Diversitätsorientierte Multikomponentensynthese und Eigenschaften von Merocyanin- und Cyaninfarbstoffen

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Julian Papadopoulos

aus Haan

DÜSSELDORF, MÄRZ 2018

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: 25.05.2018

Meiner Familie gewidmet

Die 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 29.05.2018

Julian Papadopoulos

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2014 bis März 2018 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Danksagung

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Herrn *Prof. Dr. Thomas J.J. Müller* für die Möglichkeit meiner Promotion und der freundlichen Aufnahme an seinem Lehrstuhl, die interessante Aufgabenstellung und die hervorragende Betreuung meiner Arbeit.

Bei Herrn *PD Dr. Klaus Schaper* bedanke ich mich für das Zweitgutachten dieser Arbeit und der hilfreichen Diskussionen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die freundliche Aufnahme und das entspannte Arbeitsklima während und außerhalb der Arbeitszeit, insbesondere *Gereon Sommer* und *Tobias Deden* für die Unterstützung während des gesamten Studiums. Meinem Laborkollegen *Pascal Gesse* möchte ich mich für die tolle Laboratmosphäre, die zahlreichen Gesänge und die phänomenalen Reden anlässlich meiner Geburtstage danken. *Dr. Lucilla Levi* danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Bei meinen Bachelorstudenten *Laura Kloeters*, *Kay Merkens* und *Tabea Gerlach* bedanke ich mich für ihr Engagement während ihren Bachelorarbeiten.

Außerdem danke ich dem technischen und wissenschaftlichen Personal des Arbeitskreises *Müller* für die ständige Verfügbarkeit und die Gewährleistung eines reibungslosen Tagesablaufes. *Maria Beuer* danke ich für die Aufnahmen der zahlreichen NMR-Spektren und die Geduld bei den aufwendigen temperaturabhängigen NMR-Messungen. Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn *Bürgel* und Herrn *Dr. Tommes*.

Dr. *Guido J. Reiß* danke ich für die Aufnahme der Kristallstrukturdaten und die unkomplizierte Zusammenarbeit.

Auch danke ich meinen Kooperationspartnern *Anna Reiffers* von der Arbeitsgruppe *Gilch* und *Peter Pasch* von der Arbeitsgruppe *Hartmann* für den reibungslosen Ablauf und die gute Kommunikation.

Von Herzen bedanke ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin *Kathrin Bracht*, ohne deren jahrelange Unterstützung meine Promotion nicht möglich gewesen wäre.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder in Form von Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen in Fachzeitschriften

- "Three-Component Synthesis and Photophysical Properties of Novel Coumarin-based Merocyanines", J. Papadopoulos, K. Merkens, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 974-983.
- "Highly fluorescent merocyanine and cyanine PMMA copolymers", P. Pasch, J. Papadopoulos, A. Goralczyk, M. Tabatabai, T. J. J. Müller, L. Hartmann, Manuskript in Vorbereitung.
- "Novel fluorescent 4-alkynylcoumarines", J. Papadopoulos, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

Poster Präsentationen

- "Novel One-Pot Syntheses of Merocyanine and Cyanine Dyes" 27th *European Colloquium on Heterocyclic Chemistry* **2016**, Amsterdam.
- "Rapid One-Pot Synthesis of Coumarin-based Merocyanines" *Conjugated Oligomers* and *Polymers* **2015**, Würzburg.
- "Novel One-Pot Three-Component Synthesis of Merocyanines" ORCHEM 2014, Weimar.

Betreute Bachelorarbeiten während der Promotion

- "Entwicklung einer Dreikomponenten-Merocyanin-Synthese", Laura Kloeters, 2014, Düsseldorf.
- "Kupplungs-Additions-Synthese von Cumarin-Chromophoren", Kay Merkens, 2015, Düsseldorf.
- "Multikomponentensynthese von neuen Merocyaninen und Cyaninen", *Tabea Gerlach*, 2016, Düsseldorf.

Inhaltsverzeichnis

1 ZU	SAMMENFASSUNG	1
2 AB	STRACT	5
3 EIN	ILEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	8
4 AL	LGEMEINER TEIL	13
4.1 L	iteraturübersicht und Kenntnisstand	13
4.1.1	Polymethinfarbstoffe	13
4.1.2	Sonogashira-Reaktion	
4.1.3	Michael-Addition	26
4.2 N	lethoden	28
4.2.1	Absorptionsspektroskopie	
4.2.2	Fluoreszenzspektroskopie	29
4.3 D	arstellung der 4-Alkinylcoumarine 8	31
4.3.1	Literatur und Kenntnisstand	31
4.3.2	Synthese der Ausgangsverbindungen	37
4.3.3	Synthese von 4-Alkinylcoumarinen	39
4.3.4	Strukturaufklärung	44
4.3.5	Photophysikalische Eigenschaften	49
4.3.6	Geometrieoptimierung und quantenchemische Betrachtungen	59
4.3.7	Fazit	63
4.4 D	reikomponentensynthese von coumarinbasierten Merocyaninen 10	64
4.4.1	Synthese der coumarinbasierten Merocyanine	64
4.4.2	Strukturaufklärung	71
4.4.3	Photophysikalische Eigenschaften	
4.4.4	Geometrieoptimierung und quantenchemische Betrachtungen	83
4.4.5	Fazit	86
4.5 D	reikomponenten- und Pseudo-Vierkomponentenreaktion von keton-basierten	
Merocya	ninen 14 und Cyaninen 15	89
4.5.1	Synthese der Ausgangsverbindung	90
4.5.2	Synthese der Merocyanine und Cyanine	91
4.5.3	Strukturaufklärung	96
4.5.4	Photophysikalische Eigenschaften	99
4.5.5	DNA-Interkalation des Cyaninfarbstoffs	103

4.	5.6	Fazit	. 106
4.6	Dr	eikomponentenreaktion von Dicyanomerocyanine 20	. 108
4.	.6.1	Synthesekonzept und Literatur	. 108
4.	6.2	Synthese der Ausgangsverbindungen	. 109
4.	6.3	Synthese und Optimierung der Merocyanine	. 109
4.	6.4	Strukturaufklärung	. 116
4.	6.5	Photophysikalische Eigenschaften	. 122
4.	6.6	Fazit	. 125
5	ANF	IANG	.126
5.1	Sy	nthese des terminalen Alkins 7f	. 126
5.2	Fa	rbstoff-MMA-Copolymere	. 127
5.	2.1	Synthese der Farbstoffe und Polymerisation	. 127
5.	2.2	Photophysikalische Eigenschaften	. 129
6	EXP	ERIMENTELLER TEIL	.133
6.1	An	gaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik	. 133
6.2	Da	rstellung der Coumaryltriflate 6	. 135
6.	2.1	Synthese und spektroskopische Daten von 7-Diethylamino-4-hydroxycoumarin (1c)	. 135
6.	2.2	Allgemeine Vorschrift (AV1) für die Darstellung der Coumaryltriflate 6	. 138
6.	2.3	Spektroskopische Daten für die Verbindungen 6	. 139
6.3	Da	rstellung der 4-Alkinylcoumarine 8	. 142
6.	3.1	Allgemeine Vorschrift (AV2) für die Synthese der 4-Alkinylcoumarine 8	. 142
6.	.3.2	Spektroskopische Daten der Verbindungen 8	. 144
6.4	Da	rstellung der coumarinbasierten Merocyanine 10	. 167
6.	.4.1	Allgemeine Vorschrift (AV3) für die Synthese der coumarinbasierten Merocyanine 10	. 167
6.	4.2	Spektroskopische Daten Merocyanine 10	. 170
6.5	Da	rstellung der Merocyanine 14 und Cyanine 15	. 208
6.	.5.1	Eduktsynthese und spektroskopische Daten	. 208
6.	5.2	Synthese und spektroskopische Daten der Alkinylenone 17	. 210
6.	5.3	Allgemeine Vorschrift (AV4) für die Synthese der Merocyaninklasse 14	. 212
6.	5.4	Spektroskopische Daten der Verbindungen 14	. 213
6.	5.5	Allgemeine Vorschrift (AV5) für die Synthese der Cyanine 15	. 220
6.	5.6	Spektroskopische Daten der Verbindungen 15	. 221

6.6	Dars	stellung der Dicyanomerocyanine 20	228
6	.6.1	Eduktsynthese und spektroskopische Daten	228
6	.6.2	Synthese und spektroskopische Daten der Sonogashira-Kupplungsprodukte 21	231
6	.6.3	Allgemeine Vorschrift (AV6) für die Synthese der Merocyaninklasse 20	233
6	.6.4	Spektroskopische Daten der Verbindungen 20	234
6.7	Weit	tere Synthesen	254
7	RÖNT	IGENSTRUKTURDATEN	256
8	MOLE	EKÜLVERZEICHNIS	260
9	LITEF	RATURVERZEICHNIS	268

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	Beliebige Einheit (<i>arbitrary units</i>)
abs	Absorption
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AIE	aggregationsinduzierte Emission (aggregation induced emission)
AIEE	aggregationsinduzierte verstärkte Emission (aggregation induced enhanced emission)
Äq.	Äquivalente
B3LYP	Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee</i> , Yang und Parr
ber.	berechnet
^t Butyl	<i>tert</i> -Butylrest
С	Konzentration in mol/L
CoConS	Kupplungs-Kondensationssequenz (coupling-condensation sequence)
COSY	Correlated spectroscopy (2D-NMR-Experiment)
δ	chemische Verschiebung ($\delta = \Delta \nu / v_0 \cdot 10^6$)
DEPT	Distorsionsless enhancement by polarization transfer (NMR-Experiment)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (density functional theory)
DIPEA	Diisopropylethylamin
$\Delta \mu$	Übergangsdipolmoment
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (dye-sensitized solar cell)
$\Delta \tilde{v}$	Stokes-Verschiebung in cm ⁻¹ ($\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$)
E	molarer Extinktionskoeffizient in м ⁻¹ cm ⁻¹
(<i>E</i>)	entgegen (Konfiguration der Doppelbindung)
EI	Elektronenstoßionisation

em	Emission
ESI	Elektronensprayionisation
<i>E</i> ₇ (30)	empirischer Lösungsmittelparameter nach Reichardt
et al.	und andere
exc	Anregung (excitation)
exp	experimentell
$arPhi_{\sf F}$	Fluoreszenzquantenausbeute
gef.	gefunden
НОМО	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HR	hochaufgelöst (high resolution)
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (International Union of Pure and Applied Chemistry)
n J	Kopplungskonstante über n Bindungen
λ	Wellenlänge in nm
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
max	Maximum
MCR	Multikomponentenreaktion (multicomponent reaction)
Ме	Methyl
MMA	Methylmethacrylat
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowellenbestrahlung
NLO	nichtlineare Optik
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
nPr	n-Propylrest
NOESY	nuclear Overhauser enhancement spectroscopy

OLED	Organische Leuchtdiode (organic light emitting diode)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
OTf	Triflat
РСМ	Polarizable Continuum Model
Ph	Phenylrest
quant.	quantitativ
R	Rest
r ²	Korrelationskoeffizient
RT	Raumtemperatur
S ₀	elektronischer Singulettgrundzustand
S ₁	erster elektronisch angeregter Singulettzustand
SiMe ₃	Trimethylsilyl (Schutzgruppe)
Smp.	Schmelzpunkt
Т	Temperatur
t	Zeit
TD-DFT	zeitaufgelöste Dichtefunktionaltheorie (<i>time-dependent density functional theory</i>)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl (Schutzgruppe)
UV	Ultraviolettes Licht (190-380 nm)
ĩ	Wellenzahl in cm ⁻¹ ($\tilde{v} = 1/\lambda$)
Vis	sichtbares Licht (380-800 nm) (<i>Visible light</i>)

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Einführung einer diversitätsorientierten Multikomponentensynthese von *push-pull-*Chromophoren, insbesondere den Merocyaninen. Mit einer im Arbeitskreis *Müller* bereits etablierten Dreikomponentenreaktion wurden durch entsprechend modifizierte Reaktionsbedingungen drei neuartige Klassen von Merocyaninen und eine neue Cyaninklasse synthetisiert. Durch Variation der Akzeptorfunktionalitäten, der Alkinkomponente und der Donoren, konnte eine Substanzbibliothek erstellt werden (Abbildung 1).



Abbildung 1: Im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Merocyanin- und Cyaninfarbstoffe.

Als Substrat für die Kupplungs-Additionssequenz diente dabei immer das entsprechende Triflat. Mit dieser Methode konnten 23 Beispiele von neuen coumarinbasierten Merocyanine **10** synthetisiert werden (Schema 1).



Schema 1: Darstellung der coumarinbasierten Merocyanine 10.

Die synthetisierten coumarinbasierten Merocyanine **10a-w** wurden durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie vollständig charakterisiert. Durch gezielte elektronische Substitution konnten ausführliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit Hilfe von *Hammett-Taft*-Parametern durchgeführt werden. Zudem zeigen die Verbindungen **10n** und **10w** eine

aggregationsinduzierte Verstärkung der Emission (AIEE). Die photophysikalischen Untersuchungen wurden durch DFT- und TD-DFT-Rechnungen unterstützt.

Beim Verwenden des Triflats **13** in der Kupplungs-Additionssequenz mit Triethylamin als Base während der *Sonogashira*-Kupplung wurden Produktgemische von Merocyanin **14** und Cyanin **15** gebildet. Wird Pyrrolidin als Donorkomponente eingesetzt, so kann kein Merocyanin erhalten werden. Durch eine qualitative Optimierung der Sequenz konnten jedoch auch diese Merocyanine mit Hilfe von Kaliumcarbonat als Base in der *Sonogashira*-Kupplung generiert und charakterisiert werden (Schema 2).



Schema 2: Darstellung der ketonbasierten Merocyanine 14 und Cyanine 15.

Von den Cyaninen konnten die Verbindungen **15b** und **15e** als reine Substanzen isoliert und die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **15b** verifiziert werden.

Als dritte Merocyaninklasse konnten durch eine Prämodifikation des Dimedons **11** die Dicyanomerocyanine **20** synthetisiert und charakterisiert werden. Insgesamt konnten 12 Beispiele in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 3). Diese Klasse zeichnet sich besonders durch einen ausgeprägten Farbstoffcharakter mit sehr hohen Extinktionskoeffizienten bis zu 98000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aus. Durch Verwendung des Enamins **16** als Donor verschiebt sich das Absorptionsmaximum weit in den roten Bereich bis hin zu 549 nm.



Schema 3: Darstellung der Dicyanomerocyanine 20.

Von Verbindung **20h** konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt und so die Struktur bewiesen werden (Abbildung 2). Dadurch konnte nach *Marder et al.* die Bindungslängenalternanz von 0.04 Å bestimmt werden. Diese liegt nah am Cyaninlimit.



Abbildung 2: ORTEP-Darstellung des Merocyanins 20h.

Neben diesen Substanzklassen konnten durch eine *Sonogashira*-Kupplung zum Teil neuartige stark fluoreszente 4-Alkinylcoumarine **8** synthetisiert werden (Schema 4). Einige Vertreter stellen durch die Diethylaminofunktionalität in 7-Position ($R^1 = NEt_2$) ebenfalls Merocyanine dar. Diese wurden ebenfalls photophysikalisch untersucht und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehung durch *Hammett*-Korrelationsanalysen charakterisiert.



Schema 4: links: *Sonogashira*-Kupplung zur Synthese der 4-Aklinylcoumarine 8 rechts: Einige Vertreter der 4-Alkinylcoumarine 8 unter UV-Licht-Bestrahlung in Dichlormethan bei 293 K.

Mit Hilfe der Relativmethode mit Coumarin 153 als Standard konnten sehr hohe Quantenausbeuten von bis zu 95 % bestimmt werden.

2 Abstract

The present work deals with the development and implementation of a diversity-oriented multicomponent synthesis of push-pull-chromophores, especially merocyanines. With a three-component reaction already established in the *Müller* research group, three novel classes of merocyanines and one class of cyanines were synthesized by modified reaction conditions. A substance library was created by variation of the acceptor functionality, the alkyne and the donor (Figure 1).



Figure 1: Developed merocyanine and cyanine dyes.

The corresponding triflate was always used as starting material for the coupling-addition sequence. 23 examples of novel coumarin-based merocyanines **10** were synthesized by this method (Scheme 1).



Scheme 1: Synthesis of coumarin-based merocyanines 10.

The synthesized coumarin-based merocyanines **10a-w** were fully characterized by absorption and fluorescence spectroscopy. Structure-property relationships of the different electronic substitution pattern of the dye was performed with *Hammett-Taft*-parameters. Compound **10n** and **10w** show aggregation induced emission (AIE) or aggregation induced enhanced emission (AIEE). The photophysical investigation were supported by DFT and TD-DFT calculations. Product mixtures of merocyanines **14** and cyanines **15** were formed, when using triflate **13** in the coupling-addition sequence with triethylamine as a base in the *Sonogashira*-coupling. The merocyanine with pyrrolidine as a donor component could not be obtained under these conditions. However, these merocyanines were synthesized and characterized by qualitative optimization of the sequence using potassium carbonate in the *Sonogashira*-coupling.



Scheme 2: Synthesis of keton-based merocyanines 14 and cyanines 15.

Cyanines **15b** and **15e** were isolated as pure substances and the structure of **15b** was verified by x-ray analysis.

As a third class of merocyanines, the dicyano merocyanines **20** were synthesized by premodification of dimedone **11**. 12 Examples could be obtained in good to very good yields (Scheme 3). This class stands out by a pronounced dye character with very high extinction coefficients up to $98000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. The absorption maximum shifts bathochromically up to 549 nm by using enamine **15** as a donor.



Scheme 3: Synthesis of the dicyanomerocyanines 20.

Crystal structure analyse verified the structure of compound **20h** (Figure 2). Thereby the bond length alternation of 0.04 Å according to *Marder et al.* was determined. This value is close to the cyanine limit.



Figure 2: ORTEP-presentation of merocyanine 20h.

In addition to these classes, 4-alkynylcoumarines **8** were synthesized by *Sonogashira*coupling. Some of them are novel highly fluorescent dyes (Scheme 4). Some of compounds **8** also represent merocyanines due the diethylamino functionality in the 7-position ($R^1 = NEt_2$). The photophysical properties were also investigated and characterized by structure-property relationship via *Hammett* correlation analyses.



Scheme 4: left: Sonogashira-coupling to give 4-alkynylcoumarines 8; right: Some of the compounds under UVlight in dichloromethane at 293 K.

Very high quantum yields up to 95% could be determined using the relative method with coumarine 153 as a standard.

3 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Weltbevölkerung wächst pro Jahr um 1.1 % und wird im Jahr 2030 auf 8.6 Milliarden Menschen geschätzt.¹ Um ein Leben in Wohlstand zu gewährleisten werden natürliche Rohstoffe benötigt. In Bezug auf den Klimawandel wird Nachhaltigkeit großgeschrieben.² So beschlossen die Vereinten Nationen die globalen Nachhaltigkeitsziele (Sustainable Development Goals, SDG). Ein Punkt ist nachhaltige Energie kostengünstig zu produzieren und anzubieten, die beispielsweise durch umweltfreundliche Windkraft oder Solarenergie realisiert werden kann.³ Die meisten Photovoltaikanlagen bestehen aus dem anorganischen Halbleitermaterial Silizium. Die Herstellung des reinen und kristallinen Siliziums aus den Silicaten ist sehr aufwändig und sowohl kosten- als auch energieintensiv.⁴ Durch eine hohe Anzahl an Abfallprodukten kann das Silizium nur in geringen Ausbeuten hergestellt werden. Eine Option zu den siliziumbasierten Systemen ist der Einsatz von organischen Chromophoren mit entsprechenden photophysikalischen Eigenschaften. Solche funktionellen π -Elektronen-systeme finden bereits Anwendung, bspw. als organische Leuchtdioden (OLEDs)⁵. Der Einsatz als organische Feldeffekttransistoren (OFET)⁶ und in der organischen Photovoltaik (OPV)⁷ hingegen ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Ziel ist eine effiziente und schnelle Syntheseroute für Chromophore mit entsprechenden photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften zu entwickeln.

Die Organische Chemie kann durch das Konzept der idealen Synthese⁸ ihren Teil dazu beitragen. Dazu werden möglichst preisgünstige und einfache Ausgangskomponenten in diversitätsorientierten Syntheserouten in komplexe Moleküle überführt. Ein großer Vorteil haben dabei die Multikomponenten⁹- und Ein-Topf-Reaktionen¹⁰. In diesem Fall werden *in situ* reaktive Zwischenprodukte generiert, die dann mit einer weiteren Komponente zum Produkt weiterreagieren können. Dieses Konzept ist einfach und ressourcenschonend, da die Zwischenprodukte nicht zeitaufwändig isoliert und gereinigt werden müssen. Multikomponentenreaktionen (MCR) werden in drei Kategorien unterteilt. Im Unterschied zur Dominoreaktion, bei der alle Reaktanden von Beginn an vorliegen und die Intermediate nicht isolierbar sind, wird beim sequentiellen Ansatz die Zugabe der Komponenten in der Reihenfolge reguliert. Bei der konsekutiven Reaktion sind die Reaktionsbedingungen wie zum Beispiel die Temperatur schrittweise änderbar. Sowohl bei der sequentiellen als auch bei der konsekutiven Reaktion sind die Zwischenprodukte isolierbar (Abbildung 3).¹¹



Abbildung 3: Klassifizierung von Multikomponentenreaktion (MCR).

Zu den bekanntesten Multikomponentenreaktionen zählen die Pyrrol¹²- und Dihydropyridin¹³-Synthese nach Hantzsch, die *Mannich*-Reaktion¹⁴ und die Ugi-Reaktion.¹⁵ Multikomponentenreaktionen wurden hauptsächlich für die Synthese von biologisch aktiven genutzt.¹⁶ und Molekülen entwickelt In den letzten 15 Jahren wurden Multikomponentenreaktionen auch für die diversitätsorientierte Synthese von Chromophoren und Fluorophoren angewandt.^{9d,17} Polymethinfarbstoffe, insbesondere die Merocyanine erwecken das Interesse als funktionelle π -Systeme in bulk heterojunction (BHJ)¹⁸ und farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC).⁷ Durch die Variation der Substituenten und der Länge des Chromophors können die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften gut eingestellt werden.

Bis auf wenige Ausnahmen werden Merocyanine noch auf klassischem Weg synthetisiert. So wurde beispielsweise 1999 von Würthner et al. eine Multikomponentenreaktion zur Synthese von festkörperlumineszenten Merocyaninen publiziert. Dabei wurde das Formylierungsreagenz *N*,*N*-Dimethylformamid mit CH-aciden Verbindungen und Stickstoffheterocyclen als Donorkomponente umgesetzt. Es konnten 14 Beispiele mit Ausbeuten über 80 % synthetisiert werden (Schema 5). Die Lösungen der synthetisierten Verbindungen zeigen keine Fluoreszenz, jedoch lässt sich für einige eine schwache bis stark intensive Photolumineszenz im Festkörper detektieren. Dieses Verhalten deutet auf entscheidende Packungseffekte im Festkörper hin, die die Relaxationspfade beeinflussen.¹⁹



Schema 5: Multikomponentenreaktion zur Synthese von Merocyaninen nach Würthner.¹⁹

Die Arbeitsgruppe *Müller* beschäftigt sich unter anderem mit der Entwicklung neuer MCR auf der Basis von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen. *Karpov* etablierte 2003 eine Dreikomponentenreaktion zu Donor-Akzeptor-Molekülen. Er verknüpfte eine modifizierte *Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion mit einer *Michael*-Addition. Ein Benzoesäurechlorid wurde dazu mit einem terminalen Alkin zum Alkinon umgesetzt, welches dann von sekundären Aminen angegriffen wurde. Mit dieser Methode konnte *Karpov* 11 Beispiele in sehr guten Ausbeuten generieren (Schema 6).²⁰



Schema 6: Dreikomponentensynthese zu Donor-Akzeptor-Molekülen nach Karpov.20

Basierend darauf wurde diese Multikomponentenreaktion von *Muschelknautz* im Jahr 2010 durch den Einsatz von Enaminen als Nukleophile in der *Michael*-Addition erweitert. Damit konnte er neuartige Merocyanine mit außergewöhnlicher Lumineszenz im Festkörper synthetisieren und charakterisieren (Schema 7).²¹



Schema 7: Erweiterte Dreikomponentensynthese neuartiger Merocyanine mit außergewöhnlicher Lumineszenz.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das π-System der Donor-Akzeptor-Moleküle nach Prinzip²² vinylogen erweitern. dem zu Dazu sollten Vinyltriflate für die Dreikomponentensynthese zugänglich gemacht werden. Durch die Sonogashira-Kreuzkupplung wird so ein reaktives vinyloges Michael-System generiert, welches dann von π -Nukleophilen angegriffen werden kann. Durch die verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten können auf diesem Weg diverse neuartige Merocyanine dargestellt werden (Schema 8). Neben der Synthese sollten auch die vollständige Strukturaufklärung und die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften im Mittelpunkt dieser Forschungsarbeit stehen. Die Ergebnisse sollten außerdem durch quantenchemische Betrachtungen mittels DFT- und TD-DFT-Rechnungen unterstützt werden.



Schema 8: Synthesekonzept und vinyloges Prinzip.

4 Allgemeiner Teil

4.1 Literaturübersicht und Kenntnisstand

4.1.1 Polymethinfarbstoffe

Polymethinfarbstoffe²³ bestehen aus einer ungeraden Anzahl von Methineinheiten und auxochrome Gruppen, die in Konjugation stehen. Anhand der Ladung des Chromophors werden sie in vier Klassen eingeordnet. Cyanine (**a**) und Oxonole (**b**) liegen kationisch bzw. anionisch und vollständig delokalisiert vor. Die Merocyanine (**c**) liegen dagegen elektrisch neutral vor und die Squarine (**d**) weisen eine zwitterionische Strukur auf (Abbildung 4).



Abbildung 4: Darstellung der Unterklassen der Polymethinfarbstoffe: Cyanine (a), Oxonole (b), Merocyanine (c) und Squarine (d).

Merocyanine besitzen einen Stickstoffdonor und eine Akzeptorfunktionalität, meist eine Sauerstoffeinheit oder Cyanogruppe. Bei den Cyaninen bilden zwei Stickstofffunktionalitäten sowohl die Donor- als auch die Akzeptoreinheit. Im Gegensatz zu den Cyaninen, bilden die Auxochrome bei den Oxonolen zwei Sauerstofffunktionalitäten. Durch die Donor- und Akzeptorstärke und das durchkonjugierte π -System wird ein ausgeprägtes Absorptions- und Emissionsverhalten mit einer intensiven Solvatochromie hervorgerufen.²⁴

4.1.1.1 Merocyanine

Merocyanine erfahren aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften ein breites Interesse. Sie finden beispielsweise als optische Sensoren²⁵ und photorefraktive Materialien²⁶ Anwendung. Aber auch in der photodynamischen Krebstherapie,²⁷ als organisch sensibilisierte Solarzellen (DSSC)²⁸ und in der nichtlinearen Optik (NLO)²⁹ spielen Merocyanine eine Rolle. Das *Brooker's* Merocyanin³⁰ mit seiner ausgeprägten Solvatochromie und das MC 540,³¹ welches in der Medizin Anwendung findet, sind die bekanntesten Merocyanine (Abbildung 5).



Abbildung 5: Strukturen des Brooker's Merocyanins³⁰ und des MC 540³¹.

Die Synthese von Merocyaninen basiert weitestgehend auf Kondensationsreaktionen von CHaciden Verbindungen wie z.B. Thioxothiazolidin mit 2,3-Dimethylbenzothiazol als stickstoffhaltigen Heterocyclus (Schema 9).³²



Schema 9: Kondensationsreaktion zu Merocyanine.32

Coumarine zeigen in der Regel eine starke Fluoreszenz, weshalb auch diese durch gezielte Modifikation als Polymethinfarbstoffe interessant sind. Durch die Bildung von Borkomplexen ist die benachbarte Methylgruppe aktiviert und kondensiert rasch mit Carbonylverbindungen zu den Merocyaninen (Schema 10, oben). Eine weitere Synthesemöglichkeit zur Herstellung von Polymethinfarbstoffen ist die Kondensation einer CH-aciden Verbindung mit *N*,*N*-Dimethylformamid in Essigsäureanhydrid zu einem reaktiven Enamin. Dieser kann dann mit weiteren CH-aciden Komponenten, z.B. dem 1,4-Dimethylchinolin zum Merocyanin reagieren. Polymethinfarbstoffe auf Coumarinbasis besitzen hohe Extinktionskoeffizienten und absorbieren im roten Spektralbereich (Schema 10, unten).³³



Schema 10: Synthese von coumarinbasierten-Merocyanine.³³

Auch wurden coumarinbasierte Merocyanine für die Anwendung für farbstoffsensibilisierte Solarzellen synthetisiert. Dazu wurde das Merocyanin über eine *Knoevenagel*-Kondensation synthetisiert (Schema 11). Das gezeigte Beispiel absorbiert bei 493 nm und hat einen Extinktionskoeffizienten von 44200 μ ⁻¹cm⁻¹. Die Effizienz liegt bei $\eta = 4.1 \%$.³⁴



Schema 11: *Knoevenagel*-Kondensation zur Darstellung von Merocyaninen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen.³⁴

2014 publizierte die Gruppe von *Laschat*³⁵ eine Reihe von starren Merocyaninen. Dazu wurde das 3-Hydroxycyclohexenon mit Piperidin zum Merocyanin umgesetzt. Anschließend wurde diese mit Malonsäuredinitril bzw. Cyanessigsäurehexylester mit Hilfe des Meerwein-Salzes kondensiert. Die Produkte wurden in moderaten Ausbeuten von 36 und 38 % erhalten (Schema 12).



Schema 12: Stufenweise Merocyaninsynthese nach Laschat.35

Durch den Einsatz von 7-Hydroxy-tetrahydronaphthalenon und 7-Hydroxyhexyhydroanthracenon konnten auch höhere Homologe synthetisiert werden (Abbildung 6). Die dargestellten Merocyanine wurden bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Während die ketonbasierten Merocyanine entsprechend der Länge der konjugierten Einheit im Bereich von 297-437 nm absorbieren, zeigen die Dicyanomerocyanine eine stark bathochrom verschobene Absorption im Bereich von 401-600 nm.



4 Beispiele R = CN, $CO_2C_6H_{13}$

Abbildung 6: Beispiele der höheren Homologe synthetisiert von der Gruppe von Laschat.35

Auch im Arbeitskreis *Müller* wurden neuartige Merocyanine über Multikomponentenreaktion dargestellt. *Meyer* etablierte eine diversitätsorientierte Kupplungs-Kondensations-Sequenz (CoConS) zur Darstellung von *push-pull*-Chromophoren. Die Synthese besteht aus einer *Suzuki*-Kupplung und einer anschließenden *Knoevenagel* Kondensation (Schema 13). Die synthetisierten Chromophore wurden vollständig hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften charakterisiert.³⁶ Beim Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zeigte der beste Chromophor 93 % der Leistung im Vergleich zu Ruthenium-Polypyridylkomplexen (Grätzel-Zelle³⁷).



Schema 13: Kupplungs-Kondensations-Sequenz für die Synthese von phenothiazinbasierten Merocyanine.³⁶

Denißen synthetisierte Oxindol-Merocyanine auf Basis von Indolonen mittels einer Dreikomponentensynthese. Mit dieser Methode konnten 18 Beispiele mit Ausbeuten zwischen 10 und 95 % dargestellt werden³⁸ (Schema 14).



Schema 14: Dreikomponentensynthese zu Oxindol-Merocyanine.³⁸

Die synthetisierten Verbindungen wurden durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie bezüglich ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehung untersucht. In Lösung konnte keine Emission der Merocyanine beobachtet werden, jedoch zeigten einige Verbindungen eine aggregationsinduzierte Emission. Dazu wurden die Eigenschaften in unterschiedlichen Acetonitril/Wasser Gemischen untersucht. So ist eine bathochrome Verschiebung und ein deutlicher Anstieg der Emission in einer 99.3 %igen wässrigen Chromophorlösung zu beobachten.³⁹

4.1.1.2 Cyanine

Cyanine werden anhand der Anzahl an Methineinheiten (-CH=) in der konjugierten Kette zwischen den Stickstofffunktionalitäten klassifiziert. Dabei kommt es darauf an, ob es ein cyclischer oder acyclischer Stickstoffdonor ist. Bei einer Methineinheit (n=1) spricht man vom Monomethincyanin-Farbstoff, bei drei Methingruppen (n=3) von Trimethincyaninen oder Carbocyaninen, bei fünf Methineinheiten von Pentamethincyaninen oder Dicarbocyanine und so weiter (Abbildung 7).^{23a}



Abbildung 7: Allgemeine Strukturformel des Cyaninfarbstoffs.

Sind die beiden Stickstofffunktionalitäten ohne eine Methineinheit direkt miteinander verbunden, spricht man von Apocyaninen. In der Literatur sind von dieser Klasse nur zwei Verbindungen, das rote Erythoapocyanin⁴⁰ und das gelbe Konstitutionsisomer Xanthoapocyanin⁴¹, bekannt (Abbildung 8).



Abbildung 8: Links: Erythroapocyanin⁴⁰; rechts: Xanthoapocyanin.⁴¹

Styrolcyanine besitzen einen cyclischen und einen acyclischen Stickstoff, die über ein konjugiertes π -Elektronensystem miteinander verknüpft sind. Die erste Verbindung dieser Art wurde 1921 von *König* und *Treichel* publiziert und wurde durch Kondensation von Chinaldiniumsalzen und Dimethylaminobenzaldehyd in Ethanol mit Piperidin als Katalysator synthetisiert (Schema 15).⁴²



Schema 15: Kondensation von Chinaldiniumsalz und Dimethylaminobenzaldehyd.42

Cyanine wurden 1969 von *Wyler*^{43,44} und 1979 von *Musso*⁴⁵ als natürliche Farbstoffe entdeckt. Als Beispiel sei das Betanin, der Farbstoff aus der Roten Beete und das Musca-aurin I aus dem Fliegenpilz. Beides sind Pentamethincyanine und besitzen chirale Gruppen die von L- α -Aminosäuren stammen. Das Betanin ist rot-violett und besitzt ein Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ bei 537 nm. Das Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ des orange-roten Musca-aurin I liegt bei 475 nm (Abbildung 9).⁴⁶



Abbildung 9: Zwei natürlich vorkommende chirale Cyanine: Betanin aus der Roten Beete (links); Musa-aurin I aus dem Fliegenpilz (rechts).⁴⁶

Cyanine haben in der Regel schmale Absorptionsbanden und sehr hohe molare Extinktionskoeffizienten bis hin zu 200000 M⁻¹cm⁻¹. In Lösung zeigen sie eine schwache Fluoreszenz und die Fluoreszenzquantenausbeute sinkt mit steigender Kettenlänge.⁴⁷ Cyaninfarbstoffe besitzen ein breites Anwendungsspektrum. So werden diese beispielsweise als Säure-Base Indikatoren⁴⁸ in der analytischen Chemie eingesetzt. Aber auch in der Medizin und pharmazeutischen Industrie finden sie als Antikarzinogene⁴⁹ und Antibiotikum⁵⁰ ein Nutzen. Auf Grund ihrer photophysikalischen Eigenschaften werden sie auch zur Detektion von Nukleinsäuren und Proteinen^{51,52} genutzt, aber auch in der Lasertechnology⁵³ und in organischen Solarzellen.^{54,55} Auch spielen sie in der photodynamischen Therapie⁵⁶ und als Materialien für die nichtlineare Optik⁵⁷ eine Rolle. Neben der Kondensation eines Aldehyds und einer CH-aciden Verbindungen können Monomethine auch durch Reaktion von quartären Ammoniumsalzen mit *N*-alkylheterocyclischen Sulfobetainen dargestellt werden. Dazu werden beide Komponenten in Abwesenheit von Basen und Lösungsmittel zum Schmelzen oder zum Kochen gebracht. Insgesamt wurden 21 Beispiele synthetisiert. Mit dieser Methode konnten neben symmetrischen auch unsymmetrische Cyanine generiert werden (Schema 16).⁵⁸



21 Beispiele

Schema 16: Kondensation zum Cyanin mit Sulfobetainen.58

Trimethincyanine werden klassischerweise durch die Kondensation von Orthoameisensäureestern und quartärnierten cyclischen Ammoniumsalzen mit aktivierten Methylgruppen hergestellt.⁵⁹ Mit dieser Methode können zum Beispiel wasserlösliche Cyanine synthetisiert werden (Schema 17).⁶⁰



Schema 17: Cyaninsynthese mit Hilfe von Orthoameisensäuretriethylester.60

Ein anderer C^{1} -Baustein für die Trimethinsynthese ist zum Beispiel Iodoform.⁶¹ Auf diese Weise können auch unsymmetrische Cyanine generiert werden.⁶² Über eine *Vilsmeier*-Reaktion mit *N*,*N*-Dimethylformamid und Bromwasserstoff ist der Zugang zu Trimethinen auch möglich (Schema 18).⁶³



Schema 18: Synthese eines symmetrischen Cyanins mit Dimethylformamid und Bromwasserstoff.63

Cyanine mit längerem, konjugiertem π -Elektronensystem werden durch Kondensation von *N*-Heterocyclen mit aktivierten Methylgruppen und Malondialdehyden und Derivate hergestellt. Dies gelingt beispielsweise durch die Kondensation mit 1,3,3-Trimethoxypropen (Schema 19)⁶⁰.



Schema 19: Kondensation zum wasserlöslichen Pentamethin.60

Farbstoffe mit unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff lassen sich in 5 Teilschritten 1,1,2-Trimethyl-1H-benzoindol herstellen. Zunächst wird das mit unterschiedlichen Substituenten quartärniert. Als nächster Schritt wird eins der Salze mit Phenyliminopropenylanilin umgesetzt, das in einem weiteren Schritt mit einem Nheterocyclischen Salz mit einer aktivierten Methylgruppe zum Pentamethin kondensiert (Schema 20). Die Amino- und Säurefunktionalitäten eigenen sich dabei für weitere Funktionalisierungen.64



Schema 20: Pentamethinkondensation mit unterschiedlich substituierten N-Hetercyclen.⁶⁴

Korshun et al. entwickelten eine Ein-Topf-Synthese zur Darstellung von Pentamethinen. Dazu wurde ein Indoloniumsalz mit Diphenylformamid oder Phenyliminopropenylanilin in Essigsäureanhydrid erhitzt. Anschließend wurde ein weiteres Indoloniumsalz und Pyridin dazugegeben.⁶⁵

Eine weitere Möglichkeit das π -Elektronensystem zu erweitern ist der Einsatz von *Vilsmeier-Haack* Reagenzien auf der Basis von Cyclohexanonen⁶⁶ oder Cyclopentanonen.⁶⁷ Auf diese Weise können Heptamethine durch Kondensation mit Substanzen, die eine aktivierte Methylgruppe tragen, synthetisiert werden (Schema 21).



Schema 21: Darstellung von Heptamethinen.

Abbildung 10 zeigt ein Beispiel für ein Heptamethin, das IR780. Es eignet sich für die Bildgebung von Tumoren und der photodynamischen Therapie. Das IR780 absorbiert im nahen Infrarotbereich und zeigt ein Maximum $\lambda_{max,abs}$ bei 777 nm. Das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ liegt bei 823 nm, und besitzt damit eine *Stokes*-Verschiebung $\Delta \tilde{v}$ von 720 cm⁻¹. Das IR780 besitzt eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 17 %.⁶⁸



Abbildung 10: Beispiel eines Heptamethin, das IR780.68

Cyanine als DNA-Interkalatoren

Für die Gewinnung von Erbgutinformation ist die Detektion der Desoxyribonukleinsäure (DNA) von Interesse. Dazu eignen sich Fluorophoren, die mit der DNA wechselwirken können. Dies kann beispielsweise durch Interkalation, also durch Einlagerung in die DNA geschehen.⁶⁹ Thiazol Orange (TO) eignet sich besonders für die Interkalation in DNA. In Lösung zeigt es eine schwache Quantenausbeute Φ_F , die um das 100-1000-fache ansteigt, sobald es mit der DNA wechselwirkt.⁷⁰ Ein bekannter DNA-Interkalator ist das TOTO-1, ein Dimer des Thiazol Orange (Abbildung 11). Die vier positiven Ladungen und die zwei interkalierenden Gruppen führen zu einer nichtkovalenten Bindung des Fluorophors mit der DNA im nanomolaren Konzentrationsbereich.



Abbildung 11: TOTO-1, ein bekannter DNA-Interkalator.70

Das TOTO-1 zeigt in Methanol ein Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ bei 481 nm, das sich bathochrom nach 513 nm verschiebt, wenn es in der DNA interkaliert. Das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ hingegen zeigt eine hypsochrome Verschiebung von 630 auf 532 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute steigt nach der Einlagerung in die DNA um mehr als das Tausendfache und eignet sich daher als DNA-Sensor.⁷¹

4.1.2 Sonogashira-Reaktion

Die Sonogashira-Reaktion wurde 1975 von *Kenkichi Sonogashira* und *Nobue Hagihara* entwickelt und publiziert und ist eine Weiterentwicklung der *Stephens-Castro*-Kupplung.⁷² Bei der *Sonogashira*-Kupplung handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von einem Aryl- oder Vinylhalogenid bzw. -triflat (sp²-hybridisiert) und einem endständigen Alkin (sp-hybridisiert). Elektronenreiche Aromaten sind weniger reaktiv als elektronenarme, wodurch folgende Reaktivitäten zustande kommen. Aryliodide sind reaktiver als die Triflate und Bromide. Chloride sind sehr unreaktiv (I > OTf > Br >> CI).

Die Reduktion des Palladiumkatalysators in die aktive Pd⁰-Form erfolgt durch die Oxidation des Amins oder des Alkins. Im Kupfer-Zyklus wird *in situ* ein Kupferorganyl erzeugt. Das Kupferion komplexiert an das Alkin und wird vermutlich dann durch eine Aminbase, meist Triethylamin, deprotoniert. Das Kupferacetylid steht dann für die Transmetallierung im Palladiumzyklus bereit. Im ersten Schritt des Palladiumzyklus' reagiert Pd⁰ in einer oxidativen Addition mit der Halogenidspezies und bildet den Pd^{II}-Komplex. Darauf folgt die Transmetallierung, die der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dabei reagiert das zuvor im Kupferzyklus gebildete Kupferacetylid mit dem Pd^{II}-Komplex. Nun folgt eine *trans/cis*-Isomerisierung der Liganden. Die finale reduktive Eliminierung liefert das Alkin und das Pd^{II} wird zur aktiven Pd⁰-Spezies regeneriert (Schema 22).⁷³


Schema 22: Mechanismus der Sonogashira-Kreuzkupplung.

Eine Nebenreaktion, die unter Sauerstoff ablaufen kann, ist die *Glaser*-Kupplung. Dabei wird das Cu^I durch Luftsauerstoff zum Cu^{II} oxidiert. Anschließend wird das Cu^{II} zum Cu^I reduziert und das Alkin zum entsprechenden Diin oxidiert.⁷⁴ Zur Vermeidung dieser Nebenprodukte werden Kreuzkupplungen unter Ausschluss von Sauerstoff und unter Schutzgasatmosphäre (N₂, Argon) durchgeführt.

Neue Forschungen zeigen, dass spezielle Palladiumkomplexe Kreuzkupplungen auch unter Sauerstoffatmosphäre katalysieren können. Auch sind kupferfreie *Sonogashira*-Kupplungen bekannt.^{73,75}

4.1.3 Michael-Addition

Die *Michael*-Addition (1,4-Addition) ist eine von *Arthur Michael* entwickelte Reaktion, die 1887 publiziert wurde.⁷⁶ Sie ist eine der ältesten C-C-bindungsknüpfenden Reaktionen, bei der stabilisierte Anionen an aktivierte π -Systeme addiert werden.⁷⁷

Ein solches stabilisiertes Anion kann z.B. durch Deprotonierung des Acetessigesters mit ausreichend starken Basen gebildet werden. Durch die benachbarten elektronenziehenden funktionellen Gruppen ist das gebildete Anion resonanzstabilisiert und die α,β -ungesättigte Verbindung kann das Acrylnitril angreifen. Andere ungesättigte Systeme sind α,β -ungesättigte Ketone oder α,β -ungesättigte Ester (Schema 23).⁷⁸



Schema 23: Mechanismus der Michael-Addition.

Unter nicht so milden Bedingungen läuft die Aza-*Michael*-Addition ab. Dabei werden primäre oder sekundäre Amine an akzeptorsubstituierten Olefinen addiert. Weniger drastische Bedingungen werden durch die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren gewährleistet.⁷⁹ Alkinone eignen sich ebenfalls als *Michael*-Systeme. 1946 addierte *Weedon et al.* primäre und sekundäre Amine an Alkinone und stellte somit β -Enaminone dar (Schema 24).⁸⁰



Schema 24: Aza-Michael-Addition von primären und sekundären Aminen an Alkinone.⁸⁰

Auch ist die Aza-*Michael*-Addition von vinylogen Alkinonen aus dem Jahr 1969 bekannt. Dabei wurde Diethylamin bei Raumtemperatur in Diethylether mit dem vinylogen System zum β -Ketoenaminoesters umgesetzt (Schema 25).⁸¹



Schema 25: Aza-Michael-Addition am vinylogen System.81

Des Weiteren kann eine Aza-*Michael*-Addition zum Aufbau von Pyrazolen genutzt werden.⁸² 2008 entwickelte *Willy* eine Dreikomponentensynthese von 1,3,5-trisubstituierten Pyrazolen, bestehend aus einer *Sonogashira*-Kupplung zum Aufbau des Alkinons und anschließender *Michael*-Addition-Cyclokondensation mit Hydrazinen (Schema 26).⁸³



Schema 26: Multikomponentenreaktion zum Aufbau von Pyrazolen.83

4.2 Methoden

4.2.1 Absorptionsspektroskopie⁸⁴

Innerhalb dieser Arbeit wurde zur Analyse der synthetisierten Chromophore ein Zweistrahlspektrometer (Lambda 19, PerkinElmer) verwendet. Das UV/VIS-Spektrum kann dabei mit Hilfe von zwei verschiedenen Lichtquellen abgedeckt werden. Für den UV-Bereich wird dabei eine Deuteriumlampe verwendet. Zur Abdeckung des sichtbaren Bereichs kommt eine Halogenlampe zum Einsatz. Das entsendete polychromatische Licht wird durch einen Monochromator in bestimmte Wellenlängen im Bereich von 240 und 800 nm gefiltert und parallel durch die zu untersuchende Chromophorlösung und der Referenzlösung (reines Lösungsmittel) geleitet. Das transmittierte Licht wird vom Detektor erfasst und als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge aufgetragen (Abbildung 12).



Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Zweistrahlabsorptionsspektrometers.

Wird eine Substanzprobe mit ultraviolettem (UV, 190-380 nm) und sichtbarem Licht (VIS, 380-800 nm) bestrahlt, können die Moleküle aus einem Grundzustand in einen angeregten Zustand übergehen. Ein solcher Übergang kommt zustande, wenn das eingestrahlte Licht exakt die Energie des elektronischen Übergangs besitzt. Mit zunehmender Größe und Komplexität von organischen Chromophoren sind mehrere elektronische Übergänge denkbar. Aus der Molekülorbitaltheorie geht hervor, dass solche elektronischen Übergänge aus den bindenden σ - und π -Orbitalen oder aus den nichtbindenden n-Orbitalen denkbar sind. Nach der Anregung dieser Elektronen werden antibindende σ^* - und π^* -Orbitale besetzt. Die Banden des Absorptionsspektrums spiegeln demnach bspw. σ - π^* - oder π - π^* -Übergänge wider. Durch Lösungsmitteleffekte werden die einzelnen Schwingungsübergänge verbreitert, wodurch das Absorptionsspektrum strukturlose und breite Banden zeigt.

Quantitativ kann die Absorption von Chromophoren durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden. Die Absorption A steht dabei in einem proportionalen Zusammenhang mit der Küvettendicke *I*, der Probenkonzentration *c* und des molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ (Gleichung 1):

$$A(\lambda) = l \cdot c \cdot \varepsilon(\lambda) \tag{1}$$

Bei bekannter Konzentration der Probe kann der wellenlängenabhängige molare Extinktionskoeffizient ε bestimmt werden. Dieser gibt die Fähigkeit an, das Molekül bei einer bestimmten Wellenlänge elektronisch anzuregen.

4.2.2 Fluoreszenzspektroskopie⁸⁵

Der Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers ähnelt dem eines Absorptionsspektrometers. Allerdings wird die Emissionsstrahlung in einem Winkel von 90° von einem Detektor gemessen, um die Aufnahme der Anregungsstrahlung zu unterdrücken (Abbildung 13). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Chromophore mit dem Fluoreszenzspektrometer Hitachi F-7000 gemessen, das eine Xenonlampe als Lichtquelle besitzt.



Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

Wird ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand übergeführt, kann es durch Strahlung in den Grundzustand zurückkehren. Ist dabei der angeregte Zustand ein Singulettzustand spricht man von Fluoreszenz. Neben der Fluoreszenz bestehen auch andere Möglichkeiten den Grundzustand zu erreichen, so z.B. durch Phosphoreszenz oder strahlungslose Übergänge, bei dem die Energie beispielsweise als Wärme abgegeben wird. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt in organischen Molekülen bei Raumtemperatur eine typische Lebensdauer von 10⁻⁹-10⁻⁷ Sekunden. Zur elektronischen Charakterisierung einer Probe dienen die Lage der Fluoreszenzbande, die *Stokes*-Verschiebung, die Lebensdauer und die Fluoreszenzquantenausbeute. Das längstwellige bzw. niederstenergetische

Absorptionsmaximum eines Chromophors ist zugleich die Anregungswellenlänge. Um z.B. Aggregationseffekte und Reabsorption zu vermeiden, muss die Probelösung auf eine optische Dichte von maximal 0.05 verdünnt werden. Die *Stokes*-Verschiebung berechnet sich aus der energetischen Lage des Absorptionsmaximums und des Emissionsmaximums und ist die Differenz der beiden (Gleichung 2). Sie wird üblicherweise in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben.

$$\Delta \tilde{v} = \frac{1}{\lambda_{max,abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,em}}$$
(2)

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F beschreibt den Anteil der Elektronen aus dem angeregten Zustand, der durch Emission eines Lichtquants in den Grundzustand zurückkehrt (Gleichung 3).

$$\phi_F = \frac{emittierte\ Photonen}{absorbierte\ Photonen} \tag{3}$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der zu untersuchenden Fluorophore wurde durch ein relatives Verfahren und der Verwendung eines literaturbekannten Fluoreszenzfarbstoffs bestimmt. Mit Hilfe der Gleichung 4 konnte die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F (+/- 10 %) bestimmt werden.

$$\phi_{Probe} = \phi_{Referenz} \cdot \left(\frac{A_{Referenz}}{A_{Probe}}\right) \cdot \left(\frac{\eta_{Probe^2}}{\eta_{Referenz^2}}\right) \cdot \left(\frac{F_{Probe}}{F_{Referenz}}\right)$$
(4)

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten Φ_F wurden Diphenylanthracen in Cyclohexan ($\Phi_F = 100 \ \%$)⁸⁶ und Coumarin 153 in Ethanol ($\Phi_F = 55 \ \%$)⁸⁷ als Referenz gewählt. Durch die Bestimmung der Absorptionsmaxima A sowie der Emissionsfläche F und dem Einsetzen der Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel η , konnten die Fluoreszenzguantenausbeuten Φ_F bestimmt werden.⁸⁸

4.3 Darstellung der 4-Alkinylcoumarine 8

4.3.1 Literatur und Kenntnisstand

4.3.1.1 Coumarin

Coumarin (Abbildung 14), dessen systematischer Name nach IUPAC⁸⁹ 2*H*-1-Benzopyran-2on ist, wurde aus der Tonkabohne (*Dipteryx odorata*) isoliert und 1820 erstmals von *Vogel* erwähnt.⁹⁰



Abbildung 14: Grundgerüst des Coumarins.

Das Coumarin⁹¹ wurde bereits 1936 von *von Werder* mit einer therapeutischen Verwendung in Verbindung gebracht.⁹² Coumarine zeigen eine biologische Aktivität und können z.B. als Antioxidantien⁹³, Enzyminhibitoren⁹⁴ und Antibiotika⁹⁵ (z.B. Novobiocin) wirken, aber besitzen auch entzündungshemmende⁹⁶, antimykotische⁹⁷, antivirale⁹⁸ und antikarzinogene⁹⁹ Wirkung (Abbildung 15).



Abbildung 15: Antibiotikum Novobiocin (links) und Vitamin K-Antagonist Dicoumarol (rechts).

Auch in den Materialwissenschaften finden Coumarine als Laserfarbstoffe¹⁰⁰, organische Leuchtdioden (OLED)¹⁰¹, Fluoreszenzsonden¹⁰², und optische Aufheller¹⁰³ Anwendung. Ein Laserfarbstoff ist beispielsweise das Coumarin 153 (Abbildung 16). In Methanol liegt das Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ bei 424 nm und das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ bei 534 nm. Der Extinktionskoeffizient ε liegt bei 17900 M⁻¹cm⁻¹ und die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F bei 45 %.



Abbildung 16: Beispiel eines Laserfarbstoffs, das Coumarin 153.

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten Coumarine zu synthetisieren, z.B. lassen sich diese durch die *Perkin*-Reaktion¹⁰⁴, die *Pechmann*-Kondensation¹⁰⁵, die *Knoevenagel*-Kondensation¹⁰⁶ und die *Reformatsky*-Reaktion¹⁰⁷ darstellen. Auch sind Coumarine über eine modifizierte *Pechmann*-Kondensation ohne Lösungsmittel im Mikrowellenreaktor zugänglich.¹⁰⁸

4.3.1.2 Coumarine via Kreuzkupplungsreaktionen

*Bäuerle et al.*¹⁰⁹ publizierte 2001 eine Bibliothek von fluoreszierenden Coumarinen, die durch kombinatorischer Synthese dargestellt wurden. Dabei wurden 151 Beispiele synthetisiert, isoliert und charakterisiert. Zum Aufbau der Luminophore wurden verschieden substituierte 3-Bromcoumarine mit diversen Alkinen, Boronsäureestern oder Alkenen via *Sonogashira-Suzuki*- und *Heck*-Kupplung umgesetzt (Schema 27).



Schema 27: Kreuzkupplungsreaktionen mit diversen 3-Bromcoumarinen.¹⁰⁹

Auch wurden diese Verbindungen bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Absorption und Emission decken einen weiten Bereich ab, so liegen die Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ zwischen 314 und 430 nm und die Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ zwischen 400 und 569 nm. Für ausgewählte Beispiele wurde zudem die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F bestimmt. Für das in Abbildung 17 gezeigte Beispiel liegt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F bei 98 % ($\lambda_{max,abs}$ = 397 nm, $\lambda_{max,em}$ = 455 nm).



Abbildung 17: Beispiel eines Sonogashira-Kupplung Produktes mit besonders hoher Fluoreszenzquantenausbeute.

Des Weiteren sind Funktionalisierungen in 4-Position des Coumarins bekannt. Ausgehend vom Triflat wurden im Jahr 2017 von *Mutai et al.* 26 Beispiele durch eine *Suzuki*-Kupplung synthetisiert (Schema 28). Die dargestellten Coumarine sind zytotoxisch gegenüber Darm-Adenokarzinom Krebszelllinien (HT29D4). Die Interaktion in den Zellen konnte dabei mit Hilfe

eines Fluoreszenzmikroskops nachverfolgt werden.¹¹⁰ Das Absorptions- und Emissionsverhalten wurde jedoch nicht untersucht.



Schema 28: Suzuki-Kupplung zur Darstellung von 4-Arylcoumarinen.¹¹⁰

2016 wurden diverse 4-Indolylcoumarine von der Gruppe *Liu* synthetisiert.¹¹¹ Dabei wurde ein breites Spektrum an Coumarinen mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten in 6- und 7-Position verwendet und mit elektronenreichen sowie elektronenarmen Indolen via palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion zu den 4- Indolylcoumarinen umgesetzt. Es wurden 16 Beispiele synthetisiert, die auch bezüglich ihrer wachstumshemmenden Wirkung gegen 5 menschliche Tumorzelllinien getestet wurden (Schema 29).



Schema 29: Darstellung der 4-Indolylcoumarine via palladiumkatalysierte Kreuzkupplung.¹¹¹

So besitzt beispielsweise die in Abbildung 18 gezeigte Verbindung einen deutlich niedrigeren IC_{50} Wert von $1.42\pm0.13 \mu$ M gegen die MCF7 Brustkrebszelllinie als das 5-Fluoruracil, welches als Zytostatikum in der Chemotherapie gegen Brustkrebs verwendet wird und einen IC_{50} Wert von $6.12\pm0.01 \mu$ M aufweist (Abbildung 18).



Abbildung 18: Wachstumshemmende Verbindungen gegen die MCF7 Brustkrebszelllinie.¹¹¹

Die *Sonogashira*-Kupplung ist sowohl mit Bromiden,¹¹² lodiden¹¹³ als auch mit Tosylaten¹¹⁴ und Triflaten¹¹⁵ bekannt. Es wurden einige 4-Alkinylcoumarine synthetisiert, jedoch wurden die meisten nicht auf ihr Absorptions- und Emissionsverhalten untersucht. So sind z.B. *Sonogashira*-Kupplungen mit Phenylacetylen oder *p*-Methoxyphenylacetylen in der Literatur bekannt (Abbildung 19).¹¹⁶



Abbildung 19: Einige literaturbekannte 4-Alkinylcoumarine.

Zwei Beispiele, die photophysikalisch untersucht wurden, sind die in Abbildung 20 gezeigt. Verbindung **A** zeigt in DMSO ein Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ bei 399 nm und ein Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ bei 479 nm. Verbindung **B** hat ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ bei 507 nm mit einem hohen Extinktionskoeffizienten von 61100 m⁻¹cm⁻¹. Das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ liegt bei 596 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{F} von 38 % gemessen in Ethanol.¹¹⁷



Abbildung 20: Bekannte 4-Alkinylcoumarine mit interessanten photophysikalischen Eigenschaften.¹¹⁷

4.3.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

Für die Synthese der 4-Alkinylcoumarine wurden geeignete Ausgangsverbindungen benötigt, die leicht in das Triflat umgesetzt werden können. Dabei wurden die Coumarine **1a** und **1b** kommerziell erworben (Abbildung 21). Das 7-Diethylamino-4-hydroxycoumarin wurde aufgrund der Kosten und Verfügbarkeit eigenständig generiert.



Abbildung 21: Kommerziell erworbene 4-Hydroxycoumarine.

Für die Synthese des 7-Diethylamino-4-hydroxycoumarins (**1c**) wurden zunächst zwei verschiedene Diphenylmalonate synthetisiert. Dazu wurde Malonsäure mit dem entsprechenden Phenol und einem leichten Überschuss Phosphoroxychlorid 5 h lang bei 115 °C umgesetzt. Die Produkte 4**a**¹¹⁸ und **4b**¹¹⁹ konnten dabei mit 66-99 % Ausbeute erhalten werden (Schema 30).



Schema 30: Allgemeine Synthese der Diphenylmalonate 4.

Die Darstellung des gewünschten Coumarins wurde über die *Pechmann*-Kondensation durch die Umsetzung des Diphenylmalonats mit dem 3-Diethylaminophenol mit einer sehr guten Ausbeute von 83 % realisiert (Schema 31).¹²⁰



Schema 31: Synthese des 7-Diethylamino-4-hydroxycoumarins 1c via Pechmann-Kondensation.

Die 4-Hydroxycoumarine **1a-c** wurden mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O) in Anwesenheit von Triethylamin in Dichlormethan zu den gewünschten reaktiven Triflaten **6** in exzellenten Ausbeuten umgesetzt (Schema 32).^{115,121,122}



Schema 32: Umsetzung der 4-Hydroxycoumarine zu den gewünschten Triflaten 6.

4.3.3 Synthese von 4-Alkinylcoumarinen

Die Darstellung der 4-Alkinylcoumarine wurde durch eine modifizierte *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung ermöglicht. Dazu wurden die zuvor gebildeten Triflate mit verschiedenen Alkinkomponenten in einer sehr kurzen Reaktionszeit von einer Stunde umgesetzt. Die Reaktion verläuft in THF bei Raumtemperatur und wurde mit nur einem Äquivalent Triethylamin durchgeführt (Schema 33).



Schema 33: Modifizierte-Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung zum Aufbau der 4-Alkinylcoumarine 8.

Die *Sonogashira*-Kupplung toleriert dabei auch elektronenreiche Coumarine, wie das 7-Methoxy- und 7-Diethylaminocoumarin. Auch können Silyl-, Alkyl- und Arylacetylene gekuppelt werden. Dabei wurden diverse in *para*-Position substituierte Phenylacetylene für die Kreuzkupplung verwendet. Neben elektronenschiebenden (OMe, NMe₂) wurden auch elektronenziehende Substituenten eingefügt. Des Weiteren konnten Heterozyklen, namentlich ein Phenothiazin- und ein Indolalkin erfolgreich zum gewünschten 4-Alkinylcoumarin umgesetzt werden. Die gewünschten Produkte **8a-p** wurden dabei mit exzellenten Ausbeuten von 79-99 % isoliert (Tabelle 1). Einige der synthetisierten 4-Alkinylcoumarine sind bereits in der Literatur bekannt. Allerdings wurde nur Verbindung **8g** ausgehend vom Triflat dargstellt.^{116a} Die übrigen wurden entweder vom entsprechenden Bromid oder Toyslat synthetisiert.

Eintrag	Coumarin	Alkin 7	Produkt	Ausbeute
1	6a	SiMe₃ (7a)	TMS	8a ¹²³ (83 %)
2	6a	Cyclopropyl (7b)		8b ¹²⁴ (88 %)
3	6a	<i>n</i> Pr (7c)		8c (80 %)
4	6a	Ph (7d)		8d ¹¹² (90 %)
5	6a	<i>p</i> -MeOC₀H₄ (7e)		8e ¹²⁴ (87 %)

Tabelle 1: Zusammenfassung de	r synthetisierten 4-Alkinylcoumarine 8
-------------------------------	--

Eintrag	Coumarin	Alkin 7	Produkt	Ausbeute
6	6a	<i>p</i> -Me₂NC₀H₄ (7f)		8f (90 %)
7	6b	(7a)	MeO	8g ^{116a} (88 %)
8	6b	(7d)	MeO	8h (94 %)
9	6c	(7a)		8i (99 %)
10	6c	(7d)	Et ₂ N O O	8j (82 %)

Eintrag	Coumarin	Coumarin Alkin 7 Produkt		Ausbeute
11	6c	(7e)	Et ₂ N 0 0	8k (80 %)
12	6c	(7f)	Et ₂ N O O	8I (80 %)
13	6c	- <i>р</i> -МеО₂СС ₆ Н₄ (7g)		8m (98 %)
14	6c	<i>-p</i> -NCC₀H₄ (7h)	Et ₂ N CN	8n (95 %)

Eintrag	Coumarin	Alkin 7	Produkt	Ausbeute
15	6c	-10-methyl- 10 <i>H</i> - phenothiazin (7i)	N S	8o (79 %)
16	6c	-1-tosyl-1 <i>H-</i> indol (7j)	Et_2N O O Tos Et_2N C	8p (87 %)

4.3.4 Strukturaufklärung

Die synthetisierten 4-Alkinylcoumarine **8** konnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden. Die Strukturaufklärung wird an einigen ausgewählten Beispielen veranschaulicht. Durch Substitution am Coumaringrundgerüst verändert sich die elektronische Natur der 4-Alkinylcoumarine **8a**, **g** und **i**, die sich auch in den chemischen Verschiebungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren widerspiegeln (Abbildung 22).



Abbildung 22: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren der 4-Alkinylcoumarine 8a, g und i (aromatischer Bereich, CDCI₃, 600 MHz, 298 K).

Die Signale der Wasserstoffkerne H^1 der Trimethylsilylgruppe, die nicht durch die elektronischen Veränderungen am Coumarin beeinflusst werden, besitzen eine chemische Verschiebung von δ 0.30 und 0.33 mit einer integralen Intensität von neun Protonen (Abbildung 23).



Abbildung 23: Lokantensatz der 4-Alkinylcoumarine 8a, g und i bei Variation des Substituenten in 7-Position.

Die Wasserstoffkerne H^2 - H^6 werden durch die Variation mit elektronenreichen Substituenten stark beeinflusst. Wird die Elektronendichte durch eine Methoxyoder Diethylaminofunktionalität im Coumarin erhöht, so kommt es erwartungsgemäß zu einer Hochfeldverschiebung der Signale jener Wasserstoffkerne. So wird das Signal von H^2 in Verbindung 8a bei δ 6.55 als Singulett beobachtet. In Verbindung 8g und 8i hingegen wird das Signal aufgrund des +*M*-Effekts nach δ 6.37 bzw. 6.16 hochfeldverschoben. Das Signal von H^3 in Verbindung **8a** wird bei δ 7.84 als Dublett von Dublett mit einer Kopplungskonstante von 7.8 Hz (${}^{3}J$ -Kopplung zu H^{4}) und 1.6 Hz (${}^{4}J$ -Kopplung zu H^{5}) beobachtet, während die Signale von 8g und 8i bei δ 6.88 bzw. 6.61 zu finden sind. Die Kopplungskonstanten sind mit 8.7 und 8.9 Hz (3 J-Kopplung zu H^{4}) deutlich größer. Den gleichen Trend zeigen die Wasserstoffsignale von H^4 und H^5 der Verbindung 8g und i, die zueinander eine Kopplungskonstante von 2.5 Hz aufweisen. Diese Signale sind in Verbindung **8a** als Multipletts in den Bereichen δ 7.29-7.35 und 7.50-7.58 zu finden (Tabelle 2, Abbildung 22).

Tabelle 2: Zusammenfassung charakteristischer	chemischer	Verschiebungen	der -	4-Alkinylcoumarine	8a,	g und i
im ¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 600 MHz, 298 K).		-				-

Eintrag	Verbindung	R	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶
1	80	Ц	6.55	7.84	<i>H⁴/H⁶</i> 7.29-7.35 (m, 2 H)		
1 8 a	-11	(s)	(dd, <i>J</i> = 7.8, 1.6 Hz)	<i>H</i> ⁵ 7.38 (ddd, <i>J</i> = 8.5, 7.4, 1.6 Hz, 1 I			
2	9~		6.37	7.70	6.88		6.78
2	2 8g	-Oivie	(s)	(d, <i>J</i> = 8.7 Hz)	(dd, <i>J</i> = 8.8, 2.5 Hz)	-	(d, <i>J</i> = 2.5 Hz)
2	0:		6.16	7.58	6.61		6.45
3	81	-INE[2	(s)	(d, <i>J</i> = 8.9 Hz)	(dd, <i>J</i> = 8.9, 2.5 Hz)	-	(d, <i>J</i> = 2.5 Hz)

Durch die Aufnahme von 2D-heteronuklear korrelierten NMR-Spektren konnten auch die primären und tertiären Kohlenstoffkerne zugeordnet werden. Auch in den ¹³C-NMR-Spektren kann man den elektronischen Einfluss des Substituenten am Coumarin beobachten. So kommt es zu einer Abschirmung der Kohlenstoffkerne und somit zu einer Hochfeldverschiebung mit zunehmenden Donorcharakter des Substituenten. Zum Beispiel verschiebt sich das Signal C^2

von δ 119 in **8b** nach δ 112 in **8i**. Das gleiche Verhalten lässt sich auch für die übrigen Kohlenstoffkerne detektieren.

Tabelle 3: Zusammenfassung charakteristischer chemischer Verschiebungen der 4-Alkinylcoumarine 8a, g und iim ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 600 MHz, 298 K).

Eintrag	Verbindung	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C⁵	C ₆	R
1	8a	-0.31	119.3	126.8	124.6	132.4	117.1	-
2	8g	-0.29	115.9	127.8	112.7	-	100.9	55.9 (OMe)
3	8i	-0.23	112.0	127.7	109.0	-	97.6	12.6 & 45.0 (N(CH ₂ CH ₃) ₂)

Außerdem wurde der Einfluss des Substitutionsmusters am Alkin auf die chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum untersucht (Abbildung 24).



Abbildung 24: Lokantensatz der 4-Alkinylcoumarine bei Variation der Alkinkomponente.

Dazu werden die Verbindungen **8j-n** gegenübergestellt. Die Substitution hat auf die Wasserstoffkerne H^1 und H^2 keinen signifikanten Einfluss. Der Wasserstoffkern H^4 hingegen kann in Verbindung **8I** mit -NMe₂ als Substituent als Singulett mit einer integralen Intensität von eins bei δ 6.18 detektiert werden. Wird der elektronenschiebende Rest durch einen elektronenziehenden (-CN) Rest ausgetauscht, so kommt es zu einer Entschirmung des Kerns und folglich zu einer Tieffeldverschiebung nach δ 6.26 für Verbindung **8n**. Die Kerne H^3 zeigen stattdessen von **8l** zu **8n** eine Hochfeldverschiebung von δ 7.72 zu 7.63 (Tabelle 4). Dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, dass die Alkineinheit nicht in Konjugation mit H^3 steht und der +*M*-Effekt durch die Diethylaminogruppe in 7-Position durch Abschirmung die Hochfeldverschiebung induziert. Die Wasserstoffkerne H^5 und H^6 der Phenylringe zeigen die erwarteten Integralen im aromatischen Bereich. Die Wasserstoffkerne in Verbindung **8n** sind

dagegen isochron und zeigen ein Singulett mit einer integralen Intensität von eins bei δ 7.70 (Tabelle 4)

(Tabelle 4).

Tabelle 4: Zusammenfassung charakteristischer chemischer Verschiebungen der 4-Alkinylcoumarine 8j-n im ¹ H-
NMR-Spektrum (CDCl ₃ , 600 MHz, 298 K).

Eintrag	Verbindung	R	H ³	H ⁴	H^5/H^6
1	81		7.72	6.18	6.68 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 2 H)
1	01		(d, <i>J</i> = 8.9 Hz)	(s)	7.48 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 2 H)
2	01/	OMe	7.69	6.21	6.92 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 2 H)
2	2 OK	-Oivie	(d, <i>J</i> = 8.9 Hz)	(s)	7.55 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz, 2 H)
2	o o :	-H	7.70	6.25	7.39-7.47 (m, 3 H)
3	oj		(d, <i>J</i> = 8.9 Hz)	(s)	7.59-764 (m, 2 H)
4	9.00		Teil eines Multipletts	6.26	7.64-7.69 (m, 3 H)
4	om	-CO2IMe	bei 7.64-7.69 (m, 3 H)	(s)	8.08 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz, 2 H)
F	9 m	-CN	7.63	6.26	770 (2.4 11)
5	011		(d, <i>J</i> = 8.9 Hz)	(s)	7.70 (S, 4 H)

Die Signale der ¹³C-NMR-Spektren werden dagegen nur geringfügig beeinflusst. So kann eine kleine Verschiebung für den Kohlenstoffkern C^4 von δ 109.7 nach 112.2 beobachtet werden (Tabelle 5). Der Grund für die Tieffeldverschiebung ist der für H^4 bereits erwähnte. Der Kohlenstoff ist nicht Teil der Konjugation und erfährt daher keinen Einfluss des Phenylsubstituenten.

Tabelle 5: Zusammenfassung charakteristischer chemischer Verschiebungen der 4-Alkinylcoumarine **8j-n** im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCI₃, 600 MHz, 298 K).

Eintrag	Verbindung	R	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	Cα	C ^β
1	81	-NMe ₂	97.6	108.7	127.8	109.7	83.0	103.5
2	8k	-OMe	97.7	108.8	127.7	110.8	83.0	101.2
3	8j	-H	97.7	108.9	127.7	111.4	83.8	100.5
4	8m	-CO ₂ Me	97.9	108.0	127.6	111.9	86.2	99.0
5	8n	-CN	97.8	109.1	127.4	112.2	87.4	97.6

Die elektronische Substitution beeinflusst auch die Alkinresonanz. Der α -Kohlenstoff (C^{α}) trägt bei den Verbindungen **8m** und **8n** formal eine positive Ladung. Dadurch zeigen die Verbindung **8m** und **8n** mit den elektronenziehenden Substituenten eine kleine Tieffeldverschiedung von δ 83.0 nach δ 87.4.

Dagegen wird der β -Kohlenstoff (C^{β}) deutlich stärker beeinflusst. Die Signale der elektronenreich substituierten Derivate **8I** und **8k** werden im Vergleich zu **8j** Tieffeld, die elektronenarmen Derivate **8m** und **8n** dagegen ins Hochfeld verschoben. Der Grund dafür ist die Ladungsalternanz bei den *push-pull*-Systemen der Verbindungen **8I** und **8k**. Werden die

mesomeren Grenzstrukturen betrachtet, so lässt sich eine positive Formalladung am C^{β} formulieren (Abbildung 25). Die Verbindungen **8m** und **8n** hingegen sind den Polyenen zuzuordnen, bei denen es keine Ladungsalternanz gibt.



Abbildung 25: Formalladungen der Verbindung 8I und 8n.

4.3.5 Photophysikalische Eigenschaften

Die synthetisierten 4-Alkinylcoumarine zeigen bei augenscheinlicher Betrachtung sichtbare Unterschiede in der Farbigkeit. So sind die Verbindungen **8a-d,g-h** farblos bis beige und die restlichen Verbindungen gelb bis orange. Bei der Betrachtung der Emissionseigenschaften dieser Verbindungen unter der UV-Lampe (λ_{exc} = 365 nm) zeigen diese eine starke blaue bis orange Fluoreszenz. Aus diesem Grund wurden alle 4-Alkinylcoumarine **8a-p** durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie vollständig untersucht. Aus Gründen der Übersicht werden an dieser Stelle ausgewählte Beispiele genauer betrachtet und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht.

Zunächst kann der Einfluss der Substituenten in 7-Position des Coumarins untersucht werden. So wurde in Verbindung **8g** und **8i** eine Methoxy- und Diethylaminogruppe im Vergleich zu **8a** eingeführt (Abbildung 26).





Abbildung 26: Substitutionsmuster in 7-Postion und Emissionsverhalten bei UV-Bestrahlung (λ_{exc} = 365 nm in Dichlormethan bei 293 K) einer handelsüblichen UV-Lampe (v.l.n.r. **8a,8g,8i**).

Den Effekt dieser elektronenschiebenden Substituenten lässt sich sowohl im Absorption- als auch im Emissionsspektrum beobachten. Daher wurden die Absorptions- und Emissionsmaxima, die molaren Extinktionskoeffizienten und die Fluoreszenzquantenausbeute in Dichlormethan bestimmt (Abbildung 27).



Abbildung 27: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der 4-Alkinylcoumarine 8a,g,i in Dichlormethan bei 293 K.

Im Absorptionsspektrum der Verbindung **8a** liegt das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ bei 330 nm (Schulter) und einem molaren Extinktionskoeffizienten von 7300 M⁻¹cm⁻¹. Durch Erhöhung der Elektronendichte durch die Methoxygruppe in Verbindung **8g** kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption $\lambda_{max,abs}$ zu 345 nm (ε = 13900 M⁻¹cm⁻¹). Durch die Einführung einer Diethylaminofunktionalität mit noch stärkerem Donorcharakter verschiebt sich das Absorptionsmaximum um 4900 cm⁻¹ nach 416 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 18100 M⁻¹cm⁻¹. Die bathochrome Verschiebung lässt sich auf einen erleichterten Ladungstransfer durch den +M-Effekt der Substituenten erklären. Allerdings zeigen die Substituenten nicht denselben Effekt in den Emissionsspektren. So liegt das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ der Verbindung **8a** bei 424 nm und damit bathochromer als Verbindung **8g** ($\lambda_{max,em}$ = 417 nm). Lediglich der Einfluss des starken Donors (-NEt₂) in Verbindung **8i** verschiebt das Emissionsmaximum deutlich um 3500 cm⁻¹ in den roten Bereich nach 497 nm. Außerdem steigt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F stark von Verbindungen **8a** zu **8g** und **8i** von 23 % über 56 % zu 94 % (Tabelle 6).

Eintrag	Struktur	R^1	R ²	λ _{max,abs} [nm]ª (ε[M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{ ext{max,em}}$ [nm] $(arPsi_{ extsf{F}})$	<i>Stokes</i> -Shift ^d ⊿ữ [cm⁻¹]
1	8a	-H	-SiMe ₃	330 (sh) (7300)	424 (0.23) ^b	6700
2	8g	-OMe	-SiMe ₃	345 (13900)	417 (0.56) ^c	5000
3	8i	-NEt ₂	-SiMe ₃	416 (18100)	497 (0.94) ^c	3900

Tabelle 6: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindungen **8a,g,i** (gemessen in CH₂Cl₂ bei 293 K).

a Längstwelliges Absorptionsmaximum. b Die Quantenausbeuten Φ_F wurden gegen Diphenylanthracen als Standard in Cyclohexan UVASOL® $\Phi_F = 1.00$ mit $\lambda_{exc} = 350$ nm bestimmt.⁸⁶ c Die Quantenausbeuten Φ_F wurden gegen Coumarin 153 als Standard in Ethanol UVASOL® $\Phi_F = 0.55$ mit $\lambda_{exc} = 420$ nm bestimmt.⁸⁷ d $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].

Auch die Substitution in *para*-Position der Alkinkomponenten hat einen Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsverhalten der 4-Alkinylcoumarine **8j-n**. Bei der augenscheinlichen Betrachtung der Emissionseigenschaften unter der UV-Lampe (λ_{exc} = 365 nm) lässt sich bereits eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz beobachten.

Abbildung 28: Augenscheinliche Betrachtung der Emission (v.l.n.r. **8j**,**k**,**I**,**m**,**n**) unter einer handelsüblichen UV-Lampe (λ_{exc} = 365 nm in Dichlormethan bei 293 K).

Für die Analyse der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden die photophysikalischen Eigenschaften in Dichlormethan bestimmt (Abbildung 29).



Abbildung 29: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der 4-Alkinylcoumarine 8j-n in Dichlormethan bei 293 K.

Im Vergleich zu der elektroneutralen Verbindung **8j** verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ der elektronenreichen Verbindung **8l** von 420 nm nach 400 nm (Tabelle 7, Eintrag 1 und 3). Dementgegen ist eine bathochrome Verschiebung nach 433 nm bei der akzeptorsubstituierten Verbindung **8n** zu beobachten (Tabelle 7, Eintrag 5). Das gleiche Verhalten lässt sich auch bei den Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ erkennen. Die molaren Extinktionskoeffizienten ε liegen zwischen 13600 und 16600 m⁻¹cm⁻¹ mit Ausnahme des elektronenreichen 4-Alkinylcoumarins **8l**, welcher 48000 m⁻¹cm⁻¹ beträgt und im Vergleich sehr hoch ist. Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F liegen zwischen 5 und 86 % (Tabelle 7).

Eintrag	Struktur	R ¹	R ²	λ _{max,abs} [nm] ^a (ε[M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{ ext{max,em}}$ [nm] $(arPsi_F)^{ ext{b}}$	<i>Stokes</i> -Shift ^c ⊿ữ [cm⁻¹]
1	81	-NEt ₂	-p-Me ₂ NC ₆ H ₄	400 (48000)	500 (0.05)	5000
2	8k	-NEt ₂	- <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	418 (16000)	499 (0.86)	3900
3	8j	-NEt ₂	-Ph	420 (15400)	508 (0.84)	4100
4	8m	-NEt ₂	- <i>p</i> -MeO ₂ CC ₆ H ₄	428 (16600)	532 (0.56)	4600
5	8n	-NEt ₂	-p-NCC ₆ H ₄	433 (13600)	541 (0.45)	4600

Tabelle 7: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindungen **8j-n** (gemessen in CH₂Cl₂ bei 293 K).

a Längstwelliges Absorptionsmaxium. b Die Quantenausbeuten Φ_F wurden gegen Coumarin 153 als Standard in Ethanol UVASOL® $\Phi_F = 0.55$ mit $\lambda_{exc} = 420$ nm bestimmt.⁸⁷ c $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].

Diese 4-Alkinylcoumarine stellen durch die elektronenschiebende und elektronenziehende Gruppe Merocyanine dar. In solchen kann nach *Dewar*¹²⁵ eine Alternanz der Elektronendichte angenommen werden. Dadurch werden entlang des π -konjugierten Systems ungesternte und gesternte Positionen markiert. Nach den Regeln von *Dewar* sollte ein elektronenziehender Substituent in einer ungesternten Position zu einer bathochromen Verschiebung, also zu einer Absenkung der energetischen Lage des LUMO führen. Dementgegen sollte ein elektronenschiebender Substituent die energetische Lage des LUMO erhöhen und somit zu einer hypsochromen Verschiebung führen (Abbildung 30). Anhand dieser Regeln können photophysikalische Eigenschaften von Merocyaninen vorhergesagt und dementsprechend synthetisiert werden. Bei den synthetisierten 4-Alkinylcoumarinen **8j-n** betrifft die Variation am konjugierten π -System eine ungesternte Position. Somit sollten elektronenziehende Substituent das LUMO stabilisieren und elektronenschiebende destabilisieren (Abbildung 30).



Abbildung 30: Schematische Darstellung der Dewar-Regeln bei Variation des Substitutionsmusters und Einfluss an ungesternten Positionen in Merocyaninen.

Die experimentell bestimmten Absorptions- und Emissionsmaxima lassen sich auch mit der Hammett-Gleichung¹²⁶ graphisch veranschaulichen. Die Hammett-Gleichung wurde 1937 von Hammett etabliert, mit der die Reaktivität von meta- und para-substituierten Benzoesäuren beschrieben werden kann. Die Reaktivität organischer Moleküle wird mittels der Hammett-Gleichung durch Korrelation der freien Enthalpie ΔG mit dem Substituentenparameter bestimmt.¹²⁷ 1953 konnte Jaffé¹²⁸ die Hammett-Gleichung auf über 400 Reaktionssysteme anwenden, doch es gibt auch eine Reihe von Reaktionssystemen, die nicht mit der Hammett-Gleichung beschrieben werden können. So beobachtete bereits Hammett seiner Zeit Abweichungen bei der Korrelation mit Nitroverbindungen. Auch Verbindungen mit einem weiteren Substituenten, der durch Mesomerie in Konjugation mit dem Reaktionszentrum steht, zeigen Abweichungen. Durch die Einführung von σ -und σ -Parametern konnte die Hammett-Gleichung erweitert werden. Damit konnten auch solche Systeme beschrieben werden. Die Methode der Linearen Korrelation der Freien Enthalpie wurde beliebt und die Hammett-Gleichung wurde von unterschiedlichen Wissenschaftlern wie Taft¹²⁹, Yukawa und Tsuno¹³⁰, und von der Arbeitsgruppe um Swain und Lupton¹³¹ erweitert. Neben der Korrelation von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten kann bspw. auch die längstwellige Absorptionsbande (π - π *-Übergang) von Farbstoffen mit ausgedehnten π -Systemen aufgetragen werden. Auch die Korrelation von verschiedenen Lösungsmitteln gegen die

Parameter der verwendeten Substituenten ist gängig.¹³² Mit Hilfe der *Hammett*-Gleichung konnte so der Einfluss des Substituenten auf das Absorptionsspektrum des Pyridinium-*N*-phenolatbetains von *Reichardt* beschrieben werden. Damit kann eine Aussage über eine positive oder negative Solvatochromie gegeben werden.¹³³

Somit können auch die experimentell bestimmten Größen der 4-Alkinylcoumarine 8j,k,m,n mit den *Hammett*-Parametern¹³⁴ korreliert werden. Sowohl die Absorptionsund Emissionsmaxima als auch die Stokes-Verschiebung korrelieren mit den σ_p Parametern (Abbildung 31). Die Korrelation der Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ mit den σ_p Parametern (r² = 0.96) zeigt eine negative Steigung von -904, die für eine Stabilisierung des LUMO durch elektronenziehende Substituenten spricht. Das gleiche Ergebnis lässt sich bei der Korrelation der Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ (r² = 0.99) mit einer Steigung von -1728 feststellen. Das LUMO wird durch elektronenziehende Substituenten in ungesternten Positionen stabilisiert und beschreibt einen polaren schwingungsrelaxierten S₁-Zustand. Die Korrelation des Stokes-Shifts $\Delta \tilde{v}$ mit den σ_p Parametern (r² = 0.96) ergibt eine positive Steigung, die für eine Strukturänderung im elektronisch angeregten Zustand spricht (Abbildung 31). Die Regeln von Dewar treffen für die 4-Alkinylcoumarine 8j,k,m,n zu. Allerdings korreliert das 4-Alkinylcoumarin 81 nicht mit den voher beschriebenen. Durch den starken Donorsubstituent (NMe₂) wird ein Subchromophor gebildet und das Chromophorsystem geändert. In Kapitel 4.3.6 wird dieses Verhalten erklärt und durch DFT- und TD-DFT- Rechungen veranschaulicht.



Abbildung 31: Hammett-Auftragung der gemessenen Absorptions- und Emissionsmaxima sowie Stokes-Verschiebung gemessen in CH₂Cl₂ UVASOL® bei 293 K ($\lambda_{max,abs}$ [cm⁻¹] = 23738-904 · σ_p ; r² = 0.96; $\lambda_{max,em}$ [cm⁻¹] = 19615-1728 · σ_p ; r² = 0.99; $\Delta \tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 4123+824 · σ_p ; r² = 0.96).

Die Substituenten stehen in Konjugation mit der Esterfunktionalität des Coumaringrundgerüsts. Nach *Ingold*¹³⁵ ist eine elektronenziehende Gruppe ein -K Substituent. Das K steht für Konjugation und bedeutet, dass die Elektronen auf diesem Substituenten delokalisiert sind.

Weiterhin wurde Verbindung **8k** bezüglich des solvatochromen Verhaltens untersucht. Dazu wurden die Absorptions- und Emissionseigenschaften in Dichlormethan, Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Methanol und Acetonitril bestimmt. Sowohl in der Absorption als auch in der Emission ist eine bathochrome Verschiebung mit steigendem polaren Charakter des Lösungsmittels zu erkennen. So verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ um 1757 cm⁻¹ von 392 nach 421 nm und das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ von 447 nach 535 nm um 3679 cm⁻¹ (Abbildung 32).



Abbildung 32: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Verbindung 8m in 5 Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Es gibt einige empirische Methoden zur Beschreibung der Solvatochromie.¹³⁶ So zum Beispiel die Methode nach *Dimroth* und *Reichardt*^{137,138} oder die *Lippert-Mataga*^{85a,139}-Methode. In diesem Fall wurde die Methode von *Lippert-Mataga* gewählt. Mit dieser Methode kann die Dipolmomentsänderung vom Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand von solvatochromen Molekülen bestimmt werden. Dabei wird die *Stokes*-Verschiebung $\Delta \tilde{v}$ gegen die jeweilige Orientierungspolarisierbarkeit Δf aufgetragen. Die Dipolmomentsänderung kann mit der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$\tilde{v}_a - \tilde{v}_e = \frac{2\Delta f}{4\pi\varepsilon_0 h c a^3} (\mu_E - \mu_G)^2 + const$$
(5)

 \tilde{v}_a und \tilde{v}_b sind dabei die Absorptions- und Emissionsmaxima (m⁻¹), e_0 (8.8541·10⁻¹² AsV⁻¹m⁻¹) die Permittivitätskonstante im Vakuum, h (6.6256·10⁻³⁴ Js) das *Planck'sche* Wirkungsquantum, c (2.9979 10⁸·ms⁻¹) die Lichtgeschwindigkeit, a der Radius der Lösungsmittelkavität (m), μ_G und μ_E die Dipolmomente (Cm) im Grundzustand und angeregten Zustand und der Orientierungspolarisierbarkeit Δf . Dieser berechnet sich nach:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \tag{6}$$

Dabei steht ε_r für die relative Permittivität und *n* für den Brechungsindex des Lösungsmittels. Der Radius der Lösungsmittelhülle wird mit dem *Onsager* Radius angenähert. Dazu wurde die *Lippert-Mataga*-Methode angewandt, um die Dipolmomentsänderung vom Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand zu bestimmen. Der *Onsager* Radius wurde durch eine DFT-Rechnung der optimierten Grundstruktur der Verbindung **8k** berechnet. Beim Verwenden eines *Onsager* Radius von 6.01 Å (6.01·10⁻¹⁰ m) ergibt sich für die Änderung des Dipolmoments vom Grundzustand in den angeregten Zustand ein Wert von $\Delta \mu = 11.6$ D (3.59·10⁻²⁹ Cm). Diese Dipolmomentsänderung spricht für einen schwachen bis moderaten polaren angeregten Zustand und Ladungstransfer.

Auch wurden die beiden neuartigen 4-Alkinylcoumarine **80** und **8p** photophysikalisch untersucht. Verbindung **80** trägt als Donor das Phenothiazinyl und Verbindung **8p** das *N*-Tosylindolyl. Schon bei augenscheinlicher Betrachtung der Emission unter der UV-Lampe lässt sich eine deutliche bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz der Verbindung **80** beobachten (Abbildung 33).



Abbildung 33: Augenscheinliche Betrachtung der Emission (v.l.n.r. 8p,o) unter einer handelsüblichen UV-Lampe(λ_{exc} = 365 nm in Dichlormethan bei 293 K).

Eintrag	Struktur	R¹	R ²	λ _{max,abs} [nm] ^a (ε[M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{ extsf{max,em}}$ [nm] $\left(arPrice ight)^{b}$	Stokes- Shift ∆ ữ [cm⁻¹]º
1	80	-NEt ₂	-10-methyl-10 <i>H</i> - phenothiazin	410 (26700)	626 (0.09)	8400
2	8p	-NEt ₂	-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol	424 (17700)	509 (0.85)	4000

Tabelle 8: Zusammenfassung der Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindungen **80,p** (gemessen in CH₂Cl₂ bei 293 K).

a Längstwelliges Absorptionsmaximum. b Die Quantenausbeuten Φ_F wurden gegen Coumarin 153 als Standard in Ethanol UVASOL® Φ_F = 0.55 mit λ_{exc} = 420 nm bestimmt.⁸⁷ c $\Delta \tilde{v}$ = 1/($\lambda_{max,abs}$ - $\lambda_{max,em}$) [cm⁻¹].

So ist das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ der Verbindung **80** im Vergleich zur Verbindung **8p** im niederenergetischen Bereich zu beobachten. Verbindung **80** emittiert dagegen im weit rotverschobenen Bereich bei $\lambda_{max,em} = 626$ nm mit einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute von 9 %. Verbindung **8p** zeigt 85 % Ausbeute bei $\lambda_{max,em} = 509$ nm (Tabelle 8).

4.3.6 Geometrieoptimierung und quantenchemische Betrachtungen

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) wurden die 4-Alkinylcoumarine **8j-n** im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften analysiert. Dazu wurden die Geometrien dieser Verbindungen mit dem Programmpaket Gaussian09¹⁴⁰ mit dem *PBEh1PBE* Funktional¹⁴¹ und dem *Pople* Basissatz 6-31G(d,p)¹⁴² optimiert. Da die photophysikalischen Eigenschaften in Dichlormethan bestimmt wurden, wurden auch die quantenchemischen Rechnungen unter Anwendung des polarisierbaren Kontinuummodells (*polarizable continuum model*, PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt.¹⁴³ Durch eine Frequenzanalyse wurden die optimierten Strukturen als lokale Minima verifiziert.

Der Einfluss der Substituenten kann über die Energien der Orbitale untersucht werden (Abbildung 34). Die Energien der HOMO-Grenzorbitale weisen mit Ausnahme der Verbindung **8**I nur geringfügige Änderungen auf und liegen zwischen -5.637 und -5.711 eV. Der Energieunterschied liegt bei maximal 0.047 eV. Die Einführung der Donorkomponente in Verbindung **8**I hingegen verursacht eine Anhebung des HOMO-Orbitals auf -5.465 eV. Ebenfalls ist eine Anhebung der HOMO-1 Orbitale bei den donorsubstituierten Verbindungen **8**k und **8**I und eine Stabilisierung der Orbitale bei den akzeptorsubstituierten Verbindungen **8**m und **8**n zu erkennen. Die Substituenten beeinflussen hauptsächlich, je nach elektronischer Eigenschaft, das LUMO. Die DFT-Rechnungen reproduzieren die experimentellen Ergebnisse und sind im Einklang mit den *Dewar*-Regeln. Im Vergleich zu der elektronenneutralen Verbindung **8**j führt ein elektronenschiebender Substituent zur Destabilisierung des HOMO-Orbitals, während eine elektronenziehende Gruppe zur Absenkung, also Stabilisierung der Orbitale führt (vgl. Abbildung 30). Das liegt daran, das die Elektronendichte auf die Akzeptorsubstituenten verschoben werden.



Abbildung 34: Energiediagramm der HOMO-1-, HOMO- und LUMO-Orbitale der Verbindungen 8j-n (berechnet mit Gaussian09, PBEh1PBE/6-31G(d,p)).

Außerdem wurden die Grenzorbitale berechnet und exemplarisch an Verbindung 81 und 8n diskutiert und veranschaulicht (Abbildung 35). Während die elektronische Koeffizientendichte bei Verbindung 8n mit dem elektronenziehenden Substituenten (CN) im HOMO auf dem Coumaringrundgerüst liegt, ist diese beim Derivat 81 im Wesentlichen entlang des elektronenreich substituierten Phenylrests, dem Subchromophor lokalisiert. Verbindung 81 Dimethylaminogruppe besitzt am Subchromophor mit der einen starken elektronenschiebenden Rest. Dieser bewirkt, dass das HOMO-1-Orbital angehoben und somit zum HOMO-Grenzorbital wird. Das ursprüngliche HOMO-Grenzorbital des Coumaringrundgerüstes sinkt damit zum HOMO-1 ab (Abbildung 34,35). Als Folge ändert sich die Natur des Farbstoffes. Dieser Subchromophor ist ebenfalls ein Merocyanin und erklärt die im Vergleich zu den anderen Verbindungen abweichende Koeffizientendichte (Abbildung 35).


Abbildung 35: Berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale LUMO, HOMO und HOMO-1 der Verbindungen **8I** (links) und **8n** (rechts) (berechnet mit PBEh1PBE/6-31G(d,p)).

Um die Ergebnisse der experimentell bestimmten Eigenschaften mit den quantenchemisch bestimmten zu vergleichen, wurden auch zeitabhängige DFT-Rechnungen (TD-DFT-Rechnungen) durchgeführt. Dazu wurden beispielhaft die Verbindungen **8I** und **8n** berechnet. Die experimentellen Werte wurden dabei mit den ersten sechs Anregungszuständen verglichen. Die theoretisch ermittelten längstwelligen Absorptionsmaxima sind nahe bei den experimentellen Werte.

Die energetische Positionierung der HOMO- und HOMO-1-Orbitale hat auch starke Auswirkungen auf die angeregten Zustände. Der S₁-Zustand der Verbindung **8n** besteht ausschließlich aus dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang (98 %) und entspricht dem S₂-Zustand der Verbindung **8I**, der aus ähnlichen Anteilen der HOMO-1 \rightarrow LUMO-(58 %) und HOMO \rightarrow LUMO-Übergänge (41 %) besteht. Gleichermaßen entspricht der S₂-Zustand von Verbindung **8n** dem S₁-Zustand in **8I**. Das längstwellige Absorptionsmaximum der Verbindung **8I** setzt sich aus dem S₁- und dem S₂-Zustand zusammen. Das "Mischen" der Zustände führt zu einem hohen Exinktionskoeffizienten, was auch durch die Oszillatorstärke reproduziert wird. In Verbindung **8n** hingegen sind die beiden Zustände stark separiert und das längstwellige Absorptionsmaximum wird durch den S₁-Zustand geprägt (Tabelle 9).

Nr.	R	exp. λ _{max,abs} [nm] (ε[м ⁻ ¹cm ⁻¹])	ber. λ _{max,abs} [nm]	dominante Beiträge	Oszillator- stärke
		400	408	HOMO \rightarrow LUMO (58 %)	1.046
		(48000)		HOMO-1 → LUMO (41 %)	
			383	HOMO-1 \rightarrow LUMO (58 %)	0.370
81	NMea	281		HOMO \rightarrow LUMO (41 %)	
01	111102	(28300)			
			299	HOMO-2 \rightarrow LUMO (90 %)	0.015
				HOMO-3 \rightarrow LUMO (5 %)	
				HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (2 %)	
				HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2 %)	
		433	453	HOMO \rightarrow LUMO (98 %)	0.211
		(13600)			
			330	HOMO-1 \rightarrow LUMO (82 %)	1.002
8n	CN	311		HOMO \rightarrow LUMO+1 (16 %)	
		(30600)			
			326	HOMO-2 \rightarrow LUMO (95 %)	0.183
				HOMO \rightarrow LUMO+1 (2 %)	

Tabelle 9: Experimentelle und berechnete Absorptionsmaxima und dominante Beiträge für die Verbindungen **8j-n** (berechnet mit Gaussian09, PBEh1PBE/6-31G(d,p)).

4.3.7 Fazit

Es konnten drei verschiedene 4-Triflylcoumarine 6a-c mit unterschiedlichen Donorstärken in 7-Position synthetisiert werden. Durch eine Sonogashira-Kupplung konnten mit diesen Ausgangsverbindungen 15 Beispiele von 4-Alkinylcoumarinen in exzellenten Ausbeuten von 79-99 % isoliert werden. Durch Variation der Alkinkomponente, konnte ein weites Spektrum an elektronenreiche und elektronenarme 4-Alkinylcoumarine 8a-p synthetisiert werden. Alle Strukturen konnten zweifelsfrei über NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie aufgeklärt werden. Durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie wurden die photophysikalischen Eigenschaften untersucht und durch guantenchemische Betrachtungen unterstützt. Die dargestellten 4-Alkinylcoumarine zeigen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 94 %. Die Variation des Restes R² der Verbindungen 81-n beeinflusst die Absorptionsund Emissionseigenschaften gemäß den *Dewar*-Regeln¹²⁵. So führt die Substitution mit einem elektronenschiebenden Rest zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorption und Emission und ein elektronenziehender Rest zu einer bathochromen Verschiebung, also einer Stabilisierung des LUMO-Grenzorbitals. Bei der Substituentenvariation kommt es zur Überschneidung der HOMO und HOMO-1 Energien beim Übergang zu starken Donoren. Dadurch ändert sich die Natur des Farbstoffs. Zudem konnte durch die Methode von Lippert-Mataga die Dipolmomentsänderung vom Grundzustand in den angeregten Zustand bestimmt werden. Der Wert von 11.6 Debye spricht für einen moderaten polaren angeregten Zustand. Außerdem konnte durch den Einsatz eines Phenothiazinalkinylsubstituent ein oranger Fluorophor mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 9 % synthetisiert werden. Durch die Sonogashira-Kupplung mit einem Indolalkinyl konnten zwei biologisch relevante Naturstofffragmente miteinander verknüpft werden. Das erhaltene 4-Alkinylcoumarin zeigt eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 85 % und könnte daher als Biosensor eingesetzt werden.

63

4.4 Dreikomponentensynthese von coumarinbasierten Merocyaninen **10**

4.4.1 Synthese der coumarinbasierten Merocyanine

Durch die *Sonogashira*-Kupplung der Coumaryltriflate **6** zu den 4-Alkinylcoumarinen **8** wurden reaktive vinyloge *Michael*-Systeme generiert (siehe Kapitel 4.3). Diese Systeme können daher von *n*-Nucleophilen wie z.B. sekundäre Amine angegriffen werden. Daher eignen sie sich hervorragend für die Synthese von Merocyaninen auf der Basis von Coumarinen. Dazu wurde die *Sonogashira*-Kupplung unter den zuvor erläuterten Bedingungen durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde zu dem *in situ* generiertes 4-Alkinylcoumarin ein sekundäres Amin dazugegeben und im Mikrowellenreaktor 1 h lang bestrahlt. Als Cosolvens wurde Methanol dazugegeben (Schema 34).



Schema 34: Konsekutive Dreikomponentenreaktion zur Synthese von coumarinbasierten Merocyaninen 10.

Mit dieser Synthesesequenz konnten in einer kurzen Reaktionszeit von nur 2 Stunden 23 Beispiele mit moderaten bis exzellenten Ausbeuten von 27-90 % synthetisiert und charakterisiert werden (Tabelle 10).

Nr.	Triflat 6	Alkin 7	Amin 9	Produkt	Ausbeute
1	R ¹ = H (6a)	7a	Morpholin (9a)		10a ¹ (72 %)
2	6a	7a	Piperidin (9b)		10b ¹ (84 %)
3	6a	7a	Pyrrolidin (9c)		10c ¹ (79 %)
4	6a	7a	Dibutylamin (9d)		10d ¹ (75 %)
5	6a	7a	Dicyclo- hexylamin (9e)		10e ¹ (27 %)

Tabelle 10:Zusammenfassung der synthetisierten coumarinbasierten-Merocyanine10ausgehend von denTriflaten 6, Alkinen 7 und sekundären Aminen 9.

Nr.	Triflat 6	Alkin 7	Amin 9	Produkt	Ausbeute
6	6a	7a	L-Prolin- methylester Hydrochlorid (9f)	O OMe	10f (60 %)
7	6a	7c	9c		10g (40 %)
8	6a	7b	9c		10h (36 %)
9	6a	7d	9b		10i (57 %)
10	6a	7d	9c		10j (90 %)

Nr.	Triflat 6	Alkin 7	Amin 9	Produkt	Ausbeute
11	R ¹ = OMe (6b)	7a	9c		10k (70 %)
12	R ¹ = OMe (6b)	7d	9a		10i (61 %)
13	R ¹ = NEt ₂ (6c)	7a	9a		10m ¹ (76 %)
14	R ¹ = NEt ₂ (6c)	7a	9с		10n (64 %)
15	6a	7k	9a		10o (84 %)

Nr.	Triflat 6	Alkin 7	Amin 9	Produkt	Ausbeute
16	6a	7h	9a		10p (81 %)
17	6a	7g	9a		10q (84 %)
18	6a	71	9a		10r (86 %)
19	6a	7m	9a		10s (67 %)
20	6a	7d	9a		10t (47 %)

Nr.	Triflat 6	Alkin 7	Amin 9	Produkt	Ausbeute
21	6a	7n	9a		10u (72 %)
22	6a	7e	9a		10v (51 %)
23	6a	7f	9a		10w (88 %)

¹ Diese Verbindung wurde von K. Merkens unter meiner Anleitung im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisiert.¹⁴⁴

Die konsekutive Dreikomponentenreaktion ist neben acyclischen auch für heterocyclische Amine kompatibel. So konnte neben bspw. Morpholin auch Dicyclohexylamin erfolgreich in die Michael-Addition eingesetzt werden. Dabei sinkt jedoch die Ausbeute für die Verbindung 10e drastisch auf 27 % (Tabelle 10, Nr. 1-5). Der Einbruch der Ausbeute ist durch die sterisch anspruchsvollen Cyclohexylringe erklärbar. Auch konnte eine Aminosäure, der L-Prolinmethylester in der Sequenz zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Das Produkt 10f konnte mit 60 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 10, Nr. 6). Neben dem unsubstituierten Coumaryltriflat 6a konnten auch die elektronenreichen Coumaryltriflate 6b-c erfolgreich in der konsekutiven Dreikomponentenreaktion eingesetzt werden. Die gewünschten Produkte 10k-n konnten dabei mit 61-76 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 10, Nr. 11-14). Auch konnten diverse terminale Acetylene verwendet werden (Tabelle 10, Nr. 15-23). Sowohl Trimethylsilylacetylen als auch aliphatische und aromatische Acetylene ließen sich in der Sequenz zu den gewünschten Produkten umsetzen. Dabei wird in der Michael-Addition die Silylgruppe abgespalten. Durch die Variation von para-substituierten Phenylacetylenen konnte eine weitere Diversität eingefügt werden. Dabei wurde im Hinblick auf die elektronische Natur der Merocyanine eine weite Bandbreite von elektronenziehenden (-Cl, -CO₂Me, -NO₂, -CN) bis elektronenschiebenden (-^{*t*}Butyl, -OMe, -NMe₂) funktionellen Gruppen abgedeckt. Daneben konnte auch ein heteroaromatisches Phenylacetylen, das Pyridinylacetylen eingesetzt werden und zum gewünschten Produkt **6r** mit einer Ausbeute von 86 % umgesetzt werden.

4.4.2 Strukturaufklärung

Die synthetisierten Merocyanine **10** konnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden. Die Strukturaufklärung wird zunächst beispielhaft an Verbindung **10n** demonstriert (Abbildung 36). Die NMR-Spektren wurden in DMSO-d₆ aufgenommen.



Abbildung 36: Lokantensatz der Verbindung 10n.

Die Wasserstoffkerne H^1 und H^2 der Ethylgruppe zeigen erwartungsgemäß ein Triplett und ein Quartett bei einer Verschiebung von δ 1.11 und 3.39 und einer typischen Kopplungskonstante von 7.0 Hz. Das Quartett zeigt eine integrale Intensität von acht, da es das Signal der Wasserstoffkerne H⁹ der Methyleneinheit überlagert. Die Wasserstoffkerne H¹⁰ zeigen dagegen ein Singulett bei δ 1.90. Der Grund dafür ist die Inversion des Pyrrolidins. Anhand der Kopplungskonstanten können die Signale der Wasserstoffkerne H³, H⁴ und H⁵ eindeutig zugeordnet werden. So lässt sich für das Proton H^3 ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.6 Hz bei δ 6.39 finden. Die kleine Kopplungskonstante kann durch die ⁴J-Kopplung zum Wasserstoffkern H^4 erklärt werden, dessen Signal bei δ 6.60 als Dublett von Dublett mit den Kopplungskonstanten 9.1 und 2.7 Hz liegt. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.67 wird im Spektrum das Signal des Wasserstoffkerns H⁵ beobachtet. Dieser koppelt mit einer Konstante von 9.1 Hz mit dem Kern H^4 . Auch die Wasserstoffkerne H^6 , H^7 und H^8 der durchkonjugierte Methineinheit können den Signalen im ¹H-NMR-Spektrum zugeordnet werden. So zeigt H^6 ein Singulett bei δ 7.67. Die Wasserstoffkerne H^7 und H^8 zeigen jeweils ein Dublett mit einer vicinalen Kopplungskonstante von 12.9 Hz bei der Verschiebung δ 5.21 bzw. 7.87. Nach der Karplus-Beziehung¹⁴⁵ liegen die Kopplungskonstanten von Z-Isomere zwischen 7-12 Hz und die von E-Isomeren zwischen 14-19 Hz. Die hohe Kopplungskonstante steht damit für eine E-Konfiguration der Doppelbindung, das auch durch die Aufnahme eines NOESY-Spektrums verifiziert werden konnte.



Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum des Merocyanins 10n (DMSO-d₆, 600 MHz, 298 K).

Des Weiteren können die Signale der Wasserstoffkerne der blutsverwandten Merocyanine **10p-q** und **s-w** im Hinblick auf die Variation des Substituenten in *para*-Position des Phenylringes untersucht werden (Abbildung 38). Dazu wurden die NMR-Spektren der zu untersuchenden coumarinbasierten Merocyanine in DMSO-d₆ aufgenommen. Die Wasserstoffkerne der Methylengruppen des Morpholins sind durch den Einfluss der Substitutionen nicht betroffen und zeigen jeweils zwei Tripletts bei $\delta \sim 3.10$ und ~ 3.70 mit einer Kopplungskonstante von 4.8 Hz und integralen Intensitäten von je vier Protonen.



Abbildung 38: Partieller Lokantensatz der Merocyanine 10p-q und s-w.

In den ¹H-NMR-Spektren ist eindeutig zu erkennen, dass der elektronische Einfluss der Substitution sich nicht auf die Protonen H^1 - H^4 auswirkt. Die Signale dieser Wasserstoffkerne liegen wie erwartet im aromatischen Bereich von δ 7.28-8.05. Eine Zuordnung dieser Kerne ist über die charakteristischen Kopplungskonstanten möglich (Tabelle 11).

Nr.	H^1	H^2	H ³	H^4
40	7.31	7.60	7.37	8.04
10p	(dd, <i>J</i> = 8.1, 1.2 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.5, 7.3, 1.5 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.3, 7.4, 1.2 Hz)	(dd, <i>J</i> = 8.1, 1.5 Hz)
40	7.30	7.59	7.37	8.05
ind	(dd, <i>J</i> = 8.3, 1.2 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.5, 7.3, 1.5 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.3, 7.4, 1.2 Hz)	(dd, <i>J</i> = 8.2, 1.6 Hz)
	7.20	7 50	7.96	8.03
10s	7.30	7.59	7.30	(dd, <i>J</i> = 8.2, 1.5
	(d, <i>J</i> = 8.3, 1.1 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.5, 7.3, 1.5 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.2, 7.3, 1.2 Hz)	Hz).
404+	Teil eines Multipletts	7.58	7.35	8.04
10t*	(<i>H</i> ⁷ / <i>H</i> ⁸)	(ddd, <i>J</i> = 8.5, 7.3, 1.5 Hz)	(dd, <i>J</i> = 7.9, 7.3, 1.2 Hz)	(dd, <i>J</i> = 8.1, 1.5 Hz)
	7 29	7.57	7 24	8.04
10u	7.20	(ddd, <i>J</i> =	7.34	0.04
	(dd, J = 8.2, 1.2 Hz)	8.5, 7.3, 1.5 Hz)	(ddd, J = 8.3, 7.3, 1.3 Hz)	(dd, J = 8.1, 1.6 Hz)
	7.00	7.57	7.04	0.04
10v	7.29	(ddd, <i>J</i> =	7.34	8.04
	(dd, <i>J</i> = 8.2, 1.2 Hz)	8.2, 7.3, 1.2 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.2, 7.3, 1.2 Hz)	(dd, <i>J</i> = 8.1, 1.5 Hz)
		7.57		
10w	7.28	(ddd, ./ =	7.34	8.04
	(dd, <i>J</i> = 8.3, 1.2 Hz)	8.5. 7.4. 1.5 Hz)	(ddd, <i>J</i> = 8.3, 7.2, 1.2 Hz)	(dd, <i>J</i> = 8.1, 1.5 Hz)

Tabelle 11: Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen δ der Protonen *H*¹⁻⁴ der Merocyanine **10p-q** und **s-w** (gemessen in DMSO-d₆ bei 300 MHz bzw. 600 MHz, 298 K).

* Verbindung **10t** wurde in DMSO-d₆ bei 300 MHz (298 K) gemessen.

So zeigen die Wasserstoffkerne H^1 und H^4 jeweils ein Dublett mit einer integralen Intensität von eins. Aufgrund der Esterfunktionalität neben H^1 und der damit resultierenden Abschirmung des Kerns zeigt dieses Signal im Vergleich zu H^4 eine Hochfeldverschiebung bei δ 7.30 mit Kopplungskonstanten von 8.1 und 1.2 Hz. Das Signal von H^4 kann bei δ 8.00 mit Kopplungskonstanten von 8.1 und 1.5 Hz gefunden werden. Anhand der ⁴*J*-Kopplungskonstanten können die Wasserstoffkerne H^2 und H^3 zweifelsfrei zugeordnet werden. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Signal des Kerns H^2 bei δ 7.60 mit einer ⁴*J*-Kopplungskonstante von 1.5 Hz und koppelt mit dem Kern H^4 . H^3 dagegen liegt bei δ 7.37 mit einer ⁴*J*-Kopplungskonstante von 1.2 Hz. Die Wasserstoffkerne H^5 - H^8 stehen in Konjugation mit dem Substituenten R (Abbildung 39).



Abbildung 39: Partieller Lokantensatz der Merocyanine 10p-q und s-w.

Daher lässt sich eine Verschiebung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum beobachten. Die Protonen H^7 und H^8 verschieben sich entsprechend der elektronischen Substitution. Diese liegen erwartungsgemäß im aromatischen Bereich bei δ 6.78-8.00. Mit steigender Elektronendichte vergrößert sich zudem die Kopplungskonstante zu 8.8 Hz für Verbindung **10w** (Tabelle 12). Mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten (HSQC, HMBC und NOESY) konnten die Kerne H^5 und H^6 zugeordnet werden.

Tabelle 12: Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen δ der Protonen H^{5-6} der Merocyanine **10p-q** unds-w (gemessen in DMSO-d₆ bei 300 MHz bzw. 600 MHz, 298 K).

Nr.	R	H⁵	H^6	H^7/H^8	R
10n	CN	5.08	5.85	7.51 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	
төр	-011	(s)	(s)	7.90 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	-
10a	CO-Ma	5.05	5.83	7.46 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	3.86
iuq	-0021016	(s)	(s)	8.00 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	(s)
100	CI	5.09	5.78	7.30 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	
1 05 - CI	(s)	(s)	7.50 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz)	-	
4.04	4.4	5.01	5.76	7.27-7.32 (m, 3 H)	
101	-П	(s)	(s)	7.43-7.47 (m, 3 H)	-
40	<i>t</i> D	4.99	5.73	7.21 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	1.28
100	- Bu	(s)	(s)	7.46 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	(s)
10.4	OMa	5.08	5.70	6.99 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz)	3.34
100	10v -OMe	(s)	(s)	7.22 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz)	(s)
10		5.15	5.62	6.78 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	2.94
TUW		(s)	(s)	7.09 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz)	(s)

Der Kern H^6 zeigt für die elektroneutrale Verbindung **10t** (R = -H) ein Singulett bei δ 5.76. Durch Substitution mit einer elektronenziehenden Funktionalität kommt es zu einer Tieffeldverschiebung. So zeigt Verbindung **10p** (R = -CN) ein Singulett bei δ 5.85. Ein Substituent mit starkem Donorcharakter verursacht hingegen eine Hochfeldverschiebung des Signals nach δ 5.62 durch eine zunehmende Abschirmung des Kerns. Für den Kern H^5 verschiebt sich das Signal diskontinuierlich. Mit abnehmender Akzeptorstärke verschiebt sich das Signal von δ 5.08 (**10p**, R = -CN) nach δ 4.99 (**10u**, R = -^tBu). Die Methoxy- und die Dimethylaminogruppe als Substituent verschieben jedoch das Signal ins tiefe Feld nach δ 5.08 bzw. δ 5.15. Der Grund dafür könnte der zunehmende intramolekulare Ladungstransfer im Merocyanin sein. Durch den *Charge-transfer* ist die Elektronendichte auf dem Carbonylsauerstoff delokalisiert, wodurch die Kerne der Methineinheiten elektronisch entschirmt werden (Abbildung 40).



Abbildung 40: Mesomerie der Verbindung 10w.

4.4.3 Photophysikalische Eigenschaften

Alle synthetisierten Merocyanine wurden als gelbe bis orange Feststoffe erhalten, die meisten Verbindungen zeigen eine schwache blaue bis türkise Fluoreszenz. Daher wurden alle coumarinbasierten Merocyanine durch Absorptionsund Fluoreszenzspektroskopie untersucht und charakterisiert. Die relative Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der Verbindungen **10n** und **10w** wurden in Dichlormethan mit Coumarin 153 in Ethanol ($\Phi_F = 0.55$) als Standard gemessen. Aufgrund der schwachen Fluoreszenzquantenausbeuten von Φ_F = 0.01 (**10n**) und $\Phi_F = 0.04$ (**10w**) wurden alle anderen Emissionsspektren qualitativ vermessen. Zudem konnte unter UV-Licht keine Festkörperlumineszenz beobachtet werden. Im Folgenden werden ausgewählte Beispiele diskutiert.

Tabelle 13:Absorptions- und Emissionseigenschaften ausgewählter Beispiele der Verbindungsklasse10(gemessen in CH_2Cl_2 bei 293 K).

Fintrog	Struktur	$\lambda_{max,abs}$ [nm] ^a	$\lambda_{max,em}$ [nm]	<i>Stokes</i> -Shift ^c
Entrag	Struktur	(ε[м ⁻¹ сm ⁻¹])	$(\varPhi_{F})^{b}$	⊿ữ [cm⁻¹]
1	10a	382 (17500)	456	4200
2	10b	395 (17900)	454	3300
3	10c	403 (34000)	458	3000
4	10d	400 (20500)	453	2900
5	10e	406 (28600)	460	2900
6	10k	395 (20800)	434	2300
7	10n	381 (51600)	446 (0.01)	3800
8	10 o	331 (12100)	415	6100
9	10p	367 (10500)	468	5900
10	10q	372 (12100)	460	5100
11	10s	372 (9700)	434	3800
12	10t	375 (11000)	442	4000
13	10u	378 (11800)	426	3000
14	10v	382 (12500)	426	2700
15	10w	406 (7600)	510 (0.04)	5000

a Längstwelliges Absorptionsmaxium. b Die Quantenausbeuten Φ_F wurden gegen Coumarin 153 als Standard in Ethanol UVASOL® $\Phi_F = 0.55$ mit $\lambda_{exc} = 420$ nm bestimmt.⁸⁷ c $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].

Alle Merocyanine **10** besitzen charakteristische längstwellige Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ zwischen 372 und 406 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten ε im Bereich von 7600 und 51600 m⁻¹cm⁻¹. Durch einen stärkeren Donorcharakter von Morpholin über Piperidin zu

Pyrrolidin ist eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu erkennen. Auch lässt sich ein hyperchromer Shift des molaren Extinktionskoeffizienten ε beobachten. Dieser steigt von 17900 auf 34000 m⁻¹cm⁻¹ für Pyrrolidin (Tabelle 13, Eintrag 1-3). Im Gegensatz dazu, kommt es bei Dibutylamin und Dicyclohexylamin als Donoren zu einer signifikanten Erniedrigung des molaren Extinktionskoeffizienten ε . Dies könnte durch die Beweglichkeit der flexiblen Reste sein. Das Emissionsmaximum wird dabei nicht signifikant beeinflusst (Tabelle 13, Eintrag 4-5).

Durch die Einführung der elektronenschiebenden Methoxy- und Diethylaminosubstituenten in Position 7, wird die Elektronendichte im Coumaringrundgerüst erhöht (Abbildung 41). Im Vergleich zur elektronenneutralen Verbindung **10c** wird sowohl die Absorption als auch die Emission der Verbindungen **10k** und **10n** hypsochrom verschoben. Dies wird vermutlich durch die Überlagerung der intensiv absorbierenden Subchromophore hervorgerufen und führt auch zu dem verstärkten molaren Extinktionskoeffizienten ε von 51600 m⁻¹cm⁻¹ für Verbindung **10n** (Tabelle 13, Eintrag 3, 6 und 7).



Abbildung 41: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Merocyanine 10c,k,n in Dichlormethan bei 293 K.

Von den Verbindungen **10n** und **10w** wurden Aggregationsstudien durchgeführt. Dazu wurde Verbindung **10n** in verschiedenen Methanol/Wasser Gemischen gelöst. Dabei besitzen die Lösungen einen Wasseranteil von 0-90 %. Mit der Erhöhung des Wasseranteils steigt die Fluoreszenzintensität in Form einer aggregationsinduzierten verstärkten Emission (AIEE¹⁴⁶)

leicht an und erfährt eine Sättigung bei einem Wasseranteil von 40-60 %. Bei weiterer Zugabe von Wasser wird die Fluoreszenz gelöscht (ACQ) (Abbildung 42).



Abbildung 42: Relative Emissionsspektren der Verbindung **6n** in Methanol/Wasser Gemischen mit unterschiedlichen Wasseranteilen (aufgenommen bei 293 K, $c = 7.43 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $\lambda_{exc} = 392$ nm).

Verbindung **10w** hingegen wurde in THF-Lösungen mit verschiedenen Wasseranteilen gelöst und auf das Emissionsverhalten untersucht. Schon bei augenscheinlicher Betrachtung unter einer handelsüblichen UV-Lampe ist eine Rotverschiebung und eine stärkere Emission zu beobachten (Abbildung 43).



Abbildung 43: Merocyanin **10w** in verschiedenen THF/Wasser Gemischen unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm, c = 4.89 · 10⁻⁶ mol/L). Von links nach rechts: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 % Wasseranteil.

Die Emission bleibt bis zu einem Wasseranteil von 60 % nahezu konstant. Beim Erreichen von 90 % Wasseranteil steigt die relative Fluoreszenzintensität signifikant. Die Erhöhung des Wasseranteils resultiert auch in diesem Fall in einer Verstärkung der Emission durch Bildung von Aggregaten (AIEE). Zusätzlich verschiebt sich das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ in THF von 518 nach 567 nm in dem Gemisch mit 80 % Wasseranteil (Abbildung 44).



Abbildung 44: Relative Emissionsspektren der Verbindung **10w** in THF/Wasser Gemischen mit unterschiedlichen Wasseranteilen (aufgenommen bei 293 K, c = $4.89 \cdot 10^{-6}$ mol/L, λ_{exc} = 392 nm).

Die Verbindungen **100-q** und **10s-w** sind blutsverwandt (Tabelle 13, Eintrag 8-15). Alle diese Merocyanine besitzen als Donor einen Morpholinsubstituent. Lediglich der *para*-Phenylsubstituent R² wurde variiert. Genau wie bei den in Kapitel 4.3 beschriebenen 4-Alkinylcoumarinen beeinflusst die elektronische Natur des Substituenten das Absorptions- und Emissionsverhalten dieser Verbindungen. Die Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ liegen zwischen 331 und 406 nm und die Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ können zwischen 415 und 510 nm gefunden werden. Im Hinblick auf die *Dewar* Störungstheorie¹²⁵ befindet sich auch in diesem Fall der Substituent R² an einer ungesternten Position und es kann eine Vorhersage des HOMO-LUMO Abstands getroffen werden. Eine elektronenziehende Funktionalität sollte dementsprechend eine bathochrome und eine elektronenziehende Gruppe eine hypsochrome Verschiebung verursachen (Abbildung 45).



Abbildung 45: Schematische Darstellung der Dewar-Regeln bei Variation des Substitutionsmusters und Einfluss an ungesternten Positionen in Merocyaninen.

Allerdings treffen die Dewar Vorhersagen nicht auf die Korrelation der längstwelligen Absorptionsmaxima der blutsverwandten Merocyaninen 10o-g und 10s-v mit den entsprechenden Hammett Parametern zu. Sowohl die Absorptions- und Emissionsmaxima als auch der Stokes-Shift korrelieren mit den $\sigma_{\rm D}$ Parametern. Die lineare Korrelation der Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ mit σ_p (r²=0.90) zeigt eine positive Steigung und eine hypsochrome Verschiebung, die für eine Stabilisierung des HOMO durch elektronenziehende Substituenten spricht. Dementgegen zeigt die Korrelation der Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ mit den σ_p -Werten (r²=0.83) eine negative Steigung von -2254. Dieser Wert steht für eine bathochrome Verschiebung mit steigenden elektronenschiebenden Substituenten. Diese Ergebnisse beschreiben einen polaren schwingungsrelaxierten S1 Zustand, bei dem das LUMO durch elektronenziehende Substituenten in ungesternten Positionen stabilisiert wird. Die Änderung der elektronischen Struktur im angeregten Zustand mit steigendem Elektronenzug bestimmt das Emissionsverhalten. Dies wird verursacht durch den polaren schwingungsrelaxierten S1-Zustand, dass durch die Korrelation der *Stokes*-Shift $\Delta \tilde{v}$ mit den σ_p -Werten (r²= 0.92) und einer positiven Steigung von 3227 bekräftigt wird (Abbildung 46). Verbindung **10w** mit dem starken Donorsubstituent NMe₂ korreliert nicht mit den blutsverwandten Merocyaninen **10p**,**q**,**s**-**v**. Diese Abweichung kann durch die Änderung des dominanten Chromophorsystems mit der längstwelligen Absorption erklärt werden und wird in Kapitel 4.4.4 durch DFT-Rechnungen erklärt und veranschaulicht.



Abbildung 46: *Hammett*-Taft Korrelationen der Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ (schwarze Quadrate) ($\lambda_{max,abs} = 26578 + 973 \cdot \sigma_p \text{ [cm}^{-1]}, r^2 = 0.90$), Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ (rote Kreise) ($\lambda_{max,em} = 22947 - 2254 \cdot \sigma_p \text{ [cm}^{-1]}, r^2 = 0.83$ und *Stokes*-Shifts $\Delta \tilde{v}$ (blaue Dreiecke) ($\Delta \tilde{v} = 3631 + 3227 \cdot \sigma_p \text{ [cm}^{-1]}, r^2 = 0.92$) der blutsverwandten Merocyanine **10p**,**q**,**s**-**v** mit σ_p .

An einer exemplarischen Verbindung 10w wurde eine Solvatochromiestudie zur Aufklärung der π-Elektronendichteverteilung durchgeführt. Dazu wurden die Methoden nach Dimroth und Reichardt¹⁴⁷¹⁴⁸, sowie Lippert-Mataga^{85a,139} angewandt. Bei der Methode nach Dimroth und *Reichardt* werden die längstwelligen Absorptionsmaxima gegen die charakteristischen $E_{T}(30)$ -Werte des jeweiligen Lösungsmittels aufgetragen und ergeben einen linearen Zusammenhang. Der *E*₇(30)-Wert beschreibt dabei die molare elektronische Übergangsenergie eines Betainfarbstoffs in kcal/mol. Auch ist eine dimensionslose E_T^N -Skala für die Auftragung geeignet und wird auch in der Praxis verwendet.¹⁴⁹ Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Dichlormethan, n-Propanol, Aceton und Methanol verwendet und jeweils die Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen (Abbildung 47).



Abbildung 47: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindung 10w in fünf Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Die Emission des Merocyanins **10w** zeigt eine positive Solvatochromie. Das Emissionsmaximum verschiebt sich dabei von 499 nm in Chloroform nach 550 nm in Methanol um 1860 cm⁻¹ (Tabelle 14).

Tabelle 14: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften des Merocyanins **10w** in verschiedenen Lösungsmitteln mit zugehörigen $E_{T}(30)$ -Parametern.

Lösungsmittel	$\lambda_{max,abs} [nm]^{a}$	$\lambda_{max,em}$ [nm]	Stokes-Shift ^c	E⊤30 [kcal/mol]
Chloroform	406	499	4600	39.1
Dichlormethan	406	510	5100	40.7
Aceton	401	525	5900	42.2
<i>n</i> -Propanol	407	534	5800	50.7
Methanol	415	550	5900	55.4

a Längstwelliges Absorptionsmaxium. c $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].

Wie bereits in Kapitel 4.3.5 beschrieben, wurde auch an dieser Stelle die Methode nach *Lippert-Mataga* angewandt, um die Dipolmomentsänderung vom Grundzustand in den angeregten Zustand zu berechnen. Der *Onsager* Radius wurde durch eine DFT-Rechnung der optimierten Grundstruktur der Verbindung **10w** berechnet. Beim Verwenden eines *Onsager* Radius von 5.66 Å (5.66·10⁻¹⁰ m) ergibt sich für die Änderung des Dipolmoments vom

Grundzustand in den angeregten Zustand ein Wert von $\Delta \mu$ = 13.4 D (4.47·10⁻²⁹ Cm). Dieser Wert deutet einen moderaten polaren angeregten Zustand und Ladungstransfer an.

4.4.4 Geometrieoptimierung und quantenchemische Betrachtungen

Durch DFT-Rechnungen wurden die Ergebnisse der photophysikalischen Messungen unterstützt. Dazu wurden die Geometrien der elektronischen Grundzustände und des ersten angeregten Zustands der Verbindungen 10v (R = MeO) und 10w (R = NMe₂) optimiert. Die Rechnungen wurden mit Gaussian09 unter Verwendung des B3LYP-Funktionals¹⁴¹ und des 6-311++G(d,p)-Basissatzes¹⁴² durchgeführt. Pople Es wurde das polarisierbare PCM¹⁴³) mit Dichlormethan Kontinuumsmodell (polarizable continuum model. als experimentell Lösungsmittel benutzt. da die bestimmten Absorptionsund Emissionseigenschaften auch in diesem Lösungsmittel bestimmt wurden. Die optimierten Grundstrukturen wurden durch eine Frequenzanalyse als lokale Minima verifiziert. Um die Ergebnisse der experimentell bestimmten Eigenschaften mit den quantenchemisch bestimmten zu vergleichen wurden auch zeitabhängige DFT-Rechnungen (TD-DFT-Rechnungen) durchgeführt.

Die Koeffizientendichte im HOMO-Grenzorbital ist bei Verbindung **10v** zwischen dem Morpholin und dem Coumaringerüst lokalisiert, während es bei Verbindung **10w** zwischen dem *N*,*N*-Dimethylanillinsubstituent und dem Coumarin beobachtet wird. Durch den starken Donorsubstituent NMe₂ entsteht ein weiteres Chromophorsystem und kann daher nicht mit der blutsverwandten Serie **10p**,**q**,**s**-**v** und den *Hammett*-Parametern korrelieren. In den LUMO-Grenzorbitalen, die die *Franck-Condon* Absorptionen darstellen, ist die Koeffizientendichte hauptsächlich auf dem Coumaringerüst des Chromophors lokalisiert (Abbildung 48). Außerdem ist eine gewisse Koeffizientendichte an der ungesternten Position (vgl. Abbildung 45) erkennbar, das die hypsochrome Verschiebung der Absorption bei Donorsubstitution erklärt.



Abbildung 48: Berechnete *Kohn-Sham* Grenzorbitale HOMO, HOMO-1, HOMO-2, LUMO, und LUMO+1 der Verbindungen **10v** (links) und **10w** (rechts) (berechnet mit B3LYP/6-311++G(d,p)).

Zusätzlich wurden TD-DFT-Rechnungen durchgeführt und die ersten drei Anregungszustände berechnet. Die berechneten Absorptionsmaxima der beiden donorsubstituierten Verbindungen **10v** und **10w** spiegeln die experimentell bestimmten Werte gut wider. Das längstwellige Absorptionsmaximum der Verbindung **10v** besteht ausschließlich aus einem dominanten HOMO-LUMO-Übergang. Bei Verbindung **10w** hingegen setzt sich das längswellige Absorptionsmaximum aus zwei Übergangen zusammen, die aus einem dominanten HOMO-Übergang und HOMO-1-LUMO Übergang bestehen. Der dritte Anregungszustand der beiden Verbindungen besteht aus jeweils zwei Übergängen. Neben dem HOMO-LUMO+1-Übergang ist der HOMO-2-LUMO Übergang der dominante.

				R		
Varbindung	в	Exp.	Ber.	dominanto Poiträgo	Oszillator-	
verbindung	ĸ	۸ _{max,Abs} " [nm]	۸ _{max,Abs} [nm]	dominante Beitrage	stärke	
10v	OMe	382	393	HOMO→LUMO (96 %)	0.338	
		276	332	HOMO-1 → LUMO (97 %)	0.127	
			312	HOMO-2→LUMO (93 %)	0.166	
				HOMO→LUMO+1		
10w	NMe ₂	406	446	HOMO→LUMO (98 %)	0.168	
			371	HOMO-1→LUMO (97 %)	0.333	
		314	314	HOMO-2→LUMO (88 %) HOMO→LUMO+1	0.113	

Tabelle 15: Experimentell und quantenchemisch bestimmte Absorptionsmaxima (TD-DFT,
B3LYP/6-311++G(d,p)) der Verbindungen **10v** und **10w**.

^aAufgenommen in Dichlormethan, T = 293 K.

4.4.5 Fazit

Die Kupplung-Additions-Sequenz konnte erfolgreich von Alkinonintermediate auf das vinyloge System übertragen werden. Mit Hilfe der diversitätsorientierten konsekutiven Dreikomponentensynthese konnten 23 neue coumarinbasierte Merocyanine in sehr guten Ausbeuten von 27 -90 % synthetisiert werden. Die Mehrkomponentensynthese besteht aus einer Sonogashira-Kupplung mit anschließender Michael-Addition. Alle Strukturen konnten zweifelsfrei über NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie aufgeklärt werden. Die erhaltenen coumarinbasierten Merocyanine **10a-w** konnten als gelbe bis orange Feststoffe erhalten werden und zeigen bei Anregung der längstwelligen Absorptionsbande eine schwach blaue bis türkise Emission. Das Substitutionsmuster wurde an drei Stellen variiert und hinsichtlich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht. Die elektronische Struktur der blutsverwandten Merocyanine **10p**, **q**, **s**-**v** wurden durch Hammett-Taft Korrelationen betrachtet und durch DFT und TD-DFT-Rechnungen untermauert. Dadurch konnte Verbindung 10w als ein abweichendes Chromophorsystem detektiert werden und so die fehlende Hammett-Korrelation mit der blutsverwandten Serie **10p**,**q**,**s**-**v** erklärt werden. Durch die Methode nach Lippert-Mataga konnte die Änderung des Dipolmoments vom Grundzustand in den angeregten Zustand der Verbindung 10w bestimmt werden. Die berechnete Dipolmomentsänderung von 13.4 Debye spricht dabei für einen polaren angeregten Zustand mit moderatem Ladungstransfer. Außerdem zeigen Verbindung 10n und 10w aggregatsinduzierte Verstärkungen der Emission (AIEE) in Methanol/Wasser bzw. THF/Wasser Gemischen mit unterschiedlichem Wasseranteil. Die Emission der Verbindung 10w wird dabei deutlich batochrom verschoben.

Weitere Variation des Restes R² könnte zu einer Verstärkung dieser Effekte beitragen. So können beispielsweise bekannte AIE aktive Systeme eingefügt werden (Abbildung 49).



Abbildung 49: Möglichkeiten das Chromophorsystem mit möglichen AIE- und AIEE-Effekten zu erweitern.

Auch ist die Entwicklung einer Vierkomponentenreaktion zur Synthese von Bichromphoren nach *Denißen³⁸* möglich. Durch den Einsatz von Piperazinderivaten können diese beispielsweise über eine *Suzuki*-Kupplung generiert werden (Schema 35).



Schema 35: Mögliche Vierkomponentereaktion zur Synthese neuartiger Bichromophore.

Stärkere Akzeptorfunktionalitäten können in 3-Position des Coumaringrundgerüsts eingefügt werden. Dazu kann das 4-Hydroxycoumarin mit Acetylchlorid umgesetzt werden.¹⁵⁰ Über eine *Knoevenagel*-Kondensation kann ein Akzeptor bspw. der Cyanessigsäureester an das Coumarin angebracht werden.¹⁵¹ Durch die Bildung des Triflats können dann Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt werden (Schema 36).



Schema 36: Möglicher Reaktionspfad zur Synthese von erweiterten π -konjugierten Merocyaninen.

Durch die zuvor beschriebene Dreikomponentenreaktion, bestehend aus *Sonogashira*-Kupplung und *Michael*-Addition, können auf diese Weise neuartige Merocyanine synthetisiert

werden (Schema 37). Durch die Verseifung der Estergruppe können diese für farbstoffsensibilisierte Solarzellen genutzt werden.



Schema 37: Multikomponentenreaktion zu Synthese von neuartigen Merocyaninen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen.

4.5 Dreikomponenten- und Pseudo-Vierkomponentenreaktion von ketonbasierten Merocyaninen **14** und Cyaninen **15**

Die Kupplungs-Additionssequenz sollte auf eine stärkere Akzeptoreinheit erweitert werden. Dazu sollten ketonbasierte Akzeptoren gewählt werden. Als leicht verfügbare und kommerziell günstige Ausgangskomponente diente das 5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion (Dimedon). Werden die NMR-Spektren in CDCl₃ betrachtet, so ist ein Gemisch der beiden Tautomere zu erkennen. Das Gleichgewicht liegt dabei auf der Seite des Diketons (Schema 38).¹⁵²



Schema 38: Keto-Enol-Tautomerie des Dimedons.

Das Enoltautomer liegt bevorzugt in polaren Lösungsmitteln vor. Durch Zusatz von Basen wird das Enolat gebildet, wobei die Base an der CH-aciden Stelle zwischen den Carbonylgruppen deprotoniert (Schema 39).



Schema 39: Bildung des Enolats und dessen Mesomeriestabilisierung.

4.5.1 Synthese der Ausgangsverbindung

Das Vinylbromid **12** lässt sich mit Hilfe von Bromtriphenylphosphoniumbromid, das *in situ* generiert wurde, darstellen. Die Reaktion wurde mit Triethylamin als Base in Benzol bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden konnte das gewünschte Produkt **12** mit 89 % Ausbeute als gelbes Öl isoliert werden (Schema 40).¹⁵³



Schema 40: Umsetzung des Dimedons 11 zum Vinylbromid 12.

Die Reinigung des Produkts **12** erwies sich als langwierig und umständlich, weshalb auch bei diesem System auf das entsprechende Triflat zurückgegriffen wurde. Dazu wurde das Dimedon mit einem leichten Überschuss Pyridin in Dichlormethan vorgelegt. Bei 0 °C wurde langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugetropft und drei Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt **13** konnte mit 89 % Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten werden (Schema 41).¹⁵⁴



Schema 41: Umsetzung des Dimedons zum Vinyltriflat 13.

4.5.2 Synthese der Merocyanine und Cyanine

Für die Synthese dieser Merocyaninklasse wurden zunächst die zuvor benutzten Bedingungen für die Darstellung der coumarinbasierten Merocyanine **10** gewählt. Unter diesen Bedingungen wurde beim Einsatz des Triflats **13** ein Produktgemisch von Merocyanin **14a** und Cyanin **15a** beobachtet (Schema 42).



Schema 42: Synthese der Produktgemische 14 und 15 unter den Standardbedingungen.

Die Reinigung des Cyanins erwies sich als sehr schwierig und es konnte nicht als reine Substanz isoliert werden. Im Rahmen der Bachelorarbeit von T. Gerlach¹⁵⁵ wurden einige Versuche unternommen die Selektivität der Produktbildung zu steuern (Tabelle 16). Der Nachweis der Cyaninbildung erfolgte durch Dünnschichtchromatographie, ¹H-NMR-Spektren und Massenspektrometrie. Unter den Standardbedingungen mit Triethylamin und einem Äquivalent Morpholin konnten 44 % des Merocyanins **14a** erhalten werden. Der Versuch, die Äquivalente des Nukleophils zu erhöhen und somit das Gleichgewicht auf die Bildung des Cyanins 15a zu verschieben, blieb aufgrund der Reinigungsprobleme erfolglos. Neben der positiven Detektion des Cyanins 15a konnten 21 % Ausbeute des Merocyanins 14a isoliert werden. Wird die Michael-Addition 18 h lang bei Raumtemperatur durchgeführt, so konnte bei diesem System keine Bildung des Merocyanins beobachtet werden. Aufgrund der Bildung von schwer trennbaren Nebenprodukten wurden für die Sonogashira-Kupplung zwei weitere Basen untersucht. Während der Einsatz von DIPEA zu keiner Produktbildung führte, zeigte die Reaktion mit der anorganischen Base Kaliumcarbonat nur die Bildung des Merocyanins 14a. Die Reaktionsführung bei 100 °C im Mikrowellenreaktor oder bei Raumtemperatur für 21 h ergab keinen signifikanten Unterschied. So konnte das Merocyanin mit Ausbeuten von 65 bzw. 67 % isoliert werden.

Fintrag	Base	Äq.	Temperatur	Reaktionszeit	Merocyanin	Cyanin
Entrag	Dase	Morpholin	[°C]	[h]	14a	15a ¹
1	NEt ₃	1	100, MW	1	35 %	+
2	NEt ₃	2	100, MW	1	21 %	+
3	NEt ₃	1	RT	18	-	+
4	DIPEA	1	100, MW	1	-	-
5	$K_2CO_3^1$	1	100, MW	1	65 %	-
6	$K_2CO_3^1$	1	RT	21	67 %	-

Tabelle	16: Übersicht der	qualitativen O	ntimieruna der	Verbindungen	14a und 15a
Tubene		quantativen o	purnerung der	verbindungen	

¹ 2 Äquivalente K₂CO₃ und eine Reaktionszeit von 2 h bei RT; ²Produkt verunreinigt (+: Produkt enthalten, -: Produkt nicht enthalten)

Wird anstelle des Morpholins das Pyrrolidin mit Triethylamin in der *Sonogashira*-Kupplung eingesetzt, so lässt sich nur die Bildung des Cyaninfarbstoffs beobachten. Die Selektivität der Cyaninbildung hängt damit auch von der Nukleophilie ab. Zudem konnte das Cyanin **15b** als reine Substanz isoliert werden (Schema 43).



Schema 43: Selektive Synthese des Cyanins 15b mit Pyrrolidin als Nukleophil in der Michael-Addition.

Mit dieser Methode konnte eine Reihe neuer Merocyanine **14** synthetisiert werden (Tabelle 17). Durch die Erkenntnisse der qualitativen Optimierung, konnten zudem die Merocyanine mit Pyrrolidin dargestellt werden. Diese sind mit Triethylamin als Base in der *Sonogashira*-Kupplung nicht zugänglich. Als Alkinkomponenten wurden TMSA und Phenylacetylen eingesetzt. Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin dienten als Nukleophile in der *Michael*-Addition. Während die Merocyanine **14** alle als reine Substanzen isoliert wurden, konnten die Cyanine mit Ausnahme der Verbindungen **15b** und **15e** nur verunreinigt dargestellt werden. In Bezug auf die elektronischen Eigenschaften sind jedoch die Cyanine **15b** und **15e** aufgrund der stärkeren Donoreigenschaften von größerem Interesse.

Nr.	Merocyanin 14	Base	Ausbeute	Cyanin 15	Ausbeute
1		K ₂ CO ₃	14a ¹ (65 %)	$ \begin{array}{c} $	-
		NEt ₃	14a ¹ (35 %)		+
2		K ₂ CO ₃	14b (53 %)	N^+ O CF_3	-
		NEt ₃	-		15b (99 %)
3		K ₂ CO ₃	14c ¹ (55 %)	$ \begin{array}{c} $	-
		NEt ₃	14c ¹ (68 %)	Ph N O	+
4		K₂CO₃	14d ¹ (62 %)	$ \begin{array}{c} $	-
		NEt ₃	14d ¹ (20 %)	Ph N	+
5		K ₂ CO ₃	14e ¹ (40 %)	$ \begin{array}{c} $	-
		NEt ₃	-	Ph	15e (86 %)

 Tabelle 17: Zusammenfassung der synthetisierten Merocyanine 14 und Cyanine 15 mit Triethylamin oder Kaliumcarbonat als Base in der Sonogashira-Kupplung.

¹ Diese Verbindung wurde von *T. Gerlach* im Rahmen ihrer Bachelorbeit unter meiner Anleitung synthetisiert.¹⁵⁵

Außerdem konnte die Fischerbase als Nukleophil eingesetzt und so das π -Elektronensystem verlängert werden. Dazu wurden die Standardbedingungen verwendet. Als Alkinkomponente wurde TMSA gewählt und 1 Äquivalent des 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin **16** zugegeben. Das gewünschte Merocyanin **14f** konnte nur mit einer Ausbeute von 6 % isoliert werden (Schema 44). Auch eine Reaktionszeit von 3 h im Mikrowellenreaktor bei 100 °C konnte die Ausbeute nicht steigern.



Schema 44: Synthese des Merocyanins **14f** mit dem verlängerten π -Elektronensystems.

Über die *Sonogashira*-Kupplung des Triflats **13** lassen sich auch die entsprechenden Alkinylenone **17** herstellen (Schema 45). Diese können sowohl mit Triethylamin als auch mit Kaliumcarbonat isoliert werden.



Schema 45: Synthese der Alkinylenone 17 via Sonogashira-Kupplung.

Mit Kaliumcarbonat im leichten Überschuss als Base konnten die Alkinylenone **17a** und **17b**¹⁵⁶ mit Ausbeuten von 84 bzw. 90 % erhalten werden. Mit Triethylamin als Base wurde Verbindung **17a** mit 91 % Ausbeute isoliert und **17b** mit nur 80 % (Tabelle 18). Von den beiden dargestellten Alkinylenonen ist Verbindung **17b** in der Literatur bekannt und wurde z.B. durch eine *Sonogashira*-Kupplung des entsprechenden Tosylats¹⁵⁷ oder Bromids¹⁵⁸ synthetisiert.

Nr.	Alkinylenon 17	Base	Ausbeute
	TMS	K ₂ CO ₃	17a
4			84 %
Ι		NEt ₃	17a
			(91 %)
		K ₂ CO ₃ NEt ₃	17b
			(90 %)
2			17b
			(80 %)

Tabelle 18: Zusammenfassung der synthetisierten Alkinylenone**17** mit Triethylamin oder Kaliumcarbonat als Basein der Sonogashira-Kupplung.

4.5.3 Strukturaufklärung

Die synthetisierten ketonbasierten Merocyanine **14** und die beiden Cyanine **15b** und **15e** konnten durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden. Die Strukturaufklärung wird exemplarisch an Verbindung **14e** veranschaulicht (Abbildung 50).

Die Signale der beiden Methylgruppen H^1 zeigen ein Singulett bei δ 0.79 mit einer integralen Intensität von 6. Die Wasserstoffkerne H^2 und H^3 zeigen jeweils ein Singulett bei δ 1.65 und 2.01. Aufgrund der elektronenziehenden Carbonylgruppe und der damit verbundenen Entschirmung, lässt sich das tieffeldverschobene Signal bei δ 2.01 für die Wasserstoffkerne H^2 zuordnen. Der gleiche Effekt tritt für die Kerne der Methineinheiten H^4 und H^5 auf, die jeweils ein Singulett mit einer integralen Intensität von jeweils 1 bei δ 5.05 und 5.41 zeigen. Dabei ist dem Wasserstoffkern H^4 dem Signal bei δ 5.41 aufgrund der in Nachbarschaft liegenden Carbonylgruppe zuzuordnen. Bei den chemischen Verschiebungen von δ 1.89 und 3.15 sind zwei schlecht aufgelöste Tripletts mit einer integralen Intensität von jeweils 4 zu finden. Diese Signale können den Kernen $H^{9,9'}$ und $H^{10,10'}$ der Methylengruppen des Pyrrolidins zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten J betragen 6.3 bzw. 6.7 Hz. Die aromatischen Wasserstoffkerne des Phenylrings zeigen wie erwartet zwei Multipletts im aromatischen Bereich zwischen δ 7.19 und 7.42 (Abbildung 50).



Abbildung 50: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 14e (CDCl₃, 300 MHz, 298 K).
Für die dargestellten Verbindungen sind zwei Konfigurationsisomere denkbar (Abbildung 51). Bei den unsubstituierten Verbindungen konnte über die Kopplungskonstante der Protonen der Doppelbindung das *E*-konfigurierte Isomer bestimmt werden. Diese liegen in der Größenordnung von ca. 13.5 Hz.



Abbildung 51: E- und Z-Isomere der Verbindung 14e.

Im Fall der phenylsubstituierten Verbindungen konnte das Isomer über das NOESY-NMR-Spektrum verifiziert werden (Abbildung 52). Im Spektrum sind klar die Kreuzpeaks der Wasserstoffkerne H^5 mit den Kernen H^3 und H^9 zu erkennen. Im Fall der Z-Konfiguration würde ein Kreuzpeak aufgrund der räumlichen Nähe zwischen H^5 und H^6 erwartet. Somit liegt das Merocyanin als *E*-Isomer vor.



Abbildung 52: NOESY-Spektrum der Verbindung 14e (CDCI₃, 600 MHz, 298 K).

Von dem Cyaninfarbstoff **15b** konnten Kristalle erhalten und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. In der ORTEP-Darstellung ist zu erkennen, dass das Cyanin als *E*-konfiguriertes Isomer vorliegt (Abbildung 53).



Abbildung 53: ORTEP-Darstellung der Verbindung 15b.

Durch die Lösung der Kristallstrukturanalyse der Verbindung **15b** konnten die Bindungslängen genauer betrachtet werden (Tabelle 19).

Eintrag	Bindung	Bindungslänge [Å]
1	N1-C1	1.316
2	C1-C6	1.399
3	C6-C5	1.380
4	C5-C7	1.404
5	C7-C8	1.369
6	C8-N6	1.320

 Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 17a.

Werden die Bindungslängen der Einfach- und Doppelbindungen des konjugierten *push-pull*-Chromophors mit dem unsubstituierten Butadien (C-C = 1.476 Å, C=C = 1.337 Å) verglichen, so deutet sich eine Angleichung der Bindungslängen in Verbindung **15a** an. Die durchschnittlichen Einfachbindungslängen im Cyanin sind im Vergleich zum Butadien mit 1.4015 Å verkürzt. Die lokalisierten Doppelbindungen sind hingegen mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.3745 Å verlängert. Die Bindungslängenalternanz (BLA, *bond length alternation*) wurde von *Marder et al.* eingeführt.¹⁵⁹ Dazu wird die Differenz der durchschnittlichen Bindungslängen der Einfach- und Doppelbindungen gebildet. Für Verbindung **15a** ergibt sich eine Bindungslängenalternanz von 0.027 Å. Dieser Wert ist typisch für Cyaninfarbstoffe und spricht für eine ausgeprägte Delokalisierung.

4.5.4 Photophysikalische Eigenschaften

Die synthetisierten Merocyanin- und Cyaninfarbstoffe **14** und **15** wurden als orange Feststoffe oder Harze isoliert und ausgewählte Beispiele durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die isolierten Verbindungen zeigen augenscheinlich unter UV-Licht keine Emission. Auch konnten keine auswertbaren Emissionsspektren der Merocyanine aufgenommen werden.

Tabelle 20: Absorptions- und Emissionseigenschaften ausgewählter Beispiele der Merocyanine**16** (gemessen in CH_2Cl_2 bei 293 K).

Eintrag	Verbinduna	Struktur	λ _{max,abs} [nm] ^a
			(<i>є</i> [м ⁻¹ сm ⁻¹])
1	14b		373 (71000)
2	14c		365 (19000)
3	14d		383 (22000)
4	14e		388 (43000)
5	14f		442 (27000)

a Längstwelliges Absorptionsmaxium.

Die Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ der Merocyanine **14b-f** werden zwischen 365 und 442 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten ε von 19000 bis hin zu 71000 M⁻¹cm⁻¹ beobachtet (Tabelle 20). Das Merocyanin **14b** zeigt mit einem Extinktionskoeffizienten ε von 71000 M⁻¹cm⁻¹ starke Farbstoffeigenschaften. Das Merocyanin **14f** mit der Fischerbase als Donor ist im Vergleich zum Merocyanin **14b** um 4200 cm⁻¹ bathochrom und der Extinktionskoeffizient mit 27000 deutlich hypochrom verschoben. Bei der Betrachtung der Merocyanine **14c-e**, ist mit zunehmender Donorstärke sowohl eine bathochrome Verschiebung der Absorption als auch eine hyperchrome Verschiebung des Extinktionskoeffizienten ε zu beobachten. Dieser steigt von 19000 auf 43000 M⁻¹cm⁻¹ an (Abbildung 54).



Abbildung 54: Normierte Absorptionsspektren der Merocyanine 14c-e in Dichlormethan bei 293 K.

Die Cyaninfarbstoffe **15b** und **15e** wurden durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Die Verbindungen zeigen für Cyanine typische Extinktionskoeffizienten ε von über 100000 M⁻¹cm⁻¹. Das Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ der Verbindung **15b** liegt bei 443 nm und das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ bei 459 nm und hat damit eine *Stokes*-Verschiebung von 800 cm⁻¹ (Tabelle 21). In der Regel zeigen Cyanine, wie auch das vorliegende, aufgrund der Symmetrie kleine *Stokes*-Verschiebungen. Vernachlässigt man die Alkylreste des Cyclohexenrings, so kann eine gewisse Spiegelebene angenommen werden. Durch die Konjugation sollte der Dipol sehr klein sein.

Eintrag	Verbindung	Struktur	λ _{max,abs} [nm] (ε[м ⁻¹ cm ⁻¹])	λ _{max,em} [nm]	<i>Stokes</i> - Shiftª ⊿ữ [cm⁻¹]
1	15b	N ⁺ -0 S CF ₃	443 (114000)	459	800
2	15e		459 (130000)	513	2300

Tabelle 21: Absorptions- und Emissionseigenschaften ausgewählter Beispiele der Cyanine 15 (gemessen in CH_2Cl_2 bei 293 K).

a $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].

Das Cyanin **15e** zeigt dazu eine bathochrome Verschiebung der Absorption und der Emission. Somit hat der Phenylsubstituent einen Einfluss auf den Chromophor und führt zu einer stärkeren Delokalisierung der π -Elektronen (Abbildung 55).



Abbildung 55: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Cyanine 15b,e in Dichlormethan bei 293 K.

4.5.5 DNA-Interkalation des Cyaninfarbstoffs

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse diskutiert, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Gilch* entstanden sind. Die Versuche wurden von *Jonalik* im Rahmen Ihrer Bachelorarbeit¹⁶⁰ unter der Anleitung von *Reiffers* durchgeführt. Dazu wurde von mir der Cyaninfarbstoff **15b** synthetisiert und zur Verfügung gestellt (Abbildung 56).



Abbildung 56: Cyaninfarbstoff 15b.

Die Verfolgung und Lokalisation der Desoxyribonukleinsäure (DNA) ist von großem Interesse, weil dadurch wertvolle Informationen z.B. zur Erforschung von Krankheiten gewonnen werden können.¹⁶¹ Eine Möglichkeit dafür ist die DNA mit Fluorophoren zu markieren. Die Einlagerung solcher Fluorophore in die DNA bezeichnet man als Interkalation.¹⁶² Solche Interkalatoren werden beispielsweise in der DNA-Sequenzierung und als Chemotherapeutika eingesetzt.¹⁶³ Für solche Anwendungen ist es notwendig, dass die Interkalatoren wasserlöslich sind und in Wasser auch eine gewisse Stabilität aufweisen. Des Weiteren sollte das Molekül eine hohe Interaktions- und Interkalationsaffinität mit der DNA besitzen. Auch sollte eine erhebliche Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute durch eine DNA-Interaktion hervorgerufen werden, da dies eine selektive Unterscheidung zwischen interagierenden und freien Molekülen möglich macht.¹⁶⁴

In Wasser als Lösungsmittel weist das Cyanin **15b** ein Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ bei 435 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von 113000 m⁻¹cm⁻¹ auf. Das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ liegt bei 453 nm mit einem *Stokes*-Shift von 900 cm⁻¹. Diese relativ geringe Verschiebung lässt sich anhand der Molekülstruktur der Cyanine erklären. Cyanine weisen nicht selten ein Inversionszentrum auf, weshalb weder Grundzustand noch angeregter Zustand über ein großes Dipolmoment verfügen bzw. die Änderung der Dipolmomente zwischen elektronischen Zuständen nur sehr klein ist. Somit tragen Solvatationsprozesse nur wenig zu einer *Stokes*-Verschiebung bei. Über den Schnittpunkt zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum (Abbildung 57) wurde eine adiabatische Anregungsenergie (0-0-Übergang) von 22510 cm⁻¹ bestimmt.



Abbildung 57: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren des Cyanins 15b in Wasser bei 293 K.

Um die thermische Stabilität des Cyanins **15b** in Wasser zu untersuchen wurde die zeitliche Änderung der Absorption aufgenommen. Die Absorptionsintensität nahm innerhalb von 12 h um 7 % ab. Mit einer Reaktionsquantenausbeute Φ_R von 10⁻⁷ ist Cyanin **15b** relativ photostabil. Es weist eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 8.7·10⁻³ auf. Über die *Strickler Berg* Analyse¹⁶⁵ wurde eine strahlende Ratenkonstante k_R von 4.3·10⁸ s⁻¹ bestimmt. Aus dieser und der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F wurde eine Fluoreszenzlebensdauer τ_F von 20 ps abgeschätzt. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie (femtosecond optical kerr gating) wurde eine Fluoreszenzlebensdauer von 10 ps bestimmt.

Die Interaktions- bzw. Interkalationseigenschaften des Cyanins **15b** mit der DNA wurden mit synthetisierten, selbstkomplementären 8er Oligomeren untersucht. Es wurden (GC)₄ und GCGTACGC (GTAC) Stränge eingesetzt. Diese Messungen wurden in einem Natriumphosphatpuffer durchgeführt.

Die Wechselwirkung der DNA mit Cyanin **15b** äußert sich mit einer hypo- und bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande. Der Extinktionskoeffizient des GTAC-Cyanin-Komplex ist mit 85500 m⁻¹cm⁻¹ und im (GC)₄-Cyanin-Komplex mit 89400 m⁻¹cm⁻¹ deutlich kleiner als der des reinen Cyanins.

Für die Dissoziationskonstanten K_d konnten Werte von 7.93 10⁻⁴ für den GTAC-Cyanin-Komplex (Abbildung 58) und 6.96 10⁻⁴ für den (GC)₄-Cyanin-Komplex bestimmt werden. Mit Dissoziationskonstanten von ~10⁻³ weist Cyanin **15b** vergleichsweise schlechte Interaktionseigenschaften auf.¹⁶⁴ Des Weiteren wurden die Fluoreszenzeigenschaften des



GTAC-Cyanin-Komplexes untersucht. Hier zeigte sich nur eine geringe Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute auf etwa 2 %.

Abbildung 58: Absorptionstitrationskurve einer GTAC-Sequenz unterschiedlicher Konzentration.

Die Ergebnisse dieser Kooperation haben zusammenfassend ergeben, dass das Cyanin **15b** kein guter DNA-Interkalator für die beiden vorliegenden Sequenzen darstellt. Der komplexierte Anteil des Farbstoffs in der DNA ist zu gering und auch die Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute ist nicht zufriedenstellend.

4.5.6 Fazit

Das Dimedon 11 konnte leicht in das Triflat 13 übergeführt werden. Durch Sonogashira-Kupplung und konsekutiver Michael-Addition unter Standardbedingungen (Kapitel 4.4) wurden Produktgemische der entsprechenden Merocyanine 14 bzw. Cyanine 15 erhalten. Durch eine qualitative Optimierungsstudie konnte die Selektivität gesteuert werden. So wurden ausschließlich die Merocyanine bei der Verwendung von Kaliumcarbonat als Base in der Sonogashira-Kupplung gebildet. Es konnten 8 Verbindungen dieser Klasse mit Ausbeuten von 20-99 % synthetisiert und charakerisiert werden. Diese wurden sowohl mit K_2CO_3 als auch mit NEt₃ als Base in der Sonogashira-Kupplung dargestellt. Während die Merocyanine als reine Verbindungen isoliert wurden, konnten nicht alle Cyanine elementaranalysenrein erhalten werden. Lediglich beim Pyrrolidin als Nukleophil in der Michael-Addition konnten reine Cyaninfarbstoffe isoliert werden. Vom Cyanin 15b konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Bindungslängenalternanz liegt bei 0.027 Å und somit nah am Cyaninlimit. Die meisten synthetisierten Verbindungen wurden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften charakterisiert. Die Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ liegen zwischen 365 und 459 nm. Die Emissionsmaxima Amax, em konnten nur für die Cyaninfarbstoffe aufgenommen und bei 459 bzw. 513 nm gefunden werden. Diese zeigen außerdem sehr hohe Extinktionskoeffizienten von 114000-130000 M⁻¹cm⁻¹. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Gilch wurde Verbindung 15b als DNA-Interkalator untersucht. Allerdings stellte sich heraus, dass sich dieser Farbstoff nicht als solcher eignet.

Die Variation der Alkine, insbesondere elektronenziehende und -schiebende Substituenten bei den Merocyaninen und Cyaninen sind im Hinblick auf ihre photophysikalischen Eigenschaften von Interesse (Abbildung 59).



R = +M, -M

Abbildung 59: Variation der Substitution in para-Position der Alkine.

Des Weiteren ist eine Optimierung der Reinigung und die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der *pseudo*-Vierkomponentenreaktion von Bedeutung. Eine spannende Herausforderung wäre die Synthese von unsymmetrischen Cyaninen mit dieser

neuen Darstellungsmethode. Durch den Einsatz von Enaminen könnten auf die Weise auch Pentamethine synthetisiert werden (Abbildung 60).



Abbildung 60: Mögliches unsymmetrisches Pentamethin.

4.6 Dreikomponentenreaktion von Dicyanomerocyanine 20

4.6.1 Synthesekonzept und Literatur

Die Verbindungsklasse 14 kann durch eine Prämodifikation zu einer neuen vielversprechenden Merocyaninklasse führen. So eignet sich das Dimedon 11 aufgrund der 1,3-Dicarbonylfunktionalität hervorragend für weitere Synthesen. Durch eine Knoevenagel-Kondensation von Malonsäuredinitril mit Dimedon 11 lässt sich eine sehr starke Akzeptorgruppe einfügen. Die Reaktion dieser Komponente mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid führt zum Triflat, welches wiederum für die Kupplungs-Additions-Sequenz aktiviert ist. Auf diesem Weg sollten neuartige Merocyanine in kurzer Reaktionszeit zugänglich sein. Durch die Einführung der Dinitrilgruppe wird außerdem das durchkonjugierte π -Elektronensystem verlängert und sollte daher zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption führen (Schema 46).



Schema 46: Retrosynthese zur Merocyaninklasse 20.

4.6.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Synthesen der benötigten Ausgangsverbindungen für die Dreikomponentenreaktion sind in der Literatur bekannt. Das Dimedon **11** wurde dafür zunächst mit Malonsäuredinitril über eine *Knoevenagel*-Kondensation umgesetzt. Die Reaktion wurde in Ethanol 6 h lang zum Rückfluss erhitzt und bedarf katalytische Mengen von Piperidin als Base¹⁶⁶. Das gewünschte Produkt konnte mit 74 % Ausbeute erhalten werden. Die Überführung in das entsprechende Triflat erfolgte analog zu den zuvor erwähnten Triflatsynthesen. Das Produkt konnte mit 68 % Ausbeute als gelbe Flüssigkeit erhalten werden (Schema 47).



Schema 47: *Knoevenagel*-Kondensation von Dimedon 11 und Malonsäuredinitril und Überführung in das reaktive Triflat 19.

4.6.3 Synthese und Optimierung der Merocyanine

Für die Synthese der Dicyanomerocyanine wurden für die *Sonogashira*-Kupplung zunächst die Standardbedingungen mit dem Katalysatorsystem PdCl₂(PPh₃)₂/CuI und Triethylamin als Base gewählt. Die *Michael*-Addition wurde wie zuvor im Mikrowellenreaktor eine Stunde lang bei 100 °C bestrahlt. Als Alkinkomponenten wurden sowohl TMSA als auch Phenylacetylen eingesetzt (Schema 48).



Schema 48: Dreikomponentenreaktion für die Synthese der Merocyaninen 20 unter Standardbedingungen.

Aufgrund der moderaten Ausbeuten von 37 bzw. 59 % wurde die Dreikomponentensynthese optimiert. Um festzustellen welche Teilreaktion der Dreikomponentenreaktion das Problem darstellt und somit für die niedrigen Ausbeuten verantwortlich ist, wurden zunächst die Zwischenprodukte isoliert. Mit PdCl₂(PPh₃)₂ und NEt₃ wurde Verbindung **21a** mit 39 % und Verbindung **21b** mit 20 % Ausbeute isoliert (Schema 49).



Schema 49: Sonogashira-Kupplung unter Standardbedingungen.

Die geringen Ausbeuten der *Sonogashira*-Reaktion zeigten, dass die anschließende *Michael*-Addition nahezu quantitativ verläuft. Daher wurden die Parameter für die *Sonogashira*-Kupplung in der Dreikomponentensequenz optimiert. Dazu wurde das Triflat mit TMSA als Alkinkomponente gekuppelt. Die Reaktion wurde immer in THF durchgeführt und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. In der konsekutiven *Michael*-Addition wurden keine Veränderungen vorgenommen. Diese wurde mit einem Äquivalent Pyrrolidin und 1 mL Methanol als Cosolvens durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang im Mikrowellenreaktor bei 100 °C bestrahlt (Schema 50).



Schema 50: Optimierung des Katalysators und der Base in der Sonogashira-Kupplung der Dreikomponentensynthese.

Der Fokus der Optimierung lag dabei nur auf der Wahl des Katalysators und der Base (Tabelle 22). In einem ersten Optimierungsansatz der Dreikomponentensynthese wurde anstelle des PdCl₂(PPh₃)₂ eine Pd⁰-Spezies, das Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, gewählt. Allerdings kam es dabei zu einem Einbruch der Ausbeute auf 22 % (Tabelle 22, Eintrag 2). Vor der Durchführung eines Ligandenscreenings sollte zunächst der Einfluss der Base im *Sonogashira*-Zyklus untersucht werden. Dabei konnte beobachtet werden, dass die anorganische Base K₂CO₃ zu keinem Umsatz führte (Tabelle 22, Eintrag 3), aber das Diisopropylethylamin (DIPEA) die Ausbeute auf 68 % verdoppelte (Tabelle 22, Eintrag 4). Anschließend wurde die Optimierung überprüft, indem anstelle von TMSA das Phenylacetylen eingesetzt wurde (Tabelle 22, Eintrag 5). Die Ausbeute stieg dabei im Vergleich zu Triethylamin als Base um 36 %. Das Dicyanomerocyanin **20a** konnte somit in einer Ausbeute von 95 % isoliert werden. Dabei kann von einem quantitativen Umsatz zum gewünschten Reaktionsprodukt gesprochen werden.

Eintrag	R^1	Katalysator	Base/Äq.	Ausbeute
1	7a	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	NEt ₃	37 %
2	7a	Pd(PPh ₃) ₄	NEt ₃	22 %
3	7a	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	K ₂ CO ₃	-
4	7a	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	DIPEA	68 %
5	7d	$PdCl_2(PPh_3)_2$	DIPEA	95 %

Tabelle 22: Übersicht der Optimierung des Katalysatorsytems und der Base in der Sonogashira-Kupplung für die Dreikomponentensynthese der Merocyanine **20**.

Die Verbindungen **21a** und **21b** wurden dann ebenfalls mit DIPEA als Base in der Sonogashira-Kupplung synthetisiert. Auf diese Weise konnten die Ausbeuten erheblich gesteigert werden und Verbindung **21a** mit 85 % und Verbindung **21b** mit 81 % Ausbeute isoliert werden.

Mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen konnten eine Reihe von neuen Merocyaninen in einer Ein-Topf-Reaktion erhalten werden. Dabei wurde PdCl₂(PPh₃)₂ und 1.0 Äquivalent Diisopropylethylamin verwendet (Schema 51).



Schema 51: Optimierte Dreikomponentenreaktion für die Synthese der Merocyanine 20a-i.

Es konnten 9 verschiedene Beispiele synthetisiert werden. Sowohl TMSA als auch verschieden substituierte Phenylacetylene ($R^2 = p-MeO_2CC_6H_4$, $p-MeOC_6H_4$) lassen sich gut unter diesen Bedingungen kuppeln. Neben den bisher verwendeten Donoren Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin wurde ein primäres Amin, das *p*-Anisidin, erfolgreich eingesetzt (Tabelle 23, Eintrag 8). Durch die Verwendung von Diaminen wie Piperazin lassen sich Dimere generieren (Tabelle 23, Eintrag 9). Die Ausbeuten liegen zwischen 24 und 95 % (Tabelle 23).

Tabelle 23: Zusammenfassung der synthetisierten Dicyanomerocyanine 20a-i.

Eintrag	Alkin 7	Amin 9	Produkt	Ausbeute
1	7a	9c		20a (68 %)
2	7d	9c	NC CN	20b (95 %)

Eintrag	Alkin 7	Amin 9	Produkt	Ausbeute
3	7a	9b	NC CN	20c (60 %)
4	7d	9a		20d (72 %)
5	7d	9b	NC CN	20e (80 %)
6	7g	9c		20f (85 %)
7	7e	9c		20g (56 %)
8	7d	<i>p</i> -Anisidin (9g)	NC CN	20h (76 %)



Das erweiterte *Michael*-System ist reaktiv genug, sodass neben den sekundären Aminen auch ein Enamin, das 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (**15**) in der *Michael*-Addition zur Reaktion gebracht werden konnte (Schema 52).



Schema 52: Optimierte Dreikomponentenreaktion für die Synthese der Merocyanine 20j-I.

Durch die Addition des 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolins erweitert sich das π -Elektronensystem um eine Doppelbindung. Interessanterweise bleibt die TMS-Gruppe bei der *Michael*-Addition im Falle des Merocyanins **20j** erhalten und wird nicht, wie in vorherigen Beispielen gezeigt, abgespalten (Tabelle 24, Eintrag 1). Die Ausbeuten liegen zwischen 63 und 80 % (Tabelle 24).

Eintrag	Alkin 7	Enamin	Produkt	Ausbeute
1	7a	1,3,3-Trimethyl- 2- methyleneindoli n (15)	NC CN Si N	20j (63 %)
2	7d	15	NC CN N	20k (80 %)
3	7e	15	NC CN N	20I (76 %)

Tabelle 24: Zusammenfassung der synthetisierten Dicyanomerocyanine 20j-l.

4.6.4 Strukturaufklärung

Die synthetisierten Dicyanomerocyanine konnten mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden. Die Strukturaufklärung wird exemplarisch an Verbindung **20f** demonstriert (Abbildung 61).



Abbildung 61: Lokantensatz der Verbindung 20f.

Die Protonen H¹ der beiden chemisch und magnetisch äquivalenten Methylgruppen ergeben ein Singulett bei δ 0.74 mit einer integralen Intensität von 6. Die Wasserstoffkerne der Methylengruppen H^2 und H^3 zeigen jeweils ein Singulett, wobei die Protonen H^2 aufgrund der elektronenziehenden Nitrilgruppen tieffeldverschoben bei δ 2.19 erscheinen. Die Wasserstoffkerne H⁴ und H⁵ der Methingruppen zeigen jeweils ein Singulett mit der integralen Intensität von 1 bei der chemischen Verschiebung von δ 5.45 und 5.69. Durch den Effekt der Entschirmung durch die elektronenziehenden Nitrilgruppen, kann das tieffeldverschobene Signal dem Wasserstoffkern H⁴ zugeordnet werden. Die aromatischen Protonen H⁶ und H⁷ zeigen wie erwartet zwei Dubletts im aromatischen Bereich. Mit einer integralen Intensität von zwei ist das Dublett von H⁶ bei δ 7.47 und von H⁷ bei δ 8.08 zu beobachten. Das Signal der Protonen der Esterfunktionalität zeigt das charakteristische Singulett bei δ 3.87. Eine Zuordnung der Methylenprotonen H⁹ und H¹⁰ erweist sich als schwierig. Im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur sind vier breite Singuletts aufgrund von Inversion und Rotation um die C-N-Bindung des Pyrroldins im aliphatischen Bereich zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.98 und 1.79 mit einer integralen Intensität von 6 liegen vermutlich die Protonen H¹⁰ und die Protonen H³. Die Doppelbindung liegt als *E*-Konfigurationsisomer vor, das durch ein NOESY-Spektrum bestimmt wurde. Die Stereochemie der Verbindungen 20j-l ändert sich dynamisch, da die Messtemperatur (298 K) oberhalb der Koaleszenztemperatur liegt. Eine Zuordnung der stereochemischen Verhältnisse ist nicht möglich.

Um die Rotationsbarriere der Verbindung **20f** zu bestimmen wurden ¹H-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Dazu wurde die Verbindung in DMSO-d₆ für hohe Temperaturen (Abbildung 62, oranger Bereich) und in CDCl₃ für tiefe Temperaturen (Abbildung 62, grüner Bereich) vermessen.

Durch die Erhöhung der Temperatur auf bis zu 65 °C ist ein Verschmelzen der Signale zu erkennen. Außerdem trennt sich das Singulett der Protonen H³ zunehmend ab. Die Protonen H⁹ werden in zwei Singuletts aufgespalten und sind bei δ 3.08 und 3.55 zu erkennen. Auch die beiden Singuletts der Protonen H⁹ verschmelzen bei einer Temperatur von 65 °C zu einem Signal. Dieses ist dann bei einer Verschiebung von δ 3.32 und einer Intensität von 4 zu finden (Abbildung 62, oranger Bereich). Durch das Abkühlen der Verbindung wird die Inversion des Pyrrolidins eingeschränkt, sodass die Signale in vier Tripletts aufspalten (Abbildung 62, grüner Bereich). Die vier Tripletts sind bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.84 (³*J* = 6.8 Hz.), 2.07 (³*J* = 6.9 Hz.), 3.04 (³*J* = 6.8 Hz.) und 3.46 (³*J* = 6.9 Hz.) zu finden.



Abbildung 62: ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **20f** bei Temperaturen von -15 bis 65 °C (grün: CDCl₃, orange: DMSO-d₆, 600 MHz).

Durch das Aufnehmen der temperaturabhängigen NMR-Spektren kann die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die C-N-Bindung bzw. Inversion des Pyrrolidinrings abgeschätzt werden.¹⁴⁵ Das Erwärmen der Probe führt zu einer verstärkten Rotation um die C-N-Bindung. Tiefe Temperaturen hingegen frieren die Rotation und die Ringinversion des Pyrrolidins ein. Dafür wird eine reversible Umwandlung mit Kinetik erster Ordnung angenommen. Nach der *Eyring*-Gleichung ist die Geschwindigkeitskonstante k definiert als:

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} e^{\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}}$$
(7)

 ΔG^{\neq} = Freie Aktivierungsenthalpie, N_A = Avogadro-Zahl, h = Planck-Wirkungsquantum.

Sind die Signale A und B getrennt zu beobachten, so ist die Absorption der austauschenden Kerne langsam. Bei schnellen Umwandlungen fallen diese Signale zusammen. An dem Punkt, bei dem die Signale verschmelzen, liegt die Koaleszenztemperatur T_c . Bei dieser Temperatur gilt für die Geschwindigkeitskonstante *k* näherungsweise:

$$k_{T_c} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} |\nu_A - \nu_B| \tag{8}$$

v = Absorption in Hz.

Durch Einsetzen der Gleichung 8 in die Eyring-Gleichung 7 ergibt sich:

$$\frac{\pi}{\sqrt{2}}|\nu_A - \nu_B| = \frac{RT_c}{N_A \cdot h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT_c}}$$
(9)

bzw. umgeformt für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{\neq} :

$$\Delta G^{\neq} = RT_c \cdot ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi \cdot N_A \cdot h |\nu_A - \nu_B|}$$
(10)

R = Gaskonstante, T_c = Koaleszenztemperatur in K.

Für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{\neq} resultiert:

$$\Delta G^{\neq} = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c (9.97 + \log T_c - \log |\nu_A - \nu_B|)$$
(11)

Für die Protonen H^9 liegt die Koaleszenztemperatur T_c bei 45 °C bzw. 318.15 K. Die Differenz der Absorption Δv beträgt 279 Hz. Für die Protonen H^{10} beträgt die Koaleszenztemperatur T_c bei 35 °C bzw. 308.15 K und die Differenz der Absorption Δv 96 Hz. Daraus folgt:

$$H^{9}: \Delta G^{\neq} = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot 318.15 \, K \cdot (9.97 + \log 318.15 - \log |279|) = 61 \, kJ/mol \tag{12}$$

$$H^{10}: \Delta G^{\neq} = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot 308.15 \, K \cdot (9.97 + \log 308.15 - \log|96|) = 61 \, k/mol \tag{13}$$

Die freie *Gibb'sche* Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die C-N-Bindung liegt näherungsweise bei 61 kJ/mol.

Die *Gibb'sche* Aktivierungsenthalpien wurden von β -Nitroenaminen mit verschiedenen Donoren 1995 von *Cook et al.* bestimmt.¹⁶⁷ Im Vergleich zu Verbindung **20f** sind diese um ca 20 kJ/mol höher. Die Aktivierungsenthalpien werden durch stärkere Donoren und somit zunehmender Konjugation größer und unterscheidet sich von Pyrrolidin zu Piperidin als Donor um ca 3 kJ/mol.

	R ₂ N NO ₂	
-NR ₂	T _c [K]	∆G [≠] [kJ/mol]
Pyrrolidin	330	81.09
Dimethylamin	319	78.99
Piperidin	312	78.20

Tabelle 25: Koalsezenztemperaturen und Aktivierungsenthalpien verschiedener β-Nitroenamine.¹⁶⁷

Bei tiefen Temperaturen kommt es zu einer Aufspaltung zum Triplett. Im Fall von koppelnder Kerne gilt für die Geschwindigkeitskonstante k_{Tc} :

$$k_{T_c} \approx 2.22 \sqrt{\Delta \nu^2 + 6J_{AB}^2} \tag{14}$$

Für die freie Aktivierungsenthalpie gilt dann:

$$\Delta G^{\neq} = RT_c \cdot ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi \cdot N_A \cdot h_s \sqrt{\Delta \nu^2 + 6J_{AB}^2}} = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c \left(9.97 + \log T_c - \log \sqrt{\Delta \nu^2 + 6J_{AB}^2}\right)$$
(15)

Für die Protonen H^9 liegt die Koaleszenztemperatur T_c bei -5 °C bzw. 268.15 K. Die Differenz der Absorption Δv beträgt 253 Hz. Für die Protonen H^{10} beträgt die Koaleszenztemperatur T_c bei -5 °C bzw. 268.15 K und die Differenz der Absorption Δv 137 Hz.

Daraus folgt:

$$H^{9}: \Delta G^{\neq} = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot 268.15 \, K \cdot (9.97 + \log 268.15 - \log |254|) = 51 \, kJ/mol \tag{16}$$

$$H^{10}: \Delta G^{\neq} = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot 268.15 \, K \cdot (9.97 + \log 268.15 - \log |137|) = 52 \, kJ/mol \tag{17}$$

Die freie *Gibb'sche* Aktivierungsenthalpie für die Inversion des Pyrrolidinrings liegt näherungsweise bei 51 kJ/mol.

Außerdem konnten von der Verbindung **20h** Kristalle erhalten werden und somit die Struktur mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Das Merocyanin liegt, wie erwartet, ausschließlich als *E*-konfiguriertes Isomer vor (Abbildung 63).



Abbildung 63: ORTEP-Darstellung des Merocyanins 20h.

Durch die Lösung der Kristallstrukturanalyse der Verbindung **20h** konnten die Bindungslängen genauer betrachtet werden (Tabelle 26).

Eintrag	Bindung	Bindungslänge [Å]
1	N1-C1	1.3608
2	C1-C2	1.3734
3	C2-C3	1.4230
4	C3-C4	1.3810
5	C4-C5	1.4077
6	C5-C6	1.3834
7	C6-C8	1.4260
8	C8-N3	1.1432

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung 20h.

Wie in Kapitel 4.5.3 bereits erläutert, lässt sich auch an diesem Beispiel die Bindungslängenalternanz nach *Marder et al.* berechnen. Die Bindungslängenalternanz lässt eine Quantifizierung des Cyaninlimits zu. Das Cyaninlimit beschreibt eine Bindungslängenalternanz von 0 Å. Dies gilt für vollständig konjugierte Systeme. Dementgegen besitzen Polyene einen Wert um 0.11 Å. Im Vergleich zum unsubstituierten Butadien (C-C = 1.476 Å, C=C = 1.337 Å), ist die durchschnittliche Einfachbindungslänge im Merocyanin **20h** mit 1.4189 Å verkürzt und die Doppelbindungslänge mit 1.3793 Å verlängert. Daraus ergibt sich eine Bindungslängenalternanz von 0.04 Å. Dieser Wert ist nah an dem des Cyaninlimits dran und spricht für eine ausgeprägte Delokalisierung der Bindungsverhältnisse.

Des Weiteren kann in der Kristallstrukturanalyse eine schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Aminogruppe und der Cyanogruppe identifiziert werden. Diese verknüpft die Moleküle zu einer Kette (Abbildung 64).



Abbildung 64: ORTEP-Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung des Merocyanins 20h.

4.6.5 Photophysikalische Eigenschaften

Alle synthetisierten Merocyanine **20** wurden in Lösung photophysikalisch charakterisiert. Hierzu wurden die Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$, die molaren Extinktionskoeffizienten ε , die Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ und die *Stokes*-Verschiebungen $\Delta \tilde{v}$ bestimmt. Die Merocyanine **20** wurden alle als rote bis violette Feststoffe isoliert. Die Verbindungen zeigen in Dichlormethan eine starke Färbung und augenscheinlich keine Emission unter einer handelsüblichen UV-Lampe (λ_{exc} = 365 nm). Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F wurde daher nur exemplarisch für Verbindung **20a** quantifiziert. Diese beträgt <1 %.

Das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ der Verbindungen **20a-i** ist zwischen 479 bis 513 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten ε zwischen 42100 und 98000 M⁻¹cm⁻¹ zu finden. Die Emissionsmaxima $\lambda_{max,em}$ liegen in Bereich von 512-623 nm (Tabelle 27, Eintrag 1-9).

Wird mit R² ein Phenylsubstituent eingeführt, so kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption von 493 nach 510 nm um 676 cm⁻¹. Dies geht mit einem Einbruch des molaren Extinktionskoeffizienten ε von 98000 auf 77700 m⁻¹cm⁻¹ einher. Auch das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ erfährt eine bathochrome Verschiebung von 513 nach 550 nm (Tabelle 27, Eintrag 1-2). Im Vergleich zu Verbindung **20b** besitzen die Verbindungen **20f** und **20g** einen elektronenziehenden (CO₂Me) bzw. elektronenschiebenden (OMe) Substituenten in *para*-Position der Phenylgruppe. Diese elektronische Veränderung hat nur einen marginalen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften. So liegt das Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ der Verbindung **20f** leicht hypsochrom und das der Verbindung **20g** leicht bathochrom zur elektronenneutralen Verbindung **20b** verschoben. Die molaren Extinktionskoeffizienten ε hingegen sind um 20000-30000 m⁻¹-cm⁻¹ kleiner (Tabelle 27, Eintrag 2,6-7).

Eintrag	<u>Otru detur</u>	$\lambda_{ ext{max,abs}} \ [ext{nm}]^{ ext{a}}$	$\lambda_{\max, em}$ [nm]	<i>Stokes</i> -Shift⁵
	Struktur	(<i>є</i> [м ⁻¹ ст ⁻¹])	$(\varPhi_{F})^{a}$	$\Delta \tilde{v} [\text{cm}^{-1}]$
1	20a	493 (98000)	513 (<1)	800
2	20b	510 (77700)	550	1400
3	20c	490 (72600)	512	860
4	20d	479 (46600)	562	3100
5	20e	508 (71700)	576	2300
6	20f	507 (46000)	570	2200
7	20g	513 (56800)	559	1600
8	20h	493 (42100)	623	4200
9	20i	498 (71100)	576	2700

Tabelle 27: Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindungsklasse **20a-i** (gemessen in CH₂Cl₂ bei 293 K).

a Die Quantenausbeuten Φ_F wurden gegen Coumarin 153 als Standard in Ethanol UVASOL® Φ_F = 0.55 mit λ_{exc} = 420 nm bestimmt.⁸⁷ b Längstwelliges Absorptionsmaxium. b $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].

Einen deutlicheren Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften übt die elektronische Natur der Donorkomponente aus. So wird das Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ mit steigendem Donorcharakter bathochrom verschoben. Außerdem erhöht sich der molare Extinktionskoeffizient ε von Morpholin über Piperidin bis Pyrrolidin von 46600 auf 77700 m⁻¹cm⁻¹ (Schema 53).



Schema 53: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der Merocyanine 20b,d,e in Dichlormethan bei 293 K.

Das Dimer **20i** zeigt im Vergleich zur Verbindung **20d** keinen signifikanten Unterschied der Absorptionseigenschaften. Lediglich das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ wird bathochrom von 512 nach 576 nm um 2170 cm⁻¹ verschoben. Daraus lässt sich eine deutliche Geometrieänderung des ersten angeregten Zustandes schließen.

Durch die Einführung des Enamins **15**, wurde das durchkonjugierte π -System der Merocyanine **20j-I** verlängert. Während die molaren Extinktionskoeffizienten ε mit 21400-32600 M⁻¹cm⁻¹ dieser Verbindungen im Vergleich zu den Merocyaninen **20a-i** sehr klein sind, verschieben sich die Absorptionsmaxima $\lambda_{max,abs}$ weit in den roten Bereich und liegen zwischen 537 und 549 nm. Auch die Emissionsmaxima lassen sich weit bathochrom verschoben zwischen 633 und 695 nm beobachten (Tabelle 28).

Tabelle 28: Absorptions- und Emissionseigenschaften der Verbindungsklasse**20j-l** (gemessen in CH_2Cl_2 bei 293 K).

Eintrag	Struktur	$\lambda_{ ext{max,abs}} [ext{nm}]^{ ext{a}}$ $(\varepsilon [ext{M}^{-1} ext{cm}^{-1}])$	$\lambda_{ ext{max,em}}$ [nm]	<i>Stokes</i> -Shift ^ь ∆ữ [cm⁻¹]
1	20j	549 (32600)	695	3800
2	20k	537 (21400)	633	2800
3	201	539 (27700)	647	3100

a Längstwelliges Absorptionsmaxium. b $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].

4.6.6 Fazit

Durch die Knoevenagel-Kondensation des Dimedons 11 mit Malonsäuredinitril konnte eine starke Akzeptorfunktionalität generiert werden. Das entsprechende Triflat 18 konnte in die Kupplungs-Additions-Sequenz eingesetzt werden. Eine kurze Optimierung der Synthese von Verbindung 20a konnte die Ausbeute von 37 auf 95 % steigern. Dies gelang durch die Verwendung von DIPEA anstelle von Triethylamin als Base in der Sonogashira-Kupplung. Mit der optimierten Dreikomponentensynthese konnten 12 Beispiele in sehr guten Ausbeuten zwischen 24 und 95 % hergestellt werden. Zudem konnte mit p-Anisidin ein Anilin in die Sequenz eingesetzt werden. Mit Hilfe von Piperazin konnte ein Dimer synthetisiert werden und durch die Verwendung des Enamins **15** konnte das konjugierte π -System um eine Doppelbindung verlängert werden. Außerdem wurde eine Kinetikstudie durch die Aufnahme von temperaturabhängigen NMR-Spektren der Verbindung 20f durchgeführt. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die C-N-Bindung beträgt 38 kJ/mol und für die Inversion des Pyrrolidinrings 32 kJ/mol. Zudem konnte von Verbindung 20h eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden und die Bindungslängenalternanz bestimmt werden. Diese beträgt 0.04 Å und liegt nah am Cyaninlimit (0.0 Å). Dies spricht für eine ausgeprägte Delokalisierung und somit für eine Angleichung der Bindungsverhältnisse. Alle synthetisierten Merocyanine 20 wurden photophysikalisch charakterisiert. Augenscheinlich ist keine Fluoreszenz zu beobachten. Der Absorptionsbereich liegt zwischen 497 und 549 nm. Die Merocyanine **20a-i** zeigen sehr hohe Extinktionskoeffizienten von 42100-98000 м⁻¹cm⁻¹, während die höheren Homologe im Bereich von 21400-32600 M⁻¹cm⁻¹ liegen.

Die Funktionalisierung des Dimedons mit weiteren CH-aciden Akzeptoren ist von Interesse. Insbesondere die Cyanessigsäure als Akzeptor ist von Bedeutung, da auf diesem Weg der Zugang zu Chromophoren für farbstoffsensibilisierten Solarzellen möglich ist. Eine Möglichkeit dies zu bewerkstelligen ist die Aktivierung der Carbonylfunktionalität mit dem *Meerwein*-Salz, wie es beispielsweise durch die Gruppe von *Laschat*³⁵ durchgeführt wurde. Zudem kann das π -Elektronensystem expandiert werden. Dazu kann z.B. das 7-Hydroxytetrahydroanthracenon und höhere Homologe genutzt werden.



Schema 54: Synthesestrategie zu expandierten Merocyaninen.

5 Anhang

5.1 Synthese des terminalen Alkins 7f

Die Synthese des terminalen Alkins **7f** wurde mit 3 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2 mol% PPh₃ und 1 mol% Cul durchgeführt. Als Edukt diente das *p*-Bromanillin und wurde zunächst mit TMSA gekuppelt. Die Reaktion wurde in 20 mL Piperidin durchgeführt und 5 h lang bei 80 °C erwärmt. Das trimethylsilylgeschützte Alkin konnte mit 96 % Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden.¹⁶⁸ Anschließend wurde das TMS-geschützte Alkin mit 10 Äquivalenten Kaliumcarbonat bei Raumtemperatur mit einer Reaktionszeit von 20 h entschützt. Das Alkin **7f** konnte mit 98 % Ausbeute als gelbgrüner Feststoff erhalten werden.¹⁶⁹



5.2 Farbstoff-MMA-Copolymere

5.2.1 Synthese der Farbstoffe und Polymerisation

Im Rahmen dieses Projektes wurden die synthetischen Arbeiten von *Pasch* der Arbeitsgruppe *Hartmann* (Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität) durchgeführt. In dem Projekt sollten ein Merocyanin und Cyanin kovalent in ein Polymer eingebaut werden, um dieses bzgl. der photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

Zunächst wurde Kaliummethacrylat mit Diiodpropan zum 3-lodpropylmethacrylat mit einer Ausbeute von 87 % verestert. Dieses wurde dann in Substanz mit 2-Methylbenzothiazol umgesetzt. Das erwartete Produkt konnte mit 36 % Ausbeute isoliert werden (Schema 55).



Schema 55: Synthese der polymerisierbaren Einheit für das Merocyanin.

Das funktionalisierte 2-Methylbenzothiazol konnte dann als Nukleophil in der *Michael*-Addition der Dreikomponentenreaktion nach *Muschelknautz*²¹ eingesetzt werden. Das Nukleophil addiert an das durch eine *Sonogashira*-Kupplung *in situ* generierte Alkinon. Das polymerisierbare Merocyanin **23** konnte mit 93 % Ausbeute als roter Feststoff isoliert und charakterisiert werden (Schema 56).



Schema 56: Dreikomponentensynthese nach Muschelknautz.21

Die Synthese des polymerisierbaren Cyaninfarbstoffs wurde durch Kondensation des Benzothiazols mit Orthoameisensäureethylester realisiert. Das Produkt **24** konnte mit einer Ausbeute von 20 % als lila Feststoff isoliert und charakterisiert werden.



Schema 57: Synthese des Cyaninfarbstoffs.

Die dargestellten funktionalisierten Farbstoffe wurden dann durch eine freie radikalische Polymerisation mit Methylmethacrylat (MMA) copolymerisiert. Die Polymerisation wurde mit AIBN als Inititator in DMF durchgeführt und jeweils nach 48 Stunden abgebrochen. Um den Effekt der Konzentration des Farbstoffs im Polymer zu untersuchen, wurden Copolymere mit unterschiedlichen Farbstoffanteilen hergestellt (Schema 58).



Schema 58: Produkte der Copolymerisation der Farbstoffe mit Methylmethacrylat mit unterschiedlichen Farbstoffanteilen.

5.2.2 Photophysikalische Eigenschaften

Merocyanin 23

Sowohl das Merocyanin **23** als auch die Copolymere **25a-e** und **26a-d** wurden photophysikalisch untersucht. Es wurden sowohl Anregungs- und Emissionsspektren als auch die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt. Außerdem wurde eine Solvatochromiestudie des Merocyanins und dessen Copolymer durchgeführt.

Bei der augenscheinlichen Betrachtung der Verbindungen **25a-e** unter einer handelsüblichen UV-Lampe ($\lambda_{exc} \sim 365$ nm) kann eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{F} im Festkörper beobachtet werden (Abbildung 65).



Abbildung 65: links: Verhalten der Emission des Merocyanins 23 und dessen Copolymer bei UV-Bestrahlung mit einer handelsüblichen UV-Lampe (λ_{exc} ~ 365 nm); rechts: Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen 23 und 25a-c bei 293 K.

Es kann eine hypsochrome Verschiebung der Emission vom Farbstoff **23** bis zum Copolymer **25a** mit der niedrigsten Konzentration an Farbstoff beobachtet werden. Außerdem steigt die relative Fluoreszenzintensität mit abnehmender Konzentration an Farbstoff im Copolymer (Abbildung 65). So verschiebt sich das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ von 647 nm bei Verbindung **23** nach 596 nm beim Copolymer **25a**. Zudem wurde die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F mit Hilfe der Ulbricht-Kugel quantifiziert. Der Farbstoff **23** weist nur eine sehr kleine Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 1 % auf. Diese steigt auf 16 % bei Verbindung **25a** mit einem Farbstoffanteil von nur 0.1 mol% an (Tabelle 29). Die Verbindungen **25d** und **25e** fluoreszieren nur noch sehr gering. Es konnten keine vernünftig auswertbaren Spektren aufgenommen werden und es lassen sich nur Emissionsmaxima von ca. 650 und 670 nm vermuten. Diese liegen wieder in dem Bereich des reinen Farbstoffs **23**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max,exc}$ [nm]	$\lambda_{max,em}$ [nm]	<i>Stokes</i> -Shift Inmlª	$arPhi_{\sf F}$ [%] ^b
1	0.0	575	647	1000	1
I	23	575	047	1900	I
2	25a	571	590	560	16
3	25b	572	592	590	12
4	25c	575	594	560	1

Tabelle 29: Zusammenfassung der Anregungs- und Emissionsmaxima des Merocyanins 23 und dessenCopolymere 25a-e gemessen im Festkörper bei 293 K in der Ulbricht-Kugel.

a $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹]. b Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper mit Hilfe der Ulbricht-Kugel bestimmt.

Cyanin

Das gleiche Verhalten lässt sich bei den Cyanin-Copolymeren beobachten. Bei der augenscheinlichen Betrachtung unter einer handelsüblichen UV-Lampe ($\lambda_{exc} \sim 365$ nm) lässt sich schon eine Steigerung der Fluoreszenzintensität beim Copolymer mit geringem Farbstoffanteil beobachten. Die Aufnahme der Emissionsspektren im Festkörper zeigt, dass mit steigendem Farbstoffanteil die Schulter bei ca. 630 nm ausgeprägt wird und ein zweites Maximum gebildet wird (Abbildung 66). Vermutlich spielen bei hohen Konzentrationen die intermolekularen π - π -Wechselwirkung eine Rolle. Dadurch verschiebt sich das Emissionsmaximum zwar bathochrom, jedoch kommt es dadurch auch zu einem Quenching der Fluoreszenz.



Abbildung 66: links: Verhalten der Emission der Copolymere **26a-d** bei UV-Bestrahlung mit einer handelsüblichen UV-Lampe ($\lambda_{exc} \sim 365$ nm); rechts: Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **26a-d** bei 293 K.

Die Lage des Anregungsmaximums $\lambda_{max,anr}$ ändert sich nur geringfügig und liegt bei ca. 570 nm. Das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ hingegen verschiebt sich mit steigendem Farbstoffanteil bathochrom von 600 nach 630 nm für Verbindung **26c**. Zudem sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute von 13 auf 2 %.

Tabelle 30:Zusammenfassung der Anregungs- und Emissionsmaxima der Copolymere26a-cFestkörper bei 293 K in der Ulbricht-Kugel.

Eintrag	Verbindung	λ _{max,exc} [nm]	$\lambda_{max,em}$ [nm]	<i>Stokes</i> -Shift [nm]ª	$arPhi_{ extsf{F}}$ [%] ^b
1	26a	570	600	880	13
2	26b	566	623	1600	11
3	26c	572	630	3500	2

a $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹]. b Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper mit Hilfe der Ulbricht-Kugel bestimmt.

Solvatochromie der Verbindung 23 und 25a

Es wurde eine Solvatochromiestudie der Verbindung **23** und **25a** durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Toluol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid verwendet. Die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der gelösten Substanzen wurden bestimmt. Bei der augenscheinlichen Betrachtung des Merocyanins **23** in den unterschiedlichen Lösungsmitteln unter der handelsüblichen UV-Lampe kann eine positive Solvatochromie beobachtet werden (Abbildung 67).



Abbildung 67: Merocyanin **23** in Toluol (1), THF (2), DCM (3), DMF (4) und DMSO (5) bei UV-Bestrahlung mit einer handelsüblichen UV-Lampe ($\lambda_{exc} \sim 365$ nm).

So verschiebt sich das Absorptionsmaximum $\lambda_{max,abs}$ um 700 cm⁻¹ von 480 nm in Toluol nach 497 nm in DMSO. In der Emission kommt es zu einer deutlicheren Rotverschiebung. Das Emissionsmaximum $\lambda_{max,em}$ in Toluol liegt bei 519 nm, während das in DMSO bei 575 nm detektiert werden kann (Tabelle 31). Dies entspricht einer Energie von 1900cm⁻¹.

 Tabelle 31: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften des Merocyanins 23 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 293 K.

Lägungsmittel	λmax,abs	λmax,em	Stokes-Shift
Losungsmiller	[nm]	[nm]	[cm ⁻¹] ^a
Toluol	480	519	1600
THF	480	540	2300
Dichlormethan	486	546	2300
DMF	491	569	2600
DMSO	497	575	2700

a $\Delta \tilde{v} = 1/(\lambda_{max,abs} - \lambda_{max,em})$ [cm⁻¹].
6 Experimenteller Teil

6.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik

Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, unter Schutzgasatmosphäre in ausgeheizten Schlenkrohren mithilfe der Septum- und Kanülentechnik durchgeführt. Tieftemperaturreaktionen wurden mittels Kühlbädern (Eiswasser) gekühlt. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen kamen beheizte Silikonölbäder zum Einsatz, deren Temperaturen auch der jeweils angegebenen Reaktionstemperatur entsprachen. Die verwendeten trockenen Lösungsmittel (Dichlormethan, Tetrahydrofuran) wurden der aus Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH entnommen. Die verwendeten nicht selbsthergestellten Chemikalien wurden von den Firmen Merck KGaA, ABCR, TCI, Sigma Aldrich, Acros Organics, Macherey-Nagel, Roth und Deutero GmbH erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Einige Chemikalien sind dem Laborbestand entnommen worden und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das eingesetzte TMSA weist eine Reinheit von 97 % auf (NMR). Für die Dünnschichtchromatographie, die zur Kontrolle des Reaktionsfortschrittes diente, wurden kieselgelbeschichtete und mit Fluoreszenz-Indikator versetzte Aluminium-Fertigfolien (60, F254) der Firma Merck KGaA verwendet. Zur Auswertung wurde mit UV-Licht der Wellenlängen Die Reinigung der 254 und 366 nm bestrahlt. Rohprodukte wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (mesh 70-230, Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma Macherey und Nagel mit der Flash-Technik bei einem Überdruck von 2 bar vorgenommen. Als Laufmittel dienten Mischungen aus den reinen, destillierten Lösungsmitteln n-Hexan, Ethylacetat, Aceton, Dichlormethan und Methanol. Die Rohprodukte wurden vorher an Celite® 545 der Firma Carl Roth GmbH, Karlsruhe adsorbiert. Sämtliche ¹H-, ¹³C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte AV III 600 und AV III 300 des Herstellers Bruker aufgenommen. Eingesetzt wurden Chloroform-d₁ (δH 7.26, δc 77.23), Dimethylsulfoxid-d₆ (δH 2.50, δc 39.51), Aceton-d₆ (δ*H* 2.04, δc 29.8, 206.0) und Methanol-d₄ (δ*H* 4.87, 3.31, δc 49.0). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), dd (Dublett vom Dublett), ddd (Dublett vom Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplett), td (Triplett vom Dublett), tt (Triplett vom Triplett), q (Quartett), quin (Quintett) und m (Multiplett) abgekürzt. Die Zuordnung der guartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde unter Zuhilfenahme von 135-DEPT-Spektren vorgenommen. Bei der Beschreibung von ¹³C-NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH₃, sekundäre mit CH₂, tertiäre mit CH und quartäre mit Cquart bezeichnet. Die Massenanalyse wurde mittels unterschiedlicher Verfahren in der massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt. El-Massenspektren wurden mit Hilfe des TripleQuadrupol-Massenspektrometers TSQ 7000 der Firma Finnigan MAT 8200 aufgenommen. IR-Spektren wurden auf einem Shimadzu IRAffinity-1 mit ATR Technik aufgenommen. Die Intensitäten der IR-Absorptionsbanden wurden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt. Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Perkin Elmer Series II Analyser 2400 und dem Elementar vario MICRO CUBE im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Es wurde jeweils der Gehalt der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt. UV/Vis-Spektren wurden auf einem Lambda 19 Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Fluoreszenzeigenschaften wurden mit Hilfe eines Hitachi F-7000 untersucht, indem 10⁻⁶ Lösungen der Substanzen in Dichlormethan vermessen wurden. Die molare Spektrenauswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Winlab der Firma Perkin Elmer. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte kam das Gerät Reichert Thermovar zum Einsatz.

- 6.2 Darstellung der Coumaryltriflate 6
- 6.2.1 Synthese und spektroskopische Daten von 7-Diethylamino-4-hydroxycoumarin (**1c**)
- 6.2.1.1 Diphenylmalonat (4a)¹¹⁸



3.76 g (40.0 mmol) Phenol und 2.02 g (20.0 mmol) Malonsäure wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Dann wurden 2.16 mL (23.2 mmol) POCl₃ dazugegeben und das Reaktionsgemisch 5 h lang bei 115 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte mit 66 % (3.30 g, 12.9 mmol) Ausbeute als gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):** δ 4.12 (s, 2 H), 7.10-7.23 (m, 4 H), 7.26-7.34 (m, 2 H), 7.45 (dt, *J* = 8.3, 7.0 Hz, 4 H).

¹³**C-NMR (75 MHz, CDCI₃):** δ 41.1 (CH₂), 121.5 (CH), 126.2 (CH), 129.6 (CH), 150.1 (C_{quart}), 165.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 256 (3, [M]⁺), 95 (11), 94 (100, [C₆H₅O⁺]), 77 (15, [C₆H₅⁺]).

6.2.1.2 Bis(2,4,6-trichlorophenyl)malonat (4b)¹¹⁹



3.95 g (20.0 mmol) 2,4,6-Trichlorphenol und 1.04 g (10.0 mmol) Malonsäure wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Dann wurden 1.14 mL (12.5 mmol) POCl₃ dazugegeben und das Reaktionsgemisch 5 h lang bei 115 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte mit 99 % (4.56 g, 9.90 mmol) Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden.

Smp.: 152 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCI₃): δ 4.05 (s, 2 H), 7.40 (s, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 161.6 (CH₂), 142.5 (CH), 132.6 (C_{quart}), 129.6 (C_{quart}), 128.9 (C_{quart}), 39.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 462 (1, $[C_{15}H_6^{37}CI(^{35}CI)_5O_4^+]$), 200 (30, $[C_6H_2(^{37}CI)_3O^+]$), 198 (97, $[C_6H_2O(^{37}CI)(^{35}CI)_2^+]$), 197 (13), 196 (100, $[C_6H_2O(^{35}CI)_3^+]$), 169 (10), 167 (10), 132 (14), 97 (15), 69 (10).





In einem Schlenkkolben wurden 6.21 g (13.4 mmol) Diphenylmalonat und 2.21 g (13.4 mmol) 3-Diethylaminophenol in 40 mL Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 8 h lang bei 115 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der ausfallende Niederschlag filtriert und mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen. Das Produkt konnte mit 83 % (2.50 g, 11.1 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 241 °C.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.11 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 3.40 (q, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 5.25 (s, 1 H), 6.44 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 6.65 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 1 H), 7.54 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 11.89 (s, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 12.3 (CH₃), 44.0 (CH₂), 86.1 (CH), 96.4 (CH), 103.4 (C_{quart}), 108.2 (CH), 124.1 (CH), 150.9 (C_{quart}), 156.1 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 166.5 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, m/z (%)): 233 (36, [M⁺]), 219 (13), 218 (100, [C₁₂H₁₂NO₃⁺]), 176 (71), 148 (21).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3148 (w), 2970 (w), 2930 (w), 2897 (w), 2744 (w), 2585 (w), 1597 (s), 1541 (m), 1491 (m), 1449 (m), 1400 (m), 1375 (m), 1358 (m),1344 (w), 1298 (s), 1279 (m), 1252 (s), 1231 (m), 1196 (m), 1171 (s), 1148 (m), 1096 (m), 1080 (m), 1016 (m), 988 (w), 947 (w), 908 (m), 831 (s), 797 (s), 745 (m), 727 (w), 707 (w), 696 (w), 664 (m), 615 (w).

Analyse ber. für C₁₃H₁₅NO₃ (233.1): C 66.94, H 6.48, N 6.00; gef.: C 66.74, H 6.36, N 5.86.

6.2.2 Allgemeine Vorschrift (AV1) für die Darstellung der Coumaryltriflate 6

4-Hyxdroxycoumarin (1 Äq.) und Triethylamin (1.3 Äq.) wurden in Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C (Eisbad) gekühlt und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.3 Äq.) über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Eintrag	Coumarin 1	NEt ₃	Tf ₂ O	Ausbeute
1	4-Hydroxy-coumarin 1a 1.62 g (10.0 mmol)	1.80 mL (13.0 mmol)	2.18 mL (13.0 mmol)	2.79 g (95 %) 6a
2	7-Methoxy-4- hydroxycoumarin 1b 0.19 g (1.00 mmol)	0.18 mL (1.3 mmol)	0.22 mL (1.3 mmol)	0.32 g (99 %) 6b
3	7-Diethylamino-4- hydroxycoumarin 1c 1.17 g (5.00 mmol)	1.39 mL (10.0 mmol)	1.10 mL (6.50 mmol)	1.25 g (68 %) 6c

 Tabelle 32: Zusammenfassung der experimentellen Details zur Darstellung der Coumaryltriflate 6.

6.2.3 Spektroskopische Daten für die Verbindungen 6

6.2.3.1 2-Oxo-2H-chromen-4-yltrifluoromethansulfonat (6a)¹²¹



Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 95 % (2.79 g, 9.50 mmol) Ausbeute als ockerfarbener Feststoff erhalten werden.

Smp.: 61 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat): 0.73.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d**₆): δ 6.89 (s, 1 H), 7.49-7.60 (m, 2 H), 7.71 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1 H), 7.81 (ddd, *J* = 8.6, 7.3, 1.6 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (75 MHz, CDCI₃):** δ 107.4 (CH), 113.5 (C_{quart}), 117.2 (CH), 122.2 (CH), 122.2 (q, J_{C-F} = 320 Hz, C_{quart}), 125.5 (CH), 134.4 (CH), 152.9 (C_{quart}), 156.4 (C_{quart}), 159.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 295 (12), 294 (100, [M⁺]), 202 (63, [C₄HO₄SF₃⁺]), 133 (73, [O₂CSF₃⁺]), 105 (29), 92 (14, [C₆H₄O⁺]), 77 (26), 69 (31, [CF₃⁺]).





Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 99 % (0.32 g, 0.99 mmol) Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden.

Smp.: 89 °C.

*R*_f (Dichlormethan): 0.75.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.91 (s, 3 H), 6.31 (s, 1 H), 6.88 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 6.95 (dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz, 1 H), 7.58 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H).

¹³**C NMR (75 MHz, CDCI₃):** δ 56.2 (CH₃), 101.4 (CH), 102.6 (CH), 107.2 (C_{quart}), 113.8 (CH), 118.6 (q, *J*_{C-F} = 320.9 Hz, C_{quart}), 123.8 (CH), 155.7 (C_{quart}), 157.7 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}), 164.7 (C_{quart}).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCI₃): δ -72.8 (CF₃).

MS (ESI) ber. für C₁₁H₈F₃O₆S⁺: 325.4; gef.: 325.0.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3075 (w), 1740 (m), 1632 (w), 1607 (m), 1562 (w), 1418 (m), 1375 (m), 1354 (w), 1288 (m), 1225 (s), 1211 (s), 1200 (m), 1186 (w), 1148 (w), 1126 (s), 1042 (m), 1016 (m), 984 (m), 984 (m), 953 (w), 891 (m), 881 (m), 847 (m), 831 (s), 822 (s), 789 (m), 734 (m), 745 (m), 708 (m).

6.2.3.3 7-(Diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-4-yltrifluoromethansulfonat (6c)¹¹⁵



Die Synthese erfolgte analog zu **AV1**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Dichlormethan) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 68 % (1.25 g, 3.42 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 89 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.63.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.13 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 3.46 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.24 (s, 1 H), 6.67 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 6.85 (dd, *J* = 9.1, 2.4 Hz, 1 H), 7.38 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 12.2 (CH₃), 44.3 (CH₂), 97.0 (CH), 98.6 (CH), 100.9 (C_{quart}), 109.9 (CH), 118.0 (q, *J*_{C-F} = 320.8 Hz, C_{quart}), 123.1 (CH), 152.0 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 157.5 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 365 (58, [M⁺]), 351 (15), 350 (100, $[C_{13}H_{11}NO_5SF_3^+]$), 217 (57, $[C_{12}H_{11}NO_3^+]$), 204 (31, $[C_{12}H_{14}NO_2^+]$), 190 (10), 189 (82), 176 (17), 160 (13, $[C_9H_4O_3^+]$), 133 (29, $[CO_2SF_3^+]$).

Analyse ber. für C₁₄H₁₄F₃NO₂S (365.1): C 46.03, H 3.86, N 3.83, S 8.78; **gef.:** C 45.99, H 4.15, N 3.59, S 8.51.

6.3 Darstellung der 4-Alkinylcoumarine 8

6.3.1 Allgemeine Vorschrift (AV2) für die Synthese der 4-Alkinylcoumarine 8

In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ (14 mg), 4 mol% Cul (7mg) und 1.00 Äq. Coumarintriflat **6** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details siehe Tabelle 33). Nach Zugabe von 1.00 Äq. Alkin und 1.00 Äq. NEt₃ (0.14 mL) wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Eintrag	Coumarintriflat	Alkin	Ausbeute
	147 mg (0.50 mmol)	70 mg (0.68 mmgl)	100 mg
1	6.00 minor)		(83 %)
	0d		8a
	204 mg (1.00 mm)	66 mg (1.0 mmol)	185 mg
2	294 mg (1.00 mmor)	So mg (1.0 mmol)	(88 %)
	68	Cyclopropylacetylen (7b)	8b
	004		170 mg
3	294 mg (1.00 mmoi)		(80 %)
	ба	1-Pentin (7c)	8c
			110 mg
4	147 mg (0.50 mmol)	51 mg (0.50 mmol)	(90 %)
	6a	Phenylacetylen (7d)	8d
	147 mg (0.50 mmol) 6a	67 mg (0.50 mmol)	120 mg
5		4-Methoxyphenylacetylen	(87 %)
		(7e)	8e
		73 mg (0.50 mmol)	130 mg
6	147 mg (0.50 mmol) 6a	4-N,N-Dimethylamin-	(90 %)
		phenylacetylen (7f)	8f
	162 mg (0.50 mmol) 6b	70 mg (0.68 mmol)	120 mg
7			(88 %)
		IMSA (7a)	8g
	100 (0.50 ¹)	E4 (0.50)	130 mg
8	162 mg (0.50 mmol)	51 mg (0.50 mmol)	(94 %)
	6b	Phenylacetylen (7d)	8h

Tabelle 33: Zusammenfassung der experimentellen Details zur Darstellung der 4-Alkinycoumarine 8.

Eintrag	Coumarintriflat	Alkin	Ausbeute
	180 mg (0.50 mmol)	70 mg (0.68 mmgl)	155 mg
9	6c		(99 %)
	00		8i
	180 mg (0.50 mmol)	51 mg (0.50 mmol)	130 mg
10	6c	Bhonyloostylon (Zd)	(82 %)
		Phenylacetylen (70)	8j
	180 mg (0.50 mmol) 6c	70 mg (0.53 mmol)	139 mg
11		4-Methoxyphenylacetylen	(80 %)
		(7e)	8k
	180 mg (0.50 mmol) 6c	73 mg (0.50 mmol)	145 mg
12		4- <i>N,N</i> -Dimethylamin-	(80 %)
		phenylacetylen (7f)	81
	180 mg (0.50 mmol) 6c	80 mg (0.50 mmol)	184 mg
13		4-Ethinylbenzoe-	(98 %)
		säuremethylester (7g)	8m
	190 mg (0.50 mmol)	64 mg (0.5 mmol)	162 mg
14	6c	4 Mg (0.5 mmor)	(95 %)
		4-Cyanophenylacetylen (71)	8n
	180 mg (0.50 mmol) 6c	119 mg (0.50 mmol)	178 mg
15		3-Ethynyl-10-methyl-10 <i>H</i> -	(79 %)
		phenothiazin (7i)	80
	143 mg (0.39 mmol) 6c	115 mg (0.39 mmol)	174 mg
16		3-Ethynyl-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol	(87 %)
		(7j)	8p

6.3.2 Spektroskopische Daten der Verbindungen 8

6.3.2.1 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]-2H-chromen-2-on (8a)¹²³



Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 83 % (0.10 g, 0.41 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 130 °C.

*R*_{*f*} (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.40.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.33 (s, 9 H), 6.55 (s, 1 H), 7.35-7.29 (m, 2 H), 7.59-7.52 (m, 1 H), 7.84 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ -0.3 (CH₃), 97.6 (C_{quart}), 109.7 (C_{quart}), 117.1 (CH), 118.4 (C_{quart}), 119.3 (CH), 124.6 (CH), 126.8 (CH), 132.4 (CH), 137.0 (C_{quart}), 153.7 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 242 (44, [M]⁺), 228 (19), 227 (100, [C₁₃H₁₁O₂Si⁺]), 199 (16), 175 (19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2990 (w), 2963 (w), 2901 (w), 1751 (w), 1724 (m), 1601 (w), 1556 (w), 1483 (w), 1450 (w), 1427 (w), 1375 (w), 1362 (m), 1325 (w), 1303 (w), 1273 (w), 1248 (m), 1211 (w), 1180 (w), 1175 (w), 1130 (w), 1076 (w), 1059 (m), 1047 (w), 1030 (w), 931 (m), 856 (m), 843 (s), 795 (w), 756 (m), 746 (m), 706 (w), 688 (m), 642 (w), 623 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 234 (18300), 271 (17400), 293 (14400).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 424 (0.23).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 10600.

Analyse ber. für C₁₄H₁₄O₂Si (242.1): C 69.39, H 5.82; gef.: C 69.52, H 5.97.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 88 % (185 mg, 0.880 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 109 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 4:1): 0.30.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.99-0.95 (m, 2 H), 1.08-1.02 (m, 2 H), 1.60 (tt, *J* = 8.3, 5.0 Hz, 1 H), 6.44 (s, 1 H), 7.31-7.27 (m, 2 H), 7.56-7.47 (m, 1 H), 7.79 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 0.8 (CH), 9.8 (CH₂), 70.3 (C_{quart}), 108.7 (C_{quart}), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 118.9 (C_{quart}), 124.4 (CH), 126.8 (CH), 132.2 (CH), 138.1 (C_{quart}), 153.6 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 211 (12), 210 (80, [M⁺]), 184 (10), 182 (44, [C₁₂H₆O_{2⁺]), 181 (100), 154 (15), 153 (25, [C₁₂H_{9⁺]}), 152 (33), 126 (34), 76 (13), 43 (10).}

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3084 (w), 3063 (w), 2214 (m), 1705 (s), 1678 (m), 1645 (w), 1601 (s), 1553 (m), 1485 (w), 1447 (m), 1435 (w), 1379 (m), 1348 (m), 1323 (m), 1275 (w), 1254 (m), 1204 (w), 1179 (s), 1153 (w), 1140 (m), 1121 (m), 1084 (w), 1055 (w), 1030 (m), 926 (s), 874 (w), 860 (s), 814 (m), 799 (w), 775 (s), 746 (s), 712 (m), 696 (w), 652 (m), 629 (w), 610 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 292 (15800).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 420.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 10400.

Analyse ber. für C₁₄H₁₀O₂ (210.1): C 79.98, H 4.79; gef.: C 79.76, H 4.67.

6.3.2.3 4-(Pent-1-yn-1-yl)-2*H*-chromen-2-on (8c)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 80 % (0.17 g, 0.80 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 96 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.30.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.10 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.73 (sex, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.55 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.49 (s, 1 H), 7.35-7.26 (m, 2 H), 7.59-7.45 (m, 1 H), 7.85 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 13.8 (CH₃), 21.9 (CH₂), 21.9 (CH₂), 75.1 (C_{quart}), 105.0 (C_{quart}), 117.0 (CH), 118.4 (CH), 119.0 (C_{quart}), 124.5 (CH), 126.9 (CH), 132.2 (CH), 138.2 (C_{quart}), 153.7 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 213 (12), 212 (77, [M⁺]), 184 (34), 183 (100, [C₁₂H₇O_{2⁺]), 169 (32, [C₁₁H₅O_{2⁺]), 156 (12), 155 (49, [C₁₂H_{11⁺]), 141 (11), 128 (13), 127 (19), 126 (11).}}}

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w), 3042 (w), 2961 (w), 2932 (w), 2872 (w), 2251 (w), 2224 (w), 2205 (w), 1746 (w), 1705 (s), 1699 (s), 1674 (m), 1603 (m), 1555 (m), 1487 (w), 1464 (w), 1449 (m), 1371 (m), 1325 (w), 1279 (w), 1256 (m), 1229 (w), 1213 (w), 1179 (m), 1138 (w), 1101 (m), 1032 (w), 995 (w), 928 (m), 878 (w), 854 (s), 810 (w), 775 (s), 750 (s), 710 (w), 694 (w), 656 (m), 633 (w), 613 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 269 (12100), 287 (11700).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 427.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 11400.

Analyse ber. für C₁₄H₁₂O₂ (212.1): C 79.23, H 5.70; gef.: C 79.04, H 5.50.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 90 % (0.11 g, 0.45 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 134 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.20.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 6.63 (s, 1 H), 7.38-7.33 (m, 2 H), 7.49-7.42 (m, 3 H), 7.58 (ddd, J = 8.8, 7.4, 1.6 Hz, 1 H), 7.67-7.62 (m, 2 H), 7.96 (dd, J = 8.3, 1.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 82.9 (C_{quart}), 102.3 (C_{quart}), 117.2 (CH), 118.5 (CH), 118.5 (C_{quart}), 121.3 (C_{quart}), 124.6 (CH), 126.8 (CH), 128.9 (CH), 130.4 (CH), 132.4 (CH), 137.4 (C_{quart}), 153.7 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 247 (19), 246 (100, [M⁺]), 218 (52, [C₁₆H₁₀O⁺]), 202 (13, [C₁₆H₁₀⁺]), 190 (10), 189 (48), 95 (10), 94 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3073 (w), 3048 (w), 2965 (w), 2236 (w), 2203 (m), 1796 (w), 1751 (w), 1719 (s), 1607 (m), 1555 (m), 1487 (w), 1448 (w), 1441 (w), 1412 (w), 1371 (m), 1325 (w), 1283 (w), 1271 (m), 1250 (m), 1188 (m), 1184 (m), 1176 (m), 1173 (m), 1142 (w), 1125 (m), 1096 (w), 1070 (w), 1044 (w), 1032 (w), 997 (w), 954 (w), 934 (m), 912 (w), 856 (m), 852 (m), 773 (m), 768 (s), 754 (s), 748 (s), 746 (s), 708 (m), 685 (s), 669 (w), 658 (m), 615 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 310 (21200), 320 (21400).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 423 (<1).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 7600.

Analyse ber. für C₁₇H₁₀O₂ (246.1): C 82.91, H 4.09; gef.: C 82.62, H 4.25.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 87 % (0.12 g, 0.43 mmol) Ausbeute als hellgelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 140 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.16.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.84 (s, 3 H), 6.72 (s, 1 H), 7.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.37-7.51 (m, 2 H), 7.69 (ddd, *J* = 8.5, 7.4, 1.6 Hz, 1 H), 7.72 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 8.02 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 55.5 (CH₃), 99.5 (C_{quart}), 102.7 (C_{quart}), 112.1 (C_{quart}), 114.7 (CH), 116.7 (CH), 117.6 (CH), 117.8 (C_{quart}), 124.9 (CH), 126.6 (CH), 132.7 (CH), 134.3 (CH), 136.4 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 159.2 (C_{quart}), 161.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 277 (20), 276 (100, [M⁺]), 262 (11), 261 (51, [C₁₇H₉O₃⁺]), 233 (13), 205 (30), 176 (16).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3003 (w), 2955 (w), 2899 (w), 2843 (w), 2203 (m), 1881 (w), 1803 (w), 1701 (s), 1693 (s), 1681 (m), 1645 (w), 1597 (s), 1560 (m), 1555 (m), 1510 (m), 1464 (w), 1450 (m), 1439 (m), 1418 (s), 1379 (m), 1361 (w), 1298 (m), 1260 (m), 1246 (m), 1182 (m), 1173 (s), 1124 (m), 1107 (m), 1059 (w), 1042 (m), 1022 (s), 989 (w), 937 (s), 866 (m), 847 (s), 827 (s), 802 (m), 768 (s), 748 (s), 708 (m), 692 (w), 644 (m), 610 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 340 (25000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 466 (0.02).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 8000.

Analyse ber. für C₁₈H₁₂O₃ (276.1): C 78.25, H 4.38; gef.: C 78.11, H 4.23.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 90 % (0.13 g, 0.45 mmol) Ausbeute als hellbrauner Feststoff erhalten werden.

Smp.: 155 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.29.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.00 (s, 6 H), 6.59 (s, 1 H), 6.76 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.47-7.41 (m, 2 H), 7.56 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.67 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.7 Hz, 1 H), 8.00 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 39.6 (CH₃), 82.3 (C_{quart}), 105.7 (C_{quart}), 105.7 (C_{quart}), 111.8 (CH), 115.7 (CH), 116.7 (CH), 117.9 (C_{quart}), 124.8 (CH), 126.6 (CH), 132.5 (CH), 133.9 (CH), 136.9 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 290 (21), 289 (100, [M⁺]), 288 (15), 276 (11), 261 (11, [C₁₈H₁₅NO⁺]), 260 (13), 218 (21), 190 (15), 189 (15), 130 (15), 120 (15, [C₈H₁₀N⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3069 (w), 2961 (w), 2887 (w), 2795 (w), 2197 (m), 1705 (s), 1682 (m), 1647 (w), 1601 (s), 1555 (m), 1518 (m), 1477 (m), 1439 (m), 1406 (w), 1360 (m), 1325 (m), 1290 (w), 1275 (m), 1248 (m), 1227 (m), 1202 (m), 1182 (s), 1165 (m), 1144 (m), 1123 (m), 1059 (m), 1042 (m), 1032 (m), 1003 (w), 936 (s), 934 (s), 891 (m), 864 (m), 810 (s), 770 (m), 750 (s), 716 (m), 689 (m), 638 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 285 (24600), 407 (30400).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 646 (<1).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 9000.

Analyse ber. für C₁₉H₁₅NO₂ (289.1): C 78.87, H 5.23, N 4.84; gef.: C 78.60, H 5.39, N 4.68.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 88 % (0.12 g, 0.44 mmol) Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden.

Smp.: 131 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.23.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.32 (d, *J* = 0.7 Hz, 9 H), 3.87 (s, 3 H), 6.38 (s, 1 H), 6.78 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.88 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 1 H), 7.70 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ -0.3 (CH₃), 55.9 (CH₃), 97.9 (C_{quart}), 100.9 (CH), 108.9 (C_{quart}), 112.1 (C_{quart}), 112.7 (CH), 115.9 (CH), 127.8 (CH), 137.0 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 273 (15), 272 (66, [M⁺]), 258 (19), 257 (100, [C₁₄H₁₃O₃Si⁺]), 229 (31, [C₁₄H₁₆OSi⁺]), 205 (13), 129 (10), 115 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2963 (w), 2843 (w), 1767 (w), 1755 (w), 1717 (m), 1614 (m), 1605 (m), 1553 (w), 1506 (w), 1422 (w), 1367 (m), 1342 (w), 1281 (m), 1257 (w), 1244 (m), 1209 (m), 1146 (m), 1134 (m), 1068 (w), 1022 (m), 986 (m), 878 (m), 843 (s), 831 (s), 820 (s), 797 (m), 768 (m), 741 (w), 727 (m), 710 (w), 689 (w), 642 (m), 621 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 238 (21000), 263 (18400), 345 (13900).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 417 (0.56).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 5000.

Analyse ber. für C₁₅H₁₆O₃Si (272.1): C 66.15, H 5.92; gef.: C 66.32, H 6.32.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 94 % (0.13 g, 0.47 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 151 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.16.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 3.89 (s, 3 H), 6.46 (s, 1 H), 6.82 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.91 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 1 H), 7.51-7.36 (m, 3 H), 7.63 (dt, *J* = 6.7, 1.6 Hz, 2 H), 7.83 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃) δ 56.0 (CH₃), 83.2 (C_{quart}), 100.9 (CH), 101.7 (C_{quart}), 112.2 (C_{quart}), 112.8 (CH), 115.2 (CH), 121.4 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.8 (CH), 130.2 (CH), 132.3 (CH), 137.4 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 277 (23), 276 (100, [M⁺]), 248 (45, [C₁₇H₁₂O_{2⁺]}), 233 (31), 205 (14), 176 (20), 124 (10), 88 (14).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w). 2986 (w), 2972 (w), 2941 (w), 2901 (w), 2845 (w), 2212 (w), 1713 (s), 1682 (w), 1674 (w), 1668 (w), 1645 (w), 1639 (w), 1605 (m), 1591 (m), 1568 (w), 1558 (w), 1549 (w), 1539 (w), 1531 (w), 1504 (w), 1489 (m), 1464 (w), 1452 (w), 1443 (w), 1435 (w), 1423 (w), 1418 (w), 1381 (s), 1346 (w), 1284 (m), 1257 (m), 1213 (m), 1190 (w), 1150 (m), 1126 (m), 1107 (w), 1097 (w), 1067 (m), 1047 (m), 1026 (m), 1020 (m), 997 (w), 986 (m), 914 (w), 879 (m), 841 (m), 818 (m), 808 (m), 760 (m), 748 (w), 710 (m), 687 (m), 667 (w), 650 (m), 617 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 188 (18300), 198 (17900), 320 (28400).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 432 (0.26).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 8100.

Analyse ber. für $C_{18}H_{12}O_3$ (276.1): C 78.25, H 4.38; gef.: C 78.11, H 4.23.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 99 % (155 mg, 0.490 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 118 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.20.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.30 (s, 9 H), 1.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.16 (s, 1 H), 6.45 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.61 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 1 H), 7.58 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ -0.2 (CH₃), 12.6 (CH₃), 45.0 (CH₂), 97.6 (CH), 98.6 (C_{quart}), 107.4 (C_{quart}), 108.1 (C_{quart}), 109.0 (CH), 112.0 (CH), 127.7 (CH), 137.1 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 313 (29, [M⁺]), 299 (25), 298 (100, [C₁₇H₂₀NO₂Si⁺]), 270 (12, $[C_{15}H_{15}NO_2Si^+]$), 142 (15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2967 (w), 2930 (w), 2901 (w), 1728 (w), 1713 (w), 1709 (w), 1682 (w), 1614 (w), 1582 (w), 1574 (w), 1558 (w), 1539 (w), 1520 (w), 1472 (w), 1446 (w), 1414 (w), 1375 (w), 1360 (w), 1340 (w), 1298 (w), 1285 (w), 1269 (w), 1248 (w), 1225 (w), 1213 (w), 1196 (w), 1167 (w), 1148 (w), 1078 (w), 1072 (w), 1059 (w), 1013 (w), 860 (w), 843 (s), 824 (w), 800 (w), 762 (w), 739 (w), 710 (w), 650 (w), 640 (w), 613 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 264 (32100), 416 (18100).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm] (*Φ*_F): 497 (0.94).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3900.

Analyse ber. für C₁₈H₂₃NO₂Si (313.2): C 68.97, H 7.40, N 4.47; gef.: C 69.09, H 7.70, N 4.37.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 82 % (0.13 g, 0.41 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 145 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 3:1): 0.25.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.13 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H), 3.45 (q, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 6.25 (s, 1 H), 6.55 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 6.77 (dd, *J* = 9.1, 2.5 Hz, 1 H), 7. 47-7.55 (m, 3 H), 7.69-7.74 (m, 3 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 12.3 (CH₃), 44.1 (CH₂), 83.4 (C_{quart}), 96.8 (CH), 100.1 (C_{quart}), 106.7 (C_{quart}), 109.2 (CH), 110.3 (CH), 120.6 (C_{quart}), 127.4 (CH), 129.0 (CH), 130.4 (CH), 132.1 (CH), 136.3 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 318 (12), 317 (51, [M⁺]), 303 (23,), 302 (100, [C₂₀H₁₆NO₂⁺]), 277 (19, [C₁₉H₁₈NO⁺]), 274 (18, [C₁₈H₁₁NO₂⁺]), 189 (11), 43 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2970 (w), 2938 (w), 2901 (w), 2687 (w), 2207 (w), 1705 (s), 1690 (m), 1580 (m), 1520 (m), 1485 (m), 1441 (w), 1410 (m), 1379 (m), 1342 (m), 1298 (m), 1281 (m), 1263 (m), 1227 (m), 1198 (m), 1177 (w), 1148 (w), 1134 (m), 1094 (m), 1080 (m), 1072 (m), 1043 (m), 1009 (w), 984 (w), 957 (w), 920 (m), 899 (w), 860 (w), 841 (m), 829 (s), 812 (m), 797 (m), 770 (w), 756 (s), 741 (w), 725 (w), 689 (s), 665 (m), 654 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 278 (23200), 310 (21900), 420 (15400).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm] (*Φ*_F): 508 (0.84).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4125.

HRMS ber. für C₂₁H₂₀NO₂+H⁺: 318.1492; gef.: 318.1489.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 80 % (139 mg, 0.400 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 161 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 3:1): 0.20.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 3.86 (s, 3 H), 6.21 (s, 1 H), 6.48 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.63 (dd, *J* = 9.1, 2.5 Hz, 1 H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.55 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.69 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 12.6 (CH₃), 45.0 (CH₂), 55.6 (CH₃), 83.0 (C_{quart}), 97.7 (CH),
101.2 (C_{quart}), 108.2 (C_{quart}), 108.8 (CH), 110.8 (CH), 113.8 (C_{quart}), 114.4 (CH), 127.7 (CH),
134.0 (CH), 137.8 (C_{quart}), 151.0 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 348 (13), 347 (52, [M⁺]), 333 (24), 332 (100, [C₂₁H₁₈NO₃⁺]), 304 (13, [C₁₉H₁₃NO₃⁺]), 166 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2968 (w), 2932 (w), 2903 (w), 2839 (w), 2201 (m), 1697 (s), 1605 (s), 1578 (s), 1522 (m), 1508 (s), 1441 (m), 1412 (s), 1379 (m), 1354 (m), 1339 (m), 1300 (m), 1280 (m), 1254 (s), 1227 (m), 1196 (m), 1175 (m), 1159 (m), 1132 (s), 1113 (m), 1094 (m), 1076 (m), 1045 (m), 1030 (m), 1007 (m), 982 (w), 966 (w), 947 (w), 925 (w), 899 (m), 862 (w), 842 (s), 826 (s), 799 (s), 770 (m), 640 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 270 (26400), 330 (30300), 418 (16000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_{F}): 499 (0.86).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3883.

Analyse ber. für C₂₂H₂₁NO₃ (347.2): C 76.06, H 6.09, N 4.03; gef.: C 75.82, H 6.45, N 3.85.

6.3.2.12 7-(Diethylamino)-4-{[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl}-2H-chromen-2-on (8I)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 80 % (145 mg, 0.400 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 176 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.27.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.03 (s, 6 H), 3.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.18 (s, 1 H), 6.48 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.62 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.68 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.52-7.41 (m, 2 H), 7.72 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 12.6 (CH₃), 40.2 (CH₃), 45.2 (CH₂), 83.0 (C_{quart}), 97.6 (CH), 103.5 (C_{quart}), 108.0 (C_{quart}), 108.4 (C_{quart}), 108.7 (CH), 109.8 (CH), 111.8 (CH), 127.8 (CH), 133.8 (CH), 138.3 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 156.2 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 361 (23), 360 (92, [M⁺]), 346 (25), 345 (100, [C₂₂H₂₁N₂O₂⁺]), 317 (12), 316 (22, [C₂₁H₁₈NO₂⁺]), 173 (48), 158 (44), 144 (18, [C₁₀H₁₀N⁺]), 116 (15), 70 (10), 61 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2974 (w), 2920 (w), 2860 (w), 2187 (m), 1686 (m), 1601 (m), 1582 (s), 1530 (m), 1514 (m), 1485 (w), 1464 (w), 1447 (w), 1393 (m), 1364 (m), 1342 (m), 1296 (w), 1277 (w), 1265 (m), 1229 (m), 1182 (m), 1153 (m), 1123 (m), 1070 (m), 1042 (m), 999 (w), 984 (w), 945 (w), 928 (w), 895 (w), 860 (m), 831 (m), 814 (s), 799 (s), 783 (m), 772 (m), 746 (w), 712 (w), 694 (w), 677 (w), 656 (m), 644 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 280 (28300), 400 (48000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 500 (0.05).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 5000.

Analyse ber. für C₂₃H₂₄N₂O₂ (360.2): C 76.64, H 6.71, N 7.77; gef.: C 76.39, H 6.84, N 7.70.

6.3.2.13 Methyl 4-{[7-(diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-4-yl]ethynyl}benzoat (8m)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 98 % (184 mg, 0.490 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 158 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.43 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 3.95 (s, 3 H), 6.26 (s, 1 H), 6.50 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.65 (dd, *J* = 9.1, 2.5 Hz, 1 H), 7.74-7.60 (m, 3 H), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, CDCI₃):** δ 12.6 (CH₃), 45.2 (CH₂), 52.5 (CH₃), 86.2 (C_{quart}), 97.9 (CH), 99.0 (C_{quart}), 108.0 (C_{quart}), 109.1 (CH), 111.9 (CH), 126.2 (C_{quart}), 127.6 (CH), 129.8 (CH), 131.0 (C_{quart}), 132.2 (CH), 136.8 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 166.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 376 (11), 375 (44, [M⁺]), 361 (25), 360 (100, [C₂₂H₁₈NO₄⁺]), 332 (13, [C₂₀H₁₃NO₄⁺]), 165 (35), 150 (20), 109 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3115 (w), 3065 (w), 2968 (w), 2949 (w), 2222 (w), 2208 (w), 1718 (m), 1701 (s), 1670 (w), 1664 (w), 1655 (w), 1618 (m), 1605 (m), 1578 (m), 1539 (w), 1522 (m), 1503 (w), 1491 (w), 1483 (w), 1474 (w), 1458 (w), 1452 (w), 1429 (w), 1416 (m), 1383 (m), 1358 (m), 1350 (m), 1308 (w), 1275 (m), 1227 (m), 1217 (m), 1192 (w), 1173 (w), 1134 (m), 1107 (m), 1095 (m), 1078 (m), 1047 (w), 1040 (m), 1026 (w), 1016 (m), 984 (w), 970 (w), 943 (w), 901 (w), 889 (w), 858 (m), 839 (w), 825 (m), 810 (w), 797 (m), 768 (s), 741 (w), 712 (w), 692 (m), 669 (w), 648 (w), 640 (w), 615 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 266 (23500), 311 (35500), 428 (16600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 532 (0.56).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4600.

Analyse ber. für C₂₃H₂₁NO₄ (375.1): C 73.58, H 5.64, N 3.73; gef.: C 73.32, H 5.75, N 3.84.

6.3.2.14 4-{[7-(Diethylamino)-2-oxo-2H-chromen-4-yl]ethynyl}benzonitril (8n)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 95 % (162 mg, 0.470 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 167 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 3:1): 0.21.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.43 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.26 (s, 1 H), 6.50 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.64 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 1 H), 7.63 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H), 7.70 (s, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 12.5 (CH₃), 45.1 (CH₂), 87.4 (C_{quart}), 97.6 (C_{quart}), 97.8 (CH), 107.8 (C_{quart}), 109.1 (CH), 112.2 (CH), 113.2 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 127.4 (CH), 132.4 (CH), 132.7 (CH), 136.3 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}), 161.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 343 (10), 342 (39, [M⁺]), 328 (23), 327 (100, [C₂₁H₁₅N₂O₂⁺]), 299 (20, [C₁₉H₁₀N₂O₂⁺]), 252 (12, [C₁₆H₁₄NO₂⁺]), 149 (12), 43 (30).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3092 (w), 2967 (w), 2226 (w), 2212 (w), 1709 (s), 1674 (w), 1620 (s), 1603 (m), 1587 (m), 1558 (w), 1533 (w), 1526 (m), 1506 (w), 1497 (m), 1470 (w), 1450 (w), 1414 (m), 1400 (m), 1383 (m), 1367 (w), 1358 (m), 1339 (m), 1298 (w), 1284 (w), 1275 (w), 1263 (m), 1227 (w), 1194 (w), 1177 (w), 1163 (w), 1138 (m), 1105 (w), 1090 (w), 1076 (w), 1069 (w), 1042 (w), 1013 (w), 984 (w), 899 (w), 847 (m), 829 (s), 824 (s), 793 (m), 772 (w), 706 (w), 648 (w), 636 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 266 (22700), 308 (30600), 433 (13600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 541 (0.45).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4600.

Analyse ber. für $C_{22}H_{18}N_2O_2$ (342.1): C 77.17, H 5.30, N 8.18; gef.: C 76.89, H 5.33, N 8.06.

6.3.2.15 7-(Diethylamino)-4-[(10-methyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl]-2H-chromen-2-on





Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 79 % (178 mg, 0.390 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 222 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.09.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.43 (s, 3 H), 3.45 (q, *J* = 7.2 Hz, 4 H), 6.24 (s, 1 H), 6.55 (s, 1 H), 6.72 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 6.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 6.86 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1 H), 7.00 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.16 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1 H), 7.22 (ddd, *J* = 8.2, 7.4, 1.5 Hz, 1 H), 7.38 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.43 (dd, *J* = 8.4, 1.9 Hz, 1 H), 7.71 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, CDCI₃):** δ 12.4 (CH₃), 35.6 (CH₃), 45.3 (CH₂), 84.0 (C_{quart}), 98.1 (CH), 100.0 (C_{quart}), 100.6 (C_{quart}), 109.2 (CH), 111.0 (CH), 113.9 (CH), 114.5 (CH), 115.2 (C_{quart}), 122.5 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 130.4 (CH), 131.9 (CH), 137.4 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 147.3 (C_{quart}), 150.4 (C_{quart}), 156.1 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 454 (10), 453 (30) ,452 (100, [M⁺]), 437 (97, [C₂₇H₂₁N₂O₂S⁺]), 422 (11, [C₂₆H₁₈N₂O₂S⁺]), 394 (10, [C₂₄H₁₄N₂O₂S⁺]), 393 (21), 365 (11, [C₂₃H₁₁NO₂S⁺]), 219 (10), 218 (46), 211 (12), 205 (22), 197 (33), 183 (11), 155 (19).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2970 (w), 2928 (w), 2901 (w), 2893 (w), 2868 (w), 2201 (w), 1705 (w), 1699 (w), 1611 (w), 1601 (w), 1580 (w), 1558 (w), 1539 (w), 1516 (w), 1506 (w), 1497 (w), 1460 (w), 1443 (w), 1410 (m), 1383 (w), 1373 (w), 1358 (w), 1333 (w), 1300 (w), 1281 (w), 1259 (w), 1227 (w), 1196 (w), 1157 (w), 1146 (w), 1134 (m), 1107 (w), 1074 (w), 1057 (w), 1049 (w), 1042 (w), 1011 (w), 984 (w), 968 (w), 941 (w), 926 (w), 901 (w), 881 (w), 860 (w), 845 (w), 822 (m), 802 (w), 770 (w), 752 (m), 737 (w), 725 (w), 710 (w), 702 (w), 673 (w), 646 (w), 611 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 272 (31200), 410 (26700).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 626 (0.09).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 8400.

Analyse ber. für C₂₈H₂₄N₂O₂S (452.2): C 74.31, H 5.35, N 6.19, S 7.08; **gef.:** C 74.43, H 5.53, N 6.09, S 7.05.

6.3.2.16 7-(Diethylamino)-4-[(1-tosyl-1*H*-indol-3-yl)ethynyl]-2H-chromen-2-on (8p)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV2**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 87 % (174 mg, 0.34 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 195 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.07.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.23 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 2.36 (s, 3 H), 3.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H), 6.27 (s, 1 H), 6.52 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H), 6.64 – 6.76 (m, 1 H), 7.26 – 7.29 (m, 2 H), 7.37 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1 H), 7.42 (ddd, *J* = 8.4, 7.2, 1.3 Hz, 1 H), 7.69 – 7.76 (m, 2 H), 7.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.97 (s, 1 H), 8.01 (dt, *J* = 8.4, 0.9 Hz, 1 H).

¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 12.5 (CH₃), 21.8 (CH₃), 31.1 (C_{quart}), 45.3 (CH₂), 88.1 (C_{quart}),
92.2 (C_{quart}), 98.0 (CH), 103.7 (C_{quart}), 109.3 (CH), 111.4 (CH), 113.9 (CH), 120.6 (CH), 124.3 (CH), 126.0 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 130.3 (CH), 130.3 (C_{quart}), 130.8 (CH), 134.3 (C_{quart}),
134.8 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 150.8 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 511 (19), 510 (47, [M⁺]), 496 (19), 495 (59, $[C_{29}H_{23}N_2O_4S^+]$), 356 (31), 355 (23, $[C_{23}H_{19}N_2O_2^+]$), 342 (13), 341 (61, $[C_{23}H_{19}NO_2^+]$), 340 (100, $[C_{22}H_{16}N_2O_2^+]$), 312 (13), 311 (11), 284 (12), 283 (23, $[C_{19}H_9NO_2^+]$), 91 (10, $[C_7H_7^+]$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2965 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2870 (w), 2210 (w), 1694 (s), 1609 (s), 1578 (m), 1551 (m), 1512 (m), 1493 (w), 1472 (w), 1447 (m), 1416 (s), 1377 (s), 1360 (m), 1341 (m), 1298 (w), 1283 (m), 1269 (m), 1231 (m), 1190 (m), 1175 (s), 1144 (m), 1223 (s), 1096 (s), 1082 (s), 1036 (m), 1011 (w), 986 (w), 955 (m), 935 (w), 928 (w), 901 (w), 858 (w), 839 (w), 822 (m), 800 (m), 791 (m), 746 (s), 702 (m), 687 (m), 660 (s), 646 (w), 615 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 261 (31100), 333 (23500), 424 (17700).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 509 (0.85).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4000.

Analyse ber. für C₃₀H₂₆N₂O₄S (510.2): C 70.57, H 5.13, N 5.49, S 6.28; **gef.:** C 70.87, H 5.43, N 5.44, S 6.01.

6.4 Darstellung der coumarinbasierten Merocyanine 10

6.4.1 Allgemeine Vorschrift (AV3) für die Synthese der coumarinbasierten Merocyanine **10**

In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 1.00 Äq. Coumarintriflat in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details siehe Tabelle 34). Nach Zugabe von 1.00 oder 1.10 Äq. Alkin und 1.00 mmol NEt₃ (0.14 mL) wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.00 mmol des Nucleophils und 1 mL Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Mikrowellenreaktor 1 h lang bei 100 °C bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Eintrag	Coumarintriflat	Alkin	Amin	Ausbeute
1	294 mg (1.00 mmol)	112 mg (1.10 mmol)	90 uL (1.0 mmol)	184 mg
	6a	7a	Morpholin (9a)	(72 %)
	0a			10a
2	294 mg (1 00 mmol)	112 mg (1.10 mmol)	100 µL (1.00 mmol)	214 mg
	6a			(84 %)
	0a	7 a	ripendin (3b)	10b
3	294 mg (1.00 mmol) 6a	112 mg (1.10 mmol) 7a	85 μL (1.0 mmol) Pyrrolidin (9c)	190 mg
				(79 %)
				10c
4	294 mg (1.00 mmol) 6a	112 mg (1.10 mmol) 7a	170 μL (1.00 mmol) Dibutylamin (9d)	223 mg
				(75 %)
				10d
5	294 mg (1.00 mmol) 6a	112 mg (1.10 mmol) 7a	200 µL (1.00 mmol)	98 mg
			Dicyclohexylamin	(27 %)
			(9e)	10e
6	287 mg (0.98 mmol) 6a	112 mg (1.10 mmol) 7a	162 mg (0.98 mmol)	179 mg
			Prolinmethylester	(60 %)
			•HCI (9f)	10f
7	294 mg (1.00 mmol) 6a	75 mg (1.1 mmol)	00 ul (1.1 mmol)	114 mg
				(40 %)
		70	90	10g

Tabelle 34: Zusammenfassung der experimentellen Details zur Darstellung der coumarinbasierten Merocyanine**10**.

Eintrag	Coumarintriflat	Alkin	Amin	Ausbeute
8	204 mg (1.00 mgal)	73 mg (1 1 mmol)	85 ul (1.1 mmol)	100 mg
	6a	75 mg (1.1 mmor) 76	ος με (1.1 mmor)	(36 %)
	0a	75	30	10h
9	294 mg (1.00 mmol) 6a	112 mg (1.10 mmol) 7d	100 μL (1.00 mmol) 9b	256 mg
				(57 %)
				10i
	294 mg (1 00 mmol)	112 mg (1.10 mmol) 7d	85 μL (1.0 mmol) 9c	285 mg
10	6a			(90 %)
	<u>u</u>			10j
11	162 mg (0.5 mmol)	112 mg (1.10 mmol) 7 a	85 μL (1.0 mmol) 9c	95 mg
				(70 %)
	00	74		10k
	162 mg (0.5 mmol) 6b	112 mg (1.10 mmol) 7d	90 µL (1.0 mmol) 9a	110 mg
12				(61 %)
		14	Uu Uu	101
	365 mg (1.00 mmol)	112 mg (1.10 mmol) 7 a	90 µL (1.0 mmol) 9a	248 mg
13				(76 %)
		74	Ju	10m
14	247 mg (0.68 mmol) 6c	112 mg (1.10 mmol) 7a	85 μL (1.0 mmol) 9c	135 mg
				(64 %)
				10n
	294 mg (1.00 mmol) 6a	147 mg (1.00 mmol) 4-Nitrophenylacetylen	90 µL (1.0 mmol) 9a	318 mg
15				(84 %)
	•••	(7k)	•••	100
	294 mg (1.00 mmol) 6a	127 mg (1.00 mmol) 7h	90 μL (1.0 mmol) 9a	290 mg
16				(81 %)
				10p
17 18	294 mg (1.00 mmol) 6a 294 mg (1.00 mmol) 6a	160 mg (1.00 mmol) 7 q	90 μL (1.0 mmol) 9a	330 mg
				(84 %)
		- 9	•••	10q
		103 mg (1.00 mmol)	90 µL (1.0 mmol)	287 mg
		2-Pyridinylacetylene (7I)	9a	(86 %)
				10r
Eintrag	Coumarintriflat	Alkin	Amin	Ausbeute
---------	---------------------------------	--	-------------------------------	----------
		138 mg (1.00 mmol)		247 mg
19	294 mg (1.00 mmol)	4-	90 µL (1.0 mmol)	247 mg
	6a	a Chlorphenylacetylen 9a	9a	(67 %)
		(7m)		10s
20	294 mg (1.00 mmol)	112 mg (1.10 mmol)	90 µL (1.0 mmol) 9a	156 mg
				(47 %)
	6a	7d		10t
21	294 mg (1.00 mmol) 6a	158 mg (1.00 mmol)		
		 4- 90 μL (1.0 mmol ^tButylphenylacetylen 9a (7n) 	90 µL (1.0 mmol)	280 mg
			9a	(72 %)
				10u
22	294 mg (1.00 mmol) 6a	132 mg (1.00 mmol) 7e	90 μL (1.0 mmol) 9a	185 mg
				(51 %)
				10v
23	294 mg (1.00 mmol) 6a	145 mg (1.00 mmol) 7f	90 μL (1.0 mmol) 9a	331 mg
				(88 %)
				10w

6.4.2 Spektroskopische Daten Merocyanine 10

6.4.2.1 (E)-4-(2-Morpholinovinyl)-2H-chromen-2-on (10a)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 72 % (184 mg, 0.720 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 112 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.13.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.45 (t, *J* = 4.9 Hz, 4 H), 3.67 (t, *J* = 4.9 Hz, 4 H), 5.69 (d, *J* = 13.1 Hz, 1 H), 7.27-7.31 (m, 2 H), 6.23 (s, 1 H), 7.55 (td, *J* = 7.7, 7.2, 1.5 Hz, 1 H), 8.03-8.07 (m, 1 H), 7.74 (d, *J* = 13.1 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 65.7 (CH₂), 86.4 (CH), 96.0 (CH), 116.7 (CH), 118.8 (C_{quart}), 123.5 (CH), 124.8 (CH), 131.3 (CH), 148.0 (CH), 151.8 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 257 (39, [M⁺]), 215 (20), 214 (32), 172 (15), 171 (100, [C₁₁H₇O_{2⁺]), 170 (10), 155 (13), 144 (13), 115 (25), 91 (14).}

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2967 (w), 2901 (w), 2862 (w), 1697 (s), 1620 (s), 1593 (s), 1549 (m), 1445 (m), 1395 (m), 1319 (m), 1258 (m), 1225 (s), 1182 (s), 1121 (s), 1072 (m), 1020 (s), 962 (m), 924 (s), 885 (m), 870 (m), 843 (m), 808 (m), 783 (w), 743 (s), 702 (m), 648 (s), 633 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 267 (15900), 331 (9700), 382 (17500).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 456.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4200.

Analyse ber. für C₁₅H₁₅NO₃ (257.1): C 70.02, H 5.88, N 5.44; gef.: C 69.76, H 5.86, N 5.15.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 84 % (214 mg, 0.840 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 154 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.21.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.58 (d, *J* = 7.9 Hz, 6 H), 3.43 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 5.62 (d, *J* = 13.0 Hz, 1 H), 6.17 (s, 1 H), 7.27 (ddd, *J* = 7.1, 3.7, 2.4 Hz, 2 H), 7.53 (td, *J* = 7.5, 7.1, 1.5 Hz, 1 H), 7.74 (d, *J* = 13.0 Hz, 1 H), 8.05 (dd, *J* = 8.4, 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 23.7 (CH₂), 25.3 (CH₂), 25.4 (CH₂), 85.0 (CH), 94.4 (CH), 116.7 (CH), 118.9 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.7 (CH), 131.1 (CH), 148.3 (CH), 152.0 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 255 (52, $[M^+]$), 226 (16), 214 (12, $[C_{14}H_{16}NO^+]$), 213 (65, $[C_{13}H_{11}NO_2^+]$), 212 (70), 198 (14, $[C_{14}H_{16}N^+]$), 185 (23, $[C_{11}H_7NO_2^+]$), 172 (19), 171 (100, $[C_{11}H_7O_2^+]$), 145 (16, $[C_9H_5O_2^+]$), 144 (23), 131 (14), 115 (37), 85 (16), 84 (35), 71 (11), 57 (15), 56 (15), 55 (11), 43 (14), 41 (14).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3030 (w), 2938 (w), 2853 (w), 1674 (w), 1612 (m), 1603 (m), 1582 (s), 1533 (m), 1506 (w), 1461 (m), 1441 (w), 1396 (m), 1352 (w), 1317 (w), 1302 (m), 1281 (w), 1258 (w), 1234 (s), 1206 (m), 1175 (s), 1126 (w), 1117 (m), 1078 (w), 1063 (w), 1036 (w), 1022 (w), 997 (w), 980 (w), 955 (w), 924 (m), 899 (w), 841 (m), 796 (w), 748 (s), 710 (w), 698 (w), 627 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 272 (16100), 320 (7700), 395 (17900).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 454.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3300.

Analyse ber. für C₁₆H₁₇NO₂ (255.1): C 75.27, H 6.71, N 5.49; gef.: C 74.99, H 6.77, N 5.20.

6.4.2.3 (*E*)-4-[2-(Pyrrolidin-1-yl)vinyl]-2*H*-chromen-2-on (**10c**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 79 % (190 mg, 0.790 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 168 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.18.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.91 (s, 4 H), 3.43 (s, 4 H), 5.33 (d, *J* = 12.8 Hz, 1 H), 6.14 (s, 1 H), 7.27-7.29 (m, 2 H), 7.53 (td, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1 H), 7.98 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 8.02 (d, *J* = 12.8 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 24.7 (CH₂), 86.1 (CH), 94.2 (CH) 116.7 (CH), 118.8 (C_{quart}), 123.5 (CH), 124.5 (CH), 131.2 (CH), 145.4 (CH), 151.6 (C_{quart}), 153.6 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/z (%)):** 242 (13), 241 (67, [M⁺]), 213 (13, [C₁₃H₁₁NO₂⁺]), 212 (32), 199 (49), 198 (22), 185 (23, [C₁₁H₇NO₂⁺]), 184 (10, [C₁₃H₁₄N⁺]), 172 (19), 171 (100, [C₁₁H₇O₂⁺]), 144 (18), 115 (30), 70 (17, [C₄H₈N⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3030 (w), 2967 (w), 2880 (w), 1678 (m), 1611 (m), 1601 (m), 1574 (m), 1525 (m), 1472 (w), 1449 (m), 1377 (m), 1331 (m), 1315 (m), 1288 (m), 1233 (m), 1180 (s), 1128 (m), 1063 (m), 1036 (m), 955 (w), 928 (s), 862 (m), 827 (m), 762 (s), 714 (m), 656 (m), 606 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 273 (29300), 319 (12400), 403 (34000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 458.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3000.

Analyse ber. für C₁₅H₁₅NO₂ (241.1): C 74.67, H 6.27, N 5.81; gef.: C 74.56, H 6.29, N 5.69.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 75 % (223 mg, 0.750 mmol) Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 65 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.39.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 0.92 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H), 1.26-1.36 (m, 4 H), 1.55 (p, *J* = 7.5 Hz, 4 H), 3.26-3.38 (m, 4 H), 5.44 (d, *J* = 13.0 Hz, 1 H), 6.17 (s, 1 H), 7.27-7.30 (m, 2 H), 7.52-7.55 (m, 1 H), 7.79 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H), 7.96 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 13.7 (CH₃), 19.5 (CH₂), 84.6 (CH), 94.2 (CH), 116.7 (CH), 118.8 (C_{quart}), 123.5 (CH), 124.4 (CH), 131.1 (CH), 148.4 (CH), 151.8 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 300 (18), 299 (79, $[M^+]$), 270 (24, $[C_{17}H_{20}NO_2^+]$), 257 (16), 256 (49, $[C_{16}H_{18}NO_2^+]$), 242 (17, $[C_{15}H_{16}NO_2^+]$), 229 (10), 228 (51), 215 (26), 214 (100), 200 (16), 198 (15), 186 (21), 183 (23), 173 (32), 172 (26), 171 (71, $[C_{11}H_7O_2^+]$), 170 (12), 160 (29), 155 (12), 149 (14), 145 (16, $[C_9H_5O_2^+]$), 144 (16), 141 (11, $[C_9H_{19}N^+]$), 140 (67), 131 (16), 128 (13, $[C_8H_{18}N^+]$), 127 (14), 115 (39), 112 (11), 86 (15), 84 (22), 57 (29), 44 (11), 41 (22).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3080 (w), 2955 (w), 2928 (w), 2870 (w), 1672 (m), 1605 (s), 1578 (s), 1522 (s), 1458 (m), 1437 (w), 1396 (m), 1335 (w), 1311 (m), 1298 (m), 1275 (w), 1240 (m), 1207 (m), 1182 (s), 1125 (m), 1063 (m), 978 (w), 928 (m), 955 (w), 880 (w), 866 (w), 845 (m), 791 (w), 756 (s), 716 (w), 706 (w), 637 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 273 (16900), 318 (7200), 400 (20500).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 453.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 2900.

Analyse ber. für C₁₉H₂₅NO₂ (299.2): C 76.22, H 8.42, N 4.68; gef.: C 76.02, H 8.24, N 4.39.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 27 % (98 mg, 0.27 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 210 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1): 0.44.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.16-1.29 (m, 3 H), 1.35-1.49 (m, 4 H), 1.59- 1.67 (m, 10 H), 1.73-1.78 (d, *J* = 12.7 Hz, 5 H), 5.65 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H), 6.25 (s, 1 H), 7.24-7.35 (m, 2 H), 7.54 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.71 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H), 8.04 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 23.9 (CH₂), 24.7 (CH₂), 25.4 (CH₂), 56.0 (CH), 84.7 (CH), 94.1 (CH), 116.7 (CH), 119.0 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.7 (CH), 131.1 (CH), 143.9 (CH), 151.8 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 352 (29), 351 (96, $[M^+]$), 270 (18), 269 (31), 268 (94, $[C_{17}H_{18}NO_2^+]$), 242 (16), 241 (89), 240 (11), 226 (24), 212 (22), 205 (13), 204 (54), 199 (13), 198 (23), 192 (54), 188 (15), 187 (10), 186 (41), 185 (16, $[C_{11}H_7NO_2^+]$), 173 (14), 172 (13), 171 (66, $[C_{11}H_7O_2^+]$), 170 (16), 162 (12), 161 (60), 160 (100), 159 (28), 158 (10, $[C_{10}H_6O_2^+]$), 131 (18), 122 (11), 115 (35), 110 (92, $[C_7H_{12}N^+]$), 83 (49), 81 (12), 55 (62), 41 (35).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3084 (w), 2932 (w), 2853 (s), 1692 (m), 1676 (m), 1603 (m), 1574 (s), 1533 (s), 1439 (w), 1408 (w), 1350 (w), 1331 (w), 1310 (s), 1269 (w), 1248 (m), 1227 (m), 1179 (m), 1148 (m), 1121 (m), 1080 (w), 1065 (m), 1020 (w), 980 (m), 922 (m), 893 (m), 878 (m), 853 (m), 837 (w), 781 (w), 754 (s), 714 (m), 654 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 275 (22400), 318 (9000), 406 (28600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 460.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 2900.

Analyse ber. für C₂₃H₂₉NO₂ (351.2): C 78.59, H 8.32, N 3.99; gef.: C 78.35, H 8.03, N 3.96.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 60 % (179 mg, 0.600 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 117 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.11.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 1.81-2.11 (m, 3 H), 2.24 (m, 1 H), 3.37-3.58 (m, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 4.53 (d, *J* = 6.7, 1 H), 5.43 (d, *J* = 13.1 Hz, 1 H), 6.19 (s, 1 H), 7.31 (ddd, *J* = 8.2, 6.6, 1.3 Hz, 2 H), 7.56 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.97 (d, *J* = 13.1 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 23.2 (CH₂), 23.3 (CH₂), 29.6 (CH₂), 52.3 (CH₃), 87.8 (CH),
96.3 (CH), 116.7 (CH), 116.8 (CH), 118.7 (C_{quart}), 123.7 (CH), 124.5 (CH), 131.4 (CH), 145.1 (CH), 151.5 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 172.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 299 (26, [M]⁺), 241 (17), 240 (100, [C₁₅H₁₄NO₂⁺]), 212 (13), 171 (21, [C₁₁H₇O₂⁺]), 115 (11).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3088 (w), 3028 (w), 2957 (w), 2874 (w), 1732 (m), 1678 (m), 1614 (m), 1605 (m), 1582 (s), 1537 (s), 1481 (w), 1447 (w), 1435 (w), 1377 (m), 1354 (w), 1333 (m), 1317 (m), 1300 (s), 1260 (m), 1231 (m), 1209 (m), 1180 (s), 1128 (m), 1088 (m), 1061 (m), 1038 (m), 980 (m), 928 (m), 903 (w), 876 (m), 851 (m), 833 (w), 785 (w), 760 (s), 743 (w), 710 (m), 653 (w), 609 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 269 (12900), 319 (7500), 387 (12600).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 545.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 7500.

Analyse ber. für C₁₇H₁₇NO₄ (299.3): C 68.22, H 5.72, N 4.68; gef.: C 67.92, H 5.71, N 4.43.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 40 % (114 mg, 0.400 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 128 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H), 1.70 (h, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.81-2.04 (m, 4 H), 2.39 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 3.57 (t, *J* = 6.7 Hz, 4 H), 6.00 (s, 1 H), 7.07-7.21 (m, 2 H), 7.30-7.40 (m, 1 H), 7.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 13.8 (CH₃), 20.4 (CH₂), 24.6 (CH₂), 26.4 (CH₂), 36.1 (CH₂), 45.7 (CH₂), 47.0 (CH₂), 99.0 (CH), 102.7 (CH), 118.2 (CH), 120.8 (C_{quart}), 122.9 (CH), 124.1 (CH), 130.4 (CH), 138.2 (C_{quart}), 152.7 (C_{quart}), 158.0 (C_{quart}), 166.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 283 (11, [M⁺]), 214 (17), 213 (100, $[C_{14}H_{13}O_2^+]$), 186 (20), 184 (12, $[C_{12}H_8O_2^+]$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3102 (w), 2963 (w), 2870 (w), 1651 (m), 1603 (m), 1566 (m), 1462 (m), 1423 (m), 1371 (m), 1335 (w), 1312 (w), 1279 (m), 1252 (m), 1225 (m), 1194 (w), 1171 (m), 1117 (m), 1096 (w), 1043 (w), 999 (w), 957 (m), 918 (w), 899 (w), 876 (w), 843 (w), 826 (m), 754 (s), 741 (m), 702 (w), 689 (w), 667 (w), 644 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 258 (13000), 355 (21000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 425.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4600.

Analyse ber. für C₁₈H₂₁NO₂ (283.2): C 76.30, H 7.47, N 4.94; gef.: C 76.47, H 7.31, N 4.74.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 36 % (100 mg, 0.360 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 105 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.81-0.90 (m, 2 H), 0.97-1.04 (m, 2 H), 1.76 (tt, *J*=8.4, 5.1, 1 H), 1.88 (p, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.98 (p, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 3.58 (td, *J* = 6.8 Hz, 4.8 Hz, 4 H), 5.95 (s, 1 H), 7.08 (dd, *J* = 8.2 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 7.15 (ddd, *J* = 8.2 Hz, 7.1 Hz, 1.3 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, *J* = 8.4 Hz, 7.1 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.70 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1.6 Hz, 1 H), 7.78 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 6.6 (CH₂), 14.3 (CH), 24.6 (CH₂), 26.5 (CH₂), 45.7 (CH₂), 46.9 (CH₂), 98.2 (CH), 101.0 (CH), 118.0 (CH), 121.1 (C_{quart}), 122.9 (CH), 124.2 (CH), 130.3 (CH), 138.1 (C_{quart}), 152.5 (C_{quart}), 158.3 (C_{quart}), 166.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 281 (12, [M⁺]), 212 (16), 211 (100, [C₁₄H₁₁O₂⁺]), 184 (21), 43 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3007 (w), 2969 (w), 2874 (w), 1651 (m), 1603 (m), 1566 (m), 1466 (m), 1420 (m), 1391 (m), 1364 (m), 1315 (w), 1271 (m), 1252 (m), 1225 (s), 1206 (m), 1169 (m), 1123 (m), 1115 (m), 1092 (m), 1053 (m), 995 (m), 953 (m), 916 (w), 866 (m), 856 (m), 835 (m), 822 (m), 762 (s), 713 (w), 696 (w), 671 (w), 624 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 260 (11100), 360 (16200).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 425.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4200.

Analyse ber. für C₁₈H₁₉NO₂ (281.1): C 76.84, H 6.81, N 4.98; gef.: C 76.58, H 7.31, N 4.76.

6.4.2.9 (E)-4-[2-Phenyl-2-(piperidin-1-yl)vinyl]-2H-chromen-2-on (10i)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 57 % (256 mg, 0.570 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 101 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 3:1): 0.16.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.59 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H), 3.18 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 4.87 (s, 1 H), 5.72 (s, 1 H), 7.25-7.31 (m, 3 H), 7.34 (ddd, J = 8.0, 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.43-7.48 (m, 3 H), 7.56 (ddd, *J* = 8.0, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.02 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 23.9 (CH₂), 25.2 (CH₂), 48.9 (CH₂), 92.5 (CH), 106.4 (CH), 116.6 (CH), 119.7 (C_{quart}), 123.9 (CH), 124.9 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 131.3 (CH), 135.7 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 159.1 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 332 (17), 331 (73, $[M^+]$), 330 (44), 303 (10, $[C_{20}H_{17}NO_2^+]$), 302 (17), 290 (12), 289 (54, $[C_{19}H_{15}NO_2^+]$), 288 (45, $[C_{21}H_{21}N^+]$), 274 (12, $[C_{20}H_{20}N^+]$), 260 (11), 247 (40, $[C_{17}H_{11}O_2^+]$), 246 (100), 219 (21), 218 (70), 210 (12), 202 (10), 191 (14), 190 (19), 189 (81), 188 (86), 187 (15), 165 (12), 163 (13), 149 (12), 115 (10), 109 (21), 105 (40), 104 (13), 95 (19), 94 (14), 85 (10), 84 (21), 77 (20), 57 (11), 41 (10).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3055 (w), 2932 (w), 2851 (w), 2812 (w), 1694 (m), 1678 (m), 1580 (m), 1566 (m), 1553 (m), 1485 (w), 1466 (w), 1371 (w), 1315 (w), 1258 (w), 1221 (m), 1177 (m), 1157 (w), 1115 (m), 1076 (w), 1059 (w), 1032 (w), 1009 (w), 932 (m), 866 (w), 853 (m), 812 (w), 779 (w), 768 (m), 756 (s), 735 (m), 698 (m), 652 (w), 621 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 256 (14300), 317 (7800), 395 (13000).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 469.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4000.

Analyse ber. für C₂₂H₂₁NO₂ (331.2): C 79.73, H 6.39, N 4.23; gef.: C 79.74, H 6.36, N 4.04.

6.4.2.10 (E)-4-[2-Phenyl-2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]-2H-chromen-2-on (10j)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 90 % (285 mg, 0.900 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 101 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.91 (s, 4 H), 3.29 (s, 4 H), 4.71 (s, 1 H), 5.46 (s, 1 H), 7.22 (dd, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 1 H), 7.29-7.35 (m, 3 H), 7.49-7.54 (m, 4 H), 8.08 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 24.8 (CH₂), 24.9 (CH₂) 87.9 (CH), 101.9 (CH), 116.7 (CH), 119.7 (C_{quart}), 123.7 (CH), 124.6 (CH), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 131.0 (CH), 136.5 (C_{quart}), 150.1 (C_{quart}), 153.1 (C_{quart}), 157.0 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 317 (35, [M⁺]), 316 (10), 288 (11), 276 (12), 275 (61, [C₁₈H₁₃NO₂⁺]), 274 (30, [C₂₀H₁₉N⁺]), 247 (16, [C₁₇H₁₁O₂⁺]), 189 (13), 105 (100), 77 (37).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 2970 (w), 1674 (s), 1601 (w), 1576 (w), 1549 (w), 1522 (s), 1470 (m), 1445 (m), 1427 (m), 1404 (m), 1341 (m), 1325 (m), 1310 (m), 1273 (w), 1229 (m), 1179 (s), 1140 (w), 1126 (w), 1111 (w), 1074 (w), 1055 (w), 1039 (w), 1026 (w), 1001 (w), 978 (w), 932 (m), 908 (w), 866 (w), 837 (m), 758 (s), 741 (m), 698 (m), 650 (w), 623 (m), 611 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 266 (16300), 312 (9400), 403 (21200).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 499.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4800.

HRMS ber. für C₂₁H₁₉NO₂+H⁺: 318.1489; gef.: 318.1491.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 70 % (95 mg, 0.70 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 192 °C (Zersetzung).

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.16.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 2.00-2.04 (m, 4 H). 3.42 (s, 4 H), 3.85 (s, 3 H), 5.18 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H), 5.98 (s, 1 H), 7.02-6.54 (m, 2 H), 7.54 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H), 7.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, CDCI₃):** δ 25.4 (CH₂), 55.8 (CH₃), 87.5 (CH), 94.8 (CH), 101.0 (CH), 111.7 (CH), 112.8 (C_{quart}), 124.9 (CH), 143.2 (CH), 152.2 (C_{quart}), 155.9 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3076 (w), 2934 (w), 2872 (w), 1682 (m), 1609 (s), 1574 (s), 1558 (m), 1522 (s), 1512 (m), 1477 (m), 1452 (m), 1429 (m), 1379 (s), 1350 (m), 1327 (m), 1279 (s), 1231 (s), 1211 (m), 1177 (m), 1157 (s), 1130 (s), 1113 (m), 1061 (m), 1026 (s), 984 (m), 930 (w), 897 (m), 868 (m), 841 (m), 827 (s), 799 (m), 768 (s), 748 (m), 733 (m), 712 (m), 667 (m), 646 (m), 633 (w). 608 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm] (*ε* [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 255 (10900), 330 (15500), 395 (20800).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 434.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 2300.

HRMS ber. für C₁₆H₁₇NO₃+H⁺: 272.1281; gef.: 272.1282.





Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 61 % (110 mg, 0.610 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 166 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.20.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 3.05-3.08 (m, 4 H), 3.76-3.79 (m, 4 H), 3.86 (s, 3 H), 5.27 (d, J = 0.9 Hz, 1 H), 5.53 (s, 1 H), 6.75 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 6.84 (dd, J = 8.8, 2.6 Hz, 1 H), 7.25 (d, J = 1.7 Hz, 1 H), 7.37-7.29 (m, 3 H), 7.70 (d, J = 8.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 49.1 (CH₂), 55.8 (CH₃), 66.8 (CH₂), 96.6 (CH), 101.0 (CH), 108.9 (CH), 112.0 (CH), 113.8 (C_{quart}), 125.7 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 135.1 (C_{quart}), 151.8 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 158.5 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 364 (24), 363 (84, [M⁺]), 362 (23), 322 (19), 321 (100), 320 (77), 319 (10), 304 (16), 292 (12), 291 (10), 290 (23), 278 (15), 277 (61, [C₁₈H₁₃O₃⁺]), 276 (61), 178 (12), 117 (16).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 2957 (w), 1895 (w), 2847 (w), 1694 (s), 1445 (m), 1611 (m), 1599 (m), 1585 (m), 1558 (m), 1539 (m), 1504 (m), 1495 (w),1387 (m), 1369 (m), 1344 (m), 1321 (w), 1277 (m), 1261 (m), 1209 (s), 1188 (w), 1144 (m),1115 (s), 1067 (w),1018 (m), 982 (m), 922 (m), 907 (w), 876 (m), 843 (m), 822 (m), 799 (m), 773 (s), 760 (w), 735 (m), 700 (m), 685 (w), 664 (m), 633 (w), 604 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 249 (14600), 339 (19300).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 431.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 6300.

HRMS ber. für $C_{22}H_{21}NO_4H^+$: 364.1543; gef.: 364.1543.

```
6.4.2.13 (E)-7-(Diethylamino)-4-(2-morpholinovinyl)-2H-chromen-2-on (10m)
```



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 76 % (248 mg, 0.760 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 123 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.15.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.12 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 3.36-3.44 (m, 8 H), 3.66 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 5.58 (d, *J* = 13.2 Hz, 1 H), 5.88 (s, 1 H), 6.41 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.60 (dd, *J* = 9.2, 2.6 Hz, 1 H), 7.58 (d, *J* = 13.3 Hz, 1 H), 7.74 (d, *J* = 9.1 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 12.4 (CH₃), 43.9 (CH₂), 44.0 (CH₂) 65.7 (CH₂), 87.2 (CH), 91.6 (CH), 97.0 (CH), 107.3 (C_{quart}), 107.9 (CH), 125.7 (CH), 147.1 (CH), 149.9 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2970 (w), 2895 (w), 2855 (w), 1668 (m), 1601 (s), 1558 (s), 1516 (m), 1385 (m), 1354 (m), 1327 (m), 1296 (m), 1223 (m), 1198 (m), 1163 (m), 1136 (m), 1111 (m), 1069 (m), 1015 (m), 949 (w), 901 (w), 864 (w), 824 (m), 795 (m), 714 (w), 640 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 262 (11600), 372 (20800).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 459.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 5200.

HRMS ber. für C₁₉H₂₄N₂O₃+H⁺: 329.1860; gef.: 329.1863.

6.4.2.14 (E)-7-(Diethylamino)-4-[2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]-2H-chromen-2-on (10n)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 64 % (135 mg, 0.640 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 182 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.07.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ 1.11 (t, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.90 (t, J = 5.7 Hz, 4 H), 3.39 (q, J = 7.0 Hz, 8 H), 5.21 (d, J = 12.9 Hz, 1 H), 5.79 (s, 1 H), 6.39 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 6.60 (dd, J = 9.1, 2.7 Hz, 1 H), 7.67 (d, J = 9.1 Hz, 1 H), 7.87 (d, J = 12.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 12.4 (CH₃), 24.8 (CH₂), 43.9 (CH₂), 86.5 (CH), 90.0 (CH), 97.0 (CH), 107.3 (C_{quart}), 107.8 (CH), 125.4 (CH), 144.3 (CH), 149.8 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 156.0 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 313 (19), 312 (100, $[M^+]$), 311 (13), 298 (14), 297 (71, $[C_{19}H_{24}N_2O^+]$), 283 (10, $[C_{17}H_{19}N_2O_2^+]$), 270 (22, $[C_{16}H_{18}N_2O_2^+]$), 269 (28), 255 (19, $[C_{17}H_{23}N_2^+]$), 242 (38, $[C_{15}H_{16}NO_2^+]$), 228 (11), 198 (11), 156 (12), 148 (14), 134 (10), 120 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3084 (w), 3034 (w), 2970 (w), 2934 (w), 2872 (w), 2857 (w), 1680 (m), 1601 (s), 1557 (s), 1512 (m), 1504 (m), 1474 (m), 1452 (m), 1427 (w), 1406 (m), 1375 (s), 1329 (m), 1315 (m), 1281 (s), 1227 (s), 1196 (m), 1179 (m), 1165 (m), 1134 (s), 1117 (m), 1094 (m), 1078 (m), 1061 (m), 1038 (w), 1016 (m), 982 (w), 962 m(w),926 (w), 899 (m), 881 (w), 866 (m), 820 (m), 802 (m), 770 (m), 737 (m), 712 (m), 694 (w), 671 (m), 658 (m), 635 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 263 (16300), 381 (51600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 446 (0.01).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3800.

Analyse ber. für C₁₉H₂₄N₂O₂ (312.2): C 73.05, H 7.74, N 8.97; gef.: C 72.83, H 7.83, N 8.69.

6.4.2.15 (*E*)-4-[2-Morpholino-2-(4-nitrophenyl)vinyl]-2*H*-chromen-2-on (**10o**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 84 % (318 mg, 0.840 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 204 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.24.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.07 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H), 3.69 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H), 5.14 (s, 1 H), 5.89 (s, 1 H), 7.32 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.38 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1 H), 7.60 (d, *J* = 8.6 Hz, 3 H), 8.05 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1 H), 8.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 48.6 (CH₂), 65.7 (CH₂), 96.8 (CH), 110.2 (CH), 116.7 (CH), 119.3 (C_{quart}), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (CH), 131.2 (CH), 131.9 (CH), 141.9 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 379 (11), 378 (47, $[M^+]$), 377 (13), 361 (36), 337 (12, $[C_{19}H_{17}N_2O_4^+]$), 336 (65), 335 (100, $[C_{19}H_{14}N_2O_4^+]$), 331 (10), 319 (21), 305 (10), 293 (18), 292 (88, $[C_{17}H_{10}NO_4^+]$), 291 (12), 273 (10), 265 (20), 247 (11), 246 (48, $[C_{17}H_{10}O_2^+]$), 245 (11, $[C_{13}H_{13}N_2O_3^+]$), 234 (10), 218 (16), 190 (13), 189 (45), 163 (11), 162 (17), 150 (27), 116 (10), 115 (11), 109 (10).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 2972 (w), 2957 (w), 2922 (w), 2897 (w), 2857 (w), 2833 (w), 2359 (w), 1694 (m), 1680 (m), 1601 (m), 1574 (m), 1549 (m), 1516 (m), 1493 (w), 1492 (w), 1449 (m), 1402 (w), 1379 (w), 1350 (m), 1333 (w), 1315 (w), 1298 (w), 1265 (m), 1258 (w), 1225 (m), 1211 (m), 1188 (m), 1161 (w), 1142 (w), 1123 (m), 1103 (m), 1067 (w), 1032 (m), 1016 (m), 962 (w), 939 (m), 905 (m), 879 (m), 848 (s), 827 (m), 810 (m), 777 (m), 761 (m), 738 (s), 719 (m), 696 (m), 667 (s), 646 (m), 621 (s).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 266 (19500), 331 (12100).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 415.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 6100.

Analyse ber. für C₂₁H₁₈N₂O₅ (378.1): C 66.66, H 4.80, N 7.40; gef.: C 66.49, H 4.81, N 7.21.

6.4.2.16 (E)-4-[1-Morpholino-2-(2-oxo-2H-chromen-4-yl)vinyl]benzonitril (10p)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 81 % (290 mg, 0.810 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 187 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.27.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.07 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 3.69 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 5.08 (s, 1 H), 5.85 (s, 1 H), 7.31 (dd, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 1 H), 7.37 (ddd, *J* = 8.3, 7.4, 1.2 Hz, 1 H), 7.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.60 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.04 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 49.0 (CH₂), 66.2 (CH₂), 96.7 (CH), 110.3 (CH), 112.4 (C_{quart}), 117.1 (CH), 118.9 (C_{quart}), 119.8 (C_{quart}), 124.6 (CH), 125.9 (CH), 131.1 (CH), 132.3 (CH), 133.5 (CH), 140.5 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}), 156.8 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 359 (16), 358 ([M]⁺, 63), 357 (22), 317 (14), 316 (70), 315 (83, $[C_{20}H_{14}N_2O_2^+])$, 300 (10, $[C_{19}H_{12}N_2O_2^+]$), 299 (28), 287 (11,), 286 (11, $[C_{18}H_{10}N_2O_2^+]$), 285 (15), 273 (23), 272 (100, $[C_{18}H_{10}NO_2^+]$), 271 (25), 252 (24), 244 (10), 243 (14), 216 (15), 214 (22), 190 (11), 142 (25), 130 (58), 115 (11), 102 (22, $[C_7H_4N^+]$).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3053 (w), 2999 (w), 2972 (w), 2953 (w), 2907 (w), 2886 (w), 2226 (w), 1701 (s), 1686 (m), 1607 (m), 1566 (s), 1551 (s), 1504 (m), 1449 (m), 1396 (m), 1373 (m), 1360 (w), 1317 (m), 1275 (w), 1261 (m), 1229 (s), 1211 (m), 1188 (s), 1163 (m), 1142 (w), 1111 (s), 1067 (m), 1028 (m), 1016 (m), 941 (m), 934 (m), 908 (s), 876 (s), 860 (s), 845 (m), 835 (m), 810 (m), 792 (w), 750 (s), 739 (m), 723 (m), 698 (m), 667 (s), 654 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 251 (23700), 326 (11900), 367 (10500).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 468.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 5900.

Analyse ber. für $C_{22}H_{18}N_2O_3$ (358.1): C 73.73, H 5.06, N 7.82; gef.: C 73.70, H 5.06, N 7.76.

6.4.2.17 Methyl-(E)-4-[1-morpholino-2-(2-oxo-2H-chromen-4-yl)vinyl]benzoat (10q)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 84 % (330 mg, 0.840 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 191 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.16.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.09 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 3.69 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 3.86 (s, 3 H), 5.05 (s, 1 H), 5.83 (s, 1 H), 7.30 (dd, *J* = 8.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.37 (ddd, *J* = 8.3, 7.4, 1.2 Hz, 1 H), 7.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.59 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.05 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 48.9 (CH₂), 52.8 (CH₃), 66.2 (CH₂), 96.0 (CH), 109.7 (CH), 117.1 (CH), 119.9 (C_{quart}), 124.5 (CH), 125.8 (CH), 130.5 (CH), 130.8 (C_{quart}), 132.2 (CH), 140.4 (C_{quart}), 151.6 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}), 157.6 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}), 166.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 392 (16), 391 (61, $[M^+]$), 390 (20), 377 (10), 376 (44, $[C_{22}H_{18}NO_5^+]$), 374 (10), 360 (12, $[C_{22}H_{18}NO_4^+]$), 350 (12, $[C_{21}H_{20}NO_4^+]$), 349 (57), 348 (64, $[C_{21}H_{17}NO_4^+]$), 332 (28, $[C_{21}H_{18}NO_3^+]$), 318 (12), 306 (18), 305 (72, $[C_{19}H_{13}O_4^+]$), 304 (15), 246 (10, $[C_{14}H_{16}NO_3^+]$), 218 (16), 202 (10), 189 (25), 175 (21), 164 (12), 163 (100), 144 (10), 137 (11), 135 (14, $C_8H_7O_2^+]$), 115 (11), 109 (17), 103 (10), 95 (10), 94 (11).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3065 (w), 2968 (w), 2949 (w), 2895 (w), 2855 (w), 2824 (w), 1719 (s), 1701 (s), 1697 (s), 1680 (m), 1649 (w), 1626 (w), 1607 (m), 1570 (m), 1545 (m), 1535 (m), 1502 (m), 1490 (w), 1477 (w), 1460 (w), 1445 (m), 1422 (m), 1406 (m), 1379 (m), 1368 (m), 1315 (m), 1288 (m), 1277 (s), 1258 (m), 1227 (s), 1213 (m), 1177 (s), 1142 (w), 1111 (s) 876 (m), 1101 (s), 1067 (m), 1026 (m), 1016 (m), 982 (w), 959 (w), 934 (m), 908 (m), v851 (m), 813 (m), 775 (m), 742 (s), 715 (m), 698 (m), 665 (m), 652 (m), 644 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 254 (24900), 318 (12000), 372 (12100).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 460.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 5100.

Analyse ber. für C₂₃H₂₁NO₅ (391.1): C 70.58, H 5.41, N 3.58; **gef.:** C 70.63, H 5.42, N 3.49.

6.4.2.18 (E)-4-[2-Morpholino-2-(pyridin-2-yl)vinyl]-2H-chromen-2-on (10r)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 86 % (287 mg, 0.860 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 175 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.20.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.10 (t, *J* = 4.9 Hz, 4 H), 3.70 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 5.08 (s, 1 H), 5.86 (s, 1 H), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.36 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.46 (dd, *J* = 7.8, 4.8 Hz, 1 H), 7.57-7.62 (m, 1 H), 7.75 (dt, *J* = 7.8, 2.1 Hz, 1 H), 8.03 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1 H), 8.44 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 8.62 (dd, *J* = 4.9, 1.7 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 48.4 (CH₂), 65.6 (CH₂), 96.3 (CH), 109.6 (CH), 116.5 (CH), 119.4 (C_{quart}), 123.9 (CH), 125.3 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.6 (CH), 137.3 (CH), 149.7 (CH), 150.2 (CH), 151.2 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 154.8 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 335 (17), 334 (75, $[M^+]$), 333 (54), 306 (13), 305 (10, $[C_{19}H_{16}N_2O_2^+]$), 293 (13, $[C_{18}H_{17}N_2O_2^+]$), 292 (70), 291 (82, $[C_{18}H_{14}N_2O_2^+]$), 290 (10), 289 (12), 278 (11), 277 (27, $[C_{18}H_{17}N_2O^+]$), 276 (10, $[C_{17}H_{12}N_2O_2^+]$), 275 (32), 263 (13), 262 (12, $[C_{16}H_{10}N_2O_2^+]$), 261 (17), 249 (23), 248 (100, $[C_{16}H_{10}NO_2^+]$), 247 (19), 220 (18), 192 (13), 191 (19), 123 (13), 118 (21), 115 (10), 110 (10), 109 (11), 106 (29), 105 (12), 95 (12), 78 (17, $[C_5H_4N^+]$).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3034 (w), 2967 (w), 2901 (w), 2855 (w), 2830 (w), 1690 (s), 1676 (s), 1603 (m), 1572 (m), 1555 (m), 1533 (s), 1474 (w), 1447 (m), 1423 (m), 1398 (w), 1369 (m), 1329 (w), 1315 (m), 1271 (m), 1248 (m), 1234 (s), 1213 (m), 1180 (s), 1167 (m), 1144 (w), 1115 (s), 1067 (m), 1015 (m), 991 (w), 959 (w), 941 (m), 905 (w), 872 (m), 856 (m), 837 (m), 816 (m), 766 (m), 750 (m), 714 (m), 698 (m), 667 (m), 650 (s), 629 (s).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 254 (12100), 334 (9200), 366 (9000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 455.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 5300.

HRMS ber. für C₂₀H₁₈N₂O₃+H⁺: 335.1390; gef.: 335.1389.

6.4.2.19 (E)-4-[2-(4-Chlorophenyl)-2-morpholinovinyl]-2H-chromen-2-on (10s)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 67 % (247 mg, 0.670 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 199 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.09 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 3.68 (*J* = 4.8 Hz, 4 H), 5.09 (s, 1 H), 5.78 (s, 1 H), 7.30 (d, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1 H), 7.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.36 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.59 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.03 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 48.5 (CH₂), 65.8 (CH₂), 95.1 (CH), 108.9 (CH), 116.7 (CH), 119.5 (C_{quart}), 124.0 (CH), 125.3 (CH), 129.4 (CH), 131.4 (CH), 131.7 (CH), 133.8 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 157.1 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}).

EI-MS (**70 eV**, **m/z** (%)): 367 (26, $[C_{21}H_{18}NO_3(^{35}CI)]$), 368 (9), 369 (9, $[C_{21}H_{18}NO_3(^{37}CI)]$), 325 (19), 324 (21, $[C_{19}H_{14}NO_2(^{35}CI)^+]$), 326 (9, $[C_{19}H_{14}NO_2(^{37}CI)^+]$), 316 (23), 281 (23, $[C_{17}H_{10}O_2(^{35}CI)^+]$), 282 (7), 283 (8, $[C_{17}H_{10}O_2(^{37}CI)^+]$), 141 (32), 139 (100), 111 (21), 57 (21), 43 (10).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3057 (w), 2957 (w), 2903 (w), 2860 (w), 2826 (w), 2764 (w), 2725 (w), 2687 (w), 2662 (w), 2389 (w), 1694 (m), 1680 (s), 1603 (w), 1555 (m), 1533 (s), 1485 (m), 1441 (m), 1410 (m), 1398 (m), 1368 (m), 1327 (w), 1315 (m), 1304 (w), 1260 (m), 1229 (s), 1211 (m), 1184 (s), 1140 (w), 1117 (s), 1107 (m), 1088 (m), 1065 (m), 1026 (m), 1013 (m), 976 (w), 961 (w), 941 (s), 907 (m), 872 (m), 860 (m), 845 (m), 829 (m), 804 (m), 777 (m), 764 (s), 746 (s), 718 (m), 698 (m), 667 (m), 648 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 256 (15600), 336 (11300), 372 (9700).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 434.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3800.

Analyse ber. für $C_{21}H_{18}CINO_3$ (367.1): C 68.57, H 4.93, N 3.81; gef.: C 68.19, H 4.92, N 3.68.

6.4.2.20 (E)-4-(2-Morpholino-2-phenylvinyl)-2H-chromen-2-on (10t)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 47 % (156 mg, 0.470 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 159 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1): 0.52.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.12 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 3.69 (t, J = 4.8 Hz, 4 H), 5.01 (s, 1 H), 5.76 (s, 1 H), 7.27 - 7.32 (m, 3 H), 7.35 (dd, *J* = 7.9, 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.43 - 7.47 (m, 3 H), 7.58 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.05 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ 48.3 (CH₂), 65.8 (CH₂), 94.1 (CH), 108.2 (CH), 116.6 (CH), 119.5 (C_{quart}), 124.0 (CH), 125.2 (CH), 129.3 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (CH), 135.0 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 158.6 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 334 (15), 333 (65, $[M^+]$), 332 (32), 316 (15), 304 (11, $[C_{20}H_{17}NO_2^+]$), 292 (10, $[C_{19}H_{18}NO_2^+]$), 291 (56), 290 (100, $[C_{19}H_{15}NO_2^+]$), 289 (10), 288 (12), 275 (11, $[C_{18}H_{13}NO_2^+]$), 274 (37), 262 (15), 261 (12, $[C_{17}H_{11}NO_2^+]$), 260 (23), 258 (10), 248 (17), 247 (77, $[C_{17}H_{11}O_2^+]$), 246 (27), 219 (11), 218 (17), 202 (16), 191 (20), 190 (16), 189 (35), 165 (14), 144 (10), 117 (23), 115 (16), 109 (14), 105 (42), 94 (13), 77 (23).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3055 (w), 2970 (w), 2864 (w), 2828 (w), 2729 (w), 1690 (s), 1678 (s), 1603 (m), 1578 (m), 1533 (s), 1445 (m), 1410 (m), 1369 (m), 1315 (m), 1258 (m), 1231 (s), 1213 (m), 1180 (s), 1115 (s), 1065 (w), 1030 (m), 1018 (m), 941 (m), 930 (m), 905 (w), 872 (m), 860 (m), 837 (w), 806 (m), 785 (m), 766 (s), 746 (m), 733 (m), 717 (m), 698 (m), 650 (m), 619 (s).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 259 (13700), 333 (9000), 375 (11000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 442.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 4000.

Analyse ber. für C₂₁H₁₉NO₃ (333.1): C 75.66, H 5.74, N 4.20; gef.: C 75.37, H 5.64, N 3.96.

6.4.2.21 (E)-4-{2-[4-(tert-Butyl)phenyl]-2-morpholinovinyl}-2H-chromen-2-on (10u)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 72 % (280 mg, 0.720 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 139 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1): 0.18.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.28 (s, 9 H), 3.12 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 3.68 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 4.99 (s, 1 H), 5.73 (s, 1 H), 7.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.28 (dd, *J* = 8.32, 1.2 Hz, 1 H), 7.34 (ddd, *J* = 8.3, 7.3, 1.3 Hz, 1 H), 7.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.57 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.04 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 31.0 (CH₃), 34.5 (C_{quart}), 48.4 (CH₂), 65.8 (CH₂), 94.0 (CH), 107.9 (CH), 116.6 (CH), 119.6 (C_{quart}), 123.9 (CH), 125.1 (CH), 126.0 (CH), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 132.0 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 152.2 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 390 (30), 389 (100, $[M^+]$), 388 (36), 372 (14), 348 (12, $[C_{23}H_{26}NO_2^+]$), 347 (48), 346 (43, $[C_{23}H_{23}NO_2^+]$), 333 (11), 332 (47, $[C_{21}H_{18}NO_3^+]$), 330 (24), 316 (10), 304 (14), 303 (41, $[C_{21}H_{19}O_2^+]$), 302 (15), 288 (18, 288), 287 (19), 273 (10), 260 (11), 202 (12), 173 (10), 161 (43), 158 (10, $[C_{10}H_6O_2^+]$), 144 (12), 130 (22), 115 (14), 57 (23), 56 (10), 43 (10), 41 (15).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2959 (w), 2903 (w), 2857 (w), 1701 (s), 1682 (m), 1605 (m), 1568 (m), 1541 (s), 1508 (m), 1489 (w), 1447 (m), 1393 (m), 1364 (m), 1333 (m), 1258 (m), 1229 (s), 1213 (m), 1177 (s), 1119 (s), 1067 (w), 1028 (m), 1015 (m), 930 (m), 907 (m), 874 (m), 845 (m), 829 (m), 800 (w), 779 (w), 760 (m), 748 (s), 721 (w), 700 (w), 656 (m), 619 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 271 (18400), 329 (9200), 378 (11800).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 426.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3000.

Analyse ber. für C₂₅H₂₇NO₃ (389.2): C 77.09, H 6.99, N 3.60; gef.: C 77.29, H 7.39, N 3.46.

6.4.2.22 (*E*)-4-[2-(4-Methoxyphenyl)-2-morpholinovinyl]-2*H*-chromen-2-on (**10v**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 51 % (185 mg, 0.510 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 145 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.14.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 3.12 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H), 3.68 (t, *J* = 4.6 Hz, 4 H), 3.78 (s, 3 H), 5.08 (s, 1 H), 5.70 (s, 1 H), 6.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.22 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.29 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.34 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.57 (ddd, *J* = 8.5, 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 8.04 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 48.9 (CH₂), 55.7 (CH₃), 66.3 (CH₂), 94.3 (CH), 108.2 (CH), 115.2 (CH), 117.1 (CH), 120.1 (C_{quart}), 124.4 (CH), 125.6 (CH), 127.2 (C_{quart}), 131.2 (CH), 132.0 (CH), 152.1 (C_{quart}), 153.5 (C_{quart}), 159.2 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 364 (23), 363 (100, $[M^+]$), 362 (32), 334 (13, $[C_{21}H_{19}NO_3^+]$), 332 (11, $[C_{21}H_{18}NO_3^+]$), 321 (44), 320 (60, $[C_{20}H_{18}NO_3^+]$), 304 (32), 292 (13), 291 (11, $[C_{18}H_{13}NO_3^+]$), 290 (22), 288 (10), 278 (14), 277 (51, $[C_{18}H_{13}O_3^+]$), 276 (17), 262 (12, $[C_{17}H_{10}O_3^+]$), 234 (17), 205 (15), 189 (12), 178 (15), 176 (13), 152 (11), 149 (11), 147 (17), 135 (43), 132 (10), 121 (11), 43 (25).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 3030 (w), 3007 (w), 2957 (w), 2930 (w), 2901 (w), 2852 (w), 2835 (w), 1681 (s), 1607 (m), 1578 (m), 1549 (s), 1531 (m), 1510 (m), 1489 (w), 1440 (m), 1396 (w), 1373 (w), 1360 (w), 1333 (w), 1317 (w), 1294 (w), 1260 (m), 1244 (m), 1229 (s), 1209 (m), 1186 (s), 1172 (m), 1161 (m), 1128 (w), 1109 (s), 1066 (w), 1022 (m), 1001 (w), 989 (w), 937 (m), 907

204
(m), 876 (m), 860 (m), 841 (m), 831 (m), 800 (m), 754 (s), 752 (s), 739 (w), 723 (w), 706 (w), 692 (w), 656 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 276 (18700), 382 (12500).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 426.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 2700.

Analyse ber. für $C_{22}H_{21}NO_4$ (363.1): C 72.71, H 5.82, N 3.85; gef.: C 72.85, H 5.62, N 3.76.

6.4.2.23 (*E*)-4-{2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2-morpholinovinyl}-2*H*-chromen-2-on (**10w**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV3**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 88 % (331 mg, 0.880 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 149 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 2.94 (s, 6 H), 3.14 (dd, *J* = 5.9, 3.4 Hz, 4 H), 3.68 (dd, *J* = 5.6, 3.9 Hz, 4 H), 5.15 (s, 1 H), 5.62 (s, 1 H), 6.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.09 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.28 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.34 (ddd, *J* = 8.3, 7.2, 1.2 Hz, 1 H), 7.57 (ddd, *J* = 8.5, 7.4, 1.5 Hz, 1 H), 8.04 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):** δ 39.7 (CH₃), 48.6 (CH₂), 66.0 (CH₂), 92.9 (CH), 106.7 (CH), 112.2 (CH), 116.6 (CH), 119.7 (C_{quart}), 121.1 (C_{quart}), 123.9 (CH), 125.1 (CH), 130.4 (CH), 131.4 (CH), 150.9 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 153.1 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, m/z (%)): 377 (26), 376 (100, [M⁺]), 375 (38), 348 (18, [C₂₁H₂₀N₂O₃⁺]), 345 (10), 334 (20), 317 (14), 303 (11), 291 (14), 290 (37, [C₁₉H₁₆NO₂⁺]), 263 (10), 255 (11), 218 (11), 189 (10), 188 (10), 148 (30), 146 (10), 145 (23), 144 (20), 43 (11).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹]: 2965 (w), 2897 (w), 2857 (w), 2822 (w), 1694 (m), 1678 (m), 1603 (m), 1568 (m), 1518 (m), 1485 (m), 1445 (m), 1396 (m), 1358 (m), 1314 (m), 1304 (w), 1258 (m), 1229 (m), 1188 (m), 1177 (m), 1159 (m), 1113 (s), 1109 (s), 1067 (m), 1026 (s), 930 (s), 905 (m), 837 (m), 820 (s), 800 (m), 785 (s), 754 (s), 750 (m), 735 (m), 719 (m), 700 (m), 685 (w), 652 (m), 645 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 282 (17400), 314 (14200), 406 (7600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 510 (0.04).

Stokes-shift [cm⁻¹]: 5000.

Analyse ber. für C₂₃H₂₄N₂O₃ (376.2): C 73.38, H 6.43, N 7.44; gef.: C 73.08, H 6.63, N 7.12.

- 6.5 Darstellung der Merocyanine 14 und Cyanine 15
- 6.5.1 Eduktsynthese und spektroskopische Daten
- 6.5.1.1 3-Brom-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (12)¹⁵³



0.58 g (2.20 mmol) Triphenylphosphan wurden in 20 mL Benzol gelöst. Zu der Lösung wurden 2.2 mL einer 1M-Lösung von Br₂ in Benzol zugegeben und 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.3 mL (2.2 mmol) NEt₃ und 0.28 g (2.00 mmol) Dimedon **11** dazugegeben und 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über wenig Silica Gel gefiltert und mit Ether gewaschen. Das Rohprodukt wurde durch eine Kugelrohrdestillation fraktioniert destilliert (110 °C, 5 mbar). Das Produkt konnte mit 89 % (0.36 g, 1.77 mmol) Ausbeute als gelbes Öl erhalten werden.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d**₆): δ 1.09 (s, 6 H), 2.26 (s, 2 H), 2.70 (d, *J* = 1.6 Hz, 2 H), 6.47 (t, *J* = 1.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 28.2 (CH₃), 34.9 (C_{quart}), 50.3 (CH₂), 50.5 (CH₂), 131.6 (CH), 148.5 (CH), 196.6 (C_{quart}).

GC/MS (m/z (%)): 204 (13, [M(⁸¹Br)⁺]), 202 (14, [M(⁷⁹Br)⁺]), 148 (40, [C₄H₃OBr⁺]), 146 (43, [C₄H₃OBr⁺]), 123 (10, [C₈H₁₁O⁺]), 81 (10, [Br⁺]), 79 (17, [Br⁺]).





Dimedon (**11**) (2.80 g, 20.0 mmol) wurde unter Kühlung im Eisbad in DCM (50 mL) gegeben und mit Pyridin (2.00 mL, 24.8 mmol) versetzt. Über einen Zeitraum von 1 h wurde Tf₂O (3.90 mL, 23.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h lang bei RT gerührt und anschließend mit 1M HCI-Lösung (25 mL) versetzt. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (3 x 20 mL) gewaschen und mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 98:2) gereinigt. Das Produkt konnte mit 91 % (4.94 g, 18.1 mmol) Ausbeute als blassgelbe Flüssigkeit erhalten werden.

R_f(n-Hexan/Ethylacetat 20:1): 0.14.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 1.13 (s, 6 H), 2.30 (s, 2 H), 2.54 (d, *J* = 1.3 Hz, 2 H), 6.06 (t, *J* = 1.3 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, CDCI₃):** δ 28.1 (CH₃), 33.5 (C_{quart}), 42.4 (CH₂), 50.6 (CH₂), 118.4 (CH), 118.5 (C_{quart}, q, ¹*J*_{*C-F*} = 321 Hz), 166.1 (C_{quart}), 197.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 272 (18, [M⁺]), 244 (15, [C₈H₁₁O₃SF₃⁺]), 216 (100), 86 (28), 83 (16), 69 (38, [CF₃⁺]), 56 (10), 55 (11), 41 (12).

6.5.2 Synthese und spektroskopische Daten der Alkinylenone 17

6.5.2.1 5,5-Dimethyl-3-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclohex-2-en-1-on (17a)



In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 1.00 mmol (272 mg) der Verbindung **13** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt. Dann wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast. Nach Zugabe von 0.14 mL (1.00 mmol) TMSA und 166 mg (1.20 mmol) K₂CO₃ oder 0.14 mL (1.00 mmol) NEt₃ wurde das Reaktionsgemisch 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan:Ethylacetat 30:1) an Kieselgel gereinigt.

Ausbeute (K₂CO₃) = 84 % (186 mg, 0.84 mmol) blassgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute (NEt₃) = 91 % (201 mg, 0.91 mmol) blassgelbe Flüssigkeit.

R_f(n-Hexan/Ethylacetat 30:1): 0.19.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCI₃):** δ 0.21 (s, 9 H), 1.04 (s, 6 H), 2.23 (s, 2 H), 2.31 (d, *J* = 1.7 Hz, 2 H), 6.20 (t, *J* = 1.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 0.0 (CH₃), 28.4 (CH₃), 34.0 (C_{quart}), 44.5 (CH₂), 51.4 (CH₂), 104.1 (C_{quart}), 106.0 (C_{quart}), 132.4 (CH), 141.2 (C_{quart}), 199.4 (C_{quart}).

HR MS (ESI, *m*/*z* (%)) ber. für [C₁₃H₂₁OSi]⁺: 221.1356; gef.: 221.1361.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2959 (w), 2897 (w), 2872 (w), 2145 (w), 1667 (m), 1651 (w), 1591 (w), 1468 (w), 1452 (w), 1412 (w), 1389 (w), 1369 (w), 1350 (w), 1306 (w), 1277 (w), 1250 (m), 1240 (m), 1190 (w), 1142 (w), 1132 (w), 1121 (w), 995 (w), 949 (w), 920 (w), 893 (m), 839 (s), 760 (m), 700 (w), 660 (m).





In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 1.00 mmol (272 mg) der Verbindung **13** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt. Dann wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast. Nach Zugabe von 0.11 mL (1.00 mmol) Phenylacetylen und 166 mg (1.20 mmol) K₂CO₃ oder 0.14 mL (1.00 mmol) NEt₃ wurde das Reaktionsgemisch 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan:Ethylacetat 10:1) an Kieselgel gereinigt.

Ausbeute (K₂CO₃) = 90 % (203 mg, 0.90 mmol) blassgelbes Öl.

Ausbeute (NEt₃) = 80 % (179 mg, 0.80 mmol) blassgelbes Öl.

R_f(n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.23.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCI₃):** δ 1.09 (s, 6 H), 2.29 (s, 2 H), 2.43 (d, *J* = 1.7 Hz, 2 H), 6.30 (t, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.30-7.41 (m, 3 H), 7.44-7.60 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 27.8 (CH₃), 33.5 (C_{quart}), 44.0 (CH₂), 50.8 (CH₂), 88.4 (C_{quart}),
99.1 (C_{quart}), 121.7 (C_{quart}), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 131.0 (CH), 131.6 (CH), 140.9 (C_{quart}),
198.7 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 225 (11), 224 (60, [M⁺]), 209 (18, [C₁₅H₁₃O⁺]), 181 (26), 169 (13), 168 (100, [C₁₂H₈O⁺]), 166 (13), 165 (15), 140 (51), 139 (62).

6.5.3 Allgemeine Vorschrift (AV4) für die Synthese der Merocyaninklasse 14

In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 1.00 Äq. (272 mg, 1.00 mmol) der Verbindung **13** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details siehe Tabelle 35). Dann wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast. Nach Zugabe von 1.00 Äq. Alkin und 1.20 Äq. K₂CO₃ oder 1.00 Äq. NEt₃ wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.00 mmol des Nucleophils und 1 mL Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Mikrowellenreaktor 1 h lang bei 100 °C bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Eintrag	Alkin 7	Amin 9	Ausbeute	
1	140 µL (1.00 mmol)	90 µL (1.0 mmol)	135 mg (65 %)	
	7a	9a	14a	
2	140 µL (1.00 mmol)	85 μL (1.0 mmol)	71 mg (53 %)	
	7a	9c	14b	
3	110 µL (1.00 mmol)	90 µL (1.0 mmol)	171 mg (55 %)	
	7d	9a	14c	
4	110 µL (1.00 mmol)	100 µL (1.00 mmol)	191 mg (62 %)	
	7d	9b	14d	
5	110 µL (1.00 mmol)	85 µL (1.0 mmol)	118 mg (40 %)	
	7d	9c	14e	
6*	140l. (1.00 mm al)	180 µL (1.00 mmol)) 21 mg (7 %) - 14f 6)	
	140 μL (1.00 mmol) 7a	1,3,3-Trimethyl-2-		
		methylenindolin (16)		

 Tabelle 35:
 Zusammenfassung der experimentellen Details zur Darstellung der Merocyaninklasse
 14 mit

 Kaliumcarbonat als Base.
 14 mit
 14 mit
 14 mit

*Die Synthese erfolgte mit 0.14 mL (1.00) NEt₃ anstelle von K₂CO₃ als Base.

6.5.4 Spektroskopische Daten der Verbindungen 14

6.5.4.1 (*E*)-5,5-Dimethyl-3-(2-morpholinovinyl)cyclohex-2-en-1-on (**14a**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 65 % (135 mg, 0.65 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Bei Verwendung von 0.14 mL (1.00 mmol) NEt₃ anstelle von K₂CO₃ als Base in der *Sonogashira*-Kupplung konnte das Produkt mit 35 % (82 mg, 0.35 mmol) erhalten werden.

R_f(n-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.12.

¹H-NMR (600 MHz, MeOD): δ 1.08 (s, 6 H), 2.22 (s, 2 H), 2.43 (s, 2 H), 3.34 (t, *J* = 4.7 Hz, 4 H), 3.73 (t, *J* = 4.9 Hz, 4 H), 5.43 (d, *J* = 13.5 Hz, 1 H), 5.71 (s, 1 H), 7.15 (d, *J* = 13.5 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, MeOD):** δ 28.5 (CH₃), 34.0 (C_{quart}), 40.2 (CH₂), 49.7 (CH₂), 51.4 (CH₂), 67.2 (CH₂), 100.4 (CH), 116.3 (CH), 148.0 (CH), 164.4 (C_{quart}), 200.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 236 (18), 235 (100, $[M^+]$), 222 (10), 221 (11), 220 (31, $[C_{13}H_{18}NO_2^+]$), 214 (15), 207 (19, $[C_{12}H_{17}NO_2^+]$), 206 (16), 192 (22), 179 (13, $[C_{10}H_{13}NO_2^+]$), 178 (31), 153 (12), 152 (13), 151 (15, $[C_9H_{13}NO^+]$), 150 (18), 149 (20, $[C_{10}H_{13}O^+]$), 138 (19, $[C_8H_{12}NO^+]$), 136 (48, $[C_9H_{12}O^+]$), 135 (11), 122 (20), 121 (41), 120 (13), 112 (12, $[C_6H_{10}NO^+]$), 107 (16), 106 (11), 105 (15), 100 (11), 94 (17), 93 (56), 91 (11), 86 (17, $[C_4H_8NO^+]$), 85 (20), 79 (14), 77 (14), 67 (14), 65 (12), 57 (10), 56 (14), 55 (21), 42 (10), 41 (13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053 (w), 3026 (w), 2955 (w), 2926 (w), 2891 (w), 2864 (w), 1589 (s), 1553 (s), 1504 (w), 1443 (m), 1422 (m), 1412 (m), 1375 (m), 1319 (m), 1298 (m), 1277 (s), 1252 (m), 1227 (m), 1194 (m), 1152 (m), 1109 (s), 1069 (m), 1047 (w), 1020 (m), 995 (m), 943 (m), 924 (w), 854 (m), 822 (w), 799 (w), 756 (w), 745 (w), 725 (w), 681 (m), 602 (m).

Analyse ber. für C₁₄H₂₁NO₂ (235.3): C 71.46, H 8.99, N 5.95; gef.: C 71.27, H 9.28, N 5.93.

6.5.4.2 (*E*)-5,5-Dimethyl-3-[2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1-on (**14b**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 53 % (116 mg, 0.53 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 125 °C.

*R*_f(*n*-Hexan/Ethylacetat/Et₃N 200:100:3): 0.14.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.04 (s, 6 H), 1.94 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 2.20 (s, 2 H), 2.27 (s, 2 H), 3.30 (t, *J* = 6.7 Hz, 4 H), 5.04 (d, *J* = 13.4 Hz, 1 H), 5.70 (s, 1 H), 7.08 (d, *J* = 13.3 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 25.1 (CH₂), 28.5 (CH₃), 33.0 (C_{quart}), 39.6 (CH₂), 49.1 (CH₂), 50.9 (CH₂), 99.2 (CH), 116.2 (CH), 141.4 (CH), 158.9 (C_{quart}), 198.3 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 220 (19), 219 (100, [M⁺]), 204 (55, [C₁₃H₁₈NO⁺]), 191 (11, [C₁₂H₁₇NO⁺]), 190 (16), 176 (23), 163 (10, [C₁₀H₁₃NO⁺]), 162 (20), 136 (17, [C₉H₁₂O⁺]), 135 (42, [C₉H₁₃N⁺]), 134 (86), 122 (13, [C₈H₁₂N⁺]), 121 (10), 120 (43), 107 (59), 106 (16), 93 (12), 79 (11), 70 (10, [C₄H₈N⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3051 (w), 3013 (w), 2990 (w), 2955 (w), 2926 (w), 2857 (w), 1636 (w), 1585 (s), 1560 (s), 1550 (s), 1545 (s), 1533 (m), 1481 (m), 1459 (w), 1452 (w), 1406 (m), 1383 (s), 1369 (s), 1358 (s), 1315 (m), 1306 (m), 1292 (m), 1275 (s), 1248 (s), 1194 (m), 1161 (m), 1148 (s), 1119 (s), 1032 (w), 1018 (w), 980 (m), 924 (w), 912 (w), 891 (m), 866 (m), 847 (s), 806 (w), 791 (m), 704 (w), 606 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 373 (71000).

Analyse ber. für C₁₄H₂₁NO (219.3): C 76.67, H 9.65, N 6.39; gef.: C 76.43, H 9.94, N 6.17.

6.5.4.3 (E)-5,5-Dimethyl-3-(2-morpholino-2-phenylvinyl)cyclohex-2-en-1-on (14c)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 55 % (171 mg, 0.55 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Bei Verwendung von 0.14 mL (1.00 mmol) NEt₃ anstelle von K₂CO₃ als Base in der *Sonogashira*-Kupplung konnte das Produkt mit 68 % (212 mg, 0.68 mmol) erhalten werden.

Smp.: 78 °C.

R_f(n-Hexan/Ethylacetat 3:1): 0.09.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ 0.76 (s, 6 H), 1.75 (s, 2 H), 1.92 (s, 2 H), 2.94 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 3.60 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 5.30 (s, 1 H), 5.28 (s, 1 H), 7.16-7.32 (m, 2 H), 7.37-7.48 (m, 3 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 27.8 (CH₃), 32.9 (C_{quart}), 43.4 (CH₂), 48.3 (CH₂), 50.3 (CH₂),
65.8 (CH₂), 103.9 (CH), 121.1 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 136.4 (C_{quart}),
156.2 (C_{quart}), 157.9 (C_{quart}), 196.9 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 312 (22), 311 (100, [M⁺]), 310 (26), 296 (11, [C₁₉H₂₂NO₂⁺]), 295 (17), 294 (76), 254 (19), 252 (11), 227 (14, [C₁₅H₁₇NO⁺]), 226 (13), 225 (21, [C₁₆H₁₇O⁺]), 212 (32), 198 (11), 196 (12), 170 (11), 169 (14), 168 (15), 141 (15), 105 (60), 77 (17, [C₆H₅⁺]), 43 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3030 (w), 2963 (w), 2932 (w), 2913 (w), 2899 (w), 2855 (w), 2822 (w), 1639 (m), 1579 (m), 1570 (s), 1557 (m), 1539 (m), 1489 (w), 1443 (m), 1437 (w), 1387 (m), 1358 (m), 1314 (w), 1298 (m), 1281 (m), 1267 (m), 1248 (w), 1225 (s), 1214 (m), 1204 (s), 1175 (w), 1148 (w), 1111 (s), 1077 (w), 1069 (m), 1030 (m), 1020 (m), 999 (w), 941 (w), 932 (m), 903 (w), 889 (m), 883 (m), 862 (m), 849 (m), 808 (w), 777 (s), 735 (m), 710 (m), 692 (m), 644 (w), 623 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 365 (19000).

Analyse ber. für C₂₀H₂₅NO₂ (311.4): C 77.14, H 8.09, N 4.50; gef.: C 76.90, H 8.33, N 4.34.

6.5.4.4 (E)-5,5-Dimethyl-3-[2-phenyl-2-(piperidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1-on (14d)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat/Net₃ 500:100:6) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 62 % (191 mg, 0.62 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Bei Verwendung von 0.14 mL (1.00 mmol) NEt₃ anstelle von K₂CO₃ als Base in der *Sonogashira*-Kupplung konnte das Produkt mit 20 % (62 mg, 0.20 mmol) erhalten werden.

Smp.: 86 °C.

*R*_f(*n*-Hexan/Ethylacetat/Et₃N 500:100:6): 0.08.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 0.80 (s, 6 H), 1.53-1.56 (m, 2 H), 1.56-1.63 (m, 4 H), 1.68 (s, 2 H), 2.03 (s, 2 H), 3.02 (t, *J* = 5.2 Hz, 4 H), 5.23 (s, 1 H), 5.48 (s, 1 H), 7.23-7.25 (m, 2 H), 7.33-7.42 (m, 3 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, CDCI₃):** δ 24.5 (CH₂), 25.9 (CH₂), 28.2 (CH₃), 33.5 (C_{quart}), 44.1 (CH₂), 49.7 (CH₂), 50.9 (CH₂), 104.1 (CH), 121.3 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 137.6 (C_{quart}), 157.7 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}), 199.0 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* (%)): 310 (15), 309 (68, [M⁺]), 308 (28), 294 (10, $[C_{20}H_{24}NO^+]$), 293 (16), 292 (68), 280 (11, $[C_{19}H_{21}NO^+]$), 253 (10, $[C_{17}H_{19}NO^+]$), 252 (41), 225 (19, $[C_{16}H_{17}O^+]$), 224 (29), 211 (20), 210 (100, $[C_{15}H_{14}O^+]$), 196 (10), 170 (13), 141 (15), 115 (11), 105 (12), 104 (10), 84 (14, $[C_5H_{10}N^+]$).

HR MS (ESI, *m/z* (%)) ber. für [C₂₁H₂₈NO]⁺: 310.2165 (100), 311.2199 (23), 312.2233 (3); gef.: 310.2170 (100), 311.2201 (19), 312.2231 (3).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2988 (w), 2936 (w), 2864 (w), 2828 (w), 1628 (m), 1576 (w), 1561 (m), 1551 (s), 1546 (s), 1541 (s), 1534 (s), 1522 (m), 1518 (m), 1508 (m), 1491 (w), 1462 (w), 1449 (m), 1441 (m), 1420 (w), 1370 (m), 1364 (m), 1302 (m), 1279 (m), 1263 (w), 1227 (s), 1202 (m), 1157 (w), 1138 (m), 1119 (m), 1101 (s), 1070 (w), 1028 (w), 1007 (w), 918 (w), 895 (m), 880 (m),

860 (m), 851 (m), 831 (m), 818 (w), 797 (w), 777 (s), 725 (m), 702 (m), 675 (m), 638 (w), 606 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 383 (22000).

6.5.4.5 (E)-5,5-Dimethyl-3-[2-phenyl-2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1-on (14f)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat/NEt₃ 200:100:3) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 40 % (118 mg, 0.40 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 133 °C.

*R*_f(*n*-Hexan/Ethylacetat/Et₃N 200:100:3): 0.17.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 0.78 (s, 6 H), 1.65 (s, 2 H), 1.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 4 H), 2.01 (s, 2 H), 3.15 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H), 5.05 (s, 1 H), 5.41 (s, 1 H), 7.19-7.25 (m, 2 H), 7.35-7.47 (m, 3 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 25.4 (CH₂), 28.3 (CH₃), 33.2 (C_{quart}), 44.0 (CH₂), 49.2 (CH₂), 50.7 (CH₂), 100.2 (CH), 118.4 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 137.9 (C_{quart}), 154.9 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}), 198.6 (C_{quart}).

EI MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 296 (15), 295 (73, [M⁺]), 294 (24), 280 (34, [C₁₉H₂₂NO⁺]), 279 (21), 278 (94), 239 (11, [C₁₆H₁₇NO⁺]), 238 (32), 211 (18, [C₁₅H₁₇N⁺]), 210 (31), 197 (21, [C₁₄H₁₅N⁺]), 196 (100), 183 (10), 182 (15), 170 (12), 168 (11), 167 (10), 142 (10), 141 (17), 115 (13), 105 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 2945 (w), 2978 (w), 2864 (w), 2843 (w), 1620 (m), 1533 (s), 1501 (m), 1474 (m), 1453 (m), 1445 (m), 1425 (m), 1366 (s), 1344 (m), 1315 (m), 1302 (s), 1279 (s), 1254 (m), 1229 (m), 1204 (s), 1179 (m), 1165 (m), 1140 (s), 1109 (s), 1074 (m), 1028 (w), 991 (m), 970 (w), 937 (w), 924 (m), 893 (m), 885 (m), 876 (s), 864 (m), 804 (w), 775 (s), 743 (w), 706 (s), 691 (m), 673 (w), 631 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 388 (43000).

Analyse ber. für C₂₀H₂₅NO (295.4): C 81.31, H 8.53, N 4.74; gef.: C 81.02, H 8.80, N 4.58.

6.5.4.6 5,5-Dimethyl-3-[(*E*)-3-((*E*)-1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)prop-1-en-1-yl]cyclohex-2en-1-on (**14f**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV4**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat/NEt₃ 300:100:4) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 7 % (21 mg, 0.07 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 86 °C.

*R*_f(*n*-Hexan/Ethylacetat/Et₃N 300:100:4): 0.31.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 1.10 (s, 6 H), 1.61 (s, 6 H), 2.27 (s, 2 H), 2.39 (s, 2 H), 3.15 (s, 3 H), 5.42 (d, *J* = 12.0 Hz, 1 H), 5.90 (s, 1 H), 6.11 (d, *J* = 14.6 Hz, 1 H), 6.66 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.13-7.21 (m, 2 H), 7.30 (dd, *J* = 14.8, 12.0 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 28.7 (CH₃), 28.8 (CH₃), 29.3 (CH₃), 33.4 (C_{quart}), 39.7 (CH₂), 46.1 (C_{quart}), 51.5 (CH₂), 96.5 (CH), 106.6 (CH), 120.4 (CH), 121.7 (CH), 122.3 (CH), 124.6 (CH), 128.0 (CH), 132.9 (CH), 138.9 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 156.9 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 199.9 (C_{quart}).

HR MS (ESI) ber. für $[C_{22}H_{28}NO]^+$: 322.2165 (100), 323.2199 (24), 324.2233 (3); gef.: 322.2169 (100), 323.2203 (23), 324.2233 (3).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3049 (w), 2955 (w), 2924 (w), 2864 (w), 1641 (w), 1618 (m), 1595 (m), 1576 (m), 1541 (s), 1537 (s), 1489 (m), 1456 (m), 1375 (m), 1364 (m), 1350 (m), 1339 (m), 1314 (m), 1300 (m), 1273 (s), 1246 (m), 1204 (m), 1182 (m), 1165 (m), 1148 (s), 1115 (s), 1078 (m), 1042 (w), 1030 (w), 1020 (m), 993 (w), 959 (m), 930 (m), 897 (w), 878 (m), 858 (m), 831 (w), 806 (m), 797 (m), 741 (s), 716 (w), 656 (w), 637 (w), 604 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 275 (14000), 442 (27000).

6.5.5 Allgemeine Vorschrift (AV5) für die Synthese der Cyanine 15

In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 1.00 Äq. (272 mg, 1.00 mmol) der Verbindung **13** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details siehe Tabelle 36). Dann wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast. Nach Zugabe von 1.00 Äq. Alkin und 1.00 Äq. (0.14 mL) NEt₃ wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.00 mmol des Nucleophils und 1 mL Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Mikrowellenreaktor 1 h lang bei 100 °C bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Eintrag	Alkin 7	Amin 9	Ausbeute
1	140 µL (1.00 mmol)	90 µL (1.0 mmol)	_*
	7a	9a	15a
2	140 µL (0.98 mmol)	85 µL (1.00 mmol)	209 mg (99 %)
	7a	9c	15b
3	110 μL (1.00 mmol)	90 µL (1.0 mmol)	_*
	7d	9a	15c
4	110 μL (1.00 mmol)	100 µL (1.00 mmol)	_*
	7d	9b	15d
5	110 μL (1.00 mmol)	85 µL (1.00 mmol)	214 mg (86 %)
	7d	9c	15e

Tabelle 36: Zusammenfassung	der experimentellen Details zur	Darstellung der Cyanine 15.
-----------------------------	---------------------------------	-----------------------------

*verunreinigte Substanzen, aber durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen.

- 6.5.6 Spektroskopische Daten der Verbindungen 15
- 6.5.6.1 (*E*)-4-[5,5-Dimethyl-3-(2-morpholinovinyl)cyclohex-2-en-1-yliden]morpholin-4-ium (**15a**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Aceton/Methanol 5:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte ein rotes viskoses Öl erhalten werden.

R_f(Ethylacetat): 0.03.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d**₆): *δ* 1.01 (s, 6 H), 2.48 (s, 2 H), 2.53 (s, 2 H), 3.52-3.65 (m, 4 H), 3.70 (s, 12 H), 5.87 (s, 1 H), 6.18 (s, 1 H), 7.96 (s, 1 H).

ESI MS ber. für [C₁₈H₂₉N₂O₂]⁺: 305.4; Gef.: 305.6.

ESI MS ber. für [CF₃O₃S]⁻: 149.1; **Gef.:** 149.1.

HR MS (ESI, *m/z* (%)) ber. für [C₁₈H₂₉N₂O₂]⁺: 305.2224 (100); Gef.: 305.2225

6.5.6.2 (*E*)-1-{5,5-Dimethyl-3-[2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1-ylidene}pyrrolidin-1ium (**15b**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat/NEt₃ 200:100:3) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 99 % (209 mg, 0.99 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 180 °C.

R_f(Ethylacetat): 0.05.

¹H-NMR (600 MHz, 298 K, Aceton-d₆): δ 1.07 (s, 6 H), 1.97 (quint, J = 6.9 Hz, 3 H), 2.03 (s, 1 H), 2.09 (q, J = 7.1 Hz, 4 H), 2.55 (s, 2 H), 2.60 (s, 2 H), 3.46 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 3.64 (t, J = 6.8 Hz, 2 H), 3.69-3.85 (m, 4 H), 5.68 (d, J = 12.7 Hz, 1 H), 5.93 (s, 1 H), 8.08 (d, J = 12.6 Hz, 1 H).

¹**H-NMR (600 MHz, 261 K, Aceton-d₆):** δ 1.04 (s, 6 H), 1.95 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 2.00-2.04 (m, 4 H), 2.06-2.10 (m, 2 H), 2.53 (s, 2 H), 2.59 (s, 2 H), 3.44 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 3.62 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 3.73 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 3.76 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 5.67 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H), 5.92 (s, 1 H), 8.09 (d, *J* = 12.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, 298 K, Aceton-d₆): δ 25.2 (CH₂), 25.5 (CH₂), 25.6 (CH₂), 28.2 (CH₃), 32.6 (C_{quart}), 38.9 (CH₂), 42.7 (CH₂), 48.3 (CH₂), 50.5 (CH₂), 54.1 (CH₂), 104.1 (CH), 104.9 (CH), 122.2 (C_{quart}, q, ¹*J*_{C-F} = 322 Hz), 151.3 (CH), 165.8 (C_{quart}), 168.2 (C_{quart}).

¹³C-NMR (151 MHz, 261 K, Aceton-d₆): δ 25.1 (CH₂), 25.4 (CH₂), 25.4 (CH₂), 25.5 (CH₂), 28.1 (CH₃), 32.4 (C_{quart}), 38.6 (CH₂), 42.3 (CH₂), 48.1 (CH₂), 50.3 (CH₂), 50.4 (CH₂), 53.8 (CH₂), 103.8 (CH), 104.5 (CH), 121.9 (C_{quart}, q, ¹J_{C-F} = 321 Hz), 151.1 (CH), 165.4 (C_{quart}), 167.8 (C_{quart}).

HR MS (ESI, *m/z* (%)) ber. für [C₁₈H₂₉N₂]⁺: 273.2325 (100), 274.2359 (20), 275.2392 (2); gef.: 273.2327 (100), 274.2359 (18), 275.2389 (2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2984 (w), 2957 (w), 2872 (w), 1624 (w), 1522 (m), 1477 (w), 1441 (m), 1412 (m), 1396 (w), 1375 (m), 1348 (m), 1337 (w), 1325 (w), 1262 (s), 1248 (s), 1233 (m), 1221 (s), 1152 (s), 1103 (m), 1026 (s), 1005 (w), 986 (w), 966 (w), 947 (w), 924 (w), 912 (w), 883 (m), 876 (m), 853 (m), 781 (w), 766 (w), 754 (w), 706 (w), 633 (s).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 443 (114000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 459.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 800.

Analyse ber. für C₁₉H₂₉F₃N₂O₃S (422.5): C 54.01, H 6.92, N 6.63, S 7.59; **gef.:** C 54.04, H 7.21, N 6.54, S 7.48.

6.5.6.3 (*E*)-4-[5,5-Dimethyl-3-(2-morpholino-2-phenylvinyl)cyclohex-2-en-1yliden]morpholin-4-ium (**15c**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Acetonitril) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte ein rot-braunes Harz erhalten werden.

R_f(Ethylacetat): 0.07.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆):** *δ* 0.78 (s, 6 H), 1.80 (s, 2 H), 2.37 (s, 2 H), 3.15-3.20 (m, 4 H), 3.44-3.51 (m, 4 H), 3.56-3.62 (m, 4 H), 3.68-3.72 (m, 4 H), 5.66 (s, 1 H), 5.91 (s, 1 H), 7.34-7.40 (m, 2 H), 7.56-7.62 (m, 3 H).

ESI MS ber. für [C₂₄H₃₃N₂O₂]*: 381.5; Gef.: 381.7.

HR MS (ESI, *m*/*z* (%)) ber. für [C₂₄H₃₃N₂O₂]⁺: 381.2537 (100), 382.2570 (26), 383.2604 (3); gef.: 381.2537 (100), 382.2568 (28), 383.2597 (5).

6.5.6.4 (*E*)-1-{5,5-Dimethyl-3-[2-phenyl-2-(piperidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1yliden}piperidin-1-ium (**15d**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Acetonitril) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte ein rot-braunes viskoses Öl erhalten werden.

Rf(Ethylacetat): 0.02.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 0.80 (s, 6 H), 0.99 (s, 2 H), 1.46-1.52 (m, 4 H), 1.58-1.63 (m, 6 H), 1.64-1.70 (m, 3 H), 1.85 (s, 2 H), 2.33 (s, 2 H), 3.43 (s, 5 H), 5.52 (s, 1 H), 5.82 (s, 1 H), 7.33-7.37 (m, 2 H), 7.57-7.62 (m, 3 H).

ESI MS ber. für [C₂₆H₃₇N₂]*: 377.6; Gef.: 377.7.

ESI MS ber. für [CF₃O₃S]⁻: 149.1; Gef.: 149.1.

HR MS (ESI, *m/z* (%)) ber. für [C₂₆H₃₇N₂]⁺: 377.2951 (100), 378.2985 (28), 379.3018 (4); gef.: 377.2955 (100), 378.2985 (24), 379.3017 (4).

6.5.6.5 (*E*)-1-{5,5-Dimethyl-3-[2-phenyl-2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1yliden}pyrrolidin-1-ium (**15e**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV5**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat/NEt₃ 200:100:3) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 86 % (214 mg, 0.43 mmol) Ausbeute als oranger Feststoff erhalten werden.

Smp.: 147 °C.

R_f(Ethylacetat/Methanol 3:1): 0.07.

¹H-NMR (600 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 0.83 (s, 6 H), 1.82-1.85 (m, 6 H), 1.94 (s, 2 H), 2.00-2.04 (m, 2 H), 2.33 (s, 2 H), 2.91 (s, 2 H), 3.19 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 3.48-3.53 (m, 2 H), 3.60 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 5.11 (s, 1 H), 5.52 (s, 1 H), 7.34-7.38 (m, 2 H), 7.45-7.78 (m, 3 H).

¹H-NMR (600 MHz, 298 K, Aceton-d₆): δ 0.90 (s, 6 H), 1.89-1.96 (m, 6 H), 2.06-2.07 (m, 1 H), 2.08-2.09 (m, 1 H), 2.10-2.14 (m, 2 H), 2.41 (s, 2 H), 2.99 (s, 2 H), 3.28-3.36 (m, 2 H), 3.61-3.65 (m, 2 H), 3.65-3.73 (m, 2 H), 5.19 (s, 1 H), 5.57 (s, 1 H), 7.40-7.44 (m, 2 H), 7.58-7.66 (m, 3 H).

¹**H-NMR (600 MHz, 261 K, Aceton-d₆):** δ 0.89 (s, 6 H), 1.91 (q, *J* = 6.9 Hz, 6 H), 2.08-2.14 (m, 3 H), 2.40 (s, 2 H), 3.14 (s, 3 H), 3.24-3.38 (m, 2 H), 3.62 (s, 2 H), 3.67 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.66 (s, 1 H), 5.15-6.24 (m, 1 H), 7.37-7.49 (m, 2 H), 7.56-7.70 (m, 3 H).

¹³C-NMR (151 MHz, 298 K, DMSO-d₆): δ 24.0 (CH₂), 24.3 (CH₂), 24.6 (CH₂), 24.7 (CH₂), 27.5 (CH₃), 31.5 (C_{quart}), 40.9 (CH₂), 48.9 (C_{quart}), 49.3 (CH₂), 49.7 (CH₂), 51.4 (CH₂), 120.7 (C_{quart}, d, J_{C-F} = 322 Hz), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 129.9 (CH), 136.4 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}).

¹³C-NMR (151 MHz, 298 K, Aceton-d₆): δ 25.0 (CH₂), 25.4 (CH₂), 25.6 (CH₂), 25.7 (CH₂), 28.0 (CH₃), 30.4 (CH₂), 30.6 (CH), 32.5 (C_{quart}), 42.3 (CH₂), 50.0 (CH₂), 50.4 (CH₂), 50.7 (CH₂),

52.4 (CH₂), 122.4 (C_{quart}, q, J_{C-F} = 322 Hz), 128.2 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 137.8 (C_{quart}), 164.2 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 167.0 (C_{quart}).

¹³**C-NMR (151 MHz, 261 K, Aceton-d₆):** δ 24.9 (CH₂), 25.2 (CH₂), 25.3 (CH₂), 25.5 (CH₂), 25.6 (CH₂), 27.8 (CH₃), 30.3 (CH₂), 30.6 (CH), 32.4 (C_{quart}), 41.9 (CH₂), 49.8 (C_{quart}), 50.2 (CH₂), 50.5 (CH₂), 52.3 (CH₂), 52.3 (C_{quart}), 55.0 (CH), 101.9 (CH), 122.1 (C_{quart}, q, *J*_{C-F} = 322 Hz), 127.9 (CH), 130.7 (CH), 137.6 (C_{quart}), 164.6 (C_{quart}).

ESI MS ber. für [C₂₄H₃₃N₂]*: 349.5; gef.: 349.7.

ESI MS ber. für [CF₃O₃S]⁻: 149.1; gef.: 149.1.

HR MS (ESI, *m*/*z* (%)) ber. für [C₂₄H₃₃N₂]*: 349.2638 (100), 350.2672 (26); gef.: 349.2640 (100), 350.2671 (18).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2955 (w), 2922 (w), 2872 (w), 1526 (w), 1504 (m), 1495 (m), 1472 (m), 1439 (m), 1410 (m), 1383 (m), 1346 (w), 1319 (m), 1292 (w), 1261 (s), 1238 (m), 1219 (s), 1180 (m), 1138 (s), 1105 (m), 1028 (s), 999 (w), 953 (w), 922 (w), 914 (w), 881 (m), 864 (m), 845 (m), 820 (m), 793 (w), 772 (m), 752 (w), 706 (w), 692 (m), 635 (s), 611 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 459 (130000).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 513.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 2300.

Analyse ber. für C₂₅H₃₃F₃N₂O₃S (498.6): C 60.22, H 6.67, N 5.62, S 6.43; **gef.:** C 60.27, H 6.75, N 5.56, S 6.16.

6.6 Darstellung der Dicyanomerocyanine 20

6.6.1 Eduktsynthese und spektroskopische Daten

6.6.1.1 2-(3-Hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-yliden)malononitril (18)¹⁶⁶



5.61 g (40.0 mmol) Dimedon (**11**) wurden mit 4.36 g (40.0 mmol) Malonsäuredinitril in 50 mL Ethanol vorgelegt. Dann wurden 12 Tropfen Piperidin dazugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat 3:1) und anschließender Trocknung im Vakuum konnte das Produkt mit 74 % (5.58 g, 29.6 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 123 °C.

R_f(n-Hexan/Ethylacetat 3:1): 0.33.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.07 (s, 6 H), 2.29 (s, 2 H), 2.52 (s, 2 H), 6.16 (s, 1 H), 9.40 (s, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 27.9 (CH₃), 33.0 (C_{quart}), 42.6 (CH₂), 68.5 (C_{quart}), 100.3 (CH), 113.7 (C_{quart}), 114.1 (C_{quart}), 174.7 (C_{quart}), 176.9 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 188 (6, [M⁺]), 168 (64), 153 (15), 140 (12), 112 (93), 111 (13), 84 (100), 69 (57), 68 (59), 55 (13), 43 (23), 41 (12), 39 (11).

HR MS (ESI, *m*/*z* (%)) ber. für [C₁₁H₁₂N₂ONa]⁺: 211.0842; gef.: 211.0842.





1.88 g (10 mmol) 2-(3-Hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-yliden)malononitril (18) und 1.8 mL (13 mmol) Triethylamin wurden in 50 mL Dichlormethan gelöst dann auf 0 °C (Eisbad) gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden langsam 2.18 mL (13 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan) an Kieselgel gereinigt. Das Produkt konnte mit 68 % (2.18 g, 6.81 mmol) Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden.

R_f(Dichlormethan): 0.98.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.13 (s, 6 H), 2.52 (d, *J* = 1.5 Hz, 2 H), 2.61 (s, 2 H), 6.77 (t, *J* = 1.4 Hz, 1 H).

¹⁹**F-NMR (282 MHz, CDCI₃):** δ -73.25.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 27.7 (CH₃), 33.8 (C_{quart}), 42.2 (CH₂), 42.5 (CH₂), 84.7 (C_{quart}), 111.0 (C_{quart}), 111.8 (C_{quart}), 115.0 (CH), 118.5 (q, *J* = 320.7 Hz, CF₃), 161.7 (C_{quart}), 167.0 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 321 (13), 320 (88, [M⁺]), 305 (18, $[C_{11}H_8N_2O_3SF_3^+]$), 241 (46), 228 (46), 227 (26), 216 (15), 214 (47), 201 (10), 200 (56), 187 (10, $[C_{11}H_{11}N_2O^+]$), 172 (49), 171 (23, $[C_{11}H_{11}N_2^+]$), 170 (16), 169 (21), 160 (11), 159 (16, $[C_{10}H_{11}N_2^+]$), 157 (12), 156 (24), 155 (78), 145 (17), 144 (39), 143 (44), 142 (25), 132 (11), 131 (13), 130 (14), 129 (15), 128 (37), 118 (10), 117 (19), 116 (25), 115 (21), 113 (20), 105 (16), 104 (14), 103 (19, $[C_6H_3N_2^+]$), 91 (13), 89 (11, $[C_5HN_2^+]$), 79 (16), 77 (28), 76 (16, $[C_4N_2^+]$), 69 (100, $[CF_3^+]$), 56 (17), 55 (15), 43 (22), 41 (34), 39 (22).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2967 (w), 2878 (w), 2230 (w), 1636 (m), 1564 (w), 1470 (w), 1427 (m), 1373 (w), 1339 (w), 1317 (w), 1292 (w), 1277 (w), 1248 (m), 1209 (s), 1134 (s), 1076 (s), 1024 (w), 1005 (w), 986 (w), 934 (m), 916 (m), 881 (s), 845 (s), 785 (m), 746 (s), 652 (w), 602 (s).

Analyse ber. für C₁₂H₁₁F₃N₂O₃S (320.0): C 45.00, H 3.46 N 8.75, S 10.01; **gef.:** C 45.16, H 3.45, N 8.67, S 10.08.

6.6.2 Synthese und spektroskopische Daten der Sonogashira-Kupplungsprodukte 21

6.6.2.1 2-{5,5-Dimethyl-3-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclohex-2-en-1-yliden}malononitril (21a)



In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 1.00 mmol (320 mg) der Verbindung **19** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt. Dann wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast. Nach Zugabe von 0.14 mL (0.98 mmol) TMSA und 0.17 mL (1.00 mmol) DIPEA wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan:Ethylacetat 10:1) an Kieselgel gereinigt. Es wurden 85 % (228 mg, 0.85 mmol) des Produkts als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 104 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.39.

¹**H-NMR** (**600 MHz, CDCI**₃): δ 0.23 (s, 9 H), 1.03 (s, 6 H), 2.30 (d, *J* = 1.8 Hz, 2 H), 2.53 (s, 2 H), 7.00 (t, *J* = 1.7 Hz, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, CDCI₃):** δ -0.3 (CH₃), 27.8 (CH₃), 32.3 (C_{quart}), 42.4 (CH₂), 44.6 (CH₂), 80.9 (C_{quart}), 104.5 (C_{quart}), 107.9 (C_{quart}), 112.1 (C_{quart}), 112.9 (C_{quart}), 128.5 (CH), 139.3 (C_{quart}), 168.2 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 268 (16, [M⁺]), 254 (22), 253 (100, [C₁₅H₁₇N₂Si⁺]), 226 (13), 97 (10, [C₅H₉Si⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2963 (w), 2936 (w), 2222 (w), 1570 (s), 1541 (m), 1522 (w), 1508 (w), 1474 (w), 1466 (w), 1458 (w), 1452 (w), 1416 (w), 1393 (w), 1364 (w), 1319 (w), 1281 (w), 1250 (m), 1207 (w), 1167 (w), 1148 (w), 1138 (w), 1130 (w), 930 (w), 895 (w), 876 (m), 841 (s), 760 (m), 760 (m), 760 (m), 702 (w), 652 (m), 636 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 338 (22900).

Analyse ber. für C₁₆H₂₀N₂Si (268.1): C 71.59, H 7.51, N 10.44; gef.: C 71.72, H 7.64, N 10.46.





In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 0.50 mmol (160 mg) der Verbindung **19** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt. Dann wurde 5 min lang mit Stickstoff entgast. Nach Zugabe von 50 mg (0.50 mmol) Phenylacetylen und 86 µL (0.50 mmol) DIPEA wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan:Ethylacetat 10:1) an Kieselgel gereinigt. Es wurden 81 % (110 mg, 0.40 mmol) des Produkts als gelber Feststoff isoliert.

Smp.: 157 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.37.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 1.07 (s, 6 H), 2.42 (d, *J* = 1.7 Hz, 2 H), 2.58 (s, 2 H), 7.08 (t, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.35-7.44 (m, 3 H), 7.47-7.54 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 27.8 (CH₃), 32.3 (C_{quart}), 42.4 (CH₂), 44.7 (CH₂), 80.3 (C_{quart}),
90.2 (C_{quart}), 101.3 (C_{quart}), 112.3 (C_{quart}), 113.1 (C_{quart}), 121.7 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.8 (CH),
130.1 (CH), 132.4 (CH), 139.7 (C_{quart}), 168.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 273 (22), 272 (100, [M⁺]), 257 (22, [C₁₈H₁₃N₂⁺]), 242 (17, [C₁₇H₁₀N₂⁺]), 230 (18), 115 (12), 43 (10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2967 (w), 2216 (w), 2185 (w), 1570 (m), 1558 (s), 1533 (m), 1506 (w), 1489 (w), 1472 (w), 1443 (w), 1416 (m), 1367 (m), 1323 (m), 1294 (w), 1155 (m), 868 (s), 760 (s), 690 (s).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 254 (10800), 374 (56800).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 499.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 6700.

Analyse ber. für C₁₉H₁₆N₂ (272.1): C 83.79, H 5.92, N 10.29; gef.: C 84.06, H 6.15, N 9.99.

6.6.3 Allgemeine Vorschrift (AV6) für die Synthese der Merocyaninklasse 20

In einem Mikrowellengefäß wurden 2 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ (14 mg), 4 mol% Cul (7 mg) und 1.00 Äq. des Triflates **19** in 1 mL trockenem und entgastem THF vorgelegt (für experimentelle Details siehe Tabelle 37). Nach Zugabe von 1.00 Äq. TMSA und 1.00 Äq. DIPEA wurde das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.00 Äq. des Nucleophils und 1 mL Methanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Mikrowellenreaktor 1 h lang bei 100 °C bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Eintrag	Triflat 19	Alkin	Amin	Ausbeute
1	0.16 g (0.50	70 mg (0.69 mmol)	41 µL (0.50 mmol)	90 mg (68 %)
	mmol)	7a	9c	20a
2	0.16 g (0.50	50 mg (0.50 mmol)	44 µL (0.50 mmol)	160 mg (95 %)
	mmol)	7d	9c	20b
3	0.16 g (0.50	70 mg (0.68 mmol)	50 µL (0.50 mmol)	85 mg (60 %)
	mmol)	7a	9b	20c
4	0.16 g (0.50	50 mg (0.50 mmol)	44 µL (0.50 mmol)	130 mg (72 %)
	mmol)	7d	9a	20d
5	0.16 g (0.50	50 mg (0.50 mmol)	50 µL (0.50 mmol)	143 mg (80 %)
	mmol)	7d	9b	20e
6	0.16 g (0.50	80 mg (0.50 mmol)	41 µL (0.50 mmol)	170 mg (85 %)
	mmol)	7g	9c	20f
7	0.16 g (0.50	66 mg (0.5 mmol)	41 µL (0.50 mmol)	105 mg (56 %)
	mmol)	7e	9c	20g
8	0.16 g (0.50	50 mg (0.50 mmol)	62 mg (0.50 mmol)	150 mg (76 %)
	mmol)	7d	<i>p</i> -Anisidin (9g)	20h
9	320 mg (1 00	100 mg (1.00	43 mg (0 5 mmol)	77 mg (24 %)
	mmol)	mmol)	Pinerazin 9h)	20i
	minory	7d		201
10	0.16 g (0.50	70 mg (0.69 mmol)	92 µL (0.50 mmol)	140 mg (63 %)
	mmol)	7a	15	20j
11	0.16 g (0.50	50 mg (0.50 mmol)	92 µL (0.50 mmol)	178 mg (80 %)
	mmol)	7d	15	20k
12	0.16 g (0.50	66 mg (0.50 mmol)	92 µL (0.50 mmol)	182 mg (76 %)
	mmol)	7e	15	201

Tabelle 37: Zusammenfassung der experimentellen Details zur Darstellung der Merocyaninklasse 20.

- 6.6.4 Spektroskopische Daten der Verbindungen 20
- 6.6.4.1 (*E*)-2-{5,5-Dimethyl-3-[2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1-yliden}malononitril (**20a**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 2:1) konnte das Produkt mit 68 % (90 mg, 0.34 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 229 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.22.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 1.00 (s, 6 H), 1.89-2.09 (m, 4 H), 2.26 (s, 2 H), 2.45 (s, 2 H), 3.20-3.59 (m, 4 H), 5.24 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H), 6.36 (s, 1 H), 7.31 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 25.3 (CH₂), 28.2 (CH₃), 32.0 (C_{quart}), 39.8 (CH₂), 42.8 (CH₂),
47.0 (CH₂), 53.0 (CH₂), 65.3 (C_{quart}), 102.1 (CH), 113.1 (CH), 116.1 (C_{quart}), 116.9 (C_{quart}), 144.8 (CH), 158.8 (C_{quart}), 167.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 268 (20), 267 (100, [M⁺]), 266 (25), 253 (12, [C₁₇H₂₁N_{2⁺]), 252 (63, [C₁₆H₁₈N_{3⁺]), 224 (10), 199 (11), 162 (15), 120 (25), 70 (17, [C₄H₈N⁺]).}}

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2969 (w), 2930 (w), 2868 (w), 2195 (m), 2176 (m), 1611 (m), 1540 (s), 1537 (s), 1485 (s), 1458 (m), 1425 (m), 1406 (m), 1381 (m), 1341 (m), 1321 (m), 1273 (m), 1259 (m), 1213 (s), 1198 (m), 1184 (m), 1153 (s), 1142 (s), 1128 (m), 1112 (m), 1007 (m), 989 (m), 959 (m), 912 (m), 856 (s), 837 (m), 804 (m), 770 (m), 731 (m), 694 (m), 610 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 493 (98000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (Φ_F): 513 (<1).

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 800.

Analyse ber. für C₁₇H₂₁N₃ (267.2): C 76.37, H 7.92, N 15.72; gef.: C 76.08, H 8.20, N 15.63.

6.6.4.2 (*E*)-2-{5,5-Dimethyl-3-[2-phenyl-2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1yliden}malononitril (**20b**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) konnte das Produkt mit 95 % (160 mg, 0.47 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 146 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.31.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.74 (s, 6 H), 1.60 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H), 1.88-2.02 (m, 4 H), 2.26 (s, 2 H), 2.9-3.6 (m, 4 H), 5.31 (s, 1 H), 6.07 (s, 1 H), 7.20-7.22 (m, 2 H), 7.44-7.50 (m, 3 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 25.4 (CH₂), 27.8 (CH₃), 31.8 (C_{quart}), 42.3 (CH₂), 43.9 (CH₂), 49.3 (CH₂), 50.8 (CH₂), 64.7 (C_{quart}), 103.2 (CH), 114.6 (CH), 116.1 (C_{quart}), 117.2 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 137.1 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 159.6 (C_{quart}), 167.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 344 (17), 343 (68, [M⁺]), 342 (10), 329 (10), 328 (42, $[C_{22}H_{22}N_3^+]$), 238 (23), 197 (18, $[C_{14}H_{15}N^+]$), 196 (100, $[C_{13}H_{12}N_2^+]$), 167 (16), 130 (13), 104 (12), 71 (11), 70 (11, $[C_4H_8N^+]$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2957 (w), 2920 (w), 2868 (w), 2195 (m), 1558 (w), 1514 (m), 1483 (m), 1460 (m), 1433 (s), 1396 (m), 1364 (s), 1329 (m), 1279 (s), 1267 (s), 1225 (s), 1177 (m), 1150 (s), 1121 (m), 1105 (m), 1072 (m), 1007 (m), 995 (m), 974 (m), 951 (m), 934 (m), 903 (m), 887 (m), 862 (m), 851 (m), 810 (m), 768 (m), 706 (m), 691 (m), 675 (m), 644 (m), 604 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 510 (77700).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 550.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 1400.

Analyse ber. für C₂₃H₂₅N₃ (343.2): C 80.43, H 7.34, N 12.23; gef.: C 80.42, H 7.61, N 12.25.

6.6.4.3 (*E*)-2-{5,5-Dimethyl-3-[2-(piperidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1-yliden}malononitril (**20c**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1) konnte das Produkt mit 60 % (85 mg, 0.30 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 128 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.7.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCI₃):** δ 1.00 (s, 6 H), 1.74-1.53 (m, 6 H), 2.26 (s, 2 H), 2.45 (s, 2 H), 3.33 (t, *J* = 5.3 Hz, 4 H), 5.38 (d, *J* = 13.1 Hz, 1 H), 6.34 (s, 1 H), 7.01 (d, *J* = 12.9 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 24.1 (CH₂), 25.8 (CH₂), 28.2 (CH₃), 32.0 (C_{quart}), 40.0 (CH₂),
42.9 (CH₂), 51.1 (CH₂), 65.7 (C_{quart}), 100.4 (CH), 112.90 (CH), 116.0 (C_{quart}), 116.8 (C_{quart}),
147.7 (CH), 159.1 (C_{quart}), 167.8 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 282 (22), 281 (100, [M⁺]), 280 (19), 266 (33, $[C_{17}H_{20}N_3^+]$), 176 (19), 149 (16, $[C_{10}H_{15}N^+]$), 141 (12), 134 (37), 122 (10, $[C_8H_{12}N^+]$), 84 (31, $[C_5H_{10}N^+]$), 83 (34), 55 (11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2943 (w), 2191 (m), 2172 (w), 1616 (m), 1491 (s), 1481 (s), 1466 (m), 2966 (s), 2943 (w), 2191 (s), 2172 (w), 2943 (w), 2966 (w), 2943 (w), 2191 (m), 2966 (w), 2943 (w), 1491 (s), 1481 (s), 2191 (m), 1491 (s), 1481 (s), 1443 (m), 1437 (s), 1466 (m), 1443 (m), 1437 (s), 1356 (m), 1298 (w), 1431 (m), 1356 (m), 1298 (w), 1190 (s), 1151 (s), 1277 (s), 1190 (s), 1151 (s), 1001 (m), 960 (m), 1128 (m), 1001 (m), 960 (m), 804 (m), 791 (m), 745 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm] (*ε* [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 213 (5500), 490 (72600).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 512.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 860.

HR MS ber. für C₁₈H₂₃N₃+H⁺: 282.1965; gef.: 282.1966.

6.6.4.4 (*E*)-2-[5,5-Dimethyl-3-(2-morpholino-2-phenylvinyl)cyclohex-2-en-1yliden]malononitril (**20d**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) konnte das Produkt mit 72 % (130 mg, 0.36 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 159 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.77 (s, 6 H), 1.66 (s, 2 H), 2.30 (s, 2 H), 3.16 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 3.72 (t, *J* = 4.8 Hz, 4 H), 5.40 (s, 1 H), 6.14 (s, 1 H), 7.20-7.25 (m, 2 H), 7.43 (dd, *J* = 8.4, 6.9 Hz, 2 H), 7.47-7.51 (m, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 27.7 (CH₃), 32.1 (C_{quart}), 42.4 (CH₂), 44.2 (CH₂), 48.9 (CH₂), 66.7 (CH₂), 69.9 (C_{quart}), 105.7 (CH), 114.5 (C_{quart}), 115.7 (C_{quart}), 118.0 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 130.3 (CH), 136.1 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}), 168.3 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 360 (26), 359 (100, [M⁺]), 358 (36), 344 (18, [C₂₂H₂₂N₃O⁺]), 254 (28), 212 (44), 115 (10), 105 (26), 104 (11), 103 (10, [C₆H₃N₂⁺]), 91 (14), 77 (11, [C₆H₅⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2864 (w), 2199 (m), 1522 (m), 1474 (s), 1462 (s), 1443 (m), 1422 (m), 1389 (m), 1368 (m), 1352 (m), 1333 (w), 1302 (s), 1288 (s), 1263 (m), 1244 (s), 1221 (s), 1209 (s), 1186 (m), 1152 (s), 1109 (s), 1063 (m), 1032 (m), 1022 (m), 1007 (m), 991 (m), 978 (m), 922 (m), 905 (m), 880 (s), 870 (m), 856 (m), 808 (m), 777 (s), 770 (s), 731 (m), 704 (m), 679 (m), 654 (s).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 284 (8400), 479 (46600).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 562.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 3100.

Analyse ber. für C₂₃H₂₅N₃O (359.2): C 76.85, H 7.01, N 11.69; gef.: C 76.57, H 7.27, N 11.60.

6.6.4.5 (*E*)-2-{5,5-Dimethyl-3-[2-phenyl-2-(piperidin-1-yl)vinyl]cyclohex-2-en-1yliden}malononitril (**20e**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) konnte das Produkt mit 80 % (178 mg, 0.40 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 157 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.11.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 0.76 (s, 6 H), 1.61 (s, 6 H), 1.68 (q, *J* = 6.5, 3.1 Hz, 2 H), 2.28 (s, 2 H), 3.23 (s, 4 H), 5.44 (s, 1 H), 6.05 (s, 1 H), 7.22 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.43 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.54-7.47 (m, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 24.4 (CH₂), 26.1 (CH₂), 27.8 (CH₃), 32.0 (C_{quart}), 42.4 (CH₂),
44.2 (CH₂), 50.1 (CH₂), 66.6 (C_{quart}), 104.6 (CH), 115.5 (C_{quart}), 116.2 (CH), 116.6 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 136.8 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 167.6 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 357 (3, [M⁺]), 342 (1, [C₂₃H₂₄N₃⁺]), 252 (2), 210 (4), 188 (6), 171 (4, [C₁₁H₁₁N₂⁺]), 132 (5), 106 (8), 105 (100), 77 (23, [C₆H₅⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3007 (w), 2934 (w), 2864 (w), 2201 (m), 2180 (w), 1512 (m), 1460 (s), 1439 (s), 1402 (m), 1387 (m), 1366 (m), 1344 (s), 1333 (m), 1290 (m), 1223 (s), 1209 (s), 1196 (s), 1171 (s), 1144 (s), 1121 (m), 1096 (m), 1070 (m), 1016 (s), 993 (s), 952 (m), 905 (s), 880 (m), 868 (m), 851 (m), 837 (m), 814 (m), 785 (m), 762 (m), 721 (m), 700 (m), 673 (m), 642 (m), 606 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 262 (9900), 508 (71700).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 576.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 2300.

Analyse ber. für C₂₄H₂₇N₃ (357.2): C 80.63, H 7.61, N 11.75; gef.: C 80.37, H 7.55; N 11.49.
6.6.4.6 Methyl-(*E*)-4-{2-[3-(dicyanomethylen)-5,5-dimethylcyclohex-1-en-1-yl]-1-(pyrrolidin-1-yl)vinyl}benzoat (**20f**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 4:1) konnte das Produkt mit 85 % (170 mg, 0.42 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 185 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 4:1): 0.16.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCzI₃):** δ 0.74 (s, 6 H), 1.62 (s, 2 H), 1.97 (s, 4 H), 2.25 (s, 2 H), 3.09 (s, 2 H), 3.40 (s, 2 H), 3.95 (d, *J* = 1.3 Hz, 3 H), 5.29 (s, 1 H), 6.03 (s, 1 H), 7.29-7.37 (m, 2 H), 8.13 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCI₃): δ 25.4 (CH₂), 27.8 (CH₃), 31.9 (C_{quart}), 41.0 (C_{quart}), 42.3 (CH₂), 44.2 (CH₂), 49.6 (CH₂), 52.5 (CH₃), 66.1 (C_{quart}), 103.1 (CH), 115.0 (CH), 115.6 (C_{quart}), 116.7 (C_{quart}), 128.3 (CH), 130.5 (CH), 131.4 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 156.9 (C_{quart}), 158.5 (C_{quart}), 166.4 (C_{quart}), 167.5 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* **(%)):** 402 (23), 401 (91, [M⁺]), 400 (11), 387 (11), 386 (42, [C₂₄H₂₄N₃O₂⁺]), 296 (24), 255 (22, [C₁₆H₁₇NO₂⁺]), 254 (100), 188 (12), 185 (14), 163 (28), 162 (16), 70 (13, [C₄H₈N⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2203 (m), 2189 (w), 1719 (m), 1566 (w), 1558 (m), 1522 (s), 1506 (m), 1468 (m), 1452 (m), 1443 (m), 1437 (m), 1414 (w), 1400 (m), 1366 (m), 1344 (m), 1325 (m), 1308 (w), 1288 (m), 1275 (m), 1225 (m), 1192 (m), 1177 (m), 1151 (m), 1128 (m), 1111 (m), 1099 (m), 1020 (m), 958 (w), 893 (m), 874 (m), 862 (w), 851 (w), 824 (w), 783 (m), 768 (m), 718 (w), 608 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 269 (9600), 507 (46000).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 570.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 2200.

Analyse ber. für C₂₅H₂₇N₃O₂ (401.2): C₂₅H₂₇N₃O₂ (401.2): C 74.79, H 6.78, N 10.47; **gef.:** C 75.08, H 6.72, N 10.19.

6.6.4.7 (*E*)-2-{3-[2-(4-Methoxyphenyl)-2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl]-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-yliden}malononitril (**20g**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 4:1) konnte das Produkt mit 56 % (105 mg, 0.28 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 190 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 4:1): 0.11.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.78 (s, 6 H), 1.71 (s, 2 H), 1.86 (s, 2 H), 2.02 (s, 2 H), 2.27 (s, 2 H), 3.15 (s, 2 H), 3.43 (s, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 5.25 (s, 1 H), 5.99 (s, 1 H), 6.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 25.4 (CH₂), 27.9 (CH₂), 31.9 (C_{quart}), 42.4 (CH₃), 44.4 (CH₂),
49.2 (CH₂), 55.6 (CH₃), 64.2 (C_{quart}), 103.2 (CH), 114.1 (CH), 114.9 (CH), 116.2 (C_{quart}), 117.4 (C_{quart}), 129.0 (C_{quart}), 129.4 (CH), 156.1 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 167.1 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 374 (12), 373 (43, [M⁺]), 358 (20, [C₂₃H₂₄N₃O⁺]), 226 (33), 136 (10), 135 (100).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2195 (m), 1609 (w), 1508 (m), 1483 (w), 1466 (m), 1460 (m), 1431 (s), 1425 (s), 1420 (m), 1396 (m), 1364 (m), 1340 (m), 1323 (m), 1281 (s), 1248 (m), 1209 (s), 1182 (m), 1173 (m), 1144 (s), 1105 (m), 1030 (w), 1024 (w), 1007 (w), 993 (w), 922 (w), 893 (w), 872 (m), 839 (m), 800 (m), 739 (w), 673 (w), 615 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 300 (10800), 513 (56800).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 559.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 1600.

HR MS ber. für C₂₄H₂₇N₃O+H⁺: 374.2227; gef.: 374.2225.

6.6.4.8 (*E*)-2-(3-{2-[(4-Methoxyphenyl)amino]-2-phenylvinyl}-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-yliden)malononitril (**20h**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 5:1) konnte das Produkt mit 76 % (150 mg, 0.38 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.09.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ 0.83 (s, 6 H), 2.00 (s, 2 H), 2.32 (s, 2 H), 3.76 (s, 3 H), 5.68 (s, 1 H), 6.04 (s, 1 H), 6.97-6.80 (m, 2 H), 7.10 (s, 2 H), 7.47 (d, *J* = 4.4 Hz, 4 H), 7.53 (dt, *J* = 8.2, 4.1 Hz, 1 H), 9.13 (s, 1 H).

¹³**C-NMR (151 MHz, CDCl₃):*** δ 26.9 (CH₃), 31.1 (C_{quart}), 40.1 (C_{quart}), 41.6 (CH₂), 43.5 (CH₂), 55.1 (CH₃), 65.4 (C_{quart}), 104.2 (CH), 113.6 (C_{quart}), 114.2 (CH), 114.5 (CH), 123.8 (CH), 127.1 (C_{quart}), 127.9 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 137.5 (C_{quart}), 156.5 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}), 166.7 (C_{quart}).

*teilweise durch HSQC- und HMBC-Spektren bestimmt.

EI-MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 395 (4, [M⁺]), 380 (1), 288 (6), 227 (11), 211 (16), 210 (100), 123 (12), 108 (11), 105 (66), 77 (30).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 621 (w), 640 (w), 654 (w), 692 (m), 716 (m), 752 (w), 770 (w), 783 (w), 810 (w), 833 (m), 845 (m), 880 (w), 895 (w), 937 (w), 980 (w), 1003 (w), 1032 (m), 1074 (w), 1107 (w), 1130 (w), 1153 (m), 1179 (m), 1194 (m), 1217 (m), 1244 (s), 1292 (m), 1317 (w), 1371 (w), 1387 (w), 1414 (w), 1447 (w), 1464 (w), 1501 (s), 1539 (w), 1553 (w), 1574 (w), 1605 (m), 1663 (m), 1713 (w), 2228 (w), 2837 (w), 2872 (w), 2959 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 493 (42100).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 623.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 4200.

Analyse ber. für $C_{26}H_{25}N_{3}O$ (395.5): C 78.96, H 6.37, N 10.62; gef.: C 78.69, H 6.44, N 10.39.

6.6.4.9 2,2'-{[(1*E*,1'*E*)-Piperazin-1,4-diylbis(2-phenylethen-2,1-diyl)]bis(5,5dimethylcyclohex-2-en-3-yl-1-yliden)}dimalononitril (**20i**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1) konnte das Produkt mit 24 % (77 mg, 0.12 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 267 °C.

R_f (n-Hexan/Ethylacetat 4:1: 0.14.

¹**H-NMR (600 MHz, CDCl₃):** δ 0.77 (s, 12 H), 1.66 (s, 4 H), 2.31 (s, 4 H), 3.23 (s, 8 H), 5.41 (s, 2 H), 6.17 (s, 2 H), 7.23 (dt, *J* = 6.9, 1.4 Hz, 4 H), 7.42 (t, *J* = 7.5 Hz, 4 H), 7.46-7.54 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 27.7 (CH₃), 32.2 (C_{quart}), 42.4 (CH₂), 44.1 (CH₂), 48.1 (CH₂), 70.9 (C_{quart}), 106.3 (CH), 114.3 (C_{quart}), 115.4 (C_{quart}), 118.6 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 136.0 (C_{quart}), 158.1 (C_{quart}), 158.9 (C_{quart}), 168.4 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 632 (10), 631 (38), 630 (78, $[M^+]$), 357 (15, $[C_{23}H_{25}N_4^+]$), 329 (32, $[C_{22}H_{23}N_3^+]$), 328 (99), 300 (100), 273 (20, $[C_{19}H_{17}N_2^+]$), 244 (19), 231 (16), 209 (27, $[C_{16}H_{17}^+]$), 170 (23), 130 (78), 104 (28), 91 (44), 77 (11, $[C_6H_5^+]$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2961 (w), 2924 (w), 2866 (w), 2201 (m), 1506 (m), 1464 (m), 1418 (m), 1398 (m), 1375 (m), 1346 (m), 1279 (m), 1265 (w), 1233 (m), 1211 (s), 1184 (s), 1148 (s), 1119 (s), 1078 (m), 1028 (m), 1042 (m), 1003 (m), 988 (m), 980 (m), 932 (m), 922 (m), 893 (m), 874 (s), 866 (w), 837 (w), 812 (m), 768 (s), 729 (m), 702 (m), 681 (m), 654 (s), 602 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 282 (14700), 498 (71100).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 576.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 2700.

HR MS ber. für C₄₂H₄₂N₆+H⁺: 631.3544; gef.: 631.3543.

6.6.4.10 2-{5,5-Dimethyl-3-[3-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)-2-(trimethylsilyl)prop-1-en-1yl]cyclohex-2-en-1-yliden}malononitril (**20j**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) konnte das Produkt mit 63 % (140 mg, 0.38 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 119 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.34.

¹**H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 0.14 (s, 9 H), 0.96 (s, 6 H), 1.40 (s, 6 H), 2.22 (s, 2 H), 2.45 (s, 2 H), 3.30 (s, 3 H), 5.79 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 6.00 (d, *J* = 2.9 Hz, 1 H), 6.09 (s, 1 H), 7.12 (dt, *J* = 7.5, 3.4 Hz, 2 H), 7.28-7.36 (m, 1 H), 7.40 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆):* δ 0.2 (CH₃), 27.5 (CH₃), 28.8 (CH₃), 31.9 (C_{quart}), 38.1 (CH₃), 40.1 (C_{quart}), 42.1 (CH₂), 43.1 (CH₂), 49.6 (C_{quart}), 63.4 (C_{quart}), 110.5 (CH), 115.8 (CH), 115.9 (C_{quart}), 116.5 (C_{quart}), 121.8 (CH), 123.3 (CH), 128.0 (CH), 135.1 (2xCH), 140.2 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 150.9 (C_{quart}), 158.8 (C_{quart}), 165.8 (C_{quart}).

*teilweise durch HSQC- und HMBC-Spektren bestimmt.

EI-MS (70 eV, *m*/*z* (%)): 441 (7, [M⁺]), 368 (2, [C₂₅H₂₆N₃⁺]), 253 (13), 174 (13), 173 (100), 159 (22, [C₁₁H₁₃N⁺]), 158 (91, [C₁₁H₁₂N⁺]), 73 (9, [C₃H₉Si⁺]).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2965 (w), 2953 (w), 2932 (w), 2895 (w), 2220 (w), 1603 (w), 1578 (m), 1522 (m), 1489 (m), 1476 (m), 1460 (m), 1412 (w), 1383 (w), 1367 (w), 1319 (m), 1300 (m), 1283 (w), 1248 (m), 1229 (m), 1184 (w), 1155 (w), 1113 (m), 1076 (m), 1047 (m), 1020 (m), 986 (w), 957 (w), 945 (m), 918 (w), 894 (w), 853 (m), 835 (s), 802 (m), 756 (m), 735 (s), 716 (w), 683 (w), 667 (m), 625 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 318 (25700), 549 (32600).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 695.

Stokes-Shift [cm⁻¹]: 3800.

Analyse ber. für C₂₈H₃₅N₃Si (441.3): C 76.14, H 7.99; N 9.51; gef.: C 75.93, H 8.29, N 9.30.

6.6.4.11 2-{5,5-Dimethyl-3-[2-phenyl-3-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)prop-1-en-1yl]cyclohex-2-en-1-yliden}malononitril (**20k**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) konnte das Produkt mit 80 % (178 mg, 0.40 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 104 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.25.

¹H-NMR (600 MHz, 353 K, DMSO-d₆): δ 0.77 (s, 6 H), 1.39 (s, 6 H), 2.24 (s, 2 H), 2.48 (s, 2 H), 3.14 (s, 3 H), 5.23 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 6.13 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 6.18 (s, 1 H), 6.96 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.07-7.01 (m, 1 H), 7.28-7.24 (m, 2 H), 7.29 (dd, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1 H), 7.33 (dd, *J* = 8.4, 6.9 Hz, 2 H), 7.55-7.46 (m, 2H).

¹³C-NMR (151 MHz, 353 K, CDCl₃): δ 26.7 (CH₃), 28.6 (CH₃), 31.0 (C_{quart}), 36.8 (CH₃), 40.1 (CH), 41.8 (CH₂), 43.0 (CH₂), 48.8 (C_{quart}), 108.5 (CH), 111.0 (C_{quart}), 114.0 (C_{quart}), 114.8 (C_{quart}), 118.6 (CH), 119.5 (CH), 121.1 (CH), 121.9 (CH), 126.4 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 139.4 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}), 165.8 (C_{quart}), 168.0 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m/z* (%)): 445 (13, [M⁺]), 260 (10, $[C_{19}H_{17}N^+]$), 174 (12), 173 (85), 159 (43, $[C_{11}H_{13}N^+]$), 158 (100, $[C_{11}H_{12}N^+]$), 145 (10, $[C_{10}H_{11}N^+]$), 144 (16, $[C_{10}H_{10}N^+]$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053 (w), 2959 (w), 2928 (w), 2899 (w), 2208 (m), 1602 (w), 1485 (s), 1456 (s), 1443 (s), 1410 (m), 1381 (w), 1362 (w), 1317 (m), 1300 (m), 1285 (m), 1209 (m), 1184 (m), 1152 (m), 1125 (s), 1072 (m), 1042 (w), 1020 (m), 984 (w), 955 (w), 918 (m), 878 (w), 845 (w), 824 (w), 804 (w), 781 (m), 745 (m), 700 (s), 656 (w).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 201 (17000), 296 (19900), 537 (21400).

Emission (CH₂Cl₂): *λ*_{max} [nm]: 633.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 2800.

Analyse ber. für C₃₁**H**₃₁**N**₃ (445.3): C 83.56, H 7.01, N 9.43; gef.: C 83.28, H 7.00, N 9.14.

6.6.4.12 2-{3-[2-(4-Methoxyphenyl)-3-(1,3,3-trimethylindolin-2-yliden)prop-1-en-1-yl]-5,5dimethylcyclohex-2-en-1-yliden}malononitril (**20I**)



Die Synthese erfolgte analog zu **AV6**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (n-Hexan/Ethylacetat 5:1) konnte das Produkt mit 76 % (182 mg, 0.38 mmol) Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Smp.: 114 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.20.

¹H-NMR (600 MHz, 353 K, DMSO-d₆): δ 0.79 (s, 6 H), 1.38 (s, 6 H), 2.25 (s, 2 H), 2.48 (s, 2 H), 3.13 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 5.09 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 5.66 (s, 1 H), 5.99 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 6.19 (s, 1 H), 6.92-6.86 (m, 2 H), 6.94 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.02 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 7.30-7.22 (m, 2 H), 7.44 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, 353 K, DMSO-d₆): 26.9 (CH₃), 28.6 (CH₃), 31.1 (C_{quart}), 36.9 (CH₃), 40.1 (CH), 42.0 (CH₂), 43.0 (CH₂), 48.9 (C_{quart}), 54.4 (C_{quart}), 54.9 (CH₃), 108.7 (CH), 111.4 (C_{quart}), 113.7 (CH), 114.2 (C_{quart}), 115.0 (C_{quart}), 117.6 (CH), 118.4 (CH), 121.2 (CH), 122.1 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 132.9 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 159.0 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 168.0 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/***z* **(%)):** 476 (11), 475 (31, [M⁺]), 460 (15), 290 (17), 174 (14), 173 (100), 159 (30), 158 (93).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2970 (w), 2928 (w), 2868 (w), 2839 (w), 2210 (w), 2200 (w), 1601 (w), 1557 (w), 1528 (m), 1508 (m), 1464 (m), 1443 (m), 1412 (m), 1344 (w), 1315 (m), 1300 (m), 1281 (m), 1242 (m), 1209 (m), 1182 (m), 1146 (m), 1130 (m), 1117 (m), 1099 (w), 1074 (m), 1043 (w), 1022 (m), 982 (w), 949 (w), 922 (m), 903 (m), 876 (m), 802 (w), 748 (s), 712 (m), 702 (m), 671 (w), 652 (m), 621 (m).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [Lcm⁻¹mol⁻¹]): 275 (28200), 539 (27700).

Emission (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm]: 647.

Stokes-shift [cm⁻¹]: 3100.

HR MS ber. für C₃₂H₃₃N₃O+H⁺: 476.2696; gef.: 476.2698.

6.7 Weitere Synthesen





In einem Schlenkkolben wurden 1 g (5 mmol) Bromanilin, 3 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$ (105 mg), 2 mol% (26 mg) Triphenylphosphan und 1 mol% Cul (10 mg) in 20 mL Piperidin vorgelegt. Anschließend wurden 1.4 mL (10 mmol) TMSA dazugegeben und das Reaktionsgemisch 20 h lang refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit *n*-Hexan extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan, dann *n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Es wurden 96 % (1.04 g, 4.78 mmol) des Produkts isoliert.

Smp: 82 °C.

R_f(*n*-Hexan): 0.1.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCI₃):** δ 0.23 (s, 9 H), 2.97 (s, 6 H), 6.59 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H), 7.34 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 0.4 (CH₃), 40.3 (CH₃), 91.3 (C_{quart}), 106.7 (C_{quart}), 110.0 (C_{quart}), 111.7 (CH), 133.3 (CH), 150.3 (C_{quart}).

GC-MS (70 eV, *m***/z (%)):** 217 (35, [M⁺]), 203 (10), 202 (70, [C₁₂H₁₆NSi⁺]), 186 (15), 158 (10, [C₁₀H₁₀Si⁺]), 102 (10), 101 (100), 94 (10), 93 (18), 87 (25), 86 (18), 79 (18), 34 (10).

6.7.1.2 4-Ethynyl-*N*,*N*-dimethylanilin¹⁶⁹ (7f)



1.04 g (4.78 mmol) der Verbindung **22** wurden in 5 mL THF und 5 mL MeOH gelöst. Dann wurden 6.63 g (48 mmol) K_2CO_3 dazugegeben und 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan:Ethylacetat 3:1) an Kieselgel gereinigt. Es wurden 98 % (0.68 g, 0.47 mmol) des Produkts erhalten.

Smp: 50 °C.

Rf (n-Hexan/Ethylacetat 4:1): 0.3.

¹**H-NMR (300 MHz, DMSO-d**₆): δ 2.92 (s, 6 H), 3.85 (s, 1 H), 6.66 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO-d₆): δ 40.2 (CH₃), 78.4 (CH), 85.2 (C_{quart}), 108.5 (C_{quart}), 112.2 (CH), 133.1 (CH), 150.7 (C_{quart}).

EI-MS (70 eV, *m***/z (%)):** 146 (12), 145 (100, [M⁺]), 144 (86), 129 (18), 128 (12), 101 (10, [C₈H₅⁺]).

7 Röntgenstrukturdaten

(*E*)-1-(5,5-Dimethyl-3-(2-(pyrrolidin-1-yl)vinyl)cyclohex-2-en-1-yliden)pyrrolidin-1-ium **17a**



Abbildung 68: ORTEP-Darstellung der Verbindung 17a.

Summenformel	$C_{19}H_{29}F_{3}N_{2}O_{3}S$
Molmasse	422.50
Temperatur	296 K
Wellenlänge	0.71073 (Μο Κα)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 10.5371(11) Å α = 90 °
	b = 11.2205(10) Å β = 99.584(5)°
	c = 18.2687(19) Å γ = 90°
Zellvolumen	2129.8(4) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.318 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	0.20 mm ⁻¹
F(000)	896
Kristallgröße	1.02 x 0.67 x 0.26 mm

Tabelle 38: Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindung 17a.

Gemessener Theta-Bereich	2.0-30.0°
Indexgrenzen	<i>h</i> = -14 > 14
	<i>k</i> = -15 >15
	/ = -25 > 25
Messung	Bruker APEX2 diffractometer
Gemessene Reflexe	92637
Unabhängige Reflexe	6215
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexionen/Restraints/Paramater	6215/52/268
S	1.34
Finale R-Werte [F ² >2 σ (F ²)]	R ¹ = 0.062
	R ² = 0.120
Max/min Elektronendichte	0.55 und -0.39 eÅ ⁻³

(E)-2-(3-{2-[(4-Methoxyphenyl)amino]-2-phenylvinyl}-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-

yliden)malononitril 20h



Abbildung 69: ORTEP-Darstellung des Merocyanins 20h.



Abbildung 70: ORTEP-Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung des Merocyanins 20h.

Summenformel	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O
Molmasse	395.49
Temperatur	293 K
Wellenlänge	1.54184 Å (Cu Kα)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten	a = 12.3430(2) Å α = 90°
	b = 12.0251(2) Å β = 103.356(1)°
	c = 15.3142(2) Å γ = 90°
Zellvolumen	2211.55(6) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.188 g/cm ³
Gemessener Theta-Bereich	4.2-67.5°
Indexgrenzen	<i>h</i> = -45> 46
	<i>k</i> = -11 >11
	/ = -30 > 30
Messung	Bruker-3-circle diffractometer
Gemessene Reflexe	33628
Unabhängige Reflexe	3915
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexionen/Restraints/Paramater	3915/0/279

Tabelle 39: Zusammenfassung der Kristallstrukturdaten der Verbindung 20h.

S	1.03
Finale R-Werte [F ² >2σ (F ²)]	R ¹ = 0.042
	R ² = 0.077
Max/min Elektronendichte	0,19 und -0.19 eÅ ⁻³

8 Molekülverzeichnis

















9 Literaturverzeichnis

¹ United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, *World Population Prospects: The 2017 Revision*, **2017**, ESA/P/WP/248.

² T. Wunder, *CSR und Strategisches Management*, Springer-Verlag GmbH Deutschland, **2017**.

³ Internetseite: http://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals (Stand: November **2017**).

⁴ (a) H. A. Aulich, F.-W. Schulze, J. G. Grabmeier, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 667-673. (b) H.-G. Wagemann, H. Eschrich, *Photovoltaik*, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage, **2010**.

⁵ (a) Z. R. Li (Hrsg.), *Organic Light-Emitting Metrials and Devices*, CRC Press, Boca Raton, 2. Auflage, **2015**. (b) N. Thejo Kalayani, S. J. Dhoble, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 2696-2723. (c) J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, S. I. Lee, *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, *2*6, 1-8.

⁶ (a) L. Torsi, M. Magliulo, L. Manoli, G. Palazzo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8612-8628. (b) C.-H. Kim, Y. Bonnassieux, G. Horowitz, *IEEE Trans. Electron Devices* **2014**, *61*, 278-287. (c) I. Kymissis, *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization*, Springer, New York, **2009**.

⁷ (a) A. Arjona-Esteban, M. R. Lenze, K. Meerholz, F. Würthner, in *Elementary Processes in Organic Photovoltaics*, K. Leo, ed., *Book Series: Advances in Polymer Science*, 2017, 272, 193-214. (b) Y.-W. Su, S.-C. Lan, K.-H. Wei, *Mater. Today* 2012, *15*, 554-562. (c) T. Ameri, N. Li, C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* 2013, *6*, 2390-2413. (d) V. W. W. Yam (Hrsg.), M. M.-Y. Chan, C.-H. Tao, *WOLEDs and Organic Photovoltaics*, Springer-Verlag, Berlin, 2010. (e) C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf (Hrsg.), *Organic Photovoltaics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

⁸ Für Übersichtsartikel siehe: (a) T. Gaich, P. S. Baran, *J. Org. Chem.* 2010, 75, 4657-4673.
(b) T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 3010-3021. (c) P. A. Wender, V. A. Verma, T. J. Paxton, T. H. Pillow, *Acc. Chem. Res.* 2008, *41*, 40-49. (d) P. A. Clarke, S. Santos, W. H. C. Martin, *Green Chem.* 2007, 9, 1-4.

⁹ Für Übersichtsartikel siehe: (a) L. Levi, T. J. J. Müller, *Chem. Soc. Rev.* 2016, *45*, 2825-2846.
(b) L. Levi, T. J. J. Müller, Eur. *J. Org. Chem.* 2016, 2907-2918. (c) *Multicomponent Reactions on Organic Synthesis*, ed. J. Zhu, Q. Wang und M.-X. Wang, Wiley-VHC, Weinheim, 2015. (d)
T. J. Müller, in: Science of Synthesis Series: *Multicomponent Reactions 1 - General*

Discussion and Reactions Involving a Carbonyl Compound as Electrophilic Component, Georg
Thieme, Stuttgart, Germany, 2014, 5-27. (e) J. D. Sunderhaus, S. F. Martin, Chem. Eur. J.
2009, 15, 1300-1308. (f) N. Isambert, R. Lavilla, Chem. Eur. J. 2008, 14, 8444-8454. (g) A.
Dömling, Chem. Rev. 2006, 106, 17-89. (h) R. V. A. Orru, M. de Greef, Synthesis 2003, 14711499. (i) B. B. Toure, D. G. Hall, Chem. Rev. 2009, 109, 4439-4486. (j) H. Bienayme, C. Hulme,
G. Oddon, P. Schmitt, Chem. Eur. J. 2000, 6, 3321-3329. (k) I. Ugi, A. Dömling, B. Werner, J.
Heterocycl. Chem. 2000, 37, 647-658. (I) L. Weber, K. Illgen, M. Almstetter, Synlett 1999, 366374. (m) R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, Acc.
Chem. Res. 1996, 29, 123-131. (n) I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, Endeavour 1994, 18, 115. (o)
G. H. Posner, Chem. Rev. 1986, 86, 831-844.

¹⁰ L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115-136.

¹¹ T. J. J. Müller, D. M. D'Souza, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 609-620.

¹² (a) A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1890**, *21*, 1474-1476; (b) M. W. Roomi, S. F. MacDonald, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1689-1697.

¹³ A. Hantzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1890, 23, 1473-1474

¹⁴ C. Mannich, W. Krosche, Arch. Pharm. **1912**, 250, 647-667.

¹⁵ (a) I. Ugi, Angew. Chem. **1962**, 74, 9-22; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1962**, 1, 8-21.

¹⁶ (a) L. Weber, *Curr. Med. Chem.* **2002**, *9*, 2085-2093. (b) L. Weber, *Drug Discov. Today* **2002**, *7*, 143-147.

¹⁷ T. J. J. Müller, *Functional Organic Materials - Syntheses, Strategies, and Applications*, Ed.
T. J. J. Müller and U. H. F. Bunz, Wiley-VHC, Weinheim, 2007.

¹⁸ (a) F. Würthner, K. Meerholz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366-9373. (b) H. Bürckstümmer, N.
M. Kronenberg, K. Meerholz, F. Würthner, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3666-3669.

¹⁹ F. Würthner, R. Sens, K.-H. Etzbach, G. Seybold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1753-1757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1649-1652.

²⁰ A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2003**, 2815-2826.

²¹ C. Muschelknautz, W. Frank, T. J. J. Müller, Org. Lett. 2011, 13, 2556-2559.

²² Übersichtsartikel zum vinylogen Prinzip: (a) G. Casiraghi, F. Zanardi, G. Appendino, G. Rassu, *Chem. Rev.* 2000, *100*, 1929-1972. (b) S. Krishnamurthy, *J. Chem. Educ.* 1982, *59*, 543-547. (c) R. C. Fuson, *Chem. Rev.* 1935, *16*, 1-27.

²³ Übersichtsartikel zu Polymethinfarbstoffen: (a) H. A. Shindy, *Dyes Pigm.* 2017, *145*, 505-513. (b) *Heterocyclic Polymethine Dyes: Synthesis, Properties and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. (c) M. Panigrahi, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Tetrahedron* 2012, *68*, 781-805. (d) V. Z. Shirinian, A. A. Shimkin, *Top. Heterocycl. Chem.* 2008, *14*, 75-105. (e) A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.* 2009, *78*, 141-164. (f) A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* 2000, *100*, 1973-2011.

²⁴ C. Reichardt, Solvent and solvent effects in organic chemistry, 2. Ed. **1990**, Weinheim VCH.

²⁵ P. R. Sahoo, K. Prakash, A. Kumar, S. Kumar, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 5924-5932.

²⁶ F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2933-2936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2765-2768.

²⁷ D. L. Traul, F. Sieber, *J. Photochem. Photobiol. B* **2015**, *153*, 153-163.

²⁸ (a) L. Levi, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2015**. (b) W. Wu, J. Wang,
Z. Zheng, Y. Hu, J. Jin, Q. Zhang, J. Hua, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1-4.

²⁹ Y. M. Poronik, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9258-9266.

³⁰ (a) L. G. S. Brooker, C. H. Keyes, D. W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 5350-5356.
(b) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F. L. White, *J. Am. Chem.Soc.* 1951, 73, 5326-5332.

³¹ (a) K. S. Gulliya, *Novel Chemotherapeutic Agents, Preactivation in the Treatment of Cancer and Aids*; Landes, R. G., Ed.; Chapman and Hall: New York, **1996**. (b) W. H. H. Günther, R. Searle, F. Sieber, *Sem. Hematol.* **1992**, *29*, 88-94.

³² (a) K. Pudhom, K. Kasai, H. Terauchi, H. Inoue, M. Kaiser, R. Brun, M. Ihara, K. Takasu, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 8550-8563. (b) M. Kawakami, K. Koya, T. Ukai, N. Tatsuta, A. Ikegawa, K. Ogawa, T. Shishido, L. B. Chen, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 130-142. (c) M.

270

Kawakami, K. Koya, T. Ukai, N. Tatsuta, A. Ikegawa, K. Ogawa, T. Shishido, L. B. Chen, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3151-3160.

³³ V. F. Traven, T. A. Chibisova, A. V. Manaev, *Dyes Pigment.* **2003**, *58*, 41-46. (b) A. O. Gerasov, K. V. Zyabrev, M. P. Shandura, Y. P. Kovtun, *Dyes Pigment.* **2011**, *89*, 76-85.

³⁴ K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, A. Suga, K. Sayama, H. Sugihara,
H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* 2003, *107*, 597-606.

³⁵ K. C. Kreß, T. Fischer, J. Stumpe, W. Frey, M. Raith, O. Beiraghi, S. H. Eichhorn, S. Tussetschläger, S. Laschat, *ChemPlusChem* **2014**, **79**, 223-232.

³⁶ T. Meyer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf **2014**.

³⁷ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737-740.

³⁸ M. Denißen, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf **2015**.

³⁹ M. Denißen, N. Nirmalananthan, T. Behnke, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2013-2026.

⁴⁰ (a) A. Kaufmann, P. Strübin, *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 690-701. (b) K. Afarinkia, M.-R. Ansari,
C. W. Bird, I. Gyambibi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4801-4804.

⁴¹ C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth, R. Gulbransen, *Proc. R. Soc. Lond. B* **1924**, *96*, 317-333.

⁴² W. König, O. Treichel, *J. prakt. Chem.* **1921**, *102*, 63-84.

⁴³ H. Wyler, Chem. Unserer Zeit, **1969**, *3*, 111-115.

⁴⁴ H. Wyler, Chem. *Unserer Zeit*, **1969**, 3, 146-151.

⁴⁵ (a) H. Mussi, *Tetrahedron*, **1979**, 35, 2843-2853. (b) H. Musso, *Naturwissenschaften* **1982**, 69, 326-331.

⁴⁶ C. Reichardt, *Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 761-773.

⁴⁷ R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, **1996**, 9th ed, Molecular Probes Inc. Eugene, OR.

⁴⁸ J. Han, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2709-2728.

⁴⁹ S. Onoe, T. Temma, Y. Shimizu, M. Ono, H. Saji, *Cancer Med.* **2014**, *3*, 775-786.

⁵⁰ F. M. Eissa, *J. Chin. Chem. Soc.* **2009**, *56*, 843-849.

⁵¹ P: B. Sargent, *Neuroimage*, **1994**, *1*, 288-295.

⁵² M. Levitus, S. Ranjit, *Q. Rev. Biophys.* **2011**, *44*, 123-151.

⁵³ A. A. Ishenko, *Kvant. Elektron.* **1994**, *21*, 513-534.

⁵⁴ H. Zhang, B. Niesen, E. Hack, S. Jenatsch, L. Wang, A. C. Véron, M. Makha, R. Schneider,
Y. Arroyo, R. Hany, F. Nüesch, *Org. Electron* 2016, *30*, 191-199.

⁵⁵ X. M. Ma, J. L. Hua, W. J. Wu, Y. H. Jin, F. S. Meng, W. H. Zhan, H. Tian, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 345-350.

⁵⁶ (a) J. Atchison, S. Kamila, H. Nesbitt, K. A. Logan, D. M. Nicholas, C. Fowley, J. Davis, B. Callan, A. P. McHale, J. F. Callan, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2009-2012. (b) C. Shi, J. B. Wu, D. Pan, *J. Biomed. Opt.* **2016**, *21*, 1-11.

⁵⁷ G. L. Ashwell, R. C. Hargreaves, C. E. Baldwin, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Nature* **1992**, 357, 393-395.

⁵⁸ T. G. Deligeorgiev, D. A. Zaneva, H. E. Katerinopoulos, V. N. Kolev, *Dyes Pigment.* **1999**, *41*, 49-54.

⁵⁹ Z. H. Peng, L. Qun, X.-F. Zhou, S. Carroll, H. J. Geise, B.-X. Peng, R. Dommisse, R. Carleer, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 559-565.

⁶⁰ S. R. Mujumdar, R. B. Mujumdar, C. M. Grant, A. S. Waggoner, *Bioconjugate Chem.* **1996**, 7, 356-362.

⁶¹ U. De Rossi, J. Moll, M. Spieles, G. Bach, S. Dähne, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 203-208.

62 M. E. Jung, W.-J. Kim, *Bioorg. Med. Chem.* 2006, 14, 92-97.

⁶³ R. M. El-Shishtawy, P. Almeida, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7793-7798.

⁶⁴ B. Chipon, G. Clavé, C. Bouteiller, M. Massonneau, P.-Y. Renard, A. Romieu, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8279-8284.

⁶⁵ M. V. Kvach, A. V. Ustinov, I. A. Stepanova, A. D. Malakhov, M. V. Skorobogatyi, V. V. Shmanai, V. A. Korshun, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2107-2117.

⁶⁶ S. M. Makin, L. I. Boiko, O. A. Shavrygina, *Zh. Org. Khim.* **1977**, *13*, 1189-1192.

⁶⁷ L. Strekowski, M. Lipowska, G. Patonay, J. Org. Chem. **1992**, 57, 4578-4580.

⁶⁸ D. S. Conceição, D. P. Ferreira, L. F. V. Ferreira, *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 18557-18571.

⁶⁹ L. S. Lerman, *J. Mol. Biol.* **1961**, *3*, 18-30.

⁷⁰ L. G. Lee, C. H. Chen, L. A. Chiu, *Cytometry*, **1986**, 7, 508-517.

⁷¹ H. S. Rye, S. Yue, D. E. Wemmer, M. A. Quesada, R. P. Haugland, R. A. Methies, A. N. Glazer, *Nucleic Acids Res.* **1992**, *20*, 2803-2812.

⁷² (a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470. (b) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.

⁷³ R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121.

⁷⁴ C. Glaser, *Ber. Detsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.

⁷⁵ (a) J. Nordmann, N. Breuer, T. J. J. Müller, Eur. *J. Org. Chem.* **2013**, 4303-4310. (b) J. Nordmann, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6556-6561. (c) B. Liang, M. Dai, J. Chen, Z. Yang, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 391-393. (d) S. Atobe, H. Masuno, M. Sonoda, Y. Suzuki, H. Shinohara, S. Shibata, A. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1764-1767.

⁷⁶ (a) A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 349. (b) A. Michael, *Am. Chem. J.* **1887**, *9*, 115.

⁷⁷ A. Michael, J. E. Bucher, *Chem. Ber.* **1896**. 29. 1792.

⁷⁸ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen, 3. korrigierte Auflage*, Spektrum Akademischer Verlag **2004**, S. 580-581.

⁷⁹ N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16178-16179.

⁸⁰ K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 45-52.

⁸¹ Z. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, S. S. Yufit, E. P. Prokofev, V. F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1969**, 416-420.

⁸² L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 3664–3673.

⁸³ B. Willy, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4157-4168.

⁸⁴ J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie – Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 2. Auflage, **2012**, Pearson Deutschland, München.

⁸⁵ (a) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd Ed.* 2006, Springer Science
+ Business Media, LLC. (b) P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 2006, Wiley-VCH
Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

⁸⁶ N. Boens, W. Qin, N. Basarić, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur,
E. Gratton, M. vande Ven, N. D. Silva, Jr., 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.

⁸⁷ K. Rurack, M. Spieles, Anal. Chem. 2011, 83, 1232-1242.

⁸⁸ S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 1260-1264.

⁸⁹ G. Kruse, *Nomenklatur der Organischen Chemie: Eine Einführung*, 1. Auflage, **1997**, Wiley-VCH.

⁹⁰ A.Vogel, *Gilbert's Ann. Phys.* **1820**, *64*, 161.

⁹¹ Übersichtsartikel und Bücher über Coumarine siehe: (a) R. D. H. Murray, J. Mendez, S. A. Brown, *The Natural Coumarins. Ocurrence, Chemistry and Biochemistry,* John Wiley and Sons: Chichester, **1982**. (b) K. N. Venugopala, V. Rashmi, B. Odhav, *Biomed. Res. Int.* **2013**, 1-14. (c) F. G. Medina, J. G. Marrero, M. Macias-Alonso, M. C. Gonzalez, I. Cordova-Guerrero, A. G. T. Garcia, S. Osegueda-Robles, *Nat. Prod. Rep.* **2015**, *32*, 1472-1507. (d) A. Thakur, R. Singla, V. Jaitak, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *101*, 476-495. (e) M. A. Musa, J. S. Cooperfield, M. O. F. Khan, *Curr. Med. Chem.* **2008**, *26*, 2664-2679. (f) R. D. H. Murray, *Nat. Prod. Rep.* **1995**, 12, 477. (g) K. A. Kumar, N. Renuka, G. Pavithra, G. V. Kumar, *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, *9*, 67-81. (h) F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, E. Uriarte, *Curr. Med. Chem.* **2005**, *12*, 887-916.

⁹² F. von Werder, Merck's Jahresber, **1936**, *50*, 88.

⁹³ (a) A. Witeaicenis, L. N. Seito, L. C. Di Stasi, *Chem.-Biol. Interact.* 2010, *186*, 211-218. (b)
M. Basanagousa, K. Shivashankar, M. V. Kulkarni, V. P. Rasal, H. Patel, S. S. Mutha, A. A.
Mohite, *Eur. J. Med. Chem.* 2010, *45*, 1151-1157. (c) M. D. Ghate, M. V. Kulkarni, R. Shobha,
S. Y. Kattimani, *Eur. J. Med. Chem.* 2003, *38*, 297-304.

⁹⁴ E. D. Kharasch, D. C. Hankins, J. K. Taraday, *Drug Metab. Dispos.* **2000**, *28*, 28-33.

⁹⁵ (a) E. B. Chain, *Annu. Rev. Biochem.* **1958**, *27*, 167-222. (b) L. Verotta, E. Lovaglio, G. Vidari, P. V. Finzi, M. G. Neri, A. Raimondi, S. Parapini, D. Taramelli, A. Riva, E. Bombardelli, *E. Phytochemistry* **2004**, *65*, 2867.

⁹⁶ (a) N. B. Piller, *Brit. J. Exp. Path.* **1975**, *56*, 554-560. (b) M. M. Garazd, O. V. Muzychka, A. I. Voyk, I. V. Nagorichna, A. S. Ogorodniichuk, *Chem. Nat. Compd.* **2007**, *43*, 19-23.

⁹⁷ S. Sardari, Y. Mori, K. Horita, R. G. Micetich, S. Nishibe, M. Daneshtalab, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 1933-1940.

⁹⁸ J. R. Hwu, R. Singha, S. C. Hong, Y. H. Chang, A. R. Das, I. Vliegen, E. De Clercq, J. Neyts, *Antiviral. Res.* **2008**, *77*, 157-162.

⁹⁹ (a) C. M. Wang, W. Zhou, C. X. Ki, H. Chen, Z. Q. Shi, Y. J. Fan, *J. Asian. Nat. Prod. Res.* **2009**, *11*, 783-791. (b) M. A. Musa, J. S. Cooperwood, M. O. F. Kahn, *Curr. Med. Chem.* **2008**, *15*, 2664-2679. c) A. Thakur, R. Singla, V. Jaitak, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *101*, 476-495.

¹⁰⁰ (a) A. Fischer, C. Cremer, E. H. K. Stelzer, *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 1989-2003. (b) J. Sokolowska, W. Czajkowski, R. Podsiadly, *Dyes Pigment.* **2001**, *49*, 187-191. (c) G. Jones, M. A. Rahman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13028-13037.

¹⁰¹ (a) J. Kido, Y. Lizumi, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2721-2723; (b) Chang, M.-Y.; Han, Y.-K.; Wang C.-C.; Lin, S.-C.; Tsai, Y.-J.; Huang, W.-Y. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, 365-370. (c) Organic Light-Emitting Materials and Devices, ed. Li, Z.R., ed., CRC Press, 2nd edn, **2015**.

¹⁰² Y. Kanaoka, Angew. Chem. **1977**, 89, 142-152; Angew. Chem. Int. Ed. **1977**, 16, 137-147.

¹⁰³ A. E. Siegrist, H. Hefti, H. R. Meyer, E. Schmidt, *Rev. Prog. Coloration* **1987**, *17*, 39-55.

¹⁰⁴ (a) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1868**, *21*, 181-186. (b) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1877**, *31*, 388-427.

¹⁰⁵ (a) H. v. Pechmann, *Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 929-936. (b) M. K. Potdar, S. S. Mohile,
M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9285-9287.

¹⁰⁶ (a) G. Jones, *The Knoevenagel Condensation Reaction in Organic Reactions*, John Wiley, New York, **1967**, *15*, 204-599. (b) V. Armstrong, O. Soto, J. A. Valderrama, R. Tapia, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 717-725.

¹⁰⁷ (a) D. C. Dittmer, Q. Li, D. V. Avilov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4682-4686. (b) R. L. Shriner. Reformatsky Reaction. *In Organic Reactions*, John Wiley and Sons, New York, **1942**, *1*, 1-37.

¹⁰⁸ V. Vahabi, F. Hatamjafari, *Molecules* **2014**, *19*, 13093-13103.

¹⁰⁹ M.-S. Schiedel, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Angew. Chem. 2001, 113, 4813-4816; Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4677-4680.

¹¹⁰ P. Mutai, G. Breuzard, A. Pagano, D. Allegro, V. Peyrot, K. Chibale, *Bioorg. Med. Chem*, **2017**, *25*, 1652-1665.

¹¹¹ T. Guo, Y. Liu, Y.-H. Zhao, P.-K. Zhang, S.-L. Han, H.-M. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4629-4632.

¹¹² B. E. Moulton, J. M. Lynam, A.-K. Duhme-Klair, W. Zheng, Z. Lin, I. J. S. Fairlamb, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5398-5403.

¹¹³ Z.-Y. Yan, Y. Xiao, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8752-8755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8624-8627.

¹¹⁴ M. Soltau, M. Goewert, P. Margaretha, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5159-5161.

¹¹⁵ L. Schmidt, T. Doroshenko, P. Barbie, A. Grüter, G. Jung, U. Kazmaier, *Synthesis* **2016**, *48*, 3077-3086.

¹¹⁶ (a) A. V. Nyuchev, E. A. Sharonova, N. A. Lenshina, A. S. Shavyrin, M. A. Lopatin, I. V. Balalaeva, I. P. Beleskaya, A. Y. Fedorov, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4196-4199. (b) D. J. Yee, V. Balsanek, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2282-2283.
¹¹⁷ Y. Liu, X. Lv, J. Liu, Y.-Q. Sun, W. Guo, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4747-4754.

¹¹⁸ (a) D. Zhang, L. Zhu, H. Li, J, Su, *J. Front. Chem. China* **2010**, *5*, 241-246. (b) I. Jabin, G. Revial, N. Monnier-Benoit, P. Netchitailo, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 256-261.

¹¹⁹ M. Varga, Z. Kapui, S. Bátori, L. T. Nagy, L. Vasvári-Debreczy, E. Mikus, K. Urbán-Szabó, P. Arányi, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 421-425.

¹²⁰ A. Y. Bochkov, I. O. Akchurin, O. A. Dyachenko, V. F. Traven, *Chem. Commum.* **2013**, *4*9, 11653-11655.

¹²¹ (a) G. M. Boland, D. M. X. Donnelly, J.-P. Finet, M. D. Rea, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1996**, *0*, 2591-2597. (b) Y. B. Malysheva, Y. V. Voitovich, E. A. Sharonova, S. Combes, E. V. Svirshchevskaya, E. L. Vodovozova, A. Y. Federov, *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 1103-1110.

¹²² (a) D. Cao, Y. Liu, W. Yan, C. Wang, P. Bai, T. Wang, M. Tang, X. Wang, Z. Yangm B. Ma, L. Ma, L. Lei, F. Wang, B. Xu, Y. Zhou, T. Yang, L. Chen, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 5721-5739.
(b) J.-T. Pierson, A. Dumetre, S. Hutter, F. Delmas, M. Laget, J.-P. Finet, N. Azas, S. Combes, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 864-869.

¹²³ N. P. Cheval, A. Dikova, A. Blanc, J.-M. Weibel, P. Pale, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8765-8768.

¹²⁴ Y. Luo. J. Wu, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6810-6814.

¹²⁵ M. J. S. Dewar, *Constitution and Colour Part 1. Basic Dyes* **1950**, 2329-2334.

- ¹²⁶ J. Shorter, *Chem. unserer Zeit,* **1985**, *19*, 197-208.
- ¹²⁷ L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96-103.
- ¹²⁸ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 191-261.
- ¹²⁹ R. W. Taft, C. L. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2436-2443.
- ¹³⁰ Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1959**, *32*, 965-971.
- ¹³¹ C. G. Swain, E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4328-4337.
- ¹³² C. Reichardt, Angew. Chem. **1979**, *91*, 119-131; Angew. Chem. Int. Ed. **1979**, *18*, 98-110.

¹³³ C. Reichardt, R. Müller, *Justus Liebig Ann. Chem.* **1976**, *11*, 1937-1952.

¹³⁴ C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.

¹³⁵ C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry 2. Aufl. **1969**, Bell, London.

¹³⁶ C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.

¹³⁷ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 662, 1-37.

¹³⁸ K. Dimroth, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 93-105.

¹³⁹ (a) E. Z. Lippert, *Elektrochem.* **1957**, *61*, 962-975. (b) Mataga, N. Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465–470.

¹⁴⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *GAUSSIAN 09 (Revision A.02)* Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

¹⁴¹ (a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789. (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372-1377. (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652. (d) K. Kim, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 10089-10094. (e) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623-11627.

¹⁴² R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.

¹⁴³ G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.

¹⁴⁴ K. Merkens, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**.

¹⁴⁵ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, 103.

¹⁴⁶ Übersichtsartikel für AIE und ACQ: (a) R. Hu, N. L. C. Leung, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4494-4562. (b) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388. (c) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332-4353.

¹⁴⁷ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 662, 1-37.
¹⁴⁸ K. Dimroth, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 93-105.

¹⁴⁹ C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *5*, 721-743.

¹⁵⁰ U. Rahid, F. Rahim, M. Taha, M. Arshad, H. Ullah, T. Mahmood, M. Ali, *Bioorg. Chem.* **2016**, 66, 111-116.

¹⁵¹ M. Mladenovic, N. Vukovic, N. Niciforovic, S. Sukdolak, S. Solujic, *Molecules* **2009**, *14*, 1495-1512.

¹⁵² P. Majumdar, P. P. Mohanta, R. K. Behera, A. K. Behera, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 899-914.

¹⁵³ E. Piers, J. R. Grierson, C. K. Lau, I. Nagakura, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 210-223.

¹⁵⁴ (a) T. T. Hoang, M. Birepinte, N. M. Kramer, G. B. Dudley, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3470-3473.
(b) A. E. Morrison, J. J. Hrudka, G. B. Dudley, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4104-4107.

¹⁵⁵ T. Gerlach, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf **2016**.

¹⁵⁶ S. Yu, E. Cho, J. Kim, S. Lee, J. Org. Chem. 2017, 82, 11150-11156.

¹⁵⁷ S. Yu, E. Cho, J. Kim, S. Lee, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11150-11156.

¹⁵⁸ J. Khalaf, M. E. Estrella-Jimenez, M. J. Shashack, S. S. Phatak, S. Zhang, S. R. Gilbertson, *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 351-356.

¹⁵⁹ S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. B. Gorman, S. Gilmour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2524-2526.

¹⁶⁰ I. M. Jonalik, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf **2017**.

¹⁶¹ (a) A. Rescifina, C. Zagni, M. G. Varrica, V. Pistara, A. Corsaro, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 74, 95-115. (b) B. A. Neto, A. A. Lapis, *Molecules* **2009**, *14*, 1725-1746.

¹⁶² M. S. T. Gonçalves, *Chem. Rev.* **2008**, *109*, 190-212.

¹⁶³ R. Palchaudhuri, P.J. Hergenrother, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2007**, *18*, 497-503.

¹⁶⁴ H. Ihmels, D. Otto, *Interkalation of Organic Dye Molecules into Double-Stranded DNA-General Principles and Recent Developments*, **2005**, 161-204, Springer.

¹⁶⁵ S. J. Strickler, R. A. Berg, J. Chem. Phys. 1962, 37, 814.

¹⁶⁶ (a) P. Majumdar, P. P. Mohanta, R. K. Behera, A. K. Behera, *Synth. Comm.* 2013, *43*, 899-914. (b) UCB Pharma S. A. 2009, WO20009/71895 A1.

- ¹⁶⁷ A. G. Cook, M. L. Absi, V. K. Bowden, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3169-3171.
- ¹⁶⁸ K. Leonard, M. Nelen, M. Raghu, M. R. Detty, *J. Heterocyclic Chem.* **1999**, *36*, 707-717.
- ¹⁶⁹ A. Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844.