup>, 649 (5) [M]<sup>+</sup>, 648 (1) [M-H]<sup>+</sup>, 621 (2), 603 (2), 483 (2), 482 (3), 468 (4), 467 (2), 453 (2), 451 (4), 379 (2), 378 (3), 377 (3), 346 (2), 331 (4), 330 (10), 329 (32), 328 (2), 319 (2), 309 (5), 307 (100), 305 (3), 298 (2), 292 (5), 291 (8), 290 (14), 289 (53), 287 (4), 279 (3), 277 (3), 274 (4), 272 (6), 259 (5), 258 (4), 244 (6), 242 (6), 230 (3), 229 (3), 216 (4), 204 (3).
## 7. Literaturverzeichnis

- [1] E. F. Schwenk, *Sternstunden der frühen Chemie*, Verlag C. H. Beck, München, **1998**.
- [2] W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 1879, 35, 717.
- [3] H.-H. Vogt, *Farben und ihre Geschichte*, W. Keller & Co., Stuttgart, **1973**.
- [4] C. Graebe, C. Liebermann, H. Caro, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1870**, *3*, 359.
- [5] K. Heumann, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1894, 27, 2653.
- [6] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie Band 2*, 2. ed., Salle Sauerländer, Frankfurt am Main, **1996**.
- [7] D. M. Sturmer, Special Topics in Heterocyclic Compounds, Vol. 30, Hrsg.: A. Weissberger, E. C. Taylor, 441-587, J. Wiley & Sons, New York 1977.
- [8] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 1. Auflage ed., VCH, Weinheim, **1987**.
- [9] W. König, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1922, 55, 3293.
- [10] W. König, J. Prakt. Chem. 1926, 112, 1.
- [11] C. H. G. Williams, Trans. Roy. Soc. Edinburgh 1856, 21, 377.
- [12] W. König, Angew. Chem. 1925, 743, 868.
- [13] R. Radeglia, S. Dähne, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 3673.
- [14] J. Fabian, A. Zimmer, Journal Fur Praktische Chemie 1979, 321, 449.
- [15] S. Dahne, Z. Chem **1965**, *5*, 441.
- [16] H. W. Vogel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1873, 6, 1302.
- [17] H. W. Vogel, Bey. Dtscb. Chem. Ges. 1875, 1635.
- [18] F. J. Duarte, L. W. Hillmann, *Dye Laser Principles with Applications*, Academic Press Inc., New York, **1990**.
- [19] H. J. Gruber, C. D. Hahn, G. Kada, C. K. Riemer, G. S. Harms, W. Ahrer, T. G. Dax, H.-G. Knaus, *Bioconjugate Chem.* 2000, 11, 696.
- [20] U. D. Rossi, H. Hermel, Appl. Spec. 1999, 53, 505.
- [21] G. J. Schütz, V. P. Pastuschenko, H. J. Gruber, H.-G. Knaus, B. Pragel, H. Schindler, *Single Mol.* 2000, 1, 25.
- [22] N. I. Gadjev, T. G. Deligeorgiev, S. H. Kim, Dyes and Pigments 1999, 40, 181.

- [23] J. B. Randolph, A. S. Waggoner, *Nucleic Acids Research* 1997, 25, 2923.
- [24] A. S. Waggoner, L. A. Ernst, R. B. Mujumdar, in US Patent, 5,486,616, Nov. 1993.
- [25] R. B. Mujumdar, L. A. Ernst, S. R. Mujumdar, C. J. Lewis, A. S. Waggoner, *Bioconjugate Chemistry* 1993, 4, 105.
- [26] R. B. Mujumdar, L. A. Ernst, S. R. Mujumdar, A. S. Waggoner, *Cytometry* 1989, 10, 11.
- [27] S. R. Mujumdar, R. B. Mujumdar, C. M. Grant, A. S. Waggoner, *Bioconjugate Chemistry* **1996**, *7*, 356.
- [28] P. L. Southwick, L. A. Ernst, E. W. Tauriello, S. R. Parker, R. B. Mujumdar, S. R. Mujumdar, H. A. Clever, A. S. Waggoner, *Cytometry* 1990, *11*, 418.
- [29] A. S. Waggoner, L. A. Ernst, R. B. Mujumdar, *Vol. US005486616A* (Ed.: U. S. Patent), Carnegie Mellon University, **1996**, pp. 1.
- [30] P. F. Gordon, *The Chemsitry and Application of Dyes*, Plenum Press, New York, 1990.
- [31] J. Griffiths, *Chimia* **1991**, *45*, 304.
- [32] J. Griffiths, *Chemie in Unserer Zeit* **1993**, 27, 21.
- [33] R. Rigler, M. Orrit, T. Basché, *Single Molecule Spectroscopy*, Springer, Berlin, 2002.
- [34] H. Fukuda, A. M. C. Battle, P. A. Riley, *International Journal of Biochemistry*, 1993, 25, 1407.
- [35] M. R. Detty, P. B. Merkel, *Journal of the American Chemical Society* 1990, *112*, 3845.
- [36] M. R. Detty, P. B. Merkel, S. K. Powers, *Journal of the American Chemical Society* 1988, *110*, 5920.
- [37] G. Zheng, H. Li, K. Yang, D. Blessington, K. Licha, S. Lund-Katz, B. Chance, J.
  D. Glickson, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 2002, *12*, 1485.
- [38] A. Mayer, S. Neuenhofer, Angewandte Chemie-International Edition in English 1994, 33, 1044.
- [39] E. Bishop, *Indicators*, Pergamon Press, Oxford, 1972.
- [40] T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, Angewandte Chemie-International Edition 2000, 39, 1052.

- [41] Sondermann. J, Annalen Der Chemie-Justus Liebig 1971, 749, 183.
- [42] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, VCH, Weinheim, **1988**.
- [43] G. Jones, *Dye Laser Principles*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [44] G. W. Gray, *Chimia* **1980**, *34*, 47.
- [45] P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [46] T. Murayama, *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Elsevier Science, Oxford, **1994**.
- [47] A. Zaban, S. T. Aruna, S. Tirosh, B. A. Gregg, Y. Mastai, *Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104, 4130.
- [48] D. J. Williams, Angewandte Chemie-International Edition in English 1984, 23, 690.
- [49] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH Weinheim, 1998.
- [50] S. S. Labana, Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics 1974, C 11, 299.
- [51] M. Kimura, H. Mitekura, T. Fujie, T. No, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, *75*, 1159.
- [52] H. Dürr, Angewandte Chemie **1989**, 101, 427.
- [53] M. D. Ward, *Chemistry & Industry* **1997**, 640.
- [54] F. Jones, Rev. Prog. Color Relat. Top. 1989, 19, 20.
- [55] S. H. Kim, M. Matsuoka, Y. Kubo, T. Yodoshi, T. Kitao, *Dyes and Pigments* 1986, 7, 93.
- [56] K. Takagi, M. Kawabe, M. Matsuoka, T. Kitao, *Dyes and Pigments* 1985, 6, 177.
- [57] A. Hirth, U. Michelsen, D. Wohrle, *Chemie in Unserer Zeit* 1999, 33, 84.
- [58] P. Tinnefeld, M. Sauer, Angewandte Chemie-International Edition 2005, 44, 2642.
- [59] R. A. L. Vallee, P. Marsal, E. Braeken, S. Habuchi, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, D. Beljonne, J. Hofkens, *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 12011.

- [60] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes and Pigments* **1989**, *11*, 303.
- [61] W. Kohler, D. R. Robello, C. S. Willand, D. J. Williams, *Macromolecules* 1991, 24, 4589.
- [62] P. Pantelis, J. R. Hill, S. N. Oliver, G. J. Davies, *British Telecom Technology Journal* 1988, 6, 5.
- [63] O. Varnavski, R. G. Ispasoiu, M. Narewal, J. Fugaro, Y. Jin, H. Pass, T. Goodson, *Macromolecules* 2000, 33, 4061.
- [64] R. Ao, L. Kummerl, D. Haarer, Advanced Materials 1995, 7, 495.
- [65] H. J. Tao, H. F. Chen, Journal of Imaging Science 1990, 34, 255.
- [66] R. O. Loutfy, A. M. Hor, P. Kazmaier, M. Tam, *Journal of Imaging Science* 1989, 33, 151.
- [67] A. Müller, *Einfärben von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München, 2002.
- [68] J. T. Guthrie, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [69] H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, H. Eilingsfeld, K. H. Etzbach, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1987**, *188*, 1355.
- [70] T. Kobayashi, Y. Morishima, S. I. Nozakura, Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry 1987, 25, 2839.
- [71] G. Sheeren, A. Persoons, P. Rondou, J. Wiersma, M. Vanbeylen, C. Samyn, Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics 1993, 194, 1733.
- [72] I. R. Bellobono, E. Selli, B. Marcandalli, *Journal of Applied Polymer Science* 1986, 32, 4323.
- [73] S. Calgari, E. Selli, I. R. Bellobono, *Journal of Applied Polymer Science* 1982, 27, 527.
- [74] F. Hrabak, L. Chuiko, G. Voloshin, E. Morozova, V. Eliseeva, J. Lokaj, Acta Polymerica 1987, 38, 643.
- [75] E. Lewandowsky, R. Mayer, J. Marx, H. Boettcher, Angewandte Makromolekulare Chemie 1992, 197, 175.
- [76] H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics 1984, 185, 1327.

- [77] H. W. Schmidt, Angewandte Chemie-International Edition in English 1989, 28, 940.
- [78] S. Machida, M. Araki, K. Matsuo, *Journal of Applied Polymer Science* **1968**, *12*, 325.
- [79] D. J. Dawson, K. M. Otteson, P. C. Wang, R. E. Wingard, *Macromolecules* 1978, 11, 320.
- [80] E. Lewandowsky, R. Mayer, J. Marx, H. Boettcher, Angewandte Makromolekulare Chemie 1992, 197, 159.
- [81] M. E. Eccleston, C. F. Kaminski, N. K. H. Slater, M. S. J. Briggs, *Polymer* 2004, 45, 25.
- [82] X. W. Dai, M. E. Eccleston, Z. L. Yue, N. K. H. Slater, C. F. Kaminski, *Polymer* 2006, 47, 2689.
- [83] G. Wagenblast, BASF, Ludwigshafen, Private Mitteilung.
- [84] I. Viertmann, PhD thesis, Heinrich-Heine-Universitaet Duesseldorf 1993.
- [85] N. I. Fischer, F. M. Hamer, Proc. R. Soc. 1936, A154, 703.
- [86] D. M. Sturmer, D. W. Heseltine, in *Sensitizing and Desensitizing Dyes*, 4. ed.(Ed.: T. H. James), New York, **1977**, p. 194.
- [87] B. Eistert, G. Bock, E. Kosch, F. Spalink, *Chemische Berichte-Recueil* 1960, 93, 1451.
- [88] W. Grahn, W. Mrosek, C. Reichardt, *Chemische Berichte-Recueil* 1977, 110, 1674.
- [89] Y. L. Slominskii, I. D. Radchenko, A. I. Tolmachev, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* 1978, 14, 2214.
- [90] L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, *Journal of the American Chemical Society* 1951, 73, 1087.
- [91] P. C. Sauer, Diplom thesis, Heinrich-Heine-Universitaet Duesseldorf (Düsseldorf), **1997**.
- [92] A. I. Kiprianov, Z. N. Pazenko, J. Gen. Chem. USSR 1949, 19, 1529.
- [93] S. Planker, K. Baessler, Deutsches Patent 2127898, Hoechst AG, 1972.
- [94] L. K. Mushkalo, Zhurnal Obshchei Khimii 1958, 28, 507.
- [95] W. Grahn, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1931.

- [96] A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vogtle, D. Wild, *Chemische Berichte-Recueil* **1967**, *100*, 335.
- [97] D. J. Gale, J. F. K. Wilshire, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 1974, 1, 97.
- [98] L. A. Ernst, R. K. Gupta, R. B. Mujumdar, A. S. Waggoner, *Cytometry* **1989**, *10*, 3.
- [99] H. E. Zaugg, W. B. Martin, Org. React. 1965, 14, 130.
- [100] D. J. Gale, J. Lin, J. F. K. Wilshire, Australian Journal of Chemistry 1977, 30, 689.
- [101] P. Zhang, J. B. Meng, X. L. Li, T. Matsuura, Y. M. Wang, Journal of Heterocyclic Chemistry 2002, 39, 179.
- [102] J. S. Lindsey, P. A. Brown, D. A. Siesel, *Tetrahedron* 1989, 45, 4845.
- [103] L. M. Loew, S. Scully, L. Simpson, A. S. Waggoner, *Nature* 1979, 281, 497.
- [104] J. Menschutkin, Chem. Zentr. 1902, 73, 86.
- [105] W. A. Boggust, W. Cocker, Journal of the Chemical Society 1949, 355.
- [106] S. Abuzar, S. Sharma, R. N. Iyer, Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry 1980, 19, 599.
- [107] P. T. Gallagher, B. Iddon, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1* **1980**, 2358.
- [108] Levkoev, II, S. A. Kheifets, N. S. Barvyn, *Zhurnal Obshchei Khimii* 1951, 21, 1340.
- [109] A. Toutchkine, V. Kraynov, K. Hahn, *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 4132.
- [110] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. II. und IV.*, Academic Press, London, 1952.
- [111] F. M. Hamer, *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, J. Wiley & Sons, New York, London, **1964**.
- [112] S. Dahne, J. Ranft, Angewandte Chemie-International Edition 1963, 75, 1175.
- [113] S. Dahne, J. Ranft, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1963, 224, 65.
- [114] S. Dahne, J. Ranft, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 1966, 232, 259.
- [115] H. J. Friedrich, Angewandte Chemie-International Edition 1963, 75, 298.

- [116] Y. Fujimoto, N. Katayama, Y. Ozaki, S. Yasui, K. Iriyama, Journal of Molecular Structure 1992, 274, 183.
- [117] P. M. Henrichs, Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2 1976, 542.
- [118] N. Katayama, Y. Ozaki, S. Yasui, K. Iriyama, *Journal of Molecular Structure* 1992, 274, 171.
- [119] E. Kleinpeter, R. Borsdorf, Journal Fur Praktische Chemie 1973, 315, 765.
- [120] E. Kleinpeter, R. Borsdorf, G. Bach, Grossman.Jv, Journal Fur Praktische Chemie 1973, 315, 587.
- [121] E. Kleinpeter, R. Borsdorf, F. Dietz, *Journal Fur Praktische Chemie* 1973, *315*, 600.
- [122] I. H. Leubner, Organic Magnetic Resonance 1974, 6, 253.
- [123] D. Lloyd, R. K. Mackie, H. McNab, D. R. Marshall, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions* 2 1973, 1729.
- [124] R. Radeglia, Journal Fur Praktische Chemie 1974, 316, 344.
- [125] R. Radeglia, S. Dahne, H. Hartmann, *Journal Fur Praktische Chemie* 1970, *312*, 1081.
- [126] R. Radeglia, E. Gey, T. Steiger, S. Kulpe, R. Luck, M. Ruthenberg, M. Stierl, S. Dahne, *Journal Fur Praktische Chemie* 1974, *316*, 766.
- [127] R. Radeglia, H. Gey, H. Hennig, W. Kuhnel, D. Labes, H. G. Sieg, Zeitschrift Fur Chemie 1973, 13, 182.
- [128] R. Radeglia, K. D. Nolte, Engelhar.G, E. Lippmaa, S. Dahne, T. Pehk, Omr-Organic Magnetic Resonance 1972, 4, 571.
- [129] G. Scheibe, W. Seiffert, D. Grosse, C. Jutz, Angewandte Chemie-International Edition 1964, 3, 306.
- [130] G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr, C. Jutz, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie 1963, 67, 560.
- [131] R. A. Jeffreys, Journal of the Chemical Society 1963, 5824.
- [132] A. M. Kolesnikov, F. A. Mikhailenko, Russian Chemical Reviews 1987, 56, 466.
- [133] G. Scheibe, Elektrochem. Angew. Physik. Chem. 1941, 47, 73.
- [134] K. J. Brunnings, A. H. Corwin, J. Am. Chem. Soc. 1942, 64, 593.

- [135] L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent, G. Vanzandt, *Chemical Reviews* 1947, 41, 325.
- [136] H. Falk, O. Hofer, Monatshefte Fur Chemie 1975, 106, 115.
- [137] E. Heilbronner, R. Gerdil, *Helvetica Chimica Acta* 1956, 39, 1996.
- [138] G. Scheibe, Angew. Chem. 1939, 52.
- [139] R. Allmann, H.-J. Anis, R. Benn, W. Grahn, S. Olejnek, A. Waskowska, Angew. Chem. Suppl. 1983, 1147.
- [140] M. Lipowska, G. Patonay, L. Strekowski, Synth. Commun. 1993, 23, 3087.
- [141] M. Puyol, S. Miltsov, I. Salinas, J. Alonso, Analytical Chemistry 2002, 74, 570.
- [142] C. Encinas, S. Miltsov, E. Otazo, L. Rivera, M. Puyol, J. Alonso, *Dyes and Pigments* 2006, 71, 28.
- [143] L. Rivera, M. Puyol, S. Miltsov, F. Villuendas, J. Alonso, Sensors and Actuators B-Chemical 2006, 114, 705.
- [144] S. Miltsov, C. Encinas, J. Alonso, *Tetrahedron Letters* 1999, 40, 4067.
- [145] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, 1991.
- [146] E. D. Sytch, Ukrainskij Chimitscheskij Zurnal 1952, 18, 148.
- [147] N. Kaila, G.-Y. Xu, T. Camphausen, Y.-B. Xiang, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2001, 9, 801.
- [148] L. Sihlbom, Acta Chem. Scand. 1954, 8, 529.
- [149] S. Miltsov, L. Rivera, C. Encinas, J. Alonso, *Tetrahedron Letters* 2003, 44, 2301.
- [150] M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, M. Matsuoka, Organic Colorants, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1988.
- [151] A. Kreutzberger, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Ges. 1966, 299, 897.
- [152] R. W. Price, A. Moss, J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 207.
- [153] W. T. Simpson, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 754.
- [154] A. J. G. Mank, H. T. C. van der Laan, H. Lingeman, C. Gooijer, U. A. T. Brinkman, N. H. Velthorst, Anal. Chem. 1995, 67, 1742.
- [155] D. Kersting, PhD thesis, Heinrich-Heine-Universitaet Duesseldorf 1996.
- [156] R. Krahwinkel, PhD thesis, Heinrich-Heine-Universitaet Duesseldorf 1993.
- [157] L. Schneider, PhD thesis, Heinrich-Heine-Universitaet Duesseldorf 2001.

- [158] G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, J. Org. Chem. 1977, 42, 885.
- [159] M. J. S. Dewar, Journal of the Chemical Society 1950, 2329.
- [160] J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, Chem. Rev. 1992, 92, 1197.
- [161] G. Heilig, W. Luettke, Chem. Ber. 1986, 119, 3102.
- [162] G. Heilig, W. Luettke, Chem. Ber. 1987, 120, 1863.
- [163] T. Zincke, *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361.
- [164] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2. ed., VCH, Weinheim, 1990.
- [165] Y. Marcus, Pure Appl. Chem. 1989, 57, 860.
- [166] K. M. Kadish, J. E. Anderson, Pure Appl. Chem. 1987, 59, 703.
- [167] R. M. C. Dawson, D. C. Elliott, W. H. Elliott, K. M. Jones, *Data for Biochemical Research* 3ed., Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [168] U. R. Kunze, Grundlagen der quantitaiven Analyse, 3. ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1990.
- [169] H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 23 ed., S. Hirzel Verlag, Stuttgart Leipzig, 1998.
- [170] B. Wieb van Der Meer, G. Coker III., S.-Y. Simon Cher, *Resonance Energy Transfer*, 1 ed., Verlag Chemie, Weinheim, **1994**.
- [171] J. N. Demas, G. A. Crosby, J. Phys. Chem. 1971, 75, 991.
- [172] O. Mader, K. Reiner, H. J. Egelhaaf, R. Fischer, R. Brock, *Bioconjugate Chemistry* 2004, 15, 70.
- [173] M. Horner, S. Hunig, Liebigs Annalen Der Chemie 1983, 642.
- [174] Z. H. Peng, H. J. Geise, X. F. Zhou, B. X. Peng, R. Carleer, R. Dommisse, *Liebigs Annalen-Recueil* 1997, 27.
- [175] D. Witzak, PhD thesis, Heinrich Heine Universität (Düsseldorf), 2000.
- [176] S. N. Nagaraja, S. V. Sunthankar, J. Sci. Ind. Res. (India) 1958, 17B, 457.
- [177] V. Reingen, Staatsarbeit thesis, Heinrich-Heine-Universitaet Duesseldorf 1996.
- [178] A. I. Kiprianov, F. S. Babichev, Zhurnal Obshchei Khimii 1950, 20, 145.
- [179] J. N. Wells, M. S. Strahl, Journal of Pharmaceutical Sciences 1971, 60, 533.