



Donor-9-Hydroxyphenalenon-Konjugate

Synthese und elektronische Eigenschaften eines neuartigen
Donor-Akzeptor-Diaden-Typs

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Lisa Bensch
aus Löbau

Düsseldorf, August 2017

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

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

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Korreferent: PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2017

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

Düsseldorf, den

Lisa Bensch

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2015 bis August 2017 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt und durch ein Projekt der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Auch aus Steinen, die dir in den Weg gelegt werden, kannst du etwas Schönes bauen.

Erich Kästner

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert, beziehungsweise zur Publikation eingereicht oder durch Poster bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen in Fachzeitschriften

L. Bensch, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 10483-10483.

„5-(Hetero)aryl Substituted 9-Hydroxyphenalenones - Synthesis and Electronic Properties of Multifunctional Donor-Acceptor Conjugates“

L. Bensch, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, **2017** *Manuskript in Vorbereitung*.

„Non-Conjugated Multifunctional Donor-9-Hydroxyphenalenone Dyads for Intramolecular Photoinduced Electron Transfer“

L. Bensch, T. J. J. Müller, **2017** *Manuskript in Vorbereitung*.

„Kinetic Studies on the decomposition of Organo(1-oxo-phenalen-9-olat)zinc(II)complexes“

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

L. Bensch, E. Dirksen, T. J. J. Müller. „Synthesis of Donor-Acceptor Dyads for Spintronic Devices“, *Statussymposium on Functional Macroscopic Systems*, 02.-04.Mai **2016**, Hannover, Deutschland.

L. Bensch, T. J. J. Müller. „Derivatives of 9-hydroxyphenalenone – A new group of fluorophores“, *20. Lecture Conference ORCHEM 2016*, 05.-07.September **2016**, Weimar, Deutschland.

Danksagung

Zu allererst gebührt mein Dank *Prof. Thomas J. J. Müller*. Er hat mich nicht nur herzlich in seinem Arbeitskreis aufgenommen und mir die Promotion ermöglicht, sondern mir auch ein interessantes und herausforderndes Thema gestellt, war immer bei der Vielzahl meiner Probleme hilfsbereit und stand zu jedem Zeitpunkt bereit zur Diskussion. Vielen Dank!

In den drei Jahren meiner Promotion sind viele Mitglieder des Arbeitskreises gekommen und gegangen, nichts desto trotz möchte ich allen für die gute Zusammenarbeit, die konstruktive Diskussion von allen möglichen Themen, die Hilfsbereitschaft und die privaten Unternehmungen danken. Dabei möchte ich insbesondere *Marvin Stephan*, *Arno Schneeweis*, *Franziska Merkt*, *Dr. Melanie Denißen*, *Dragutin Antovic*, *Dr. Alissa Götzinger*, *Julian Papadopoulos*, *Gereon Sommer*, *Dr. Timo Lessing* und *Alexander Kraus* herausheben, die mir bei meinen kleinen und großen Problemen immer mit Rat und Tat zur Seite standen, wobei ich *Gereon Sommer* besonders für die vielen Stunden und Mühen an der HPLC danke. Außerdem danke ich *Sarah Geenen* für ihr Forschungspraktikum und *Thomas Topornicki* für seine wissenschaftliche Arbeit, während der Bachelorarbeit. Ich danke *Dr. Sarah Bay* für die ausführliche Durchsicht dieser Arbeit.

Im nachfolgenden möchte ich den Personen danken, ohne die diese Promotion nicht möglich gewesen wäre. *Heidi Webers* hat mit viel Eifer fast alle meine Sonderwünsche für Labor- und Verbrauchsmaterialien möglich gemacht. Frau *Maria Beuer* hat meine tausenden, um genau zu sein 2207 NMR Messungen betreut, mir jeden Sonderwunsch erfüllt und meine Proben immer, wenn es nötig war, bevorzugt, auch wenn die Messungen im Dunkeln stattfinden mussten. Herr *Ralf Bürgel* hat mit derselben Hilfsbereitschaft die Massenspektren möglich gemacht. Mit Herrn *Mayer* und *PD Dr. Klaus Schaper* konnte ich immer über Probleme und mir-nicht-bewussten-Problemen diskutieren. *Sebastian Appel* hat mir ohne zu Zögern seine Hilfe bei der Reparatur der Glove-Box angeboten und sich jedem kleinen Problem angenommen. *Michael Spittler* und *Kai Baumgarten* haben mir bei jedem technischen Problem zur Seite gestanden und haben mit mir u.a. am Tag vor den Weihnachtsferien sechs Stunden lang meine Pumpe repariert. *Lars Wallbaum* hat mir bereitwillig und ohne zu Zögern zwei seiner Druck-Schlenkrohre gegeben, erst dadurch konnte ich meine empfindlichen Produkte erstmals herstellen. *Sandra Nießing* war zu jeder Zeit bereit mit mir schnellstmöglich eine *Karl-Fischer* Titration durchzuführen. Vielen herzlichen Dank!

Außerdem möchte ich *Irina Gruber* und *Prof. C. Janiak* für die gute Zusammenarbeit bei der Anfertigung der Kristallstrukturanalysen danken.

Mein weiterer Dank gilt meinen Kooperationspartnern *Dr. Silvia Karthäuser, Rene Ebeling, PD Dr. Daniel Bürgler, Samuel Königshofen, Dr. Nicolae Atodiresei* und *Vasile Caciuc* für die gute Zusammenarbeit, die ausführlichen Diskussionen und die Vielzahl an kurzweiligen Unterhaltungen.

Ich danke *Natascha Breuer* für die tausenden Diskussionen, Ratschläge, Unterhaltungen, Aufmunterungen, Motivationen, Unternehmungen und nicht zuletzt der Durchsicht dieser Arbeit!

Zuletzt danke ich meiner Familie für die beständige Unterstützung während meines gesamten Studiums und *Dr. Tobi* für die Korrektur dieser Arbeit und für einfach alles andere.

Inhaltsverzeichnis

1. Abkürzungsverzeichnis.....	1
2. Zusammenfassung.....	4
3. Abstract.....	10
4. Einleitung und Aufgabenstellung	16
5. Allgemeiner Teil.....	21
5.1. Literatur und Kenntnisstand zu 9-Hydroxyphenalenonderivaten	21
5.2. Synthese von 9-Hydroxyphenalenon (9-HP) und dessen Derivaten.....	29
5.2.1. Synthese von 5-Brom-9-hydroxyphenalenon (3b).....	32
5.2.2. Schützung von 9-Hydroxyphenalenon (3a)	33
5.2.3. Synthese von 9-Hydroxy-1-oxo-1 <i>H</i> -phenalen-5-carbonitril (3d)	34
5.2.4. Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften von 9-HP (3a).....	35
5.2.5. Diskussion der Ergebnisse	38
5.3. Konjugierte Donor-9-HP-Systeme – Synthese und Eigenschaften der 5-(Hetero)aryl-9-HP- derivate 5	39
5.3.1. Kenntnisstand und Literaturübersicht zur <i>Suzuki</i> -Kupplung	39
5.3.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen der <i>Suzuki</i> -Kupplung	41
5.3.3. <i>Masuda</i> -Borylierung- <i>Suzuki</i> -Kupplung	42
5.3.4. Synthese der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate 5	45
5.3.5. Struktur und Eigenschaften der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate 5	47
5.3.6. Quantenchemische Rechnungen	60
5.3.7. <i>Hammett</i> -Korrelation	63
5.3.8. Diskussion der Ergebnisse	66
5.4. Nicht-konjugierte Donor-9-HP-Systeme – Synthese und Eigenschaften der 5-{4- [(Hetero)aryl]benzyl}-9-HP-Derivate 19	67
5.4.1. Kenntnisstand und Literaturübersicht der nicht-konjugierten Donor-Akzeptor-Systeme.....	67
5.4.2. Synthesekonzept.....	70
5.4.3. Synthese und Eigenschaften der Carbazolderivate 6 und 8-10	72
5.4.4. Synthese und Eigenschaften der Phenothiazinderivate 11-14	81
5.4.5. Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate 19 mittels <i>Suzuki</i> - Kupplung	89

5.4.6.	Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate 19 mittels <i>Negishi-</i> Kupplung	95
5.4.7.	Struktur und Eigenschaften der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate 19	113
5.4.8.	Intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer	124
5.4.9.	Quantenchemische Rechnungen	126
5.4.10.	Vergleich konjugierter und nicht-konjugierter Donor-9-HP-Systeme	129
5.4.11.	Diskussion der Ergebnisse	131
5.5.	Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate 21	134
5.5.1.	Eigenschaften und Ligandenfeldtheorie von Palladium(II)komplexen	134
5.5.2.	Literatur und Kenntnisstand zu Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)komplexen	137
5.5.3.	Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate 21	137
5.5.4.	Struktur und Eigenschaften der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate 21	138
5.5.5.	Diskussion der Ergebnisse	146
5.6.	Donor(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe	147
5.6.1.	Synthese von Diorganozinkverbindungen	152
5.6.2.	Struktur und Eigenschaften von Dibenzylzink (24a)	163
5.6.3.	Synthese von (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexen	165
5.6.4.	Struktur und Eigenschaften der (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe 29	181
5.6.5.	Struktur und Eigenschaften von Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (31)	184
5.6.6.	Diskussion der Ergebnisse	186
6.	Ausblick	187
7.	Experimenteller Teil	191
7.1.	Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik	191
7.2.	Synthese von 9-Hydroxyphenalenonderivaten	194
7.2.1.	9-Hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (3a)	194
7.2.2.	5-Brom-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (3b)	195
7.2.3.	9-[(<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl)oxy]-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (3c)	197
7.2.4.	9-Hydroxy-1-oxo-1 <i>H</i> -phenalen-5-carbonitril (3d)	198
7.3.	Synthese der Boronsäureester 4	199
7.3.1.	4,4,5,5-Tetramethyl-2-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1,3,2-dioxaborolan (4e) ^[147]	199
7.4.	Synthese der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate 5	200
7.4.1.	Allgemeine Synthesevorschrift I (AS I)	200
7.4.2.	9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5a)	202
7.4.3.	9-Hydroxy-5-(<i>p</i> -tolyl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5b)	204

7.4.4.	9-Hydroxy-5-phenyl-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5c).....	205
7.4.5.	9-Hydroxy-5-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5d).....	206
7.4.6.	4-(9-Hydroxy-1-oxo-1 <i>H</i> -phenalen-5-yl)benzonnitril (5e).....	207
7.4.7.	5-(2,6-Dimethoxyphenyl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5f).....	208
7.4.8.	5-{4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5g).....	209
7.4.9.	9-Hydroxy-5-(isochinolin-5-yl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5h).....	210
7.4.10.	9-Hydroxy-5-(1-methyl-1 <i>H</i> -pyrazol-4-yl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5i).....	211
7.4.11.	5-(1-Benzyl-1 <i>H</i> -pyrazol-4-yl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5j).....	213
7.4.12.	9-Hydroxy-5-(thiophen-3-yl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5k).....	214
7.4.13.	9-Hydroxy-5-(thiophen-2-yl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5l).....	215
7.4.14.	9-Hydroxy-5-(5-methylthiophen-2-yl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5m).....	216
7.4.15.	5-{5-[4-(Diethylamino)phenyl]thiophen-2-yl}-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (5n).....	217
7.5.	Derivatisierung von 9 <i>H</i> -Carbazol in 3,6-Position.....	218
7.5.1.	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-9 <i>H</i> -carbazol (6b) ^[85]	218
7.5.2.	3,6-Dibrom-9 <i>H</i> -carbazol (6c) ^[86]	219
7.5.3.	3,6-Dimethoxy-9 <i>H</i> -carbazol (6d) ^[86]	220
7.5.4.	9 <i>H</i> -Carbazol-3,6-dicarbonitril (6e) ^[87]	221
7.6.	Synthese der 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivate 8	222
7.6.1.	Allgemeine Synthesevorschrift II (AS II) ^[88]	222
7.6.2.	4-(9 <i>H</i> -Carbazol-9-yl)benzaldehyd (8a).....	223
7.6.3.	4-(3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)benzaldehyd (8b).....	224
7.6.4.	4-(3,6-Dimethoxy-9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)benzaldehyd (8c).....	225
7.7.	Synthese der [4-(Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivate 9	226
7.7.1.	Allgemeine Synthesevorschrift III (AS III).....	226
7.7.2.	[4-(9 <i>H</i> -Carbazol-9-yl)phenyl]methanol (9a).....	227
7.7.3.	[4-(3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)phenyl]methanol (9b).....	228
7.7.4.	[4-(3,6-Dimethoxy-9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)phenyl]methanol (9c).....	229
7.8.	Synthese der 9-[4-(Brommethyl)phenyl]carbazolderivate 10	230
7.8.1.	Allgemeine Synthesevorschrift IV (AS IV).....	230
7.8.2.	9-[4-(Brommethyl)phenyl]-9 <i>H</i> -carbazol (10a).....	231
7.8.3.	9-[4-(Brommethyl)phenyl]-3,6-di- <i>tert</i> -butyl-9 <i>H</i> -carbazol (10b).....	232
7.8.4.	9-[4-(Brommethyl)phenyl]-3,6-dimethoxy-9 <i>H</i> -carbazol (10c).....	233
7.9.	9-[4-(Iodmethyl)phenyl]-9 <i>H</i> -carbazol (10d).....	234
7.10.	Derivatisierung von 10 <i>H</i> -Phenothiazin in 3,7-Position.....	235
7.10.1	3,7-Di- <i>tert</i> -butyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (11b) ^[89]	235

7.10.2	3,7-Dimethoxy-10 <i>H</i> -phenothiazin (11c) ^[90]	236
7.10.3.	3,7-Dibrom-10 <i>H</i> -phenothiazin (11d) ^[91]	237
7.10.4.	10 <i>H</i> -Phenothiazin-3,7-dicarbonitril (11e)	238
7.11.	Synthese der 4-(Phenothiazin-10-yl)benzaldehydderivate 12	239
7.11.1.	Allgemeine Synthesevorschrift V (AS V) ^[92]	239
7.11.2.	4-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (12a)	240
7.11.3.	4-(3,7-Di- <i>tert</i> -butyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (12b)	241
7.11.4.	4-(3,7-Dimethoxy-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (12c)	242
7.12.	Synthese der [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivate 13	243
7.12.1.	Allgemeine Synthesevorschrift VI (AS VI)	243
7.12.2.	[4-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanol (13a)	244
7.12.3.	[4-(3,7-Di- <i>tert</i> -butyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl]methanol (13b)	245
7.12.4.	[4-(3,7-Dimethoxy-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)phenyl]methanol (13c)	246
7.13.	Synthese der 10-[4-(Brommethyl)phenyl]-10 <i>H</i> -phenothiazinderivate 14	247
7.13.1.	Allgemeine Synthesevorschrift VII (AS VII)	247
7.13.2.	10-[4-(Brommethyl)phenyl]-10 <i>H</i> -phenothiazin (14a)	248
7.13.3.	10-[4-(Brommethyl)phenyl]-3,7-di- <i>tert</i> -butyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (14b)	249
7.14.	10-[4-(Chlormethyl)phenyl]-10 <i>H</i> -phenothiazin (14d)	250
7.15.	Synthese der 5-[4-[(Hetero)aryl]benzyl]-9-hydroxyphenalenonderivaten 19	251
7.15.1.	Allgemeine Synthesevorschrift VIII der 5-[4-(Aryl)benzyl]-9-hydroxy-phenalenonderivate 19a-c (AS VIII)	251
7.15.2.	5-(4-Fluorbenzyl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19a)	253
7.15.3.	5-(4-Brombenzyl)-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19b)	254
7.15.4.	9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19c)	255
7.15.5.	Allgemeine Synthesevorschrift IX der 5-[4-(9 <i>H</i> -Carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1- onderivate 19d-f (AS IX)	256
7.15.6.	5-[4-(9 <i>H</i> -Carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19d)	258
7.15.7.	5-[4-(3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19e)	260
7.15.8.	5-[4-(3,6-Dimethoxy-9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19f)	261
7.15.9.	Allgemeine Synthesevorschrift X der 5-[4-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> - phenalen-1-onderivate 19g-i (AS X)	262
7.15.10.	5-[4-(10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19g)	263
7.15.11.	5-[4-(3,7-Di- <i>tert</i> -butyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19h)	265
7.15.12.	5-[4-(3,7-Dimethoxy-10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1 <i>H</i> -phenalen-1-on (19i)	266
7.16.	Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate 21	268

7.16.1.	Allgemeine Synthesevorschrift XI (AS XI) ^[34]	268
7.16.2.	Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) (21a)	269
7.16.3.	Bis[1-oxo-5-(4-methoxyphenyl)-phenalen-9-olat]palladium(II) (21b)	270
7.16.4.	Bis[1-oxo-5-(5-methylthiophen-2-yl)-phenalen-9-olat]palladium(II) (21c)	271
7.16.5.	Bis{1-oxo-5-[4-(10 <i>H</i> -phenothiazin-10-yl)benzyl]-phenalen-9-olat}palladium(II) (21d).....	272
7.17.	Synthese der Benzylderivate 22	273
7.17.1.	Benzyljodid (22b) ^[131]	273
7.17.2.	Benzylmethansulfonat (22c) ^[151]	274
7.17.3.	Benzyl-4-methylbenzolsulfonat (22d) ^[152]	275
7.17.4.	Benzylethylcarbonat (22e) ^[153]	276
7.17.5.	Benzyl-diethylphosphat (22f) ^[154]	277
7.18.	Dibenzylzink (24a)	278
7.19.	Derivatisierung von Carbazol in 3-Position	279
7.19.1.	9-Hexyl-9 <i>H</i> -carbazol (27a) ^[133]	279
7.19.2.	9-Hexyl-9 <i>H</i> -carbazol-3-carbaldehyd (27b) ^[7b]	280
7.19.3.	(9-Hexyl-9 <i>H</i> -carbazol-3-yl)methanol (27c)	281
7.20.	Derivatisierung von Phenothiazin in 3-Position	282
7.20.1.	10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin (28a) ^[133]	282
7.20.2.	10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-carbaldehyd (28b) ^[7b]	283
7.20.3.	(10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)methanol (28c).....	284
7.21.	Synthese der (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe 29	285
7.21.1.	Methyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (29a).....	285
7.21.2.	Ethyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (29b).....	286
7.21.3.	Benzyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (29c)	287
7.22.	Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (31).....	288
7.	Molekülverzeichnis	289
8.	Literaturverzeichnis	298

1. Abkürzungsverzeichnis

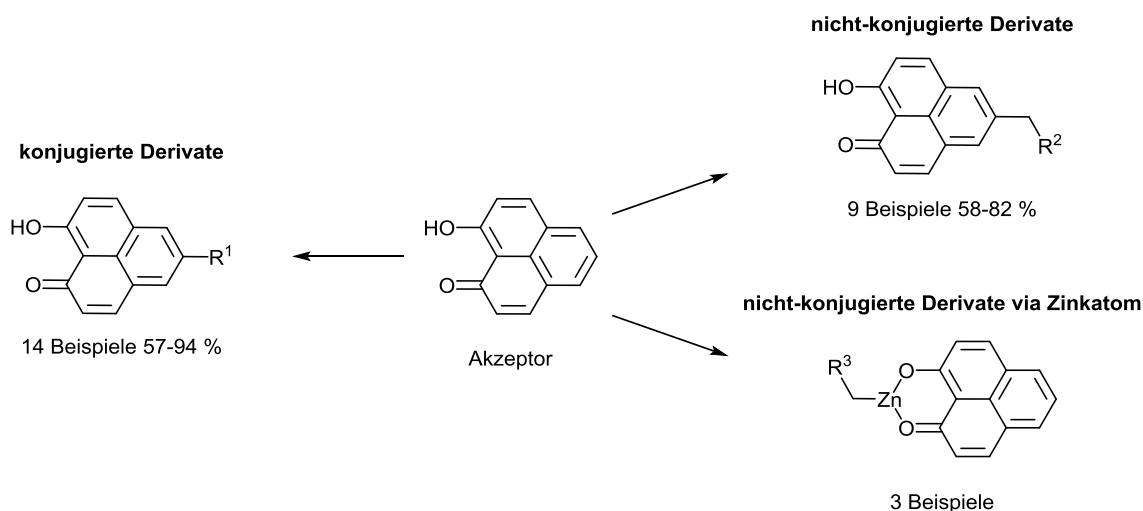
9-HP	9-Hydroxyphenalenon
A	Akzeptor
acac	Acetylaceton
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AS	Allgemeine Synthesevorschrift
ber.	berechnet
BLEB	(engl.) <u>B</u> romine- <u>L</u> ithium- <u>E</u> xchange- <u>B</u> orylation
Bu	Butyl (Substituent)
c	Konzentration
COSY	(engl.) <u>C</u> orrelated <u>S</u> pectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl (Substituent)
D	Donor
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
DCM	Dichlormethan
DCE	1,2-Dichlorethan
DEPT	(engl.) <u>D</u> istorsionless <u>E</u> nhancement by <u>P</u> olarisation <u>T</u> ransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff
DMSO	Dimethylsulfoxid
δ	chemische Verschiebung
ΔE_{00}	Energie des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang
ΔG_{PET}	Freie <i>Gibbs'sche</i> -Enthalpie des PET
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie
$\Delta H^\ddagger$	Aktivierungsenthalpie
$\Delta S^\ddagger$	Aktivierungsentropie
$\Delta\tilde{\nu}$	<i>Stokes</i> -Shift
gef.	gefunden
ε	Extinktionskoeffizient
e	Elementarladung
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_r	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

E_A	Aktivierungsenergie
El	(engl.) <u>E</u> lectron <u>I</u> onization
E_{Ox}	Oxidationspotential
E_{Red}	Reduktionspotential
ESI	<u>E</u> lektrosprayionisation
Et	Ethyl (Substituent)
exp.	experimentell
FG	<u>F</u> unktionelle <u>G</u> ruppe
GooF	(engl.) <u>G</u> oodness of <u>F</u> it
h	Plancksches Wirkungsquantum
Hex	Hexyl (Substituent)
HMBC	(engl.) <u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> orrelation
HRMS	(engl.) <u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry, hochauflösende Massenspektrometrie
HSQC	(engl.) <u>H</u> eteronuclear <u>S</u> ingle <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
$k^\ddagger$	Geschwindigkeitskonstante der Bildung des Übergangszustandes
K	Gleichgewichtskonstante
$K^\ddagger$	Gleichgewichtskonstante der Bildung des Übergangszustandes
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
$\lambda_{max,abs}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{max,em}$	Emissionsmaximum
LCD	(engl.) <u>L</u> iquid <u>C</u> rystal <u>D</u> isplay
m/z	Masse zu Ladung (Verhältnis)
MALDI	(engl.) <u>M</u> atrix- <u>a</u> ssisted <u>L</u> aser <u>D</u> esorption/ <u>I</u> onization
Me	Methyl (Substituent)
MOCVD	metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (engl. <u>M</u> etal- <u>O</u> rganic <u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition)
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon

NMR	(engl.) <u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance; Kernresonanz
NOESY	(engl.) <u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> ffect <u>S</u> pectroscopy
<i>o</i>	<i>Ortho</i>
Oct	Octyl (Substituent)
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED(s)	organische Leuchtdiode(n) (engl. <u>O</u> rganic <u>L</u> ight <u>E</u> mitting <u>D</u> iode(s))
Φ_f	Fluoreszenzquantenausbeute
<i>p</i>	<i>Para</i>
PCM	(engl.) <u>P</u> olarizable <u>C</u> ontinuum <u>M</u> odel
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
Pr	Propyl (Substituent)
R	Rest
<i>R</i>	Allgemeine Gaskonstante
r_{DA}	Abstand zwischen Donor und Akzeptor
SCF	(engl.) <u>S</u> elf- <u>C</u> onsistent <u>F</u> ield
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	(engl.) time, Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
TD-DFT	(engl.) <u>T</u> ime- <u>D</u> ependent <u>D</u> ensity <u>F</u> unctional <u>T</u> heory
TFPB	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-borat
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl (Schutzgruppe)
UV	Ultraviolett
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]

2. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden konjugierte und nicht-konjugierte Donor-Akzeptor-Diaden hergestellt und auf systematische Weise elektrochemisch, photophysikalisch und quantenchemisch untersucht und charakterisiert (Schema 1). Als Akzeptor wurde 9-Hydroxy-1*H*-phenalenon, ein neuartiges und bisher als Akzeptor wenig untersuchtes Molekül, verwendet. Seine vielfältigen Fähigkeiten machen dieses Molekül zu einem einzigartigen Baustein: Es bildet stabile Radikationen, ist Ligand vielfältiger stabiler Metallkomplexe und weist interessante photophysikalische Eigenschaften auf.



Schema 1: Allgemeine Übersicht der hergestellten konjugierten und nicht-konjugierten Derivate.

Zur Synthese konjugierter Derivate wurde die *Suzuki*-Kupplung für dieses System optimiert und angewendet. So konnten 14 verschiedene Beispiele mit guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden, wobei sowohl elektronenschiebende, als auch elektronenziehende Substituenten und Heterocyklen eingeführt werden konnten (Abbildung 1).

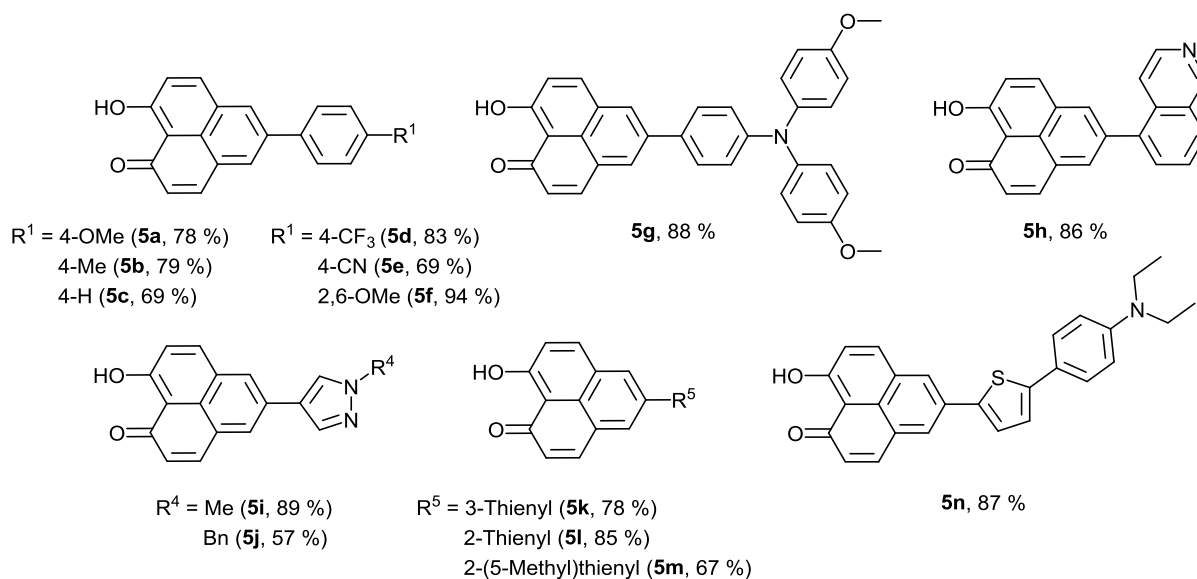


Abbildung 1: Hergestellte konjugierte 5-(Hetero)aryl-9-HP-derivate **5**.

Die Strukturen konnten mittels Kristallstrukturanalysen der Derivate **5a** und **5i** bewiesen werden. Alle Derivate, abgesehen von Verbindung **5g**, besitzen ein Reduktionspotential zwischen -1100 und -1170 mV. Alle Donor-Akzeptor-Systeme besitzen außerdem ein oder mehrere Oxidationspotentiale zwischen 620 und 1700 mV wie beispielsweise das Derivat **5n**, welches einerseits das reversible Reduktionspotential bei -1160 mV und andererseits zwei reversible und ein irreversibles Oxidationspotential bei 650, 1170 und 1720 mV aufweist (Abbildung 2).

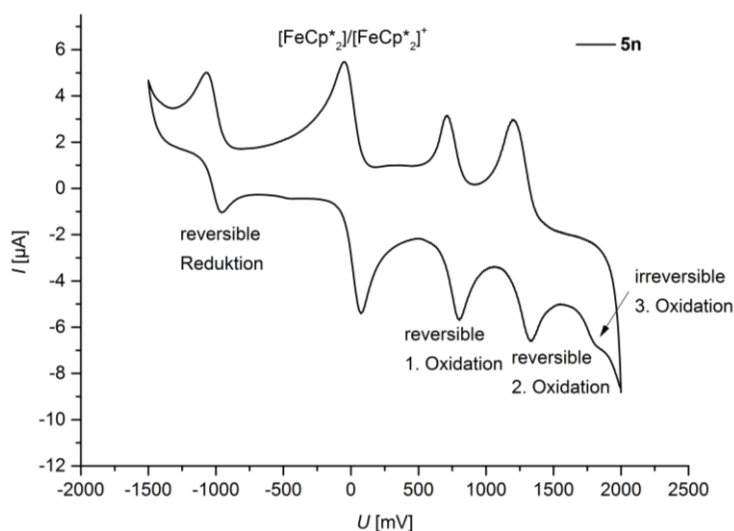


Abbildung 2: Cyclovoltammogramm von **5n** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $\nu = 100 \text{ mV/s}$, 20°C).

Im UV/Vis-Spektrum besitzen alle konjugierten Derivate **5a-n** drei Absorptionsbanden bei 280, 350 und 450 nm. Das längstwellige Maximum wird durch die Wahl des Substituenten beeinflusst. Bei elektronenschiebenden Substituenten verschiebt sich dieses somit bathochrom von gelb bis hin zu rot und violett. Die Verschiebung der Emission ist durch den Einfluss von Donoren von blauer bis zu gelber Fluoreszenz mit hohen Stokes-Verschiebungen stärker ausgeprägt (Abbildung 3). Des Weiteren kann die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f abhängig vom Derivat bis zu 32 % im Falle von **5m** betragen.

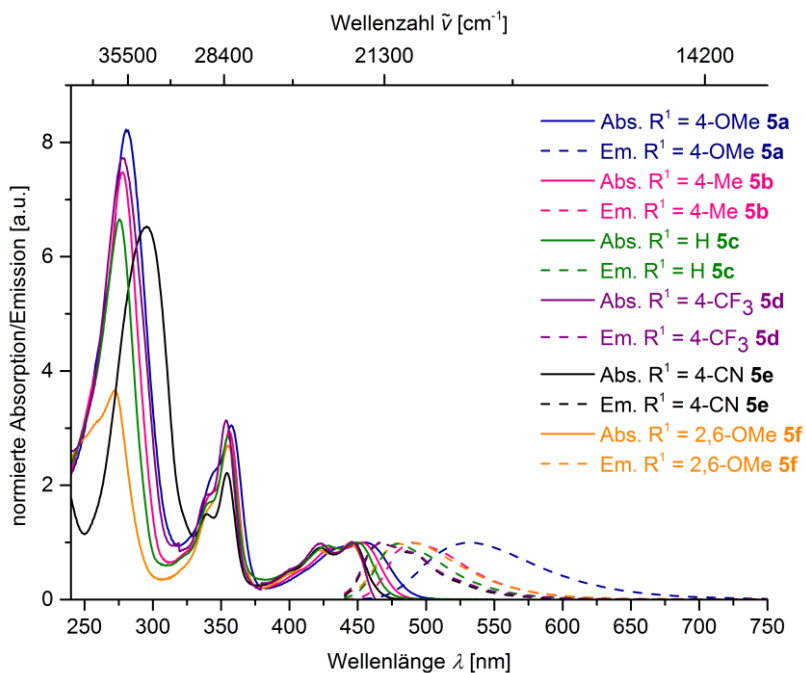


Abbildung 3: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Derivate **5a-f**, aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{exc} = 420$ nm aufgenommen.

Zur Unterstützung der experimentellen photophysikalischen Eigenschaften wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die die experimentellen Werte sehr gut widerspiegeln und die längstwellige Absorptionsbande als HOMO-LUMO-Übergang beschreiben. Dieser Übergang besitzt einen Charge-Transfer-Charakter, da die Koeffizientendichte im HOMO über das gesamte System verteilt ist und im LUMO ausschließlich auf dem Phenalenenteil lokalisiert ist. Die experimentellen Werte wurden in einem *Hammett*-Plot dargestellt und die Substituenteneffekte analysiert. So besitzen die Substituenten einen geringen resonanten und induktiven Effekt auf das Reduktionspotential und einen wesentlich stärkeren, jedoch ausschließlich resonanten auf die Absorption und Emission.

Neben den konjugierten Derivaten konnten neun verschiedene nicht-konjugierte 9-HP-Derivate mit elektronenziehenden und elektronenschiebenden Resten in guten Ausbeuten hergestellt werden. Es wurden vorrangig stark elektronenschiebende Substituenten wie Carbazolyl- und Phenothiazinyl-Substituenten eingesetzt, wobei die Aryl- und Carbazolyl-Derivate (**19a-f**) direkt mittels *Negishi*-Kupplung verknüpft wurden und die Phenothiazinyl-Derivate (**19g-i**) ausgehend von dem Bromderivat **19b** mithilfe der *Buchwald-Hartwig*-Kupplung (Abbildung 4).

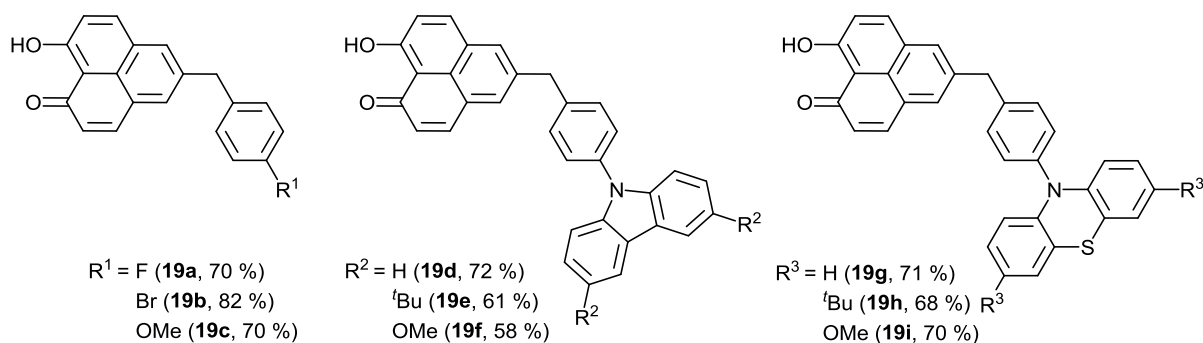


Abbildung 4: Hergestellte 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19**.

Die hergestellten Produkte besitzen ein reversibles Reduktionspotential von -1140 bis -1170 mV, welches durch die eingeführten Substituenten aufgrund der abwesenden Konjugation kaum beeinflusst wird. Alle Donor-Akzeptor-Moleküle weisen mindestens ein meist reversibles Oxidationspotential zwischen 650 und 1840 mV auf, wobei stärkere Donoren ein geringeres Oxidationspotential besitzen.

Im UV/Vis-Spektrum zeigen alle nicht-konjugierten Derivate **19a-i** vier Absorptionsmaxima bei 300, 350, 420 und 445 nm und keine Fluoreszenz ($\Phi_f < 0.01$) (Abbildung 5). Die Substituenten beeinflussen die drei längstwelligen Absorptionsmaxima nicht. Das Spektrum setzt sich additiv aus den jeweiligen Spektren der Edukte zusammen, was den nicht-konjugierten Zustand der Diade widerspiegelt.

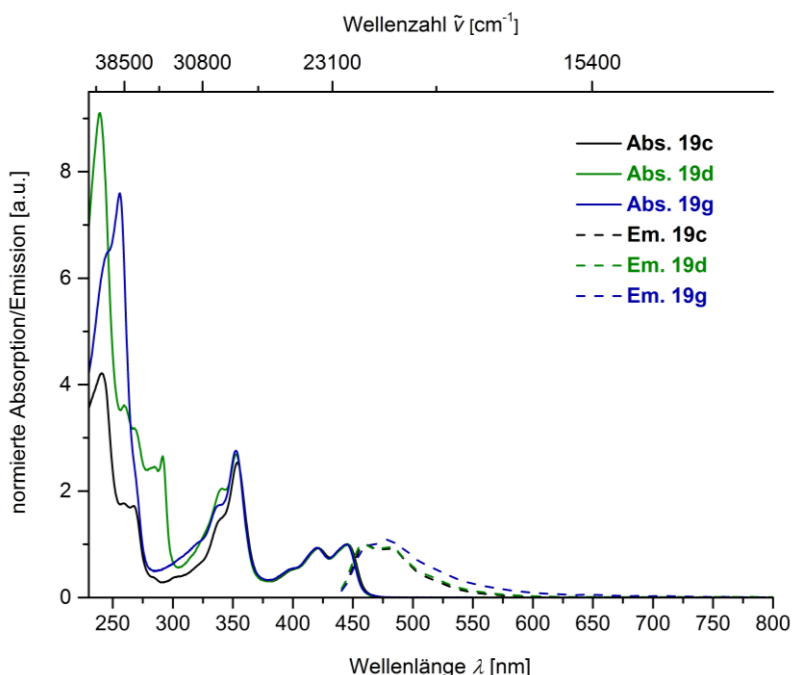
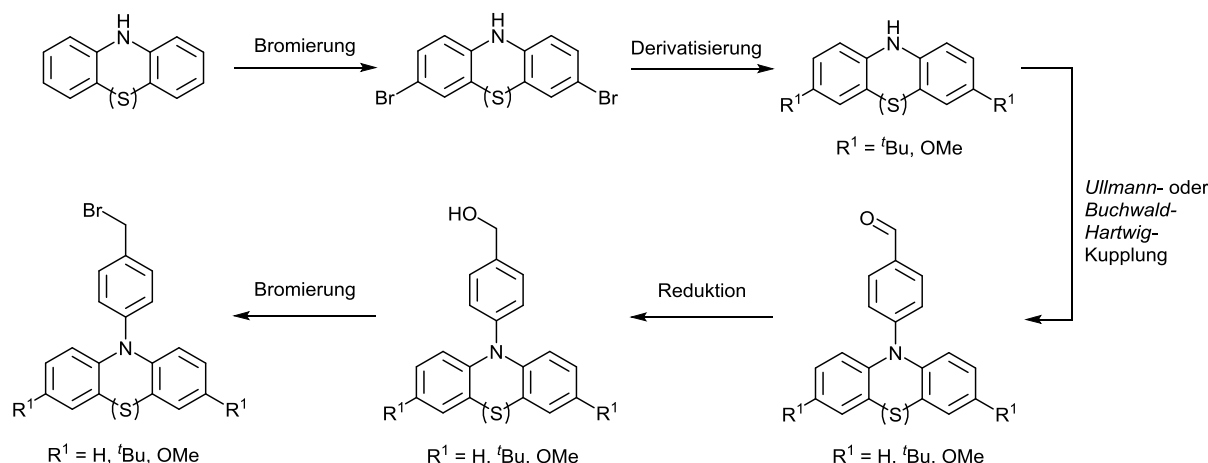


Abbildung 5: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von ausgewählten 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivaten **19**, aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm aufgenommen.

Die quantenchemischen Rechnungen reproduzieren die experimentellen Daten gut und zeigen, dass sich das längstwellige Maximum wie bei den konjugierten Derivaten **5** aus dem HOMO-LUMO-Übergang zusammensetzt. Der Übergang besitzt einen starken Charge-

Transfer-Charakter, da die Koeffizientendichte im HOMO vollständig auf dem Donor und im LUMO auf dem Akzeptor lokalisiert ist. Mithilfe von Rechnungen zur freien *Gibbs*'schen-Enthalpie des intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfers (PET) konnte der PET als ein möglicher Mechanismus zur Fluoreszenzquenchung identifiziert werden.

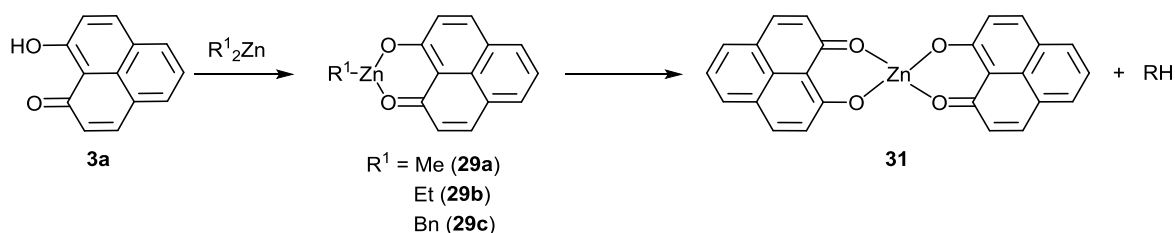
Die benötigten Edukte wurden über bis zu sechs Stufen synthetisiert, charakterisiert, elektrochemisch und falls nötig photophysikalisch untersucht und mit den vorhergehenden Derivaten verglichen. Es wurden sowohl die entsprechenden Carbazol-Derivate als auch die analogen Phenothiazin-Derivate hergestellt (Schema 2).



Schema 2: Syntheschema der benötigten Edukte.

Von einzelnen konjugierten und nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systemen konnten Palladium(II)komplexe hergestellt werden. Die entstandenen homoleptischen quadratisch-planaren Komplexe **21** wurden elektrochemisch und photophysikalisch untersucht und der Einfluss des Palladiums herausgearbeitet. So wird sowohl die Reduktion als auch die Oxidation durch die Komplexierung erschwert. Im Absorptionsspektrum werden durch das enthaltene Metallzentralatom, zusätzliche Metall-Ligand Übergänge detektiert, welche das Farbverhalten der Verbindungen beeinflussen. Je stärker der Donor im konjugierten Donor-9-HP-Molekül, desto stärker tritt die bathochrome Verschiebung auf.

Als letztes sollten nicht-konjugierte über ein Zinkatom verknüpfte Donor-9-HP-Systeme hergestellt werden, um den Einfluss des Zinkatoms auf die Donor-Akzeptor-Eigenschaften und den intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer zu untersuchen. Jedoch stellten sich die Verbindungen als instabil dar, so dass der stabilere homoleptische Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplex (**31**) gebildet wird (Schema 3). Um den Zerfall der Verbindungen **29** zu untersuchen, wurden kinetische Studien durchgeführt.



Schema 3: Hergestellte und kinetisch untersuchte (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29**.

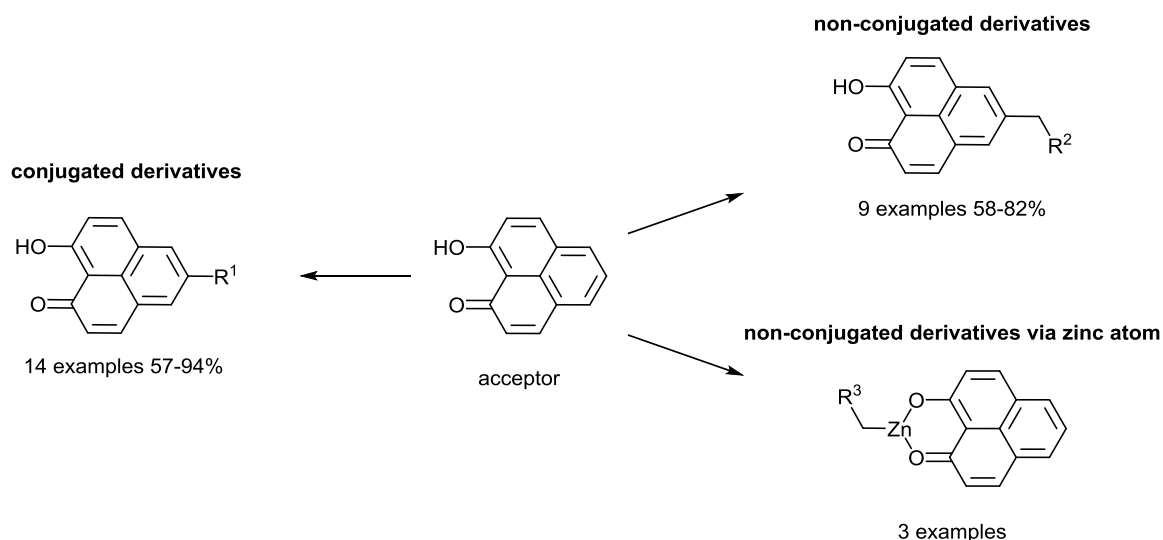
Der Zerfall der Verbindungen **29** findet mit Halbwertszeiten von 7-13 Stunden statt. Je stärker der elektronenschiebende Effekt des organischen Restes an dem Zink(II)atom, desto größer ist die Halbwertszeit und damit die Stabilität der Verbindung.

Allgemein liegt die Aktivierungsenergie mit $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr niedrig, ebenso wie die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ mit $43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Damit ist die Aktivierungsenthalpie in der gleichen Größenordnung, wie jene, die für das Gleichgewicht von Distickstofftetroxid und Stickstoffdioxid benötigt wird.

Es konnten somit effiziente und zielführende Synthesen zu multifunktionalen konjugierten und nicht-konjugierten neuartigen Diaden, welche variable und abstimmbare Redoxpotentiale, Absorptions- und Emissionseigenschaften besitzen, entwickelt werden, ohne dass eine Schützung der Hydroxy-Funktionalität notwendig ist.

3. Abstract

The present thesis deals with the synthesis, systematic analysis and electrochemical, photophysical and computational characterization of conjugated and non-conjugated donor-acceptor dyads (Scheme 1). 9-Hydroxy-1*H*-phenalenone as a novel and scarcely analyzed acceptor-compound was studied. This molecule is a unique building block: It is forming stable radical ions, is ligand of several stable metal complexes, and shows interesting photophysical properties.



Scheme 1: Overview of the synthesized conjugated and non-conjugated derivatives.

The *Suzuki*-coupling was optimized and applied to the synthesis of conjugated derivatives. Thereby 14 different examples in moderate to excellent yields were synthesized. Among these derivatives electron donating and electron withdrawing substituents as well as heterocycles could be successfully employed (Figure 1).

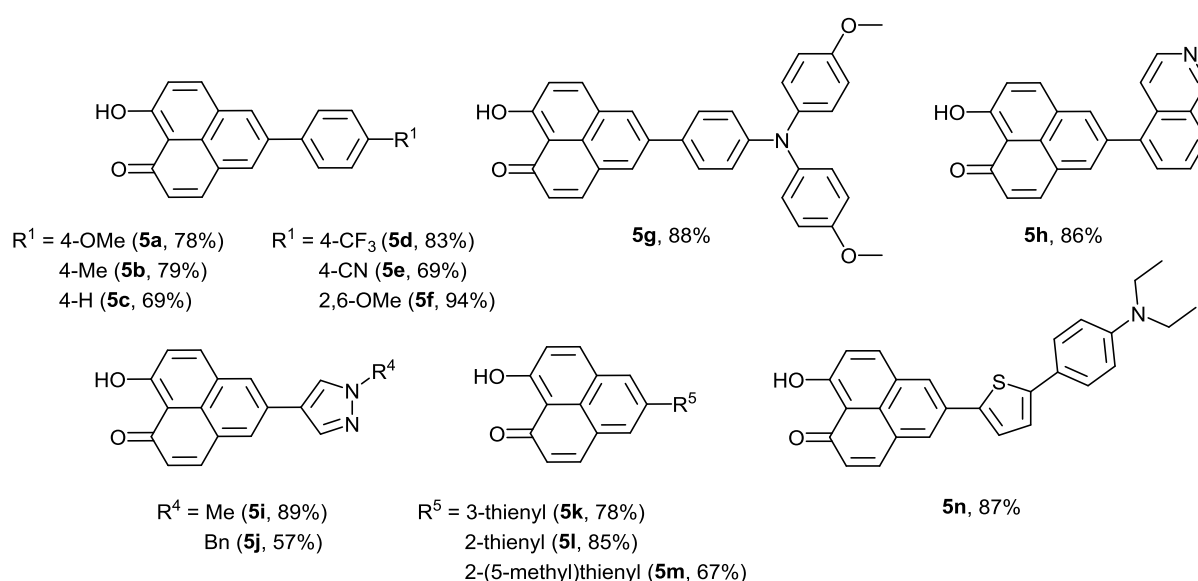


Figure 1: Synthesized conjugated 5-(hetero)aryl-9-HP-derivatives **5**.

The structures of the 5-(hetero)aryl-9-HP-derivatives **5a** and **5i** were corroborated by X-ray crystal structure analysis. All derivatives besides of compound **5g** possess a *Nernstian* reversible reduction potential between -1100 and -1170 mV. Additionally, all donor-acceptor systems show up to three Nernstian oxidation potentials between 620 and 1700 mV. For example the derivative **5n**, which possesses the reversible reduction potential at -1160 mV and two reversible and one irreversible oxidation potentials at 650, 1170 and 1720 mV (Figure 2).

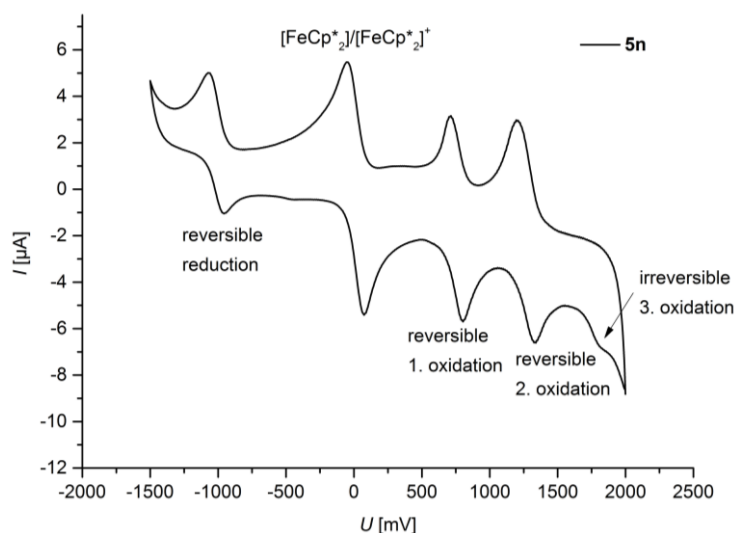


Figure 2: Cyclic voltammogram of compound **5n**, recorded in 0.1 M solution of NBu_4PF_6 in dichloromethane as electrolyte, Pt working electrode, Pt counter electrode, Ag/AgCl reference electrode, $\nu = 100$ mV/s, 20 °C.

All derivatives show three absorption bands around 280, 350 and 450 nm in the UV/Vis spectra. The longest wavelength maximum can be shifted bathochromically from yellow to red and purple by substitution with electron donating groups. The emission shows a stronger bathochromic shift from blue to yellow fluorescence with quite high *Stokes*-shifts (Figure 3). In addition, the fluorescence quantum yield Φ_f can reach up to 32 % (**5m**) depending on the compound.

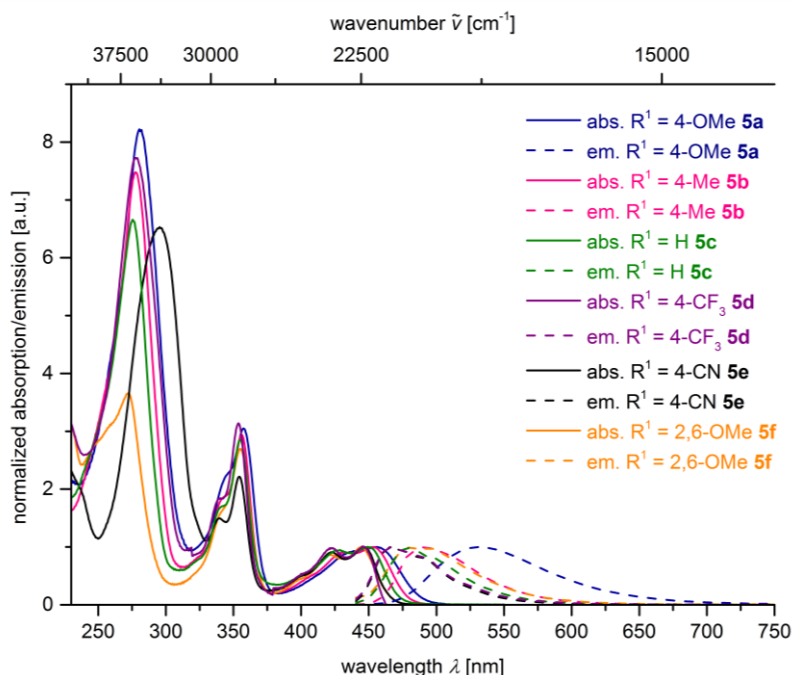


Figure 3: Selected normalized absorption (bold lines) and emission (dashed lines) spectra of 9-hydroxyphenalenone derivatives **5a-f**, recorded in MeCN at $T = 298$ K. Emission spectra were recorded with $\lambda_{exc} = 420$ nm.

The quantum chemical calculations excellently reproduce the experimental photophysical properties. The calculations furthermore show that the longest wavelength band arises from the HOMO-LUMO transition. The calculated frontier orbitals show a coefficient density located on the complete molecule in the HOMO, whereas the coefficient density in the LUMO is exclusively localized in the 9-hydroxyphenalenone (acceptor) part of the molecule. So the first transition shows a moderate charge transfer character. Additionally the experimental values were correlated in a *Hammett*-plot to analyze the substituent's effect. The substituents possess a minor resonant and inductive effect on the reduction potential and a significantly larger resonant effect on the absorption and emission behavior.

Nine different non-conjugated 9-HP derivatives with electron withdrawing and electron donating substituents were synthesized in good yields. In this reaction strong electron donating substituents, like carbazolyl and phenothiazinyl were preferentially employed. The aryl- and carbazolyl derivatives (**19a-f**) were directly coupled via a *Negishi*-coupling, while the phenothiazinyl derivatives were linked via a *Buchwald-Hartwig* coupling based on the bromo derivative **19b** (Figure 4).

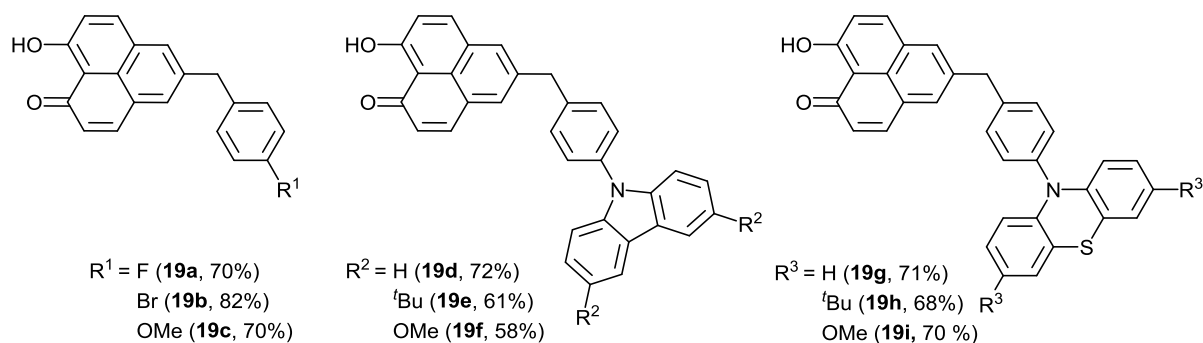


Figure 4: Synthesized 5-{4-[(hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenone derivatives **19**.

The synthesized products show a reversible *Nernstian* reduction potential between -1140 and -1170 mV. This reduction potential is not affected by the substituent, which proves the non-conjugated nature of the dyad. Additionally all donor-acceptor molecules show at least one reversible oxidation potential between 650 and 1840 mV.

All derivatives show four absorption maxima around 300, 350, 420 and 445 nm in the UV/vis spectra and no fluorescence ($\Phi_f < 0.01$) (Figure 5). The substituents do not affect the three longest wavelength maxima and the fluorescence. The spectra are additively composed of the starting materials spectra, which is a proof for non-conjugation, too.

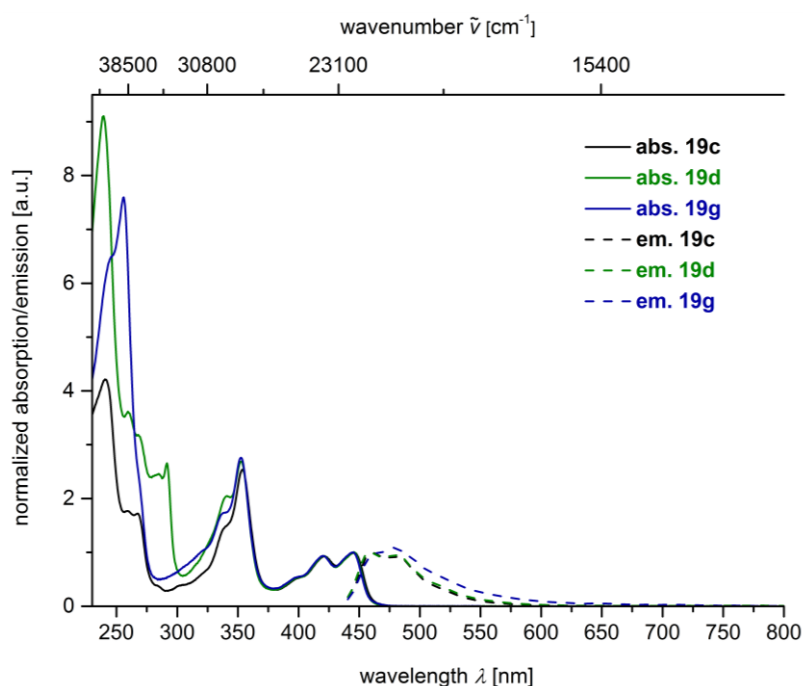
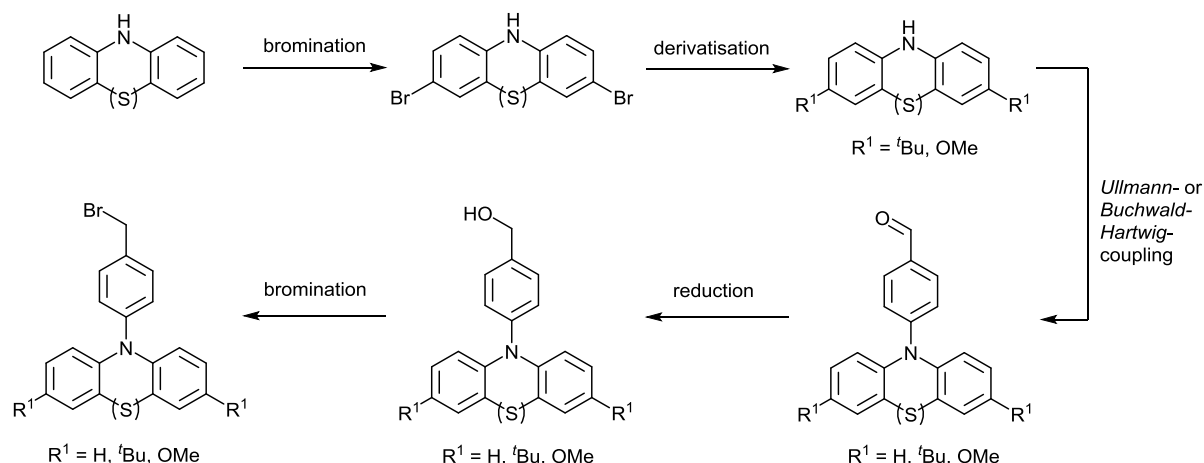


Figure 5: Selected normalized absorption (bold lines) and emission (dashed lines) spectra of 5-{4-[(hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenone derivatives **19**, recorded in MeCN at $T = 298$ K. Emission spectra were recorded with $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm.

Additionally the quantum chemical calculations reproduce the experimental values nicely. According to the calculations the longest wavelength maximum arises from the HOMO-LUMO transition. This transition shows a strong charge transfer character, because in the HOMO the calculated frontier orbitals show the coefficient density exclusively localized

in the donor part of the molecule, whereas in the LUMO coefficient density is observed exclusively in the 9-hydroxyphenalenone (acceptor) part. The free *Gibbs*-enthalpy of the intramolecular photoinduced electron transfer (PET) was also calculated and the PET was validated as probable mechanism for the fluorescence quenching.

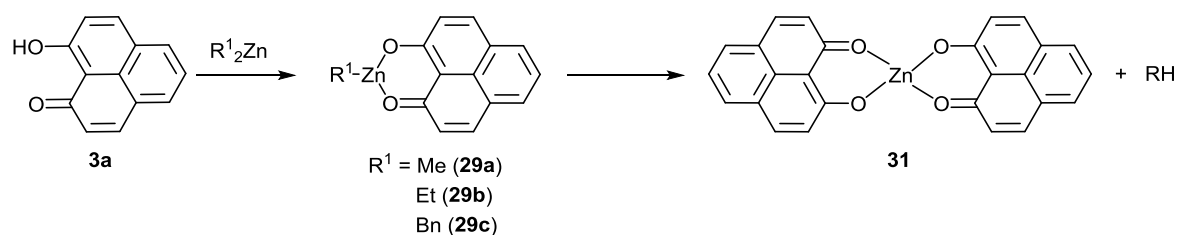
The required starting material were synthesized up to six synthesis steps, fully characterized, its electrochemical and photophysical properties analyzed and compared to the corresponding starting materials based on 9*H*-carbazole and 10*H*-phenothiazine (Scheme 2).



Scheme 2: Synthetic scheme of the required starting materials.

Several conjugated and non-conjugated palladium(II) donor-9-HP complexes were synthesized. These homoleptic squareplanar complexes **21** were also electrochemically and photophysically investigated. The reduction as well as the oxidation is depreciated because of the complex formation. The absorption spectrum shows additional metal-ligand transitions. These transitions cause the bathochromic shift in the spectrum with strong electron donating groups.

At last non-conjugated donor-9-HP-systems via a zinc atom should be synthesized. However, these molecules are instable and the homoleptic bis(1-oxo-phenalen-9-olate)zinc(II) complex (**31**) is formed (Scheme 3). To understand the decomposition of the compounds **29** kinetic studies were performed.



Scheme 3: Synthesized and kinetically studied (1-oxo-phenalen-9-olate)zinc(II) complexes **29**.

The decomposition of the compounds **29** occurs with a half-life time of 7-13 h. The stronger the electron donating effect of the organic substituent at the zinc(II) atom, the higher is the half-life time.

The activation energy E_A of this reaction is very low ($46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), as well as the activation enthalpy $\Delta H^\ddagger$ ($43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The activation enthalpy is in the same order of magnitude as those of the equilibrium of dinitrogen tetroxide and nitrogendioxide.

Consequently, in this thesis efficient and productive syntheses for multifunctional conjugated and non-conjugated novel chromophores without the necessity of protecting the hydroxyl group were developed. In addition, these structures are variable and their electrochemical and photophysical properties can be tuned.

4. Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahre 1941 wurde der erste voll funktionsfähige programmierbare Computer von Konrad Zuse gebaut,^[1] welcher 1000 Kilogramm wog, 4000 Watt Leistung forderte, eine Arbeitsspeichereinheit von ca. 200 Byte besaß und Lochkarten als externe Speicher verwendete. Seither haben sich die Technik selbst, aber auch die Anforderungen an diese rapide entwickelt. So werden die Geräte immer kleiner und effizienter, die Speichereinheiten werden größer und die Verarbeitungsraten steigen. Mittlerweile konnte ein Hochleistungscomputer mit künstlicher Intelligenz namens „Watson“ entwickelt werden, der in einer Quizshow, bei der Fragen aus den verschiedenen Kategorien beantwortet werden mussten, gegen die besten Kandidaten mit Abstand gewinnen konnte.^[2] Des Weiteren steigt die Erwartungshaltung an eine ökonomische und ökologische Herstellung und Benutzung.

Durch diese unterschiedlichen und neuen Ansprüche an technische Geräte ergeben sich auch teilweise völlig neue Anforderungen an das Material, die typische und bewährte Materialien wie Kupfer, Seltenerdelemente und Silizium nicht mehr erfüllen können, sei es aus Kostengründen oder eigenschaftsbedingt. Aus diesem Grund haben sich die Synthese von funktionalen organischen Materialien und die Forschung an Organischer Elektronik in den letzten Jahren stark entwickelt. In Abbildung 6 ist die Anzahl der Publikationen im jeweiligen Publikationsjahr dargestellt. So waren es Ende des zwanzigsten Jahrhunderts noch weniger als 100 Publikationen, mittlerweile sind es fast 1200 pro Jahr.

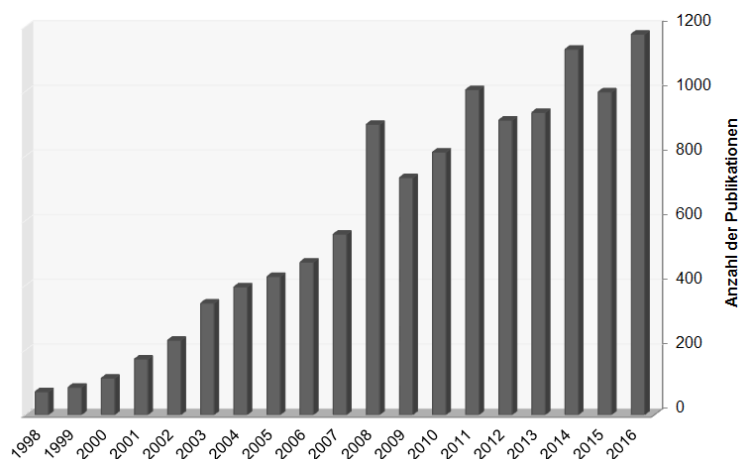


Abbildung 6: Anzahl der Publikationen mit dem Stichwort „Organic Electronics“ in Abhängigkeit vom Publikationsjahr.^[3]

Die größten Vorteile der organischen Materialien sind die einfache Verarbeitung, die Flexibilität und Transparenz der erhaltenen Stoffe, ebenso wie die Möglichkeit des Einsatzes von einfachen Offset- oder Inkjet-Drucktechniken. Donor-Akzeptor-Konjugate stellen aufgrund ihrer strukturellen Zusammensetzung aus elektronenreichen Donor- (D) und elektronenarmen Akzeptoreinheiten (A) im Bereich der funktionellen organischen Materialien eine immer wichtiger werdende Verbindungsklasse dar.^[4] Es werden sowohl konjugierte

funktionale Polymere, als auch funktionale Einzelmoleküle mit Donor-Akzeptor-Motiv verwendet. Diese Donor-Akzeptor-Systeme besitzen unterschiedliche strukturelle Zusammensetzungen. Einerseits können die Einheiten über eine kovalente Bindung direkt verbunden werden (D-A), wobei Donor und Akzeptor entweder konjugiert oder nicht-konjugiert verbunden werden können, andererseits kann ein π -System als Linker verwendet werden (D- π -A). Des Weiteren können auch größere symmetrische Verbindungen wie D- π -A- π -D oder A- π -D- π -A-Systeme aufgebaut werden. Diese Systeme besitzen interessante elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften wie zum Beispiel Fluoreszenz, Solvatochromie und Charge-Transfer-Übergänge.^[5] Die einfachsten Beispiele für Donoren sind Methoxy-, Diethylamino-Gruppen, Pyridine^[6] oder Thiophene, stärkere Donoren sind dagegen Phenothiazin-,^[7] Carbazol-,^[8] Triaryl-amino-^[9] oder Benzoheteroazolmethenylidenderivate^[10] (Abbildung 7).

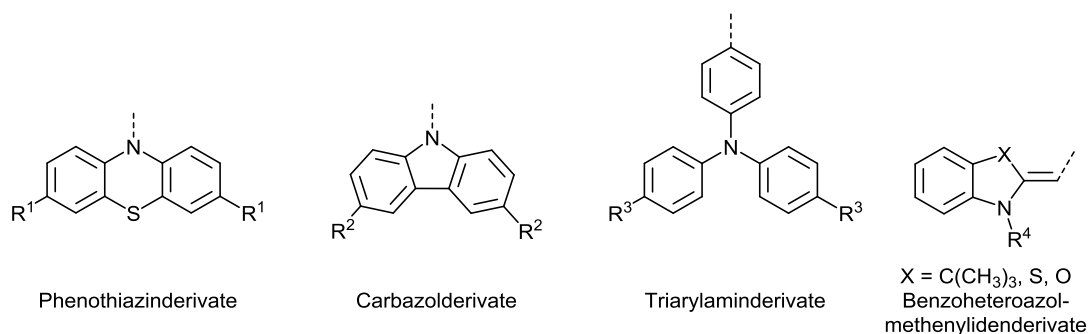


Abbildung 7: Beispiele für typische elektronenreiche Donoren.

Als Linker werden verschiedene aromatische Verbindungen eingesetzt, beispielsweise Phenylringe, Polyene oder verschiedene Heterocyclen wie Thiophen- und Furanderivate.^[11] Die Wahl des Linkers beeinflusst die Planarität des Moleküls und dementsprechend unter anderem die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften.^[11b] Typische Akzeptoren sind Carbonsäuren,^[12] Cyanophenylgruppen,^[13] Rhodaninderivate,^[7b,9a] Fullerene^[14] und Cumarinderivate^[15] (Abbildung 8).

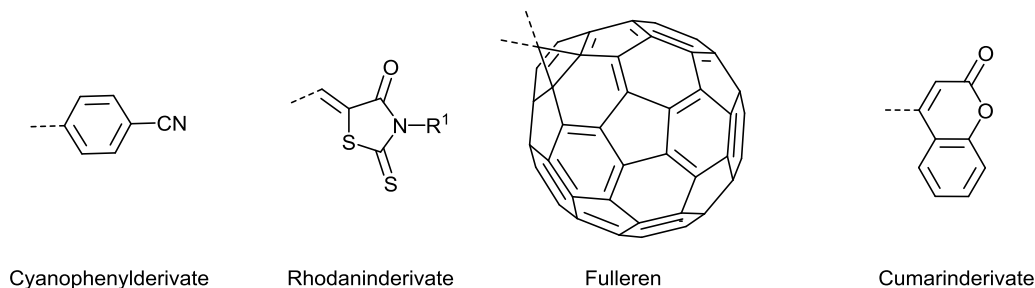


Abbildung 8: Beispiele für typische elektronenarme Akzeptoren.

Aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten und der Möglichkeit des Feintunings der Eigenschaften nehmen Donor-Akzeptor-Systeme Schlüsselpositionen in hochaktuellen Forschungsbereichen, jedoch vorrangig in elektrooptischen Anwendungen ein.

Ein großes Anwendungsgebiet ist die Organische Photovoltaik. Organische farbstoffsensibilisierte Solarzellen besitzen zwar mit ungefähr 13 % einen zurzeit noch geringeren Wirkungsgrad gegenüber den anorganischen Solarzellen, jedoch sind die Herstellungskosten wesentlich niedriger, die Materialien flexibel und transparent und die Herstellung ökologischer. In diesen können sowohl Polymere, als auch funktionale Donor-Akzeptor-Moleküle wie beispielsweise Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-Derivate (BDT)^[16] (Abbildung 9) verwendet werden.^[7b,9a,13]

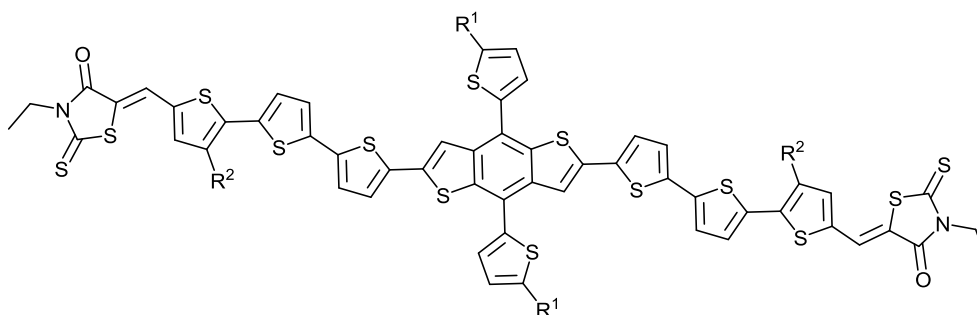


Abbildung 9: BDT-Derivate als Beispiel für funktionale Farbstoffe in organischer sensibilisierter Photovoltaik mit einem Wirkungsgrad von 8 %.^[16]

Ein weiteres bereits alltägliches Anwendungsgebiet ist die Verwendung in OLED-Bildschirmen, welche die LCD-Bildschirme aufgrund des hohen Kontrasts, der nicht notwendigen Hintergrundbeleuchtung und der niedrigen Reaktionszeit zu ersetzen beginnen. Ein Nachteil ist jedoch die noch geringe Lebensdauer. Die Ansprüche an die verwendeten Moleküle und Polymere sind eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper, hohe Ladungsträgermobilität, gute Filmeigenschaften und thermische und oxidative Stabilität.^[17] So werden häufig Derivate von Triarylaminen oder Triazolen, aber auch Metallchelate verwendet. Ein weit verbreitetes Beispiel als Emitter ist Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium (Abbildung 10), welches dotiert mit Cumarinderivaten eine doppelt so hohe Effizienz wie ohne erreicht.^[17]

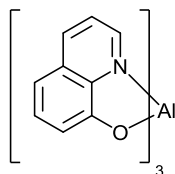


Abbildung 10: Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium.

Weitere elektrooptische Anwendungen, in denen Donor-Akzeptor-Systeme von zentraler Bedeutung sind, sind die Photokatalyse^[18] sowie die Synthese und Erforschung von Modellsystemen für artifizielle Photosynthese.^[12,14,19]

Es werden auch organische Biosensoren hergestellt, welche in biologische Systeme eingeführt werden können. Bei diesen Sensoren werden meist leitende Polymere wie Polypyrrole (PPy) oder Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) verwendet. So wurden beispielsweise Elektroden entwickelt, welche erst ins Gehirn eingepflanzt werden und dann

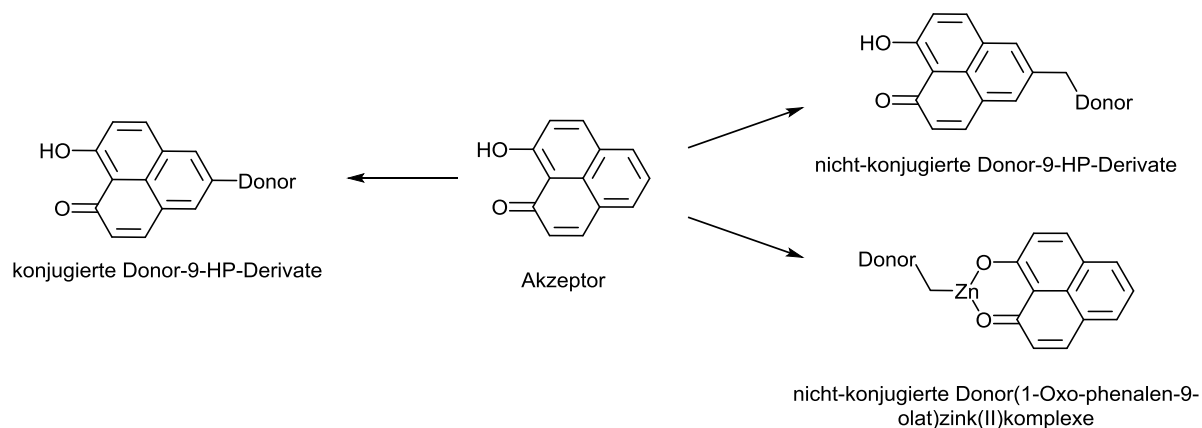
die Aktivität einzelner Neuronen im Gehirn aufnehmen, aber auch stimulieren können. Dies kann besonders bei der Erforschung von neuronalen Krankheiten wie Parkinson nützlich sein.^[20]

Ein weiteres Anwendungsgebiet sind die Organischen Feldeffekttransistoren (OFET). Diese sind elektronische Halbleiter-Bauelemente, welche zum Steuern geringer Spannungen verwendet werden. Sie werden unter anderem als biologischer und chemischer Sensor, der Substanzen mittels elektrischer, thermischer oder optischer Signale detektiert, eingesetzt. In dieser Anwendung kommen Thiophen-basierte Polymere oder Oligomere, ebenso wie Metallporphyrine und Pentacene, welche häufig zum Nachweis von Sprengstoffen oder Peroxiden verwendet werden, zum Einsatz.^[21]

Die Ansprüche an die funktionalen organischen Moleküle sind somit recht unterschiedlich und abhängig vom jeweiligen Anwendungsgebiet. Besonders wichtig sind jedoch gute Ladungsträgereigenschaften, welche durch die elektrochemischen Eigenschaften beschrieben werden, ebenso wie Photostabilität, was durch die Absorptions- und Emissionseigenschaften ermittelt werden kann.

Aus diesem Grund ist es unbedingt notwendig weitere Donoren und Akzeptoren, sowie die daraus gebildeten Donor-Akzeptor-Systeme zu erforschen und zu charakterisieren. Deswegen stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit neuartige Donor-Akzeptor-Konjugate (D-A), welche 9-Hydroxyphenalenonderivate als Akzeptor mit verschiedenen Donoren verknüpfen, ebenso wie die anschließende Komplexbildung der Chelatliganden. 9-Hydroxyphenalenon (9-HP) stellt aufgrund seiner unvergleichlichen Summe an Eigenschaften wie beispielsweise der Bildung stabiler Metallkomplexe und stabiler Radikale einen einzigartigen und bisher wenig untersuchten Akzeptor dar.^[22]

Es sollen sowohl konjugierte als auch nicht-konjugierte Donor-9-HP-Derivate hergestellt werden (Schema 4) und der Einfluss der eingeführten Donoren auf das jeweilige System soll analysiert werden. Zusätzlich sollen die nicht-konjugierten Derivate auf einen möglichen intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer hin untersucht werden.



Schema 4: Überblick über die herzustellenden Donor-Akzeptor-Konjugate.

Die nicht-konjugierten Donor-9-HP-Derivate können den Donor einerseits über die 5-Position am 9-HP binden oder durch eine Komplexierung mit zinkorganischen Verbindungen über die Sauerstoff-Funktionalität. Beide nicht-konjugierte Derivate sollen hergestellt und charakterisiert werden und deren Eigenschaften miteinander verglichen werden.

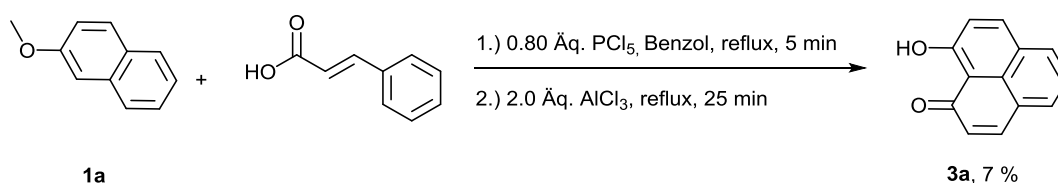
Alle hergestellten Konjugate sollen anschließend vollständig und systematisch elektrochemisch, photophysikalisch und quantenchemisch charakterisiert und untersucht werden.

5. Allgemeiner Teil

5.1. Literatur und Kenntnisstand zu 9-Hydroxyphenalenonderivaten

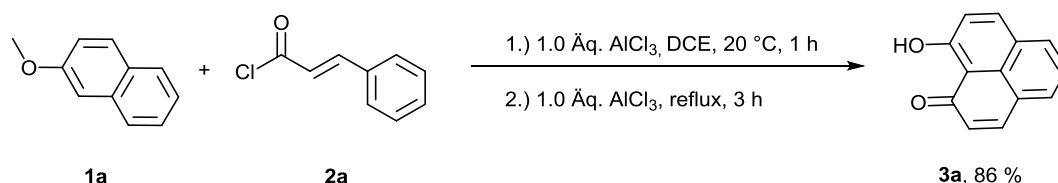
Synthese von 9-Hydroxyphenalenon

9-Hydroxyphenalenon (9-HP) besteht aus drei anellierten Benzolringen mit einer Keton- und Hydroxy-Gruppe in 1- und 9-Position. Die erste Synthese wurde im Jahre 1941 von *Koelsch* aus 2-Methoxynaphthalin (**1a**) und *trans*-Zimtsäure entwickelt (Schema 5). Im ersten Schritt wird mithilfe von Phosphorpentachlorid *trans*-Zimtsäurechlorid (**2a**) *in situ* gebildet. Erst im zweiten Schritt reagiert das *trans*-Zimtsäurechlorid (**2a**) mit 2-Methoxynaphthalin (**1a**) in einer *Friedel-Crafts*-Acylierung mit 7 % Ausbeute zu dem gewünschten Produkt **3a**.^[23]



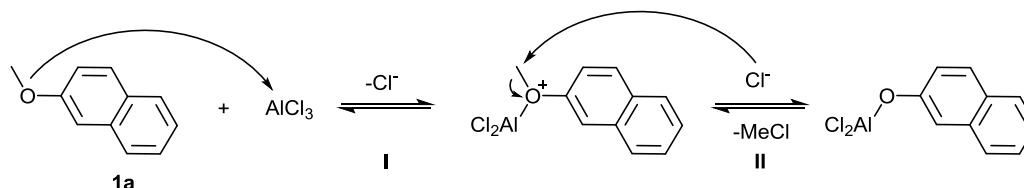
Schema 5: Erste Synthese von 9-HP (**3a**) durch *Koelsch*.^[23]

Diese Synthese wurde von *Haddon* 1981 weiterentwickelt, dabei wurde *trans*-Zimtsäurechlorid (**2a**) direkt unter *Friedel-Crafts* Bedingungen eingesetzt und die Reaktionszeit verlängert. Dadurch konnte die Ausbeute auf 86 % gesteigert werden (Schema 6).^[22a]



Schema 6: Synthese von 9-HP (**3a**) durch *Haddon*.^[22a]

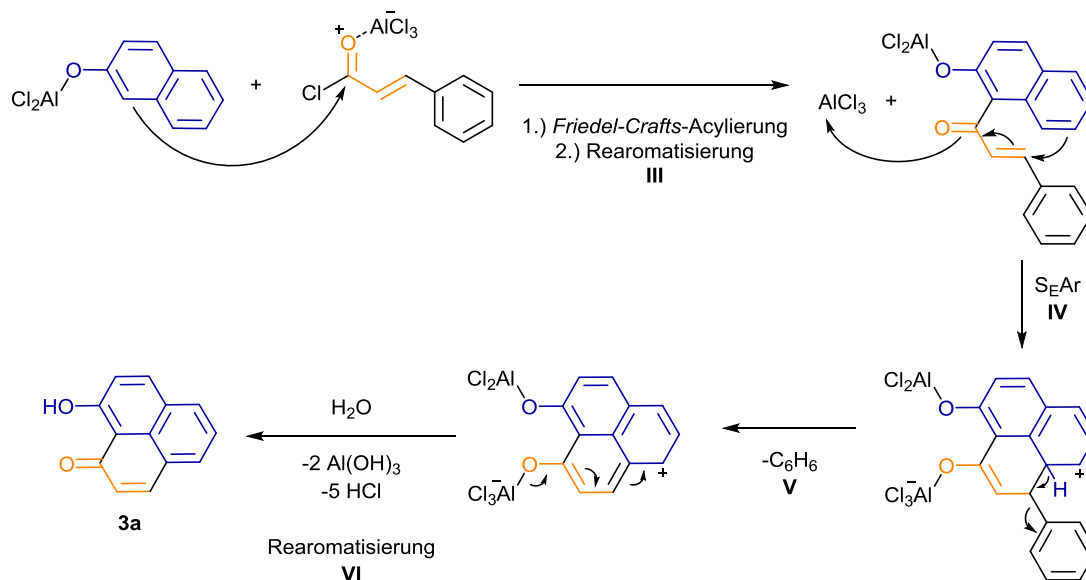
Der Reaktionsmechanismus konnte durch *Koelsch* aufgeklärt werden. Im ersten Schritt erfolgt eine Demethylierung von 2-Methoxynaphthalin (**1a**) durch Aluminiumchlorid, diese erfolgt analog einer Demethylierung mit PBr_3 . Im ersten Schritt (I) greift das Sauerstoffatom der Methoxy-Gruppe Aluminiumchlorid an und im zweiten Schritt (II) wird die Methyl-Gruppe mittels eines Chloridions abgespalten (Schema 7).^[24]



Schema 7: Demethylierung von 2-Methoxynaphthalin (**1a**) durch Aluminiumchlorid.

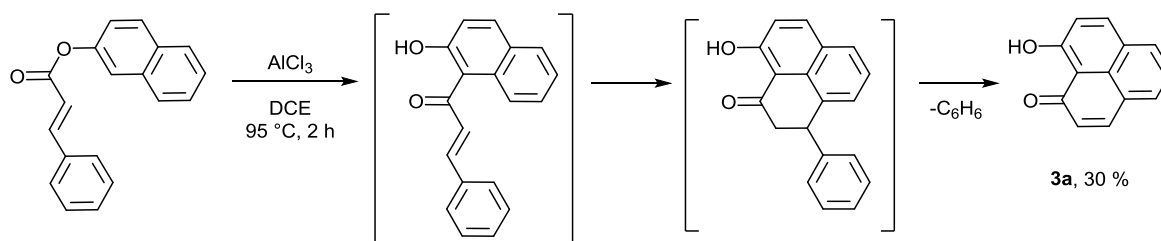
Durch diese Demethylierung wird das Naphthalinderivat in Position 1 aktiviert und es findet eine *Friedel-Crafts*-Acylierung statt (III). Nach der Rearomatisierung des Naphthalins findet

eine *Michael*-artige elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) statt (**IV**), wobei das Carbokation über das gesamte System stabilisiert werden kann. Darauf folgt eine Benzoleliminierung (**V**). Der letzte Schritt erfolgt durch Zugabe von Wasser. Dadurch wird Aluminiumhydroxid und Salzsäure freigesetzt und das System kann rearomatisieren (**VI**) (Schema 8).^[23,25]



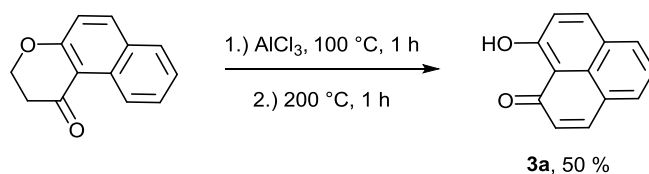
Schema 8: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Synthese von 9-HP (**3a**).

Seitdem wurden einige Synthesemethoden entwickelt, welche sich ähneln. So wurde von *Ramakrishnan* eine Methode über den Naphthalin-2-yl-zimtsäureester mit Aluminiumchlorid in 1,2-Dichlorethan entwickelt. Dabei findet als erster Schritt eine *Fries*-Umlagerung statt, gefolgt von einer *Michael*-artigen S_EAr mit anschließender Benzoleliminierung (Schema 9).^[26]

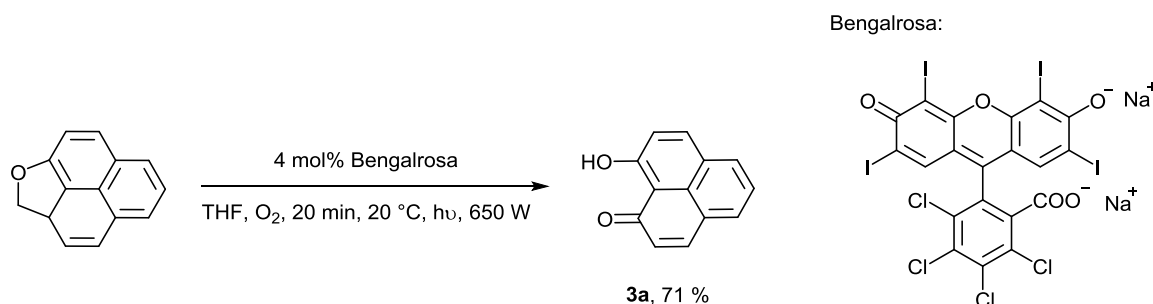


Schema 9: Synthese von 9-HP (**3a**) nach *Ramakrishnan*.^[26]

Loudon und *Razdan* entwickelten eine Synthese ausgehend von 2,3-Dihydro-1*H*-benzo[*f*]chromen-1-on, welches aus 2-Naphthol hergestellt werden kann. In einer Feststoffsynthese wurde das Edukt in Aluminiumchlorid erhitzt und nach einer in der Literatur nicht näher beschriebenen Umlagerung wird das entsprechende Produkt **3a** in 50 % Ausbeute erhalten (Schema 10).^[27]

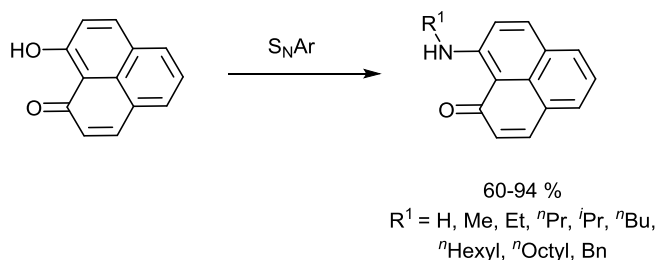
**Schema 10:** Synthese von 9-HP (**3a**) nach *Loudon* und *Razdan*.^[27]

Eine photokatalytische Reaktion wurde durch *Rodrigo* entwickelt. Dabei wird das Edukt, welches zuvor über mehrere Stufen synthetisiert werden muss, mit Singulett-Sauerstoff zur Reaktion gebracht und das Produkt **3a** wird in einer 71 %igen Ausbeute erhalten. Bei dieser Reaktion wird der Katalysator Bengalrosa aufgrund seiner photosensibilisierenden Eigenschaften eingesetzt (Schema 11).^[28]

**Schema 11:** Photokatalytische Synthese von 9-HP (**3a**) nach *Rodrigo*.^[28]

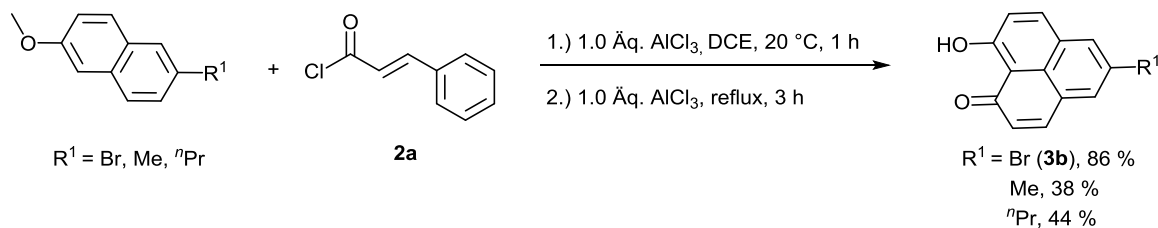
Derivatisierung von 9-Hydroxyphenalenon

In der Literatur beschränkt sich die Synthese von 9-HP-Derivaten fast ausschließlich auf die Derivatisierung eines Sauerstoffatoms. So kann beispielsweise mit einer nucleophilen aromatischen Substitution ein Amin eingeführt werden. Diese Derivatisierung kann mit unterschiedlichen aliphatischen Gruppen wie z.B. Ethyl-, *n*-Butyl und *n*-Hexyl-Gruppen und Benzyl-Gruppen, in bis zu 94 % Ausbeute durchgeführt werden (Schema 12).^[29]

**Schema 12:** Derivatisierung von 9-HP (**3a**) an der 9-Position durch primäre Amine.^[29]

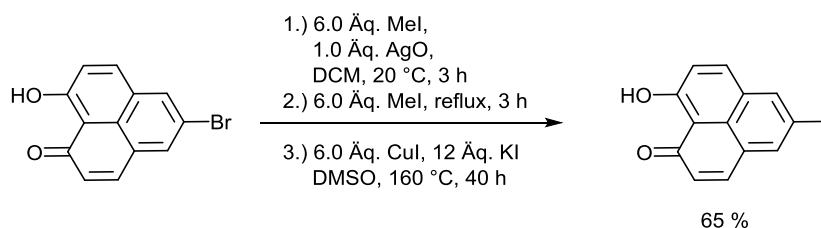
Um kleinere Gruppen wie NH₃ und NH₂Me zur Reaktion zu bringen, wird ein Überdruck von bis zu 12 bar bei 125 °C in Wasser benötigt.^[29a] Die anderen Amine müssen bis zu 24 h lang mit 9-HP unter Rückfluss erhitzt werden, um die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten zu erhalten.^[29b-e] Des Weiteren kann ein Sauerstoffatom durch Triflat-,^[30] Acetyl-, Methylcarbonat-, Hexyl-,^[31] Dimethylcarbamyl-, Trimethylacetyl-, Propionyl- und Isobutyryl-Gruppen^[32] geschützt werden.

Dagegen ist die Derivatisierung in 5-Position in der Literatur sehr rar. Neben dem Bromderivat **3b**^[33] sind nur Methyl-^[22a] und *n*-Propylderivate^[34] bekannt, allerdings wird die entsprechende Derivatisierung bereits am 2-Methoxynaphthalinderivat durchgeführt.



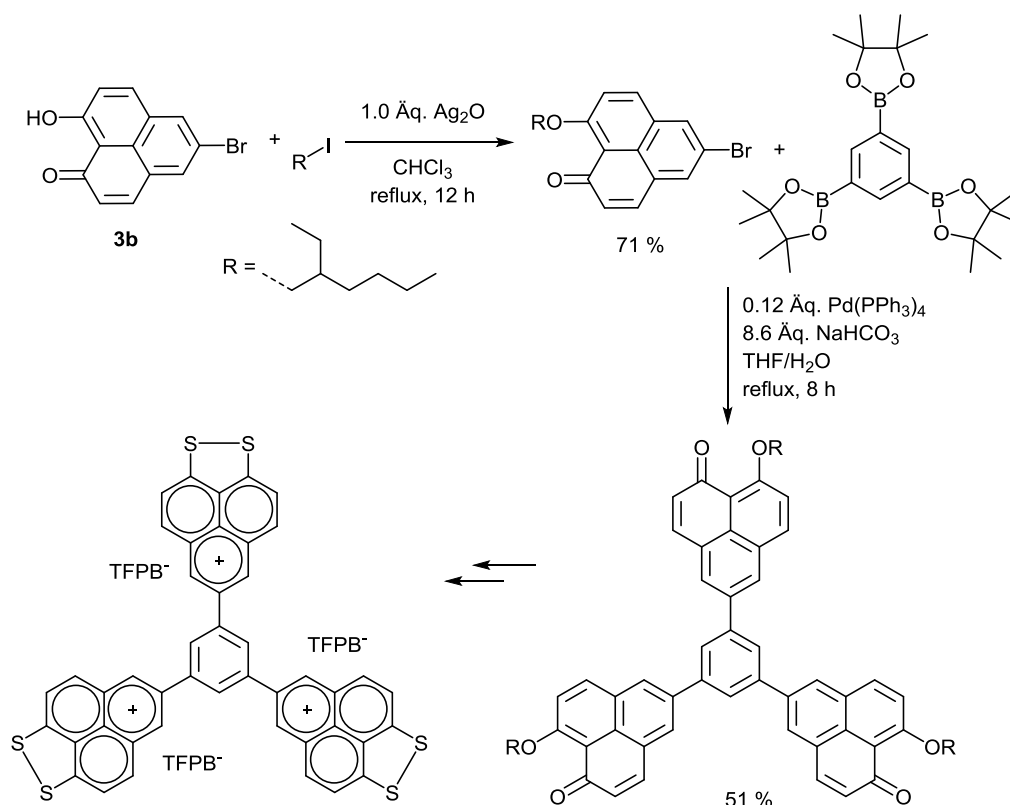
Schema 13: Literaturbekannte Derivate von 9-HP.^[22a,33-34]

Aus dem 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) kann das Iodderivat in 65 % Ausbeute hergestellt werden.^[35]



Schema 14: Iodierung von 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) nach Mochida.^[35]

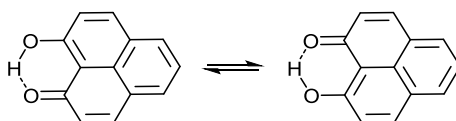
Chen entwickelte die bislang einzige Synthese, bei der ein aromatischer Rest in 5-Position eingeführt wurde. Dazu wurde die Hydroxy-Gruppe am 9-HP Derivat **3b** mithilfe von Silberoxid geschützt und eine Suzuki-Kupplung zum 5,5',5''-(Phenyl-1,3,5-triyl)tris(9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on) durchgeführt. Dies war für die Gruppe um Chen allerdings nur ein Zwischenprodukt. Es wurde weiter zu einem 1,9-Dithiophenalenylium Salz umgesetzt und nicht näher untersucht (Schema 15).^[36]



Schema 15: Suzuki-Kupplung mit 9-HP durch *Chen* (TFPB = Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat).^[36]

Eigenschaften und Verwendung von 9-Hydroxyphenalenonderivaten

9-Hydroxyphenalenon ist, aufgrund seines ausgedehnten π -Systems ein gelber Farbstoff, welcher durch seinen elektronenarmen Charakter als Akzeptor fungieren kann. Nach bestem Wissen wurde bisher kein Donor-Akzeptor-System mit 9-Hydroxyphenalenon veröffentlicht. Aufgrund der räumlichen Nähe und der Keto-Enol-Tautomerie besitzt das 9-HP eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und eine hohe Symmetrie (Schema 16).^[37]

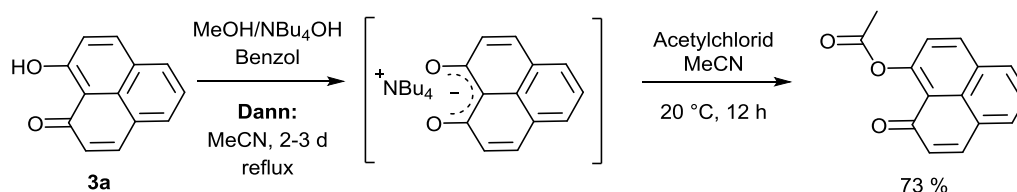


Schema 16: Wasserstoffbrückenbindung und Keto-Enol-Tautomerie bei 9-HP (**3a**).

Die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zeigt sich auch im ^1H -NMR-Spektrum. Aus diesem Grund liegt das Signal des Protons der Hydroxy-Gruppe bei δ 15.99^[38] und weist somit eine starke Tieffeldverschiebung auf. Im Vergleich dazu liegt das OH-Signal der enolischen Form von Acetylaceton, welches ebenfalls starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen besitzt, bei δ 16.11.^[39] Außerdem findet ein schneller Austausch des Protons zwischen den beiden tautomeren Formen, welcher auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden kann, statt, aus diesem Grund wird nur ein Signal erhalten. In der Kristallstrukturanalyse kann ein ungewöhnlich kurzer Bisswinkel

(O-O-Abstand) bestimmt werden (2.486 Å).^[40] Die Tatsache, dass eine rasche Prototropie zwischen zwei äquivalenten Tautomeren vorliegt, konnte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie,^[41] die Quadrupol-Wechselwirkung von Deuterium im NMR-Spektrum^[42] und über Laser-induzierte Fluoreszenz^[37b] nachgewiesen werden.^[43]

Durch die starke Wasserstoffbrückenbindung verhält es sich chemisch gesehen, weder wie ein Phenol noch ein Keton, weswegen kein Oxim gebildet werden kann und Methylierungen nicht möglich sind. Um die phenolische Hydroxy-Gruppe mit Acetylchlorid zu schützen, muss das Molekül mit Tetrabutylammoniumhydroxid deprotoniert werden (**Schema 17**). Das entstehende Wasser muss über eine *Soxhlet*-Apparatur entfernt werden, weil die Hydrat-Hülle eine Inaktivierung bewirkt.^[31]



Schema 17: Acetyl-Schätzung von 9-Hydroxyphenalenon (**3a**).^[31]

9-Hydroxyphenalenon (**3a**) besitzt interessante Komplexbildungseigenschaften. So bildet es beispielsweise Komplexe mit einwertigen Metallen wie Na(9-HP) ,^[22c] aber auch mit zweiwertigen Metallen wie Ca(9-HP)THF_n ,^[44] Sr(9-HP)THF_n ,^[44] Ba(9-HP)THF_n ($n = 1-4$), $\text{Mg(9-HP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[22c] und mit dreiwertigen Metallen wie Al(9-HP)_3 .^[22c] Besitzen die Metalle noch freie Koordinationsstellen, werden Liganden wie THF und Wasser gebunden. Aber auch Nichtmetallkomplexe wie Be(9-HP)_2 ^[22c] und $\text{BF}_2(9-HP)$ ^[45] oder $[\text{B(9-HP)}_2]\text{Cl}$ ^[46] sind möglich. Mit Nebengruppenmetallen können ebenfalls Komplexe mit zweiwertigen Metallen wie beispielsweise $\text{Mn(9-HP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[22c] $\text{Co(9-HP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[22c] $\text{Ni(9-HP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[22c] Cu(9-HP)_2 ,^[22c] $\text{Zn(9-HP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^[44] Pd(9-HP)_2 ^[34] und $[\text{Pt(NH}_3)_2(9-HP)]\text{NO}_3$ ^[34] gebildet werden, wobei wiederum freie Koordinationsstellen durch andere Liganden besetzt werden. Komplexe mit dreiwertigen Nebengruppenmetallen wie Fe(9-HP)_3 ^[22c] und $[\text{Ru(9-HP)}_3]$ sind ebenfalls möglich.^[47]

9-HP (**3a**) bildet außerdem stabile Kationen, Radikale und Anionen^[48] und besitzt ein reversibles Reduktionspotential ($E_0^{0/-1} = -0.95 \text{ mV}$, in Aceton mit Et_4NClO_4 als Leitsalz).^[49]

Durch diese vielfältigen Eigenschaften finden 9-HP (**3a**) und dessen Derivate im Bereich der funktionellen organischen Materialien Anwendung.

Jeder Metallkomplex besitzt unterschiedliche Eigenschaften und Anwendungsgebiete. Im Folgenden werden einige ausgeführt:

Es konnten Spiro-bis(1,9-diphenalenyl)bor-Verbindungen hergestellt werden. Diese können neutrale radikalische Leiter bilden, deren Konduktivität im Festkörper höher ist als bei anderen neutralen organischen Feststoffen (Abbildung 11).^[46]

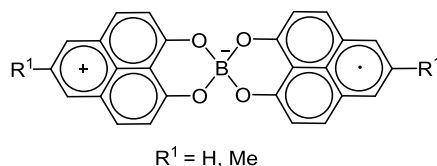


Abbildung 11: Spiro-bis(1,9-diphenalenyl)bor-Verbindungen, welche als neutrale radikalische Leiter fungieren.^[46]

Der Eisen(III)trisphenalenylkomplex $Fe(9-HP)_3$ konnte durch seine reversiblen Redoxeeigenschaften als elektrokatalytisches Kathodenmaterial bei der Reduktion von Wasserstoffperoxid verwendet werden.^[50]

Europium(III)trisphenalenylkomplexe, koordiniert an mesoporöses Kieselgel, zeigen blaue Fluoreszenz bei sichtbarem Licht.^[51] Europium dotierte Lanthan(III)fluorid-Nanokristalle, bei denen 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) an die Oberfläche gebunden ist, zeigen sogar zusätzlich eine zeitverzögerte rote Emission.^[52] Moleküle mit solchen Eigenschaften können für OLED verwendet werden. Zusätzlich konnten 9-Hydroxyphenalenonkomplexe mit Aluminium, Zink, Beryllium und Lithium als neue Elektronentransportmaterialien verwendet werden, welche ebenfalls bei der Herstellung von OLED benötigt werden.^[53] Aluminiumchelatkomplexe von 9-Hydroxyphenalenon als Bausteine für Leuchtdioden stehen sogar bereits aufgrund ihrer hervorragenden Elektronentransporteigenschaften und thermischen Stabilität unter Patentschutz.^[54]

9-Hydroxyphenalenon (**3a**) zeigt adsorbiert an einer Co(111) Oberfläche einen Grenzflächen-Magnetowiderstandseffekt. Dabei ändert sich beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes der elektrische Widerstand an der Grenzfläche. Dieser beträgt bei 9-HP über 20 % bei 20 °C.^[55] Diese Eigenschaften könnten für einen praktikablen und skalierbaren Aufbau für Quantenspeicher und Prozessoren auf molekularer Ebene verwendet werden.

Phenalenylbasierte Systeme kommen auch in der Natur vor. So konnte bereits 1955 das rote Pflanzenpigment Haemocorin in den Wurzeln des australischen *Haemodorum corymbosum* nachgewiesen werden. Diese Wurzeln verwenden die Aborigines als Medizin und Nahrungsmittel.^[48b]

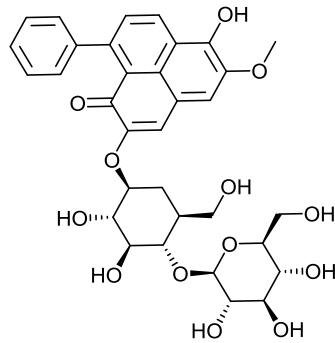


Abbildung 12: Struktur von Haemocerin.

Es konnten außerdem verschiedene Pilzpigmente mit 9-Hydroxyphenalenon als Baustein isoliert werden. Verschiedene Arten von Penicillin wie *Penicillium atrovenetum*, stellen strukturell ähnliche antibakteriell wirkende Derivate wie beispielsweise Antrovenetin und Herqueinon her (Abbildung 13).^[48b]

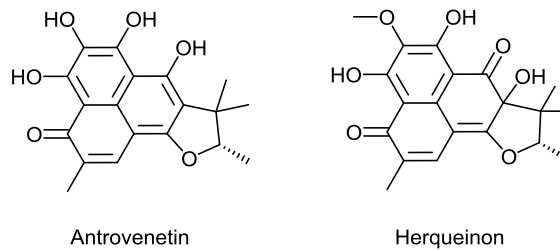
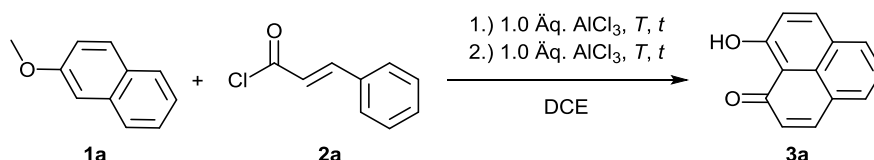


Abbildung 13: Strukturen von Antrovenetin und Herqueinon.

5.2. Synthese von 9-Hydroxyphenalenen (9-HP) und dessen Derivaten

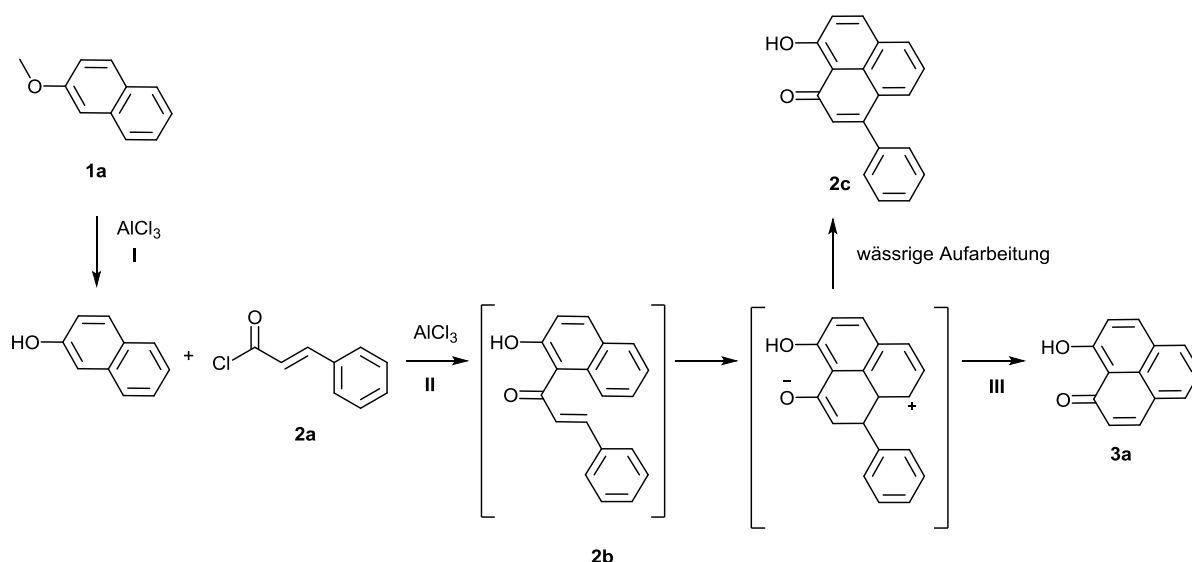
Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Synthese von 9-HP die Variante nach *Haddon* aufgrund der kommerziellen Erhältlichkeit der Edukte ausgewählt und optimiert.^[22a] Bei der Optimierungsstudie wurde 2-Methoxynaphthalin (**1a**) mit *trans*-Zimtsäurechlorid (**2a**) und Aluminiumchlorid umgesetzt (Schema 18).



Schema 18: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von 9-HP (**3a**).

Vor der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Reinigungsstrategien erprobt. Nach Beenden der Reaktion liegt der Ligand **3a** als Aluminiumkomplex vor. Aus diesem Grund muss der Ligand mithilfe von Salzsäure und Wasser protoniert werden. Nach der Extraktion wird das Produkt sublimiert und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert. Eine Säulenchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid ist durch die koordinierenden Eigenschaften des 9-Hydroxyphenalenons (**3a**) nicht möglich, jedoch kann eine reversed phase (RP-18) Säulenchromatographie mit anschließender Umkristallisation durchgeführt werden. Die Produkte dieser Optimierungsstudie wurden mithilfe von Sublimation und anschließender Umkristallisation isoliert.

Die Reaktion besteht aus drei Teilschritten: Etherspaltung (I), *Friedel-Crafts*-Acylierung (II) und Benzoleliminierung (III) (Schema 19).



Schema 19: Synthese von 9-HP und entstehende Zwischenprodukte.

Nach *Haddon* soll die Etherspaltung (I) mit einem Äquivalent Aluminiumchlorid eine Stunde lang bei 20 °C durchgeführt werden und anschließend soll für die *Friedel-Crafts*-Acylierung (II) und der Benzoleliminierung (III) ein weiteres Äquivalent Aluminiumchlorid hinzugegeben

und weitere drei Stunden lang bei 80 °C gerührt werden. Laut Literatur wird das Produkt in 86 %iger Ausbeute erhalten.

Nach einer Stunde bei 20 °C und anschließenden fünf Stunden bei 80 °C wurde allerdings nur 49 % Ausbeute erhalten. Bei der anschließenden Umkristallisation sinkt die Ausbeute unwesentlich (Tabelle 1, Eintrag 1). Es konnten außerdem beide Zwischenprodukte **2b** und **2c** nach der wässrigen Aufarbeitung in dem Sublimationsrückstand nachgewiesen werden (Kapitel 5.1, Seite 29, Schema 19). Die Reaktion verläuft also nicht vollständig.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Etherspaltung (I) mit einem Äquivalent Aluminiumchlorid wiederum eine Stunde lang bei 20 °C durchgeführt. Anschließend wurde für die *Friedel-Crafts*-Acylierung (II) und die Benzoleliminierung (III) ein weiteres Äquivalent Aluminiumchlorid hinzugegeben und die Reaktion 24 h lang bei 80 °C gerührt, allerdings konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden und es waren noch die Zwischenprodukte **2b** und **2c** in der Reaktionsmischung nach der wässrigen Aufarbeitung und Sublimation nachweisbar (Tabelle 1, Eintrag 2).

Die Etherspaltung wird aufgrund des vollständigen Umsatzes in den folgenden Optimierungsschritten nicht verändert.

Wird die Reaktion bei der *Friedel-Crafts*-Acylierung (II) und Benzoleliminierung (III) mit einem Äquivalent Aluminiumchlorid 24 Stunden lang bei 20 °C gerührt, kann nur 5 % Produkt isoliert werden und es kann insbesondere das zweite Zwischenprodukt 9-Hydroxy-3-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-phenalen-1-on (**2c**) im ¹H-NMR-Spektrum des Sublimationsrückstandes nachgewiesen werden (Tabelle 1, Eintrag 3). Das zeigt, dass für die Eliminierung von Benzol (III) Aktivierungsenergie benötigt wird.

Aus diesem Grund wurde die *Friedel-Crafts*-Acylierung (II) mit einem Äquivalent Aluminiumchlorid 24 h lang bei 20 °C gerührt und die Benzoleliminierung (III) anschließend drei Stunden lang bei 80 °C um die Reaktion abzuschließen. Mithilfe dieser Reaktionsbedingungen konnte das Produkt in 88 % Ausbeute isoliert werden. Außerdem konnten keine Zwischen- (**2b** oder **2c**) oder Nebenprodukte im ¹H-NMR-Spektrum des Sublimationsrückstandes nachgewiesen werden (Tabelle 1, Eintrag 4).

Wird die Reaktionszeit in der Etherspaltung (I) halbiert, verringert sich die Ausbeute wiederum signifikant (Tabelle 1, Eintrag 5).

Tabelle 1: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von 9-HP (**3a**).

Eintrag	Etherspaltung (I) 1.0 Äq. AlCl ₃	Bedingungen <i>Friedel-Crafts</i> - Acylierung (II) 1.0 Äq. AlCl ₃	Benzoleliminierung (III)	3a (isolierte Ausbeute)
1	20 °C, 1 h		80 °C, 5 h	(49 %) ^[a,b] (42 %) ^[c]
2	20 °C, 1 h		80 °C, 24 h	(51 %) ^[a,b]
3	20 °C, 1 h		20 °C, 24 h	(5 %) ^[a,b]
4	20 °C, 1 h	20 °C, 24 h	80 °C, 3 h	(88 %) ^[b] (78 %) ^[c]
5	20 °C, 30 min	20 °C, 25 h	80 °C, 3 h	(32 %) ^[a,b] (15 %) ^[c]

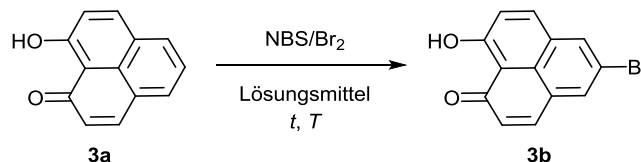
[a] Zwischenprodukte im ¹H-NMR-Spektrum des Sublimationsrückstands detektierbar, [b] nach der Sublimation.

[c] nach der Sublimation und Umkristallisation aus Acetonitril.

Die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 1, Eintrag 4 wurden als optimal angesehen und im Folgenden angewendet.

5.2.1. Synthese von 5-Brom-9-hydroxyphenalenon (**3b**)

Zur Synthese weiterer Derivate und Etablierung einer reaktiven Funktionalität in 5-Position sollte 5-Brom-9-hydroxyphenalenon (**3b**) hergestellt werden. Dies kann durch die Bromierung von 9-HP (**3a**) erfolgen (Schema 20).



Schema 20: Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Bromierung von 9-Hydroxyphenalenon (**3a**).

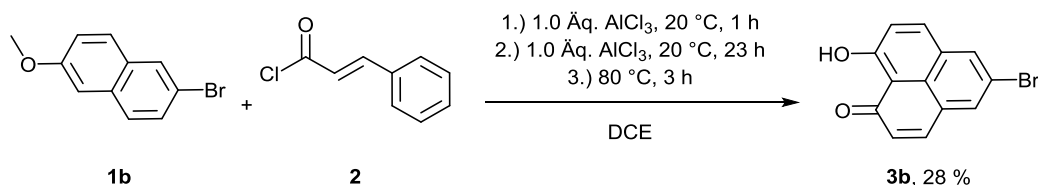
Wird die Reaktionsmischung mit 1.0 Äq. NBS zwei Stunden lang bei 20 °C gerührt, kann nur Edukt **3a** isoliert werden (Tabelle 2, Eintrag 1). Nach 21 Stunden bei 20 °C konnte eine 1:1 Mischung an Edukt **3a** und Produkt **3b** isoliert werden. Allerdings können die zwei Substanzen aufgrund der chemischen Ähnlichkeit mittels RP-Säulenchromatographie, Umkristallisation und Sublimation nicht getrennt werden. Außerdem konnten verschiedene andere Produkte, welche nicht identifiziert werden konnten, in geringem Maßstab nachgewiesen werden (Tabelle 2, Eintrag 2). Dasselbe Ergebnis wird nach zwei Stunden bei 90 °C erhalten (Tabelle 2, Eintrag 3). Wird das Reaktionsgemisch 4 bzw. 24 h lang bei 90 °C erhitzt, steigt die Anzahl der Nebenprodukte (Tabelle 2, Eintrag 4 und 5). Die Zugabe von *p*-TsOH soll die Regioselektivität in der *para*-Position erhöhen,^[56] allerdings konnte kein Umsatz detektiert werden (Tabelle 2, Eintrag 6). Die lichtinduzierte radikalische Substitution von NBS führte ebenfalls zu kaum Umsatz (Tabelle 2, Eintrag 7). Die Reaktion mit Brom anstelle von NBS ergab wiederum eine Mischung aus verschiedenen Produkten (Tabelle 2, Eintrag 8).

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen für die Bromierung von 9-Hydroxyphenalenon (**3a**).

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	1.00 Äq. NBS, MeCN, 20 °C, 2 h	3a
2	1.00 Äq. NBS, MeCN, 20 °C, 21 h	1:1 (3a:3b) ^[a]
3	1.00 Äq. NBS, MeCN, 90 °C, 2 h	1:0.95 (3a:3b) ^[a]
4	1.00 Äq. NBS, MeCN, 90 °C, 4 h	– ^[a]
5	1.00 Äq. NBS, MeCN, 90 °C, 24 h	– ^[a]
6	1.00 Äq. NBS, 0.500 Äq. <i>p</i> -TsOH, MeCN, 20 °C, 2 h	3a
7	1.05 Äq. NBS, 13 mol% AIBN, CCl ₄ , Licht, 80 °C, 2 h	3a ^[a]
8	1.00 Äq. Br ₂ , HOAc, 20 °C, 1 h	– ^[a]

[a] Gemisch aus verschiedenen Produkten im ¹H-NMR-Spektrum detektierbar.

Da die Bromierung mithilfe von NBS und Brom zu komplexen Reaktionsmischungen, welche nicht getrennt werden konnten, führte, wurde das 5-Brom-9-hydroxyphenalenon (**3b**) mithilfe der zuvor optimierten Reaktionsbedingungen über 2-Brom-6-methoxynaphthalin (**1b**) hergestellt. Die desaktivierende Wirkung des Bromsubstituenten hat eine Verringerung der Ausbeute auf 28 % zur Folge (Schema 21).

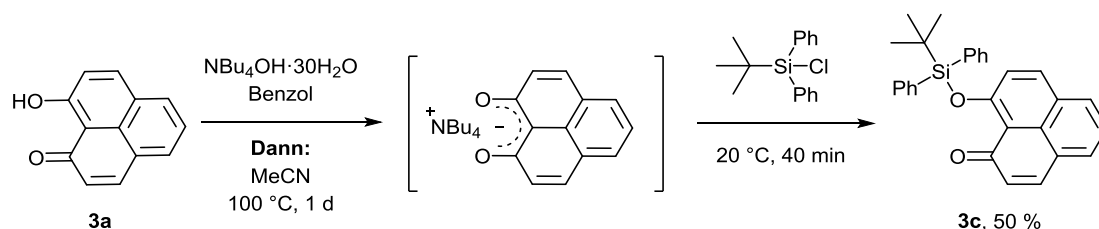


Schema 21: Synthese von 5-Brom-9-hydroxyphenalenon (**3b**).

Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt lediglich zu einer unverhältnismäßig geringen Steigerung der Ausbeute.

5.2.2. Schützung von 9-Hydroxyphenalenon (**3a**)

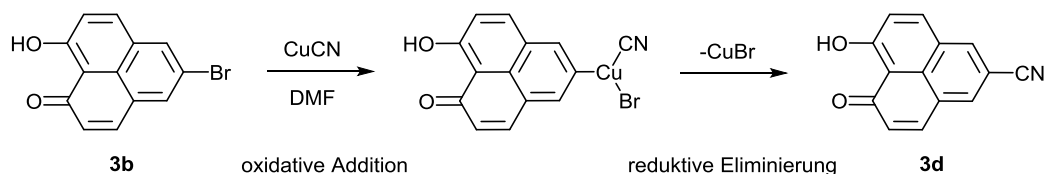
Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung im 9-Hydroxyphenalenon ist die Schützung der Hydroxy-Gruppe schwierig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktionsbedingungen nach Haddon^[31] mit *tert*-Butylchlordiphenylsilan angewendet. Dabei konnte das Produkt mit 1.05 Äq. *tert*-Butylchlordiphenylsilan in 50 % Ausbeute isoliert werden (Schema 22).



Schema 22: Silylierung von 9-Hydroxyphenalenon (**3a**).

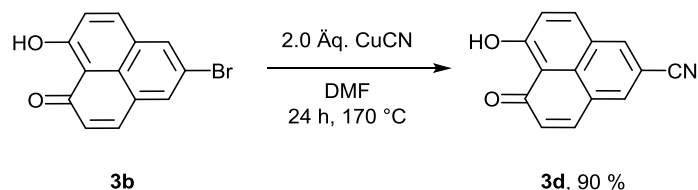
5.2.3. Synthese von 9-Hydroxy-1-oxo-1*H*-phenalen-5-carbonitril (3d)

Durch die *Rosenmund-von Braun*-Reaktion können Arylnitrile mithilfe CuCN einfach hergestellt werden. Dabei handelt es sich um eine nukleophile aromatische Substitution. Als erster Schritt wird angenommen, dass das Arylbromid an die katalytisch aktive Cu(I) Spezies oxidativ addiert. Somit entsteht eine Cu(III)-Spezies, welche über eine reduktive Eliminierung zum Arylnitril und Kupferbromid reagiert (Schema 23).^[57]



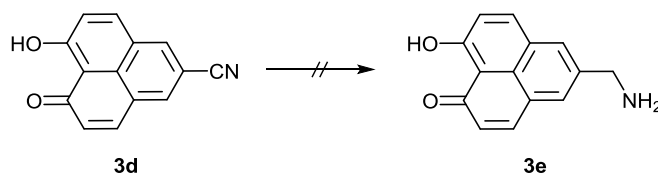
Schema 23: *Rosenmund-von Braun*-Reaktion am Beispiel von 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**).

Die Reaktion wird typischerweise in DMF bei 170 °C durchgeführt. Als Arylbromid wurde 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) verwendet. Werden 2.0 Äq. CuCN hinzugesetzt und die Reaktionsmischung 24 h lang bei 170 °C rühren gelassen, wird vollständiger Umsatz erhalten und das Produkt kann in 90 %iger Ausbeute isoliert werden (Schema 24). Bei weniger Äquivalenten CuCN oder kürzerer Reaktionszeit sinkt der Umsatz.



Schema 24: Optimierte Reaktionsbedingungen zur Synthese von 9-Hydroxy-1-oxo-1*H*-phenalen-5-carbonitril (**3d**).

Im Anschluss daran wurden Versuche zur Reduktion der Nitril-Gruppe durchgeführt (Schema 25).



Schema 25: Reduktion von 9-Hydroxy-1-oxo-1*H*-phenalen-5-carbonitril (**3d**)

Es wurden verschiedene Reduktionsmittel ausprobiert wie LiAlH_4 in Diethylether, NaBH_4 mit Cobalt(I)chlorid in einem THF/Wasser Gemisch (3:1) und im H-Cube mit *Raney*-Nickel in Ammoniak. Allerdings führten sämtliche Versuche stets zur Zersetzung des Phenalenongrundgerüsts.

5.2.4. Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften von 9-HP (3a)

5.2.4.1. Cyclovoltammetrie

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden alle Moleküle mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Theorie und der Aufbau sind in der Literatur ausführlich beschrieben.^[58] Ein typisches Cyclovoltammogramm mit einer reversiblen Reduktion (im negativen Bereich) und einer reversiblen Oxidation (im positiven Bereich) ist in Abbildung 14 dargestellt.

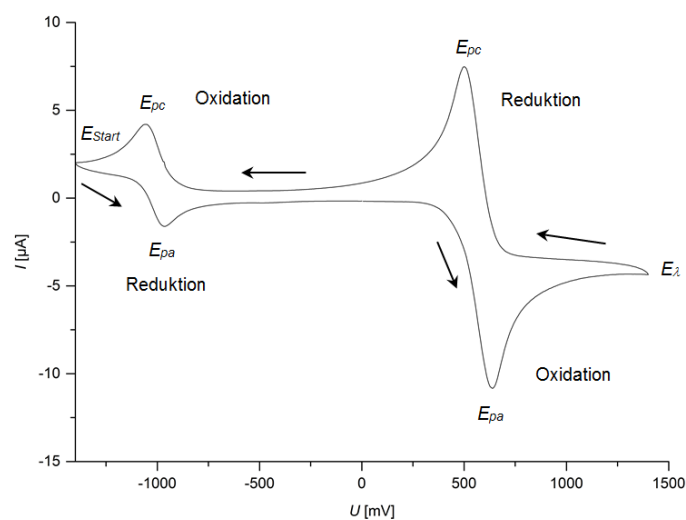


Abbildung 14: Cyclovoltammogramm eines quasireversiblen Elektronentransfers (Reduktion und Oxidation). E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_2 : Umkehrpotential, E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential.

Man unterscheidet grundsätzlich reversible und irreversible Prozesse. Bei reversiblen Prozessen ist die Standardangabe das Halbstufenpotential E_0 . Es wird aus dem Mittelwert von dem anodischen und kathodischen Spitzenpotential berechnet (Gleichung 1).

$$E_0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1)$$

Dieser Wert wird bei verschiedenen Vorschubpotentialen bestimmt und das arithmetische Mittel wird angegeben.

Beim irreversiblen Elektronentransfer wird meist kein Gegenpeak gemessen, weil die Prozesse an der Elektrode sehr langsam ablaufen oder Folgereaktionen auftreten. Aus diesem Grund wird in diesem Fall nur das anodische Spitzenpotential angegeben.

Alle Cyclovoltammogramme wurden zur Vergleichbarkeit mit einem Standard vermessen. Dabei handelt es sich entweder um Ferrocen ($E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV}$) oder Decamethylferrocen ($E_0^{0/+1} = -95 \text{ mV}$). Ferrocen wurde in der Literatur gegen eine Quecksilberelektrode vermessen^[59] und Decamethylferrocen wurde gegen Ferrocen vermessen.

5.2.4.2. Elektrochemische Eigenschaften von 9-HP (3a)

Das Molekül 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) wurde cyclovoltametrisch untersucht. Es besitzt ein quasireversibles Reduktionspotential eines Einelektronenübergangs bei $E_0^{0/-1} = -1210$ mV (Abbildung 15).

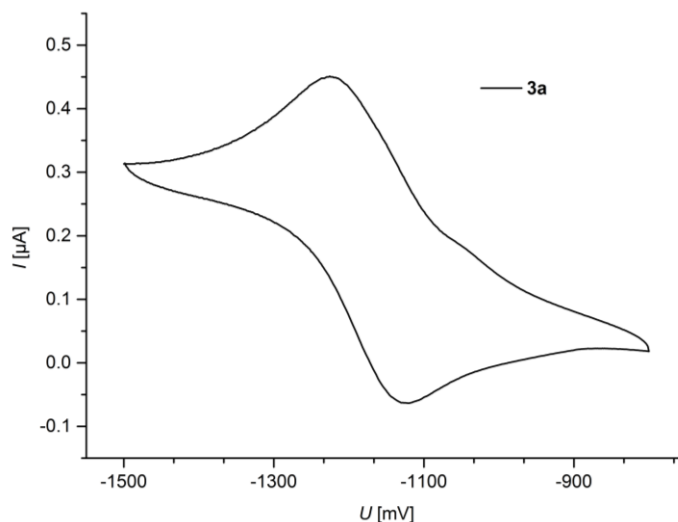


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von **3a** in einer 0,1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $\nu = 100$ mV/s, 20 °C.

In der Literatur ist der Wert mit -950 mV – gemessen in einer gesättigten Et_4NClO_4 -Lösung in Aceton – angegeben.^[49] Durch die experimentellen Unterschiede wie Lösungsmittel und Leitsalz kann die Abweichung in den Werten zustande kommen.

Die reduzierte Spezies bildet ein stabiles Radikalanion und im Falle einer Oxidation, welche jedoch nicht im Bereich, der experimentell erfasst werden kann, liegt, wird ein stabiles Radikalkation gebildet.^[48b] Beide Radikale sind durch Mesomerie stabilisiert (Abbildung 16).

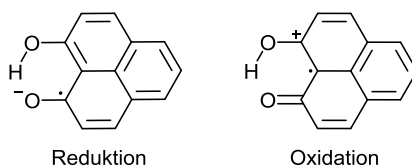


Abbildung 16: Reduktion und Oxidation von 9-HP (**3a**).

5.2.4.3. Photophysikalische Eigenschaften von 9-HP (3a)

Bei 9-HP (**3a**) handelt es sich um einen gelben Feststoff. Das gemessene UV/Vis Spektrum in Lösung ist in Abbildung 17 dargestellt.

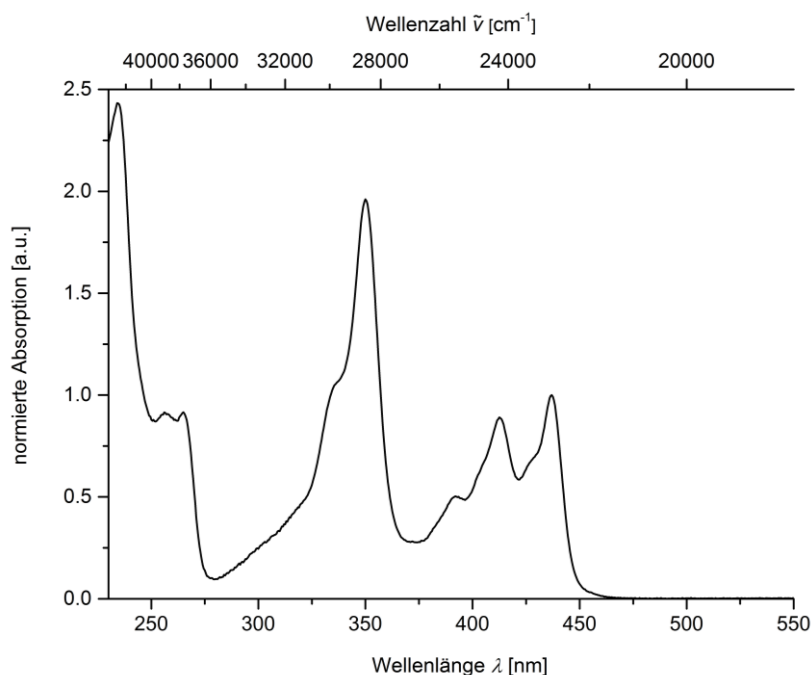


Abbildung 17: Normiertes Absorptionsspektrum von **3a** aufgenommen in MeCN bei $T = 298\text{ K}$ ($c(\mathbf{3a}) = 10^{-5}\text{ M}$).

Im violetten Bereich bei 437 nm liegt die längstwellige Bande von 9-HP. Aus diesem Grund erscheint die Verbindung in Lösung ebenfalls gelb. Diese Bande besitzt einen Extinktionskoeffizienten von $10600\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Eine zweite charakteristische Bande liegt bei 350 nm mit einem größeren Extinktionskoeffizienten von $20900\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Eine Übersicht der gefundenen Absorptionsmaxima mit den dazugehörigen Extinktionskoeffizienten ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Absorptionsmaxima λ_{max} mit den Extinktionskoeffizienten ε von **3a**. Gemessen in MeCN bei 298 K ($c(\mathbf{3a}) = 10^{-5}\text{ M}$).

Absorptionsmaxima λ_{max} [nm]	234	257	265	350	413	437
$\varepsilon [\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$	25900	9700	9700	20900	9500	10600

5.2.5. Diskussion der Ergebnisse

Die literaturbeschriebene Synthese von 9-HP (**3a**) konnte zunächst nicht mit den angegebenen Ausbeuten reproduziert werden, allerdings konnten die Ausbeuten durch eine Optimierungsstudie über den Literaturwert hinaus gesteigert werden. Dazu werden längere Reaktionszeiten benötigt.

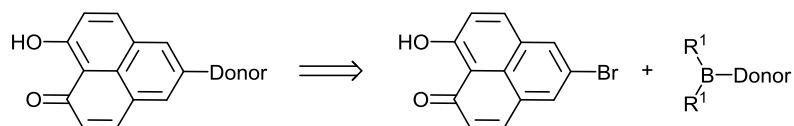
Die Bromierung von 9-HP (**3a**) mithilfe von NBS führte nicht zum vollständigen Umsatz, was allerdings durch die vielen ähnlich reaktiven Positionen nachvollziehbar ist. Dagegen kann das Produkt über die kommerziell erhältlichen Edukte 2-Brom-6-methoxynaphthalin (**1b**) und *trans*-Zimtsäurechlorid (**2a**) einfach synthetisiert werden.

Für die Cyanierung sind zwar hohe Reaktionstemperaturen notwendig, allerdings funktioniert die Synthese quantitativ und das Produkt **3d** kann in hohen Ausbeuten isoliert werden.

Die bestimmten photophysikalischen Eigenschaften sind im Einklang mit der Literatur. Das gemessene Reduktionspotential weicht aufgrund der Verwendung von unterschiedlichem Leitsalz und Lösungsmittel vom Literaturwert ab.

5.3. Konjugierte Donor-9-HP-Systeme – Synthese und Eigenschaften der 5-(Hetero)aryl-9-HP-derivate 5

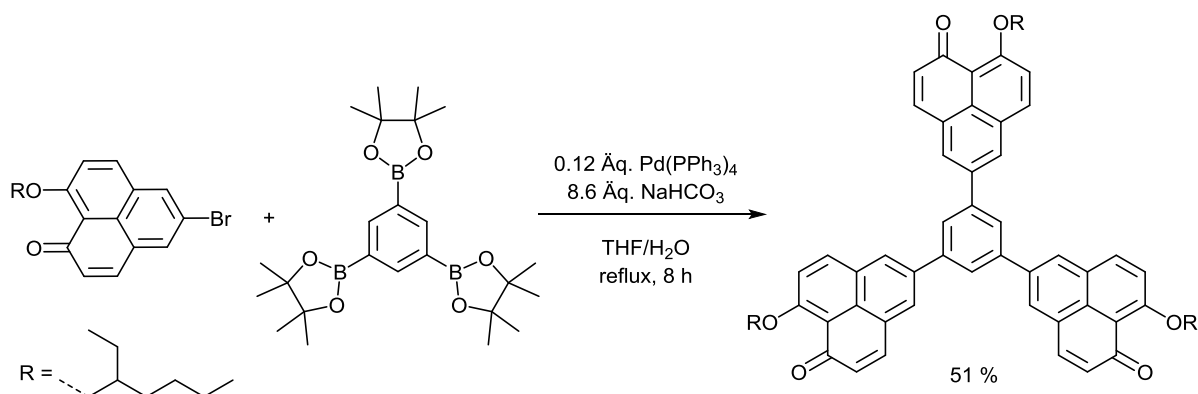
Die erste und wichtigste in dieser Arbeit hergestellte und charakterisierte Substanzklasse sind die konjugierten Donor-9-HP-Verbindungen. Diese können mithilfe der *Suzuki*-Kupplung synthetisiert werden (Schema 26).



Schema 26: Retrosynthese der konjugierten Donor-Akzeptor-Systeme.

5.3.1. Kenntnisstand und Literaturübersicht zur *Suzuki*-Kupplung

In der Literatur ist nur ein Beispiel eines 5-Aryl-9-hydroxyphenalenonderivates, welches durch *Chen* mittels *Suzuki*-Kupplung synthetisiert wurde, bekannt. Die Hydroxy-Gruppe wurde allerdings zuvor mit einer Alkylfunktionalität geschützt. Das Produkt konnte anschließend mit 51 % Ausbeute erhalten werden.^[36]



Schema 27: Synthese des einzigen literaturbekannten 5-Aryl-9-hydroxyphenalenonderivates durch *Chen*.^[36]

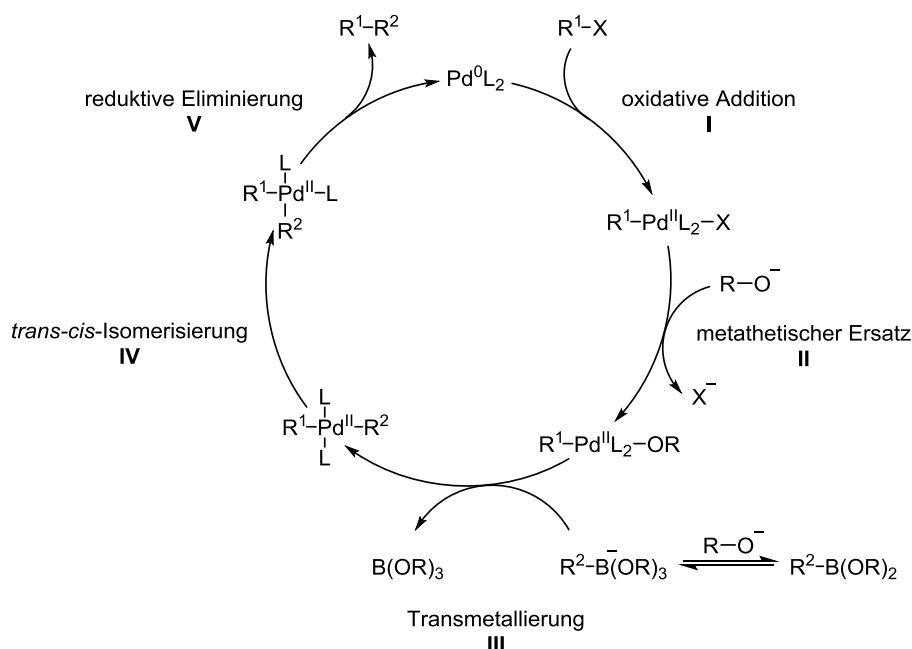
Dieses Molekül war für die Autoren nur ein Zwischenprodukt. Es wurden weder Donor-Akzeptor-Moleküle hergestellt, noch systematische elektrochemische oder photophysikalische Untersuchungen durchgeführt. Da die entsprechenden Donor-Akzeptor-Systeme allerdings interessante Eigenschaften mit potentieller Anwendung in der Organischen Elektronik besitzen, ist es erstrebenswert Donor-Akzeptor-Moleküle mit 9-HP herzustellen und diese vollständig zu charakterisieren.

Als Methode der Wahl wurde die *Suzuki*-Kupplung verwendet, da dies eine sehr bedeutende, elegante und effiziente Methode ist, um zwei Arylverbindungen miteinander zu verknüpfen.^[60]

Bei dieser Kreuzkupplungsreaktion, welche 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet worden ist,^[61] werden Bororganyle vorrangig mit Arylhalogeniden, aber auch mit Alkyl- oder Alkenylhalogeniden unter Palladiumkatalyse umgesetzt. Als Halogenide können sowohl Iodide und Bromide, aber auch Chloride und Triflate als Pseudohalogenide eingesetzt werden. Viele Reaktanden sind kommerziell erhältlich oder leicht zugänglich. Die

Reaktion läuft unter milden Reaktionsbedingungen ab, außerdem werden viele funktionelle Gruppen und Substrate wie aliphatische und aromatische Substanzen und Heterocyclen toleriert, außerdem können die ungiftigen Borverbindungen leicht abgetrennt werden.^[62]

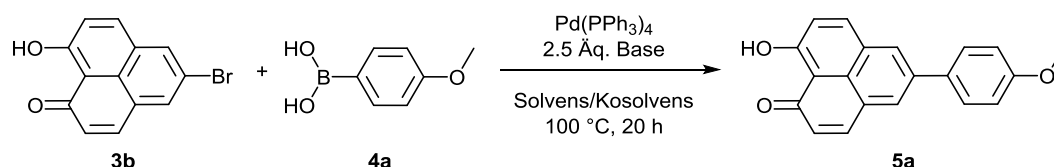
Der Mechanismus der *Suzuki-Kupplung* läuft in einem katalytischen Zyklus ab, welcher für Kreuzkupplungsreaktionen charakteristisch ist. Bei der oxidativen Addition inseriert das Palladium in die Arylhalogenidbindung und wird formal oxidiert (I). Darauf folgt der metathetische Ersatz, bei dem das Halogenid durch die Base (RO^-) ersetzt wird (II). Währenddessen bildet die Boronspezies mit der Base (RO^-) einen Boranat-Komplex. In der anschließenden Transmetallierung wird der Rest R^2 vom Bororganyl auf den Palladiumkomplex übertragen (III). Es entsteht ein Boronsäureester. Nach der *trans-cis*-Isomerisierung (IV) erfolgt die reduktive Eliminierung, dabei wird die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung geknüpft (V) und das Palladium wird wieder freigesetzt, reduziert und ein neuer Katalysezyklus kann gestartet werden (Schema 28).



Schema 28: Mechanismus der *Suzuki-Kupplung*.

5.3.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen der Suzuki-Kupplung

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Kupplung von 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) wurde mit der (4-Methoxyphenyl)boronsäure (**4a**) durchgeführt, wobei das 9-HP-Derivat **3b** als freies β -Hydroxyketon eingesetzt wurde und auf die Einführung einer Schutzgruppe verzichtet wurde.



Schema 29: Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Kupplung von (4-Methoxyphenyl)boronsäure (**4a**) mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**).

Die Optimierungsstudie wurde mit dem Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden an die von *Chen* angelehnt.^[36] Mit 15 mol% Katalysator, Natriumhydrogencarbonat als Base in einem THF/Wasser Gemisch (3:1) konnte nach 20 h bei 100 °C 63 % des Produkts im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden (Tabelle 4, Eintrag 1). Bei einer Verringerung des Katalysators auf 10 mol% konnte dieselbe Ausbeute detektiert werden (Tabelle 4, Eintrag 2). Eine weitere Reduktion der Katalysatorbeladung führt allerdings zu einer Verringerung der Ausbeute (Tabelle 4, Eintrag 3 und 4). Eine stärkere Base wie Cäsiumcarbonat und der Ersatz von Wasser durch Methanol führten ebenfalls zu einer Verringerung der Ausbeute (Tabelle 4, Eintrag 5 und 6). Der Wechsel von THF zu 1,4-Dioxan bringt dagegen eine Ausbeutesteigerung auf 81 % (Tabelle 4, Eintrag 7).

Tabelle 4: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (**5a**).

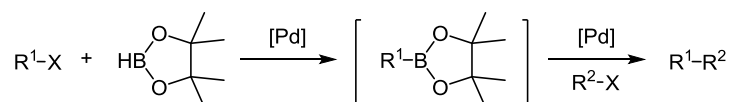
Eintrag	Bedingungen			Produkt ^[a]
	Katalysator	Base	Solvens/Kosolvens	
1	15 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaHCO_3	THF/ H_2O	63 %
2	10 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaHCO_3	THF/ H_2O	63 %
3	5 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaHCO_3	THF/ H_2O	41 %
4	2 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaHCO_3	THF/ H_2O	37 %
5	10 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Cs_2CO_3	THF/ H_2O	52 %
6	10 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaHCO_3	THF/MeOH	51 %
7	10 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	NaHCO_3	1,4-Dioxan/H_2O	81 %

[a] Die Ausbeute wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

Die Bedingungen aus Tabelle 4, Eintrag 7 wurden somit als optimal angenommen.

5.3.3. Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung

Die *Suzuki*-Kupplung mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) führt zu einer 81 %igen Ausbeute. Für eine bessere Zugänglichkeit der Edukte und Modularität der Reaktion wurden im Anschluss Versuche zur *Masuda*-Borylierung-*Suzuki*-Kupplung durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Ein-Topf-Reaktion bei der Arylhalogenide *in situ* boryliert werden und anschließend mittels *Suzuki*-Kupplung mit einem anderen Arylhalogenid verknüpft werden (Schema 30).



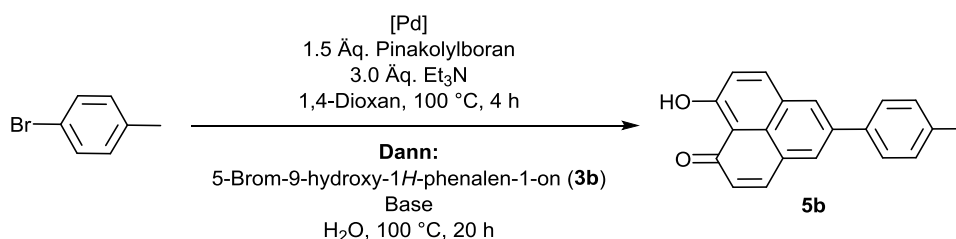
Schema 30: Allgemeines Prinzip der *Masuda*-Borylierung-*Suzuki*-Kupplung.

Die *Masuda*-Borylierung ist ebenfalls eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion, bei der Alkoxyhydroborane wie z.B. Pinakolyboran mit Arylhalogeniden umgesetzt werden. *Masuda* konnte die Anwendbarkeit anhand zahlreicher Beispiele demonstrieren.^[63] Im Lösungsmittel 1,4-Dioxan und mit der Base Triethylamin konnten die besten Ausbeuten erreicht werden.

Durch die Ähnlichkeit beider Kreuzkupplungen können beide Methoden im Ein-Topf-Verfahren durchgeführt werden.^[64] Dies wurde bereits in der Gruppe um *Müller* ausführlich untersucht und beschrieben.^[65] Es konnten diverse Stoffklassen wie 3,3-Biindole, (Oligo)-Thiophensysteme, (Poly)Ensysteme und verschiedene Naturstoffanaloge synthetisiert werden.^[65a] Das zeigt die breite Anwendbarkeit und Modularität dieser Katalysesequenz.

5.3.3.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

In der *Masuda*-Borylierung-*Suzuki*-Kupplung wurde als Substrat 4-Bromtoluol eingesetzt. 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) wurde nach Abschluss des ersten Schrittes (*Masuda*-Borylierung) der Sequenz hinzugegeben, da die *Suzuki*-Kupplung toleranter gegenüber der Hydroxy-Gruppe des Phenalenons ist. Auf diese Weise wurden Kompatibilitätsprobleme mit der *Masuda*-Borylierung vermieden (Schema 31).



Schema 31: Allgemeine Bedingungen für die *Masuda*-Borylierung-*Suzuki*-Kupplung von 4-Bromtoluol mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) für das Katalysator- und Basenscreening.

Als erstes wurde ein Basen- und Katalysatorscreening durchgeführt, da mit den zuvor optimierten Bedingungen der *Suzuki*-Kupplung nur 26 % Ausbeute detektiert wurde (Tabelle 5, Eintrag 1). Weder mit Kaliumphosphat, Cäsiumcarbonat, Kaliumcarbonat noch mit der Verringerung der Basenmenge konnte die Ausbeute wesentlich gesteigert werden (Tabelle 5, Eintrag 2-5). Der Wechsel des Katalysators zu $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ oder $\text{Pd}(\text{dba})_2$ brachte ebenfalls nur eine kleine Steigerung der Ausbeute (Tabelle 5, Eintrag 6-7). Erst der Einsatz von PdCl_2 mit dem Liganden cataCXium® AHI und der Base Cäsiumcarbonat brachte eine Ausbeute von 53 % in der Ein-Topf-Sequenz. (Tabelle 5, Eintrag 8-9).

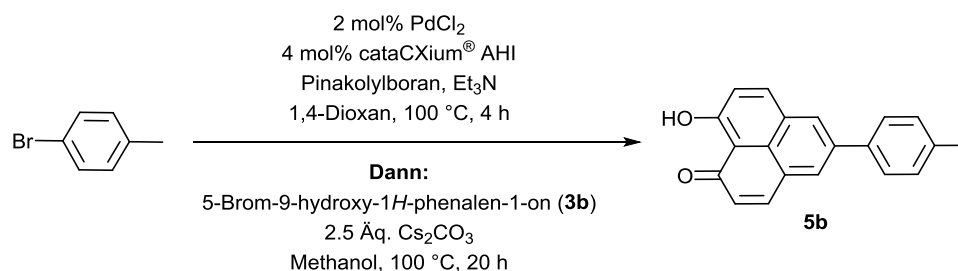
Tabelle 5: Optimierung der Base und des Katalysatorsystems für die Synthese von 9-Hydroxy-5-(*p*-tolyl)-1*H*-phenalen-1-on (**5b**).

Eintrag	Katalysator	Base für die <i>Suzuki</i> -Kupplung	Produkt ^[a]
1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	2.5 Äq. NaHCO_3	26 %
2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	2.5 Äq. Cs_2CO_3	22 %
3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	2.5 Äq. K_2CO_3	32 %
4	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	2.5 Äq. K_3PO_4	10 %
5	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	1.5 Äq. Cs_2CO_3	25 %
6	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	2.5 Äq. Cs_2CO_3	34 %
7	$\text{Pd}(\text{dba})_2$	2.5 Äq. Cs_2CO_3	– ^[b]
8	2 mol% PdCl_2 4 mol% cataCXium® AHI	2.5 Äq. Cs_2CO_3	53 %
9	2 mol% PdCl_2 4 mol% cataCXium® AHI	2.5 Äq. K_2CO_3	25 %

[a] Die Ausbeute wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

[b] Im ^1H -NMR-Spektrum konnte nur Edukt detektiert werden.

Im nächsten Optimierungsschritt wurden das Kosolvens und die Stöchiometrie von Triethylamin und Pinakolboran untersucht (Schema 32), wobei die Reaktionsbedingungen mit dem besten Ergebnis der Basen- und Katalysatoroptimierung (Tabelle 5, Eintrag 8) eingesetzt wurden.



Schema 32: Allgemeine Bedingungen für die *Masuda*-Borylierung-*Suzuki*-Kupplung von 4-Bromtoluol mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) für das Kosolvensscreening und die Stöchiometrieänderung.

Der Wechsel des Kosolvens von Wasser auf Methanol brachte eine Ausbeutesteigerung auf 62 % (Tabelle 6, Eintrag 1). Eine Verdopplung der Äquivalente an Triethylamin bzw. Pinakolylboran führte zu einer Verringerung der Ausbeute (Tabelle 6, Eintrag 2 und 3), ebenso wie die Verlängerung der Reaktionszeit der *Masuda*-Borylierung (Tabelle 6, Eintrag 4). Mit der Erhöhung der Äquivalente an Bromtoluol auf 1.2 Äq. und der Senkung der Äquivalente an 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) konnte die Ausbeute auf 83 % gesteigert werden (Tabelle 6, Eintrag 5).

Tabelle 6: Optimierung der Stöchiometrie und des Kosolvens für die Synthese von 9-Hydroxy-5-(*p*-tolyl)-1*H*-phenalen-1-on (**5b**).

Eintrag	Bedingungen der <i>Masuda</i> -Borylierung			Produkt ^[a]
	Et ₃ N	Pinakolboran	<i>T</i>	
1	3.0 Äq.	1.5 Äq.	4 h	62 %
2	6.0 Äq.	1.5 Äq.	4 h	38 %
3	3.0 Äq.	3.0 Äq.	4 h	21 %
4	3.0 Äq.	1.5 Äq.	7 h	15 %
5^[b]	3.0 Äq.	1.5 Äq.	4 h	83 %

[a] Die Ausbeute wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

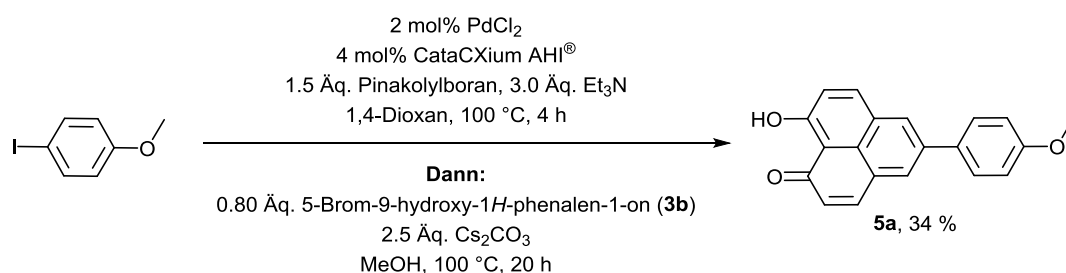
[b] Die Reaktion wurde mit 1.2 Äq. von 4-Bromtoluol und 1.0 Äq. 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) durchgeführt.

Die Reaktionsbedingungen in Tabelle 6, Eintrag 5 wurden somit als optimal angenommen.

5.3.4. Synthese der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate 5

5.3.4.1. Synthese der Derivate 5 über die *Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung*

Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen wurden im Anschluss weitere Beispiele hergestellt. Die Optimierungen wurden in einem 0.10 mmol Maßstab durchgeführt, bei der Synthese von Beispielen wurde der Reaktionsansatz, aufgrund der besseren Handhabbarkeit, auf einen 0.50 mmol Maßstab erhöht. Das hat zur Folge, dass die Ausbeute der Reaktion auf 34 % sinkt und es Trennungsschwierigkeiten zwischen dem Edukt und Produkt gibt (Schema 33).

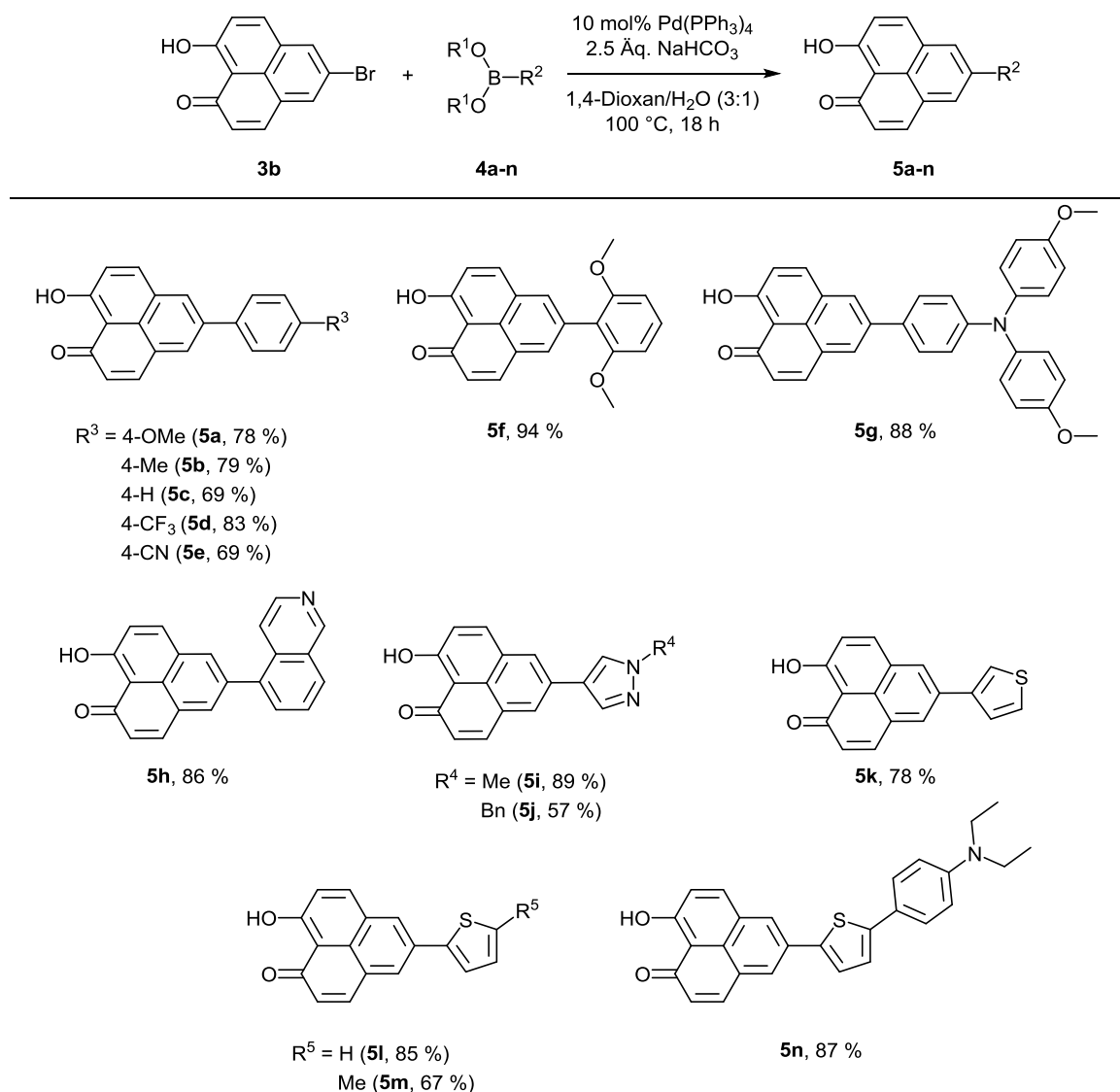


Schema 33: *Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung* von 1-Iod-4-methoxybenzol mit 5-Brom-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (**3b**).

Aus diesem Grund wurde für die Synthese von weiteren Derivaten die *Suzuki-Kupplung* verwendet.

5.3.4.2. Synthese der Derivate 5 über die *Suzuki-Kupplung*

Mithilfe der optimierten Bedingungen für die *Suzuki-Kupplung* (Kapitel 5.3.2, Seite 41) wurden insgesamt 14 konjugierte 9-HP-Systeme hergestellt. Es konnten sowohl Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten wie beispielsweise Methoxy-Gruppen (**5a** und **5f**) und tertiäre Amine (**5g**) als auch elektronenziehende Gruppen wie CF₃- und Nitril-Gruppen (**5d** und **5e**) hergestellt werden. Es war auch möglich Heterocyclen wie Isochinolin (**5h**), Pyrazole (**5i** und **5j**) und Thiophene (**5k-n**) einzuführen. Die 14 Beispiele konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden (Schema 34).



Schema 34: Optimierte Reaktionsbedingungen und Beispiele mit isolierten Ausbeuten der synthetisierten 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**.

Die Synthese weiterer 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate mit carboxyl- oder halogenidsubstituierten Phenylboronsäureestern, Boronsäureester des Phenothiazins oder Bis(9-hydroxyphenalenone) konnten nicht isoliert werden. Meistens konnten die entsprechenden Derivate mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden, aber aufgrund der Löslichkeit oder der Vielzahl an Nebenprodukten konnte das Produkt nicht gereinigt werden.

5.3.5. Struktur und Eigenschaften der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**

Die Struktur der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5** wurde eindeutig durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie bestimmt. Alle Derivate sind Feststoffe. Zusätzlich wurde von den Derivaten **5a** und **5i** eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt (Abbildung 18).

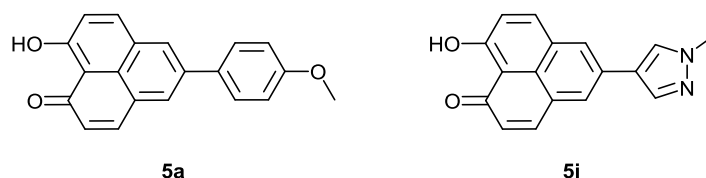


Abbildung 18: 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5a** und **5i**.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse von Derivat **5a** zeigt, dass der 5-Anisyl-Substituent im Vergleich zum 9-HP mit einem Torsionswinkel von 47° verdreht ist und damit im Bereich der normalen Biphenyl-Verdrehung, welche 44° beträgt,^[66] liegt.

Ebenso bildet das phenolische Wasserstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zum Keton, wobei das Wasserstoffatom nicht in der Mitte beider Sauerstoffatome liegt (O-H 1.06 (3) Å, H $\cdots$ O 1.51 (3) Å). Im Vergleich mit anderen β -Diketonen, wie zum Beispiel Acetylaceton, ist das typisch (O-H 1.03 Å und H $\cdots$ O 1.46 Å). Auch der kleine O $\cdots$ O Abstand (O $\cdots$ O 2.508 (2)) ist typisch für β -Diketone. So hat beispielsweise Benzoylacetone mit 2.502 (4) Å^[67] den kürzesten O $\cdots$ O Abstand von allen untersuchten β -Diketonen (Abbildung 19).

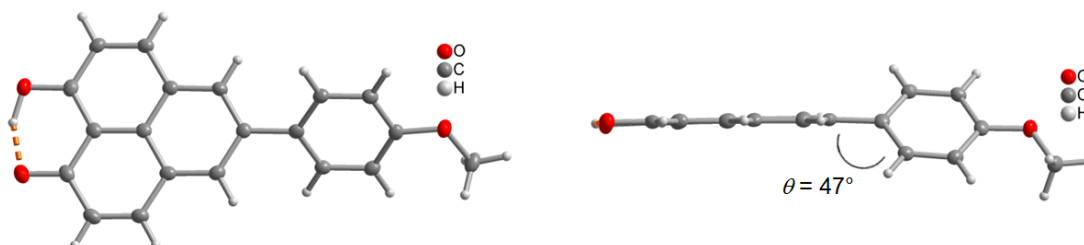


Abbildung 19: Struktur von **5a** (50 % thermische Ellipsoide). Die intramolekulare O-H $\cdots$ O Bindung ist als gestrichelte orange Linien gezeigt.

Im Kristall sind die Moleküle durch π - π -Wechselwirkungen übereinander gestapelt, wobei die intramolekulare Packung auch durch C-H $\cdots$ O Wechselwirkungen bestimmt wird (Abbildung 20).

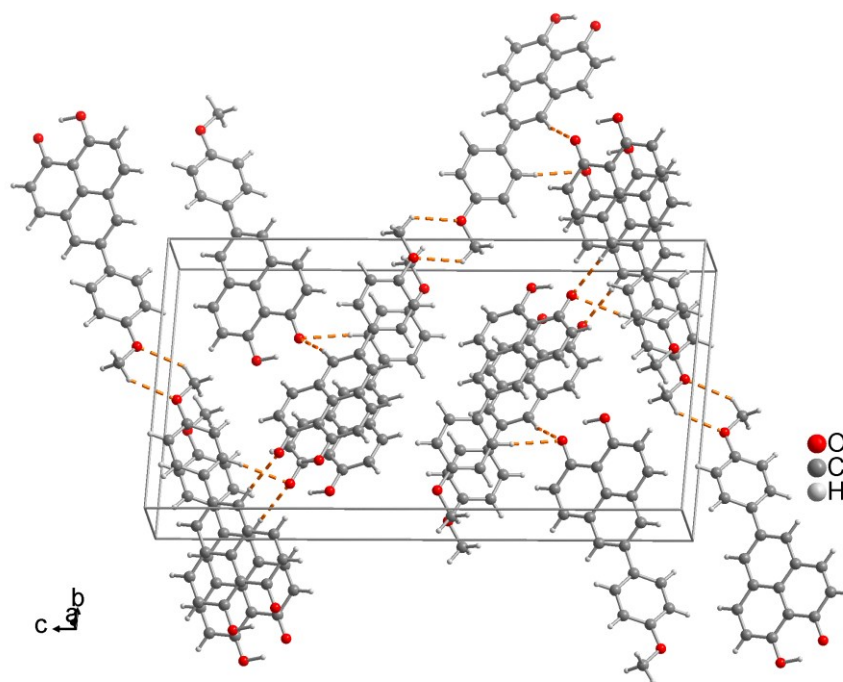


Abbildung 20: Teile des Packungsdiagramms, welches die C-H...O Wechselwirkungen und die π - π -Wechselwirkungen zeigt. Die intramolekularen O-H...O Bindungen sind als gestrichelte orange Linien gezeigt.

Bei dem Derivat **5i** liegt die Pyrazolyl-Einheit koplanar mit einem Torsionswinkel von 5° zum 9-Hydroxyphenalenon. Das phenolische Wasserstoffatom und der O...O Abstand besitzen identische Bindungslängen wie Derivat **5a** (Abbildung 21, O-H 1.02 (4) Å, H...O 1.55 (4) Å, O...O 2.504 (2)).

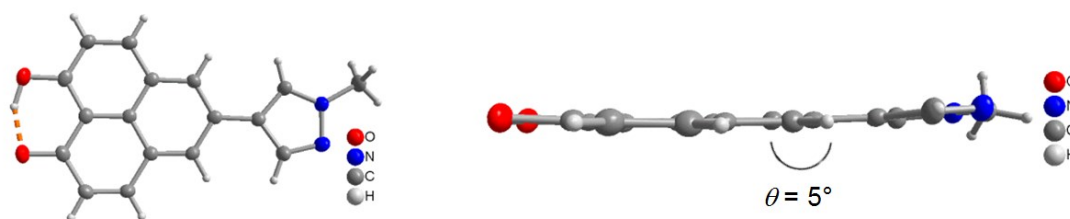


Abbildung 21: Struktur von **5i** (50 % thermische Ellipsoide). Die intramolekulare O-H...O Bindung ist als gestrichelte orange Linie gezeigt.

Die Moleküle sind über π - π -Wechselwirkungen und über C-H...N und C-H...O Wasserstoffbrückenbindungen gestapelt und angeordnet (Abbildung 22).

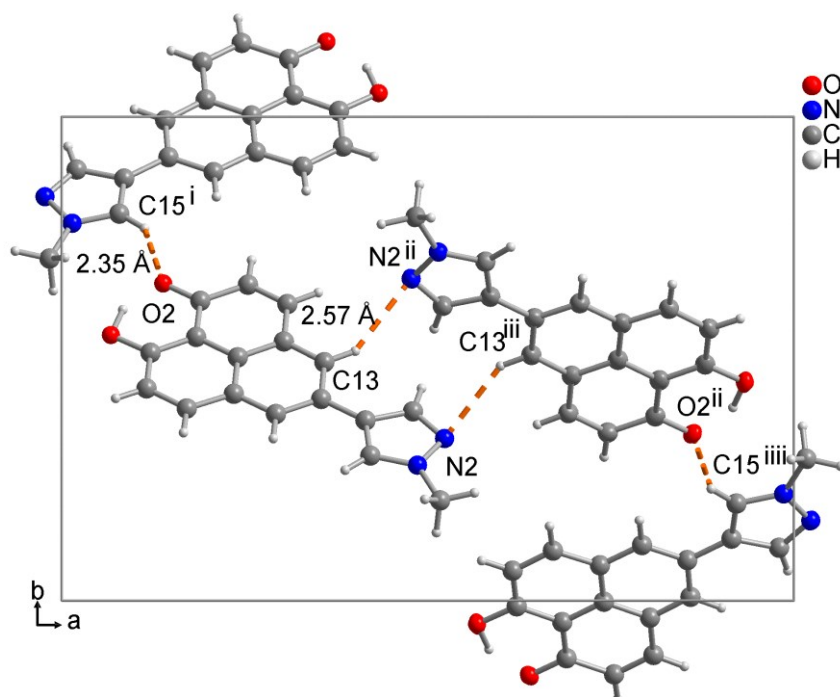
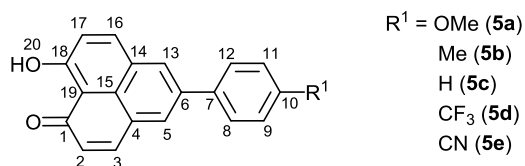


Abbildung 22: Teile des Packungsdiagramms, welches die C-H $\cdots$ N und C-H $\cdots$ O Wechselwirkungen und die π - π -Wechselwirkungen zeigt. Die intramolekularen O-H $\cdots$ O bzw. C-H $\cdots$ N Bindungen sind als gestrichelte orange Linien gezeigt.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Aufgrund der Anzahl der Produkte werden nur die Derivate **5a-e** exemplarisch diskutiert. Die übrigen Derivate weisen die charakteristischen Signale ebenfalls auf.



Schema 35: Lokantensatz der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**.

Im ^1H -NMR-Spektrum gibt es vier charakteristische Signale, die dem 9-Hydroxyphenalenon zuzuordnen sind. Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung und des schnellen Austauschs des Protons im Vergleich zur NMR-Zeitskala, erscheint das Molekül symmetrisch.

Die Signale werden nur gering durch die Gruppe R^1 beeinflusst. So kann eine leichte Abhängigkeit des Signals des Protons der Hydroxy-Gruppe von der Gruppe in 5-Position erkannt werden. Das Signal verschiebt sich bei elektronenschiebenden Gruppen ins Hochfeld (**5a** und **5b**). Dieser Trend kann ebenfalls bei den Verschiebungen der Signale von

den Protonen $H^{5/13}$, $H^{2/17}$, $H^{3/16}$ beobachtet werden. Nur bei den Verbindungen **5c** und **5e** koppelt das Signal der beiden Protonen von $H^{5/13}$ mit $H^{2/17}$ mit einer geringen Kopplungskonstante ($^4J_{H-H} = 1.0$ Hz) und ergibt ein Dublett, ansonsten erscheint das Signal als Singulett. Die beiden benachbarten Protonen $H^{2/17}$ und $H^{3/16}$ koppeln im Spektrum miteinander und ergeben ein Dublett mit einer charakteristischen Kopplungskonstante von $^3J_{H-H} = 9.3$ Hz (Tabelle 7).

Tabelle 7: 1H -NMR-Verschiebungen, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten ausgewählter Protonen der Verbindungen **5a-e** (aufgenommen in $CDCl_3$, 600 MHz, 298 K).

	5a	5b	5c	5d	5e
OH^{20} [δ]	15.90 (s)	15.90 (s)	15.92 (s)	15.92 (s)	15.92 (s)
$H^{5/13}$ [δ]	8.19 (s)	8.19 (s)	8.24 (d, $J_{H-H} = 1.0$ Hz)	8.24 (s)	8.23 (d, $J_{H-H} = 1.0$ Hz)
$H^{2/17}$ [δ]	8.15 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz)	8.15 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz)	8.17 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz)	8.18 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz)	8.17 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz)
$H^{3/16}$ [δ]	7.21 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz)	7.21 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz)	7.22 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz)	7.25 (d, $J_{H-H} = 9.4$ Hz)	7.25 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz)

Im ^{13}C -Spektrum ergeben die $C^{1/18}$ -Kerne und der C^{15} -Kern charakteristische Signale. Die Zuordnung der anderen Signale gestaltet sich durch die chemische Ähnlichkeit schwierig. Bei dem Vergleich der Signale wird offensichtlich, dass die Gruppe R^1 keinen Einfluss nimmt (Tabelle 8).

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Verschiebungen ausgewählter Kohlenstoffkerne der Verbindungen **5a-e** (aufgenommen in $CDCl_3$, 600 MHz, 298 K).

	5a	5b	5c	5d	5e
$C^{1/18}$ [δ]	179.2 ($C_{\text{quart.}}$)	179.2 ($C_{\text{quart.}}$)	179.2 ($C_{\text{quart.}}$)	179.4 ($C_{\text{quart.}}$)	179.5 ($C_{\text{quart.}}$)
C^{15} [δ]	111.2 ($C_{\text{quart.}}$)	111.1 ($C_{\text{quart.}}$)	111.1 ($C_{\text{quart.}}$)	111.1 ($C_{\text{quart.}}$)	111.1 ($C_{\text{quart.}}$)

In den NMR-Spektren wird somit nur ein geringer Einfluss der Substituenten auf das 9-HP beobachtet.

5.3.5.1. Elektrochemische Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die Moleküle **5a-n** cyclovoltammetrisch untersucht (Abbildung 23).

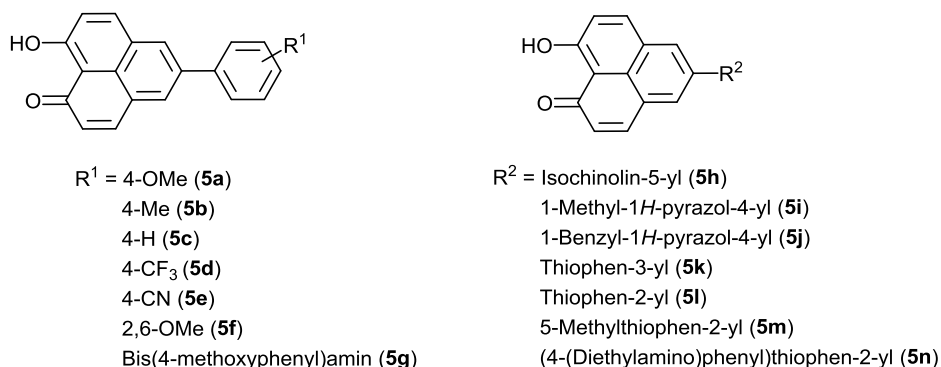


Abbildung 23: 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5a-n**.

Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9: Elektrochemische Eigenschaften der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5a-n**.^[a]

Eintrag	Verbindung	$E_0^{0/-1}$	$E_0^{0/+1}$	$E_0^{+1/+2}$	$E_0^{+2/+3}$
1	9-HP (3a)	-1210	-	-	-
2	$R^1 =$ 4-OMe 5a	-1170	1530 ^[b]	-	-
3	$R^1 =$ 4-Me 5b	-1170	-	-	-
4	$R^1 =$ 4-H 5c	-1150	-	-	-
5	$R^1 =$ 4-CF ₃ 5d	-1140	-	-	-
6	$R^1 =$ 4-CN 5e	-1110	-	-	-
7	$R^1 =$ 2,6-OMe 5f	-1230	-	-	-
8	$R^1 =$ 4-(Bis(4-methoxyphenyl)amin 5g	-	620	1330 ^[b]	-
9	$R^2 =$ Isochinolin-5-yl 5h	-1140	-	-	-
10	$R^2 =$ 1-Methyl-1 <i>H</i> -pyrazol-4-yl 5i	-1150	1490 ^[b]	-	-
11	$R^2 =$ 1-Benzyl-1 <i>H</i> -pyrazol-4-yl 5j	-1130	1550 ^[b]	-	-
12	$R^2 =$ Thiophen-3-yl 5k	-1140	- ^[c]	-	-
13	$R^2 =$ Thiophen-2-yl 5l	-1120	- ^[c]	-	-
14	$R^2 =$ 5-Methylthiophen-2-yl 5m	-1170	1360 ^[b]	-	-
15	$R^2 =$ (4-(Diethylamino)phenyl)thiophen-2-yl 5n	-1160	650	1170	1720 ^[b]

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, Elektrolyt: NBu₄PF₆, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ [mV] mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ und [FeCp₂⁺]/[FeCp₂⁺] als Standard.

[b] Irreversibles Potential.

[c] Das irreversible Potential liegt an der Grenze des Messbereiches.

Im Vergleich zum 9-HP gibt es bei den 5-(Hetero)aryl-9-HP-derivaten **5** eine anodische Verschiebung des quasireversiblen Reduktionspotentials, somit wird die Reduktion durch die

Erweiterung des aromatischen Systems erleichtert. Das Reduktionspotential $E_0^{0/+1}$ wird bei den Derivaten mit elektronenziehenden Substituenten wie **5d** oder **5e** stärker anodisch verschoben (Abbildung 24, Tabelle 9, Eintrag 5 und 6) als bei elektronenschiebenden Substituenten wie **5a** oder **5b** (Tabelle 9, Eintrag 2 und 3). Die Reduktion wird also durch elektronenziehende Gruppen erleichtert. Insgesamt gesehen ist der Einfluss jedoch gering.

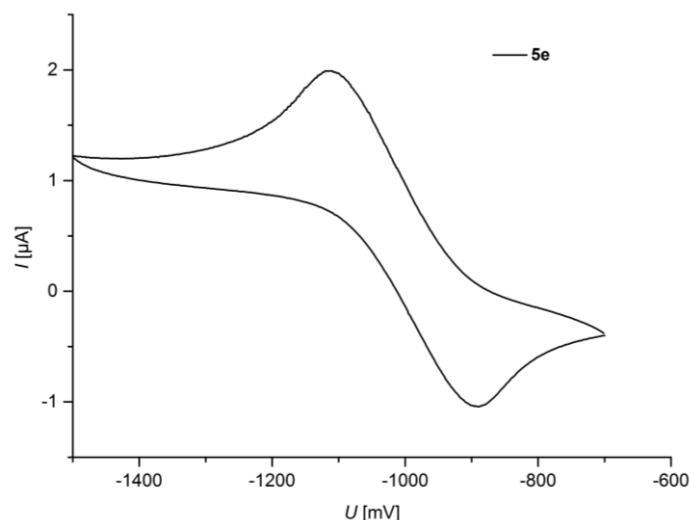


Abbildung 24: Exemplarisches Cyclovoltammogramm von **5e** in einer 0.1 M Lösung von NBu₄PF₆ in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $\nu = 100$ mV/s, 20 °C).

Eine Ausnahme bildet das Derivat **5f**, dessen Reduktionspotential mit -1230 mV sogar höher als jenem von 9-HP (**3a**) liegt (Tabelle 9, Eintrag 7). Durch den sterischen Anspruch der beiden Methoxy-Gruppen und der daraus resultierenden Verdrillung des Phenylrings zustande, bewirken repulsive Coulomb-Wechselwirkungen des Radikals mit den Sauerstoffatomen der Methoxy-Gruppe eine kathodische Verschiebung des Reduktionspotentials.

Auch der Einfluss der Heterocyclen ist gering, da die Werte für das Reduktionspotential nur zwischen -1170 und -1120 mV variieren (Tabelle 9, Eintrag 9-14).

Beispiele mit Donorsubstituenten besitzen allerdings zusätzlich ein irreversibles Oxidationspotential $E_0^{0/+1}$, welches zwischen 1360 und 1550 mV liegt (Abbildung 25).

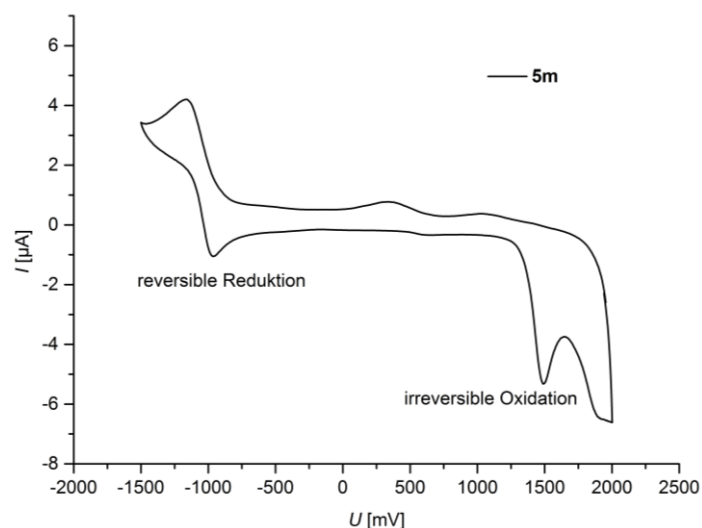


Abbildung 25: Exemplarisches Cyclovoltammogramm von **5m** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $v = 100 \text{ mV/s}$, 20°C).

Die Thiophenderivate **5k** und **5l** sind, aufgrund des sehr elektronenreichen Aromaten, schwerer zu oxidieren. Aus diesem Grund liegt das Oxidationspotential an der Grenze des Messbereichs und kann nicht ausgewertet werden (Tabelle 9, Eintrag 12 und 13).

Die Derivate mit den Substituenten 4-(Bis(4-methoxyphenyl)amin **5g** und (4-(Diethylamino)phenyl)thiophen-2-yl **5n** verhalten sich aufgrund der starken elektronenschiebenden Eigenschaften der Substituenten anders.

Das Derivat **5n** ist konjugiert mit einem Thiophen, an dem ein starker elektronenschiebender Donor substituiert ist. Dadurch erhält man sowohl das quasireversible Reduktionspotential $E_0^{0/-1}$ in dem charakteristischen Bereich von 9-HP (**3a**) bei -1160 mV als auch drei verschiedene Oxidationspotentiale. Die ersten beiden $E_0^{0/+1}$ und $E_0^{+1/+2}$ sind quasireversibel und liegen bei 650 mV und 1170 mV. Das dritte Oxidationspotential ist irreversibel und liegt bei 1720 mV (Abbildung 26, Tabelle 9, Eintrag 15).

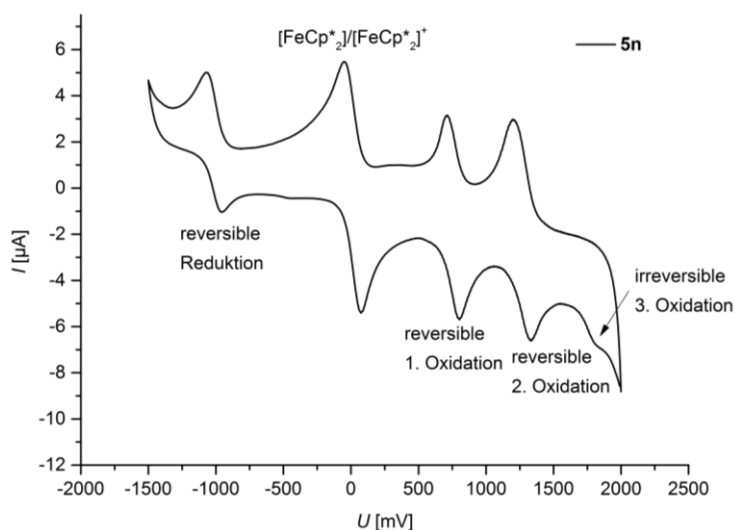


Abbildung 26: Cyclovoltammogramm von **5n** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $v = 100 \text{ mV/s}$, 20°C).

Das 4-(Bis(4-methoxyphenyl)aminderivat **5g** besitzt als einziges Beispiel kein Reduktionspotential. Dafür kann ein quasireversibles Oxidationspotential $E_0^{0/+1}$ bei 620 mV detektiert werden und ein irreversibles Oxidationspotential $E_0^{+1/+2}$ bei 1330 mV (Tabelle 9, Eintrag 8). Diese beiden Oxidationspotentiale sind für den 4-(Bis(4-methoxyphenyl)amin-Substituenten charakteristisch.^[68]

Durch die irreversiblen Oxidationspotentiale entstehen bei einigen Donor-substituierten 9-HP Derivaten reaktive Spezies, welche mit der reduzierten Spezies interagieren können. Das Derivat **5a** hat beispielsweise ein reversibles Reduktionspotential und ein irreversibles Oxidationspotential. Werden beide Potentiale in einem Durchgang vermessen, nimmt sowohl das anodische als auch das kathodische Spitzenpotential ab. Die oxidierte Spezies interagiert also mit der reduzierten. Aus diesem Grund müssen die Potentiale separat gemessen werden.

Die Derivate mit reversiblen Oxidationspotentialen weisen stabile Ladungsträgereigenschaften auf, was sie zu interessanten Kandidaten für Anwendungen in der Organischen Elektronik macht.

5.3.5.2. Photophysikalische Eigenschaften

Alle 5-(Hetero)aryl-9-HP-derivate **5** sind gelbe bis rote Feststoffe und zeigen Fluoreszenz in Lösung. Aus diesem Grund wurden sie sowohl mittels UV/Vis- als auch Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die entsprechenden Absorptionsmaxima, die Stokes-Verschiebungen und die Fluoreszenzquantenausbeuten sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**.

Eintrag	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]) ^[a]	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Φ_f) ^[b]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[c]
1	3a	234 (25900), 257 (9700), 265 (9700), 350 (20900), 413 (9500), 437 (10600)	-	-
2	5a	280 (43900), 358 (16600), 456 (5400)	533 (0.19)	3200
3	5b	278 (48800), 356 (19200), 453 (6500)	490 (0.06)	1700
4	5c	276 (45000), 355 (19200), 427 (6400), 450 (6800)	478 (0.05)	1300
5	5d	278 (38300), 341 (9400), 354(15900), 423 (5200), 445 (5300)	466 (0.03)	1000
6	5e	296 (48700), 339 (11100), 355 (16600), 423 (6800), 446 (7500)	466 (0.03)	1000
7	5f	272 (26200), 355 (19400), 422 (6200), 455 (7100)	484 (0.05)	1800
8	5g	268 (25600), 338 (44900), 350 (45400), 470 (2600)	-	-
9	5h	272 (17400), 291 (17400), 354 (19700), 421 (6400), 444 (7000)	476 (0.05)	1500
10	5i	277 (43800), 358 (17900), 464 (5600)	520 (0.23)	2300
11	5j	278 (47300), 344 (11800), 358 (17500), 462 (4700)	516 (0.24)	2300
12	5k	280 (44100), 357 (17500), 457 (5900)	533 (0.09)	3300
13	5l	296 (38400), 347 (9500), 358 (11900), 454 (4000)	500 (0.25)	1900

[a] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M. [b] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-7}$ M, Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f wurde relativ zu Coumarin 153 in MeOH bestimmt ($\Phi_f = 0.45$),^[69] $\lambda_{exc} = 420$ nm.

[c] $\Delta\tilde{\nu} = \lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em}$ [cm⁻¹].

Fortsetzung von **Tabelle 10**: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**.

Eintrag	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ε [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]) ^[a]	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Φ_f) ^[b]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[c]
14	5m	302 (44800), 305 (12100), 361 (12800), 461 (4300)	567 (0.32)	4100
15	5n	238 (23500), 290 (17100), 355 (42300), 378 (39400), 486 (3700)	513 (0.05)	1100

[a] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M. [b] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{5}) = 10^{-7}$ M, Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f wurde relativ zu Coumarin 153 in MeOH bestimmt ($\Phi_f = 0.45$),^[69] $\lambda_{exc} = 420$ nm.

[c] $\Delta\tilde{\nu} = \lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em}$ [cm⁻¹].

Alle Verbindungen besitzen drei Absorptionsmaxima bei ca. 280, 355 und 450 nm. Das Maximum bei ca. 280 nm besitzt mit ca. 48000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ den höchsten Extinktionskoeffizienten und das Absorptionsmaximum bei ca. 355 nm besitzt mit ca. 19000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ den nächstkleineren Extinktionskoeffizienten. Im Vergleich mit dem Spektrum von 9-HP (**3a**) (Tabelle 10, Eintrag 1) handelt es sich dabei um einen π - π^* -Übergang des Phenalenons. Das längstwellige Absorptionsmaximum bei ca. 450 nm besitzt mit ca. 6200 L·mol⁻¹·cm⁻¹ den kleinsten Extinktionskoeffizienten. Aus dieser Anregung erfolgt auch die Emission, welche ihr Maximum bei ca. 500 nm besitzt. Somit resultieren Stokes-Verschiebungen von 1000 bis 4100 cm⁻¹. Erst die Erweiterung des aromatischen Systems durch die *Suzuki*-Kupplung führt zu fluoreszenten Verbindungen **5** – 9-HP (**3a**) selbst ist nicht fluoreszent. Außerdem verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum mit elektronenschiebenden Gruppen leicht bathochrom. Dieser Effekt ist im Emissionsspektrum stärker ausgeprägt (Abbildung 28) und je stärker der elektronenschiebende Effekt des Donors ist, desto größer ist der Stokes-Shift. Es handelt sich also um einen polaren angeregten Zustand.

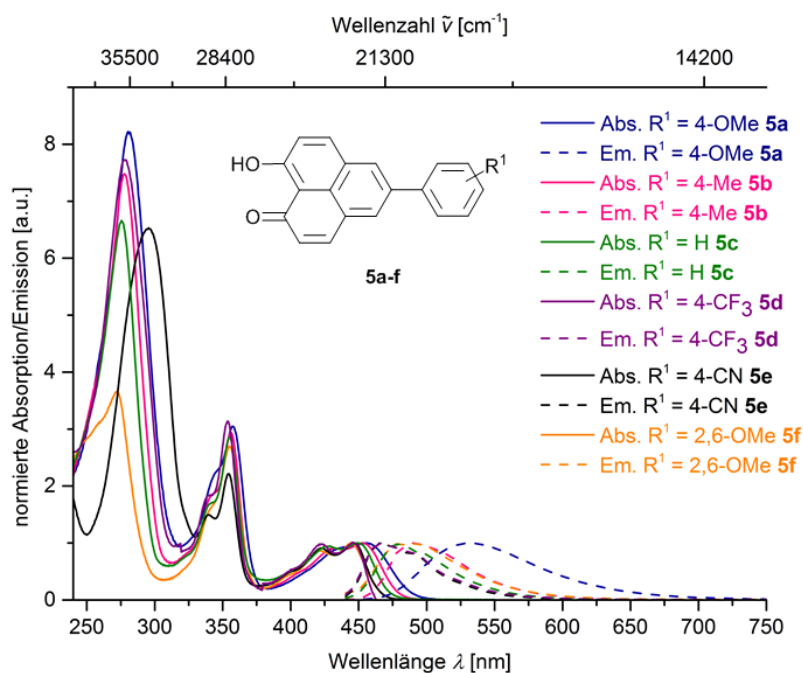


Abbildung 27: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von den Derivaten **5a-f**, aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{exc} = 420$ nm aufgenommen.

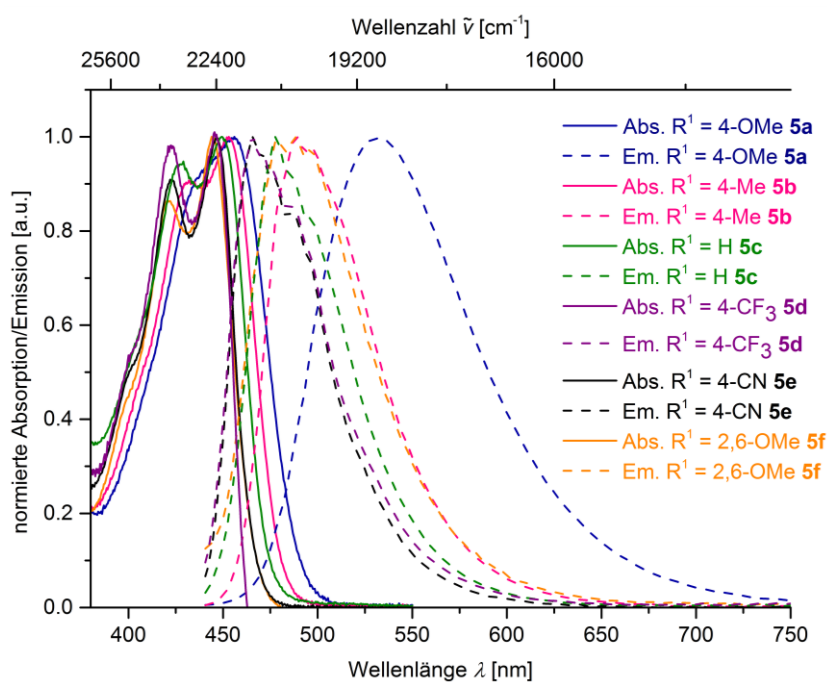


Abbildung 28: Vergrößerte Ansicht der längstwelligsten Absorptions- und Emissionsmaxima in Abbildung 27.

Verbindung **5g** (Abbildung 29) ist als einziges Derivat nicht fluoreszent, was durch nicht-radiative Prozesse, wie beispielsweise Intersystem Crossing (ISC) oder Charge-Transfer-Prozesse zustande kommen kann.

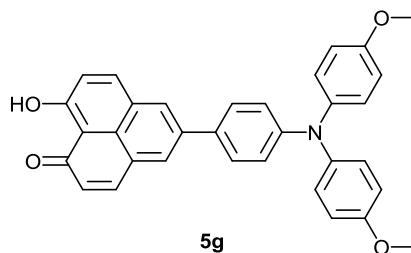


Abbildung 29: 5-{4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**5g**).

Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden mithilfe des Standards Coumarin 153 bestimmt. Bei den Derivaten mit elektronenziehenden oder schwachen elektronenschiebenden Substituenten ist diese mit 3-9 % sehr schwach. Bei stärker elektronenschiebenden Substituenten steigt durch die erhöhte Elektronendichte die Fluoreszenzquantenausbeute auf bis zu 32 % (Tabelle 10, Eintrag 14).

Die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz kann auch augenscheinlich betrachtet werden (Abbildung 30).

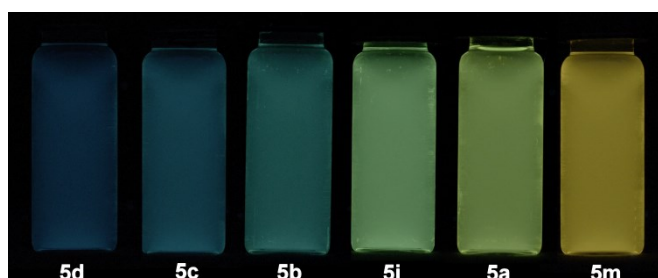


Abbildung 30: Lösungen von ausgewählten Beispielen **5** in Acetonitril unter UV-Licht (320 nm, $c(\mathbf{5}) = 10^{-5}$ M).

Titrationen und pK_s -Werte

Die Bestimmung des pK_s -Wertes erfolgte durch die Titration der Substanz mit einer Base und der Interpretation der entsprechenden UV/Vis-Absorptionsspektren. Als Base wurde Tetrabutylammoniumhydroxid gewählt, weil diese stark genug ist das 9-HP (**3a**) zu deprotonieren^[31] und keine Metallionen vorhanden sind, welche koordiniert werden können. Der pH-Wert wurde kontinuierlich von pH 7.00 bis pH 9.19, durch Zugabe von definierten Mengen an Base verändert und die entsprechenden UV/Vis-Absorptionsspektren wurden aufgenommen. Durch die Deprotonierung der Substanz verändert sich das Absorptionsspektrum: Die Absorptionsmaxima bei 280 und 450 nm verschieben sich bathochrom, das Absorptionsmaximum bei 350 nm hypsochrom (Abbildung 31).

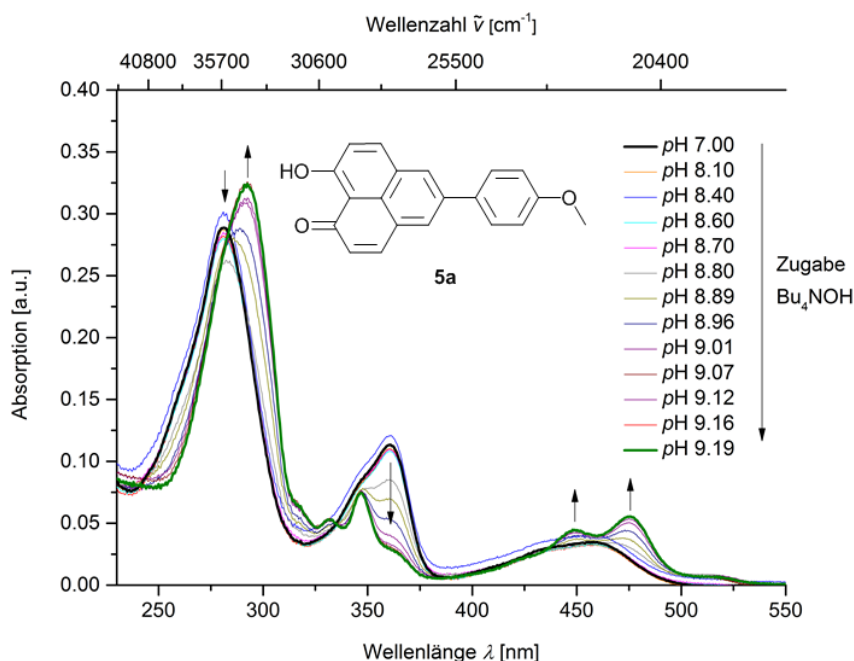


Abbildung 31: Absorptionsspektren von **5a** bei schrittweiser Zugabe von Tetrabutylammoniumhydroxid·30 H₂O aufgenommen in MeCN:H₂O (1:1) bei $T = 298\text{ K}$, ($c(\mathbf{5}) = 10^{-6}\text{ M}$).

Über den einen von den drei isosbestischen Punkten bei 280, 340 und 440 nm und den entsprechenden Differenzsspektren der protonierten und deprotonierten Form kann im Anschluss der Halbäquivalenzpunkt und damit der pK_S -Wert ermittelt werden.^[70] Dies wurde für die Verbindungen **5a-f** anhand des isosbestischen Punktes bei 280 nm durchgeführt. (Tabelle 11).

Tabelle 11: Bestimmung der pK_S -Werte von verschiedenen 9-Hydroxyphenalenonderivaten.

Eintrag	Molekül	pK_S -Wert
1	$R^1 = 4\text{-OMe } \mathbf{5a}$	8.9
2	$R^1 = 4\text{-Me } \mathbf{5b}$	8.9
3	$R^1 = \text{H } \mathbf{5c}$	8.8
4	$R^1 = 4\text{-CF}_3 \mathbf{5d}$	8.9
5	$R^1 = 4\text{-CN } \mathbf{5e}$	8.8

Für das Derivat **5a** konnte ein pK_S -Wert von 8.9 ermittelt werden und für das Cyanoderivat **5e** ein pK_S -Wert von 8.8. Der Substituent besitzt somit kaum einen Einfluss auf das System und damit auf den pK_S -Wert, analog den elektrochemischen Messungen. Die pK_S -Werte der anderen Derivate liegen dazwischen und damit im Bereich der Fehlertoleranz. Im Vergleich zu Phenol sind die 5-Aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5** acider ($pK_S = 9.95$ in H₂O).^[71]

5.3.6. Quantenchemische Rechnungen

Im Rahmen einer quantenchemischen Betrachtung des Moleküls **5a** wurde die Molekülgeometrie auf DFT-Niveau unter Verwendung des *B3LYP*-Funktional^[72] und des *Pople 6-31G** Basissatzes^[73] optimiert. Die Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften wurde in Acetonitril durchgeführt, somit erfolgten sowohl die theoretischen Betrachtungen der Molekülgeometrie als auch der photophysikalischen Eigenschaften unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Acetonitril als Lösungsmittel.^[74] Alle Energieminima wurden mithilfe des berechneten IR-Spektrum überprüft.

Die berechnete und optimierte Molekülgeometrie ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Rechnung zeigt einen ähnlichen Torsionswinkel in Lösung wie im Kristall. Der Anisyl-Ring ist mit einem Winkel von 38° zum Phenalenon verdrillt (Vgl. Röntgenkristallstrukturanalyse $\theta = 47^\circ$).

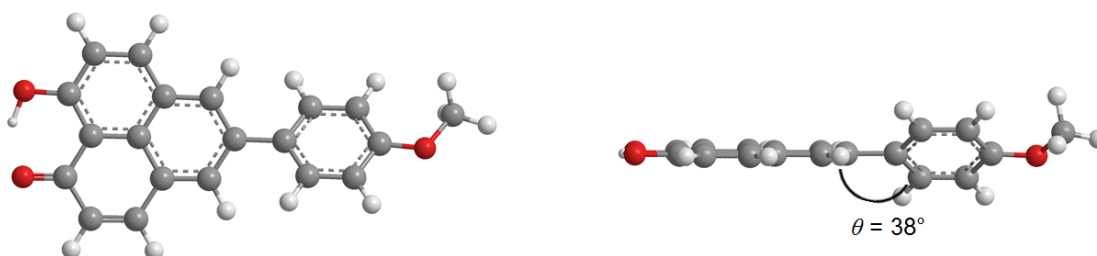


Abbildung 32: Optimierte Molekülgeometrie und Torsionswinkel θ des 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1H-phenalen-1-ons (**5a**) in Acetonitril (*Gaussian 09 B3LYP/6-31G**).

Die ersten fünf Anregungszustände von Verbindung **5a** wurden mithilfe von TD-DFT ebenfalls berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen (Tabelle 12). Die Rechnung spiegelt die experimentell bestimmten Werte, sowohl die Lage der Banden als auch den Extinktionskoeffizient, welcher durch die Oszillatorenstärke ausgedrückt werden kann, sehr gut wider. Die berechneten Banden bei 334 und 269 nm erscheinen im experimentellen UV/Vis-Spektrum allerdings nur als Schulter und sind somit als Bereich angegeben (Tabelle 12, Anregungszustand 3 und 5). Interessanterweise stellt sich die Absorption der längstwelligen Bande ausschließlich als ein HOMO $\rightarrow$ LUMO-Übergang dar. Die anderen Anregungszustände bestehen vorrangig aus zwei oder mehr Übergängen, wobei einer jeweils dominant ist. Somit wird beim zweiten angeregten Zustand als dominantester der HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO-Übergang gefunden, der dritte besteht vorrangig aus dem HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO-Übergang und der vierte und fünfte Anregungszustand bestehen aus dem entsprechenden HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 bzw. LUMO+2-Übergang (Tabelle 12).

Tabelle 12: Berechnete Absorptionsmaxima unter Angabe der dominanten Beteiligung für Verbindung **5a** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) in Acetonitril als Lösungsmittel (*Gaussian 09 B3LYP/6-31G**).

Anregungs- zustand	$\lambda_{max,abs}$ berechnet [nm]	$\lambda_{max,abs}$ exp. [nm]	Oszillatorenstärke	dominante Beteiligung	
1.	463	456	0.052	HOMO → LUMO	98 %
2.	356	358	0.185	HOMO-1 → LUMO	87 %
				HOMO-2 → LUMO	7 %
3.	334	335-346 ^[a]	0.160	HOMO-2 → LUMO	82 %
				HOMO-1 → LUMO	6 %
				HOMO → LUMO+1	4 %
4.	284	280	0.999	HOMO → LUMO+1	92 %
				HOMO-2 → LUMO	3 %
5.	269	255-270 ^[a]	0.182	HOMO → LUMO+2	77 %
				HOMO → LUMO+3	14 %
				HOMO-3 → LUMO+1	2 %

[a] Schulter der nächstgrößeren Bande.

Das Emissionsverhalten konnte mithilfe der optimierten Molekülgeometrie des angeregten Zustands (S_1) auf TD-DFT-Niveau unter Verwendung des *B3LYP*-Funktional und des *Pople 6-31G** Basissatzes berechnet werden. Das berechnete Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{max,em}$ (ber.) = 556 nm unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) in Acetonitril. Das experimentell bestimmte Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{max,em}$ (exp.) = 533 nm. In Abbildung 33 sind die berechneten *Kohn-Sham* Grenzorbitale für **5a** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) in Acetonitril gezeigt. Der HOMO-LUMO-Übergang zeigt einen moderaten Charge-Transfer-Charakter, weil sich die Koeffizientendichte im HOMO auf das gesamte System ausweitet und im LUMO nur auf dem Phenalenon verteilt ist. Dieser Übergang repräsentiert den *Franck-Condon*-Übergang. In allen weiteren Grenzorbitalen befindet sich die Koeffizientendichte jeweils auf dem gesamten Molekül.

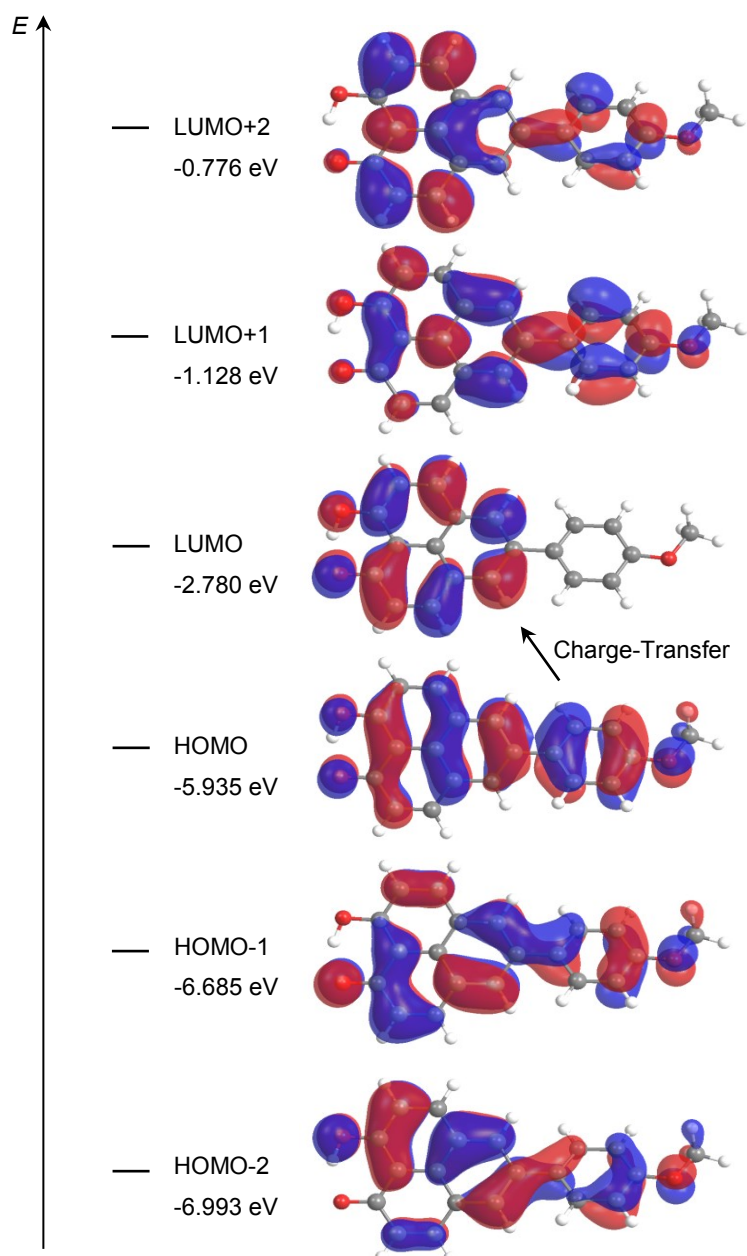


Abbildung 33: Ausgewählte berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale für **5a** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Acetonitril als Lösungsmittel (*Gaussian 09 B3LYP/6-31G**).

Mithilfe der quantenchemischen Rechnungen konnten die experimentellen photophysikalischen Daten sehr gut reproduziert werden und den entsprechenden Elektronenübergängen zugeordnet werden.

5.3.7. Hammett-Korrelation

Die *Hammett*-Gleichung stellt einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Substituenteneinfluss und der Reaktivität, Reaktionsgleichgewichten und -geschwindigkeiten her. Diese Substituenteneinflüsse wurden empirisch anhand von substituierten Benzol-Derivaten durch *Hammett* untersucht.^[75] Für Gleichgewichte wurde demnach Gleichung 2 mithilfe des Substituentenparameters oder auch *Hammett*-Parameter σ_x , des Reaktionsparameters ρ und der Gleichgewichtskonstanten K aufgestellt.

$$\lg K = \lg K^0 + \rho \cdot \sigma_x \quad (2)$$

Dabei diente die Deprotonierung von substituierten Benzoesäuren als Bezugsreaktion und der Einfluss der Substituenten auf den pK_S -Wert wurde untersucht, wobei $\rho = 1.00$ gesetzt wurde. Dadurch ergibt sich Gleichung 3.

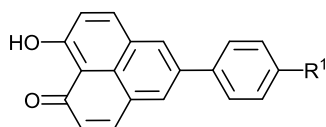
$$\lg \frac{K}{K^0} = \sigma_x \quad (3)$$

Dieser Reaktionsparameter hängt einerseits von der Art der chemischen Reaktion, andererseits von den Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur usw. ab. Durch diese Beziehung konnten bisher viele verschiedene Substituentenparameter σ_x empirisch bestimmt werden.^[76] Der Substituentenparameter σ_x ist ein Maß für den polaren Effekt des Substituenten und hängt einerseits von der Position des Substituenten ab, so dass zwischen σ_o (*ortho*), σ_m (*meta*) und σ_p (*para*) unterschieden werden kann, andererseits ist er die Summe aus der induktiven (σ_I) und der resonanten Komponente (σ_R) (Gleichung 4).^[77]

$$\sigma_x = \sigma_I + \sigma_R \quad (4)$$

Dieser Zusammenhang konnte anschließend auf andere Reaktionen angewendet werden und es konnten weitere Reaktionsparameter bestimmt werden.^[76]

Die *Hammett*-Parameter wurden mit den elektrochemischen und photophysikalischen Daten der *para*-substituierten 5-Aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5a-e** korreliert (Abbildung 34).



$R^1 = \text{OMe}$ (**5a**)

Me (**5b**)

H (**5c**)

CF_3 (**5d**)

CN (**5e**)

Abbildung 34: 5-Aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**, welche für die *Hammett*-Korrelation ausgewählt wurden.

Dabei wurde zuerst das Reduktionspotential $E_0^{0/-1}$ mit den *Hammett*-Parametern korreliert. Das Reduktionspotential ist offensichtlich leicht abhängig von dem Substituenten. Das Potential verschiebt sich um ca. 60 mV zwischen dem Molekül **5a** mit dem stärksten untersuchten elektronenschiebenden Substituenten und der Verbindung **5e**, welches den stärksten untersuchten elektronenziehenden Substituenten besitzt. Dieses kann prinzipiell

sowohl mit dem Substituentenparameter σ_p , als auch mit der induktiven Komponente σ_I oder der Resonanzkomponente σ_R korreliert werden (Tabelle 13).

Tabelle 13: Reduktionspotential $E_0^{0/-1}$ mit den entsprechenden *Hammett*-Parametern.^[76]

	5a	5b	5c	5d	5e
$E_0^{0/-1}$ [mV]	-1170	-1170	-1150	-1140	-1110
σ_p	-0.27	-0.17	0	0.54	0.66
σ_I	0.29	0.01	0.03	0.38	0.51
σ_R	-0.56	-0.18	0	0.16	0.15

Die Korrelation des Reduktionspotentials mit dem Substituentenparameter σ_p ist in Abbildung 35 dargestellt.

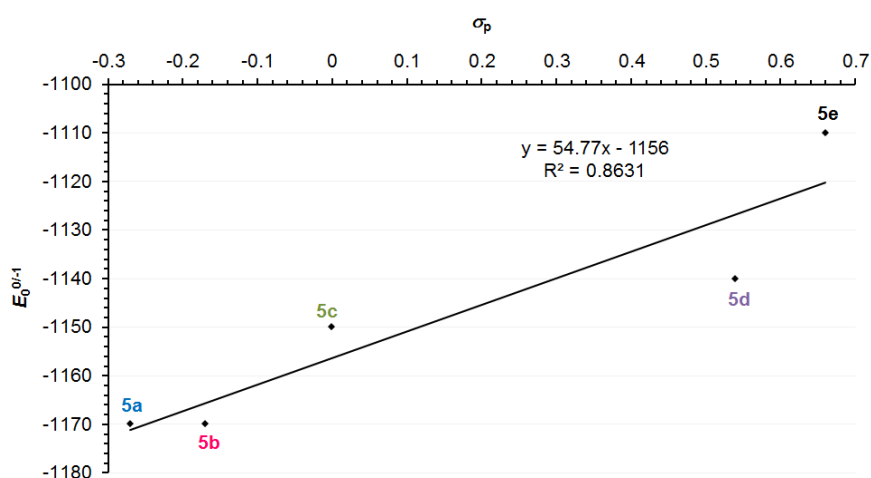


Abbildung 35: Auftragung des Reduktionspotentials $E_0^{0/-1}$ gegen den Substituentenparameter σ_p .

Das Reduktionspotential korreliert linear mit dem Substituentenparameter σ_p , welcher sowohl die induktive als auch die resonante Komponente beschreibt und ergibt eine Gerade mit einem Regressionskoeffizienten R^2 von 0.86. Auftragungen gegen die Induktiv- oder Resonanzkomponente, welche jeweils nur die induktive oder die resonante Komponente beschreiben, brachten deutlich geringere Regressionskoeffizienten (σ_I : $R^2 = 0.52$, σ_R : $R^2 = 0.61$). Das Reduktionspotential ist also sowohl von dem induktiven Effekt als auch dem Resonanzeffekt des Substituenten abhängig.

Das längstwellige Absorptionsmaximum als auch das Emissionsmaximum der 5-Aryl-9-HP-Derivate **5a-e** wurde ebenfalls mit den *Hammett*-Parametern korreliert. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Absorptions- und Emissionsmaxima mit den entsprechenden *Hammett*-Parametern^[76] für die 5-Aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5a-e**.

	5a	5b	5c	5d	5e
$\lambda_{max,abs}$ [nm]	456	453	450	446	445
$\tilde{\nu}_{max,abs}$ [cm ⁻¹]	21930	22075	22247	22422	22472
$\lambda_{max,em}$ [nm]	533	490	478	466	466
$\tilde{\nu}_{max,em}$ [cm ⁻¹]	18762	20408	20921	21459	21459
σ_p	-0.27	-0.17	0	0.66	0.54
σ_I	0.29	0.01	0.03	0.51	0.38
σ_R	-0.56	-0.18	0	0.15	0.16

Die Korrelation der längstwelligen Absorptions- und Emissionsmaxima mit dem Substituentenparameter σ_R ist in Abbildung 36 dargestellt.

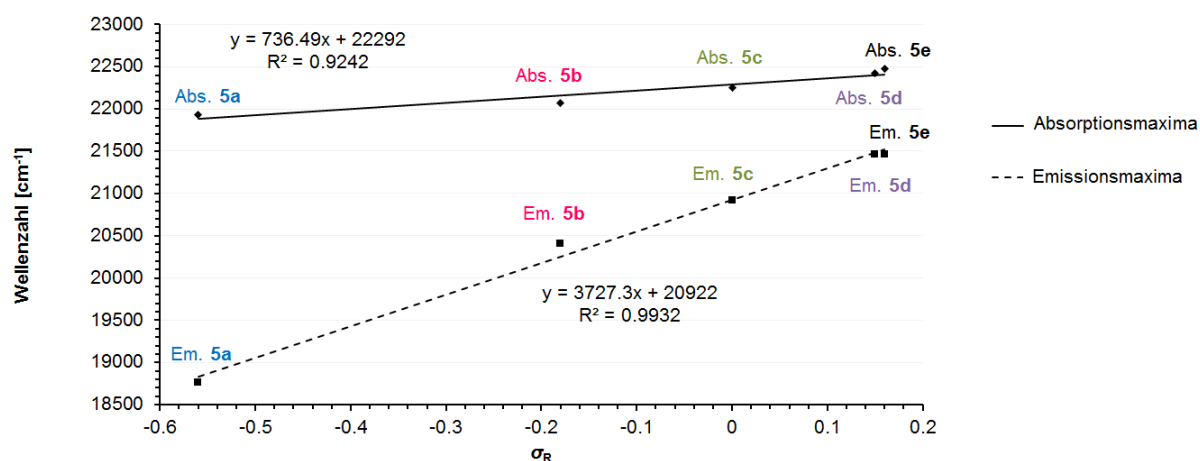


Abbildung 36: Auftragung der (längstwelligen) Absorptions- und Emissionsmaxima gegen den Substituentenparameter σ_R .

Auftragungen gegen den Substituentenparameter σ_p oder der induktiven Komponente σ_I ergeben geringere Korrelationen (für Absorption: σ_p : $R^2 = 0.89$, σ_I : $R^2 = 0.26$; Emission: σ_p : $R^2 = 0.38$, σ_I : $R^2 = 0.10$). Das zeigt, dass der Resonanzeffekt des Substituenten einen starken Einfluss auf die Absorption und Emission besitzt. Die Emission und damit der angeregte Zustand wird zudem stärker als die Absorption bzw. der Grundzustand durch den Substituenten beeinflusst. Dieser Effekt konnte bereits im Vergleich der Emissionsspektren beobachtet werden.

5.3.8. Diskussion der Ergebnisse

Die *Suzuki*-Kupplung mit 14 verschiedenen Boronsäuren und 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) konnte mit guten bis sehr guten Ausbeuten etabliert werden. Dabei konnten unterschiedliche Boronsäuren und Boronsäureester bei gleichbleibend gutem Umsatz eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Ausbeuten sind auf die Isolierung und die Kristallisation zurückzuführen. Für die Reaktion werden 10 mol% Katalysator wegen der chelatisierenden Eigenschaften der 9-HP-Derivate benötigt. Die *Masuda-Suzuki*-Kupplung ist eine gute Möglichkeit um schwierig zugängliche Boronsäuren einzusetzen. Weder bei der *Suzuki*- noch bei der *Masuda-Suzuki*-Kupplung ist die Schützung der Hydroxy-Gruppe vonnöten.

Anschließend konnten die Produkte vollständig charakterisiert werden. Einerseits konnten die Strukturen der Derivate durch NMR-Spektroskopie als auch durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen werden und die Moleküle konnten vollständig elektrochemisch und photophysikalisch untersucht werden. Die photophysikalischen Eigenschaften wurden anschließend mithilfe von quantenchemischen Rechnungen und *Hammett*-Korrelationen genauer analysiert.

Insgesamt scheint eine Substitution an der fernen 5-Position einen kleinen Einfluss auf den Grundzustand und damit die elektrochemischen Eigenschaften, der Absorption, der *pK_s*-Werte und der chemischen Verschiebung des Signals der Hydroxy-Gruppe zu besitzen. Die Substitution besitzt dagegen einen großen Einfluss auf den ersten angeregten Zustand. Außerdem konnte die Fluoreszenz und die Fluoreszenzquantenausbeute durch die Einführung von Donor-Substituenten auf bis zu 32 % erhöht werden.

Die quantenchemischen Rechnungen reproduzieren die experimentell bestimmten Werte sehr gut und diese können somit den beobachteten Elektronenübergängen zugeordnet werden. Diese sehr gute Übereinstimmung der Rechnungen mit den experimentellen Werten bietet das Potential, gezielt Moleküle mit vorher berechneten Eigenschaften zu synthetisieren.

5.4. Nicht-konjugierte Donor-9-HP-Systeme – Synthese und Eigenschaften der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-HP-Derivate 19

Neben den konjugierten Donor-Akzeptor-Molekülen (Kapitel 5.3, Seite 39) wurden nicht-konjugierte Donor-9-HP-Systeme synthetisiert. Diese enthalten eine Methylen-Gruppe zur Unterbrechung der Konjugation (Abbildung 37).

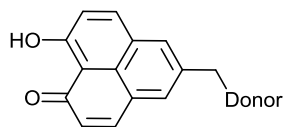


Abbildung 37: Nicht-konjugierte Donor-9-HP-Systeme.

5.4.1. Kenntnisstand und Literaturübersicht der nicht-konjugierten Donor-Akzeptor-Systeme

Um die Konjugation in Donor-Akzeptor-Systemen zu unterbinden, können eine oder mehrere Methylen-Gruppen, eine Peptidkette oder andere aliphatische Strukturen eingeführt werden. Durch diese räumliche Trennung ist ein intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer (PET) möglich. Der PET wird in der Literatur ausführlich beschrieben.^[78] Dabei wird der Donor angeregt und ein Elektron geht vom HOMO ins LUMO, dieses wird bei dem photoinduzierten Elektronentransfer auf den Akzeptor übertragen und es entsteht ein angeregter Charge-Transfer-Komplex $(D_p^+ \cdot A_p^-)^*$. Letztendlich wird das zusätzliche Elektron von dem Akzeptor wieder auf den Donor übertragen. Dieser gesamte Prozess kann sowohl intra- als auch intermolekular stattfinden (Abbildung 38).

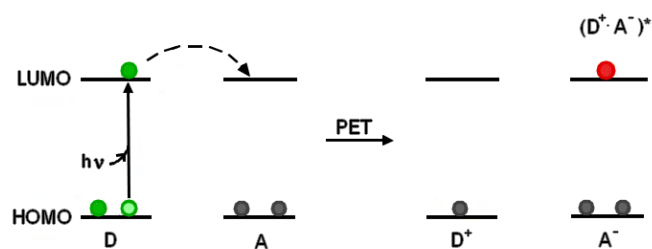


Abbildung 38: Schematische Darstellung des photoinduzierten Elektronentransfers (PET).^[79]

Die Übertragung des Elektrons kann durch zwei verschiedene Wege, der Exciplexbildung oder der Radikationenpaar-Bildung übertragen werden. Bei der Exciplexbildung bildet der angeregte Donor mit dem Akzeptor ein Aggregat bei dem eine Orbitalüberlagerung, hervorgerufen durch einen partiellen Ladungstransfer, vorliegt. Abhängig von der Art des Linkers, ordnen sich die Moleküle unterschiedlich an. So kann bei direkt verbundenen jedoch stark verdrehten Donor-Akzeptor-Molekülen eine Orbitalüberlagerung vorliegen und ein PET kann stattfinden. Bei Molekülen mit einer Methylen-Gruppe findet die Orbitalüberlagerung durch die orthogonale Geometrie statt. Handelt es sich bei dem Linker um mehrere

Methylen-Gruppen ist das Molekül so beweglich, dass sich die Orbitale wie bei einer Sandwich-Struktur übereinander lagern können (Abbildung 39).^[80]

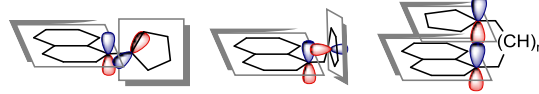


Abbildung 39: Schematische Orbitalüberlagerung bei verschiedenen verbundenen Donor-Akzeptor-Molekülen.^[80]

Bei der Radikationenpaar-Bildung (Charge-Transfer) bilden Donor und Akzeptor Radikationen, welche die positive Ladung auf dem Donor und die negative auf dem Akzeptor lokalisieren, jedoch ist dies auch ohne Orbitalüberlagerung möglich.

Über welchen Weg die Elektronenübertragung stattfindet, hängt vorrangig vom Lösungsmittel ab. In polaren Lösungsmitteln ist das Radikationenpaar begünstigt und in unpolaren die Exciplexbildung, weil polare Lösungsmittel die separierten Ladungen besser stabilisieren können. Andererseits hängt es von der Art des Linkers, der Donor und Akzeptor verbindet, und dem Abstand ab.

Um die Wahrscheinlichkeit des photoinduzierten Elektronentransfers abzuschätzen, kann die *Rehm-Weller-Gleichung* angewendet werden. Nach der Anregung des Donors kann dieser entweder mittels Emission in den Grundzustand zurückkehren ($h\nu_F$) oder kann mittels PET einen Charge-Transfer-Komplex bilden ($[D^+A^-]^*$). Bei der Bildung dieses Komplexes nimmt die Gesamtenergie des Systems ab. Dieser Charge-Transfer-Komplex kann anschließend emittieren und in den Grundzustand zurückkehren ($h\nu_E$) oder die Ladungen werden separiert. Durch diese Ladungstrennung verliert das System wiederum Energie und das Donor-Akzeptor-Ionenpaar kehrt strahlungslos in den Grundzustand zurück (Abbildung 40).

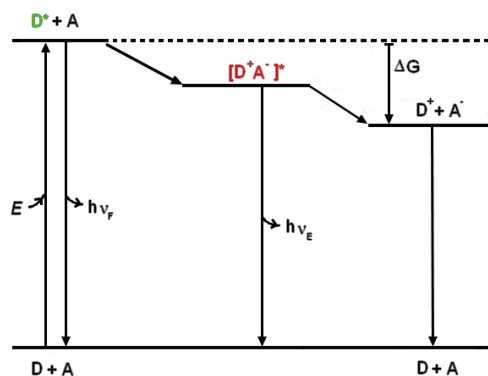


Abbildung 40: Energiediagramm für den photoinduzierten Elektronentransfer.^[79]

Diese freie Reaktionsenthalpie, auch freie *Gibbs'sche-Enthalpie* genannt ΔG_{PET} kann mithilfe von Gleichung 5 näherungsweise bestimmt werden. Die Gleichung setzt sich aus der Subtraktion des Reduktionspotentials E_{Red} , der Energie ΔE_{00} des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs und dem Korrekturterm von dem Oxidationspotential E_{Ox} zusammen.^[7c,79,81] Die Energie ΔE_{00} des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs des Fluorophors kann anhand des Schnittpunktes des normierten

Absorptionsspektrums mit dem normierten Fluoreszenzspektrums abgelesen werden. Der Korrekturterm beschreibt das *Coulomb*-Potential des Ionenpaars.

$$\Delta G_{PET} = E_{Ox} - E_{Red} - \Delta E_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{DA}} \quad (5)$$

Dieser Korrekturterm errechnet sich aus der Elementarladung e , der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ϵ_r und dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor r_{DA} .

Bei exergonischen Werten für die freie *Gibbs*'sche-Enthalpie ΔG_{PET} ist der PET ein wahrscheinlicher Mechanismus.

Typische Donoren für einen PET sind beispielsweise Phenothiazin, Carbazol, Indol, Dimethoxynaphthalin und verschiedene Anilinderivate.^[79,82] Typische Elektronenakzeptoren sind zum Beispiel Pyren-, (Cyan-)Anthracen- oder (Cyan-)Naphtalinderivate.^[79] Verschiedene Beispiele sind in Abbildung 41 dargestellt.^[81b,83]

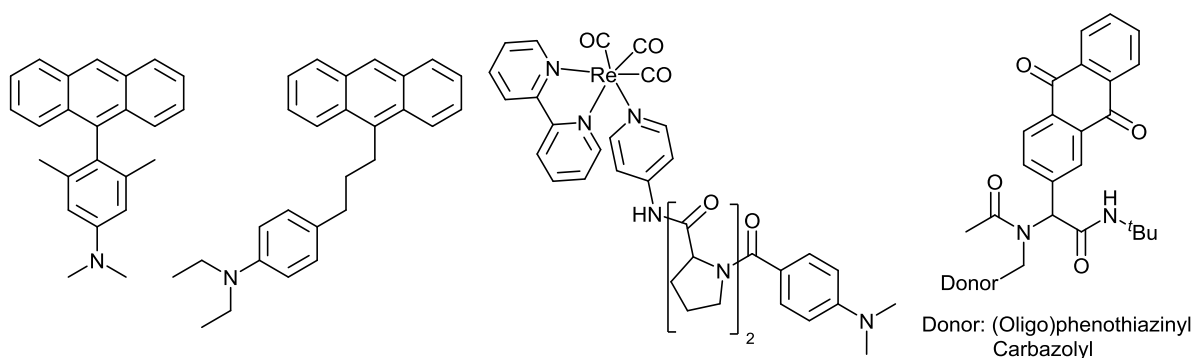


Abbildung 41: Verschiedene Donor-Akzeptor-Systeme, bei denen ein PET möglich ist.

Durch den Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang werden Metallkomplexe sehr oft für den PET eingesetzt. Eine weitere wichtige Substanzklasse sind die Porphyrin-Derivate, welche durch ihren intramolekularen PET ein Modellsystem für die Photosynthese darstellen (Abbildung 42).

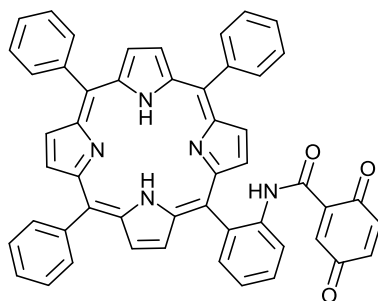
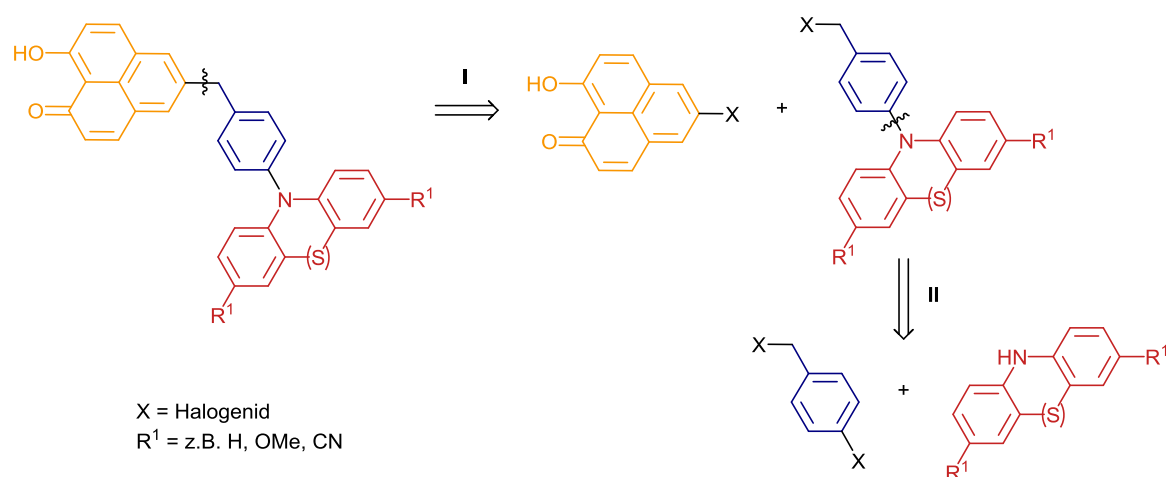


Abbildung 42: Eines der ersten Porphyrin-Chinon-Systeme als Modellsystem für die Photosynthese.^[84]

Bei diesem Modell wird bei Lichteinstrahlung Porphyrin angeregt und überträgt ein Elektron auf das Chinon, welches als Elektronakzeptor fungiert. Der PET kann über die Art der Brücke und der Einführung von Metallatomen in Porphyrin beeinflusst werden.^[84]

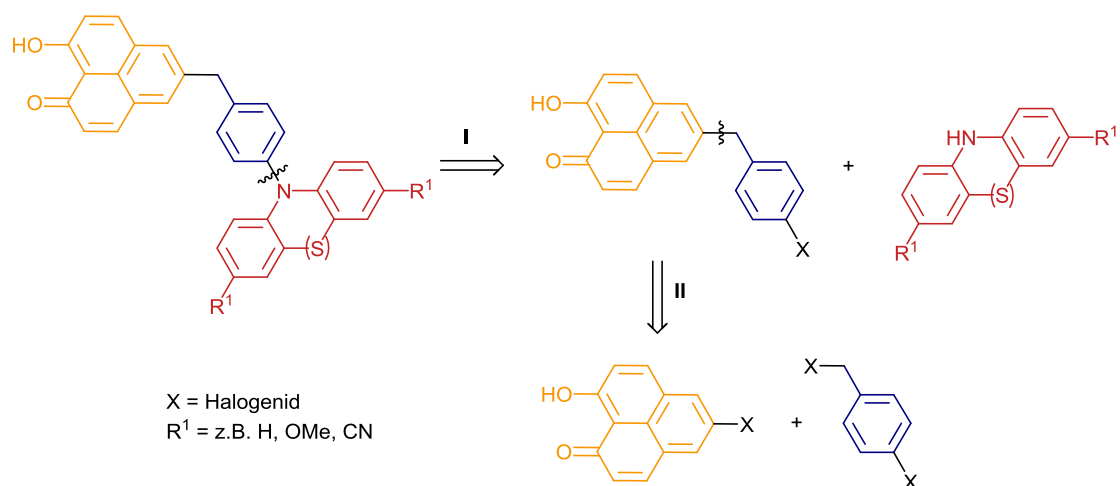
5.4.2. Synthesekonzept

Die nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systeme sollen mit verschiedenen Donoren, insbesondere elektronenreichen Heterocyclen, hergestellt werden. Es gibt zwei Möglichkeiten diese Systeme aufzubauen. In der retrosynthetischen Analyse wird deutlich, dass der Bindungsbruch einerseits direkt am 9-Hydroxyphenalenon stattfinden kann (I), so dass ein 9-HP-Derivat und ein 10-[4-(Halogenmethyl)phenyl]-Derivat, welches wiederum retrosynthetisch aus einem Benzylderivat und dem entsprechenden Carbazol/Phenothiazinderivat (II) zusammengesetzt ist, entsteht (Schema 36). Der Nachteil dieser Sequenz ist die Herstellung der Carbazol/Phenothiazinderivate über viele Stufen für jedes einzelne Derivat. Der große Vorteil ist jedoch dass die Carbazol/Phenothiazinderivate im großen Maßstab herstellbar sind.



Schema 36: Retrosynthetische Analyse **a** von den nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systemen mit Bindungsbruch am 9-HP. Gelb: Akzeptor, blau: Linker, rot: Donor.

Andererseits kann der Bindungsbruch am Carbazol/Phenothiazin stattfinden (I). Dabei kann das Carbazol/Phenothiazin und das 5-(4-Benzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-nderivat erhalten werden. Dieses wiederum kann mittels dem 9-HP-Derivat und dem entsprechenden Benzylderivat aufgebaut werden (II) (Schema 37). Der Vorteil dieser Syntheseroute ist die Herstellung der NH-Carbazol/Phenothiazinderivate über wenige Stufen. Die Nachteile hingegen sind einerseits die eventuelle schlechte Selektivität bei der Einführung des reaktiven Halogenids an das 5-(4-Benzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-nderivat und andererseits, dass diese Reaktion nicht im großen Maßstab durchführbar sein wird.



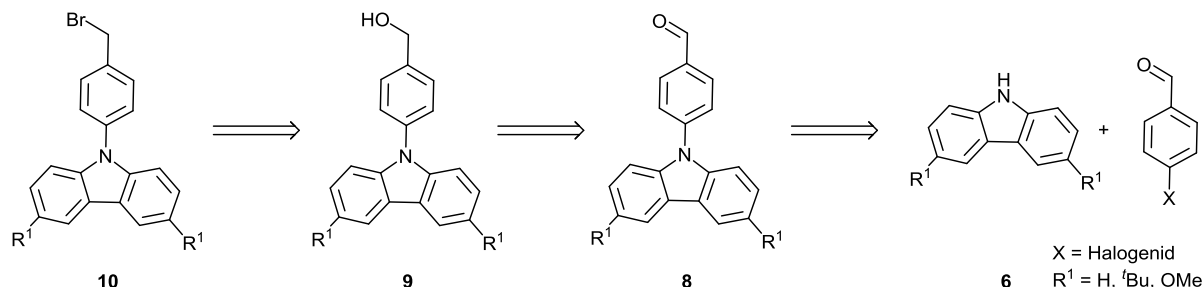
Schema 37: Retrosynthetische Analyse **b** von den nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systemen mit Bindungsbruch am Carbazol/Phenothiazin. Gelb: Akzeptor, blau: Linker, rot: Donor.

Die C-N-Knüpfung kann mithilfe einer *Buchwald-Hartwig*-Kreuzkupplung oder *Ullmann*-Kupplung durchgeführt werden und die C-C-Bindung kann über eine *Suzuki*-Kupplung oder *Negishi*-Kupplung geknüpft werden.

Es werden außerdem verschiedene Substituenten am Carbazol bzw. Phenothiazin eingeführt um die elektronischen Unterschiede der entstehenden Produkte herauszuarbeiten.

5.4.3. Synthese und Eigenschaften der Carbazolderivate 6 und 8-10

Aufgrund der vorigen retrosynthetischen Überlegungen kann die angestrebte Synthese der Carbazol-Derivate auf folgende Edukte mit den entsprechenden funktionellen Gruppen zurückgeführt werden (Schema 38).

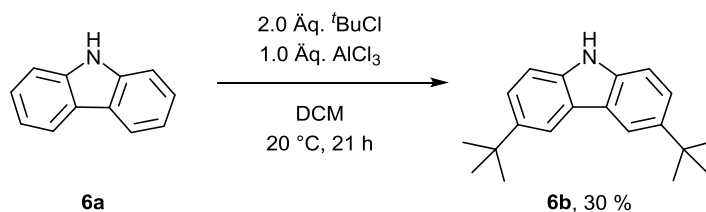


Schema 38: Retrosynthetische Analyse der hergestellten Carbazolderivate 6 und 8-10.

5.4.3.1. Synthese der Carbazolderivate 6 und 8-10

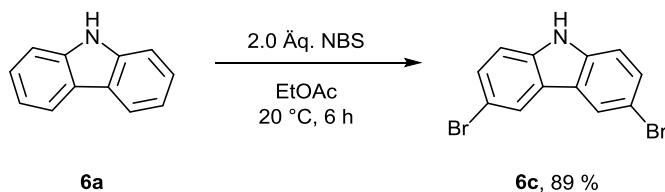
Derivatisierung von 9H-Carbazol in 3,6-Position

Mittels einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung^[85] konnten an das 9H-Carbazol (**6a**) zwei *tert*-Butyl-Gruppen eingeführt werden. Das Produkt **6b** konnte in 30 % Ausbeute erhalten werden (Schema 39).



Schema 39: Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-9H-carbazol (**6b**) mittels *Friedel-Crafts*-Alkylierung.^[85]

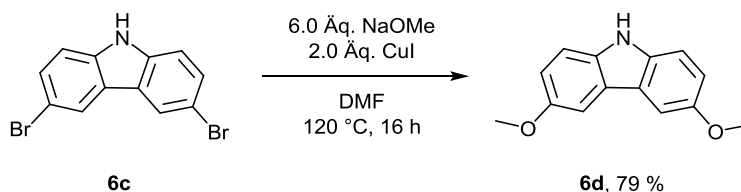
Zur Synthese von weiteren Derivaten wurde das 9H-Carbazol (**6a**) mithilfe von *N*-Bromsuccinimid bromiert.^[86] Das Produkt **6c** konnte in 89 % Ausbeute erhalten werden (Schema 40).



Schema 40: Bromierung von 9H-Carbazol (**6a**).

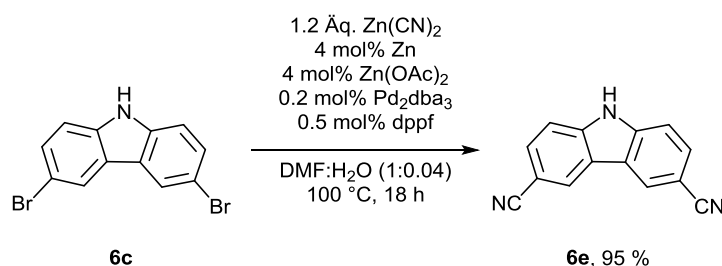
Mithilfe von Natriummethanolat konnte eine Methoxylierung am 3,6-Dibrom-9H-carbazol (**6c**) erreicht werden^[86] und das 3,6-Dimethoxy-9H-carbazol (**6d**) konnte in 79 % Ausbeute

erhalten werden (Schema 41). Dabei ist es essentiell, dass das Natriummethanolat frisch hergestellt wird, da es ansonsten zur Homokupplung kommt.



Schema 41: Synthese von 3,6-Dimethoxy-9H-carbazol (**6d**) mittels Methoxylierung.^[86]

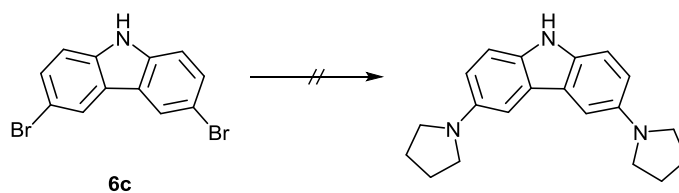
Zuletzt konnte eine Cyanierung am 3,6-Dibrom-9H-carbazol (**6c**) mithilfe von Zink(II)cyanid^[87] in 95 % Ausbeute durchgeführt werden (Schema 42).



Schema 42: Synthese von 9H-Carbazol-3,6-dicarbonitril (**6e**).^[87]

Eine Cyanierung mittels *Rosenmund-von Braun* Reaktion führt ebenfalls zu dem Produkt, allerdings liegt das Produkt **6e** durch die Reaktion mit Kupfercyanid in einem Kupferkomplex vor. Das Kupfer konnte anschließend nur teilweise durch verdrängende Komplexierung mit Ethylendiamin entfernt werden.

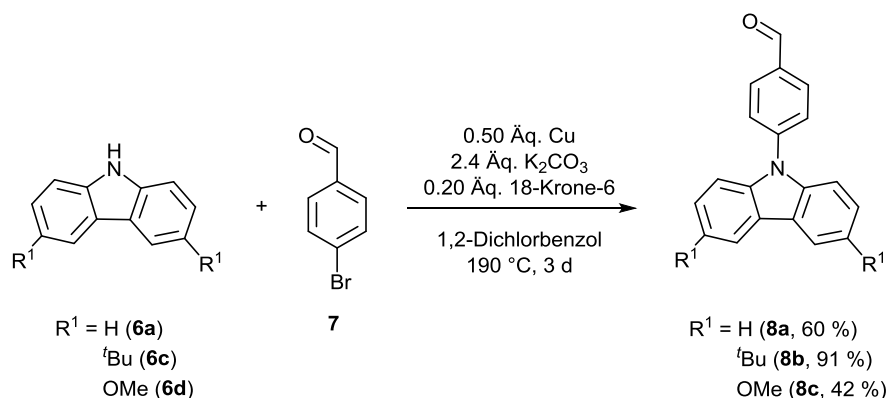
Zuletzt sollte 3,6-Di(pyrrolidin-1-yl)-9H-carbazol synthetisiert werden. Dieses konnte allerdings trotz verschiedener Reaktionsbedingungen und verschiedenen Reaktionstypen wie *Ullmann*-Kupplung und *Buchwald-Hartwig*-Kupplung nicht erhalten werden (Schema 43).



Schema 43: Synthese von 3,6-Di(pyrrolidin-1-yl)-9H-carbazol.

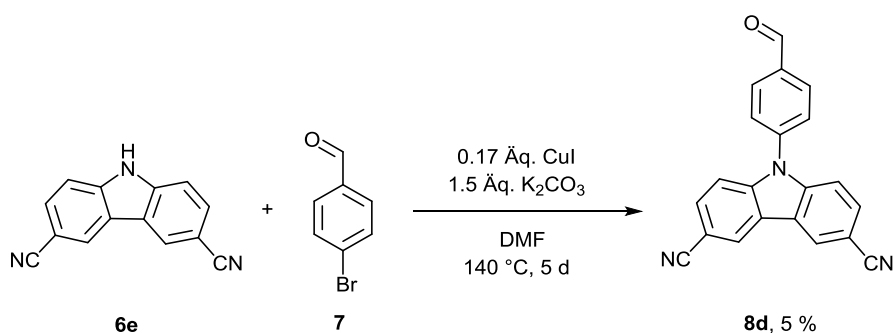
Ullmann-Kupplung der 9H-Carbazolderivate 6

Das 9H-Carbazol (**6a**) wurde mit 4-Brombenzaldehyd (**7**) in einer *Ullmann*-Kupplung umgesetzt.^[88] Dabei wird der 18-Krone-6-ether zum Lösen der Base Kaliumcarbonat eingesetzt. Das Produkt **8a** konnte in einer 60 %igen Ausbeute isoliert werden. Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen auf die anderen Beispiele angewendet. So konnte das *tert*-Butylderivat **8b** mit einer Ausbeute von 91 % isoliert werden und das Methoxyderivat **8c** in 42 % Ausbeute (Schema 44).



Schema 44: Synthese der 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivate **8** mittels *Ullmann*-Kupplung.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit und des deaktivierenden Substituenten von 9H-Carbazol-3,6-dicarbonitril (**6e**) führte die *Ullmann*-Kupplung in Schema 44, ebenso wie verschiedene *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen zu keinem Umsatz. Aufgrund der besseren Löslichkeit des Eduktes in DMF wurde eine *Ullmann*-Kupplung in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Dabei konnte nach fünf Tagen bei 140 °C 5 % Ausbeute des Produktes **8d** erhalten werden (Schema 45).



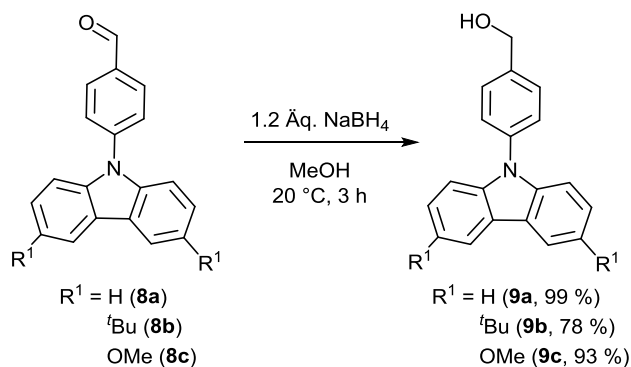
Schema 45: *Ullmann*-Kupplung von 9H-Carbazol-3,6-dicarbonitril (**6e**) mit Benzaldehyd (**7**) in DMF.

Aufgrund der geringen Ausbeute wurde mit diesem Beispiel keine weitere Derivatisierung durchgeführt.

Bei der Reaktion von 9H-Carbazol (**6a**) und 4-Brombenzylalkohol konnte ebenfalls bei verschiedenen Reaktionsbedingungen kein Umsatz detektiert werden.

Reduktion der 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivate **8**

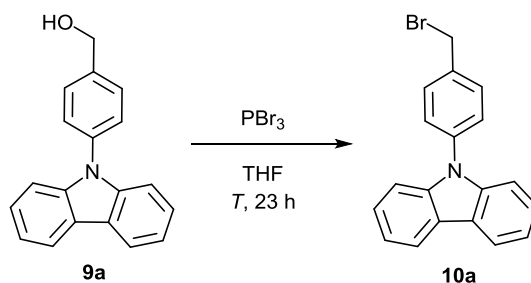
Die 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivate **8** konnten mithilfe von Natriumborhydrid zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Die Produkte **9a-c** wurden in sehr guter Ausbeute erhalten (Schema 46).



Schema 46: Reduktion der 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivate **8** mit Natriumborhydrid.

Bromierung der [4-(Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivate **9**

Die Substitution der Hydroxy-Gruppe der [4-(Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivate **9** wurde mit Phosphortribromid optimiert^[8c] (Schema 47).



Schema 47: Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Synthese des 9-[4-(Brommethyl)phenyl]carbazols (**10a**).

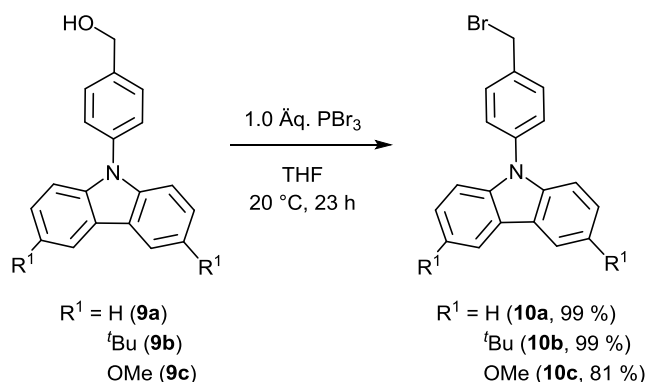
Da ein Phosphortribromid bis zu drei Hydroxy-Gruppen unter Bildung von Phosphorsäure substituieren kann, wurden für die Reaktion nur 0.50 Äq. PBr_3 eingesetzt. Allerdings konnte bei Raumtemperatur nur 9 % des Produkts **10a** isoliert werden (Tabelle 15, Eintrag 1). Wird die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht, kann bereits 52 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 15, Eintrag 2), allerdings werden auch mehr Nebenprodukte detektiert. Mit Erhöhung der Stöchiometrie von PBr_3 konnte die Ausbeute ebenfalls gesteigert werden. So konnte mit 0.60 Äq. PBr_3 bei Raumtemperatur bereits 29 % des Produktes isoliert werden (Tabelle 15, Eintrag 3) und mit 1.0 Äq. PBr_3 99 % (Tabelle 15, Eintrag 4).

Tabelle 15: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese von den 9-[4-(Brommethyl)phenyl]carbazol-derivaten (**10**).

Eintrag	Äq. PBr ₃	T	Produkt 10a (isolierte Ausbeute)
1	0.50	20 °C	9 %
2	0.50	50 °C	52 % ^[a]
3	0.60	20 °C	29 %
4	1.0	20 °C	99 %

[a] Verstärkte Bildung von Nebenprodukten.

Aufgrund der sehr guten Ausbeute von 99 % des Produktes **10a** gelten diese Reaktionsbedingungen als optimal und wurden auf die weiteren Beispiele angewandt (Schema 48).

**Schema 48:** Optimierte Reaktionsbedingungen zur Synthese der 9-[4-(Brommethyl)phenyl]carbazolderivate **10a-c**.

5.4.3.2. Struktur und Eigenschaften der Carbazolderivate **6** und **8-10**

Die Struktur der Carbazolderivate **6** und **8-10** wurde eindeutig durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie bestimmt. Alle Derivate sind farblose Feststoffe, abgesehen von **8c**. Derivat **8c** wurde daher zusätzlich photophysikalisch untersucht. Außerdem wurden alle Derivate elektrochemisch untersucht.

Im Folgenden werden die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nur von ausgewählten Beispielen und anhand der Signale der CH₂-Gruppe besprochen, weil der Einfluss durch die Hydroxy-Gruppe und den Bromsubstituenten auf die Methylen-Gruppe am stärksten ist und die Substituenten R¹ nur einen geringen Einfluss auf die Signale der aromatischen Protonen und Kohlenstoffkerne besitzen (Abbildung 43).

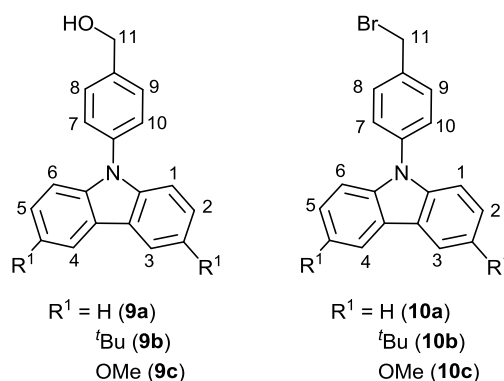


Abbildung 43: Vereinfachter Lokantensatz der Carbazolderivate **9** und **10** zur Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Die Signale der Methylen-Gruppen der Verbindungen **9a-c** und **10a-c** wurden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum verglichen. Einerseits fällt auf, dass die unterschiedlichen Gruppen am Carbazol nur einen sehr geringen bis keinen Einfluss auf die Methylen-Gruppe besitzen (Tabelle 16). Andererseits besitzt die Gruppe, welche direkt an die Methylen-Gruppe gebunden ist, einen starken Einfluss. So sind die Signale der Protonen der Methylen-Gruppe bei den Verbindungen **9** im ^1H -NMR-Spektrum bei ca. δ 4.83 und die Signale der Protonen der Methylen-Gruppe bei den Verbindungen **10** bei δ 4.62. Dieselbe, allerdings stärker ausgeprägte Tieffeldverschiebung lässt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachten. Aus diesem Grund liegen die Signale der Kohlenstoffkerne bei den Verbindungen **9** bei δ 65.1 und die Signale der Kohlenstoffkerne bei den Verbindungen **10** bei ca. δ 33.0 (Tabelle 16).

Tabelle 16: ^1H -NMR- und ^{13}C -Verschiebungen, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten der Methylen-Gruppe H^{11} der Verbindungen **9a-c** und **10a-c** (aufgenommen in CDCl_3 , 600 MHz, 298 K).

	[4-(Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivate			9-[4-(Bromomethyl)phenyl]carbazolderivate		
	9			10		
	9a	9b	9c	10a	10b	10c
H^{11} [δ]	4.84 (s, 2 H)	4.83 (s, 2 H)	4.80 (s, 2 H)	4.62 (s, 2 H)	4.62 (s, 2 H)	4.60 (s, 2 H)
C^{11} [δ]	65.1 (CH_2)	65.1 (CH_2)	65.0 (CH_2)	32.9 (CH_2)	33.1 (CH_2)	33.1 (CH_2)

Elektrochemische Eigenschaften der Verbindungen 6 und 8-10

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Carbazolderivate **6** und **8-10** wurden die in Abbildung 44 dargestellten Moleküle cyclovoltametrisch untersucht.

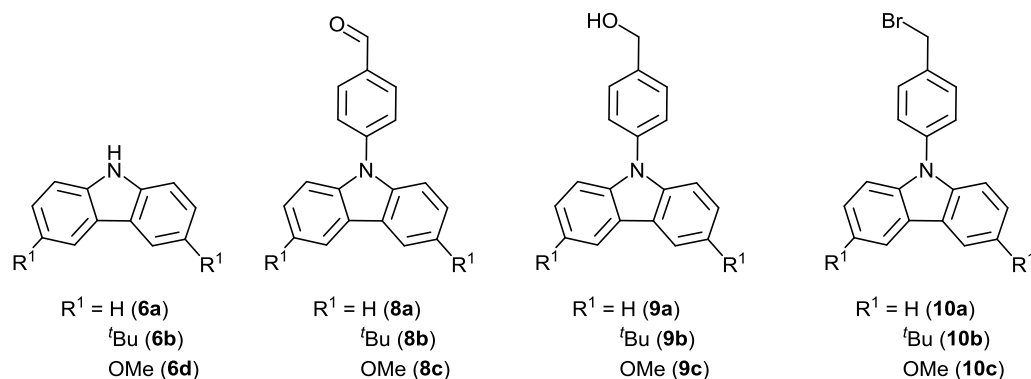


Abbildung 44: Übersicht der untersuchten Carbazolderivate **6** und **8-10**.

Alle Carbazolderivate **6** und **8-10** besitzen ein reversibles Oxidationspotential $E_0^{0/+1}$ zwischen 900 und 1500 mV (Abbildung 45).

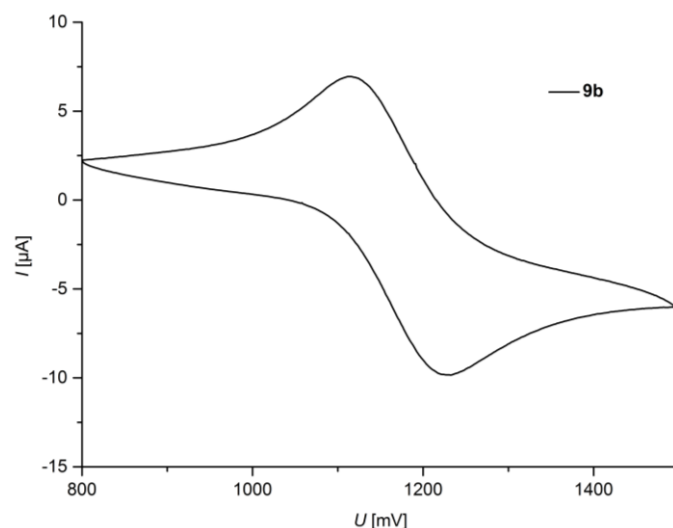


Abbildung 45: Exemplarisches Cyclovoltammogramm von **9b** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $v = 100 \text{ mV/s}$, 20°C .

Die Methoxyderivate **6d**, **8c**, **9c** und **10c** besitzen zusätzlich noch ein zweites irreversibles Oxidationspotential $E_0^{+1/+2}$ bei 1670-1790 mV (Abbildung 46).

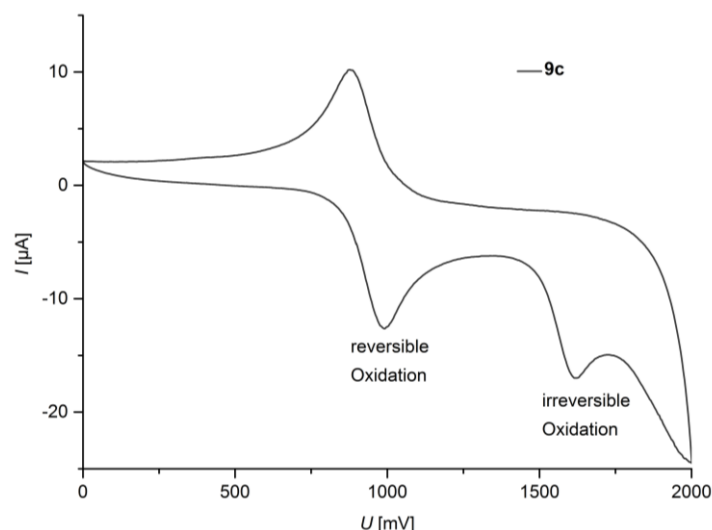


Abbildung 46: Cyclovoltammogramm von **9c** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $v = 100 \text{ mV/s}$, 20°C).

Werden die Werte innerhalb der jeweiligen Gruppen verglichen um den Einfluss der Gruppen in 3 und 6 Position zu untersuchen, erkennt man einen starken Einfluss. Bei allen vier Molekülgrundstrukturen nimmt das Oxidationspotential mit der Einführung von elektronenschiebenden Gruppen um ca. 300-400 mV ab. So liegt das Oxidationspotential $E_0^{0/+1}$ von 9H-Carbazol (**6a**) bei 1277 mV, von 3,6-Di-*tert*-butyl-9H-carbazol (**6b**) 100 mV geringer bei 1160 mV und von 3,6-Dimethoxy-9H-carbazol (**6d**) bereits bei 921 mV (Tabelle 17). Diese kathodische Verschiebung des Oxidationspotentials ist bei den [4-(Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivaten **9a-c** mit einer Differenz von 440 mV am stärksten. Auch das zweite irreversible Oxidationspotential erfährt diese Verschiebung. Aus diesem Grund kann es bei den Derivaten mit den Methoxy-Substituenten detektiert werden und bei den anderen Derivaten liegt es außerhalb des Messbereichs.

Werden die Moleküle mit den gleichen Substituenten untereinander verglichen, besitzt das 9H-Carbazolderivat **6** jeweils das niedrigste Oxidationspotential. Durch die Einführung der Benzaldehyd-Gruppe bei den Verbindungen **8** steigt das Oxidationspotential um ca. 150-200 mV. Wird der Aldehyd zum Alkohol reduziert, sinkt es wiederum um ca. 100 mV (Tabelle 17).

Tabelle 17: Elektrochemische Eigenschaften der Carbazolderivate **6** und **8-10**.^[a]

	$E_0^{0/+1}$	$E_0^{+1/+2}$
6a	1280	-
6b	1160	-
6d	920	1680 ^[b]
8a	1450	-
8b	1300	-
8c	1070	1790 ^[b]
9a	1400	-
9b	1180	-
9c	950	1670 ^[b]
10a	1290	-
10b	1220	-
10c	1000	1720 ^[b]

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293\text{ K}$, Elektrolyt: NBu₄PF₆, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ [mV] mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ als Standard.

[b] Irreversibles Potential.

Photophysikalische Eigenschaften von Verbindung **8c**

Aufgrund der elektronenziehenden Aldehyd-Gruppe und der elektronenschiebenden Methoxy-Gruppe stellt Verbindung **8c** ein Donor-Akzeptor-Molekül dar (Abbildung 47) und erscheint sowohl im Feststoff als auch in Lösung gelb.

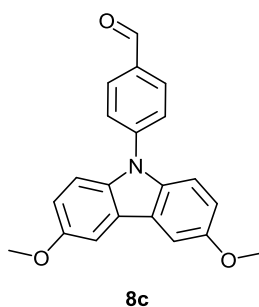


Abbildung 47: 4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)benzaldehyd (**8c**).

Das Molekül besitzt zwei Absorptionsmaxima bei 309 und 368 nm. Das Maximum bei 309 nm besitzt mit 22200 L·mol⁻¹·cm⁻¹ den höchsten Extinktionskoeffizienten. Das zweite Maximum bei 368 nm besitzt dagegen einen Extinktionskoeffizienten von 17900 L·mol⁻¹·cm⁻¹ (Abbildung 48). Das Molekül **8c** ist nicht fluoreszent.

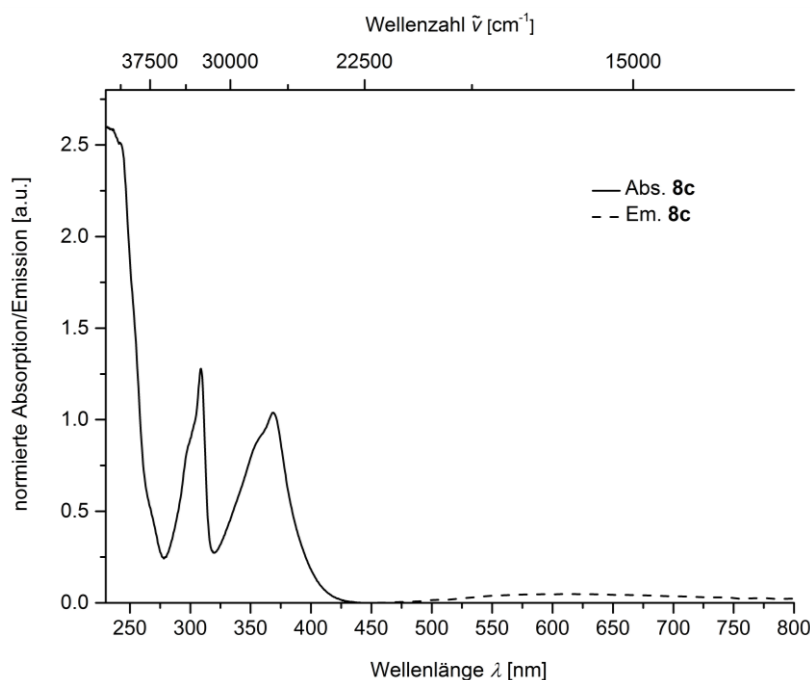
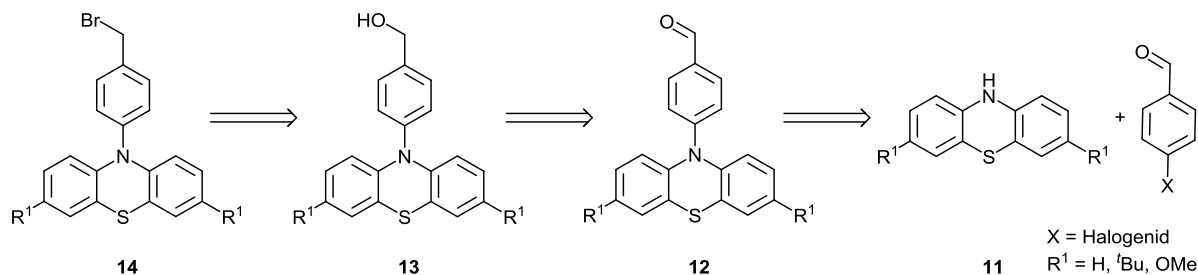


Abbildung 48: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) des 4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)benzaldehyds (**8c**), aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{exc} = 370$ nm aufgenommen.

5.4.4. Synthese und Eigenschaften der Phenothiazinderivate **11-14**

Die folgenden Phenothiazinderivate wurden synthetisiert und charakterisiert. Dabei wurden sowohl die Phenothiazinderivate mit freiem NH **11**, als auch die 10-[4-(Brommethyl)phenyl]carbazolderivate **14** hergestellt (Schema 49). Zur Vergleichbarkeit wurden dieselben Gruppen wie bei den Carbazolderivaten **6** und **8-10** eingeführt.

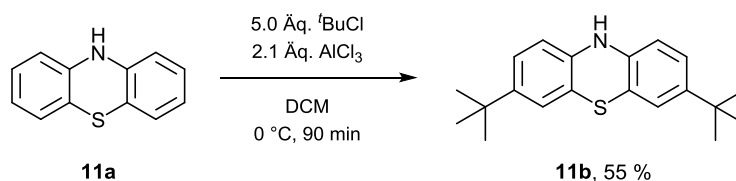


Schema 49: Retrosynthetische Analyse der hergestellten Phenothiazinderivate **11-14**.

5.4.4.1. Synthese der Phenothiazinderivate 11-14

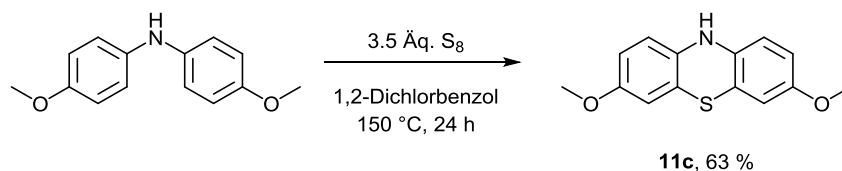
Derivatisierung von 10H-Phenothiazin in 3,7-Position

Mithilfe der *Friedel-Crafts*-Alkylierung^[89] konnte das 3,7-Di-*tert*-butyl-10H-phenothiazin (**11b**) in 55 % Ausbeute hergestellt werden (Schema 50).



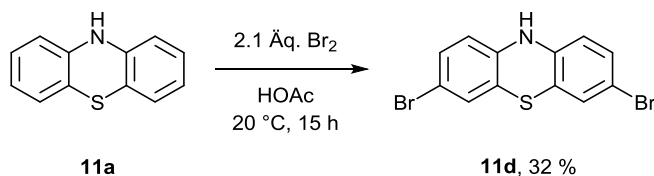
Schema 50: Herstellung von 3,7-Di-*tert*-butyl-10H-phenothiazin (**11b**) mithilfe der *Friedel-Crafts*-Alkylierung.^[89]

Das Methoxy-Derivat **11c** konnte durch Schwefelinsertion am Bis(4-methoxyphenyl)amin^[90] in 63 % Ausbeute hergestellt werden (Schema 51).



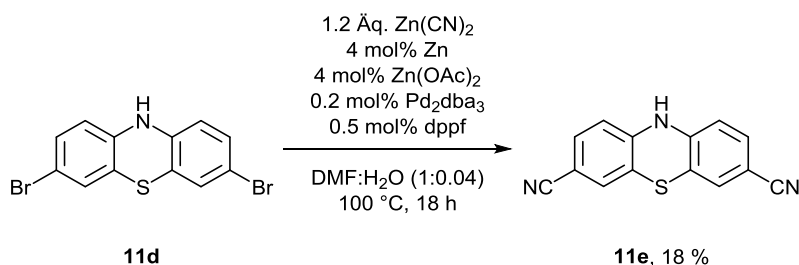
Schema 51: Synthese von 3,7-Dimethoxy-10H-phenothiazin (**11c**).^[90]

Zur weiteren Derivatisierung wurde 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin (**11d**) mithilfe von elementarem Brom hergestellt.^[91] Das Produkt konnte in 32 % Ausbeute erhalten werden (Schema 52).



Schema 52: Bromierung von 10H-Phenothiazin (**11a**).^[91]

Die Cyanierung wurde wie die Cyanierung des Carbazolderivats **6c** mit Zink(II)cyanid^[87] durchgeführt. Bei der Reaktion konnte 18 % Ausbeute erhalten werden (Schema 53).



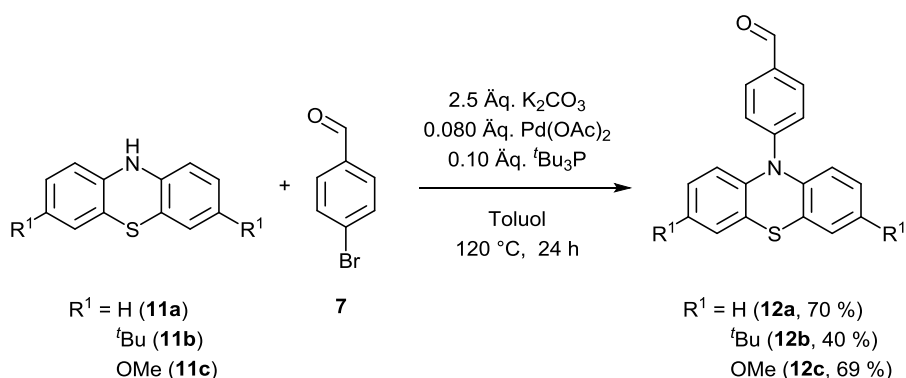
Schema 53: Cyanierung von 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin (**11d**).

Zuletzt sollte ebenfalls 3,7-Di(pyrrolidin-1-yl)-10H-phenothiazin synthetisiert werden, dieses konnte allerdings wie das entsprechende Carbazolderivat, trotz verschiedener Reaktionsbedingungen und verschiedenen Reaktionstypen, wie *Ullmann*-Kupplung und

Buchwald-Hartwig-Kupplung, nicht erhalten werden. Meistens ergaben diese Reaktionen keinen Umsatz.

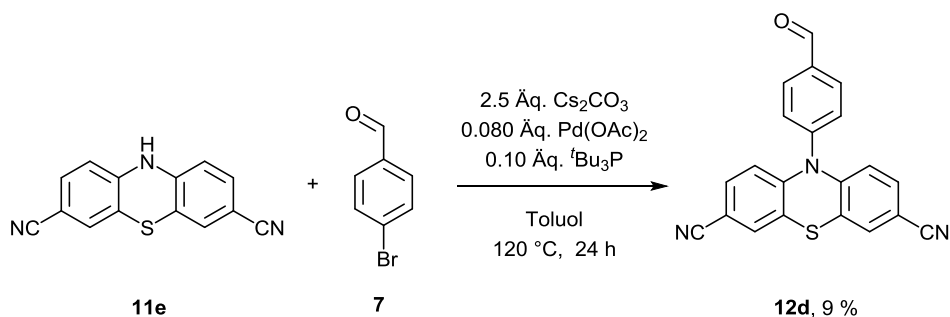
Buchwald-Hartwig-Kupplung der 10H-Phenothiazinderivate 11

Die, bei den 9H-Carbazolderivaten **6** eingesetzte *Ullmann-Kupplung*, führte bei den 10H-Phenothiazinderivaten **10** zu keinem Umsatz. Aus diesem Grund wurde eine *Buchwald-Hartwig-Kupplung* verwendet. Diese konnte anhand des 10H-Phenothiazins **11a** mithilfe von Palladium(II)acetat und dem Liganden Tri-*tert*-butylphosphan in 70 % Ausbeute durchgeführt werden.^[92] Diese Reaktionsbedingungen konnten auf die weiteren Beispiele in 40-69 % Ausbeute angewendet werden (Schema 54).



Schema 54: *Buchwald-Hartwig-Kupplung* von 10H-Phenothiazinderivaten **11** mit 4-Brombenzaldehyd (**7**).^[92]

Das 10H-Phenothiazin-3,7-dicarbonitril (**11e**) konnte nicht mithilfe dieser Reaktionsbedingungen und verschiedener anderer mit 4-Brombenzaldehyd (**7**) verknüpft werden. Erst der Wechsel der Base zu Cäsiumcarbonat führte zur Reaktion (Schema 55).

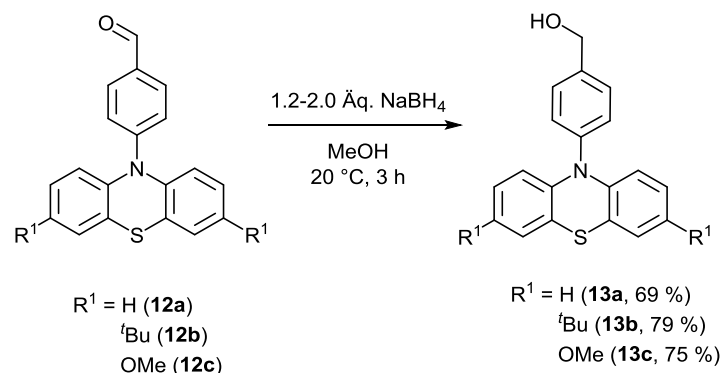


Schema 55: *Buchwald-Hartwig-Kupplung* von 10H-Phenothiazin-3,7-dicarbonitril (**11e**) mit 4-Brombenzaldehyd (**7**).

Aufgrund der niedrigen Ausbeute durch den elektronenziehenden Effekt der Cyano-Gruppen wurde dieses Derivat nicht für die Synthese der weiteren Stufen verwendet.

Reduktion der 4-(Phenothiazin-10-yl)benzaldehydderivate **12**

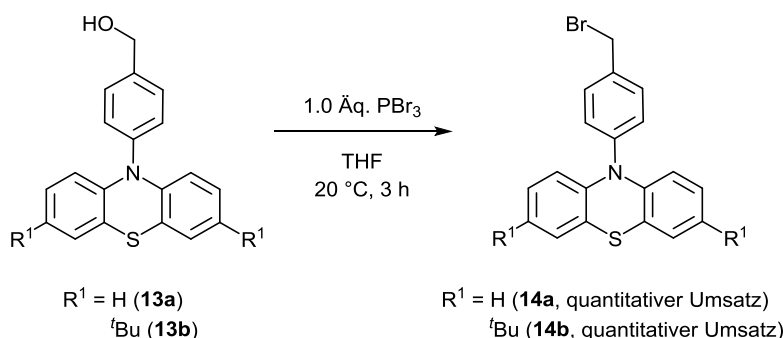
Die anschließende Reduktion wurde analog den entsprechenden Carbazolderivaten **8** mit Natriumborhydrid durchgeführt. Die [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivate **13a-c** konnten in Ausbeuten von 69-79 % erhalten werden (Schema 56).



Schema 56: Synthese der [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivate **13**.

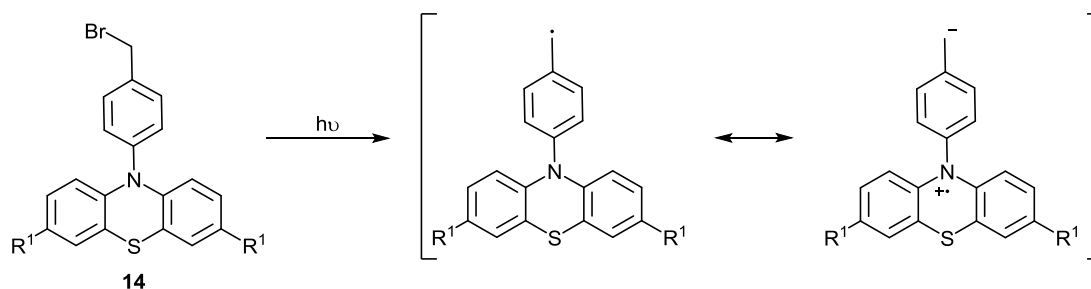
Bromierung der [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivate **13**

Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen für die Synthese der 9-[4-(Brommethyl)phenyl]-carbazolderivate **10** sollten die [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivate **13** bromiert werden. Nach 23 Stunden konnte kaum Produkt detektiert werden, daher wurde die Reaktionszeit auf drei Stunden verkürzt und das Produkt **14** konnte bei den verschiedenen Beispielen **14a-b** mit quantitativem Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden (Schema 57).



Schema 57: Synthese der 9-[4-(Brommethyl)phenyl]phenothiazinderivate **14**.

Die Produkte **14** konnten allerdings nicht isoliert werden, da diese instabil bei längerer Exposition an Luft, und in Kontakt mit Säuren und Basen sind. Aus diesem Grund ist eine chromatographische Isolierung nicht möglich. Bei einer Umkristallisation zersetzt sich das Produkt **14** durch die erhöhte Temperatur. Die Bromderivate **14** sind zusätzlich auch lichtempfindlich. Durch Licht wird die Brom-Kohlenstoffbindung gespalten und ein benzylisches Radikal entsteht. Dieses wird durch das Phenothiazin, welches stabile Radikalkationen bilden kann,^[93] zusätzlich stabilisiert (Schema 58).



Schema 58: Photochemische Bildung des benzylichen Radikals.

Das Radikal oligomerisiert bzw. polymerisiert anschließend. Dieser Vorgang kann mit bloßem Auge verfolgt werden: Die Verbindungen **14** sind farblose Öle, löslich in vielen organischen Lösungsmitteln. Nach kurzzeitigem Lichteinfall bilden sich farblose Feststoffe, welche unlöslich in allen Lösungsmitteln sind.

5.4.4.2. Struktur und Eigenschaften der Phenothiazinderivate 11-14

Die Struktur der Phenothiazinderivate **11-14** wurde eindeutig durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Von den 9-[4-(Brommethyl)phenyl]phenothiazinderivaten **14** wurden hochaufgelöste Massenspektren angefertigt. Bei den Derivaten **12a** und **12b** handelt es sich um gelbe Feststoffe, aus diesem Grund wurden diese zusätzlich photophysikalisch untersucht. Alle hergestellten Beispiele – abgesehen von den instabilen 9-[4-(Brommethyl)phenyl]phenothiazinderivate **14** – wurden außerdem elektrochemisch untersucht.

Elektrochemische Eigenschaften der Verbindungen 11-13

Die in Abbildung 49 dargestellten Phenothiazinderivate **11-13** wurden cyclovoltametrisch untersucht.

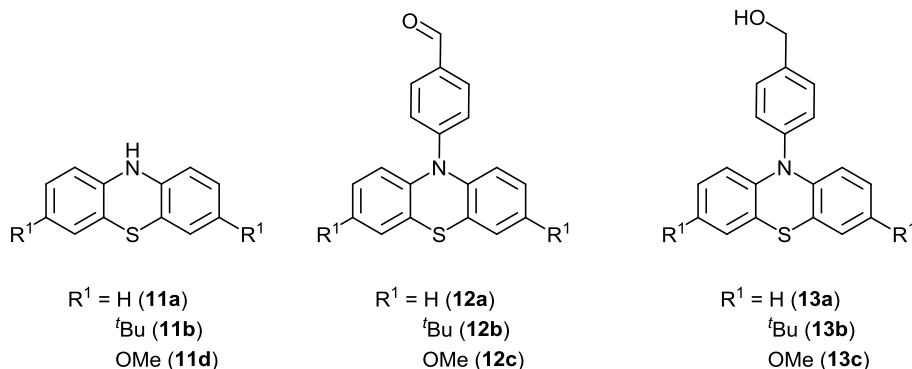


Abbildung 49: Phenothiazinderivate **11-13**, welche elektrochemisch untersucht wurden.

Alle untersuchten Substanzen besitzen zwei reversible Oxidationspotentiale, wobei das erste jeweils im Bereich von 400-850 mV liegt und das zweite zwischen 940 und 1600 mV (Abbildung 50).

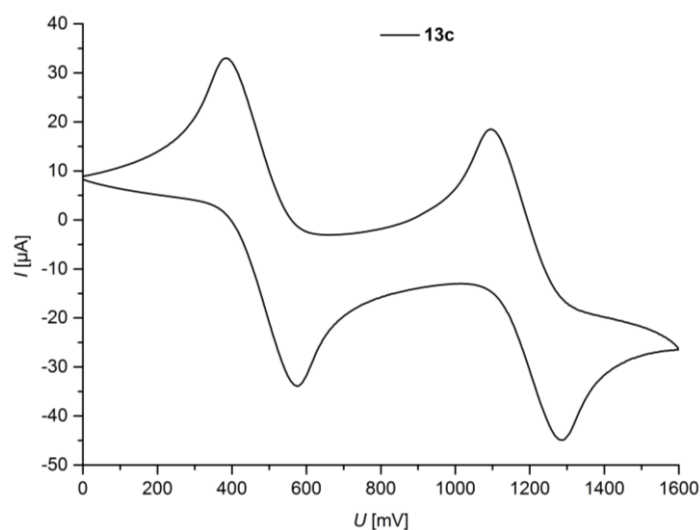


Abbildung 50: Exemplarisches Cyclovoltammogramm von **13c** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $v = 100$ mV/s, 20 °C).

Werden die Substanzen innerhalb einer Gruppe miteinander verglichen, fällt auf, dass mit zunehmendem Donorcharakter der Substituenten in 3,7-Position beide Oxidationspotentiale sinken (Tabelle 18). Bei den 10H-Phenothiazinderivaten **11** sinkt das erste Oxidationspotential um 300 mV und das zweite um 400 mV. Dieser Trend ist bei den 4-(Phenothiazin-10-yl)benzaldehydderivaten **12** und [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]-methanolderivaten **13** schwächer ausgeprägt, aber dennoch deutlich.

Werden die Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten am Phenothiazin untereinander verglichen, fällt auf, dass die 10H-Phenothiazinderivate **11** die niedrigsten

Oxidationspotentiale besitzen. Diese steigen durch die Einführung der Benzaldehyd-Gruppe um ca. 200 mV. Durch die Reduktion zur Hydroxy-Gruppe sinkt es wiederum.

Im Vergleich mit den entsprechenden Carbazolderivaten **6** und **8-10** (Vgl. Kapitel 5.4.3.2, Seite 76) liegt das erste Oxidationspotential bei den Phenothiazinderivaten **11-13** wesentlich niedriger.

Tabelle 18: Elektrochemische Eigenschaften der Phenothiazinderivate **11-13**.^[a]

	$E_0^{0/+1}$	$E_0^{+1/+2}$
11a	680	1350
11b	500	1180
11c	390	940
12a	850	1420
12b	720	1430
12c	660	1220
13a	740	1590
13b	590	1400
13c	570	1260

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, Elektrolyt: NBu₄PF₆, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ [mV] mit [FeCp*₂]/[FeCp*₂]⁺ als Standard.

[b] Irreversibles Potential.

Photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen **12a** und **12b**

Durch den Akzeptorcharakter der Aldehyd-Gruppe handelt es sich bei den Verbindungen **12a** und **12b** um Donor-Akzeptor-Moleküle (Abbildung 51). Dadurch erscheinen diese Moleküle sowohl im Festkörper als auch in Lösung leicht gelb. **12a** und **12b** sind nicht fluoreszent.

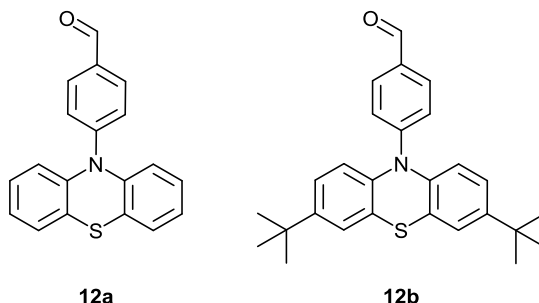


Abbildung 51: Phenothiazinderivate **12a** und **12b**.

Die Derivate **12a** und **12b** wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Beide Verbindungen besitzen zwei Absorptionsmaxima. Das längstwellige Maximum befindet sich bei ca. 330 nm und erfährt durch die *tert*-Butyl-Gruppen in Verbindung **12b** eine leichte

bathochrome Verschiebung. Das kurzwellige Maximum liegt bei ca. 250 nm. In Verbindung **12b** erscheint dieses aufgespalten in zwei Banden (Abbildung 52).

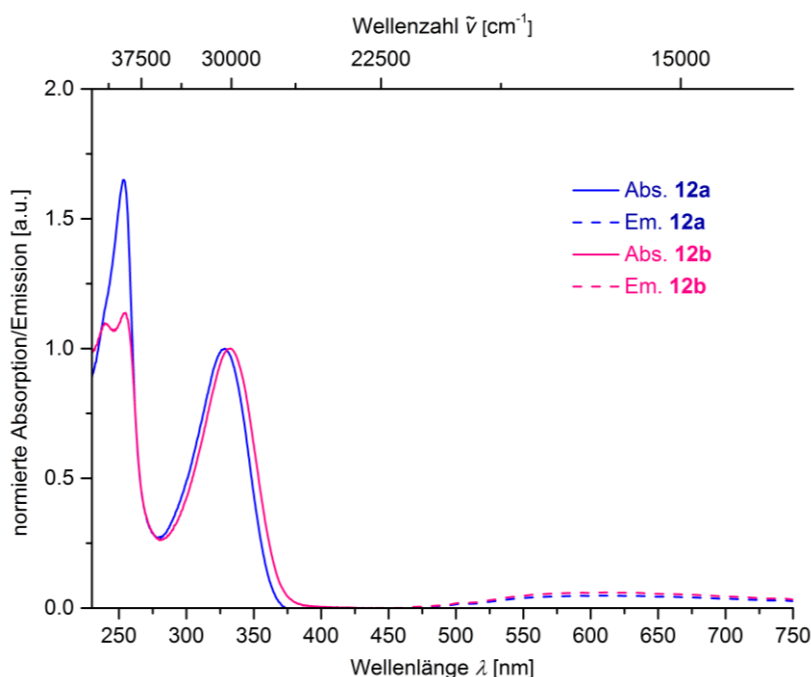


Abbildung 52: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von den 4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (**12a**) und 4-(3,7-Di-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (**12b**), aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{exc} = 330$ nm aufgenommen.

In Tabelle 19 sind die entsprechenden Absorptionsmaxima samt Extinktionskoeffizienten dargestellt.

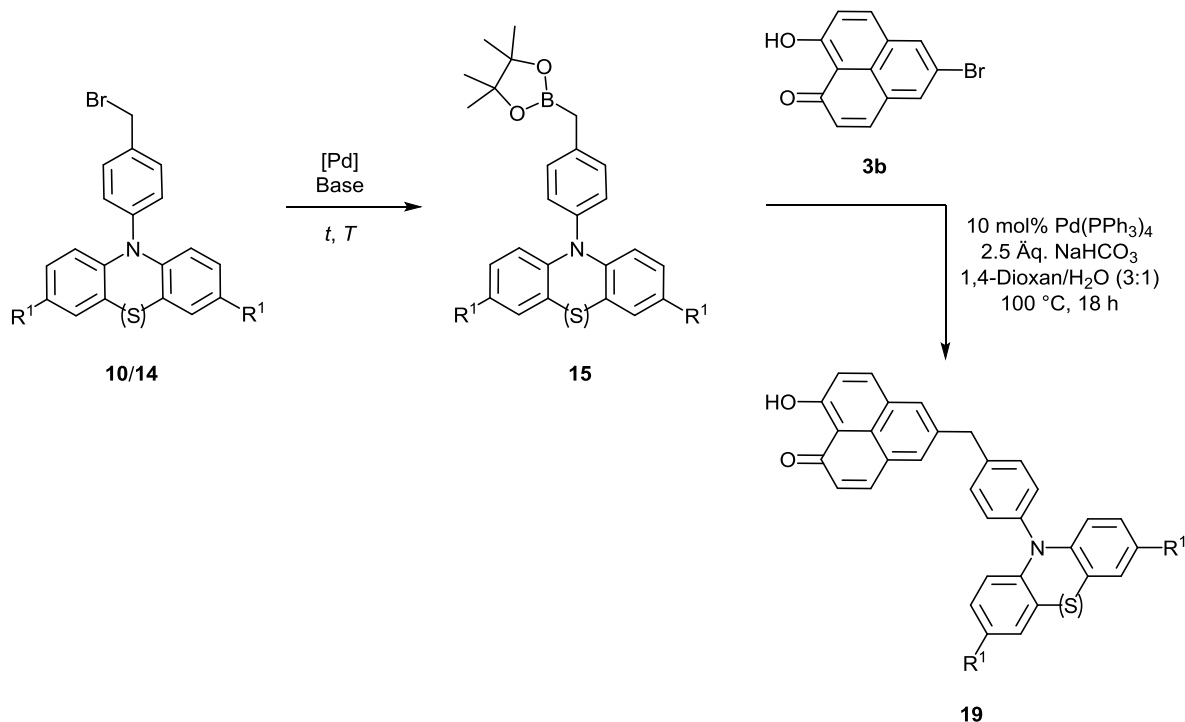
Tabelle 19: Absorptionsmaxima λ_{max} mit den zugehörigen Extinktionskoeffizienten ε von **12a** und **12b**.

Eintrag	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm]
		$(\varepsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])^{[a]}$
1	12a	254 (28600), 329 (17300)
2	12b	240 (23900), 255 (24800), 333 (21800)

[a] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{12}) = 10^{-5}$ M.

5.4.5. Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** mittels *Suzuki*-Kupplung

Eine Methode zur Herstellung der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** ist die *Suzuki*-Kupplung (Schema 59). Die Reaktionsbedingungen für die *Suzuki*-Kupplung von 5-Brom-9-HP (**3b**) mit arylischen Boronsäuren wurden bereits optimiert (siehe Kapitel 5.3, Seite 39). Die Boronsäuren sind nicht kommerziell erhältlich und müssen erst hergestellt werden.

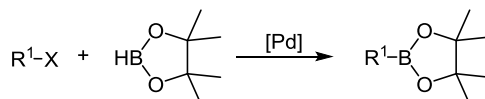


Schema 59: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** mittels *Suzuki*-Kupplung.

5.4.5.1. Versuche zur Synthese der benzylichen Boronsäuren

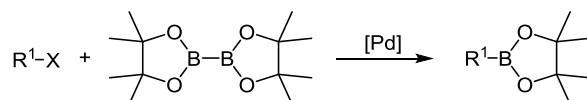
Die drei synthetisch bedeutsamsten Borylierungsmethoden sind die *Masuda*- und *Miyaura*-Borylierung und die BLEB-Sequenz (Bromine-Lithium-Exchange-Borylation).

Bei der *Masuda*-Borylierung handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion, welche Alkoxyhydroborane wie beispielsweise Pinakolylboran mit arylischen oder benzylichen Halogeniden umsetzt (Schema 60; siehe Kapitel 5.3.3, Seite 42).^[63a]



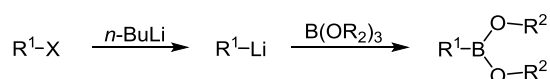
Schema 60: Allgemeines Prinzip der *Masuda*-Borylierung.^[63a]

Die *Miyaura*-Borylierung ist ebenfalls eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion, welche Bis(pinakol)diboran mit arylischen oder benzyllischen Halogeniden umsetzt (Schema 61).



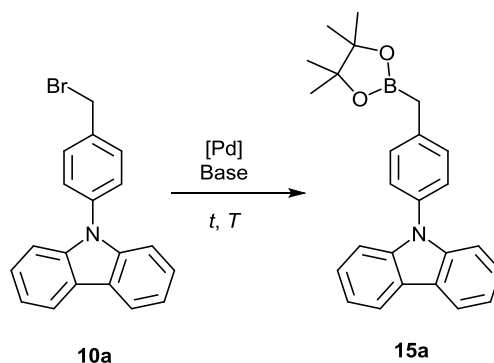
Schema 61: Allgemeines Prinzip der *Miyaura*-Borylierung.^[94]

Bei der BLEB-Sequenz handelt es sich um einen Halogen-Lithium-Austausch – um die Reaktivität des Kohlenstoffatoms zu erhöhen – mit nachfolgender Borylierung. Dazu wird meistens Trimethylborat verwendet, außerdem wird im Anschluss eine Umesterung zum stabileren Pinakolsäureester durchgeführt.^[95]



Schema 62: Allgemeines Prinzip der BLEB-Sequenz.

Die Versuche zur Borylierung wurden anhand des 9-[4-(Brommethyl)phenyl]-9*H*-carbazols (**10a**) durchgeführt (Schema 63).



Schema 63: Allgemeine Reaktionsbedingungen zur Borylierung von 9-[4-(Brommethyl)phenyl]-9*H*-carbazol (**10a**).

Bei der *Masuda*-Borylierung von 9-[4-(Brommethyl)phenyl]-9*H*-carbazol (**10a**) mit Pinakolboran wurden verschiedene Reaktionsbedingungen wie unterschiedliche Katalysatoren $\text{Pd(PPh}_3)_4$ oder PdCl_2 mit dppf als Ligand, mit der Base Triethylamin in 1,4-Dioxan bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und -zeiten ausprobiert, jedoch führte keine Reaktion zum gewünschtem Produkt **15a**. Eine Ein-Topf-Reaktion über die *Masuda*-Borylierung-*Suzuki*-Kupplung führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt **19g**. Die Synthese des Produktes **15a** über die *Miyaura*-Borylierung mithilfe von Bis(pinakol)diboran führte ebenfalls trotz diverser Reaktionsbedingungen nicht zum gewünschten Produkt. Es wurden verschiedene Katalysatoren wie $\text{Pd(PPh}_3)_4$, PdCl_2 mit dppf als Ligand und Pd(dba)_2 mit P(2,6-MeOPh)_3 als Ligand, unterschiedliche Basen wie KOAc und K_2CO_3 und verschiedene Lösungsmittel wie Toluol und 1,4-Dioxan eingesetzt. Ebenfalls wurde die Reaktion bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und -zeiten durchgeführt.

Jedoch führte bereits die Lithiierung zu dem homogekuppeltem Produkt 1,2-Bis[4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]ethan (**16b**) (Abbildung 54). Die Verbindung **16b** ist auch bei wesentlich kürzeren Reaktionszeiten (10 min) das Hauptprodukt.

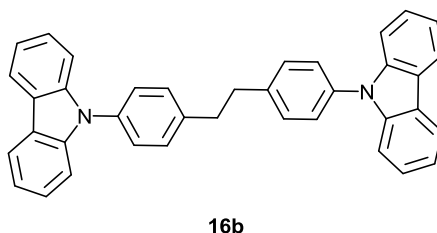
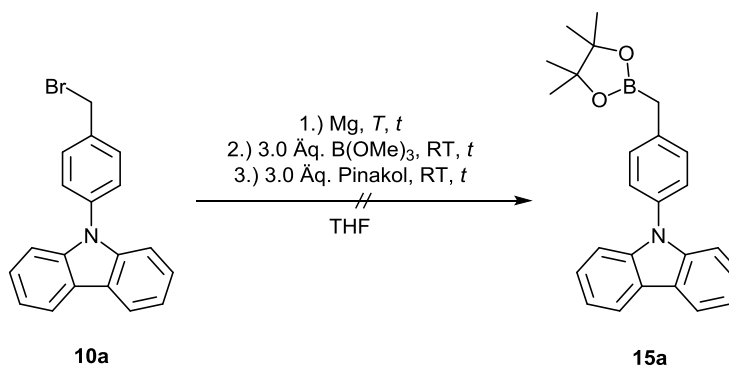


Abbildung 54: Homogekuppeltes Produkt 1,2-Bis[4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]ethan (**16b**).

Anstelle der Lithiierung kann auch eine *Grignard*-Reaktion durchgeführt werden. Dadurch wird die Reaktivität des Kohlenstoffzentrums im Vergleich zu der lithiierten Spezies herabgesetzt und die Homokupplung sollte langsamer ablaufen (Schema 66).

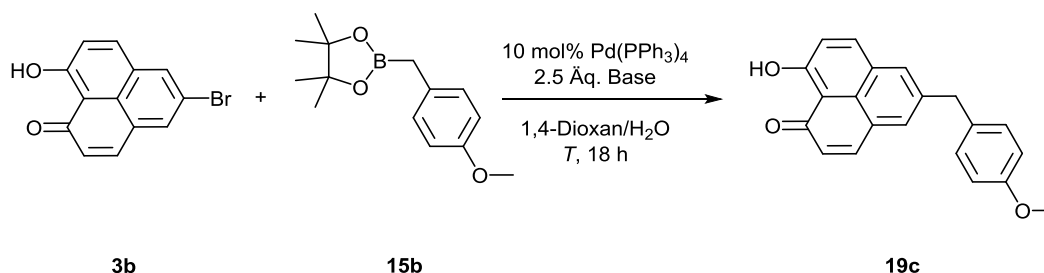


Schema 66: BLEB-Sequenz mithilfe der *Grignard*-Reaktion.

Auch bei der *Grignard*-Reaktion ist das durch die Homokupplung entstehende Produkt **16b** begünstigt. Der erste Reaktionsschritt, also die *Grignard*-Reaktion, wurde mithilfe von ^1H -NMR-Spektren verfolgt und bereits nach 20 min liegt ausschließlich 30 % Produkt **16b** und keine *Grignard*-Verbindung vor. Nach 50 min hat sich das Edukt **10a** vollständig zu dem 1,2-Bis[4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]ethan **16b** umgesetzt. Die *Grignard*-Verbindung konnte nicht nachgewiesen werden, ist dementsprechend sehr reaktiv und reagiert sofort mit dem Edukt. Mit der Senkung der Reaktionstemperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark verlangsamt und die Reaktion kommt zum Stillstand.

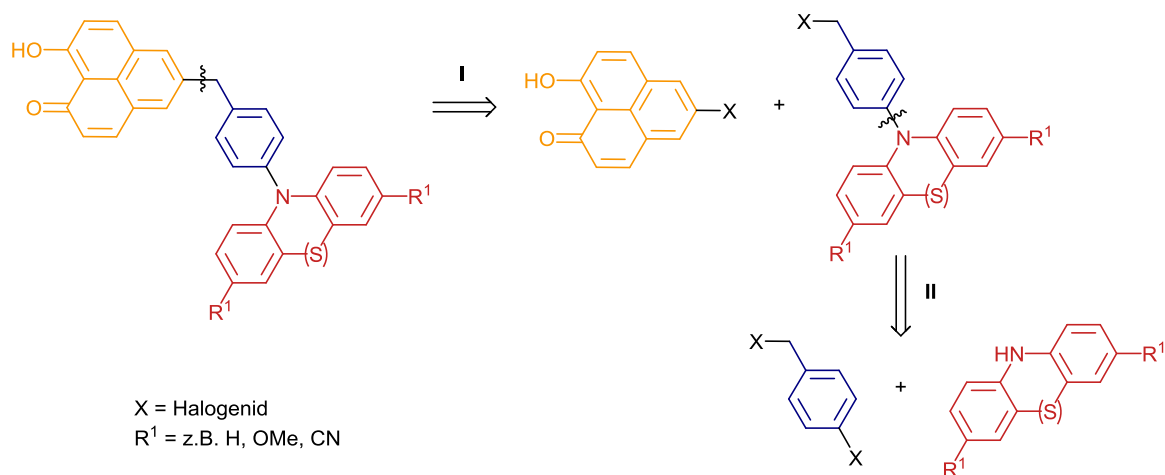
5.4.5.2. Suzuki-Kupplung mit benzylicchen Boronsäureestern

Die Synthese der Carbazolboronsäureester **15a** führte zwar nicht zum gewünschten Produkt, dennoch wurden Versuche zur *Suzuki*-Kupplung von 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) mit benzylicchen Boronsäureestern durchgeführt. Als Boronsäureester wurde das kommerziell erhältliche 2-(4-Methoxybenzyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboran (**15b**) verwendet (Schema 67).



Schema 67: Allgemeine Reaktionsbedingungen zur Synthese von 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1*H*-phenalen-1-on (**19c**).

Für diese Reaktion wurden Optimierungsversuche unternommen, weil mit dem 5-Brom-9-HP (**3b**) und den benzylicchen Boronsäureestern die Bindung über die erste Syntheseroute **a** geknüpft werden kann (**II**) (Schema 68, Vgl. Kapitel 5.4.2, Seite 70).



Schema 68: Retrosynthetische Analyse **a** von den nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systemen mit Bindungsbruch am Carbazol/Phenothiazin. Gelb: Akzeptor, blau: Linker, rot: Donor.

Die *Suzuki*-Kupplung mit den bereits etablierten Reaktionsbedingungen führte zu keinem Umsatz (Tabelle 20, Eintrag 1). Es konnten ausschließlich die Edukte im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Die Variation der Base und Steigerung der Basizität, ebenso wie die Erniedrigung der Reaktionstemperatur führte ebenfalls zu keinem Umsatz (Tabelle 20, Eintrag 2-5). Auch bei der Veränderung des Katalysators zu wesentlich aktiveren Katalysatorsystemen konnte ausschließlich Edukt nachgewiesen werden (Tabelle 20, Eintrag 6-7). Auch andere für die benzyliche Boronsäure **15b** typische Reaktionsbedingungen ergaben keinen Umsatz.^[96]

Tabelle 20: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1*H*-phenalen-1-on (**19c**).

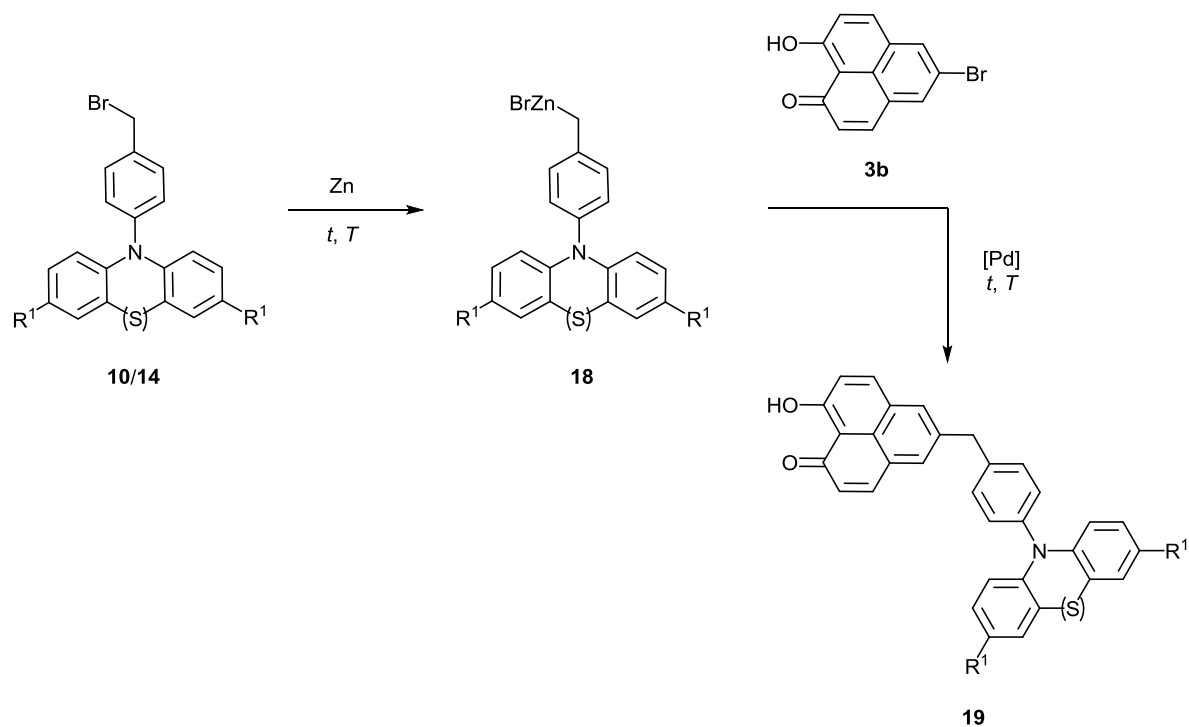
Eintrag	Bedingungen			Produkt 19c ^[a]
	Katalysator	Base	<i>T</i>	
1	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	NaHCO ₃	100 °C	_ ^[b]
2	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	K ₂ CO ₃	100 °C	_ ^[b]
3	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	Cs ₂ CO ₃	100 °C	_ ^[b]
4	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	CsF	100 °C	_ ^[b]
5	10 mol% Pd(PPh ₃) ₄	NaHCO ₃	70 °C	_ ^[b]
6	10 mol% PdCl ₂ 20 mol% dppf	NaHCO ₃	100 °C	_ ^[b]
7	10 mol% PdCl ₂ 20 mol% SPhos	NaHCO ₃	100 °C	_ ^[b]
8	10 mol% PdCl ₂ 20 mol% cataCXium [®] AHI	NaHCO ₃	100 °C	_ ^[b]

[a] Der Umsatz wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

[b] Es konnte ausschließlich Edukt nachgewiesen werden.

5.4.6. Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** mittels *Negishi*-Kupplung

Als Alternative zur *Suzuki*-Kupplung wurde die *Negishi*-Kupplung etabliert. Bei der *Negishi*-Kupplung werden die entsprechenden Halogenderivate in die Halogenzinkverbindungen überführt und anschließend in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit dem 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) verknüpft (Schema 69).

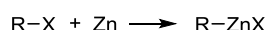


Schema 69: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** mittels *Negishi*-Kupplung.

5.4.6.1. Kenntnisstand und Literaturübersicht zur *Negishi*-Kupplung

Bei der *Negishi*-Kupplung handelt es sich um eine palladium- oder nickelkatalysierte Kreuzkupplung, welche gemeinsam mit der *Suzuki*-Kupplung 2010 mit einem Nobelpreis ausgezeichnet worden ist.^[61] Bei dieser Reaktion können zinkorganische Verbindungen ($RZnX$) mit Alkenyl-, Benzyl- oder Arylhalogeniden umgesetzt werden.^[97]

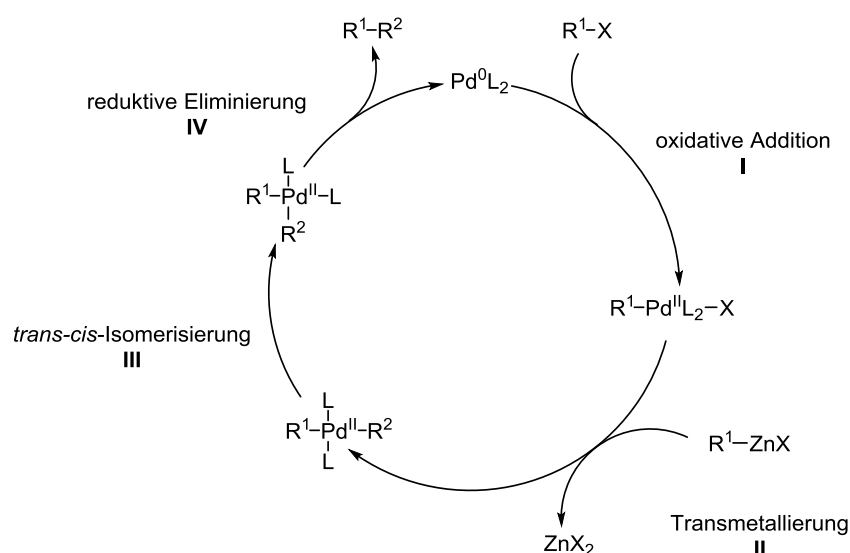
Diese Organozinkhalogenide $RZnX$ sind im Vergleich zu anderen Zinkorganylen am stabilsten (Vgl. Kapitel 5.6, Seite 147) und werden vorrangig direkt aus dem entsprechenden Halogenid mit Zinkpulver hergestellt (Schema 70).



Schema 70: Allgemeine Synthese von Organozinkhalogeniden.

Das Zinkpulver muss vorher aktiviert werden, indem die deaktivierende Oxidschicht entfernt wird. Dazu gibt es verschiedene Methoden.^[98] Einige physikalische Methoden sind beispielsweise die Ultraschallaktivierung,^[99] Zinkdampftechniken^[100] oder elektrochemische Aktivierung.^[101] Chemische Aktivierung kann durch Iod, Waschen mit Säure oder Base oder 1,2-Dibromethan durchgeführt werden.^[102] 1,2-Dibromethan ist ein sogenanntes Retrainment-Mitreisendes-Reagenz. Es reagiert mit dem Zink, die Oxidschicht wird gelockert, es entsteht Ethylen und das reaktive Zinkbromid, welches als Aktivierungsreagenz wirkt und die Reaktion initiiert.^[103]

Die *Negishi*-Kupplung verläuft nach demselben Reaktionsmechanismus wie die *Suzuki*-Kupplung ab (Vgl. Kapitel 5.3.1, Seite 39). Jedoch wird keine Base benötigt, da zur Transmetallierung bereits die reaktiven Organozinkhalogenide bereit stehen (Schema 71).

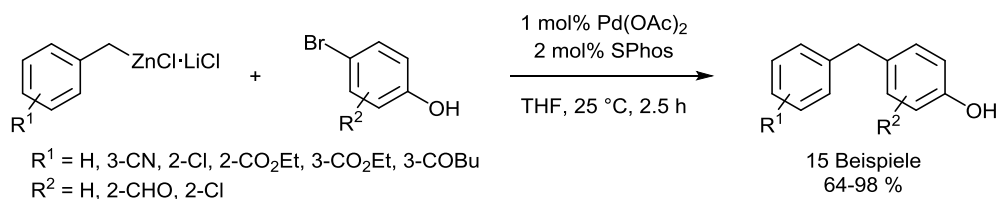


Schema 71: Reaktionsmechanismus der *Negishi*-Kupplung.

Durch die milden Reaktionsbedingungen können funktionelle Gruppen, welche instabil bei den basischen Bedingungen der *Suzuki*-Kupplung sind, eingesetzt werden. Das Organozinkhalogenid kann ebenfalls unter milden Reaktionsbedingungen synthetisiert

werden, dieses toleriert durch seine Reaktionsträgheit im Vergleich zu magnesium- oder lithiumorganischen Verbindungen ebenfalls viele funktionelle Gruppen. Ein Nachteil ist die Wasser- und Luftempfindlichkeit dieser Verbindungen.

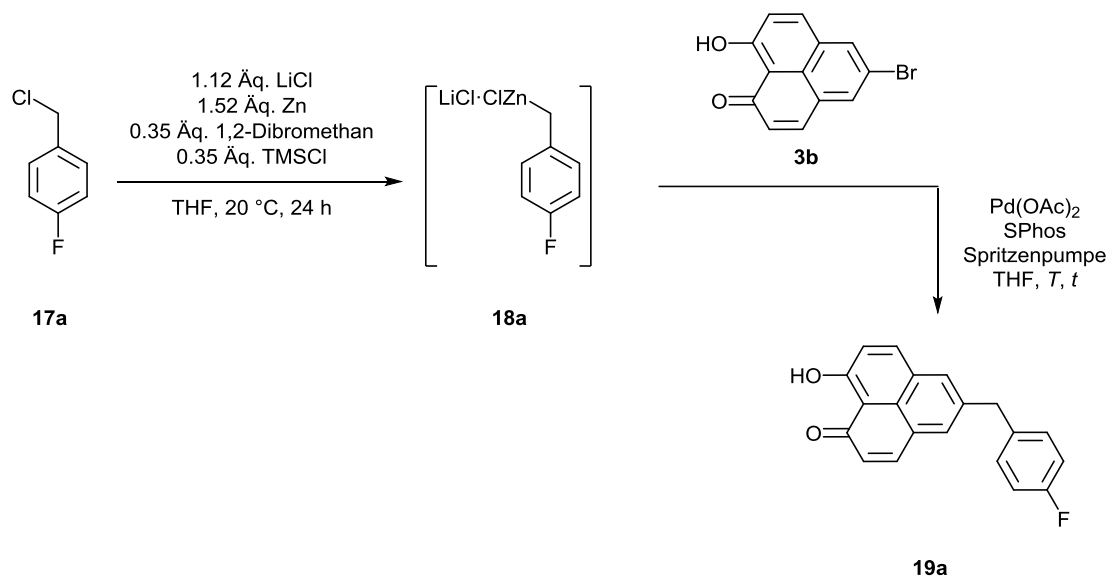
Die Gruppe um *Knochel* konnte die *Negishi*-Kupplung auf Systeme mit ungeschützten aciden Protonen wie Hydroxy- und Amino-Gruppen, anwenden und etablieren. Dabei wurden sowohl arylische, als auch benzyliche Organozinkhalogenide mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie Carbonsäureester, Ketone, Nitrile und Halogene eingesetzt. Die Produkte konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. In Schema 72 sind einige Beispiele dargestellt.^[104]



Schema 72: *Negishi*-Kupplung nach *Knochel* mit Derivaten mit aciden Protonen.^[104]

5.4.6.2. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Beispiele von *Knochel* und dem 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) wurden dessen Reaktionsbedingungen^[104] angewandt und für dieses System optimiert (Schema 73).



Schema 73: Allgemeine Reaktionsbedingungen zur Optimierung der *Negishi*-Kupplung mit 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**).

Durch die chelatisierenden Eigenschaften des Phenalenonderivats **3b** wurden die Reaktionen mit einer Katalysatormenge von 10 mol% Pd(OAc)₂ und 20 mol% SPhos durchgeführt, da sich diese Menge als optimal in der *Suzuki*-Kupplung erwiesen hat. Daraufhin wurden die Reaktionszeit und -temperatur optimiert, wobei zu jeder Reaktion das 4-Fluorbenzylzinkchlorid **18a** mittels Spritzenpumpe zu der Reaktionsmischung hinzugegeben wurde.

Nach dem die Reaktionsmischung 22 h bei 20 °C gerührt wurde, konnte nur 28 % des Produktes **19a** im ¹H-NMR nachgewiesen werden (Tabelle 21, Eintrag 1). Eine Erhöhung der Temperatur auf 65 °C brachte bereits 77 % Ausbeute (Tabelle 21, Eintrag 2). Die Reduzierung der Reaktionszeit auf sechs Stunden hat keinen Einfluss auf die Ausbeute (Tabelle 21, Eintrag 3). Bei einer weiteren Senkung der Reaktionszeit auf drei Stunden sinkt die Ausbeute auf 63 % (Tabelle 21, Eintrag 4).

Wird das 4-Fluorbenzylzinkchlorid **18a** ohne Spritzenpumpe langsam hinzugegeben, verringert sich die Ausbeute um 10 % (Tabelle 21, Eintrag 5).

Zuletzt wurde die Katalysatormenge optimiert. Bei 5 mol% Pd(OAc)₂ und 10 mol% SPhos sinkt die Ausbeute an Produkt **19a** stark (Tabelle 21, Eintrag 6). Eine Erhöhung auf 15 mol% Pd(OAc)₂ und 30 mol% SPhos bringt keine weitere Ausbeutesteigerung (Tabelle 21, Eintrag 7).

Tabelle 21: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese von 5-(4-Fluorbenzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**19a**).

Eintrag	Katalysator	<i>t</i>	<i>T</i>	Produkt 19a ^[a]
1 ^[b]	10 mol% Pd(OAc) ₂ 20 mol% SPhos	22 h	20 °C	28 %
2 ^[b]	10 mol% Pd(OAc) ₂ 20 mol% SPhos	21 h	65 °C	77 %
3^[c]	10 mol% Pd(OAc)₂ 20 mol% SPhos	6 h	65 °C	77 %
4 ^[c]	10 mol% Pd(OAc) ₂ 20 mol% SPhos	3 h	65 °C	63 %
5	10 mol% Pd(OAc) ₂ 20 mol% SPhos	21 h	65 °C	67 %
6 ^[c]	5 mol% Pd(OAc) ₂ 10 mol% SPhos	6 h	65 °C	13 %
7 ^[c]	15 mol% Pd(OAc) ₂ 30 mol% SPhos	6 h	65 °C	74 %

[a] Der Umsatz wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

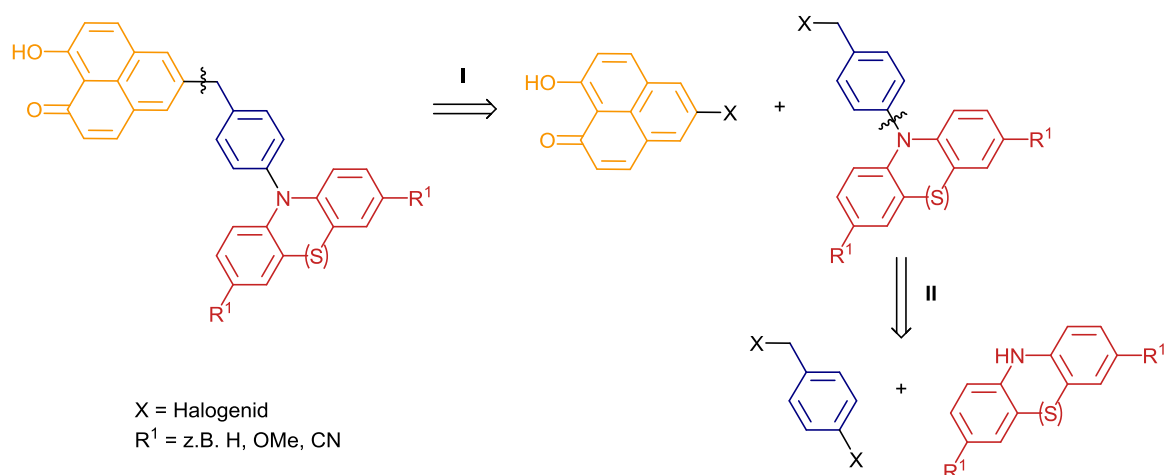
[b] 4-Fluorbenzylzinkchlorid **18a** wurde mittels Spritzenpumpe bei 20 °C über 1.5 h hinzugegeben.

[c] 4-Fluorbenzylzinkchlorid **18a** wurde mittels Spritzenpumpe bei 65 °C über 1.5 h hinzugegeben.

Somit wurden die Reaktionsbedingungen in Tabelle 21, Eintrag 3 als optimal angenommen.

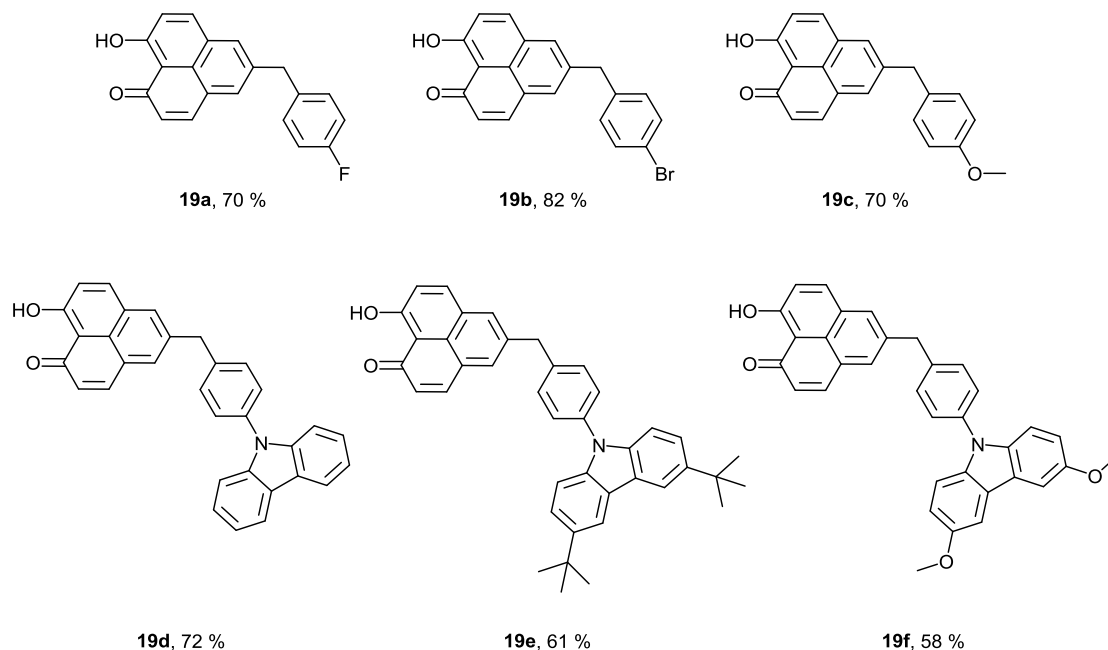
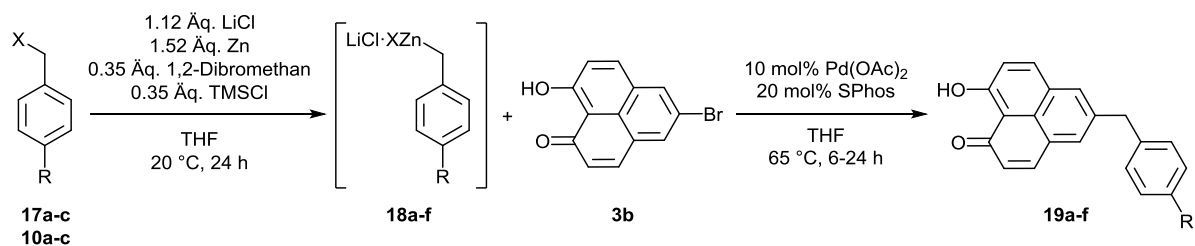
5.4.6.3. Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** mittels *Negishi*-Kupplung

Bei der Syntheseroute über die Variante **a** (Vgl. Kapitel 5.4.2, Seite 70) wird der Bindungsbruch am 9-HP durchgeführt (**I**). Der Linker befindet sich somit am Donor und kann über einer *Buchwald-Hartwig*-Kupplung verknüpft werden (**II**) (Schema 74). Die Herstellung dieser Edukte wurde bereits in Kapitel 5.4.3, Seite 72 und 5.4.4, Seite 81 besprochen.



Schema 74: Retrosynthetische Analyse **a** von den nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systemen mit Bindungsbruch am 9-HP. Gelb: Akzeptor, blau: Linker, rot: Donor.

Mithilfe der optimierten Reaktionsbedingungen für die *Negishi*-Kupplung konnten sechs verschiedene Beispiele hergestellt werden. Dabei wurde Wert auf die Herstellung von Donor-Akzeptor-Molekülen gelegt. Aus diesem Grund wurden als elektronenziehende Gruppen nur Halogene (**19a** und **19b**) eingesetzt. Als elektronenschiebende Gruppen wurde sowohl das Methoxy-Derivat **19c** und verschiedene Carbazolderivate (**19d-f**) synthetisiert. Bei den elektronenschiebenden Derivaten ist eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 24 Stunden nötig, da ansonsten die Ausbeute sinkt. Alle synthetisierten Beispiele konnten in guten Ausbeuten (58-82 %) erhalten werden (Schema 75).



Schema 75: Optimierte Reaktionsbedingungen und Beispiele mit isolierten Ausbeuten der synthetisierten 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19**.

Der Umsatz jedes Organozinkhalogenids **18** wurde ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Die Benzylhalogenide **17a** und **17b** mit elektronenziehenden Gruppen besitzen mit 54-66 % einen geringeren Umsatz zum Organozinkhalogenid als die Beispiele mit elektronenschiebenden Substituenten, welcher mit 81-94 % Umsatz nahezu quantitativ verläuft (Abbildung 55).

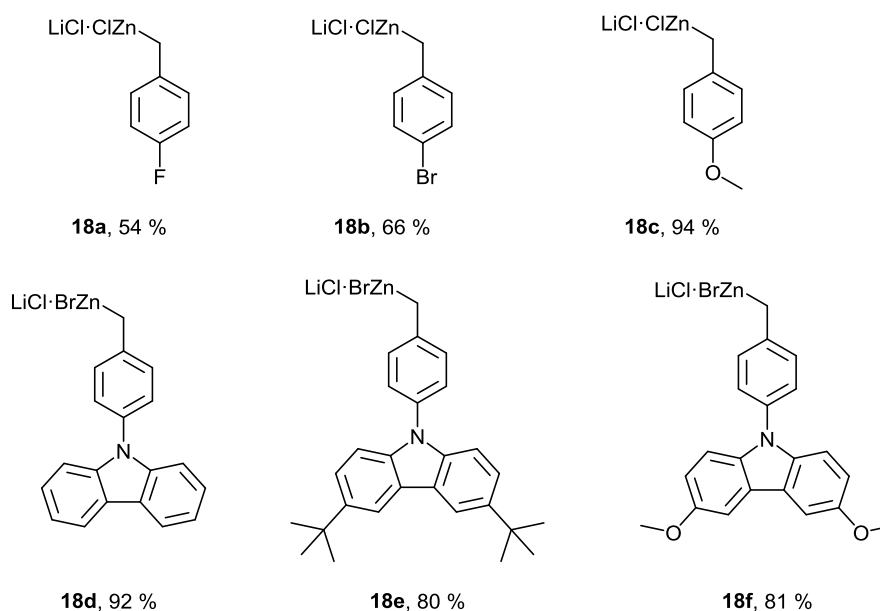


Abbildung 55: Hergestellte Organozinkhalogenide **18**. Der Umsatz wurde im ^1H -NMR-Spektrum anhand der prozentualen Verhältnisse der Integrale von Edukt zu Produkt bestimmt.

Versuche zur Synthese der 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-inderivaten **19g-i**

Ebenso sollten die Phenothiazinderivate **19g-i** mittels *Negishi*-Kupplung synthetisiert werden (Abbildung 56).

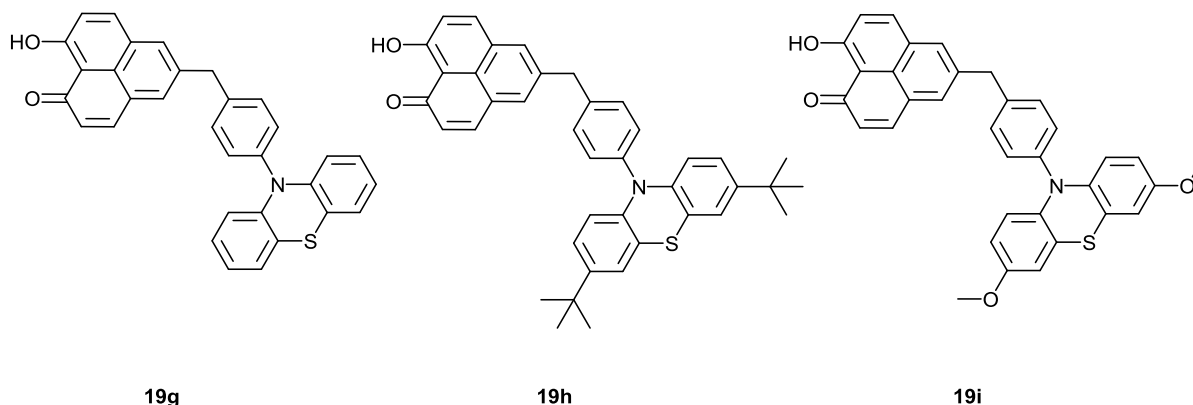
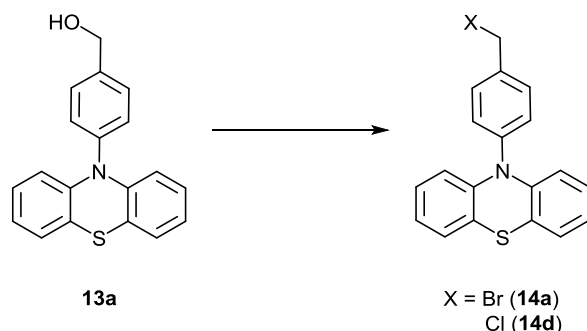


Abbildung 56: 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-inderivate **19g-i**.

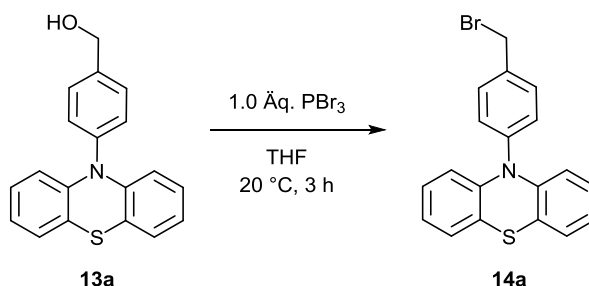
Das als Edukt benötigte 9-[4-(Brommethyl)phenyl]phenothiazinderivat **14a** ist allerdings lichtempfindlich und instabil bei längerer Exposition an Luft und in Kontakt mit Säuren und Basen (Vgl. Kapitel 5.4.4.1, Seite 82). Das entsprechende Chlorderivat **14d**, welches ebenfalls in der *Negishi*-Kupplung eingesetzt werden kann, ist weniger empfindlich, aber dennoch instabil in Kontakt mit Säuren und Basen und kann dementsprechend nicht säulenchromatographisch isoliert werden. Aus diesem Grund wurde das wässrig aufgearbeitete Rohprodukt direkt zum Organozinkhalogenid umgesetzt. Zur Synthese von

14a bzw. **14d** wurden verschiedene Halogenierungsmethoden durchgeführt, um im weiteren Verlauf die Verträglichkeit der Bedingungen mit der angeschlossenen Bildung des Organozinkhalogenids zu erproben (Schema 76).



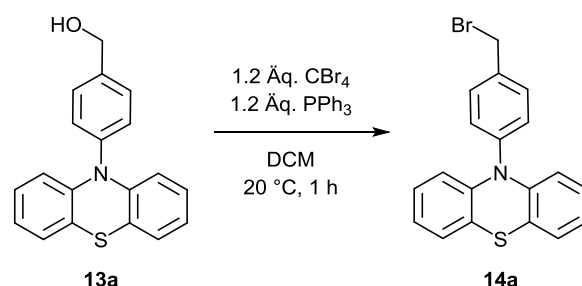
Schema 76: Halogenierung des [4-(10H-Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanols (**13a**).

Es wurden drei verschiedene Reaktionsbedingungen zur Bromierung von **13a** herangezogen. Die erste wurde analog zu den entsprechenden Carbazolderivaten **10** mit Phosphortribromid durchgeführt (Vgl. Kapitel 5.4.3, Seite 72). Die Reaktion führt zu einer quantitativen Ausbeute mit wenigen Nebenprodukten (Schema 77, Tabelle 22, Eintrag 1).



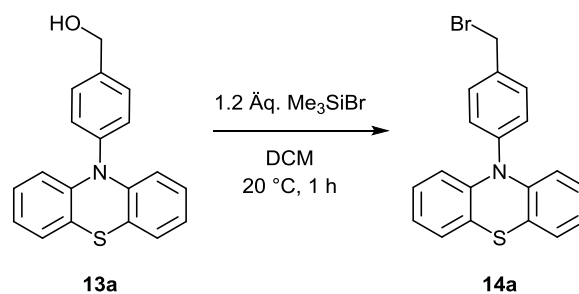
Schema 77: Bromierung mit PBr_3 führt zu einer quantitativen Ausbeute an **14a** mit wenigen Nebenprodukten.

Die Reaktion mit Tetrabrommethan führt nicht zum vollständigen Umsatz und außerdem wurden im ^1H -NMR-Spektrum nach der wässrigen Aufarbeitung noch Signale von Triphenylphosphan gefunden (Schema 78, Tabelle 22, Eintrag 2).



Schema 78: Bromierung mit Tetrabrommethan führt zu einem unvollständigen Umsatz.

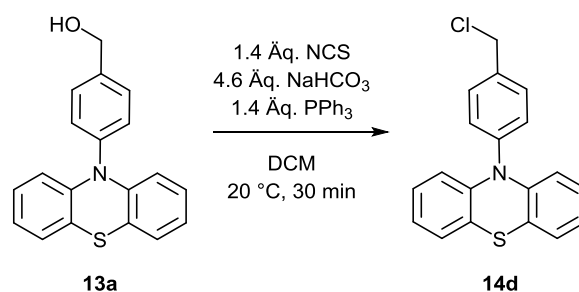
Die dritte Methode zur Bromierung wurde mit Bromtrimethylsilan durchgeführt. Auch bei dieser Reaktion konnte vollständiger Umsatz und wenige Nebenprodukte im ^1H -NMR-Spektrum detektiert werden (Tabelle 22, Eintrag 3).



Schema 79: Bromierung mit Bromtrimethylsilan führt zu einer quantitativen Ausbeute an **14a** mit wenigen Nebenprodukten.

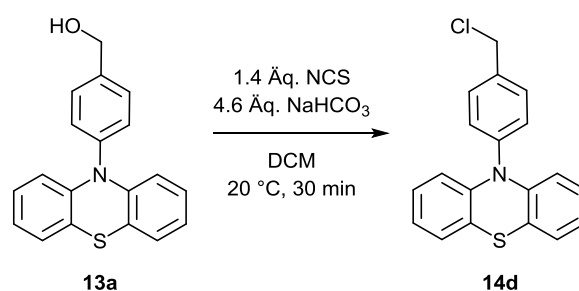
Eine Bromierung mit HBr führt wie erwartet zur Polymerisation.

Die Chlorierungsmethode mithilfe von NCS führt ebenfalls zu einer quantitativen Ausbeute, jedoch befindet sich nach der wässrigen Aufarbeitung noch Triphenylphosphan im Rohprodukt **14d**, welches nicht abgetrennt werden kann (Schema 80, Tabelle 22, Eintrag 4).



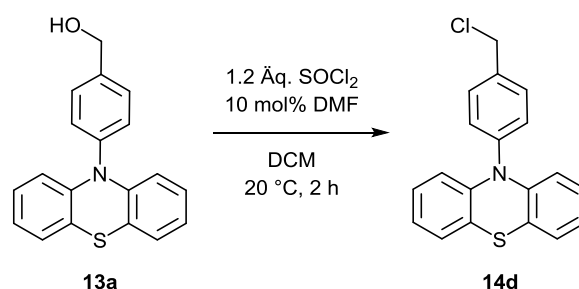
Schema 80: Chlorierung mit NCS führt zu einer vollständigen Ausbeute an **14d**, welches mit PPh_3 verunreinigt ist.

Wird die Reaktion ohne Triphenylphosphan durchgeführt, kann das entstehende Succinimid nicht durch die wässrige Aufarbeitung abgetrennt werden (Schema 81, Tabelle 21, Eintrag 5).



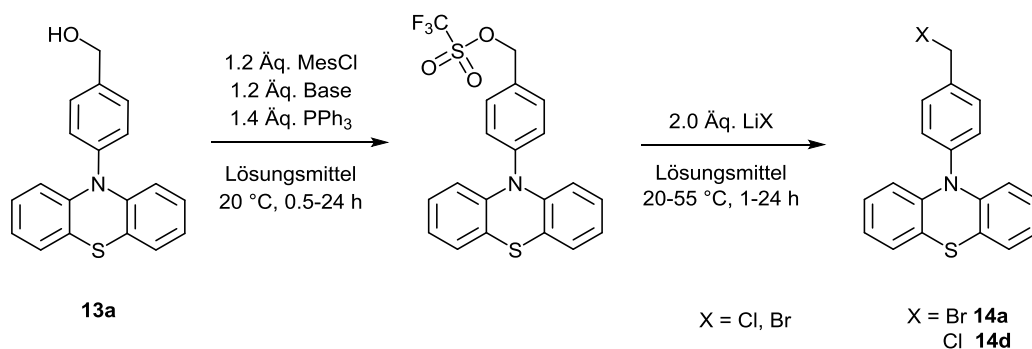
Schema 81: Chlorierung mit NCS ohne PPh_3 führt zu einer vollständigen Ausbeute an **14d**, welches mit Succinimid verunreinigt ist.

Die Reaktion mit Thionylchlorid führt zu quantitativem Umsatz und zu wenigen Nebenprodukten (Schema 82, Tabelle 22, Eintrag 6).



Schema 82: Chlorierung mit Thionylchlorid führt zu einer vollständigen Ausbeute an **14d** und zu wenigen Nebenprodukten.

Wird das Benzylalkoholderivat **13a** zuerst durch Methansulfonsäurechlorid (MesCl) geschützt und anschließend in einer *Finkelstein*-Reaktion umgesetzt, wird ebenfalls kein quantitativer Umsatz erhalten (Tabelle 22, Eintrag 7). Auch verschiedene Variationen wie mit Natriumhydrid als Base und dem Lösungsmittel THF führten zu keinem vollständigen Umsatz. Die anschließende *Finkelstein*-Reaktion wurde sowohl *in situ* als auch in einer konventionellen Reaktionsführung versucht, ebenso mit Lithiumbromid als auch -chlorid und mit den Lösungsmitteln Aceton, Acetonitril und THF, jedoch führte keine Reaktion zu einem vollständigen Umsatz. Außerdem kann das entsprechende mesitylgeschützte Derivat ebenfalls nicht säulenchromatographisch gereinigt werden (Schema 83).



Schema 83: Schützung mit MesCl und anschließende *Finkelstein*-Reaktion führt zu unvollständigem Umsatz.

Reaktionen mit Salzsäure führen zur Polymerisation des Produktes **14d**.

Tabelle 22: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zur Halogenierung.

Eintrag	Halogenierung	Reaktionsbedingungen	Produkt
1	Br	1.0 Äq. PBr₃ THF, 20 °C, 3 h	14a^[a]
2	Br	1.2 Äq. CBr ₄ 1.2 Äq. PPh ₃ DCM, 0 °C, 3 h	14a^[b]
3	Br	1.2 Äq. Me₃SiBr DCM, 20 °C, 1 h	14a^[a]
4	Cl	1.4 Äq. NCS 4.6 Äq. NaHCO ₃ 1.4 Äq. PPh ₃ DCM, 0 °C, 30 min	14d^[c]
5	Cl	1.4 Äq. NCS 4.6 Äq. NaHCO₃ DCM, 0 °C, 30 min	14d^[d]
6	Cl	1.2 Äq. SOCl₂ 10 mol% DMF DCM, 20 °C, 2 h	14d^[a]
7	Cl	1.2 Äq. Methansulfonsäurechlorid 1.2 Äq. NEt ₃ MeCN, 20 °C, 1 h Dann: 2.0 Äq. LiCl 55 °C, 1 h	14d^[b]

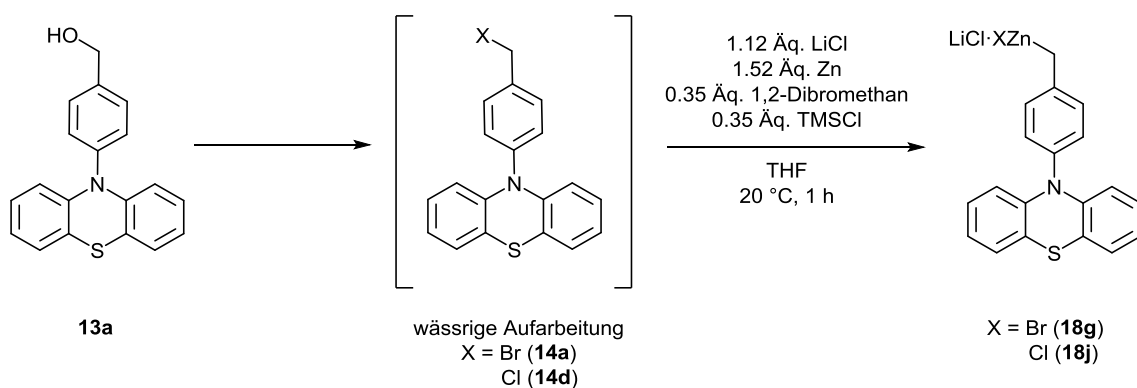
[a] Quantitativer Umsatz. Im ¹H-NMR-Spektrum sind nach der wässrigen Aufarbeitung nur wenige Signale von Nebenprodukten zu erkennen.

[b] Der Umsatz ist unvollständig. Im ¹H-NMR-Spektrum sind nach der wässrigen Aufarbeitung Signale von Nebenprodukten zu erkennen.

[c] Quantitativer Umsatz. Im ¹H-NMR-Spektrum sind nach der wässrigen Aufarbeitung nur Signale von Triphenylphosphan als Verunreinigung zu erkennen.

[d] Quantitativer Umsatz. Im ¹H-NMR-Spektrum sind nach der wässrigen Aufarbeitung nur Signale von Succinimid als Verunreinigung zu erkennen.

Die fünf besten Methoden zur Halogenierung (Tabelle 22, Eintrag 1, 3-6) wurden anschließend ausgewählt und genutzt, um *in situ* das Organozinkhalogenid zu erzeugen (Schema 84).



Schema 84: Halogenierung des [4-(10H-Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanols (**13a**) und anschließende Umsetzung zum Organozinkhalogenid **18**.

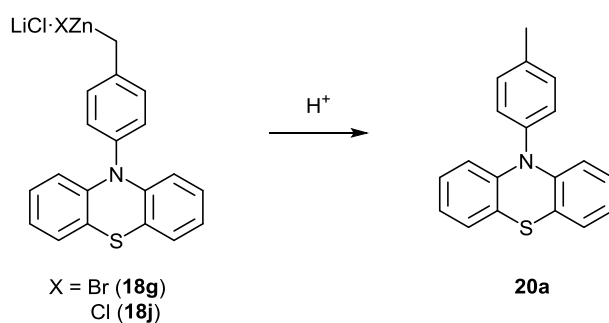
Nach der Halogenierung wurde die Reaktionsmischung unter Lichtausschluss wässrig aufgearbeitet, im Vakuum getrocknet und direkt als Edukt in der Zinkinsertion eingesetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Ergebnisse nach der Zinkinsertion mit verschiedenen Halogenierungsmethoden.

Eintrag	Halogenid	Reaktionsbedingungen Halogenierung	Ergebnis nach Zinkinsertion ^[a]	Zuordnung
1	Br	1.0 Äq. PBr_3 THF, 20 °C, 3 h	100 % 20a	Unerwünschtes Folgeprodukt
2	Br	1.2 Äq. Me_3SiBr DCM, 20 °C, 1 h	94 % 18g	Produkt
3	Cl	1.4 Äq. NCS 4.6 Äq. NaHCO_3 1.4 Äq. PPh_3 DCM, 0 °C, 30 min	80 % 18j 20 % 13a	Produkt Edukt
4	Cl	1.4 Äq. NCS 4.6 Äq. NaHCO_3 DCM, 0 °C, 30 min	27 % 18j 60 % 13a 13 % 20a	Produkt Edukt Unerwünschtes Folgeprodukt
5	Cl	1.2 Äq. SOCl_2 10 mol% DMF DCM, 20 °C, 2 h	44 % 18j 56 % 13a	Produkt Edukt

[a] Die prozentualen Verhältnisse wurden anhand der jeweiligen Integrale der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

Bei der Bromierung mit PBr_3 (Tabelle 22, Eintrag 1) ist in der Zinkinsertion ausschließlich das Nebenprodukt **20a** entstanden (Schema 85). Das 10-(p-Tolyl)-10H-phenothiazin (**20a**) entsteht durch Hydrolyse des Organozinkhalogenids.



Schema 85: Entstehung des 10-(*p*-Tolyl)-10*H*-phenothiazins (**20a**).

Durch Verunreinigungen in der Reaktionsmischung bei der Bromierung mit Phosphortribromid reagiert das Organozinkhalogenid sofort zu dem 10-(*p*-Tolyl)-10*H*-phenothiazin (**20a**) – bereits nach 10 min kann das Folgeprodukt neben dem Edukt detektiert werden und kein Organozinkhalogenid. Die Hydrolyse ist dementsprechend so schnell, dass kein Organozinkhalogenid detektiert werden kann.

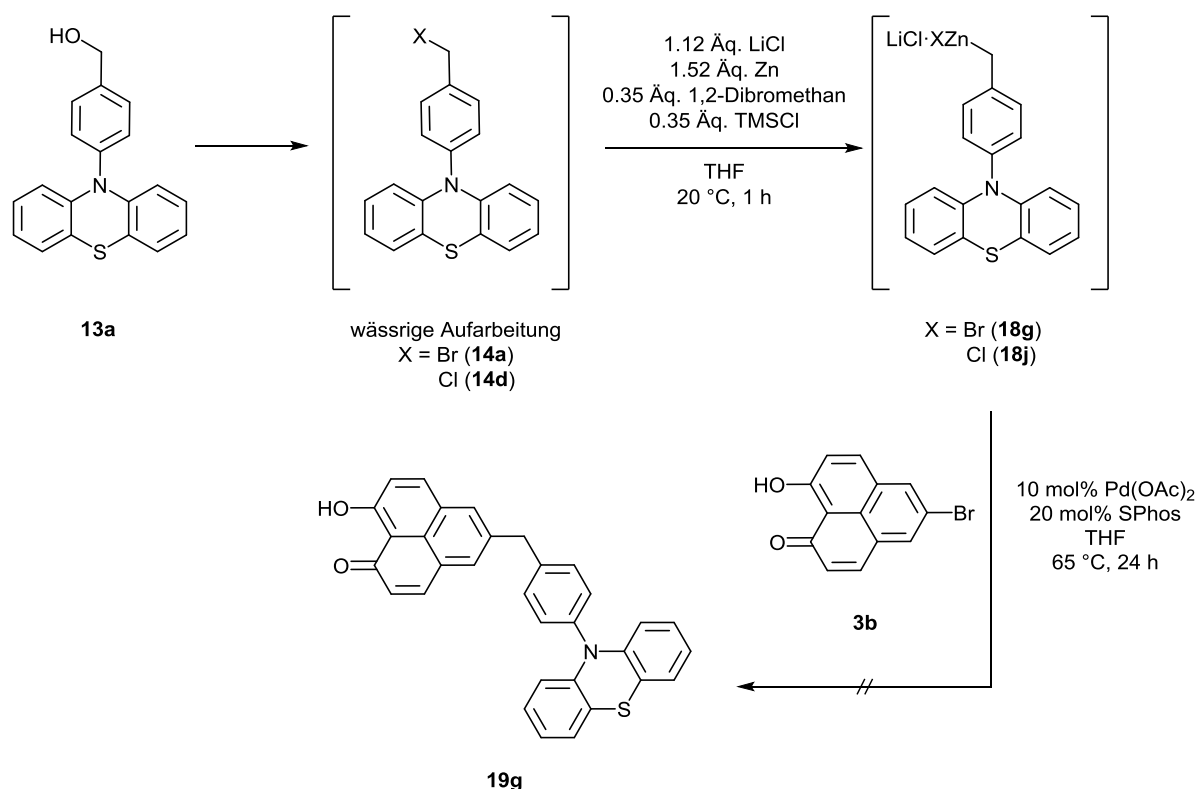
Bei der Bromierung mit Bromtrimethylsilan (Tabelle 22, Eintrag 2) konnte nach einer Stunde bereits 94 % des Organozinkbromids **18g** detektiert werden. Die restlichen 6 % Edukt **13a** sind noch nicht umgesetzt. Wird die Reaktion länger rühren gelassen, verschiebt sich das Verhältnis von Organozinkhalogenid und Nebenprodukten bis nach 18 h kein Organozinkhalogenid mehr vorhanden ist.

Die Chlorierung mithilfe von *N*-Chlorsuccinimid und Triphenylphosphan (Tabelle 23, Eintrag 3) führt ebenfalls zu 80 % Organozinkchlorid **18j** und 20 % Edukt **13a**. Das Triphenylphosphan ist noch in der Reaktionsmischung vorhanden und stabilisiert das Produkt durch die Koordination.

Wird die Reaktion mithilfe von *N*-Chlorsuccinimid ohne Triphenylphosphan (Tabelle 23, Eintrag 4) durchgeführt, liegt noch Succinimid in der Reaktionsmischung vor. Durch die so vorhandene freie NH-Gruppe entsteht ebenfalls das Folgeprodukt **20a**. Jedoch ist außerdem die Ausbeute an Organozinkchlorid **18j** mit 27 % sehr gering. Wird die Reaktion länger rühren gelassen, sinkt der Anteil an Organozinkchlorid **18j** und der Anteil der Nebenprodukte steigt.

Bei der Reaktion mit Thionylchlorid liegt der Umsatz an **18j** nur bei 44 % (Tabelle 23, Eintrag 5).

Somit wurden die besten zwei Reaktionsbedingungen der Bromierung bzw. Chlorierung (Tabelle 23, Eintrag 2 und 3) ausgewählt um die Reaktionssequenz mit der *Negishi*-Kupplung mit 5-Brom-9-hydroxyphenalenon (**3b**) fortzusetzen (Schema 86).



Schema 86: Synthesesequenz zur Herstellung des 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-onderivats **19g**.

Weder mit der Bromierungsmethode mithilfe von Bromtrimethylsilan noch mit der Chlorierungsmethode mithilfe von *N*-Chlorsuccinimid konnte das gewünschte Produkt **19g** isoliert werden.

Die *Negishi*-Kupplung wurde sowohl bei 65 °C als auch bei Raumtemperatur – laut Optimierung findet die Reaktion auch bei Raumtemperatur statt – durchgeführt und führte jeweils nicht zum gewünschten Produkt. Nach 24 Stunden war ebenfalls kein Organozinkhalogenid mehr vorhanden. Stattdessen konnte einerseits das Edukt 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) nahezu vollständig zurückgewonnen werden, andererseits konnte das Produkt der Homokupplung, das 1,2-Bis[4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl]ethan (**20b**), isoliert werden (Abbildung 57).

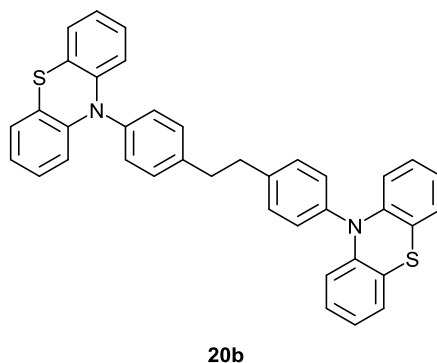
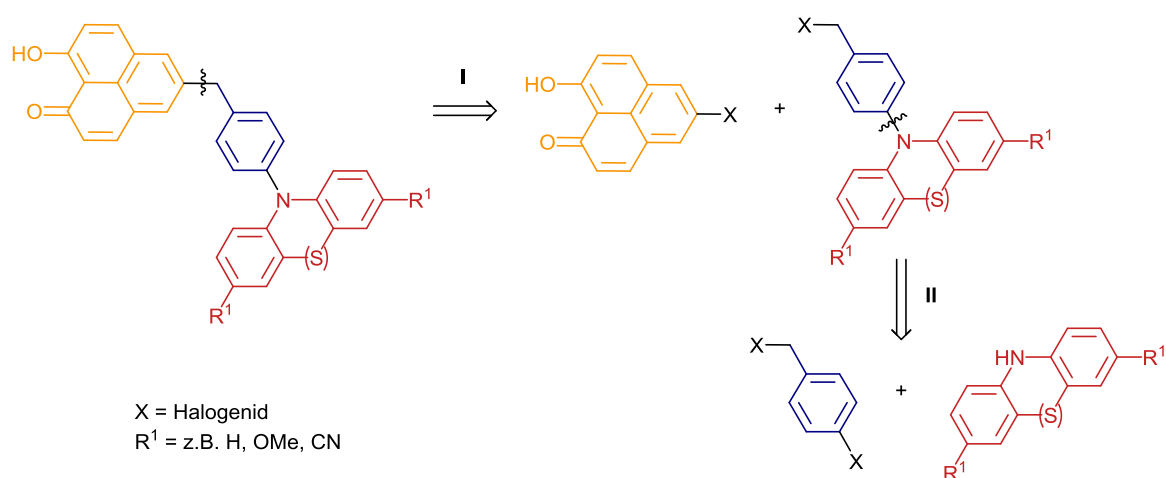


Abbildung 57: Hauptprodukt der *Negishi*-Kupplung.

Die Synthese von nicht-konjugierten Donor-Akzeptor-Diaden konnte somit mithilfe der *Negishi*-Kupplung anhand von sechs verschiedener Beispiele durchgeführt werden. Werden jedoch stärkere Donoren als Edukte wie die Phenothiazinderivate eingesetzt, ist das Organozinkhalogenid zu reaktiv und die Reaktion führt nicht zum gewünschten Produkt.

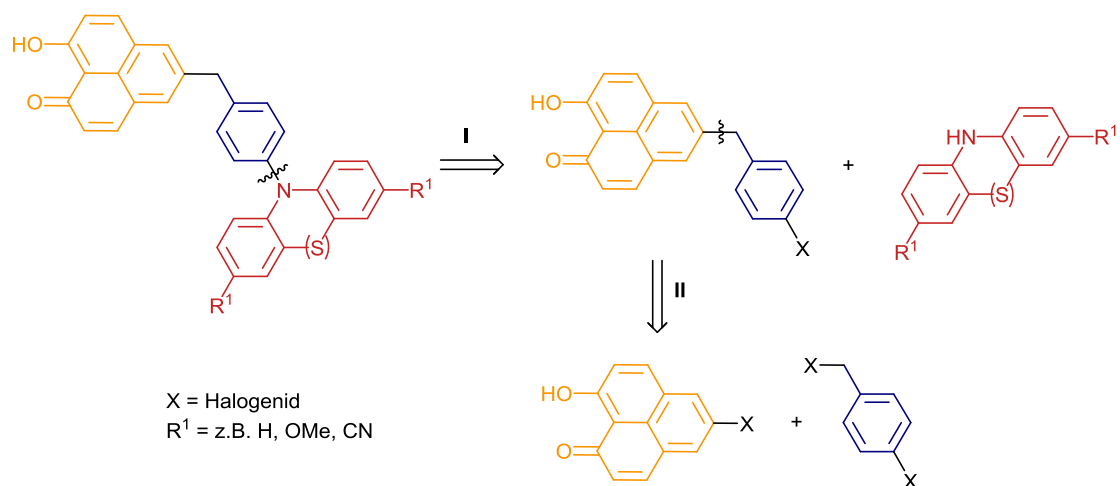
5.4.6.4. Synthese der 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-inderivaten **19g-i** über die Variante b

Zuvor wurde die Synthese der Produkte mithilfe der Syntheseroute **a** durchgeführt (Vgl. Kapitel 5.4.2, Seite 70). Dabei wurde der Bindungsschnitt am Phenalenon durchgeführt und der Linker befindet sich am Donor (Schema 89).



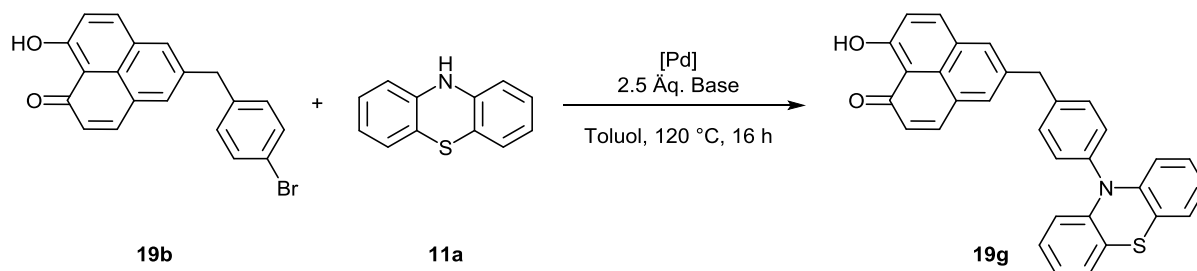
Schema 87: Retrosynthetische Analyse **a** von den nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systemen mit Bindungsbruch am 9-HP. Gelb: Akzeptor, blau: Linker, rot: Donor.

Da diese Methode im Falle der Phenothiazinderivate **19g-i** nicht zum gewünschten Produkt geführt hat, wurde nun die Synthesemethode **b** angewendet und optimiert, dabei findet der Bindungsbruch am Donor statt (Schema 88).



Schema 88: Retrosynthetische Analyse **b** von den nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systemen mit Bindungsbruch am Carbazol/Phenothiazin. Gelb: Akzeptor, blau: Linker, rot: Donor.

Die Reaktion wurde mithilfe der *Buchwald-Hartwig*-Kupplung anhand von 5-(4-Brombenzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**19b**) und 10*H*-Phenothiazin (**11a**) optimiert (Schema 89).



Schema 89: Allgemeine Reaktionsbedingungen für die *Buchwald-Hartwig*-Kupplung von 5-(4-Brombenzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**19b**) und 10*H*-Phenothiazin (**11a**).

Für die ersten Optimierungsversuche wurde Palladium(II)acetat mit Tri-*tert*-butylphosphan als Katalysatorsystem verwendet und die Base optimiert. So konnte mit Kaliumcarbonat kein Produkt isoliert werden (Tabelle 24, Eintrag 1), mit Cäsiumcarbonat bereits 18 % (Tabelle 24, Eintrag 2) und mit Natrium-*tert*-butanolat konnten 53 % Ausbeute von **19g** isoliert werden (Tabelle 24, Eintrag 3). Der Wechsel von Palladium(II)acetat zu Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) brachte eine wesentlich geringere Ausbeute von 5 % (Tabelle 24, Eintrag 4).

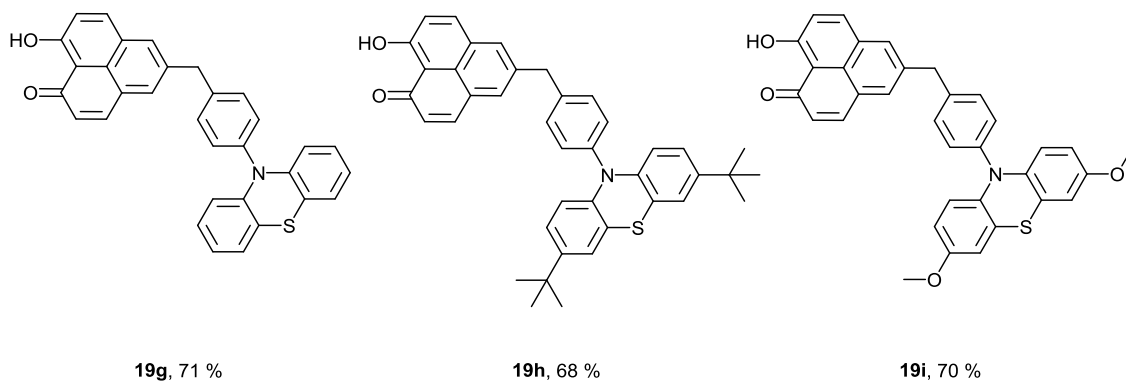
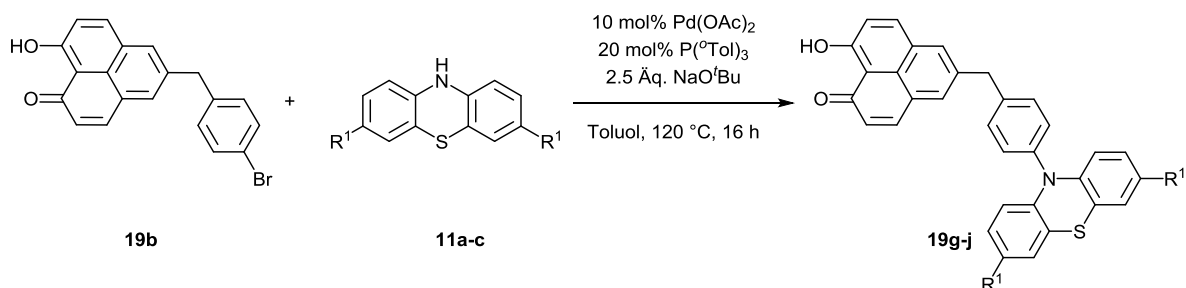
Zuletzt wurde der Ligand optimiert. Dabei wird deutlich, dass ein zweizähniger Ligand wie dppf eher die Ausbeute senkt (Tabelle 24, Eintrag 5). Auch der sterisch sehr anspruchsvolle Ligand SPhos bringt keine Ausbeuteerhöhung (Tabelle 24, Eintrag 6). Der Tri(*o*-tolyl)phosphan-Ligand, welcher einen höheren *Tolman*-Winkel,¹ jedoch weniger σ -Donorcharakter besitzt als Tri-*tert*-butylphosphan, steigert die Ausbeute auf 71 % (Tabelle 24, Eintrag 7). Wird der *Tolman*-Winkel im Vergleich zu Tri-*tert*-butylphosphan herabgesetzt und die σ -Donorstärke beibehalten,^[105] wie bei P(Cy)₃ kann ebenfalls die Ausbeute auf 65 % gesteigert werden (Tabelle 24, Eintrag 8).

¹ Der *Tolman*-Winkel ist ein Maß für die Größe der einzähnigen Liganden.^[104]

Tabelle 24: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von 5-[4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**19g**).

Eintrag	Base	Katalysator 10 mol%	Ligand 20 mol%	Produkt 19g (isolierte Ausbeute)
1	K ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	<i>t</i> Bu ₃ P	-
2	Cs ₂ CO ₃	Pd(OAc) ₂	<i>t</i> Bu ₃ P	18 %
3	NaO ^{<i>t</i>} Bu	Pd(OAc) ₂	<i>t</i> Bu ₃ P	53 %
4	NaO ^{<i>t</i>} Bu	Pd ₂ dba ₃	<i>t</i> Bu ₃ P	5 %
5	NaO ^{<i>t</i>} Bu	Pd(OAc) ₂	dppf	47 %
6	NaO ^{<i>t</i>} Bu	Pd(OAc) ₂	SPhos	56 %
7	NaO ^{<i>t</i>} Bu	Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -Tol) ₃	71 %
8	NaO ^{<i>t</i>} Bu	Pd(OAc) ₂	P(Cy) ₃	65 %

Somit wurde der Eintrag 7 in Tabelle 24 als optimal angenommen und es konnten zwei weitere Beispiele in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Schema 90).

**Schema 90:** Hergestellte 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-derivate **19g-i** mithilfe der *Buchwald-Hartwig*-Kupplung.

5.4.7. Struktur und Eigenschaften der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenon-derivate **19**

Die Struktur der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** wurde eindeutig durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Alle Derivate sind gelbe Feststoffe. Zusätzlich wurde von den Derivaten **19d** und **19g** eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt (Abbildung 58).

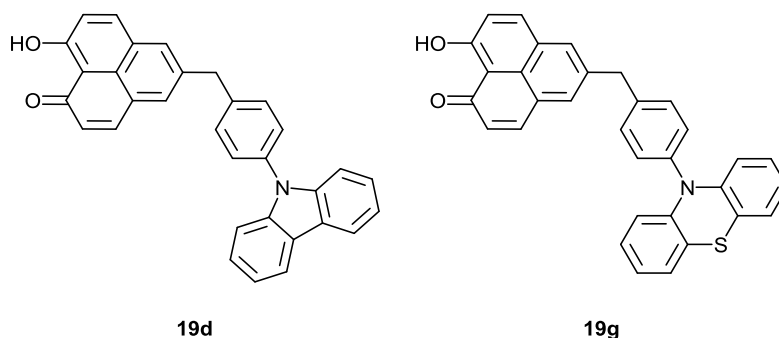


Abbildung 58: 5-[4-(9H-Carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (**19d**).

Die Röntgenkristallstrukturanalyse von Derivat **19d** zeigt, dass Akzeptor und Linker über die CH_2 -Gruppe in einem 110° Winkel zueinander stehen. Ebenso ist das Carbazol in Bezug zum Phenylring um 62° verdreht (Abbildung 59). Das phenolische Wasserstoffatom bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Keton, wobei das Wasserstoffatom nicht in der Mitte beider Sauerstoffatome liegt (O-H 0.84 Å, $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.76 Å). Das Wasserstoffatom ist damit in der Kristallstruktur stärker an das Sauerstoffatom der Hydroxyl-Gruppe gebunden als bei den 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenon-derivaten **5** (Vgl. Kapitel 5.3.5, Seite 47).

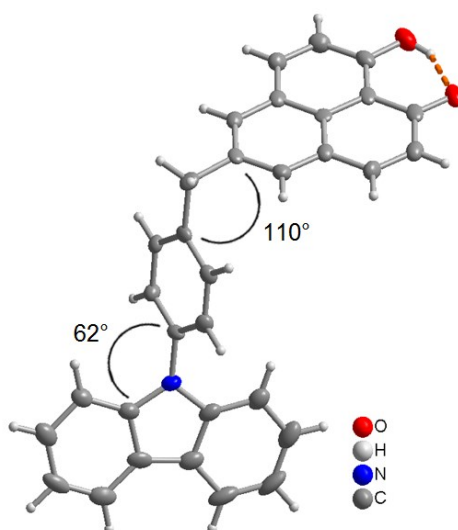


Abbildung 59: Molekülstruktur von **19d** (50 % thermische Ellipsoide). Die intramolekulare $\text{O-H}\cdots\text{O}$ Bindung ist als gestrichelte orange Linie gezeigt.

In der Elementarzelle liegen jeweils zwei Moleküle entgegengesetzt mittels π - π -Wechselwirkungen der 9-Hydroxyphenalenoneinheit übereinander. Die Carbazoleinheiten bilden untereinander CH- π -Wechselwirkungen aus (Abbildung 60).

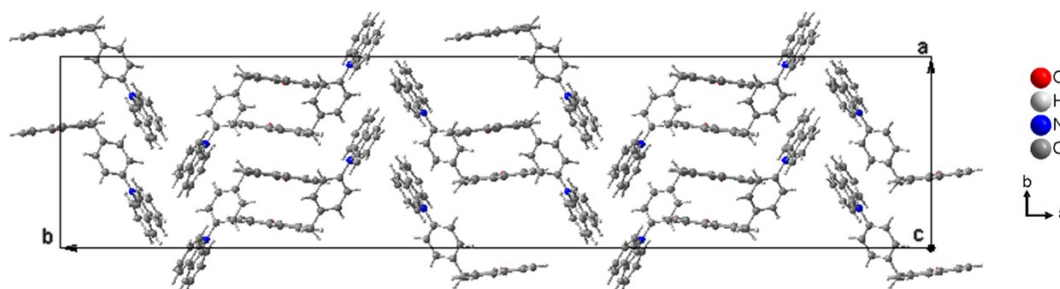


Abbildung 60: Teile des Packungsdiagramms von **19d**, welches die π - π -Wechselwirkungen und die CH- π -Wechselwirkungen zeigt.

Die π - π -Wechselwirkungen zwischen den 9-Hydroxyphenalenoneinheiten sind sehr viel stärker als die CH- π -Wechselwirkungen zwischen den Carbazoleinheiten. Aus diesem Grund wächst der Kristall in eine Richtung – in diesem Fall in die Länge – schneller als in die andere. Dadurch entsteht die makroskopische Plättchenform der Kristalle (Abbildung 61).

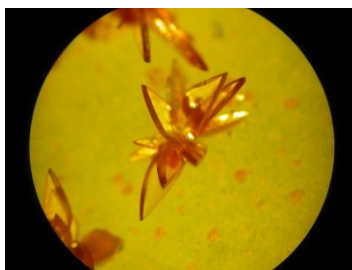


Abbildung 61: Kristall von **19d** mit 40-facher Vergrößerung.

Die Kristallstrukturanalyse von Derivat **19g** zeigt ebenfalls eine starke Verdrillung der Substituenten. Der Akzeptor ist wie beim Carbazolderivat **19d** gegenüber dem Linker über die Methylen-Gruppe um 112° verdrillt. Das Phenothiazin in Bezug zum Linker ist jedoch mit 118° wesentlich stärker verdrillt als das entsprechende Carbazolderivat **19d** (62°). Das phenolische Wasserstoffatom liegt wie beim Derivat **19d** nicht in der Mitte der beiden Sauerstoffatome (O-H $0.84 \text{ \AA}$ und H $\cdots$ O $1.74 \text{ \AA}$) (Abbildung 62).

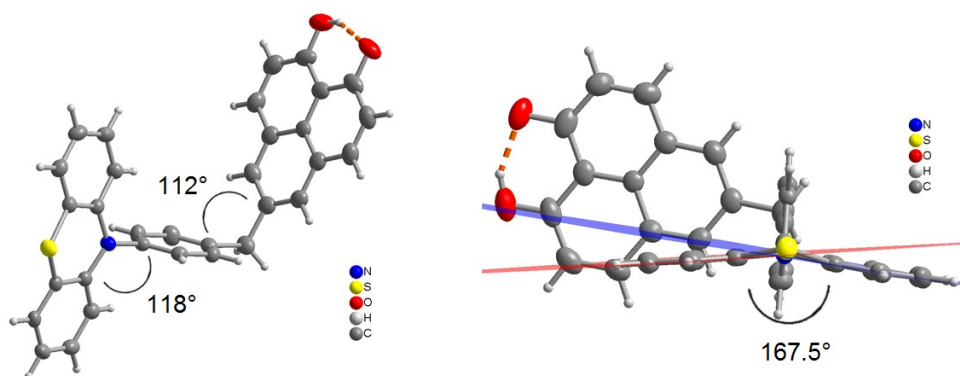


Abbildung 62: Molekülstruktur von **19g** (50 % thermische Ellipsoide). Die intramolekulare O-H···O Bindung ist als gestrichelte orange Linie gezeigt.

Das Phenothiazin liegt aufgrund der sp^3 -Konfiguration der Heteroatome und der dadurch bedingten tetraedrischen Winkel in einer gewinkelten sogenannten „Schmetterlingsstruktur“ vor. Es liegen durch die Inversion des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms zwei verschiedene Konformere vor, die *H-extra*-Konformation, wobei das Proton zum Schwefelatom zeigt und die *H-intra*-Konformation, bei der das Proton auf der entgegengesetzten Seite steht, vor. Bei der *H-intra*-Konformation überlappt das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit dem π -System der Benzolringe und wird dadurch stabilisiert. Die Phenothiazin-Einheit des Derivats **19g** liegt in der *H-intra*-Konformation vor. Der Winkel des Phenothiazins bezüglich der S-N-Achse beträgt 167.5° und ist somit geringer als beim 10*H*-Phenothiazin (153.3°)^[106] – im Vergleich zum 180° Winkel eines planaren Systems.

In der Elementarzelle liegen zwei Moleküle entgegengesetzt zueinander vor und sind über CH- π -Wechselwirkungen miteinander verbunden (Abbildung 63).

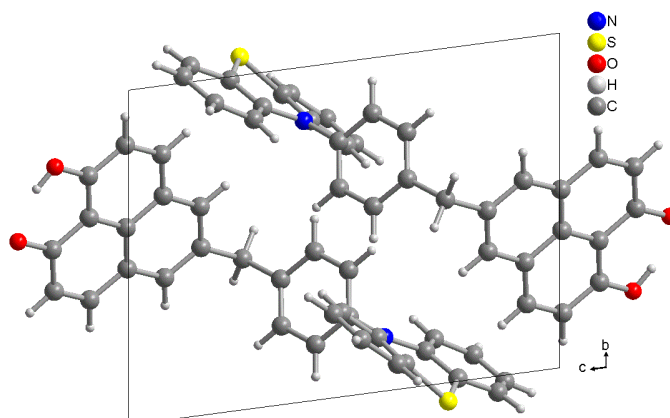


Abbildung 63: Teile des Packungsdiagramms von **19g**, welches die CH- π -Wechselwirkungen zeigt.

Im Packungsdiagramm erkennt man deutlich die π - π -Wechselwirkung zwischen den 9-Hydroxyphenalenoneinheiten und die CH- π -Wechselwirkungen zwischen den Phenothiazin und 9-HP-Einheiten (Abbildung 64).

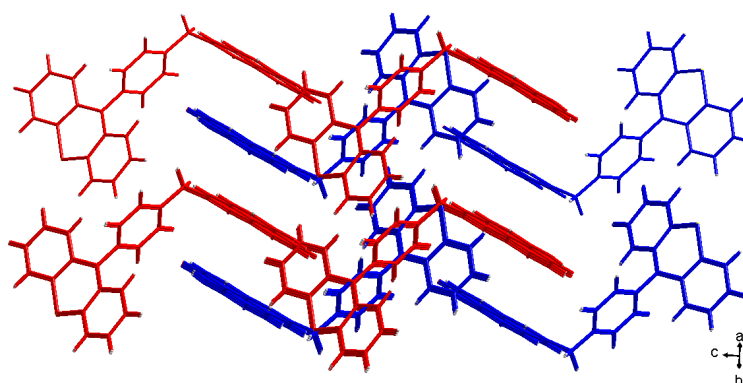


Abbildung 64: Teile des Packungsdiagramms von **19g**, welches die π - π -Wechselwirkungen zeigt.

Im nachfolgenden werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von ausgewählten Beispielen und Signalen diskutiert (Abbildung 65).

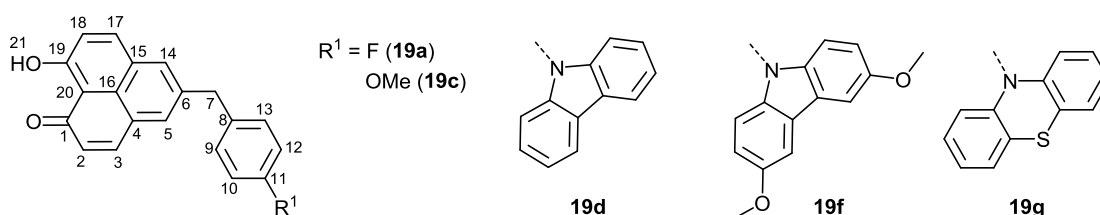


Abbildung 65: Lokantensatz der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19**.

Trotz der Einführung elektronenziehender (**19a**) und stark elektronenschiebender Gruppen (**19d-g**) wird das Proton H^{21} der Hydroxyl-Gruppe in Analogie zu den 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivaten **5** nicht wesentlich beeinflusst. Dagegen wird das Proton der Methylen-Gruppe stärker beeinflusst. So befindet sich das Signal der Methylen-Gruppe bei den Verbindungen **19a** und **19c** ungefähr bei δ 4.20 und bei den Carbazol- und Phenothiazinderivaten tieffeldverschoben bei δ 4.35. Die Signale der Kohlenstoffkerne werden im selben Maße beeinflusst (Tabelle 25).

Tabelle 25: ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten ausgewählter Protonen und Kohlenstoffkerne der Verbindungen **19a-g** (aufgenommen in CDCl_3 , 600 MHz, 298 K).

	19a	19c	19d	19f	19g ^[a]
OH^{21} [δ]	15.85 (s)	15.86 (s)	15.89 (s)	15.88 (s)	15.91 (s)
H^7 [δ]	4.20 (s)	4.18 (s)	4.36 (s)	4.34 (s)	4.33 (s)
C^7 [δ]	40.9 (CH_2)	40.8 (CH_2)	41.4 (CH_2)	41.4 (CH_2)	41.7 (CH_2)

[a] aufgenommen in CD_2Cl_2 , 600 MHz, 298 K.

5.4.7.1. Elektrochemische Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die Moleküle **19a-i** cyclovoltametrisch untersucht (Abbildung 66).

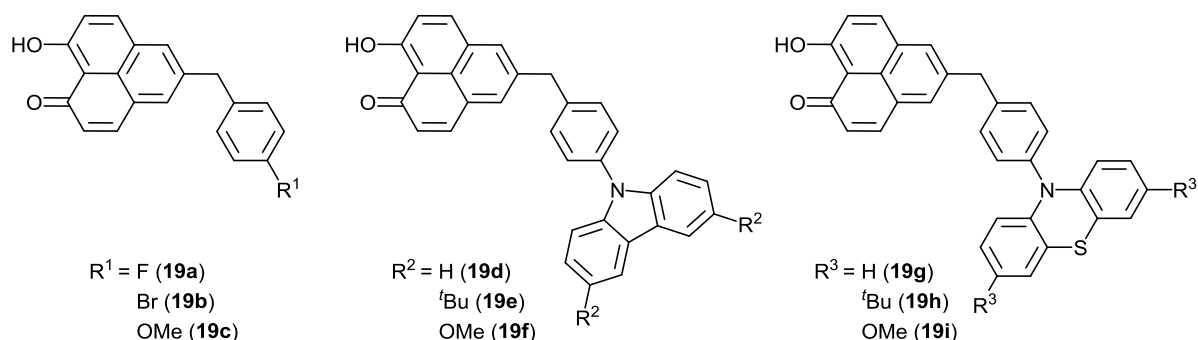


Abbildung 66: 5-[4-[(Hetero)aryl]benzyl]-9-hydroxyphenalenonderivate **19a-i**.

Alle 5-[4-[(Hetero)aryl]benzyl]-9-hydroxyphenalenonderivate **19** besitzen ein reversibles Reduktionspotential zwischen -1170 und -1140 mV, dieses ist damit anodisch verschoben zum unsubstituierten 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) (Tabelle 26, Eintrag 1). Jedoch übt der Substituent wenig Einfluss aus. So liegt beispielsweise bei Verbindungen mit elektronenziehenden Resten (**19a**) das Reduktionspotential bei -1140 mV (Abbildung 67) und bei dem entsprechenden donorsubstituierten Derivat **19c** wurde das Potential nur um 30 mV kathodisch verschoben (Tabelle 26, Eintrag 2-4).

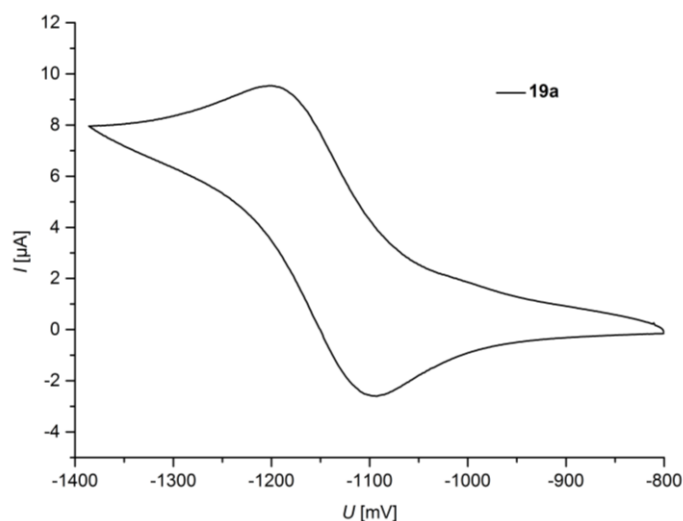


Abbildung 67: Exemplarisches Cyclovoltammogramm von **19a** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $v = 100 \text{ mV/s}$, 20°C).

Die Substituenten des Carbazolyl- und Phenothiazinyl-Substituenten nehmen dagegen aufgrund der großen räumlichen Trennung keinen Einfluss auf das Reduktionspotential.

Alle Moleküle, welche einen Donorsubstituenten tragen, besitzen außerdem ein Oxidationspotential. Im Falle des 4-Methoxybenzyl-Substituenten handelt es sich um ein irreversibles bei 1780 mV (Tabelle 26, Eintrag 4). Die 9H-Carbazol-9-yl-derivate **19d-i** besitzen ein reversibles Oxidationspotential, welches bei dem unsubstituierten Carbazol-9-yl-

9-HP **19d** mit 1290 mV am höchsten liegt (Tabelle 26, Eintrag 5). Das Oxidationspotential von 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol-9-yl-derivat **19e** liegt mit 1160 mV in der Mitte (Tabelle 26, Eintrag 6) und jenes, von dem 3,6-Dimethoxy-9*H*-carbazol-9-yl-derivat **19f**, welches auch den stärksten Donor darstellt, liegt mit 940 mV am niedrigsten (Tabelle 26, Eintrag 7). Außerdem besitzt dieses ein weiteres irreversibles Oxidationspotential bei 1630 mV (Abbildung 68).

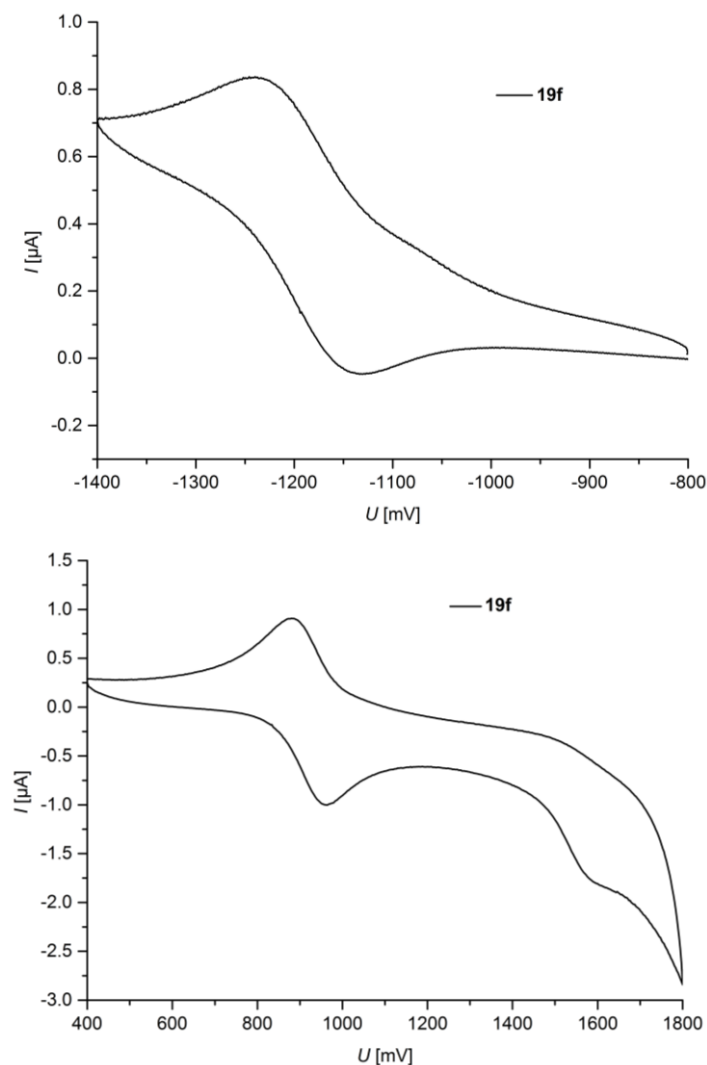


Abbildung 68: Cyclovoltammogramm von **19f** in einer 0.1 M Lösung von NBu_4PF_6 in DCM als Elektrolyt, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, bei $\nu = 100 \text{ mV/s}$, 20°C). Oben: Reduktionspotential, Unten: Oxidationspotential.

Diese Werte sind somit sehr ähnlich zu den *NH*-Carbazolderivaten (Vgl. Kapitel 5.4.3.2, Seite 80, Tabelle 17, $E_0^{0/+1}$: 9*H*-Carbazol (**6a**): 1280 mV, 3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (**6b**): 1160 mV, 3,6-Dimethoxy-9*H*-carbazol (**6d**): 920 mV, 1680 mV). Die Phenothiazinderivate **19g-i** besitzen ein bis drei Oxidationspotentiale. Im Falle des unsubstituierten Derivats **19g** liegt das reversible Oxidationspotential bei 710 mV. Durch die Einführung von *tert*-Butyl-Gruppen in Position 3 und 7 in Derivat **19h** nimmt das Oxidationspotential ab (590 mV) und ein zweites reversibles Oxidationspotential bei 1400 mV kann detektiert werden. Beim 3,7-Dimethoxy-10*H*-phenothiazinylderivat **19i**, welches den stärksten Donorsubstituenten

besitzt, wird das erste Oxidationspotential bis auf 510 mV und das zweite auf 1200 mV herabgesetzt. Es erscheint sogar ein drittes irreversibles bei 1900 mV. Jedoch liegen die Oxidationspotentiale höher als bei den *NH*-Phenothiazinderivaten (Vgl. Kapitel 5.4.4.2, Seite 87, Tabelle 18, $E_0^{0/+1}$, $E_0^{+1/+2}$: 10*H*-Phenothiazin (**11a**): 680 mV, 1350 mV; Di-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin (**11b**): 500 mV, 1180 mV; 3,7-Dimethoxy-10*H*-phenothiazin (**11c**): 390 mV, 940 mV)

Tabelle 26: Elektrochemische Eigenschaften der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19a-i**.^[a]

Eintrag	Verbindung		$E_0^{0/-1}$	$E_0^{0/+1}$	$E_0^{+1/+2}$	$E_0^{+2/+3}$
1	9-HP (3a)		-1210	-	-	-
2	R ¹ = F (19a)		-1140	-	-	-
3	R ¹ = Br (19b)		-1160	-	-	-
4	R ¹ = OMe (19c)		-1170	1780 ^[b]	-	-
5	R ¹ = 9 <i>H</i> -Carbazol-9-yl	R ² = H (19d)	-1160	1290	-	-
6		R ² = ^t Bu (19e)	-1160	1160	-	-
7		R ² = OMe (19f)	-1160	940	1630 ^[b]	-
8	R ¹ = 10 <i>H</i> -Phenothiazin-10-yl	R ³ = H (19g)	-1160	710	- ^[c]	-
9		R ³ = ^t Bu (19h)	-1160	590	1400	-
10		R ³ = OMe (19i)	-1160	510	1200	1900 ^[b]

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, *T* = 293 K, Elektrolyt: NBu₄PF₆, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ [mV] mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ und [FeCp*₂]/[FeCp*₂]⁺ als Standard.

[b] Irreversibles Potential.

[c] Das Oxidationspotential liegt an der Grenze des Messbereiches.

Durch die Nicht-Konjugation wird das Reduktionspotential von der Stärke des Donors nicht beeinflusst und die Oxidationspotentiale verhalten sich nahezu wie die Oxidationspotentiale der unsubstituierten Edukte.

5.4.7.2. Photophysikalische Eigenschaften

Alle hergestellten 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** sind gelbe Feststoffe und erscheinen auch in Lösung gelb. Des Weiteren besitzen sie eine sehr schwach ausgeprägte Fluoreszenz ($\Phi_f < 0.01$). Aus diesem Grund wurden die Verbindungen mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die erhaltenen Daten sind am Kapitelende aufgelistet (Tabelle 27, Seite 123).

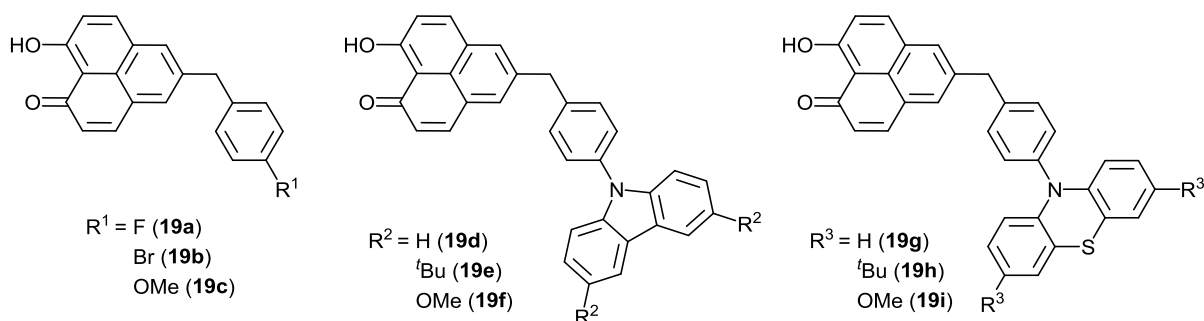


Abbildung 69: 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19**.

Alle hergestellten Derivate besitzen Absorptionsmaxima bei ca. 240, 280, 350, 420 und 444 nm (Abbildung 70). Erwartungsgemäß besitzen weder elektronenziehende, noch unterschiedlich stark elektronenschiebende Substituenten einen Einfluss auf das längstwellige Maximum bei 444 nm oder den Extinktionskoeffizienten. Auch die Maxima bei 420 und 350 nm bleiben unbeeinflusst. Erst die kürzerwelligen Banden bei 240 nm und 280 nm werden in ihrer Lage und ihrem Extinktionskoeffizienten beeinflusst (Abbildung 70). Die Fluoreszenz bleibt ebenfalls unbeeinflusst.

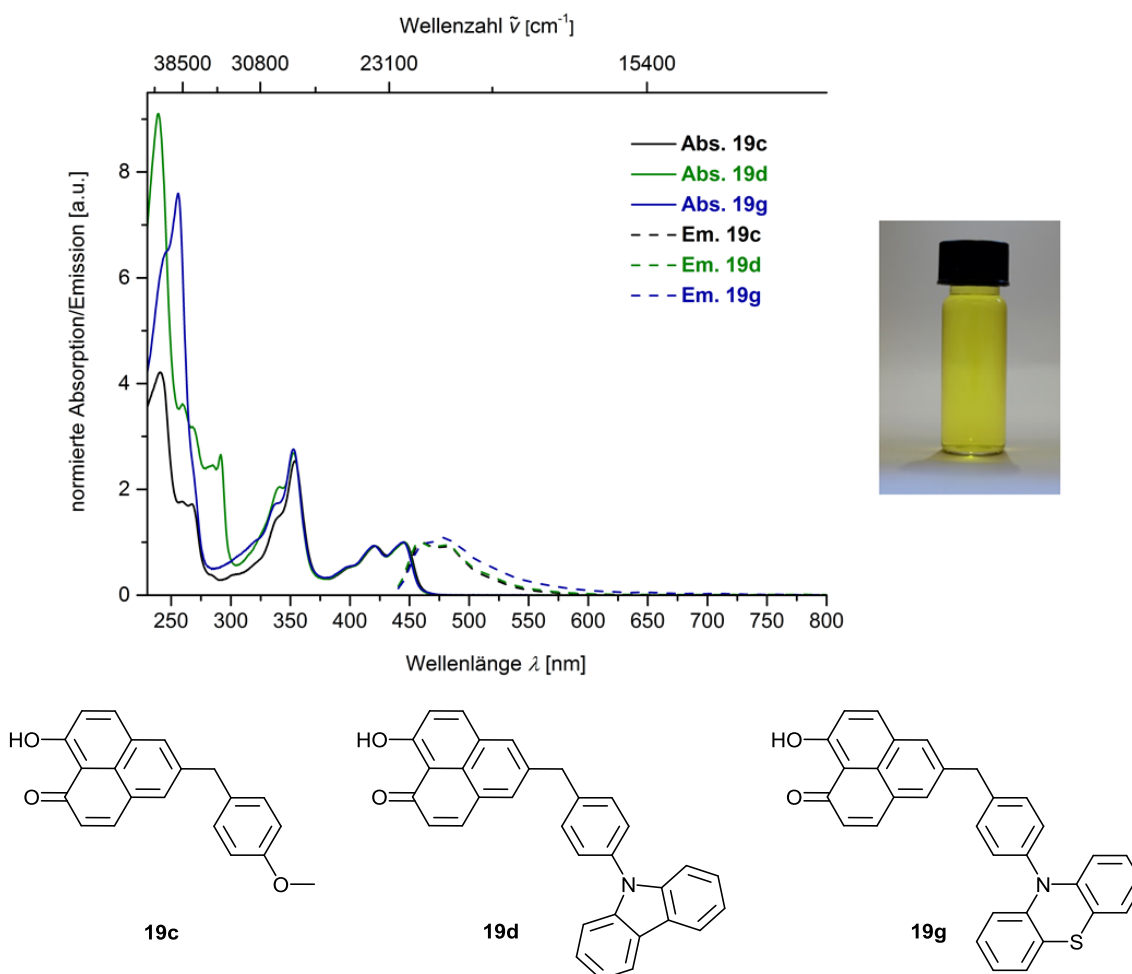


Abbildung 70: links: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) von ausgewählten 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivaten **19**, aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm aufgenommen. Rechts: Lösung von **19g** in Acetonitril unter Tageslicht ($c(\mathbf{19g}) = 10^{-5}$ M).

Die Absorptionseigenschaften zeigen, dass sich durch die Nicht-Konjugation die einzelnen Molekülteile nur additiv verhalten und wenig miteinander wechselwirken. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Absorption der Edukte mit dem Produkt verglichen (Abbildung 71). Die längstwellige Absorptionsbande des Produktes **19f** liegt bei 442 nm. Diese liegt damit sehr ähnlich zum unsubstituierten 9-Hydroxyphenalenon (**3a**), welche bei 437 nm auftritt. Jedoch besitzen die 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19** geringere Extinktionskoeffizienten ε (zwischen 6200 und $9100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) als das 9-HP (**3a**) ($10600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die nächstkürzerwellige Bande der Produkte liegt bei 418 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $8500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Auch dieser elektronische Übergang kommt aus dem Phenalenongerüst. Ebenso wie das dritte Maximum bei 350 nm, bei dem es sich um einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des 9-HP mit einem Extinktionskoeffizienten von $25100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ handelt. Das kürzerwellige Maximum bei ca. 300 nm besteht vollständig aus den elektronischen Übergängen des Donors bzw. des Benzylteils. Das letzte Maximum bei 256 nm setzt sich dagegen additiv aus Übergängen von Donor und Akzeptor zusammen.

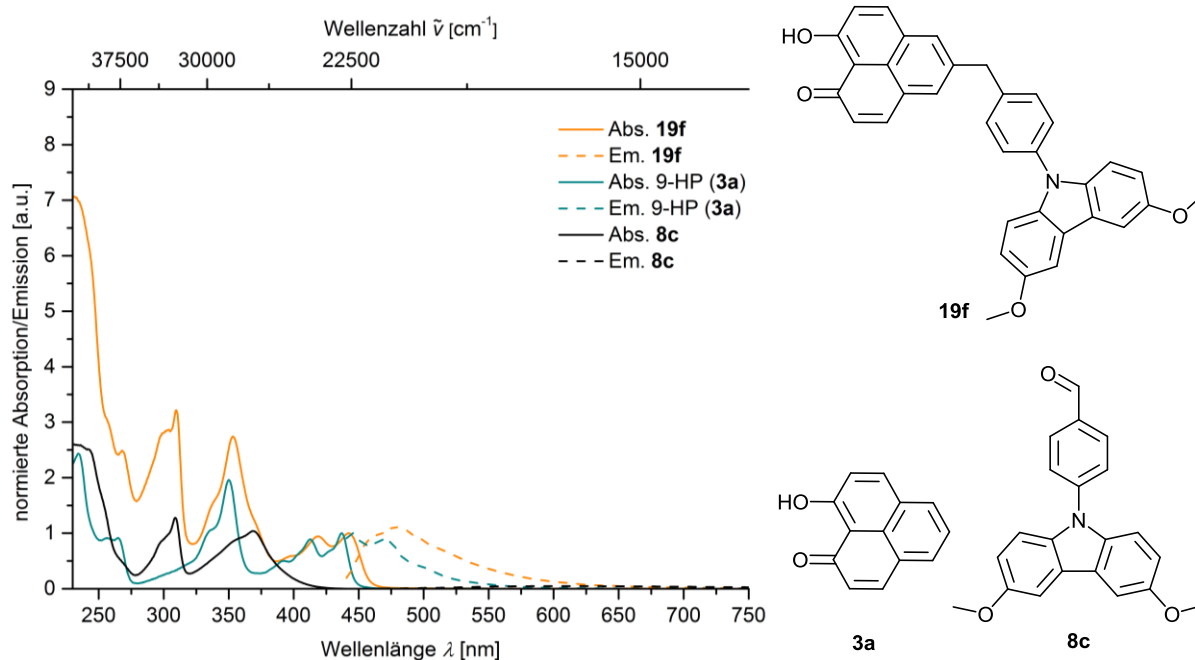


Abbildung 71: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) zum Vergleich des 5-[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (**19f**) mit 9-HP (**3a**) und 4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)benzaldehyd (**8c**), aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{exc} = 420$ nm aufgenommen.

Es konnte keine Solvatochromie in der Absorption beobachtet werden und die Fluoreszenz ist zu schwach, als dass eine Solvatochromiestudie mit verlässlichen Daten ausgewertet werden könnte.

Tabelle 27: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19**.

Eintrag	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]) ^[a]	$\lambda_{max,em}$ [nm] ^[b]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[c]
1	3a	234 (25900), 257 (9700), 265 (9700), 350 (20900), 413 (9500), 437 (10600)	446	500
2	19a	240 (23900), 260 (10800), 353 (16200), 420 (5900), 445 (6200)	456	500
3	19b	241 (33500), 260 (14700), 269 (13600), 352 (20200), 421 (7600), 445 (8100)	458	600
4	19c	241 (36000), 268 (14700), 354 (21700), 421 (7900), 446 (8500)	461	800
5	19d	239 (73400), 260 (29300), 285 (19900), 292 (21500), 353 (21600), 421 (7600), 446 (8200)	461	800
6	19e	242 (77800), 296 (29400), 352 (24600), 420 (8300), 443 (8800)	466	1100
7	19f	231 (64400), 268 (22700), 309 (29300), 353 (25100), 418 (8500), 442 (9100)	466	1200
8	19g	256 (50000), 338 (11400), 353 (18200), 420 (6200), 445 (6600)	466	1000
9	19h	243 (36600), 259 (52300), 353 (16900), 419 (6300), 445 (6600)	466	1000
10	19i	242 (45300), 256 (39400), 353 (18800), 421 (6000), 446 (6300)	466	1000

[a] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{19}) = 10^{-5}$ M. [b] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{19}) = 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc} = 420$ nm. [c] $\Delta\tilde{\nu} = \lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em}$ [cm⁻¹].

5.4.8. Intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer

Die hergestellten nicht-konjugierten Donor-Akzeptor-Systeme sollten anschließend mittels der Berechnung der freien *Gibbs'schen*-Enthalpie des photoinduzierten Elektronentransferprozesses (Gleichung 5, Vgl. Kapitel 5.4.1, Seite 67) auf einen intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer untersucht werden.

$$\Delta G_{PET} = E_{Ox} - E_{Red} - \Delta E_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{DA}} \quad (5)$$

Da in der Literatur bisher noch keine Donor-9-HP-Moleküle dargestellt wurden, wurde bisher auch kein intramolekularer Elektronentransfer von 9-Hydroxyphenalenonderivaten beschrieben. Die Berechnung der freien *Gibbs'schen*-Enthalpie des photoinduzierten Elektronentransferprozesses ist beispielhaft an Verbindung **19d** dargestellt. Der *Coulomb*-Term kann nach Einsetzen der Konstanten und des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor nach Gleichung 6 bestimmt werden. Der Abstand wurde anhand von Centroiden in dem Donor- und Akzepterteil und der Kristallstrukturanalyse ermittelt.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{DA}} = \frac{(1.602 \cdot 10^{-19} C)^2}{4\pi \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1} \cdot 8.93 \cdot 8.206 \cdot 10^{-10} m} = 3.147 \cdot 10^{-20} J = 0.196 eV \quad (6)$$

Dieser, sowie die anderen Variablen können daraufhin in Gleichung 5 eingesetzt werden und die freie *Gibbs'sche*-Enthalpie kann berechnet werden.

$$\begin{aligned} \Delta G_{PET} &= E_{Ox} - E_{Red} - \Delta E_{00} - 0.196 eV \\ \Delta G_{PET} &= 1.488 V - (-0.959 V) - 2.737 eV - 0.196 eV \\ \Delta G_{PET} &= -0.487 eV \end{aligned}$$

Die bestimmte freie *Gibbs'sche*-Enthalpie des photoinduzierten Elektronentransferprozesses der Substanzen **19c-19i** sind in Tabelle 28 dargestellt (Abbildung 72). Bei exergonischen Werten für ΔG_{PET} ist der PET ein wahrscheinlicher Mechanismus.

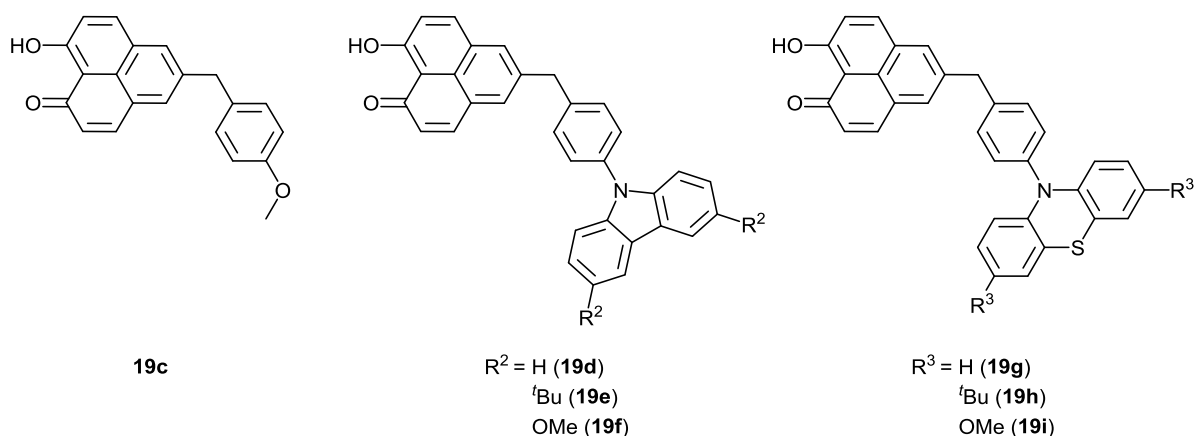


Abbildung 72: 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivate **19**.

Auffällig ist, dass für das 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1*H*-phenalen-1-on (**19c**) mit $\Delta G_{PET} = -0.038 eV$ nur ein sehr geringer negativer Wert für die freie *Gibbs'sche*-Enthalpie

erhalten wird (Tabelle 28, Eintrag 1). Je stärker der Donor desto exergonischer der PET (Tabelle 28, Eintrag 2-7).

Tabelle 28: Freie *Gibbs'sche*-Enthalpie des photoinduzierten Elektronentransferprozesses der Verbindungen **19c-19i**.

Eintrag	Verbindung	$E_0^{0/+1}/E_{Ox}$ [V] ^[a]	$E_0^{0/-1}/E_{Red}$ [V] ^[a]	ΔE_{00} ^[b]	r_{DA}	ΔG_{PET} [eV]
1	19c	1.970	-0.970	2.743 (452 nm)	6.6 Å	-0.038
2	19d	1.490	-0.960	2.737 (453 nm)	8.2 Å	-0.487
3	19e	1.350	-0.960	2.737 (453 nm)	8.2 Å	-0.624
4	19f	1.140	-0.960	2.731 (454 nm)	8.2 Å	-0.826
5	19g	0.910	-0.960	2.731 (454 nm)	8.1 Å	-1.06
6	19h	0.790	-0.960	2.737 (453 nm)	8.1 Å	-1.18
7	19i	0.710	-0.960	2.725 (456 nm)	8.1 Å	-1.25

[a] E_0 vs. NHE ($E_0(\text{Ag}/\text{AgCl}) + 199 \text{ mV} = E_0$ vs. NHE). [b] ΔE_{00} wurde aus dem Schnittpunkt des Absorptions- und Emissionsspektrums in Dichlormethan bestimmt.

Das zeigt, dass bei allen nicht-konjugierten Donor-Akzeptor-Systemen ein intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer möglich ist und die freie *Gibbs'sche*-Enthalpie mit zunehmender Donorstärke ebenfalls zunimmt und sie im Wesentlichen von dem Oxidationspotential abhängig ist, weil sich die anderen Parameter nur geringfügig ändern. Zur Verdeutlichung wurde das Oxidationspotential mit der freien *Gibbs'schen*-Enthalpie in Abbildung 73 korreliert.

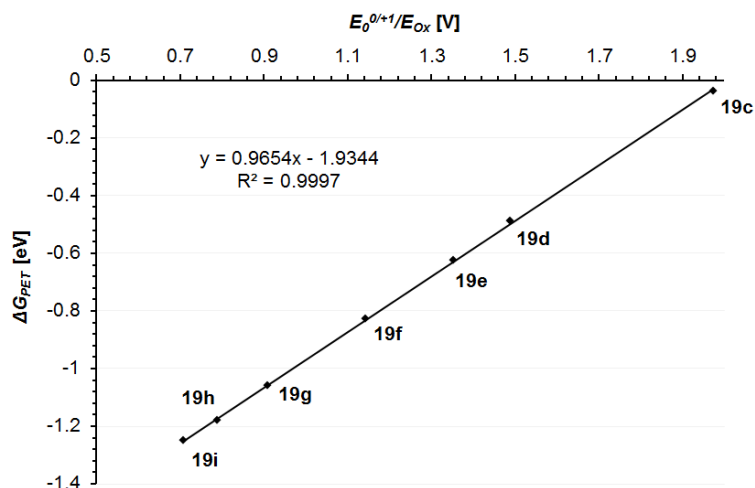


Abbildung 73: Korrelation des Oxidationspotentials $E_0^{0/+1}/E_{Ox}$ mit der freien *Gibbs'schen*-Enthalpie ΔG_{PET} .

5.4.9. Quantenchemische Rechnungen

Im Rahmen einer quantenchemischen Betrachtung des Moleküls **19d** wurde die Molekülgeometrie auf DFT-Niveau unter Verwendung des *PBEh1PBE* Funktional^[72] und des Pople 6-311++G** Basissatzes^[73] optimiert. Die Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften wurde in Acetonitril durchgeführt, somit erfolgten die theoretischen Betrachtungen der Molekülgeometrie als auch der photophysikalischen Eigenschaften unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Acetonitril als Lösungsmittel.^[74] Alle Energieminima wurden mithilfe des berechneten IR-Spektrums überprüft.

Die berechnete und optimierte Molekülstruktur ist in Abbildung 74 dargestellt. Dabei wird insbesondere der Torsionswinkel θ zwischen dem 9-Hydroxyphenalenon und dem Phenylring über die Methylen-Gruppe mit 110° gut reproduziert (Kristallstrukturanalyse $\theta = 110^\circ$, Kapitel 5.4.7, Seite 113). Jedoch ist die Verdrillung zwischen dem Carbazol und dem Phenylring im Kristall mit 62° stärker ausgeprägt als in Lösung (25°).

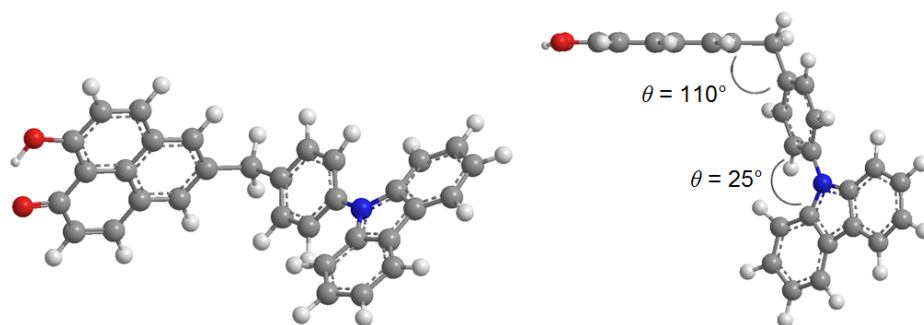


Abbildung 74: Optimierte Molekülgeometrie und Torsionswinkel θ des 5-[4-(9H-Carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-ons (**19d**) in Acetonitril (*Gaussian 09 PBEh1PBE/6-311++G***).

Anschließend wurden die Anregungszustände auf TD-DFT Niveau bestimmt. Beim Vergleich mit den experimentellen Werten ließ sich bei den meisten Funktionalen wie beispielsweise *B3LYP*, *CAMB3LYP*, *B3PW91*, *O3LYP*, *X3LYP* und *HSEh2PBE* mit verschiedenen Basissätzen wie 6-31G* und verschiedenen Variationen wie 6-311++G** ein relativ großer Unterschied zu den experimentellen Werten feststellen. Jedoch konnten die experimentellen Daten gut mit dem Funktional *PBEh1PBE*^[107] und dem Basissatz 6-311++G** reproduziert werden. Allerdings konnte mit dieser Rechnung das Maximum bei 421 nm keinem Übergang zugeordnet werden. Es ist möglich, dass dieses Absorptionsmaximum durch einen angeregten Schwingungszustand hervorgerufen wird. Dieser Schwingungszustand mit einer Energie von 1331 cm^{-1} kann durch IR-Schwingungen beschrieben werden, denn in diesem Bereich befindet sich die Gerüstschwingung bei 1335 cm^{-1} . Die quantenchemischen Rechnungen berücksichtigen jedoch keine Schwingungszustände.

Die anderen sechs Übergänge korrelieren gut mit den experimentellen Werten (Tabelle 29). Der längstwellige Übergang ist demnach ein reiner HOMO-LUMO-Übergang. Alle weiteren Anregungszustände setzen sich aus bis zu vier elektronischen Übergängen zusammen.

Beim zweiten Anregungszustand besteht der dominanteste Übergang aus HOMO-2 → LUMO, der dritte aus dem HOMO-3 → LUMO und der vierte aus dem HOMO → LUMO+2-Übergang. Der fünfte und sechste Anregungszustand setzen sich aus mehreren Übergängen zusammen.

Tabelle 29: Berechnete Absorptionsmaxima unter Angabe der dominanten Beteiligung für Verbindung **19d** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) in Acetonitril als Lösungsmittel (*Gaussian 09 PBEh1PBE/6-311++G***).

Anregungs- zustand	$\lambda_{max,abs}$ berechnet [nm]	$\lambda_{max,abs}$ exp. [nm]	Oszillatorenstärke	dominante Beteiligung	
1.	439	446	0.016	HOMO → LUMO	98 %
2.	373	353	0.177	HOMO-2 → LUMO	93 %
				HOMO-4 → LUMO	5 %
3.	309	292	0.332	HOMO-3 → LUMO	65 %
				HOMO-4 → LUMO	19 %
				HOMO-2 → LUMO+2	4 %
4.	273	285	0.582	HOMO → LUMO+2	70 %
				HOMO → LUMO+3	26 %
5.	263	260	0.096	HOMO → LUMO+4	44 %
				HOMO-1 → LUMO+1	30 %
				HOMO → LUMO+3	11 %
				HOMO → LUMO+2	6 %
6.	234	239	0.365	HOMO → LUMO+7	48 %
				HOMO → LUMO+5	20 %
				HOMO-1 → LUMO+1	13 %
				HOMO-1 → LUMO+2	4 %

In Abbildung 75 wurden ausgewählte berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale dargestellt. Im HOMO-LUMO-Übergang findet ein Charge-Transfer statt, da sich die Koeffizientendichte im HOMO vollständig auf dem Donor befindet und im LUMO auf dem Akzeptor verteilt ist. Somit zeigt auch die quantenchemische Rechnung die Möglichkeit eines intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfers auf.

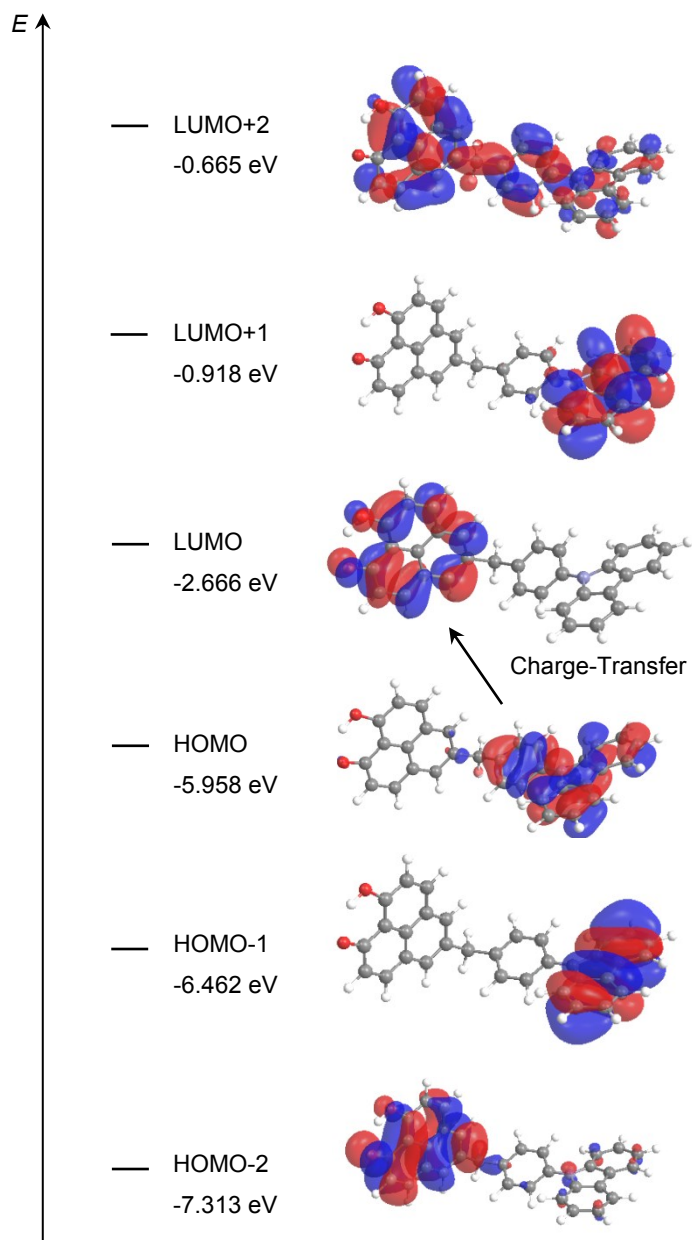


Abbildung 75: Ausgewählte berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale für **19d** unter Anwendung des Polarizable Continuum Model (PCM) mit Acetonitril als Lösungsmittel (*Gaussian 09 PBEh1PBE/6-311++G***).

5.4.10. Vergleich konjugierter und nicht-konjugierter Donor-9-HP-Systeme

Im Nachfolgenden werden die Eigenschaften der konjugierten und nicht-konjugierten Donor-9-HP-Systeme und der Einfluss der Methylen-Gruppe anhand der Methoxy-Derivate **5a** und **19c** miteinander verglichen und untersucht (Abbildung 76).

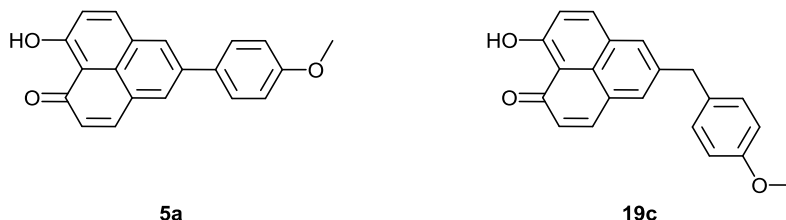


Abbildung 76: 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (**5a**) und 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1*H*-phenalen-1-on (**19c**).

Elektrochemische Eigenschaften

Beide Derivate besitzen sowohl ein reversibles Reduktionspotential als auch ein irreversibles Oxidationspotential. Das reversible Reduktionspotential wird durch die Methylen-Gruppe nicht beeinflusst und liegt bei beiden bei -1170 mV. Jedoch wird das irreversible Oxidationspotential stark beeinflusst. So liegt dies bei dem konjugierten System bei 1530 mV und im nicht-konjugiertem System ist die Verbindung **19c** mit 1780 mV schwerer zu oxidieren (Tabelle 30).

Tabelle 30: Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften von 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (**5a**) und 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1*H*-phenalen-1-on (**19c**).

Verbindung	$E_0^{0/-1}$	$E_0^{0/+1}$
5a	-1170	1530 ^[b]
19c	-1170	1780 ^[b]

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, Elektrolyt: NBu₄PF₆, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ und [FeCp*₂]/[FeCp*₂]⁺ als Standard.

[b] Irreversibles Potential.

Photophysikalische Eigenschaften

Im Absorptionsspektrum wird ebenfalls ein Unterschied dieser beiden Derivate deutlich (Abbildung 77).

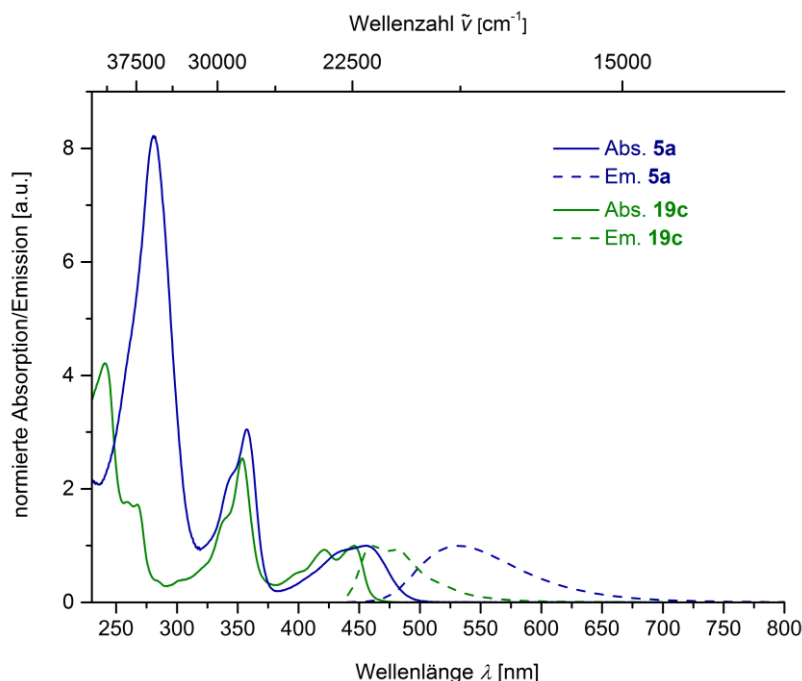


Abbildung 77: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) zum Vergleich des 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-phenalen-1-ons (**5a**) mit 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1*H*-phenalen-1-on (**19c**), aufgenommen in MeCN bei 298 K – Emissionsspektren wurden mit $\lambda_{exc} = 420$ nm aufgenommen.

Im Falle des konjugierten Derivates **5a** wird das längstwellige Maximum um ca. 490 nm bathochrom verschoben und es ist nur eine Schulter an diesem Maximum ersichtlich. Beim nicht-konjugierten Derivat **19c** wird das zweite Maximum bei 420 nm deutlich. Die Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich nur um $2000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Das nächstkleinere Maximum kommt durch den π - π^* -Übergang des Phenalenons zustande und wird kaum beeinflusst. Das kürzerwellige Maximum wird dagegen stark beeinflusst. So befindet es sich beim konjugierten 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-phenalen-1-ons (**5a**) bei 280 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $43900\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und beim nicht-konjugiertem Derivat **19c** liegt es hypsochrom verschoben bei 268 nm mit einem wesentlich kleineren Extinktionskoeffizienten von $14700\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Des Weiteren wird das Emissionsspektrum stark beeinflusst. Einerseits besitzt das konjugierte Derivat **5a** eine recht hohe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 19 %, das nicht-konjugierte dagegen nur $< 1\%$ und besitzt damit keine nennenswerte Emission durch den möglichen PET. Außerdem wird die Lage des Emissionsmaximums durch die Konjugation bathochrom um 2930 cm^{-1} verschoben (Tabelle 31).

Tabelle 31: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten zum Vergleich des 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-phenalen-1-ons (**5a**) mit 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1*H*-phenalen-1-on (**19c**).

Eintrag	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]) ^[a]	$\lambda_{max,em}$ [nm] (Φ_f) ^[b]	Stokes-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] ^[c]
1	5a	280 (43900), 358 (16600), 456 (5400)	533 (0.19)	3200
2	19c	268 (14700), 354 (21700), 421 (7900), 446 (8500)	461 (<0.01)	800

Anhand der dargestellten Unterschiede lässt sich sagen, dass sowohl das Oxidationspotential, als auch das Absorptions- und Emissionsspektrum stark von der Konjugation und damit der Ausweitung des π -Systems abhängig sind.

5.4.11. Diskussion der Ergebnisse

Die Synthese der benzyllischen Edukte **6-14** konnte in moderaten bis sehr guten Ausbeuten etabliert werden. Dabei konnten die Carbazolderivate **10** mit einer Gesamtausbeute von 21-59 % über 3-5 Reaktionsschritte isoliert werden. Die entsprechenden Phenothiazinderivate **13** konnten dagegen mit einer Gesamtausbeute von 10-48 % über 2-4 Reaktionsschritte isoliert werden. Die Gesamtausbeute liegt aufgrund der leichteren Oxidierbarkeit der Edukte und Produkte, welche mit zunehmender Donorstärke steigt, und der schwierigeren Isolierung niedriger.

Alle Edukte **6-14** wurden elektrochemisch untersucht und besitzen ein reversibles Oxidationspotential, welches mit zunehmender Donorstärke abnimmt. Die Phenothiazinderivate **11-13** besitzen zusätzlich ein zweites reversibles Oxidationspotential. Die 10-[4-(Brommethyl)phenyl]-10*H*-phenothiazinderivate (**14**) sind licht-, säure- und basenempfindlich, dies konnte aber mithilfe Optimierung der Halogenierungsbedingungen unter Kontrolle gebracht werden.

Jedoch konnten trotz vielfältiger Methoden wie der *Masuda*- und *Miyaura*-Borylierung oder der BLEB-Sequenz keine Boronsäuren von den Carbazol- oder Phenothiazinderivaten hergestellt werden. Allerdings konnten die Nebenprodukte aufgeklärt und die Ursachen, nämlich die erhöhte Reaktivität zur Homokupplung und die Reduktion der Boronsäure aufgrund der benzyllischen Position und dem starken elektronenschiebenden Effekt herausgearbeitet werden. Dennoch wurde mit kommerziell erhältlichen benzyllischen Boronsäuren die *Suzuki*-Kupplung durchgeführt, allerdings führte die Reaktion trotz ausgiebiger Optimierungsversuche zu keinem Umsatz.

Die neue Synthesestrategie über die *Negishi*-Kupplung führte dagegen zum Produkt **19** und wurde optimiert. Dadurch konnten 6 verschiedene Beispiele mit sowohl

elektronenschiebenden (**19c-f**) als auch elektronenziehenden (**19a-b**) Substituenten in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden. Bei der Reaktion war wie bei der *Suzuki*-Kupplung von den konjugierten Derivaten **5**, eine Katalysatorbeladung von 10 mol% aufgrund der chelatisierenden Eigenschaften der 9-Hydroxyphenalenonderivate notwendig. Jedoch konnten milde Reaktionsbedingungen von 65 °C angewendet werden.

Für die *Negishi*-Kupplung wurden zuvor *in situ* die entsprechenden Halogenzinkorganyle **18** hergestellt. Diese Synthese führt mit den Brom- und Chlorderivaten zu sehr guten Ausbeuten (81-92 %), bei den chlorierten Derivaten mit elektronenziehenden Gruppen **18a-b** jedoch nur zu mäßigem Umsatz (54-66 %). Allgemein sind die Zinkorganyle mit elektronenschiebenden Gruppen einfacher und in höheren Ausbeuten herstellbar, jedoch sind sie auch instabiler und können mit sich selbst reagieren. Aus diesem Grund konnten die Phenothiazinderivate über diesen Weg trotz umfangreicher Variationen der Bedingungen nicht zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Deswegen wurde die *Negishi*-Kupplung angewendet, um 9-HP (**3a**) mit dem Linker zu verknüpfen. Die Edukte wurden so gewählt, dass das Produkt **18b** noch ein reaktives Bromatom trägt, welches anschließend in einer *Buchwald-Hartwig*-Kupplung zur Reaktion gebracht werden konnte. Somit konnten drei zusätzliche Phenothiazinderivate **19g-i** in 68-71 % Ausbeute erhalten werden.

Zur Strukturaufklärung wurde eine Kristallstrukturanalyse von **19d** und **19g** angefertigt, des Weiteren wurden die Produkte elektrochemisch, photophysikalisch und durch quantenchemische Rechnungen untersucht.

So besitzen alle Derivate ein reversibles Reduktionspotential zwischen -1170 und 1140 mV, wobei der Substituent kaum einen Einfluss auf das Reduktionspotential ausübt. Alle Donor-Akzeptor-Moleküle besitzen bis zu drei zusätzliche Oxidationspotentiale, wobei gilt, je stärker der Donor desto niedriger das Oxidationspotential.

Auch bei den photophysikalischen Eigenschaften besitzen die Substituenten kaum einen Einfluss auf das längstwellige Maximum, welches bei allen nicht-konjugierten Molekülen bei ca. 445 nm liegt. Das Absorptionsspektrum wird nur im kurzwelligen Bereich geringfügig beeinflusst. Außerdem besitzen alle hergestellten nicht-konjugierten Derivate keine bzw. kaum Fluoreszenz, welches für einen möglichen intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer als Fluoreszenzlöschung spricht. Es konnte keine Solvatochromiestudie angefertigt werden, welche den Charge-Transfer Übergang experimentell bestätigt hätte, da in der Absorption keine Solvatochromie auftritt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Absorption aus dem Grundzustand hervorgeht, der Charge-Transfer-Charakter jedoch erst im angeregten Zustand zustande kommt. Deswegen müsste die Fluoreszenz stärker durch polare oder unpolare Lösungsmittel beeinflusst werden. Allerdings ist diese zu schwach, als dass die produzierten Daten verlässlich ausgewertet werden könnten.

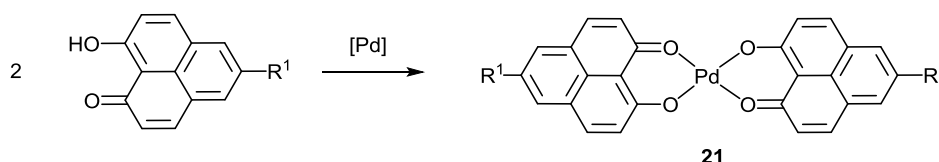
Die quantenchemischen Rechnungen reproduzieren die Anregungszustände gut und der HOMO-LUMO-Übergang zeigt einen ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter.

All diese Eigenschaften stehen mit der Nicht-Konjugation im Einklang. Donor und Akzeptor beeinflussen sich wenig und die Eigenschaften weisen im elektronischen Grundzustand ein additives Verhalten auf.

Mithilfe der experimentellen Daten konnte abgeschätzt werden, dass ein intramolekularer photoinduzierter Elektronentransfer wahrscheinlich ist. Bei allen hergestellten Donor-Akzeptor-Systemen ist dies ein möglicher Mechanismus, wobei die freie *Gibbs'sche*-Enthalpie mit zunehmender Donorstärke ebenfalls zunimmt.

5.5. Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**

Das 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) zeigt adsorbiert an einer Co(111) Oberfläche einen Grenzflächen-Magnetowiderstandseffekt, dadurch ändert sich beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes der elektrische Widerstand an der Grenzfläche (Vgl. Kapitel 5.1, Seite 21).^[55] Diese Eigenschaft sollte bei der Anregung von Donor-9-HP-Molekülen verstärkt werden, ebenso durch die Koordination der Sauerstoffatome an ein Metallatom. Um dieses Verhalten in Kooperation mit *PD Bürgler* vom Peter Grünberg Institut für elektronische Eigenschaften und *Karthäuser* vom Peter Grünberg Institut für elektronische Materialien am Forschungszentrum Jülich zu untersuchen, wurden aus ausgewählten Donor-9-HP-Derivaten die entsprechenden homoleptischen Palladium(II)komplexe hergestellt (Schema 91), weil diese in einem quadratisch-planaren Kristallfeld vorliegen^[34] und damit planar auf der Oberfläche liegen.



Schema 91: Allgemeines Syntheschema der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**.

5.5.1. Eigenschaften und Ligandenfeldtheorie von Palladium(II)komplexen

Das Übergangsmetall Palladium^[108] befindet sich zusammen mit Nickel und Platin in der 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}$. Das Palladium(II)atom bildet somit als d^8 -Ion aufgrund der Elektronenverteilung häufig quadratisch-planare Komplexe. Die quadratisch-planaren Komplexe werden am besten durch die Kristallfeldtheorie in der Einelektronennäherung beschrieben. Dabei wird angenommen, dass die d -Orbitale keine Kopplungen untereinander eingehen und die Liganden werden als negative Punktladungen betrachtet. Die d -Valenzorbitale sind im freien Ion und im Ion, welches sich in einem sphärischen Kristallfeld befindet, entartet. Dadurch jedoch, dass sich die Liganden kugelsymmetrisch um das Ion verteilen, werden die Orbitale energetisch angehoben bzw. abgesenkt. Lagern sich die Orbitale anschließend oktaedrisch um das Metallion, werden die Orbitale durch die Wechselwirkungen mit dem Liganden aufgespalten. Die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} , welche direkt auf die Liganden zeigen, werden bei Elektronenbesetzung destabilisiert und deswegen energetisch angehoben. Die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} , welche sich zwischen den Achsen befinden, werden stabilisiert und dementsprechend um denselben Energiebetrag abgesenkt (Abbildung 78).

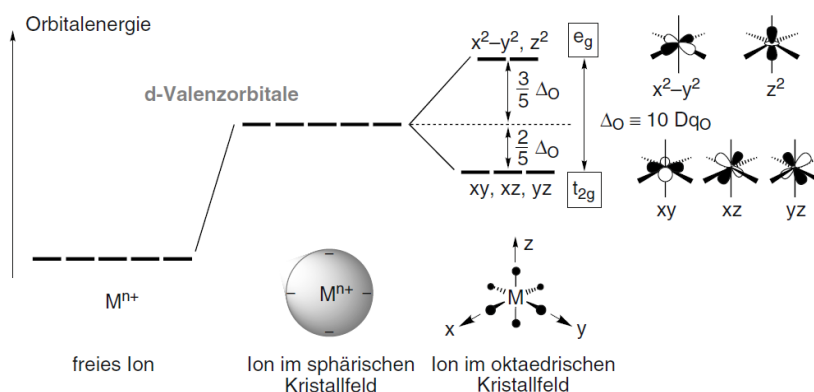


Abbildung 78: Aufspaltung der d -Orbitale im freien Ion, im Ion im sphärischen Kristallfeld und im oktaedrischen Kristallfeld.^[108]

Die Benennung der Orbitale mit e_g und t_{2g} gibt die Entartung und die Symmetrie an.

Wird der Oktaeder entlang der z -Achse gestreckt, werden die Orbitale mit z -Anteil energetisch abgesenkt. Der Grenzfall mit unendlicher Entfernung der z -Liganden entspricht einer quadratisch-planaren Anordnung. Dadurch werden die Orbitale mit z -Anteil energetisch weiter abgesenkt. Im Falle des Palladium(II)ions, wird das d_{z^2} -Orbital sogar zum energetisch niedrigsten d -Orbital und es entstehen große Ligandenfeldaufspaltungen.

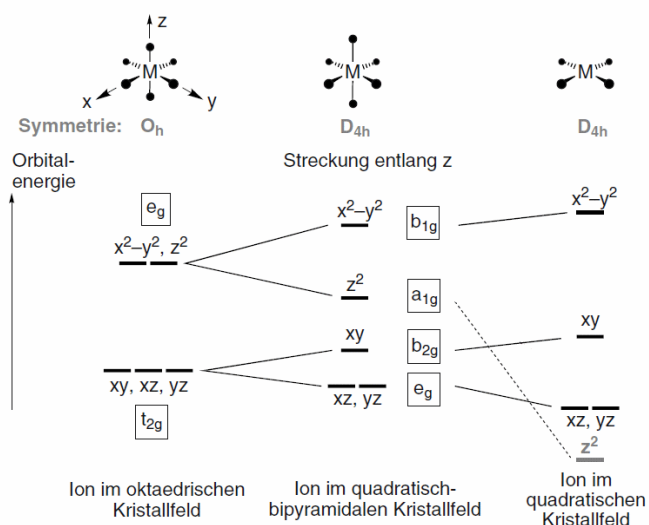


Abbildung 79: Aufspaltung der d -Orbitale im Ion mit oktaedrischem, quadratisch-bipyramidalem und quadratisch-planarem Kristallfeld.

Die Besetzung der Elektronen folgt der *Hund'schen Regel* (Abbildung 80) und es entstehen diamagnetische low-spin Komplexe. Diese Besetzung mit acht Elektronen ist für quadratisch-planare Komplexe energetisch deutlich günstiger, als eine entsprechende Besetzung in tetraedrischen Komplexen.

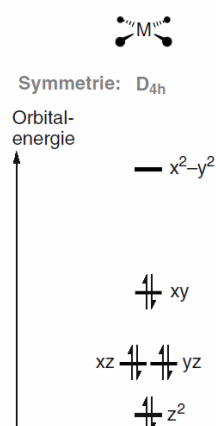


Abbildung 80: Besetzung der Elektronen im quadratisch-planaren Kristallfeld.

Betrachtet man zusätzlich das Molekülorbitalschema für einen quadratisch-planaren Komplex, wird ersichtlich, dass 16 Valenzelektronenkomplexe energetisch begünstigt sind (Abbildung 81), weil somit nur bindende und nicht-bindende Orbitale besetzt werden, jedoch keine antibindenden. Diese 16 Valenzelektronen setzen sich in den Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)komplexen **21** aus acht Elektronen vom Metall, in diesem Fall Palladium(II) und 8 vom Ligand zusammen. Hierbei stellen die 9-Hydroxyphenalenonderivate jeweils 4 Elektronen zur Verfügung.

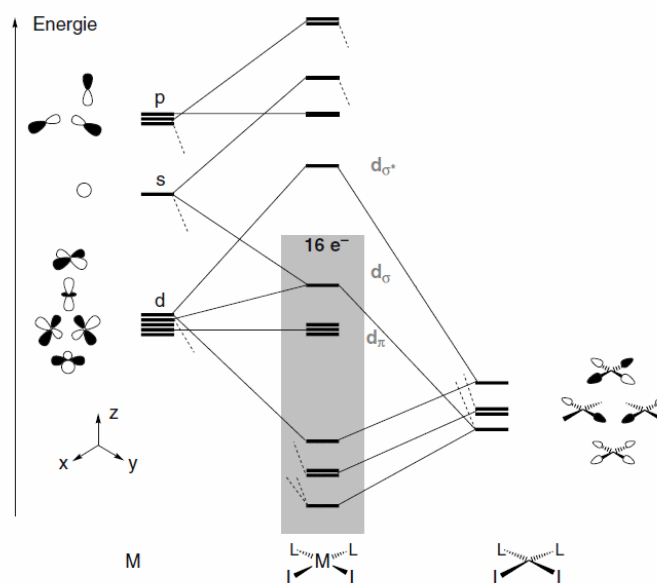
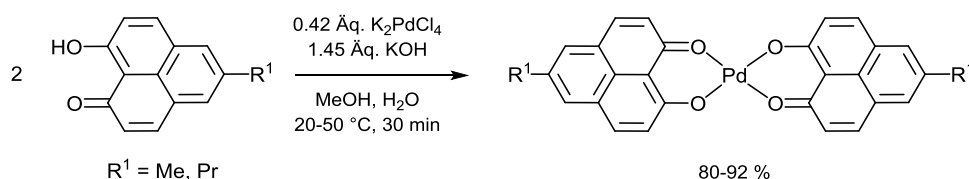


Abbildung 81: Molekülorbitalschema eines quadratisch-planaren Komplexes.^[108]

5.5.2. Literatur und Kenntnisstand zu Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)-komplexen

Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)komplexe wurden bisher nur durch *Mochida* beschrieben. Die Gruppe um *Mochida* hat das Methyl- und Propylderivat von 9-HP mithilfe von Kaliumhydroxid zuerst deprotoniert und anschließend mit Kaliumtetrachloropalladat(II) in sehr guter Ausbeute zu den entsprechenden Palladiumkomplexen umgesetzt (Schema 92). Mittels Kristallstrukturanalyse konnte anschließend die quadratisch-planare Struktur bewiesen werden.^[34]

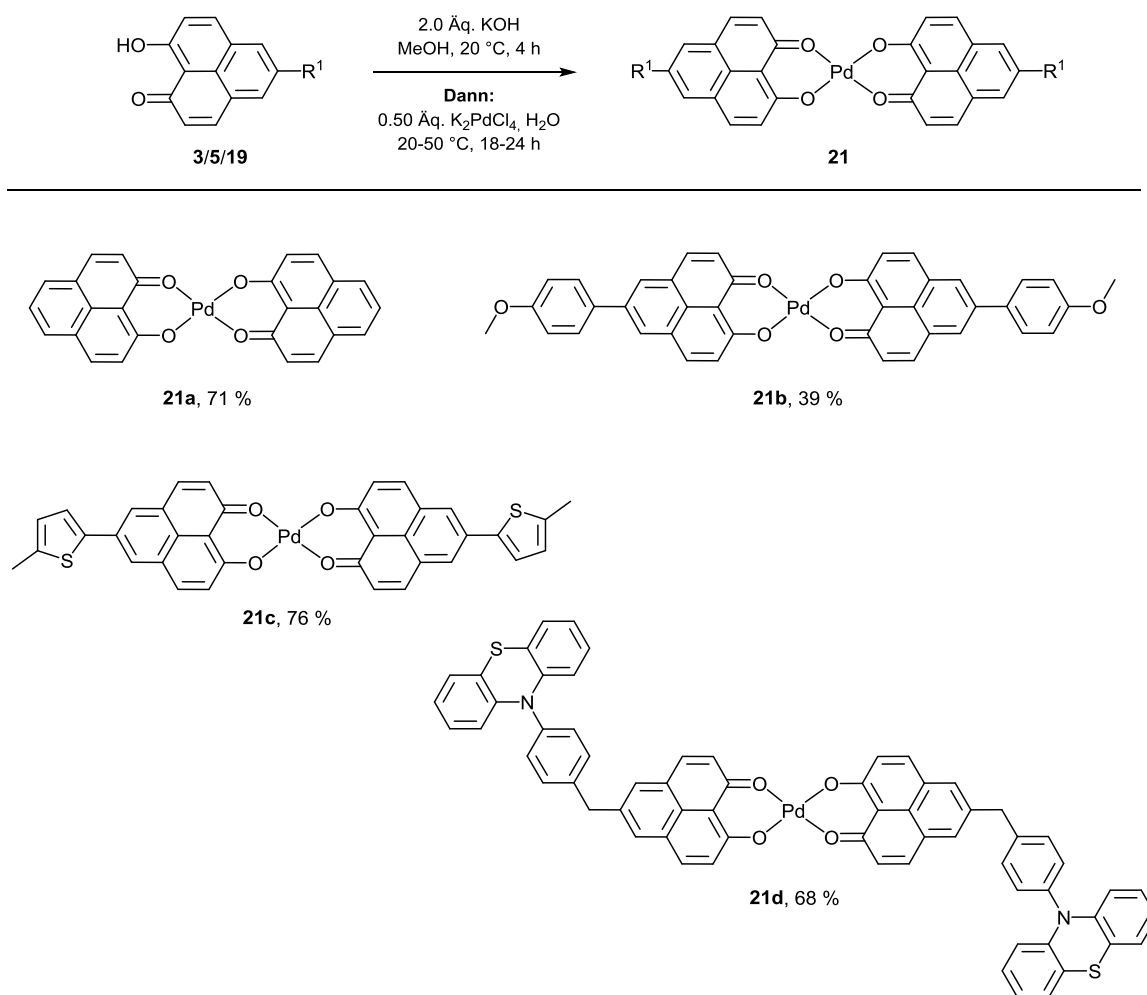


Schema 92: Synthese von Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)komplexen nach *Mochida*.^[34]

5.5.3. Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**

Auf Basis der literaturbekannten Synthese wurden weitere 9-HP-Derivate **21a-d** hergestellt. Zuvor wurde ein Lösungsmittelscreening mit Dichlormethan, Aceton und THF durchgeführt, da die Edukte in Methanol wenig löslich sind. Nur mit Methanol als Lösungsmittel konnte Produkt detektiert werden. Zur besseren Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts wurde die Reaktionszeit erhöht und die Konzentrationen wurden erniedrigt. Der gebildete Palladiumkomplex ist unlöslich und fällt aus.

Es konnten vier verschiedene Beispiele in 39-76 % Ausbeute dargestellt werden. Dabei konnten sowohl das 9-Hydroxyphenalenon (**3a**), als auch konjugierte und nicht-konjugierte Donor-9-HP-Systeme verwendet werden (Schema 93). Die Produkte **21a-c** wurden bei Raumtemperatur hergestellt. Zur Bildung des Komplexes **21d** war eine anschließende Erhöhung der Temperatur auf 50 °C nötig.



Schema 93: Optimierte Reaktionsbedingungen und Beispiele mit isolierten Ausbeuten der synthetisierten Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**.

Struktur und Eigenschaften der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**

Die Struktur der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21** wurde eindeutig durch Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Alle Derivate sind gelbe bis rote Feststoffe. Die Derivate **21a** und **21d** konnten zusätzlich durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Derivate **21a-c** sind aufgrund der planaren Struktur und der intramolekularen π - π -Wechselwirkungen schwerlöslich, daher konnte von den Derivaten **21b** und **21c** kein ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Das Derivat **21d** ist dagegen wiederum aufgrund der Methylen-Gruppen, welche die Planarität aufheben, gut löslich.

Vergleich 9-HP (3a) mit dem Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) (21a)

Im Folgenden wird beispielhaft anhand des 9-Hydroxyphenalenons (**3a**) und dem Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) (**21a**) der Einfluss der Komplexbildung mit Palladium(II) auf die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum untersucht (Abbildung 82).

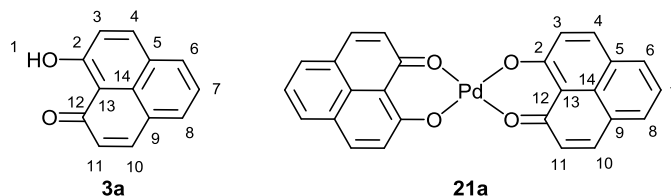


Abbildung 82: Lokantensatz von 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) und Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) (**21a**) zum Vergleich der Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum.

Das Signal des Protons der Hydroxy-Gruppe H^1 fehlt im ^1H -NMR-Spektrum des Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladiums(II) (**21a**) durch die Koordination des Palladiumatoms. Darüber hinaus übt die Koordination kaum Einfluss auf die Signale der anderen Protonen aus. Jedoch wird das Signal des Protons $\text{H}^{3/11}$ durch die Koordination von $\delta 7.11$ nach $\delta 7.31$ tieffeldverschoben. Das Proton $\text{H}^{3/11}$ ist das räumlich nächste Proton zum Palladiumatom und die Verringerung der Elektronendichte bewirkt die Verschiebung zu tieferem Feld.

Die anderen kleineren Verschiebungen der Signale der Protonen sind ebenfalls auf die Koordination zurückführbar (Tabelle 32).

Tabelle 32: ^1H -NMR-Verschiebungen, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten aller Protonen der Verbindungen **3a** und **21a** (aufgenommen in CD_2Cl_2 , 600 MHz, 298 K).

Verbindung	H^1 [δ]	$\text{H}^{4/10}$ [δ]	$\text{H}^{3/11}$ [δ]	$\text{H}^{6/8}$ [δ]	H^7 [δ]
3a	16.05 (s, 1 H)	8.07 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H)	7.11 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H)	8.00 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2 H)	7.58 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1 H)
21a	-	7.95 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz, 4 H)	7.31 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz, 4 H)	8.01 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 4 H)	7.52 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2 H)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum verschieben sich die Signale durch die Koordination ins Hochfeld. So ist der Effekt am Carbonyl-Kohlenstoffkern $\text{C}^{2/12}$ am größten und das Signal dieses $\text{C}^{2/12}$ wird von $\delta 179.1$ im unkoordiniertem 9-HP (**3a**) nach $\delta 170.1$ verschoben. Der Effekt nimmt dementsprechend wie beim ^1H -NMR-Spektrum mit zunehmendem Abstand ab. So beträgt die Verschiebung der Signale von C^{13} und $\text{C}^{3/11}$ nur ca. 2 ppm (Tabelle 33).

Tabelle 33: ^{13}C -NMR-Verschiebungen, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten ausgewählter Kohlenstoffkerne der Verbindungen **3a** und **21a** (aufgenommen in CD_2Cl_2 , 600 MHz, 298 K).

Verbindung	$\text{C}^{2/12} [\delta]$	$\text{C}^{13} [\delta]$	$\text{C}^{3/11} [\delta]$
3a	179.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$)	111.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$)	124.0 (CH)
21a	170.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$)	109.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$)	121.0 (CH)

Im Massenspektrum konnte von jedem Derivat **21a-d** der Molekülpeak mit dem typischen Isotopenmuster von Palladium identifiziert werden. Das Isotopenmuster des Molekülpeaks von Derivat **21a** sieht beispielsweise wie folgt aus: 500 ($\text{M}(^{110}\text{Pd})^+$, 1), 498 ($\text{M}(^{108}\text{Pd})^+$, 2), 496 ($\text{M}(^{106}\text{Pd})^+$, 3), 495 ($\text{M}(^{105}\text{Pd})^+$, 2), 494 ($\text{M}(^{104}\text{Pd})^+$, 1)

Von allen Derivaten wurden zusätzlich Schmelzpunkte bestimmt, jedoch konnte oberhalb von 200 °C bei den Derivaten **21a** und **21c** eine Zersetzung anstelle eines Schmelzens beobachtet werden. Bei Derivat **21b**, welches aufgrund der stärkeren π - π -Wechselwirkungen stabiler ist, setzt diese erst ab 340 °C ein.

5.5.3.1. Elektrochemische Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die Moleküle **21a-d** cyclovoltametrisch untersucht und mit den nicht-kordinierten Verbindungen verglichen (Abbildung 83).

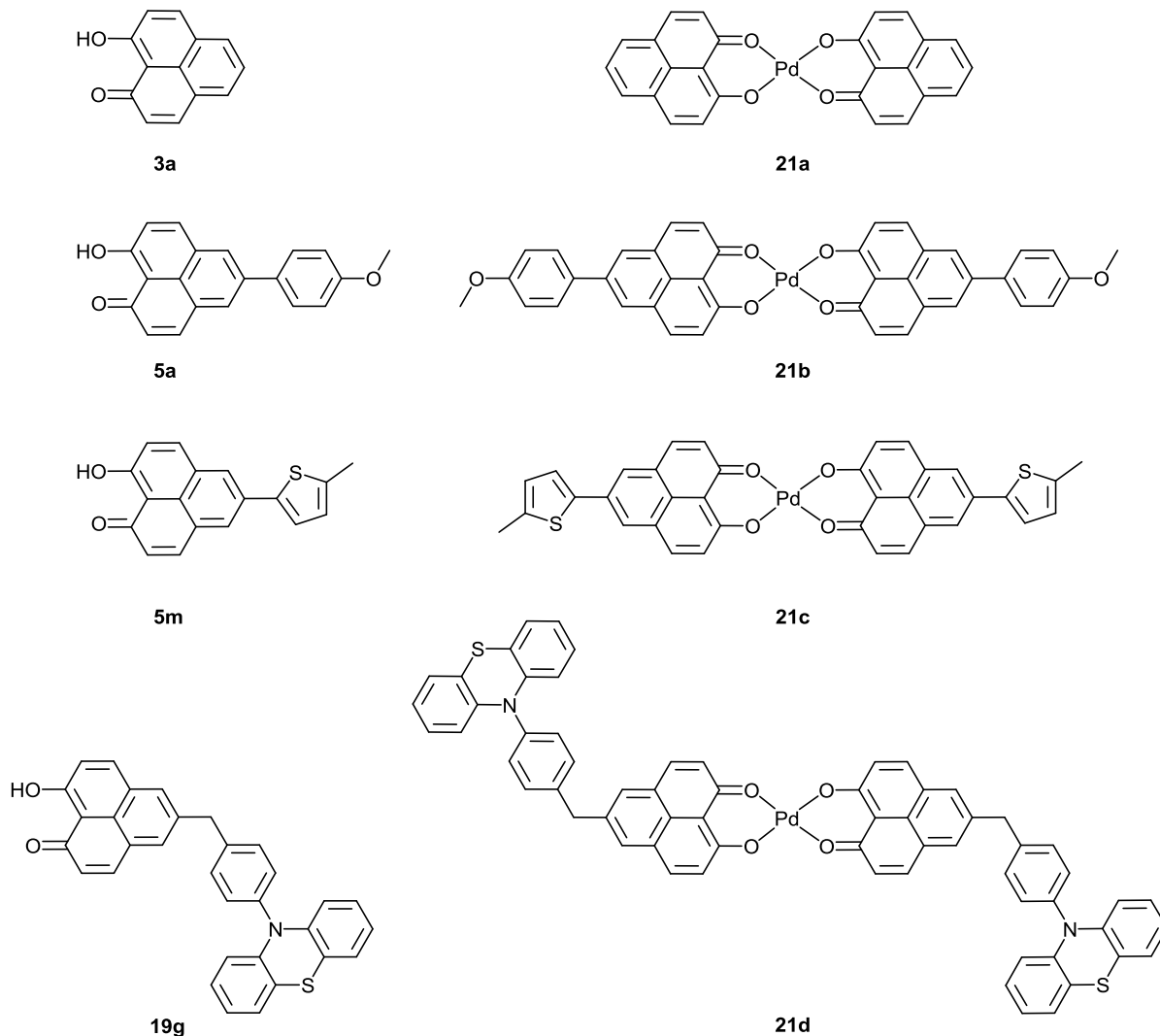


Abbildung 83: Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21** und deren nicht-kordinierte Pendants.

Das Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) (**21a**) besitzt wie 9-HP (**3a**) ein reversibles Reduktionspotential, jedoch ist die Verbindung leichter zu reduzieren, aufgrund der anodischen Verschiebung des Reduktionspotentials. Der Unterschied beträgt 50 mV.

Die beiden Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21b** und **21c** besitzen wie ihre jeweiligen Pendants sowohl ein reversibles Reduktionspotential als auch ein irreversibles Oxidationspotential aufgrund der Donor-Akzeptor-Systeme. Allerdings sind sie schwerer zu reduzieren und zu oxidieren als die entsprechenden nicht-kordinierten Verbindungen. So liegt das Reduktionspotential des Anisyl-Derivats **5a** bei -1170 mV und das des Anisyl-Palladiumderivats **21b** bei -1260 mV. Das Oxidationspotential steigt durch die Koordination um 90 mV. Ebenso verhält sich das Thiophenderivat **21c**, jedoch wird die Oxidation stark

erschwert (**5m**: 1400 mV, **21c**: 1730 mV). Der Einfluss der Koordination auf das nicht-konjugierte Derivat **21d** ist dagegen durch die Nicht-Konjugation geringer. So wird die Reduktion wie beim Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) **21a** erleichtert und die Oxidation wird ebenfalls erschwert (Tabelle 34).

Tabelle 34: Elektrochemische Eigenschaften der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**.

Molekül	$E_0^{0/-1}$ [mV]	$E_0^{0/+1}$ [mV]
3a ^[a]	-1210	-
21a ^[a]	-1170	-
5a ^[a]	-1170	1530 ^[c]
21b ^[b]	-1260	1620 ^[c]
5m ^[a]	-1170	1400 ^[c]
21c ^[b]	-1200	1730 ^[c]
19g ^[a]	-1160	710
21d ^[a]	-1110	760

[a] Aufgenommen in CH₂Cl₂, $T = 293$ K, Elektrolyt: NBu₄PF₆, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ [mV] mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ oder [FeCp⁺₂]/[FeCp⁺₂]⁺ als Standard.

[b] Aufgenommen in THF, $T = 293$ K, Elektrolyt: NBu₄PF₆, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ [mV] mit [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ als Standard.

[c] Irreversibles Potential.

5.5.3.2. Photophysikalische Eigenschaften

Die hergestellten Derivate **21** sind gelb bis rot im Feststoff, erscheinen in Lösung ebenfalls gelb bis rot und zeigen keine Fluoreszenz. Die Verbindungen wurden mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht. Es wird deutlich, dass sich das längstwellige Absorptionsmaximum mit zunehmender Donor-Stärke bathochrom verschiebt. Das Thiophenderivat **21c** besitzt mit $76000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ einen sehr viel höheren Extinktionskoeffizienten als die Derivate **21a** und **21b** für das kürzerwellige Maximum. Nur die Donor-Akzeptor-Komplexe zeigen das kürzerwellige Maximum bei ca. 330 nm (Abbildung 84).

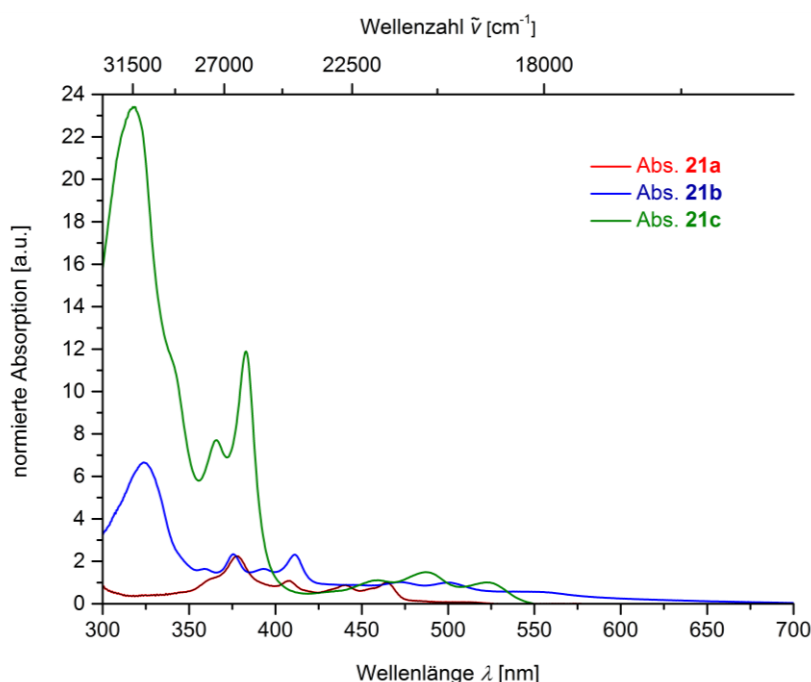


Abbildung 84: Normierte Absorptionsspektren der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**; **21a**: aufgenommen in MeCN bei 298 K, **21b** und **21c**: aufgenommen in THF bei 298 K.

Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 35 dargestellt. Das längstwellige Maximum besitzt den kleinsten Extinktionskoeffizienten, welcher abhängig vom Derivat zwischen 4600 und $11900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegt. Ebenso besitzen alle Derivate ein Maximum zwischen 436 und 460 nm und eines bei ca. 350 nm, denn bei beiden Maxima handelt es sich um einen π - π^* -Übergang des Phenalenons. Das Thiophenderivat **21c** und das nicht-konjugierte Derivat **21d** besitzen im kurzwelligen Bereich wesentlich größere Extinktionskoeffizienten als die anderen Derivate.

Tabelle 35: UV/Vis-Daten der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**.

Eintrag	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm] (ε [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$])
1 ^[a]	21a	236 (11300), 350 (8200), 381 (4600), 414 (4300), 437 (4600)
2 ^[b]	21b	296 (45300), 332 (15600), 348 (16600), 445 (11900), 474 (11600)
3 ^[b]	21c	318 (75900), 366 (27000), 383 (39300), 460 (7200), 488 (8300), 522 (6500)
4 ^[b]	21d	257 (138600), 367 (29700), 384 (38200), 444 (4800), 466 (4700), 499 (4800)

[a] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293$ K, $c(\mathbf{21a}) = 10^{-5}$ M.

[b] Aufgenommen in THF, $T = 293$ K, $c(\mathbf{21}) = 10^{-5}$ M.

Beim Vergleich des Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)s (**21a**) mit 9-HP (**3a**) werden sehr viele Ähnlichkeiten deutlich. So wurden die zwei längstwelligen Maxima durch die Komplexierung nicht beeinflusst. Jedoch ist ein neues Maximum bei 380 nm entstanden, dabei handelt es sich also um einen Metall-Ligand Übergang. Das vierte Maximum bei 380 nm ist nur über den Extinktionskoeffizienten durch die Komplexierung beeinflusst. Im kurzwelligen Bereich nimmt ebenfalls die Intensität der Bande durch die zusätzlichen Übergänge aufgrund des Metalls zu (Abbildung 85).

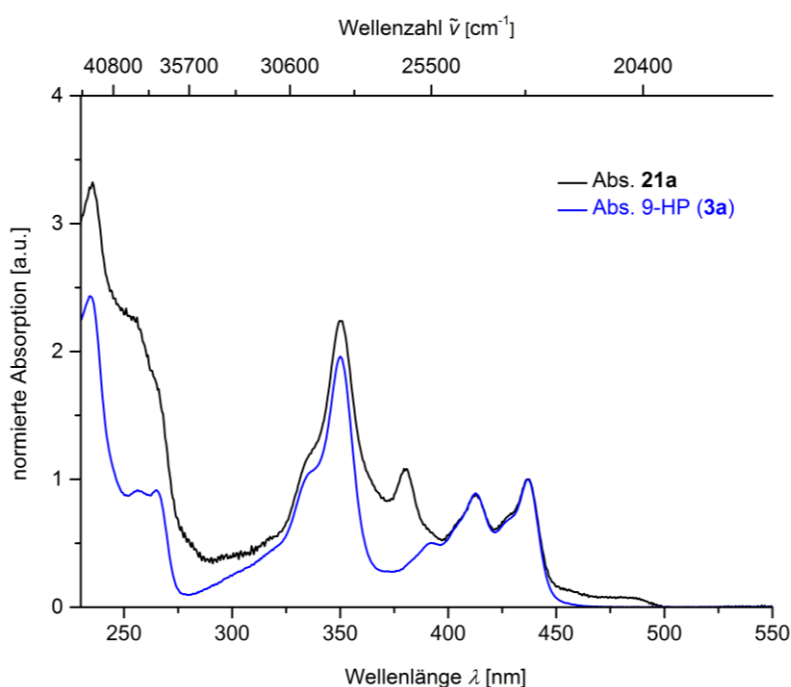


Abbildung 85: Normierte Absorptionsspektren von Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) **21a** und 9-HP (**3a**) aufgenommen in MeCN bei 298 K, $c(\mathbf{21a/3a}) = 10^{-5}$ M.

Das nicht-kordinierte 9-HP (**3a**) emittiert. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt zwar unter 1 %, jedoch kann Fluoreszenz detektiert werden. Bei den Pd-Komplexen wird diese durch die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung gelöscht.

Beim Vergleich des nicht-konjugierten Komplexes **21d** mit dem nicht-kordinierten Edukt **19g** wird eine bathochrome Verschiebung der Banden deutlich. Es wird sowohl die längstwellige Bande bei 445 nm stark bathochrom um 2400 cm^{-1} verschoben als auch der π - π^* -Übergang des Phenalenons bei 350 nm (2500 cm^{-1}). Die Bande bei den kürzeren Wellenlängen bleibt dagegen unbeeinflusst. Jedoch nehmen die Extinktionskoeffizienten durch die zusätzlichen Metall-Ligand Übergänge stark zu (Abbildung 86).

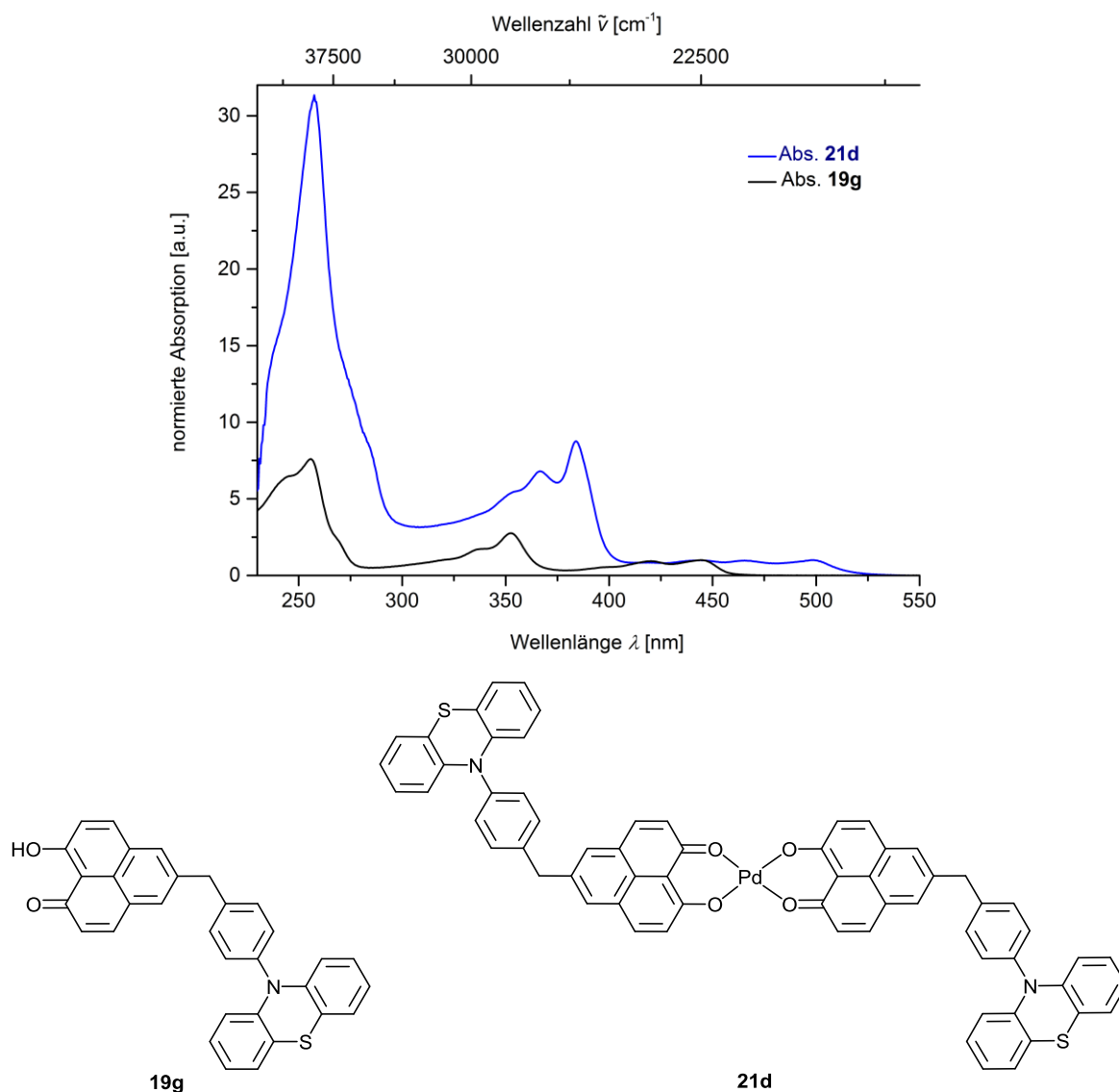


Abbildung 86: Normiertes Absorptionsspektrum von Bis{1-oxo-5-[4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)benzyl]-phenalen-9-olat}palladium(II) (**21d**) – aufgenommen in THF bei 298 K und zum Vergleich 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**19g**).

5.5.4. Diskussion der Ergebnisse

Die Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21** konnte an vier verschiedenen Beispielen erfolgreich etabliert werden. Dabei konnten sowohl das unsubstituierte 9-HP (**3a**) als auch konjugierte und nicht-konjugierte Donor-9-HP-Systeme als Edukt eingesetzt werden. Die Ausbeuten der Reaktionen liegen im moderaten bis guten Bereich (39-76 %). Die Produkte sind, aufgrund ihrer Planarität schwerlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln, jedoch ist das Bis[1-oxo-5-(4-methoxyphenyl)-phenalen-9-olat]palladium(II) (**21b**) besser löslich. Aus diesem Grund liegt die Ausbeute bei diesem Beispiel nur bei 39 %, weil zur Reinigung des Produktes der Feststoff gewaschen wurde und das Produkt ebenfalls teilweise in Lösung gegangen ist. Die Löslichkeit des Bis{1-oxo-5-[4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)benzyl]-phenalen-9-olat}palladium(II)s (**21d**) ist aufgrund der aufgehobenen Planarität durch die Methylen-Gruppe besser. Alle Derivate lösen sich jedoch moderat bis gut in THF.

Von den synthetisierten Produkten wurden im Anschluss die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften bestimmt und mit den Edukten verglichen. Durch die Koordination mit Palladium(II) wird das Oxidationspotential von allen Produkten um 50-330 mV erhöht und die Reduktion der konjugierten Derivate **21b** und **21c** wird ebenfalls erschwert. Bei dem nicht-konjugierten Derivat **21d** bzw. dem unsubstituierten **21a** wird die Reduktion dagegen erleichtert. Dies kann durch die verringerte Elektronendichte erklärt werden.

Im UV/Vis-Absorptionsspektrum werden die Extinktionskoeffizienten bei allen hergestellten Komplexen durch die zusätzlichen Metall-Ligand Übergänge stark erhöht. Die Banden an sich werden teilweise ebenfalls bathochrom verschoben. Fluoreszenz tritt aufgrund der erhöhten Spin-Bahn-Kopplung durch das Palladium(II)atom nicht auf. Aus diesem Grund kann für das nicht-konjugierte Derivat **21d** keine freie *Gibbs'sche*-Enthalpie für den intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer bestimmt werden. Theoretisch kann auch die Fluoreszenzbande des Edukts verwendet werden um die Energie des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs zu bestimmen, jedoch wird die längstwellige Bande durch die Koordination des Palladium(II)atoms zu stark beeinflusst und die Absorptions- und Fluoreszenzbande schneiden sich nicht. Trotzdem kann insbesondere das Phenothiazinderivat **21d** auf der Oberfläche untersucht werden.

5.6. Donor(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe

Frankland konnte bereits im Jahre 1852, das heißt 50 Jahre vor der Entdeckung der magnesiumorganischen Verbindungen durch *Grignard*,^[109] die erste zinkorganische Verbindung herstellen.^[110] Dabei hat er Ethyliodid und elementares Zink erhitzt und konnte Diethylzink (**20a**) erhalten. Die zinkorganischen Verbindungen fanden allerdings erst Jahre später durch die *Reformatsky*^[111] und *Simmons-Smith-Reaktion*^[112] Anwendung in der (Metall)Organischen Chemie.

Die Reaktivität zinkorganischer Verbindungen ist durch die Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung und damit der Elektronegativität bestimmt, wobei mit zunehmendem Elektronegativitätsunterschied die Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung steigt. Die Bororganyle sind dementsprechend relativ stabil, reaktionsträge und besitzen einen hohen kovalenten Bindungscharakter. Darauf folgen Stannane, welche ebenfalls reaktionsträge sind, zum Beispiel werden bestimmte Derivate wie R_2SnX_2 mit R = Laurat als Kunststoffstabilisator oder Biozid (R_3SnX) eingesetzt.^[113] Organozinkverbindungen sind bereits reaktiver und instabil an Luft. Organomagnesiumverbindungen stellen das typische reaktive *Grignard*-Reagenz dar und Lithiumorganyle sind hochreaktiv und pyrophor an Luft bzw. bei Luftfeuchtigkeit (Abbildung 87).

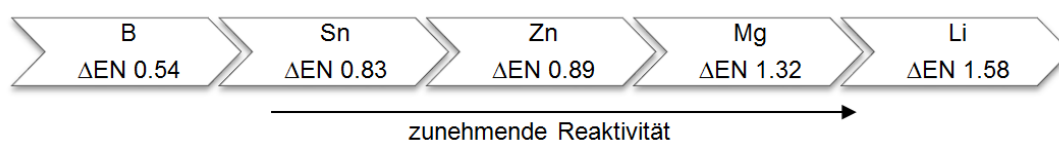


Abbildung 87: Typische Metalle, die eine Metall-Kohlenstoff-Bindung eingehen, mit dem Elektronegativitätsunterschied^[114] zu Kohlenstoff.

Zinkorganyle nehmen dadurch eine Mittelstellung zwischen den reaktionsträgen und reaktiven Metallorganylanen ein. Dadurch besitzen sie eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und sind meist atoxisch. Sie werden als selektive Alkylierungs- und Metallierungsreagenzien und als (Prä)Katalysatoren eingesetzt und besitzen in der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD, ein technisches Beschichtungsverfahren) große ökonomische Bedeutung.^[115]

Als erstes Element in der 12. Gruppe ist das Zink ein *d*-Block-Element mit der Elektronenkonfiguration $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2] 3d^{10}$. Dennoch besitzt das Kation Zn^{2+} durch seine symmetrische, volle und niedrig liegende *d*-Schale keine Ligandenfeldeffekte und verhält sich dadurch eher wie ein Hauptgruppenelement.

Es kann üblicherweise vier oder sechs Liganden besitzen. Eine dreifache Koordination ist selten, kann aber durch sterisch anspruchsvolle Liganden erreicht werden.^[116] Mit einer vierfachen Koordination liegt es in einer tetraedrischen Struktur vor und mit sechs Liganden in einer oktaedrischen. Zinkorganyle bilden für die Zink-Kohlenstoffbindung kovalente

Bindungen mit *sp*-Hybridisierung aus und liegen somit linear als R_2Zn oder $RZnX$ Verbindung vor. Darüber hinaus können auch Zinkate R_3ZnM , wobei M meist Magnesium oder Lithium ist, auftreten. Die unterschiedliche Stabilität ist in Abbildung 88 dargestellt. Die Zinkate sind von diesen drei Verbindungstypen die instabilsten, danach folgt das Diorganylzink und am stabilsten sind die Organozinkhalogenide.

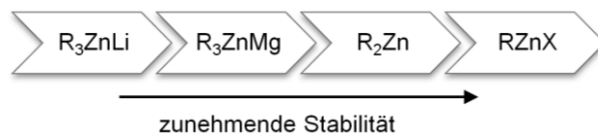


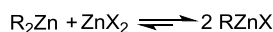
Abbildung 88: Verschiedene Zinkorganyle und deren Stabilität.^[117]

Die Stabilität wird zudem durch die Natur des organischen Restes beeinflusst. Je größer der induktive Effekt des organischen Restes, welcher die Bindung mit dem Zink eingeht, desto stabiler ist die Verbindung. Aus diesem Grund sind Benzyl- und Allyl-Reste am stabilsten (Abbildung 89).



Abbildung 89: Verschiedene organische Reste und deren Stabilität.

Das Diorganylzink und das Organozinkhalogenid unterliegen dem *Schlenk*-Gleichgewicht. Dieses liegt auf der Seite des stabileren Organozinkhalogenids (Schema 94).

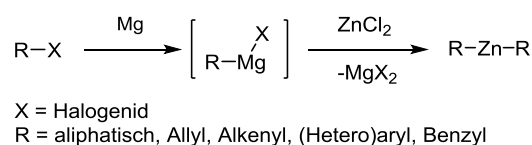


Schema 94: *Schlenk*-Gleichgewicht von Organozinkverbindungen.

Organozinkhalogenide können durch direkte Zinkinserterion in die Kohlenstoff-Halogenid-Bindung mit elementarem Zink hergestellt werden (Vgl. Kapitel 5.4.6, Seite 95). Für die Synthese von Diorganylzinkverbindungen sind bereits verschiedene Methoden publiziert.^[102,115] Im Folgenden wird nur auf die wichtigsten eingegangen.

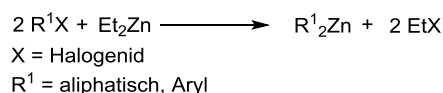
Das *Schlenk*-Gleichgewicht kann durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden. Durch Zugabe von 1,4-Dioxan fällt das Zinkhalogenid als 1,4-Dioxan-Komplex aus und das Gleichgewicht verschiebt sich auf die Seite des Diorganylzinks.^[118]

Allerdings ist die synthetisch bedeutendste Methode die Metathese der Zinksalze mit Organomagnesiumhalogeniden unter Abspaltung der entsprechenden Magnesiumsalze in Diethylether oder THF. Es können auch andere Metallorganyle wie Lithium-, Aluminium-, Bor-, Quecksilber- und Cadmiumorganyle verwendet werden. Als Zinksalz wird meistens Zink(II)chlorid und -bromid verwendet (Schema 95).

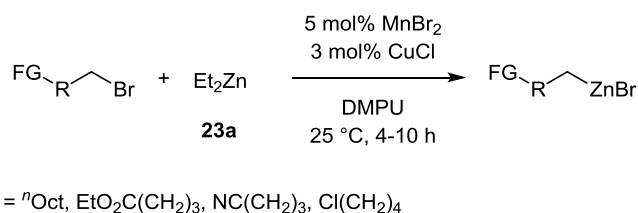
**Schema 95:** Allgemeines Reaktionsschema der Metathese.

So konnte bisher ein sehr breites Spektrum an Organozinkhalogeniden hergestellt werden wie zum Beispiel mit aliphatischen Resten (u.a. *n*-Butyl, Hexyl, Dicycloalkyl),^[118b,119] aber auch funktionalisierte aliphatische Reste^[120] sind möglich. Ebenso sind Verbindungen mit Allyl-,^[121] Alkenyl-,^[122] (Hetero)Aryl-^[120a,122c] und Benzyl-Resten^[123] bekannt. Es wurden allerdings bisher sehr wenige Benzyl-Derivate synthetisiert.^[102,123c]

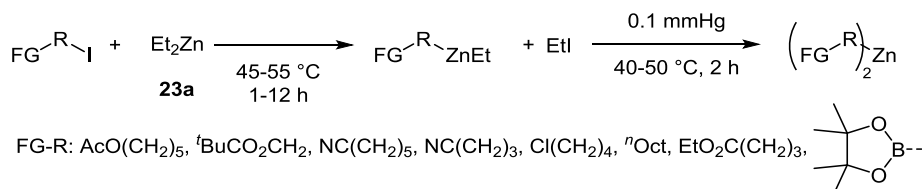
Eine dritte bedeutende Methode, welche eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen besitzt, ist der Halogen/Zink-Austausch. Bei einem Halogen/Zink-Austausch wird eine Organozinkverbindung, meistens Diethylzink (**23a**) mit einer organischen Halogenidverbindung umgesetzt (Schema 96). Die Triebkraft für diese Reaktion ist die Bildung der flüchtigen Verbindung – in diesem Fall Ethyliodid oder -bromid. Des Weiteren ist die C-Zn-Bindung in Diethylzink (**23a**) reaktiver als die C-Zn Bindung in höher alkylierten Derivaten.^[117]

**Schema 96:** Allgemeines Syntheschema für den Halogen/Zink-Austausch.

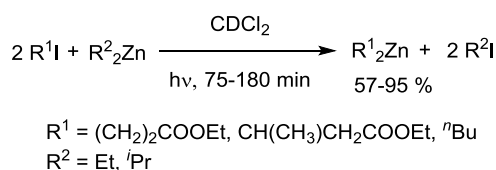
Es gibt nur ein Beispiel für einen Brom/Zink-Austausch in der Literatur. Die Gruppe um *Knochel* konnte Manganbromid und Kupferchlorid als Katalysatorsystem verwenden. Die erhaltenen Produkte wurden nicht isoliert, sondern *in situ* umgesetzt (Schema 97).^[124]

**Schema 97:** Brom/Zink-Austausch durch *Knochel*.^[124]

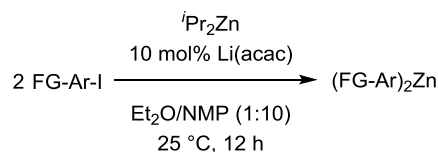
Ein Iod/Zink-Austausch wird häufiger in der Literatur beschrieben. Bereits 1966 wurde von *Nishimura* herausgefunden, dass Diiodmethan mit Diethylzink (**23a**) ohne weiteres in dieser Substitutionsreaktion reagiert.^[125] Die Gruppe um *Knochel* konnte zeigen, dass verschiedene funktionelle Gruppen eingesetzt werden können, wenn ein Überschuss an Diethylzink (**23a**) vorliegt (3-5 Äq.). Die Produkte wurden allerdings nicht isoliert, sondern *in situ* in einer Ein-Topf-Sequenz mit Elektrophilen umgesetzt (Schema 98).^[126]

**Schema 98:** Iod/Zink-Austausch nach *Knochel*.^[126]

Eine andere Methode wurde durch *Marcoux* veröffentlicht. Dabei wird der Iod/Zink-Austausch durch Licht (280 nm) induziert, es formt sich ein Exciplex zwischen dem Alkyljodid und dem Diethylzink (**23a**) und dadurch konnten drei Beispiele mit aliphatischen Resten in Ausbeuten von 57 bis 95 % erhalten werden (Schema 99).^[127]

**Schema 99:** Lichtinduzierter Iod/Zink-Austausch durch *Marcoux*.^[127]

Wenn Aryljodide mit Diethylzink (**23a**) umgesetzt werden sollen, sind Katalysatoren wie zum Beispiel Lithiumacetylacetonat nötig. Die Gruppe um *Knochel* konnte dazu acht Beispiele mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten herstellen (Schema 100).^[128]

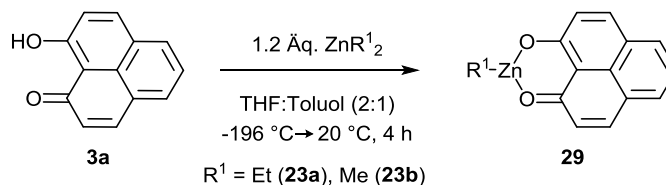


FG-Ar = *p*-CO₂Me, *o*-CO₂Et, 2-OMe-5-CO₂Me, 2-NCS-5-CO₂Et, *m*-OMe, *m*-CN, 2-Me-5-CN

Schema 100: Iod/Zink-Austausch bei Aryljodiden durch *Knochel*.^[128]

Bisher wurden allerdings noch keine Diorganylzinkverbindungen mit typischen Donorsubstituenten wie Carbazol- und Phenothiazinderivaten synthetisiert.

Umsetzungen von Diethyl- (**23a**) und Dimethylzink (**23b**) mit 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) sind dagegen bereits durch die Gruppe von *Mandal* publiziert worden (Schema 101).^[55,129]

**Schema 101:** Synthese von (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)-Verbindungen **29** durch *Mandal*.^[55,129]

Es sollten dementsprechend Donor(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)verbindungen dargestellt werden, um den Einfluss des Zinks auf die Donor-Akzeptor-Eigenschaften und den intramolekularen photoinduzierten Elektronentransfer zu untersuchen. Im Rahmen der Kooperation mit *PD Bürgler* vom Peter Grünberg Institut für elektronische Eigenschaften und *Karthäuser* vom Peter Grünberg Institut für elektronische Materialien am Forschungszentrum Jülich können diese Moleküle auf eine Co-Oberfläche adsorbiert werden und deren

Grenzflächen-Magnetowiderstandseffekt, sowie der elektrische Widerstand beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes untersucht werden. Dabei sollte jedoch der Donor nicht planar auf der Oberfläche liegen. Aus diesem Grund wurden nicht-konjugierte und nicht-planare Donor(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)verbindungen dargestellt (Abbildung 90).

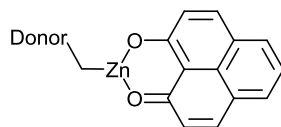
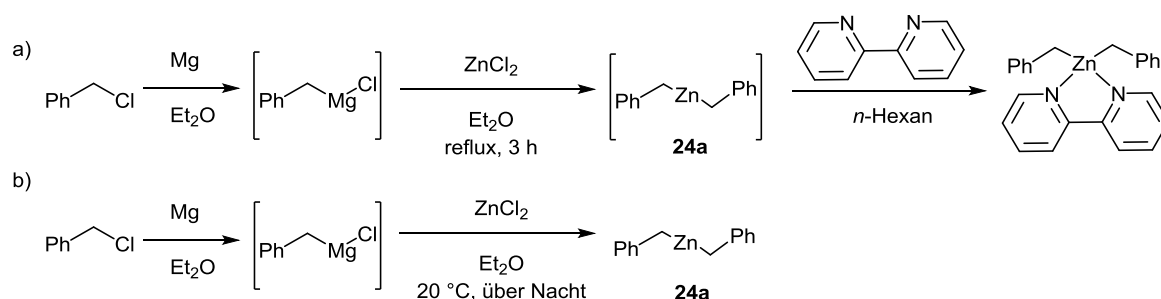


Abbildung 90: Donor(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II).

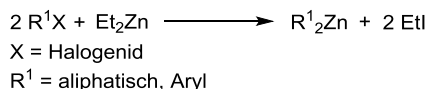
5.6.1. Synthese von Diorganozinkverbindungen

Zur Herstellung von Diorganozinkverbindungen mit typischen Donoren wie Carbazolen und Phenothiazinen wurde eine Optimierung anhand des Modellsystems Dibenzylzink durchgeführt. Die Synthese von Dibenzylzink kann grundsätzlich über zwei verschiedene Reaktionswege durchgeführt werden. Die erste ist die Syntheseroute über Organomagnesiumhalogenide und über eine Metathese, wobei das Magnesium mit Zink ausgetauscht werden kann. *Thiele*^[123c] (Schema 102, a) und *Schrock*^[130] (Schema 102, b) konnten diesen Reaktionsweg bereits etablieren. Der Nachteil dieses Reaktionsweges ist die Anwesenheit von Magnesium(salzen) und Zinksalzen, die die nachfolgende Koordination durch 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) – durch dessen stark chelatisierende Eigenschaften – stören.^[22c]



Schema 102: Synthese von Dibenzylzink (**24a**) durch *Thiele*^[123c] (a) und *Schrock*^[130] (b).

Die zweite Syntheseroute kann über einen Halogen/Zink-Austausch durchgeführt werden (Schema 103).

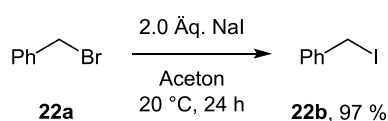


Schema 103: Allgemeines Syntheschema für den Halogen/Zink-Austausch.

Der Nachteil dabei ist die unter Umständen schwierige und aufwendige Herstellung der entsprechenden reaktiven Iodspezies. Jedoch befinden sich keine störenden Salze in der Reaktionsmischung, so dass der Iod/Zink-Austausch als Basis für die folgende Optimierung gewählt wurde.

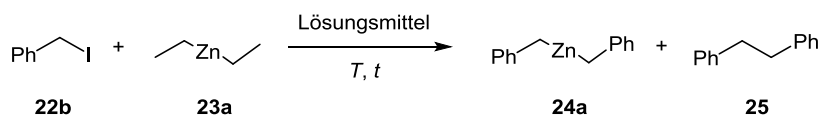
5.6.1.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Für den Iod/Zink-Austausch wurde in einer *Finkelstein*-Reaktion das Benzylbromid (**22a**) in das entsprechende Benzyljodid (**22b**) (Schema 104) übergeführt.^[131]



Schema 104: *Finkelstein*-Reaktion zur Synthese von Benzyljodid (**22b**).^[131]

Der Iod/Zink-Austausch wurde mit Benzyljodid (**22b**) und Diethylzink (**23a**) durchgeführt (Schema 105). Zum Beenden der Reaktion wurden das Lösungsmittel, verbleibendes Diethylzink (**23a**) und Benzyljodid (**22b**) unter vermindertem Druck entfernt. Zur Analyse des Umsatzes wurde 1,3,5-Trimethoxybenzol als externer Standard hinzugegeben und das ^1H -NMR-Spektrum in THF-d_8 untersucht.



Schema 105: Allgemeine Reaktionsbedingungen für den Iod/Zink-Austausch.

Die ersten Reaktionen wurden in Tetrahydrofuran mit fünf Äquivalenten Diethylzink (**23a**) durchgeführt. Das 1,2-Diphenylethan (**25**) ist ein typisches Nebenprodukt der Homokupplung. Lässt man das Reaktionsgemisch fünf Stunden lang bei 20 °C rühren, erhält man bereits eine Ausbeute von 56 % an Dibenzylzink (**24a**) und 9 % des Nebenprodukts **25** (Tabelle 36, Eintrag 1). Wird die Reaktion mit Benzylbromid (**22a**) anstelle des Benzyljodids (**22b**) durchgeführt, kann keine Reaktion zu Dibenzylzink (**24a**) beobachtet werden und im ^1H -NMR-Spektrum konnten viele Nebenprodukte nachgewiesen werden (Tabelle 36, Eintrag 2). Wird das Reaktionsgemisch stattdessen zwei Stunden lang bei 50 °C gerührt, erhält man eine Ausbeute von 62 % zu Dibenzylzink (**24a**) und nur einen unwesentlich höheren Umsatz zum Nebenprodukt **25** (Tabelle 36, Eintrag 3) als bei der fünfstündigen Reaktion bei 20 °C. Bei längerer Reaktionszeit und/oder höherer Temperatur nimmt die Ausbeute zu Dibenzylzink (**24a**) ab und die Nebenprodukte (sowohl **25**, als auch andere) nehmen zu (Tabelle 36, Eintrag 4).

Wird anstelle von Tetrahydrofuran 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwendet, erhält man bei 20 °C nach fünf Stunden Rühren eine 54%ige Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) (Tabelle 36, Eintrag 4). Erhitzt man stattdessen das Reaktionsgemisch bei 50 °C drei Stunden lang erhält man eine 68%ige Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) (Tabelle 36, Eintrag 6). Sowohl bei einer kürzeren als auch bei einer längeren Reaktionszeit erhält man nur eine niedrigere Ausbeute (Tabelle 36, Eintrag 6-8). Bei der Erhöhung der Temperatur auf 70 °C sinkt die Ausbeute auf 46 % und der Umsatz zu weiteren Nebenprodukten steigt (Tabelle 36, Eintrag 9).

Die Reaktion wurde auch in Diethylether durchgeführt, allerdings läuft die Reaktion nicht vollständig ab und die Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) sinkt auf 15 % (Tabelle 36, Eintrag 10 und 11).

In dem nicht-kordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan kann nur wenig Produkt **24a** detektiert werden (Tabelle 36, Eintrag 12 und 13). Allerdings konnte mit dem ebenfalls nicht-kordinierenden Lösungsmittel *n*-Hexan eine 32 %ige Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) beobachtet werden. Prinzipiell verlaufen die Reaktionen jedoch nicht mit vollständigem Umsatz.

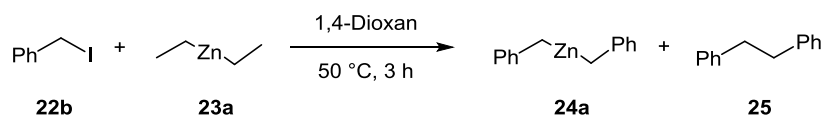
Tabelle 36: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Synthese von Dibenzylzink (**24a**) über den Halogen/Zink-Austausch. Edukt: Benzyljodid (**22b**)

Eintrag	Lösungsmittel	<i>T</i>	<i>t</i>	Produkt ^[a]	
				24a	25
1	THF	20 °C	5 h	56 %	9 %
2 ^[b]	THF	20 °C	5 h	-	-
3	THF	50 °C	2 h	62 %	12 %
4	THF	50 °C	3 h	56 %	8 %
5	1,4-Dioxan	20 °C	5 h	54 %	4 %
6	1,4-Dioxan	50 °C	2 h	50 %	8 %
7	1,4-Dioxan	50 °C	3 h	68 %	9 %
8	1,4-Dioxan	50 °C	4 h	56 %	8 %
9	1,4-Dioxan	40 °C	3 h	36 %	5 %
10	1,4-Dioxan	70 °C	1 h	46 %	8 %
11	Diethylether	20 °C	5 h	15 %	40 %
12	Diethylether	50 °C	2 h	15 %	0 %
13	CH ₂ Cl ₂	20 °C	5 h	17 %	0 %
14	CH ₂ Cl ₂	50 °C	2 h	15 %	0 %
15	<i>n</i> -Hexan	50 °C	3 h	32 %	12 %

[a] Der Umsatz wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

[b] Reaktion mit Benzylbromid (**22a**) als Edukt.

Mit den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 36, Eintrag 7 konnte mit 68 % die höchste Ausbeute verzeichnet werden. Aus diesem Grund wurde im Anschluss die Stöchiometrie des Diethylzinks (**23a**) optimiert (Schema 106).

**Schema 106:** Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Optimierung der Stöchiometrie für die Synthese von Dibenzylzink (**24a**) über den Halogen/Zink-Austausch.

In der Literatur werden vorrangig 5.0 Äquivalente Diethylzink (**23a**) verwendet,^[126] somit wurden die vorangegangenen Optimierungsreaktionen auch mit 5.0 Äquivalenten durchgeführt (Tabelle 36, Vgl. Tabelle 37, Eintrag 1). Werden nur 3.0 Äquivalente verwendet, sinkt die Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) auf 38 % (Tabelle 37, Eintrag 2), bei Verwendung von 4.0 Äquivalenten **23a** bleibt die Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) konstant (Tabelle 37, Eintrag 3) im Vergleich zu der Reaktion mit 5.0 Äquivalenten **23a**. Außerdem sinkt der Anteil an 1,2-Diphenylethan (**25**) auf 3 %. Wenn 6.0 Äquivalente verwendet werden, sinkt die

Ausbeute wiederum (Tabelle 37, Eintrag 4). Wird zu der Reaktion Kupferiodid als Katalysator hinzugesetzt und dementsprechend nur 1.5 Äquivalente an Diethylzink kann ebenfalls nur eine 48 %ige Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) erhalten werden (Tabelle 37, Eintrag 5).

Tabelle 37: Optimierung der Äquivalente an Diethylzink (**23a**) für die Synthese von Dibenzylzink (**24a**) über den Halogen/Zink-Austausch. Edukt: Benzyljodid (**22b**)

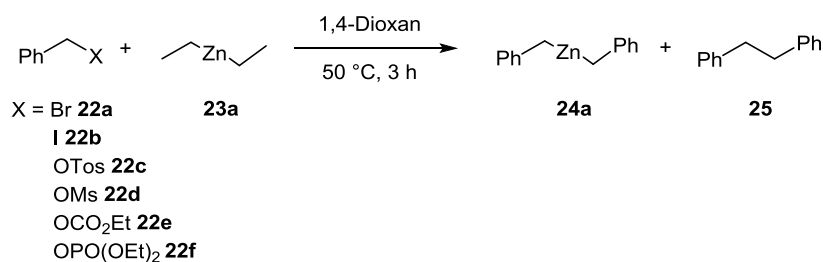
Eintrag	Äq. 23a	Produkt ^[a]	
		24a	25
1	5.0	68 %	9 %
2	3.0	38 %	5 %
3	4.0	66 %	3 %
4	6.0	60 %	2 %
5 ^[b]	1.5	48 %	14 %

[a] Der Umsatz wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

[b] Zugabe 1 mol% Cul.

Mit den Bedingungen aus Tabelle 37, Eintrag 3 konnte somit die höchste Ausbeute an Dibenzylzink (**24a**) mit den geringsten Verunreinigungen erhalten werden und diese gelten deswegen als optimal.

Zuletzt wurden ebenfalls verschiedene Benzylhalogenide und geschützte Benzylalkohole **22a-f** eingesetzt und deren Umsatz zu Dibenzylzink (**24a**) untersucht (Schema 107).



Schema 107: Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der verschiedenen Abgangsgruppen für die Synthese von Dibenzylzink (**24a**).

Allerdings konnte weder mit dem Bromderivat **22a**, noch vergleichbaren Edukten wie dem Tosylat- (**22c**) oder Mesylatderivat (**22d**) das gewünschte Produkt **24a** synthetisiert werden (Tabelle 38, Eintrag 1 und 3-6). Stattdessen konnte nur das jeweilige Edukt im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Auch eine Temperaturerhöhung und Verlängerung der Reaktionszeit brachten keinen Umsatz. Ausschließlich mit Benzyljodid (**22b**) konnte der Umsatz zu Dibenzylzink (**24a**) im ¹H-NMR-Spektrum detektiert werden (Tabelle 38, Eintrag 2). Das Triflat ist nur bis -20 °C stabil. Bei höheren Temperaturen zersetzt es sich, so dass dieses Derivat nicht eingesetzt werden konnte.^[132]

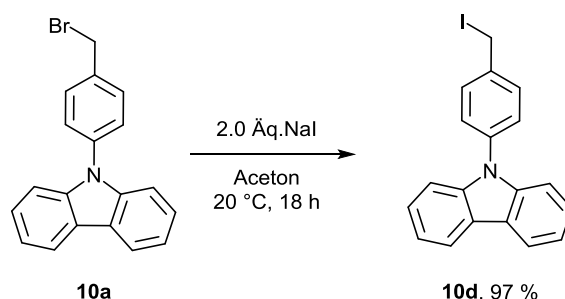
Tabelle 38: Untersuchung der verschiedenen Abgangsgruppen für die Synthese von Dibenzylzink (**24a**).

Eintrag	X	Produkt ^[a]	
		24a	25
1	Br (22a)	-	-
2	I (22b)	66 %	3 %
3	OTos (22c)	-	-
4	OMs (22d)	-	-
5	OCO ₂ Et (22e)	-	-
6	OPO(OEt) ₂ (22f)	-	-

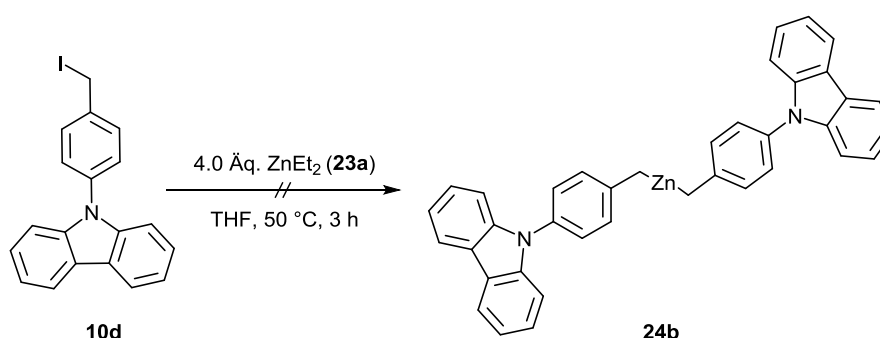
[a] Der Umsatz wurde mithilfe eines externen Standards (1,3,5-Trimethoxybenzol) im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

5.6.1.2. Versuche zur Synthese von Bis[4-(9H-carbazol-9-yl)benzyl]zink (**24b**)

Zur Synthese von Bis[4-(9H-carbazol-9-yl)benzyl]zink (**24b**) wurde das 9-[4-(Iodmethyl)phenyl]-9H-carbazol **10d** hergestellt. Dazu wurde das entsprechende Bromderivat **10a** in einer *Finkelstein*-Reaktion umgesetzt (Schema 108, Synthese des Bromderivats: siehe Kapitel 5.4.3, Seite 72).

**Schema 108:** Synthese von 9-[4-(Iodmethyl)phenyl]-9H-carbazol **10d** über eine *Finkelstein*-Reaktion.

Mithilfe von 9-[4-(Iodmethyl)phenyl]-9H-carbazol **10d** und Diethylzink **23a** wurde anschließend die Synthese von Bis[4-(9H-carbazol-9-yl)benzyl]zink (**24b**) mit den optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt (Schema 109).

**Schema 109:** Synthese von Bis[4-(9H-carbazol-9-yl)benzyl]zink (**24b**) über den Iod/Zink-Austausch.

Allerdings konnte weder das Produkt **24b** noch das Edukt **10d** im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Bei der Analyse des ^1H -NMR-Spektrums fällt auf, dass das Carbazol-Grundgerüst nicht mehr intakt ist.

Auch nach drei Stunden, 30 min und 10 min bei 20 °C erhält man das Gleiche Ergebnis, jedoch kann bei kürzeren Reaktionszeiten noch Edukt detektiert werden (Tabelle 39, Eintrag 2-4). Wird anstelle des Iodderivats **10d** das Bromderivat **10a** eingesetzt, erhält man ebenfalls Zersetzungsprodukte (Tabelle 39, Eintrag 5).

Tabelle 39: Optimierung der Synthese von Bis[4-(9*H*-carbazol-9-yl)benzyl]zink (**24b**).

Eintrag	T [°C]	t	Ergebnis ^[a]
1	50 °C	3 h	Zersetzung
2	20 °C	3 h	Zersetzung
3	20 °C	30 min	Zersetzung und Edukt
4	20 °C	10 min	Zersetzung und Edukt
5 ^[b]	20 °C	10 min	Zersetzung und Edukt

[a] Die Reaktion wurde mithilfe des ^1H -NMR-Spektrums analysiert.

[b] Das Bromderivat **10a** wurde eingesetzt.

Das Diethylzink ist zu reaktiv für das Carbazolderivat **10d** und reagiert nicht nur mit dem Halogenid, sondern greift wahrscheinlich unter anderem auch das Stickstoffatom an. So konnte unter anderem in der Masse das Nebenprodukt **26** (Abbildung 91) nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich möglicherweise um ein Massenfragment des ethylierten Carbazols.

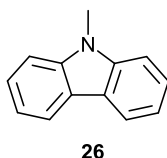
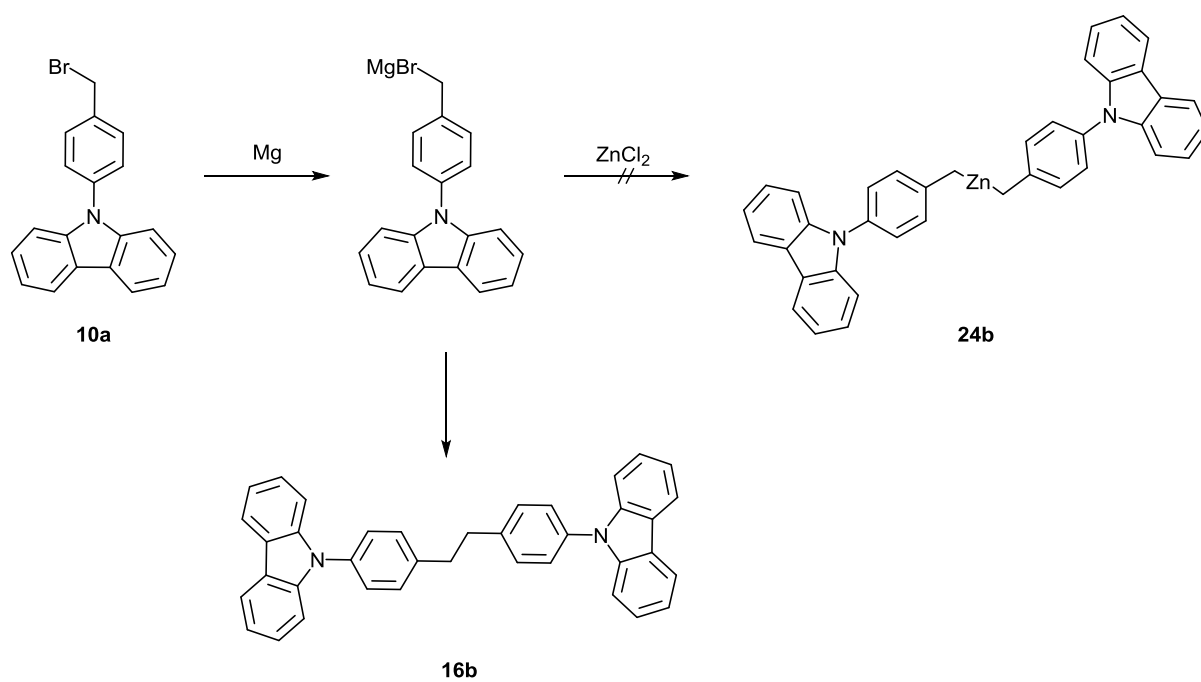


Abbildung 91: Produkt **26** der Reaktion von 9-[4-(Iodmethyl)phenyl]-9*H*-carbazol **10d** und Diethylzink **20a**.

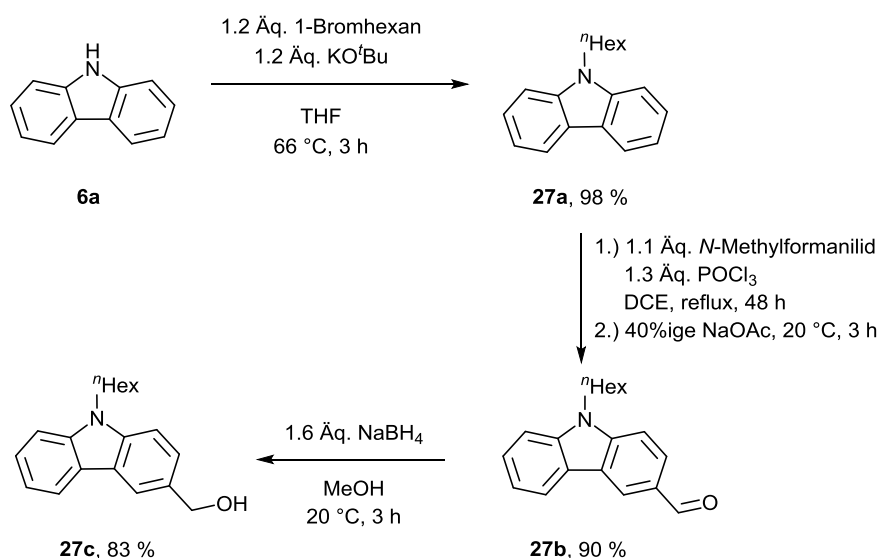
Ein Wechsel zu der Synthesemethode der Diorganozinkverbindungen über die Organomagnesiumhalogenide und anschließender Metathese von Magnesium zu Zink, konnte aufgrund der hohen Reaktivität der *Grignard*-Verbindung zu dem homogegekuppelten 1,2-Bis[4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]ethan (**16b**) nicht angewandt werden (Schema 110, siehe Kapitel 5.4.5.1, Seite 89).



Schema 110: Syntheseversuch der Diorganozinkverbindungen über Organomagnesiumhalogenide.

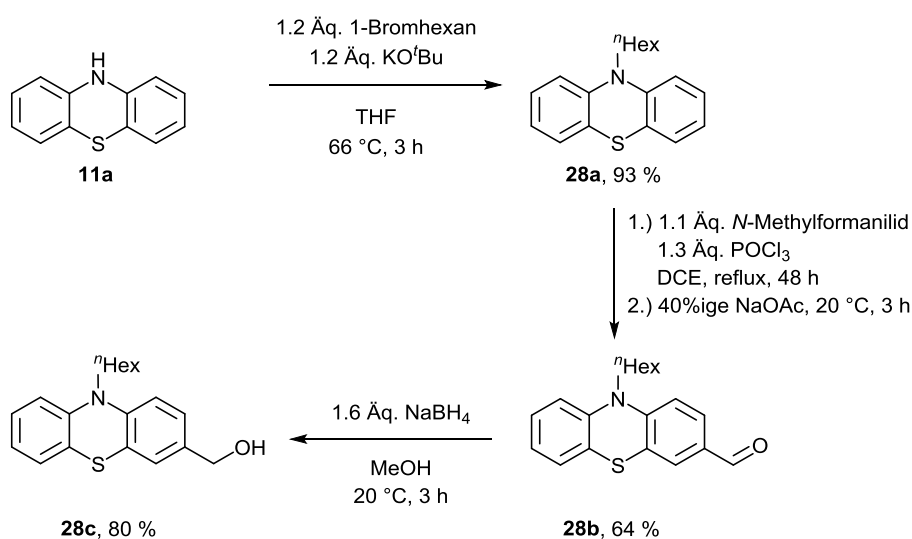
5.6.1.3. Synthese von Diorganozinkverbindungen mithilfe der Derivatisierung in 3-Position

Parallel zu den Syntheseversuchen von Bis[4-(9*H*-carbazol-9-yl)benzyl]zink (**24b**) wurde eine Derivatisierung des Carbazols und Phenothiazins in 3-Position durchgeführt, um über diese Stelle die Zn-Kohlenstoffbindung zu knüpfen. Dabei wurde das Stickstoffatom des Carbazols (**6a**) mit einer η Hexylkette geschützt,^[133] danach wurde der Carbazol-Kern über eine *Vilsmeier-Haack*-Reaktion formyliert^[7b] und im Anschluss mit Natriumboranat zum Alkohol reduziert (Schema 111).



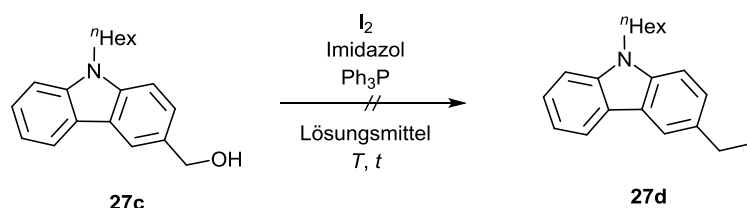
Schema 111: Derivatisierung von 9*H*-Carbazol (**6a**) in der 3-Position.

Dieselbe Reaktionssequenz konnte ebenfalls mit dem Phenothiazin (**11a**) über drei Stufen in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden (Schema 112).



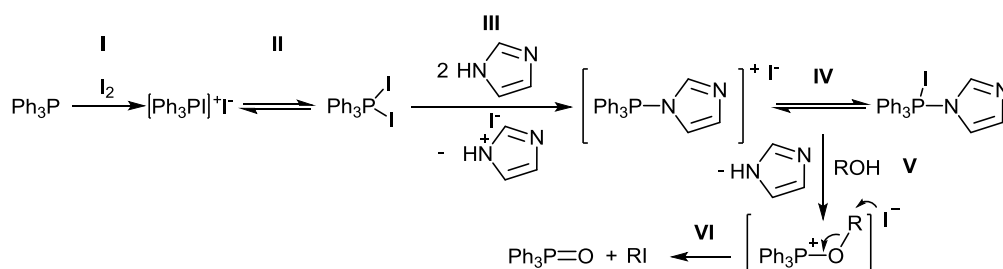
Schema 112: Derivatisierung von 10*H*-Phenothiazin (**11a**) in der 3-Position.

Die anschließende Iodierung wurde über eine S_N2-Reaktion mit dem für primäre Hydroxy-Gruppen typischen System Iod, Imidazol und Triphenylphosphan durchgeführt (Schema 113).^[134]



Schema 113: Iodierung von (9-Hexyl-9H-carbazol-3-yl)methanol (**27c**) mithilfe von Iod, Imidazol und Triphenylphosphan.

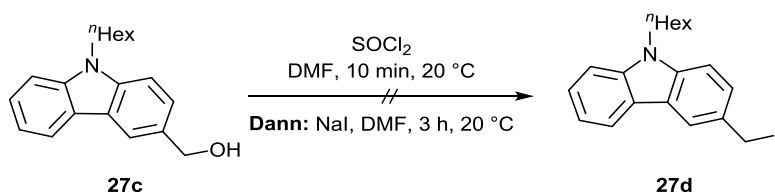
Diese Reaktion läuft nach dem in Schema 114 dargestellten Reaktionsmechanismus ab. Im ersten Schritt reagiert das Iod mit dem Triphenylphosphan zum Iodtriphenylphosphoniumiodid (I). Dies steht im Gleichgewicht mit der ionischen Form und der kovalent gebundenen Form (II), im Anschluss reagiert das Imidazol mit dem Iodtriphenylphosphoniumiodid (III) und steht ebenfalls im Gleichgewicht mit der kovalenten Spezies (IV). Diese reagiert mit dem Alkohol unter Abspaltung von Imidazol (V) und Triphenylphosphanoxid (VI).^[134]



Schema 114: Reaktionsmechanismus der Iodierung mithilfe des Iod-Triphenylphosphan-Imidazol-Systems.^[134]

Bei dieser Reaktion wurden verschiedene Reaktionsbedingungen ausprobiert, sowohl verschiedene Verhältnisse der vier Substrate (u.a. 1:1.2:1:1 oder 1:2:1.5:1.5 von **27c**:I₂:Imidazol:Ph₃P), verschiedene Lösungsmittel wie Dichlormethan und THF und verschiedene Reaktionszeiten (1-18 h) und -temperaturen (20 °C → 65 °C). Allerdings ist nicht das gewünschte Produkt entstanden, sondern viele Nebenprodukte, die keine benzyliche Methylen-Gruppe mehr enthalten.

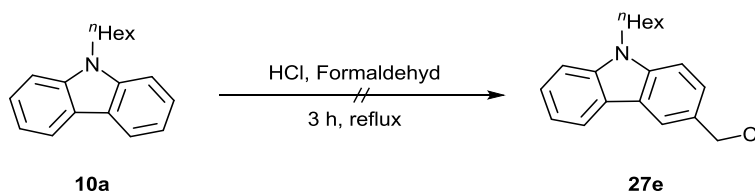
Es wurde außerdem eine Chlorierung durch Thionylchlorid mit anschließender *in situ* Iodierung mit Natriumiodid durchgeführt.^[8b] Allerdings konnte wiederum kein Produkt identifiziert werden, stattdessen viele Nebenprodukte, die keine benzyliche Methylen-Gruppe mehr enthalten (Schema 115).



Schema 115: Chlorierung und *in situ* Iodierung von (9-Hexyl-9H-carbazol-3-yl)methanol (**27c**).

Eine Bromierung des Substrates **27c** wurde ebenfalls versucht. Die Bromierung mit Bromwasserstoffsäure (ohne oder im Lösungsmittel THF), bei verschiedenen Reaktionszeiten (5-18 h) und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ($0^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$), ebenso wie die Bromierung mit PBr_3 (pur, DCM, Diethylether) mit verschiedenen Äquivalenten PBr_3 ergibt dasselbe Ergebnis. Das Produkt wird nicht gebildet, stattdessen viele Nebenprodukte ohne benzyllische CH_2 -Gruppe.

Auch die Chlorierung wurde mit Salzsäure (ohne oder im Lösungsmittel Chloroform) bei verschiedenen Reaktionszeiten (5-18 h) und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ($0^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$) und mit Thionylchlorid mit und ohne katalytischem DMF in Dichlormethan oder THF bei 20°C und bei verschiedenen Reaktionszeiten (1-17 h) durchgeführt. Wiederum wurde das Produkt nicht gebildet, stattdessen viele Nebenprodukte ohne benzyllische CH_2 -Gruppe. Das Gleiche Ergebnis erhält man auch durch die Tosylierung an (9-Hexyl-9H-carbazol-3-yl)methanol (**27c**). Zuletzt wurde eine Chlormethylierung mit Formaldehyd und Salzsäure durchgeführt (Schema 116).



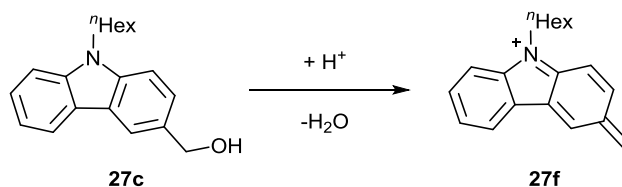
Schema 116: Chlormethylierung von dem Carbazolderivat (**10a**).

Allerdings zeigte auch die Chlormethylierung das Gleiche Ergebnis wie die anderen Reaktionen.

Bei allen Reaktionen färbt sich die Reaktionsmischung blau und es entsteht jeweils eine Mischung aus mehreren ähnlichen Produkten ohne benzyllische CH_2 -Gruppe, die nicht per Säulenchromatographie trennbar sind. Zum Ausschließen von Konformeren/Rotameren wurde ebenfalls ein Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, jedoch konnte keine Koaleszenz beobachtet werden. Es handelt sich also nicht um eine einzelne Verbindung.

Die Umsetzungen mit den Phenothiazinderivaten führen zu den Gleichen Ergebnissen. Durch die Protonierung des Sauerstoffatoms der Hydroxyl-Gruppe entsteht wahrscheinlich eine gute Abgangsgruppe. Die bei der Wasser-Abspaltung entstehende positive Ladung kann durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms stabilisiert werden. Aus diesem

Grund entsteht ein reaktives Kation (Schema 117), welches über verschiedene Wege weiterreagieren kann, so dass viele verschiedene, aber ähnliche Produkte erhalten werden. Bei besseren Abgangsgruppen wie Halogeniden oder Tosylaten, sind die Moleküle nicht stabil, sondern bilden direkt das Kation, welches sofort polymerisiert. Das Gleiche passiert mit dem Phenothiazinderivat **24c**.

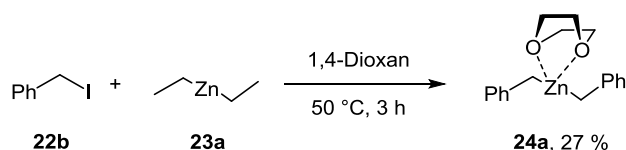


Schema 117: Bildung des Kations (**27f**).

Der Versuch das Kation mit HBF_4 (in H_2O) in Diethylether auszufällen, führte nur zum gleichen Ergebnis wie die vorherigen Reaktionen.

5.6.2. Struktur und Eigenschaften von Dibenzylzink (24a)

Mithilfe der optimierten Bedingungen konnte das Dibenzylzink (**24a**) (koordiniert mit einem 1,4-Dioxan) isoliert werden. Die Ausbeute liegt aufgrund der enormen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nur bei 27 %. Bei Kontakt mit Luft wird das Zinkorganyl zum Zinkoxid oxidiert, bei Kontakt mit Wasser entstehen Zinkhydroxid und Toluol.^[102] Das Dibenzylzink (**24a**) koordiniert ein Molekül 1,4-Dioxan um eine tetraedrische Koordination zu erreichen. Das 1,4-Dioxan liegt dazu in einer Boot-Konformation^[135] vor um mit beiden Sauerstoffatomen das Zink zu koordinieren (Schema 118).



Schema 118: Optimierte Reaktionsbedingungen zur Synthese von Dibenzylzink (**24a**).

Die mittels DFT-Rechnungen berechnete und optimierte Grundstruktur (*B3LYP/6-311G**) gibt die Boot-Konformation des 1,4-Dioxans wieder (Abbildung 92).

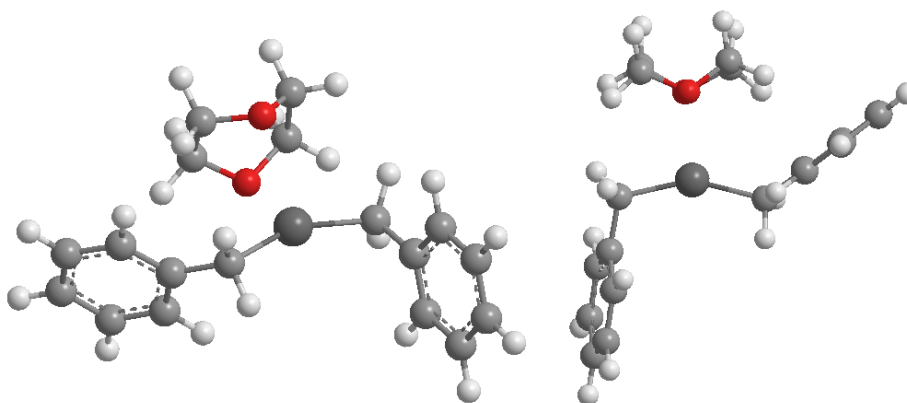


Abbildung 92: Optimierte Molekülgeometrie von Dibenzylzink (**24a**) in der Gasphase (*Gaussian 09 B3LYP/6-311G**).

Die Struktur von Dibenzylzink (**24a**) wurde eindeutig durch ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestimmt. Es liegt als farbloser Feststoff vor.^[123a]

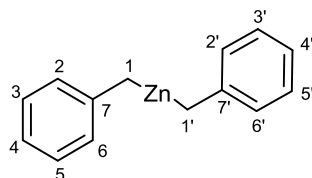


Abbildung 93: Lokantensatz von Dibenzylzink (**24a**).

Das Molekül ist symmetrisch, aus diesem Grund sind im ¹H-NMR-Spektrum drei Signale sichtbar. Die Signale der Protonen H², H³, H⁵ und H⁶ ergeben ein Signal, welches als Multiplett bei δ 7.05-6.82 vorliegt. Das Signal der Protonen H⁴ ist dagegen etwas hochfeldverschoben bei δ 6.75-6.55, erscheint aber ebenfalls als Multiplett. Das Signal der

Protonen der benzyllischen CH₂-Gruppe H¹ ist dagegen, aufgrund der Nähe zum Zinkatom stark hochfeldverschoben bei δ 1.76-1.70 und erscheint als breites Singulett (Tabelle 40).

Tabelle 40: ¹H-NMR-Verschiebungen und Signalmultiplizitäten der Protonen von Dibenzylzink (**24a**) (aufgenommen in THF-d₈, 300 MHz, 25 °C).

H ^{2,3,5,6} [δ]	H ⁴ [δ]	H ¹ [δ]
7.05-6.82 (m, 8 H)	6.75-6.55 (m, 2 H)	1.76-1.70 (bs, 4 H)

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **24a** erkennt man auch die typischen Verschiebungen der Signale der ¹³C-Kerne wie zum Beispiel das Signal vom quartären ¹³C-Kern C⁷ bei δ 152 und das hochfeldverschobene Signal vom ¹³C-Kern C¹ der CH₂-Gruppe bei δ 21.5 (Tabelle 41).

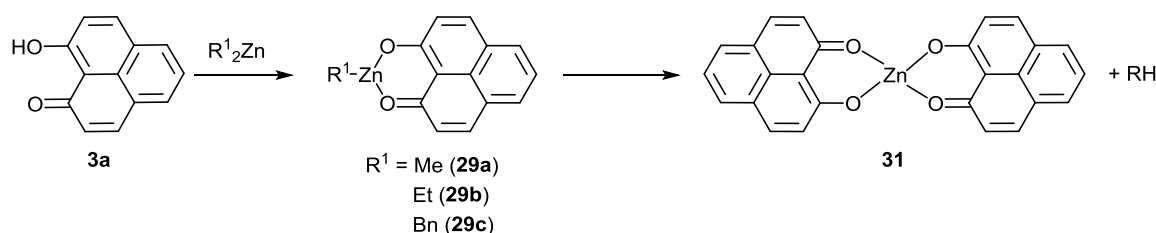
Tabelle 41: ¹³C-NMR-Verschiebungen ausgewählter Signale von ¹³C-Kernen von Dibenzylzink (**24a**) (aufgenommen in THF-d₈, 151 MHz, 25 °C)

C ⁷ [δ]	C ¹ [δ]
152.3 (C _{quart})	21.5 (CH ₂)

Im Massenspektrum erhält man den Molekülpeak mit dem typischen Isotopenmuster von Zink.

5.6.3. Synthese von (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexen

Die Diorganozinkverbindungen sollten in einem weiteren Schritt mit dem 9-Hydroxyphenalenon (**3a**) komplexiert werden. Aufgrund der – durch die Instabilität der Edukte bedingte – nicht-durchführbaren Synthese von Diorganozinkverbindungen mit Donoren, wurden zur Komplexierung Dimethyl- (**23b**), Diethyl- (**23a**) und Dibenzylzink (**24a**) eingesetzt (Schema 119). Allerdings stellte sich bei der Synthese der Komplexe heraus, dass die Komplexe **29a-c** instabil sind und zu dem entsprechenden homoleptischen Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplex (**31**) zerfallen (Schema 119).



Schema 119: Hergestellte (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29a-c**, welche zum Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**) zerfallen.

Die Kinetik der Zerfallsreaktion wurde im Anschluss mithilfe von ^1H -NMR-Experimenten untersucht.

5.6.3.2. Literatur und Kenntnisstand der Reaktionskinetik^[136]

Die Reaktionskinetik befasst sich mit der Reaktionsgeschwindigkeit und dem zeitlichen Ablauf der Einstellung von Gleichgewichten chemischer Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist über die zeitliche Änderung der Konzentrationen der Produkte und Edukte definiert und proportional zu den Potenzen der Konzentrationen. Die Potenzen geben die Ordnung der Reaktion in Bezug auf dieses Teilchen wieder (Gleichung 6).

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (6)$$

Die Summe der Exponenten ergibt die Gesamtordnung n der Reaktion (Gleichung 7).

$$\alpha + \beta = n \quad (7)$$

Somit können verschiedene Geschwindigkeitsgesetze aufgestellt werden. Diese sind experimentell bestimmbar und die Reaktionsmolekularität lässt sich daraus bestimmen. Die Molekularität ist die Anzahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zusammenstoßenden Teilchen. Meistens liegt eine Reaktionsmolekularität von eins oder zwei vor. So besitzen monomolekulare Reaktionen, also $A \rightarrow B + C$, eine Molekularität von eins und bimolekulare Reaktionen, also $A + B \rightarrow C$ eine Molekularität von zwei. Durch die sehr niedrige Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Stoßes drei oder mehreren Teilchen sind höhere Molekularitäten sehr selten. Jeder Schritt im Mechanismus hat eine eigene

Molekularität, allerdings besitzt jede Reaktion nur ein Geschwindigkeitsgesetz, welches dem langsamsten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entspricht.

Die Geschwindigkeitsgesetze mit den entsprechenden integrierten Geschwindigkeitsgesetzen und den Halbwertszeiten sind in Tabelle 42 aufgelistet, wobei k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und $[A]_0$ die Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ darstellt. Bei der Halbwertszeit handelt es sich um die Zeit, bei der die Anfangskonzentration $[A]_0$ nur noch die Hälfte beträgt. Um die Formel der Halbwertszeit zu erhalten, muss in das integrierte Geschwindigkeitsgesetz $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ eingesetzt und die Formel umgestellt werden.

Die Reaktion nullter Ordnung ist nicht konzentrationsabhängig. Die integrierten Geschwindigkeitsgesetze sind zur Auswertung der experimentellen Daten notwendig. Daraus kann das Konzentrations-Zeit-Diagramm aufgestellt werden, wobei die Steigung der Geraden $-k$ entspricht.

Die Reaktion erster Ordnung hängt nur von der Konzentration des Stoffes A ab. Das Konzentrations-Zeit-Diagramm besitzt in diesem Fall einen exponentiellen Verlauf, aus diesem Grund wird zur Auswertung der experimentellen Daten $\ln \frac{[A]_0}{[A]}$ gegen t aufgetragen und laut dem integrierten Geschwindigkeitsgesetz ist die Steigung dieser Gerade wiederum $-k$.

Bei einer Reaktion zweiter Ordnung handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit hängt somit von der Konzentration beider Stoffe ab. Zur Auswertung der experimentellen Daten wird in diesem Fall $\frac{1}{[A]}$ gegen t aufgetragen, wobei die Steigung wiederum der Geschwindigkeitskonstanten k entspricht.

Tabelle 42: Geschwindigkeitsgesetze und Halbwertszeiten.

Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz	Halbwertszeit
0	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = -\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
2	$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] = -k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Ebenso kann eine pseudo-Ordnung z.B. pseudo-erste Ordnung vorliegen, dabei befindet sich ein Reaktand im Überschuss d.h. $[B]_0 = 100[A]_0$. Aus diesem Grund besitzt dessen Konzentrationsveränderung keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ($\frac{d[B]}{dt} = 0$). So wird eine eigentlich bimolekulare Reaktion zweiter Ordnung mit einem Reaktanden im Überschuss zu einer pseudo-ersten Ordnung.

Die Messung von Konzentrationsänderungen kann mit unterschiedlichen Methoden wie zum Beispiel IR-, NMR- oder UV/Vis-Spektroskopie erfolgen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt zudem eine Temperaturabhängigkeit. Diese wird durch die *Arrhenius*-Gleichung über den präexponentiellen Faktor A , die Aktivierungsenergie E_A , die allgemeine Gaskonstante R und die Temperatur T beschrieben (Gleichung 8).

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (8)$$

Zu Beginn der Reaktion liegen nur die Edukte vor, durch reaktive Stöße kommen sie in Kontakt und werden deformiert und können u. a. Atome austauschen. Die Reaktionskoordinate beschreibt alle Bewegungen der Moleküle (z. B. Bindungsabstände und -winkel) für die Produktbildung. Durch die reaktiven Stöße steigt die potentielle Energie bis zu einem Maximum, wobei die Anordnung der Moleküle dem Übergangszustand entspricht. Nach dem Maximum fällt die potentielle Energie bis zu der potentiellen Energie des Produktes ab (Abbildung 94). Die Aktivierungsenergie beschreibt also die minimal notwendige Energie, die zur Reaktion benötigt wird (Abbildung 94, Vergleichswerte siehe Tabelle 45, Seite 178).

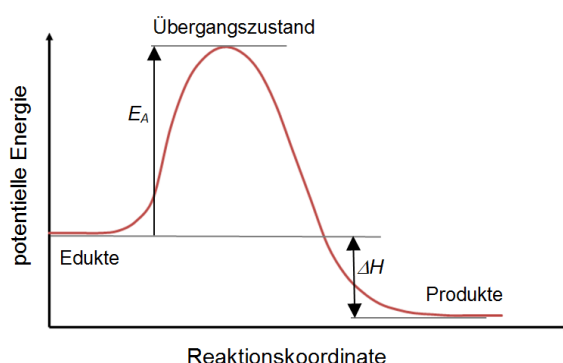
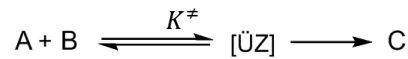


Abbildung 94: Schematisches Energieprofil einer exothermen Reaktion ($\Delta H < 0$).

Der präexponentielle Faktor A ist ein Maß für die (erfolgreiche) Stoßrate (Vergleichswerte siehe Tabelle 45). Sowohl die Aktivierungsenergie als auch der präexponentielle Faktor A können durch eine temperaturabhängige Messung der Konzentrationsänderung bestimmt werden, denn daraus kann die jeweilige Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden. Durch das Logarithmieren der *Arrhenius*-Gleichung erhält man Gleichung 9 und die Auftragung von $\ln k$ gegen $\frac{1}{T}$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $m = -\frac{E_A}{R}$ und dem Achsenabschnitt $\ln A$.

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

Die Theorie des Übergangszustandes oder auch *Eyring*-Gleichung beschreibt im Sinne einer *pseudo*-thermodynamischen Behandlung eine bimolekulare Reaktion über einen Übergangszustand (Schema 120).



Schema 120: Schematische Darstellung einer bimolekularen Reaktion über einen Übergangszustand.

Unter der Annahme, dass die Edukte und der Übergangszustand im Gleichgewichtszustand liegen, kann man folgende Gleichgewichtskonstante $K^\ddagger$ definieren (Gleichung 10).

$$K^\ddagger = \frac{[\ddot{U}Z]^\ddagger}{[A][B]} \quad (10)$$

Daraufhin kann unter der Annahme, dass jedes System im Übergangszustand zum Produkt reagiert, das Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden (Gleichung 11).

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] = k^\ddagger[\ddot{U}Z]^\ddagger \quad (11)$$

Durch Umstellen von Gleichung 11 und Einsetzen der Gleichgewichtskonstante $K^\ddagger$ kann die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion definiert werden (Gleichung 12).

$$k = \frac{k^\ddagger[\ddot{U}Z]^\ddagger}{[A][B]} = k^\ddagger K^\ddagger \quad (12)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k^\ddagger$ kann als Zerfall des Übergangszustandes unter der Annahme der *Boltzmann*-Verteilung für die Edukte und den Übergangszustand über Gleichung 13 bestimmt werden, wobei k_B der *Boltzmann*-Konstante, T der Temperatur und h dem *Planck*'schem Wirkungsquantum entspricht.

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (13)$$

Das Einsetzen von Gleichung 13 in 12 liefert die Gleichung 14.

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (14)$$

Durch die fundamentale thermodynamische Beziehung der Gleichgewichtskonstante und der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ ($K = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$) kann Gleichung 15, welche auch *Eyring*-Gleichung genannt wird, aufgestellt werden.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (15)$$

So kann aus der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion die freie Aktivierungsenthalpie für den Übergangszustand bestimmt werden. Wird die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung (Gleichung 16) in die *Eyring*-Gleichung eingesetzt, erhält man Gleichung 17.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (17)$$

Grafisch kann mithilfe der integrierten *Eyring*-Gleichung (Gleichung 18) und der Auftragung von $\ln \frac{k}{T}$ gegen $\frac{1}{T}$, aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt sowohl die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ als auch die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ des Übergangszustandes bestimmt werden.

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (18)$$

Die Steigung entspricht somit $m = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$ und der y-Achsenabschnitt $n = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$. Mit den Werten für die Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsentropie kann anschließend über die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$) die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ berechnet werden.

Ebenfalls ist die Gleichsetzung der *Arrhenius*-Gleichung mit der *Eyring*-Gleichung und die anschließende Berechnung der *Eyring*-Parameter möglich.

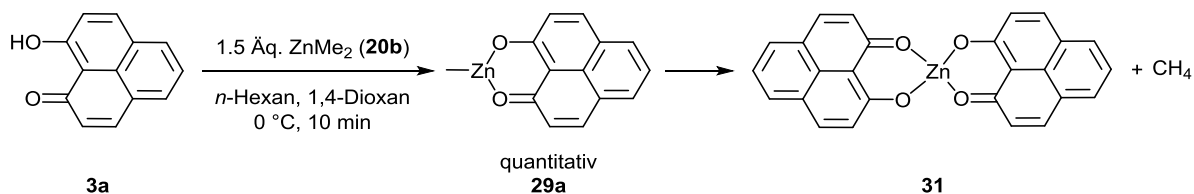
Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ist ein Maß für den energetischen Aufwand der Reaktion. Dabei handelt es sich vorrangig um notwendige Bindungs- und Elektronenumgruppierung um den Übergangszustand zu erreichen (meist *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen) und ist damit der Aktivierungsenergie E_A sehr ähnlich. Typische Werte liegen zwischen schwach negativ bis ca. 450 kJ·mol⁻¹. Somit besitzen Radikalreaktionen oder Substitutionen, wobei ein Iod/Radikal auf ein neutrales Molekül einwirkt eine sehr geringe Aktivierungsenthalpie. Reaktionen zwischen zwei neutralen Molekülen wie z.B. bei *Diels-Alder*-Reaktionen benötigt dagegen aufgrund der zu überwindenden *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen eine große Aktivierungsenthalpie. Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ ist ein Maß für die Ordnung und Art des Übergangszustandes. Ist der Wert positiv besitzt der Übergangszustand eine höhere Entropie (größere Unordnung) als die Edukte wie zum Beispiel bei Dissoziationen. Bei bimolekularen Reaktionen ist der Wert meistens aufgrund der größeren Ordnung im Übergangszustand im Vergleich zu zwei einzelnen Molekülen negativ. Je stärker die Bindungen im Übergangszustand und je größer die Moleküle sind desto negativer ist der Wert. Typische Werte liegen zwischen 100 und -250 J·K⁻¹·mol⁻¹.

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ ist dagegen ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit (Vergleichswerte siehe Tabelle 46, Seite 178).

Im Folgenden werden die hergestellten (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29** charakterisiert und der Zerfall nach den beschriebenen Methoden kinetisch untersucht.

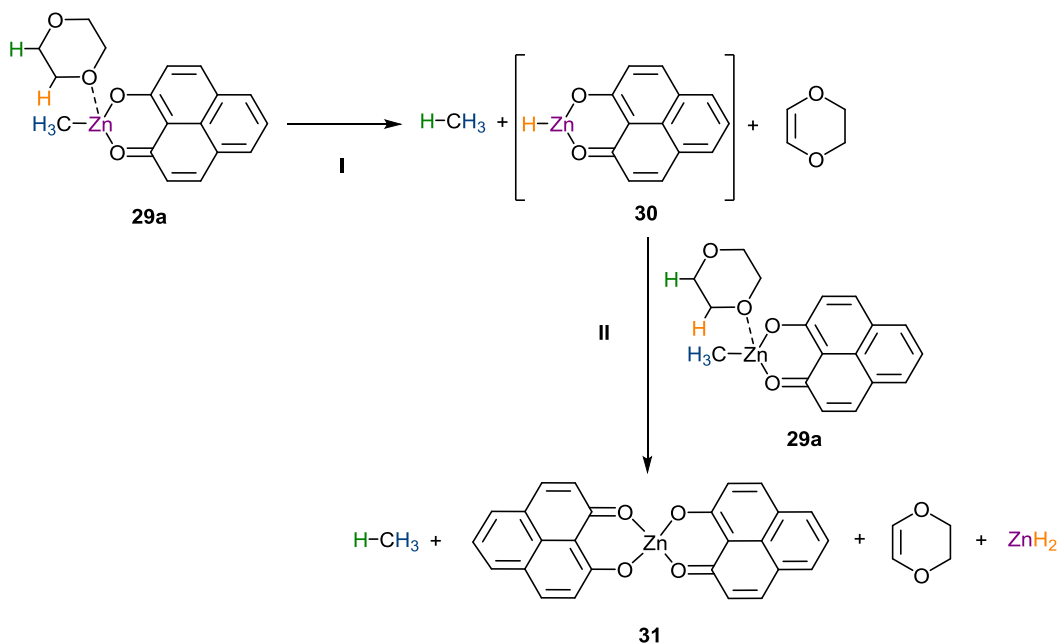
5.6.3.3. Synthese und kinetische Studien von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**25a**)

Die Synthese von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) wurde mit 1.5 Äq. Dimethylzink (**23b**) durchgeführt um die Bildung des Nebenprodukts **31** nicht zu begünstigen. Als Lösungsmittel wurden *n*-Hexan und 1,4-Dioxan gewählt, da die Synthese von Diorganozinkverbindungen ebenfalls in diesem Lösungsmittelgemisch abläuft. Die Reaktion zeigt bereits nach 10 min bei 0 °C einen vollständigen Umsatz (Schema 121).



Schema 121: Synthese von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) mit anschließendem Zerfall zu Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**).

Bei der Untersuchung des Produktes **29a** zeigte sich ein Zerfall dieses Produktes zu dem Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31** und zu Methan. In der trigonal-planaren Koordination des Zinks in Verbindung **29a** befindet sich noch eine leere Koordinationsstelle. Diese wird durch das Lösungsmittel 1,4-Dioxan eingenommen, welches im Hochvakuum nicht entfernt werden konnte, und eine tetradrische Koordination entsteht. Durch die räumliche Nähe des Wasserstoffatoms von 1,4-Dioxan kann eine β -Hydrideliminierung stattfinden (I). Es entsteht 1,4-Dioxen und Methan (Schema 122).



Schema 122: Postulierter Reaktionsmechanismus für den Zerfall von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**).

Durch die Instabilität des Moleküls **30** findet eine Abspaltung des 1-Oxo-phenalen-9-olats statt (**II**), welches durch ein neues Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **29a** unter Methanabspaltung koordiniert wird, außerdem entsteht dabei Zinkhydrid.

Das 1,4-Dioxen kann nicht im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden, weil es von dem Signal des 1,4-Dioxans überlagert wird. Allerdings konnte es per GC-MS nachgewiesen werden. Das Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**) wurde ebenfalls eindeutig per ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen. Auch das Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) konnte sowohl durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie als auch Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Der Zerfall im ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 95 dargestellt. Nach 10 min können im ^1H -NMR-Spektrum des Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zinks (**29a**) die aromatischen Protonen des 9-Hydroxyphenalenongerüsts im Bereich von δ 7.00 bis 8.00 detektiert werden. Des Weiteren befinden sich im Spektrum beide Signale des Lösungsmittels THF- d_8 bei δ 3.58 und δ 1.73, ebenso wie das Signal von 1,4-Dioxan bei δ 3.56.

Das Signal der Protonen des Methans liegt bei δ 0.18 (daneben befindet sich ein Signal bei δ 0.11 das charakteristisch für die Protonen des Schliffetts ist). Methan befindet sich bereits im ^1H -NMR-Spektrum nach 10 min, da durch die Bildung von Produkt **29a** bereits Methan entsteht.

Das wichtigste Signal ist das der Methyl-Gruppe von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zinks (**29a**). Dieses ist wie erwartet durch die Bindung zum Zinkatom stark hochfeldverschoben.

In den ^1H -NMR-Spektren zu verschiedenen Zeiten (1, 2, 3, 4 und 24 h) kann eindeutig eine Zunahme des Integrals von Methan beobachtet werden. Ebenso sieht man eine Abnahme des Signals der Methyl-Gruppe, diese Abnahme ist nach 24 h am deutlichsten zuerkennen. Alle anderen Signale verändern sich nicht, allerdings haben sich die Signale der aromatischen Protonen von dem 9-HP-Grundgerüst nach 24 h verbreitert, jedoch bleiben die Integrale konstant (Abbildung 95).

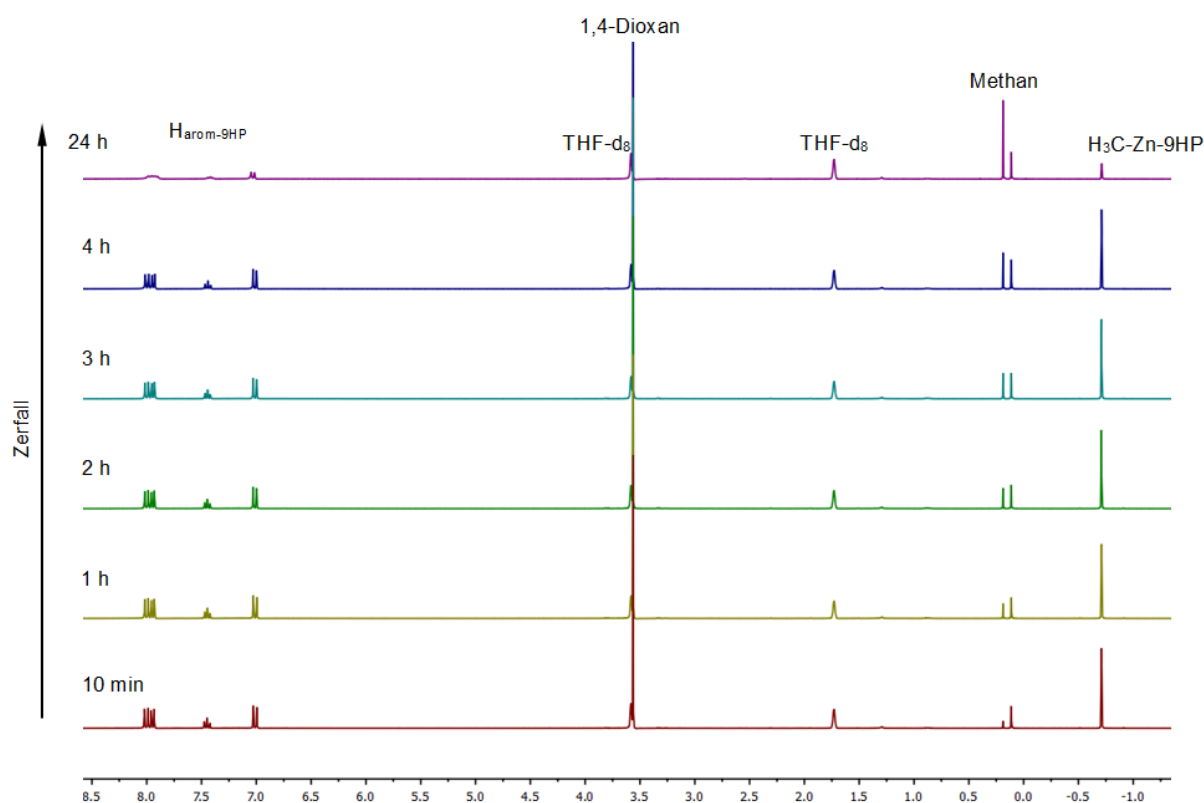


Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektren von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) in Abhängigkeit von der Zeit. (THF- d_8 , 25 °C, 300 MHz).

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Außerdem wurden kinetische Studien zum Zerfall von Verbindung **29a** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurden ^1H -NMR-Spektren von derselben Probe in einem 10 minütigem Intervall aufgenommen und die Integrale der Methyl-Gruppen miteinander verglichen. Durch die Integrale kann indirekt die Konzentration des Eduktes [**29a**] über das jeweilige Verhältnis zur Ausgangskonzentration [**29a**]₀ bestimmt werden, welches für die weitere Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nötig ist. Das Integral des Signals der Methyl-Gruppe wurde im Vergleich zu den konstant bleibenden Signalen der aromatischen Protonen des 9-HP-Grundgerüsts bestimmt. Danach wurde das Verhältnis $\frac{[\text{29a}]}{[\text{29a}]_0}$ zu der Zeit t_0 und der natürliche Logarithmus des Verhältnisses $\frac{[\text{29a}]}{[\text{29a}]_0}$ berechnet (Tabelle 43).

Tabelle 43: Integrale des Signals der Methyl-Gruppe von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) im ^1H -NMR-Spektrum in Abhängigkeit von der Zeit.

Eintrag	Zeit [min]	Integral ZnCH_3	$\frac{[\text{29a}]}{[\text{29a}]_0}$	$\ln \frac{[\text{29a}]}{[\text{29a}]_0}$
1	0	3	1	0
2	30	2.85	0.95	-0.051
3	40	2.81	0.94	-0.065
4	50	2.77	0.92	-0.080
5	60	2.74	0.91	-0.091
6	70	2.69	0.89	-0.11
7	80	2.64	0.88	-0.13
8	90	2.62	0.87	-0.14
9	100	2.59	0.86	-0.15
10	110	2.54	0.85	-0.17
11	120	2.51	0.84	-0.18

Nach dem postulierten Reaktionsmechanismus handelt es sich bei dieser Reaktion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt um eine Reaktion erster Ordnung. Das 1,4-Dioxan, welches an das Edukt **29a** gebunden ist, reagiert mit dem Edukt **29a** somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des Eduktes **29a** abhängig.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes und der Geschwindigkeitskonstanten k wird nun die Zeit in Minuten gegen $\ln \frac{[\text{29a}]}{[\text{29a}]_0}$ aufgetragen (Abbildung 96).

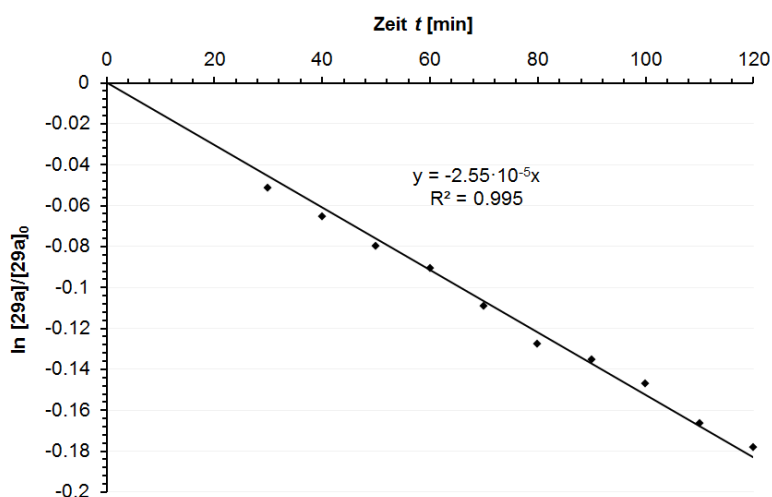


Abbildung 96: Auftragung der Zeit t gegen $\ln \frac{[\text{29a}]}{[\text{29a}]_0}$ zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes und der -konstanten für den Zerfall von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) bei 25 °C.

Bei der Auftragung konnte eine Gerade mit einem Regressionskoeffizienten von $R^2 = 0.995$ erhalten werden. Die Steigung der Geraden entspricht laut dem Geschwindigkeitsgesetz der Geschwindigkeitskonstanten k (Tabelle 42).

$$k = 2.55 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Die Halbwertszeit kann ebenfalls über die Formel in Tabelle 42, Seite 166 bestimmt werden.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{2.55 \cdot 10^{-5} \text{ s}} = 27182 \text{ s} = 453 \text{ min} = 7.6 \text{ h}$$

Im Anschluss daran wurde die Reaktion bei fünf verschiedenen Temperaturen untersucht. Dazu wurde jeweils sowohl die Reaktion als auch die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren bei der entsprechend angegebenen Temperatur durchgeführt. Die Daten wurden analog zu der Reaktion bei 25 °C ermittelt und aufgetragen (Abbildung 97).

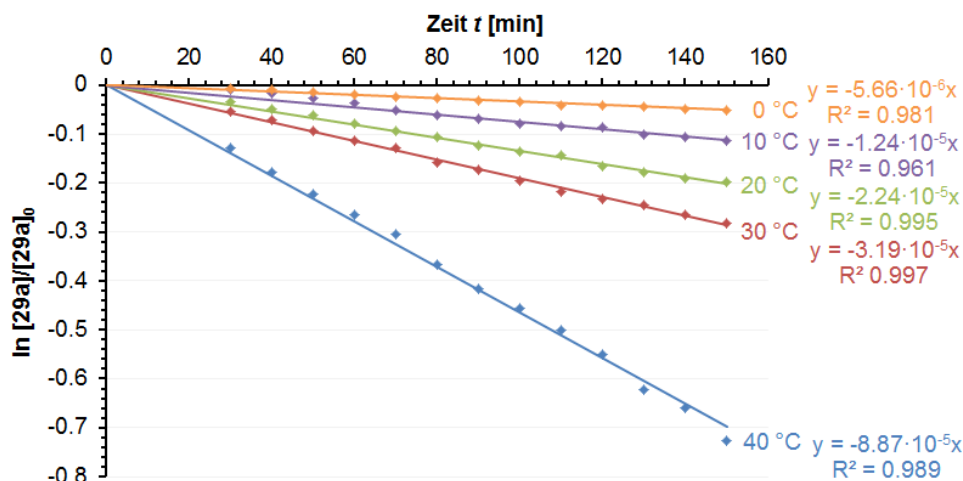


Abbildung 97: Auftragung der Zeit t gegen $\ln \frac{[29a]}{[29a]_0}$ bei verschiedenen Temperaturen für den Zerfall von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**).

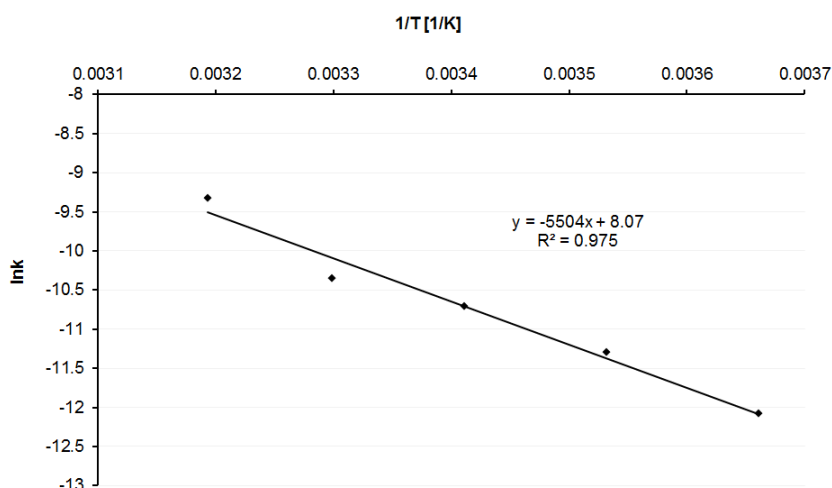
Für jede Temperatur konnten Geraden mit sehr guten Regressionskoeffizienten ermittelt werden und die Geschwindigkeitskonstanten steigen wie erwartet exponentiell. Die Instabilität der Verbindung kann ebenfalls durch die Halbwertszeiten verdeutlicht werden (Tabelle 44).

Tabelle 44: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen für den Zerfall von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**).

Eintrag	Temperatur	$\frac{1}{T} \left[\frac{1}{K} \right]$	$k \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$\ln k$	$t_{1/2} \text{ [h]}$
1	0 °C	0.00319	$8.87 \cdot 10^{-5}$	-9.33	34.0
2	10 °C	0.00330	$3.19 \cdot 10^{-5}$	-10.4	15.5
3	20 °C	0.00341	$2.24 \cdot 10^{-5}$	-10.7	8.60
4	30 °C	0.00353	$1.24 \cdot 10^{-5}$	-11.3	6.04
5	40 °C	0.00366	$5.66 \cdot 10^{-6}$	-12.1	2.17

Arrhenius-Plot

Für den *Arrhenius*-Plot wurde die reziproke Temperatur $\frac{1}{T}$ gegen $\ln k$ aufgetragen (Abbildung 98).

**Abbildung 98:** *Arrhenius*-Plot für den Zerfall von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**).

Auch dabei wurde eine Gerade mit sehr gutem Regressionskoeffizienten ($R^2 = 0.975$) erhalten. Aus der bestimmten Geradengleichung können nach Gleichung 8 die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor A bestimmt werden.

Aus der Steigung m kann somit nach Gleichung 19 die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden, wobei R der universellen Gaskonstante entspricht.

$$m = -\frac{E_A}{R} \quad (19)$$

Umstellen liefert Gleichung 20 und die Aktivierungsenergie E_A kann errechnet werden.

$$E_A = -m \cdot R \quad (20)$$

$$E_A = -(-5504 \text{ K}^{-1}) \cdot 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 45769.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_A = 45.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mithilfe des y-Achsenabschnitts n kann im Anschluss der präexponentielle Faktor A bestimmt werden (Gleichung 21).

$$n = \ln A \quad (21)$$

Umstellen liefert Gleichung 22 und der präexponentielle Faktor A kann errechnet werden.

$$A = e^n \quad (22)$$

$$A = e^{8.07} = 3197 \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Plot

Für den Eyring-Plot wurde $\ln \frac{k}{T}$ errechnet und gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen (Abbildung 99). Auch bei dieser Auftragung konnte eine Gerade mit sehr guten Regressionskoeffizienten erhalten werden.

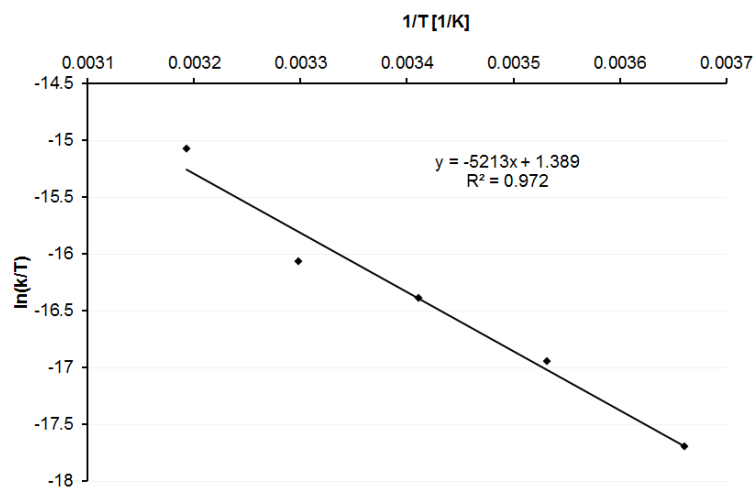


Abbildung 99: Eyring-Plot für den Zerfall von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**).

Aus der bestimmten Geradengleichung können nach Gleichung 18 die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ als auch die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ des Übergangszustandes bestimmt werden. Aus der Steigung m kann nach der integrierten Eyring-Gleichung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ bestimmt werden, wobei R der universellen Gaskonstanten entspricht (Gleichung 23).

$$m = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \quad (23)$$

Umstellen liefert Gleichung 24 und die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ kann errechnet werden.

$$\Delta H^\ddagger = -m \cdot R \quad (24)$$

$$\Delta H^\ddagger = -(-5213 \text{ K}^{-1}) \cdot 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 43320 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 43.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ kann über den y-Achsenabschnitt n mit Gleichung 25 bestimmt werden, wobei k_B der Boltzmann-Konstante, h dem Planckschen Wirkungsquantum und R der universellen Gaskonstanten entspricht.

$$n = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (25)$$

Umstellen liefert Gleichung 26 und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ kann errechnet werden.

$$\Delta S^\ddagger = R \left(n - \ln \frac{k_B}{h} \right) \quad (26)$$

$$\Delta S^\ddagger = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \left(1.39 \text{ K}^{-1} - \ln \frac{1.38 \cdot 10^{-23}}{6.63 \cdot 10^{-34}} \right)$$

$$\Delta S^\ddagger = -85.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Über die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung (16) kann die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ bei 20 °C (293 K) bestimmt werden.

$$\Delta G^\ddagger = 43320 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 293 \text{ K} \cdot (-85.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 68379 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 68.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Diskussion und Vergleich der errechneten Werte

Die Geschwindigkeitskonstante k liegt mit $2.55 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ im typischen Größenbereich für Reaktionen (pseudo-)erster Ordnung. So besitzt beispielsweise die saure Hydrolyse von dem Disaccharid Saccharose in die Monosaccharide Glucose und Fructose eine Geschwindigkeitskonstante k von $6.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.^[136a]

Da die Reaktion anscheinend vom koordinierten Lösungsmittel abhängig ist, wurde die Reaktion in THF durchgeführt. Allerdings verändert sich die Geschwindigkeitskonstante von dem Zerfall von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) nicht signifikant. Durch Zugabe von Wasser wird die Geschwindigkeitskonstante nur noch größer und der Komplex zerfällt noch schneller ($k = 8.68 \cdot 10^{-5}$, $t_{1/2} = 2.2 \text{ h}$). Nicht-koordinierende Lösungsmittel konnten durch die schlechte Löslichkeit des 9-Hydroxyphenalenons nicht eingesetzt werden. Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe mit anderen 9-Hydroxyphenalenonderivaten wie beispielsweise **5a** zerfallen ebenfalls.

Die Aktivierungsenergie E_A liegt mit $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr niedrig. Im Vergleich dazu sind in Tabelle 45 Vergleichswerte aufgelistet. So benötigt die Isomerisierung von Methylisonitril zu Acetonitril mit $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ mehr Energie (Tabelle 45, Eintrag 2), ebenso wie die Zersetzung von Ethyliodid zu Ethen und Iodwasserstoff (Tabelle 45, Eintrag 3). Die Aktivierungsenergie der Solvolyse von *tert*-Butylchlorid in Chloroform liegt dagegen in dem Größenbereich von der Zersetzung von **29a** (Tabelle 45, Eintrag 4). Das zeigt, dass die minimal notwendige Energie, damit die Reaktion ablaufen kann, sehr gering ist.

Der Stoßfaktor A , also die erfolgreiche Stoßrate ist im Vergleich zu den aufgelisteten Beispielen mit 3197 s^{-1} sehr gering (Tabelle 45). Allerdings kann sie auch wie bei der *Bischler-Möhlau*-Indol-Synthese nur 91 s^{-1} betragen.^[136a]

Tabelle 45: Ausgewählte Reaktionen mit den entsprechenden Stoßfaktoren A und der Aktivierungsenergie E_A .^[136a]

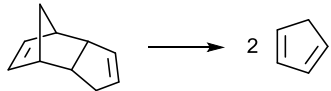
Eintrag	Reaktion	A [s^{-1}]	E_A [$kJ \cdot mol^{-1}$]
1	$2 \text{ 29a} \rightarrow \text{31} + 2 \text{ 1,4-Dioxen} + 2 \text{ CH}_4 + \text{ZnH}_2$	3197	46
2	$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$	$3.98 \cdot 10^{13}$	160
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI}$	$2.51 \cdot 10^{17}$	209
4	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$	$1.4 \cdot 10^4$	45

Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ist ein Maß für den enthalpischen Aufwand der Reaktion, welche mit $43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei der Zersetzung von **29a** sehr niedrig ist. Nur der Zerfall von Distickstofftetroxid mit der Aktivierungsenthalpie von $57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzt dagegen einen ähnlichen Wert (Tabelle 46, Eintrag 2). Die Solvolyse von *tert*-Butylchlorid benötigt schon mehr als das Doppelte an Aktivierungsenthalpie (Tabelle 46, Eintrag 3) und die retro-*Diels-Alder*-Reaktion von Dicyclopentadien benötigt bereits mehr als das Dreifache der Aktivierungsenthalpie (Tabelle 46, Eintrag 4). Die homolytische Spaltung von Brom dagegen besitzt eine noch höhere Aktivierungsenthalpie von $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tabelle 46, Eintrag 5), ebenso wie die homolytische Spaltung von Ethan ($366 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tabelle 46, Eintrag 6).

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ ist mit $-86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr negativ im Vergleich zu den dargestellten Reaktionen. Das zeigt, dass im Übergangszustand eine größere Ordnung herrscht.

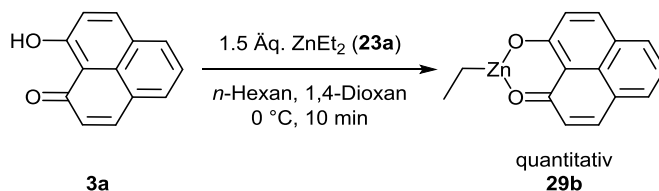
Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ liegt mit $68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wiederum im Bereich des Zerfalls von Distickstofftetroxid (Tabelle 46).^[136b,136c]

Tabelle 46: Ausgewählte Reaktionen mit den entsprechenden Eyring-Parametern.^[136b]

Eintrag	Reaktion	$\Delta H^\ddagger$ [$kJ \cdot mol^{-1}$]	$\Delta S^\ddagger$ [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]	$\Delta G^\ddagger$ [$kJ \cdot mol^{-1}$]
1	$2 \text{ 29a} \rightarrow \text{31} + 2 \text{ 1,4-Dioxen} + 2 \text{ CH}_4 + \text{ZnH}_2$	43	-86	68
2	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \cdot \text{NO}_2$	57	38	46
3	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$	86	51	-
4		139	-159	107
5	$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{ Br} \cdot$	190	-	-
6	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \cdot \text{CH}_3$	366	75	344

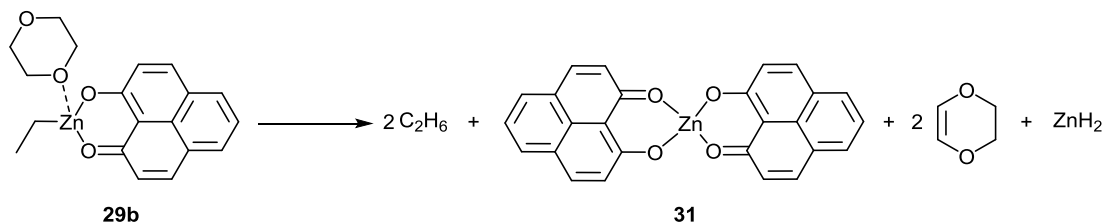
5.6.3.4. Synthese und kinetische Studien von Ethyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (29b)

Die Synthese von Ethyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink (II) (**29b**) wurde mit Diethylzink (**23a**) analog zu der Synthese von **29a** durchgeführt (Schema 123).



Schema 123: Synthese von Ethyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29b**).

Die Reaktion verläuft ebenso selektiv und quantitativ wie die Synthese von **29a**. Das Produkt wird wiederum von einem 1,4-Dioxan koordiniert und zerfällt zu dem Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**) und Ethan (Schema 124).



Schema 124: Zerfallsreaktion von Ethyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29b**) zu Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**) und Ethan.

Dieser Zerfall verläuft analog zu dem von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) und wurde dementsprechend analog kinetisch untersucht (Abbildung 100).

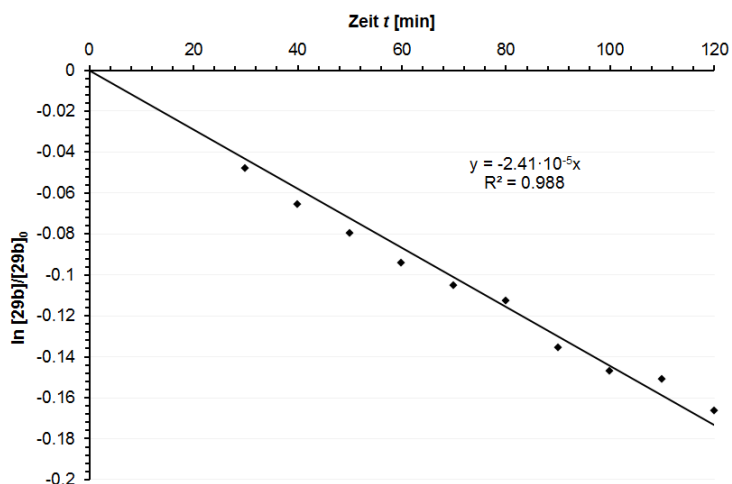


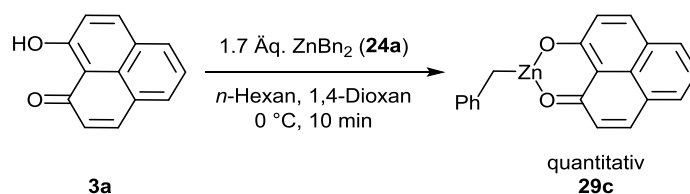
Abbildung 100: Auftragung der Zeit t gegen $\ln \frac{[29b]}{[29b]_0}$ zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes und der -konstanten für den Zerfall von Ethyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29b**) bei 25 °C.

Auch hierbei handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 2.41 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und einer Halbwertszeit von 7.9 h.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{2.41 \cdot 10^{-5} \text{ s}} = 28761 \text{ s} = 479 \text{ min} = 7.9 \text{ h}$$

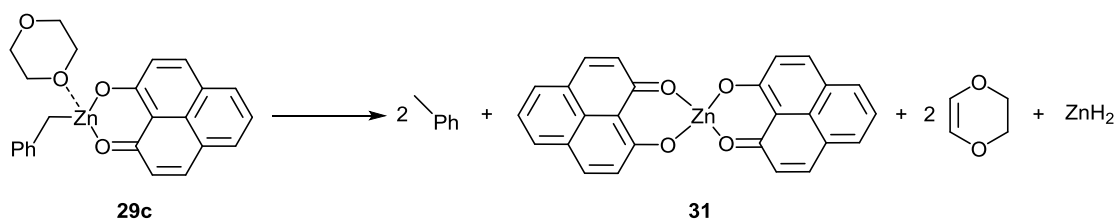
5.6.3.5. Synthese und kinetische Studien von Benzyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29c**)

Die Synthese von Benzyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29c**) wurde mit Dibenzylzink (**24a**) analog zu der Synthese von **29a** durchgeführt. Das Dibenzylzink (**24a**) wurde nach den optimierten Reaktionsbedingungen kurz vor der Reaktion hergestellt, welches dann wiederum in 1,4-Dioxan gelöst wurde und zu der Lösung mit 9-Hydroxyphenalenon in *n*-Hexan und 1,4-Dioxan bei 0 °C gegeben wurde (Schema 125).



Schema 125: Synthese von Benzyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29c**).

Die Reaktion verläuft ebenso selektiv und quantitativ wie die Synthese von **29a**. Das Produkt wird von einem 1,4-Dioxan koordiniert und zerfällt zu dem Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**) und Toluol (Schema 126).



Schema 126: Zerfallsreaktion von Benzyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29c**) zu Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**) und Toluol.

Diese Zerfallsreaktion verläuft ebenfalls analog zu der von Methyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29a**) und wurde dementsprechend analog kinetisch untersucht (Abbildung 101).

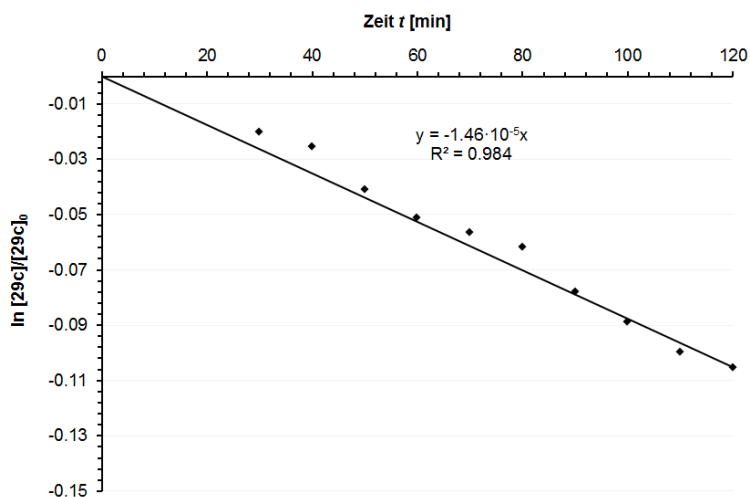


Abbildung 101: Auftragung der Zeit t gegen $\ln \frac{[29c]}{[29c]_0}$ zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes und der -konstanten für den Zerfall von Benzyl(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**29c**) bei 25 °C.

Hierbei handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 1.46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und einer Halbwertszeit von 13.2 h.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{1.46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 47476 \text{ s} = 791 \text{ min} = 13.2 \text{ h}$$

5.6.4. Struktur und Eigenschaften der (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29**

Die Strukturen der (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29** wurden eindeutig per ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Verbindungen **29a** und **29b** wurden zusätzlich massenspektrometrisch verifiziert. Bei den drei Verbindungen **29** handelt es sich um Feststoffe, welche bei den Verbindungen **29a** und **29b** gelb erscheinen und bei Verbindung **29c** rot.

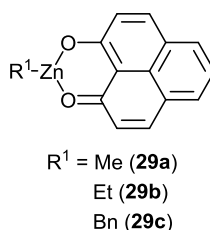


Abbildung 102: Hergestellte (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29**.

Die Verbindungen sind sowohl luft- als auch wasserempfindlich und zerfallen unter Luft- und Wasserausschluss zu dem thermodynamisch stabileren Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31**. Aufgrund dieser Instabilität konnten die Verbindungen weder elektrochemisch noch photophysikalisch untersucht werden.

Bei dem Vergleich der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten fällt auf, dass je größer der organische Rest an der Zink-Kohlenstoff-Bindung ist desto stabiler ist der Komplex **29**. So steigt im Verlauf vom Methyl- zum Benzyl-Rest die Halbwertszeit um ca. 5 Stunden (Abbildung 103).



Abbildung 103: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Verbindungen **29**.

Im nachfolgenden werden einzelne Signale der Verbindungen **29** im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum diskutiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **29** besitzt der organische Rest am Zinkatom keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Signale des Phenalenon-Gerüsts, aus diesem Grund wird im Folgenden nur das Signal der Methylen-Gruppe diskutiert.

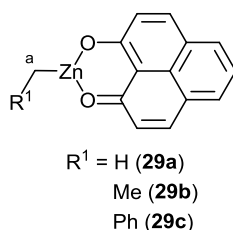


Abbildung 104: Vereinfachter Lokantensatz der (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29** zur Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Durch die Koordination des Zinkatoms wird das 9-Hydroxyphenalenon deprotoniert und das Signal der Hydroxyl-Gruppe verschwindet. Die chemischen Verschiebungen der Signale der anderen Protonen des organischen Restes am Zinkatom werden nur leicht durch die Koordination beeinflusst. Das Signal des Kohlenstoffkerns C^a , welches direkt am Zinkatom gebunden ist, wird dagegen stark beeinflusst. Die Signale der Protonen der Methyl-Gruppe liegen dabei bei δ -0.71, das von der Ethyl-Gruppe bei δ -0.32 und das der Benzyl-Gruppe bei δ 1.93. Derselbe Trend ist bei den Signalen des Kohlenstoffkerns sichtbar, was ein weiterer Beweis für die Zink-organische Natur der Verbindungen ist (Tabelle 47).

Tabelle 47: ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen, Signalmultiplizitäten und Kopplungskonstanten der Protonen und Kohlenstoffkerne der Methylen-Gruppe der Verbindungen **29a-c** (aufgenommen in THF-d_8 , 600 MHz, 298 K).

	29a	29b	29c
H^a [δ]	-0.71 (s, 3 H)	0.32 (q, $J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 2 H)	1.93 (s, 2 H)
C^a [δ]	1.5 (CH_3)	-3.1 (CH_2)	39.0 (CH_2)

Beim Vergleich im ^1H -NMR-Spektrum der Signale der Protonen der verschiedenen Metallorganyle kann entsprechend ihrer Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem

Kohlenstoff- und dem Metallatom eine Verschiebung beobachtet werden (zum Vergleich siehe Abbildung 87, Seite 147). So besitzen die Signale der Protonen mit einer höheren Elektronegativitätsdifferenz eine größere Hochfeldverschiebung (Tabelle 48).

Tabelle 48: ^1H -NMR-Verschiebungen von verschiedenen Metallorganen.

	$\text{B}(\text{CH}_3)_3^{[137]}$	$\text{Me}_4\text{Sn}^{[138]}$	29a	$\text{MeMgBr}^{[139]}$	$\text{MeLi}^{[139]}$
δ_{H}	0.67 (s, 9 H)	0.09 (s, 12 H)	-0.71 (s, 3 H)	-1.62 (s, 3 H)	-1.96 (s, 3 H)

Von den Verbindungen **29a** und **29b** konnte zusätzlich ein EI-Massenspektrum angefertigt werden und der Molekülpeak konnte identifiziert werden. Verbindung **29c** zerfällt während des Erhitzens bevor es in die Gasphase geht. Aus diesem Grund können bei diesem Molekül nur Fragmente identifiziert werden und kein Molekülpeak.

5.6.5. Struktur und Eigenschaften von Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (**31**)

Die Struktur von Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31** wurde eindeutig durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Es handelt sich um einen gelben Feststoff. Da es sich bei dem Palladiumkomplex **21a** um den Gleichen homoleptischen Komplex handelt, werden die beiden Verbindungen im Folgenden miteinander verglichen um die Unterschiede der Metallkoordination zu verdeutlichen (Abbildung 105).

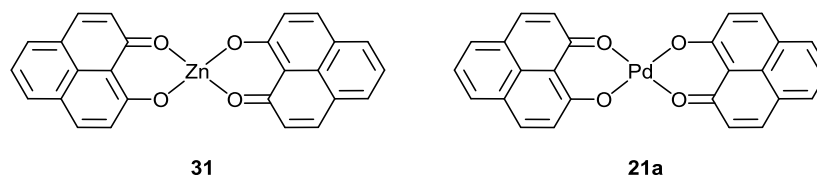


Abbildung 105: Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31** und Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) **21a**.

Prinzipiell handelt es sich beim Zink(II)-Ion durch seine symmetrische, volle und niedrig liegende d -Schale und dementsprechend dem Fehlen von Ligandenfeldeffekten eher um ein Hauptgruppenelement. Aus diesem Grund liegt der Komplex in einem tetraedrischen Kristallfeld vor. Das Palladium(II) ist ein typisches Nebengruppenelement, welches als d^8 -Ion eine große Ligandenfeldaufspaltung erfährt und quadratisch-planare Komplexe bildet.^[108]

Werden die elektrochemischen Daten verglichen, besitzen beide ein reversibles Reduktionspotential bei ca. 1175 mV, welches im Vergleich zum nicht-kordinierten 9-HP (**3a**) anodisch verschoben ist, dementsprechend werden die Komplexe leichter reduziert. Außerdem lässt sich der Palladium(II)komplex (**21a**) minimal leichter reduzieren als der entsprechende Zink(II)-Komplex (Tabelle 49).

Tabelle 49: Elektrochemische Eigenschaften von Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31** und Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) **21a**.

Molekül	$E_0^{0/-1}$ [mV] ^[a]
3a	-1210 mV
31	-1180 mV
21a	-1170 mV

[a] Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $T = 293\text{ K}$, Elektrolyt: NBu_4PF_6 , Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl -Referenzelektrode, $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2]^+$ als Standard.

Im UV/Vis-Spektrum sind die drei längstwelligen Maxima im Vergleich zu dem Palladium(II)komplex bathochrom verschoben, wobei der Charge-Transfer-Übergang von Metall zu Ligand aufgrund der unterschiedlichen Metalle am stärksten verschoben ist. Das Maximum bei 350 nm des π - π^* -Übergangs bleibt dagegen unbeeinflusst (Abbildung 106).

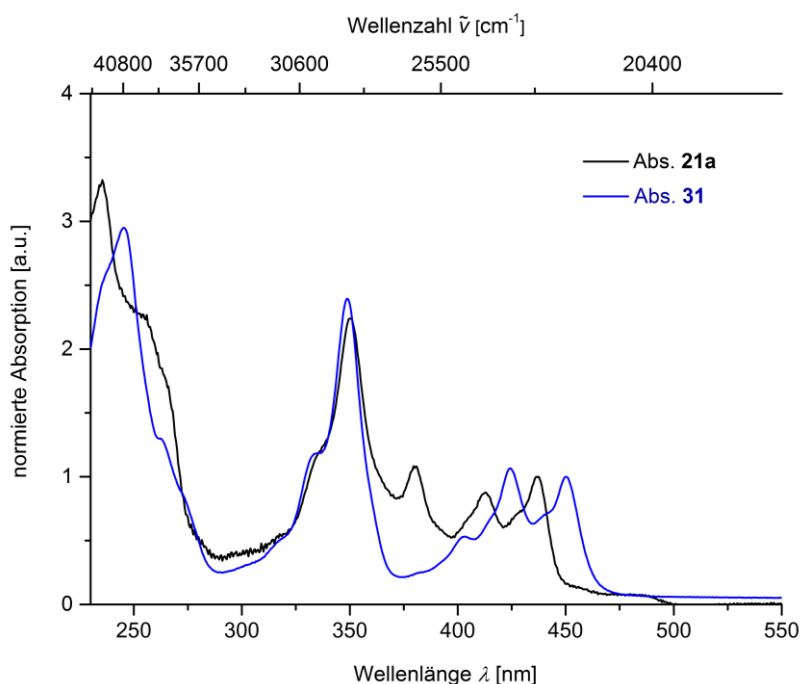


Abbildung 106: Normierte Absorptionsspektren von Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31** und Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) **21a** aufgenommen in MeCN bei 298 K.

In Tabelle 50 sind die UV/Vis-Daten der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)metall(II)derivate **21a** und **31** und 9-HP (**3a**) dargestellt.

Tabelle 50: Vergleich der UV/Vis-Daten der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)metall(II)derivate **21a** und **31** und 9-HP (**3a**).

Eintrag	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm]
		$(\varepsilon [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])^{[a]}$
1	3a	234 (25900), 257 (9700), 265 (9700), 350 (20900), 413 (9500), 437 (10600)
2	21a	236 (11300), 350 (8200), 381 (4600), 414 (4300), 437 (4600)
3	31	246 (35500), 335 (14100), 349 (28800), 403 (6200), 424 (12800), 450 (12100)

[a] Aufgenommen in Acetonitril, $T = 293 \text{ K}$, $c(\mathbf{3}/\mathbf{21a}/\mathbf{31}) = 10^{-5} \text{ M}$.

5.6.6. Diskussion der Ergebnisse

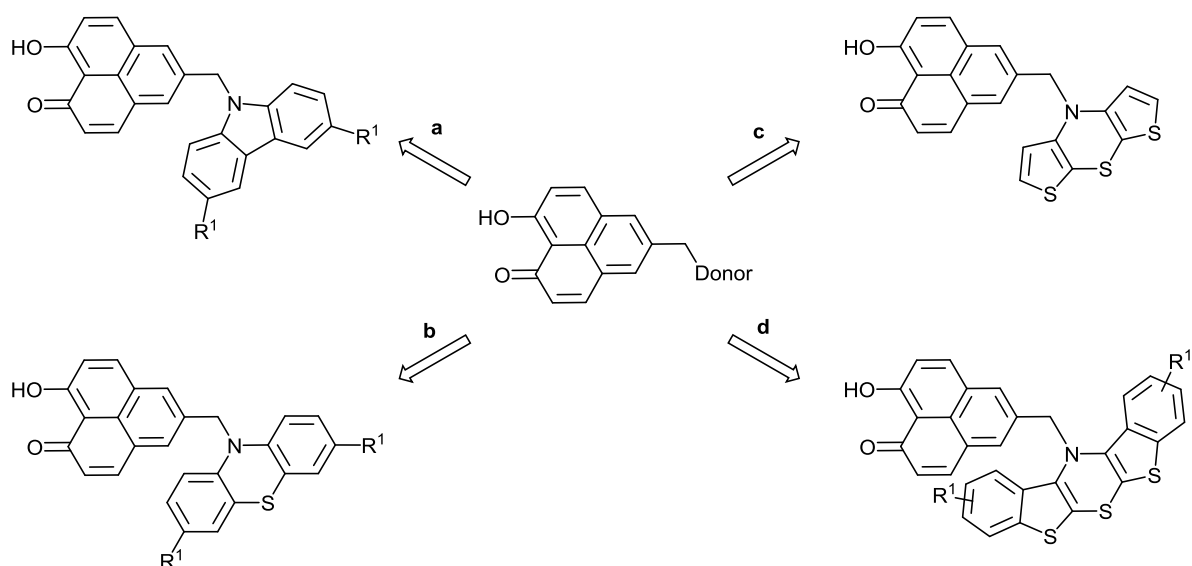
Die Synthese der Diorganozinkspezies konnte mit der Modellverbindung etabliert werden. Die Herstellung von donorsubstituierten Diorganozinkspezies konnte durch die Reaktivität der Zinkspezies und durch die Reaktivität der Donorspezies nicht durchgeführt werden. Dafür konnten die entsprechenden Organo(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29** anhand von drei Beispielverbindungen dargestellt werden. Allerdings stellte sich heraus, dass die (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe **29** instabil sind und zu dem stabileren tetraedrischen Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31** zerfallen. Dies ist überraschend, da die Moleküle **29a** und **29b** literaturbekannt sind.^[29c,55] Beide wurden allerdings in zwei unterschiedlichen Veröffentlichungen von derselben Gruppe ohne Hinweis auf die Instabilität beschrieben. Dabei wurde jeweils ein Kristall gezüchtet und dieser wurde untersucht. Natürlich kann die Stabilität einer Struktur im Kristallgitter wesentlich höher sein als in Pulverform oder in Lösung. Die drei Verbindungen wurden anschließend ausführlich kinetisch untersucht und die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten konnten bestimmt werden. Anhand einer der Verbindungen konnten sogar die Aktivierungsenergie, der Stoßfaktor und die (freie) Aktivierungsenthalpie und -entropie errechnet werden. Diese sind in sich konsistent und vergleichbar mit Literaturwerten. Zusätzlich konnten Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus durchgeführt werden und ein Mechanismus konnte postuliert werden.

Das Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) **31** wurden anschließend ausführlich elektrochemisch und photophysikalisch untersucht und mit dem entsprechenden Palladium(II)komplex verglichen. Es treten kleine elektrochemische und photophysikalische Unterschiede auf, welche mit der Natur des Metalls begründet werden können.

6. Ausblick

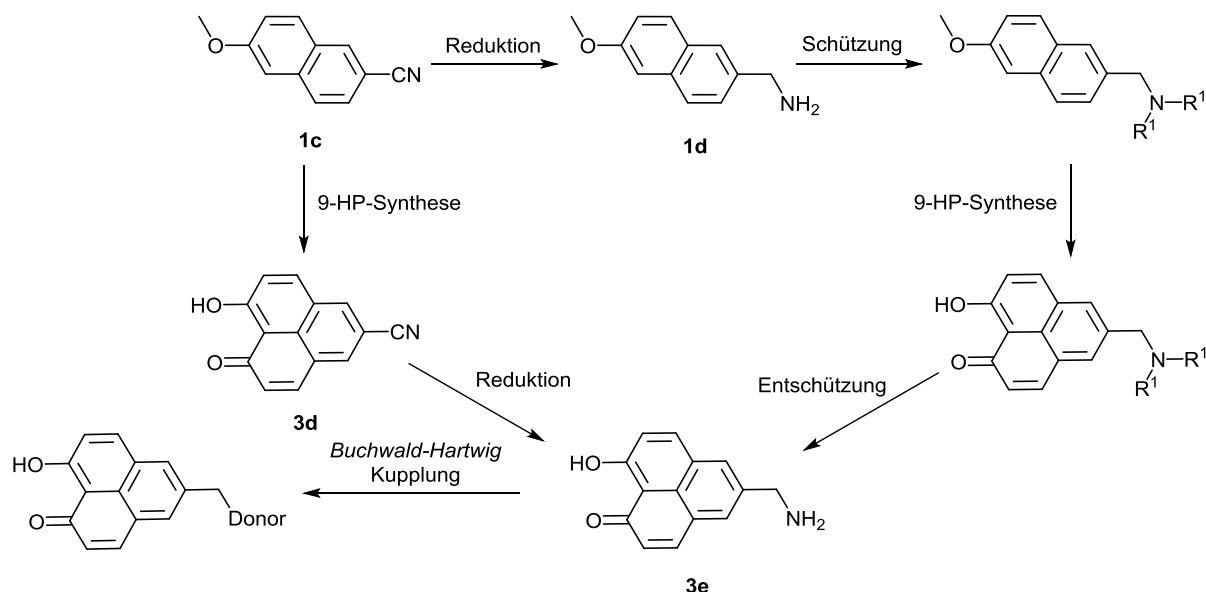
Im Rahmen dieser Arbeit konnten sowohl konjugierte als auch nicht-konjugierte Donor-9-HP-Moleküle erfolgreich hergestellt werden und deren elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften vollständig untersucht werden. Mithilfe von quantenchemischen Rechnungen konnten diese reproduziert und den entsprechenden Elektronenübergängen zugeordnet werden.

Auf Basis dessen können weitere nicht-konjugierte Donor-9-HP-Moleküle hergestellt werden, die als Linker nur eine Methylen-Gruppe enthalten. So kann der Einfluss und der Effekt des Phenyl-Rings auf das System untersucht werden und somit können die entsprechenden Carbazol- (a) und Phenothiazinderivate (b) hergestellt werden, ebenfalls können Moleküle mit stärkerem Donor-Charakter wie die 4*H*-Dithienothiazine (c) und die Di(benzothieno)thiazine (d) eingeführt werden (Schema 127).



Schema 127: Mögliche 5-[(Heteroaryl)methyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-onderivate nach dem Donor-Azeptor-Motiv.

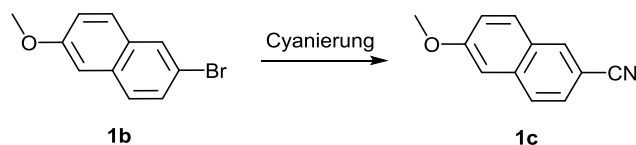
Die Synthese der 5-[(Heteroaryl)methyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-onderivate kann prinzipiell über zwei Wege erfolgen (Schema 128).



Schema 128: Mögliche Syntheseroute zur Herstellung der 5-[(Heteroaryl)methyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on-derivate.

Das 6-Methoxy-2-naphthonitril (**1c**) kann einerseits direkt zum 9-Hydroxyphenalenonderivat (**3d**) umgesetzt werden, wobei die Reaktion aufgrund der elektronenziehenden Gruppe in geringer Ausbeute ablaufen könnte. Aus diesem Grund muss die Reaktion wahrscheinlich optimiert werden. Ebenso muss bei dieser Syntheseroute das 9-Hydroxyphenalenonderivat (**3d**) anschließend reduziert werden. Die Reduktion wurde bereits in einigen Optimierungsreaktionen durchgeführt (siehe Kapitel 5.2.3, Seite 34), jedoch hat sich meistens das 9-Hydroxyphenalenon-Grundgerüst zersetzt. Aus diesen Gründen kann auch das 6-Methoxy-2-naphthonitril (**1c**) reduziert werden.^[140] Das erhaltene primäre Amin (**1d**) muss daraufhin geschützt werden (**1e**), beispielsweise mit *N*-2,5-Dimethylpyrrol. Diese Schutzgruppe, speziell für primäre Amine ist unempfindlich gegenüber Säurechloriden.^[141] Das geschützte primäre Amin (**1d**) kann zur Synthese des 9-HP-Derivats (**3f**) eingesetzt werden, welches wiederum entschützt werden muss. Mithilfe von beiden Syntheserouten wird das 5-(Aminomethyl)-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (**3e**) erhalten. Dieses kann anschließend in einer *Buchwald-Hartwig*-Kupplung mit verschiedenen halogenierten Edukten umgesetzt werden um die 5-[(Heteroaryl)methyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on-derivate zu erhalten.

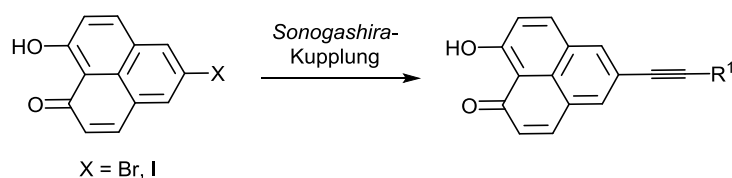
Der erste Schritt ist jedoch in beiden Fällen die Cyanierung des 2-Brom-6-methoxynaphthalins (**1b**).^[142]



Schema 129: Cyanierung von 2-Brom-6-methoxynaphthalin (**1b**).

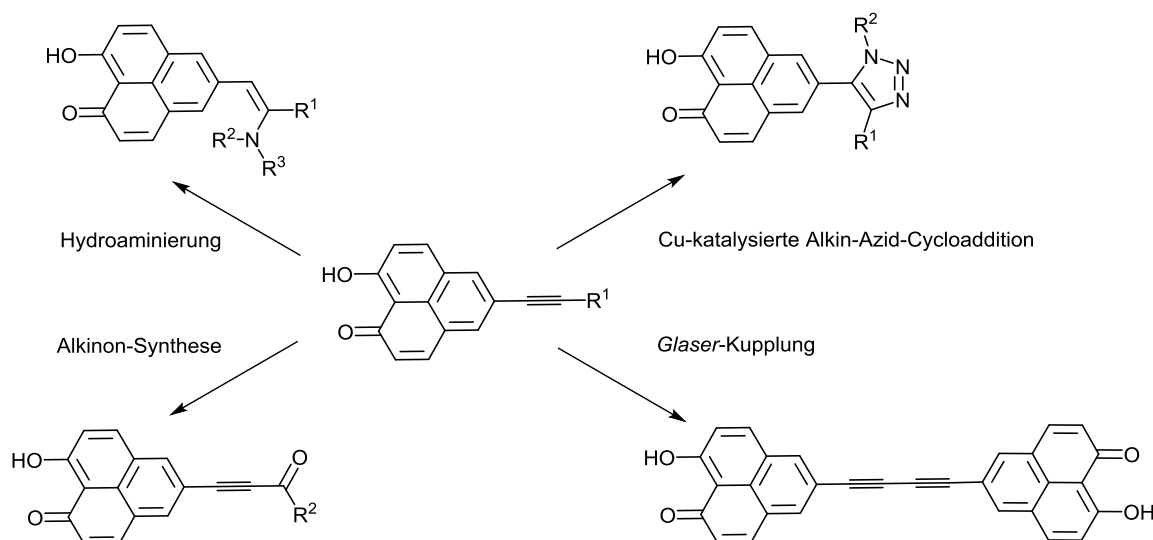
Im Rahmen einer Kooperation mit *PD Bürgler* vom Peter Grünberg Institut für elektronische Eigenschaften und *Karthäuser* vom Peter Grünberg Institut für elektronische Materialien am Forschungszentrum Jülich werden die hergestellten nicht-konjugierten Donor-Akzeptor-Moleküle auf eine Cobalt-Oberfläche adsorbiert und die Eigenschaften bezüglich des elektrischen Widerstandes und der Donor-Akzeptor-Eigenschaften untersucht. Aufgrund der verminderten Freiheitsgrade bei den 5-[(Heteroaryl)methyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-derivaten sind diese im Hinblick auf die Adsorption und Charakterisierung auf der Oberfläche geeigneter.

Mit den hergestellten Verbindungen können weitere Derivatisierungen vorgenommen werden. So kann beispielsweise an 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) eine *Sonogashira*-Kupplung durchgeführt werden (Schema 130).



Schema 130: *Sonogashira*-Kupplung an 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**).

Diese Alkine können außerdem als reaktive Zwischenstufen behandelt werden (Schema 131).



Schema 131: Mögliche Derivatisierungen des Alkins.

So können beispielsweise mittels Hydroaminierung Donoren eingeführt werden^[143] und es können ebenfalls Donor-Akzeptor-Systeme erhalten werden, welche nun mittels Doppelbindung miteinander verbunden sind. Eine weitere Möglichkeit ist die Cu-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition, mithilfe dieser lässt sich die Alkin-Gruppe in Heterocyclen wie beispielsweise 1,2,3-Triazole überführen.^[144] Dadurch lässt sich sehr einfach ein weiterer π -Linker zwischen Donor und Akzeptor einführen.

Es ist ebenfalls möglich eine *Glaser*-Kupplung durchzuführen, dadurch werden Butadiine erhalten, welche wiederum zu Heterocyclen wie Furanen oder Thiophenen umgesetzt werden können.^[145] Dadurch können Akzeptor-Donor-Akzeptor-Systeme aufgebaut werden. Des Weiteren können Alkinone synthetisiert werden. Diese wiederum lassen sich meist mittels Ein-Topf-Reaktion zu zahlreichen Heterocyclen umsetzen wie beispielsweise Pyrazolen, Pyrimidinen und Isoxazolen.^[146]

Dadurch werden neue und bisher unbekannte 9-HP-Derivate erhalten, dadurch kann die Substanzbibliothek von Donor-9-HP-Systemen erweitert werden und deren Einfluss auf die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften kann untersucht werden.

7. Experimenteller Teil

7.1. Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels Schlenk-, Septum- und Kanülentechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für Reaktionsansätze wurden Lösungsmittel, die mithilfe einer Lösungsmitteltrocknungsanlage *MB-SPS 800* der Firma *MBraun* (Garching, Deutschland) getrocknet wurden, verwendet. Triethylamin wurde über Ketylnatrium getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. *n*-Hexan wurde unter Stickstoffatmosphäre 20 h lang mit Na₂SO₄ getrocknet, anschließend über Al₂O₃ (neutral) filtriert und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

Die verwendeten, nicht selbst hergestellten Chemikalien wurden von den Firmen *ABCR GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland), *Acros Organics* (Geel, Belgien), *Aldrich Chemie GmbH* (St. Louis, USA) und *Merck Serono KGaA* (Darmstadt, Deutschland), *Carl Roth GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland) und *Fluorochem Ltd.* (Derbyshire, Vereinigtes Königreich) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte u.a. durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 der Firmen *Macherey Nagel* (Düren, Deutschland) und *Fluka* (St. Louis, USA) oder Kieselgel RP-18. Die Rohprodukte wurden vorher auf Celite[®] 545, (Korngröße 0.02-0.1 mm, *Merck Serono KGaA*), im Falle von einer reversed-Phase Säulenchromatographie auf Sand adsorbiert. Bei den säulenchromatographischen Trennungen wurde entweder, falls mit Dichlormethan chromatographiert wurde die Flash-Technik bei einem Überdruck von 2.0 bar Druckluft oder bei allen anderen die automatisierte Säulenchromatographie mithilfe der Flash-Chromatographieranlage *SP4* der Firma *Biotage* (Uppsala, Schweden) unter Zuhilfenahme der Chromatographiesäulen *Puriflash PF-50SIHP/80G* oder *PF-50SIHP/10G* der Firma *Interchim* (Montluçon, Frankreich) verwendet.

Der Reaktionsfortschritt wurde bei einigen Reaktionen durch Dünnschichtchromatographie qualitativ verfolgt. Verwendet wurden Aluminiumfertigfolien F₂₅₄, welche mit einem UV-Indikator versetzt wurden (Kieselgel 60, *Merck Serono KGaA*). Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt und in wässriger Kaliumpermanganatlösung entwickelt. Als Eluent wurden verschiedene Mischungen aus *n*-Hexan/Ethylacetat und *n*-Hexan/Dichlormethan verwendet.

¹H-, ¹³C-, und 135-DEPT-NMR-Spektren, sowie die durchgeführten 2D-NMR-Experimente wurden auf den Geräten *Avance III - 300* und *Avance III - 600* der Firma *Bruker* (Karlsruhe, Deutschland) gemessen. Als Lösungsmittel wurden CDCl₃, DMSO-d₆, Aceton-d₆, CD₂Cl₂ und THF-d₈ verwendet. Die Resonanz des Lösungsmittels (für CDCl₃: δ = 7.24 für ¹H-NMR und δ = 77.23 für ¹³C-NMR, für DMSO-d₆: δ = 2.50 für ¹H-NMR und δ = 39.51 für ¹³C-NMR, für

Aceton- d_6 : $\delta = 2.05$ für ^1H -NMR und $\delta = 29.84$ für ^{13}C -NMR, für CD_2Cl_2 : $\delta = 5.32$ für ^1H -NMR und $\delta = 54.00$ für ^{13}C -NMR, für THF- d_8 : $\delta = 3.58$ für ^1H -NMR und $\delta = 25.37$ für ^{13}C -NMR) wurde als interner Standard gelockt. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; quint: Quintett; dd: Dublett eines Dubletts; ddd: Dublett eines Dubletts eines Dubletts, dt: Dublett eines Triplets; m: Multiplett und bs: breites Signal. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylkerne wurde unter Zuhilfenahme von 135-DEPT-Spektren (erstes Signal der Verbindung wurde im ^{13}C -NMR als Standard gelockt) vorgenommen. Bei der Beschreibung der ^{13}C -NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH_3 , sekundäre mit CH_2 , tertiäre mit CH und quartäre mit C_{quart} bezeichnet.

GCMS-Spektren wurden auf dem Gaschromatograph *GC 2010* der Firma *Shimadzu* (Kyoto, Japan) mit dem Massenspektrometer *GCMS-QP20105* gemessen. Als Ionisationsmethode wurde EI (Electron Impact) verwendet. Die weiteren massenspektrometrischen Methoden wurden am Analytik-Zentrum der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (HHUCeMSA) durchgeführt, dabei wurden folgende Geräte verwendet: EI-Spektren: *Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000* (Finnigan MAT), MALDI-Spektren: *MALDI-TOF/TOF UltrafleXtreme* (Bruker Daltonik), ESI-Spektren: *Ion-Trap-API-Massenspektrometer Finnigan LCQ Deca* (Thermo Quest), ESI-HRMS-Spektren: *UHR-QTOF maXis 4G* (Bruker Daltonics). Elementaranalysen wurden mit einem *Series II Analyser 2400* der Firma *Perkin Elmer* oder einem *Vario Micro Cube* der Firma *Analysensysteme GmbH* am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden auf dem Gerät *IR-Affinity-1* der Firma *Shimadzu* unter Anwendung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) aufgenommen. Die Intensitäten der Banden werden im Folgenden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

Die (unkorrigierten) Schmelzpunkte wurden mithilfe eines *Melting Point B-540* der Firma *Büchi* (Flawil, Schweiz) bestimmt.

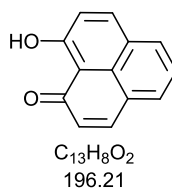
UV/Vis-spektroskopische Messungen wurden mit einem *UV/Vis/NIR Rev. 9B/9C* der Firma *Perkin Elmer* (Waltham, USA) durchgeführt. Die UV/Vis-Spektren wurden dabei mit einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-6} M gemessen. Emissionsspektren wurden mit einem *Hitachi F-7000* Fluoreszenzspektrometer aufgenommen, dabei wurde je nach Intensität der Emission entweder die UV/Vis-Lösung unverdünnt oder verdünnt bei einer Konzentration von 10^{-7} bis 10^{-8} M verwendet. Die Quantenausbeute in Lösung wurde nach der Relativmethode mit Coumarin 153 in Methanol ($\Phi_f = 0.45$)^[69] bestimmt.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme wurde mit einem Potentiostat/Galvanostat 263A *E&G Princeton Applied Research* mithilfe der Software *Power Suite Revision 2.12.1* durchgeführt und erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (4 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung unter Argonatmosphäre, mit trockenem, entgastem Dichlormethan, im Falle von **21b** und **21c** THF bei $T = 293\text{ K}$ und bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100, 250, 500 und $1000\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, wobei als Arbeitselektrode ein mit Glas ummantelter Platindraht ($A = 0.031416\text{ cm}^2$), als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode, welche mit einer wässrigen Kaliumchlorid Lösung gefüllt wurde (3.5 M), verwendet wurden. Als Leitsalz-Lösung wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.10 M) verwendet. Als interner Standard wurden $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ und $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2]^+$ verwendet. Das absolute Potential von $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ wurde gegen $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2]^+$ ($E_0^{0/+1} = 450\text{ mV}$)^[59] bestimmt, somit konnte $E_0^{0/+1} = -95\text{ mV}$ für $[\text{FeCp}^*_2]/[\text{FeCp}^*_2]^+$ ermittelt werden. Die bestimmten Potentiale sind das arithmetische Mittel der Potentiale bei den verschiedenen, oben genannten Vorschubgeschwindigkeiten.

Die Kristallstrukturanalysen wurden im Arbeitskreis von *Prof. Dr. C. Janiak* am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I an der Heinrich-Heine-Universität durch *Dipl.-Wirtchem. Irina Gruber* durchgeführt.

7.2. Synthese von 9-Hydroxyphenalenonderivaten

7.2.1. 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (3a)



Laborjournal: LB-28

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurden 2-Methoxynaphthalin (**1a**) (1.6 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) und *trans*-Zimtsäurechlorid (**2a**) (2.0 g, 12 mmol, 1.2 Äq.) in trockenem Dichlorethan (50 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde Aluminiumchlorid (1.4 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang bei 20 °C gerührt, daraufhin wurde erneut unter Eiskühlung Aluminiumchlorid (1.4 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 23 h lang bei 20 °C gerührt und anschließend 3 h lang in einem vorgeheizten Ölbad bei 90 °C. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 20 °C abgekühlt und es wurden destilliertes Wasser (10 mL) und Salzsäure (37 %ige Lösung, 5.0 mL) wurde hinzugegeben. Die Suspension wurde eine halbe Stunde lang bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende braune Feststoff wurde bei 90 °C sublimiert (10^{-1} mbar). Anschließend wurde der erhaltene gelbe Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 1.5 g (7.8 mmol, 78 %) als gelbe Kristalle erhalten.

Smp.: 196 °C (Lit.: 200-201 °C).^[23]

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.07 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 7.51 (dd, J_{H-H} = 7.6 Hz, J_{H-H} = 7.6 Hz, 1 H), 7.91 (d, J_{H-H} = 7.6 Hz, 2 H), 7.98 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 15.97 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 111.0 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 124.1 (CH), 125.5 (C_{quart.}), 126.8 (C_{quart.}), 132.9 (CH), 141.0 (CH), 179.1 (C_{quart.}).

MS (ESI) *m/z*: 197.3 ([M+H]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ 3026 (w), 2990 (w), 2868 (w), 2968 (w), 1711 (w), 1697 (w), 1630 (s), 1572 (s), 1454 (m), 1420 (m), 1377 (m), 1356 (m), 1343 (m), 1306 (w), 1234 (s), 1184 (s), 1140 (m), 1121 (w), 1072 (w), 982 (w), 924 (w), 843 (s), 806 (w), 762 (m), 731 (s), 692 (s), 627 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₃H₈O₂ (196.1): C 79.58, H 4.11. **Gef.:** C 79.46, H 4.17.

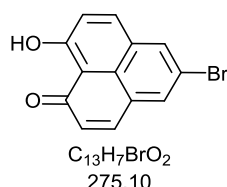
UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 234 (25900), 257 (9700), 265 (9700), 350 (20900), 413 (9500), 437 (10600).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = <1 \%$.

$E_0^{0/-1} = -1210 \text{ mV}$.

7.2.2. 5-Brom-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (3b)



Laborjournal: LB-43

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurden 2-Brom-6-methoxynaphthalin (**1b**) (2.4 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) und *trans*-Zimtsäurechlorid (**2a**) (2.0 g, 12 mmol, 1.2 Äq.) in trockenem Dichlorethan (50 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde Aluminiumchlorid (1.4 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 20 °C 1 h lang gerührt, daraufhin wurde erneut unter Eiskühlung Aluminiumchlorid (1.4 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 72 h lang bei 20 °C gerührt und anschließend 3 h lang in einem vorgeheizten Ölbad bei 90 °C. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 20 °C abgekühlt und destilliertes Wasser (10 mL) und Salzsäure (37 %, 5.0 mL) wurde hinzugegeben. Die Suspension wurde eine halbe Stunde lang bei 20 °C gerührt, filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der resultierende braune Feststoff wurde bei 110 °C sublimiert (10⁻¹ mbar). Anschließend wurde der gelbe Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 0.750 g (2.70 mmol, 27 %) als gelbe Kristalle erhalten.

Smp.: 241 °C (Lit.: 243 °C^[33]).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3 \text{ Hz}$, 2 H), 7.99 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3 \text{ Hz}$, 2 H), 8.10 (s, 2 H), 15.83 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 111.1 (C_{quart.}), 117.3 (C_{quart.}), 125.1 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 127.1 (C_{quart.}), 134.6 (CH), 140.0 (CH), 179.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 277 (14), 276 (M⁺ (⁸¹Br), 97), 275 (15), 274 (M⁺ (⁷⁹Br), 100), 248 (36), 247 (5), 246 (M-CO⁺, 37), 168 (5), 167 (28), 140 (10), 139 (77), 138 (20), 137 (15), 124 (9), 123 (9), 113 (7), 89 (5), 87 (6), 86 (5), 83 (7), 69 (31), 63 (5).

IR: $\tilde{\nu}$ 2990 (w), 2974 (w), 2886 (w), 2367 (w), 1634 (m), 1568 (m), 1506 (w), 1472 (m), 1404 (m), 1348 (m), 1294 (m), 1240 (s), 1223 (s), 1204 (m), 1155 (m), 1076 (m), 1051 (m), 1028 (m), 922 (m), 885 (m), 868 (s), 839 (s), 772 (m), 750 (s), 698 (m), 685 (s) cm^{-1} .

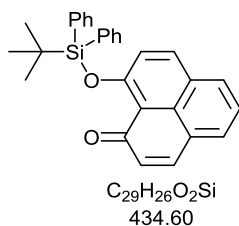
Analyse ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrO}_2$ (274.0): C 56.76, H 2.56. **Gef.:** C 56.96, H 2.74.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 246 (15800), 347 (9600), 420 (3800), 446 (3900).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 459$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 600$ cm^{-1} , **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = <1$ %.

$E_0^{0/-1} = -1060$ mV.

7.2.3. 9-[(*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy]-1*H*-phenalen-1-on (3c)

Laborjournal: LB-155

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) (196 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) in Benzol (3.00 mL) vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde Tetrabutylammoniumhydroxid·30 H₂O (824 mg, 1.01 mmol, 1.01 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min lang bei 20 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde anschließend in Acetonitril (140 mL) gelöst und die Lösung wurde in einer Soxhlet-Apparatur 5 h lang refluxiert, so dass das Kondensat eine mit 4 Å Molekularsieb gefüllte Soxhlet-Hülse passiert. Nachdem die Reaktionsmischung auf 20 °C abgekühlt wurde, wurde *tert*-Butylchlorodiphenylsilan (294 mg, 1.05 mmol, 1.05 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde 40 min lang bei 20 °C gerührt. Im Anschluss wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in Dichlormethan (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde viermal mit je 30 mL Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde daraufhin viermal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 9:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Die Mischung wurde aus Acetonitril umkristallisiert, die erhaltenen Kristalle wurden anschließend mit *n*-Pentan gewaschen. Es wurden 220 mg (0.51 mmol, 50 %) als gelbe Kristalle erhalten.

Smp.: 153 °C.

R_f = 0.36 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 7:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.25 (s, 9 H), 6.92-6.75 (m, 2 H), 7.42-7.35 (m, 4 H), 7.48-7.42 (m, 3 H), 7.71 (d, *J*_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 7.79 (s, 2 H), 7.87-7.83 (m, 4 H).

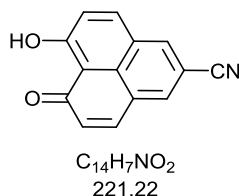
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 19.9 (C_{quart.}), 26.4 (CH₃), 117.7 (C_{quart.}), 124.2 (CH), 127.3 (C_{quart.}), 128.1 (CH), 129.5 (C_{quart.}), 130.2 (CH), 131.3 (CH), 132.6 (C_{quart.}), 135.7 (CH), 136.1 (CH), 160.2 (C_{quart.}), 184.6 (C_{quart.}).

IR: $\tilde{\nu}$ 3075 (w), 3028 (w), 2945 (w), 2853 (w), 1635 (m), 1620 (m), 1582 (w), 1555 (m), 1499 (w), 1476 (w), 1439 (w), 1427 (m), 1362 (w), 1292 (s), 1238 (m), 1227 (m), 1182 (w), 1153 (w), 1107 (m), 1094 (w), 993 (m), 955 (w), 839 (s), 818 (s), 793 (w), 760 (w), 698 (s), 671 (m) cm⁻¹.

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 387 (32), 377 ([M-(*tert*-Butyl)]⁺, 100), 357 (7), 240 (8), 239 (38), 223 (16), 151 (6), 223 (16), 151 (6).

Analyse ber. für C₂₉H₂₆O₂Si (434.2): C 80.15, H 6.03. **Gef.:** C 80.12, H 6.16.

7.2.4. 9-Hydroxy-1-oxo-1*H*-phenalen-5-carbonitril (3d)



Laborjournal: LB-379

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**2b**) (69 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.) in Dimethylformamid (1.5 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde Kupfer(I)cyanid (45 mg, 0.50 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung 24 h lang bei 170 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von Eisen(II)sulfat (0.20 g, 1.3 mmol, 5.2 Äq.), gelöst in destilliertem Wasser (10 mL), beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Es wurden 50 mg (0.23 mmol, 90 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: >270 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.28 (d, J_{H-H} = 9.4 Hz, 2 H), 8.12 (d, J_{H-H} = 9.4 Hz, 2 H), 8.26 (s, 2 H), 16.04 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 107.9 (C_{quart.}), 110.98 (C_{quart.}), 110.99 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 125.9 (CH), 128.9 (C_{quart.}), 134.9 (CH), 140.5 (CH), 180.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 222 (16), 221 (M⁺, 100), 202 (5), 196 (9), 194 ([M-CN-H]⁺, 6), 193 (43), 165 (15), 164 ([M-COH-CO]⁺, 24), 148 (9), 139 (12), 138 (11), 97 (9), 69 (8).

IR: $\tilde{\nu}$ 3071 (w), 3046 (w), 2232 (m), 1632 (s), 1597 (m), 1578 (m), 1431 (w), 1356 (w), 1271 (m), 1231 (m), 1153 (s), 980 (w), 918 (w), 897 (s), 840 (s), 762 (w), 692 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₄H₇NO₂ (221.1): C 76.01, H 3.19, N 6.33. **Gef.:** C 75.85, H 2.89, N 6.55.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 266 (48200), 281 (14900), 333 (7400), 347 (13800), 408 (7900), 432 (8600).

Fluoreszenz (MeCN, λ_{exc} = 430 nm): λ_{max} = 455 nm.

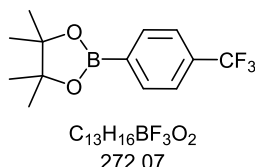
Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** Φ_f = <1 %.

$E_0^{0/-1}$ = -1000 mV.

7.3. Synthese der Boronsäureester 4

Die eingesetzten Boronsäuren oder Boronsäureester **4** sind, bis auf **4e** kommerziell erhältlich.

7.3.1. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1,3,2-dioxaborolan² (**4e**)^[147]



Laborjournal: TT-18

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoff das 1-Iod-4-(trifluormethyl)benzol (1.36 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5.00 mL) vorgelegt. Unter Aceton/Trockeneis-Kühlung (-78 °C) wurde tropfenweise *n*-Butyllithium (1.59 M in THF, 3.46 mL, 5.50 mmol, 1.10 Äq.) hinzugegeben und die Mischung wurde 0.5 h lang bei -78 °C gerührt. Daraufhin wurde Trimethylborat (1.70 mL, 15.0 mmol, 3.00 Äq.) hinzugegeben und bei -78 °C 1 h lang gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 20 °C erwärmt und weitere 2 h lang gerührt. Zuletzt wurde Pinakol (1.83 g, 15.0 mmol, 3.00 Äq.) hinzugegeben und weitere 20 h lang bei 20 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurden destilliertes Wasser (30.0 mL), Dichlormethan (50.0 mL) und Essigsäure (99 %, 2.00 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 1.13 g (4.16 mmol, 83 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R_F-Wert (*n*-Hexan): 0.27.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.36 (s, 12 H), 7.61 (d, *J*_{H-H} = 7.6 Hz, 2 H), 7.91 (d, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, 2 H).

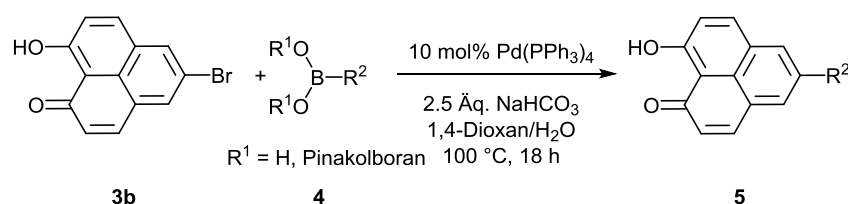
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 25.0 (CH₃), 84.4 (C_{quart.}), 124.3 (q, *J*_{C-F} = 272.8 Hz, C_{quart.}), 124.5 (q, *J*_{C-F} = 3.8 Hz, CH), 133.0 (q, *J*_{C-F} = 32.2 Hz, C_{quart.}), 135.2 (CH).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 272 (M⁺, 11), 271 (7), 258 (13), 257 ([M-CH₃]⁺, 100), 256 (25), 253 (9), 229 ([M-C₃H₇]⁺, 9), 215 (5), 187 (12), 186 ([M-C₆H₁₄]⁺, 96), 174 (7), 173 ([M-C₆H₁₁O]⁺, 91), 172 (24), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 19), 59 (16), 58 ([C₃H₆O]⁺, 22), 57 (9), 43 (26), 42 ([C₃H₆]⁺, 27), 41 (20).

² Wurde unter meiner Anleitung im Rahmen einer Bachelorarbeit von *Thomas Topornicki* synthetisiert.

7.4. Synthese der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate 5

7.4.1. Allgemeine Synthesevorschrift I (AS I)



In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) (69 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.) in 1,4-Dioxan (1.5 mL) und Wasser (0.50 mL) vorgelegt. Zu der Lösung wurde Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (29 mg, 10 mol%), NaHCO₃ (52 mg, 0.63 mmol, 2.5 Äq.) und die Boronsäure **3** (0.28 mmol, 1.1 Äq) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h lang bei 100 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von Dichlormethan (5.0 mL), destilliertem Wasser (10 mL) und Salzsäure (37 %, 2.0 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert. Zur Isolation des elementaranalysenreinen Produkts wurde der Feststoff mit *n*-Pentan im Ultraschallbad suspendiert, das Lösungsmittel dekantiert und 48 h lang bei 70 °C unter vermindertem Druck getrocknet.

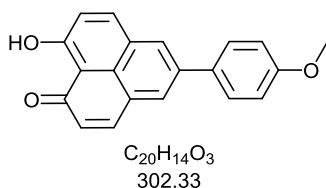
Die experimentellen Details sind in Tabelle 51 dargestellt.

Tabelle 51: Experimentelle Details zur Synthese der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**.

Eintrag	Boronsäure 4	Produkt 5 (isolierte Ausbeute)
1	4a 42 mg (0.28 mmol)	5a 78 % (61 mg, 0.20 mmol)
2	4b 37 mg (0.28 mmol)	5b 79 % (58 mg, 0.20 mmol)
3	4c 63 mg (0.28 mmol)	5c 69 % (51 mg, 0.17 mmol)
4	4d 35 mg (0.28 mmol)	5d 69 % (47 mg, 0.17 mmol)

Fortsetzung von Tabelle 52: Experimentelle Details zur Synthese der 5-(Hetero)aryl-9-hydroxyphenalenonderivate **5**.

5	4e 75 mg (0.28 mmol)	5e 83 % (72 mg, 0.21 mmol)
6	4f 50 mg (0.28 mmol)	5f 94 % (70 mg, 0.23 mmol)
7	4g 0.12 g (0.28 mmol)	5g 88 % (0.11 g, 0.22 mmol)
8	4h 48 mg (0.28 mmol)	5h 86 % (71 mg, 0.21 mmol)
9	4i 57 mg (0.28 mmol)	5i 89 % (63 mg, 0.22 mmol)
10	4j 78 mg (0.28 mmol)	5j 57 % (50 mg, 0.14 mmol)
11	4k 35 mg (0.28 mmol)	5k 78 % (54 mg, 0.19 mmol)
12	4l 58 mg (0.28 mmol)	5l 85 % (59 mg, 0.21 mmol)
13	4m 62 mg (0.28 mmol)	5m 67 % (49 mg, 0.17 mmol)
14	4n 98 mg (0.28 mmol)	5n 87 % (93 mg, 0.22 mmol)

7.4.2. 9-Hydroxy-5-(4-methoxyphenyl)-1*H*-phenalen-1-on (5a)

Laborjournal: LB-259

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 61 mg (0.20 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 78 %) als oranger Feststoff isoliert.

Smp.: 188 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.56 (bs, 0.5 H, H₂O), 3.90 (s, 3 H), 7.08-7.04 (m, 2 H), 7.21 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 7.69-7.64 (m, 2 H), 8.15 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 8.19 (s, 2 H), 15.90 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 55.6 (CH₃), 111.2 (C_{quart.}), 114.7 (CH), 124.2 (CH), 125.8 (C_{quart.}), 126.2 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 131.2 (CH), 132.5 (C_{quart.}), 137.3 (C_{quart.}), 141.3 (CH), 159.7 (C_{quart.}), 179.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 302 (M⁺, 8), 279 (7), 278 ([M-CH₃]⁺, 41), 277 (100), 262 (14), 249 (11), 201 (13), 199 (18), 183 (23), 172 (5), 152 (8), 51 (5).

IR: $\tilde{\nu}$ 2970 (m), 2900 (m), 1632 (m), 1600 (m), 1512 (m), 1369 (w), 1310 (w), 1246 (s), 1170 (m), 1157 (w), 1105 (w), 1074 (m), 1032 (s), 980 (w), 910 (w), 885 (m), 830 (m), 822 (s), 780 (m), 690 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₀H₁₄O₃·0.33 H₂O (302.3 + 5.9): C 77.91, H 4.79. **Gef.:** C 77.92, H 4.63.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 280 (43900), 358 (1660), 456 (5400).

Fluoreszenz (MeCN, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 553 nm.

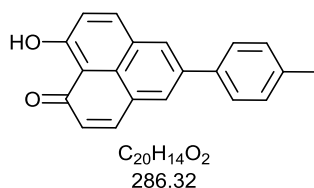
Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu}$ = 3200 cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** Φ_f = 19 %.

$E_0^{0/-1}$ = -1170 mV, $E_0^{0/+1}$ = 1530 mV.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Kristallfarbe und -gestalt	Orange Nadeln
Kristallabmessungen [mm ³]	0.80 · 0.40 · 0.10
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_{1/c}$
Gitterparameter	$a = 3.7684 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 14.1180 (12) \text{ \AA}$ $\beta = 92.495^\circ$ $c = 26.3804 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1402.17 (17)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.432
Messtemperatur [K]	100 (2)
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II CCD area detector
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Cu-K _α , $\lambda = 1.54178$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.776
$F(000)$	632
Messbereich θ [°]	3.335 bis 67.197
Indexgrenzen	$-2 \leq h \leq 4, -15 \leq k \leq 16, -30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	15528
Unabhängige Reflexe	2340
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2059
Verfeinerungsmethode	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	2340 / 0 / 213
Max. <i>shift/standard uncertainty</i> (s. u.)	0.000
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[a, b]	$R_1 = 0.0390$ $wR_2 = 0.1047$
R -Werte (alle Daten) ^[a, b]	$R_1 = 0.0455$ $wR_2 = 0.0998$
$GooF^c$	1.088
Wichtungsschema	0.0472
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	$a = 0.184, b = -0.182$
Vollständigkeit [%]	97.5

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, [b] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$,
 $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$, [c] $GooF = S = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)\}^{0.5}$; m = Anzahl der Reflexe,
 n = Anzahl der Parameter.

7.4.3. 9-Hydroxy-5-(*p*-tolyl)-1*H*-phenalen-1-on (5b)

Laborjournal: LB-260

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 58 mg (0.20 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 79 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 208 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 1.56 (bs, 0.5 H, H_2O), 3.90 (s, 3 H), 7.09-7.03 (m, 2 H), 7.21 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.70-7.64 (m, 2 H), 8.15 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 8.19 (s, 2 H), 15.90 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 21.3 (CH_3), 111.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.2 (CH), 126.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 127.3 (CH), 130.0 (CH), 131.4 (CH), 137.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 137.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 137.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 141.3 (CH), 179.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 287 (23), 286 (M^+ , 100), 285 (12), 272 (10), 258 (10), 257 (11), 239 (6), 226 (7), 215 (6), 213 (5), 196 (9- HP^+ , 12), 168 (8), 143 (5), 139 (9), 129 (5), 119 (6), 101 (5), 41 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 2990 (w), 2968 (w), 2913 (w), 1632 (s), 1597 (s), 1512 (m), 1433 (w), 1370 (m), 1346 (m), 1306 (m), 1223 (s), 1202 (m), 1157 (s), 1111 (w), 980 (w), 910 (w), 891 (s), 840 (s), 828 (s), 815 (s), 806 (s), 692 (s) cm^{-1} .

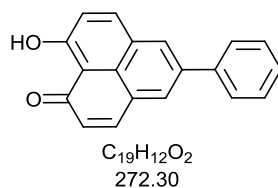
Analyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 0.33 \text{ H}_2\text{O}$ (286.1 + 5.9): C 82.17, H 5.06. **Gef.:** C 82.45, H 4.88.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]): 278 (48800), 356 (19200), 453 (6500).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 6 \%$.

$E_0^{0/-1}$ = -1170 mV.

7.4.4. 9-Hydroxy-5-phenyl-1*H*-phenalen-1-on (5c)

Laborjournal: LB-262

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 47 mg (0.17 mmol, davon 0.2 Äq. Wasser, 69 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 182 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.22 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz, 2 H) 7.47-7.42 (m, 1 H), 7.56-7.51 (m, 2 H), 7.77-7.72 (m, 2 H), 8.17 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz, 2 H), 8.24 (d, $J_{H-H} = 1.0$ Hz, 2 H), 15.92 (d, $J_{H-H} = 1.2$ Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 21.3 (CH₃), 111.1 (C_{quart.}), 124.2 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 127.3 (CH), 130.0 (CH), 131.4 (CH), 137.1 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 137.9 (C_{quart.}), 141.3 (CH), 179.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 273 (27), 272 (M⁺, 100), 262 (7), 250 (17), 244 (13), 215 (17), 213 (9), 113 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ 2986 (w), 2965 (w), 2922 (w), 1732 (w), 1630 (s), 1593 (s), 1495 (m), 1445 (w), 1360 (m), 1308 (m), 1236 (m), 1209 (s), 1178 (w), 1153 (m), 1060 (m), 1026 (m), 978 (w), 932 (w), 895 (s), 835 (s), 804 (w), 775 (s), 704 (s) cm⁻¹.

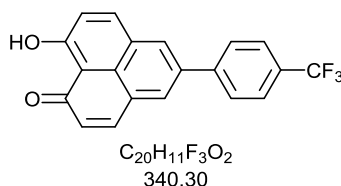
Analyse ber. für C₁₉H₁₂O₂·0.2 H₂O (272.1 + 3.6): C 82.71, H 4.53. **Gef.:** C 82.71, H 4.42.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 276 (45000), 355 (19200), 427 (6400), 450 (6800).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 478$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1300$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 5$ %.

$E_0^{0/-1}$ = -1150 mV.

7.4.5. 9-Hydroxy-5-[4-(trifluormethyl)phenyl]-1*H*-phenalen-1-on (5d)

Laborjournal: LB-387-N

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 72 mg (0.21 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 83 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 189 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 7.25 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.4$ Hz, 2 H), 7.79 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 2 H), 7.85 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 2 H), 8.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 8.24 (s, 2 H), 15.92 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 111.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.7 (CH), 126.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.7$ Hz, CH), 126.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 127.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 220.8$ Hz, $\text{C}_{\text{quart.}}$), 127.8 (CH), 128.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 131.4 (CH), 132.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 141.2 (CH), 143.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 179.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 341 (21), 340 (M^+ , 100), 313 (6), 312 (29), 383 (11), 277 (10), 215 (15), 213 (8), 170 (7), 145 (6), 132 (6), 131 (8), 107 (6), 106 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 3036 (w), 1640 (m), 1616 (m), 1601 (m), 1481 (m), 1435 (w), 1331 (s), 1238 (w), 1211 (m), 1157 (s), 1098 (s), 1074 (s), 1063 (m), 1017 (m), 980 (w), 898 (m), 839 (s), 745 (w), 723 (w), 692 (m), 681 (m) cm^{-1} .

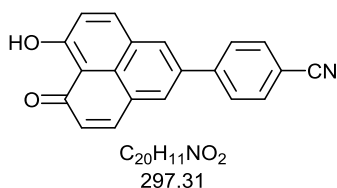
Analyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_2 \cdot 0.33 \text{ H}_2\text{O}$ (340.1 + 5.9): C 69.37, H 3.40. **Gef.:** C 69.46, H 3.31.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]): 278 (38300), 341 (9400), 354 (15900), 422 (5200), 445 (5300).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 466$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 3 \%$.

$E_0^{0/-1} = -1140 \text{ mV}$.

7.4.6. 4-(9-Hydroxy-1-oxo-1*H*-phenalen-5-yl)benzonitril (5e)


Laborjournal: LB-304

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 51 mg (0.17 mmol, 69 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: >310 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.25 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz, 2 H), 7.87-7.79 (m, 4 H), 8.17 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.0$ Hz, 2 H), 8.23 (d, $J_{H-H} = 1.0$ Hz, 2 H), 15.92 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 111.1 (C_{quart.}), 111.7 (C_{quart.}), 118.8 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 126.3 (C_{quart.}), 126.9 (C_{quart.}), 128.1 (CH), 133.1 (CH), 131.2 (CH), 135.4 (C_{quart.}), 141.1 (CH), 144.6 (C_{quart.}), 179.5 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 298 (22), 297 (M⁺, 100), 269 (17), 240 (20), 238 (6), 149 (8), 135 (5), 107 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ 3055 (w), 2972 (w), 2901 (w), 2224 (m), 1636 (s), 1601 (m), 1506 (w), 1472 (w), 1435 (w), 1368 (w), 1348 (w), 1308 (w), 1236 (m), 1217 (m), 1179 (w), 1157 (w), 1067 (w), 980 (w), 905 (m), 840 (s), 729 (m), 694 (m) cm⁻¹.

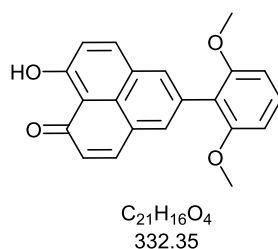
Analyse ber. für C₂₀H₁₁NO₂ (297.1): C 80.80, H 3.73, N 4.71. **Gef.:** C 80.54, H 3.68, N 4.64.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 296 (48700), 339 (11100), 355 (16600), 423 (6800), 446 (7500).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 466$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1000$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 3$ %.

$E_0^{0/-1} = 1110$ mV.

7.4.7. 5-(2,6-Dimethoxyphenyl)-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (5f)

Laborjournal: LB-281

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 70 mg (0.23 mmol, 94 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 269 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 3.68 (s, 6 H), 6.65 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, 2 H), 7.11 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.2$ Hz, 2 H), 7.96 (s, 2 H), 7.29 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, 1 H), 8.05 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 15.94 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 56.1 (CH_3), 104.4 (CH), 111.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 117.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 123.5 (CH), 125.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 129.6 (CH), 130.4 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 136.1 (CH), 141.6 (CH), 157.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 179.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 332 (M^+ , 1), 273 (8), 175 (10), 167 (5), 149 (20), 147 (14), 131 (5), 106 (8), 105 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$, 100), 77 (33), 69 (6), 57 (5), 51 (8).

IR: $\tilde{\nu}$ 2963 (w), 2901 (w), 1634 (m), 1585 (m), 1470 (s), 1433 (m), 1368 (w), 1281 (w), 1248 (s), 1200 (w), 1182 (w), 1152 (w), 1105 (s), 1030 (m), 947 (w), 909 (w), 880 (m), 835 (m), 789 (w), 756 (w), 725 (w), 698 (w) cm^{-1} .

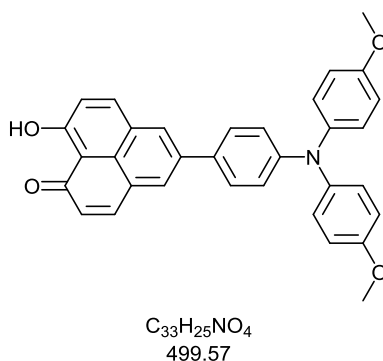
Analyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (278.0): C 75.89, H 4.85. **Gef.:** C 75.86, H 4.81.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]): 272 (26200), 355 (19400), 422 (6200), 445 (7100).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 484$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1800$ cm^{-1} , **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 5$ %.

$E_0^{0/-1} = -1230$ mV.

7.4.8. 5-{4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (5g)

Laborjournal: LB-301

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 0.11 g (0.22 mmol, 88 %) als dunkelvioletter Feststoff isoliert.

Smp.: 161 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.82 (d, $J_{H-H} = 1.3$ Hz, 6 H), 6.89-6.84 (m, 4 H), 7.08-7.04 (m, 2 H), 7.12 (d, $J_{H-H} = 8.8$ Hz, 4 H), 7.20 (d, $J_{H-H} = 9.1$ Hz, 2 H), 7.57-7.52 (m, 2 H), 8.13 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 8.18 (s, 2 H), 15.88 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 55.7 (CH₃), 111.2 (C_{quart.}), 114.9 (CH), 120.8 (CH), 124.1 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.2 (C_{quart.}), 126.9 (CH), 127.8 (CH), 130.9 (CH), 131.5 (C_{quart.}), 137.3 (C_{quart.}), 140.8 (C_{quart.}), 141.3 (CH), 148.8 (C_{quart.}), 156.3 (C_{quart.}), 179.1 (C_{quart.}).

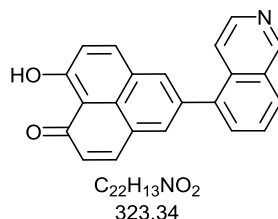
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 500 (36), 499 (M⁺, 100), 485 ([M-CH₃]⁺, 15), 484 (42), 262 (10), 250 (32), 242 (23), 228 (7), 198 (5), 192 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 2900 (w), 2837 (w), 1632 (m), 1593 (s), 1558 (w), 1505 (s), 1418 (w), 1362 (w), 1314 (s), 1300 (w), 1285 (w), 1235 (s), 1194 (w), 1179 (w), 1155 (w), 1103 (w), 1034 (m), 980 (w), 893 (w), 826 (s), 781 (w), 758 (w), 723 (w), 694 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₃₃H₂₅NO₄ (499.2): C 79.34, H 5.04, N 2.80. **Gef.:** C 79.05, H 4.95, N 2.73.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 268 (25600), 338 (44900), 350 (45400), 470 (2600).

***E*₀^{0/+1}** = 620 mV, ***E*₀^{+1/+2}** = 1330 mV.

7.4.9. 9-Hydroxy-5-(isochinolin-5-yl)-1H-phenalen-1-on (5h)

Laborjournal: LB-271

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 71 mg (0.21 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 86 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 292 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.56 (bs, 0.5 H, H₂O), 7.27 (s, 1 H), 7.28 (s, 1 H), 7.69 (dd, $J_{H-H} = 5.9$ Hz, $J_{H-H} = 1.2$ Hz, 1 H), 7.76 (s, 1 H), 7.79 (dd, $J_{H-H} = 7.0$ Hz, $J_{H-H} = 1.3$ Hz, 1 H), 8.08 (ddd, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, $J_{H-H} = 1.1$ Hz, 1 H), 8.14 (s, 2 H), 8.17 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 8.53 (d, $J_{H-H} = 5.9$ Hz, 1 H), 9.38 (d, $J_{H-H} = 1.0$ Hz, 1 H), 15.98 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 111.2 (C_{quart.}), 118.2 (CH), 124.6 (CH), 126.0 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (C_{quart.}), 131.6 (CH), 134.0 (CH), 134.3 (C_{quart.}), 135.2 (C_{quart.}), 137.9 (C_{quart.}), 141.1 (CH), 144.0 (CH), 153.3 (CH), 179.4 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 324 (24), 323 (M⁺, 100), 322 (21), 294 (12), 239 (10), 147 (5), 121 (7), 119 (8), 118 (7), 106 (6), 121 (7), 118 (7).

IR: $\tilde{\nu}$ 3026 (w), 2958 (w), 2922 (w), 1634 (s), 1597 (s), 1584 (s), 1489 (m), 1368 (w), 1352 (w), 1308 (w), 1262 (m), 1227 (m), 1155 (m), 1101 (w), 1038 (w), 1015 (w), 982 (w), 935 (w), 893 (m), 827 (s), 195 (s), 760 (m), 700 (s) cm⁻¹.

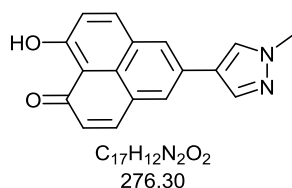
Analyse ber. für C₂₀H₁₄O₂·0.25 H₂O (323.1 + 5.9): C 81.72, H 4.05, N 4.33. **Gef.:** C 80.31, H 4.15, N 4.40.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 272 (17400), 291 (17400), 354 (19700), 421 (6400), 444 (7000).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 476$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1500$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 5$ %.

$E_0^{0/-1}$ = -1140 mV.

7.4.10. 9-Hydroxy-5-(1-methyl-1*H*-pyrazol-4-yl)-1*H*-phenalen-1-on (5i)

Laborjournal: LB-283

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 62 mg (0.22 mmol, 89 %) als oranger Feststoff isoliert.

Smp.: 193 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 4.01 (s, 3 H), 7.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.79-7.76 (m, 1 H), 7.91 (d, $J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, 1 H), 8.07 (s, 1 H), 8.08 (s, 2 H), 8.09 (s, 1 H), 15.84 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 39.4 (CH_3), 111.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 122.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.3 (CH), 125.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 127.3 (CH), 129.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 129.7 (CH), 137.0 (CH), 140.9 (CH), 179.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 279 (7), 278 (41), 277 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 276 (M^+ , 5), 201 (12), 199 (17), 185 (6), 183 (13), 152 (8), 84 (6), 57 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 3105 (w), 2947 (w), 1634 (m), 1601 (s), 1485 (w), 1408 (w), 1371 (w), 1304 (w), 1240 (s), 1198 (w), 1152 (s), 1120 (w), 1112 (w), 1084 (w), 999 (s), 989 (m), 918 (w), 883 (s), 837 (s), 756 (w), 691 (s), 667 (s) cm^{-1} .

Analyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (276.1): C 73.90, H 4.38, N 10.14. **Gef.:** C 73.83, H 4.38, N 9.86.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]): 277 (43800), 358 (17900), 464 (5600).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm.

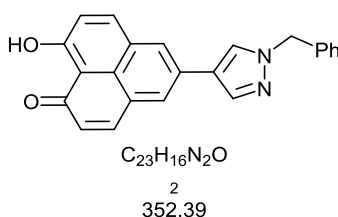
Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 2300$ cm^{-1} , **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 23$ %.

$E_0^{0/-1} = -1150$ mV, $E_0^{0/+1} = 1490$ mV.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Kristallfarbe und -gestalt	Orange Nadeln
Kristallabmessungen [mm ³]	0.10 · 0.10 · 0.10
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P_{na}21$
Gitterparameter	$a = 20.390 (14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 13.440 (1) \text{ \AA}$ $\beta = 90.00^\circ$ $c = 4.6658 (4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1278.64 (17)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.435
Messtemperatur [K]	100 (2)
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II CCD area detector
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Cu-K _α , $\lambda = 1.54178$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.779
$F(000)$	576
Messbereich θ [°]	3.93 bis 66.23
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 24$, $-15 \leq k \leq 15$, $-4 \leq l \leq 5$
Gemessene Reflexe	10964
Unabhängige Reflexe	1751
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1636
Verfeinerungsmethode	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	1794 / 0 / 196
Max. <i>shift/standard uncertainty</i> (s. u.)	0.000
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[a, b]	$R_1 = 0.0294$ $wR_2 = 0.0781$
R -Werte (alle Daten) ^[a, b]	$R_1 = 0.0333$, $wR_2 = 0.0736$
$GooF^c$	1.087
Wichtungsschema	0.001270
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	$a = 0.157$, $b = -0.157$
Vollständigkeit [%]	98.7

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, [b] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$,
 $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$, [c] $GooF = S = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)\}^{0.5}$; m = Anzahl der Reflexe,
 n = Anzahl der Parameter.

7.4.11. 5-(1-Benzyl-1*H*-pyrazol-4-yl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (5j)


Laborjournal: LB-386

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 50 mg (0.14 mmol, 57 %) als roter Feststoff isoliert.

Smp.: 187 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 5.40 (s, 2 H), 7.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.42-7.31 (m, 5 H), 7.80-7.77 (m, 1 H), 7.97 (d, $J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, 1 H), 8.07 (s, 1 H), 8.08 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz, 3 H), 15.84 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 56.6 (CH_2), 111.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 122.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.3 (CH), 125.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.5 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 136.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 137.2 (CH), 140.9 (CH), 179.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 352 (M^+ , 56), 277 (10), 262 (100), 183 (90), 157 ($[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]^+$, 6), 152 (15), 108 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 28), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 35).

IR: $\tilde{\nu}$ 3109 (w), 3063 (w), 1634 (m), 1603 (s), 1481 (w), 1456 (w), 1435 (w), 1358 (w), 1339 (w), 1250 (s), 1180 (w), 1155 (m), 1119 (w), 1076 (w), 1001 (m), 982 (w), 936 (w), 924 (w), 903 (m), 835 (m), 812 (w), 795 (w), 702 (s), 692 (s), 664 (m) cm^{-1} .

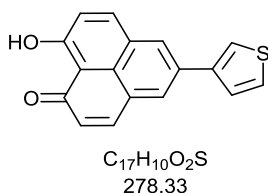
Analyse ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (352.1): C 78.39, H 4.58, N 7.95. **Gef.:** C 78.21, H 4.67, N 7.66.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 278 (47300), 344 (11800), 358 (17500), 462 (4700).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 516$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 2300$ cm^{-1} , **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 24$ %.

$E_0^{0/-1} = -1130$ mV, $E_0^{0/+1} = 1550$ mV.

7.4.12. 9-Hydroxy-5-(thiophen-3-yl)-1H-phenalen-1-on (5k)

Laborjournal: LB-272

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 54 mg (0.19 mmol, 78 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 165 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 7.20 (dd, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.4$ Hz, 2 H), 7.50 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, 1 H), 7.54 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.4$ Hz, 1 H), 7.65-7.59 (m, 1 H), 8.13 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.4$ Hz, 2 H), 8.22 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz, 2 H), 15.87 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 111.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 121.1 (CH), 124.3 (CH), 126.11 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.14 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 128.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 130.7 (CH), 132.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 141.2 (CH), 179.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 280 (6), 279 (19), 278 (M^+ , 100), 277 (46), 221 (12), 201 (7), 199 (9), 183 (8), 176 (5), 152 (5), 139 (9), 85 (5), 57 (7).

IR: $\tilde{\nu}$ 3080 (w), 2922 (w), 1630 (s), 1593 (s), 1537 (m), 1479 (m), 1423 (m), 1362 (m), 1331 (m), 1281 (s), 1217 (s), 1186 (m), 1152 (s), 1119 (m), 1078 (m), 978 (m), 939 (m), 901 (m), 874 (m), 839 (s), 793 (s), 756 (m), 698 (s) cm^{-1} .

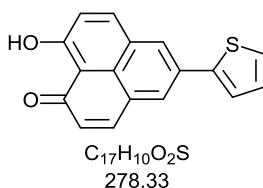
Analyse ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (278.0): C 73.36, H 3.62, S 11.52. **Gef.:** C 73.08, H 3.72, S 11.23.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]): 280 (44100), 357 (17500), 457 (5900).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1900$ cm^{-1} , **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 9$ %.

$E_0^{0/-1}$ = -1140 mV.

7.4.13. 9-Hydroxy-5-(thiophen-2-yl)-1*H*-phenalen-1-on (5I)

Laborjournal: LB-310

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 59 mg (0.21 mmol, 85 %) als roter Feststoff isoliert.

Smp.: 215 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.17 (dd, $J_{H-H} = 5.1$ Hz, $J_{H-H} = 3.6$ Hz, 1 H), 7.20 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.38 (dd, $J_{H-H} = 5.1$ Hz, $J_{H-H} = 1.1$ Hz, 1 H), 7.47 (dd, $J_{H-H} = 3.6$ Hz, $J_{H-H} = 1.1$ Hz, 1 H), 8.11 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 8.22 (s, 2 H), 15.85 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 111.2 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 124.5 (CH), 125.7 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 126.3 (C_{quart.}), 128.5 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (C_{quart.}), 141.1 (CH), 143.1 (C_{quart.}), 179.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 279 (19), 278 (M⁺, 100), 250 (9), 221 (10), 176 (5), 139 (7), 382 (21), 381 ([M-C₂H₅-CH₃]⁺, 65), 354 (14), 353 (5), 205 (28), 191 (27), 177 (17), 148 (7).

IR: $\tilde{\nu}$ 3102 (w), 3065 (w), 2961 (w), 1638 (m), 1597 (m), 1482 (w), 1433 (w), 1364 (w), 1335 (w), 1260 (w), 1223 (w), 1186 (w), 1157 (w), 1096 (m), 1024 (m), 998 (w), 922 (w), 876 (s), 856 (w), 837 (m), 814 (m), 804 (m), 708 (s), 692 (s) cm⁻¹.

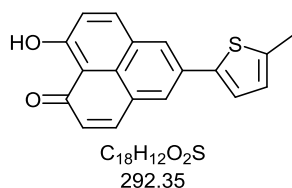
ESI-MS (HR): C₁₇H₁₀O₂S+H⁺ ber.: 279.0474, gef.: 279.0474.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 296 (38400), 347 (9500), 358 (11900), 454 (4000).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 533$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 3300$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = 25$ %.

$E_0^{0/-1}$ = -1120 mV.

7.4.14. 9-Hydroxy-5-(5-methylthiophen-2-yl)-1*H*-phenalen-1-on (5m)

Laborjournal: LB-311

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 49 mg (0.17 mmol, 67 %) als roter Feststoff isoliert.

Smp.: 199 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 2.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz, 3 H), 6.92-6.74 (m, 1 H), 7.16 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.24 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.5$ Hz, 1 H), 8.06 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, 2 H), 8.11 (s, 2 H), 15.82 (s, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ 15.7 (CH_3), 111.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 123.7 (CH), 124.3 (CH), 125.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.7 (CH), 129.5 (CH), 131.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 140.6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 141.0 (CH), 179.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

IR: $\tilde{\nu}$ 2968 (w), 2916 (w), 2355 (w), 2322 (w), 1634 (s), 1593 (s), 1549 (m), 1456 (m), 1418 (m), 1362 (m), 1323 (w), 1287 (m), 1238 (m), 1192 (m), 1153 (m), 1067 (w), 1028 (w), 978 (w), 943 (w), 905 (m), 883 (s), 839 (s), 789 (s), 735 (w), 694 (s) cm^{-1} .

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 294 (6), 293 (22), 292 (M^+ , 100), 291 (9), 259 (9), 145 (8), 132 (8).

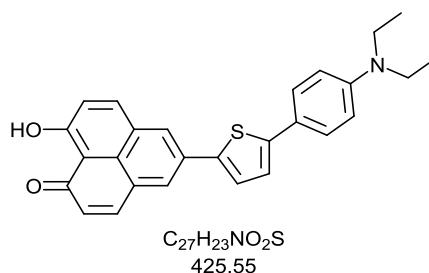
Analyse ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (292.1): C 73.95, H 4.14, S 10.97. **Gef.:** C 73.74, H 3.95, S 10.83.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 302 (44800), 350 (12100), 361 (12800), 461 (4300).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\text{max}} = 567$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 4100$ cm^{-1} , **Fluoreszenzquantenausbeute** $\Phi_f = 32$ %.

$E_0^{0/-1} = -1170$ mV, $E_0^{0/+1} = 1400$ mV.

7.4.15. 5-{5-[4-(Diethylamino)phenyl]thiophen-2-yl}-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (5n)

Laborjournal: LB-305

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS I) wurden 93 mg (0.22 mmol, 87 %) als dunkelvioletter Feststoff isoliert.

Smp.: 195 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.21 (t, $J_{H-H} = 7.1$ Hz, 6 H), 3.41 (q, $J_{H-H} = 7.1$ Hz, 4 H), 6.70 (d, $J_{H-H} = 8.4$ Hz, 2 H), 7.21-7.14 (m, 3 H), 7.39 (d, $J_{H-H} = 3.7$ Hz, 1 H), 7.51 (d, $J_{H-H} = 8.4$ Hz, 2 H), 8.10 (dd, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, $J_{H-H} = 1.4$ Hz, 2 H), 8.20 (d, $J_{H-H} = 1.6$ Hz, 2 H), 15.83 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 12.8 (CH₃), 44.6 (CH₂), 111.3 (C_{quart.}), 111.9 (CH), 121.4 (C_{quart.}), 121.7 (CH), 124.4 (CH), 124.7 (CH), 125.9 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 129.4 (CH), 131.3 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 141.1 (CH), 145.9 (C_{quart.}), 147.6 (C_{quart.}), 179.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 427 (9), 426 (30), 425 (M⁺, 100), 412 (8), 411 (27), 410 ([M-CH₃]⁺, 93), 383 (6), 382 (21), 381 ([M-C₂H₅]-CH₃]⁺, 65), 354 (14), 353 (5), 205 (28), 191 (27), 177 (17), 148 (7).

IR: $\tilde{\nu}$ 2968 (w), 2927 (w), 1630 (m), 1593 (s), 1516 (m), 1456 (m), 1425 (w), 1398 (w), 1352 (m), 1294 (w), 1271 (s), 1233 (m), 1192 (s), 1152 (s), 1078 (m), 1013 (w), 1003 (w), 978 (w), 898 (m), 837 (m), 806 (s), 791 (s), 733 (w), 689 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₇H₂₃NO₂S (425.1): C 76.21, H 5.45, N 3.29, S 7.53. **Gef.:** C 75.93, H 5.63, N 3.35, S 7.51.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 238 (23500), 290 (17100), 355 (42300), 378 (39400), 486 (3700).

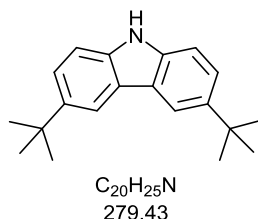
Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 513$ nm.

Stokes Shift $\Delta\tilde{\nu} = 1100$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute** $\Phi_f = 5$ %.

$E_0^{0/-1} = -1160$ mV, $E_0^{0/+1} = 650$ mV, $E_0^{+1/+2} = 1170$ mV, $E_0^{+2/+3} = 1720$ mV.

7.5. Derivatisierung von 9H-Carbazol in 3,6-Position

7.5.1. 3,6-Di-*tert*-butyl-9H-carbazol (6b)^[85]



Laborjournal: LB-413

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre 9H-Carbazol (**6a**) (1.67 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) in Dichlormethan (30.0 mL) vorgelegt, unter Eiskühlung (Eis/NaCl-Bad) wurde zuerst *tert*-Butylchlorid (2.20 mL, 20.0 mmol, 2.00 Äq.), vorgelöst in Dichlormethan (8.00 mL) und danach Aluminiumchlorid (1.36 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) langsam hinzugeben. Das Reaktionsgemisch wurde 21 h lang bei 20 °C gerührt. Danach wurde Ethylacetat (30.0 mL) hinzugegeben und die organische Phase wurde im Anschluss dreimal mit je 30.0 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Im Anschluss wurde das erhaltene Produkt aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 840 mg (3.00 mmol, 30 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 217 °C (Lit.: 217-219 °C^[148]).

R_f = 0.35 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.46 (s, 18 H), 7.37-7.31 (m, 2 H), 7.47 (dd, J_{H-H} = 8.5 Hz, J_{H-H} = 1.9 Hz, 2 H), 7.87-7.82 (m, 1 H), 8.09 (d, J_{H-H} = 1.9 Hz, 2 H).

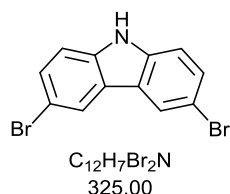
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 32.1 (CH), 34.7 (C_{quart.}), 110.0 (CH), 116.2 (CH), 123.3 (C_{quart.}), 123.5 (CH), 138.0 (C_{quart.}), 142.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 280 (7), 279 (M⁺, 33), 265 (21), 264 ([M-CH₃]⁺, 100), 248 (5), 223 (15), 208 (46), 192 (6), 191 (6), 180 (14), 168 (10), 167 (19), 125 (7), 111 (6), 97 (19), 90 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 3412 (m), 2951 (m), 2901 (w), 2862 (w), 1493 (s), 1464 (s), 1391 (w), 1360 (w), 1329 (w), 1298 (s), 1260 (s), 1248 (m), 1202 (w), 1138 (w), 1101 (w), 1034 (w), 922 (w), 880 (m), 833 (w), 816 (s), 735 (w), 691 (w), 617 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₀H₂₅N (279.2): C 85.97, H 9.02, N 5.01. **Gef.:** C 85.97, H 9.29, N 5.01.

E₀^{0/-1} = 1160 mV.

7.5.2. 3,6-Dibrom-9H-carbazol (6c)^[86]

Laborjournal: LB-411/441

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre 9H-Carbazol (**6a**) (3.40 g, 20.2 mmol, 1.00 Äq.) in Ethylacetat (100 mL) vorgelegt, unter Eiskühlung (Eis/NaCl-Bad) wurde NBS (7.20 g, 40.2 mmol, 2.00 Äq.) langsam hinzugeben. Unter Lichtausschluss wurde das Reaktionsgemisch 6 h lang bei 20 °C gerührt. Danach wurde die organische Phase dreimal mit je 30.0 mL destilliertem Wasser und einmal mit 30.0 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 5.76 g (17.7 mmol, 89 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 212 °C (Lit.: 212-213 °C^[149]).

R_f = 0.19 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

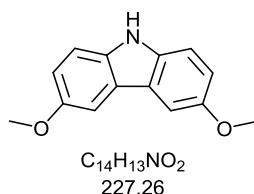
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.47 (d, J_{H-H} = 8.6 Hz, 2 H), 7.53 (dd, J_{H-H} = 8.6 Hz, J_{H-H} = 2.0 Hz, 2 H), 8.43 (d, J_{H-H} = 2.1 Hz, 2 H), 11.59 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 111.0 (C_{quart.}), 113.2 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (C_{quart.}), 128.7 (CH), 138.8 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 328 (6), 327 (49), 326 (14), 325 (M⁺, 100), 324 (9), 323 (55), 247 (17), 246 (33), 245 (20), 244 ([M-Br]⁺, 33), 166 (17), 165 (43), 164 ([M-Br-Br]⁺, 33), 162 (13), 162 (6), 138 (14), 123 (9), 122 (10), 82 (26), 69 (7).

IR: $\tilde{\nu}$ 3420 (m), 3063 (w), 1871 (w), 1736 (w), 1466 (w), 1431 (s), 1369 (w), 1287 (m), 1240 (m), 1234 (m), 1209 (w), 1126 (m), 1053 (s), 1017 (m), 936 (w), 897 (m), 866 (s), 801 (s), 789 (s), 725 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₂H₇Br₂N (322.9): C 44.35, H 2.17, N 4.31. **Gef.:** C 44.53, H 1.88, N 4.30.

7.5.3. 3,6-Dimethoxy-9H-carbazol (6d)^[86]

Laborjournal: LB-485

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre 3,6-Dibrom-9H-carbazol (**6c**) (325 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Kupferiodid (381 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) in DMF (1.00 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde frisch hergestelltes Natriummethanolat (324 mg, 6.00 mmol, 6.00 Äq.) – gelöst in 5.00 mL Methanol – langsam hinzugeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Danach wurde die Lösung über eine kurze Kieselgelfritte filtriert, mit Dichlormethan gewaschen, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie

(*n*-Hexan/Ethylacetat, 7:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 179 mg (0.790 mmol, 79 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 117 °C.

R_f = 0.44 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.94 (s, 6 H), 7.06 (dd, *J*_{H-H} = 8.7 Hz, *J*_{H-H} = 2.5 Hz, 2 H), 7.30 (d, *J*_{H-H} = 8.7 Hz, 2 H), 7.50 (d, *J*_{H-H} = 2.5 Hz, 2 H), 7.76 (s, 1 H).

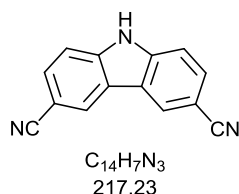
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 56.2 (CH₃), 103.0 (CH), 111.7 (CH), 115.4 (CH), 123.9 (C_{quart.}), 135.4 (C_{quart.}), 153.8 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 228 (14), 227 (M⁺, 91), 226 (6), 213 (15), 212 ([M-CH₃]⁺, 100), 211 (6), 197 ([M-(CH₃)₂]⁺, 10), 196 (5), 185 (5), 184 (35), 169 (11), 141 (19), 114 (17).

IR: $\tilde{\nu}$ 3358 (m), 2961 (w), 2933 (w), 2837(w), 1857 (w), 1611 (w), 1574 (m), 1497 (s), 1468 (s), 1439 (m), 1335 (w), 1304 (m), 1231 (w), 1207 (s), 1179 (w), 1150 (s), 1109 (w), 1022 (s), 934 (w), 843 (s), 808 (s), 775 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₄H₁₃NO₂ (227.1): C 73.99, H 5.77, N 6.16. **Gef.:** C 73.91, H 5.47, N 5.97.

***E*₀^{0/+1}** = 920 mV, ***E*₀^{+1/+2}** = 1680 mV.

7.5.4. 9H-Carbazol-3,6-dicarbonitril (6e)^[87]

Laborjournal: LB-502

In einem dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Argonatmosphäre 3,6-Dibrom-9H-carbazol (**6c**) (1.96 g, 6.00 mmol, 1.00 Äq.) und dppf (16 mg, 0.0288 mmol, 0.48 mol%) in DMF (6.00 mL) und destillierten Wasser (240 µL) gelöst. Diese Mischung wurde 45 min lang mit Argon entgast. Daraufhin wurde Zink(II)cyanid (846 mg, 7.20 mmol, 1.20 Äq.), Zink (Staub) (16 mg, 0.240 mmol, 4 mol%), Zink(II)acetat (53.0 mg, 0.240 mmol, 4 mol%) und Pd₂dba₃ (11.0 mg, 0.0120 mmol, 0.2 mol%) hinzugegeben. Die Suspension wurde 18 h bei 100 °C lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C abgekühlt und in 50.0 mL einer NH₄Cl, NH₃, dest. H₂O (4:1:5) Mischung geschüttet. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit weiteren 50 mL einer NH₄Cl, NH₃, dest. H₂O (4:1:5) Mischung gewaschen. Danach wurde der Feststoff mit 100 mL destilliertem H₂O, 3 x 10.0 mL Toluol und 3 x 10.0 mL Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 1.24 g (5.70 mmol, 95 %) als farbloser Feststoff erhalten.

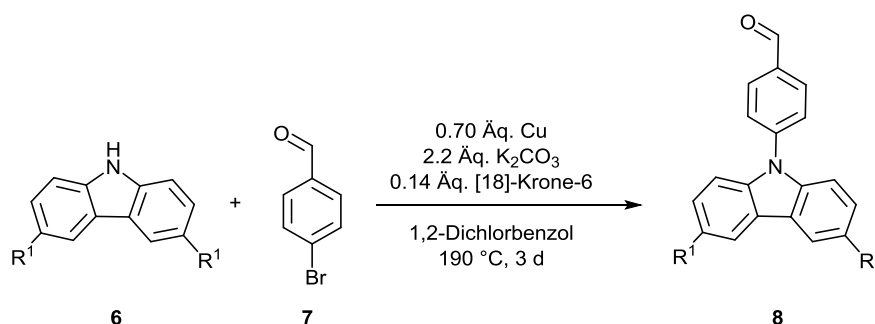
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ 11.93 (s, 1 H), 8.36 (dd, *J*_{H-H} = 1.7 Hz, *J*_{H-H} = 0.7 Hz, 2 H), 7.41 (dd, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, *J*_{H-H} = 1.7 Hz, 2 H), 7.28 (dd, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, *J*_{H-H} = 0.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 132.6 (C_{quart.}), 120.2 (CH), 116.7 (CH), 112.2 (C_{quart.}), 110.4 (C_{quart.}), 103.2 (CH), 92.0 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 218 (16), 217 (M⁺, 100), 216 (7), 190 ([M-CN]⁺, 13), 189 (15), 163 ([M-(CN)₂-H]⁺, 11), 162 (5), 109 (7).

7.6. Synthese der 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivate **8**

7.6.1. Allgemeine Synthesevorschrift II (AS II)^[88]



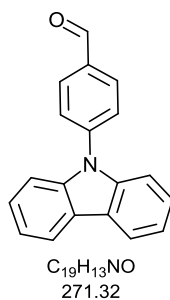
In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde das 9*H*-Carbazolderivat **6** (1.00 Äq.) in 1,2-Dichlorbenzol (0.375 M) vorgelegt. Zu der Lösung wurde 4-Brombenzaldehyd (**7**) (2.17 Äq.), Kupfer (0.07 Äq.), K₂CO₃ (1.60 Äq.) und [18]-Krone-6 (0.14 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 72 h lang bei 185 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie auf feinem Kieselgel gereinigt.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 53: Experimentelle Details zur Synthese der 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivate **8**.

Eintrag	Carbazolderivat 6	7	Kupfer	K ₂ CO ₃	[18]-Krone-6	Produkt
	6a					8a
1	1.23 g (7.50 mmol)	3.01 g (16.3 mmol)	159 mg (2.50 mmol)	1.66 g (12.0 mmol)	264 mg (1.00 mmol)	60 % (814 mg, 2.99 mmol)
	6b					8b
2	630 mg (2.23 mmol)	627 mg (3.38 mmol)	71 mg (1.12 mmol)	740 mg (5.35 mmol)	118 mg (0.450 mmol)	91 % (784 mg, 2.04 mmol)
	6c					8c
3	1.00 g (4.69 mmol)	1.30 g (7.03 mmol)	149 mg (2.35 mmol)	1.55 g (11.3 mmol)	248 mg (0.938 mmol)	42 % (656 mg, 1.98 mmol)

7.6.2. 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd (8a)



Laborjournal: LB-247

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS II) wurden 814 mg (2.99 mmol, 60 %) als farblose Kristalle erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1 verwendet. Anschließend wurde der farblose Feststoff aus *n*-Hexan/Ethylacetat umkristallisiert.

Smp.: 158 °C (Lit.: 156-158 °C^[150]).

R_f = 0.32 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.34 (d, J_{H-H} = 7.9 Hz, 2 H), 7.46-7.43 (m, 2 H), 7.50 (s, 2 H), 7.81-7.79 (m, 2 H), 8.17-8.14 (m, 4 H), 10.12 (s, 1 H).

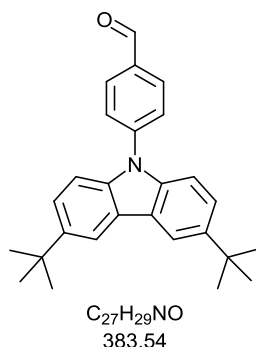
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 109.9 (CH), 120.7 (CH), 121.0 (CH), 124.1 (C_{quart.}), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 131.5 (CH), 134.8 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 191.1 (CH).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 272 (20), 271 (M⁺, 100), 243 (5), 242 ([M-CHO]⁺, 24), 241 (28), 240 (5), 120 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ 2824 (w), 2733 (w), 1701 (m), 1595 (m), 1512 (w), 1479 (w), 1451 (m), 1362 (m), 1337 (m), 1317 (w), 1300 (w), 1227 (m), 1209 (w), 1182 (w), 1161 (m), 1125 (w), 1103 (w), 916 (w), 845 (w), 829 (w), 750 (s), 714 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₁₃NO (271.1): C 84.11, H 4.83, N 5.16. **Gef.:** C 84.11, H 5.10, N 4.99.

E₀^{0/+1} = 1450 mV.

7.6.3. 4-(3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol-9-yl)benzaldehyd (8b)

Laborjournal: LB-421

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS II) wurden 784 mg (2.04 mmol, 91 %) als farblose Kristalle erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan → *n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1 verwendet.

Smp.: 80 °C.

R_f = 0.50 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.47 (s, 18 H), 7.51-7.44 (m, 4 H), 7.79 (d, *J*_{H-H} = 8.3 Hz, 2 H), 8.11 (d, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, 2 H), 8.16-8.12 (m, 2 H), 10.10 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 32.1 (CH₃), 34.9 (C_{quart.}), 109.4 (CH), 116.6 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 126.4 (CH), 131.5 (CH), 134.3 (C_{quart.}), 138.5 (C_{quart.}), 144.06 (C_{quart.}), 144.11 (C_{quart.}), 191.1 (CH).

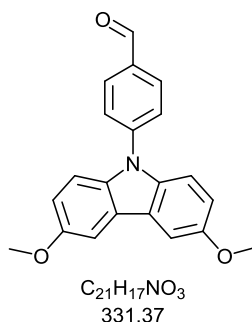
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 384 (11), 383 (M⁺, 36), 369 (28), 368 ([M-CH₃]⁺, 100), 327 (11), 313 (8), 312 (34), 271 (11), 254 (6), 186 (7), 177 (12), 163 (10), 149 (29), 142 (6), 127 (6), 57 (6), 43 (9).

IR: $\tilde{\nu}$ 3684 (w), 2959 (s), 2901 (s), 1697 (s), 1597 (s), 1512 (m), 1470 (s), 1452 (m), 1393 (w), 1364 (s), 1323 (m), 1296 (s), 1261 (m), 1231 (m), 1209 (m), 1161 (s), 1078 (m), 1036 (m), 878 (w), 825 (m), 808 (s), 764 (w), 741 (w), 727 (w), 652 (w), 631 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₇H₂₉NO (383.2): C 84.55, H 7.62, N 3.65. **Gef.:** C 84.32, H 7.70, N 3.48.

E₀^{0/+1} = 1300 mV.

7.6.4. 4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)benzaldehyd (8c)



Laborjournal: LB-504-2

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS II) wurden 656 mg (1.98 mmol, 42 %) als gelber Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat 19:1 verwendet.

Smp.: 151 °C.

R_f = 0.11 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.96 (s, 6 H), 7.06 (dd, J_{H-H} = 8.9 Hz, J_{H-H} = 2.5 Hz, 2 H), 7.44 (d, J_{H-H} = 8.9 Hz, 2 H), 7.55 (d, J_{H-H} = 2.5 Hz, 2 H), 7.79-7.71 (m, 2 H), 8.13-8.06 (m, 2 H), 10.08 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 56.2 (CH₃), 103.2 (CH), 110.9 (CH), 115.5 (CH), 124.6 (C_{quart.}), 126.2 (CH), 131.5 (CH), 134.2 (C_{quart.}), 135.4 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 154.8 (C_{quart.}), 191.0 (CH).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 332 (21), 331 (M⁺, 96), 317 (21), 316 ([M-CH₃]⁺, 100), 301 ([M-(CH₃)₂]⁺, 10), 288 (21), 245 (22), 227 (14), 216 (7), 215 (5), 212 (13), 165 (19), 144 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 2934 (w), 2824 (w), 2724 (w), 1695 (m), 1597 (s), 1586 (m), 1512 (m), 1489 (m), 1464 (s), 1449 (m), 1429 (m), 1360 (m), 1329 (w), 1296 (w), 1281 (w), 1244 (w), 1196 (s), 1161 (s), 1125 (m), 1030 (s), 883 (w), 962 (w), 814 (m), 797 (s), 775 (w), 756 (w), 731 (w), 692 (w), 681 (w) cm⁻¹.

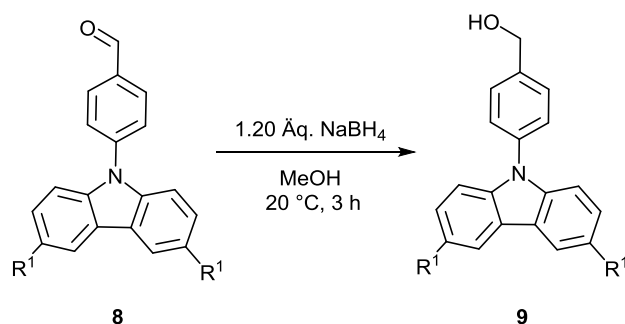
Analyse ber. für C₂₁H₁₇NO₃ (331.1): C 76.12, H 5.17, N 4.23. **Gef.:** C 76.01, H 4.94, N 4.20.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 309 (22200), 368 (17900).

E₀^{0/+1} = 1070 mV, **E₀^{+1/+2}** = 1790 mV.

7.7. Synthese der [4-(Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivate **9**

7.7.1. Allgemeine Synthesevorschrift III (AS III)



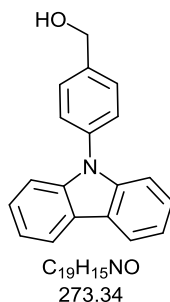
In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde das 4-(Carbazol-9-yl)benzaldehydderivat **8** (1.00 Äq.) in Methanol (0.262 M) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde langsam Natriumborhydrid (1.20 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser (10.0 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase viermal mit je 20.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie gereinigt.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 54 dargestellt.

Tabelle 54: Experimentelle Details zur Synthese der [4-(Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivate **8**.

Eintrag	4-(Carbazol-9-yl) benzaldehydderivat 8	NaBH ₄	Produkt 9 (isolierte Ausbeute)
	8a		9a
1	712 mg (2.62 mmol)	119 mg (3.15 mmol)	83 % (592 mg, 2.17 mmol)
	8b		9b
2	707 mg (1.84 mmol)	140 mg (3.69 mmol)	78 % (552 mg, 1.43 mmol)
	8c		9c
3	618 mg (1.86 mmol)	85 mg (2.23 mmol)	93 % (577 mg, 1.73 mmol)

7.7.2. [4-(9H-Carbazol-9-yl)phenyl]methanol (9a)



Laborjournal: LB-258-2

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS III) wurden 592 mg (2.17 mmol, 83 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1 → 4:1 → 2:1 verwendet.

Smp.: 123 °C.

R_f = 0.22 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 4:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.83 (s, 1 H), 4.84 (s, 2 H), 7.29 (ddd, *J*_{H-H} = 7.9 Hz, *J*_{H-H} = 5.7 Hz, *J*_{H-H} = 2.4 Hz, 2 H), 7.45-7.38 (m, 4 H), 7.64-7.54 (m, 4 H), 8.15 (ddd, *J*_{H-H} = 7.8 Hz, *J*_{H-H} = 7.8 Hz, *J*_{H-H} = 1.0 Hz, 2 H).

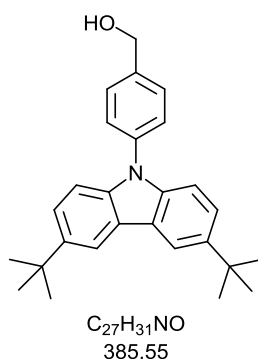
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 65.1 (CH₂), 109.9 (CH), 120.1 (CH), 120.5 (CH), 123.5 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 128.6 (CH), 137.2 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 274 (14), 273 (M⁺, 68), 272 (6), 271 (14), 256 ([M-OH]⁺, 18), 254 (21), 253 (7), 252 (25), 242 ([M-CH₂OH]⁺, 8), 241 (12), 223 (8), 217 (8), 199 (12), 189 (10), 188 (89), 187 (90), 185 (16), 179 (10), 171 (42), 169 (43), 167 ([M-C₇H₇O]⁺, 10), 159 (17), 157 (23), 152 ([M-C₇H₇NO]⁺, 23), 149 (11), 108 (10), 107 (97), 91 (13), 90 (C₆H₄N⁺, 18), 89 (17), 79 (100), 78 (36), 77 (C₆H₄⁺, 96), 76 (12), 75 (13), 63 (10), 53 (13), 51 (25), 50 (20).

IR: $\tilde{\nu}$ 3233 (w), 1701 (w), 1607 (w), 1595 (w), 1518 (m), 1477 (w), 1451 (s), 1362 (w), 1335 (w), 1314 (w), 1229 (s), 1182 (w), 1171 (w), 1011 (s), 914 (w), 843 (m), 806 (w), 750 (s), 725 (s), 700 (w), 629 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₁₅NO (281.2): C 83.49, H 5.53, N 5.12. **Gef.:** C 83.69, H 5.45, N 5.05.

E₀^{0/+1} = 1400 mV.

7.7.3. [4-(3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]methanol (9b)

Laborjournal: LB-427

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS III) wurden 552 mg (1.43 mmol, 78 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1 verwendet.

Smp.: 207 °C.

R_f = 0.07 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 7:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.47 (s, 18 H), 1.57 (bs, 1 H), 4.83 (s, 2 H), 7.34 (d, J_{H-H} = 8.6 Hz, 2 H), 7.46 (dd, J_{H-H} = 8.6 Hz, J_{H-H} = 1.9 Hz, 2 H), 7.55 (d, J_{H-H} = 6.1 Hz, 2 H), 7.59 (d, J_{H-H} = 8.5 Hz, 2 H), 8.15 (d, J_{H-H} = 1.9 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 32.2 (CH₃), 34.9 (C_{quart.}), 65.1 (CH₂), 109.3 (CH), 116.4 (CH), 123.5 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 127.0 (CH), 128.5 (CH), 137.7 (C_{quart.}), 139.4 (C_{quart.}), 139.6 (C_{quart.}), 143.0 (C_{quart.}).

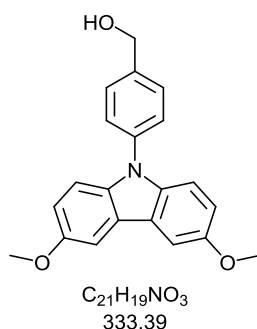
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 386 (11), 385 (M⁺, 37), 371 (26), 370 ([M-CH₃]⁺, 100), 329 (8), 314 (27), 273 (6), 177 (13), 164 (9), 149 (24).

IR: $\tilde{\nu}$ 3266 (w), 2951 (w), 2901 (w), 2864 (w), 1609 (w), 1516 (s), 1487 (m), 1474 (m), 1364 (m), 1325 (w), 1294 (m), 1263 (m), 1240 (m), 1202 (w), 1105 (w), 1007 (m), 920 (w), 880 (m), 849 (m), 810 (s), 654 (m), 644 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₇H₃₁NO (385.2): C 84.11, H 8.10, N 3.63. **Gef.:** C 83.88, H 8.21, N 3.57.

E₀^{0/+1} = 1180 mV.

7.7.4. [4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)phenyl]methanol (9c)



Laborjournal: LB-508

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS III) wurden 577 mg (1.73 mmol, 93 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 7:1 verwendet.

Smp.: 105 °C.

R_f = 0.06 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 2.05 (s, 1 H), 3.95 (s, 6 H), 4.80 (s, 2 H), 7.03 (dd, *J*_{H-H} = 8.9 Hz, *J*_{H-H} = 2.5 Hz, 2 H), 7.31 (d, *J*_{H-H} = 8.9 Hz, 2 H), 7.52 (d, *J*_{H-H} = 8.3 Hz, 2 H), 7.58-7.55 (m, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 56.2 (CH₃), 65.0 (CH₂), 103.0 (CH), 110.8 (CH), 115.3 (CH), 123.7 (C_{quart.}), 126.8 (CH), 128.5 (CH), 136.4 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 139.7 (C_{quart.}), 154.1 (C_{quart.}).

IR: $\tilde{\nu}$ 2996 (w), 2830 (w), 1516 (m), 1487 (m), 1472 (s), 1456 (s), 1431 (m), 1331 (m), 1296 (w), 1202 (s), 1152 (s), 1105 (w), 1015 (m), 984 (w), 949 (w), 909 (w), 824 (s), 799 (s), 791 (s), 720 (w) cm⁻¹.

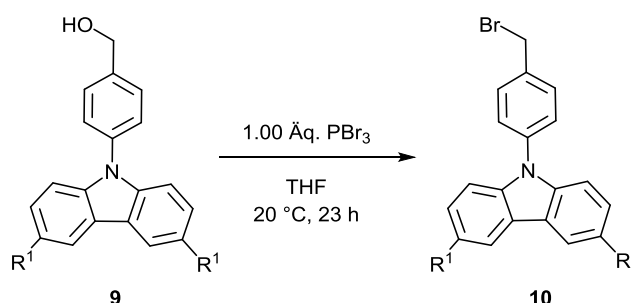
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 334 (21), 333 (M⁺, 96), 319 (22), 318 ([M-CH₃]⁺, 100), 303 (10), 290 (13), 247 (14), 217 (5), 166 (11).

Analyse ber. für C₂₁H₁₉NO₃ (333.1): C 75.66, H 5.74, N 4.20. **Gef.:** C 75.54, H 5.92, N 4.03.

***E*₀^{0/+1}** = 950 mV, ***E*₀^{+1/+2}** = 1670 mV.

7.8. Synthese der 9-[4-(Brommethyl)phenyl]carbazolderivate **10**

7.8.1. Allgemeine Synthesevorschrift IV (AS IV)

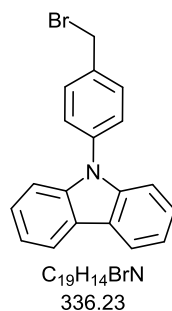


In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde das [4-(9*H*-Carbazol-9-yl)phenyl]methanolderivat **9** (1.00 Äq.) in THF (0.7 M) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde langsam Phosphortribromid (1.00 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser (5.00 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase viermal mit je 30.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie auf feinem Kieselgel gereinigt.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 55 dargestellt.

Tabelle 55: Experimentelle Details zur Synthese der 9-[4-(Brommethyl)phenyl]carbazolderivate (**10**).

Eintrag	[4-(9 <i>H</i> -Carbazol-9-yl) phenyl]methanolderivat 9	PBr ₃	Produkt 10 (isolierte Ausbeute)
1	9a 1.88 g (6.90 mmol)	650 µL (6.90 mmol)	10a 99 % (2.32 g, 6.90 mmol)
2	9b 478 mg (0.990 mmol)	94 µL (0.990 mmol)	10b 99 % (440 mg, 0.980 mmol)
3	9c 461 mg (1.38 mmol)	131 µL (1.38 mmol)	10c 81 % (441 mg, 1.11 mmol)

7.8.2. 9-[4-(Brommethyl)phenyl]-9*H*-carbazol (10a)

Laborjournal: LB-282-1/LB-348

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS IV) wurden 2.32 g (6.90 mmol, 99 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1 verwendet.

Smp.: 100 °C.

R_f = 0.80 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 4:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 4.62 (s, 2 H), 7.33-7.29 (m, 2 H), 7.45-7.40 (m, 4 H), 7.57 (d, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.64 (d, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, 2 H), 8.16 (d, *J*_{H-H} = 7.8 Hz, 1 H).

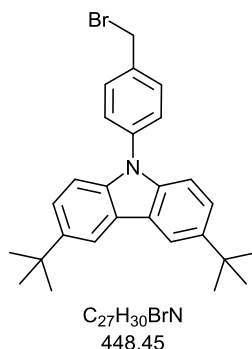
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 32.9 (CH₂), 109.9 (CH), 120.3 (CH), 120.5 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 130.7 (CH), 136.9 (C_{quart.}), 137.9 (C_{quart.}), 140.8 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 337 (M(⁸¹Br)⁺, 15), 335 (M(⁷⁹Br)⁺, 13), 257 (23), 256 ([M-Br]⁺, 100), 254 (16), 241 (6), 128 (19), 127 (12), 52 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 3061 (w), 3046 (w), 1593 (w), 1514 (m), 1478 (w), 1451 (s), 1418 (w), 1366 (w), 1335 (w), 1308 (m), 1287 (w), 1229 (s), 1206 (m), 1182 (m), 1169 (w), 1144 (w), 1119 (w), 1096 (w), 1020 (w), 995 (w), 916 (w), 831 (w), 812 (w), 747 (s), 721 (s), 702 (m), 644 (w), 629 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₁₄BrN (335.0): C 67.87, H 4.20, N 4.17. **Gef.:** C 67.64, H 4.28, N 4.01.

E₀^{0/+1} = 1290 mV.

7.8.3. 9-[4-(Bromomethyl)phenyl]-3,6-di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol (10b)

Laborjournal: LB-442

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS IV) wurden 440 mg (0.980 mmol, 99 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1 verwendet.

Smp.: 70 °C.

R_f = 0.61 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.47 (s, 18 H), 4.62 (s, 2 H), 7.37 (dd, *J*_{H-H} = 8.6 Hz, *J*_{H-H} = 0.6 Hz, 2 H), 7.46 (dd, *J*_{H-H} = 8.7 Hz, *J*_{H-H} = 2.0 Hz, 2 H), 7.57-7.53 (m, 2 H), 7.63-7.59 (m, 2 H), 8.14 (dd, *J*_{H-H} = 2.0 Hz, *J*_{H-H} = 0.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 32.2 (CH₃), 33.1 (CH₂), 34.9 (C_{quart.}), 109.3 (CH), 116.4 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 126.9 (CH), 130.6 (CH), 136.3 (C_{quart.}), 138.5 (C_{quart.}), 139.1 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}).

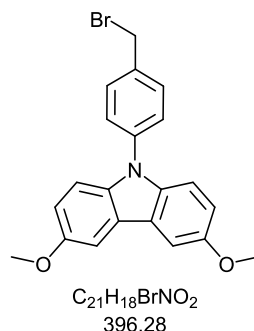
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 450 (9), 449 (M(⁸¹Br)⁺, 34), 448 (11), 447 (M(⁷⁹Br)⁺, 33), 435 (15), 434 ([M(⁸¹Br)-CH₃]⁺, 52), 433 (16), 432 ([M(⁷⁹Br)-CH₃]⁺, 54), 393 ([M(⁸¹Br)-C(CH₃)₃]⁺, 10), 391 ([M(⁷⁹Br)-C(CH₃)₃]⁺, 11), 378 ([M(⁸¹Br)-C(CH₃)₃-CH₃]⁺, 16), 376 ([M(⁷⁹Br)-C(CH₃)₃-CH₃]⁺, 17), 370 (5), 369 (31), 368 ([M-Br]⁺, 100), 354 ([M-Br-CH₃]⁺, 15), 353 (44), 338 (12), 337 (9), 323 (14), 322 (9), 313 (11), 312 ([M-Br-C(CH₃)₃]⁺, 38), 308 (6), 298 (7), 297 (29), 296 (26), 282 (16), 281 (7), 280 (10), 278 (6), 256 (11), 254 (9), 237 (10), 180 (12), 176 (9), 169 (8), 165 (8), 163 (11), 155 (14), 155 (10), 149 (12), 148 (8), 141 (34), 135 (22), 127 (7), 84 (11), 69 (7), 57 (9), 56 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ 3053 (w), 2959 (m), 2901 (w), 2864 (w), 1609 (m), 1516 (s), 1487 (m), 1472 (s), 1393 (w), 1364 (s), 1325 (w), 1294 (s), 1262 (s), 1231 (s), 1200 (w), 1175 (w), 1148 (w), 1130 (w), 1098 (w), 1034 (w), 947 (w), 920 (w), 878 (m), 841 (w), 808 (s), 741 (m), 652 (m), 606 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₇H₃₀BrN (447.2): C 72.32, H 6.74, N 3.12. **Gef.:** C 72.27, H 7.02, N 2.91.

E₀^{0/+1} = 1220 mV.

7.8.4. 9-[4-(Brommethyl)phenyl]-3,6-dimethoxy-9H-carbazol (10c)



Laborjournal: LB-512

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS IV) wurden 441 mg (1.11 mmol, 81 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1 verwendet.

Smp.: 149 °C.

R_f = 0.29 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.95 (s, 6 H), 4.60 (s, 2 H), 7.04 (dd, J_{H-H} = 8.9 Hz, J_{H-H} = 2.5 Hz, 2 H), 7.36-7.34 (m, 2 H), 7.54-7.51 (m, 2 H), 7.55 (d, J_{H-H} = 2.5 Hz, 2 H), 7.61-7.57 (m, 2 H).

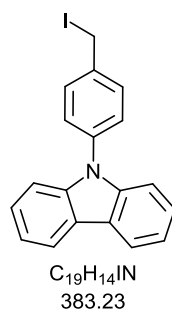
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 33.1 (CH₂), 56.2 (CH₃), 103.1 (CH), 110.8 (CH), 115.3 (CH), 123.9 (C_{quart.}), 126.8 (CH), 130.7 (CH), 136.1 (C_{quart.}), 136.3 (C_{quart.}), 138.4 (C_{quart.}), 154.3 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 397 (M(⁸¹Br)⁺, 20), 395 (M(⁷⁹Br)⁺, 19), 317 (22), 316 ([M-Br]⁺, 100), 302 ([M-CH₂Br]⁺, 8), 301 (29), 230 (7), 158 (19), 151 (12), 137 (8), 82 (18), 81 (6), 80 (18), 79 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 3040 (w), 2992 (m), 2940 (w), 2833 (w), 1609 (m), 1518 (m), 1489 (m), 1468 (s), 1454 (m), 1431 (s), 1368 (w), 1327 (m), 1296 (w), 1231 (w), 1204 (s), 1180 (w), 1155 (s), 1105 (m), 1028 (s), 912 (w), 880 (w), 843 (s), 791 (s), 754 (w), 667 (s), 611 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₁H₁₈BrNO₂ (396.1): C 63.65, H 4.58, N 3.53. **Gef.:** C 63.75, H 4.86, N 3.41.

E₀^{0/+1} = 1000 mV, **E₀^{+1/+2}** = 1720 mV.

7.9. 9-[4-(Iodmethyl)phenyl]-9*H*-carbazol (10d)

Laborjournal: LB-367/LB-381

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Natriumiodid (0.30 g, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) in Aceton (4.0 mL) vorgelegt. Zu der Lösung wurde 9-[4-(Brommethyl)phenyl]-9*H*-carbazol (**10a**) (0.34 g, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 18 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (30 mL) und destilliertem Wasser (30 mL) gelöst. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinten organischen Phasen einmal mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 0.38 g (0.97 mmol, 97 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: >100 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 4.58 (s, 2 H) 7.30 (ddd, $J_{H-H} = 7.7$ Hz, $J_{H-H} = 5.9$ Hz, $J_{H-H} = 1.8$ Hz, 2 H), 7.45-7.39 (m, 4 H), 7.51 (d, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, 2 H), 7.62 (d, $J_{H-H} = 8.2$ Hz, 2 H), 8.14 (dd, $J_{H-H} = 7.8$ Hz, $J_{H-H} = 1.1$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 4.8 (CH₂), 109.9 (CH), 120.2 (CH), 120.5 (CH), 123.6 (C_{quart.}), 126.1 (CH), 127.4 (CH), 130.4 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 138.5 (C_{quart.}), 140.8 (C_{quart.}).

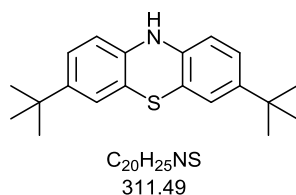
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 383 (M⁺, 5), 257 (26), 256 ([M-I]⁺, 100), 255 (7), 254 (19), 241 (7), 239 (6), 238 (5), 237 (37), 236 (8), 235 (56), 183 (20), 171 (32), 169 (33), 165 (29), 164 (7), 163 (7), 128 (25), 127 (22), 152 (6), 90 (11), 89 (10), 82 (7), 63 (5), 55 (23).

IR: $\tilde{\nu}$ 3061 (w), 3042 (w), 1595 (m), 1512 (s), 1448 (w), 1451 (s), 1364 (w), 1337 (w), 1317 (m), 1231 (m), 1161 (m), 1119 (w), 1018 (w), 914 (w), 748 (s), 723 (s), 627 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₁H₁₈IN (383.0): C 59.55, H 3.68, N 3.65. **Gef.:** C 59.58, H 3.53, N 3.41.

7.10. Derivatisierung von 10*H*-Phenothiazin in 3,7-Position

7.10.1 3,7-Di-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin (**11b**)^[89]



Laborjournal: LB-471

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre 10*H*-Phenothiazin (**11a**) (199 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Aluminiumchlorid (286 mg, 2.10 mmol, 2.10 Äq.) in Dichlormethan (2.00 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Eisbad gekühlt und über eine Spritzenpumpe wurde *tert*-Butylchlorid (0.550 mL, 5.02 mmol, 5.02 Äq.) 45 min lang hinzuge tropft. Die Lösung wurde 90 min lang bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in destilliertes Wasser geschüttet und Kaliumacetat wurde hinzugegeben (200 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.). Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 171 mg (0.550 mmol, 55 %) als farbloser Feststoff isoliert.

Smp.: 196 °C.

R_f = 0.34 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.24 (s, 18 H), 6.64 (d, *J*_{H-H} = 8.2 Hz, 2 H), 6.97 (d, *J*_{H-H} = 2.2 Hz, 2 H), 7.02 (dd, *J*_{H-H} = 8.3 Hz, *J*_{H-H} = 2.2 Hz, 2 H), 7.64 (s, 1 H).

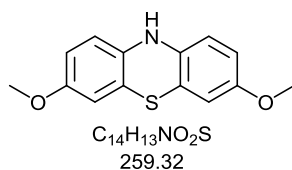
¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 31.6 (CH₃), 34.6 (C_{quart.}), 114.9 (CH), 118.0 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 125.0 (CH), 141.1 (C_{quart.}), 145.6 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 312 (14), 311 (M⁺, 57), 310 (7), 298 (6), 297 (21), 296 ([M-CH₃]⁺, 100), 281 (20), 280 ([M-(CH₃)₂]⁺, 11), 266 ([M-(CH₃)₃]⁺, 14), 240 (12), 141 (12), 126 (10), 113 (26).

IR: $\tilde{\nu}$ 3358 (w), 2955 (m), 2900 (m), 1589 (w), 1497 (s), 1481 (m), 1456 (m), 1398 (w), 1298 (w), 1273 (w), 1152 (w), 1119 (m), 1076 (w), 1028 (w), 880 (w), 814 (s), 729 (m), 692 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₀H₂₅NS (311.2): C 77.12, H 8.09, N 4.05, S 10.29. **Gef.:** C 77.24, H 8.33, N 4.30, S 10.02.

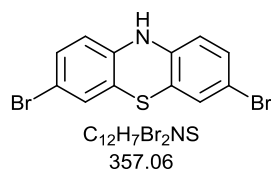
E₀^{0/+1} = 500 mV, **E₀^{+1/+2}** = 1180 mV.

7.10.2 3,7-Dimethoxy-10H-phenothiazin (11c)^[90]

Laborjournal: LB-456

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre Bis(4-methoxyphenyl)amin (334 mg, 1.45 mmol, 1.00 Äq.) in 1,2-Dichlorbenzol (22.0 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde Schwefel (160 mg, 5.00 mmol, 3.45 Äq.) und Iod (55 mg, 0.220 mmol, 0.150 Äq.) hinzugegeben. Die Suspension wurde 24 h lang bei 150 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C abgekühlt, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 7:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 238 mg (0.920 mmol, 63 %) als hellgelber Feststoff erhalten.

Smp.: >180 °C, Zersetzung.**R_f** = 0.38 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).**¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆):** δ 3.70 (s, 6 H), 6.61-6.57 (m, 4 H), 6.67-6.63 (m, 2 H), 7.39 (s, 1 H).**¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆):** δ 55.9 (CH₃), 112.6 (CH), 113.9 (CH), 115.8 (CH), 119.0 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 156.0 (C_{quart.}).**MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)):** 261 (6), 260 (16), 259 (M⁺, 100), 258 (10), 246 (5), 244 (14), 243 (93), 218 (6), 216 (34), 215 ([M-CH₃]⁺, 8), 201 (19), 173 (21), 172 (11), 129 (12), 43 (12).**E₀^{0/+1}** = 390 mV, **E₀^{+1/+2}** = 940 mV.

7.10.3. 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (11d**)^[91]**

Laborjournal: LB-454

In einem Dreihalskolben wurde 10*H*-Phenothiazin (**11a**) (4.00 g, 20.0 mmol, 1.00 Äq.) in Eisessig (140 mL) vorgelegt. Die Suspension wurde 20 min lang mit Argon gespült. Daraufhin wurde Brom (1.10 g, 42.0 mmol, 2.10 Äq.) eine Stunde lang bei 20 °C hinzutropft. Nachdem die Lösung weitere 14 Stunden lang bei 20 °C gerührt wurde, wurde Natriumsulfit (5.00 g, 40.0 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben. Nach weiteren vier stündigem Rühren hat sich die Lösung grün verfärbt und wurde in Eiswasser (600 mL) geschüttet, der blaue Feststoff wurde filtriert und in Ethylacetat heiß digeriert. Es wurden 2.30 g (6.30 mmol, 32 %) als hellgrüner Feststoff erhalten.

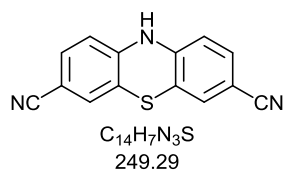
Smp.: 187 °C.

R_f = 0.46 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 6.66-6.63 (m, 2 H), 7.12-7.10 (m, 2 H), 7.16-7.12 (m, 2 H), 8.10 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 114.2 (C_{quart.}), 116.9 (CH), 117.0 (C_{quart.}), 129.3 (CH), 131.3 (CH), 142.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 360 (7), 359 (51), 358 (16), 357 (M⁺, 100), 356 (11), 355 (52), 280 (11), 279 (58), 278 (73), 277 (64), 276 (62), 200 (15), 199 (86), 198 (88), 197 ([M-Br-Br]⁺, 41), 178 (11), 177 (6), 171 (22), 170 (9), 169 (8), 168 (7), 167 (48), 166 (22), 165 (7), 164 (8), 155 (6), 154 (33), 153 (20), 152 (9), 139 (23), 138 (15), 128 (6), 127 (10), 126 (7), 100 (12), 98 (50), 85 (7), 84 (13), 77 (7), 75 (5), 69 (10), 63 (11).

7.10.4. 10*H*-Phenothiazin-3,7-dicarbonitril (11e**)**

Laborjournal: LB-550

In einem dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Argonatmosphäre 3,6-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**11d**) (1.85 g, 7.40 mmol, 1.00 Äq.) und dppf (41 mg, 0.0740 mmol, 1 mol%) in DMF (8 mL) und destillierten Wasser (0.300 mL) gelöst. Diese Mischung wurde 45 min lang mit Argon entgast. Daraufhin wurde Zink(II)cyanid (1.22 g, 10.4 mmol, 1.40 Äq.), Zink (Staub) (39 mg, 0.592 mmol, 8 mol%), Zink(II)acetat (130 mg, 0.592 mmol, 8 mol%) und Pd₂dba₃ (54 mg, 0.0592 mmol, 0.8 mol%) hinzugegeben. Die Suspension wurde 18 h lang bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C abgekühlt und in 100 mL einer NH₄Cl, NH₃, dest. H₂O (4:1:5) Mischung geschüttet. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit weiteren 100 mL einer NH₄Cl, NH₃, dest. H₂O (4:1:5) Mischung gewaschen. Danach wurde der erhaltene Feststoff mit 300 mL destillierten Wasser gewaschen, unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie (Dichlormethan) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 325 mg (1.30 mmol, 18 %) als gelber Feststoff erhalten.

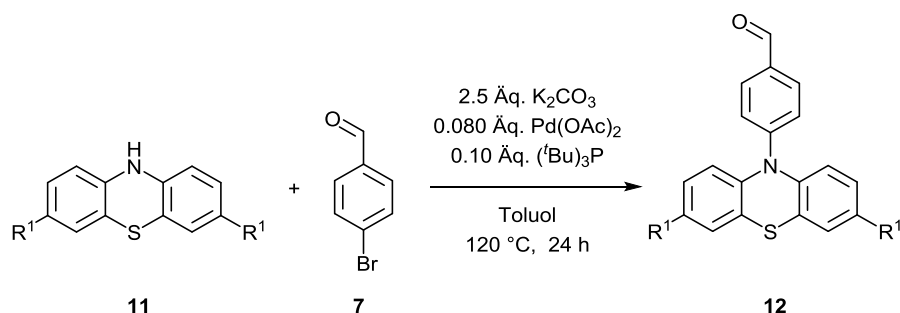
Smp.: >210 °C, Zersetzung.

R_f = 0.30 (Dichlormethan).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 6.81 (dd, *J*_{H-H} = 8.3 Hz, *J*_{H-H} = 1.9 Hz, 2 H), 7.33 (dd, *J*_{H-H} = 2.2 Hz, *J*_{H-H} = 2.2 Hz, 2 H), 7.38 (ddd, *J*_{H-H} = 8.3 Hz, *J*_{H-H} = 1.7 Hz, *J*_{H-H} = 1.7 Hz, 2 H), 8.84 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 100.9 (C_{quart.}), 106.9 (C_{quart.}), 116.1 (CH), 118.9 (C_{quart.}), 130.5 (CH), 133.3 (CH), 145.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 250 (16), 249 (M⁺, 55), 248 (8), 226 (6), 225 (16), 224 ([M-CN]⁺, 100), 223 (19), 222 (6), 217 ([M-(CN)₂-H]⁺, 26), 216 (5), 196 (7), 193 (10), 192 (61), 191 ([M-CN-S]⁺, 17), 179 (13), 165 (8), 164 (9), 153 (5), 152 (5), 112 (8), 84 (11), 66 (12).

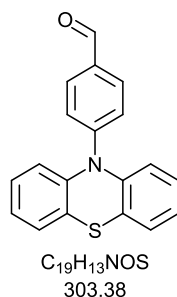
7.11. Synthese der 4-(Phenothiazin-10-yl)benzaldehydderivate **12****7.11.1. Allgemeine Synthesevorschrift V (AS V)^[92]**

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre das Phenothiazinderivat **11** (1.00 Äq.) in Toluol (0.500 M) vorgelegt. Zu der Lösung wurde 4-Brombenzaldehyd (**7**) (1.13 Äq.), Palladium(II)acetat (0.0800 Äq.), K₂CO₃ (2.50 Äq.) und Tri-*tert*-Butylphosphan (0.100 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei 120 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie auf feinem Kieselgel gereinigt.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 56 dargestellt.

Tabelle 56: Experimentelle Details zur Synthese der 4-(Phenothiazin-10-yl)benzaldehydderivate **12**.

#	Edukt 11	7	Pd(OAc) ₂	K ₂ CO ₃	(^t Bu) ₃ P	Produkt
11a						
1	1.99 g (10 mmol)	2.08 g (11.3 mmol)	186 mg (0.830 mmol)	3.45 g (25.0 mmol)	202 mg (1.00 mmol)	12a 70 % (2.12 g, 6.98 mmol)
11b						
2	1.56 g (5.00 mmol)	1.04 g (5.63 mmol)	93 mg (0.420 mmol)	1.73 g (12.5 mmol)	101 mg (0.50 mmol)	12b 40 % (834 mg, 2.00 mmol)
11c						
3	130 mg (0.50 mmol)	104 mg (0.563 mmol)	9 mg (0.0830 mmol)	173 mg (1.25 mmol)	10 mg (0.050 mmol)	12c 69 % (121 mg, 0.343 mmol)

7.11.2. 4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (12a)

Laborjournal: LB-451-2

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS V) wurden 2.12 g (6.98 mmol, 70 %) als hellgelber Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1 verwendet.

Smp.: 97 °C.

R_f = 0.23 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 7.25-7.19 (m, 4 H), 7.27 (dd, J_{H-H} = 8.0 Hz, J_{H-H} = 1.4 Hz, 2 H), 7.38-7.32 (m, 2 H), 7.46 (dd, J_{H-H} = 7.8 Hz, J_{H-H} = 1.5 Hz, 2 H), 7.85 (d, J_{H-H} = 8.8 Hz, 2 H), 9.91 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 119.2 (CH), 122.9 (C_{quart.}), 125.8 (CH), 126.8 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 132.1 (C_{quart.}), 132.2 (CH), 142.5 (C_{quart.}), 150.7 (C_{quart.}), 191.0 (CH).

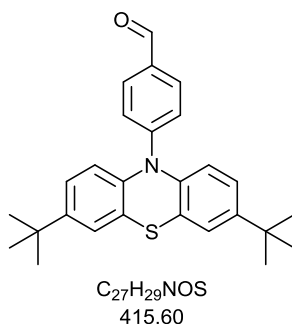
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 303 (M⁺, 3), 200 (14), 199 ([M-C₇H₅O]⁺, 100), 198 (19), 182 (12), 181 (12), 167 (64), 166 (C₁₂H₈N⁺, 22), 154 (14), 153 (8), 152 (10), 139 (6), 127 (5), 99 (7), 70 (7), 61 (6), 43 (36).

IR: $\tilde{\nu}$ 2988 (w), 2901 (w), 2814 (w), 2731 (w), 1699 (m), 1597 (m), 1559 (m), 1505 (m), 1456 (s), 1443 (s), 1304 (s), 1260 (s), 1229 (s), 1167 (s), 1125 (w), 1076 (w), 1034 (w), 918 (w), 828 (m), 814 (m), 777 (w), 741 (s), 694 (w), 679 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₁₃NOS (303.1): C 75.22, H 4.32, N 4.62, S 10.57. **Gef.:** C 75.01, H 4.24, N 4.70, S 10.67.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 254 (28600), 329 (17300).

E₀^{0/+1} = 850 mV, **E₀^{+1/+2}** = 1420 mV.

7.11.3. 4-(3,7-Di-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (12b)

Laborjournal: LB-499

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS V) wurden 834 mg (2.00 mmol, 40 %) als gelber Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1 verwendet.

Smp.: 148 °C.

R_f = 0.27 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.34 (s, 18 H), 7.18 (d, J_{H-H} = 8.8 Hz, 2 H), 7.33 (d, J_{H-H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.44 (dd, J_{H-H} = 8.4 Hz, J_{H-H} = 2.2 Hz, 2 H), 7.52 (d, J_{H-H} = 2.2 Hz, 2 H), 7.82-7.76 (m, 2 H), 9.87 (d, J_{H-H} = 1.4 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 31.7 (CH₃), 55.1 (C_{quart.}), 117.3 (CH), 125.7 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 131.6 (C_{quart.}), 132.3 (CH), 133.3 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 150.4 (C_{quart.}), 151.5 (C_{quart.}), 191.0 (CH).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 416 (7), 415 (M⁺, 25), 401 (8), 400 ([M-CH₃]⁺, 29), 370 ([M-(CH₃)₃]⁺, 5), 312 (6), 311 (7), 269 (14), 256 (10), 255 (50), 254 (5), 241 (18), 240 (C₁₈H₁₀N, 100), 239 (9), 225 (31), 224 (17), 223 (7), 212 (7), 199 (8), 193 (6), 192 (6), 191 (5), 165 (19), 106 (23), 105 (6).

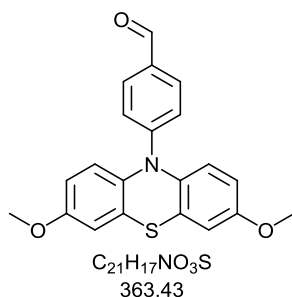
IR: $\tilde{\nu}$ 2961 (w), 2866 (w), 2727 (w), 1690 (m), 1605 (m), 1589 (s), 1566 (m), 1506 (s), 1476 (s), 1431 (w), 1393 (w), 1362 (w), 1308 (s), 1265 (s), 1167 (s), 1148 (m), 1028 (w), 924 (w), 880 (w), 820 (s), 745 (w), 696 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₇H₂₉NOS (415.2): C 78.03, H 7.03, N 3.37, S 7.71. **Gef.:** C 77.75, H 7.33, N 3.31, S 7.46.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 240 (23900), 255 (24800), 333 (21800).

E₀^{0/+1} = 720 mV, **E₀^{+1/+2}** = 1430 mV.

7.11.4. 4-(3,7-Dimethoxy-10H-phenothiazin-10-yl)benzaldehyd (12c)



Laborjournal: LB526

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS V) wurden 121 mg (0.343 mmol, 69 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 14:1 → 10:1 verwendet.

Smp.: 152 °C.

R_f = 0.17 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.87 (s, 6 H), 6.98-6.95 (m, 2 H), 7.03 (d, *J*_{H-H} = 2.8 Hz, 1 H), 7.04 (d, *J*_{H-H} = 2.8 Hz, 1 H), 7.14 (d, *J*_{H-H} = 2.8 Hz, 2 H), 7.51 (d, *J*_{H-H} = 8.7 Hz, 2 H), 7.70-7.66 (m, 2 H), 9.79 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 190.6 (C_{quart.}), 159.0 (C_{quart.}), 153.3 (C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 134.9 (C_{quart.}), 131.9 (CH), 130.1 (C_{quart.}), 129.7 (CH), 114.6 (CH), 114.3 (CH), 114.2 (CH), 56.1 (CH₃).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 364 (26), 363 (M⁺, 100), 349 (14), 348 (64), 320 (25), 305 (7), 277 (15), 276 (6), 258 (26), 215 (11), 182 (10), 181 (C₁₈H₁₀N⁺, 8), 167 (5), 149 (21), 85 (5), 57 (6).

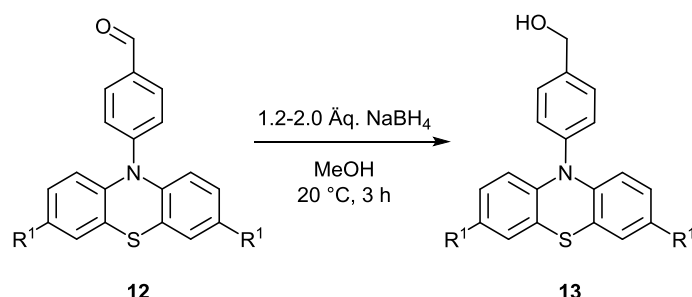
IR: $\tilde{\nu}$ 3114 (w), 2934 (w), 2830 (w), 1688 (s), 1582 (m), 1472 (m), 1441 (s), 1418 (m), 1364 (s), 1339 (w), 1329 (w), 1296 (s), 1234 (m), 1213 (s), 1190 (m), 1163 (w), 1128 (w), 1065 (m), 1034 (m), 1009 (m), 878 (w), 826 (w), 810 (s), 793 (m), 768 (m), 750 (s), 714 (m), 658 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₁H₁₇NO₃S (363.1): C 69.40, H 4.72, N 3.85, S 8.82. **Gef.:** C 69.34, H 4.65, N 3.55, S 8.84.

E₀^{0/+1} = 660 mV, **E₀^{+1/+2}** = 1220 mV.

7.12. Synthese der [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivate **13**

7.12.1. Allgemeine Synthesevorschrift VI (AS VI)

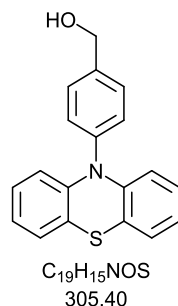


In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde das 4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzaldehydderivat **12** (1.0 Äq.) in Methanol (0.50 M) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde langsam Natriumborhydrid (1.2-2.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser (10 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase viermal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie gereinigt.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 57 dargestellt.

Tabelle 57: Experimentelle Details zur Synthese der [4-(Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivate **13**.

Eintrag	Edukt 12	NaBH ₄	Produkt 13 (isolierte Ausbeute)
1	12a	255 mg	13a
	1.46 g (4.80 mmol)	(9.64 mmol)	69 % (1.02 g, 3.34 mmol)
2	12b	240 mg	13b
	2.19 g (5.29 mmol)	(6.35 mmol)	79 % (1.74 g, 4.17 mmol)
3	12c	84 mg	13c
	668 mg (1.84 mmol)	(2.21 mmol)	75 % (504 mg, 1.38 mmol)

7.12.2. [4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanol (13a)

Laborjournal: LB-455

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VI) wurden 1.02 g (3.34 mmol, 69 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1 verwendet.

Smp.: 88 °C.

R_f = 0.40 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.93 (s, 1 H), 4.81 (s, 2 H), 6.22 (dd, J_{H-H} = 8.0 Hz, J_{H-H} = 1.5 Hz, 2 H), 6.88-6.79 (m, 4 H), 7.03 (dd, J_{H-H} = 7.4 Hz, J_{H-H} = 1.8 Hz, 2 H), 7.42-7.36 (m, 2 H), 7.64-7.57 (m, 2 H).

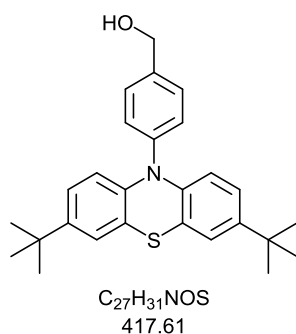
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 64.9 (CH₂), 116.3 (CH), 120.5 (C_{quart.}), 122.6 (CH), 126.87 (CH), 126.94 (CH), 129.3 (CH), 130.9 (CH), 140.5 (C_{quart.}), 140.9 (C_{quart.}), 144.3 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 306 (23), 305 (M⁺, 100), 288 ([M-OH]⁺, 12), 287 (6), 286 (11), 275 (5), 274 ([M-CH₂OH]⁺, 10), 273 (17), 256 (5), 254 (9), 243 (9), 242 (5), 241 (8), 199 (9), 198 (19), 197 (5), 167 (7), 166 (9).

IR: $\tilde{\nu}$ 3179 (w), 1589 (w), 1568 (w), 1512 (w), 1456 (s), 1441 (m), 1433 (w), 1331 (m), 1296 (w), 1202 (s), 1152 (s), 1105 (w), 1015 (m), 984 (w), 949 (w), 909 (w), 824 (s), 799 (s), 791 (s), 720 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₁₅NOS (305.1): C 74.73, H 4.95, N 4.59, S 10.50. **Gef.:** C 74.49, H 4.79, N 4.50, S 10.52.

***E*₀^{0/+1}** = 740 mV, ***E*₀^{+1/+2}** = 1590 mV.

7.12.3. [4-(3,7-Di-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl]methanol (13b)

Laborjournal: LB-536

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VI) wurden 1.74 mg (4.17 mmol, 79 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1 verwendet.

Smp.: 60 °C.

R_f = 0.18 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.23 (s, 18 H), 4.41 (t, J_{H-H} = 5.7 Hz, 1 H, OH), 4.77 (d, J_{H-H} = 5.8 Hz, 2 H), 6.16 (d, J_{H-H} = 8.6 Hz, 2 H), 6.92 (ddd, J_{H-H} = 8.6 Hz, J_{H-H} = 2.3 Hz, J_{H-H} = 0.8 Hz, 2 H), 7.06 (d, J_{H-H} = 2.3 Hz, 2 H), 7.37-7.33 (m, 2 H), 7.67-7.62 (m, 2 H).

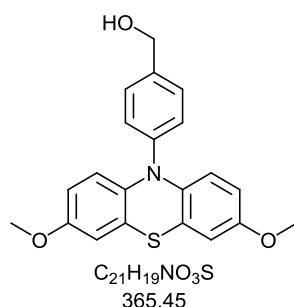
¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 31.5 (CH₃), 34.5 (C_{quart.}), 64.2 (CH₂), 116.6 (CH), 120.5 (C_{quart.}), 124.4 (CH), 124.6 (CH), 129.6 (CH), 131.2 (CH), 140.7 (C_{quart.}), 142.9 (C_{quart.}), 143.6 (C_{quart.}), 146.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 418 (28), 417 (M⁺, 100), 404 (8), 403 (27), 402 ([M-CH₃]⁺, 93), 387 ([M-(CH₃)₂]⁺, 17), 386 (9), 372 ([M-(CH₃)₃]⁺, 18), 371 (9), 357 (6), 346 (7), 208 (7), 198 (9), 194 (30), 184 (15), 179 (24), 167 (22), 166 (67), 155 (14), 152 (8), 127 (12), 85 (17), 84 (8), 71 (26), 70 (9), 69 (11), 57 (23), 56 (9), 55 (11), 43 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ 2959 (m), 2901 (w), 2866 (w), 1506 (w), 1478 (s), 1393 (w), 1362 (w), 1308 (m), 1265 (s), 1202 (w), 1123 (w), 1042 (w), 1017 (w), 924 (w), 862 (m), 812 (m), 721 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₇H₃₁NOS (417.2): C 77.66, H 7.48, N 3.35, S 7.68. **Gef.:** C 77.46, H 7.24, N 3.62, S 7.55.

E₀^{0/+1} = 590 mV, **E₀^{+1/+2}** = 1400 mV.

7.12.4. [4-(3,7-Dimethoxy-10*H*-phenothiazin-10-yl)phenyl]methanol (13c)

Laborjournal: LB-537

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VI) wurden 504 mg (1.38 mmol, 75 %) als farbloser Feststoff erhalten. Als Eluent wurde *n*-Hexan/Ethylacetat, 4:1 verwendet.

Smp.: 93 °C.

R_f = 0.05 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 3.74 (s, 6 H), 4.26 (t, *J*_{H-H} = 5.8 Hz, 1 H, OH), 4.68 (d, *J*_{H-H} = 5.8 Hz, 2 H), 6.52 (d, *J*_{H-H} = 8.9 Hz, 2 H), 6.63 (dd, *J*_{H-H} = 8.9 Hz, *J*_{H-H} = 2.9 Hz, 2 H), 6.77 (d, *J*_{H-H} = 2.9 Hz, 2 H), 7.21-7.17 (m, 2 H), 7.50-7.47 (m, 2 H).

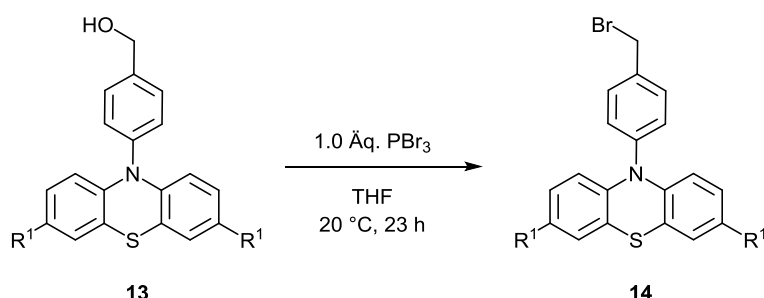
¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 55.9 (CH₃), 64.2 (CH₂), 113.1 (CH), 113.4 (CH), 121.1 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 126.9 (CH), 129.3 (CH), 138.5 (C_{quart.}), 141.1 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 156.8 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 366 (22), 365 (M⁺, 100), 351 (14), 350 (68), 322 (24), 307 (10), 279 (20), 278 (8), 260 (10), 259 (8), 258 (41), 248 (10), 247 (7), 243 (12), 216 (7), 215 (32), 200 (15), 172 (24), 149 (12), 89 (16), 77 (19).

IR: $\tilde{\nu}$ 2932 (w), 2872 (w), 1721 (w), 1613 (w), 1589 (m), 1491 (m), 1474 (s), 1437 (m), 1414 (w), 1281 (m), 1260 (s), 1207 (s), 1180 (m), 1053 (m), 1034 (s), 858 (m), 841 (m), 795 (m), 721 (w), 654 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₁H₁₉NO₃S (365.1): C 69.02, H 5.24, N 3.83, S 8.77. **Gef.:** C 69.26, H 5.12, N 3.82, S 8.93.

***E*₀^{0/+1}** = 570 mV, ***E*₀^{+1/+2}** = 1260 mV.

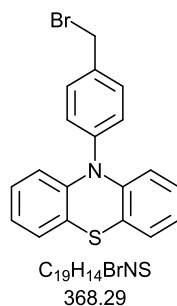
7.13. Synthese der 10-[4-(Brommethyl)phenyl]-10*H*-phenothiazinderivate **14****7.13.1. Allgemeine Synthesevorschrift VII (AS VII)**

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre das [4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivat **13** (1.0 Äq.) in THF (0.70 M) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde unter Lichtausschluss langsam Phosphortribromid (1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser (5.0 mL) beendet. Im Anschluss wurde unter die wässrige Phase unter Lichtausschluss viermal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Produkt wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 58 dargestellt.

Tabelle 58: Experimentelle Details zur Synthese der 10-[4-(Brommethyl)phenyl]-10*H*-phenothiazinderivate **14**.

Eintrag	Edukt 13	PBr ₃	Produkt 14
1	13a 31 mg (0.10 mmol)	10 µL (0.10 mmol)	14a
2	13b 42 mg (0.10 mmol)	10 µL (0.10 mmol)	14b

7.13.2. 10-[4-(Brommethyl)phenyl]-10*H*-phenothiazin (14a)

Laborjournal: LB-525

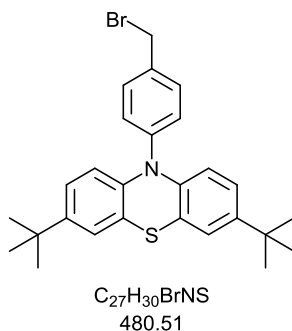
Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VII) wurde das Produkt quantitativ als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ 4.77 (s, 2 H), 6.34 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz, 2 H), 6.89 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz, 2 H), 6.96 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.6$ Hz, 2 H), 7.09 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 1.6$ Hz, 2 H), 7.40-7.38 (m, 2 H), 7.75-7.70 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, Aceton- d_6): δ 65.2 (CH_2), 118.0 (CH), 122.2 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 123.9 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 130.7 (CH), 132.5 (CH), 138.9 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 142.3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 144.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 369 ($\text{M}(^{81}\text{Br})^+$, 6), 367 ($\text{M}(^{79}\text{Br})^+$, 6), 289 (8), 288 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 36), 198 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}]^+$, 22), 154 (5), 137 (38), 135 (33), 109 (22), 108 (6), 107 (17), 106 (6), 95 (43), 93 (47), 90 (23), 89 (34), 83 (16), 82 (26), 81 (41), 80 (26), 79 (35), 65 (16), 55 (100).

ESI-MS (HR): $\text{C}_{19}\text{H}_{14}^{79}\text{BrNS}$ ber.: 367.0030, gef.: 367.0023.

7.13.3. 10-[4-(Brommethyl)phenyl]-3,7-di-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin (14b)

Laborjournal: LB-583

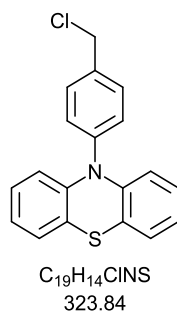
Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VII) wurde das Produkt quantitativ als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.25 (s, 18 H), 4.74 (s, 2 H), 6.32 (d, $J_{H-H} = 8.6$ Hz, 2 H), 7.00 (dd, $J_{H-H} = 8.6$ Hz, $J_{H-H} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.14 (d, $J_{H-H} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.35-7.31 (m, 2 H), 7.71-7.64 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-d₆): δ 31.5 (CH₃), 34.6 (C_{quart.}), 65.2 (CH₂), 116.9 (CH), 118.1 (CH), 122.6 (C_{quart.}), 124.8 (CH), 127.7 (C_{quart.}), 129.6 (CH), 130.6 (C_{quart.}), 132.3 (CH), 138.1 (C_{quart.}), 146.8 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 481 (M(⁸¹Br)⁺, 11), 479 (M(⁷⁹Br)⁺, 11), 401 (17), 400 ([M-Br]⁺, 53), 293 (8), 226 (7), 224 (6), 197 (8), 181 (26), 179 (7), 168 (9), 167 (44), 165 (13), 157 (11), 152 (6), 150 (10), 149 (94), 137 (100), 136 (17), 135 (99), 134 (14), 127 (13), 109 (16), 107 (12), 106 (8), 95 (10), 93 (13), 90 (8), 85 (11), 83 (28), 82 (41), 81 (23), 80 (37), 79 (20), 71 (22), 57 (15), 55 (58).

ESI-MS (HR): C₂₇H₃₀⁷⁹BrNS ber.: 479.1277, gef.: 479.1268.

7.14. 10-[4-(Chlormethyl)phenyl]-10*H*-phenothiazin (14d)

Laborjournal: LB-620

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre das [4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)phenyl]methanolderivat **13** (31 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in Dichlormethan (1.0 mL) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde unter Lichtausschluss langsam Thionylchlorid (9 µL, 0.12 mmol, 1.2 Äq.) und DMF (1 µL, 10 mol%) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser (5.0 mL) beendet. Im Anschluss wurde unter die wässrige Phase unter Lichtausschluss viermal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Produkt wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 4.84 (s, 2 H), 6.97-6.83 (m, 4 H), 6.31 (d, $J_{H-H} = 8.2$ Hz, 2 H), 7.08 (dd, $J_{H-H} = 7.6$ Hz, $J_{H-H} = 1.6$ Hz, 2 H), 7.42 (d, $J_{H-H} = 8.3$ Hz, 2 H), 7.76-7.70 (m, 2 H).

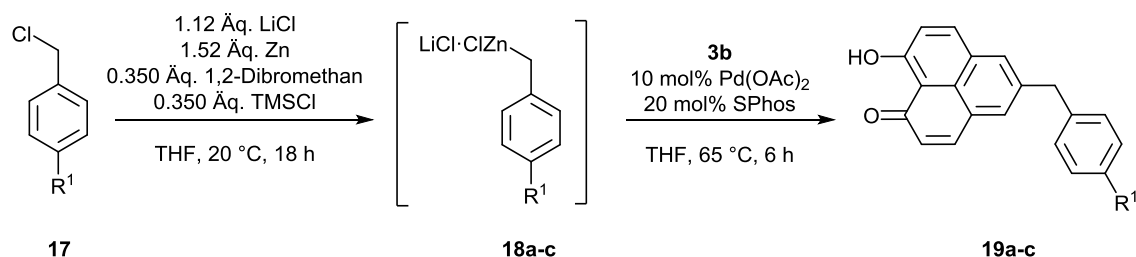
¹³C-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 36.2 (C_{quart.}), 46.2 (CH₂), 117.8 (CH), 121.9 (C_{quart.}), 123.8 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 132.1 (CH), 132.2 (CH), 138.7 (C_{quart.}), 142.0 (C_{quart.}), 144.8 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 325 ([M³⁷Cl]⁺, 17), 323 ([M³⁵Cl]⁺, 48), 289 (13), 288 ([M-Cl]⁺, 60), 170 (13), 154 (35), 152 (70), 139 (13), 128 (17), 115 (13), 108 (52), 107 (30), 95 (13), 77 ([C₆H₄]⁺, 100), 51 (30).

ESI-MS (HR): C₁₉H₁₄³⁵ClNS ber.: 323.0530, gef.: 323.0530.

7.15. Synthese der 5-{4-[(Hetero)aryl]benzyl}-9-hydroxyphenalenonderivaten **19**

7.15.1. Allgemeine Synthesevorschrift VIII der 5-[4-(Aryl)benzyl]-9-hydroxyphenalenonderivate **19a-c** (AS VIII)



In einem Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Lithiumchlorid (48 mg, 1.12 mmol, 1.12 Äq.) vorgelegt und eine Stunde lang bei 150 °C im Vakuum getrocknet, anschließend wurde elementares Zink (99 mg, 1.52 mmol, 1.52 Äq.) hinzugegeben und eine weitere Stunde lang bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Das Schlenkrohr wurde danach auf 20 °C abgekühlt, dreimal sekuriert und trockenes THF (4.00 mL), TMSCl (45 µL, 0.350 mmol, 0.350 Äq.) und 1,2-Dibromomethan (30 µL, 0.350 mmol, 0.350 Äq.) wurden hinzugeben. Nach 5 minütigem Rühren bei 20 °C wurde das entsprechende Benzylchloridderivat **17** (1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde 18 h lang bei 20 °C gerührt.

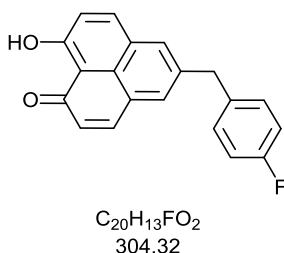
In einem weiteren ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde 5-Brom-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3b**) (69 mg, 0.250 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (2.00 mL) vorgelegt. Zu der Lösung wurde Palladium(II)acetat (6 mg, 10.0 mol%) und SPhos (21 mg, 20.0 mol%) hinzugegeben. Zu dieser Reaktionsmischung wurde die dekantierte Lösung aus dem ersten Schlenkrohr über eine Spitzenpumpe 1.5 h lang hinzugegeben, währenddessen wurde die Reaktionsmischung bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch weitere 4.5 h lang bei 65 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von Dichlormethan (5.00 mL), destilliertem Wasser (10.0 mL) und Salzsäure (37 %, 2.00 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert. Zur Isolation des elementaranalysenreinen Produkts wurde der Feststoff mit *n*-Pentan im Ultraschallbad suspendiert, das Lösungsmittel dekantiert und bei 70 °C 48 h lang unter vermindertem Druck getrocknet.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 59 dargestellt.

Tabelle 59: Experimentelle Details zur Synthese der 5-[4-(Aryl)benzyl]-9-hydroxyphenalenonderivate **19a-c**.

Eintrag	Edukt 17	Zwischen- produkt 18	Produkt (isolierte Ausbeute)
1	1-(Chlormethyl)-4-fluorbenzol (17a) 0.12 mL (1.0 mmol)	18a 54 % ^[a]	19a 70 % (53 mg, 0.18 mmol)
2	1-Brom-4-(chlormethyl)benzol (17b) 206 mg (1.0 mmol)	18b 66 % ^[a]	19b 82 % (76 mg, 0.21 mmol)
3	1-(Chlormethyl)-4-methoxybenzol (17c) 136 µL (1.0 mmol)	18c 94 % ^[a]	19c 70 % (56 mg, 0.18 mmol)

[a] Bestimmt durch das Edukt/Produkt Verhältnis im ¹H-NMR Spektrum.

7.15.2. 5-(4-Fluorbenzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (19a)

Laborjournal: LB-424

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VIII) wurden 53 mg (0.18 mmol, 70 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 142 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 4.20 (s, 2 H), 7.03-6.97 (m, 2 H), 7.15 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 7.23-7.18 (m, 2 H), 7.81 (s, 2 H), 8.02 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 15.85 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 40.9 (CH₂), 111.2 (C_{quart.}), 115.8 (CH), 124.0 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 130.5 (d, J_{C-F} = 7.7 Hz, CH), 133.3 (CH), 136.1 (d, J_{C-F} = 3.3 Hz, C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 140.9 (CH), 162.6 (C_{quart.}), 179.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 305 (19), 304 (M⁺, 100), 303 (28), 284 (6), 276 (18), 275 ([M-CH₂O]⁺, 29), 274 (6), 273 (9), 259 (7), 258 (5), 257 (15), 246 (6), 245 (6), 244 (8), 209 (12), 208 (6), 196 (12), 184 (6), 181 (8), 168 (7), 167 (6), 153 (5), 152 (14), 151 (10), 149 (20), 141 (6), 139 (11), 138 (8), 137 (10), 129 (7), 128 (9), 127 (6), 123 (9), 122 (9), 119 (6), 113 (9), 111 (8), 110 (10), 109 (46), 97 (7), 91 (8), 85 (10), 71 (13), 57 (14), 55 (9), 43 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ 3065 (w), 3046 (w), 2924 (w), 2359 (w), 1634 (s), 1597 (s), 1508 (s), 1435 (w), 1362 (m), 1302 (w), 1269 (m), 1240 (m), 1215 (s), 1161 (m), 1144 (m), 1099 (w), 1017 (w), 986 (w), 932 (m), 918 (w), 897 (s), 835 (s), 762 (m), 716 (m), 694 (s) cm⁻¹.

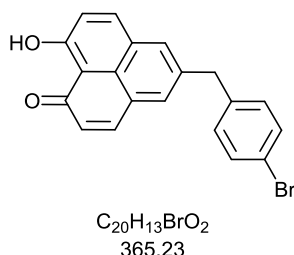
Analyse ber. für C₂₀H₁₃FO₂ (304.1): C 78.94, H 4.31. **Gef.:** C 78.70, H 4.24.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 240 (23900), 260 (10800), 353 (16200), 420 (5900), 445 (6200).

Fluoreszenz (MeCN, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 456 nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu}$ = 500 cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** Φ_f = <1 %.

$E_0^{0/-1}$ = -1140 mV.

7.15.3. 5-(4-Brombenzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (19b)

Laborjournal: LB-469

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VIII) wurden 76 mg (0.21 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 82 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 163 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 4.18 (s, 2 H), 7.11 (d, J_{H-H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.16 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 7.44 (d, J_{H-H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.80 (s, 2 H), 8.02 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 15.85 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 41.1 (CH₂), 111.2 (C_{quart.}), 120.6 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 125.1 (C_{quart.}), 125.8 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 130.8 (CH), 132.0 (CH), 133.2 (CH), 136.6 (C_{quart.}), 139.5 (C_{quart.}), 140.9 (CH), 179.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 337 (19), 366 (M(⁸¹Br)⁺, 100), 365 (28), 364 (M(⁷⁹Br)⁺, 100), 363 (6), 336 (5), 313 (16), 286 (16), 285 (64), 284 (27), 283 (11), 276 (19), 274 (19), 267 (6), 258 (14), 257 (65), 256 (20), 255 (27), 248 (6), 246 (8), 240 (10), 239 (35), 229 (13), 228 (11), 227 (15), 226 (25), 215 (6), 209 (24), 202 (6), 200 (5), 181 (14), 169 (5), 167 (6), 153 (7), 152 (22), 151 (8), 150 (5), 143 (8), 142 (18), 139 (20), 128 (21), 119 (25), 114 (12), 113 (35), 112 (7), 101 (16), 100 (9), 89 (6), 88 (6), 69 (7).

IR: $\tilde{\nu}$ 3071 (w), 2922 (w), 1634 (s), 1584 (s), 1558 (m), 1485 (m), 1456 (m), 1362 (m), 1269 (w), 1234 (s), 1153 (m), 1107 (w), 1092 (w), 1069 (w), 1011 (m), 974 (w), 918 (w), 893 (m), 881 (m), 833 (s), 810 (s), 797 (m), 783 (m), 725 (w), 692 (s), 644 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₀H₁₃BrO₂·0.33 H₂O (364.0 + 5.9): C 64.71, H 3.71. **Gef.:** C 64.80, H 3.65.

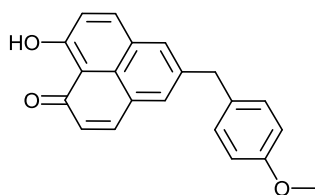
UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 241 (33500), 260 (14700), 269 (13600), 352 (20200), 421 (7600), 445 (8100).

Fluoreszenz (MeCN, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 458 nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu}$ = 600 cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** Φ_f = <1 %.

$E_0^{0/-1}$ = -1160 mV.

7.15.4. 9-Hydroxy-5-(4-methoxybenzyl)-1H-phenalen-1-on (19c)



C₂₁H₁₆O₃
316.36

Laborjournal: LB-445

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS VIII) wurden 53 mg (0.18 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 70 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 107 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 15.86 (s, 1 H), 8.02 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.83 (s, 2 H), 7.16 (dd, $J_{H-H} = 8.9$ Hz, $J_{H-H} = 4.4$ Hz, 4 H), 6.89-6.85 (m, 2 H), 4.18 (s, 2 H), 3.80 (s, 3 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 40.8 (CH₂), 55.4 (CH₃), 114.3 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.0 (C_{quart.}), 130.1 (CH), 132.6 (C_{quart.}), 133.4 (CH), 137.8 (C_{quart.}), 141.0 (CH), 158.4 (C_{quart.}), 179.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 317 (22), 316 (M⁺, 100), 315 (24), 301 (7), 288 (6), 287 (8), 286 (8), 285 (32), 284 (8), 273 (8), 272 (8), 271 (7), 256 (7), 255 (8), 246 (8), 245 (7), 244 (10), 243 (6), 242 (6), 239 (6), 227 (5), 226 (6), 215 (6), 209 (7), 165 (10), 164 (8), 152 (8), 149 (16), 144 (6), 139 (6), 137 (7), 122 (9), 121 (35), 113 (11), 84 (10), 83 (6), 71 (8), 69 (7), 57 (8), 55 (7), 49 (8), 43 (6), 41 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 3007 (w), 2961 (w), 2922 (w), 2841 (w), 1634 (s), 1597 (s), 1510 (s), 1458 (m), 1437 (m), 1364 (w), 1344 (w), 1302 (m), 1234 (s), 1177 (m), 1161 (m), 1144 (w), 1107 (w), 1034 (s), 980 (w), 910 (w), 889 (m), 835 (s), 806 (m), 787 (m), 748 (w), 721 (w), 692 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₁H₁₅O₃·0.33 H₂O (316.1 + 5.9): C 78.24, H 5.21. **Gef.:** C 78.43, H 5.32.

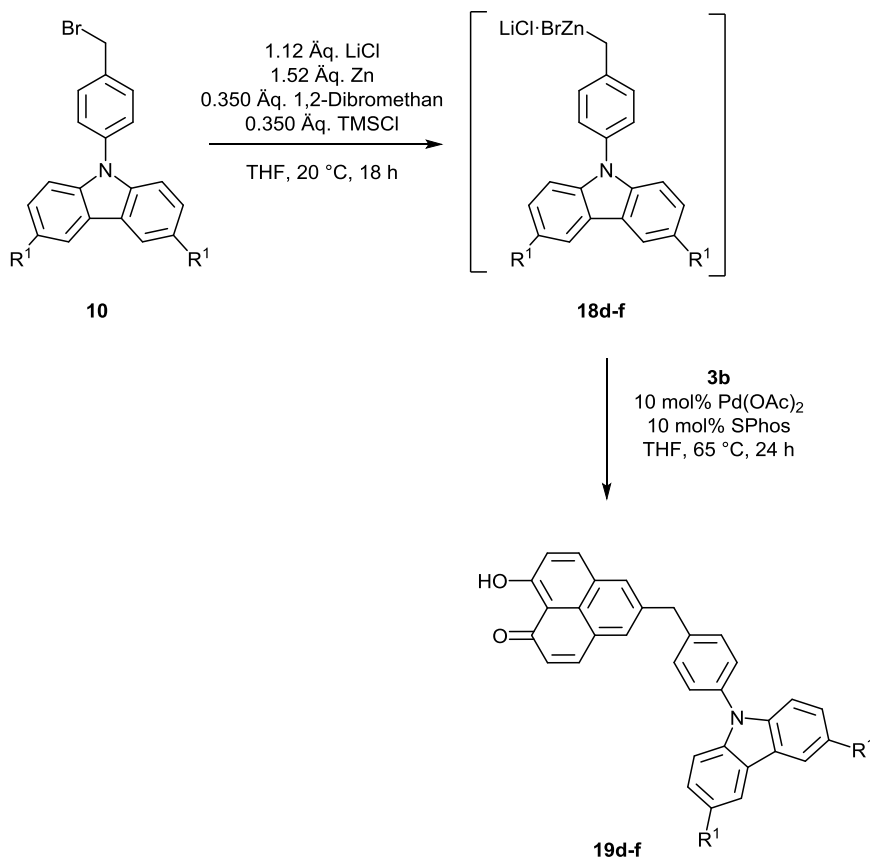
UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 241 (36000), 268 (14700), 354 (21700), 421 (7900), 446 (8500).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 461$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 800$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = <1$ %.

$E_0^{0/-1} = -1170$ mV, $E_0^{0/+1} = 1780$ mV.

7.15.5. Allgemeine Synthesevorschrift IX der 5-[4-(9H-Carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on-derivate 19d-f (AS IX)



In einem Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Lithiumchlorid (24 mg, 0.560 mmol, 1.12 Äq.) vorgelegt und eine Stunde lang bei 150 °C im Vakuum getrocknet, anschließend wurde elementares Zink (50 mg, 0.760 mmol, 1.52 Äq.) hinzugegeben und eine weitere Stunde lang bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Das Schlenkrohr wurde danach auf 20 °C abgekühlt, dreimal sekuriert und trockenes THF (2.00 mL), TMSCl (22 µL, 0.175 mmol, 0.350 Äq.) und 1,2-Dibromethan (15 µL, 0.350 mmol, 0.350 Äq.) wurden hinzugeben. Nach 5 minütigem Rühren bei 20 °C wurde das entsprechende 9-[4-(Bromomethyl)phenyl]carbazolderivat **10** (1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde 18 h lang bei 20 °C gerührt.

In einem weiteren ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde 5-Brom-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (**3b**) (69 mg, 0.250 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (2.00 mL) vorgelegt. Zu der Lösung wurde Palladium(II)acetat (6 mg, 10.0 mol%) und SPhos (21 mg, 20.0 mol%) hinzugegeben. Zu dieser Reaktionsmischung wurde die dekantierte Lösung aus dem ersten Schlenkrohr über eine Spitzenpumpe 1.5 h lang hinzugegeben, währenddessen wurde die Reaktionsmischung bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch weitere 22.5 h lang bei 65 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von Dichlormethan (5.00 mL), destilliertem Wasser (10.0 mL) und Salzsäure (37 %, 2.00 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit

wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Reversed Phase RP-18, 1:1 MeCN:H₂O → MeCN) gereinigt.

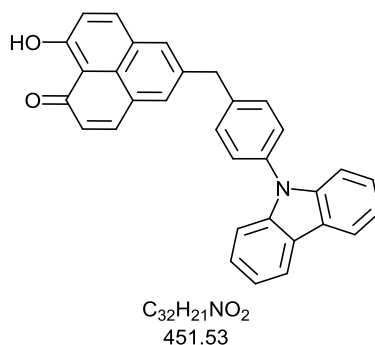
Die experimentellen Details sind in Tabelle 60 dargestellt.

Tabelle 60: Experimentelle Details zur Synthese der 5-[4-(9*H*-Carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-nderivate **19d-f**.

Eintrag	Edukt 10	Zwischen- produkt 18	Produkt 19 (isolierte Ausbeute)
1	10a 168 mg (0.500 mmol)	18d 92 % ^[a]	19d 72 % (82 mg, 0.180 mmol)
2	10b 224 mg (0.500 mmol)	18e 80 % ^[a]	19e 61 % (87 mg, 0.160 mmol)
3	10c 198 mg (0.500 mmol)	18f 81 % ^[a]	19f 58 % (74 mg, 0.150 mmol)

[a] Bestimmt durch das Edukt/Produkt Verhältnis im ¹H-NMR Spektrum.

7.15.6. 5-[4-(9H-Carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (19d)



Laborjournal: LB-449

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS IX) wurden 82 mg (0.18 mmol, davon 0.20 Äq. Wasser, 72 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 259 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 4.36 (s, 2 H), 7.19 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 7.30-7.27 (m, 2 H), 7.42-7.36 (m, 4 H), 7.47 (d, J_{H-H} = 8.1 Hz, 2 H), 7.52 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 2 H), 7.94 (s, 2 H), 8.09 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 8.14 (d, J_{H-H} = 7.7 Hz, 2 H), 15.89 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 41.4 (CH₂), 109.8 (CH), 111.2 (C_{quart.}), 120.1 (CH), 120.5 (CH), 123.5 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 125.8 (C_{quart.}), 126.0 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 127.5 (CH), 130.4 (CH), 133.4 (CH), 136.3 (C_{quart.}), 136.8 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 140.95 (CH), 140.97 (C_{quart.}), 179.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 453 (7), 452 (35), 451 (M⁺, 100), 285 (8), 284 (6), 256 (12), 255 (8), 254 (9), 241 (5), 239 (7), 226 (21), 211 (9).

IR: $\tilde{\nu}$ 3043 (w), 2963 (w), 2920 (w), 2361 (w), 1939 (w), 1632 (s), 1595 (s), 1558 (m), 1516 (s), 1477 (m), 1452 (s), 1418 (w), 1366 (m), 1335 (m), 1314 (w), 1267 (w), 1233 (s), 1184 (w), 1165 (m), 1144 (w), 1105 (m), 1022 (w), 930 (w), 914 (w), 893 (m), 833 (m), 812 (m), 746 (s), 723 (s), 692 (m), 638 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₃₂H₂₁NO₂·0.2 H₂O (451.2 + 3.6): C 84.45, H 4.74, N 3.08. **Gef.:** C 84.39, H 4.82, N 3.02.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 239 (73400), 260 (29300), 285 (19900), 292 (21500), 353 (21600), 421 (7600), 446 (8200).

Fluoreszenz (MeCN, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 461 nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu}$ = 800 cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** Φ_f = <1 %.

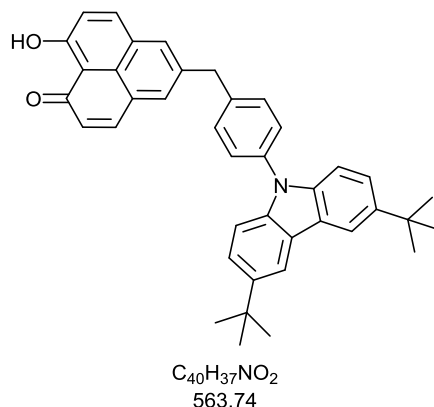
$E_0^{0/-1}$ = -1160 mV, $E_0^{0/+1}$ = 1290 mV.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Kristallfarbe und -gestalt	Gelbe Plättchen
Kristallabmessungen [mm ³]	0.05 · 0.10 · 0.10
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
Gitterparameter	$a = 13.770 (8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 62.932 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 90.00^\circ$ $c = 10.370 (8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	8986.60 (10)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	16
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.335
Messtemperatur [K]	100 (2)
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II CCD area detector
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Mo-K _α , $\lambda = 0.71073$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.083
<i>F</i> (000)	3776
Messbereich θ [°]	4.96 bis 56.22
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 16, -78 \leq k \leq 78, -12 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	37054
Unabhängige Reflexe	4484
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4095
Verfeinerungsmethode	SHELXL-2008/7 (Sheldrick, 2008)
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4484 / 1 / 217
Max. <i>shift/standard uncertainty</i> (s. u.)	0.000
<i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[a, b]	$R_1 = 0.0528$ $wR_2 = 0.1290$
<i>R</i> -Werte (alle Daten) ^[a, b]	$R_1 = 0.0587, wR_2 = 0.1261$
<i>GooF</i> ^c	1.116
Wichtungsschema	0.036
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	$a = 0.416, b = -0.239$
Vollständigkeit [%]	99.9

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, [b] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$, $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2]/3$, [c] $GooF = S = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m - n)\}^{0.5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

**7.15.7. 5-[4-(3,6-Di-*tert*-butyl-9*H*-carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on
(19e)**



Laborjournal: LB-543

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS IX) wurden 87 mg (0.16 mmol, 61 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 216 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.46 (s, 18 H), 4.35 (s, 2 H), 7.20 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.34 (dd, $J_{H-H} = 8.6$ Hz, $J_{H-H} = 0.6$ Hz, 2 H), 7.45-7.42 (m, 4 H), 7.52-7.49 (m, 2 H), 7.95 (s, 2 H), 8.10 (d, $J_{H-H} = 9.2$ Hz, 2 H), 8.13 (dd, $J_{H-H} = 2.0$ Hz, $J_{H-H} = 0.6$ Hz, 2 H), 15.89 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 32.2 (CH₃), 34.9 (C_{quart.}), 41.4 (CH₂), 109.3 (CH), 111.3 (C_{quart.}), 116.4 (CH), 123.5 (C_{quart.}), 123.7 (CH), 124.1 (CH), 125.9 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 130.3 (CH), 133.5 (CH), 136.8 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 139.27 (C_{quart.}), 139.33 (C_{quart.}), 141.0 (CH), 143.0 (C_{quart.}), 179.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 564 (38), 563 (M⁺, 86), 550 (10), 549 (41), 548 ([M-CH₃]⁺, 100), 493 (5), 492 ([M-(C(CH₃)₃)-CH₃]⁺, 15), 354 (8), 282 (16), 275 (23), 274 (86), 267 (8), 266 (39), 260 (7), 259 (10), 253 (21), 251 (8), 246 (9), 245 (9), 239 (10), 233 (9), 226 (7), 210 (11), 209 ([C₁₄H₉O₂]⁺, 51), 181 (9), 159 (8), 57 (29).

IR: $\tilde{\nu}$ 2959 (m), 2903 (w), 2866 (w), 1636 (m), 1601 (m), 1514 (s), 1487 (m), 1474 (m), 1364 (m), 1327 (w), 1296 (m), 1263 (m), 1234 (s), 1167 (w), 1150 (m), 1105 (w), 1034 (w), 924 (w), 889 (m), 878 (m), 839 (m), 810 (s), 785 (w), 741 (w), 692 (m), 652 (m) cm⁻¹.

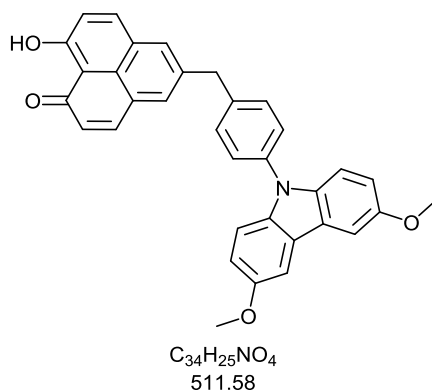
Analyse ber. für C₄₀H₃₇NO₂ (563.3): C 85.22, H 6.62, N 2.48. **Gef.:** C 85.26, H 6.73, N 2.32.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 242 (77800), 296 (29400), 352 (24600), 420 (8300), 443 (8800).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 466$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1100$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = <1$ %.

$E_0^{0/-1} = -1160$ mV, $E_0^{0/+1} = 1160$ mV.

7.15.8. 5-[4-(3,6-Dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)benzyl]-9-hydroxy-1H-phenalen-1-on (19f)


Laborjournal: LB-580

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS IX) wurden 74 mg (0.15 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 58 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 100 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.94 (s, 6 H), 4.34 (s, 2 H), 7.02 (dd, $J_{H-H} = 8.9$ Hz, $J_{H-H} = 2.5$ Hz, 2 H), 7.19 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.32 (d, $J_{H-H} = 8.9$ Hz, 2 H), 7.43 (d, $J_{H-H} = 8.4$ Hz, 2 H), 7.51-7.47 (m, 2 H), 7.54 (d, $J_{H-H} = 2.5$ Hz, 2 H), 7.94 (s, 2 H), 8.09 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 15.88 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 41.4 (CH₂), 56.3 (CH₃), 103.0 (CH), 110.8 (CH), 111.2 (C_{quart.}), 115.3 (CH), 123.7 (C_{quart.}), 124.1 (CH), 125.8 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 127.0 (CH), 133.5 (CH), 134.7 (CH), 136.4 (C_{quart.}), 136.7 (C_{quart.}), 136.9 (C_{quart.}), 139.3 (C_{quart.}), 141.0 (CH), 154.2 (C_{quart.}), 179.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 512 (39), 511 (M⁺, 100), 497 (19), 496 ([M-CH₃]⁺, 55), 425 (11), 395 (11), 379 (7), 317 (15), 313 (13), 302 (16), 256 (12), 255 (51), 248 (46), 234 (15), 233 (15), 228 (7), 226 (8), 220 (10), 212 (9), 209 (17), 198 (17), 184 (6), 183 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 2828 (w), 1632 (m), 1597 (m), 1514 (m), 1487 (m), 1464 (s), 1431 (m), 1329 (m), 1204 (s), 1175 (w), 1153 (s), 1107 (m), 1030 (m), 928 (w), 835 (m), 789 (m), 692 (m), 660 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₃₄H₂₅NO₄·0.33 H₂O (511.2 + 5.9): C 78.45, H 5.03, N 2.69. **Gef.:** C 78.15, H 5.10, N 2.60.

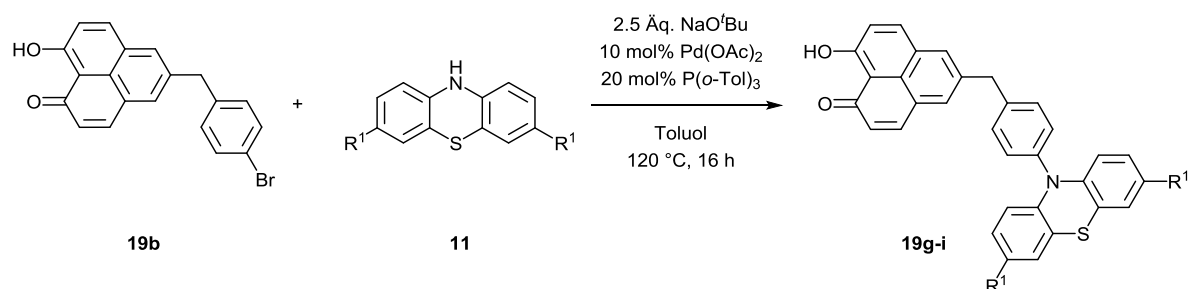
UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 231 (64400), 268 (22700), 309 (29300), 353 (25100), 418 (8500), 442 (9100).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 466$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1200$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = <1$ %.

$E_0^{0/-1} = -1160$ mV, $E_0^{0/+1} = 940$ mV, $E_0^{+1/+2} = 1630$ mV.

7.15.9. Allgemeine Synthesevorschrift X der 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-derivate **19g-i** (AS X)

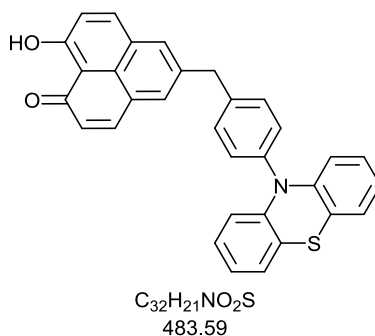


In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Natrium-*tert*-butanolat (2.5 Äq.) in der Glove Box vorgelegt. Anschließend wurden 5-(4-Brombenzyl)-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**19b**) (1.0 Äq.), das 10*H*-Phenothiazinderivat (**11**) (1.2 Äq.), Palladium(II)acetat (10 mol%), Tri(*o*-tolyl)-phosphan (20 mol%) und Toluol (0.9 M) hinzugegeben. Daraufhin wurde die Suspension 16 h lang bei 120 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Dichlormethan (5.00 mL) und destilliertem Wasser (10.0 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10.0 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Reversed Phase RP-18, 1:1 MeCN:H₂O → MeCN) gereinigt.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 61 dargestellt.

Tabelle 61: Experimentelle Details zur Synthese der 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on-derivate **19g-i**.

Eintrag	NaO ^t Bu	19b	11	Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -Tol) ₃	Produkt 19 (isolierte Ausbeute)
1	60 mg (0.63 mmol)	91 mg (0.25 mmol)	11a	6 mg	15 mg	19g
			60 mg (0.30 mmol)			71 % (86 mg, 0.18 mmol)
2	60 mg (0.63 mmol)	91 mg (0.25 mmol)	11b	6 mg	15 mg	19h
			94 mg (0.30 mmol)			68 % (103 mg, 0.17 mmol)
3	39 mg (0.40 mmol)	60 mg (0.16 mmol)	11c	4 mg	10 mg	19i
			51 mg (0.20 mmol)			70 % (61 mg, 0.11 mmol)

7.15.10. 5-[4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (19g)


Laborjournal: LB-635

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS X) wurden 86 mg (0.18 mmol, 71 %) als rote Kristalle isoliert.

Smp.: 220 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 4.33 (s, 2 H), 6.22 (dd, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, $J_{H-H} = 1.3$ Hz, 2 H), 6.85-6.74 (m, 4 H), 6.98 (dd, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{H-H} = 1.7$ Hz, 2 H), 7.14 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.31 (d, $J_{H-H} = 8.3$ Hz, 2 H), 7.49 (d, $J_{H-H} = 8.3$ Hz, 2 H), 7.97 (s, 2 H), 8.11 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 15.91 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 41.7 (CH₂), 111.5 (C_{quart.}), 116.7 (CH), 120.9 (C_{quart.}), 123.0 (CH), 124.3 (CH), 125.4 (C_{quart.}), 126.1 (C_{quart.}), 126.5 (C_{quart.}), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 131.4 (CH), 131.7 (CH), 134.0 (CH), 137.4 (C_{quart.}), 139.8 (C_{quart.}), 141.4 (CH), 144.8 (C_{quart.}), 179.5 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 485 (12), 484 (36), 483 (M⁺, 100), 393 (9), 289 (8), 288 (33), 286 (6), 255 (5), 254 (6), 242 (8), 241 (28), 227 (9), 211 (6), 210 (8), 209 (8), 199 (7), 198 (31), 197 (9), 196 (5), 154 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 2972 (w), 2920 (w), 2855 (w), 1632 (m), 1593 (s), 1568 (m), 1505 (w), 1460 (s), 1440 (s), 1431 (s), 1358 (w), 1312 (s), 1298 (m), 1262 (s), 1246 (m), 1221 (m), 1157 (s), 1099 (m), 1047 (m), 1018 (w), 920 (m), 891 (s), 841(s), 752 (w), 735 (s), 727 (s), 692 (m), 637 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₃₂H₂₁NO₂S (483.1): C 79.48, H 4.38, N 2.90, S 6.63. **Gef.:** C 79.31, H 4.39, N 3.02, S 6.61.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 256 (50000), 338 (11400), 353 (18200), 420 (6200), 445 (6600).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 466$ nm.

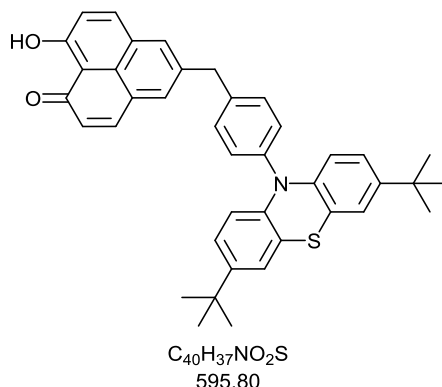
Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1000$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = <1$ %.

$E_0^{0/-1} = -1160$ mV, $E_0^{0/+1} = 710$ mV.

Röntgenkristallstrukturanalyse:

Kristallfarbe und -gestalt	Orange Plättchen
Kristallabmessungen [mm ³]	0.10 · 0.10 · 0.07
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterparameter	$a = 9.2906 (9) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.703 (4)^\circ$ $b = 10.009 (10) \text{ \AA}$ $\beta = 92.576 (4)^\circ$ $c = 12.676 (12) \text{ \AA}$ $\gamma = 103.565 (3)^\circ$
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	1134.82 (19)
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.415
Messtemperatur [K]	140 (2)
Messgerät	Bruker Kappa APEX-II CCD area detector
Strahlung und Wellenlänge [Å]	Cu-K _α , $\lambda = 1.54178$
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.523
$F(000)$	504
Messbereich θ [°]	4.910 bis 62.474
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	9674
Unabhängige Reflexe	3586
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3354
Verfeinerungsmethode	SHELXL-2008/7 (Sheldrick, 2008)
Daten / <i>restraints</i> / Parameter	3586 / 0 / 325
Max. <i>shift/standard uncertainty</i> (s. u.)	0.000
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$] ^[a, b]	$R_1 = 0.0391$ $wR_2 = 0.1054$
R -Werte (alle Daten) ^[a, b]	$R_1 = 0.0415$ $wR_2 = 0.1076$
$GooF^c$	1.020
Wichtungsschema	0.0603
Restelektronendichte (max.; min.) [e·Å ⁻³]	$a = 0.438, b = -0.221$
Vollständigkeit [%]	98.5

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, [b] $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P]$, $P = [\max(0, F_o^2) + 2F_c^2] / 3$, [c] $GooF = S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (m - n)\}^{0.5}$; m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der Parameter.

7.15.11. 5-[4-(3,7-Di-*tert*-butyl-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (19h)


Laborjournal: LB-636

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS X) wurden 103 mg (0.17 mmol, davon 0.33 Äq. Wasser, 68 %) als rote Kristalle isoliert.

Smp.: 198 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 1.13 (s, $J_{H-H} = 2.0$ Hz, 18 H), 4.25 (s, 2 H), 6.10 (d, $J_{H-H} = 8.6$ Hz, 2 H), 6.80-6.75 (m, 2 H), 6.97-6.94 (m, 2 H), 7.08 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.20 (d, $J_{H-H} = 8.3$ Hz, 2 H), 7.38 (d, $J_{H-H} = 8.3$ Hz, 2 H), 7.89 (s, 2 H), 8.04 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 15.83 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 30.9 (CH₃), 33.9 (C_{quart.}), 41.2 (CH₂), 111.0 (C_{quart.}), 115.9 (CH), 120.1 (C_{quart.}), 123.6 (CH), 123.7 (CH), 125.6 (C_{quart.}), 125.9 (C_{quart.}), 126.6 (CH), 130.8 (CH), 131.0 (CH), 133.4 (CH), 137.0 (C_{quart.}), 139.8 (C_{quart.}), 140.3 (C_{quart.}), 140.9 (CH), 141.8 (C_{quart.}), 145.6 (C_{quart.}), 178.9 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 596 (39), 595 (M⁺, 100), 581 (16), 580 ([M-CH₃]⁺, 31), 356 (11), 299 (10), 298 (31), 290 (15), 283 (14), 282 (68), 280 (8), 275 (28), 269 (6), 268 (9), 265 (6), 264 (12), 262 (8), 255 (7), 250 (6), 246 (6), 239 (6), 238 (9), 210 (9), 209 ([9-HP+CH₂]⁺, 21).

IR: $\tilde{\nu}$ 2959 (s), 2901 (w), 1632 (m), 1597 (m), 1470 (s), 1393 (s), 1362 (m), 1304 (w), 1263 (s), 1240 (s), 1167 (w), 1146 (w), 1020 (w), 893 (m), 862 (m), 843 (m), 814 (s), 696 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₄₀H₃₇NO₂S·0.33 H₂O (595.3 + 5.9): C 79.83, H 6.31, N 2.33, S 5.33.

Gef.: C 79.72, H 6.16, N 2.45, S 5.16.

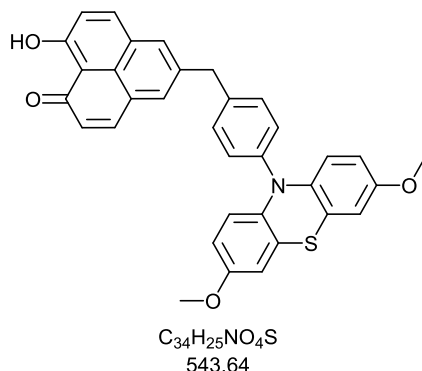
UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 243 (36600), 259 (52300), 353 (16900), 419 (6300), 445 (6600).

Fluoreszenz (MeCN, $\lambda_{exc} = 420$ nm): $\lambda_{max} = 466$ nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu} = 1000$ cm⁻¹, **Fluoreszenzquantenausbeute:** $\Phi_f = <1$ %.

$E_0^{0/-1} = -1160$ mV, $E_0^{0/+1} = 590$ mV, $E_0^{+1/+2} = 1400$ mV.

7.15.12. 5-[4-(3,7-Dimethoxy-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzyl]-9-hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (19i)



Laborjournal: LB-642

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS X) wurden 61 mg (0.11 mmol, 70 %) als rote Kristalle isoliert.

Smp.: 173 °C.

1H -NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 3.71 (s, 6 H), 4.22 (s, 2 H), 6.63-6.53 (m, 4 H), 6.73 (d, J_{H-H} = 2.8 Hz, 2 H), 7.13-7.09 (m, 4 H), 7.29 (d, J_{H-H} = 8.4 Hz, 2 H), 7.88 (s, 2 H), 8.03 (d, J_{H-H} = 9.3 Hz, 2 H), 15.89 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ 41.5 (CH_2), 56.1 (CH_3), 111.5 ($C_{quart.}$), 112.9 (CH), 113.1 (CH), 121.7 (CH), 124.2 (CH), 125.6 (CH), 126.0 ($C_{quart.}$), 126.4 ($C_{quart.}$), 127.2 ($C_{quart.}$), 131.0 (CH), 133.8 (CH), 137.8 ($C_{quart.}$), 137.9 ($C_{quart.}$), 138.0 ($C_{quart.}$), 141.4 (CH), 143.0 ($C_{quart.}$), 156.5 ($C_{quart.}$), 179.4 ($C_{quart.}$).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 544 (14), 543 (M^+ , 100), 529 (14), 528 (33), 425 (12), 305 (21), 303 (17), 293 (11), 272 (12), 271 (38), 264 (11), 259 (22), 258 (63), 250 (12), 244 (14), 243 (20), 229 (16), 221 (18), 215 (31), 209 (33), 204 (11), 201 (10), 200 (15), 182 (11), 186 (11), 185 (36), 183 (37), 181 (12), 172 (18), 165 (11), 152 (15), 149 (11), 135 (11), 129 (10), 122 (22), 121 (75), 120 (33), 111 (10), 105 (51), 104 (51), 103 (19), 98 (10), 97 (16), 95 (12), 93 (11), 85 (13), 83 (19), 77 (37).

IR: $\tilde{\nu}$ 2927 (w), 2832 (w), 1634 (m), 1593 (m), 1472 (s), 1435 (s), 1418 (w), 1281 (s), 1261 (s), 1230 (m), 1207 (s), 1165 (w), 1055 (s), 1036 (s), 895 (w), 860 (s), 845 (s), 797 (m), 731 (m), 698 (m) cm^{-1} .

ESI-MS (HR): $C_{34}H_{25}NO_4S$ ber.: 543.1499, gef.: 543.1504.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]): 242 (45300), 256 (39400), 353 (18800), 421 (6000), 446 (6300).

Fluoreszenz (MeCN, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 466 nm.

Stokes Shift: $\Delta\tilde{\nu}$ = 1000 cm^{-1} , **Fluoreszenzquantenausbeute:** Φ_f = <1 %.

$$E_0^{0/-1} = -1160 \text{ mV}, E_0^{0/+1} = 510 \text{ mV}, E_0^{+1/+2} = 1200 \text{ mV}, E_0^{+2/+3} = 1900.$$

7.16. Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**

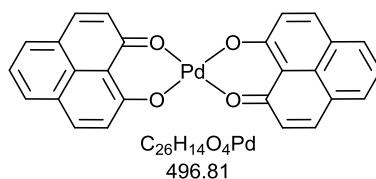
7.16.1. Allgemeine Synthesevorschrift XI (AS XI)^[34]

In einem Rundkolben wurde Kaliumhydroxid (2.0 Äq.) in Methanol (4.5 mL) gelöst, danach wurde das 9-Hydroxyphenalenonderivat **3/5/19** (0.50 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde 4 h lang bei 20 °C gerührt, dabei bildete sich ein Niederschlag. In einem weiteren Rundkolben wurde K₂PdCl₄ (82 mg, 0.25 mmol, 0.50 Äq.) in destillierten Wasser (4.0 mL) gelöst und anschließend zu der ersten Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h lang bei 20 °C gerührt. Das Derivat **21e** wurde anschließend noch 4 h lang bei 50 °C gerührt. Daraufhin wurde die Suspension filtriert und mit destilliertem Wasser und Methanol gewaschen.

Die experimentellen Details sind in Tabelle 62 dargestellt.

Tabelle 62: Experimentelle Details zur Synthese der Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II)derivate **21**.

Eintrag	KOH	Edukt	K ₂ PdCl ₄	Produkt 21 (isolierte Ausbeute)
1	60 mg (1.0 mmol)	3a 98 mg (0.50 mmol)	82 mg (0.25 mmol)	21a 71 % (74 mg, 0.15 mmol)
2	60 mg (1.0 mmol)	5a 151 mg (0.50 mmol)	82 mg (0.25 mmol)	21b 39 % (67 mg, 0.10 mmol)
3	60 mg (1.0 mmol)	5m 146 mg (0. 50 mmol)	82 mg (0.25 mmol)	21c 76 % (131 mg, 0.19 mmol)
4	17 mg (0.25 mmol)	19g 61 mg (0.13 mmol)	21 mg (0.063 mmol)	21e 68 % (91 mg, 0.086 mmol)

7.16.2. Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)palladium(II) (21a)

Laborjournal: LB-489

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS XI) wurde der erhaltene Feststoff in Dichlormethan gelöst und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 74 mg (0.15 mmol, 71 %) als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: >240 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.31 (d, J_{H-H} = 9.2 Hz, 4 H), 7.52 (dd, J_{H-H} = 7.5 Hz, J_{H-H} = 7.5 Hz, 2 H), 7.95 (d, J_{H-H} = 9.2 Hz, 4 H), 8.01 (d, J_{H-H} = 7.6 Hz, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 109.3 (C_{quart.}), 113.4 (C_{quart.}), 118.3 (C_{quart.}), 121.0 (CH), 126.0 (CH), 133.2 (CH), 145.7 (CH), 170.1 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 500 (M(¹¹⁰Pd)⁺, 1), 498 (M(¹⁰⁸Pd)⁺, 2), 496 (M(¹⁰⁶Pd)⁺, 3), 495 (M(¹⁰⁵Pd)⁺, 2), 494 (M(¹⁰⁴Pd)⁺, 1), 197 (14), 196 (9-HP, 100), 169 (8), 168 (60), 140 (27), 139 (50), 113 (5), 70 (8), 69 (10).

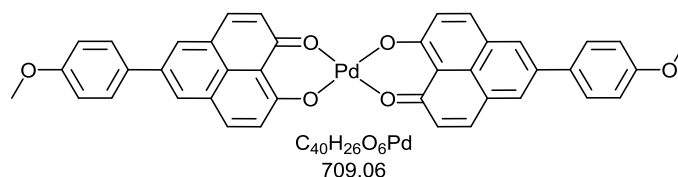
IR: $\tilde{\nu}$ 2363 (w), 1624 (m), 1578 (s), 1559 (s), 1501 (s), 1491 (w), 1406 (m), 1333 (s), 1260 (m), 1240 (s), 1138 (s), 1125 (w), 984 (w), 963 (w), 841 (s), 824 (m), 806 (m), 758 (m), 698 (m), 662 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₆H₁₄O₄Pd (496.0): C 62.86, H 2.84. **Gef.:** C 62.81, H 3.01.

UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 236 (11300), 350 (8200), 381 (4600), 414 (4300), 437 (4600).

$E_0^{0/-1}$ = -1170 mV.

7.16.3. Bis[1-oxo-5-(4-methoxyphenyl)-phenalen-9-olat]palladium(II) (21b)



Laborjournal: LB-587

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS XI) wurde der erhaltene Feststoff mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 67 mg (0.10 mmol, 39 %) als oranger Feststoff isoliert.³

Smp.: >340 °C, Zersetzung.

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 712 ($\text{M}^{(110)\text{Pd}}^+$, 1), 710 ($\text{M}^{(108)\text{Pd}}^+$, 2), 708 ($\text{M}^{(106)\text{Pd}}^+$, 3), 707 ($\text{M}^{(105)\text{Pd}}^+$, 2), 706 ($\text{M}^{(104)\text{Pd}}^+$, 1), 311 (35), 309 (35), 303 (23), 302 ($[\text{M-Pd}]^+$, 100), 288 (11), 287 (57), 276 (25), 275 (14), 274 (38), 273 (13), 259 (25), 202 (12), 163 (10), 161 (12), 151 (17), 137 (13), 136 (14), 123 (13), 111 (14), 109 (12), 101 (10), 100 (12), 97 (12), 57 (12).

IR: $\tilde{\nu}$ 2980 (w), 2830 (w), 1626 (m), 1589 (w), 1560 (w), 1514 (s), 1495 (s), 1429 (m), 1408 (m), 1337 (m), 1302 (m), 1204 (m), 1180 (m), 1155 (m), 1132 (w), 1034 (w), 1022 (m), 984 (m), 887 (w), 833 (s), 808 (m), 775 (w), 698 (m) cm^{-1} .

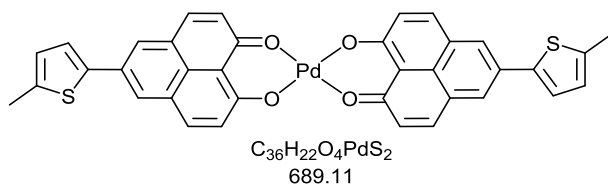
Analyse ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (708.1): C 67.76, H 3.70. **Gef.:** C 67.50, H 3.86.

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 296 (45300), 332 (15600), 348 (16600), 445 (11900), 474 (11600).

$E_0^{0/-1} = -1260 \text{ mV}$, $E_0^{0/+1} = 1620 \text{ mV}$.

³ Das Produkt ist sehr schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, aus diesem Grund konnte trotz verlängerter Meßzeit kein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

7.16.4. Bis[1-oxo-5-(5-methylthiophen-2-yl)-phenalen-9-olat]palladium(II) (21c)



Laborjournal: LB-593

Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS XI) wurde der erhaltene Feststoff mit Dichlormethan gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 130 mg (0.19 mmol, 76 %) als roter Feststoff isoliert.⁴

Smp.: >200 °C, Zersetzung.

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 692 ($\text{M}^{(110}\text{Pd})^+$, 1), 690 ($\text{M}^{(108}\text{Pd})^+$, 2), 688 ($\text{M}^{(106}\text{Pd})^+$, 3), 687 ($\text{M}^{(105}\text{Pd})^+$, 2), 293 (23), 292 ($[\text{M}-\text{Pd}]^+$, 100), 291 (36), 259 (11), 146 (8), 132 (8).

IR: $\tilde{\nu}$ 2914 (w), 1626 (m), 1589 (s), 1549 (w), 1506 (s), 1485 (m), 1424 (m), 1412 (m), 1343 (m), 1317 (w), 1283 (w), 1262 (m), 1192 (w), 1152 (s), 1065 (w), 1028 (w), 984 (m), 880 (m), 833 (w), 785 (s), 694 (m) cm^{-1} .

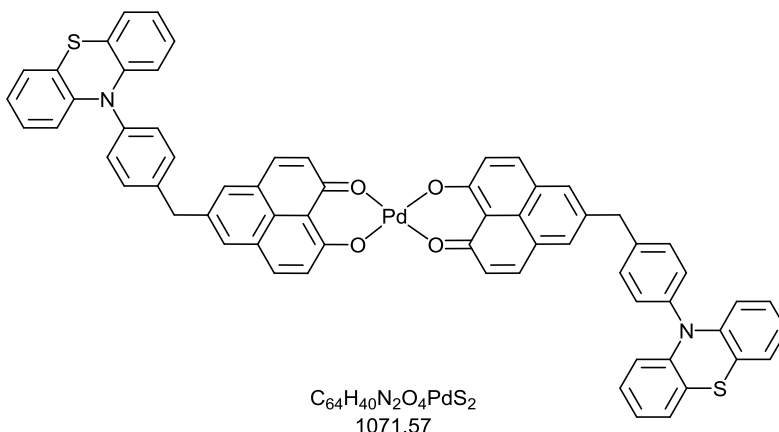
UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 318 (75900), 366 (27000), 383 (39300), 460 (7200), 488 (8300), 522 (6500).

Analyse ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{PdS}_2$ (687.9): C 62.75, H 3.22, S 9.30. **Gef.:** C 62.53, H 3.22, H 2.99, S 9.05.

$E_0^{0/-1} = -1200 \text{ mV}$, $E_0^{0/+1} = 1730 \text{ mV}$.

⁴ Das Produkt ist sehr schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, aus diesem Grund konnte trotz verlängerter Meßzeit kein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

**7.16.5. Bis{1-oxo-5-[4-(10*H*-phenothiazin-10-yl)benzyl]-phenalen-9-olat}palladium(II)
(21d)**



Gemäß den allgemeinen Reaktionsbedingungen (AS XI) wurde der erhaltene Feststoff getrocknet. Es wurden 92 mg (0.086 mmol, 68 %) als roter Feststoff isoliert.

Smp.: >160 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.37 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, 4 H), 6.65-6.61 (m, 8 H), 7.00-6.95 (m, 10 H), 7.19-7.12 (m, 18 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 21.5 (CH₂), 114.5 (C_{quart.}), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 127.5 (C_{quart.}), 129.2 (CH), 130.60 (CH), 130.63 (CH), 131.8 (C_{quart.}), 132.3 (C_{quart.}), 132.5 (CH), 133.3 (CH), 133.5 (CH), 135.0 (C_{quart.}), 135.1 (C_{quart.}), 143.2 (C_{quart.}), 143.4 (C_{quart.}).

MS (MALDI, *m/z* (%)): 1074 (M(¹¹⁰Pd)⁺, 45), 1073 (M⁺, 49), 1072 (M(¹⁰⁸Pd)⁺, 77), 1071 (M⁺, 63), 1070 (M(¹⁰⁶Pd)⁺, 100), 1069 (M(¹⁰⁵Pd)⁺, 61), 1068 (M(¹⁰⁴Pd)⁺, 21).

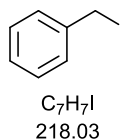
IR: $\tilde{\nu}$ 2922 (w), 2853 (w), 1622 (w), 1589 (m), 1574 (w), 1505 (s), 1460 (s), 1408 (m), 1337 (w), 1303 (m), 1258 (s), 1238 (m), 1150 (m), 1125 (w), 1099 (w), 1067 (m), 1042 (m), 1018 (m), 986 (m), 835 (m), 739 (s), 696 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₆₄H₄₀N₂O₄PdS₂ (1070.1): C 71.74, H 3.76, N 2.61, S 5.98. **Gef.:** C 71.45, H 3.64, N 2.65, S 6.14.

UV/Vis (THF): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 257 (138600), 367 (29700), 384 (38200), 444 (4800), 466 (4700), 499 (4800).

$E_0^{0/-1} = -1110$ mV, $E_0^{0/+1} = 760$ mV.

7.17. Synthese der Benzylderivate 22

7.17.1. Benzyljodid (**22b**)^[131]

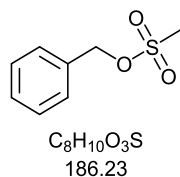
Laborjournal: LB-42

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Natriumiodid (6.0 g, 40 mmol, 2.0 Äq.) in Aceton (26 mL) vorgelegt. Zu der Lösung wurde Benzylbromid (**22a**) (2.4 mL, 20 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 24 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (30 mL) und destilliertem Wasser (30 mL) gelöst. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinten organischen Phasen einmal mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 4.2 g (19 mmol, 97 %) als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.44 (s, 2 H), 7.32-7.19 (m, 3 H), 7.41-7.33 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 5.9 (CH₂), 128.0 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 139.4 (C_{quart.}).

GCMS (EI) (*m/z* (%)): 218 (M⁺, 1), 92 (12), 91 ([M-I]⁺, 100), 89 (10), 65 (15).

7.17.2. Benzylmethansulfonat (22c)^[151]

Laborjournal: LB-221

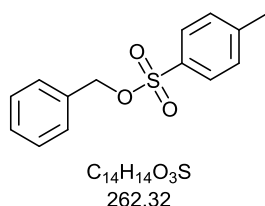
In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Benzylalkohol (0.50 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) in Dichlormethan (7.0 mL) bei 0 °C vorgelegt. Zu der Lösung wurde Triethylamin (0.80 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) und im Anschluss Methansulfonylchlorid (0.50 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min lang im Eisbad gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 %iger NaHCO_3 -Lösung (5.0 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie

(*n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 0.77 g (3.9 mmol, 78 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.08 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 2.91 (s, 3 H), 5.25 (s, 2 H), 7.50-7.34 (m, 5 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 38.5 (CH_3), 71.7 (CH_2), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 133.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

7.17.3. Benzyl-4-methylbenzolsulfonat (22d)^[152]

Laborjournal: LB-197/LB-204

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Benzylalkohol (0.11 mL, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) in 1,4-Dioxan (2.0 mL) im Eisbad vorgelegt. Zu der Lösung wurde 4-Methylbenzolsulfonylchlorid (0.20 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min lang im Eisbad gerührt und die Reaktion wurde anschließend durch Zugabe von NaOH-Lösung (33 %, 7.0 mL) beendet. Das Gemisch wurde im Anschluss in Eiswasser geschüttet, daraufhin wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 19:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 0.12 g (0.47 mmol, 47 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.14 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1).

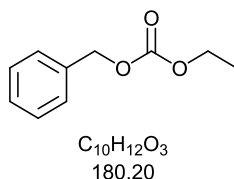
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 2.41 (s, 3 H), 5.02 (s, 2 H), 7.24-7.18 (m, 2 H), 7.32-7.26 (m, 5 H), 7.79-7.75 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 21.5 (CH₃), 71.8 (CH₂), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 133.1 (C_{quart.}), 133.2 (C_{quart.}), 144.7 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 173 (9), 172 ([M-OTos]⁺, 100), 155 (6), 108 (27), 107 (44), 92 (7), 91 (88), 90 (9), 89 (12), 79 (13), 77 (13), 65 (29), 63 (9), 39 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ 3090 (w), 3032 (w), 2976 (w), 1925 (w), 1595 (w), 1493 (w), 1456 (w), 1371 (w), 1344 (s), 1327 (m), 1292 (w), 1219 (m), 1188 (m), 1169 (s), 1121 (w), 1096 (s), 1038 (w), 980 (w), 934 (m), 909 (s), 853 (s), 806 (s), 793 (s), 754 (s), 700 (s), 662 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₄H₁₄O₃S (262.3): C 64.10, H 5.38, S 12.22. **Gef.:** C 64.35, H 5.31, S 12.37.

7.17.4. Benzylethylcarbonat (22e)^[153]

Laborjournal: LB-216

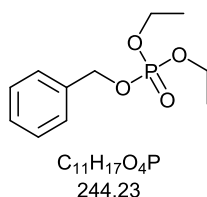
In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Benzylalkohol (0.50 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) in Dichlormethan (5.0 mL) bei 0 °C vorgelegt. Zu der Lösung wurde Pyridin (0.40 mL, 5.5 mmol, 1.1 Äq.) und im Anschluss Chlorameisensäureethylester (0.90 mL, 9.0 mmol, 1.8 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang im Eisbad gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Salzsäure (5.0 mL, 1.0 M) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 0.89 g (5.0 mmol, 99 %) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.49$ (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.31 (t, $J_{H-H} = 7.1$ Hz, 3 H), 4.22 (q, $J_{H-H} = 7.1$ Hz, 2 H), 5.16 (s, 2 H), 7.45-7.29 (m, 5 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.3 (CH₃), 64.2 (CH₂), 69.5 (CH₂), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 135.4 (C_{quart.}), 155.2 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 181 (6), 180 (M⁺, 59), 108 (60), 107 (C₇H₇O⁺, 61), 105 (5), 92 (16), 91 (C₇H₇⁺, 100), 90 (33), 89 (12), 80 (6), 79 (79), 77 (C₆H₅⁺, 20), 65 (16), 39 (8).

7.17.5. Benzyldiethylphosphat (22f)^[154]

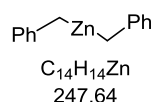
Laborjournal: LB-226

In einem dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Benzylalkohol (0.50 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) in Dichlormethan (5.0 mL) bei 0 °C vorgelegt. Zu der Lösung wurde Pyridin (1.1 mL, 10 mmol, 1.5 Äq.) und im Anschluss Diethylchlorphosphat (0.60 mL, 10 mmol, 1.5 Äq.) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h lang im Eisbad und anschließend 13 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser (5.0 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 1:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 0.11 g (0.43 mmol, 9 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.16 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 1:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.39-1.26 (m, 6 H), 4.13-4.04 (m, 4 H), 5.07 (dd, *J*_{H-H} = 8.1 Hz, *J*_{H-H} = 3.4 Hz, 2 H), 7.42-7.32 (m, 5 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 16.2 (CH₃), 16.3 (CH₃), 63.9 (CH₂), 64.0 (CH₂), 69.1 (CH₂), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 136.2 (C_{quart.}).

7.18. Dibenzylzink (24a)

Laborjournal: LB-165

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre Benzyljodid (**22a**) (0.22 g, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) in 1,4-Dioxan (10 mL) vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde Diethylzink (**23a**) (1.0 M Lösung in *n*-Hexan, 4.0 mL, 4.0 mmol, 4.0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 h lang bei 50 °C gerührt. Danach wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende farblose Feststoff wurde 2 h lang unter vermindertem Druck getrocknet. Im Anschluss wurde der Feststoff in 1,4-Dioxan (0.40 mL) und *n*-Hexan (10 mL) gelöst. Die Mischung wurde 18 Stunden lang bei -20 °C aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde von den farblosen Kristallen dekantiert. Es wurden 46 mg (als 1:1 Produkt:1,4-Dioxan-Komplex erhalten, 0.14 mmol, 27 %) als farbloser Feststoff.

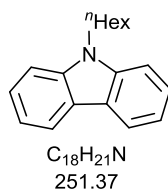
¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 1.76-1.70 (bs, 4 H), 6.75-6.55 (m, 2 H), 7.05-6.82 (m, 8 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 21.5 (CH₂), 120.2 (CH), 127.1 (CH), 128.5 (CH), 152.3 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 246 (M⁺, 1), 248 (M⁺, 1), 250 (M⁺, 1) 82 (47), 91 (M-C₇H₇, 100), 88 (19), 65 (10), 58 (11).

7.19. Derivatisierung von Carbazol in 3-Position

7.19.1. 9-Hexyl-9H-carbazol (27a)^[133]



Laborjournal: LB-77

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurden unter Stickstoffatmosphäre 9H-Carbazol (**6a**) (174 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (112 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) in Tetrahydrofuran (3.00 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter Ausschluss von Licht eine Stunde lang bei 20 °C gerührt, danach wurde 1-Bromhexan (170 mg, 1.20 mmol, 1.20 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde 3 h lang bei 66 °C gerührt. Daraufhin wurde das Gemisch im Wasserbad auf 20 °C abgekühlt und die Feststoffe wurden über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 246 mg (0.980 mmol, 98 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 64 °C.

R_f = 0.29 (*n*-Hexan).

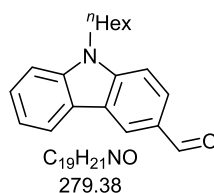
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.91-0.83 (m, 3 H), 1.34-1.26 (m, 4 H), 1.43-1.36 (m, 2 H), 1.93-1.82 (m, 2 H), 4.31 (t, J_{H-H} = 7.3 Hz, 2 H), 7.24 (t, J_{H-H} = 7.3 Hz, 2 H), 7.42 (d, J_{H-H} = 8.1 Hz, 2 H), 7.47 (ddd, J_{H-H} = 8.3 Hz, J_{H-H} = 7.0 Hz, J_{H-H} = 1.3 Hz, 2 H), 8.11 (d, J_{H-H} = 7.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 140.6 (C_{quart.}), 125.7 (CH), 122.9 (C_{quart.}), 120.5 (CH), 118.8 (CH), 108.8 (CH), 43.2 (CH₂), 31.7 (CH₂), 29.1 (CH₂), 27.1 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 252 (5), 251 (M⁺, 24), 181 (15), 180 (M-C₅H₁₁, 100), 152 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ 3050 (w), 2955 (w), 2922 (m), 2855 (w), 2359 (w), 1593 (m), 1483 (m), 1476 (m), 1457 (s), 1441 (m), 1348 (w), 1335 (w), 1325 (s), 1238 (m), 1215 (w), 1192 (w), 1184 (w), 1152 (m), 1121 (w), 1063 (w), 1018 (w), 997 (w), 885 (s), 748 (s), 725 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₈H₂₁N (251.2): C 86.01, H 8.42, N 5.57. **Gef.:** C 85.72, H 8.24, N 5.50.

7.19.2. 9-Hexyl-9H-carbazol-3-carbaldehyd (27b)^[7b]

Laborjournal: LB-87

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurden unter Stickstoffatmosphäre 9-Hexyl-9H-carbazol (**27a**) (0.250 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) und *N*-Methylformanilid (0.140 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) in Dichlorethan (1.00 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde innerhalb von einer Stunde Phosphoroxychlorid (0.120 mL, 1.25 mmol, 1.25 Äq.), welches in Dichlorethan (1.00 mL) gelöst wurde, hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Ausschluss von Licht 47 h lang bei 85 °C gerührt. Daraufhin wurde das Gemisch im Wasserbad auf 20 °C abgekühlt und 40 %ige Kaliumacetat-Lösung (10.0 mL) wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden lang bei 20 °C gerührt. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 10.0 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 0.250 mg (0.900 mmol, 90 %) als gelblicher Feststoff erhalten.

Smp.: 59 °C.**R_f** = 0.24 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 20:1).

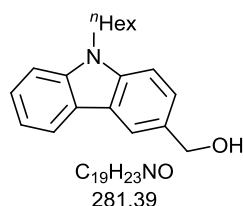
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, *J*_{H-H} = 7.0 Hz, 3 H), 1.42-1.26 (m, 6 H), 1.93-1.87 (m, 2 H), 4.31 (t, *J*_{H-H} = 7.3 Hz, 2 H), 7.36-7.30 (m, 1 H), 7.45 (dd, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, *J*_{H-H} = 3.6 Hz, 2 H), 7.53 (ddd, *J*_{H-H} = 8.2 Hz, *J*_{H-H} = 7.1 Hz, *J*_{H-H} = 1.2 Hz, 1 H), 8.00 (dd, *J*_{H-H} = 8.5 Hz, *J*_{H-H} = 1.6 Hz, 1 H), 8.15 (ddd, *J*_{H-H} = 7.7 Hz, *J*_{H-H} = 0.9 Hz, *J*_{H-H} = 7.7 Hz, 1 H), 8.59 (d, *J*_{H-H} = 1.6 Hz, 1 H), 10.09 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (CH₃), 22.5 (CH₂), 26.9 (CH₂), 28.9 (CH₂), 31.5 (CH₂), 43.4 (CH₂), 108.9 (CH), 109.4 (CH), 120.3 (CH), 120.7 (CH), 123.0 (C_{quart.}), 123.1 (C_{quart.}), 124.0 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 128.5 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 144.1 (C_{quart.}), 191.8 (CH).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 280 (9), 279 (M⁺, 41), 209 (16), 208 ((M-C₅H₁₁)⁺, 100), 180 (10), 152 (7).

IR: $\tilde{\nu}$ 3050 (w), 2953 (m), 2928 (m), 2857 (w), 2725 (w), 1684 (s), 1622 (m), 1581 (s), 1568 (m), 1495 (m), 1468 (m), 1439 (m), 1383 (m), 1350 (m), 1327 (s), 1302 (w), 1281 (w), 1263 (w), 1231 (m), 1173 (s), 1134 (s), 1123 (s), 1063 (w), 1022 (w), 903 (w), 847 (w), 806 (s), 764 (s), 747 (s), 729 (s), 712 (m) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₂₁NO (279.2): C 81.68, H 7.58, N 5.01. **Gef.:** C 81.60, H 7.42, N 4.96.

7.19.3. (9-Hexyl-9H-carbazol-3-yl)methanol (**27c**)

Laborjournal: LB-95

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre 9-Hexyl-9H-carbazol-3-carbaldehyd (**27b**) (0.28 g, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) in Methanol (4.0 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde langsam Natriumborhydrid (0.045 g, 1.7 mmol, 1.7 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Ausschluss von Licht 3 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem Wasser (10 mL) beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase viermal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie

(*n*-Hexan/Ethylacetat, 6:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 0.24 g (0.86 mmol, 86 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 50 °C.

R_f = 0.22 (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.90-0.85 (m, 3 H), 1.35-1.23 (m, 4 H), 1.43-1.35 (m, 2 H), 1.94-1.86 (m, 3 H), 4.29 (t, J_{H-H} = 7.3 Hz, 2 H), 4.85 (s, 2 H), 7.27-7.22 (m, 1 H), 7.39 (d, J_{H-H} = 8.3 Hz, 1 H), 7.42 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 1 H), 7.51-7.45 (m, 2 H), 8.14-8.07 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 27.1 (CH₂), 29.1 (CH₂), 31.7 (CH₂), 43.3 (CH₂), 66.2 (CH₂), 108.87 (CH), 108.89 (CH), 118.9 (CH), 119.6 (CH), 120.5 (CH), 122.8 (C_{quart.}), 123.0 (C_{quart.}), 125.5 (CH), 125.8 (CH), 131.5 (C_{quart.}), 140.2 (C_{quart.}), 140.9 (C_{quart.}).

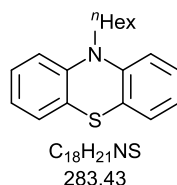
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 282 (11), 280 (M⁺, 50), 211 (16), 210 (M-C₅H₁₁, 100), 193 (6), 180 (23), 168 (6), 152 (6).

IR: $\tilde{\nu}$ 3345 (w), 3231 (w), 3051 (w), 2951 (m), 2924 (s), 2870 (m), 2855 (m), 1630 (w), 1603 (m), 1491 (s), 1468 (s), 1452 (m), 1435 (m), 1348 (s), 1331 (s), 1296 (w), 1261 (w), 1236 (s), 1217 (m), 1177 (w), 1140 (m), 1123 (w), 1065 (s), 1007 (s), 922 (w), 903 (w), 883 (m), 801 (s), 791 (s), 770 (m), 735 (s) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₂₃NO (281.2): C 81.10, H 8.24, N 4.98. **Gef.:** C 81.39, H 7.95, N 4.89.

7.20. Derivatisierung von Phenothiazin in 3-Position

7.20.1. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (28a)^[133]



Laborjournal: LB-04

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurden unter Stickstoffatmosphäre 10*H*-Phenothiazin (**11a**) (4.88 g, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) und Kalium-*tert*-butanolat (3.44 g, 30.0 mmol, 1.20 Äq.) in Tetrahydrofuran (75.0 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter Ausschluss von Licht eine Stunde lang bei 20 °C gerührt, danach wurde 1-Bromhexan (3.4 mg, 30 mmol, 1.20 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde 3 h lang bei 66 °C gerührt. Daraufhin wurde das Gemisch im Wasserbad auf 20 °C abgekühlt und über Celite[®] filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck auf Celite[®] adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan → *n*-Hexan/Aceton, 20:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 6.61 g (23.3 mmol, 93 %) als gelbes Öl erhalten.

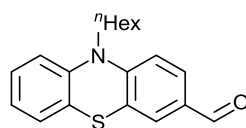
$R_f = 0.29$ (*n*-Hexan).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.96-0.85 (m, 3 H), 1.38-1.27 (m, 4 H), 1.51-1.38 (m, 2 H), 1.89-1.74 (m, 2 H), 3.94-3.77 (m, 2 H), 6.97-6.83 (m, 4 H), 7.21-7.11 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 31.6 (CH₂), 115.6 (CH), 127.3 (CH), 142.9 (C_{quart.}), 162.4 (C_{quart.}).

GCMS (EI) (*m/z* (%)): 283 (M⁺, 14), 213 (11), 212 (M-C₅H₁₁, 71), 199 (19), 198 (M-C₆H₁₃, 100), 197 (13), 180 (50), 179 (13), 154 (17), 152 (10), 127 (11), 77 (11), 43 (13), 41 (12).

Analyse ber. für C₁₈H₂₁NS (283.1): C 76.28, H 7.47, N 4.94, S 11.31. **Gef.:** C 76.56, H 7.31, N 4.92, S 11.38.

7.20.2. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**28b**)^[7b]

C₁₉H₂₁NOS
311.44

Laborjournal: LB-06

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurden unter Stickstoffatmosphäre 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**28a**) (7.00 g, 25.0 mmol, 1.00 Äq.) und *N*-Methylformanilid (3.40 mL, 27.5 mmol, 1.10 Äq.) in trockenem Dichlorethan (25.0 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde innerhalb von einer Stunde Phosphoroxychlorid (2.90 mL, 31.3 mmol, 1.25 Äq.), welches in 18.0 mL trockenem Dichlorethan gelöst wurde, hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Ausschluss von Licht 47 h lang bei 85 °C gerührt. Daraufhin wurde das Gemisch im Wasserbad auf 20 °C abgekühlt und 90.0 mL 40 %ige Kaliumacetat-Lösung wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h lang bei 20 °C gerührt. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 30.0 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n* Hexan/Diethylether, 20:1 → 15:1 → 10:1 → 5:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 3.70 g (11.7 mmol, 47 %) als gelblicher Feststoff erhalten.

Smp.: 46 °C.

R_f = 0.11 (*n*-Hexan/Diethylether, 14:1).

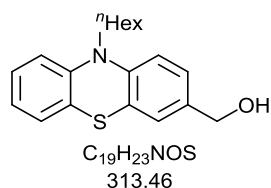
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.92-0.78 (m, 3 H), 1.32-1.23 (m, 4 H), 1.45-1.35 (m, 2 H), 1.82-1.72 (m, 2 H), 3.88-3.80 (m, 2 H), 6.87-6.84 (m, 2 H), 6.87-6.95 (m, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, *J*_{H-H} = 1.1 Hz, 1 H), 7.07 (dd, *J*_{H-H} = 7.7 Hz, *J*_{H-H} = 1.5 Hz, 1 H), 7.18-7.09 (m, 1 H), 7.54 (d, *J*_{H-H} = 1.9 Hz, 1 H), 7.60 (dd, *J*_{H-H} = 8.3 Hz, *J*_{H-H} = 2.0 Hz, 1 H), 9.76 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.8 (CH₂), 31.5 (CH₂), 48.1 (CH₂), 114.9 (CH), 116.0 (CH), 123.6 (CH), 123.8 (C_{quart.}), 125.1 (C_{quart.}), 127.62 (CH), 127.63 (CH), 128.4 (CH), 130.2 (CH), 131.1 (C_{quart.}), 143.5 (C_{quart.}), 150.8 (C_{quart.}), 190.1 (CH).

MS (ESI) *m/z*: 311.3 ([M]⁺), 312.4 ([M+H]⁺).

IR: $\tilde{\nu}$ 2953 (w), 2930 (w), 2868 (w), 2853 (w), 1682 (s), 1601 (m), 1576 (m), 1557 (m), 1497 (w), 1468 (s), 1443 (s), 1366 (m), 1314 (w), 1285 (m), 1242 (s), 1200 (s), 1146 (w), 1103 (w), 1044 (w), 922 (w), 901 (w), 801 (s), 747 (s), 716 (m), 692 (m), 625 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₁₉H₂₁NOS (311.1): C 73.27, H 6.80, N 4.50, S 10.29. **Gef.:** C 72.98, H 6.61, N 4.52, S 10.33.

7.20.3. (10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)methanol (**28c**)

Laborjournal: LB-12

In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde unter Stickstoffatmosphäre 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbaldehyd (**28b**) (3.8 g, 12 mmol, 1.0 Äq.) in Methanol (50 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde langsam Natriumborhydrid (0.50 g, 19 mmol, 1.6 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Ausschluss von Licht 3 h lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von destilliertem (50 mL) Wasser beendet. Im Anschluss wurde die wässrige Phase viermal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck auf Celite® adsorbiert und durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Diethylether, 4:1 → 3:1 → 2:1) auf feinem Kieselgel gereinigt. Es wurden 2.9 g (9.5 mmol, 80 %) als gelbliches Öl erhalten.

R_f = 0.13 (*n*-Hexan/Diethylether, 4:1).

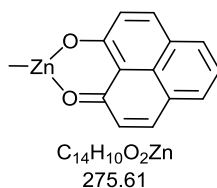
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.91-0.85 (m, 3 H), 1.34-1.27 (m, 4 H), 1.47-1.39 (m, 2 H), 1.83-1.77 (m, 2 H), 3.83 (t, J_{H-H} = 7.3 Hz, 2 H), 4.55 (s, 2 H), 6.83-6.80 (m, 1 H), 6.85 (d, J_{H-H} = 8.1 Hz, 1 H), 6.94-6.88 (m, 1 H), 7.17-7.10 (m, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 14.1 (CH₃), 22.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 27.0 (CH₂), 31.6 (CH₂), 47.6 (CH₂), 64.8 (CH₂), 115.41 (CH), 115.44 (CH), 122.4 (CH), 124.7 (C_{quart.}), 125.2 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 135.1 (C_{quart.}), 144.9 (C_{quart.}), 145.3 (C_{quart.}).

MS (ESI) m/z : 313.3 ([M]⁺), 314.4 ([M+H]⁺).

7.21. Synthese der (1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II)komplexe 29

7.21.1. Methyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (29a)



Laborjournal: LB-404

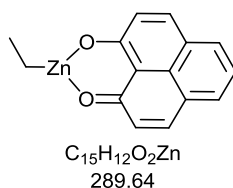
In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Dimethylzink (**23b**) (0.13 mL, 1.2 M Lösung in *n*-Hexan, 1.5 Äq.) innerhalb der Glove-Box vorgelegt, anschließend wurde unter Eisbadkühlung 1,4-Dioxan (2.0 mL), *n*-Hexan (5.0 mL) und 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) (20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min lang im Eisbad gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ -0.71 (s, 3 H), 7.01 (d, $J_{H-H} = 9.2$ Hz, 2 H), 7.44 (dd, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 1 H), 7.93 (d, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 2 H), 7.99 (d, $J_{H-H} = 9.2$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 1.5 (CH₃), 114.5 (C_{quart.}), 123.0 (CH), 126.2 (C_{quart.}), 129.5 (CH), 130.1 (C_{quart.}), 133.0 (CH), 140.7 (CH), 182.8 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 276 (M(⁶⁶Zn)⁺, 10), 274 (M(⁶⁴Zn)⁺, 100), 263 ([M(⁶⁸Zn)-CH₃]⁺, 24), 262 ([M(⁶⁷Zn)-CH₃]⁺, 10), 261 ([M(⁶⁶Zn)-CH₃]⁺, 36), 259 ([M(⁶⁴Zn)-CH₃]⁺, 63), 197 (15), 196 ([M-ZnCH₃]⁺, 100), 168 (60), 167 (26), 140 (29), 139 (29), 138 (8), 113 (9), 88 (22), 70 (8), 69 (12), 58 (13), 57 (9), 43 (9).

7.21.2. Ethyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (29b)



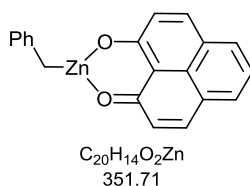
Laborjournal: LB-401

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) (20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) in 1,4-Dioxan (2.0 mL) und *n*-Hexan (5.0 mL) gelöst. Die Lösung wurde im Eisbad gekühlt und Diethylzink (**23a**) (0.15 mL, 1.0 M Lösung in *n*-Hexan, 1.5 Äq.) wurde hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde 10 min lang im Eisbad gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 0.32 (q, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, 2 H), 1.30 (t, $J_{H-H} = 8.1$ Hz, 3 H), 7.02 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H), 7.45 (dd, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 1 H), 7.94 (d, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 2 H), 8.00 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ -3.1 (CH₂), 13.1 (CH₃), 114.4 (C_{quart.}), 122.9 (CH), 126.1 (C_{quart.}), 129.4 (CH), 130.0 (C_{quart.}), 132.9 (CH), 140.6 (CH), 182.6 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 292 (M(⁶⁸Zn)⁺, 10), 290 (M(⁶⁶Zn)⁺, 100), 288 (M(⁶⁴Zn)⁺, 11), 264 (13), 263 ([M(⁶⁸Zn)-CH₂CH₃]⁺, 40), 262 ([M(⁶⁷Zn)-CH₂CH₃]⁺, 27), 261 ([M(⁶⁶Zn)-CH₂CH₃]⁺, 60), 260 (33), 259 ([M(⁶⁴Zn)-CH₂CH₃]⁺, 100), 197 (7), 196 ([M-ZnCH₂CH₃]⁺, 37), 168 (17), 167 (28), 140 (17), 139 (74), 138 (7), 126 (15), 124 (21), 122 (37), 97 (24), 95 (35).

7.21.3. Benzyl(1-Oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (29c)

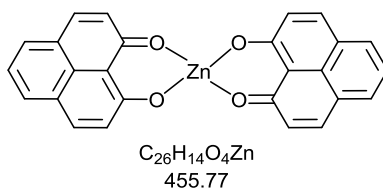
Laborjournal: LB-408

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde Dibenzylzink (**24a**) (frisch hergestellt, 0.17 mmol, 1.7 Äq.) in 1,4-Dioxan (2.0 mL) und *n*-Hexan (5.0 mL) gelöst. Die Lösung wurde im Eisbad gekühlt und 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) (20 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) wurde langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min lang im Eisbad gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute als roter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 1.93 (s, 2 H), 6.71 (dd, $J_{H-H} = 7.4$ Hz, $J_{H-H} = 7.4$ Hz, 1 H), 7.10-6.95 (m, 6 H), 7.45 (dd, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 1 H), 7.94 (d, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 2 H), 8.00 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 39.0 (CH₂), 114.5 (C_{quart.}), 121.2 (CH), 123.2 (CH), 126.7 (C_{quart.}), 127.5 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 133.2 (C_{quart.}), 141.0 (CH), 151.0 (C_{quart.}), 182.8 (C_{quart.}).

7.22. Bis(1-oxo-phenalen-9-olat)zink(II) (31)



Laborjournal: LB-447

In einem ausgeheizten und dreimal sekurierten Schlenkrohr mit Schraubkappe wurde 9-Hydroxy-1*H*-phenalen-1-on (**3a**) (98 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) in 1,4-Dioxan (2.0 mL) gelöst. Anschließend wurde Diethylzink (**23a**) (0.30 mL, 1.0 M Lösung in *n*-Hexan, 0.60 Äq.) hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde 10 min lang bei 20 °C gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 0.11 g (0.24 mmol, 95 %) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: >300 °C, Zersetzung.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.19 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 4 H), 6.66 (dd, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 2 H), 7.21 (d, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, 4 H), 7.27 (d, $J_{H-H} = 9.3$ Hz, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆): δ 112.8 (C_{quart.}), 121.9 (CH), 124.2 (C_{quart.}), 128.48 (CH), 128.54 (C_{quart.}), 132.0 (CH), 139.5 (CH), 181.7 (C_{quart.}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 458 (M(⁶⁸Zn)⁺, 42), 457 (M(⁶⁷Zn)⁺, 23), 456 (M(⁶⁶Zn)⁺, 63), 455 (M(⁶⁵Zn)⁺, 30), 454 ([M(⁶⁴Zn)-CH₃]⁺, 100), 263 (21), 262 (8), 261 (30), 260 (8), 259 ([M-9-HP]⁺, 53), 229 (10), 228 (13), 227 (18), 197 (11), 196 (9-HP⁺, 80), 169 (7), 168 (49), 167 (28), 152 (8), 140 (27), 139 (100), 138 (8), 137 (6), 113 (6), 84 (7), 70 (7), 69 (9), 44 (9).

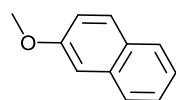
IR: $\tilde{\nu}$ 3046 (w), 2943 (w), 2822 (w), 1628 (s), 1586 (s), 15548 (m), 1522 (s), 1483 (w), 1408 (m), 1346 (m), 1323 (m), 1252 (m), 1240 (s), 1221 (w), 1177 (w), 1144 (m), 1030 (m), 982 (m), 961 (w), 847 (s), 831 (w), 802 (w), 747 (m), 694 (w) cm⁻¹.

Analyse ber. für C₂₆H₁₄O₄Zn (454.0): C 68.52, H 3.10. **Gef.:** C 68.23, H 3.26.

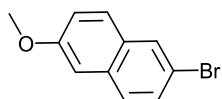
UV/Vis (MeCN): λ_{max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹]): 246 (35500), 335 (14100), 349 (28800), 403 (6200), 424 (12800), 450 (12100).

$E_0^{0/-1}$ = -1180 mV.

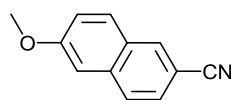
7. Molekülverzeichnis



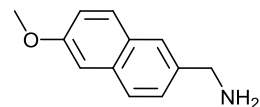
1a
C₁₁H₁₀O
158.20



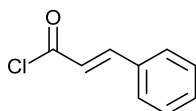
1b
C₁₁H₉BrO
237.10



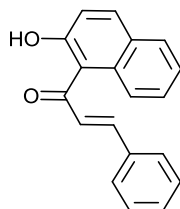
1c
C₁₂H₉NO
183.21



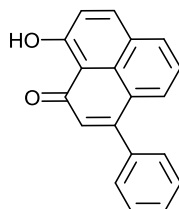
1d
C₁₂H₁₃NO
187.24



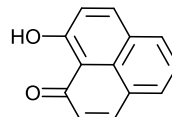
2a
C₉H₇ClO
166.60



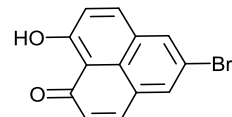
2b
C₁₉H₁₄O₂
274.32



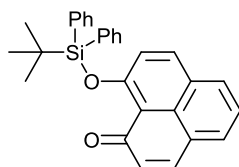
2c
C₁₉H₁₂O₂
272.30



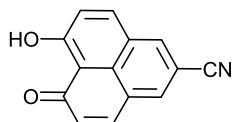
3a
C₁₃H₈O₂
196.21



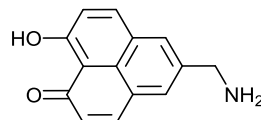
3b
C₁₃H₇BrO₂
275.10



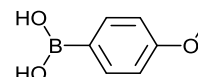
3c
C₂₉H₂₆O₂Si
434.60



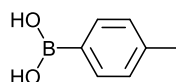
3d
C₁₄H₇NO₂
221.22



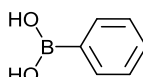
3e
C₁₄H₁₁NO₂
225.25



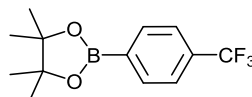
4a
C₇H₉BO₃
151.96



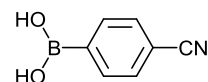
4b
C₇H₉BO₂
135.96



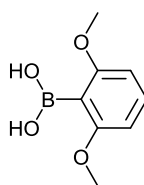
4c
C₆H₇BO₂
121.93



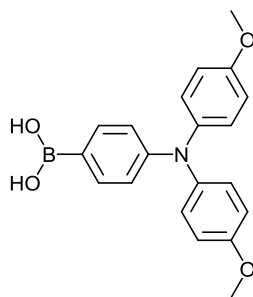
4d
C₁₃H₁₆BF₃O₂
272.07



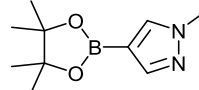
4e
C₇H₆BN₂O₂
146.94



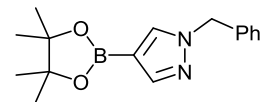
4f
C₈H₁₁BO₄
181.98



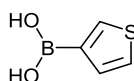
4g
C₂₀H₂₀BN₂O₄
349.19



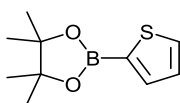
4i
C₁₀H₁₇BN₂O₂
208.07



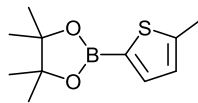
4j
C₁₆H₂₁BN₂O₂
284.17



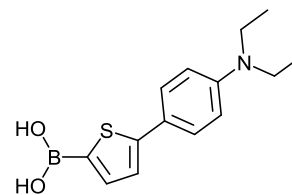
4k
C₄H₅BO₂S
127.95



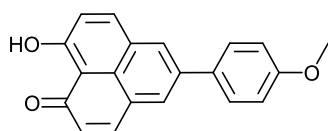
4l
C₁₀H₁₅BO₂S
210.10



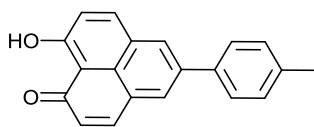
4m
C₁₁H₁₇BO₂S
224.13



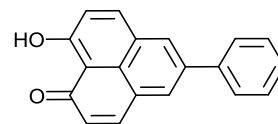
4n
C₁₄H₁₈BN₂O₂
275.17



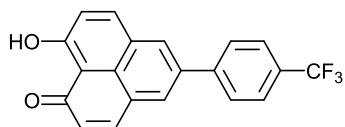
5a
C₂₀H₁₄O₃
302.33



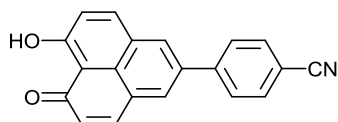
5b
C₂₀H₁₄O₂
286.32



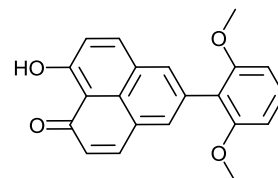
5c
C₁₉H₁₂O₂
272.30



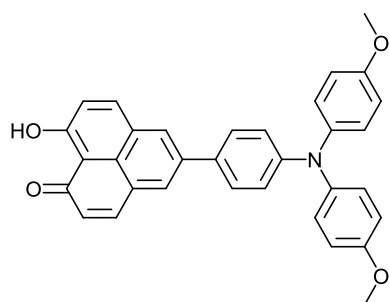
5d
C₂₀H₁₁F₃O₂
340.30



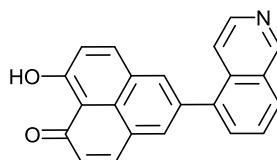
5e
C₂₀H₁₁NO₂
297.31



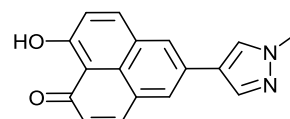
5f
C₂₁H₁₆O₄
332.35



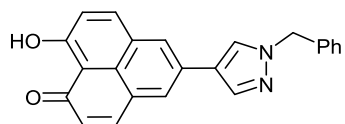
5g
C₃₃H₂₅NO₄
499.57



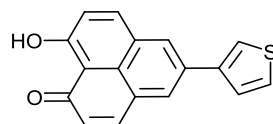
5h
C₂₂H₁₃NO₂
323.34



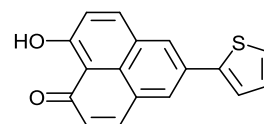
5i
C₁₇H₁₂N₂O₂
276.30



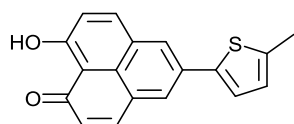
5j
C₂₃H₁₆N₂O₂
352.39



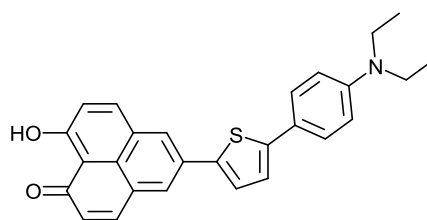
5k
C₁₇H₁₀O₂S
278.33



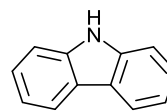
5l
C₁₇H₁₀O₂S
278.33



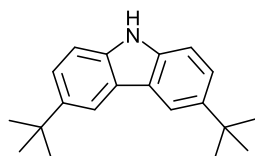
5m
C₁₈H₁₂O₂S
292.35



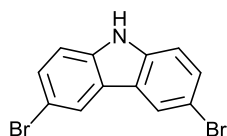
5n
C₂₇H₂₃NO₂S
425.55



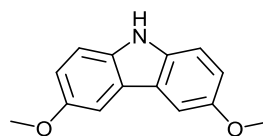
6a
C₁₂H₉N
167.21



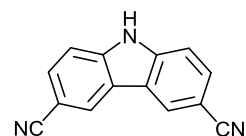
6b
 $C_{20}H_{25}N$
279.43



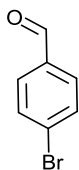
6c
 $C_{12}H_7Br_2N$
325.00



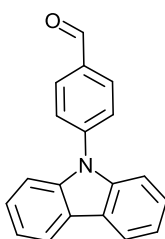
6d
 $C_{14}H_{13}NO_2$
227.26



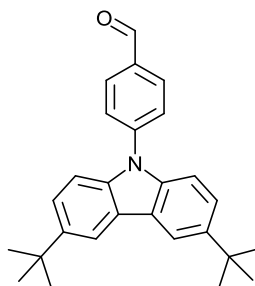
6e
 $C_{14}H_7N_3$
217.23



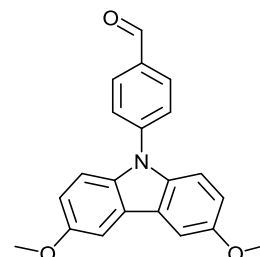
7
 C_7H_5BrO
185.02



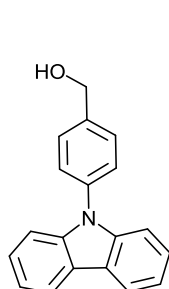
8a
 $C_{19}H_{13}NO$
271.32



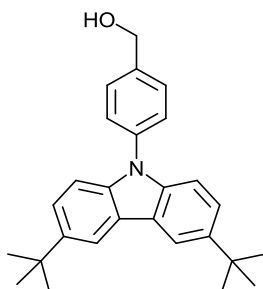
8b
 $C_{27}H_{29}NO$
383.54



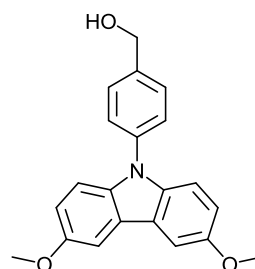
8c
 $C_{21}H_{17}NO_3$
331.37



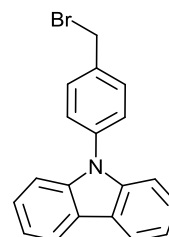
9a
 $C_{19}H_{15}NO$
273.34



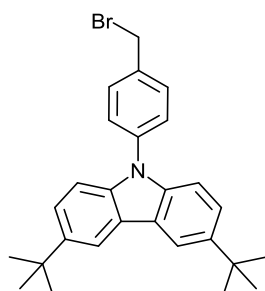
9b
 $C_{27}H_{31}NO$
385.55



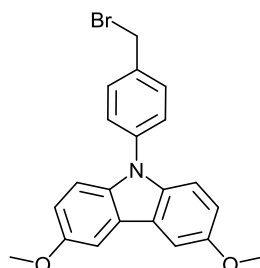
9c
 $C_{21}H_{19}NO_3$
333.39



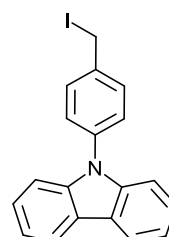
10a
 $C_{19}H_{14}BrN$
336.23



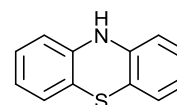
10b
 $C_{27}H_{30}BrN$
448.45



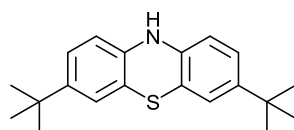
10c
 $C_{21}H_{18}BrNO_2$
396.28



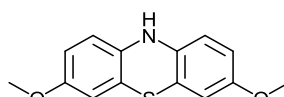
10d
 $C_{19}H_{14}IN$
383.23



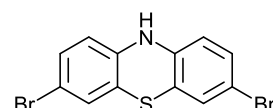
11a
 $C_{12}H_9NS$
199.27



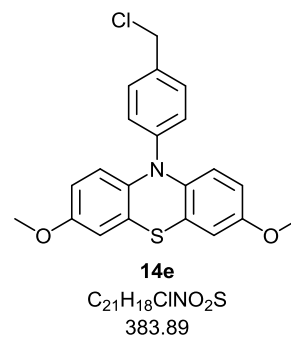
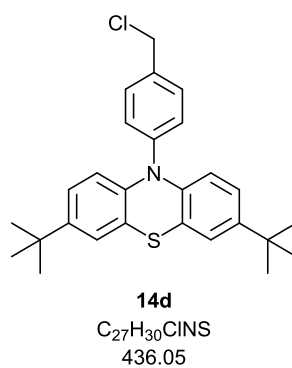
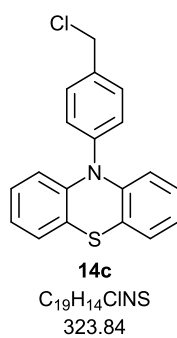
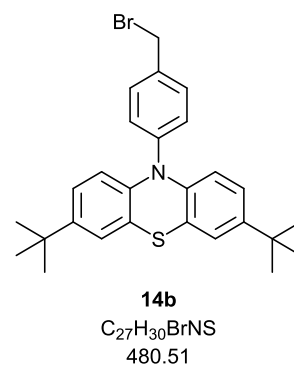
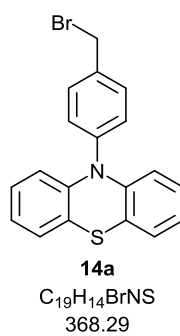
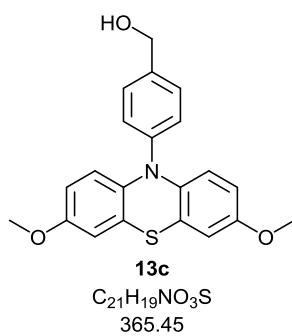
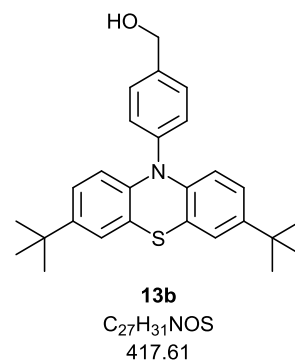
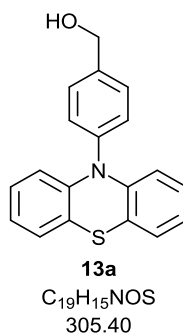
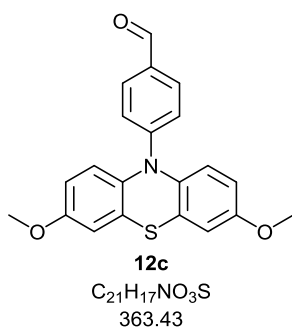
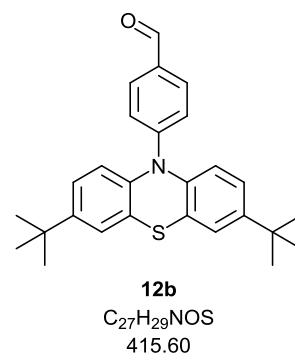
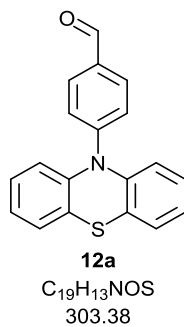
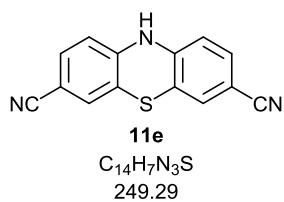
11b
 $C_{20}H_{25}NS$
311.49

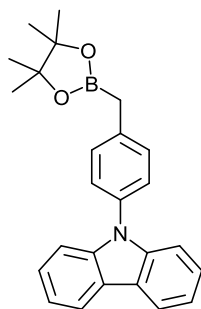


11c
 $C_{14}H_{13}NO_2S$
259.32

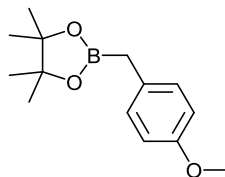


11d
 $C_{12}H_7Br_2NS$
357.06

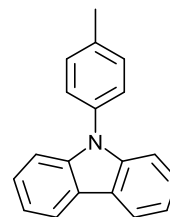




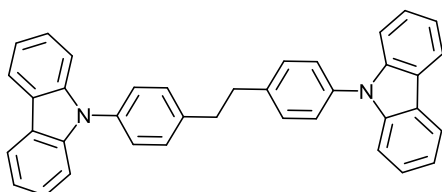
15a
 $C_{25}H_{26}BNO_2$
383.30



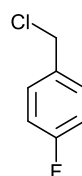
15b
 $C_{14}H_{21}BO_3$
248.13



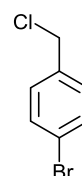
16a
 $C_{19}H_{15}N$
257.34



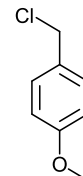
16b
 $C_{38}H_{28}N_2$
512.66



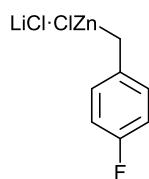
17a
 C_7H_6ClF
144.57



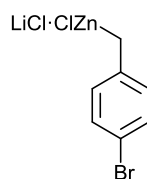
17b
 C_7H_6BrCl
205.48



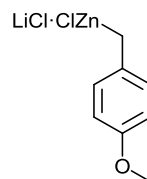
17c
 C_8H_9ClO
156.61



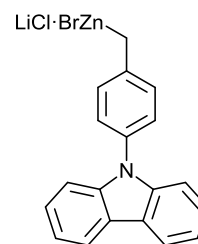
18a
 $C_7H_6Cl_2FLiZn$
252.34



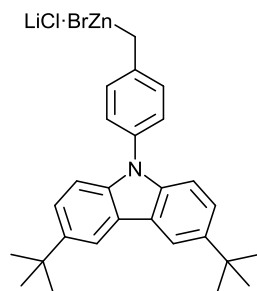
18b
 $C_7H_6BrCl_2LiZn$
313.25



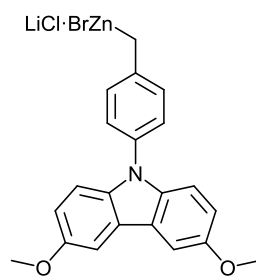
18c
 $C_8H_9Cl_2LiOZn$
264.38



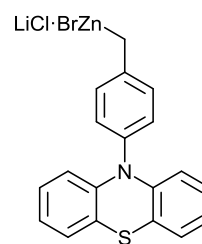
18d
 $C_{19}H_{14}BrClLiNZn$
444.00



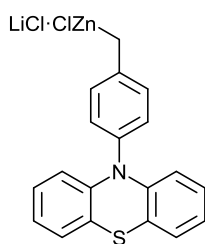
18e
 $C_{27}H_{30}BrClLiNZn$
556.22



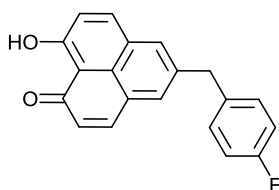
18f
 $C_{21}H_{18}BrClLiNO_2Zn$
504.05



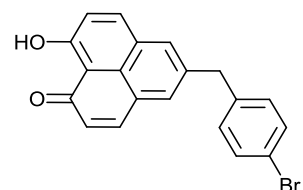
18g
 $C_{19}H_{14}BrClLiNSZn$
476.06



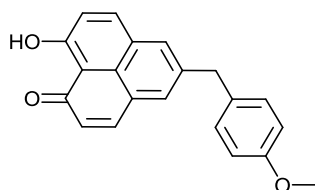
18h
 $C_{19}H_{14}Cl_2LiNSZn$
 431.61



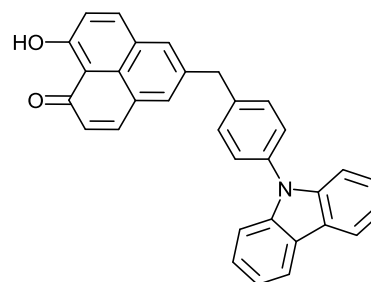
19a
 $C_{20}H_{13}FO_2$
 304.32



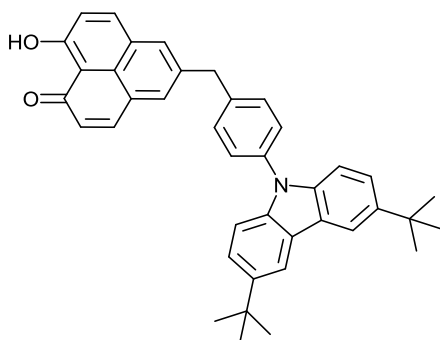
19b
 $C_{20}H_{13}BrO_2$
 365.23



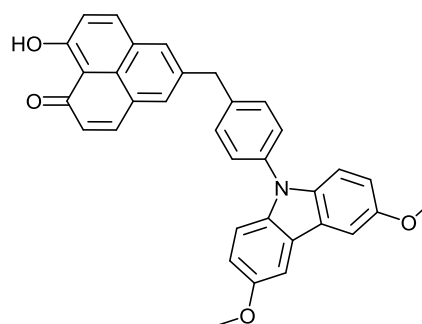
19c
 $C_{21}H_{16}O_3$
 316.36



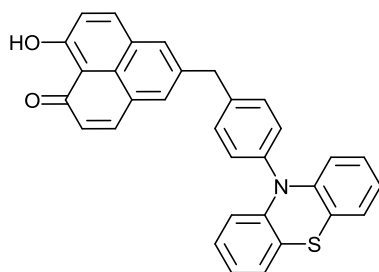
19d
 $C_{32}H_{21}NO_2$
 451.53



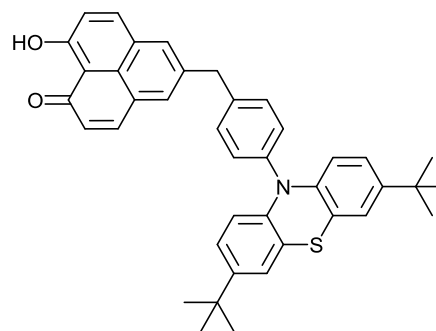
19e
 $C_{40}H_{37}NO_2$
 563.74



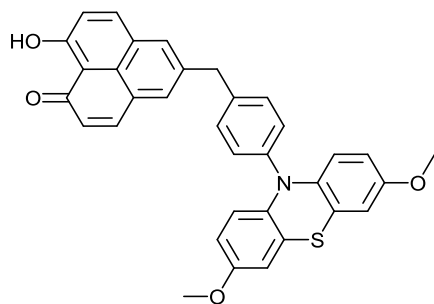
19f
 $C_{34}H_{25}NO_4$
 511.58



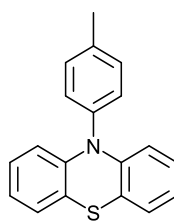
19g
 $C_{32}H_{21}NO_2S$
 483.59



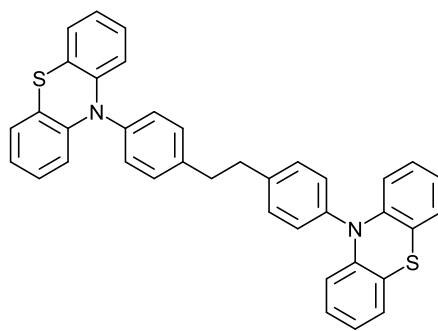
19h
 $C_{40}H_{37}NO_2S$
 595.80



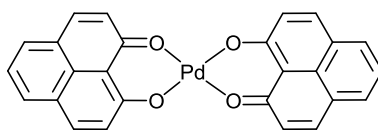
19i
C₃₄H₂₅NO₄S
543.64



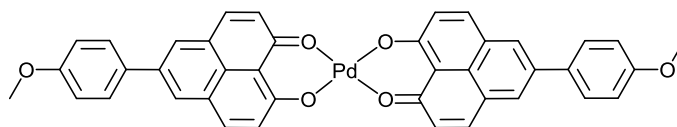
20a
C₁₉H₁₅NS
289.40



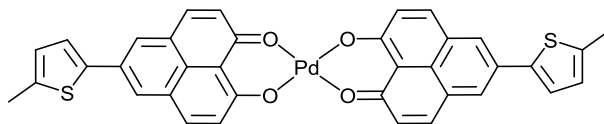
20b
C₃₈H₂₈N₂S₂
576.78



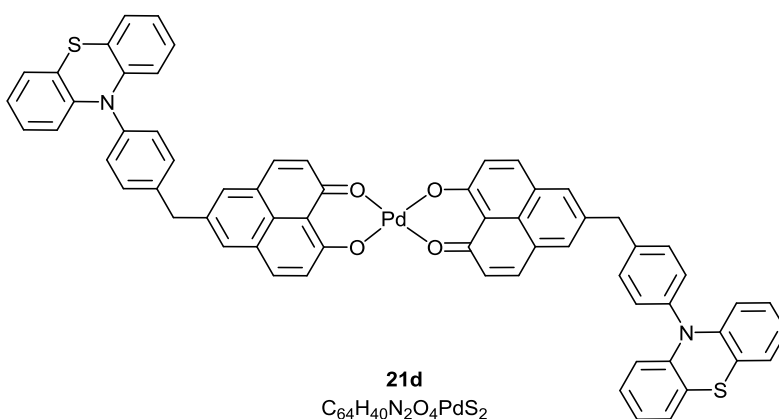
21a
C₂₆H₁₄O₄Pd
496.81



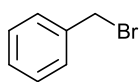
21b
C₄₀H₂₆O₆Pd
709.06



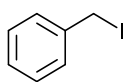
21c
C₃₆H₂₂O₄PdS₂
689.11



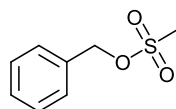
21d
C₆₄H₄₀N₂O₄PdS₂
1071.57



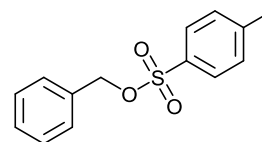
22a
C₇H₇Br
171.04



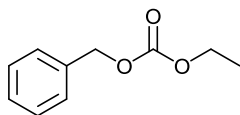
22b
C₇H₇I
218.03



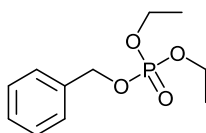
22c
C₈H₁₀O₃S
186.23



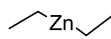
22d
C₁₄H₁₄O₃S
262.32



22e
C₁₀H₁₂O₃
180.20



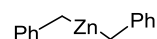
22f
C₁₁H₁₇O₄P
244.23



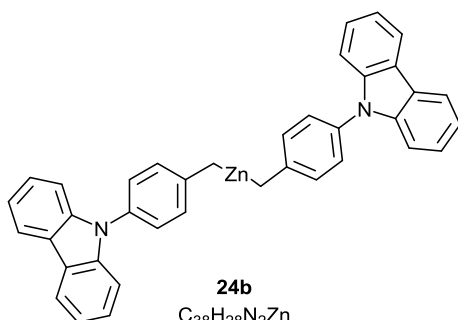
23a
C₄H₁₀Zn
123.50



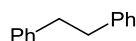
23b
C₂H₆Zn
95.45



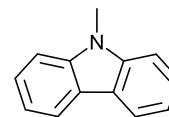
24a
C₁₄H₁₄Zn
247.64



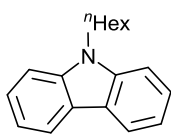
24b
C₃₈H₂₈N₂Zn
578.04



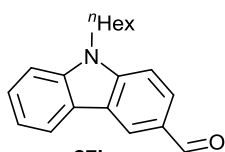
25
C₁₄H₁₄
182.27



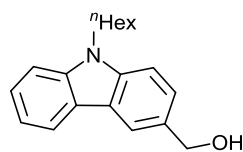
26
C₁₃H₁₁N
181.24



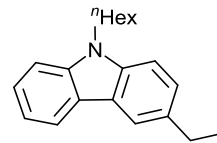
27a
C₁₈H₂₁N
251.37



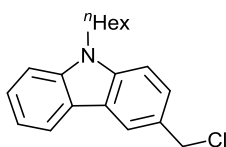
27b
C₁₉H₂₁NO
279.38



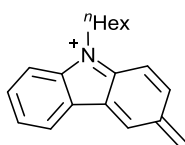
27c
C₁₉H₂₃NO
281.39



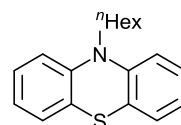
27d
C₁₉H₂₂IN
391.30



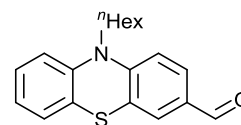
27e
C₁₉H₂₂ClN
299.84



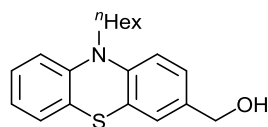
27f
C₁₉H₂₂N⁺
264.39



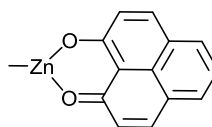
28a
C₁₈H₂₁NS
283.43



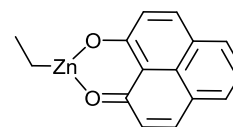
28b
C₁₉H₂₁NOS
311.44



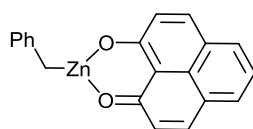
28c
C₁₉H₂₃NOS
313.46



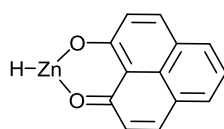
29a
C₁₄H₁₀O₂Zn
275.61



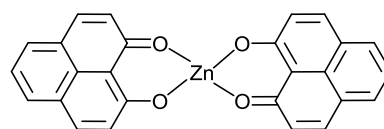
29b
C₁₅H₁₂O₂Zn
289.64



29c
 $C_{20}H_{14}O_2Zn$
351.71



30
 $C_{13}H_8O_2Zn$
261.59



31
 $C_{26}H_{14}O_4Zn$
455.77

8. Literaturverzeichnis

- [1] R. Rojas, *Informatik-Spektrum* **1996**, 19, 303-315.
- [2] D. A. Ferrucci, *IBM J. Res. Dev.* **2012**, 56, 1:1-1:15.
- [3] reaxys.com, Anzahl der Publikationen mit dem Stichwort "Organic Electronics", aufgerufen am 07.06.2017.
- [4] T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, Eds., *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [5] L. Levi, T. J. J. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 2825-2846.
- [6] G. R. Rosania, J. W. Lee, L. Ding, H.-S. Yoon, Y.-T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1130-1131.
- [7] a) J. Karpinska, B. Starczewska, H. Puzanowska-Tarasiewicz, *Anal. Sci.* **1996**, 12, 161-170; b) T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3704-3715; c) S. Bay, T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch, T. J. J. Müller, *ChemPlusChem* **2013**, 78, 137-141.
- [8] a) C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L.-Z. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13127-13138; b) A. Bahy, M. Chemli, B. B. Hassine, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 4026-4029; c) T. Yu, H. Chai, Y. Zhao, C. Zhang, P. Liu, D. Fan, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, 109, 179-185; d) P. Rajakumar, K. Sekar, V. Shanmugaiah, N. Mathivanan, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 3040-3045; e) K. C. D. Robson, K. Hu, G. J. Meyer, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1961-1971.
- [9] a) J. Mao, N. He, Z. Ning, Q. Zhang, F. Guo, L. Chen, W. Wu, J. Hua, H. Tian, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10011-10014; b) R. Li, J. Liu, N. Cai, M. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 4461-4464.
- [10] a) F. Würthner, R. Sens, K.-H. Etzbach, G. Seybold, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1753-1757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1649- 652; b) F. Würthner, *Synthesis* **1999**, 1999, 2103-2113.
- [11] a) S. Achelle, A. Barsella, B. Caro, F. Robin-le Guen, *RSC Advances* **2015**, 5, 39218-39227; b) D. Casanova, *Chemphyschem* **2011**, 12, 2979-2988.
- [12] S. Kim, S. Lee, T. F. Anjong, H. Y. Jang, J.-Y. Kim, C. Lee, S. Park, H. J. Lee, J. Yoon, J. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 28407-28414.
- [13] M. Xu, R. Li, N. Pootrakulchote, D. Shi, J. Guo, Z. Yi, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19770-19776.
- [14] C. B. Kc, G. N. Lim, V. N. Nesterov, P. A. Karr, F. D'Souza, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 17100-17112.

- [15] S. Namuangruk, S. Jungsuttiwong, N. Kungwan, V. Promarak, T. Sudyoadsuk, B. Jansang, M. Ehara, *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *135*, 14.
- [16] J. Zhou, Y. Zuo, X. Wan, G. Long, Q. Zhang, W. Ni, Y. Liu, Z. Li, G. He, C. Li, B. Kan, M. Li, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8484-8487.
- [17] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572-582.
- [18] a) A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4985-4987; b) D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803-5820.
- [19] J. Fernández-Ariza, R. M. Krick Calderón, M. S. Rodríguez-Morgade, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12963-12974.
- [20] D. T. Simon, E. O. Gabrielsson, K. Tybrandt, M. Berggren, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13009-13041.
- [21] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612-8628.
- [22] a) R. C. Haddon, R. Rayford, A. M. Hirani, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4587-4588; b) X. Chi, M. E. Itkis, K. Kirschbaum, A. A. Pinkerton, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4041-4048; c) Y. Demura, T. Kawato, H. Kanatomi, I. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2820-2824.
- [23] C. F. Koelsch, J. A. Anthes, *J. Org. Chem.* **1941**, *06*, 558-565.
- [24] A. S. Negi, S. K. Chattopadhyay, S. Srivastava, A. K. Bhattacharya, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 15-21.
- [25] a) C. F. Koelsch, R. H. Rosenwald, *J. Org. Chem.* **1938**, *03*, 462-464; b) C. F. Koelsch, R. H. Rosenwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2166-2169; c) C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1326-1328; d) B. Caes, D. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 413.
- [26] T. Manimaran, T. Jayachandran, V. T. Ramakrishnan, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1980**, *89*, 301-307.
- [27] J. D. Loudon, R. K. Razdan, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1954**, 4299-4303.
- [28] G. Weeratunga, M. Austrup, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 3169-3173.
- [29] a) R. C. Haddon, S. V. Chichester, S. L. Mayo, *Synthesis* **1985**, *1985*, 639-641; b) P. Liao, M. E. Itkis, R. T. Oakley, F. S. Tham, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14297-14302; c) T. K. Sen, A. Mukherjee, A. Modak, P. K. Ghorai, D. Kratzert, M. Granitzka, D. Stalke, S. K. Mandal, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 54-58; d) X. Chi, M. E. Itkis, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8278-8287; e) S. K. Pal, M. E. Itkis, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, F. S. Tham, T. Siegrist, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1478-1484.
- [30] O. Anamimoghdam, D.-L. Long, G. Bucher, *RSC Advances* **2014**, *4*, 56654-56657.
- [31] R. Haddon, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2145-2151.

- [32] L. P. Olekhnovich, N. A. Voloshin, M. E. Tikhonova, N. I. Zhdanov, A. Yu., V. I. Minkin, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1990**, 26, 466.
- [33] A. I. Tomoyuki Mochida, Tadashi Sugawara, Yutaka Moritomo, Yoshinori Tokura, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 7971-7974.
- [34] T. Mochida, R. Torigoe, T. Koinuma, C. Asano, T. Satou, K. Koike, T. Nikaido, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 558-565.
- [35] T. Mochida, S. Suzuki, I. Takasu, T. Sugawara, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 1257-1260.
- [36] G. He, Y. Hou, D. Sui, X. Wan, G. Long, P. Yun, A. Yu, M. Zhang, Y. Chen, *Tetrahedron* **2013**, 69, 6890-6896.
- [37] a) A. Kovács, V. Izvekov, K. Zauer, K. Ohta, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5000-5009; b) R. Rossetti, R. C. Haddon, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6913-6916.
- [38] C. Engdahl, A. Gogoll, U. Edlund, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 54-62.
- [39] L. J. Altman, P. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wennerstrom, S. Forsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8264-8266.
- [40] C. Svensson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5759-5764.
- [41] R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3157-3162.
- [42] L. M. Jackman, J. C. Trewella, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2519-2525.
- [43] K. L. Kunze, J. R. De la Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6528-6533.
- [44] A. Mukherjee, P. P. Samuel, C. Schulzke, S. K. Mandal, *J. Chem. Sci.* **2014**, 126, 1581-1588.
- [45] I. C. Paul, G. A. Sim, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 352.
- [46] S. K. Mandal, S. Samanta, M. E. Itkis, D. W. Jensen, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, B. Donnadieu, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1982-1994.
- [47] A. Das, T. M. Scherer, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4390-4397.
- [48] a) D. H. Reid, *Tetrahedron* **1958**, 3, 339-352; b) D. H. Reid, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1965**, 19, 274-302.
- [49] K. D. Franz, R. L. Martin, *Tetrahedron* **1978**, 34, 2147-2151.
- [50] A. Pariyar, G. Vijaykumar, M. Bhunia, S. K. Dey, S. K. Singh, S. Kurungot, S. K. Mandal, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5955-5960.
- [51] Y.-J. Gu, B. Yan, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 408, 96-102.
- [52] M. Irfanullah, D. K. Sharma, R. Chulliyil, A. Chowdhury, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3082-3091.

- [53] Yakuschenko, I. K. Yakuschenko, M. G. Kaplunov, S. S. Krasnikova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, *590*, 24-28.
- [54] R. C. Haddon, **2002**, *US 6428912*.
- [55] K. V. Raman, A. M. Kamerbeek, A. Mukherjee, N. Atodiresei, T. K. Sen, P. Lazic, V. Caciuc, R. Michel, D. Stalke, S. K. Mandal, S. Blugel, M. Münzenberg, J. S. Moodera, *Nature* **2013**, *493*, 509-513.
- [56] P. Bovonsombat, R. Ali, C. Khan, J. Leykajarakul, K. Pla-on, S. Aphimanchindakul, N. Pungcharoenpong, N. Timsuea, A. Arunrat, N. Punpongjareorn, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6928-6935.
- [57] a) K. W. Rosenmund, E. Struck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 1749-1756; b) J. v. Braun, G. Manz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *488*, 111-126.
- [58] a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847; b) B. Speiser, *Chem. unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67.
- [59] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
- [60] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [61] "The Nobel Prize in Chemistry 2010"
nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/, aufgerufen am 08.03.2017.
- [62] a) A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6855-6869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737; b) N. Miyaura, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 41-123.
- [63] a) M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168; b) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458-6459.
- [64] a) O. Baudoin, M. Cesario, D. Guénard, F. Guéritte, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1199-1207; b) M. Penhoat, V. Levacher, G. Dupas, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9517-9520; c) P.-E. Broutin, I. Čerňa, M. Campaniello, F. Leroux, F. Colobert, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4419-4422.
- [65] a) B. O. A. Tasch, Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2013**; b) B. O. A. Tasch, D. Antovic, E. Merkul, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4564-4569; c) B. O. A. Tasch, L. Bensch, D. Antovic, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6113-6118; d) B. O. A. Tasch, E. Merkul, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 4532-4535; e) E. Merkul, E. Schäfer, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3139-3141.
- [66] M. P. Johansson, J. Olsen, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1460-1471.
- [67] G. K. H. Madsen, B. B. Iversen, F. K. Larsen, M. Kapon, G. M. Reisner, F. H. Herbstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10040-10045.
- [68] B. K. Spraul, S. Suresh, T. Sassa, M. Ángeles Herranz, L. Echegoyen, T. Wada, D. Perahia, D. W. Smith Jr, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3253-3256.

- [69] N. Boens, W. Qin, N. Basarić, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. vandeVen, N. D. Silva, Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. J. W. G. Visser, A. van Hoek, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. G. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, A. Miura, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2137-2149.
- [70] T. Glißmann, Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [71] D. Ripin, D. Evans, **2005**, pKs Tabelle, evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf, aufgerufen am 20.03.2017.
- [72] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [73] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [74] G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- [75] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- [76] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [77] J. Shorter, *Chem. unserer Zeit* **1985**, *19*, 197-208.
- [78] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, WILEY-VCH Verlag GmbH, New York, **1993**.
- [79] J. R. Lakowicz, in *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Ed.: J. R. Lakowicz), Springer US, Boston, MA, **2006**.
- [80] X.-J. Luo, G. S. Beddard, G. Porter, R. S. Davidson, T. D. Whelan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1982**, *78*, 3467-3476.
- [81] a) S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293-465; b) S. Bay, G. Makhloufi, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1006-1016.
- [82] M. C. Marye Anne Fox, *Photoinduced Electron Transfer Part C*, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam, **1998**.
- [83] a) J. D. Z. R. Grabowski, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 245-252; b) M. K. Crawford, Y. Wang, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 529-533; c) M. K. Johnson, R. B. King, D. M. Kurtz, C. Kutal, M. L. Norton, R. A. Scott, *Electron Transfer in Biology and the Solid State*, American Chemical Society, **1989**; d) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4032.
- [84] I. Tabushi, N. Koga, M. Yanagita, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 257-260.
- [85] C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5542-5545.
- [86] M. Denißen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2015**.
- [87] Ł. J. Weseliński, R. Luebke, M. Eddaoudi, *Synthesis* **2014**, *46*, 596-599.
- [88] K. Guzow, M. Czerwinska, A. Ceszlak, M. Kozarzewska, M. Szabelski, C. Czaplewski, A. Lukaszewicz, A. A. Kubicki, W. Wiczk, *Photochem, Photobiol, Sci.* **2013**, *12*, 284-297.

- [89] A. Kormos, I. Móczár, A. Sveiczter, P. Baranyai, L. Párkányi, K. Tóth, P. Huszthy, *Tetrahedron* **2012**, 68, 7063-7069.
- [90] L. Yu, J. Cui, P. K. Padakanti, L. Engel, D. P. Bagchi, P. T. Kotzbauer, Z. Tu, *Biorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 4625-4634.
- [91] M. Sailer, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2006**.
- [92] P. Xue, J. Ding, P. Chen, P. Wang, B. Yao, J. Sun, J. Sun, R. Lu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5275-5280.
- [93] S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 797-833.
- [94] T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaoura, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3447-3450.
- [95] H. C. Brown, M. Srebnik, T. E. Cole, *Organometallics* **1986**, 5, 2300-2303.
- [96] S. J. Burke, W. P. Malachowski, S. K. Mehta, R. Appenteng, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 2726-2744.
- [97] S. Xu, H. Kamada, E. H. Kim, A. Oda, E.-i. Negishi, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [98] E. Erdik, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2203-2212.
- [99] C. Einhorn, J. Einhorn, J.-L. Luche, *Synthesis* **1989**, 1989, 787-813.
- [100] D. Y. J. R. Blackborow, *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, **1979**.
- [101] J. J. Habeeb, A. Osman, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 185, 117-127.
- [102] E. Erdik, *Organozinc Reagents in Organic Synthesis*, CRC Press, Inc., Boca Raton, **1996**.
- [103] P. E. Rakita, G. S. Silverman, *Handbook of Grignard Reagents*, Marcel Dekker Inc., New York, **1996**.
- [104] G. Manolikakes, C. Muñoz Hernandez, M. A. Schade, A. Metzger, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8422-8436.
- [105] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [106] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Comm.* **1968**, 1656-1657.
- [107] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6170.
- [108] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, H.-J. Meyer, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2012**.
- [109] H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7490-7497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7376-7382.
- [110] E. von Frankland, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 71, 171-213.
- [111] S. Reformatsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1210-1211.
- [112] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323-5324.
- [113] A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.

- [114] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264-268.
- [115] L. Stahl, I. P. Smoliakova, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Ed.: R. H. Crabtree), Elsevier, Oxford, **2007**.
- [116] J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, G. van Koten, in *The Chemistry of Organozinc Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [117] P. Knochel, in *Organometallics in Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**, pp. 223-372.
- [118] a) C. Elschenbroich, in *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner, **2008**, pp. 59-83; b) K. Park, K. Yuan, W. J. Scott, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4866-4870.
- [119] a) Y. Okamoto, K. Yoshioka, T. Yamana, H. Mori, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 285-290; b) E.-i. Negishi, F.-T. Luo, R. Frisbee, H. Matsushita, *Heterocycles* **1982**, *17*, 117-122; c) J. B. Campbell, J. W. Firor, T. V. Davenport, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 2265-2272; d) K. H. Thiele, S. Wilcke, M. Ehrhardt, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 13-19.
- [120] a) H. K. Hofstee, J. Boersma, J. D. van der Meulen, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 245-252; b) P. H. M. Budzelaar, H. J. Alberts-Jansen, K. Mollema, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 137-148.
- [121] K. H. Thiele, P. Zdunneck, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 10-17.
- [122] a) M. Bourhis, J.-J. Bosc, R. Golse, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 193-201; b) F. Tellier, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 2287-2294; c) D. S. Brown, S. V. Ley, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4869-4872.
- [123] a) A. J. Blake, J. Shannon, J. C. Stephens, S. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2462-2472; b) D. K. Breiting, W. A. Herrmann, *Synthetic Methods Of Organometallic And Inorganic Chemistry, Vol. 5*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**; c) V. Weissig, R. Beckhaus, U. Banasiak, K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *467*, 61-67; d) A. M. Berman, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5680-5681.
- [124] I. Klement, P. Knochel, K. Chau, G. Cahiez, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1177-1180.
- [125] J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 3353-3354.
- [126] M. J. Rozema, A. Sidduri, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956-1958.
- [127] A. B. Charette, A. Beauchemin, J.-F. Marcoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5114-5115.
- [128] F. F. Kneisel, M. Dochnahl, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1032-1036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1017-1021.
- [129] T. K. Sen, A. Mukherjee, A. Modak, S. K. Mandal, D. Koley, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1893-1904.
- [130] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 209-225.

- [131] C. T. Hoang, V. Alezra, R. Guillot, C. Kouklovsky, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2521-2524.
- [132] a) P. N. Guivisdalsky, R. Bittman, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4643-4648; b) A. N. Boa, P. R. Jenkins, *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* **2001**, Benzyl Trifluoromethanesulfonate.
- [133] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2602-2614.
- [134] P. J. Garegg, T. Regberg, J. Stawinski, R. Stromberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 271-274.
- [135] a) S. J. Angyal, D. C. Craig, J. Defaye, A. Gadelle, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1140-1144; b) D. Sharma, S. Sahoo, B. K. Mishra, *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 2408.
- [136] a) P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**; b) G. Heublein, P. Hallpap, S. Hauptmann, G. Mann, *Einführung in die Reaktionstheorie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1983**; c) K. J. Laidler, *Reaktionskinetik II Reaktionen in Lösung*, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1973**.
- [137] D. Mathis, E. P. A. Couzijn, P. Chen, *Organometallics* **2011**, 30, 3834-3843.
- [138] G. P. M. van Klink, H. J. R. de Boer, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, A. L. Spek, *Organometallics* **2002**, 21, 2119-2135.
- [139] M. Uchiyama, M. Kameda, O. Mishima, N. Yokoyama, M. Koike, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4934-4946.
- [140] K.-Q. Ling, L. M. Sayre, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 339-350.
- [141] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, in *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- [142] Y. Gao, J. Voigt, H. Zhao, G. C. G. Pais, X. Zhang, L. Wu, Z.-Y. Zhang, T. R. Burke, *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 2869-2878.
- [143] A. S. Karpov, F. Rominger, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1503-1511.
- [144] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.
- [145] J. P. Beny, S. N. Dhawan, J. Kagan, S. Sundlass, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2201-2204.
- [146] J. Nordmann, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf), **2013**.
- [147] G. Berionni, A. I. Leonov, P. Mayer, A. R. Ofial, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 2820-2824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2780-2783.
- [148] P. Moonsin, N. Prachumrak, R. Rattanawan, T. Keawin, S. Jungsuttiwong, T. Sudyoardsuk, V. Promarak, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3382-3384.
- [149] J. Pielichowski, J. Kyzioł, *Monatsh. Chem.* **1974**, 105, 1306-1312.
- [150] X. Yang, R. Lu, F. Gai, P. Xue, Y. Zhan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1088-1090.
- [151] T. C. Atack, R. M. Lecker, S. P. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9521-9523.

- [152] C.-H. Lee, S.-D. Yoh, D.-Y. Cheong, S.-H. Kim, J.-H. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1049-1051.
- [153] M. Ohkoshi, J.-y. Michinishi, S. Hara, H. Senboku, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7732-7737.
- [154] D. Guijarro, B. Mancheño, M. Yus, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8551-8558.