

Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine
- Der Weg zum antiaromatischen anellierten
1,4-Thiazin

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Arno Paul Wilhelm Schneeweis

aus Düren

Düsseldorf, Februar 2019

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie,
Lehrstuhl I: Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. T. J. J. Müller
2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2019

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2014 bis Dezember 2018 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I: Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Herrn Prof Dr. T. J. J. Müller danke ich für die interessante Themenstellung, die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert bzw. zur Publikation eingereicht oder in Form von Vorträgen bzw. Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen:

- (1) A. Schneeweis, A. Neidlinger, G. J. Reiss, W. Frank, K. Heinze, T. J. J. Müller, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 839-846.
- (2) A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3582-3590.
- (3) A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, Daniel A. Lopez, B. von Dressler, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 5582-5595.

Vorträge auf Fachtagungen:

- (1) *Dithienothiazines and Di(benzothieno)thiazines – Syntheses, Electronic Properties and Radical Cations*, A. Schneeweis, *15th Ferrocene Colloquium*, **2017**, Mainz, Deutschland.
- (2) *The Regioisomers of Di(benzothieno)thiazines – Syntheses and Electronic Properties*, A. Schneeweis, *The Fourth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”*, **2017**, Moskau, Russland.
- (3) *The Regioisomers of Di(benzothieno)thiazines – Syntheses and Electronic Properties*, A. Schneeweis, *The First German-Russian Interdisciplinary Student Workshop «Nanoscale Interdisciplinary Research: Physics, Chemistry, Biology, Mathematics»*, **2017**, Moskau, Russland.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen:

- (1) *Di(benzothieno)thiazines – New Electron Rich Organic Molecules*, A. Schneeweis, B. von Dressler, W. Frank, T. J. J. Müller, *3rd International Fall School on Organic Electronics*, **2016**, Moskau, Russland.
- (2) *Syntheses and Electronic Properties of Di(benzothieno)thiazines*, A. Schneeweis, W. Frank, T. J. J. Müller, *26th ISHC Congress*, **2017**, Regensburg, Deutschland

Die folgenden Schemata und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht oder sind Teil eines in Vorbereitung befindlichen Manuskripts. Für die Verwendung in dieser Arbeit wurden sie teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt.

Schemata: 1, 2, 20, 25, 26, 31-34, 39.

Abbildungen: 1, 3, 15, 20, 29-32, 34, 35, 39, 41, 42, 54, 55, 58-61, 66, 78, 87, 89, 90, 97, 98, 103, 105, 106, 108, 109, 113, 118, 119-121, 131-133, 135-137, 140, 145-149, 152-159, 161-163.

Anleitung von Bachelorstudierenden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt drei Bachelorstudierende von mir beim praktischen Arbeiten angeleitet und deren Ergebnisse in Zusammenarbeit interpretiert. Diese Ergebnisse wurden daher zum Teil in dieser Arbeit übernommen und sind untenstehend kenntlich gemacht.

B. von Dressler, Bachelorarbeit, *Synthese von N-substituierten Di(benzothieno)thiazinen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.

- unselektive Darstellung einiger *syn-syn* BBTTs und die Kristallstruktur **8g**

D. A. Lopez, Bachelorarbeit, *Optimierung der Synthese von Di(benzothieno)thiazinen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.

- Durchführung eines Teils der Optimierungsstudie der *syn-syn* BBTTs, einzelne Spektren wurden übernommen

S. T. Hauer, Bachelorarbeit, *Selektive Synthese von Di(benzothieno)thiazin-Regioisomeren*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.

- Synthese ausgewählter *syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti* Derivate

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Zusammenfassung und Abstract	1
1.1. Zusammenfassung	1
1.2. Abstract	7
2. Einleitung und Aufgabenstellung	13
2.1. Einleitung	13
2.2. Aufgabenstellung	27
3. Allgemeiner Teil	31
3.1. Dithieno[1,4]thiazine.....	31
3.1.1 Literaturübersicht zu den Dithieno[1,4]thiazinen	31
3.1.2. Synthese eines Dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazins.....	41
3.1.3. Strukturaufklärung des Dithieno[1,4]thiazins 5	43
3.1.4. Elektronische Eigenschaften des Dithieno[1,4]thiazins 5	47
3.1.5. Die Hexachloroantimonat(V)-Salze von 5 ⁺ und 5 ²⁺	65
3.2. Synthese und Strukturaufklärung der <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazine	75
3.2.1. Literaturübersicht: Mechanismus der <i>Buchwald-Hartwig</i> -Aminierung.....	75
3.2.2. Synthese des <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins.....	79
3.2.3. Strukturaufklärung der <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	113
3.2.4. Strukturaufklärung der wichtigen Nebenprodukte bei der Synthese der <i>syn-syn</i> BBTs	135
3.3. Synthese und Strukturaufklärung der <i>syn-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	149
3.3.2. Strukturaufklärung der <i>syn-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine.....	157
3.4. Synthese und Strukturaufklärung der <i>anti-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	169
3.4.1. Synthese der <i>anti-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine.....	169
3.4.2. Strukturaufklärung der <i>anti-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine.....	173

3.5. Vergleichende Betrachtung der strukturellen Unterschiede der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins	195
3.6. Elektronische Eigenschaften der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	197
3.6.1. Cyclovoltammetrie	197
3.6.2. <i>Hammett</i> -Korrelationen.....	217
3.7. Spektroskopische Eigenschaften der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins	227
3.7.1. UV/Vis-Spektroskopie	227
3.7.2. Emissionsspektroskopie in Lösung	239
3.7.3. Feststofffluoreszenz und -absorption der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	249
3.7.4. Aggregations-induzierte Emission	261
3.8. Vergleichende Betrachtung der elektronischen Eigenschaften der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins	269
3.9. Radikalkationen und Dikationen der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins	275
3.9.1. Spektroelektrochemie und zugehörige quantenchemische Rechnungen	275
3.9.2. Synthese des Hexachlorantimonat(V)-Salzes des Radikalkations des <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins	293
3.9.3. Spektroskopie des Radikalkations des <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins..	295
3.10. Bromierung des <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins.....	301
4. Fazit und Ausblick	303
5. Experimenteller Teil.....	311
5.1. Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und Analytik	311
5.2. Synthese der Vorstufen für die Darstellung des Dithieno[1,4]thiazins 5	317
5.2.1. Schwefeldichlorid (1).....	317
5.2.2. Bis(phenylsulfonyl)sulfid (2)	318
5.2.3. 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (3).....	319
5.3. Synthese von <i>N</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)dithieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (5).....	320

5.4. Synthese des Radikalkationsalzes und des Dikationsalzes von 5	322
5.4.1. Synthese von $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$	322
5.4.2. Synthese von $5^{2+} \cdot 2 \text{SbCl}_6^-$	323
5.5. Synthese der Vorstufen für die Darstellung der <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	324
5.5.1. 2,3-Dibrombenzo[<i>b</i>]thiophen (6)	324
5.5.2. Bis(3-brombenzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)sulfan (7)	325
5.6. Synthese von <i>syn-syn</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen	326
5.6.1. Allgemeine Synthesevorschrift A	326
5.6.2. Allgemeine Synthesevorschrift B	327
5.6.3. <i>N</i> -(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8a)	328
5.6.4. <i>N</i> -(4-Dimethylaminophenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8b) ...	330
5.6.5. <i>N</i> -(4-Methoxyphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8c)	331
5.6.6. <i>N</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8d)	332
5.6.7. <i>N</i> -(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8e)	333
5.6.8. <i>N</i> -Phenylbis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8f)	335
5.6.9. <i>N</i> -(4-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8g)	336
5.6.10. <i>N</i> -(4-Bromphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8h)	337
5.6.11. <i>N</i> -(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8i)	338
5.6.12. <i>N</i> -(2-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8j)	339
5.6.13. <i>N</i> -(3-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8k)	340
5.6.14. <i>N</i> -(2-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8l)	341
5.6.15. <i>N</i> -(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :3',2'- <i>e</i>][1,4]thiazin (8m)	342
5.7. Zwischenstufen und Nebenprodukte der <i>syn-syn</i> BBTT-Synthese	343
5.7.1. Thioindigo- <i>N,N'</i> -di(4-fluorphenyl)diimin (10a)	343
5.7.2. Thioindigo- <i>N,N'</i> -di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)diimin (10d)	344
5.7.3. Thioindigo- <i>N,N'</i> -di(4-tolyl)diamin (10e*) und Thioindigo- <i>N,N'</i> -di(4-tolyl)diimin (10e)	345

5.7.4. 2-((3-Brombenzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)thio)- <i>N</i> -(4-fluorphenyl)benzo[<i>b</i>]thiophen-3-amin (11a)	346
5.7.5. [Bis(diphenylphosphano)ferrocen]palladium(II)3-((4-fluorphenyl)(2-sulfidobenzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)amino)benzo[<i>b</i>]thiophen-2-id (12a).....	347
5.7.6. <i>N</i> -(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>d</i>]pyrrol (13a).....	348
5.7.7. [Bis(diphenylphosphano)ferrocen]palladium(II)benzo[<i>b</i>]thiophen-2,3-bis(thiolat) (14)	349
5.8. Synthese der Vorstufen für die Darstellung der <i>syn-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	350
5.8.1. 3-Brombenzo[<i>b</i>]thiophen (15).....	350
5.8.2. Benzo[<i>b</i>]thiophen-2-thiol (16)	351
5.8.3. 3-(Benzo[<i>b</i>]thiophen-2-ylthio)benzo[<i>b</i>]thiophen (17)	353
5.8.4. 2-Brom-3-((3-brombenzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)thio)benzo[<i>b</i>]thiophen (18).....	354
5.8.5. <i>S</i> -(3-Brombenzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)benzolsulfonothioat (19)	355
5.9. Synthese der <i>syn-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 9	356
5.9.1. Allgemeine Synthesevorschrift C	356
5.9.2. <i>N</i> -(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9a).....	357
5.9.3. <i>N</i> -(4-Dimethylaminophenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9b)...	359
5.9.4. <i>N</i> -(4-Methoxyphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9c)	360
5.9.5. <i>N</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9d)	361
5.9.6. <i>N</i> -(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9e).....	362
5.9.7. <i>N</i> -Phenylbis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9f).....	363
5.9.8. <i>N</i> -(4-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9g)	364
5.9.9. <i>N</i> -(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9i).....	366
5.9.10. <i>N</i> -(2-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9j)	367
5.9.11. <i>N</i> -(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9m).....	368
5.9.12. <i>N</i> -(<i>n</i> -Butyl)bis[1]benzothieno[2,3- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (9o)	369

5.10. Synthese der Vorstufen für die Darstellung der <i>anti-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	370
5.10.1. Bis(benzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)sulfan (21)	370
5.10.2. Bis(2-brombenzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)sulfan (22).....	371
5.11. Synthese der <i>anti-anti</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 20	372
5.11.1. Allgemeine Synthesevorschrift D	372
5.11.2. <i>N</i> -(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20a).....	373
5.11.3. <i>N</i> -(4-Dimethylaminophenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20b).....	375
5.11.4. <i>N</i> -(4-Methoxyphenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20c)	376
5.11.5. <i>N</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20d)	377
5.11.6. <i>N</i> -(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20e).....	378
5.11.7. <i>N</i> -Phenylbis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20f).....	379
5.11.8. <i>N</i> -(4-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20g)	380
5.11.9. <i>N</i> -(4-Bromphenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20h).....	381
5.11.10. <i>N</i> -(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20i).....	382
5.11.11. <i>N</i> -(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20m).....	383
5.11.12. <i>N</i> -(2-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[3,2- <i>b</i> :2',3'- <i>e</i>][1,4]thiazin (20n).....	384
5.11.13. Nebenprodukt: Thieno[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]bis[1]benzo[<i>b</i>]thiophen (23)	385
5.12. Radikalkationsalz 8a⁺ · SbCl₆⁻	386
6. Anhang	388
Molekülverzeichnis	VI
Literaturverzeichnis	XIII
Eidesstattliche Erklärung	XXXIII
Danksagung	XXXIV

Abkürzungsverzeichnis

A	Hyperfeinkopplungskonstante (ESR)
A	Ampere (Einheit)
α	Durchtrittsfaktor
Å	Ångström (Einheit, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
a.u.	(engl.) <i>arbitrary unit</i> (deutsch: willkürliche Einheit)
Abs / Abs.	Absorption
ACN	Acetonitril
ACQ	(engl.) <i>aggregation-caused quenching</i> (deutsch: aggregationsverursachte Löschung)
AIDF	(engl.) <i>aggregation-induced delayed fluorescence</i> (deutsch: aggregationsinduzierte verzögerte Fluoreszenz)
AIE	(engl.) <i>aggregation-induced emission</i> (deutsch: aggregationsinduzierte Emission)
AIEE	(engl.) <i>aggregation-induced enhanced emission</i> (deutsch: aggregationsinduzierte verstärkte Emission)
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ASE	Aromatische Stabilisierungsenergie
B3LYP	<i>Becke</i> , 3-Parameter, <i>Lee-Yang-Parr</i> (Hybridfunktional)
BBTT	Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphano)-1,1'-binaphthyl
Bq	Geisteratom
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
ca.	circa
calc.	(engl.) <i>calculated</i> (deutsch: berechnet)
CE-B3LYP	CrystalExplorer-B3LYP
CIE	(engl.) <i>crystallization-induced emission</i> (deutsch: kristallisationsinduzierte Emission)
CIEE	(engl.) <i>crystallization-induced enhanced emission</i> (deutsch: kristallisationsinduzierte verstärkte Emission)

COSY	(engl.) <i>correlation spectroscopy</i> (deutsch: Homonukleare Korrelationsspektroskopie)
C _{quat}	quartärer Kohlenstoffkern
CV	Cyclovoltammetrie/Cyclovoltammogramm
CW	(engl.) <i>continuous-wave</i>
d	Tag (Einheit), Dublett (NMR)
D	Diffusionskonstante
δ	chemische Verschiebung
d_1	Relaxationsverzögerungszeit [s]
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DavePhos	2-Dicyclohexylphosphano-2'-(<i>N,N</i> -dimethylamino)biphenyl
dba	Dibenzylidenaceton
DCIPF	1,1'-Bis(dichlorphosphano)ferrocen
DCPF	1,1'-Bis(dicyclohexylphosphano)ferrocen
DDPD	<i>N,N</i> -Dicyclohexyl-1,7-dibrom-3,4,9,10-perylentetracarboxylicdiimid
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
def2-TZVP	(engl.) <i>triple zeta valence plus polarization (definition 2)</i>
DEPT	(engl.) <i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
DSC	(engl.) <i>differential scanning calorimetry</i> (deutsch: dynamische Differenzkalorimetrie)
DSSC	(engl.) <i>dye-sensitized solar cell</i> (deutsch: farbstoffsensibilisierte Solarzelle)
DTBPF	1,1'-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphano)ferrocen
DTT	Dithieno[1,4]thiazin
<i>e</i>	Elementarladung
ϵ	Extinktionskoeffizient
<i>E</i>	Potential, Energie
$E^{+1/+2}$	2. Oxidationspotential
E_0	Standardelektrodenpotential

$E^{0/+1}$	1. Oxidationspotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_F	Fermi-Energie
E_{HOMO}	HOMO-Energieniveau
EI	Elektronenstoßionisation
E_i	Ionisierungsenergie
Em / Em.	Emission
E_p	Spitzenpotential/Peakpotential
equiv	(engl.) <i>equivalent</i>
ESI	Elektrosprayionisation
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
E_u	Umkehrpotential
eV	Elektronenvolt
E_{VAC}	Vakuumniveau
exc	(engl.) <i>excitation</i> (deutsch: Anregung)
exp	experimentell
f	Oszillatorstärke
$\Phi_{F, \text{abs.}}$	absolute Fluoreszenzquantenausbeute
$\Phi_{F, \text{rel.}}$	relative Fluoreszenzquantenausbeute
Fc	Ferrocen
Fc^+	Ferrocinium-Ion
FO	(engl.) <i>frontier orbital</i> (deutsch: Grenzorbital)
G	freie Enthalpie, Gauß (Einheit)
g	g-Faktor (ESR)
ΔG^*	freie Aktivierungsenthalpie
ΔG^0	freie Standardenthalpie
GC	Gaschromatographie
GIAO	(engl.) <i>gauge-independent atomic orbital</i>
Gl.	Gleichung
h	Stunde (Einheit)
h	<i>Planck'sches Wirkungsquantum</i>
Hex	Hexyl
HOMO	(engl.) <i>highest occupied molecular orbital</i>

HPLC	(engl.) <i>high performance liquid chromatography</i>
HR	(engl.) <i>high resolution</i> (deutsch: hochaufgelöst)
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i> (NMR)
Hz	Hertz (Einheit)
<i>I</i>	Kernspin (ESR/NMR), Fläche unterhalb der Emissionsbande
<i>I/i</i>	Strom
IC	(engl.) <i>internal conversion</i> (deutsch: innere Konversion)
IEFPCM	(engl.) <i>integral equation formalism variant of the polarizable continuum model</i>
I_p	Spitzenstrom/Peakstrom
IPES	inverse Photoemissionsspektroskopie
IR	Infrarot
ISC	(engl.) <i>intersystem crossing</i> (deutsch: Interkombination)
ITO	Indiumzinnoxid
IUPAC	(engl.) <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR) [Hz]
J	Joule (Einheit)
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
<i>k</i>	Raten-/Geschwindigkeitskonstante
cal	Kalorie (Einheit)
kor. R^2	korrigiertes Bestimmtheitsmaß
K_{SEM}	Semichinonbildungskonstante
L	Liter (Einheit), Ligand
λ	Wellenlänge [nm]
LANL2DZ	(engl.) <i>Los Alamos national laboratory double zeta</i>
LCD	(engl.) <i>liquid crystal display</i> (deutsch: Flüssigkristallanzeige)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
$\lambda_{\max, \text{em}}$	Emissionsmaximum [nm]
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
LHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
Lit.	Literatur
λ_{\max}	Absorptionsmaximum [nm]
LUMO	(engl.) <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>

m	Masse, Multiplett (NMR)
M	molar (Einheit, 1 M = 1 mol/L)
m%	Massenprozent
<i>m/z</i>	Masse/Ladung
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute (Einheit)
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	Stoffmenge, Anzahl an Elektronen (CV)
ν	Frequenz [s^{-1}]
<i>N</i>	Anzahl an Linien im Spektrum (ESR)
N_A	Avogadro-Konstante
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NICS	(engl.) <i>nucleus-independent chemical shift</i> (deutsch: kernunabhängige chemische Verschiebung)
NIMAG	(engl.) <i>number of imaginary frequencies</i> (deutsch: Anzahl von imaginären/negativen Frequenzen)
NMR	(engl.) <i>nuclear magnetic resonance</i> (deutsch: Kernspinresonanz)
norm.	normiert
Nr.	Nummer
<i>o, m, p</i>	<i>ortho, meta, para</i>
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	(engl.) <i>organic light emitting diode</i> (deutsch: organische Leuchtdiode)
ORTEP	(engl.) <i>Oak Ridge thermal ellipsoid plot</i>
OSC	organische Solarzelle
OTTLE	(engl.) <i>optically transparent thin layer electrochemical cell</i>
Ox.	Oxidation
PBE0	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i> (Hybridfunktional)
PCM	(engl.) <i>polarizable continuum model</i>
Ph	Phenyl
<i>pK_s</i>	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante

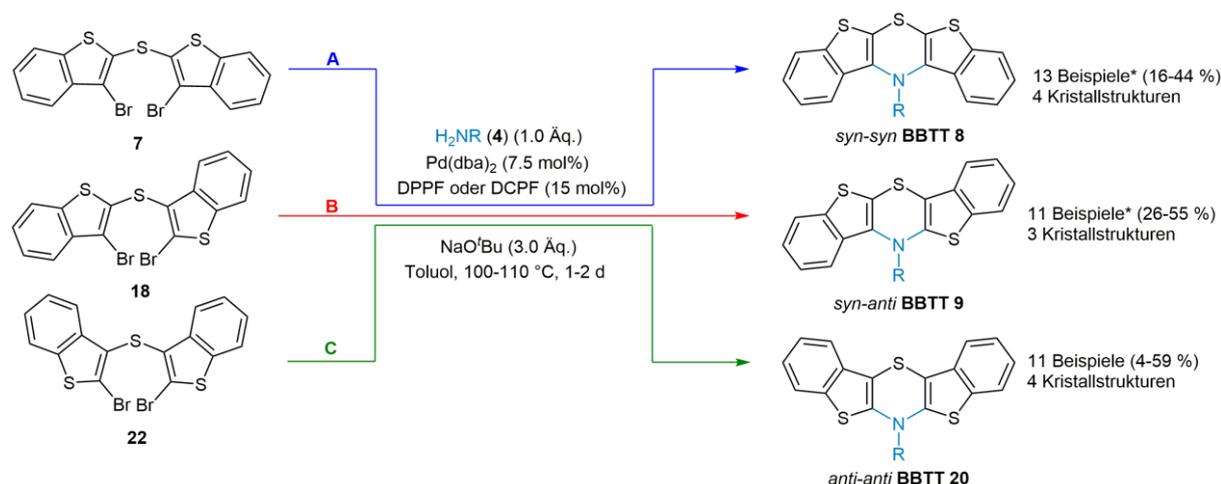
ppm	(engl.) <i>parts per million</i>
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
q	Quartett (NMR)
θ	Faltungswinkel
R	Gaskonstante, elektrischer Widerstand
ρ	Reaktionskonstante
RB3LYP	Restricted-B3LYP
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde (Einheit), Singulett (NMR)
σ	Substituentenparameter
S_x	schwingungsrelaxierter Singulett-Zustand
SAM	(engl.) <i>self-assembled monolayer</i> (deutsch: selbstorganisierende Monoschicht)
SCRf	(engl.) <i>self-consistent reaction field</i>
Sdp.	Siedepunkt
SHE	Standardwasserstoffelektrode
sim	simuliert
SI-Präfixe: M, k,	Mega, Kilo, Zenti, Milli, Mikro, Nano
c, m, μ , n	
Smp.	Schmelzpunkt
S_N2	Additions- und Eliminierungsmechanismus
SOMO	(engl.) <i>singly occupied molecular orbital</i>
S_x^*	schwingungsangeregter Singulett-Zustand
σ_{ZZ}	ZZ-Tensor
T	Temperatur
t	Zeit, Triplett (NMR)
T_x	schwingungsrelaxierter Triplett-Zustand
TADF	(engl.) <i>thermally activated delayed fluorescence</i>
^t Bu	tertiäre Butylgruppe
TD-DFT	(engl.) <i>time-dependent density functional theory</i>
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
<i>tert</i>	tertiär

THF	Tetrahydrofuran
TOF	(engl.) <i>time of flight</i> (deutsch: Flugzeit)
UB3LYP	Unrestricted-B3LYP
UN	Vereinte Nationen
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
UV	ultraviolett
v	Vorschubgeschwindigkeit [mV s^{-1}]
V	Volt (Einheit)
Verb.	Verbindung
Vis	(engl.) <i>visible</i> (deutsch: sichtbar)
Vol-%	Volumenprozent
vs.	versus
XantPhos	4,5-Bis(diphenylphosphano)-9,9-dimethylxanthen
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
$\Delta\tilde{\nu}$	<i>Stokes-Verschiebung</i> [cm^{-1}]

1. Zusammenfassung und Abstract

1.1. Zusammenfassung

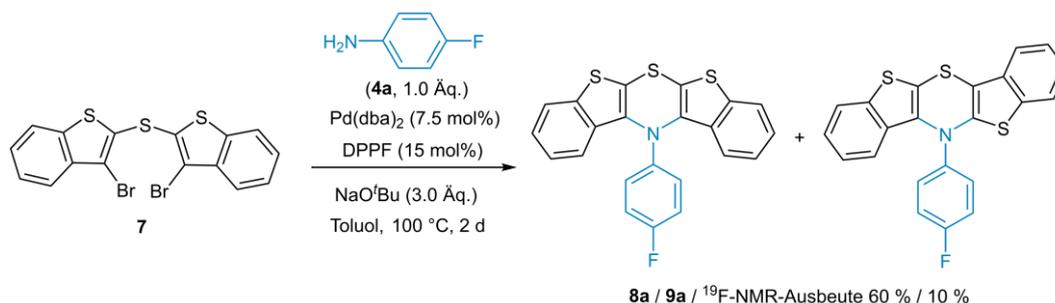
In dieser Arbeit wurde die selektive Synthese der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (BBTT) etabliert. Beim Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin handelt es sich um einen bisher in der Literatur nicht beschriebenen pentazyklischen Heterozyklus. Die drei möglichen Verknüpfungen der anellierten Benzo[*b*]thiophene am 1,4-Thiazin erlauben es, drei Strukturen des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins zu formulieren. Die Darstellung der drei Regioisomere erfolgte jeweils über eine Abfolge von inter- und intramolekularen *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen ausgehend von einem Bis(brombenzo[*b*]thiophenyl)sulfan- und einem Anilinmolekül. Dabei wurden je nach Verknüpfungsmuster des Eduktes erfolgreich die unterschiedlich substituierten BBTTs, die *N*-Arylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine (*syn-syn* BBTT **8**), die *N*-Arylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazine (*syn-anti* BBTT **9**) oder die *N*-Arylbis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazine (*anti-anti* BBTT **20**) erhalten (Schema 1).



Schema 1. Selektive Synthese aller drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins (Verwendeter Ligand: Route A und B: 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphano)ferrocen (DCPF); Route C: 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (DPPF); *nicht alle Beispiele wurden unter diesen selektiven Bedingungen dargestellt).

Die durch diese Synthesestrategie leicht zugängliche Variation des *N*-Substituenten erlaubte es den Einfluss des elektronischen (induktiver Effekt und Resonanzeffekt) und sterischen Effekts der verschiedenen untersuchten Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften des BBTTs zu studieren und daraus die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Detail abzuleiten. Darüber hinaus wurde dieser Einfluss über Auftragungen der physikalischen Größen gegen den Substituentenparameter σ nach *Hammett* (Lineare freie Energie Beziehung) quantifiziert.

Unter den anfänglich gewählten Bedingungen zur Synthese des *syn-syn* BBTTs wurde neben der Bildung des erwarteten *syn-syn* BBTTs auch die Bildung des entsprechenden *syn-anti* BBTTs beobachtet. Der Unterschied zwischen den zuerst gewählten Bedingungen und denen nach der Optimierung für die selektive Darstellung etablierten Bedingungen, beruht auf dem eingesetzten Liganden (Schema 2).



Schema 2. Unerwartete Nebenreaktion unter Verwendung von DPPF bei der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

Ausgehend von dieser interessanten Beobachtung wurde eine systematische Aufklärung der Hintergründe dieser Nebenreaktion angestrebt. Eine kinetische Studie unter Verwendung der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie gab Aufschluss über die zeitliche Abfolge der Bildung verschiedener Reaktionsspezies und erlaubte es ein Intermediat zu identifizieren, welches anschließend auch erfolgreich isoliert wurde. Auf Basis dieses Intermediats, welches sich als das Produkt einer intermolekularen *Buchwald-Hartwig*-Aminierung herausstellte, konnte gezeigt werden, dass beide Regioisomere sich daraus bilden. Weitere Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen münden in der Formulierung eines plausiblen Mechanismus zur Bildung des *syn-anti* BBTTs unter Verwendung des Eduktes **7**. Im Kern dieses Mechanismus steht eine durch sterische Hinderung entstandene Konkurrenz zwischen einer oxidativen Addition einer C–S- oder einer C–Br-Bindung. Erstere führt zur Bildung des *syn-anti* BBTTs, während letztere zur Bildung des gewünschten *syn-syn* BBTTs führt. Daraus ergab sich, dass eine Veränderung des sterischen Anspruchs und der elektronischen Natur des eingesetzten Liganden im Palladiumkomplex die Geschwindigkeit der oxidativen Addition beeinflussen sollte.

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins offenbart den großen Einfluss der unterschiedlichen Verknüpfung der anellierten Benzo[*b*]thiophene auf Parameter wie Oxidationspotentiale, Absorptionswellenlänge und Emissionsintensität. Ein Vergleich der Cyclovoltammogramme der drei Regioisomere ermöglicht die Aufstellung einer Rangordnung bezüglich der Höhe ihrer Oxidationspotentiale (Abbildung 1). Das *anti-anti* BBTT lässt sich bereits bei der geringsten angelegten Spannung oxidieren, während das *syn-syn* BBTT deutlich schwieriger zu oxidieren

ist. Das *syn-anti* BBTT nimmt seinem Verknüpfungsmuster entsprechend den mittleren Platz in dieser Rangordnung ein. Alle drei BBTTs lassen sich jedoch leichter oxidieren als vergleichbare *N*-Arylphenothiazine.

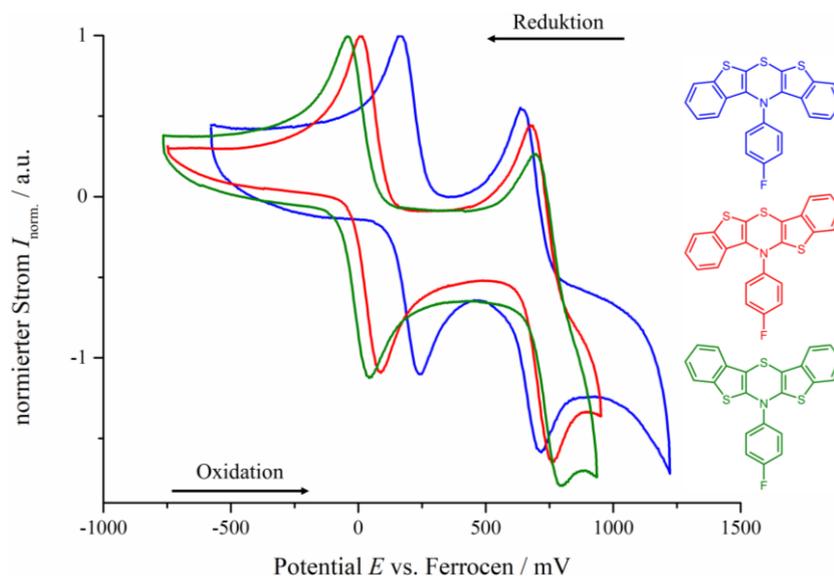


Abbildung 1. Cyclovoltammogramme von Derivaten der drei Regioisomere des BBTTs (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT, Elektrolyt 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$; $\nu = 100 \text{ mV/s}$; Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin, Ag/AgCl Referenzelektrode, Cyclovoltammogramm ist referenziert gegen den internen Standard Decamethylferrocen^[1] $E_0 = -552 \text{ mV}$ (vs. Ferrocen^[2] $E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ mV}$)).

Eine gleichgeartete Reihenfolge lässt sich bezüglich der Lage der langwelligsten Absorptionsbanden feststellen. Der dazugehörige *charge-transfer*-Übergang ist beim *anti-anti* BBTT am intensivsten und bei höheren Wellenlängen zu finden. Die Einordnung als *charge-transfer*-Übergang wurde mithilfe von quantenchemischen TD-DFT-Rechnungen vorgenommen.

Die Lumineszenz der drei Regioisomere in Lösung und im Feststoff unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen sterischen Ansprüche innerhalb der Moleküle drastisch (Abbildung 2). Das *syn-syn* BBTT zeigt weder in Lösung noch im Feststoff nach Bestrahlung mit UV-Licht eine messbare Emission. Eine Substitution mit einer sterisch anspruchsvollen Gruppe in *ortho*-Position des *N*-Phenylsubstituenten führt zu einer großen strukturellen Veränderung im Grundzustand. Daraus resultiert die Wiederherstellung der Lumineszenz dieser Derivate sowohl in Lösung als auch im Feststoff. Die *syn-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine zeigen aufgrund ihrer durch die unterschiedliche Verknüpfung der einzelnen anellierten Benzo[*b*]thiophene reduzierte sterische Abstoßung eine veränderte Konformation und damit ebenfalls Lumineszenz in Lösung und im Feststoff. Beim *anti-anti* BBTT kommt es schließlich zu einem grundlegenden Konformationswechsel hin zur *intra*-Konformation im Vergleich zur

extra-Konformation der *syn-syn* und *syn-anti* BBTTs. Die *anti-anti* Derivate zeigen eine für anellierte 1,4-Thiazine beeindruckende intensivgrüne Fluoreszenz in Lösung mit Fluoreszenzquantenausbeuten über 20 %. Im Festkörper hingegen zeigen die Kristalle der *anti-anti* BBTT eine gelbe Lumineszenz (Abbildung 2).

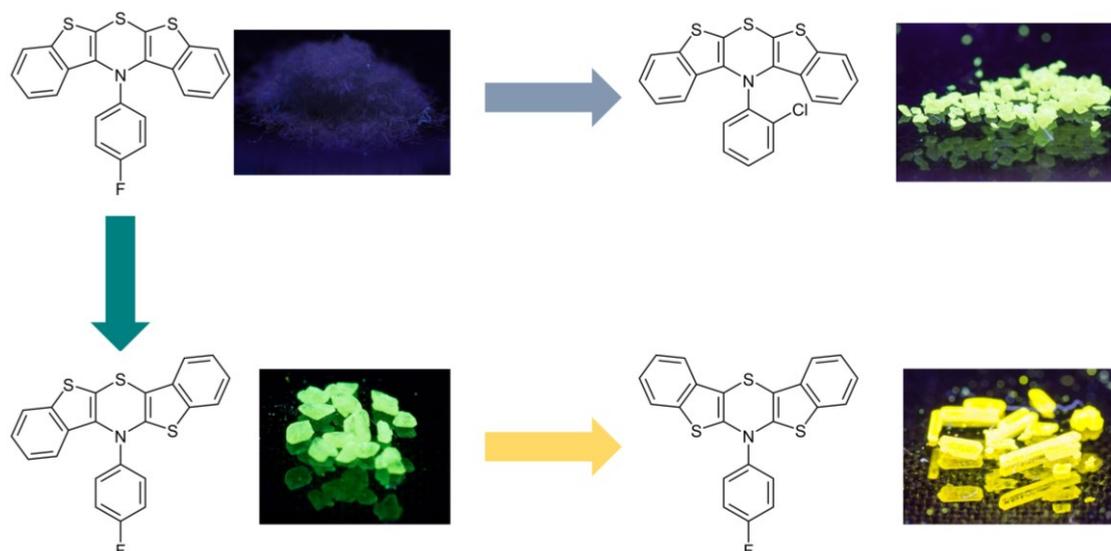


Abbildung 2. Feststofffluoreszenz der drei Regioisomere des BBTTs (Kristalle unter UV-Licht $\lambda_{exc} = 365$ nm).

Die genannten *extra*- und *intra*-Konformationen der BBTTs wurden zum einen durch quantenchemische Geometrieoptimierungen ermittelt und zum anderen durch Einkristallstrukturanalysen bestätigt. Es konnten insgesamt 14 Kristallstrukturen während dieser Arbeit erhalten werden, wobei 11 davon von verschiedenen Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen stammen (Schema 1). Dabei stechen insbesondere drei Kristallstrukturen der *anti-anti* BBTTs heraus, weil sie eine koplanare Anordnung der beiden Benzo[*b*]thiopheneinheiten zeigen. Dies ist ungewöhnlich, weil vergleichbare Phenothiazine in einer Schmetterlingsstruktur vorliegen. Da der 1,4-Thiazinring in dieser besonderen Konformation ebenfalls abflacht, entsteht ein annähernd planares 8π -Elektronensystem. Ein solches 8π -Elektronensystem sollte einen antiaromatischen Charakter aufweisen. Um zu untersuchen, ob tatsächlich ein paratroper Ringstrom von dem 1,4-Thiazinring in dieser Konformation ausgeht, wurde die kernunabhängige chemische Verschiebung (*nucleus-independent chemical shifts* kurz: NICS) quantenchemisch berechnet, welche als Kriterium zur Bestimmung von Aromatizität und Antiaromatizität anerkannt ist. Diese Berechnung zeigt, dass im Zentrum des 1,4-Thiazinrings tatsächlich ein paratroper Ringstrom fließt. Demzufolge gelang es im Rahmen dieser Arbeit erstmalig ein antiaromatisches anelliertes 1,4-Thiazin zu isolieren und zu charakterisieren.

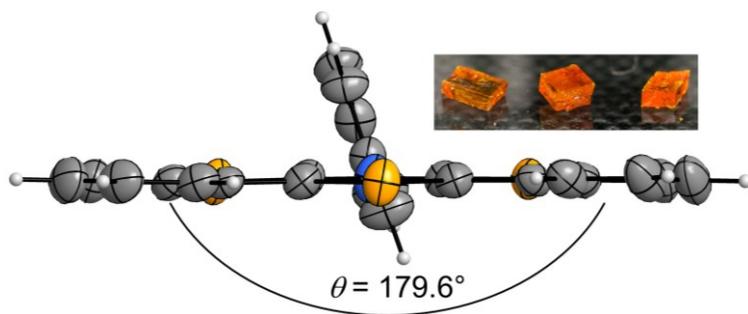


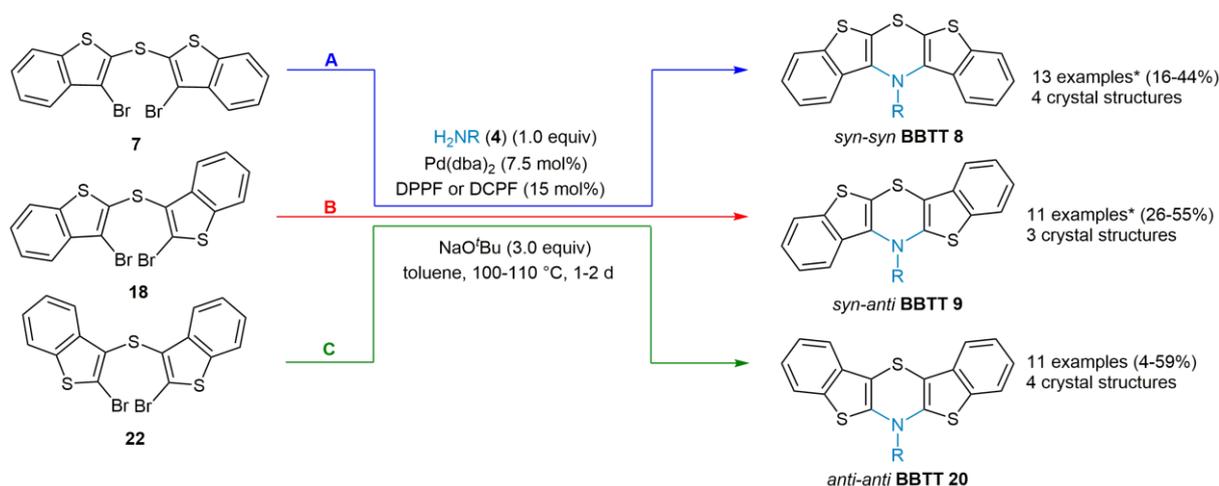
Abbildung 3. Kristallstruktur des planaren *anti-anti* BBTTs (ORTEP-Darstellung).

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit die Radikale und Dikationen der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins *in situ* schrittweise erzeugt und mittels Absorptionsspektroskopie untersucht (Spektroelektrochemie). Des Weiteren wurde das Radikalkation eines *syn-syn* BBTTs als Hexachlorantimonat-Salz synthetisch dargestellt und erfolgreich isoliert. Mithilfe der ESR-Spektroskopie konnte außerdem der Grad der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons ermittelt werden.

Zusammenfassend gelang es einen Zugang zu einer bisher unbekanntem Klasse von anellierten 1,4-Thiazinen synthetisch vollständig zu erschließen und diese bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften detailliert zu charakterisieren. Das *anti-anti* Regioisomer stellte sich dabei als das von seinen Eigenschaften her potenteste Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin dar. Es vereint die überlegenden Oxidationseigenschaften des Dithieno[1,4]thiazins mit den Emissionseigenschaften des Phenothiazins und übertrifft letzteres dabei deutlich.

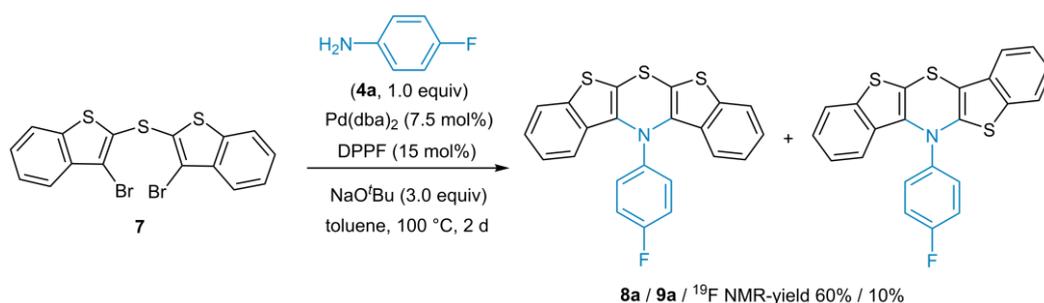
1.2. Abstract

In this work the first selective synthesis of bis[1]benzothieno[1,4]thiazines was successfully realized. This novel pentacyclic heterocycle can be subdivided in three regioisomers differing by their mode of anellation at the 1,4-thiazine core. Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines can be readily synthesized by a twofold *Buchwald-Hartwig*-coupling of the corresponding bis(bromobenzo[*b*]thiophenyl)sulfanes and anilines. Depending on the employed sulfane one of the three regioisomers can be synthesized: *N*-arylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine (*syn-syn* BBTT **8**), *N*-arylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazine (*syn-anti* BBTT **9**) or *N*-arylbis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazine (*anti-anti* BBTT **20**) (Scheme 1). This synthetic strategy allows for the introduction of different *N*-substituents by varying the substitution pattern of the employed aniline. As a result, the significance of the electronic and steric effects of said substitution can be studied, enabling the definition of the structure-property-relationships. This influence was quantified by preparing *Hammett*-correlations.



Scheme 1. Selective synthesis of each regioisomer of BBTT by twofold *Buchwald-Hartwig*-amination (ligands used for the syntheses: route A and B 1,1'-bis(dicyclohexylphosphano)ferrocene (DCPF) and route C 1,1'-bis(diphenylphosphano)ferrocene (DPPF); *not all derivatives were synthesized selectively).

The initial reaction conditions for the synthesis of *syn-syn* BBTTs led to formation of both the *syn-syn* and the *syn-anti* regioisomers of BBTT (Scheme 2). The main difference between the initial and the optimized conditions is the chosen ligand.



Scheme 2. Surprising side reaction while utilizing DPPF for the *Buchwald-Hartwig*-amination.

For this reason, the mechanistic background of these interesting observation was studied thoroughly. A kinetic study based on ¹⁹F-NMR-spectroscopy gave information about the development of several reaction species over the course of the reaction. By doing so, an intermediate was observed, consequentially isolated, and successfully unveiled as the product of an intermolecular *Buchwald-Hartwig*-amination. Further studies revealed that this compound is in fact the mutual intermediate of both regioisomers. These insights led to the formulation of a mechanistic rationale, explaining the formation of the *syn-anti* BBTT. At the core of this mechanism, a competitive oxidative addition of either the C–S-bond or the C–Br-bond can be observed. The former oxidative addition furnishes the *syn-anti* BBTT, whereas latter leads to the formation of the desired *syn-syn* BBTT. As a consequence, it can be stated that the electronic nature and steric demand of the employed ligand influences the rate of the oxidative addition.

The analysis of the electronic properties of the three regioisomers revealed distinct differences in terms of the oxidation potentials, longest-wavelength absorption bands and luminescence. According to their first oxidation potentials, the regioisomers can be ordered from *anti-anti*, over *syn-anti* to *syn-syn*. Additionally, all regioisomers show two chemical reversible oxidation processes (Figure 1). In comparison to the *N*-phenylphenothiazine, the first and second oxidation potentials are significantly lower.

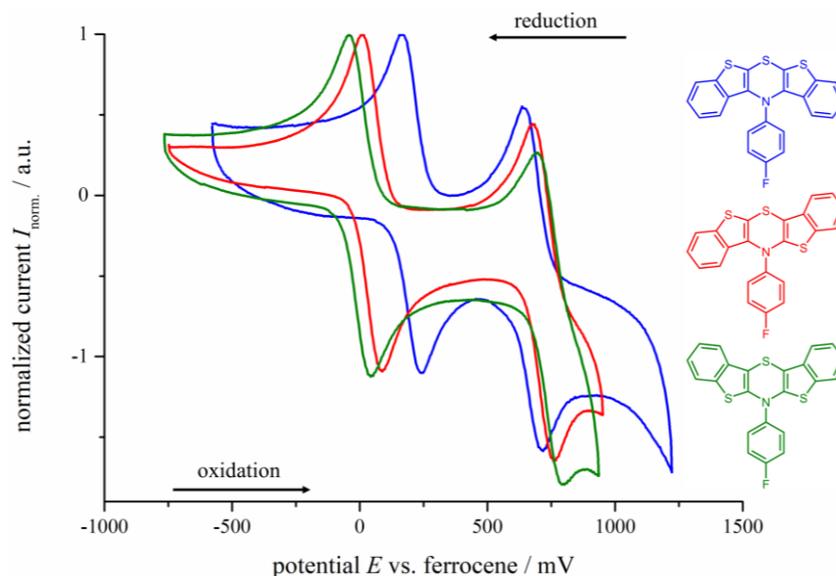


Figure 1. Cyclic voltammograms of BBTT regioisomers (CVs recorded in CH_2Cl_2 , rt, electrolyte 0.1 M [*n*-Bu₄N][PF₆]; $\nu = 100$ mV/s; Pt working and counter electrode, Ag/AgCl reference electrode, referenced to decamethylferrocene $E_0 = -552$ mV (vs. ferrocene $E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0$ V).

A similar order can be discovered for the longest-wavelength absorption bands of the three regioisomers. In accordance with quantum chemical calculations on the TD-DFT-level of theory, all longest wavelength transitions express a pronounced charge-transfer character. For the *anti-anti* BBTT this charge-transfer transition is bathochromically shifted and much more intense in comparison to the other two regioisomers.

The luminescence of the three regioisomers is closely linked to their different structures in the ground state (Figure 2). Most *syn-syn* BBTT show no measurable emission after radiation with UV-light neither in solid state nor in solution, with the exception being the *ortho*-substituted derivatives. Steric demanding groups in the *ortho*-position change the structure and therefore restore the luminescence. In case of the *syn-anti* BBTT, the flip of one anellated benzo[*b*]thiophene changes the conformation drastically due to the reduced steric hindrance. Therefore, the luminescence is restored, too. The *anti*-orientation of both anellated benzo[*b*]thiophenes further reduces the steric hindrances resulting in an *intra*-conformation of the butterfly-like structure. Hence, the fluorescence quantum yield rises significantly. The emissive *anti-anti* BBTTs express green fluorescence with fluorescence quantum yields over 20 %. However, in the solid state the luminescence changes to yellow.

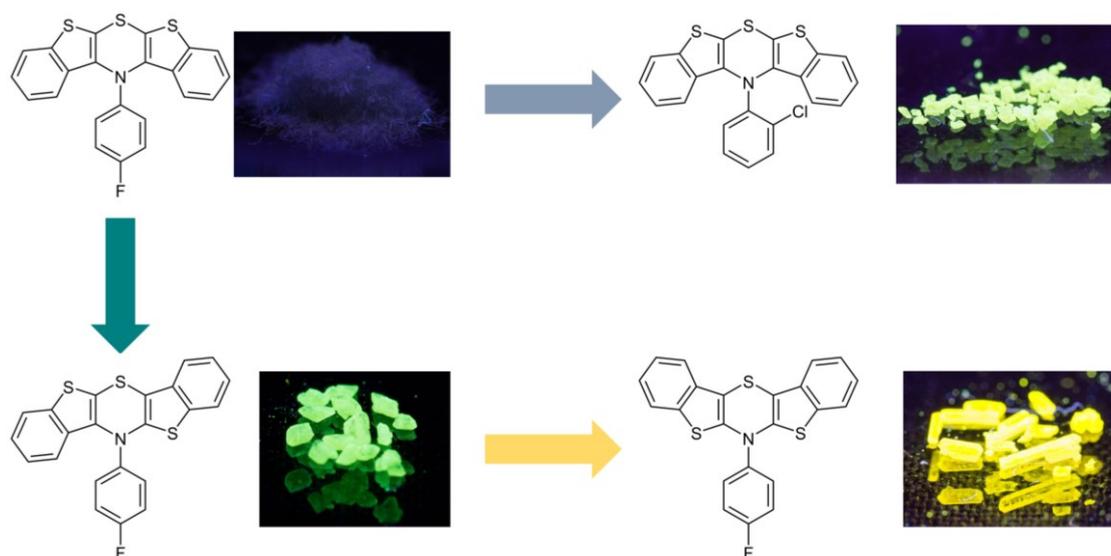


Figure 2. Solid fluorescence of the three regioisomers of BBTT (Crystals are under UV-light $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Intra and *extra*-conformations were assigned according to quantum chemical calculations and crystal structures. 11 out of 14 crystal structures generated in this work derive from several bis[1]benzo[*b*]thieno[1,4]thiazines (Scheme 1). Particularly noteworthy are three crystal structures of *anti-anti* BBTTs because of the coplanar orientation of the two benzo[*b*]thiophene planes (Figure 3). This is an unusual discovery, because anellated 1,4-thiazines almost always prefer a folded structure due to avoidance of antiaromaticity. Therefore, the observation of a planar anellated 1,4-thiazine raises the question about the degree of antiaromaticity of the 1,4-thiazine. To resolve this issue, the well-established theoretical method NICS (*nucleus-independent chemical shift*) was carried out. By doing so, a paratropic ring current was calculated, indicating an antiaromatic character of the 1,4-thiazine. Therefore, the first antiaromatic anellated 1,4-thiazine was synthesized and characterized.

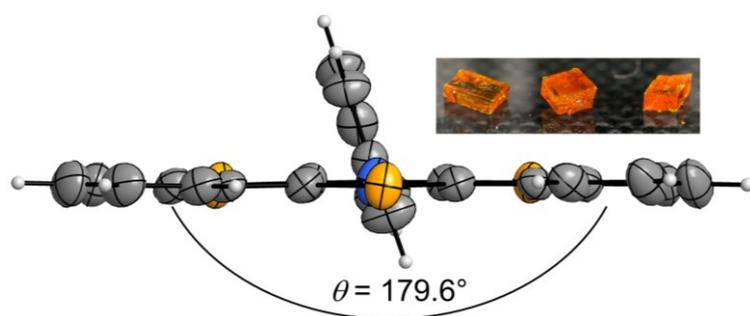


Figure 3. Crystal structure of a planar *anti-anti* BBTT and the respective orange crystals (ORTEP-plot).

Moreover, the radical cations and dication of all three regioisomers were generated *in situ* and analyzed by spectroelectrochemistry. Furthermore, a *syn-syn* BBTT was chemically oxidized and successfully isolated as a hexachloroantimonate salt. The radical cation salt was analyzed

by EPR-spectroscopy. As a result, the degree of delocalization of the unpaired electron was explored. This was further corroborated by quantum chemical calculated spin density distribution.

In summary all three regioisomers were synthesized selectively and then characterized in detail. The *anti-anti* BBTTs have the most promising electronic properties of all three regioisomers. This system combines the low oxidation potential of dithieno[1,4]thiazines with the emission properties of phenothiazines. Furthermore, the *anti-anti* BBTT outperforms the comparable phenothiazine in regard of fluorescence quantum yield.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

2.1. Einleitung

Der Sommer 2018 wird jetzt, da der Winter anbricht, gerne in Erinnerung gebracht als „Supersommer“ oder „Jahrhundertsommer“.^[3-4] Dass dieser extreme Sommer jedoch nicht nur Vorteile mit sich brachte, haben vor allen anderen die Landwirte, die mit der damit einhergehenden Dürre zu kämpfen hatten, in ihren Betrieben erleben dürfen.^[5] Vielfach wird dieses Wetterextrem als Vorbote des nahenden Klimawandels interpretiert.^[6] Damit scheint die Klimauhr deutlich schneller zu ticken, als viele Experten es noch um die Jahrtausendwende prophezeit haben. Ein Einhalten der magischen Grenze der maximalen Erderwärmung um 1.5 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter ist wohl das Minimalziel im Hinblick auf die katastrophalen Konsequenzen auf die Weltbevölkerung,^[7] sollten sich die Schreckensszenarien der Erhöhung des Meeresspiegels um bis zu 1 Meter bewahrheiten.^[8-10] Der wichtigste Schritt zur Erreichung des Ziels die Erderwärmung einzudämmen, ist die Unterzeichnung des Pariser Abkommens bei der UN-Klimakonferenz 2015 von den führenden Industrienationen.^[11] Um dieses Ziel zu realisieren, ist es notwendig die Treibhausgasemission bis 2050 vollkommen zu stoppen,^[12] die Verbrennung von fossilen Brennstoffen bis 2040 vollständig einzustellen und zusätzlich in diesem Zeitraum die Energiegewinnung auf den Einsatz von erneuerbaren Energien umzustellen.^[13] Die Lösungen für alle diese Herausforderungen sind vielfältig. Die Chemie liefert Ansätze für viele dieser Problemstellungen, wobei die Organische Chemie im speziellen die Organische Elektronik bei den Aspekten der Energiegewinnung, der Energieersparnis im Sinne des Verbrauchs während der Lebenszeit und der Energiekostensenkung während der Herstellung führende Technik liefert (Abbildung 4).

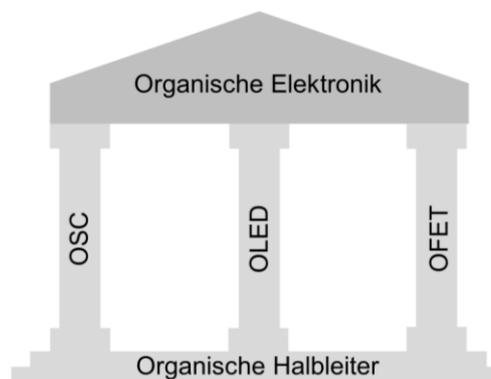


Abbildung 4. Die drei Säulen der Organischen Elektronik (Organische Solarzelle (OSC), organische Leuchtdiode (OLED) und organischer Feldeffekttransistor (OFET)).

Eine Möglichkeit der alternativen Energiegewinnung stellt die Solarzelle dar, welche die Energie der Sonne in elektrische Energie umsetzt. Die klassische Solarzelle, die bereits im Alltag vielfach auf Häusern angedächern anzutreffen ist, basiert auf siliziumhaltigen Halbleitern. Silizium-Solarzellen erreichen dabei, abhängig davon ob mono- oder polykristallines Silizium eingesetzt wird, Wirkungsgrade von 26 bzw. 22 %, ^[14] wobei das theoretische Limit gemäß der *Shockley-Queisser-Grenze* für Silizium-Solarzellen bei 33.16 % liegt. ^[15] Andere anorganische Lösungsansätze wie die GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs-Solarzelle erreichen weitaus höhere Wirkungsgrade von bis zu 46 % (Stand Juli 2018). ^[16] Bei der Entwicklung von organischen Solarzellen konnten bislang lediglich geringere Wirkungsgrade erzielt werden, dafür steht aber der Nachhaltigkeitsgedanke im Vordergrund. Organische Solarzellen (*organic solar cells* kurz: OSC) enthalten keine Schwermetalle oder Seltene Erden, was zu einer einfachen Entsorgung ohne aufwendiges Recycling führt. Mehr noch würde durch den Einsatz von organischen Molekülen die Nachfrage nach diesen Rohstoffen verringert werden und dadurch könnte der umweltzerstörende Abbauprozess dieser limitierten Rohstoffe eingedämmt werden. Darüber hinaus ist der Herstellungsprozess dieser organischen Zellen durch innovative, energieeffiziente Verfahren wie das Rolle-zu-Rolle-Verfahren umweltschonender. ^[17] Die Energieerzeugung mittels organischer Solarzellen hat neben diesen Umweltaspekten weitere nennenswerte Vorteile für den Verbraucher. So können bestimmte organische Solarzellen so dünn angefertigt werden, dass diese vergleichbar zu Folien verwendet werden können und sich bislang unbekannte Anwendungspotentiale ergeben. Damit bieten sie auch einen attraktiven Lösungsansatz zur mobilen Energieversorgung. Des Weiteren sind andere organische Solarzellen flexibel, biegsam und dazu transparent, um zum Beispiel an Fensterscheiben oder Fassaden angebracht werden zu können. Der nennenswerte Nachteil der bisher verfügbaren organischen Solarzellen ist neben den noch teils deutlich geringeren Wirkungsgraden eine noch relativ kurze Langzeitstabilität. Daher versucht die Organische Chemie stetig die Technologie hinter diesen Solarzellen zu verbessern.

Eine typische organische Solarzelle basiert auf einer Architektur bestehend aus einer Donor- und einer Akzeptorschicht (Abbildung 5). ^[18-19] In beiden Schichten liegen organische Halbleiter vor, wobei in der Donorschicht ein Lochleiter (p-Leiter) und in der Akzeptorschicht ein Elektronenleiter (n-Leiter) vorliegt. Der sich im Lochleiter bildende Ladungsträger besteht aus einem Radikalkation, wohingegen sich im Elektronenleiter ein Radikalanion bildet. Die Stabilität dieser Radikale beeinflusst daher die Langlebigkeit der Solarzelle. Die Bestrahlung mit (Sonnen)-Licht führt in der Donorschicht nach der erfolgreichen Anregung zu der Bildung

eines Exzitons. Dies ist ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar. Es folgt die Diffusion der Exzitonen zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche bei deren Erreichen es zur Dissoziation dieser Exzitonen in ein ungebundenes Elektronen-Loch-Paar kommt. Anschließend fließen die entstandenen Ladungsträger zu den entsprechenden Elektroden. Erreichen die Exzitonen nicht die Donor-Akzeptor-Grenzfläche, dann rekombinieren sie wieder und die aufgenommene Lichtenergie bleibt ungenutzt. Daher ist der effiziente Transport von Ladungen eine der Herausforderungen, welche für den effizienten Einsatz von organischen Halbleitern gemeistert werden muss. Demnach werden p- und n-Leiter mit einer hohen Ladungsträgermobilität vergleichbar zu den anorganischen Materialien benötigt. Vor allem Oligothiophene wie α -Sexithiophen bewähren sich als effiziente Lochleiter aufgrund der ausgezeichneten Polarisierbarkeit des Thiophens.^[20-21]

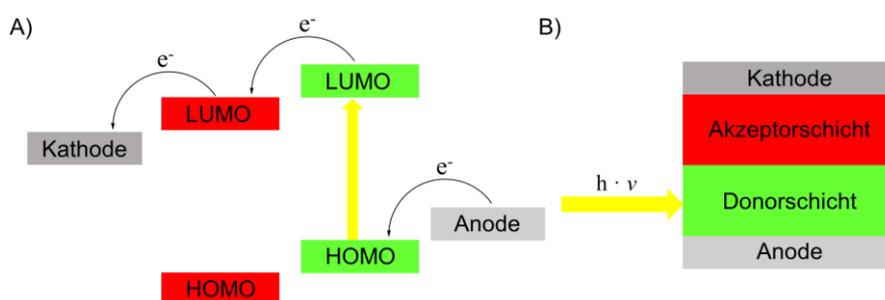


Abbildung 5. A) Vereinfachte Funktionsweise einer OSC; B) Aufbau einer OSC bestehend aus Donor- und Akzeptorschicht.^[18-19]

Eine alternative Herangehensweise stellt die farbstoffsensibilisierte Solarzelle, die *dye-sensitized solar cell* (DSSC), welche nach ihrem Erfinder auch *Grätzel-Zelle* genannt wird,^[22] dar. Im Unterschied zu den üblichen organischen Solarzellen werden bei der *Grätzel-Zelle* der Prozess des Ladungstransportes und der der Lichtabsorption auf verschiedene Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften aufgeteilt.^[23] Dies hat den Vorteil, dass nicht eine einzige Verbindung konzipiert werden muss, die gleichzeitig sowohl effizient Licht absorbieren kann als auch effektiv Ladungsträger transportieren kann.^[24] Eine Aufteilung dieser Prozesse auf zwei Verbindungen ermöglicht weiterhin eine getrennte Optimierung der jeweils benötigten Parameter. In der Praxis wird also ein Farbstoff eingesetzt, dessen Primäraufgabe die effiziente elektronische Anregung durch Absorption von Sonnenlicht ist. Das dabei angeregte Elektron wird auf den Halbleiter Titandioxid übertragen, an dessen Oberfläche der Farbstoff adsorbiert ist. Anschließend erfolgt der Ladungstransport durch das Titandioxid. *Grätzel* setzte ursprünglich den Farbstoff N3 *cis*-Bis(isothiocyano)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) ein.^[25] Für den Einsatz als lichtaufnehmende Substanz können unterschiedliche und damit vielfältige Farbstoffe in der DSSC eingesetzt werden. Besonders

2. Einleitung und Aufgabenstellung

interessant ist die Anwendung natürlicher Farbstoffe wie die Anthocyane, die zum Beispiel aus dem schwarzen Reis extrahiert werden können, weil deren Gewinnung nachhaltig ist.^[26-28]

In der farbstoffsensibilisierten Solarzelle wird die als Grundlage für diese Arbeit dienende Farbstoffklasse der Phenothiazine bereits erfolgreich eingesetzt.^[29-31] Phenothiazine, die für ihre weit zurückreichende historische Anwendung als Neuroleptika und Antihistaminika Bekanntheit erlangt haben,^[32] sind aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften auch für die Materialforschung von Interesse. Dabei stehen vor allem die hohe Stabilität des Radikalkations und die günstige energetische Lage der Grenzorbitale dieses elektronenreichen Donor-Systems heraus. Die Radikalstabilität lässt sich von den chemisch reversiblen Oxidationen und von der aus den Potentialen bestimmten hohen Semichinonbildungskonstante ableiten. Aus der energetischen Lage der Oxidationspotentiale lässt sich weiterhin eine Aussage über die Energie der Grenzorbitale treffen. Darüber hinaus kann die gefaltete Struktur des Phenothiazins eine Aggregation der Moleküle behindern und damit die Bildung von Excimeren verhindern, welche den Wirkungsgrad erheblich beeinträchtigen.^[33] Für den Einsatz in der *Grätzel*-Zelle werden die Phenothiazine mit Akzeptoren funktionalisiert und über selbige an das Titandioxid gebunden. Wie oben bereits erwähnt wird das angeregte Elektron über den Akzeptor direkt in das Leitungsband des Titandioxids übertragen (Abbildung 6). Das in diesem Zuge gebildete Phenothiazinradikalkation wird anschließend von dem in dem Elektrolyten befindlichen Triiodid zurückreduziert.

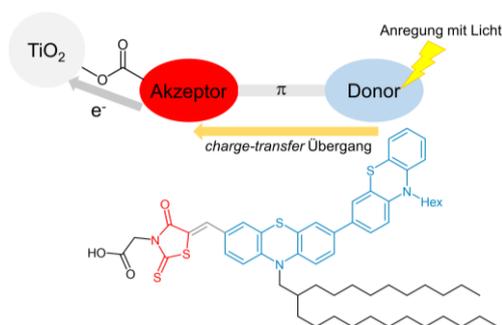


Abbildung 6. Schematische Funktionsweise eines Donor-Akzeptor-Farbstoffs (gezeigt ist ein entsprechender Phenothiazinfarbstoff) adsorbiert an Titandioxid bei der DSSC.^[34-35]

An dieser Stelle sollen die Wirkungsgrade einiger Solarzellentypen beispielhaft vorgestellt und miteinander verglichen werden. Die unter Einsatz des Phenothiazins erreichbaren Wirkungsgrade bewegen sich meist zwischen 3 und 8 %.^[33, 36-37] Im Vergleich dazu kann bei den besten *Grätzel*-Zellen unter Verwendung eines spezifischen blauen Farbstoffs der 4-(7-((15-(Bis(4-(hexyloxy)phenyl)amino)-9,9,19,19-tetrakis(4-hexylphenyl)-9,19-dihydrobenzo[1',10']phenanthro[3',4':4,5]thieno[3,2-*b*]benzo[1,10]phenanthro[3,4-*d*]thiophen-

5-yl)ethynyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzoesäure ein Wirkungsgrad von bis zu 12.6 % erzielt werden.^[38] Noch bessere Ergebnisse von 17.3 % können bei Verwendung von organischen Tandemzellen erreicht werden, bei denen verschiedene organische Materialien, welche zusammen einen größeren Teil des Sonnenspektrums absorbieren können, kombiniert werden.^[39] Ebenfalls vielversprechend sind die Ergebnisse von solchen Solarzellen, welche organische Materialien mit dem anorganischen Perovskit verbinden. Zum Beispiel erzielen S,N-heteroacenbasierte Perovskit-Solarzellen Wirkungsgrade von bis zu 17.7 %, ^[40] wobei gleichzeitig aber der Nachhaltigkeitsaspekt zugunsten einer hohen Effizienz vernachlässigt wird.

Im vorherigen Abschnitt wurde die Einsatzmöglichkeit der Organischen Elektronik zur Gewinnung von Energie vorgestellt. Jetzt soll der Aspekt des geringeren Verbrauchs von Energie, der durch die Umstellung auf Organische Elektronik erreicht werden kann, im Vordergrund stehen. Die organische Leuchtdiode (*organic light emitting diode* kurz: OLED) hat bereits heute erfolgreich Einzug in die Bildschirme von modernen Fernsehern und Smartphones erhalten. Dabei kann neben der messbaren Energieersparnis im Vergleich zur LCD-Technologie vor allem die Qualität des Bildes durch einen höheren Kontrast und sattere Farben verbessert werden.^[41] Darüber hinaus können noch flachere und leichtere Geräte entwickelt werden, weil eine zusätzliche Hintergrundbeleuchtung nicht mehr notwendig ist. Mehr noch eröffnet diese Technologie Zugang zu innovativen transparenten Bildschirmen.

Die Lichterzeugung in einer OLED basiert auf dem Vorgang der Elektrolumineszenz. Die einfachste Form der OLED besteht aus einer Kathode, einer organischen Halbleiterschicht, einer durchsichtigen Anode (Indiumzinnoxid ITO) und einem Glasträger. Das Phänomen der Elektrolumineszenz wurde bei der Verwendung von Poly(*p*-phenylen-vinyl) (PPV) als Halbleiter entdeckt.^[42] Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an das PPV werden Elektronen und Löcher erzeugt, welche unter der Wirkung des elektrischen Feldes zur jeweiligen Gegenelektrode wandern. Diese Bewegung der Ladungsträger wird in der Literatur als Hüpfprozess beschrieben.^[43] Treffen nun zwei entgegengesetzte Ladungen aufeinander, dann kommt es zur Rekombination, bei der ein nach außen ungeladenes Elektron-Loch-Paar im angeregten Zustand (Exziton) entsteht. Damit ist die Rekombination der Ladungsträger in der OLED-Technologie im Gegensatz zur Solarzellen-Technologie ein gewünschter Prozess. Das Exziton kehrt anschließend unter Emission von Licht in den Grundzustand zurück. Das ausgestrahlte Licht kann die Diode schließlich durch die transparente ITO-Anode verlassen.

Aufgrund der Quantenstatistik bilden sich bei der Rekombination der Ladungsträger in der OLED zu 25 % Singulett- und zu 75 % Triplett-Exzitonen. Da der Vorgang der Fluoreszenz aber gemäß der *Kasha*-Regel nur aus dem untersten angeregten Singulett-Zustand erfolgt, würden 75 % der Exzitonen strahlungslos unter Abgabe von Wärme zerfallen. Die Energie, die zu ihrer Bildung nötig war, bleibt demnach ungenutzt. Um auch die Triplett-Exzitonen nutzbar zu machen gibt es prinzipiell zwei Wege, welche in Abbildung 7 dargestellt sind.

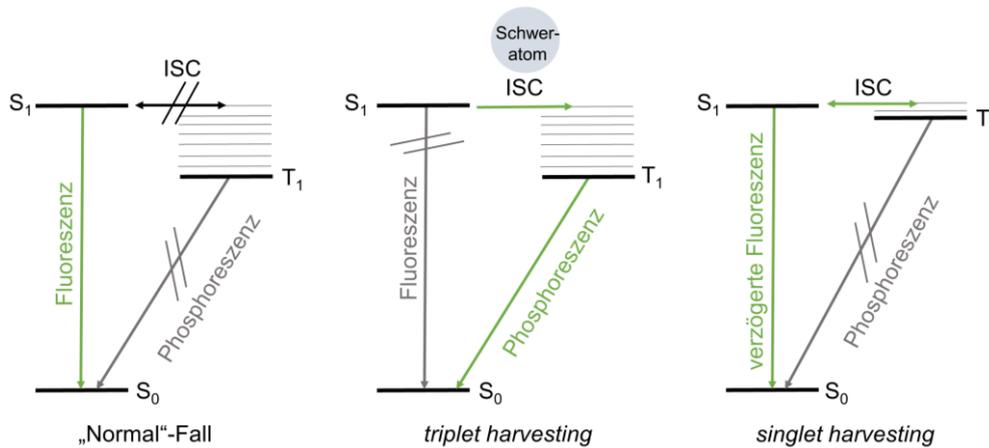


Abbildung 7. Die Prinzipien von *triplet* und *singlet harvesting* im Vergleich zum „Normal“-Fall, bei dem nur 25 % der Exzitonen genutzt werden können.

Bei der ersten Herangehensweise werden durch die Einführung von Schweratomen Spin-Bahn-Kopplungen induziert und damit eine Interkombination (ISC) ermöglicht. Auf diesem Wege kommt es zu einem effizienten Übergang der Verbindung vom S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand und anschließend zur Phosphoreszenz. Da bei diesem Vorgang bildlich gesprochen alle Exzitonen über den Triplett-Zustand nutzbar gemacht werden, wird der Vorgang auch als *triplet harvesting* bezeichnet.^[44] Die zweite Strategie verfolgt einen konträren Ansatz. Hierbei ist das strukturelle Design der Emittermoleküle entscheidend, weil eine energetische Annäherung des S_1 - und T_1 -Zustandes der Verbindung benötigt wird. Dadurch kann es bei ausreichender thermischer Energie zu einer Interkombination des angeregten Moleküls im T_1 -Zustand hin zu dem S_1 -Zustand kommen. Bei dieser thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence* kurz: TADF) werden demnach die Triplett-Exzitonen über den Übergang in den Singulett-Zustand nutzbar gemacht (*singlet harvesting*).^[45-50]

OLEDs, welche auch die TADF-Technologie nutzen,^[51] haben einen mehrschichtigen Aufbau (Abbildung 8).

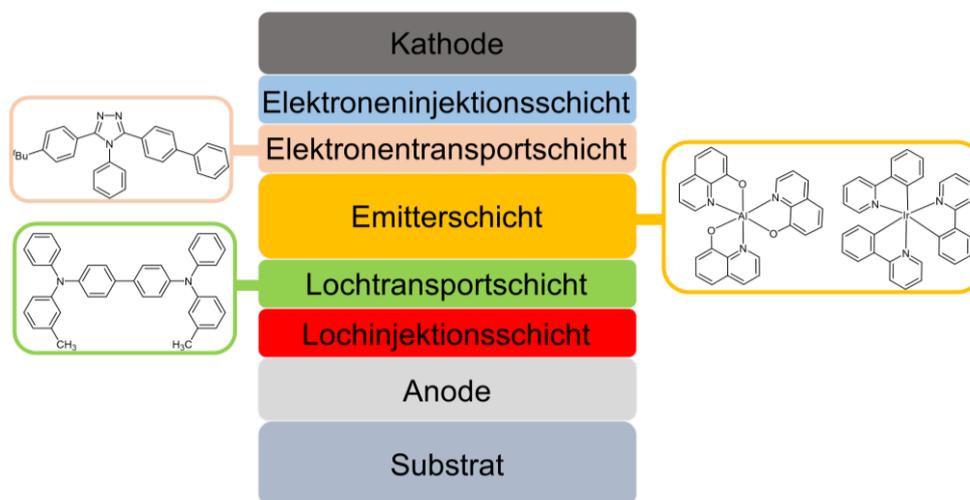


Abbildung 8. Typischer mehrschichtiger Aufbau einer OLED und Beispiele für in diesen Schichten eingesetzte Substanzen.^[52]

In der ursprünglichen OLED wurde nur eine einzige Halbleiterschicht verwendet. Im Gegensatz dazu besteht die modifizierte OLED aus mehreren Schichten: Elektroneninjectionsschicht, Elektronentransportschicht, Emitterschicht, Lochtransportschicht und Lochinjektionsschicht.^[53] Das Anforderungsprofil für organische oder metallorganische Substanzen ist in Abhängigkeit von der gewählten Einsatzschicht nicht einheitlich, sondern sehr spezifisch. Demzufolge kann die Synthese einer organischen Verbindung nicht allgemein mit dem Ziel in OLEDs eingesetzt zu werden begründet werden, sondern sie sollte mit dem Fokus in eine spezielle Schicht eingesetzt zu werden, designt werden. Zum Beispiel muss eine organische Verbindung, welche in der Lochtransportschicht eingesetzt werden soll, primär eine hohe Lochbeweglichkeit aufweisen, während für den Einsatz in der Emitterschicht Kriterien wie die richtige Emissionsfarbe,^[54] die Breite der Emissionsbande, sowie *triplet* oder *singlet harvesting* von hoher Bedeutung sind. Zusätzlich müssen die Energieniveaus der Grenzorbitale der Verbindungen in den verschiedenen Schichten aufeinander abgestimmt sein, um eine Übertragung der Ladungsträger zwischen den Schichten gewährleisten zu können. Daher ist eine ausreichende Kenntnis über die anderen Verbindungen, welche in den einzelnen Schichten eingesetzt werden, von großer Bedeutung, um eine effiziente OLED zu erhalten.

Phenothiazine sind nicht zu Letzt aufgrund ihrer Emissionseigenschaften interessant für den Einsatz in diesem wichtigen Technologiezweig. Derivate des Phenothiazins wurden bereits erfolgreich in der Emitter- und ebenso in der Lochinjektionsschicht von OLEDs implementiert.^[55-57] Es konnten in diesem Zuge blau- und grünleuchtende OLEDs realisiert werden.^[58-59] Darüber hinaus zeigen einige Phenothiazinderivate bestehend aus einem Donor-

Akzeptor-System TADF, eine wie bereits beschrieben wichtige Eigenschaft für eine effiziente Leuchtdiode.^[60-64]

Ein weiteres zentrales Anwendungsgebiet der Organischen Elektronik sind Feldeffekttransistoren. Der Hauptvorteil den organische Feldeffekttransistoren gegenüber ihren anorganischen Vertretern aufweisen liegt in deren kosten- und vor allem energieeffizienten Herstellungsweise.^[65-66] Ein Transistor ist das Schlüsselbauelement einer jeden elektronischen Schaltung. Für einen funktionierenden organischen Feldeffekttransistor wird ein organischer Halbleiter benötigt (Abbildung 9), dessen Eignung für diese Anwendung primär an einer hohen Lochbeweglichkeit festgemacht wird.

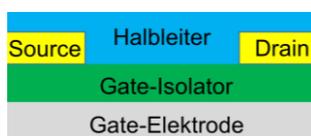


Abbildung 9. Schematischer Aufbau eines OFETs.^[67]

Um dies zu erreichen müssen die eingesetzten Moleküle eine vorteilhafte intermolekulare Anordnung für eine starke elektronische Kopplung im Feststoff aufweisen.^[68-69] Besonders vorteilhaft sind die Fischgrätenanordnung und die koplanare π - π -Stapelung, bei der die Moleküle leicht versetzt zueinander angeordnet sind.^[67] Eine solche Anordnung im Festkörper wird durch die Verwendung von Thiophen als Teil des Halbleiters realisiert. Zudem sind Oligothiophene wie bereits erwähnt für ihre hohe Lochbeweglichkeit bekannt.^[43] Eine andere Stoffklasse, die ebenfalls sehr erfolgreich in OFETs eingesetzt wird, ist die Klasse der Acene. Das bekannteste Acen in diesem Zusammenhang ist das Pentacen, welches aufgrund der vorteilhaften Fischgrätenanordnung im Feststoff eine hohe Lochbeweglichkeit aufweist.^[70-71] Eine Weiterentwicklung der Acene stellen die Heteroacene dar, welche die Elektronendichte erhöhende Heteroatome wie Schwefel und Stickstoff enthalten.^[67, 72] *N*-Heteroacene weisen analog zu den Acenen eine für eine starke intermolekulare Kopplung attraktive Anordnung der Moleküle im Feststoff auf und erreichen konsequenterweise ebenfalls hohe Lochbeweglichkeiten.^[73-75] Phenothiazine können ebenso erfolgreich in OFETs in Form von leitfähigen Polymeren eingesetzt werden.^[76-78] Bei Untersuchungen der Lochbeweglichkeit einiger Einzelmolekül-Phenothiazine zeigt sich, dass einige Derivate eine hohe Beweglichkeit erreichen. Andere Derivate wiederum weisen keine gute Lochbeweglichkeit auf, weil diese durch die besondere Konformation des Phenothiazins im Feststoff keine optimale Packung der einzelnen Moleküle aufweisen.^[79]

In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, wie wichtig die Rolle von schwefel- und stickstoffhaltigen Heterozyklen für die Entwicklung effizienter Technologien ist. In diesem Abschnitt soll nun die Synthese einiger dieser Heterozyklen, deren Eigenschaften sie potentiell attraktiv für eine Anwendung in der Organischen Elektronik machen, vorgestellt werden. Dabei werden insbesondere anellierte Thiazine und ([1]benzo-)thienoanellierte Heterozyklen (Abbildung 10) betrachtet, weil Benzo[*b*]thiophene nachweislich die Lochbeweglichkeit von organischen Halbleitern steigern.

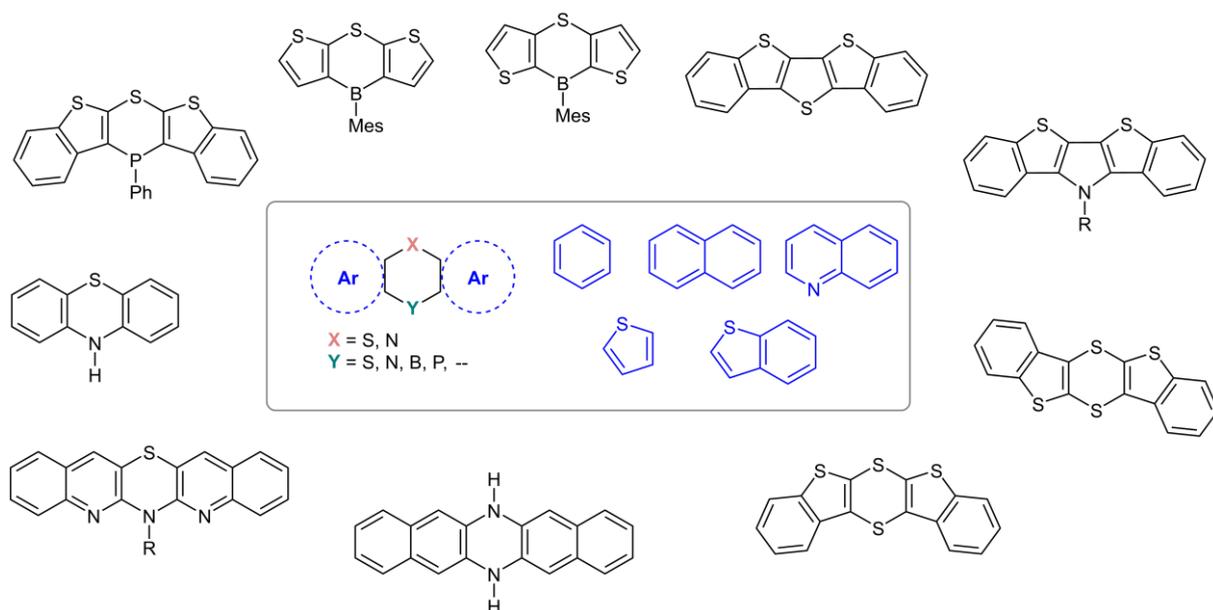
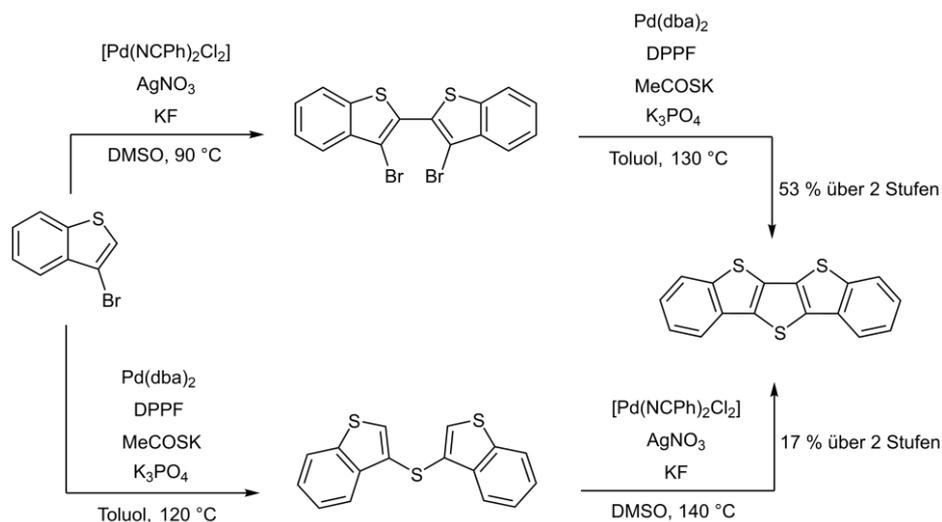


Abbildung 10. Ausgewählte Heterozyklen mit für die Organische Elektronik interessanten Strukturelementen.

Als erstes soll die Synthese der beiden durchgängig aromatischen S- und S,N-Heteroacene beschrieben werden. Die anderen Verbindungen weisen einen zentralen Heterozyklus auf, der $4n-\pi$ -Elektronen besitzt. Eine Ausnahme bilden die beiden Regioisomere des Dithieno[1,4]thiaborins, bei denen $4n+2-\pi$ -Elektronen im zentralen Heterozyklus vorliegen.

Das Dibenzo[*d,d'*]thieno[3,2-*b*;4,5-*b'*]-dithiophen lässt sich über zwei Syntheserouten ausgehend von 3-Brombenzo[*b*]thiophen darstellen (Schema 3).^[80]

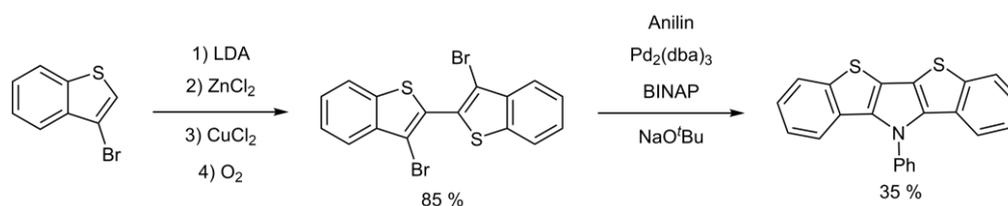
2. Einleitung und Aufgabenstellung



Schema 3. Synthese des Dibenzo[*d,d'*]thieno[3,2-*b*;4,5-*b'*]-dithiophens.^[80]

Dabei unterscheiden sich die beiden Routen prinzipiell nur in der Reihenfolge der beiden Syntheseschritte, der oxidativen Dehydrokupplung und der palladiumkatalysierten C–S-Kreuzkupplung. Dabei ist die Route, bei der mit der oxidativen Dehydrokupplung begonnen wird, ausbeutenstärker.

Bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]pyrrole lassen sich ebenfalls ausgehend von 3-Brombenzo[*b*]thiophen über eine zweistufige Synthese darstellen (Schema 4).^[81]

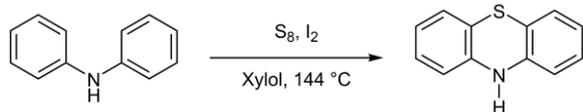


Schema 4. Synthese des *N*-Phenylbis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]pyrrols.^[81]

3-Brombenzo[*b*]thiophen wird in der ersten Stufe zunächst mit LDA deprotoniert und es folgt eine Transmetallierung mittels Zinkchlorid. Nach der anschließenden sequentiellen Reaktion mit dem eingesetzten Kupfer(II)-chlorid erfolgt eine durch trockenen Sauerstoff unterstützte oxidative Kupplung des Kupferintermediats. Das dabei erhaltene 3,3'-Dibrom-2,2'-bi(benzo[*b*]thiophen) wird im zweiten Schritt in einer Abfolge aus inter- und intramolekularen *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen mit einem Amin zum entsprechenden *N*-substituierten Bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*d'*]pyrrol umgesetzt.

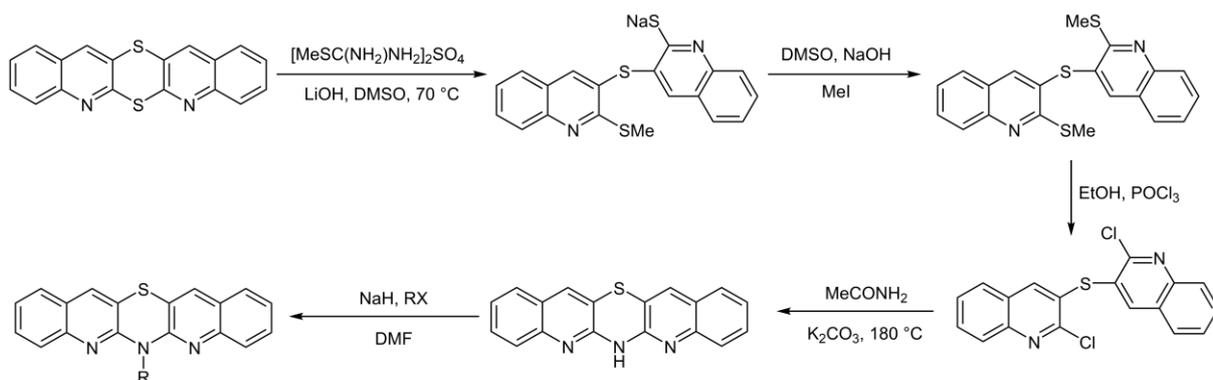
Die übrigen in Abbildung 10 gezeigten Heterozyklen haben alle gemeinsam, dass sie einen zentralen sechsgliedrigen Ring mit Heteroatomen in den Positionen 1 und 4 besitzen. Als Erstes soll das benzoanellierte 1,4-Thiazin, das 10*H*-Phenothiazin vorgestellt werden, weil dieses als

Grundlage für diese Arbeit dient. Das 10*H*-Phenothiazin kann auf zahlreichen Wegen synthetisiert werden.^[82] Die verbreitetste Synthese erfolgt ausgehend von Diphenylamin und elementarem Schwefel (Schema 5).^[83]



Schema 5. Synthese des 10*H*-Phenothiazins (quantitativer Umsatz).^[83]

Pentazyklische *N*-substituierte Diquino[1,4]thiazine, die formal den Heteroacenen sehr ähneln, sind synthetisch schwer zugänglich. Begründet wird dies durch die aufwendige Synthese ausgehend von dem Diquino[1,4]dithiin, welches zunächst hergestellt werden muss (Schema 6).^[84]

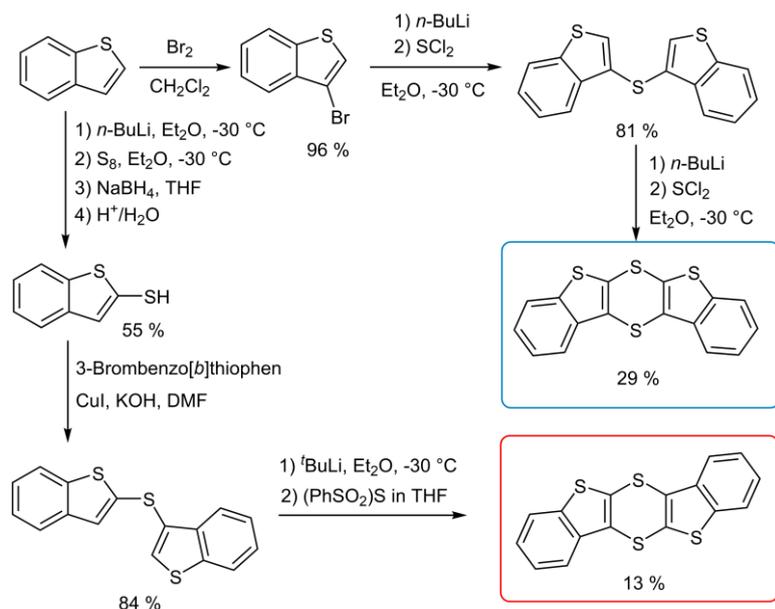


Schema 6. Synthese von *N*-substituierten Diquino[1,4]thiazinen.^[85]

Zunächst wird das Diquino[1,4]dithiin über mehrere Stufen zum 2,2-Dichlor-3,3'-diquinolinylnylsulfid umgesetzt. Dieses reagiert dann mit dem Kaliumcarbonat in Acetamid zum 6*H*-Diquino[1,4]thiazin. Im Anschluss kann das 6*H*-Diquino[1,4]thiazin mit Natriumhydrid deprotoniert werden und dann mit Aryl- und Alkylhalogeniden zu den entsprechenden *N*-substituierten Diquino[1,4]thiazinen umgesetzt werden.

Ein dem Diquino[1,4]dithiin, dem Edukt des zuvor vorgestellten Heterozyklus, ähnliches System ist das Bis[1]benzothieno[1,4]dithiin. Als Ausgangspunkt für die Synthese beider möglicher Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]dithiins dient das Benzo[*b*]thiophen (Schema 7).^[86]

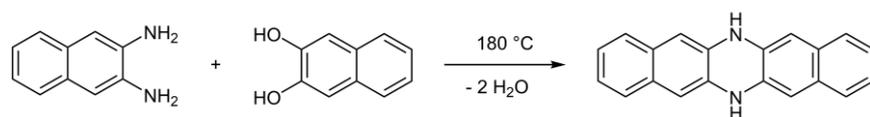
2. Einleitung und Aufgabenstellung



Schema 7. Synthese von Bis[1]benzothieno[1,4]dithiinen.^[86]

Bei der Synthese des *syn*-1,4-Dithiins muss das Benzo[*b*]thiophen als erstes in der β -Position bromiert werden. Daraufhin erfolgt ein Lithiumhalogenaustausch mit *n*-Butyllithium und die Zugabe von Schwefeldichlorid führt zur Bildung der Schwefelbrücke. Nachdem das entsprechende Sulfid isoliert wurde, wird erneut mit *n*-Butyllithium die α -Position deprotoniert. Dann kommt es zunächst zu einer intermolekularen nukleophilen Substitution am Schwefeldichlorid und anschließend wird der Ring über eine intramolekulare Substitution geschlossen. Zur Bildung des *anti*-1,4-Dithiins wird im ersten Schritt eine Thiolgruppe in α -Position eingeführt. Das Thiol wird anschließend in einer *Ullmann*-Kupplung mit 3-Brombenzo[*b*]thiophen umgesetzt um das entsprechende Sulfid aufzubauen. Danach wird dieses Sulfid mit *tert*-Butyllithium in α - und β -Position deprotoniert, wobei der Ringschluss durch die Zugabe von Bis(phenylsulfonyl)sulfid erreicht wird.

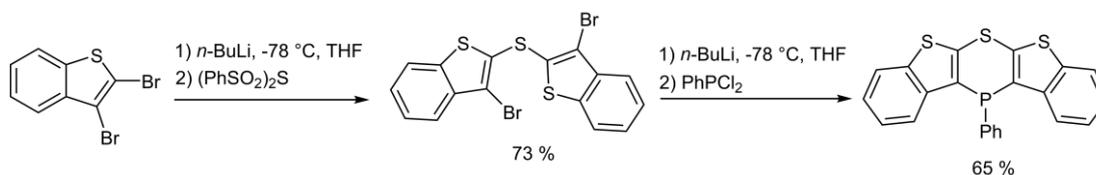
N-Heteroacene wie das 6,13-Dihydrodibenzo[*b,i*]phenazin lassen sich durch die Reaktion einer Schmelze von 2,3-Diaminonaphthalen und 2,3-Dihydroxynaphthalen bei Temperaturen von 180 °C im Kohlendioxidstrom erhalten (Schema 8).^[87]



Schema 8. Synthese des 6,13-Dihydrodibenzo[*b,i*]phenazins.^[87]

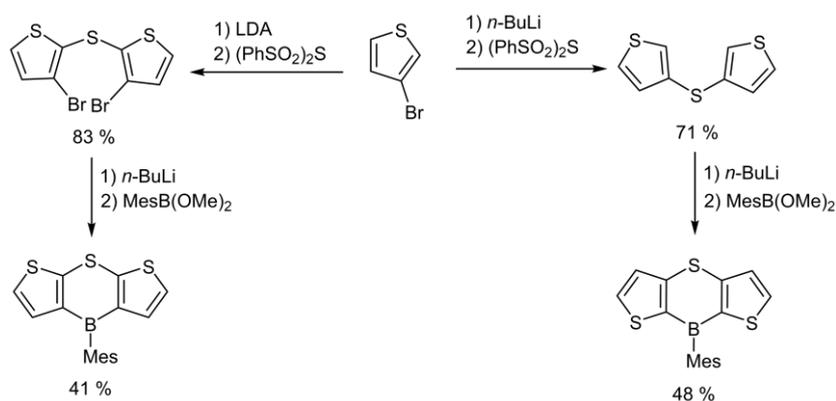
Ein weiteres für die Anwendung in OFETs interessantes [1]benzothienoanelliertes System ist das Bis(benzo[*b*]thieno)-4-thiaphosphinin, welches das für hohe Ladungsträgerbeweglichkeit

förderliche Fischgrätenmotiv bei der Anordnung der Moleküle im Feststoff aufzeigt.^[88] Die Synthese dieser Verbindung beginnt mit einem Lithiumhalogenaustausch des Bromatoms in α -Position des 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophens mittels *n*-Butyllithium. Bis(phenylsulfonyl)sulfid wird wie bereits gezeigt wurde zur Bildung einer Sulfidbrücke hinzugefügt. Das gewonnene Bis(3-bromobenzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan wird im Anschluss ein weiteres Mal mit *n*-Butyllithium versetzt um die noch bromierte β -Position in einem Lithiumhalogenaustausch zu adressieren. Eine nukleophile Substitution mit *P,P*-Dichlorphenylphosphan formt schließlich das Bis(benzo[*b*]thieno)-4-thiaphosphinin (Schema 9).



Schema 9. Synthese des Bis(benzo[*b*]thieno)-4-thiaphosphinins.^[88]

Bei der letzten in Abbildung 10 gezeigten Verbindungsklasse handelt es sich um die Dithieno[1,4]thiaborine, die interessanterweise wie NICS(1)-Rechnungen zeigen konnten, trotz des Boratoms in Position 4 durchgängig aromatisch sind. Die Synthese von zwei der drei denkbaren Regioisomere des Dithieno[1,4]thiaborins kann ausgehend von dem 3-Bromthiophen erfolgen (Schema 10).^[89]



Schema 10. Synthese von *N*-Mesityldithieno[1,4]thiaborinen.^[89]

Für die Synthese des *anti-anti* Dithieno[1,4]thiaborins wird als erstes ein Lithiumhalogenaustausch mit *n*-Butyllithium durchgeführt und durch Zugabe von Bis(phenylsulfonyl)sulfid die Sulfidbrücke ausgebildet. Die erneute Zugabe von *n*-Butyllithium führt bevorzugt zur Deprotonierung der α -Positionen in direkter Nachbarschaft zu der Sulfidbrücke. Mithilfe von Dimethylmesitylboronat wird der Ring über das Bor-Atom geschlossen. Bei der Bildung des entgegengesetzten Regioisomers beginnt die Synthese mit der

Deprotonierung in der α -Position des 3-Bromthiophens mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und anschließend wird die Sulfidbrücke durch die Zugabe von Bis(phenylsulfonyl)sulfid gebildet. Die Synthese wird mit einem Lithiumhalogenaustausch in β -Position durch Zugabe von *n*-Butyllithium fortgesetzt. Der 1,4-Thiaborinring wird erneut durch den Einsatz von Dimethylmesitylboronat geschlossen.

Diese kurze Übersicht über einige interessante Heterozyklenklassen zeigt, dass die Herangehensweise zur Erschließung einer neuen Heterozyklenklasse, welche sich für die Anwendung in der Organischen Elektronik eignen, sehr vielfältig ist. Zugleich ähneln sich die Synthesestrategien insgesamt, vor allem die Schließung des Ringes wird oftmals über die nukleophile Substitution erreicht.

2.2. Aufgabenstellung



Abbildung 11. Formale Herkunft des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins aus zwei Blickwinkeln betrachtet.

Wie vorherige Untersuchungen am Phenothiazin und seinen Derivaten zeigen konnten, sind solche anellierten 1,4-Thiazine für die Anwendung in der Organischen Elektronik potentiell geeignet. Dabei ist es wichtig den Heterozyklus derartig zu verändern, dass die für die gewünschte Anwendung optimalen Eigenschaften erhalten werden. In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, dass die drei Anwendungsgebiete DSSC, OLED und OFET unterschiedliche Eigenschaftsprofile voraussetzen, die sogar teilweise konträr zueinander sind. So ist beispielsweise ein Emitterfarbstoff mit hoher Quantenausbeute tendenziell vorteilhaft für die Anwendung in einer OLED, wobei er jedoch aufgrund dieser Eigenschaft ungeeignet für eine DSSC wäre, weil ein Anteil des absorbierten Lichts in Form von Lumineszenz verloren gehen würde.

Die Klasse der Phenothiazine wurde jeweils entsprechend des gewünschten Eigenschaftsprofils für die Anwendung modifiziert. So ist das Phenothiazin selbst durch seine charakteristische Schmetterlingsstruktur besonders für die Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen geeignet, weil die Bildung von Excimeren durch die Faltung erschwert wird.^[33] Die Erweiterung des Phenothiazin-Grundsystems durch Akzeptoren, wie beispielsweise Cyanoacrylsäure steigern die Fluoreszenzquantenausbeuten erheblich.^[90] Außerdem erreichen Phenothiazine mit einem Bromatom und einer Carboxylgruppe in 3,7-Position eine Emissionswellenlänge von 461 nm, sodass diese als blaue Emitter in OLEDs in Frage kommen. Des Weiteren zeigen einige andere Derivate wie das 3-malonitrilsubstituierte Phenothiazin nachweislich hohe Lochbeweglichkeiten, wodurch diese als p-Leiter in OFETs eingesetzt werden können.^[56]

Die Steigerung der Lochbeweglichkeit ist demnach ein möglicher Ansatzpunkt für die Weiterentwicklung des Phenothiazins. Um dies zu erreichen führte *Dostert* die formale Substitution des anellierten Benzolrings am 1,4-Thiazin gegen das elektronenreichere Thiophen durch. Diese Idee basierte auf der Erkenntnis, dass Oligothiophene aufgrund ihrer höheren Polarisierbarkeit exzellente Halbleiter sind. *Dostert* etablierte daraufhin die Synthese des

Dithieno[1,4]thiazins durch *Buchwald-Hartwig-Kupplung*. Zudem konnte im Vergleich zum Phenothiazin gezeigt werden, dass das Dithieno[1,4]thiazin deutlich leichter zu oxidieren ist und die messbare Fluoreszenz aufgrund der Interkombination vollständig gelöscht wird. Bislang wurde dabei die Beziehung zwischen den jeweiligen Eigenschaften und der vorliegenden Konformation des Dithieno[1,4]thiazins noch nicht detailliert untersucht. Daher sollten tiefergehende theoretische Rechnungen einen umfangreichen Aufschluss hierüber geben.

Der nächste logische Schritt bei der Weiterentwicklung der Phenothiazine hin zu einer weiteren interessanten Heterozyklenklasse ist die Erweiterung des π -Systems anstelle der Substitution. Die Basis für diese Überlegung bildet die Steigerung der Lochbeweglichkeit bei Oligothiophenen durch die Einführung von terminalen Benzo[*b*]thiophenen. Ausschlaggebend für die erhöhte Lochbeweglichkeit ist die durch die starre planare Struktur des Benzo[*b*]thiophens verbesserte intermolekulare Wechselwirkung im Festkörper. Wird diese Strategie auf die anellierte 1,4-Thiazine übertragen, dann wäre eine formale Benzo-Expansion des Dithieno[1,4]thiazins bzw. eine formale Thieno-Insertion des Phenothiazins durchzuführen. Auf diesem Wege wird der bislang unbekannte pentazyklische Heterozyklus Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin (BBTT) erhalten.

Darüber hinaus kann die Vergrößerung des anellierte π -Systems potenziell die Absorptions- und Emissionseigenschaften beeinflussen. Dies konnte bereits erfolgreich beim Dithieno[1,4]thiazin gezeigt werden, als die Substitution in α -Position mit Pyridyl eine Wiederherstellung der Lumineszenz zur Folge hatte. Zudem ist das längstwellige Absorptionsmaximum als Resultat der Erweiterung des π -Systems bathochrom verschoben.

Dies verdeutlicht, dass das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin als neue Klasse von anellierten 1,4-Thiazinen ein attraktives Synthesziel darstellt. Es ist zu erwarten, dass die Erweiterung des π -Systems zu einer fundamentalen Änderung der elektronischen Eigenschaften des neuen Heterozyklus führen sollte. Damit stellt diese neue Klasse im besten Fall eine Möglichkeit dar mit dem Grundsystem bereits Eigenschaften zu generieren, die ansonsten nur durch Substitution der literaturbekannten 1,4-Thiazine im speziellen Phenothiazine oder Dithienothiazin, erreichbar wären.

Im Hinblick auf die Darstellung des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins ist zu erwähnen, dass sich aus der Struktur des Grundsystems drei Regioisomere ableiten lassen. Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit konsequenterweise alle drei Regioisomere selektiv dargestellt werden. Die

erhaltenen Regioisomere werden auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht und miteinander verglichen. Zudem soll die Struktur dieser 1,4-Thiazine intensiv erforscht werden um so genaue Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herausstellen zu können. Aus diesen Beziehungen soll auf die Strukturparameter geschlossen werden, welche die für die Anwendung zentralen Kriterien maßgeblich beeinflussen. Dies könnte final in einem Vorschlag für ein rationales Design von anellierten 1,4-Thiazinen münden.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Dithieno[1,4]thiazine

3.1.1 Literaturübersicht zu den Dithieno[1,4]thiazinen

Das Dithieno[1,4]thiazin wurde erstmalig 1970 von *Grol* mit dem Ziel pharmakologisch potentere Analoga des Phenothiazins zu generieren dargestellt.^[91] Bei dem dort beschriebenen 4-Acetyl-2-methoxycarbonyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin handelt es sich um das *syn-anti* Regioisomer des Dithieno[1,4]thiazins. Dieses Regioisomer repräsentiert eine der sechs möglichen Verknüpfungen der anellierten Thiophene mit dem 1,4-Thiazinring (Abbildung 12). Für diese Arbeit wurden die Präfixe *syn*, *anti* und *exo* gewählt, um diese Regioisomere anschaulich anhand der Orientierungen der Thiophenschwefelatome zum Thiazinschwefelatom zu benennen.

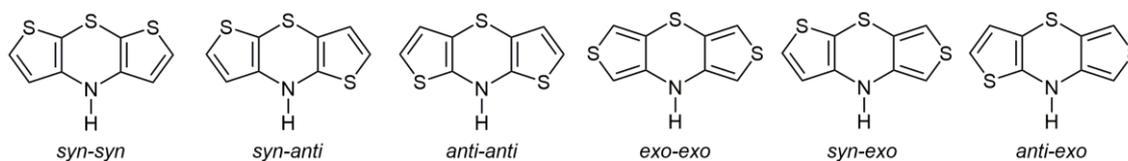
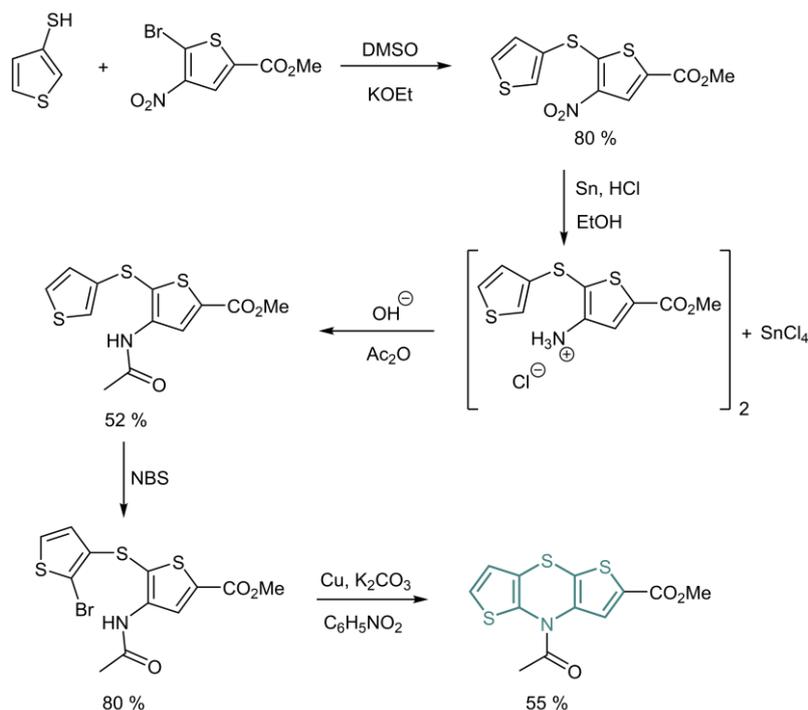


Abbildung 12. Die sechs Regioisomere des NH-Dithieno[1,4]thiazins (Präfix *syn* und *anti* wird analog zu der Nomenklatur des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins vergeben).

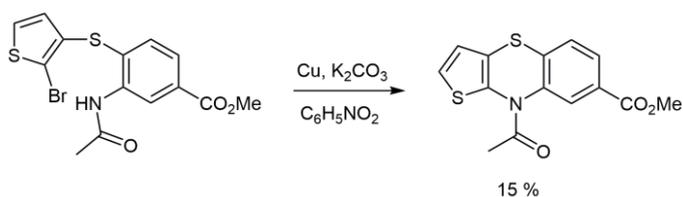
Die Darstellung des *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazins erfolgte über eine vierstufige Synthese ausgehend von 2-(5-Methoxycarbonyl-3-nitrothienyl)-3'-thienylsulfid und 3-Thiophenthiol (Schema 11). Als erstes wurde basenkatalysiert eine Sulfidbrücke geknüpft und anschließend wurde die Nitrogruppe unter sauren Bedingungen mit Zinn zu einer Aminogruppe reduziert. Dass unter den sauren Bedingungen gebildete Ammoniumsalz, wurde dann im nächsten Schritt erst mit Natriumhydroxid neutralisiert, um anschließend mit Essigsäureanhydrid zum entsprechenden Amid umgesetzt zu werden. Im nächsten Schritt wurde eine Bromierung der α -Position des Thiophens, welche in Nachbarschaft zu der Sulfidbrücke ist, mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) durchgeführt.

3. Allgemeiner Teil



Schema 11. Synthese des *syn-anti* 4-Acetyl-2-methoxycarbonyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazins (1970).^[91]

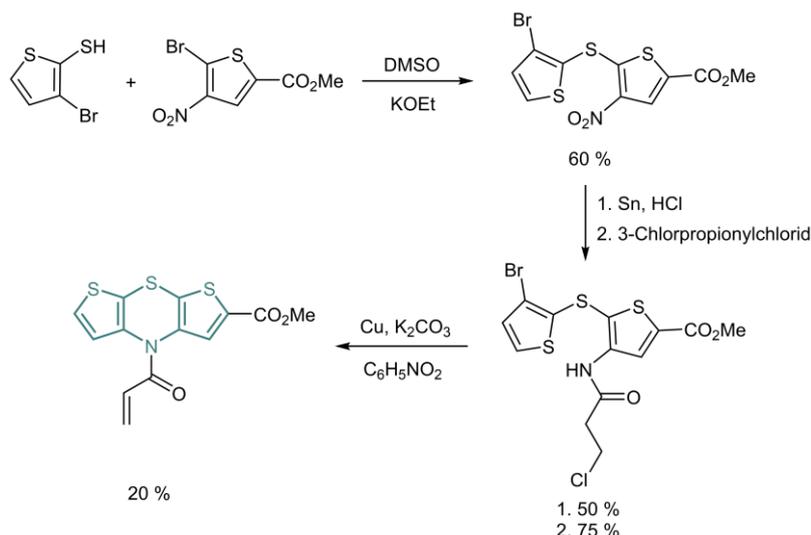
Beim entscheidenden Schritt dem kupferkatalysierten Ringschluss wurde das *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazin-Derivat in Form von hellgrünen Kristallen mit einer Ausbeute von 55 % erhalten. In derselben Publikation wurde zudem die Synthese des strukturell ähnlichen Thieno[1,4]benzothiazins beschrieben, welches als direktes Bindeglied zwischen den Phenothiazinen und den Dithieno[1,4]thiazinen angesehen werden kann (Schema 12).



Schema 12. Schlüsselschritt der Synthese des 7,9-Diacetyl-9*H*-thieno[3,2-*b*][1,4]benzothiazins (1970).^[91]

1974 veröffentlichte *Grol* die Synthese des ersten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins (Schema 13).

3. Allgemeiner Teil



Schema 13. Synthese des 2-Methoxycarbonyl-8-acryloyl-8H-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazins (1974).^[92]

Im ersten Schritt wurde, wie bei der Synthese des *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazins (Schema 11), eine nukleophilen aromatischen Substitution am bromierten Thiophen mit einem Thiol durchgeführt. In diesem Fall wurden 3-Bromthiophen-2-thiol und 2-Brom-5-methoxycarbonyl-3-nitrothiophen eingesetzt, um die gewollte Position der Sulfidbrücke zu erreichen. Die Nitrogruppe wurde anschließend unter sauren Bedingungen mit Zinn zum Ammoniumsalz reduziert, welches dann mit 3-Chlorpropionylchlorid in einer S_N2t-Reaktion zum Amid umgesetzt wurde. Die finale kupferkatalysierte Reaktion führte neben dem Ringschluss und damit zum gewünschten *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin auch zur ungeplanten Eliminierung des zur Carbonylgruppe β-ständigen Chloratoms. Das Chloratom sollte eigentlich als gute Abgangsgruppe die Einführung einer Methylpiperazinylgruppe ermöglichen. *Grol* ging davon aus, dass das Dithieno[1,4]thiazin pharmakologisch wirksam zu sein und damit als möglicher Wirkstoff in Neuroleptika bzw. Antidepressiva eingesetzt zu werden, einen *N*-Substituenten mit einer terminalen tertiären Aminogruppe haben sollte. Als Abstandshalter sollte zwischen dem Stickstoffatom des Dithieno[1,4]thiazins und der terminalen Aminogruppe eine Propylkette liegen. Es gelang *Grol* die Methylpiperazinylgruppe über die Vinylgruppe an das Molekül zu koppeln. Die Generierung der Propylkette sollte durch Reduktion der Carbonylgruppe erfolgen, was nicht gelang, sodass gemäß *Grol* auch die gewünschte neuroleptische Aktivität bei Tests nicht erreicht werden konnte. In Abbildung 13 sind die bei der Reaktion erhaltenen Derivate und die eigentliche Zielverbindung dargestellt.

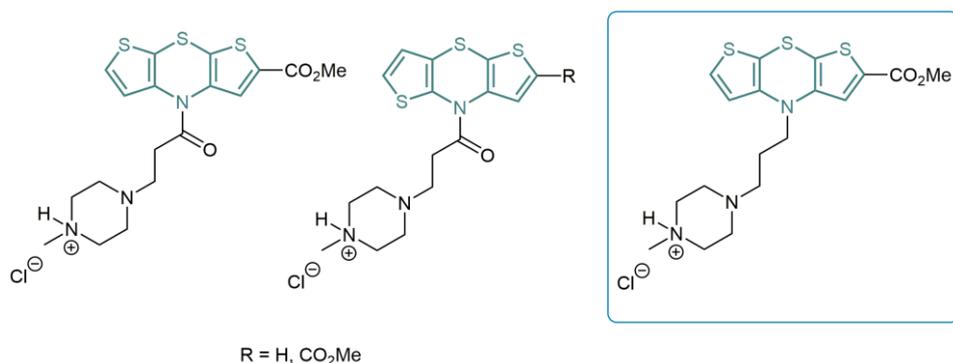
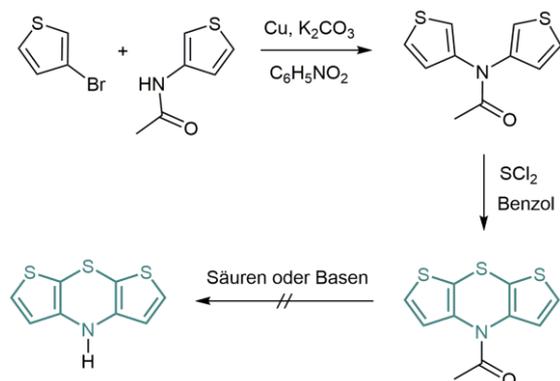


Abbildung 13. Derivate des Dithieno[1,4]thiazins und die ursprüngliche Zielverbindung (rechts) (1974).^[92]

Zudem wurden die ersten cyclovoltammetrischen Messungen an den *syn-syn* und *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazinderivaten durchgeführt.

1975 veröffentlichte *Grol* eine effizientere Synthese für das *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin (Schema 14).^[93-94] Zunächst wurde das 3-Acetamidothiophen mit 3-Bromthiophen unter Kupferkatalyse zum *N,N*-Di(thiophen-3-yl)acetamid umgesetzt. Anschließend wurde die ringschließende Sulfidbrücke mithilfe von Schwefeldichlorid in das System eingeführt. Auf diesem Wege konnte das 1-(4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-4-yl)ethan-1-on dargestellt werden. Es gelang jedoch nicht diese Verbindung unter Verwendung von Säuren oder Basen zum gewünschten unsubstituierten 4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin zu hydrolisieren.^[93]



Schema 14. Verkürzte Synthese des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins.^[93]

Im Folgenden konzentrierte sich *Grol* bei der Suche nach Strukturmotiven, welche zu potentiell potenten Neuroleptika führen, auf das Thieno[1,4]benzothiazin,^[95-96] welches dem Phenothiazin strukturell ähnlicher ist als das Dithieno[1,4]thiazin. So gelang es das unsubstituierte 4*H*-Thieno[1,4]benzothiazin zu synthetisieren. Außerdem wurden alle drei theoretisch denkbaren Regioisomere des Thieno[1,4]benzothiazins dargestellt und auf ihre pharmakologische Wirksamkeit hin untersucht (Abbildung 14). Dabei zeigten nur die beiden

Strukturisomere mit 2,3 und 3,4 Verknüpfung des Thiophens zum 1,4-Thiazin eine neuroleptische Aktivität.^[95]

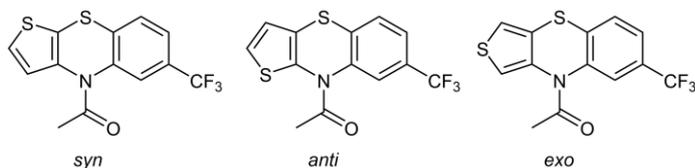
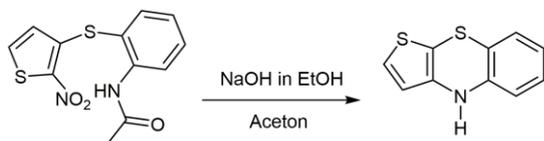


Abbildung 14. Derivate der drei möglichen Regioisomere des Thieno[1,4]thiazins.^[95]

Eine alternative Synthese für das unsubstituierte 4*H*-Thieno[2,3-*b*][1,4]benzothiazin kann ausgehend von (2-Nitro-thienyl-3)-2-acetamidophenylsulfid erfolgen.^[97] Bei der postulierten Reaktion wechselt die Sulfidbrücke am Thienyl ihre Position von β nach α (Schema 15).



Schema 15. Synthese von 4*H*-Thieno[2,3-*b*][1,4]benzothiazin.^[97]

Dostert nahm 2012 die Erforschung der Verbindungsklasse der Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine unter einem anderen Gesichtspunkt wieder auf. Das Ziel bestand hierbei nicht darin pharmazeutische Wirkstoffe zu generieren, sondern diese Verbindung in dem mittlerweile erstarkten Forschungsfeld der Organischen Elektronik einzusetzen. Das Phenothiazin erwies sich aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften bereits als erfolgreich für diese Art der Anwendung.^[58] Die formale Substitution der Benzolringe durch Thiophenringe bewirkt in der Theorie eine signifikante Erhöhung der Elektronendichte und der Polarisierbarkeit des Systems (Abbildung 15).

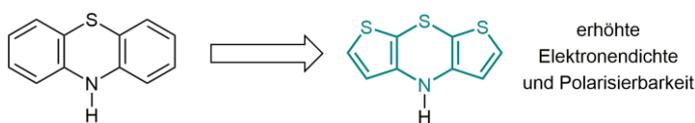


Abbildung 15. Das 10*H*-Phenothiazin und das ihm verwandte 4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine.

Die für die Anwendung präferierten elektronischen Eigenschaften des Phenothiazins wie die reversible Oxidierbarkeit bei hoher Stabilität des Redoxsystems sollten gewahrt bleiben. Da von der Grundstruktur des Dithieno[1,4]thiazins sechs Regioisomere abzuleiten sind (Abbildung 12), wurde zunächst die Eignung der einzelnen Isomere hinsichtlich des Anforderungsprofils als organischer Halbleiter evaluiert. Als Entscheidungskriterium für die Darstellung des am besten geeigneten Moleküls wurde das zu erwartende Oxidationspotential

der Regioisomere festgesetzt. Demnach wurde das Molekül gesucht, welches das niedrigste Oxidationspotential und die geringste Elektronenaffinität aufweist. Hierfür wurden die entsprechenden unsubstituierten Dithieno[1,4]thiazine mittels DFT-Rechnungen geometrieoptimiert. Die dabei erhaltenen Energieniveaus der Grenzorbitale sind in Abbildung 16 dargestellt.

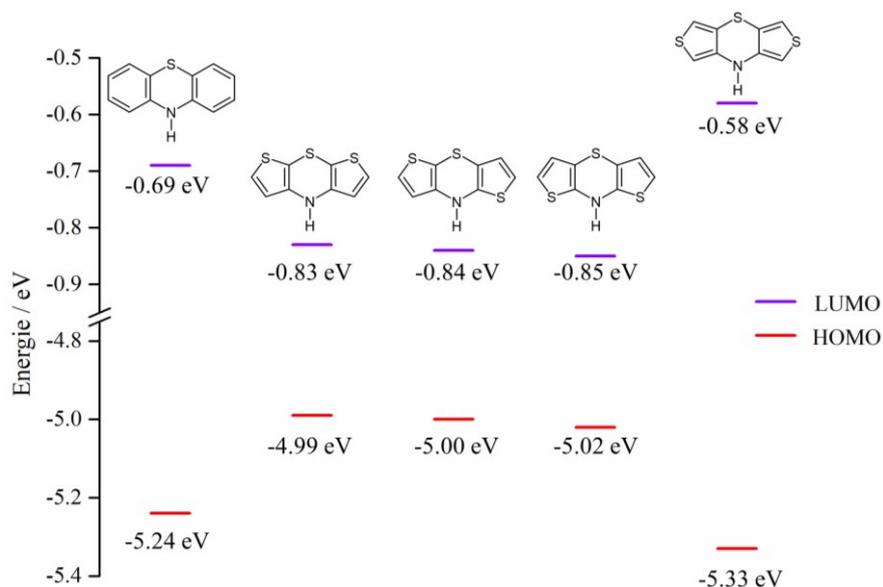
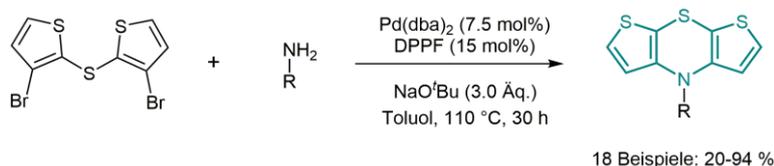


Abbildung 16. Grenzorbitalenergieniveaus von vier Regioisomeren des NH-Dithieno[1,4]thiazins und des 10H-Phenothiazins.^[98]

Die energetische Lage des HOMO ermöglicht es Voraussagen über das zu erwartende Oxidationspotential der Verbindungen zu treffen, während das Energieniveau des entsprechenden LUMO die Elektronenaffinität der Verbindung beschreibt. Das *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin besitzt das energetisch höchstliegende HOMO und weist daher im Vergleich zu den anderen Regioisomeren das niedrigste Oxidationspotential auf. Insgesamt ist die energetische Lage der HOMO des *syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti* Regioisomers aber vergleichsweise ähnlich. Werden die erhaltenen Werte in eine Spannungsdifferenz umgerechnet, zeigt sich, dass zwischen dem unsubstituierten *syn-syn* und dem *syn-anti* Dithieno[1,4]thiazin lediglich ein Potentialunterschied von 10 mV zu erwarten ist. Das 8H-Dithieno[3,4-*b*:3',4'-*e*][1,4]thiazin zeigt im Vergleich dazu ein signifikant niedrigeres HOMO-Energieniveau von -5.33 eV. Im Vergleich zum 10H-Phenothiazin sind die HOMO-Energieniveaus des *syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti* Regioisomers deutlich höher, sodass ein niedrigeres Oxidationspotential für diese Dithieno[1,4]thiazine zu erwarten ist. Aus diesen Ergebnissen schloss *Dostert* schließlich, dass das *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin potentiell als organischer Halbleiter am besten geeignet sein würde und folglich die Synthese dieses Moleküls das Ziel ihrer Arbeit werden sollte.

Die Darstellung des *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazins erfolgte über eine vierstufige Syntheseroute. Im entscheidenden Syntheseschritt, dem Ringschluss, wird das *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin durch eine Abfolge von palladiumkatalysierten inter- und intramolekulare *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen aufgebaut (Schema 16).



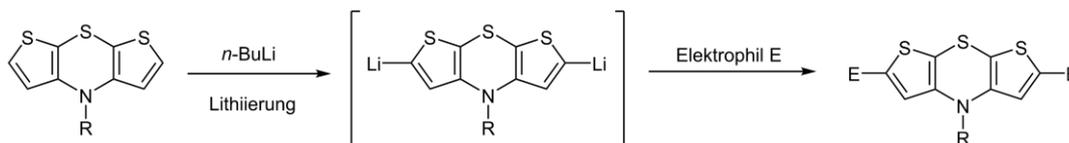
Schema 16. Synthese der *N*-substituierten Dithieno[1,4]thiazine.^[98]

Diese Synthesemethode ermöglichte es erstmalig die Substituenten am Stickstoffatom durch die Auswahl des Amins zu variieren und damit die elektronischen Eigenschaften des Systems zu steuern. Die ursprüngliche Synthese von *Grol* bot im Vergleich lediglich die Möglichkeit elektronenärmere *N*-Carbonyldithieno[1,4]thiazine darzustellen. Mithilfe der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung konnten diverse *N*-Aryl, *N*-Alkyl und *N*-Benzyl substituierte *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazine erhalten werden. Das unsubstituierte *4H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin konnte durch Entschützung des *N*-Benzylderivates jedoch nicht erhalten werden.^[99]

Erstmals konnte die Kristallstruktur des *N*-substituierten Dithieno[1,4]thiazins einwandfrei aufgeklärt werden. Die elektronischen Eigenschaften wurden unter anderem mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Ein Vergleich zwischen den Oxidationspotentialen des *N*-phenylsubstituierten Dithieno[1,4]thiazins und dem entsprechenden *N*-phenylsubstituierten Phenothiazin konnte zeigen, dass dieses Dithieno[1,4]thiazin um 324 mV leichter zu oxidieren ist. Die getroffene Voraussage auf Basis der Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen (Abbildung 16), dass die Dithieno[1,4]thiazine leichter zu oxidieren sind als vergleichbare Phenothiazine, wurde demnach bestätigt. Des Weiteren konnte über die Bestimmung der Semichinonbildungskonstanten gezeigt werden,^[100] dass die Radikalkationen der *N*-substituierten Dithieno[1,4]thiazine im Vergleich zu den Radikalkationen der entsprechenden Phenothiazine gegenüber einer Disproportionierungsreaktion vermeintlich besonders stabil sind.^[98] Diese Aussage gilt es jedoch noch zu prüfen, indem das Radikalkation synthetisiert und untersucht wird.

Anders als die entsprechenden Phenothiazine zeigen die *N*-substituierten Dithieno[1,4]thiazine keine messbare Emission. Als Grund dafür wird die durch die Schwefelatome ermöglichte Spin-Bahn-Kopplung und die damit einhergehende Interkombination genannt.^[98]

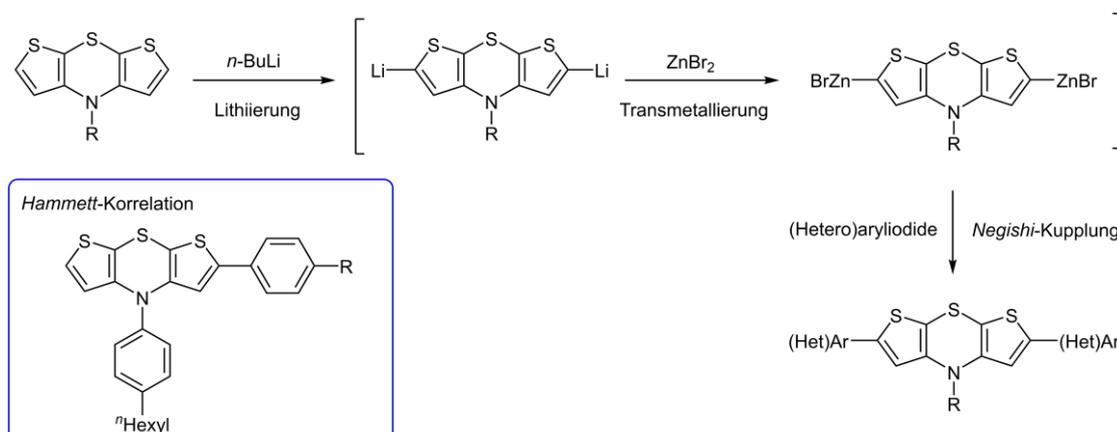
Die Thienoeinheiten des Dithieno[1,4]thiazins ermöglichen eine leicht zugängliche Funktionalisierung des Systems durch Deprotonierung der CH-aciden Wasserstoffatome des α -Kohlenstoffatoms des Thiophens mithilfe von sehr starken Basen wie *n*-Butyllithium. Das dadurch entstehende Nucleophil kann mit einem geeigneten Elektrophil zu einem 2,6-funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazin umgesetzt werden (Schema 17).^[101]



Schema 17. Lithierung und anschließende Reaktion mit einem Elektrophil führt zu 2,6-funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazinen.^[101]

Auf diesem Weg erhaltene 2,6-carbonylfunktionalisierte Dithieno[1,4]thiazine lassen sich zu α,β -ungesättigten Estern erweitern. Die gesamte Synthese dieser Esterderivate des Dithieno[1,4]thiazins kann entweder über eine Mehrstufensynthese oder über eine Pseudo-Fünf-Komponenten-Dilithierungs-Diformylierungs-Doppel-*Wittig*-Olefinierungs-Sequenz durchgeführt werden. Die durch Akzeptoren 2,6-funktionalisierten Dithieno[1,4]thiazine zeigten konsequenterweise höhere Oxidationspotentiale im Cyclovoltammogramm und eine längerwellige *charge-transfer*-Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum.^[99]

Die Einführung von Lithium in die α -Position des Dithieno-1,4-thiazins mithilfe von *n*-Butyllithium ermöglicht es durch Transmetallierung mit Zinkbromid die entsprechende Organozinkbromidverbindung aufzubauen. Damit können via *Negishi*-Kupplung mit iodierten Aromaten die entsprechenden 2,6-arylfunktionalisierten Dithieno[1,4]thiazine generiert werden (Schema 18).^[102]



Schema 18. Synthese von 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithieno[1,4]thiazinen (Blauer Kasten: Produkte der analogen Monolithierungs-Transmetallierungs-*Negishi*-Kupplungs-Sequenz für die *Hammett*-Korrelation).^[102]

Die dadurch realisierbare Kupplung von *para*-substituierten Arylen ermöglichte es eine weitere *Hammett*-Korrelation aufzustellen, welche den elektronischen Einfluss des Substituenten auf das Oxidationspotential des Systems wiedergibt. Im Vergleich zur *Hammett*-Auftragung der *para*-substituierten *N*-Phenylsubstituenten des Dithieno[1,4]thiazins ist die Steigung der dazugehörigen Regressionsgerade größer.^[98] Das bedeutet, dass das Oxidationspotential über den Substituenten in 2,6-Position stärker beeinflusst werden kann, als über den *N*-Substituenten. Die Abstände des ersten und des zweiten Oxidationspotentials sind bei diesen 2,6-arylierten Derivaten geringer, sodass die Semichinonbildungskonstante ebenfalls geringer ist. Des Weiteren erwähnenswert ist der starke Einfluss der 2,6-Substitution auf die Absorptionseigenschaften des Systems. Bei zunehmender Akzeptorstärke verschiebt sich die längstwellige Absorptionsbande zunehmend in Richtung des roten Spektralbereichs.^[102]

Die Funktionalisierung in 2,6-Position mit bestimmten Arylen generiert Derivate des Dithieno[1,4]thiazins, die eine intensive Fluoreszenz mit einer großen *Stokes*-Verschiebung in Lösung zeigen. Die vier bislang bekannten fluoreszierenden Dithieno[1,4]thiazine sind in Abbildung 17 gezeigt. Die Einführung von Thienyl-, Pyridyl- oder Phenothiazinylsubstituenten induziert die Fluoreszenz des Systems.

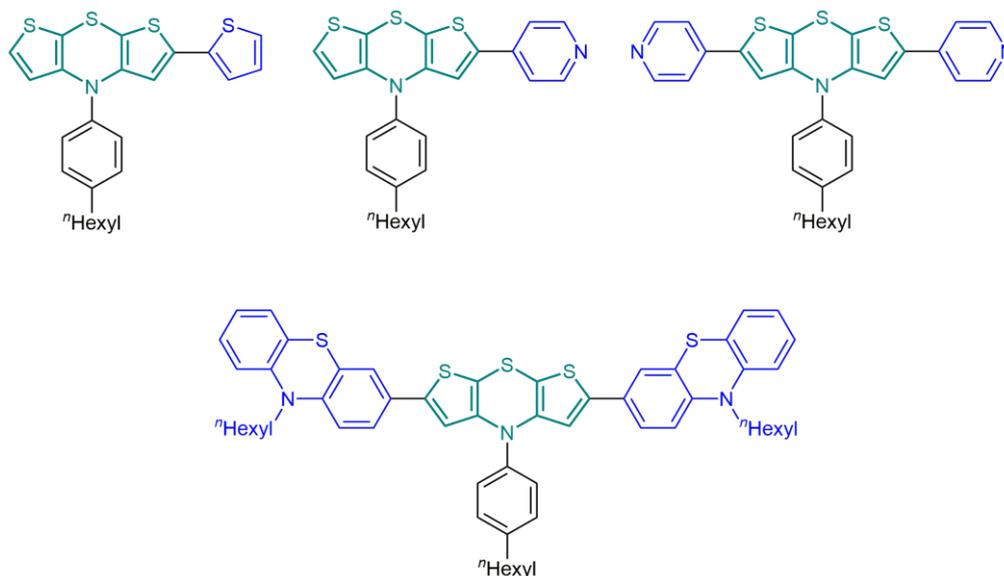
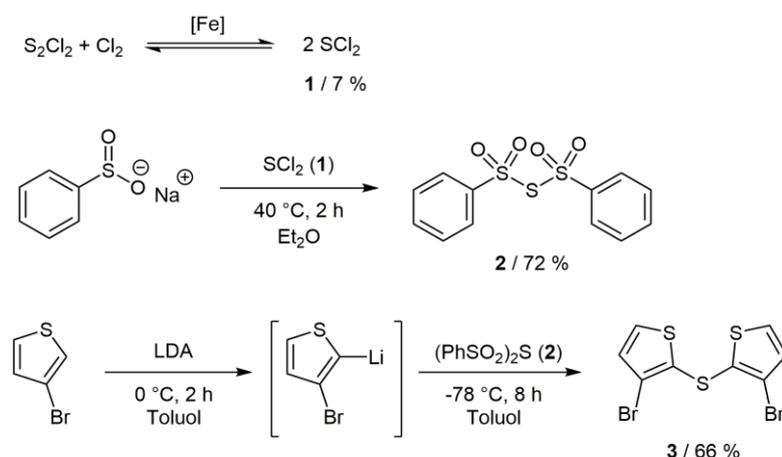


Abbildung 17. Intensiv fluoreszierende Derivate des Dithieno[1,4]thiazins.

3.1.2. Synthese eines Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazins

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur des Radikalkations und die des Dikations eines *N*-arylsubstituierten Dithieno[1,4]thiazins untersucht. Das Radikalkation und das Dikation wurden sowohl *in situ* aus dem neutralen Dithieno[1,4]thiazin erzeugt, als auch in Form stabiler Salze isoliert. Zudem wurde auch das neutrale Dithieno[1,4]thiazin näher untersucht, wobei bislang unbekannte Aspekte der strukturellen und elektronischen Eigenschaften betrachtet wurden.

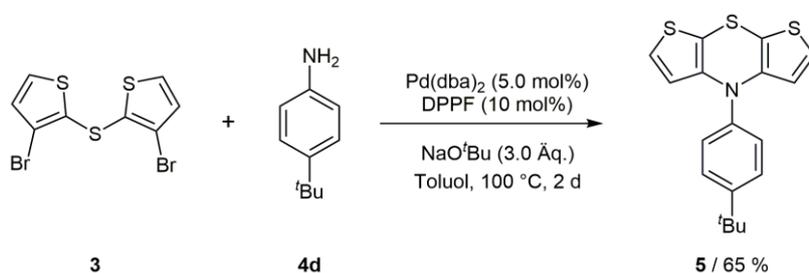
Zunächst wurde das Dithieno[1,4]thiazin über eine vierstufige Synthese dargestellt. Dabei wurde von Dischwefeldichlorid ausgegangen, welches unter heterogener Eisenkatalyse mit Chlorgas zu Schwefeldichlorid (**1**) umgesetzt wurde (Schema 19).^[103-106] Das erhaltene Schwefeldichlorid (**1**) reagierte anschließend mit Natriumbenzolsulfinat in einer nukleophilen Substitution zu Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) (Schema 19).^[98, 107-109] Anschließend kann sowohl das Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) als auch das Schwefeldichlorid (**1**) als Elektrophil zum Aufbau einer Sulfidbrücke im geplanten Zielmolekül eingesetzt werden.^[110-111] Beim Einsatz des Bis(phenylsulfonyl)sulfids (**2**) besteht der Vorteil der besseren Handhabbarkeit und der besseren Einstellbarkeit der Molarität, weil **2** im Gegensatz zu **1** über eine lange Zeit hydrolysestabil ist. Aus diesem Grund wurde **2** für die Synthese von 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (**3**) eingesetzt.^[108, 112] Für die Synthese von **3** wurde zunächst das 3-Bromthiophen mit Lithiumdiisopropylamin (LDA) in α -Position lithiiert und anschließend mit dem Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) zu dem Produkt **3** umgesetzt (Schema 19). Bei dieser Reaktion entsteht das resonanzstabilisierte Lithiumbenzolsulfinat, welches als Triebkraft für diese Reaktion dient.



Schema 19. Syntheseschritte der Darstellung des Startmaterials **3** für die Synthese des Dithieno[1,4]thiazins.

3. Allgemeiner Teil

Das Sulfid **3** wird als Edukt für die Synthese des *N*-phenylsubstituierten Dithieno[1,4]thiazins eingesetzt. Für dessen Synthese wurden die von *Dostert* etablierten Reaktionsbedingungen für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung angewandt.^[98] Als Amin wurde 4-*tert*-Butylanilin (**4d**) eingesetzt, weil das daraus entstehende *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin **5** gut in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Toluol löslich ist. Die Ansatzgrößen wurden im Vergleich zur Originalpublikation von *Dostert* um den Faktor fünf erhöht. Damit konnte die eingesetzte Katalysatormenge von 7.5 mol% für das Palladium(dibenzylidenacetone) (Pd(dba)₂) auf 5.0 mol% und von 15 mol% für das Bis(diphenylphosphano)ferrocen (DPPF) auf 10 mol% reduziert werden, ohne dass dabei die Ausbeute reduziert wurde (Schema 20).



Schema 20. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin **5**.

3.1.3. Strukturaufklärung des Dithieno[1,4]thiazins **5**

Neben der vollständigen Charakterisierung von **5** mithilfe von unter anderem 1-dimensionalen und 2-dimensionalen NMR-Spektren, Massenspektrometrie und Elementaranalyse, gelang es Kristalle von **5**, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, zu erhalten. Die gewählten asymmetrischen Einheit von **5** enthält zwei Molekül, welche in Abbildung 18 gezeigt sind.^[113]

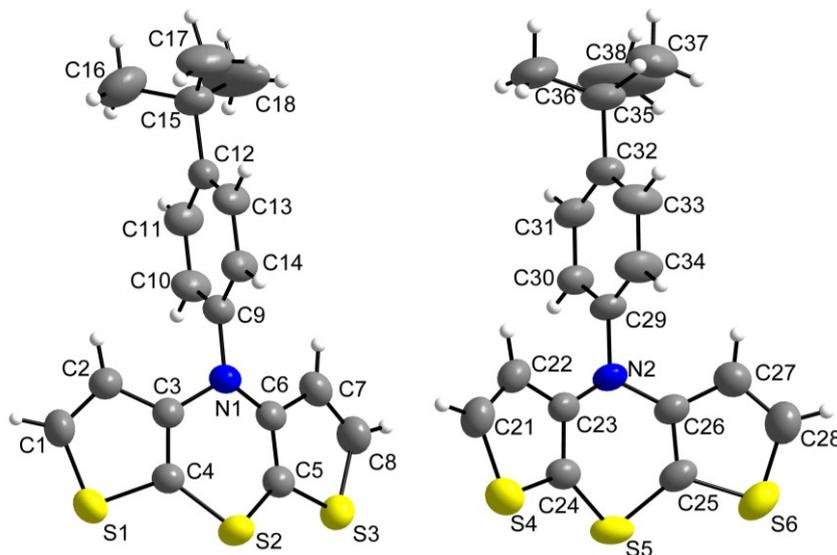


Abbildung 18. Die beiden Moleküle der gewählten asymmetrischen Einheit von **5**.

Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit von **5** sind strukturell gleich aufgebaut. Jedoch ist der *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)substituent im Vergleich zur S–N-Spiegelebene unterschiedlich orientiert, weshalb sich die beiden Moleküle nicht ineinander überführen lassen.

Beide Moleküle zeigen die für anellierte 1,4-Thiazine typische Schmetterlingsstruktur.^[114-115] Der Faltungswinkel θ zwischen den beiden Thiophenebenen beträgt für das in Abbildung 18 gezeigte linke Molekül 150.6° und 152.5° für das rechts abgebildete Molekül. Der 4-*tert*-Butylphenylsubstituent ist für das linke Moleküle auf eine Weise gedreht, bei der die Ringebene beinahe vollständig mit der Spiegelebene, die zwischen der S–N-Achse verläuft, überlappt. Die Gesamtkonformation beider Moleküle entspricht einer idealen *intra*-Konformation,^[116] weil die drei Substituenten an den N-Atomen eine pyramidale Anordnung aufzeigen und die *N*-Substituenten den Raum zwischen den β -H-Atomen der Thienoebenen einnehmen (quasi-äquatorial). Laut *Dostert* können Dithieno[1,4]thiazine entweder in der *intra*-Konformation (quasi-äquatorial) oder in der *extra*-Konformation (quasi-axial) vorliegen. Für das *N*-Phenyldithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin konnte durch Einkristallstrukturanalyse gezeigt

werden, dass eines der beiden Moleküle in der gewählten asymmetrischen Einheit ebenfalls eine *intra*-Konformation mit einem Faltungswinkel θ von 153.4° einnimmt, während für das andere Molekül keine derartige Einordnung vorgenommen werden konnte.^[99] Das *N*-(4-Cyanophenyl)dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin nimmt hingegen im Kristall die *extra*-Konformation ein, wobei der Faltungswinkel bei 132.6° liegt.^[98]

Anhand von quantenchemischen Rechnungen mit dem Programm *Gaussian 09* wurde nach den Gründen für die jeweils bevorzugte Konformation gesucht.^[117] Dazu wurde die B3LYP-Methode,^[118-119] ein Hybrid-Dichtefunktional-Theorie-(DFT)-Verfahren und die 6-31G und 6-311G Basissätze verwendet.^[120-121] Da Dithieno[1,4]thiazine Schwefelatome enthalten, wurden d-Polarisationsfunktionen für Schweratome adressiert. Als Startgeometrie für eine Geometrieoptimierung wurde eine planare Struktur des Dithieno[1,4]thiazins **5** eingesetzt. Nach erfolgreicher Konvergenz der Optimierung wurde überraschenderweise die *extra*-Konformation von **5** erhalten. Die auf die Optimierung folgende Frequenzanalyse zeigte keine negativen/imaginären Frequenzen (NIMAG = 0). Dies bedeutet, dass es sich bei der erhaltenen Geometrie um ein Minimum auf der Energiehyperfläche handelt. Dabei muss es sich aber nicht zwangsläufig um das globale Minimum handeln. Da diese Ergebnisse auf den ersten Blick im Gegensatz zu den Ergebnissen der Einkristallstrukturanalyse stehen, wurde eine neue Startgeometrie generiert, in welcher die Diederwinkel hin zu der in der *intra*-Konformation vorliegenden verändert wurden. Eine weitere Optimierung mit dieser Startgeometrie führte zu der in der Einkristallstrukturanalyse vorliegenden *intra*-Konformation von **5** (NIMAG = 0). Ein Vergleich der berechneten Energien beider Konformationen zeigte, dass die *intra*-Konformation die energetisch günstigere Struktur ist und damit das globale Minimum darstellt. Der Energieunterschied in der Gasphase beträgt nur $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 19).^[113]

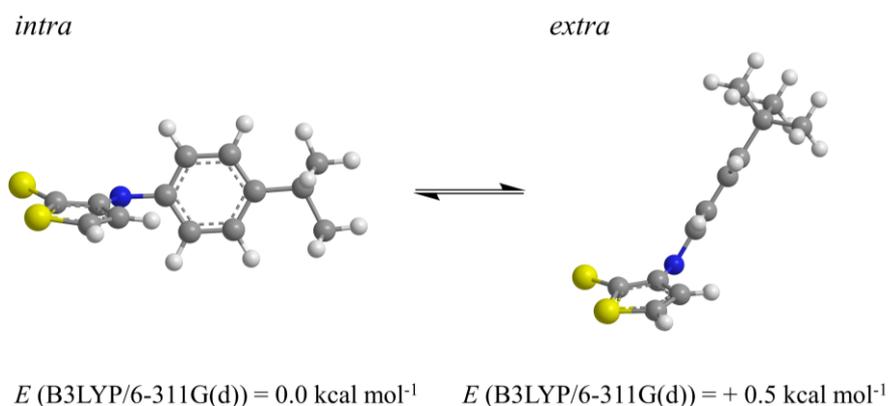


Abbildung 19. Theoretisch berechnete Gesamtenergie des *intra*- und *extra*-Konformers (Seitenansicht) von **5** (B3LYP/6-311G(d)).

Da die berechnete globale Minimumstruktur in guter Übereinstimmung mit der Struktur aus der Einkristallstrukturanalyse steht, können Packungseffekte als Grund für die eingenommene Konformation im Kristall ausgeschlossen werden. Die gute Übereinstimmung kann unter anderem anhand des Vergleiches des berechneten Faltungswinkels θ_{calc} von 145.1° der *intra*-Struktur mit dem aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Faltungswinkel von $\theta_{exp} = 150.6^\circ$ illustriert werden. Elektronische Effekte sind demnach ausschlaggebend für die Konformation des Moleküls.

Die Geometrieoptimierung weiterer Derivate ergab ein klares Bild. Elektronenarme funktionelle Gruppen in *para*-Position am *N*-Phenylsubstituenten führten zu *extra*-Konformationen, während neutrale oder elektronenreiche Gruppen zu *intra*-Konformationen führten (Tabelle 1). Im Falle elektronenarmer funktioneller Gruppen ist die Ausbildung eines Donor-Akzeptor-Systems zwischen dem Thiazinstickstoffatom und der elektronenarmen funktionellen Gruppe ausschlaggebend für die energetische Begünstigung der *extra*-Konformation. Für das cyanosubstituierte Derivat konnte beispielsweise berechnet werden, dass das *extra*-Konformer im Vergleich zum *intra*-Konformer energetisch um $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstiger ist (B3LYP/6-311G(d)). Bei elektronenreichen Gruppen mit positivem induktiven und/oder mesomerem Effekt ist die Überlappung der freien Elektronenpaare des Stickstoff- und Schwefelatoms mit den Thieno- π -Systemen bestimmend und es wird die *intra*-Konformation eingenommen. Dies führt des Weiteren zu einer weniger stark gefalteten Schmetterlingsstruktur bei den *intra*-Konformationen. Der Vergleich der aus den beiden Einkristallstrukturanalysen bestimmten Faltungswinkel der *intra*-Konformation ($\theta = 150.6^\circ$)^[113] und der *extra*-Konformation ($\theta = 132.6^\circ$)^[98] bestätigt diese These.

Tabelle 1. Ergebnis der Bestimmung der bevorzugten Konformation für verschiedene Derivate des Dithieno[1,4]thiazins (B3LYP/6-311G(d)).

<i>N</i> -Substituent R	Bevorzugte Konformation
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	<i>intra</i>
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	<i>intra</i>
R = C ₆ H ₅	<i>intra</i>
R = <i>p</i> -HO ₂ CC ₆ H ₄	<i>extra</i>
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	<i>extra</i>
R = <i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄	<i>extra</i>

3.1.4. Elektronische Eigenschaften des Dithieno[1,4]thiazins **5**

Das UV-Spektrum von **5** zeigt zwei ausgeprägte Maxima bei 243 nm ($25.2 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 317 nm ($7.1 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Das Cyclovoltammogramm zeigt zwei voneinander getrennte Oxidationsprozesse, welche vollständig reversibel sind (Abbildung 20). Das erste Oxidationspotential liegt bei 0.366 V und das zweite Oxidationspotential bei 1.21 V.^[113] Als Referenzpotential dient das Standardpotential des Ferrocen / Ferrocinium (Fc/Fc⁺) Redoxpaares von 450 mV.^[122]

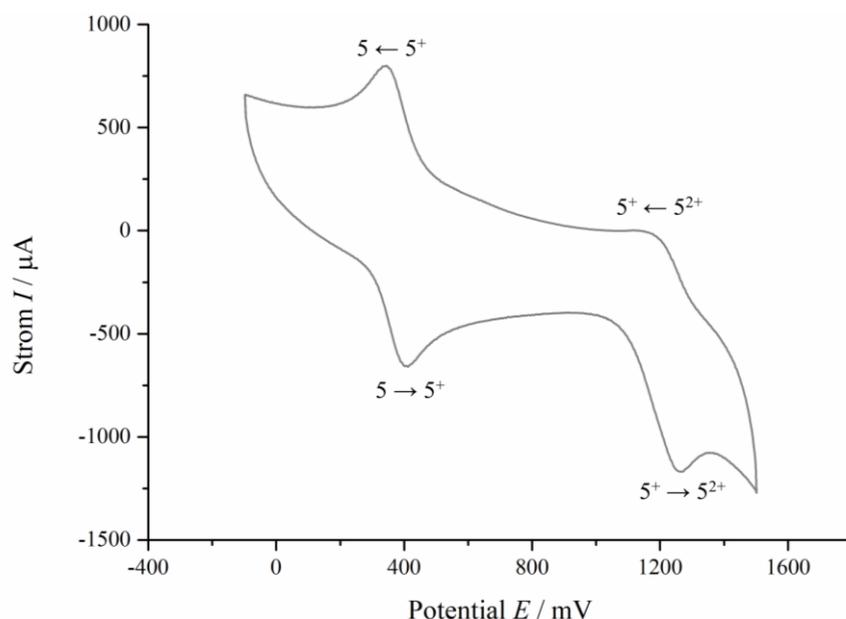


Abbildung 20. Cyclovoltammogramm von **5** (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT, Elektrolyt 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$; $\nu = 100 \text{ mV/s}$; Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin, Ag/AgCl Referenzelektrode, Spektrum ist referenziert gegen den internen Standard Decamethylferrocen^[1] $E_0 = -95 \text{ mV}$ (vs. Ferrocen^[2] $E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 450 \text{ mV}$)).

Aus dem Abstand der beiden Potentiale lassen sich Rückschlüsse auf die Stabilität des durch Oxidation gebildeten Radikalkations schließen. Hierzu wird die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} bestimmt.^[123-126]



Schema 21. Bedeutung der Semichinonbildungskonstante K_{SEM} am Beispiel des Dithienothiazins (DTT) verdeutlicht.

Diese Konstante entspricht der Gleichgewichtskonstante der Komproportionierungsreaktion des Dikations mit der Neutralverbindung hin zum Radikalkation (Schema 21). Je größer die Semichinonbildungskonstante, desto stabiler ist demnach das Radikal gegenüber einer Disproportionierungsreaktion. Aus den Potentialen kann mittels Gleichung 1 eine Semichinonbildungskonstante K_{SEM} von $2 \cdot 10^{14}$ für **5** ermittelt werden.

$$K_{SEM} = 10^{\frac{(E_{1/2}^{+1/+2} - E_{1/2}^{0/+1})}{59 \text{ mV}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Mithilfe der Daten aus dem Cyclovoltammogramm wird zudem das HOMO-Energieniveau E_{HOMO} mittels Gleichung 2 berechnet. Da diese Berechnung auf dem Literaturwert für das HOMO-Energieniveau von Ferrocen bei -4.8 eV basiert, muss das einzusetzende Oxidationspotential von **5** gegen das Ferrocen / Ferrocinium Redoxpaar referenziert werden. Dieser weitgehend anerkannte Literaturwert von -4.8 eV wurde auf Basis von theoretisch-elektrochemischen Studien bestimmt und kann daher primär als eine Näherung angesehen werden.^[127-128] Der Wert setzt sich aus der Austrittsarbeit einer Standardwasserstoffelektrode (SHE) von -4.6 eV ^[129] und dem Standardpotential des Ferrocen / Ferrocinium Redoxpaares in Acetonitril von 0.2 V gegen die SHE zusammen ($1 \text{ eV} = 1 \text{ e} \cdot 1 \text{ V}$).^[130] Lösungsmittelleffekte werden bei dieser Methode vernachlässigt und ihr wird eine generelle Genauigkeit von $\pm 0.1 \text{ V}$ zugesprochen.^[131] Das neu bestimmte Potential von **5** (-0.09 V) wird zu diesem Wert addiert und das Ergebnis mit -1 multipliziert.^[131-133]

$$E_{HOMO}(\text{eV}) = -(E_0^{0/+1} + 4.8 \text{ eV}) \quad (\text{Gl. 2})$$

Das mittels Gleichung 2 bestimmte HOMO-Energieniveau beträgt -4.71 eV für **5**. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der berechnete Energiewert direkt vom gewählten HOMO-Energieniveau von Ferrocen abhängt und daher von der Genauigkeit dieses Wertes abhängt.

Im Vergleich zu dem aus dem Cyclovoltammogramm bestimmtem $E_{HOMO} = -4.71 \text{ eV}$ wurde bei der zuvor erläuterten Geometrieoptimierung von **5** ein Wert von -4.81 eV für das Energieniveau des HOMO berechnet. Die Ergebnisse der DFT-Rechnung und die der CV-Methode stimmen demnach gut überein. Dabei ist die starke Methoden- und Basissatzabhängigkeit von dem mittels DFT berechnetem HOMO-Energieniveau zu beachten. Tabelle 2 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Es wurden Geometrieoptimierungen mit verschiedenen Basissätzen in Gasphase oder in Anwesenheit eines selbstkonsistenten Lösungsmittel-Reaktionsfeldes (SCRF; *Polarizable Continuum Model* (PCM)) durchgeführt.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 2. Berechnete HOMO- und LUMO-Energieniveaus (Funktional: B3LYP).

Konformation	Basissatz	SCRF	HOMO / eV	LUMO / eV
<i>intra</i>	6-311G(d)	Nein	-4.81	-0.96
<i>intra</i>	6-311G(d)	Ja	-4.99	-1.04
<i>intra</i>	6-31G(d,p)	Nein	-4.57	-0.70
<i>intra</i>	6-31G(d,p)	Ja	-4.78	-0.81
<i>intra</i>	6-311++G(d,p)	Nein	-4.87	-1.10
<i>intra</i>	6-311++G(d,p)	Ja	-5.03	-1.16
<i>extra</i>	6-311G(d)	Nein	-5.29	-0.96
<i>extra</i>	6-311G(d)	Ja	-5.39	-1.01
<i>extra</i>	6-31G(d,p)	Nein	-5.05	-0.72
<i>extra</i>	6-31G(d,p)	Ja	-5.16	-0.78
<i>extra</i>	6-311++G(d,p)	Nein	-5.38	-1.08
<i>extra</i>	6-311++G(d,p)	Ja	-5.46	-1.11

Die Kombination aus B3LYP und 6-31G(d,p) (IEFPCM) bildet die experimentellen Daten mit einem Wert von -4.78 eV am besten ab. Aus den gewonnenen Daten kann weiter geschlossen werden, dass der Einsatz eines selbstkonsistenten Lösungsmittel-Reaktionsfeldes bei diesem System generell zu energetisch niedriger liegenden HOMO und LUMO führt.

Des Weiteren wurde das HOMO-Energieniveau von **5** experimentell ermittelt. Dazu wurde **5** als selbstorganisierende Monoschicht (SAM) auf eine Goldoberfläche aufgetragen und dann per Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) untersucht. Das Endergebnis dieser Messungen illustriert das in Abbildung 21 gezeigte Banddiagramm.

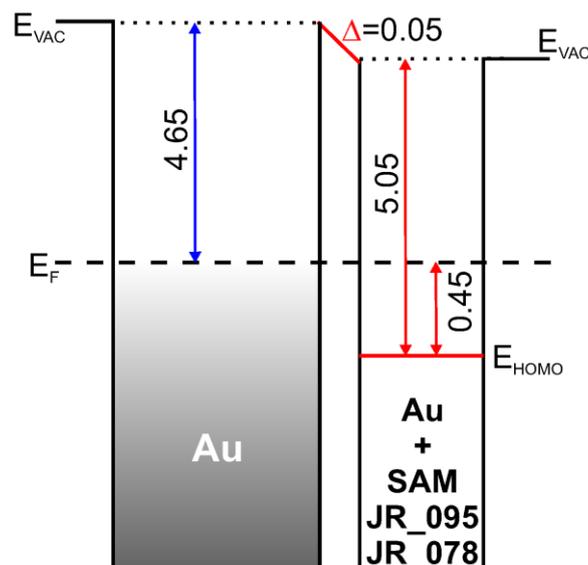


Abbildung 21. Banddiagramm von Dithieno[1,4]thiazin **5**.

Auf der linken Seite des Banddiagramms ist das Ergebnis der UPS-Messung der unbehandelten Goldoberfläche abgebildet. Die *Fermi*-Kante E_F gibt die energetische Obergrenze des Valenzbandes von Gold an.^[134] Die Energiedifferenz von 4.65 eV zwischen E_F und dem Vakuumniveau E_{VAC} gibt die benötigte Energie für den Austritt eines Elektrons aus dem Valenzband an. Die mit **5** behandelte Goldoberfläche benötigt eine Energie von 5.05 eV zum Austritt eines Elektrons. Da **5** keine goldfreien SAMs ausbildet, enthält das gemessene Signal noch Anteile des Goldsubstrats.^[135] Für das HOMO-Energieniveau E_{HOMO} von **5** wurde ein Wert von -5.05 eV bestimmt. Darüber hinaus zeigt das Diagramm einen geringen energetischen Abstand von E_{HOMO} zum *Fermi*-Niveau E_F von 0.45 eV. Dies deutet auf einen starken p-Halbleiter-Charakter des Dithienothiazins **5** hin. Die geringe Differenz zwischen den beiden Vakuumniveaus E_{VAC} von 0.05 eV kann durch die Ausbildung eines kleinen Dipolmoments des Systems begründet werden.^[135]

Ein Vergleich der E_{HOMO} Werte aus dem Cyclovoltammogramm, der DFT-Rechnung und der UPS mit den gemessenen Potentialen für Ferrocen und denen von **5** zeigt große Unterschiede innerhalb der Methoden. Der Wert für E_{HOMO} , der aus dem Cyclovoltammogramm erhalten wurde, gibt die Reihenfolge der Oxidationspotentiale wieder. Da der Wert von -4.71 eV für **5** leicht oberhalb des Wertes von -4.80 eV für Ferrocen liegt, ist **5** vergleichsweise leichter zu oxidieren als Ferrocen.

Für einen Vergleich des berechneten HOMO-Energieniveaus von **5** mit dem theoretischen HOMO-Energieniveau des Ferrocens (Punktgruppe D_{5d}) wurde dieses mit dem B3LYP-Funktional, dem LANL2DZ-Basissatz für Eisen und 6-311++G(d,p) für Kohlenstoff und

Wasserstoff berechnet.^[136] Der dabei erhaltene Wert von -5.55 eV liegt energetisch deutlich niedriger als der vergleichbare Wert von -4.87 eV für **5** (B3LYP/6-311++G(d,p)). Hier wird zwar die Reihenfolge der Oxidationspotentiale im Cyclovoltammogramm korrekt wiedergegeben aber der numerische Unterschied ist relativ groß.

Der mittels UPS bestimmte Wert von -5.05 eV für **5** spiegelt im Vergleich zum Literaturwert von -5.40 eV für das HOMO-Energieniveau einer Ferrocendünnschicht^[137] die Reihenfolge der Oxidationspotentiale im Cyclovoltammogramm ebenfalls korrekt wider.

Wie bereits anhand von Gleichung 2 gezeigt wurde, ist eine methodenübergreifende Harmonisierung der unterschiedlich bestimmten HOMO-Energieniveaus möglich. Im Bereich der Materialforschung wird versucht die mittels Cyclovoltammetrie bestimmten Oxidationspotentiale mit den Werten für das HOMO-Energieniveau aus dem UPS in Einklang zu bringen.^[138] Die Ionisierungsenergie soll dabei nicht nur ein qualitativer Anhaltspunkt für das Oxidationspotential sein, sondern auch numerisch damit verknüpft sein. *D'Andrade* konnte anhand mehrerer Verbindungen wie die drei, die in Abbildung 22 gezeigt sind, einen direkten linearen Zusammenhang demonstrieren.

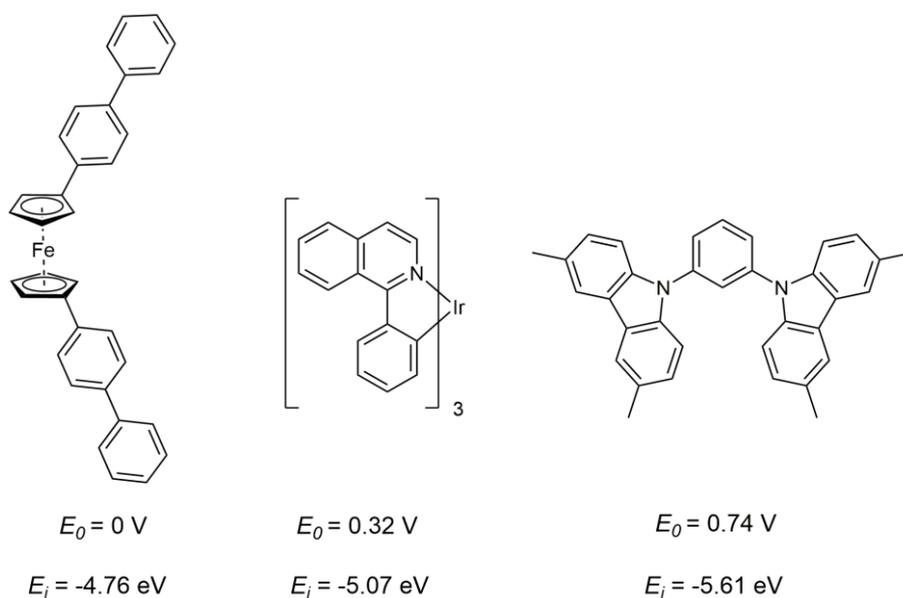


Abbildung 22. Oxidationspotential (vs. Fc/Fc^+) und Ionisierungsenergie dreier Verbindungen von *D'Andrade*.^[138]

Für das Ferrocen selbst konnte dieser Zusammenhang von den Autoren nicht gezeigt werden, weil sich die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie am Ferrocen aufgrund seiner hohen Volatilität bei diesem Experiment als schwierig erwiesen hat. Dieses Problem wurde von *D'Andrade* gelöst, indem ein weniger volatiles Derivat des Ferrocens synthetisiert wurde, welches durch seine Substituenten in seinen Oxidationseigenschaften jedoch nicht beeinflusst

wird. Für dieses biphenylsubstituierte Derivat wurde ein Wert für E_{HOMO} von -4.76 eV und ein Oxidationspotential von 0 eV (vs. Fc/Fc^+) bestimmt. Gemäß *D'Andrade* ist dieser Wert unter der Prämisse, dass die Substituenten keinen Einfluss auf das Oxidationspotential haben, eine gute Näherung für das HOMO-Energieniveau von Ferrocen. Der oben genannte Wert von -5.40 eV für das HOMO von Ferrocen wird dagegen von *D'Andrade* kritisiert, wobei seine Kritik auf der experimentellen Durchführung der UPS-Messung basiert.^[138]

Bei der gesamten Diskussion ist zu beachten, dass das Oxidationspotential, anders als die Ionisierungsenergie, auch durch die Solvataion der neutralen und oxidierten Spezies beeinflusst wird.^[139-141] Aus diesem Grund kann es zu großen Abweichungen zwischen elektrochemisch und mittels UPS bestimmten HOMO-Energieniveaus kommen.

Tabelle 3. Übersicht über die mit unterschiedlichen Methoden ermittelten HOMO-Energieniveaus von **5** und Ferrocen ([a]: B3LYP/6-311++G(d,p); [b]: B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)).

Verbindung	Methode	$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$
5	Elektrochemisch	-4.76
5	UPS	-5.05
5	DFT ^[a]	-4.87
Ferrocen	Elektrochemisch	-4.80 ^[127]
Ferrocen	UPS	-5.40 ^[137]
Ferrocen	DFT ^[b]	-5.55

Werden nun die Werte für das E_{HOMO} von **5** miteinander verglichen (Tabelle 3), können auch hier erhebliche Abweichungen festgestellt werden. Zum einen kann die Durchführung der Experimente zu diesen Abweichungen führen und zum anderen könnte die Solvataion des Radikalkations und die damit einhergehende Stabilisierung zur Abweichung beitragen. Im ersten Fall könnte die nicht optimale Ausbildung eines SAMs den experimentell mittels UPS bestimmten Wert beeinflussen.^[135] Aufbauend auf den Erkenntnissen zur Bestimmung des HOMO-Energieniveaus von Ferrocen wäre auch hier die Vermessung von Derivaten des Dithieno[1,4]thiazins zur Verifizierung des erhaltenen Wertes sinnvoll. Des Weiteren ist es bei kleineren Abweichungen der Werte möglich Gleichung 2 durch semiempirische Anpassungen soweit zu verändern, dass sich die einzelnen Werte angleichen.^[140] Für solch eine Anpassung der Werte ist jedoch eine ausreichend große Datenmenge nötig, welche im Falle des Dithieno[1,4]thiazins nicht vorliegt.

Bei organischen Halbleitern ist außerdem die Bestimmung der Bandlücke von großer Bedeutung. Die Ermittlung des dafür benötigten LUMO-Energieniveaus kann spektroskopisch (optisch), elektrochemisch, quantenchemisch (theoretisch) oder mittels inverser Photoemissionsspektroskopie (IPES) erfolgen. Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden werden ebenfalls in einen linearen Zusammenhang gebracht.^[142] Da das Dithieno[1,4]thiazin **5** weder messbar fluoresziert noch ein Reduktionspotential innerhalb des üblichen durch das Lösungsmittel und den Elektrolyten vorgegebenen Messfenster besitzt, konnte die Bandlücke nicht experimentell ermittelt werden. Die quantenchemische Rechnung sagt eine Bandlücke von ca. 4 eV für **5** voraus (Tabelle 2).

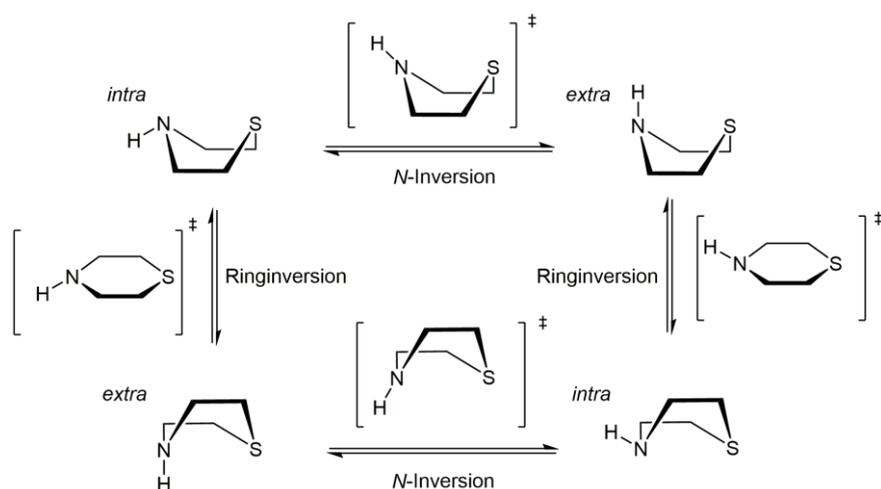
In der bisherigen Besprechung der Ergebnisse wurde der Einfluss der Konformation des Dithieno[1,4]thiazins auf das HOMO-Energieniveau ausgeklammert. In Tabelle 2 wurden die Ergebnisse der DFT-Rechnungen sowohl für das *intra*- als auch für das *extra*-Konformer von **5** dargestellt. Bei gleichem Basissatz (6-311++G(d,p) (IEFPCM)) entspräche die Differenz der HOMO-Energieniveaus einer Potentialdifferenz von 430 mV (Gl. 2). Dies bedeutet, dass die Konformation das Ergebnis der Cyclovoltammetrie beeinflussen sollte, falls eine der Konformationen anteilmäßig in Lösung dominiert. Die Betrachtung des von *Dostert* erstellten *Hammett*-Diagramms zeigt eine Ausgleichsgerade mit guter Regression ohne deutliche Ausreißer.^[98] Die Derivate mit einer Nitro- oder Cyanogruppe in *para*-Position präferieren gemäß DFT-Rechnung die *extra*-Konformation während die elektronisch neutralen und elektronenreichen Derivate die *intra*-Konformation bevorzugen (Tabelle 1). Würden die Nitro- und Cyanoderivate unter realen Messbedingungen hauptsächlich in der *extra*-Konformation vorliegen, dann müssten diese Derivate einen über den durch den *Hammett*-Parameter beschriebenen elektronenziehenden Effekt hinausgehenden Einfluss auf das Oxidationspotential aufweisen. Ein solcher Effekt würde sich durch deutliche Ausreißer des Potentials nach oben hin im *Hammett*-Diagramm bemerkbar machen. Da dieser Effekt nicht beobachtet wurde, wird der Einfluss der Konformation auf das Oxidationspotential im Folgenden diskutiert. Es stellt sich die Frage, ob die quantenchemischen Rechnungen die realen Bedingungen in Lösung korrekt wiedergeben. Zum einen wäre es denkbar, dass alle Dithienothiazine unter Realbedingungen in Lösung die *intra*-Konformation eingehen, weil dies energetisch günstiger ist. Zum anderen ist es möglich, dass sich ein gleichgelagertes Gleichgewicht zwischen der *intra*- und der *extra*-Konformation aller Derivate ausbildet, falls der Energieunterschied zwischen den beiden Konformeren in Lösung sehr gering ist und gleichzeitig die Energiebarriere sehr niedrig ist. Zuletzt ist es vorstellbar, dass die

quantenchemischen Rechnungen eine zu hohe Energiedifferenz zwischen den HOMO-Energieniveaus der *intra*- und der *extra*-Konformation voraussagen. Des Weiteren kann auch die experimentelle Methode in Frage gestellt werden. Da die Messung bei Raumtemperatur in Lösung durchgeführt wird, ist es denkbar, dass das Dithieno[1,4]thiazin aufgrund von Schwingung und Rotation in keiner der beiden Extremen vorzufinden ist und daher die Messmethode nicht in der Lage ist diese unterschiedlichen Konformationen abzubilden.

3.1.4.1. Energiebarriere zwischen der *intra*- und *extra*-Konformation des Dithieno[1,4]thiazins

Im vorherigen Abschnitt wurde die Frage nach der Höhe der Energiebarriere zwischen dem *intra*- und dem *extra*-Konformer des *N*-substituierten Dithieno[1,4]thiazins aufgeworfen. Für die Beantwortung dieser Frage mittels quantenchemischer Berechnungen muss ein plausibler Reaktionspfad, welcher die Umwandlung der beiden Konformere ineinander beschreibt, aufgestellt werden. Daher sollen zunächst die in der Literatur für die Umwandlung des *intra*- in das *extra*-10*H*-Phenothiazin angenommenen Übergangszustände vorgestellt werden. Die *intra*-Konformation ist nach den Erkenntnissen aus der Einkristallstrukturanalyse und den theoretischen Rechnungen die energetisch günstigere Konformation des 10*H*-Phenothiazins.^[143] Ebenso verhält es sich bei den Dithieno[1,4]thiazinen. In Lösung liegt das 10*H*-Phenothiazin sowie das *N*-Methyl- und *N*-Phenylphenothiazin ebenfalls in einer *intra*-Konformation vor.^[144-145] Die in der dazugehörigen Veröffentlichung bestimmten *Kerr*-Konstanten und Dipolmomente ließen die Autoren zu diesem Schluss kommen. Jedoch zeigt eine andere Studie der Dipolmomente von 2-substituierten Phenothiazinen, dass eine Koexistenz beider Konformere in Lösung vorliegt.^[146] Beim 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin wurde weiterhin bei einem NMR-Experiment in einem nematischen Flüssigkristall eine primär äquatoriale Orientierung des NH-Protons bestimmt.^[147]

Eine Umwandlung von einer *intra*- in die *extra*-Konformation kann theoretisch über eine Ring- oder Stickstoffinversion erfolgen (Schema 22).



Schema 22. Übergang von der *intra*- in die *extra*-Konformation (zur Vereinfachung wurde eine idealisierte Darstellung des 1,4-Thiazins angenommen).^[116]

Im Falle der Ringinversion wird von einem planaren Übergangszustand ausgegangen bei dem das Wasserstoffatom am Stickstoffatom je nach Literaturquelle innerhalb oder außerhalb der

Ringebene liegt.^[116, 148] In Schema 22 ist die Variante, bei der das Wasserstoffatom außerhalb der Ringebene liegt, dargestellt. Bei der Stickstoffinversion auch als Pyramidal-Inversion beschrieben wird wie beim Ammoniak ein trigonal-planarer Übergangszustand durchschritten. Für die Ringinversion der einen Schmetterlingsstruktur des 10*H*-Phenothiazins in die Andere wurde in dielektrischen Relaxationsstudien eine Energiebarriere von 2.4 kcal mol⁻¹ bestimmt.^[147, 149-150] Turchaninov konnte bei AM1-Rechnungen eine Energiebarriere der einfachen Ringinversion ohne Konformationswechsel von 2.5 kcal mol⁻¹ bestimmen. Für das 10-Vinylphenothiazin wurde eine Energiebarriere zwischen dem hierfür energetisch günstigeren *extra*-Konformer und dem *intra*-Konformer von 1.5 kcal mol⁻¹ berechnet.^[148]

Der Übergang zwischen den beiden Konformeren ist beim Dithieno[1,4]thiazin **5** etwas komplizierter, weil zusätzlich die Orientierungen des Arylsubstituenten berücksichtigt werden müssen. In der *intra*-Konformation liegt die Arylebene in der S–N-Spiegelebene des Thiazins während bei der *extra*-Konformation die Arylebene beinahe in einem 90°-Winkel zu der S–N-Spiegelebene ausgerichtet ist. Daher wurde zunächst die Stickstoffinversion am Modellsystem des 4*H*-Dithienothiazins untersucht. Dazu wurde in Schritten von 1° der modifizierte Diederwinkel, der das Aufrichten des 4*H*-Atoms hin zur *extra*-Konformation beschreibt, verändert und bei jedem Schritt eine Geometrieoptimierung (B3LYP/6-311G(d)) durchgeführt. Abbildung 23 zeigt das Ergebnis dieses Scans des Diederwinkels.

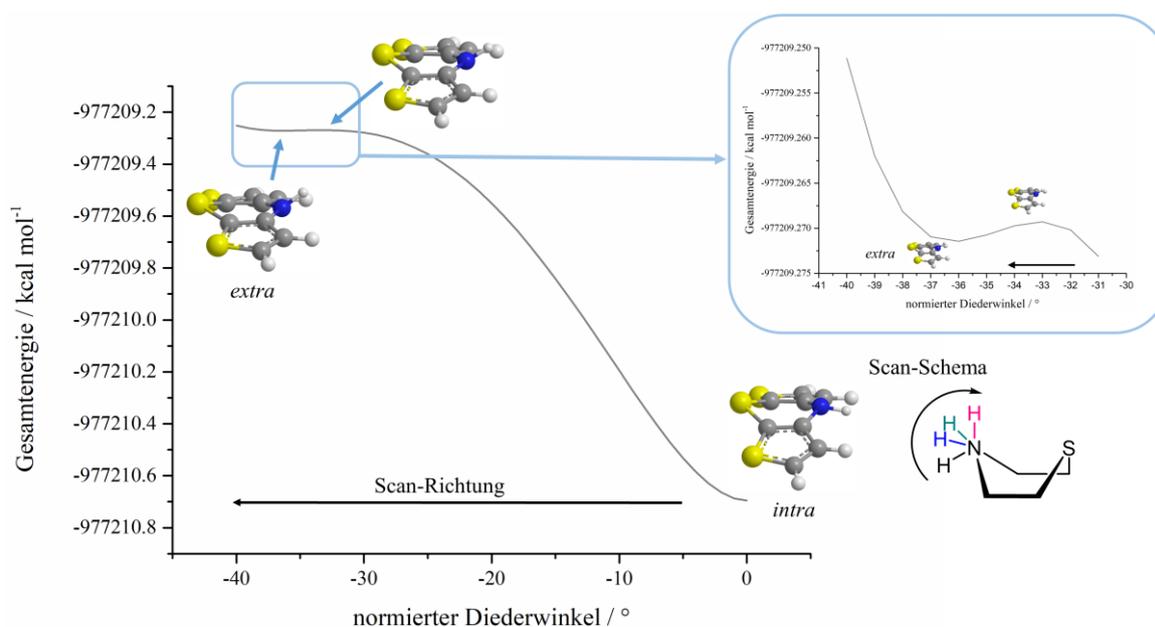


Abbildung 23. Scan der Stickstoffinversion (gezeigt sind die *intra*- und *extra*-Konformation sowie die Struktur am energetischen Maximum) (B3LYP/6-311G(d)).

Ausgehend von der *intra*-Konformation wird bei der Reduktion des Diederwinkels ein energetisches Maximum überwunden bevor dann ein flaches Minimum erreicht wird, in dem das geometrieoptimierte Molekül in der *extra*-Konformation vorliegt. Die Geometrie am energetischen Maximum gibt gute Hinweise auf die Struktur des Übergangszustandes. Die Geometrie an diesem Punkt wird daher als Startgeometrie für die genaue Berechnung des Übergangszustandes verwendet. Die anschließende Frequenzanalyse der erhaltenen Struktur zeigt wie für den Übergangszustand gefordert eine imaginäre Frequenz (NIMAG = 1). Diese Struktur entspricht der in Schema 22 gezeigten Struktur des Übergangszustandes bei der Stickstoffinversion.

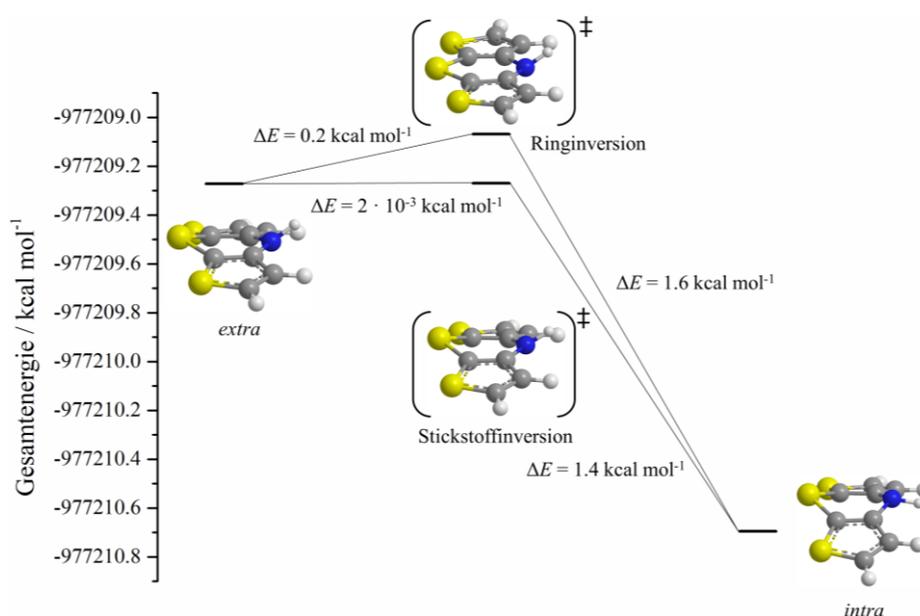


Abbildung 24. Energiediagramm der *extra*- und *intra*-Konformation des 4*H*-Dithieno[1,4]thiazins und die Übergangszustände der Ringinversion und Stickstoffinversion.

Zum Vergleich der beiden Strukturen der Übergangszustände wurde nun der gemäß Literatur planare Übergangszustand der Ringinversion (Schema 22) berechnet (NIMAG = 1).^[116] Die Gesamtenergie der *extra*- und *intra*-Konformation und der beiden berechneten Übergangszustände ist in Abbildung 24 gezeigt. Anhand der Energiedifferenzen kann gezeigt werden, dass die *extra*-Konformation um $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch ungünstiger ist als die *intra*-Konformation. Die Energiebarriere der Ringinversion ist im Vergleich zu der Energiebarriere der Stickstoffinversion um $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher. Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen der *extra*-Konformation und der Struktur der beiden Übergangszustände erklärt die geringe Energiebarriere beim Übergang von der *extra*- zur energetisch günstigeren *intra*-Konformation. Umgekehrt muss eine Energiebarriere von 1.4 bzw. $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden. Diese Werte sind vergleichsweise niedrig. Am Beispiel Cyclohexan kann gezeigt

werden, dass beim Übergang von der Sesselkonformation in die Twistform eine Energiebarriere von $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden muss. Der energetische Unterschied zwischen Sessel und Twistform beträgt $5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Bei Raumtemperatur lagern sich die beiden Sesselkonformationen des Cyclohexans über die Twist- und die Wannenform innerhalb einer Sekunde etwa 100000 Mal ineinander um.^[151]

Um die Frequenz für die Umwandlung der beiden Konformationen des 4*H*-Dithieno[1,4]thiazins zu berechnen, wird die folgende Gleichung herangezogen (Gl. 3).^[152]

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Mit Hilfe der aus der quantenchemischen Rechnung bestimmten Aktivierungsenergie E_A (5.86 kJ mol^{-1}) kann eine Frequenz in Höhe von $6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ berechnet werden. Das bedeutet, dass sich die beiden Konformationen des 4*H*-Dithieno[1,4]thiazins bei Raumtemperatur sehr schnell ineinander umwandeln.

Analog zur Vorgehensweise beim Modellsystem des 4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazins wurde für **5** ein Scan der Stickstoffinversion durchgeführt. Dazu wurde sowohl von der *intra*- als auch von der *extra*-Konformation ausgegangen und der modifizierte Diederwinkel schrittweise in Richtung des jeweils anderen Konformers verändert. Dieses Vorgehen sollte es ermöglichen die Struktur des gewünschten Übergangszustandes der Stickstoffinversion zu finden. Gleichzeitig sollte auf diesem Wege die Energiebarriere bestimmt werden, welche überwunden werden muss um von der einen Minimumstruktur der *extra*-Konformation zu der Struktur des globalen Minimums der *intra*-Konformation zu gelangen. Durch die graduelle Veränderung des modifizierten Diederwinkels sollte erwartungsgemäß die Umwandlung erfolgen und sichtbar werden. Das Ergebnis des Scans, welches stark von den Erwartungen abweicht, ist in Abbildung 25 gezeigt.

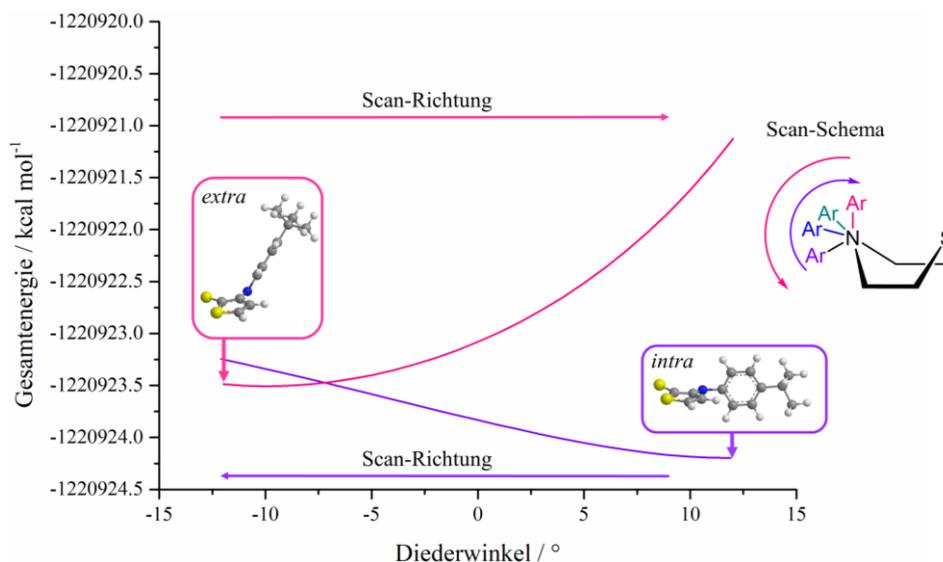


Abbildung 25. Scan der Stickstoffinversion ausgehend von der *extra*- und der *intra*-Konformation von **5** (B3LYP/6-311G(d) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Ausgehend von der *extra*-Konformation steigt die totale Energie des Moleküls zunehmend mit steigendem Diederwinkel. Die Struktur wird folglich energetisch immer ungünstiger. Dennoch kommt es an keinem Punkt der Geometrieoptimierung zu der benötigten Veränderung der Struktur, bei der eine Drehung um die C_{Aryl}-N-Achse des *N*-Arylsubstituenten notwendig ist. Bei der umgekehrten Scan-Richtung ausgehend von der *intra*-Konformation wird ebenfalls keine Energiebarriere gefunden und auch die Struktur der *extra*-Konformation wird nicht erreicht. Der Grund für das Scheitern dieser Methode liegt darin, dass die veränderten Strukturen zu starr sind und damit die Energie dieser Strukturen mit fortlaufender Veränderung des Winkels exponentiell steigt. Diese starren Strukturen bilden einen stationären Punkt auf der Energiehyperfläche auf dem Weg zwischen der *extra*- und der *intra*-Konformation. Da der Übergang nur über einen hohen energetischen Berg erfolgen kann, bleibt die Struktur in diesem energetischen Tal gefangen. Dementsprechend wurde die Struktur mit einem optimierten Diederwinkel schrittweise verändert (Abbildung 26).

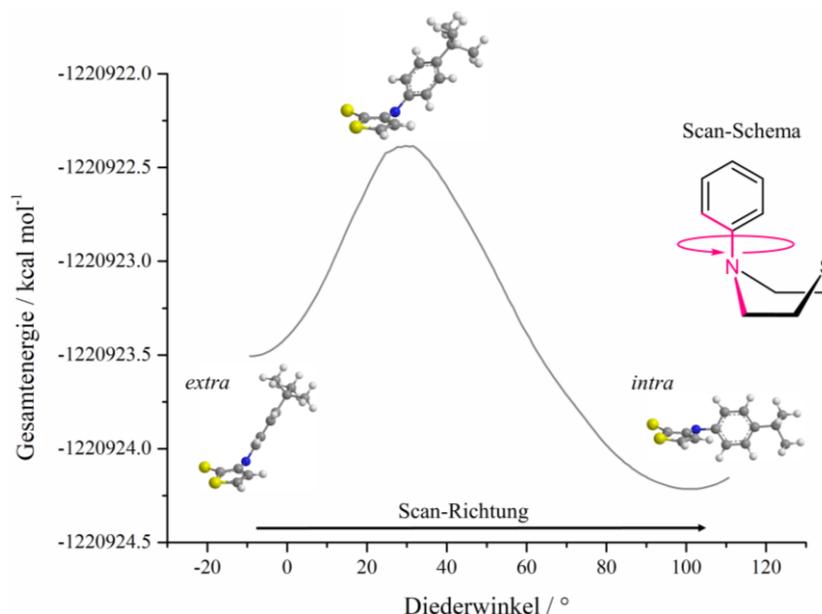


Abbildung 26. Scan der Ringtorsion ausgehend von der *extra*-Konformation von **5** (B3LYP/6-311G(d) IEFPCM (CH_2Cl_2)).

Der optimierte Diederwinkel beschreibt, wie in Abbildung 26 gezeigt, die Drehung des *N*-Arylsubstituenten. Ausgehend von der *extra*-Konformation von **5** wird ein energetisches Maximum durchlaufen und mit der *intra*-Konformation das globale Minimum erreicht. Die durch den Scan erzwungene Drehung des *N*-Arylsubstituenten induzierte folglich das Überwinden der Energiebarriere. Die Koordinaten der Atome am energetischen Maximum wurden wieder extrahiert um den Übergangszustand der beschriebenen Umwandlung zu berechnen (NIMAG = 1). Des Weiteren wurde auch wie bereits am Modellsystem demonstriert der mögliche planare Übergangszustand der Ringinversion berechnet (NIMAG = 1). Die Energien der beiden Übergangszustände und die der *intra*- und der *extra*-Konformation sind in Abbildung 27 in Relation zueinander dargestellt.

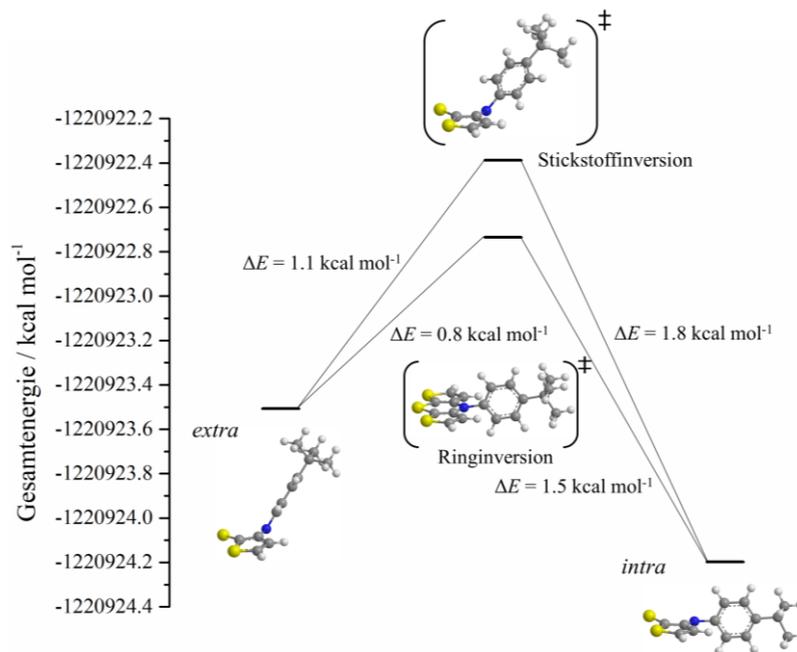


Abbildung 27. Energiediagramm der *extra*- und *intra*-Konformation von **5** und die Übergangszustände der Ringinversion und der Ringtorsion (B3LYP/6-311G(d) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Für das *intra*- und das *extra*-Konformer wurde ein energetischer Unterschied von 0.7 kcal mol⁻¹ berechnet. Beim Übergang von der *intra*- in die *extra*-Konformation durch Ringinversion muss eine Energiebarriere von 1.5 kcal mol⁻¹ überwunden werden. Beim Übergang durch Ringtorsion muss hingegen etwas mehr Energie aufgebracht werden (1.8 kcal mol⁻¹). Eine Bewertung der Energiebarrieren des Dithieno[1,4]thiazins **5** unter erneuter Berücksichtigung der höchsten Energiebarriere des Cyclohexans von 5.5 kcal mol⁻¹ zeigt, dass diese beiden Energiebarrieren vergleichsweise gering sind.^[151] Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei Raumtemperatur eine rasche Umwandlung der beiden Konformere von **5** ineinander stattfindet. Bei der Frequenzanalyse wurde weiterhin die freie Enthalpie G für die *extra*- und *intra*-Konformation von **5** berechnet und daraus eine Differenz $\Delta G_{intra-extra}$ von -7.2 kJ mol⁻¹ bestimmt. Aus dem bestehenden Zusammenhang zwischen der Differenz der freien Enthalpie ΔG und der Gleichgewichtskonstante K ließ sich ein Wert für K von 18 (dimensionslos) bestimmen (R = Universelle Gaskonstante; T = Temperatur) (Gl. 4).

$$\Delta G = -R T \ln K \quad (\text{Gl. 4})$$

Die Konzentration der Moleküle in *intra*-Konformation ist demnach gemäß der quantenchemischen Rechnung im chemischen Gleichgewicht 18-mal größer als die Konzentration der *extra*-Konformation.

Für das *N*-(4-Cyanophenyl)dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin wurde analog zu **5** vorgegangen. Die Stickstoffinversion ausgehend von der *intra*-Konformation hin zur entsprechenden *extra*-Konformation war in diesem Fall erfolgreich (Abbildung 28). Es konnte der dazugehörige Übergangszustand berechnet werden (NIMAG = 1). Ausgehend von der energetisch günstigeren *extra*-Konformation ($\Delta E_{extra-intra} = -3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) muss eine Energiebarriere von $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden. Bei einem Übergang von der *intra*- zur *extra*-Konformation muss hingegen nur ein Energiebetrag von $1 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1}$ aufgebracht werden.

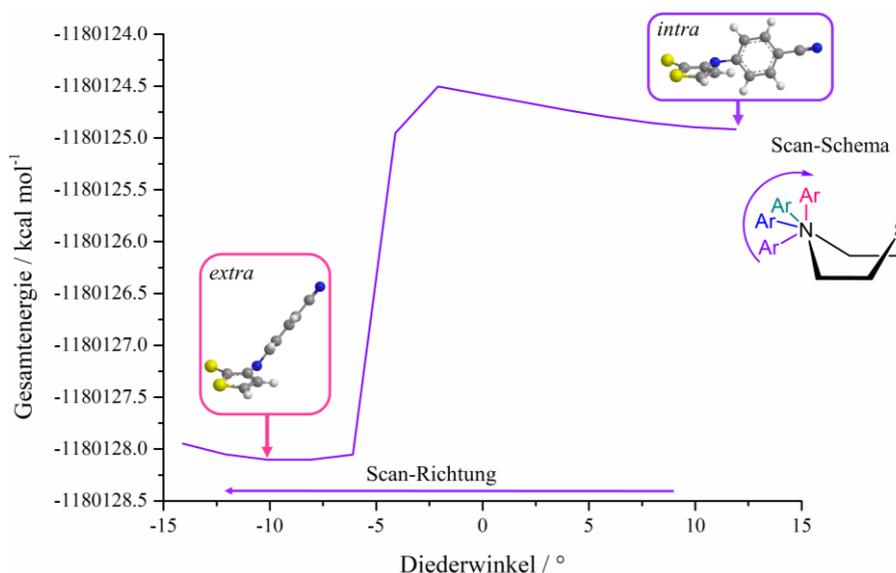


Abbildung 28. Scan der Stickstoffinversion ausgehend von der *intra*-Konformation des *N*-(4-Cyanophenyl)dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazins (B3LYP/6-311G(d) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

3.1.4.2. Spektroelektrochemie

Bei spektroelektrochemischen Messungen wurde das Radikalkation 5^+ und das Dikation 5^{2+} von 5 mittels Cyclovoltammetrie *in situ* graduell erzeugt und photometrisch untersucht.^[153] Die Ergebnisse dieser spektroelektrochemischen Messung sind in Abbildung 29 gezeigt.

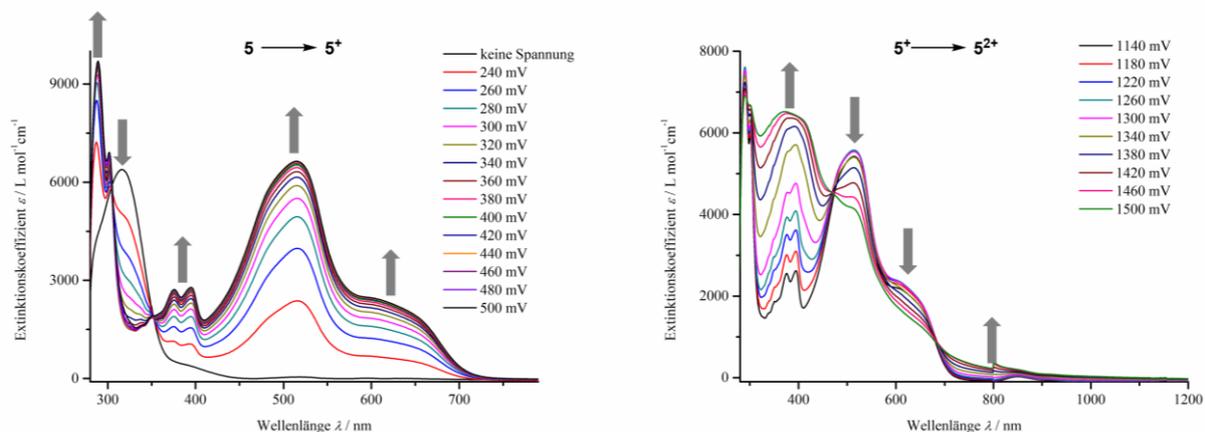


Abbildung 29. UV/Vis-Spektren der spektroelektrochemischen Messungen von 5 (aufgenommen in CH_2Cl_2).

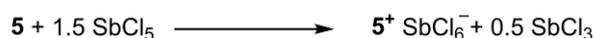
Beim Anlegen einer ausreichenden Spannung wird 5 zum Radikalkation 5^+ oxidiert, das heißt die Konzentration von 5 nimmt im Diffusionsraum um die Elektrodenoberfläche ab und die Konzentration von 5^+ steigt an. Dementsprechend sinkt der Extinktionskoeffizient der längstwelligen Absorptionsbande von 5 bei 317 nm. Die charakteristischen Absorptionsbanden von 5^+ bei 620, 519, 397, 377 und 289 nm bauen sich hingegen graduell auf. Auffällig an den überlagerten UV/Vis-Spektren sind die zwei isosbestischen Punkte bei 304 und 353 nm, welche auf eine direkte Umwandlung von 5 zu 5^+ ohne Zwischenstufe hinweisen.

Bei weiterer Erhöhung der Spannung wird das Radikalkation 5^+ zum Dikation 5^{2+} oxidiert. Dabei sinkt der Extinktionskoeffizient ϵ der Banden von 5^+ bei 519 nm und die für das Dikation charakteristischen Banden bei 850 und 380 nm steigen in ihrer Intensität an. Die überlagerten UV/Vis-Spektren zeigen drei isosbestische Punkte bei 687, 471 und 295 nm. Der Übergang vom Radikalkation zum Dikation erfolgt folglich ebenfalls ohne Zwischenstufe. Für eine tiefergehende Analyse der UV/Vis-Spektren von 5 , 5^+ und 5^{2+} unter Zuhilfenahme von TD-DFT-Rechnungen wird an dieser Stelle auf die entsprechende Veröffentlichung verwiesen.^[113]

3.1.5. Die Hexachloroantimonat(V)-Salze von 5^+ und 5^{2+} 3.1.5.1 Synthese der Hexachloroantimonat(V)-Salze von 5^+ und 5^{2+}

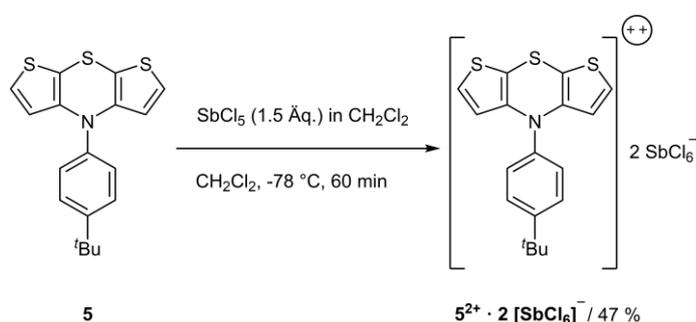
Die vergleichsweise große Semichinonbildungskonstante K_{SEM} von $2 \cdot 10^{14}$ weist daraufhin, dass das Radikalkation 5^+ sehr stabil gegenüber einer Disproportionierung ist. Folglich sollte eine Isolierung von 5^+ möglich sein. Verbindung **5** sollte dazu mit einem geeigneten Oxidationsmittel oxidiert werden und anschließend als entsprechendes Radikalkationsalz isoliert werden. Bei der Wahl eines geeigneten Oxidationsmittels sind mehrere Punkte zu beachten.^[154] Zum einen sollte das Reduktionspotential des Oxidationsmittels zum Oxidationspotential der zu oxidierenden Verbindung passen. Zum anderen darf das Oxidationsmittel keine weitere Reaktion als die Oxidation der Verbindung, zum Beispiel eine Chlorierung der bereits oxidierten Verbindung, eingehen.^[155-157] Ferner können ungewünschte Nebenprodukte bei Anwendung bestimmter Oxidationsmethoden entstehen, die aufwendig vom gewünschten Produkt getrennt werden müssen,^[154] daher ist eine vorherige Abwägung der Vor- und Nachteile der jeweiligen Oxidationsmethoden von Nöten. Zudem sollte die Löslichkeit des Oxidationsmittels und des Produktes im gewählten Medium berücksichtigt werden. Schließlich ist auch die Wahl eines geeigneten Gegenanions von großer Wichtigkeit, weil es die Kristallisationsneigung, die Löslichkeit, die Stabilität sowie die spektroskopischen und elektrischen Eigenschaften des Produkts am stärksten beeinflusst.^[158-162] Daher wird in einigen Fällen das Gegenanion im Anschluss an die erfolgreiche Oxidation gegen ein für die Kristallisation besser geeignetes Anion ausgetauscht.^[163-165]

Als Oxidationsmittel wurde im Rahmen dieser Arbeit Antimonpentachlorid gewählt, welches unter anderem erfolgreich für die Generierung des 10*H*-Phenothiazin-Radikalkations und die damit einhergehende strukturellen Aufklärung verwendet wurde.^[166] Bei der ablaufenden Oxidation entsteht neben dem Gegenanion Hexachloroantimonat(V) auch Antimontrichlorid (Schema 23). Antimontrichlorid ist gut löslich in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln und kann somit leicht durch Filtration von dem gewünschten Produkt abgetrennt werden.^[167]



Schema 23. Stöchiometrie der Oxidation von **5** mit Antimonpentachlorid und theoretisch mögliche Nebenreaktion.

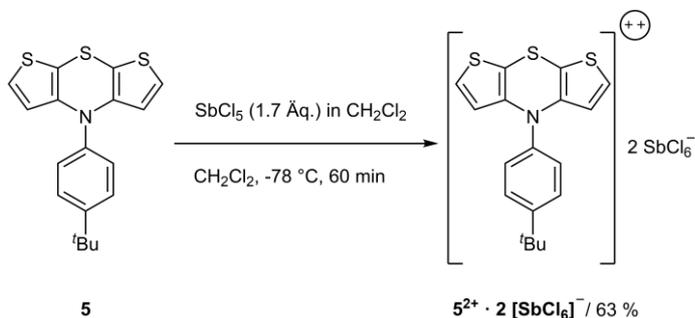
Gemäß den in Schema 23 gezeigten stöchiometrischen Verhältnissen wird für die vollständige Oxidation von **5** ein 1.5-facher molarer Überschuss von Antimonpentachlorid benötigt. Die Synthese wurde in Anlehnung an typische Radikalkation-Hexachloroantimonat(V)-Synthesen durchgeführt.^[168] Die Oxidation von **5** mit 1.5 Äquivalenten Antimonpentachlorid bei -78 °C in Dichlormethan führte zum Präzipitieren eines dunkelgrünen Feststoffes aus der zuvor hergestellten dunkellilafarbenen Lösung. Die Charakterisierung des grünen Feststoffes mittels Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, dass überraschenderweise das Dikation $\mathbf{5}^{2+}$ als Hexachloroantimonat(V)-Salz isoliert wurde (Schema 24) und nicht das gewünschte Radikalkationsalz.



Schema 24. Darstellung des Dikationsalzes $\mathbf{5}^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^{-}$.

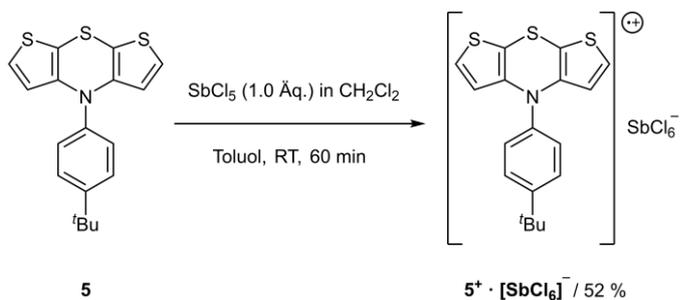
Das Radikalkation $\mathbf{5}^+$ verblieb augenscheinlich in der lilafarbenen Lösung. Zum einen lässt sich daraus schließen, dass Dichlormethan ungeeignet für das Präzipitieren von $\mathbf{5}^+$ ist und zum anderen, dass die eingesetzte Menge an Antimonpentachlorid zu einer erheblichen Überoxidation des Eduktes **5** hin zum Dikation $\mathbf{5}^{2+}$ führte. Mit einer moderaten Steigerung der Antimonpentachlorid-Äquivalente auf 1.7 gelang es die Ausbeute an $\mathbf{5}^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^{-}$ bereits deutlich zu steigern und damit eine gezielte Synthese zu verwirklichen (Schema 25). Als Grund für die Überoxidation wird das Gegenanion Hexachloroantimonat(V) vermutet, welches laut Literatur ebenfalls als Oxidationsmittel fungieren kann (Schema 23). Hexachloroantimonat(V) oxidiert Ferrocen, Iodid und aromatische Amine erfolgreich.^[158, 168] Da Ferrocen und **5** vergleichbare Oxidationspotentiale aufweisen, ist eine Oxidation von **5** durch Hexachloroantimonat(V) denkbar. Dabei bilden sich unerwartete Gegenanionen wie das Tetrachloroantimonat(III) und das Octachlorodiantimonat(III).^[169] Eine weitere plausible Begründung für die Überoxidation könnte die Art der Zugabe des Oxidationsmittels sein. Bei der raschen Zugabe des luftempfindlichen Antimonpentachlorids in das vorgelegte trockene Dichlormethan ist das Auftreten lokal hoher Konzentrationen des Oxidationsmittels denkbar, welche eine schnelle zweistufige Oxidation begünstigen. Da das Dikation-Salz ($\mathbf{5}^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^{-}$) aus der Dichlormethanlösung ausfällt steht es nicht mehr für eine

Komproportionierung hin zum Radikalkation zur Verfügung. Das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt sich also auf die Seite des Dikations.



Schema 25. Verbesserte Synthese von $5^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^-$.

Für die optimierte Synthese von $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ wurde das zuvor eingesetzte Lösungsmittel Dichlormethan gegen Toluol getauscht, weil **5** gut in Toluol löslich ist, das gewünschte Produkt $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ jedoch ist in diesem Lösungsmittel unlöslich. Des Weiteren wurde Antimonpentachlorid nur äquimolar zum Reaktionsansatz hinzugefügt, um die Bildung von $5^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^-$ zu unterbinden. Darüber hinaus wurde die chemische Oxidation bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 26). Nach Zugabe von Antimonpentachlorid präzipitierte das gebildete $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ als lilafarbener Feststoff aus der farblosen Toluollösung aus.



Schema 26. Darstellung des Radikalkationsalzes $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$.

3.1.5.2 Spektroskopie der Hexachloroantimonat(V)-Salze von $\mathbf{5}^+$ und $\mathbf{5}^{2+}$

Nun wird die Struktur des isolierten Radikalkations $\mathbf{5}^+$ und des Dikations $\mathbf{5}^{2+}$ spektroskopisch untersucht. Radikalkationen lassen sich aufgrund ihres ungepaarten Elektrons nicht mit der NMR-Spektroskopie untersuchen, weil es zu störenden Kopplungen zwischen dem Elektronenspin und dem Kernspin kommt. Da der Elektronenspin deutlich empfindlicher ist als der Kernspin wird unter den Messbedingungen der NMR-Spektroskopie ein stark verbreitertes Spektrum erhalten. Das Radikalkation kann aber mit Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie, kurz ESR-Spektroskopie, untersucht werden. Diese Methode ist der NMR-Spektroskopie sehr ähnlich. Hierbei steht der Elektronenspin im Fokus der Messung.

Das Dikation $\mathbf{5}^{2+}$ kann theoretisch eine Spinmultiplizität von 1 (Singulett) oder 3 (Triplet) aufweisen. Im Singulett-Zustand sind die Elektronen antiferromagnetisch gekoppelt, das heißt es sind keine ungepaarten Elektronen vorhanden. Liegt also der Singulett-Zustand vor, dann sollte es möglich sein ein unverraushtes NMR-Spektrum von $\mathbf{5}^{2+}$ aufzunehmen, weil es keine Interferenzen mit dem Elektronenspin ungepaarter Elektronen geben sollte. Darüber hinaus sollte das Singulett-Dikation kein Signal im ESR-Spektrum zeigen. Das Triplet-Dikation kann hingegen formal als Diradikal verstanden werden und es sollte konsequenterweise Signale im ESR-Spektrum zeigen. Im NMR-Spektrum des Triplet-Dikations sollten keine klardefinierten Signale zu sehen sein.

Es wurde erfolgreich ein ^1H -NMR-Spektrum von $\mathbf{5}^{2+}$ mit klardefinierten Signalen aufgenommen (Abbildung 30). Dies bestätigt, wie durch quantenchemische Rechnungen vorausgesagt ($\Delta E_{\text{Triplet-Singulett}} = 116 \text{ kJ mol}^{-1}$), den Singulett-Zustand als energetisch günstigsten Zustand des Dikations des Dithieno[1,4]thiazins **5**.

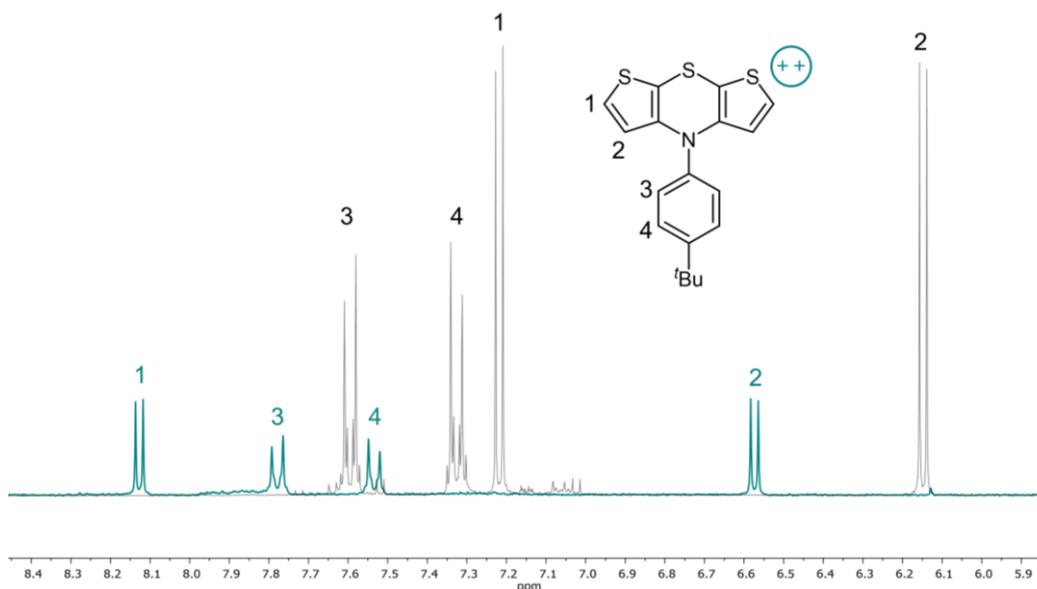


Abbildung 30. Der aromatische Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5** (Grau) und $\mathbf{5}^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^-$ (Türkis) im Vergleich (Aceton- d_6 , 300 MHz, RT).

Ein Vergleich der in Abbildung 30 gezeigten aromatischen Signale von $\mathbf{5}^{2+}$ mit **5** zeigt eine deutliche Verschiebung aller Signale in Richtung des Tieffelds. Dies entspricht den Erwartungen für ein nach zweifacher Oxidation positiv geladenes System. Am stärksten beeinflusst sind die Protonen in α - und β -Position (Nr. 1 und 2) des Dithieno[1,4]thiazin-Rumpfsystems, weil am 1,4-Thiazin die Oxidation erfolgt. Die Protonen des *N*-Arylsubstituenten (Nr. 3 und 4) sind aber auch signifikant verschoben, was für eine durch die Tieffeldverschiebung sichtbare Überlappung des Aryl- π -Systems mit dem dikationischen Dithieno[1,4]thiazinsystem spricht.

Das Radikalkation $\mathbf{5}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ wurde mittels ESR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 31).^[170-171]

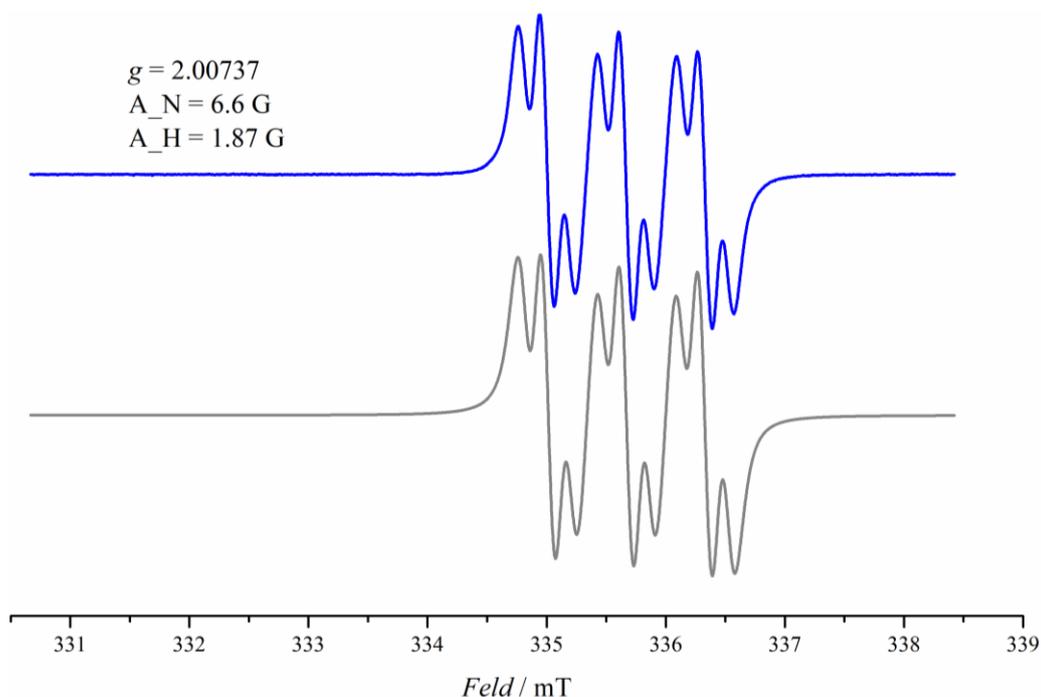


Abbildung 31. ESR-Spektrum (grau) und Simulation (blau) von $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ 1:2, RT).^[113]

Die gezeigte Hyperfeinstrukturaufspaltung spricht für eine Hyperfeinkopplung des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins eines Stickstoffkerns und zwei chemisch äquivalenten Protonen. Aus der dazugehörigen Simulation in Blau konnte ein für organische Radikale typischer g -Faktor von 2.00737 und eine Kopplungskonstante von 6.6 G für den Stickstoffkern und eine von 1.87 G für die Protonen bestimmt werden (Abbildung 31).^[172-174] Da die Reichweite für eine Kopplung normalerweise auf einen Abstand von zwei Atompositionen beschränkt ist, wäre eine Kopplung ausgehend vom ungepaarten Elektron am Stickstoffatom mit den Protonen des Rumpfsystems nicht denkbar. Daher kann von einer Delokalisierung des Radikals ausgegangen werden. Eine Berechnung der Spindichteverteilung des Radikalkations 5^+ per DFT-Rechnung konnte schließlich zum einen zeigen, dass das Radikal ausschließlich über das Dithieno[1,4]thiazingerüst delokalisiert ist und zum anderen, dass das Radikal eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei den Methinkernen in der α -Position des Thiophens aufweist (Abbildung 32). In der entsprechenden β -Position hingegen ist keine Spindichte vorzufinden. Daraus lässt sich folgern, dass die im ESR-Spektrum gezeigte Hyperfeinkopplung mit den Protonen in der α -Position erfolgt.

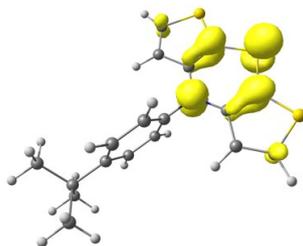


Abbildung 32. Berechnete Spindichteverteilung des Radikalkations 5^+ (B3LYP/6-31G(d,p), IEFPCM (CH_2Cl_2), Isoflächenwert = 0.05 a.u.).

Die Geometrieoptimierung von 5^+ zeigt zudem die erwartete planare Struktur des Dithieno[1,4]thiazin-Radikalkations. Die Minimumstrukturen von 5^+ und von 5^{2+} unterscheiden sich in der Stellung des *N*-Arylsubstituenten. Im Falle von 5^+ überlappt die Arylebene mit der Spiegelebene, die das Molekül entlang der S–N-Achse in zwei Hälften teilt, während die Arylebene bei 5^{2+} deutlich gekippt ist, was eine Überlappung des Donorteils (Aryl) mit dem Akzeptorteil (Dithieno[1,4]thiazin) des Moleküls ermöglicht (Abbildung 33).

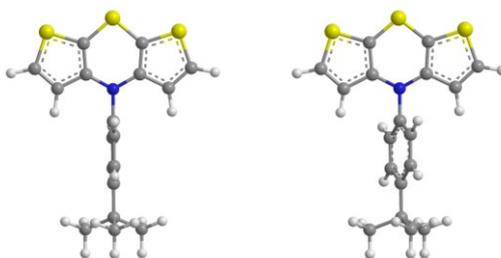


Abbildung 33. Quantenchemisch berechnete Minimumstrukturen von 5^+ (links) und 5^{2+} (rechts) (B3LYP/6-31G(d,p) IEFPCM (CH_2Cl_2)).

Die intensiv farbigen Lösungen der isolierten Hexachloroantimonat(V)-Salze von 5^+ und 5^{2+} wurden mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie näher untersucht.^[175] Das Absorptionsspektrum von $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ aufgenommen in Dichlormethan und das UV/Vis-Spektrum des bei der spektroelektrochemischen Messung *in situ* erzeugten Radikalkations 5^+ sind zum Vergleich in Abbildung 34 dargestellt.

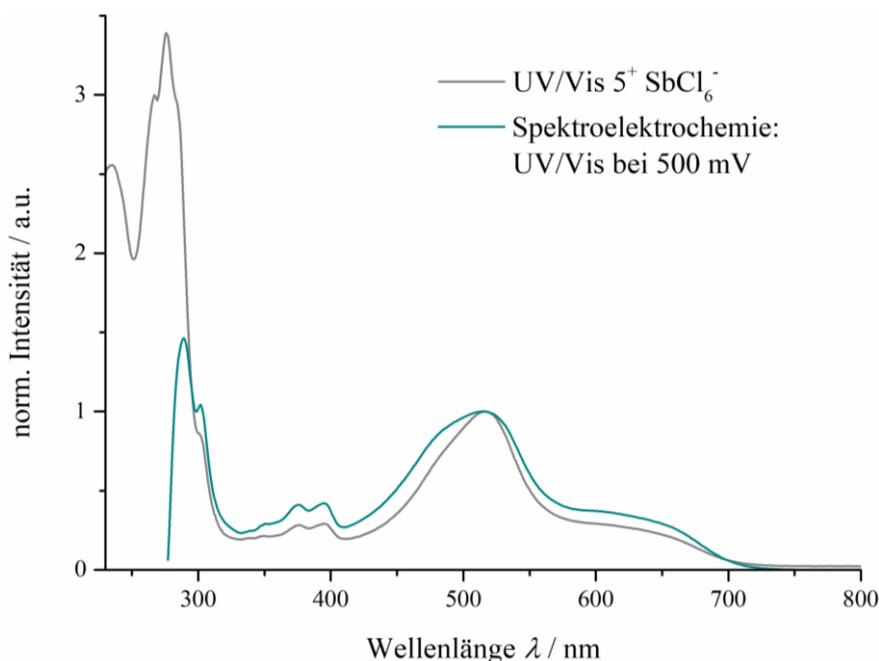


Abbildung 34. Vergleich zwischen den UV/Vis-Spektren des isolierten Radikalkationsalzes $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ (Grau) und des bei der spektroelektrochemischen Messung *in situ* erzeugten Radikalkations 5^+ (Türkis) (aufgenommen in CH_2Cl_2).

Beide Spektren zeigen charakteristische Maxima bei denselben Wellenlängen. Die kleine Schulter bei 302 nm im UV/Vis-Spektrum des *in situ* erzeugten Radikalkations 5^+ ist im UV/Vis-Spektrum des Salzes etwas deutlicher ausgeprägt. Aus messtechnischen Gründen beginnt das Spektrum der spektroelektrochemischen Messung erst bei 289 nm. Das UV/Vis-Spektrum des Radikalkationsalzes gibt daher einen weitergehenden Einblick in die Absorptionseigenschaften von 5^+ . So können weitere ausgeprägte Absorptionsmaxima bei 276 und 235 nm identifiziert werden.

Die isolierte Verbindung $5^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^-$ ist nicht in Dichlormethan löslich. Jedoch lässt sich ausgehend von **5** das Dikation 5^{2+} *in situ* in Dichlormethan erzeugen. Daher ist ein direkter Vergleich beider Verbindungen an dieser Stelle nicht möglich. Für einen Vergleich der beiden isolierten Verbindungen mittels Absorptionsspektroskopie wurde sowohl das $5^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^-$, als auch das $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ in Aceton vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 gezeigt.

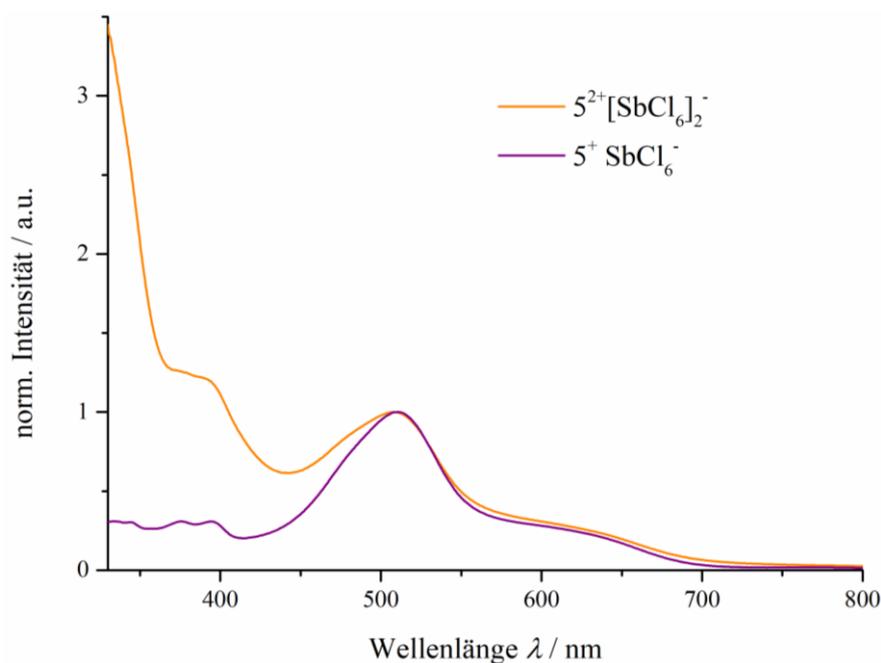


Abbildung 35. UV/Vis-Spektren der Hexachloroantimonat(V)-Salze von 5^+ und 5^{2+} (aufgenommen in Aceton, RT).

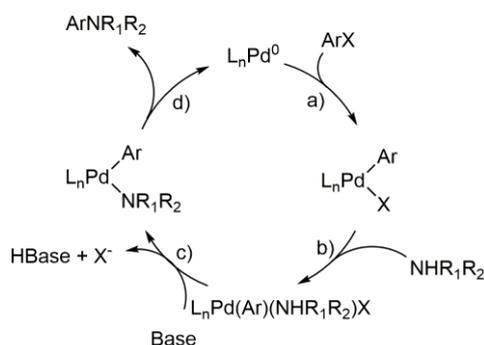
Der markanteste Unterschied zwischen den beiden UV/Vis-Spektren der beiden Hexachloroantimonat(V)-Salze von 5^+ und 5^{2+} ist im Bereich zwischen 250 und 519 nm vorzufinden. Die beiden charakteristischen aufeinanderfolgenden Absorptionsbanden von $5^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ in Aceton liegen bei 397 und 377 nm. Für das Salz $5^{2+} \cdot 2 [\text{SbCl}_6]^-$ ist in diesem Wellenlängenbereich des Spektrums nur eine Bande mit deutlich höherer Intensität zu finden. Die spektroelektrochemische Messung in Dichlormethan (Abbildung 34) zeigt das gleiche Ergebnis.

3.2. Synthese und Strukturaufklärung der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazine

3.2.1. Literaturübersicht: Mechanismus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung

Bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zur Knüpfung von C–N-Bindungen zwischen nullären, primären oder sekundären Aminen und (pseudo)halogenierten (Hetero)Aromaten. Die fortlaufende Entwicklung dieser Methode erweiterte das Spektrum an miteinander kuppelbaren Substraten und an anwendbaren Reaktionsbedingungen enorm.^[176-186] An dieser Stelle sollen aber nicht die mannigfaltigen Synthesemöglichkeiten, welche die Entdeckung der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eröffnete, präsentiert werden, sondern auf die unterschiedlichen Studien zum Mechanismus dieser Kreuzkupplung eingegangen werden und diese diskutiert werden.^[187-192]

Auf Basis dieser kinetischen und mechanistischen Studien gilt es als allgemein akzeptiert, dass sich der Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung aus vier Teilschritten zusammensetzt.^[193] Diese Teilschritte sind die oxidative Addition des halogenierten Aromaten (a), die Koordination des Amins (b), die Dehydrohalogenierung durch eine Base (c) und die reduktive Eliminierung (d). Beim konventionellen Reaktionsmechanismus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung erfolgen diese Schritte in der zuvor genannten Reihenfolge. Im Falle der alternativen Reaktionsmechanismen erfolgt die oxidative Addition nach einer vorherigen Koordination des Amins^[188] oder der Base^[189] an das Metallzentrum. Die Grundlage für diese Annahme beruht auf den Ergebnissen der Untersuchungen zur Reaktionsordnung der erwähnten Teilschritte.



Schema 27. Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.^[193]

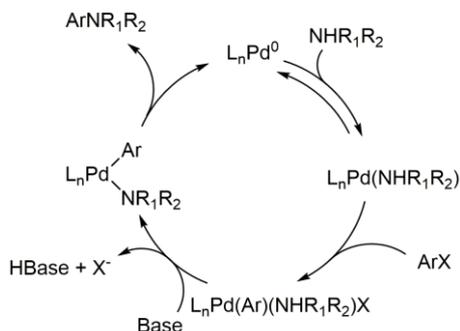
Zunächst soll der konventionelle Reaktionsmechanismus vorgestellt werden (Schema 27).^[193] Die Reaktion wird ausgehend von einem Palladium(0)-Komplex katalysiert. Im Falle eines zweizähligen Liganden (L_2^*) besteht ein Gleichgewicht zwischen dem zweifach von L_2^*

koordinierten Palladium(0)-Komplex und dem einfach koordinierten Palladium(0)-Komplex. Ersterer ist als Komplex mit 18 Valenzelektronen sehr stabil und gilt daher als Ruhezustand des Katalysezyklus,^[194] während letzterer mit nur 14 Valenzelektronen sehr reaktiv ist und als Ausgangsverbindung der Katalyse anzusehen ist. Bei Einsatz von einzähnigen Liganden erhöht sich die Anzahl der möglichen Komplexe in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des Liganden auf maximal vier Komplexe (12, 14, 16 und 18 Valenzelektronen-Komplexe). So kann bei sterisch sehr anspruchsvollen Liganden wie $(t\text{Bu})_3\text{P}$ ein noch reaktiverer 12 Valenzelektronen LPd-Komplex gebildet werden. Ausgehend von einem solchen reaktiven Palladium(0)-Komplex erfolgt nun die oxidative Addition, wobei sich ein stabiler quadratisch-planarer Palladium(II)-Komplex bildet (a). Im nächsten Schritt koordiniert das Amin als Ligand an das Metallzentrum (b) und es folgt die Dehydrohalogenierung durch die eingesetzte Base (c). Dabei wird das Halogenid abgespalten und es bildet sich eine Bindung zwischen dem Amin und dem Palladium aus. Im letzten Schritt kommt es ausgehend vom Palladium(II)-Amid-Komplex zur reduktiven Eliminierung bei der die C–N-Bindung geknüpft und der Katalysator gleichzeitig durch die Eliminierung regeneriert wird (d).

Der erste Schritt dieses Katalysezyklus, die oxidative Addition, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung, weil zunächst der reaktive Palladium(0)-Komplex aus dem mehrheitlich vorhandenen stabilen Palladium(0)-Komplex gebildet werden muss. Die reduktive Eliminierung ist hingegen der Schlüsselschritt für die Selektivität und die Ausbeute der Katalyse.^[195] Zum Beispiel erfolgt die β -H-Eliminierung als Konkurrenzreaktion zu der reduktiven Eliminierung, wenn aliphatische Amine als Edukt eingesetzt werden. Der Einsatz von chelatisierenden Liganden unterbindet die β -H-Eliminierung indem sie die reduktive Eliminierung deutlich beschleunigt.

Die Aufklärung des Mechanismus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung unterlag einer zeitlichen Entwicklung. Die erwähnten alternativen Reaktionsmechanismen sind ein Teil dieser Untersuchungen. Sowohl *Hartwig* als auch *Buchwald* führten mechanistische Studien mit $\text{Pd}(\text{BINAP})_2$ -Komplexen als Katalysator zur Aminierung von Arylbromiden durch. Dieses System diente beiden als Modellsystem, weil es zum einen die Untersuchung des Einflusses chelatisierender Liganden ermöglichte und zum anderen die für die Anwendung bevorzugten Bromide einsetzte. *Buchwald* beschäftigte sich eingängig mit der Kinetik des Systems, er untersuchte den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen der eingesetzten Komponenten. Dabei ermittelte er eine kinetische Ordnung größer als 0 bezüglich des eingesetzten sekundären Amins *N*-Methylpiperazin und traf auf dieser Basis die Annahme, dass sekundäre Amine vor der

oxidativen Addition an den Palladium(0)-Komplex koordinieren. Daraus resultiert ein alternativer Reaktionsmechanismus der *Buchwald-Hartwig* Aminierung, der in Schema 28 dargestellt ist.^[188]



Schema 28. Alternativer Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung beginnend mit der Assoziation des Amins.^[188]

Hartwig führte vergleichbare Studien an sekundären und primären Aminen durch und bestimmte aus seinen Ergebnissen eine Kinetik 0. Ordnung bezüglich des Amins. Dabei unterschied er nicht zwischen primären und sekundären Aminen wie *Buchwald*. Im Jahre 2006 veröffentlichten *Buchwald* und *Hartwig* dann eine gemeinsame mechanistische Studie unter Verwendung von $Pd(BINAP)_2$ als Katalysator und *N*-Methylpiperazin als Amin, um ihre konträren Katalysezyklen zu harmonisieren.^[187] Dabei wurden vorherige Fehlinterpretationen aufgedeckt und ein gemeinsamer Katalysezyklus formuliert, der dem in Schema 27 gezeigten Zyklus entspricht. Die von *Buchwald* postulierte Kinetik 1. Ordnung bezüglich der sekundären Amine, wurde verworfen, weil herausgefunden wurde, dass eine Zersetzungsreaktion des Katalysators das Ergebnis verfälschte. Daher wurde eine Kinetik 0. Ordnung für das Amin festgesetzt. Des Weiteren ist die Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Bromids und reziproker 1. Ordnung bezüglich des Ligands. Darüber hinaus konnte die bereits früher getroffene Annahme bestätigt werden,^[192] dass der Komplex der Form $Pd(BINAP)_2$ als Ruhezustand außerhalb des Katalysezyklus liegt. Diese gemeinsame Veröffentlichung bildete den Abschluss der mechanistischen Untersuchungen von *Buchwald* und *Hartwig*.

3.2.2. Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

Das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin (BBTT) soll als neues pentacyclisches organisches System die überlegenen elektrochemischen Eigenschaften des Dithieno[1,4]thiazins mit der charakteristischen Fluoreszenz des Phenothiazins vereinen.^[196] Dabei kann das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin formal als Produkt einer Anellierung des Dithieno[1,4]thiazins angesehen werden oder als das Produkt einer zweifachen Thienoexpansion des Phenothiazins. Das grundlegende System sollte synthetisch analog zu der von *Dostert* etablierten Dithieno[1,4]thiazinsynthese durch eine Abfolge von inter- und intramolekulare *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen eines Amins an eine geeignete halogenierte Spezies aufgebaut werden.^[98, 197-203] Die verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten der Benzothienoeinheit mit dem 1,4-Thiazinring ermöglicht den Aufbau von maximal drei literaturunbekannten Regioisomeren des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins. In Abbildung 36 werden diese drei Regioisomere und ihre korrekte Benennung gemäß der Nomenklatur für organische Heterozyklen gezeigt.^[81, 204] Für eine Vereinfachung werden Bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin, Bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin und Bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin als *syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin angegeben. Diese vereinfachte Namensgebung basiert auf der Orientierung des Schwefelatoms der anellierten [1]Benzothienoeinheiten zum Schwefelatom des 1,4-Thiazinrings.^[205]

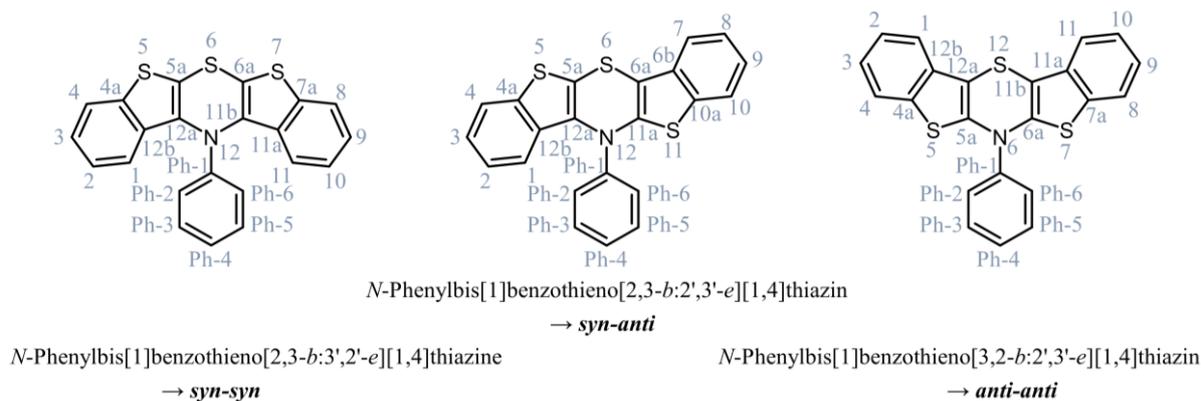
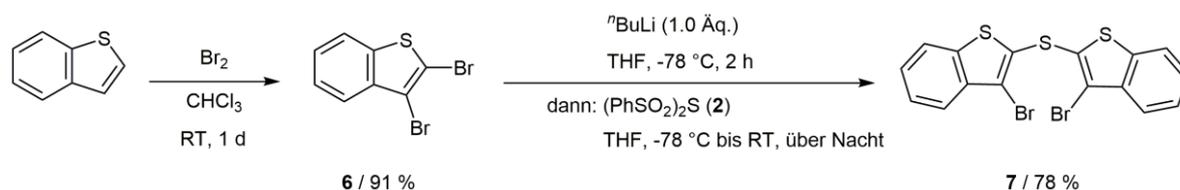


Abbildung 36. Die drei Regioisomere des *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins.

Als erste Zielstruktur dieser Arbeit wurde das *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin gewählt, weil es dem *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin strukturell am ähnlichsten ist und somit einen direkten Vergleich zulässt. Das für den Aufbau des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins benötigte Bis(3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan (**7**) wurde über eine zweistufige Synthese ausgehend von Benzo[*b*]thiophen dargestellt (Schema 29).

3. Allgemeiner Teil

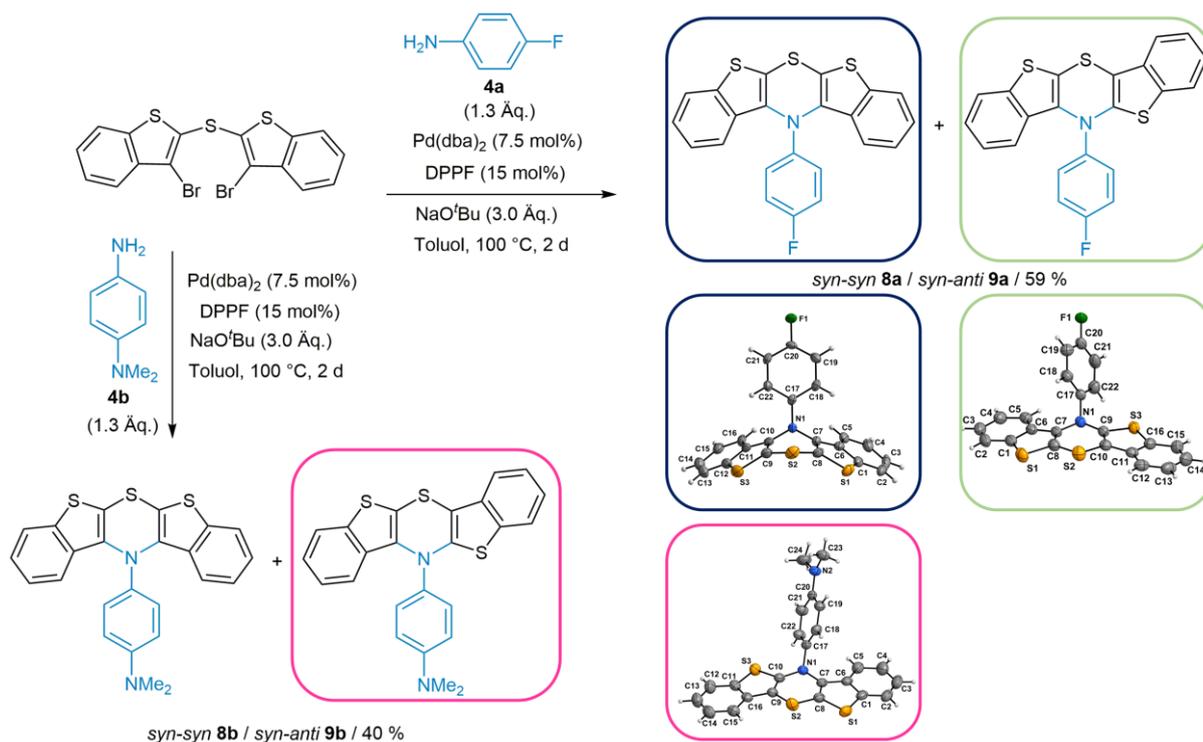


Schema 29. Synthese von Bis(3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan (**7**).

Das Benzo[*b*]thiophen wurde im ersten Reaktionsschritt in 2- und 3-Position mit elementarem Brom bromiert.^[206] Das erhaltene 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**6**) wurde dann unter Literaturbedingungen mit *n*-Butyllithium in α -Position lithiiert und nach Zugabe von Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) zum gewünschten Bis(3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan (**7**) umgesetzt.^[88] Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) kann ausgehend von Natriumbenzolsulfinat und Schwefeldichlorid (**1**) erhalten werden (Schema 19).

Verbindung **7** wurde nun im Schlüsselschritt der ringschließenden *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit verschiedenen Arylaminen (**4**) umgesetzt. Dabei wurde überraschenderweise stets eine Mischung aus zwei sich in ihrer Konstitution unterscheidenden aber in ihrer Summenformel gleichenden Verbindungen erhalten. Die Summenformel entsprach dabei der für das gesuchte Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin zu erwartenden Summenformel. Es gelang diese beiden Konstitutionsisomere auf zwei verschiedene Weisen voneinander zu trennen und strukturell aufzuklären. Die säulenchromatographische Trennung war für die Isomere mit einem 4-Dimethylaminophenylsubstituenten möglich. Dabei konnte zum einen das gewünschte *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8b** und zum anderen das entsprechende *syn-anti* Regioisomer **9b**, welches durch Einkristallstrukturanalyse strukturell einwandfrei aufgeklärt wurde, erhalten werden (Schema 30).

3. Allgemeiner Teil

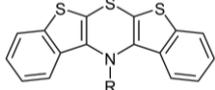


Schema 30. Bildung des *syn-syn* und *syn-anti* Regioisomers unter den Reaktionsbedingungen der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung und die zu den Produkten gehörenden Kristallstrukturen.

Im Falle der Mischungen der beiden Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** und **9a** gelang es aus einer Mischung optisch unterscheidbarer Einkristalle beider Regioisomere diese voneinander zu trennen und mittels Einkristallstrukturanalyse beide Verbindungen strukturell einwandfrei aufzuklären (Schema 30). Bei anderen Derivaten gelang es meist durch Kristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel das *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin isomerenrein aus der Mischung zu erhalten. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Synthese unter Verwendung unterschiedlicher Amine (**4**). Die Ausbeute wurde auf Basis der nach Säulenchromatographie isolierten Isomerenmischung berechnet. Die Verhältnisse der beiden Regioisomere wurden durch ¹H-NMR- und wo möglich durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 4. Ausbeute und Verhältnisse der Isomere in der isolierten Produktmischung ([a] bestimmt mittels ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-Spektroskopie; Reaktionsbedingungen sind in Schema 30 gezeigt).

	Nr.	Ausbeute / %	Isomerenverhältnis ^[a]
	<i>syn-syn</i> / <i>syn-anti</i>		<i>syn-syn</i> : <i>syn-anti</i>
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	8a/9a	59	1:1
R = <i>p</i> -NMe ₂ C ₆ H ₄	8b/9b	40	1:1
R = <i>p</i> -OMeC ₆ H ₄	8c/9c	42	3:2
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	8e/9e	26	28:1
R = C ₆ H ₅	8f/9f	32	7:1
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	8g/9g	46	2:1
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	8i/9h	8	4:1
R = <i>o</i> -FC ₆ H ₄	8l/8k	25	8:1
R = <i>n</i> -Butyl	8o/9o	(23)	1:13

Bei denen in Tabelle 4 gezeigten Ausbeuten handelt es sich um isolierte Ausbeuten, sodass diese Werte nur bedingt Rückschlüsse auf die dazugehörigen Umsätze erlauben. Dies trifft im Besonderen auf die hier gezeigten Isomerenverhältnisse zu. Aus diesem Grund ist keine Diskussion über den Einfluss der elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Amins auf den Mechanismus und damit die Selektivität möglich.

Neben dem *syn-anti*-Regioisomer des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins konnte ein weiteres Nebenprodukt isoliert werden und mittels Einkristallstrukturanalyse einwandfrei als ein Derivat des Thioindigodiimins identifiziert werden.^[207] Dieser intensiv rote Farbstoff konnte stets bei der säulenchromatographischen Aufreinigung der in Tabelle 4 gezeigten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine beobachtet werden. Drei dieser Thioindigo-*N,N'*-diphenyldiimine konnten spektroskopisch aufgeklärt werden (Abbildung 37).

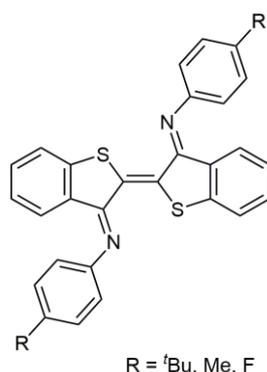


Abbildung 37. Die isolierten Thioindigo-*N,N'*-diphenyldiimine **10d**, **10e** und **10a**.

Für ein besseres Verständnis der Reaktion, die zum *syn-anti* Regioisomer und anderen Nebenprodukten führt, wurde nach einer verlässlichen Methode gesucht mit welcher der zeitliche Verlauf der Reaktion sowie die Bildung von Zwischen- und Nebenprodukten kontrolliert werden kann. Dabei sollte eine wie oben genannte Verfälschung durch Aufarbeitungsschritte jeglicher Art vermieden werden. Im folgenden Kapitel soll die gewählte Methode der Reaktionsverfolgung mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie vorgestellt werden und die dabei erhaltenen Ergebnisse präsentiert werden.^[208-209]

3.2.2.1 Reaktionsverfolgung mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie

Für die Verfolgung der Reaktion mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie wurde zunächst die chemische Verschiebung des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a**, des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a**, die des Eduktes 4-Fluoranilin (**4a**) und die des Thioindigo-*N,N'*-di(4-fluorphenyl)diimin **10a** bestimmt. Die Proben wurden jeweils in Toluol- d_8 gelöst, weil die zu beobachtende Reaktion, die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt wird. Zu dem deuterierten Lösungsmittel wurde darüber hinaus 1,3,5-Trifluorbenzol gegeben dessen Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum als Referenz dienen soll. 1,3,5-Trifluorbenzol wurde vorher zusätzlich mit der ^{19}F -NMR-Referenzsubstanz CFCl_3 (δ 0.0) in Toluol- d_8 vermessen.^[210] Tabelle 5 fasst kurz die chemischen Verschiebungen der genannten Substanzen zusammen.

Tabelle 5. Chemische Verschiebung im ^{19}F -NMR-Spektrum der bisher bekannten Substanzen (Toluol- d_8 , RT, [a] Referenz).

Verbindung	Chemische Verschiebung δ
CFCl_3 ^[a]	0.0
1,3,5-Trifluorbenzol	-107.6
<i>syn-anti</i> <i>N</i> -(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin 9a	-115.5
Thioindigo- <i>N,N'</i> -di(4-fluorphenyl)diimin (10a)	-119.8
<i>syn-syn</i> <i>N</i> -(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin 8a	-123.2
4-Fluoranilin (4a)	-127.6

Für die Reaktionskontrolle wird nach dem Entfernen der Heizquelle eine 0.10 mL Probe der noch sehr heißen Reaktionslösung ($T > 90$ °C) im Argongegenstrom mit einer Spritze entnommen. Bei längerem Abkühlen des Reaktionsansatzes wird aus der Lösung eine dickflüssige Suspension und die dann genommene Probe bildet nichtmehr alle Verbindungen in der Reaktionslösung ab. Nach Zugabe einer definierten Menge von 0.5 mL Toluol- d_8 wird das ^{19}F -NMR-Spektrum gemessen. Dabei hat die Zeit zwischen der Probenentnahme und der Messung nachweislich keinen Einfluss auf das Ergebnis, weil zum einen die benötigte Reaktionstemperatur fehlt und zum anderen die Reaktionslösung verdünnt wird. Für die Messungen wurde stets eine Relaxationsverzögerungszeit d_1 von 10 s gewählt.^[211-212] Die Abbildung 38 zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum einer solchen Reaktionskontrolle.

3. Allgemeiner Teil

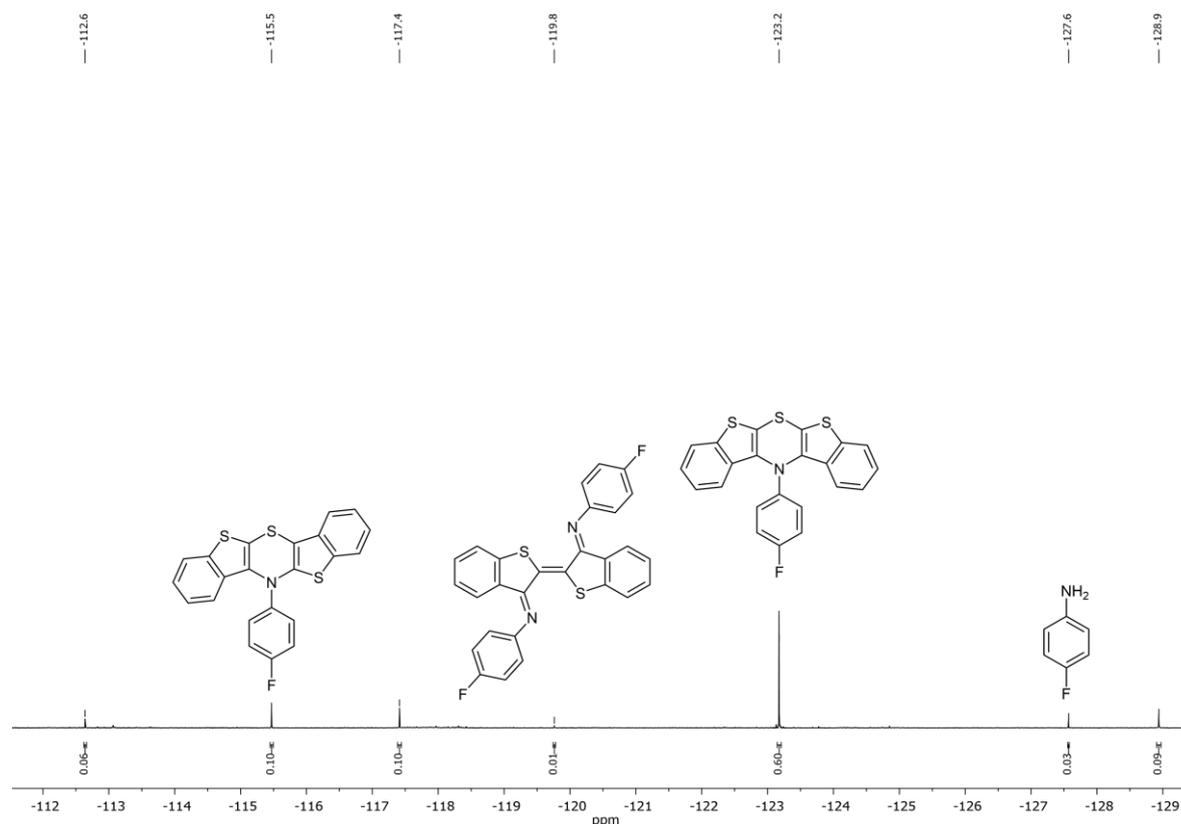


Abbildung 38. ^{19}F -NMR-Reaktionskontrolle nach 48 h (^{19}F -NMR-Spektrum, 282 MHz, Toluol- d_8 , interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol δ -107.6; Reaktionsbedingung: 0.5 mmol **7**, 7.5 mol% $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 15 mol% DPPF, 3.0 Äq. NaO^tBu , $T = 100$ °C, Toluol, 1.0 Äq. 4-Fluoranilin (**4a**)).

Als Reaktionsbedingungen wurden mit der Ausnahme der eingesetzten Äquivalente an Amin (1.0 Äq.) die in Schema 30 gezeigten Bedingungen verwendet. Zur Vereinfachung wurde 4-Fluoranilin (**4a**) äquimolar zum Edukt **7** eingesetzt. Dies hat den Vorteil, dass die Ausbeute direkt auf das 4-Fluoranilin (**4a**) bezogen werden kann. Zum Zeitpunkt 0 sind alle Fluorkerne an das 4-Fluoranilin (**4a**) gebunden. Der Anteil am Gesamtintegral des Signals von **4a** im ^{19}F -NMR-Spektrum entspricht am Anfang der Reaktion 1.00 (= 100 %). Mit fortlaufendem Umsatz des 4-Fluoranilins (**4a**) entstehen neue fluorhaltige Verbindungen, dessen Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum auftauchen. Für die Entscheidung welches dieser zahlreichen neuen Signale in die Integration miteinbezogen wurde, wurde als Kriterium ein Anteil am Gesamtintegral von größer oder gleich 0.01 festgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h liegt der Anteil am Gesamtintegral des Signals von **4a** nur noch bei 0.03 (Abbildung 38). 97 % der Fluorkerne sind demnach durch eine Reaktion Teil einer neuen Verbindung geworden. Für das Signal des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** kann ein Anteil am Gesamtintegral von 0.60 bestimmt werden. Dies entspricht einer ^{19}F -NMR-Ausbeute von 60 %. Das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a** ist mit einer ^{19}F -NMR-Ausbeute von 10 % im Spektrum wiederzufinden. Ein Umsatz zum Thioindigodiimin **10a** erfolgte zu nur 1 %. Verbindung **10a**

kann demnach als ein untergeordnetes Nebenprodukt der Synthese angesehen werden. Im gezeigten ^{19}F -NMR-Spektrum sind die Signale von drei weiteren Verbindungen (δ -112.6, -117.4 und -128.9) zu sehen deren Konstitution in den folgenden Kapiteln schrittweise aufgedeckt wird.

Für die angestrebte zeitliche Verfolgung der Reaktion wurden Reaktionsansätze unter identischen Bedingungen (Abbildung 39) präpariert und zu verschiedenen Zeitpunkten zur Probenentnahme beendet (siehe oben). Eine mehrfache Probenentnahme beim gleichen Reaktionsansatz erwies sich als keine Alternative, weil die Probenentnahme nachweislich den Verlauf der Reaktion negativ beeinflusste.^[213] Abbildung 39 zeigt die zeitliche Entwicklung der Anteile der Signale von ausgewählten Verbindungen am Gesamtintegral des ^{19}F -NMR-Spektrums. An die gezeigten Datenpunkte wurden den Verlauf beschreibende e-Funktionskurven geschmiegt. Die ausführliche Darstellung aller Werte ist in Tabelle 6 zu finden. Das 4-Fluoranilin (**4a**) wird anfangs sehr schnell umgesetzt. Erst nach ca. 500 min flacht die Zeit-Umsatz-Kurve von **4a** deutlich ab. Verbindung **11a** wird im gleichen Zeitraum sehr schnell gebildet und erreicht nach 3 h einen Anteil am Gesamtintegral von 48 %. Danach sinkt der Anteil dieser Verbindung kontinuierlich bis sie nach 24 h nicht mehr im ^{19}F -NMR-Spektrum zu erkennen ist. Aufgrund ihres charakteristischen zeitlichen Verlaufs wurde die Verbindung **11a** als ein Schlüsselintermediat der Reaktion identifiziert. Das *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** bildet sich stetig weiter bis nach 24 h ein Plateau der Kurve erreicht wird. Im Vergleich dazu bildet sich das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9a** deutlich langsamer, sodass im Zeitraum zwischen 24 und 48 h noch signifikante Mengen dieser Verbindung entstehen.

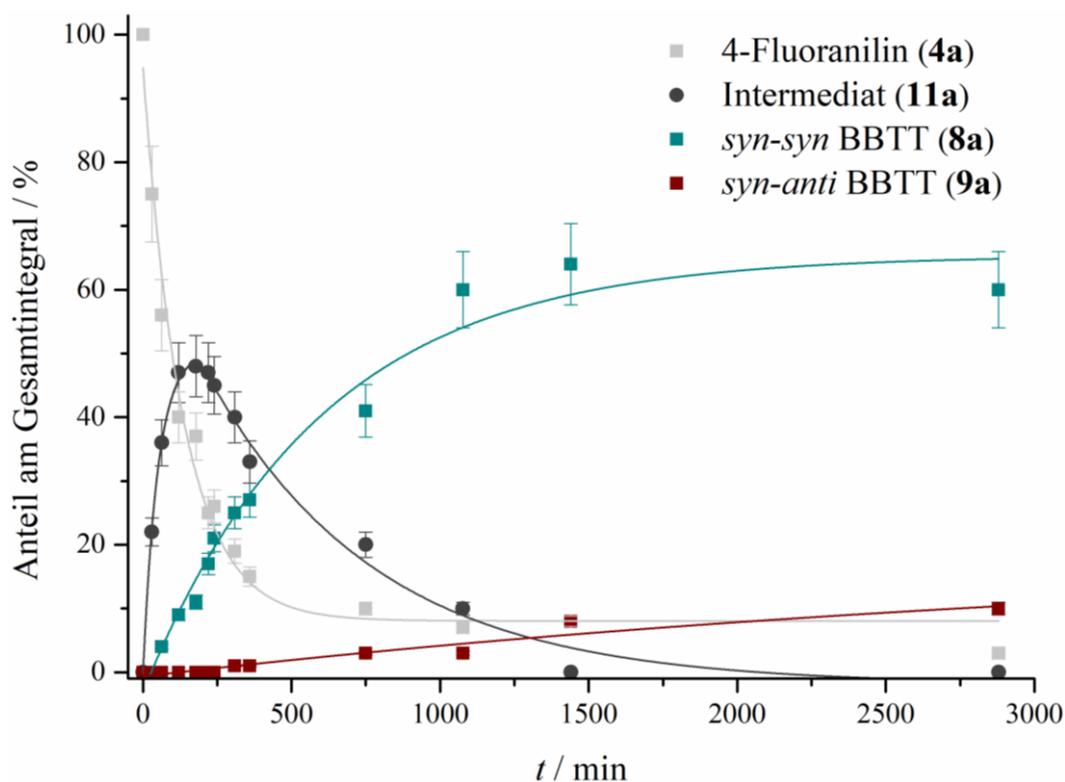


Abbildung 39. Zeit-Umsatz-Diagramm (Anteil am Gesamtintegral von **4a**, **11a**, **8a**, und **9a** im ^{19}F -NMR-Spektrum, 282 MHz, Toluol- d_8 , interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol $\delta -107.6$; Reaktionsbedingung: 0.5 mmol **7**, 7.5 mol% Pd(dba) $_2$, 15 mol% DPPF, 3.0 Äq. NaO'Bu, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol, $t = x$ -Achse, 1.0 Äq. 4-Fluoranilin (**4a**); e-Funktionen: Abbau **4a** (kor. $R^2 = 0.98$), Aufbau **11a** (kor. $R^2 = 1.00$), Abbau **11a** (kor. $R^2 = 0.98$), Aufbau **8a** (kor. $R^2 = 0.98$), Aufbau **9a** (kor. $R^2 = 0.92$); y/x-Fehlerbalken: pessimistische Annahmen: 10 % Fehler bei der Bestimmung des Anteils am Gesamtintegral und 5 – 20 min (abhängig vom Zeitpunkt t) Fehlertoleranz bei der Probenentnahme).

In Abbildung 40 sind die zeitlichen Verläufe von weiteren Nebenprodukten gezeigt und in Tabelle 6 sind die Anteile am Gesamtintegral für alle relevanten Verbindungen zu verschiedenen Zeitpunkten zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die in Abbildung 40 gezeigten Nebenprodukte vor allem in der späteren Phase der Reaktion große Zuwächse zu verbuchen haben. Als Ausnahme kann das Thioindigodiimin **10a** ($\delta -119.8$) identifiziert werden, welches nach ca. 18 h seinen Anteil am Gesamtintegral verringert.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 6. Anteile am Gesamtintegral im ^{19}F -NMR-Spektrum an verschiedenen Zeitpunkten (Reaktionsbedingung: 0.5 mmol **7**, 7.5 mol% $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 15 mol% DPPF, 3.0 Äq. NaO^tBu , $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol, 1.0 Äq. 4-Fluoranilin (**4a**)).

Zeit / min	^{19}F -NMR-Ausbeute / %							
	$\delta -112.6$	$\delta -115.5 /$ 9a	$\delta -117.4$	$\delta -119.8 /$ 10a	$\delta -122.7 /$ 11a	$\delta -123.2 /$ 8a	$\delta -127.6 /$ 4a	$\delta -128.9$
30	-	-	2	-	22	2	75	-
63	-	-	4	-	36	4	56	-
120	-	-	4	-	47	9	40	-
178	-	-	5	-	48	11	37	-
220	-	-	5	1	47	17	25	1
240	-	<1	6	2	45	21	26	<1
309	-	1	5	1	40	25	19	2
360	-	1	4	2	33	27	15	2
750	1	3	6	3	20	41	10	3
1077	2	3	6	3	10	60	7	3
1440	4	8	8	1	-	64	8	7
2880	6	10	10	1	-	60	3	9

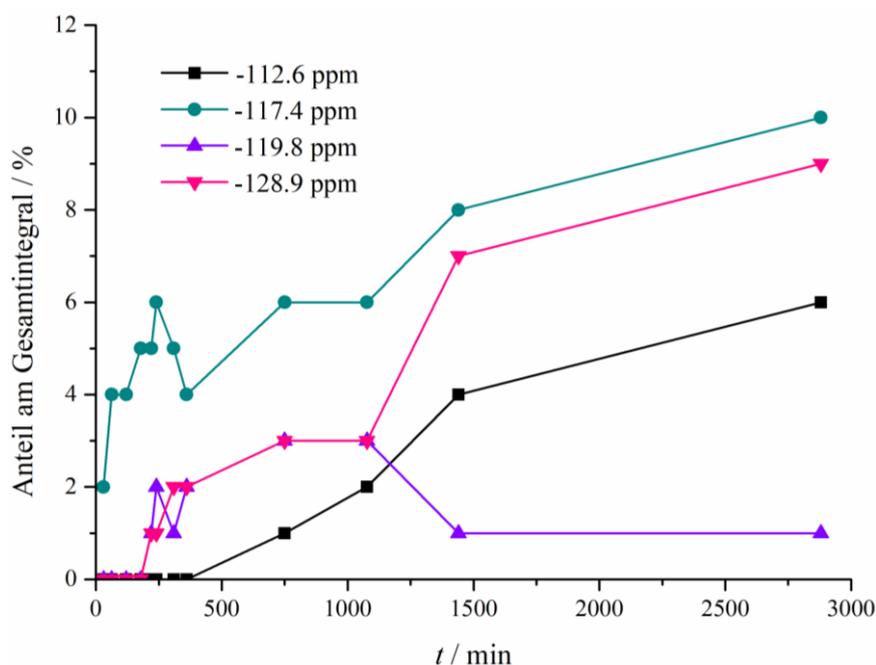
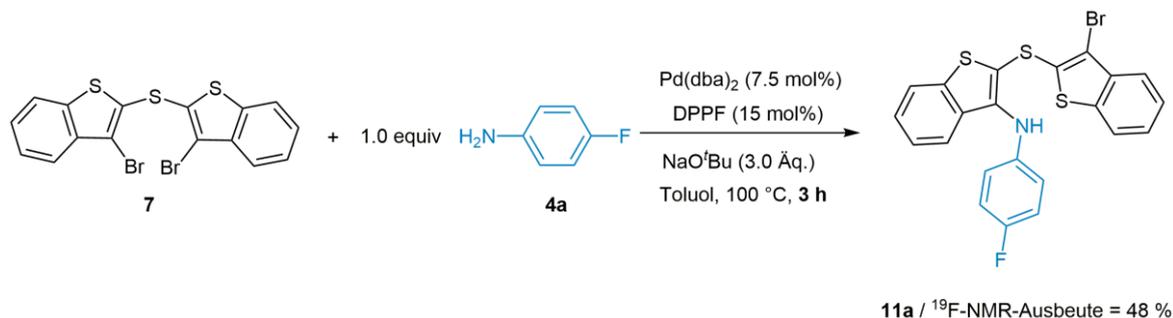


Abbildung 40. Zeit-Umsatz-Diagramm der restlichen Signale (Anteil am Gesamtintegral im ^{19}F -NMR-Spektrum, 282 MHz, Toluol- d_8 , interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol $\delta -107.6$; Reaktionsbedingung: 0.5 mmol **7**, 7.5 mol% $\text{Pd}(\text{dba})_2$, 15 mol% DPPF, 3.0 Äq. NaO^tBu , $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, Toluol, $t = x$ -Achse, 1.0 Äq. 4-Fluoranilin (**4a**)).

Mit dem Ziel der Aufklärung der Struktur des oben identifizierten Schlüsselintermediats wurde die Reaktion nach 3 h Stunden beendet und die erhaltene Reaktionslösung aufgearbeitet. Nach der sauberen Isolierung dieses Intermediats und vollständigen analytischen Charakterisierung wurde festgestellt, dass Verbindung **11a** das Produkt einer intermolekularen *Buchwald-*

Hartwig-Aminierung ist (Schema 31). Die von dieser Verbindung ausgehende intramolekulare *Buchwald-Hartwig-Aminierung* führt schließlich zum *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a**.



Schema 31. Synthese des Intermediats **11a** (Produkt einer intermolekularen *Buchwald-Hartwig-Aminierung*).

Die Zeit-Umsatz-Kurve des 4-Fluoranilins (**4a**) und die der nun aufgeklärten Zwischenstufe **11a** ermöglichen es den zeitlichen Umsatz der Reaktion kinetisch zu betrachten. Da die Konzentration des 4-Fluoranilins (**4a**) zum Zeitpunkt null bekannt ist kann mithilfe der Anteile am Gesamtintegral im ^{19}F -NMR-Spektrum die Konzentration von **4a** und auch die von **11a** zu allen Zeitpunkten berechnet werden. Es wurde nun untersucht ob die zeitliche Abnahme der Konzentration von **4a** und **11a** mit den Gleichungen für die Kinetik erster und zweiter Ordnung beschrieben werden können. Falls der zeitliche Verlauf unabhängig von der Konzentration ist, so spricht man von einer Kinetik nullter Ordnung. Bei Erfüllung der in Gleichung 5 oder 6 geforderten Linearitätsbedingung kann aus der Steigung die Ratenkonstante ermittelt werden.^[214]

Für Reaktionen 1. Ordnung gilt: $\ln([A]/[A]_0) = -k t$ (Gl. 5)

Für Reaktionen 2. Ordnung gilt: $1/[A] = -k t$ (Gl. 6)

Die Untersuchung ergab, dass die geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktion des Abbaus des 4-Fluoranilins (**4a**) einer Kinetik zweiter Ordnung folgt (Abbildung 41). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der kinetischen Studien zur *Buchwald-Hartwig* Aminierung (Kapitel 3.2.1.). An dieser Stelle kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass ähnlich wie bei der früheren Untersuchung von *Buchwald* eine Fehlinterpretation aufgrund des Einflusses noch unbekannter Nebenreaktionen erfolgt.^[187-188] Andererseits kann für das Auftreten der Kinetik zweiter Ordnung bezüglich des Amins nicht der gleiche Zersetzungsprozess des Katalysators, der von *Buchwald* und *Hartwig* entdeckt wurde, als Erklärungsansatz herangezogen werden. Es muss sich um eine andere Reaktion in diesem Fall

handeln. Aus der Steigung der Geraden die aus Gleichung 6 hervorgeht und in Abbildung 41 dargestellt ist, kann eine Ratenkonstante k' von $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden.

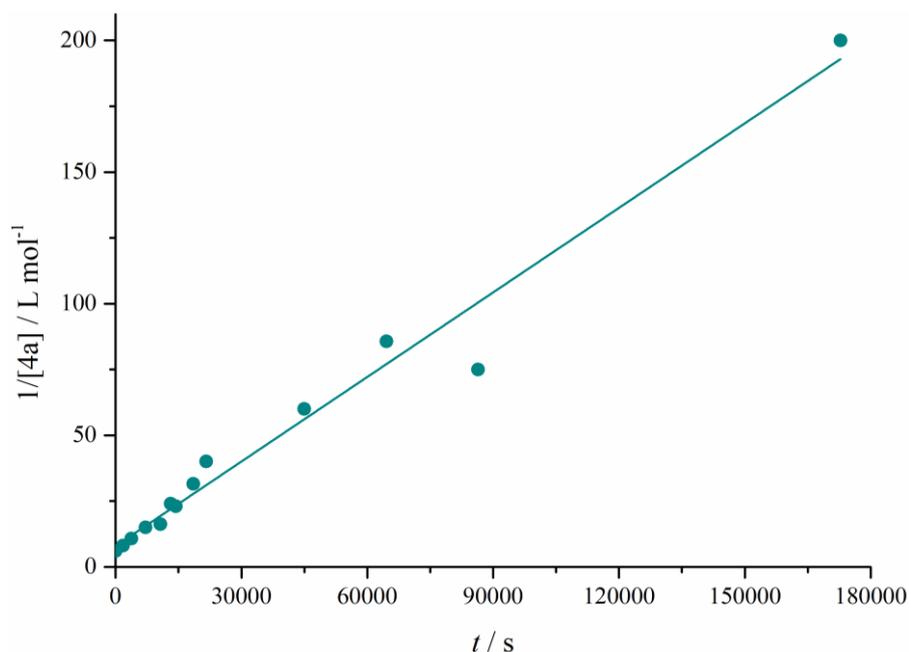


Abbildung 41. Kinetik der 2. Ordnung des Abbaus von **4a** ($y = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} t + 7.9 \text{ L mol}^{-1}$; $R^2 = 0.97$).

Der zeitliche Abbau der Zwischenstufe **11a** folgt hingegen einer Kinetik 1. Ordnung (Abbildung 42). Wie von *Buchwald* und *Hartwig* gezeigt wurde, ist dies das erwartete kinetische Verhalten des eingesetzten Bromids.^[187]

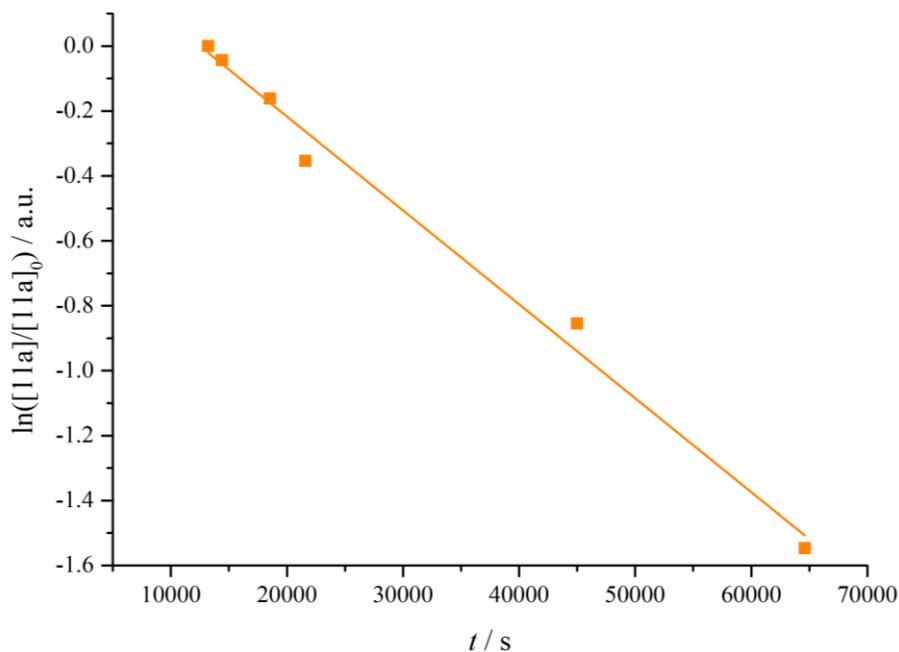
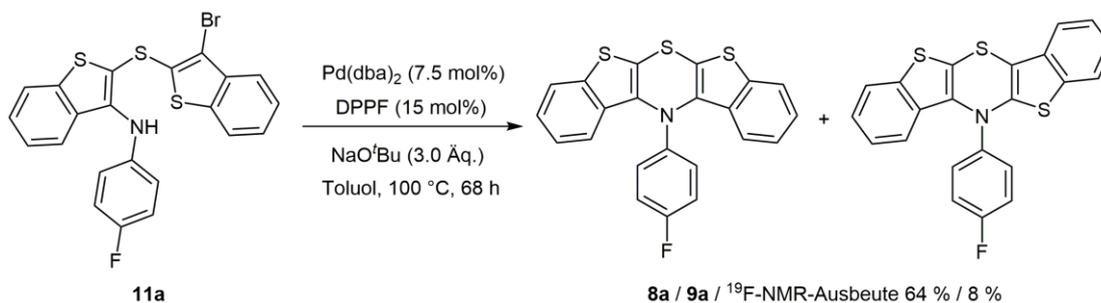


Abbildung 42. Kinetik der 1. Ordnung des Abbaus von **11a** ($y = -2.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} t + 0.36$; $R^2 = 0.99$).

Die dabei ermittelte Ratenkonstante k ist $2.9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ein direkter Vergleich der beiden erhaltenen Ratenkonstanten ist nicht möglich, weil die beiden Reaktionen jeweils einer anderen kinetischen Ordnung folgen. Es kann lediglich der zeitliche Abbau von **4a** und **11a**, der durch den unterschiedlichen Verlauf der e-Funktionen angegeben ist (Abbildung 39), gegenübergestellt werden. Dabei zeigt sich, dass **4a** schneller verbraucht wird als **11a**. Vermutlich ist die intermolekulare *Buchwald-Hartwig*-Aminierung daher schneller als die intramolekulare Reaktion. Dies könnte ein Hinweis für eine sterische Behinderung der intramolekularen *Buchwald-Hartwig*-Kupplung sein. Für eine genauere Schlussfolgerung wären weitere kinetische Untersuchungen nötig. Im Folgenden soll die Rolle von **11a** als mögliche Zwischenstufe für Bildung des *syn-anti* Regioisomers **9a** untersucht werden.

3.2.2.2. Studien zum Mechanismus der Bildung des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins bei der Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

Im vorherigen Kapitel wurde bereits angedeutet, dass das Intermediat **11a** möglicherweise auch die Zwischenstufe für die Bildung des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins sein könnte. Dies wurde überprüft indem **11a** als einziges Edukt für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzt wurde. Das 4-Fluoranilin (**4a**) wurde konsequenterweise nicht hinzugefügt, sodass alle neuen fluorhaltigen Verbindungen zwangsläufig aus **11a** entstehen müssen. Die sonstigen Reaktionsbedingungen wurden nicht verändert (Schema 32).



Schema 32. Reaktion von **11a** unter den Bedingungen der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

Die Reaktionskontrolle mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie konnte eindeutig zeigen, dass sich ausgehend von **11a** das *syn-syn* und das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin bilden (Abbildung 43).

3. Allgemeiner Teil

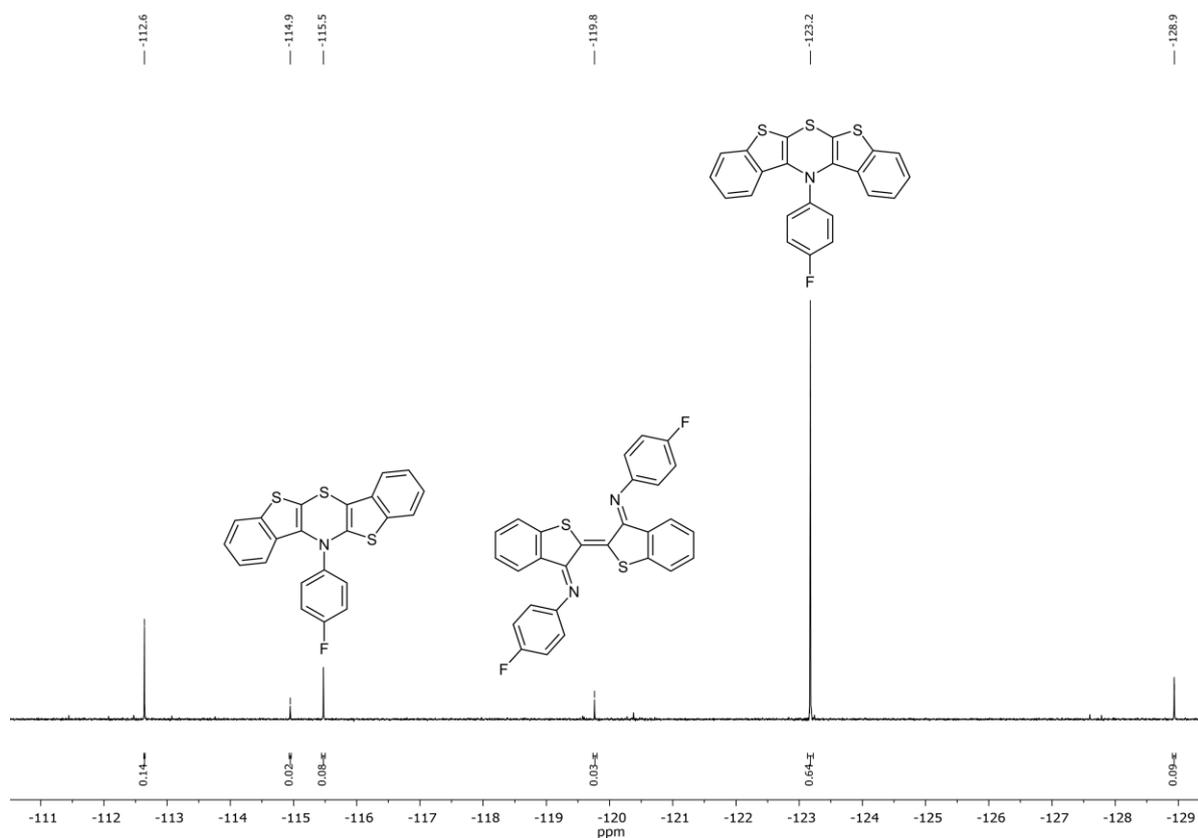


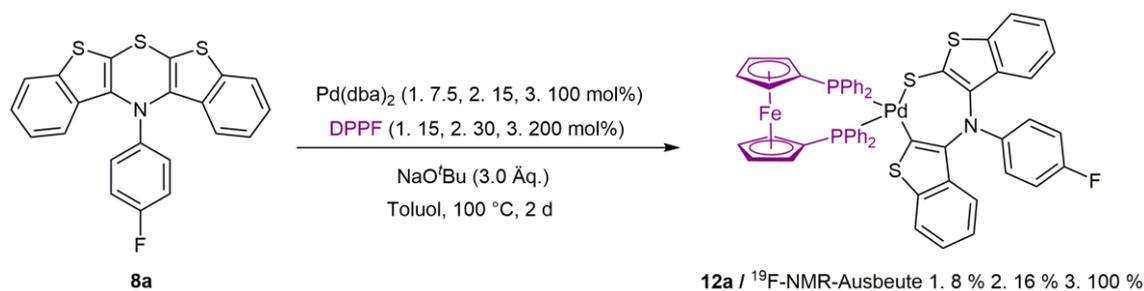
Abbildung 43. Reaktionskontrolle mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie der in Schema 32 gezeigten Reaktion (282 MHz, Toluol- d_8 , interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol δ -107.6).

Darüber hinaus bilden sich bei dieser Reaktion unter anderem die Nebenprodukte **12a** und **13a**, welche im Folgenden charakterisiert werden, mit einem Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebung δ von -112.6 und -128.9. Das Thioindigodiimin **10a** ist ebenfalls im Spektrum zu sehen. Das Nebenprodukt, welches sonst bei einer chemischen Verschiebung δ von -117.4 erscheint, wird offensichtlich nicht aus **11a** gebildet.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9a** aus der Verbindung **11a** gebildet wird. Dieser Befund kann aber nicht abschließend klären ob das *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** nicht vielleicht eine weitere Zwischenstufe auf dem Weg zum *syn-anti* Regioisomer **9a** ist. Daher wurde analog zu der Reaktion in Schema 32 eine Synthese ausgehend von dem *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** durchgeführt (Schema 33).

Die Reaktionskontrolle mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie konnte eindeutig keinen Umsatz des *syn-syn* Regioisomers **8a** hin zum *syn-anti* Regioisomer **9a** zeigen. Interessanterweise konnte dennoch eine Reaktion beobachtet werden. Es bildete sich die bereits früher beobachtete Verbindung (jetzt: **12a**) (Tabelle 6 und Abbildung 40) mit einer chemischen Verschiebung δ von -128.9 im ^{19}F -NMR-Spektrum in 8 % Ausbeute. Dieser Wert von 8 % ähnelte frappierend

der eingesetzten Menge an Palladium(dibenzylidenacetone) von 7.5 mol%. Um den vermuteten Zusammenhang zwischen eingesetzter Katalysatorbeladung und der Ausbeute des gebildeten Produktes **12a** zu bestätigen wurde der Ansatz mit erst 15 und dann 100 mol% Palladium(dibenzylidenacetone) wiederholt. In der Tat skalierte die Ausbeute beide Male direkt mit der eingesetzten Katalysatormenge. Das heißt, dass eine Reaktion zwischen dem Katalysatorsystem und dem *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin plausibel angenommen werden kann. Der quantitative Umsatz zu der neuen Verbindung **12a** ermöglichte ihre Isolierung. Die Analytik dieser luftlabilen Verbindung **12a** identifizierte sie als ein unsymmetrisches Additionsprodukt des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** und des Palladium(DPPF)-Komplexes. Der Strukturvorschlag der Verbindung **12a** ist in Schema 33 gezeigt.

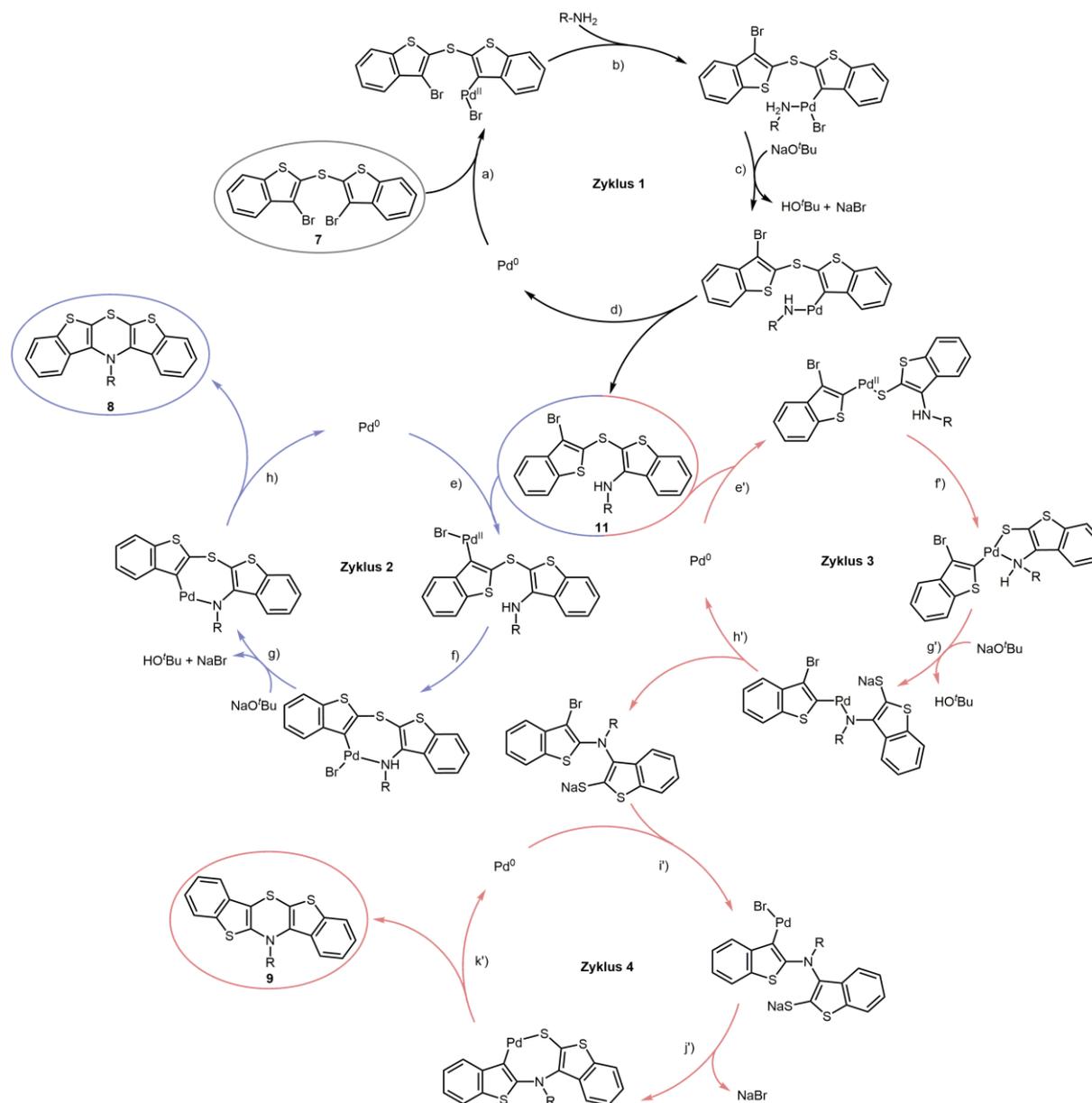


Schema 33. Reaktion von **8a** unter *Buchwald-Hartwig*-Aminierungsbedingungen führt zur Bildung eines Palladiumkomplexes **12a** (gezeigt sind die Ausbeuten bei drei verschiedenen Katalysatormengen).

Dieser Strukturvorschlag erscheint plausibel, weil der nach oxidativer Addition formal negativ geladene Kohlenstoff in α -Position besonders gut stabilisiert wird. Das gebildete Thiolat wird ebenfalls gut stabilisiert. Dies kann unter Zuhilfenahme des Vergleiches der generell höheren Säurestärke von Thiolen im Gegensatz zu Alkoholen erklärt werden. Die Bildung von Verbindung **12a** stellt ein Problem für die Ausbeute von **8a** dar, weil je nach eingesetzter Menge an Palladiumkatalysator Produkt in derselben Menge verloren geht. Der mögliche positive Effekt einer höheren Katalysatormenge muss demnach gegen einen Verlust durch die Bildung von **12a** ausbalanciert werden. Dabei spielt wie das Zeit-Umsatz-Diagramm (Abbildung 39/40) zeigt auch die Reaktionszeit eine erhebliche Rolle. Sobald das Katalysatorsystem nicht mehr in die *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen involviert ist beginnt es mit dem Produkt **8a** zu reagieren bis der Katalysator vollständig verbraucht ist.

3.2.2.3. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus

Auf Basis der gesammelten Indizien wird im Folgenden der Vorschlag für den Mechanismus der Bildung des *syn-syn* (**8**) und des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins (**9**) vorgestellt. Der dazugehörige Katalysezyklus besteht aus vier miteinander verwobenen Zyklen (Schema 34).



Schema 34. Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung des *syn-syn* und *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins. Der erste Zyklus (**Zyklus 1**) beschreibt den Vorgang der literaturbekannten intermolekularen *Buchwald-Hartwig*-Aminierung hin zum gemeinsamen Intermediat **11** der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **8** und **9**.^[187] Ausgangsverbindung **7** reagiert zunächst in einer oxidativen Addition (**a**) mit dem reaktiven Palladium(0)-Komplex. Das Amin koordiniert im nächsten Schritt an den dabei gebildeten quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplex (**b**). Die

eingesetzte Base Natrium-*tert*-butoxid deprotoniert das Amin, welches durch gleichzeitige Ausbildung einer Bindung zum Palladium das Brom substituiert (**c**). Dabei entstehen *tert*-Butanol und Natriumbromid. Durch die anschließend stattfindende reduktive Eliminierung des Palladium(II)-Amid-Komplexes wird Verbindung **11** gebildet und der Palladium(0)-Katalysator regeneriert sich (**d**). Nach Vollendung der intermolekularen *Buchwald-Hartwig*-Aminierung kann die Reaktion der oxidativen Addition zwei Wege einschlagen. Zunächst wird der **Zyklus 2** der zur Bildung des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8** führt betrachtet und anschließend die **Zyklen 3** und **4** beschrieben, welche die Bildung des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9** erklären. Kommt es zur oxidativen Addition in die Kohlenstoff–Brom-Bindung (**e**) dann läuft die Reaktion in Richtung der Bildung des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8** (**Zyklus 2**). Der gebildete Palladium(II)-Komplex wird intramolekular von der Aminfunktionalität koordiniert (**f**). Es folgt die Deprotonierung mit der Base und die Substitution des Broms hin zum Palladium(II)-Amid-Komplex (**g**), welcher nach der ringschließenden reduktiven Eliminierung das *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8** und den regenerierten Palladium(0)-Komplex freisetzt (**h**). Bei der alternativen Route (**Zyklus 3**) hin zum *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9** erfolgt im ersten Schritt ausgehend von Verbindung **11** die oxidative Addition in die Kohlenstoff–Schwefel-Bindung der Schwefelbrücke (**e'**). Eine Kohlenstoff–Schwefel-Bindungsspaltung durch eine oxidative Addition mit einem Übergangsmetall ist gemäß Literatur plausibel.^[215-216] In diesem Fall könnte durch Präkoordination der Aminogruppe an den Palladium(0)-Komplex zusätzlich ein dirigierender Effekt ausgeübt werden der die Bildung des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9** begünstigt. Ein unterstützendes Argument für eine solche Reaktion ist zudem die Ausbildung einer stabilen Schwefel–Palladium-Bindung.^[217-220] Wie anhand der Reaktion von **8a** mit dem Palladiumkatalysator hin zum Komplex **12a** gezeigt wurde, sind solche Reaktionen an diesen Systemen nachweisbar (Schema 33). Dies sollte auch auf Verbindung **11** übertragbar sein. Nach der oxidativen Addition erfolgt die Koordination der Aminogruppe an das Palladium(II) unter Ausbildung eines Pentazyklus (**f**). Durch die Deprotonierung desamins bildet sich der Palladium(II)-Amid-Komplex und der Ring öffnet sich durch die Verdrängung der Thiolatgruppe (**g'**). Die anschließende reduktive Eliminierung verknüpft die beiden Benzo[*b*]thiophenfragmente über das Amin und der Palladium(0)-Komplex wird freigesetzt (**h'**). Die so erhaltene Verbindung, welche die beiden **Zyklen 3** und **4** miteinander verbindet, geht schließlich in den unteren Zyklus ein (**Zyklus 4**). Dieser Zyklus beschreibt eine typische palladiumkatalysierte C–S-Kreuzkupplung.^[80, 221-224] Als erstes kommt es zur oxidativen Addition in die Kohlenstoff–Brom-Bindung (**i'**). Dann folgt die

intramolekulare Substitution des an dem Palladium(II) gebundenen Bromids durch die Thiolatgruppe am gleichen System (**j'**). Abschließend bildet sich durch die ringschließende reduktive Eliminierung das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9** (**k'**).

Ein energetischer Vergleich der beiden Regioisomere **8a** und **9a** anhand der durch quantenchemische Rechnung ermittelten Gesamtenergien (B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (Toluol)) zeigt eine kleine Energiedifferenz von $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin ist dabei das thermodynamisch günstigere Regioisomer. Darüber hinaus gelang die Geometrieoptimierung einiger Zwischenstufen der gezeigten Katalysezyklen. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Abbildung 44 in einen Rahmen zu den Edukten und Produkten gesetzt.

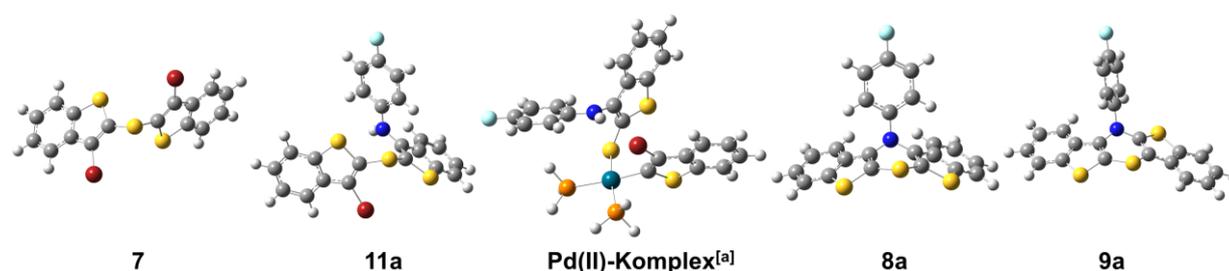


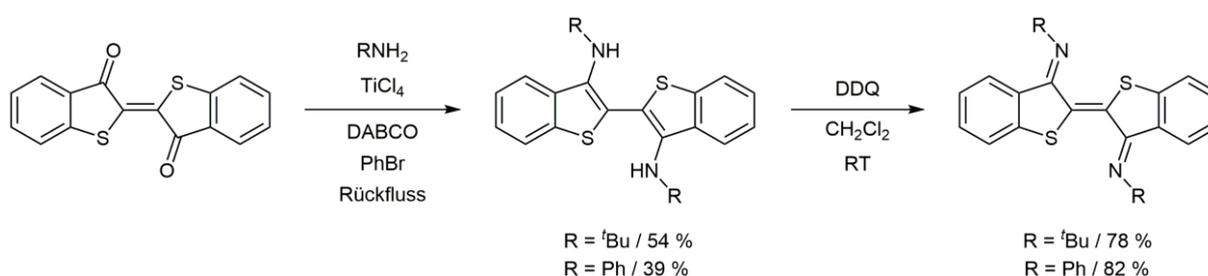
Abbildung 44. Geometrieoptimierte Strukturen des Edukts, der Zwischenstufe, eines Palladium(II)-Komplexes (Produkt einer oxidativen Addition in die C–S-Bindung) und der beiden Produkte (B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (Toluol)); [a] B3LYP/6-311++G(d,p)/LANL2DZ).

Besonders herausgestellt wird an dieser Stelle die berechnete Minimumstruktur des aus der oxidativen Addition in die C–S-Bindung entstandenen quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplexes (Abbildung 44). Zur Vereinfachung der Rechnung wurde der DPPF-Ligand durch zwei Monophosphan-Liganden ersetzt. Dieser Komplex bildet die Grundlage für den oben beschriebenen Mechanismus und ist daher von besonderer Bedeutung. Eine Geometrieoptimierung des konkurrierenden Produkts der oxidativen Addition in die Kohlenstoff–Brom-Bindung führte trotz mehrfach veränderter Ausgangslage und dem Ausprobieren mehrerer Basissätze zu keiner vergleichbaren Minimumstruktur. Daher kann auch kein Vergleich bezüglich der Energien getroffen werden.

3.2.2.4. Weitere Nebenprodukte der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinsynthese

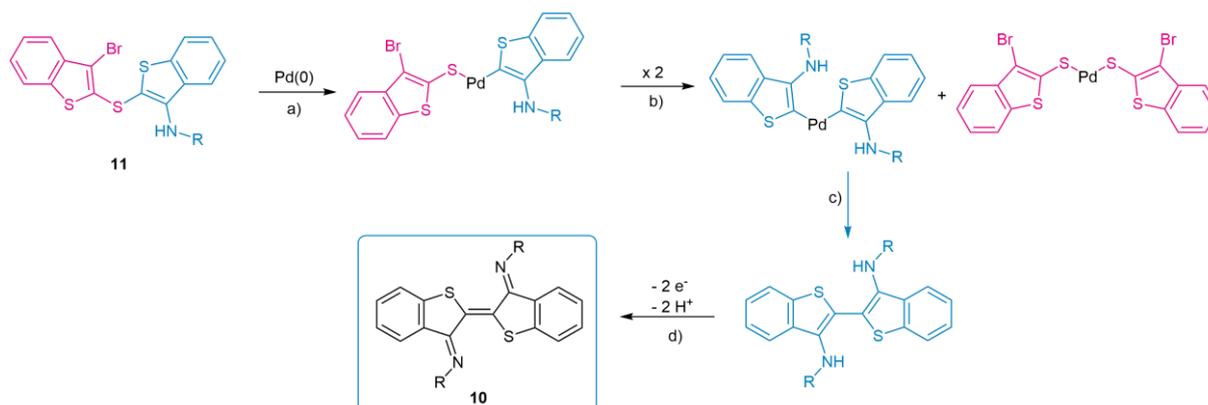
In Kapitel 3.2.2.1. wurde gezeigt, dass bei der Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingung weitere Nebenprodukte entstehen können. Diese sollen nun im Einzelnen vorgestellt werden.

Derivate des Thioindigodiimin wie **10a** bilden sich in geringen Mengen unter Verwendung der ursprünglichen Reaktionsbedingungen (Schema 30). Sie können gemäß Literatur über eine durch Titan(V)chlorid unterstützte Kondensationsreaktion eines Amins mit Thioindigo und anschließender Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) dargestellt werden (Schema 35). Dabei gelang es *Boice et al.* zwei Derivate dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren.^[207]



Schema 35. Literatursynthese der Thioindigodiiminderivate.^[207]

Zudem wurde bereits gezeigt (Abbildung 43), dass sich die Thioindigodiimine auch aus dem Intermediat **11** bilden können. Mechanistisch lässt sich dies über eine palladiumkatalysierte Homokupplung erklären (Schema 36).^[225]

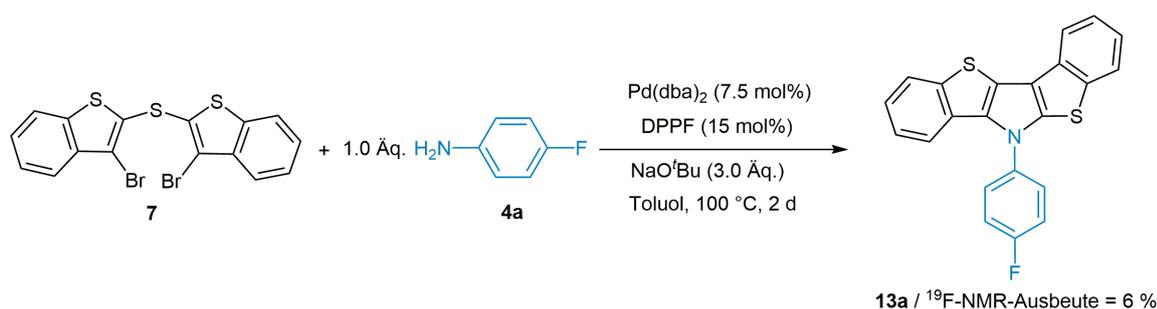


Schema 36. Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung des Thioindigodiimins **10**.

Ausgehend von Verbindung **11** erfolgt die oxidative Addition der C–S-Bindung (a). Anschließend kann es zum Ligandenaustausch zwischen zwei auf diese Weise gebildeten Palladium(II)-Komplexe kommen (b). Die reduktive Eliminierung vollendet die Homokupplung der beiden Fragmente zum entsprechenden Thioindigodiamin (c). Es gelang

diese Diaminzwischenstufe durch ^1H -NMR-Spektroskopie und hochaufgelöste Massenspektrometrie nachzuweisen. Durch Oxidation kann sich schließlich das Thioindigodiamin zum Thioindigodiimin umwandeln (**d**).

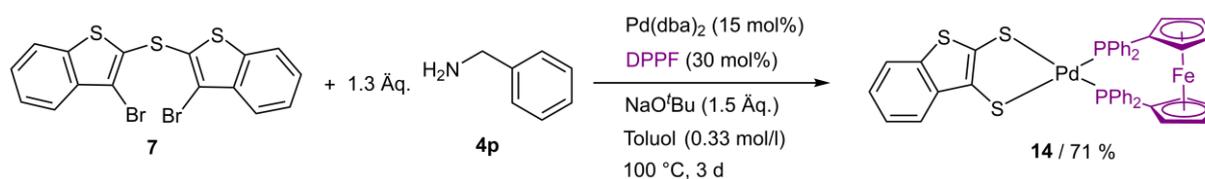
Als weiteres Nebenprodukt der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinsynthese konnte das *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]pyrrol **13a** als Hauptverbindung (87 %) einer Mischung mit einer nicht aufgeklärten Verbindung (13 %) aus den Rohprodukten einer Vielzahl von Ansätzen isoliert werden (Schema 37).



Schema 37. Nebenprodukt: *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]pyrrol **13a**.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie gab eindeutige Hinweise darauf (Kapitel 3.2.4.3.), dass es sich bei **13a** um das entsprechende *syn-anti* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothienopyrrol handelt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum in Toluol- d_8 konnte für **13a** eine chemische Verschiebung δ von -112.6 bestimmt werden. Diese Verbindung ist also eines der Nebenprodukte, die bei der ^{19}F -NMR-Reaktionskontrolle detektiert wurden (Abbildung 40). Die nicht aufgeklärte Verbindung zeigt eine chemische Verschiebung δ von -111.5 und wurde somit nicht bei der ^{19}F -NMR-Reaktionskontrolle detektiert, daher liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sich diese unbekannte Verbindung ausgehend von **13a** bildet. Als Triebkraft für die Bildung von **13a** kann die Ausbildung eines durchgehenden aromatischen pentazyklischen Systems angesehen werden.

Das letzte isolierte Nebenprodukt (**14**) bildet sich aus dem Edukt **7** und dem eingesetzten Palladium(0)-Komplex. Es wurde beim Versuch der Darstellung des *syn-syn* *N*-Benzylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazins erhalten (Schema 38).



Schema 38. Synthese des Palladium(II)-Komplex **14** (kein Umsatz zum *N*-Benzylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin).

Unter den in Schema 38 gezeigten Reaktionsbedingungen wurde das gewünschte Produkt nicht gebildet, stattdessen wurde der Palladium(II)-Komplex **14** isoliert. Die Summenformel der vorgeschlagenen Struktur von **14** konnte mit hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt werden. Es gelang zudem grüne Kristalle der Verbindung **14**, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind, zu erhalten. Dabei konnte die Struktur des gezeigten Palladium(II)-Komplexes einwandfrei bewiesen werden (Abbildung 45). Da bei der Strukturlösung nach Zuweisung der für die Verbindung benötigten Atompositionen noch eine hohe Restelektronendichte vorhanden ist, kann kein endgültiges Strukturmodell angefertigt werden. Die hohe Restelektronendichte kann nicht eindeutig den eingesetzten Lösungsmitteln zugeordnet werden, weil sich die entsprechenden Atompositionen auf speziellen Lagen befinden.

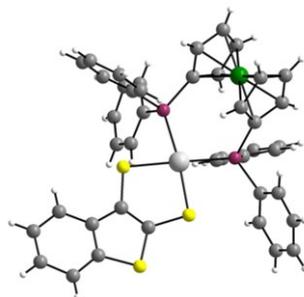


Abbildung 45. Ausschnitt aus der asymmetrischen Einheit von **14**.

Der Palladium(II)-Komplex **14** ist in den Rohproduktmischungen aller *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine mittels MALDI-Massenspektrometrie nachweisbar und daher stets ein Nebenprodukt der Synthese wobei die Menge variiert. Um zu überprüfen, wie sich dieses markante Nebenprodukt bildet, wurde ein Ansatz unter den ursprünglichen Reaktionsbedingungen jedoch ohne Zugabe eines Amins durchgeführt. Dabei konnte mittels MALDI-Massenspektrometrie des Rohproduktes gezeigt werden, dass sich die Verbindung **14** nur aus dem Edukt **7** und dem eingesetzten Palladiumkatalysator bildet. Daher ist die Bildung von **14** unabhängig von dem eingesetzten Amin und zudem ist die Darstellung mechanistisch über mehrere aufeinanderfolgende Homokupplungen denkbar.

3.2.2.5. Optimierungsstudie der Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

Die bisher verwendeten Reaktionsbedingungen eignen sich nicht für eine effiziente Synthese der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine. Vor allem die Bildung der zahlreichen Nebenprodukte stellt ein Problem dar, weil sie wie im Falle des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins mit hohem Aufwand vom gewünschten Produkt getrennt werden müssen und zudem die Ausbeute verringern. Daher wurde eine Optimierungsstudie mit dem Ziel durchgeführt die Einflussgrößen der Nebenproduktbildung aufzudecken und eine chemoselektive Synthese der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine zu etablieren. Die ^{19}F -NMR-Spektroskopie kam erneut zur verlässlichen Reaktionskontrolle zum Einsatz. Daher wurde für die gesamte Studie 4-Fluoranilin (**4a**) verwendet.

Als Erstes wurde die eingesetzte Menge an 4-Fluoranilin (**4a**) betrachtet. Für die ursprüngliche Synthese wurden 1.3 Äquivalente eingesetzt während für die Studie zur Betrachtung des zeitlichen Umsatzes 1.0 Äquivalente zum Einsatz kamen (Kapitel 3.2.2.1.^[226]). Für den Fall, dass 1.3 Äquivalente eingesetzt wurden, wird für die Integration des ^{19}F -NMR-Spektrums das Gesamtintegral gleich 1.30 gesetzt. Dabei gilt die Annahme, dass aufgrund der limitierenden Menge des Edukts **7** trotzdem nur ein Anteil von 1.00 des Gesamtintegrals an **4a** eine Reaktion eingehen kann und der Anteil von 0.30 als Überschuss zurückbleibt. Das Ergebnis zeigt, dass stets ein Anteil der sogar größer ist als 0.30 an 4-Fluoranilin (**4a**) zurückbleibt. Dies ist in Tabelle 7 dargestellt, Eintrag 2, 7, 8, 9 und 10.

Tabelle 7. Optimierung der Menge von Amin **4a**, des Lösungsmittels und Temperatur (Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol **7**, 7.5 mol% Pd(dba)₂, 15 mol% DPPF, 3.0 Äq. NaO^tBu, $t = 2$ d; [a] $t = 3$ d).

Eintrag	Äq. 4a	LM (Temperatur)	<i>syn-syn</i> 8a	<i>syn-anti</i> 9a	Anilin 4a
1	1.0	Toluol (100 °C)	60 %	10 %	3 %
2	1.3	Toluol (100 °C)	41 %	14 %	58 %
3	1.0	Toluol (110 °C)	62 %	9 %	4 %
4	1.0	Xylol (130 °C)	48 %	16 %	14 %
5	1.0	Xylol (140 °C)	48 %	15 %	12 %
6	1.0	Mesitylen (160 °C) ^[a]	34 %	18 %	14 %
7	1.3	Mesitylen (160 °C) ^[a]	18 %	18 %	48 %
8	1.5	Mesitylen (160 °C) ^[a]	11 %	19 %	85 %
9	1.75	Mesitylen (160 °C)	14 %	17 %	98 %
10	2.0	Mesitylen (160 °C)	12 %	16 %	137 %

Es zeigte sich zudem, dass die Verwendung einer erhöhten Menge an 4-Fluoranilin (**4a**) zu signifikanten Einbußen der Ausbeute des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** führt

(Tabelle 7, Eintrag 2). Im Gegensatz dazu steigt der Umsatz des *syn-anti* Regioisomers **9a** an. Das Amin kann als Ligand durch Koordination an das Palladium die Elektronik der Komplexe beeinflussen und damit die Reaktivität verändern.^[188] Je größer der eingesetzte Überschuss an **4a** wird desto mehr potentielle Liganden sind dauerhaft im System, welche nicht umgesetzt werden können.

Als Nächstes wurde der Einfluss der Temperatur getestet. Eine leichte Temperaturerhöhung von 100 auf 110 °C hat aufgrund der vergleichsweise kleinen Energieänderung keinen Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion bei der festgelegten Reaktionszeit (Tabelle 7, Eintrag 1 und 3). Für eine signifikante Erhöhung der Temperatur mussten die höhersiedenden nahverwandten Lösungsmittel des Toluols, Xylol und Mesitylen, eingesetzt werden. Bei höheren Temperaturen steigt der Anteil des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a** deutlich an und die Menge des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** sinkt. Bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C in Mesitylen wurde eine Ausbeute von 34 % für **8a** und eine Ausbeute von 18 % für **9a** ermittelt (Tabelle 7, Eintrag 6). Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Reaktion zur Bildung des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a** thermodynamisch kontrolliert abläuft. Diese Schlussfolgerung kann durch die angefertigten quantenchemischen Rechnungen untermauert werden, welche das *syn-anti* Regioisomer **9a** als das thermodynamisch stabilere Produkt identifizierten. Außerdem kann durch die Kombination einer hohen Reaktionstemperatur (160 °C) und einer erhöhten Menge an 4-Fluoranilin (**4a**) das Isomerenverhältnis umgedreht werden, sodass das *syn-anti* Regioisomer **9a** das Hauptprodukt der Synthese ist (Tabelle 7, Einträge 7 – 10). Dies gelingt primär durch die Unterdrückung der Bildung des *syn-syn* Regioisomers **8a**. Die Ausbeute des *syn-anti* Regioisomer **9a** kann durch eine weitere Temperaturerhöhung beziehungsweise eine größere Menge an **4a** nicht weiter gesteigert werden.

Daraufhin wurde die eingesetzte Menge an Katalysator optimiert (Tabelle 8, Einträge 1 – 3). Es stellte sich heraus, dass die ursprünglich eingesetzte Menge von 7.5 mol% Palladium(dibenzylidenaceton) und 15 mol% DPPF das beste Ergebnis liefert. Wird die halbe Menge an Katalysator eingesetzt, so sinkt der Umsatz des gewünschten Produkts. Die doppelte Menge an Katalysator führt hingegen ebenfalls zu keiner besseren Ausbeute, weil sich aus der Verbindung **8a** der Palladium-Komplex **12a** bildet (17 %) (Schema 33). Das heißt, dass durch die höhere Katalysatormenge 17 % des Produktes **8a** verloren gehen. Der positive Effekt einer höheren Katalysatormenge muss demnach gegen den potentiellen Verlust verrechnet werden.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 8. Optimierung der eingesetzten Base und des eingesetzten Liganden (Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol **7**, 7.5 mol% Pd(dba)₂, T = 100 °C, Toluol, t = 2 d, 1.0 Äq. 4-Fluoranilin (**4a**); [a] 3.75 mol% Pd(dba)₂, [b] 15 mol% Pd(dba)₂, t = 3 d).

Eintrag	Base (3.0 Äq.)	Ligand	<i>syn-syn</i> 8a	<i>syn-anti</i> 9	Anilin 4a
1	NaO ^t Bu	DPPF (15 mol%)	60 %	10 %	3 %
2	NaO ^t Bu	DPPF (7.5 mol%) ^[a]	52 %	8 %	24 %
3	NaO ^t Bu	DPPF (30 mol%) ^[b]	50 %	8 %	2 %
4	Cs ₂ CO ₃	DPPF (15 mol%)	49 %	-	5 %
5	NaO ^t Bu	BINAP (15 mol%)	33 %	8 %	25 %
6	NaO ^t Bu	DTBPF (15 mol%)	17 %	1 %	33 %
7	NaO ^t Bu	DCPF (15 mol%)	83 %	1 %	7 %
8	Cs ₂ CO ₃	DCPF (15 mol%)	77 %	-	10 %
9	NaO ^t Bu	DCIPF (15 mol%)	-	-	91 %
10	NaO ^t Bu	DavePhos (15 mol%)	1 %	-	82 %
11	NaO ^t Bu	XantPhos (15 mol%)	8 %	4 %	42 %
12	LHMDS	DPPF (15 mol%)	16 %	7 %	2 %

Die Deprotonierung durch die Base ist ein wichtiger Schritt der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung. Daher wurden zwei sehr unterschiedliche, jedoch für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung häufig verwendeten Basen getestet. Cäsiumcarbonat ist im Vergleich zum vorher verwendeten Natrium-*tert*-butoxid weniger sterisch anspruchsvoll und weniger basisch. Wird dieses als Base eingesetzt, so kommt es zu keiner Bildung des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a**. Die Ausbeute des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** ist mit 49 % eher moderat (Tabelle 8, Eintrag 4). Der Grund hierfür ist die Bildung von zahlreichen Nebenprodukten, deren Anteil am Gesamtintegral im aufgenommenen ¹⁹F-NMR-Spektrum jedoch jeweils sehr gering ist (1 – 2 %). Daher ist fraglich, ob die unterdrückte Bildung des *syn-anti* Regioisomers **9a** einen Vorteil bringt, wenn gleichzeitig die Anzahl an anderen Nebenprodukten signifikant steigt. Wird nun eine stärkere und sterisch anspruchsvollere Base wie Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LHMDS) eingesetzt (Eintrag 12), dann bringt dieser Tausch auch keinen Vorteil, die Ausbeute von **8a** und **9a** sinkt rapide ab und es bilden sich noch mehr Nebenprodukte.

Abschließend wurden verschiedene zweizählige Liganden getestet. Der Ligand BINAP liefert im Vergleich zu DPPF deutlich schlechtere Ausbeuten und führt zu keiner Verbesserung der Selektivität bezüglich **8a** (Tabelle 8, Eintrag 5). Die beiden Liganden 2-Dicyclohexylphosphano-2'-(*N,N*-dimethylamino)biphenyl (DavePhos) und 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen (XantPhos) führen ebenfalls zu

unbefriedigenden Ausbeuten von **8a** (Tabelle 8, Einträge 10 – 11). Die Verwendung von 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphano)ferrocen (DCPF) führte zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** auf 83 % bei zusätzlich hoher Selektivität (Tabelle 8, Eintrag 7). Das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9a** kann lediglich mit einem Anteil von 1 % am Gesamtintegral im ¹⁹F-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Um den Grund für dieses Phänomen zu finden, wird eine Gegenüberstellung von DCPF und DPPF hinsichtlich ihrer *Tolman*-Kegelwinkel vorgenommen.^[226] Dies gelingt nur unter Zuhilfenahme der vergleichbaren Liganden Triphenylphosphan und Tricyclohexylphosphan, weil die Werte für DCPF und DPPF nicht in der Literatur aufgeführt werden. Dabei zeigt sich, dass das Tricyclohexylphosphan und damit das DCPF sterisch anspruchsvoller ist als das Triphenylphosphan und das vergleichbare DPPF.^[226] Darüber hinaus ist DCPF ein deutlich besserer Elektronendonator als DPPF. Diese Eigenschaften beeinflussen beide die Geschwindigkeit der oxidativen Addition und damit den geschwindigkeitsbestimmende Schritt der *Buchwald-Hartwig*-Kupplung.^[187] Um Herauszufinden, welcher Faktor die entscheidende Steigerung der Ausbeute des *syn-syn* Regioisomers **8a** beeinflusst bzw. die Bildung des in diesem Falle ungewollten Nebenproduktes **9a** unterdrückt, werden im Folgenden die Liganden 1,1'-Bis(di-*tert*-butylphosphano)ferrocen (DTBPF) und 1,1'-Bis(dichlorphosphano)ferrocen (DCIPF) hinsichtlich ihres Einflusses über den sterischen Anspruch bzw. ihre Donorstärke untersucht. Zuvor wurden durch den Wechsel von DPPF zu DCPF beide Faktoren erhöht.

Ein Wechsel zu DTBPF erhöht den sterischen Anspruch weiter bei nahezu gleichbleibender Donorstärke im Vergleich zu DCPF. Die Ausbeute von **9a** bleibt mit 1 % gleich gering, aber die Ausbeute von **8a** sinkt erheblich auf 17 % herab (Tabelle 8, Eintrag 6). Es bleibt zudem vergleichbar viel nicht umgesetztes 4-Fluoranilin (**4a**) zurück. Dies könnte bedeuten, dass nicht der sterische Anspruch des Liganden die Bildung von **9a** unterdrückt, sondern die höhere Donorstärke die Bildung von **8a** beschleunigt. Wäre der sterische Effekt entscheidend, dann dürfte sich **9a** bei der Verwendung von DTBPF nicht mehr bilden. Die Verwendung des im Vergleich zu DPPF sterisch weniger anspruchsvollen und elektronenärmeren Liganden DCIPF sollten zeigen, ob die Reaktion in die entgegengesetzte Richtung gesteuert werden kann und somit das *syn-anti* BBTT **9a** das Hauptprodukt werden könnte (Tabelle 8, Eintrag 9). Bei diesem Experiment kam es jedoch zu keiner BBTT-Bildung. Dabei bildete sich aber eine bereits vorher im ¹⁹F-NMR-Spektrum detektierte Verbindung ($\delta -117.4$). Diese Verbindung konnte nicht isoliert werden, es handelt dabei vermutlich um das Produkt einer direkten Reaktion des 4-Fluoranilins (**4a**) mit der eingesetzten Base Natrium-*tert*-butoxid. Eine Reaktion mit dem

Palladium-Katalysator kann ausgeschlossen werden, weil die Betrachtung des Zeit-Umsatz-Diagramms (Abbildung 40) zeigte, dass die gesamte eingesetzte Katalysatormenge an Verbindung **12a** gebunden ist. Dennoch konnten zum gleichen Zeitpunkt 10 % des unbekanntes Salzes ($\delta -117.4$) im ^{19}F -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Abschließend kann festgestellt werden, dass der Ligand DCPF am besten für eine selektive Synthese des *syn-syn* BBTTs **8a** geeignet ist.

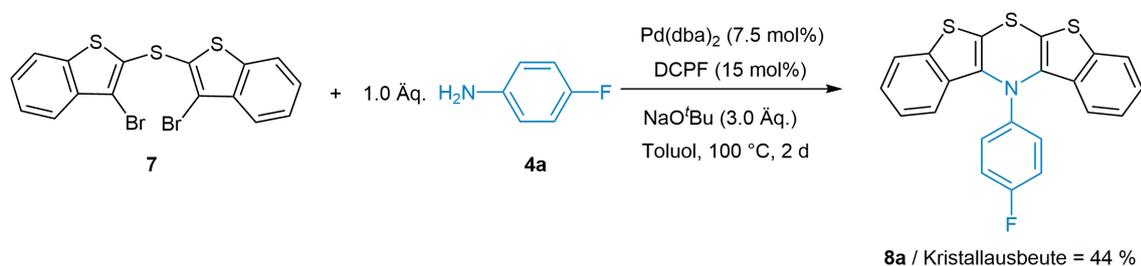
Tabelle 9. Die besten Reaktionsbedingungen für eine hohe Gesamtausbeute an beiden Regioisomeren und für die selektive Synthese des *syn-syn* BBTTs.

Eintrag	Base (3.0 Äq.)	Ligand	<i>syn-syn</i> 8a	<i>syn-anti</i> 9	Anilin 4a
1	NaO ^t Bu	DPPF (15 mol%)	60 %	10 %	3 %
2	NaO ^t Bu	DCPF (15 mol%)	83 %	1 %	7 %
3	Cs ₂ CO ₃	DCPF (15 mol%)	77 %	-	10 %

Tabelle 9 fasst die besten Reaktionsbedingung hinsichtlich der Selektivität und der Gesamtausbeute zusammen. Es zeigt sich, dass die Kombination von DCPF und Cäsiumcarbonat (Tabelle 9, Eintrag 3) im Vergleich zu der Verwendung von DCPF und Natrium-*tert*-butoxid (Eintrag 2) zu einer leicht geringeren Ausbeute von **8a** und zu keiner nachweisbaren Bildung von **9a** führt. Es wurde demnach unter diesen Reaktionsbedingungen die höchste Selektivität bezüglich des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** erreicht.

3.2.2.6. Selektive Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

Für die selektive Synthese weiterer Derivate des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins wurde auf Basis der Informationen aus der Optimierungsstudie der Ligand DCPF anstatt des DPPF-Liganden gewählt, aber weiterhin die Base Natrium-*tert*-butoxid eingesetzt. Es wurde darauf verzichtet die Base Natrium-*tert*-butoxid durch die Base Cäsiumcarbonat zu ersetzen, weil die vollständig selektiv ablaufende Synthese des *syn-syn* Regioisomers **8** unter Verwendung des Cäsiumcarbonats nicht den Verlust an Ausbeute rechtfertigt (77 vs. 83 %). Darüber hinaus zeigte sich, dass sich die vergleichbar sehr geringe Menge des gebildeten *syn-anti* Regioisomers **9** in der Praxis leicht bei der Reinigung abtrennen lässt. In Schema 39 sind die optimierten Reaktionsbedingungen gezeigt.

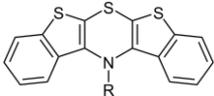


Schema 39. Optimierte Reaktionsbedingungen zur selektiven Synthese der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine am Beispiel der Verbindung **8a** illustriert.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Synthese einiger ausgewählter Beispiele wiederholt. In allen Fällen gelang es das Produkt frei von Nebenprodukten zu isolieren. Des Weiteren wurden neue Derivate dargestellt, um die elektronischen und sterischen Einflüsse der unterschiedlichen Gruppen in Abhängigkeit ihrer Position (*ortho*, *meta* und *para*) am *N*-Arylsubstituenten auf die elektronischen Eigenschaften des entsprechend gebildeten *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins zu untersuchen. In Tabelle 10 sind die Ausbeuten dieser Derivate nach deren Umkristallisation gezeigt.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 10. Ausbeuten der selektiven Synthese der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (Reaktionsbedingungen wie in Schema 39 gezeigt).

	Nr.	Ausbeute / %
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	8a	44
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	8d	36
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	8e	34
R = C ₆ H ₅	8f	34
R = <i>p</i> -BrC ₆ H ₄	8h	16
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	8j	29
R = <i>m</i> -MeC ₆ H ₄	8k	30
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m	33

3.2.3. Strukturaufklärung der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine3.2.3.1. NMR-spektroskopische Untersuchung des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8e**

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine wurden mithilfe der Elementaranalyse und der hochaufgelösten Massenspektrometrie in ihrer erwarteten Summenformel bestätigt. Ihr struktureller Aufbau wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Einkristallstrukturanalyse gelang es die molekulare Struktur einwandfrei zu beweisen und die räumliche Orientierung zu diskutieren.

Im Folgenden soll beispielhaft am *N*-(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin **8e** die Strukturaufklärung anhand der aufgenommenen NMR-Spektren demonstriert werden. Für die Zuordnung der Signale wurden 2-dimensionale NMR-Methoden sowie die Ergebnisse der Inkrementrechnung falls notwendig miteinbezogen, jedoch ist die Strukturklasse durch die Einkristallstrukturanalyse der Derivate **8a**, **8d**, **8g** und **8m** eindeutig aufgeklärt. Da das Molekül **8e** entlang einer gedachten Achse, welche zwischen dem Stickstoff- und dem Schwefelatom entlang verläuft, gespiegelt werden kann, reduziert sich die Anzahl der Signale im NMR-Spektrum um die Hälfte. In Abbildung 46 ist ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **8e** gezeigt. Die Nummerierung erfolgt entsprechend der Nomenklatur.

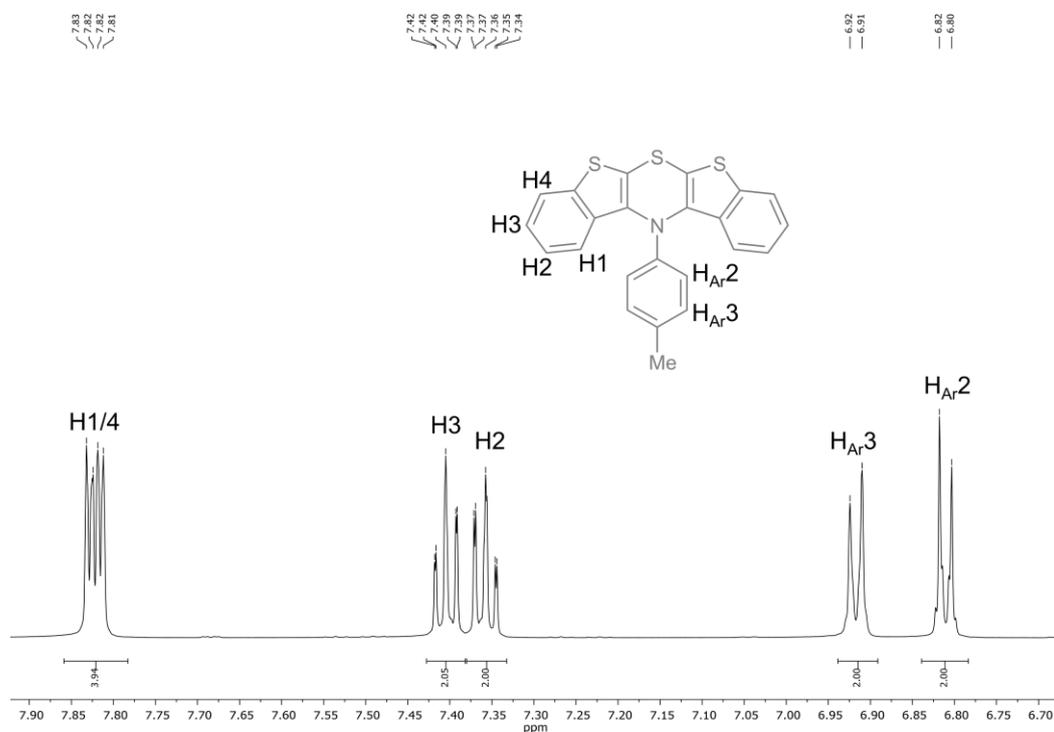


Abbildung 46. Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **8e** (600 MHz, THF-d_8 , RT).

Bei den einzelnen Signalen im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums handelt es sich stets um Systeme höherer Ordnung, weil neben den 3J -Kopplungen zu direkt benachbarten Protonen auch weitreichendere Kopplungen zu anderen aromatischen Protonen auftreten. Dieser Sachverhalt zeigt sich zum einen in der zusätzlichen Signalaufspaltung wie sie an dem Multiplett, welches dem Proton $\text{H}_{\text{Ar}2}$ zugeordnet wird, beobachtet werden kann und zum anderen in dem scheinbaren Dublettsignal (AA'XX'-Spinsystem), welches durch das Proton in Position $\text{H}_{\text{Ar}3}$ hervorgerufen wird.

Das Auftreten dieses scheinbaren Dubletts wird durch die begrenzte Auflösung des NMR-Geräts bedingt. Daher wird dieses scheinbare Dublettsignal korrekterweise als Multiplett angegeben, genauso werden alle solche Signale höherer Ordnung im Folgenden als Multipletts bezeichnet. Zur eindeutigen Zuweisung der Signale wurde zusätzlich ein COSY-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 47).

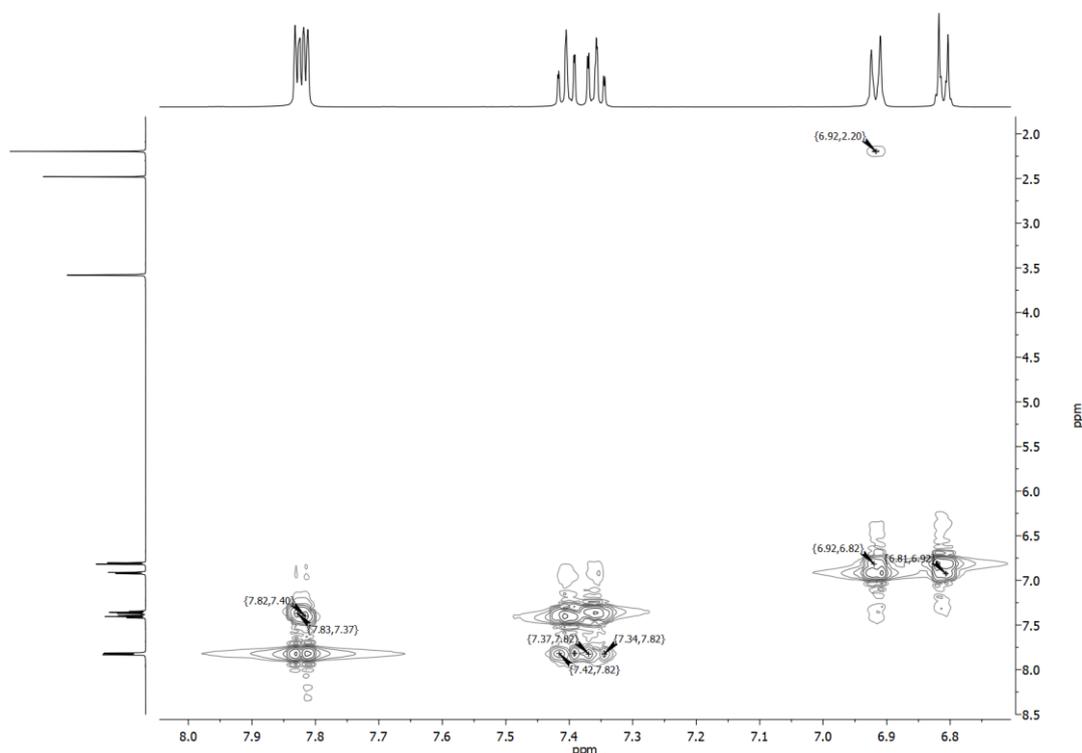


Abbildung 47. Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von **8e** (600 MHz, THF- d_8 , RT).

Das erste Signal, welches sich bei einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.80 – 7.85 befindet, ist ein Multiplett. Das Aufspaltungsmuster dieses Signals und das dazugehörige relative Integral von vier implizieren, dass dieses von jeweils zwei chemisch äquivalenten Protonen herrührt. Die zwei überlagerten Signale ähneln jeweils einem Dublett. Das heißt, dass beide Signalaufspaltungen primär durch eine 3J -Kopplung zu nur einem benachbarten Proton entstehen. Das zweidimensionale COSY-NMR-Spektrum bestätigt, dass die zwei chemisch

äquivalenten Protonen nicht miteinander koppeln. Aus den gesammelten Informationen lässt sich eindeutig schließen, dass die überlagerten Signale durch die Protonen in Position **H1** und **H4** entstehen. Die genaue Zuordnung wurde unter der begründeten Annahme getroffen, dass die Nähe zum Stickstoffatom eine höhere Tieffeldverschiebung des Signals des Protons in Position **H1** induziert. Es folgen zwei nah benachbarte Multipletts mit einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.38 – 7.42 bzw. 7.34 – 7.38 und einem relativen Integral von jeweils zwei. Unter Zuhilfenahme des zweidimensionalen COSY-NMR-Spektrums kann eine 3J -Kopplung des ersten Signals (δ 7.38 – 7.42) zum Proton in Position **H4** und eine 3J -Kopplung des zweiten Signals (δ 7.34 – 7.38) zum Proton in Position **H1** ermittelt werden. Die Protonen, welche die beiden Signale erzeugen, sind demnach ebenfalls am Benzo[*b*]thiophen zu finden. Das tieffeldverschobenere Signal wird dem Proton **H3** zugeordnet, während das hochfeldverschobenere Signal dem Proton **H2** zugewiesen wird. Im aromatischen Bereich sind noch zwei weitere Multipletts mit einem ausgeprägten Dacheffekt deren Aufspaltungsmuster auf ein typisches AA'XX'-System hinweist zu finden. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei diesen Signalen um jene handelt, die durch die insgesamt vier Protonen am *N*-Tolylsubstituenten hervorgerufen werden. Das Multiplett, welches mehr tieffeldverschoben ist (δ 6.90 – 6.94), wird von dem Proton in Position **H_{Ph}3** in direkter Nachbarschaft zu der Methylgruppe erzeugt. Diese Zuordnung wird durch die sehr schwache 4J -Kopplung im COSY-NMR-Spektrum zu dem Singulett-Signal der drei Protonen an der Methylgruppe (δ 2.20) bestätigt. Dementsprechend wird das Multiplett bei einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 6.79 – 6.83 mit einem relativen Integral von zwei dem Proton in Position **H_{Ar}2** in der Nähe des Stickstoffatoms zugeordnet.

Für die detaillierte Auswertung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **8e** (Abbildung 48) wurde zum einen ein DEPT-135-Spektrum und zum anderen ein zweidimensionales HSQC-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 49). Ersteres erlaubt die generelle Lokalisierung der Methingruppen und letzteres ermöglicht die gewonnenen Erkenntnisse der ^1H -NMR-Auswertung für die genaue Zuordnung der Methingruppen zu verwenden.

3. Allgemeiner Teil

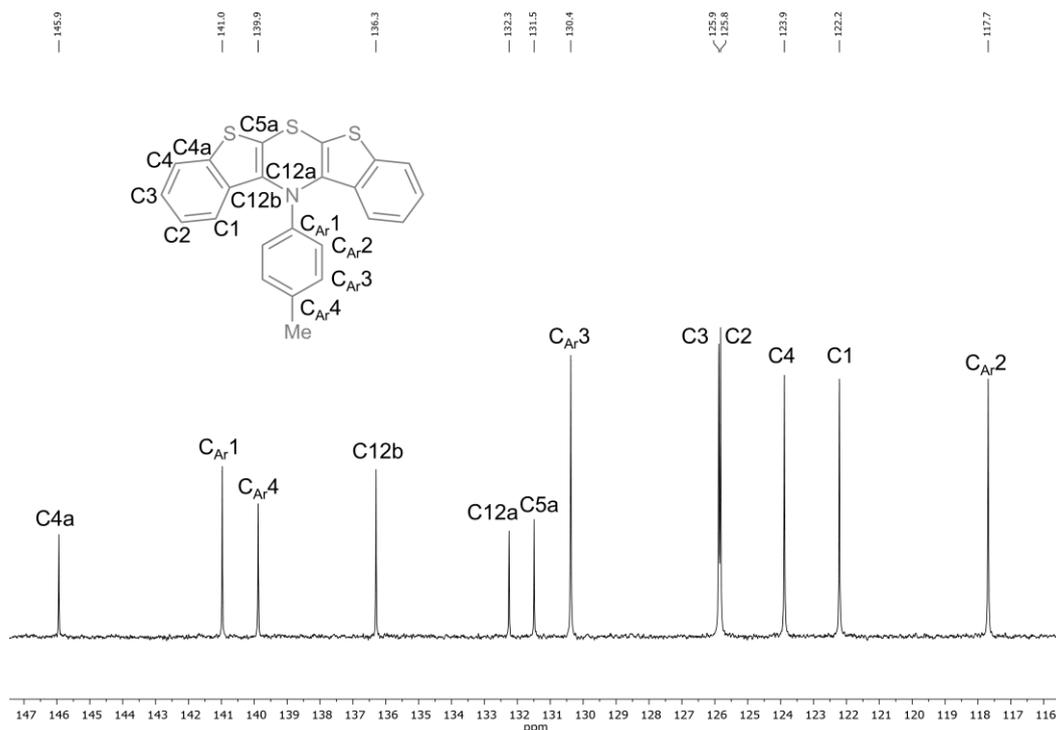


Abbildung 48. Aromatischer Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **8e** (75 MHz, THF-*d*₈, RT).

Die Zuordnung der Methin-Signale soll ausgehend vom dem am weitesten tieffeldverschobenen Signal bei δ 130.4 erfolgen. Im HSQC-Spektrum ist eine 2J -Kopplung des dazugehörigen Kohlenstoffkerns mit dem Proton in Position **H_{Ar}3** zu beobachten. Es handelt sich demnach um den Kohlenstoffkern **C_{Ar}3**. Die beiden beieinanderliegenden Signale bei δ 125.9 und 125.8 zeigen im HSQC-Spektrum eine Kopplung zu den Signalen der Protonen in Position **H3** und **H2**, welche in diesem Spektrum aufgrund der geringeren Auflösung des 300-MHz-Spektrometers stark überlagert sind und so als nur ein Signal zu erkennen sind. Die Kohlenstoffkerne lassen sich also nicht mit vollständiger Genauigkeit einer der beiden Positionen **C2** oder **C3** zuordnen. Es folgen zwei Signale bei δ 122.2 und 123.9 welche gemäß dem HSQC-Spektrum den Positionen **C1** und **C4** zugeordnet werden können. Erneut ist die genaue Zuordnung auf Basis des HSQC-Spektrums nicht möglich, weil die Signale der beiden chemisch unterschiedlichen Protonen an Position **H1** und **H4** magnetisch sehr ähnlich sind. Das Signal, welches mehr im Tieffeld liegt, wird dem Kohlenstoffkern **C4** zugeordnet. Folglich wird das andere Signal von dem Kern **C1** hervorgerufen. Das Signal bei δ 117.7 gehört demnach zum Kohlenstoffkern **C_{Ar}2**. Die deutliche Kopplung zum Protonensignal **H_{Ar}2** im HSQC-Spektrum untermauert dies.

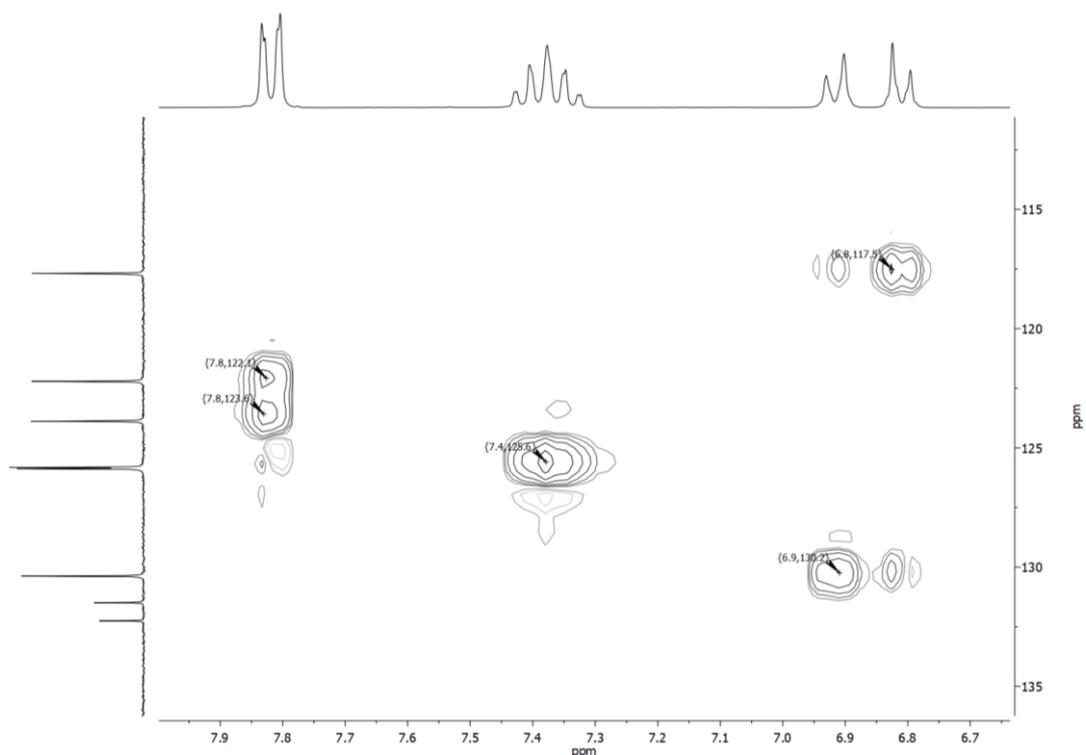


Abbildung 49. Ausschnitt des HSQC-NMR-Spektrums von **8e** (300/75 MHz, THF- d_8 , RT).

Bevor nun die Signale der quartären Kohlenstoffkerne zugeordnet werden, soll noch erwähnt werden, dass das Signal der Methylgruppe bei δ 20.7 liegt und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet wurde. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 145.9 lässt sich dem quartären Kohlenstoffkern **C4a** in direkter Nachbarschaft zum elektronennegativeren Schwefelatom des Thiophenfragments zuordnen. Ebenfalls weit in das Tieffeld verschoben ist das Signale des quartären Kohlenstoffkerns **CAr1**, welcher direkt mit dem elektronennegativeren Stickstoffatom verbunden ist. Sowohl das Stickstoffatom als auch das Schwefelatom ziehen Elektronendichte vom Kohlenstoffatom ab, was eine signifikante Entschirmung des Kerns bedingt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung δ von 139.9 lässt sich dem quartären Kohlenstoffkern **CAr4** an den die Methylgruppe gebunden ist zuordnen. Es folgen die beiden Kerne **C12b** und **C12a** mit einer chemischen Verschiebung δ von 136.3 und 132.3. Der am stärksten in Richtung Hochfeld verschobene quartäre Kohlenstoffkern ist der Position **C5a** zuzuordnen (δ 131.5).

3.2.3.2. NMR-spektroskopische Untersuchung am *ortho*-substituierten *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8j**

Die Substitution in der *ortho*-Position des *N*-Arylsubstituenten des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins beeinflusst nicht nur die NMR-Signale des *N*-Substituenten selbst, sondern auch die chemische Umgebung des gesamten Systems. Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Spiegelebene wird hiervon nicht beeinflusst, sodass die Signale der Protonen am Grundgerüst des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins weiterhin um die Hälfte reduziert werden. Der Grund hierfür ist, dass der *N*-Arylsubstituent in einer Ebene mit der S–N-Spiegelebene liegt. Der aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von *N*-(2-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8j**) ist in Abbildung 50 gezeigt.

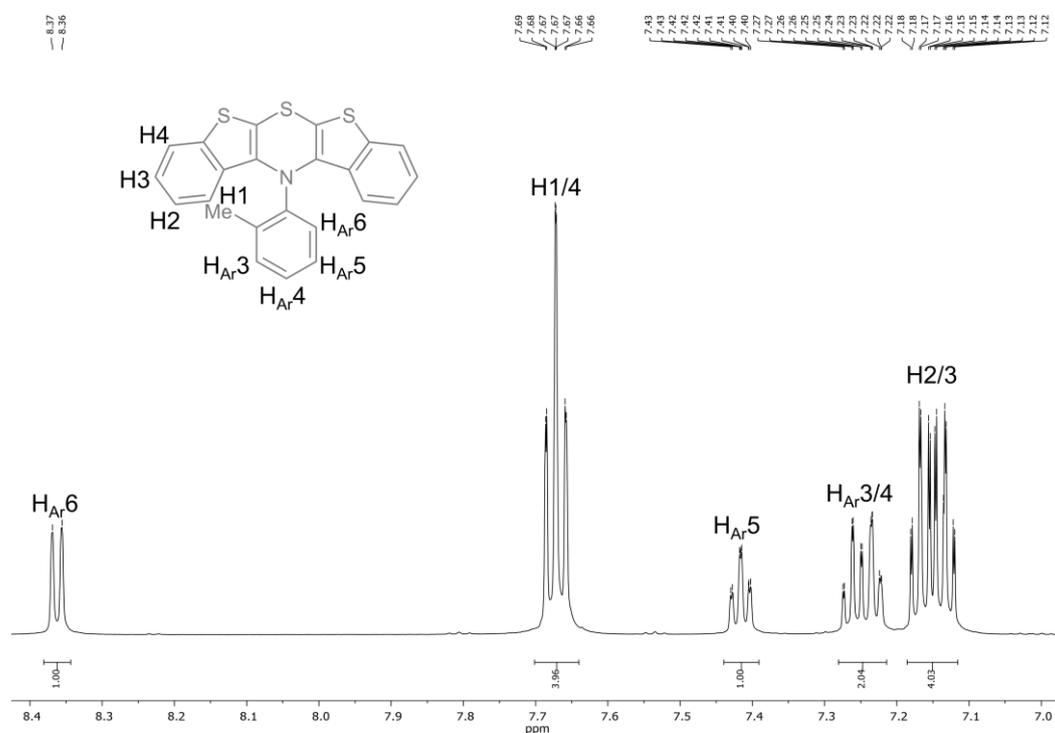


Abbildung 50. Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **8j** (600 MHz, THF- d_8 , RT).

Im Tieffeldbereich beginnt das Spektrum mit einem Multipllett bei einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 8.34 – 8.38 mit einem relativen Integral von eins. Das relative Integral dieses ABCD-Spin-Systems, sowie die durch die 3J -Kopplung hervorgerufene Aufspaltung, welche auflösungsbedingt einem Dublett ähnelt, weisen darauf hin, dass dieses Signal durch das Proton an Position **H_{Ar6}** hervorgerufen wird. Zudem spricht die direkte Nachbarschaft zum Stickstoffatom für die starke Tieffeldverschiebung des Signals. Das nächste Multipllett liegt im Bereich von δ 7.64 – 7.70 und hat ein relatives Integral von vier. Letzteres und vor allem das Aufspaltungsmuster weisen darauf hin, dass sich hier zwei Signale

überlagern. Interessanterweise konnte durch ein bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Aufspaltung dieses Signals in zwei Multipletts mit einem relativen Integral von jeweils zwei erreicht werden (Abbildung 51).

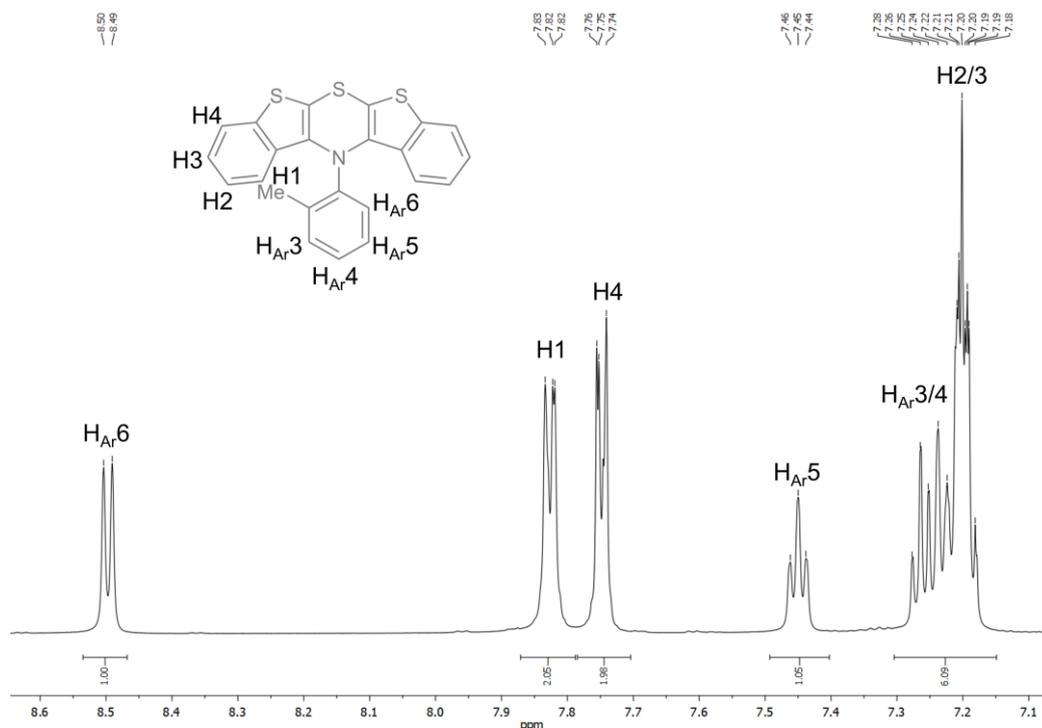


Abbildung 51. Aromatischer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **8j** (600 MHz, $\text{THF-}d_8$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Das Aufspaltungsmuster lässt eine Zuordnung dieser beiden Signale zu den Protonen in den Positionen **H1** und **H4** zu. Es folgt ein Multiplett mit einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.39 – 7.44 und einem relative Integral von eins. Das zweidimensionale COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 52) zeigt ein Kreuzsignal zwischen diesem Signal und dem Signal bei δ 8.34 – 8.38 des Protons an Position **HAr6**. Das Signal wird folglich von dem Proton in Position **HAr5** hervorgerufen.

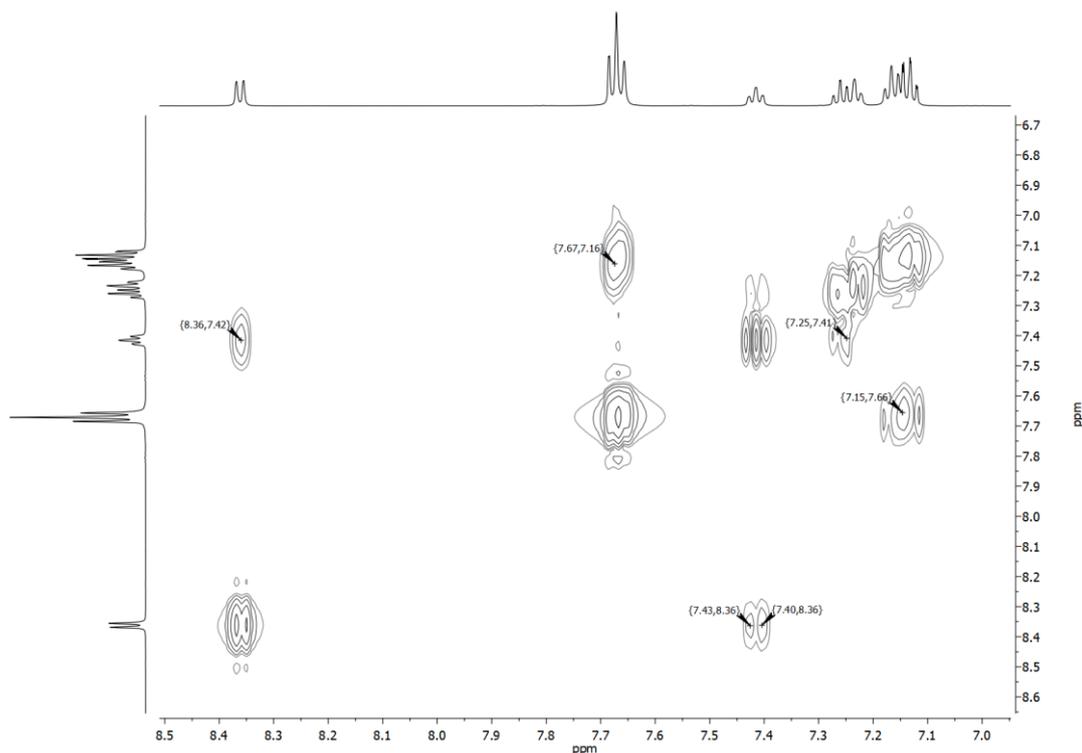


Abbildung 52. Ausschnitt des COSY-NMR-Spektrums von **8j** (600 MHz, THF-*d*₈, RT).

Die beiden Protonen, die das Multipllett bei δ 7.21 – 7.28 erzeugen, sind gemäß dem Kreuzsignal zum Signal bei δ 7.39 – 7.44 im COSY-NMR-Spektrum die zwei Protonen in Position **H_{Ar}4** und **H_{Ar}3**. Das letzte Multipllett im Bereich von δ 7.12 – 7.19 wird von den vier äußeren Protonen der Benzo[*b*]thiopheneinheit (**H2** und **H3**) erzeugt. Die Kreuzsignale im COSY-NMR-Spektrum weisen eindeutig darauf hin. Zu guter Letzt liegt das Singulett der drei Protonen der Methylgruppe, welches der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt wurde, bei einer chemischen Verschiebung δ von 2.70.

Bei der Diskussion des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 53) wird mit der Zuordnung der Methingruppen begonnen. Für die Identifikation dieser Signale wurde erneut ein DEPT-135-Spektrum aufgenommen. Anhand der Intensität der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich bereits qualitativ eine Aussage darüber treffen, dass die Signale bei δ 135.8, 133.4, 129.5 und 127.1 von den Kohlenstoffkernen am *N*-Arylsubstituenten hervorgerufen werden. Die Signale bei δ 125.1, 124.9, 123.5 und 122.6 werden demnach den Kohlenstoffkernen der Methingruppen des anellierten Benzo[*b*]thiophens zugeordnet. Das Signal bei δ 135.8 lässt sich aufgrund der hohen Tieffeldverschiebung hervorgerufen durch die Nachbarschaft zum Stickstoffatom dem Kohlenstoffkern **C_{Ar}6** zuordnen. Das nächste Signal, welches durch einen Kohlenstoffkern einer Methingruppe im *N*-Arylsubstituenten erzeugt wird, liegt bei δ 133.4 und sollte analog zu den Ergebnissen der Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums durch den Kern

C_{Ar5} in direkter Nachbarschaft zu C_{Ar6} erzeugt werden. Das am meisten in Richtung Hochfeld verschobene Signal, welches durch einen Kohlenstoffkern einer Methingruppe im *N*-Arylsubstituenten erzeugt wird, bei δ 127.1 wird dem Kern C_{Ar4} in *para*-Position zum Stickstoffatom zugeordnet. Dementsprechend gehört das Signal bei δ 129.5 zum Kohlenstoffkern C_{Ar3} . Die vier Signale der Methingruppen am Benzo[*b*]thiophen lassen sich entsprechend der Auswertung des $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrums von **8e** zuordnen. Das bedeutet, dass die beiden eng beieinanderliegenden Signale bei δ 125.1 und 124.9 von den Kernen **C1** und **C4** hervorgerufen werden und die Signale bei δ 122.6 und 123.5 von den Kernen **C2** und **C3**.

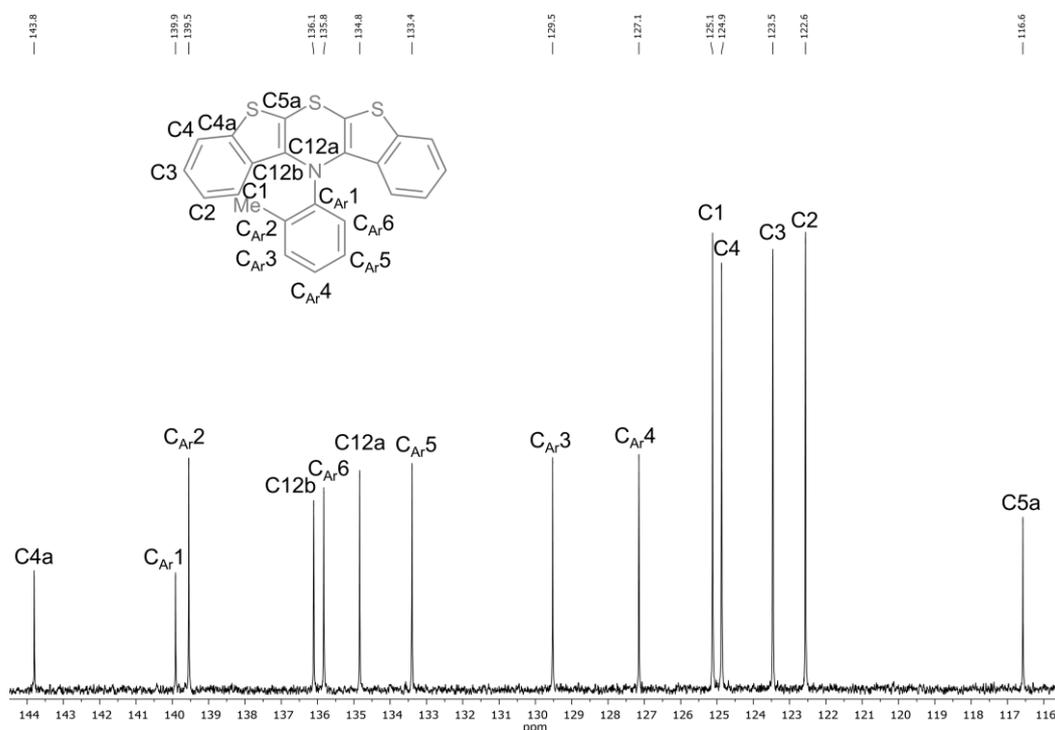


Abbildung 53. Aromatischer Bereich des $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrums von **8j** (150 MHz, THF-*d*₈, RT).

Bei den chemischen Verschiebungen der Signale der quartären Kohlenstoffkerne lassen sich im Vergleich zum $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **8e** einige Gemeinsamkeiten aber auch eine starke Veränderung beobachten. Diese starke Veränderung zeigt sich anhand des stark in Richtung Hochfeld verschobenen Signals bei δ 116.6, welches dem quartären Kohlenstoffkern **C5a**, welcher zwischen den Schwefelatomen des Thiazins und des Thiophens liegt, zu geordnet werden kann. Das entsprechende Signal der Verbindung **8e** liegt bei δ 131.5 (Abbildung 48). Bei vergleichbaren Dithieno[1,4]thiazinen ist dieses Signal mit einem Wert von δ 103.9 (**5**) sogar noch stärker hochfeldverschoben. Dies gibt bereits erste Hinweise auf eine stark

veränderte Struktur des *ortho*-substituierten *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8j** im Vergleich zu **8e** in Lösung.

Die anderen Signale zeigen keine ungewöhnlich großen Abweichungen. So liegen die Signale der quartären Kohlenstoffkerne an den Positionen **C4a**, **C_{Ar1}**, **C_{Ar2}**, **C12b** und **C12a** weiterhin im höheren Tieffeldbereich (δ 143.8, 139.9, 139.5, 136.1 und 134.8). Abschließend soll noch das nicht abgebildete Signal des Kohlenstoffkerns der Methylgruppe bei δ 18.7 erwähnt werden.

3.2.3.3. Kristallstrukturen der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Die Struktur der *N*-arylsubstituierten *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine wurde anhand von Einkristallstrukturanalysen der Einkristalle ausgewählter Derivate studiert. Dabei wurden insgesamt vier Kristallstrukturen generiert, die in Abbildung 54 gezeigt sind. Wie zu erkennen ist, befinden sich bei zwei der gezeigten Kristallstrukturen zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

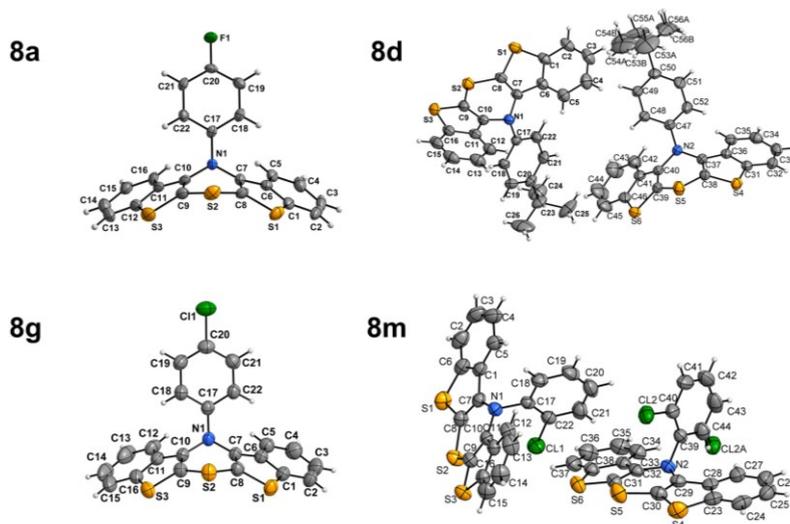


Abbildung 54. ORTEP-Darstellung der Kristallstrukturen der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine.

Für die vorliegende Diskussion und einen systemübergreifenden Vergleich mit den anderen Regioisomeren wurden aus den erhaltenen Geometrien drei Winkel bestimmt, die aussagekräftig die strukturellen Charakteristika beschreiben sollen. Eine Visualisierung dieser Winkel ist in Abbildung 55 gezeigt.

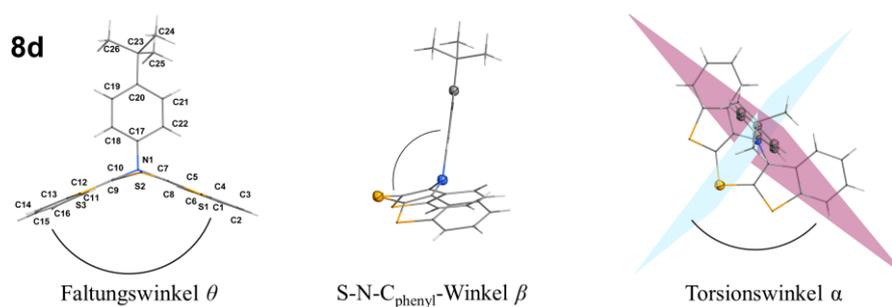


Abbildung 55. Illustration der drei Winkel am Beispiel von **8d**, die für die Besprechung der Kristallstrukturen verwendet werden.

Der erste charakteristische Winkel für anellierte 1,4-Thiazine ist der Faltungswinkel θ zwischen den zwei Benzo[*b*]thiophenebenen des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins. Je größer dieser Winkel, desto planarer wird die Schmetterlingsstruktur. Dieser Winkel ist entscheidend für die

elektronischen Eigenschaften des Thiazins, weil die Überlappung zwischen den freien Elektronenpaare des Stickstoff- und Schwefelatoms mit den aromatischen Systemen in Abhängigkeit von diesem Winkel größer oder kleiner werden kann. Davon direkt beeinflusst sind die elektrochemischen Potentiale, sowie die Absorptionseigenschaften des Moleküls, wie noch im Laufe dieser Arbeit gezeigt werden soll. Eng mit dem Faltungswinkel verknüpft ist die Konformation der Schmetterlingsstruktur. In Kapitel 3.1.4.1. wurden die beiden Konformationen *intra* und *extra* bereits erläutert. Es wurde gezeigt, dass mit der *extra*-Konformation ein kleinerer Faltungswinkel einhergeht. Entgegen der Intuition bedeutet dies, dass das Molekül stärker gefaltet ist. Umgekehrt sind anellierte 1,4-Thiazine in der *intra*-Konformation mit größeren Faltungswinkeln weniger stark gefaltet.

Für die genauere Beschreibung der vorliegenden Konformation wurden die zwei Winkel α und β konzipiert. Der β -Winkel ist der Winkel zwischen den drei Atomen Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff, wobei es sich bei dem letzteren Atom um das *N*-Kohlenstoffatom des Arylrests handelt. Die beiden anderen Atome Schwefel und Stickstoff gehören zum 1,4-Thiazin. Der β -Winkel beschreibt wie aufrecht der *N*-Arylsubstituent steht. Für *extra*-Konformationen zeichnete sich für die *syn-syn* Regioisomere in dieser Arbeit ein Wertebereich von ca. 111 – 134° ab. Bei den Regioisomeren in der *intra*-Konformation liegen die Werte um 170°. Der α -Winkel beschreibt schließlich die Torsion der Ebene des *N*-Arylsubstituenten entgegen der S–N-Spiegelebene. Die Werte dieser drei Winkel sind für die insgesamt sechs Moleküle der vier Kristallstrukturen der *syn-syn* BBTs in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11. Winkel bestimmt aus den Kristallstrukturen der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine.

Verbindung / R	Faltungswinkel $\theta / ^\circ$	Torsionswinkel $\alpha / ^\circ$	S–N–C _{Aryl} -Winkel $\beta / ^\circ$
8a / <i>p</i> -FC ₆ H ₄	125.8	88.9	120.6
8d / <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄ ^[a]	136.9	87.2	111.5
	131.8	81.3	115.0
8g ^[227] / <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	132.3	88.7	117.3
8m / <i>o</i> -ClC ₆ H ₄ ^[a]	165.0	0.5	131.6
	169.1	0.3	133.5

[a] Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit des Kristalls.

Zunächst sollen nur die drei strukturell ähnlichen *para*-substituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinderivate betrachtet werden. Dabei fällt auf, dass alle drei Derivate in der Kristallstruktur als *extra*-Konformere vorliegen. Der *N*-Arylsubstituent steht aufrecht vom Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüst wegzeigend mit variierenden β -Winkeln im Bereich von 111.5 – 120.6°. Die Ringebene des *N*-Arylsubstituenten steht beinahe orthogonal zu der S–

N-Spiegelebene. Die entsprechenden Werte für den α -Winkel variieren in einem Bereich von $81.3 - 88.9^\circ$. Dies ermöglicht eine Überlappung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem π -System des *N*-Substituenten. Die *extra*-Konformation führt des Weiteren zu einer erhöhten Faltung der Schmetterlingsstruktur des BBTs. Die Faltungswinkel variieren in einem Bereich von $125.8 - 136.9^\circ$ und sind damit vergleichbar mit dem Faltungswinkel von 132.6° des *N*-(4-Cyanophenyl)dithieno[1,4]thiazin.^[98] Obwohl sich die Konformationen demnach sehr ähneln sind die Hintergründe ihrer Entstehung wie im Folgenden gezeigt werden soll gänzlich verschieden.

Dass *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine im Kristall und damit im Festkörper in der *extra*-Konformation vorliegen erscheint zunächst ungewöhnlich. Der Grund dafür ist, dass *N*-arylsubstituierte Phenothiazine und Dithieno[1,4]thiazine nur dann die *extra*-Konformation im Kristall eingehen, wenn sich elektronenziehende Gruppen mit einem negativen mesomeren Effekt in der *para*-Position des *N*-Phenylsubstituenten befinden. So liegen zum Beispiel die *para*-cyano- und *para*-nitro-Derivate der *N*-arylsubstituierten Phenothiazine im Kristall in der *extra*-Konformation vor.^[228-230] Dies wird durch die Ausbildung eines energetisch günstigen Donor-Akzeptor-Systems begründet. Bei Gruppen in *para*-Position mit einem positiven induktiven oder einem positiven mesomeren Effekt, beziehungsweise im unsubstituierten Fall wird bei *N*-Arylphenothiazinen^[90, 231-235] und *N*-Aryldithieno[1,4]thiazinen^[99, 113] (Kapitel 3.1.3.) stets die *intra*-Konformation bevorzugt. Gleiches gilt für die Derivate mit einer *N*-Substitution mit anderen Arylen wie Naphthalin.^[236] Bei der Einführung von Gruppen mit einem starken negativen induktiven Effekt wie Brom in die *para*-Position des *N*-Arylsubstituenten wird ebenfalls die *intra*-Konformation bevorzugt.^[237] Werden elektronenarme Heterozyklen wie Pyrazine in *N*-Position angefügt dann wird hingegen die *extra*-Konformation eingegangen.^[238] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Konformation bei Phenothiazinen und Dithienothiazinen vor allem stark durch elektronische Effekte beeinflusst werden kann.

Die drei *para*-substituierten *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine tragen folglich Gruppen, die eine *intra*-Konformation erwarten lassen würden. Eine genaue Untersuchung der Strukturen zeigt, dass die *extra*-Konformation aufgrund von sterischen Effekten bevorzugt wird. Im Vergleich zum Phenothiazin ist der Raum für den *N*-Substituenten stärker eingeschränkt, weil das anellierte Benzo[*b*]thiophen im Gegensatz zum Benzol zu einer bumerangartigen Struktur führt. Als Resultat zeigen die Wasserstoffatome an Position 1 und 11 (Abbildung 55) direkt auf den *N*-Substituent, wenn dieser in der *intra*-Konformation vorliegt. Die *extra*-Konformation

wird daher eingegangen, um den energetisch ungünstigen Abstoßungen zu entgehen. Beim Phenothiazin kann der gleiche Effekt demonstriert werden, indem in den Positionen 1 und 9 sterisch anspruchsvolle Methylgruppen eingeführt werden. Dann kann eine *extra*-Konformation erfolgreich erzwungen werden.^[239] Der Einfluss von sterischen Effekten auf die bevorzugte Konformation kann ebenfalls anhand des nah verwandten *N*-Phenyldiquino[3,4-*b*;4',3'-*e*][1,4]thiazin gezeigt werden. Durch das Verknüpfungsmuster des Pyridinrings ist der Raum sogar noch geringer als beim *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin und konsequenterweise wird die *extra*-Konformation eingegangen.^[240] Eine kurze Übersicht zu den genannten Systemen und ihrer bevorzugten Konformation ist in Abbildung 56 gezeigt.

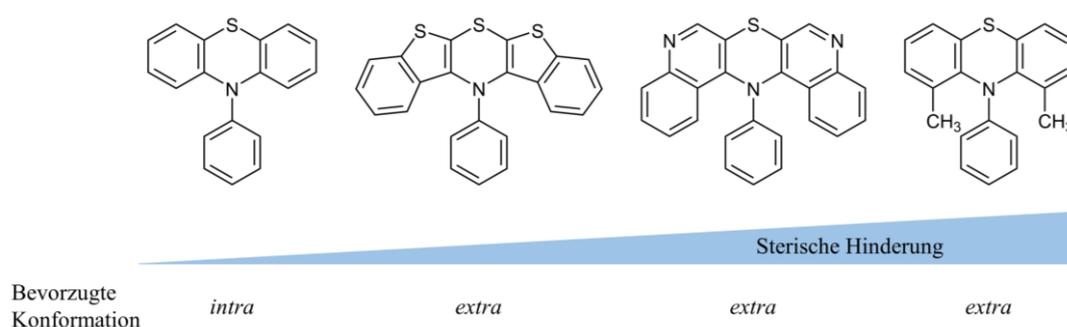


Abbildung 56. Sterische Hinderung und bevorzugte Konformation von vier anellierten 1,4-Thiazinen (von links nach rechts): *N*-Phenylphenothiazin, *N*-Phenylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin, *N*-Phenyldiquino[3,4-*b*;4',3'-*e*][1,4]thiazin und 1,9-Dimethyl-*N*-phenylphenothiazin.

Für ein tieferes Verständnis der energetischen Unterschiede zwischen der *intra*- und der *extra*-Konformation des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins und für die Bestimmung der damit verbundenen Energiebarrieren zwischen den Konformeren wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Eine Geometrieoptimierung einer planaren Startgeometrie führt sowohl in Gasphase als auch unter Einbezug der SCRF-Methode zu der bevorzugten *extra*-Konformation, welche in seinen strukturellen Parametern stark der Geometrie im Kristall ähnelt. Zur Erfassung der energetischen Unterschiede der beiden Konformationen wurde analog zur Vorgehensweise bei dem Dithieno[1,4]thiazin **5** ein Scan der Stickstoffinversion ausgehend von einer erzwungenen *intra*-Konformation und ausgehend von einer modifizierten *extra*-Konformation durchgeführt (Abbildung 57). Interessanterweise kann nach dem Erreichen der *intra*-Konformation eine Ringinversion hin zur *extra*-Konformation durch eine weitere Erhöhung des Diederwinkels auf ca. 29° induziert werden.

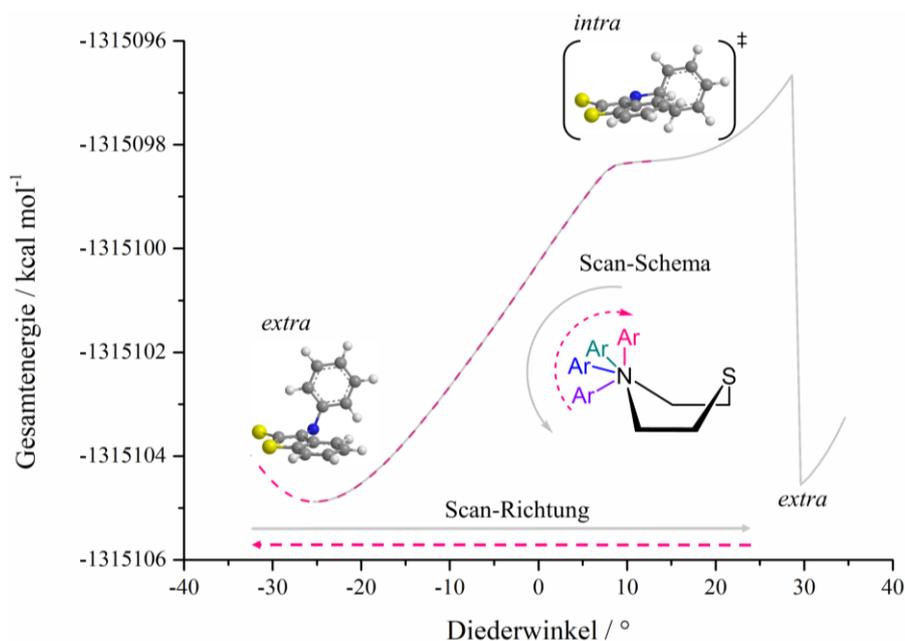


Abbildung 57. Scan der Stickstoffinversion ausgehend von der *extra*- und *intra*-Konformation des *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8f** (B3LYP/6-311G(d,p)).

Die Resultate der beiden Scans weisen darauf hin, dass die *intra*-Konformation keine stabile Minimumstruktur ist ($\Delta E_{extra-intra} = -6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dies ist zum einen an der fehlenden Übergangsbarriere hin zum energetisch deutlich stabileren *extra*-Konformer zu erkennen und zum anderen daran zu sehen, dass sich kein energetisches Minimum entlang dieser Reaktionskoordinate ausbildet. Eine Frequenzanalyse der *intra*-Geometrie offenbart darüber hinaus eine negative Frequenz (NIMAG = 1). Dies bestätigt abschließend, dass es sich bei der *intra*-Konformation tatsächlich um keine Minimumstruktur handelt.

Bei der für den Scan verwendeten modifizierten *extra*-Konformation handelt es sich um eine weitere mögliche *extra*-Konformation des *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins bei der sich die Phenylebene entlang der S–N-Spiegelebene ausrichtet. Dieses Konformer wurde bei einem Ringtorsionsscan erhalten (Abbildung 58).

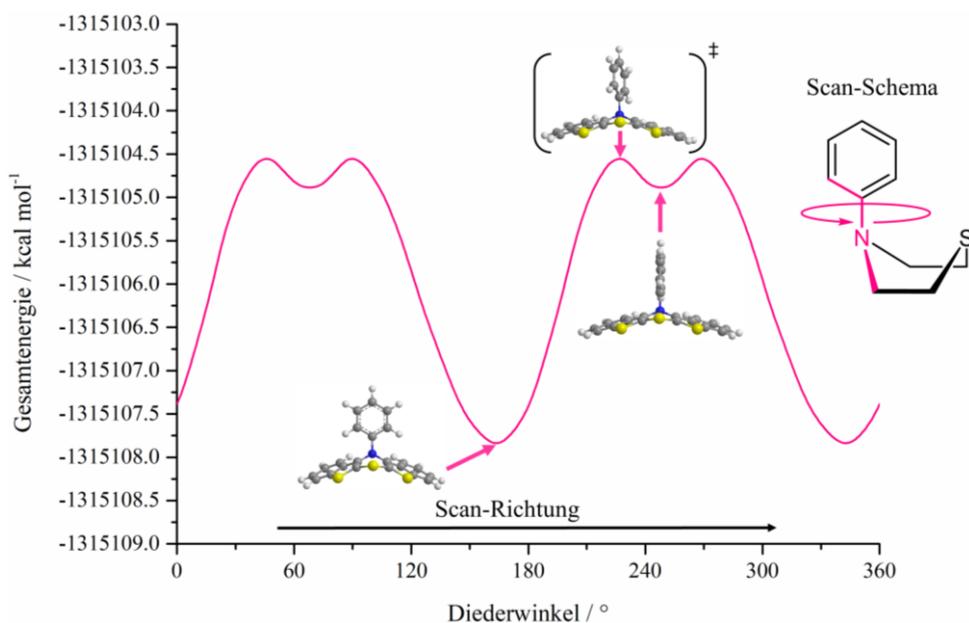


Abbildung 58. Scan der Ringtorsion des *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8f** (B3LYP/6-311G(d,p)).

Dieser Scan zeigt, dass die Überlappung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem π -System des *N*-Substituent zu einer energetisch günstigeren Konformation führt. Der Energieunterschied zwischen den beiden *extra*-Konformationen beträgt ca. $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der Übergangszustand der die beiden *extra*-Konformere miteinander verbindet wurde quantenchemisch ermittelt (NIMAG = 1) und er liegt im Vergleich zu der energetisch günstigeren *extra*-Konformation um ca. $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher. Diese Energiebarriere kann als gering betrachtet werden, sodass eine rasche Rotation angenommen werden kann.

Des Weiteren wurde der Einfluss der verschiedenen *extra*-Konformationen auf das HOMO-Energieniveau des Moleküls untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Überlappung des freien Elektronenpaares mit dem *N*-Phenylsubstituenten zu einer Absenkung des HOMO-Energieniveaus führt (Abbildung 59). Daraus resultiert ein höheres Oxidationspotential. Für eine möglichst leichte Oxidierbarkeit der *syn-syn* BBTT sollte demnach der Ring koplanar mit der S–N-Spiegelebene sein.

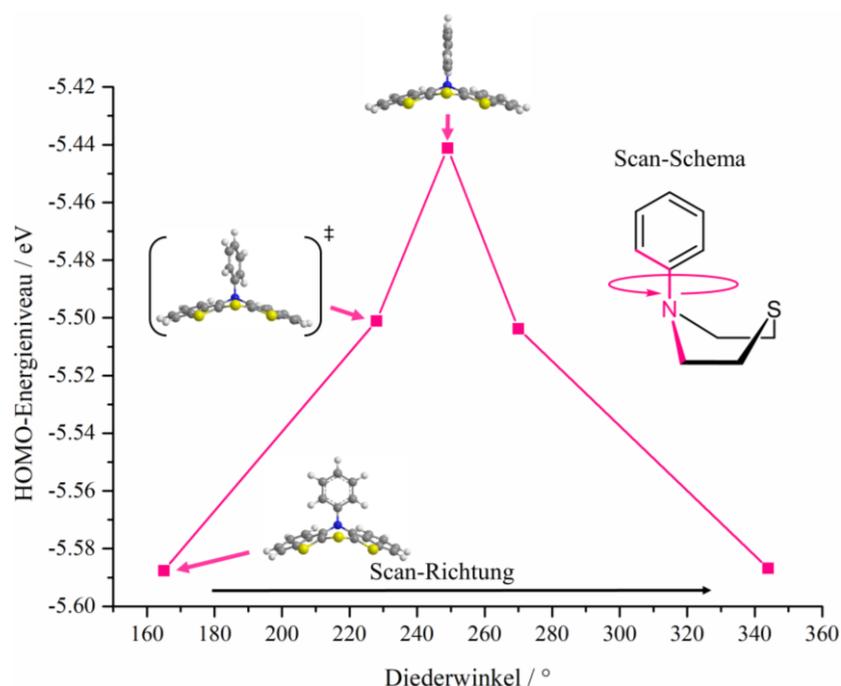


Abbildung 59. HOMO-Energieniveau bei verschiedenen Diederwinkel des *N*-Phenylsubstituenten (B3LYP/6-311G(d,p)).

Diese Orientierung ist in der Kristallstruktur von *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8m** wiederzufinden. Die vorliegende Konformation von **8m** entspricht also der in Abbildung 59 gezeigten alternativen *extra*-Konformation, in der die Arylebene mit der S–N-Spiegelebene beinahe perfekt überlappt.

Diese Konformation weisen beide Moleküle in der asymmetrischen Einheit des Kristalls auf, daraus resultieren für den α -Torsionswinkel Werte von $0.3 - 0.5^\circ$. Das Chloratom zeigt beim linken Molekül (Abbildung 54) ausschließlich in Richtung des Schwefelatoms des 1,4-Thiazinrings. Beim rechten Moleküle hingegen zeigt das Chloratom sowohl in die Richtung des Schwefelatoms des 1,4-Thiazinrings als auch in die entgegengesetzte Richtung. Das Chloratom zeigt im letzteren Fall in den Raum zwischen den Wasserstoffatomen der anellierten Benzo[*b*]thiophene. Es entsteht fälschlicherweise der Eindruck, dass der *N*-Arylring in beiden *ortho*-Positionen mit Chlor substituiert wäre. Der Hintergrund dieses Phänomens ist die Mittelung aller Moleküle im Kristall. Das bedeutet, dass das rechte Molekül in der asymmetrischen zum einen Teil in der einen und zum anderen Teil in der anderen Konformation vorliegt.

Die generelle Ausrichtung des *N*-Arylsubstituenten bei beiden Konformeren ist durch den großen Raumbedarf des Chloratoms erklärt. Ein ähnlicher Befund wurde in der Literatur für das *ortho*-nitrosubstituierte *N*-Phenylphenothiazin festgestellt.^[241] Das Phenothiazin nimmt

hier in der Kristallstruktur entgegen der Erwartung basierend auf der Kristallstruktur des *para*-nitrosubstituierten Derivats eine *intra*-Konformation ein und der Nitrosubstituent zeigt in Richtung des Thiazinschwefelatoms. Die Autoren begründen dies mit dem sterische Effekt der Nitrogruppe welcher die Ausbildung einer *extra*-Konformation verhindert und vergleichen die Ergebnisse mit der Kristallstruktur des ebenso sterisch gehinderten *ortho*-methoxysubstituierten *N*-Phenylphenothiazins.^[242] Im letzten Fall sollte kritisch hinterfragt werden, ob der positive mesomere Effekt der Methoxygruppe zu einer energetischen Bevorzugung der *extra*-Konformation führen würde, wenn keine sterische Hinderung vorliegen würde. Schließlich zeigt die Kristallstruktur des elektronisch vergleichbaren *para*-hexyloxysubstituierten *N*-Phenylphenothiazin klar die Bevorzugung einer *intra*-Konformation.^[90]

Auch für das BBTT **8m** wurde ein Ringtorsionsscan analog zu dem in Abbildung 58 für das BBTT **8f** gezeigt durchgeführt. Das Ergebnis dieser Studie ist in Abbildung 60 dargestellt.

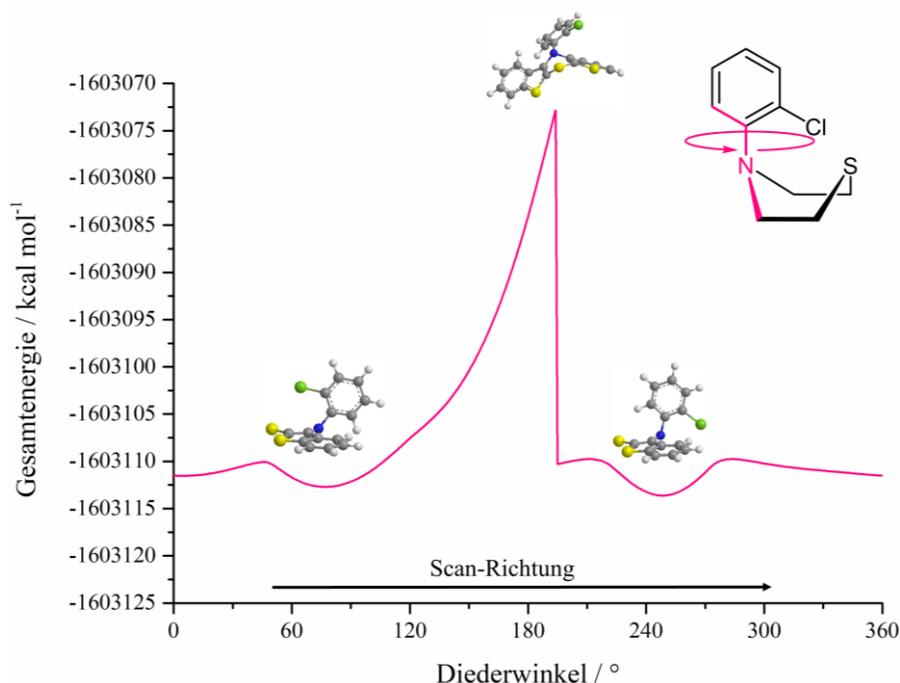


Abbildung 60. Scan der Ringtorsion des *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8m** (B3LYP/6-31G). Es zeigt sich, dass es einen Übergangszustand (NIMAG = 1) gibt, der die beiden Konformationen bei denen sich das Chloratom entweder auf der Seite der Schwefelatome, beziehungsweise auf der gegenüberliegenden Seite befindet, miteinander verbindet. Dabei kann eine Energiebarriere von ca. 40 kcal mol⁻¹ bestimmt werden. Die hohe Energiebarriere resultiert aus der starken Verzerrung des Moleküls (Übergangszustand in Abbildung 60) aufgrund des hohen Raumbedarfs des Chloratoms. Außerdem zeigt der Scan, dass die beiden

Konformere energetisch sehr ähnlich sind ($\Delta E < 1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Eine Umwandlung der beiden Konformere ineinander in Lösung ist durch Stickstoffinversion bzw. Ringinversion (höchste Energiebarriere = $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) denkbar.

Ein weiteres interessantes Merkmal des *ortho*-substituierten Derivats im Kristall ist der erstaunlich große Faltungswinkel θ der bei den beiden Molekülen in der asymmetrischen Einheit zwischen 165.0° und 169.1° variiert. Die besondere Orientierung des *N*-Arylsubstituenten geht einher mit einer deutlichen Reduzierung der räumlichen Abstoßung zwischen den Wasserstoffatomen bzw. Gruppen in *ortho*-Position und den anellierten Benzo[*b*]thiophenen (Abbildung 61), sodass eine sichtbare Entspannung der Schmetterlingsstruktur möglich wird. Die Verbindung **8m** ist im Kristall sogar weniger stark gefaltet als das Dithieno[1,4]thiazin **5** in der *intra*-Konformation. Wie im Folgenden noch gezeigt werden soll, hat diese veränderte Struktur interessante Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Systems.

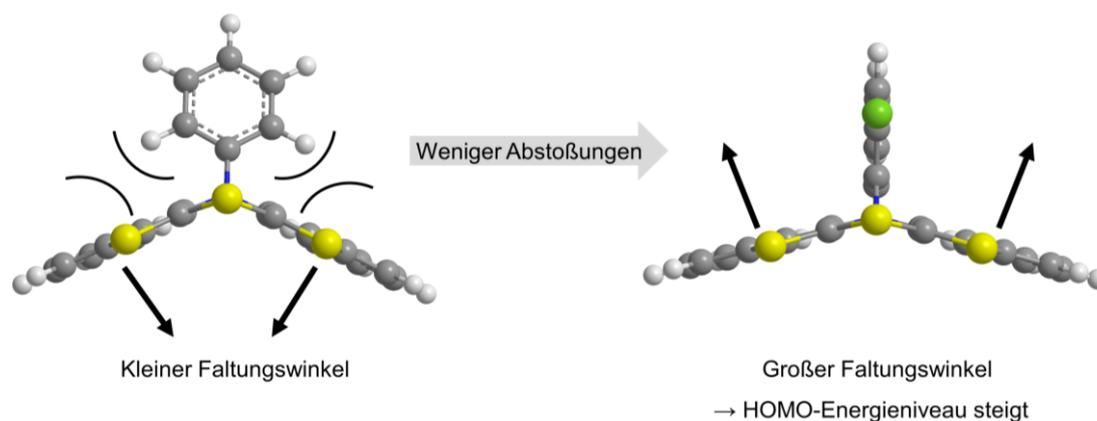


Abbildung 61. Illustration des Einflusses des α -Winkels auf den Faltungswinkel anhand von quantenchemischen Rechnungen.

3.2.4. Strukturaufklärung der wichtigen Nebenprodukte bei der Synthese der *syn-syn* BBTs

3.2.4.1. Strukturaufklärung der Zwischenstufe **11a**

Das 2-((3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)thio)-*N*-(4-fluorphenyl)benzo[*b*]thiophen-3-amin (**11a**) ist das Produkt einer intermolekularen *Buchwald-Hartwig*-Kupplung zwischen dem 4-Fluoranilin (**4a**) und der dibromierten Verbindung **3**. Die erwartete Summenformel von **11a** wurde mittels Elementaranalyse und hochaufgelöster Massenspektrometrie bestätigt. In den NMR-Spektren zeigt Verbindung **11a** mehr Signale als das *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin, weil die Spiegelebene durch die andersartige Substitution der beiden Benzo[*b*]thiophenseiten wegfällt. Lediglich die Protonen des *N*-Arylsubstituenten lassen sich aufgrund der Drehspiegelachse weiterhin ineinander überführen. In Abbildung 62 ist der aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **11a** gezeigt.

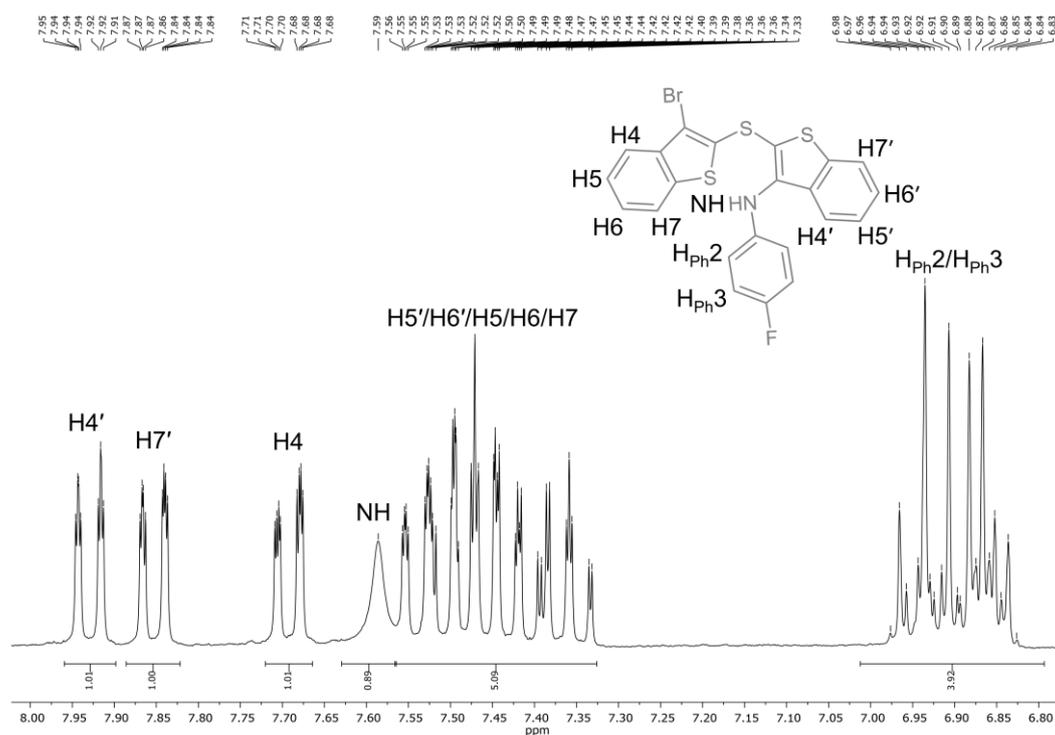


Abbildung 62. Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums der Zwischenstufe **11a** (300 MHz, Aceton- d_6 , RT). Des Weiteren wurde ein zweidimensionales COSY-NMR-Spektrum zur Generierung zusätzlicher Informationen aufgenommen (Abbildung 63).

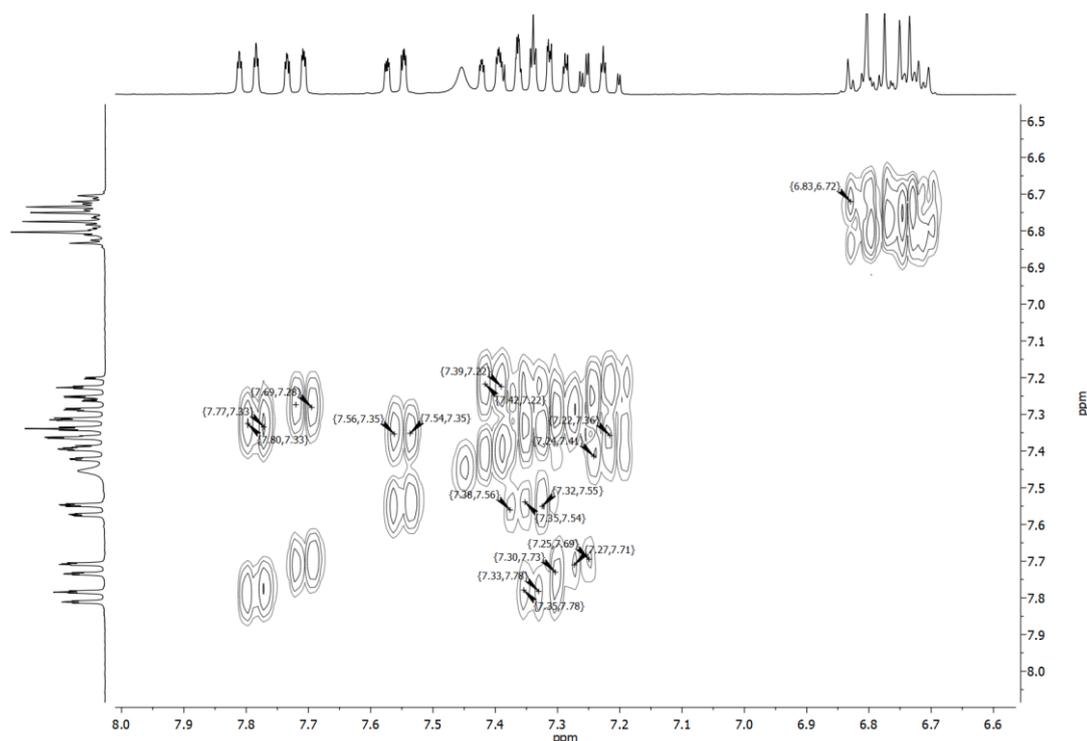


Abbildung 63. Ausschnitt des aromatischen Bereichs des zweidimensionalen COSY-NMR-Spektrums von **11a** (300 MHz, Aceton- d_6 , RT).

Die vier Protonen (**H_{Ar2}**, **H_{Ar3}**) am *N*-Arylsubstituenten erzeugen ein Multiplett, das aus zwei separaten Multipletts zusammengesetzt ist, im Bereich von δ 6.81 – 7.00 mit einem relativen Integral von vier. Es ist eine vergleichsweise starke Aufspaltung des Signals zu erkennen, weil es zur zusätzlichen Kopplung mit dem ^{19}F -Kern in *para*-Position kommt. Das letzte Signale des *N*-Arylsubstituenten, das breite Singulett bei δ 7.59, wird vom Proton am sekundären Stickstoffatom (**NH**) erzeugt.

Die drei Multiplett-Signale in den Bereichen von δ 7.66 – 7.72, 7.82 – 7.89 und 7.90 – 7.96 mit jeweils einem relativen Integral von eins gehören zu den endständigen Protonen an den Positionen **H4'**, **H7'** und **H4** der Benzo[*b*]thiophene. Das vierte endständige Proton an Position **H7** erzeugt ein Signal, welches Teil des Multipletts mit einem relativen Integral von fünf im Bereich von δ 7.33 – 7.57 ist. Die Protonen **H5**, **H5'**, **H6** und **H6'** lassen sich ebenfalls diesem Signal zuordnen.

Der aromatische Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ist in Abbildung 64 gezeigt. Für die Identifizierung der Methinsignale wurde darüber hinaus ein DEPT-135-Spektrum aufgenommen.

3. Allgemeiner Teil

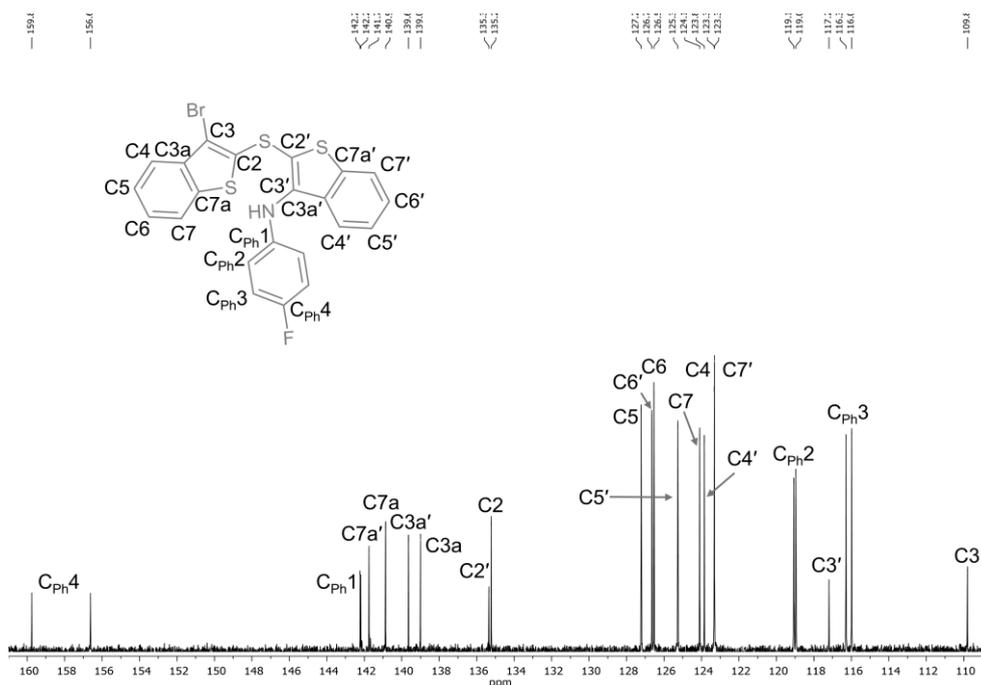


Abbildung 64. Aromatischer Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Zwischenstufe **11a** (75 MHz, Aceton- d_6 , RT).

Zusätzlich wurde ein zweidimensionales HSQC-NMR-Spektrum aufgenommen, um die Zuordnung der Methingruppen zu erleichtern (Abbildung 64). Zunächst werden die Signale der Methingruppen zugeordnet. Die Kohlenstoffkerne $\text{C}_{\text{Ar}2}$ und $\text{C}_{\text{Ar}3}$ lassen sich den Dubletts bei δ 119.0 und 116.1 zuordnen. Die Nähe zum Fluorkern führt zu der beobachteten Aufspaltung. Durch die unterschiedlich hohen Kopplungskonstanten der 2J - und 3J -Kopplung ließen sich die beiden Kerne eindeutig lokalisieren (Abbildung 64). Mithilfe des HSQC-NMR-Spektrum (Abbildung 65) kann gezeigt werden, dass die beiden magnetisch sehr ähnlichen Signale bei jeweils δ 123.3 durch die Kohlenstoffkerne C_4 und C'_7 an denen die Protonen H_4 und H'_7 gebunden sind erzeugt werden. Des Weiteren ist dem HSQC-NMR-Spektrum zu entnehmen, dass das Signal des Protons an Position H'_4 , welches die stärkste Tieffeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum aufweist, ein Kreuzsignal mit dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signal bei ca. δ 123.8 zeigt. Folglich handelt es sich um den Kohlenstoffkern C'_4 . Die übrigen Signale der Methingruppen wurden unter Zuhilfenahme der Inkrementrechnung zugeordnet.

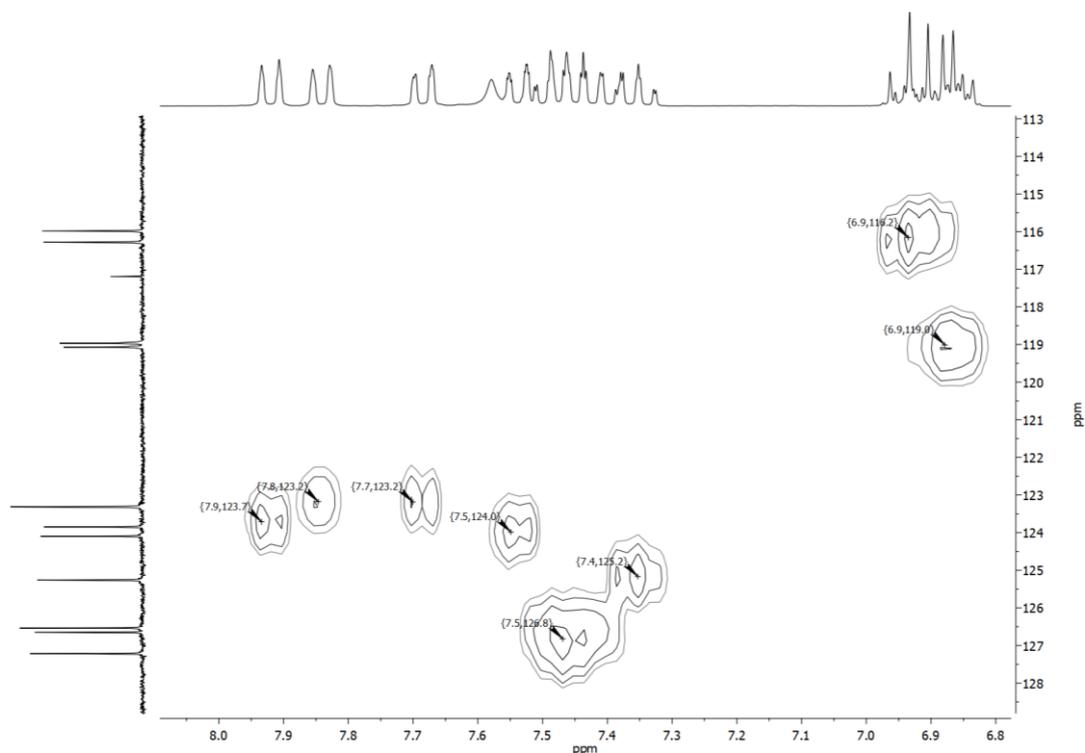


Abbildung 65. Aromatischer Bereich des HSQC-NMR-Spektrum von **11a** (300/75 MHz, Aceton- d_6 , RT).

Im Fall der quartären Kohlenstoffkerne lassen sich erneut die Kerne leicht identifizieren, die im Wirkungsbereich des Fluorkerns liegen. So erzeugt diese direkte Nachbarschaft des Kerns C_{Ar4} zum Fluorkern ein Dublett bei δ 158.2 mit einer großen Kopplungskonstante für die 1J -Kopplung von 236.6 Hz. Die große Tieffeldverschiebung dieses Signals lässt sich mit der hohen Elektronegativität des Fluoratoms begründen, welche zu einer signifikanten Entschirmung des gebundenen Kohlenstoffkerns führt. Ein weiteres Dublett ist bei einer chemischen Verschiebung δ von 142.2 zu finden. Die sehr kleine Kopplungskonstante von nur 2.2 Hz weist auf eine große Entfernung zwischen den betroffenen Kohlenstoffkern und dem Fluorkern hin. Daraus folgt, dass es sich um den Kern C_{Ar1} handeln muss. Es folgen die Signale der quartären Kohlenstoffkerne $C7a'$ und $C7a$, deren Signale zum einen aufgrund ihrer Lage am Benzolring und zum anderen wegen ihrer direkten Nachbarschaft zum Schwefelatom stärker tieffeldverschoben sind als die Signale der übrigen Kerne. Die Kerne $C3a'$ und $C3a$ haben eine vergleichbare Position am Benzolring mit dem Unterschied, dass keine elektronegativeren Heteroatome in unmittelbarer Nachbarschaft sind. Daher sind ihre Signale etwas mehr in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben. Als nächstes kommen die Signale der beiden Kohlenstoffkerne $C2'$ und $C2$ der Thiophenringe an der Schwefelbrücke. Die beiden Kohlenstoffkerne in der β -Position des Benzo[*b*]thiophens zeigen gemäß der Inkrementrechnung die stärkste Hochfeldverschiebung. Der Grund hierfür ist die erhöhte

Elektronendichte an dieser Position, welche durch eine mesomere Grenzstruktur, in der eine negative Ladung an dieser Position lokalisiert ist und gleichzeitig eine Doppelbindung zwischen dem Thiophenschwefelatom und dem Kohlenstoffatom in α -Position vorliegt, verdeutlicht werden kann. Für die bromsubstituierte Benzo[*b*]thiopheneinheit ist diese mesomere Grenzstruktur im Besonderen begünstigt, weil das Bromatom einen starken elektronenziehenden Effekt ausübt und damit die negative Ladung stabilisiert. Dementsprechend ist das am weitesten hochfeldverschobene Signal bei δ 109.8 dem Kohlenstoff **C3** zuzuordnen.

3.2.4.2. Strukturaufklärung des Thioindigo-*N,N'*-di(4-*tert*-Butylphenyl)diimins **10d**

Das Thioindigo-*N,N'*-di(4-*tert*-Butylphenyl)diimin (**10d**) wurde mittels Einkristallstrukturanalyse strukturell einwandfrei aufgeklärt (Abbildung 66). Die Kristallstruktur zeigt ein vollständig planares Thioindigodiiminsystem. Lediglich die *tert*-Butylphenylsubstituenten stehen orthogonal zu dieser planaren Hauptebene. Die beiden Hälften des Moleküls sind, wie die kurze C–C-Bindung zeigt, über eine Doppelbindung miteinander verbunden und die Benzo[*b*]thiopheneinheiten zeigen aus sterischen Gründen voneinander weg.

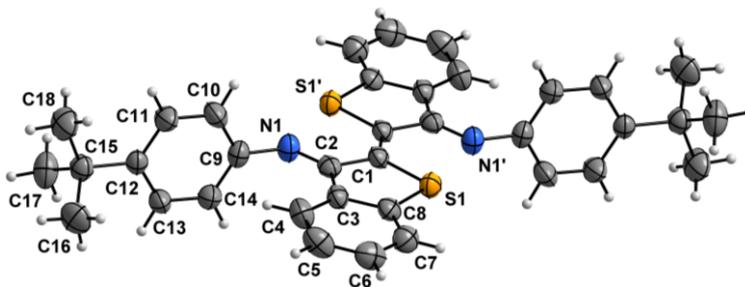


Abbildung 66. Kristallstruktur des Thioindigo-*N,N'*-di(4-*tert*-Butylphenyl)diimins (**10d**).

Des Weiteren wurde die Verbindung **10d** NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Da **10d** eine Drehspiegelachse aufweist reduziert sich die Anzahl der Signale im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils um die Hälfte. In Abbildung 67 ist der aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **10d** gezeigt.

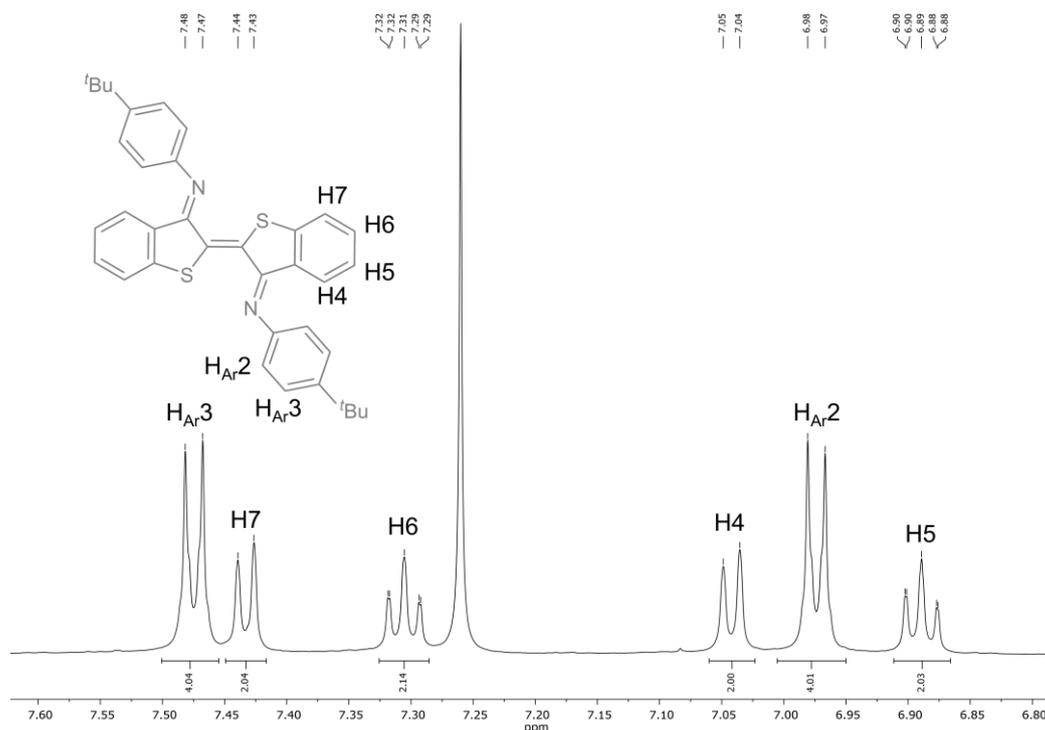


Abbildung 67. Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von Verbindung **10d** (600 MHz, CDCl_3 , RT).

Die insgesamt acht Protonen der beiden *N*-Arylsubstituenten erzeugen zwei Multipletts mit einem jeweils klar erkennbaren Dacheffekt bei chemischen Verschiebungen δ im Bereich von 6.95 – 7.01 und 7.45 – 7.50 mit jeweils einem relativen Integral von vier. Das Aufspaltungsmuster der Signale weist auf ein AA'XX'-System hin. Das stärker in Richtung des Tieffeldes verschobene Signal kann den Protonen an der elektronenärmeren Position **H_{Ar3}** zugeordnet werden. Die beiden Multipletts bei chemischen Verschiebungen δ im Bereich von 7.02 – 7.06 bzw. 7.42 – 7.45 mit einem jeweiligen relativen Integral von zwei lassen sich den endständigen Protonen an Position **H7** und **H4** zuordnen, weil das Aufspaltungsmuster primär durch eine 3J -Kopplung zu nur einem benachbarten Proton entsteht. Position **H7** kann als die elektronenärmere Position eingestuft werden. Dementsprechend wird das stärker tieffeldverschobene Signal durch die Protonen an der Position **H7** hervorgerufen. Die beiden Signale bei chemischen Verschiebungen δ im Bereich von 7.29 – 7.33 und 6.87 – 6.91, welche beide in ihrer Form einem Triplett ähneln, werden von den übrigen vier zentral gelegenen Protonen der Benzo[*b*]thiopheneinheiten erzeugt. Die Protonen an Position **H6** erzeugen dabei das stärker tieffeldverschobenere Signal im Vergleich zu den Protonen an der Position **H5**. Das Singulett der *tert*-Butylgruppe liegt schließlich bei einer chemischen Verschiebung δ von 1.40 und weist ein passendes relatives Integral von 18 auf. Das Signal wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 67 gezeigt.

3. Allgemeiner Teil

Der aromatische Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Verbindung **10d** ist in Abbildung 68 gezeigt.

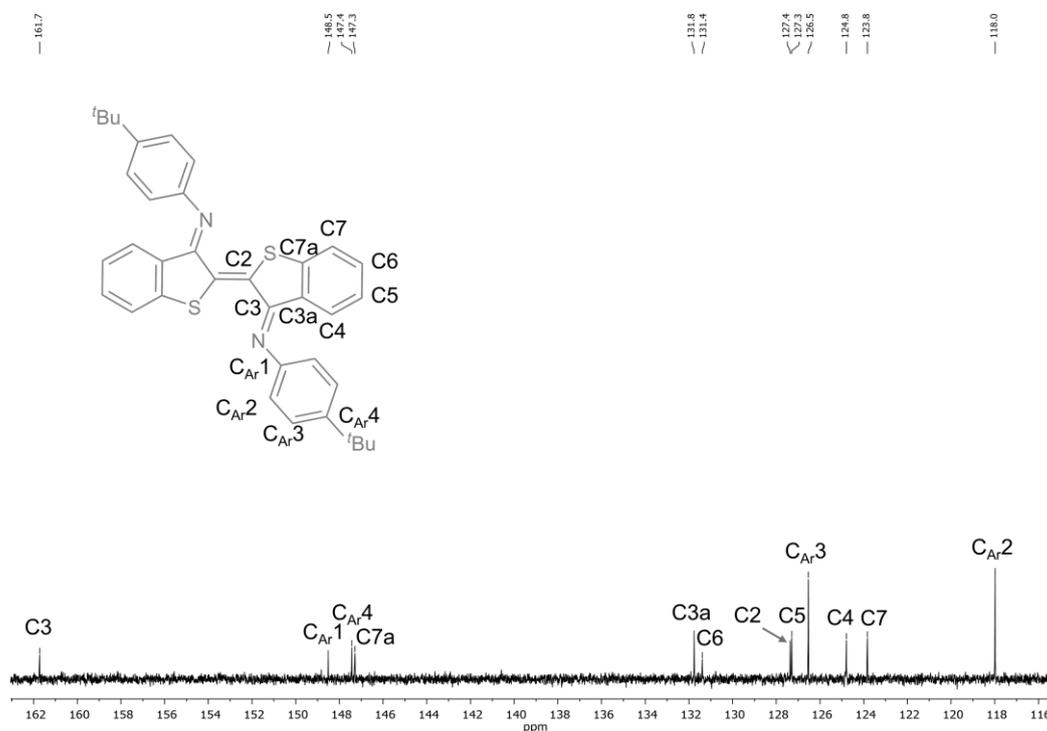


Abbildung 68. Aromatischer Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Verbindung **10d** (151 MHz, CDCl_3 , RT). Mithilfe eines aufgenommenen DEPT-135-Spektrums werden zunächst die Signale der Methingruppen zugeordnet. Die beiden Signale bei δ 126.5 und 118.0 lassen sich den Kohlenstoffkernen C_{Ar}3 und C_{Ar}2 zuordnen. Die Kohlenstoffkerne C6 und C5 erzeugen die Signale bei δ 131.4 und 127.3, während die Kohlenstoffkerne C7 und C4 die Signale bei δ 123.8 und 124.8 erzeugen.

Das auffällig stark in die Richtung des Tieffeldes verschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung δ von 161.7 lässt sich dem quartären Kohlenstoffkern C3 der Iminbindung zuordnen. Im Spektrum folgt, dass ebenfalls stark tieffeldverschobene Signal bei δ 148.5. Dieses lässt sich dem Kohlenstoffkern C_{Ar}1 des *N*-Arylsubstituenten in direkter Nachbarschaft zur Imingruppe zuordnen, weil diese über ihren elektronenziehenden Effekt entschirmend wirkt. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung δ von 147.4 wird von dem Kohlenstoffkern C_{Ar}4 des *N*-Arylsubstituenten hervorgerufen, welcher ebenfalls durch die Imingruppe entschirmt wird. Darauf folgt in Richtung Hochfeld das Signal bei δ 147.3, das dem Kohlenstoffkern C7a in Nachbarschaft zum elektronenziehenden Thiophenschwefelatom zugeordnet werden kann. Das Signal des Kohlenstoffkerns C3a liegt bei δ 131.8. Der Kohlenstoffkern C2 der C–C–Brücke erzeugt das Signal bei δ 127.4 und die Kerne C5, C4 und

C7 erzeugen gemäß der Inkrementrechnung die Signale bei δ 127.3, 124.8 und 123.8. Abschließend können die Signale des quartären Kohlenstoffkerns und der Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe bei chemischen Verschiebungen δ von 34.6 bzw. 31.7 gefunden werden. Diese Signale werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

3.2.4.3. Strukturaufklärung des Bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]pyrrols **13a**

Das *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**13a**) konnte als Nebenprodukt der unselektiven Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins identifiziert werden. Die Verbindung konnte als Produktmischung mit einer weiteren unbekanntem Verbindung isoliert werden. Ein ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Produktmischung zeigt einen Anteil von 87 % für Verbindung **13a** und einen Anteil für eine weitere fluorhaltige Verunreinigung mit 13 %. Der hohe Anteil von **13a** und das Vorhandensein von nur einer weiteren Verbindung erlaubt dennoch die strukturelle Analyse mittels NMR-Spektroskopie. Zunächst wurde die Produktmischung mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie analysiert und die dabei bestimmte Masse weist eine dem Strukturvorschlag entsprechende Summenformel auf. Es konnte somit festgestellt werden, dass Verbindung **13a** eines der möglichen Regioisomere des *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothienopyrrols sein muss.^[81, 205] Für eine Unterscheidung der drei möglichen Regioisomere wurde das DEPT-135-Spektrum verwendet, weil das *syn-syn* und das *anti-anti* Regioisomer in diesem Spektrum sechs Signale für die Methingruppen zeigen sollten während das *syn-anti* Regioisomer zehn Signale zeigen sollte. In Abbildung 69 ist der aromatische Bereich des DEPT-135-Spektrums der Produktmischung gezeigt.

3. Allgemeiner Teil

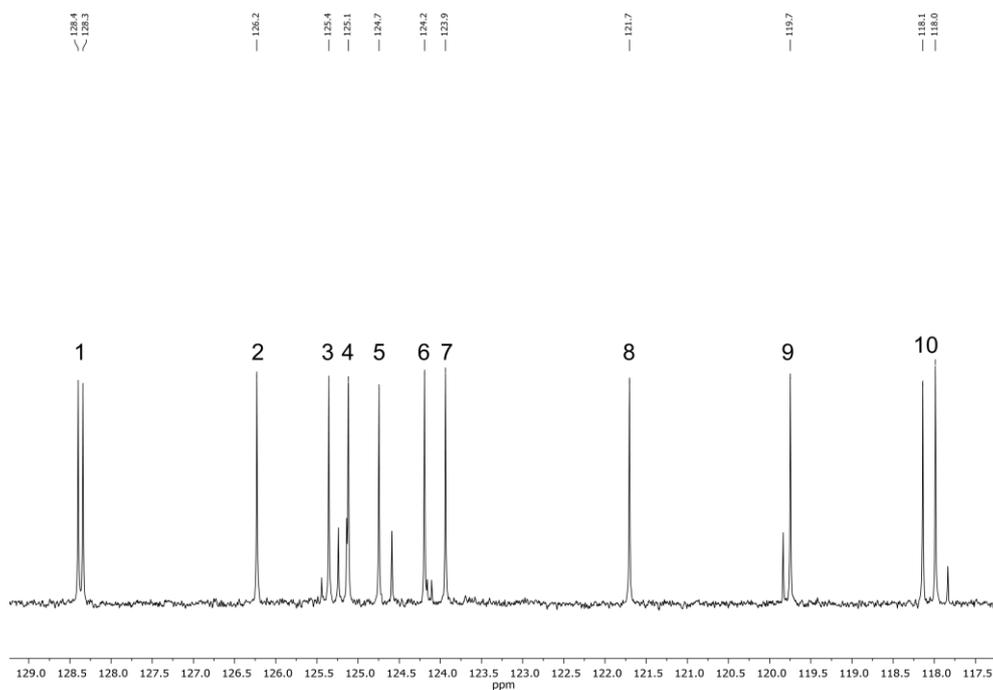


Abbildung 69. Aromatischer Bereich des DEPT-135-Spektrums von Verbindung **13a** (151 MHz, THF-*d*₈, RT). In diesem Spektrum sind 10 Signale vergleichbarer Intensität zu erkennen. Folglich handelt es sich bei Verbindung **13a** um das *syn-anti* Regioisomer des *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothienopyrrols. Der aromatische Bereich des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ist in Abbildung 70 dargestellt.

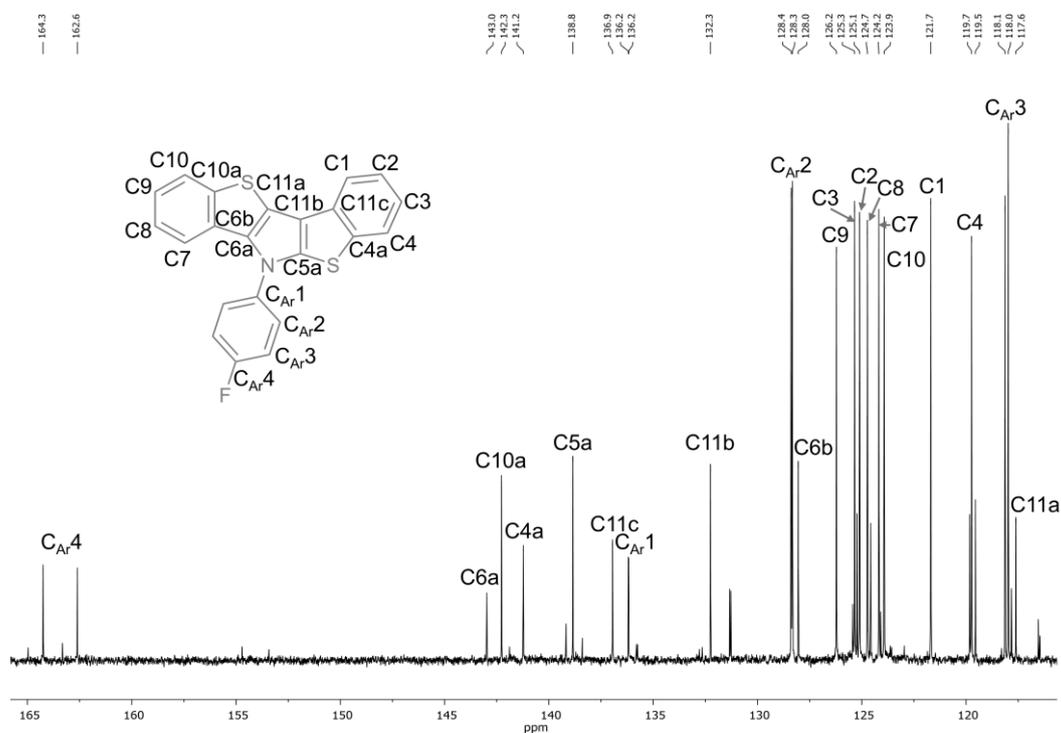


Abbildung 70. Aromatischer Bereich des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums von **13a** (151 MHz, THF-*d*₈, RT).

Das am weitesten tieffeldverschobene Signal ist aufgrund einer Kopplung des dazugehörigen Kohlenstoffkerns mit dem Fluorkern zu einem Dublett aufgespalten. Die große Kopplungskonstante von 247.5 Hz weist darauf hin, dass dieses Signal durch Kopplung mit dem Kohlenstoffkern **C_{Ar}4** hervorgerufen wird. Es folgen die Signale der Kerne **C6a**, **C10a**, **C4a** und **C5a** bei δ 143.0, 142.3, 141.2 und 138.8, die aufgrund ihrer Nachbarschaft zum Stickstoff- und/oder einem Schwefelatom tieffeldverschobener sind als die anderen Signale. Das Signal von **C11c** ist mit einer chemischen Verschiebung δ von 136.9 ebenfalls vergleichsweise weit in die Richtung des Tieffelds verschoben, weil es an der Schnittstelle des Benzol- mit dem Thiophenring liegt. Das Dublett mit einer sehr kleinen Kopplungskonstante von 2.9 Hz lässt sich dem quartären Kohlenstoffkern **C_{Ar}1** in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom des *N*-Arylsubstituenten zuordnen. Das nächste Signal bei einer chemischen Verschiebung δ von 132.3 kann dem Kern **C11b** am Schnittpunkt von Thiophen- und Pyrrolring zugeordnet werden. Es folgt ein weiteres Dublett einer Methingruppe mit einer Kopplungskonstante von 8.8 Hz bei δ 128.4. Da es sich hier um die zweit niedrigste Kopplungskonstante der insgesamt vier vorhandenen Dubletts handelt wird das Signal von dem Kern **C_{Ar}2** erzeugt. Neben diesem Signal ist das Signal des quartären Kohlenstoffkerns **C6b** bei δ 128.0 zu finden. Darauf folgen acht Signale von Methingruppen. Diese wurden in der Reihenfolge den Kernen **C9**, **C3**, **C2**, **C8**, **C7**, **C10**, **C1** und **C4** zugeordnet (Abbildung 70). Das vierte Dublett befindet sich bei einer chemischen Verschiebung δ von 118.1 und wird aufgrund seiner Kopplungskonstante von 23.2 Hz dem Kohlenstoffkern **C_{Ar}3** zugeordnet. Das Signal bei δ 117.6 wird schließlich von dem Kohlenstoffkern **C11a** erzeugt, weil diese Position vergleichsweise elektronreich ist. Eine mesomere Grenzstruktur in der das Stickstoffatom sein freies Elektronenpaar unter Ausbildung einer Doppelbindung in den Ring hineinklappen lässt und eine negative Ladung an der Position **C11a** zu finden ist, verdeutlicht dies. Diese negative Ladung ist zusätzlich durch die Nachbarschaft des elektronenziehenden Schwefelatoms stabilisiert.

In Abbildung 71 ist der aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums von **13a** gezeigt. Da es sich wie eingangs erwähnt um ein verunreinigtes Produkt handelt sind einige zusätzliche Signale zu erkennen.

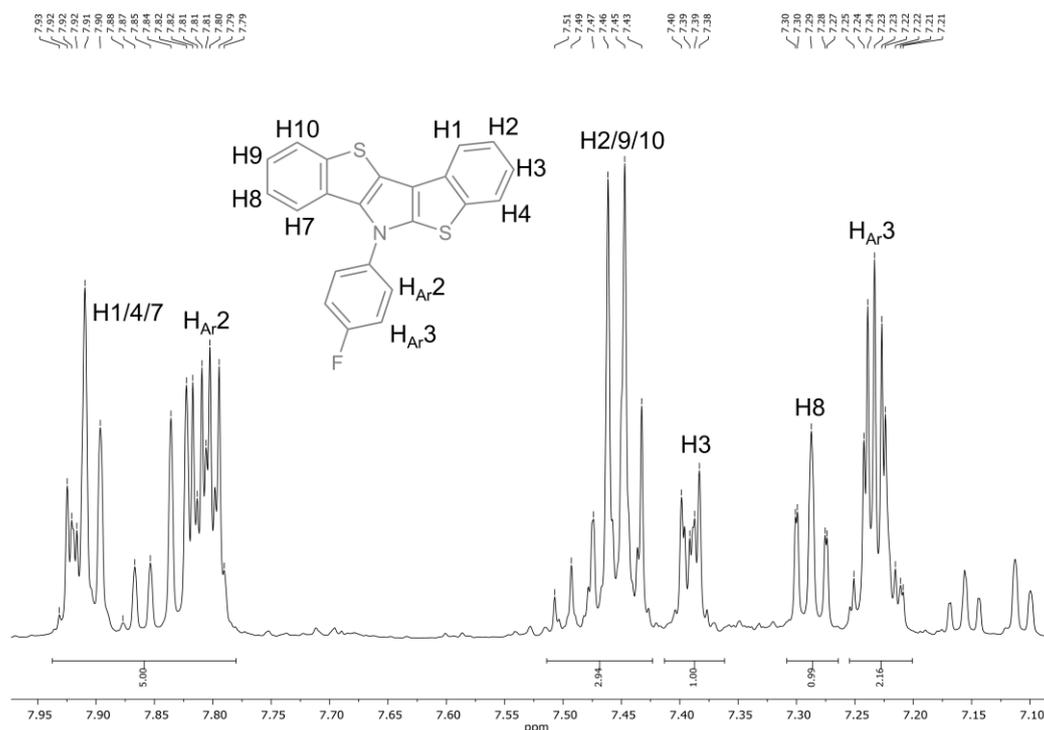


Abbildung 71. Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **13a** (600 MHz, $\text{THF-}d_8$, RT).

Im Bereich von δ 7.77 – 7.94 sind mehrere sich überlagernde Multipletts zu erkennen welche insgesamt ein relatives Integral von fünf aufweisen. Die Protonen an den Position **H1**, **H4**, **H7** und **H_{Ar2}** erzeugen diese Signalgruppe. Ein weiteres Multiplett, das sich ebenfalls aus stark miteinander überlagernden Signalen zusammensetzt, ist im Bereich von δ 7.42 – 7.52 aufzufinden. Das relative Integral von drei weist auf drei übereinanderliegende Signale hin. Sie lassen sich den drei Protonen an den Positionen **H2**, **H9** und **H10** zuordnen. Es folgen zwei isolierte Multipletts mit jeweils einem relativen Integral von eins bei chemischen Verschiebungen δ im Bereich von 7.36 – 7.41 und 7.26 – 7.31. Aufgrund ihres Aufspaltungsmusters lassen sie sich den zentralliegenden Protonen **H3** und **H8** der Benzo[*b*]thiophene zuweisen. Das letzte Signal im Bereich von δ 7.20 – 7.26 mit einem relativen Integral von zwei lässt sich schließlich den Protonen an Position **H_{Ar3}** des *N*-Arylsubstituenten zusprechen. Die Kopplung zu dem Fluorkern bedingt die starke Aufspaltung des Signals.

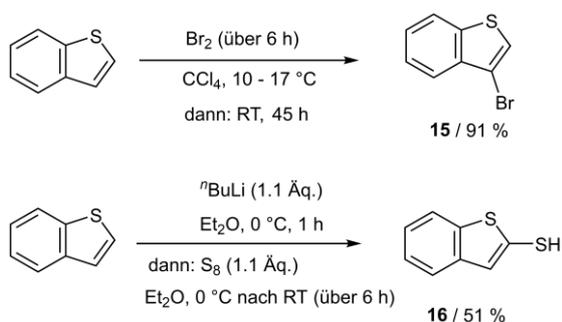
3.3. Synthese und Strukturaufklärung der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Die Isolierung des *syn-anti* Regioisomers als Nebenprodukt der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinsynthese ermöglichte eine erste Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften dieses Systems. Dabei zeigte sich, dass das *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin sowohl verstärkte Redoxeigenschaften als auch verstärkte Emissionseigenschaften im Vergleich zum *syn-syn* Regioisomer aufweist. Daher stellte diese Verbindung die nächste Zielstruktur dieser Arbeit dar.

3.3.1. Selektive Synthese der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Die selektive Synthese des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins erfolgt ausgehend von der strukturell für das *syn-anti* Regioisomer angepassten halogenierten Verbindung **18** durch eine Abfolge von inter- und intramolekularen *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen. Zunächst soll daher die mehrstufige Synthese des 2-Brom-3-((3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)thio)benzo[*b*]thiophens (**18**) vorgestellt werden.

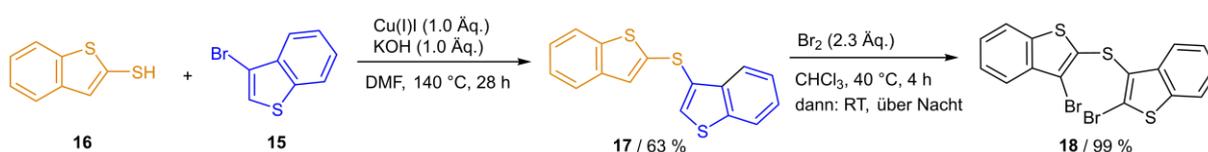
Für diese Synthese wurde zunächst das Benzo[*b*]thiophen mit elementarem Brom in β -Position bromiert. Außerdem wurde das Benzo[*b*]thiophen-2-thiol (**16**) ausgehend von Benzo[*b*]thiophen unter Literaturbedingungen dargestellt (Schema 40).^[243] Bei letzterer Synthese wird das Benzo[*b*]thiophen zunächst in der α -Position mit *n*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit elementarem Schwefel umgesetzt.^[86] Bei der Zugabe von Salzsäure entsteht schließlich das gewünschte Thiol. Als weiterer Aufarbeitungsschritt wird das Rohprodukt mit Natriumborhydrid versetzt, um die Disulfidbrücken möglicher Nebenprodukte zu spalten und somit durch die Freisetzung weiterer Thiole die Ausbeute zu steigern.



Schema 40. Synthese von 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**15**) und Benzo[*b*]thiophen-2-thiol (**16**).

Das Benzo[*b*]thiophen-2-thiol (**16**) wurde mit dem 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**15**) in einer kupfervermittelten *Ullmann*-Reaktion umgesetzt (Schema 41).^[86] Dabei werden beide

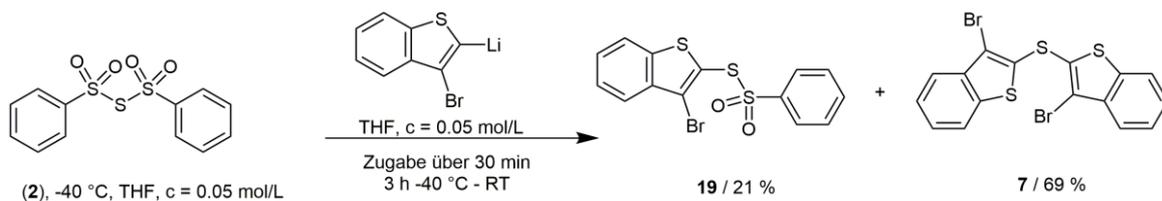
Benzo[*b*]thiophenfragmente über das Schwefelatom miteinander verbrückt. Mechanistisch gesehen wird zunächst das Thiol durch die eingesetzte Base deprotoniert. Das gebildete Thiolat reagiert anschließend mit dem eingesetzten Kupfer(I)-Salz und es bildet sich das entsprechende Kupfer(I)thiolat. Anschließend erfolgt die oxidative Addition des 3-Brombenzo[*b*]thiophens (**15**) an den Kupferkomplex. Bei der reduktiven Eliminierung wird schließlich der Thioether **17** gebildet. Die erhaltene schwefelverbrückte Verbindung **17** wird im letzten Schritt mit elementarem Brom selektiv in der α - bzw. β -Position bromiert (Schema 41). Die dabei erhaltene Verbindung **18** ist das korrekt verknüpfte Edukt für die Darstellung der *syn-anti* Regioisomere.



Schema 41. Synthese von Verbindung **17** und **18**.

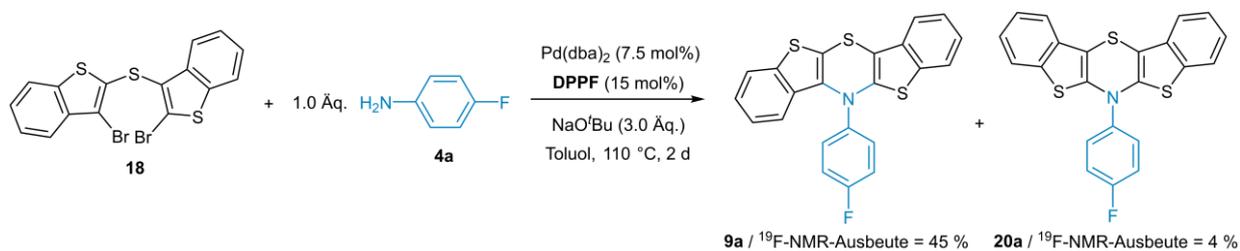
Außerdem wurde eine alternative Synthesestrategie zur Darstellung des Edukts **18** erfolgt. Zunächst wurde versucht gleichzeitig 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**15**) und 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**6**) mit *n*-Butyllithium umzusetzen. Dabei sollte ein Lithiumhalogenaustausch in Position 3 bzw. Position 2 erfolgen. Bei der späteren Zugabe von Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) sollten drei verschiedene Sulfide entstehen. Als Ergebnis entstand aber fast ausschließlich die Verbindung **7**. Daher wurde versucht durch die Anpassung der Äquivalente von Verbindung **6** und der Reaktionsdurchführung eine Reaktion von nur jeweils einem 2-Lithium-3-brombenzo[*b*]thiophen mit einem Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) zu erreichen (Schema 42). Die auf diese Weise generierte Verbindung **19** sollte isoliert werden und dann in einer weiteren Reaktion mit 3-Lithiumbenzo[*b*]thiophen umgesetzt werden. Bei der praktischen Durchführung gelang es zwar Verbindung **19** zu isolieren und vollständig strukturell zu charakterisieren, aber es zeichnete sich eine deutliche Triebkraft hin zu einer bevorzugten Bildung von Verbindung **7** ab, sodass auf diesem Wege nur unbefriedigende Ausbeuten von **19** erreicht werden konnten. Daher wurde diese Synthesestrategie zu Gunsten der in Schema 41 gezeigten Strategie verworfen.

3. Allgemeiner Teil



Schema 42. Synthese von Verbindung **19**.

Für die ringschließende *Buchwald-Hartwig*-Aminierung wurden die Reaktionsbedingungen der Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins übernommen. Als Ligand wurde zunächst DPPF getestet (Schema 43).



Schema 43. Unselektive Reaktionsbedingungen für die Synthese des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a**.

Der Erfolg der Reaktion wurde entsprechend der Reaktionsverfolgung beim *syn-syn* Regioisomer mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie kontrolliert (Abbildung 72). Die chemischen Verschiebungen der relevanten fluorhaltigen Verbindung sind durch die vorherigen (Kapitel 3.2.2.1.) und die noch nicht gezeigte Untersuchung bekannt (Kapitel 3.4.1.).

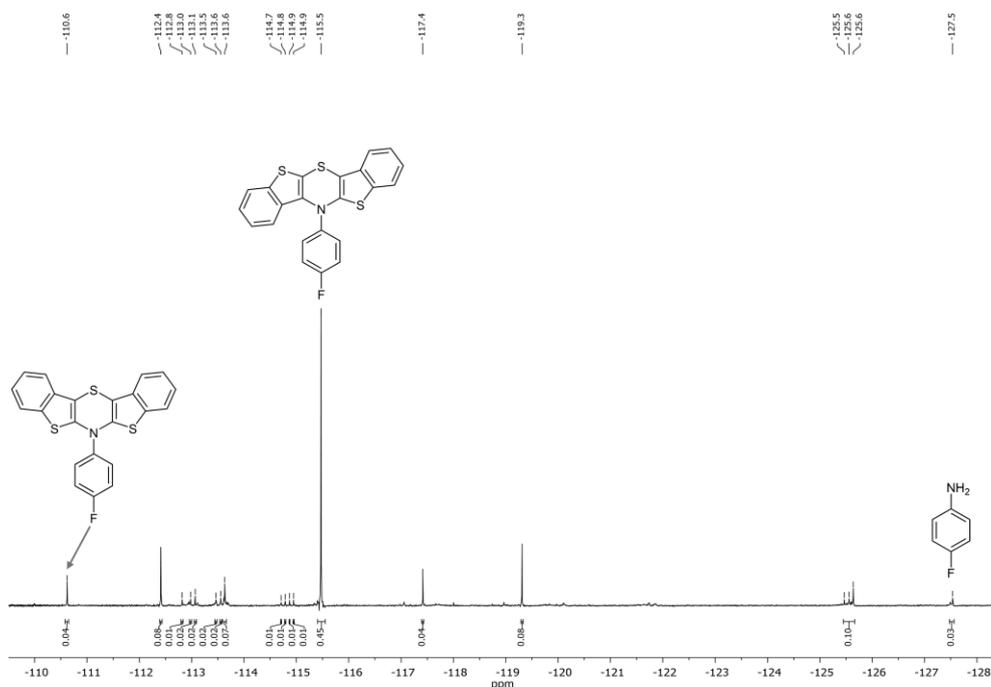
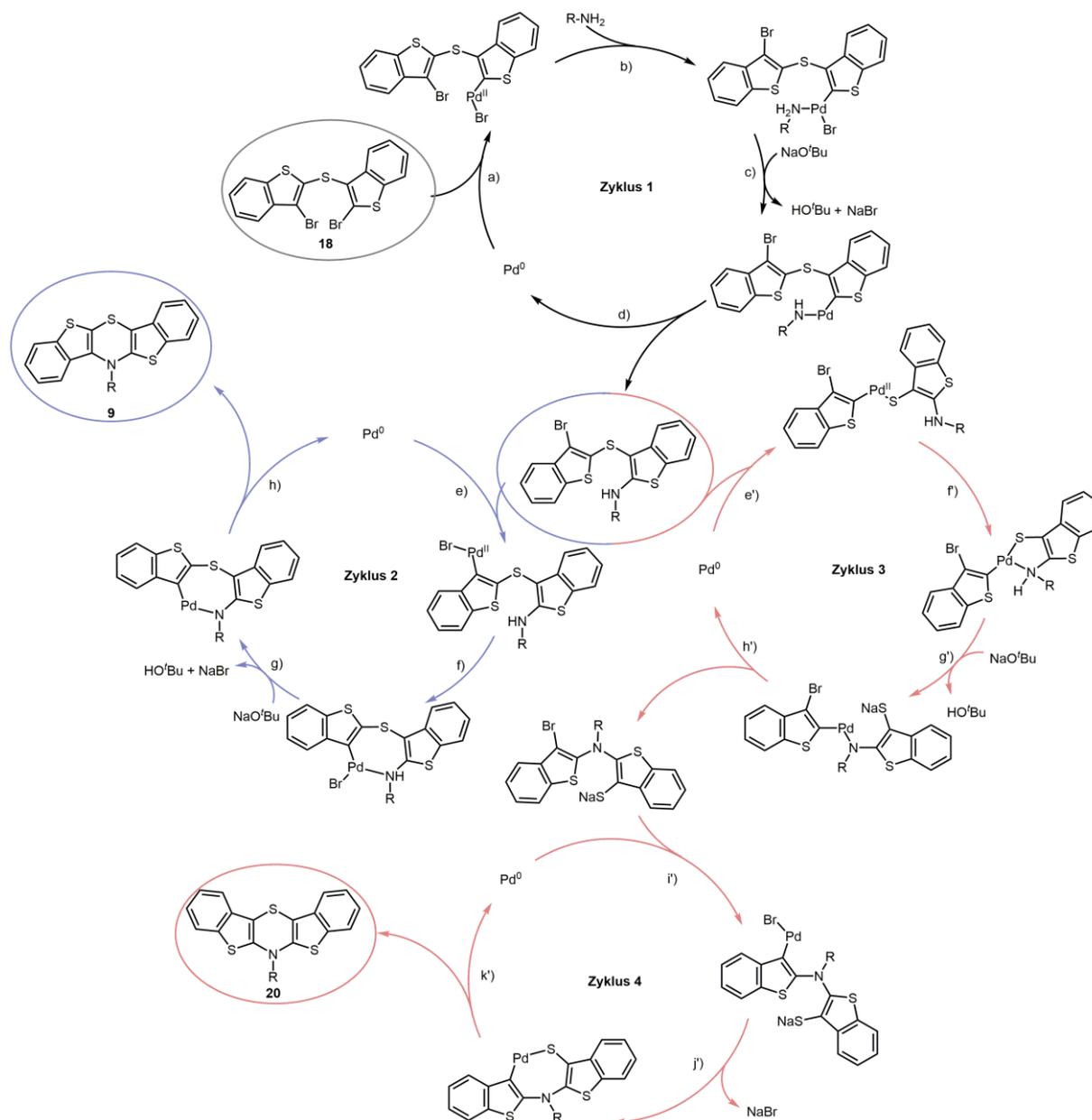


Abbildung 72. Reaktionskontrolle mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie der in Schema 43 gezeigten Reaktion (565 MHz, Toluol-*d*₈, RT, interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol δ -107.6).

Die Reaktionskontrolle ergab, dass das eingesetzte 4-Fluoranilin (**4a**) beinahe vollständig umgesetzt wurde. Die Zielverbindung **9a** wurde zu 45 % aus dem 4-Fluoranilin (**4a**) gebildet. Die Anzahl an Nebenprodukten ist hoch und ihre jeweiligen Anteile am Gesamtintegral erreichen in manchen Fällen 8 %. Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert demnach ein ähnliches Bild wie das ^{19}F -NMR-Spektrum der nicht optimierten Synthese des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins. Interessanterweise bildet sich bei dieser Reaktion ebenfalls ein zusätzliches Regioisomer der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine mit einem Anteil von 4 % am Gesamtintegral. Das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20a** konnte anhand seiner chemischen Verschiebung δ bei -110.6 (Kapitel 3.4.1.) identifiziert werden. Die Bildung dieses Regioisomers lässt sich ebenfalls mechanistisch erklären (Schema 44). Die intermolekulare *Buchwald-Hartwig*-Aminierung sollte begünstigt an der Benzo[*b*]thiophenseite erfolgen bei der das Bromatom in α -Position ist (**a**), weil bei der oxidativen Addition formal eine negative Ladung auf diesem Kohlenstoffatom lokalisiert ist und diese negative Ladung durch das benachbarte Schwefelatom besser stabilisiert wird als in der β -Position. Die beim vollständigen Ablaufen des ersten Katalysezyklus (**Zyklus 1**) gebildete Zwischenstufe kann erneut zwei Reaktionswege (**Zyklus 2** oder **3**) einschlagen. Der Reaktionsweg der zur Bildung des *anti-anti* Regioisomers führt (**Zyklus 3**) beginnt im ersten Schritt mit einer oxidativen Addition des Palladiumkatalysators an die Kohlenstoff-Schwefelbindung (**e'**). Es folgt die Substitution des Thiolats durch das sekundäre Amin und die Deprotonierung selbiges durch die eingesetzte Base Natrium-*tert*-butoxid (**g'**). Die anschließende reduktive Eliminierung knüpft die neue Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom (**h'**). Im letzten Katalysezyklus (**Zyklus 4**) kommt es zu einer C-S-Kreuzkupplung bei der der 1,4-Thiazinring zum *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20** geschlossen wird.



Schema 44. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Bildung des *anti-anti* BBTTs **20** aus Verbindung **18**. Da die Anzahl und die Ausbeute der Nebenprodukte unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Schema 43) zu hoch ist wurde entsprechend der Reaktionsbedingungen für die selektive Synthese der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine ein Ligandenwechsel von DPPF hin zu DCPF vorgenommen. Das Ergebnis zeigt, dass auf diese Weise eine erhebliche Steigerung des Umsatzes des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a** bei gleichzeitiger Unterdrückung der Bildung von Nebenprodukten erreicht werden kann. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum der entsprechenden Reaktionskontrolle ist in Abbildung 73 gezeigt.

3. Allgemeiner Teil

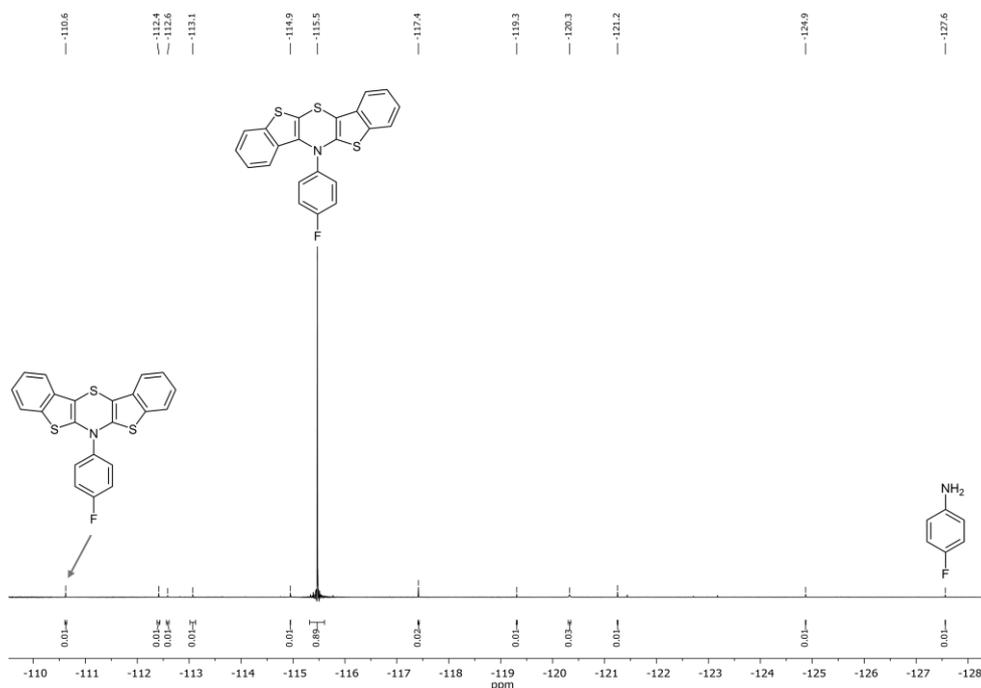
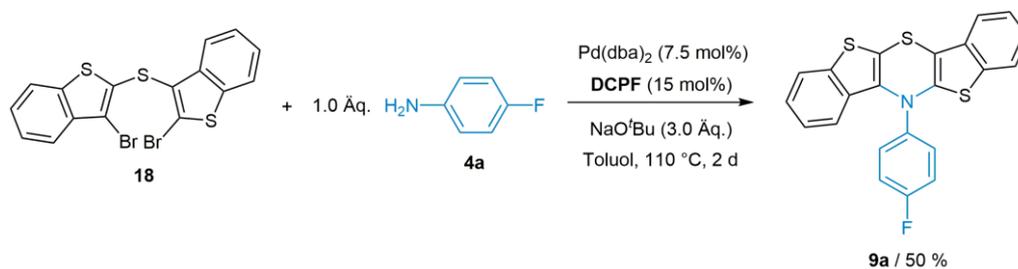


Abbildung 73. Reaktionskontrolle mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie der in Schema 44 gezeigten Reaktion (565 MHz, Toluol- d_8 , RT, interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol δ -107.6).

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen (Schema 45) wurden zahlreiche *syn-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine erfolgreich dargestellt.

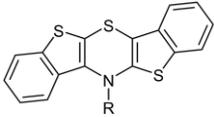


Schema 45. Selektive Reaktionsbedingungen für die Synthese des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9a**.

Dabei wurde wie bereits bei den *syn-syn* Regioisomeren die *para*- und *ortho*-Substitution variiert, um deren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Systems zu untersuchen. Eine vollständige Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit selektiv synthetisierten Derivate ist in Tabelle 12 dargestellt.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 12. Ausbeuten nach Umkristallisation der selektiven Synthese der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (Reaktionsbedingungen sind in Schema 45 gezeigt; [a] nach der Säulenchromatographie bestimmt).

	Nr.	Ausbeute / %
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	50
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	9c	53
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	9d	47
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	9e	51
R = C ₆ H ₅	9f	45
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	9g	55
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	9i	26 ^[a]
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	9j	15
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	9m	52

3.3.2. Strukturaufklärung der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine3.3.2.1. NMR-Spektroskopie des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9e**

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine wurden strukturell mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Darüber hinaus konnte bei allen dargestellten Derivaten die erwartete Summenformel mithilfe von Massenspektrometrie sowie einer korrekten Elementaranalyse bestätigt werden. Bei ausgesuchten Derivaten wurden die erhaltenen Einkristalle röntgenkristallographisch analysiert, sodass diese *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine strukturell einwandfrei charakterisiert werden konnten.

Im Folgenden sollen nun die NMR-Spektren des *N*-(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazins (**9e**) beispielhaft für alle *syn-anti* Derivate diskutiert werden. Der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **9e** ist in Abbildung 74 gezeigt.

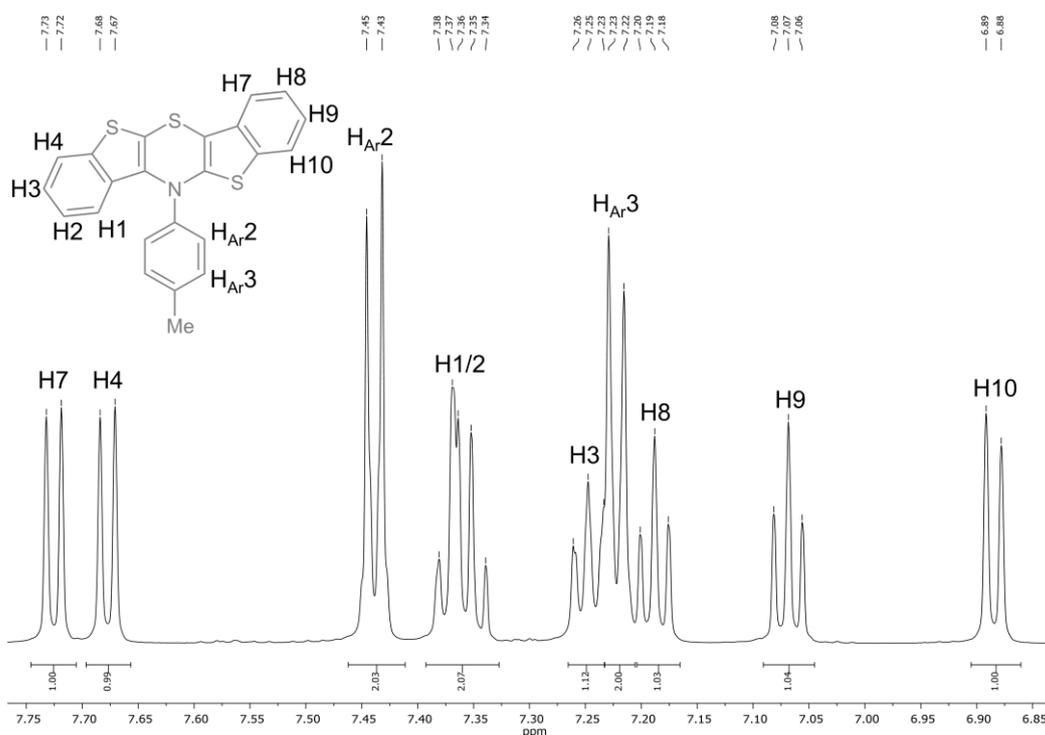


Abbildung 74. Aromatischer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **9e** (600 MHz, $\text{THF-}d_8$, RT).

Da bei diesem Regioisomer keine S–N-Spiegelebene existiert, erhöht sich die Anzahl der Signale im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des entsprechenden *syn-syn* Regioisomers. Das aufgenommene zweidimensionale COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 75) erleichtert die korrekte Zuordnung der Signale.

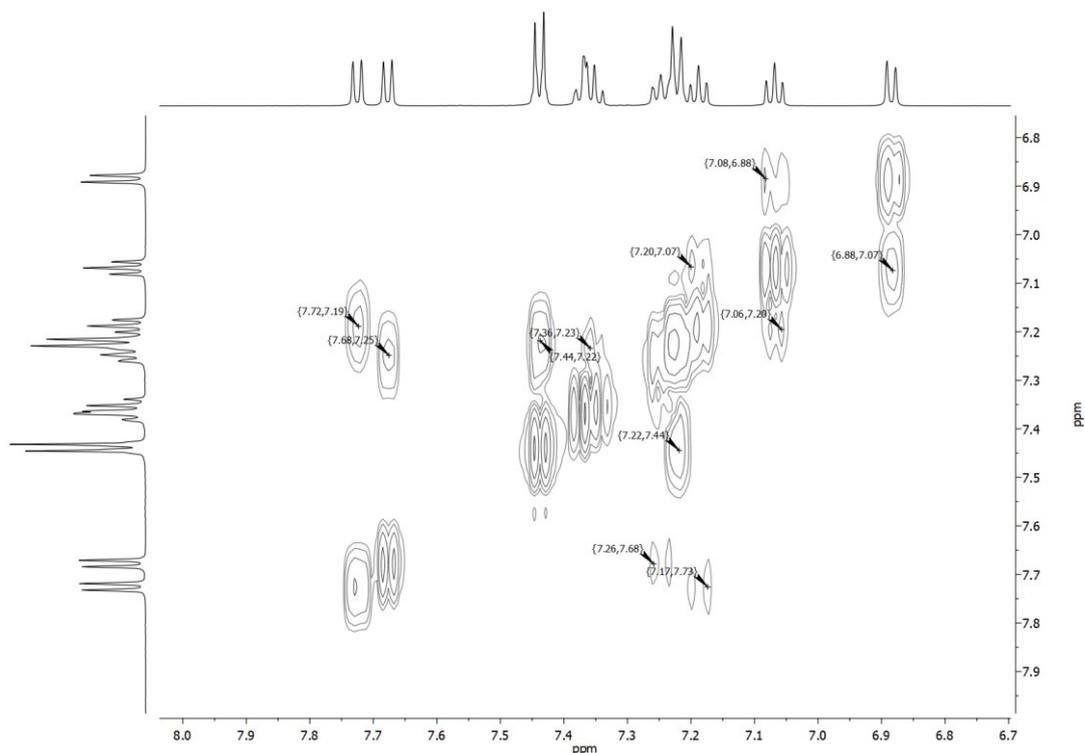


Abbildung 75. Aromatischer Bereich des COSY-NMR-Spektrums von **9e** (600 MHz, THF-*d*₈, RT).

Anhand der Kreuzsignale lassen sich die Signale der Protonen ermitteln, die über eine 3J -Kopplung miteinander in Verbindung stehen. Das am weitesten in Richtung des Tieffeldes verschobene Multiplett mit einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.71 – 7.74 und einem relativen Integral von eins kann dem Proton in Position **H7** des *anti*-verknüpften Benzo[*b*]thiophens zugeordnet werden. Das Aufspaltungsmuster dieses Signals ähnelt einem Dublett. Es handelt sich jedoch um ein Signal höherer Ordnung, aufgrund der Kopplungen zu weiteren aromatischen Protonen. Mithilfe des COSY-NMR-Spektrums kann gezeigt werden, dass das Proton dieses Signals mit dem Proton des Multipletts bei δ 7.17 – 7.20 koppelt. Letzteres Signal kann dementsprechend dem Proton in Position **H8** zugewiesen werden. Dieses Multiplett zeigt wiederum ein Kreuzsignal mit dem Multiplett bei δ 7.05 – 7.09 (**H9**), welches wiederum ein Kreuzsignal mit dem Multiplett bei δ 6.87 – 6.91 (**H10**) zeigt. Auf diesem Wege konnten alle vier Protonen des *anti*-ständigen anellierten Benzo[*b*]thiophens zugeordnet werden. Das erste Signal des *syn*-verknüpften anellierten Benzo[*b*]thiophens liegt im Bereich von δ 7.66 – 7.69 mit einem relativen Integral von eins und kann dem Proton in Position **H4** zugesprochen werden. Erneut können über die Kreuzsignale im COSY-NMR-Spektrum die restlichen Protonen systematisch zugeordnet werden. Erneut können über die Kreuzsignale im COSY-NMR-Spektrum die restlichen Protonen systematisch zugeordnet werden. Das Multiplett bei δ 7.66 – 7.69 zeigt ein Kreuzsignal mit dem Multipletts bei δ 7.23 – 7.27. Das

Proton in Position **H3** erzeugt folglich dieses Multipllett. Dieses Multipllett zeigt letztlich selbst ein Kreuzsignal mit dem Multipllett bei δ 7.42 – 7.46. Das Aufspaltungsmuster sowie das relative Integral von zwei weisen darauf hin, dass sich hier zwei Signale überlagern. Demzufolge werden diese Signale von den restlichen Protonen des zweiten anellierten Benzo[*b*]thiophens in Position **H1** und **H2** hervorgerufen.

Die beiden letzten Signale bei einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.42 – 7.46 und 7.21 – 7.23 lassen sich aufgrund ihres relativen Integrals von jeweils zwei, dem auffälligen Dacheffekt im ^1H -NMR-Spektrum und den Kreuzsignalen im COSY-NMR-Spektrum den Protonen am *N*-Tolylsubstituenten zuordnen (**H_{Ar2}**, **H_{Ar3}**). Bei dem einzigen Signal der Verbindung **9e**, welches der Übersichtlichkeit halber nicht in Abbildung 74 dargestellt ist, handelt es sich um ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung δ von 2.34 und mit einem relativen Integral von drei. Dieses wird von der Methylgruppe erzeugt.

Der aromatische Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Verbindung **9e** ist in Abbildung 76 gezeigt.

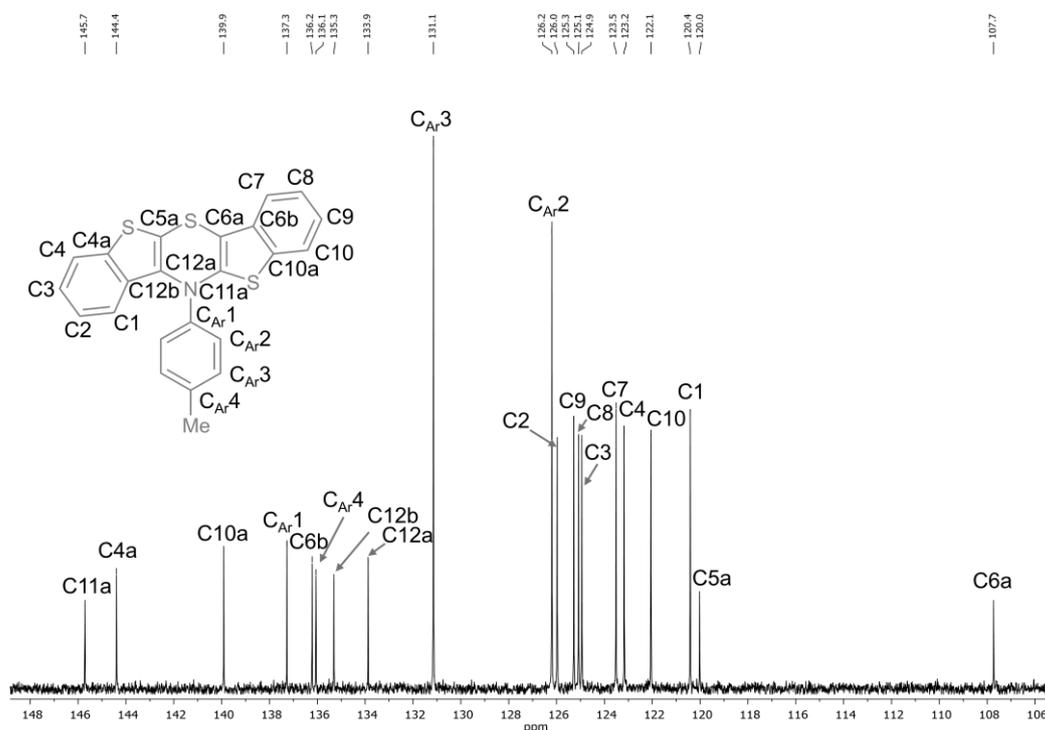


Abbildung 76. Aromatischer Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **9e** (151 MHz, THF-*d*₈, RT).

Für die korrekte Zuordnung der Methingruppen wurde ein DEPT-135-Spektrum sowie ein zweidimensionales HSQC-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 77).

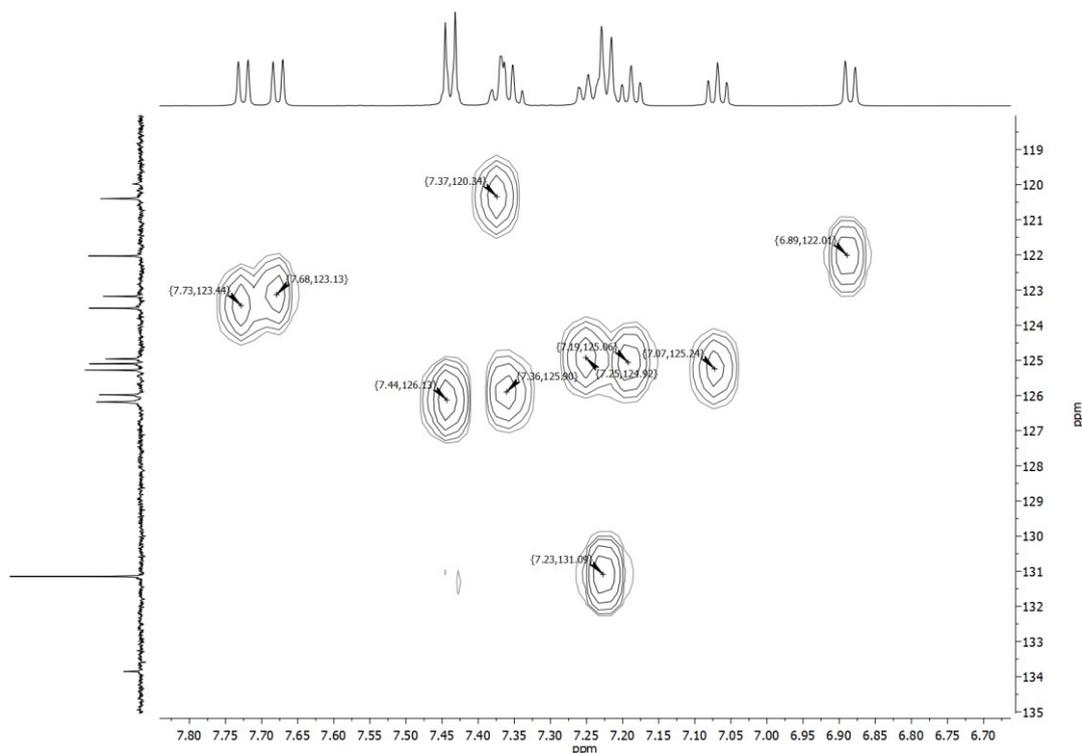


Abbildung 77. Aromatischer Bereich des HSQC-NMR-Spektrums von **9e** (600/151 MHz, THF-*d*₈, RT).

Das HSQC-NMR-Spektrum erlaubt die bereits getroffene Zuordnung im ¹H-NMR-Spektrum auf die Zuordnung der Methingruppen im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zu übertragen. So zeigt zum Beispiel das am weitesten hochfeldverschobene Multipllett im ¹H-NMR bei δ 6.87 – 6.91 ein Kreuzsignal mit dem Signal bei einer chemischen Verschiebung δ von 122.1 im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum. Dieses Signal kann folglich dem Kohlenstoffkern **C10** zugeordnet werden. Mithilfe der Kreuzsignale (Abbildung 77) konnte alle Signale der Methingruppen den passenden Kohlenstoffkernen zugeordnet werden (Abbildung 76). So werden den Kernen **C_{Ar}3**, **C_{Ar}2**, **C2**, **C9**, **C8**, **C3**, **C7**, **C4** und **C1** die Signale bei δ 131.1, 126.2, 126.0, 125.3, 125.1, 124.9, 123.5, 123.2 und 120.4 zu gesprochen. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne erfolgte mittels Inkrementrechnung. Das am stärksten in Richtung des Tieffelds verschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung δ von 145.7 lässt sich dem Kohlenstoffkern **C11a**, der in direkter Nachbarschaft zum elektronenziehenden Stickstoff- und Schwefelatom liegt, zuordnen. Darauf folgt das Signal bei δ 144.4, das dem Kohlenstoffkern **C4a** zugesprochen werden kann, weil dieser zum einen am Schnittpunkt zwischen Benzol- und Thiophenring liegt, sodass dieser Kern beiden Ringströmen ausgesetzt ist, und zum anderen in Nachbarschaft zum elektronenziehenden Thiophenschwefelatom ist. Das Signal bei δ 139.9 wird vom vergleichbaren Kohlenstoffkern **C10a** am umgekehrten Benzo[*b*]thiophenflügel hervorgerufen. Das Signal bei δ 137.3 wird von dem Kohlenstoffkern **C_{Ar}1** am *N*-Tolylsubstituenten erzeugt.

Die Nachbarschaft zum elektronenziehenden Stickstoffatom bedingt die vergleichsweise starke Tieffeldverschiebung. Die vier folgenden tieffeldverschobenen Signale bei δ 136.2, 136.1, 135.3 und 133.9 werden den quartären Kohlenstoffkernen in dieser Reihenfolge **C6b**, **C_{Ar}4**, **C12b** und **C12a** zugeordnet. Die beiden mehr in Richtung des Hochfelds verschobenen Signale bei δ 120.0 und 107.7 lassen sich schließlich den Kernen **C5a** und **C6a** in Nachbarschaft zum Thiazinschwefelatom zuweisen. Dabei erzeugt der Kohlenstoffkern **C5a** das weniger hochfeldverschobene Signal, weil dieser Kern zusätzlich in Nachbarschaft zu einem elektronenziehenden Thiophenschwefelatom steht. Das in Abbildung 76 nicht dargestellte Signal der Methylgruppe am *N*-Tolylsubstituenten liegt im Hochfeld des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bei einer chemischen Verschiebung δ von 21.2.

3.3.2.2. Kristallstrukturen der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Einkristalle von *N*-arylsubstituierten *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (**9a** und **9b**) mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Dabei wurden von dem *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9a** zwei farblich unterschiedliche Kristalle analysiert, beide Kristallsorten wurden zuvor mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie auf ihre Identität überprüft. Die generierten Kristallstrukturen zeigen zwei unterschiedliche Konformationen der Verbindung **9a**. Die strukturellen Parameter dieser beiden Konformationen von **9a** und die der Struktur von Verbindung **9b** sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Parameter der Kristallstruktur des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** zum Vergleich angegeben. Die Basis für diese Parameter ist die gleiche wie in Kapitel 3.2.3.3.. Des Weiteren sind Bilder der Kristalle und die dazugehörigen Moleküle, wie sie in der Kristallstruktur vorliegen, in Abbildung 78 gezeigt.

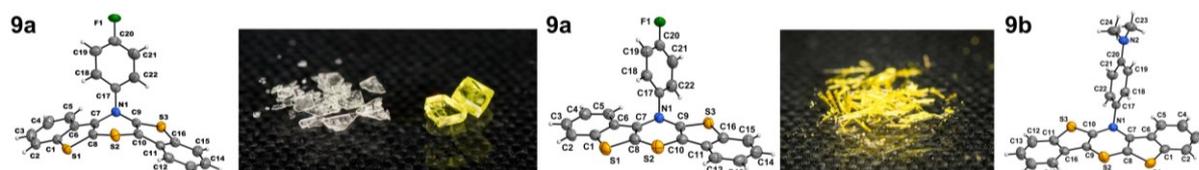


Abbildung 78. Kristalle und Kristallstrukturen der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **9a** und **9b**.

Tabelle 13. Winkel bestimmt aus den Kristallstrukturen der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine ([a] farblose Kristalle; [b] gelbe Kristalle).

Verbindung / R	Faltungswinkel $\theta / ^\circ$	Torsionswinkel $\alpha / ^\circ$	S–N–C _{Aryl} -Winkel $\beta / ^\circ$
8a / <i>p</i> -FC ₆ H ₄	125.8	88.9	120.6
9a / <i>p</i> -FC ₆ H ₄ ^[a]	136.5	64.8	128.5
9a / <i>p</i> -FC ₆ H ₄ ^[b]	166.0	34.3	136.5
9b / <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄ ^[b]	165.9	31.4	136.9

Wie anhand der strukturellen Parameter zu erkennen ist, ähneln sich die Moleküle in den Kristallstrukturen der gelben Kristalle von Verbindung **9a** und **9b** sehr. Die Konformation in den farblosen Kristallen von **9a** weicht hingegen in allen drei Strukturparametern erheblich von denen der anderen beiden Strukturen ab. Zunächst sollen daher die strukturellen Unterschiede der beiden Kristallmodifikationen (gelb und farblos) erläutert werden. Beide Kristallmodifikationen wurden beim langsamen Abkühlen einer heißen gesättigten Lösung von **9a** in *n*-Hexan erhalten. Die farblose Kristallmodifikation bildet dabei den Hauptanteil an den gewonnenen Kristallen. Die gelbe Kristallmodifikation bildet nur einen sehr kleinen Anteil. Interessanterweise lässt sich die gelbe Kristallmodifikation in einer im Vergleich zur Kristallisation der Reinverbindung größeren Menge erhalten, wenn Verbindung **9a** zusammen

mit einem Überschuss seines Regioisomers **8a** kristallisiert wird. Die Konformation der Moleküle in beiden Kristallmodifikationen lässt sich insgesamt als *extra*-Konformation beschreiben. Die beiden Moleküle unterscheiden sich am auffälligsten in ihrem Faltungswinkel θ . Das Molekül in der asymmetrischen Einheit der farblosen Kristalle ist mit einem Faltungswinkel θ von 136.5° deutlich stärker gefaltet als das Molekül in der asymmetrischen Einheit der gelben Kristalle ($\theta = 166.0^\circ$). Gleichzeitig ist der stärker aufrechtstehende *N*-Arylsubstituent so gedreht, dass das π -System im Molekül der farblosen Modifikation verstärkt mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms interagieren kann. Bei den gelben Kristallen ist der gegenteilige Effekt zu beobachten. Der β -Winkel zeigt, dass der *N*-Arylsubstituent stärker gekippt ist und der kleinere α -Winkel spricht für eine geringere Interaktion zwischen dem *N*-Arylsubstituenten und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms. Insgesamt ähnelt die Struktur von **9a** im farblosen Kristall stärker der Kristallstruktur der farblosen Kristalle des *syn-syn* Regioisomers **8a** als der Struktur in den gelben Kristallen von **9a**. Im Detail unterscheiden sich die beiden Strukturen von **8a** und **9a** in ihren Parametern jedoch wieder. So ist zu erkennen, dass unabhängig von der Kristallmodifikation, der Faltungswinkel der *syn-anti* Regioisomere im Kristall größer ist und somit das System flacher ist. Die umgekehrte Orientierung eines der beiden anellierten Benzo[*b*]thiophene reduziert die sterische Hinderung und ermöglicht damit die durch den β -Winkel beschriebene stärkere Orientierung des *N*-Substituenten in Richtung der Benzo[*b*]thiophene. Die damit einhergehende Drehung des *N*-Arylsubstituenten reduziert analog zur Verbindung **8m** die sterische Abstoßung mit den Wasserstoffatomen der Benzo[*b*]thiophene und erlaubt letztendlich die weniger gefaltete Konformation.

Eine *intra*-Konformation ist für die *syn-anti* Regioisomere wie quantenchemische Rechnungen zeigen konnten energetisch nicht möglich, weil es wie beim *syn-syn* Regioisomer zu Abstoßungen mit einem der beiden anellierten Benzo[*b*]thiophenen kommt. Die Frequenzanalyse zeigt beim *intra*-Konformer des *syn-anti* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins eine imaginäre Frequenz (NIMAG = 1). Demzufolge ist das *intra*-Konformer keine Minimumstruktur.

Das Phänomen, dass eine Verbindung unterschiedliche Kristallmodifikationen aufweist, wird in der Literatur als Polymorphie beschrieben.^[244-245] Dabei kann der Unterschied in der Packung der Moleküle aber auch in ihrer Konformation liegen. Dies hat häufig Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften wie die Emission der Moleküle im Feststoff.^[246-252] Später soll

noch gezeigt werden, dass die unterschiedliche Geometrie von **9a** im Kristall interessante Auswirkungen auf die Fluoreszenz hat (Kapitel 3.7.3.).

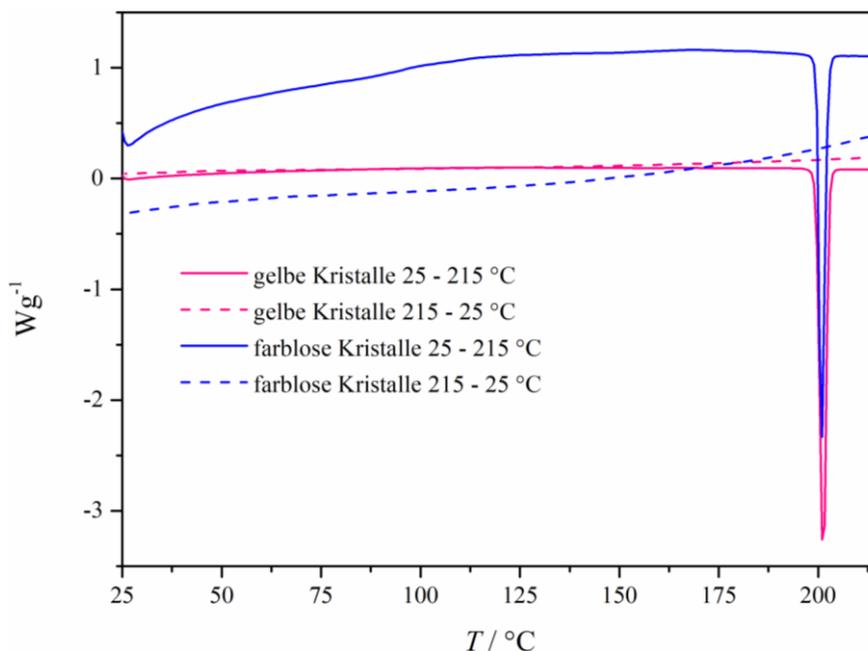


Abbildung 79. DSC-Messungen der farblosen und gelben Kristalle von Verbindung **9a** (Methode: 25 – 215 °C mit 5 °C/min → 215 °C konstant für 5 min → 215 – 25 °C mit 5 °C/min).

Die beiden Kristallmodifikationen wurden weiterhin thermisch mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht (Abbildung 79). Beide Kristallmodifikationen zeigen jeweils einen scharfen Schmelzpeak. Die ermittelte *Onset*-Temperatur beträgt für die farblose Kristallmodifikation 199.44 °C und für die gelbe Kristallmodifikation 199.57 °C. Für die Peaktemperatur wurden Werte von 201.25 °C für die farblose Kristallmodifikation und 200.83 °C für die gelbe Kristallmodifikation ermittelt. Aus den sehr ähnlichen Werten lässt sich schließen, dass sich mit dieser Methode keine Aussage über die energetischen Unterschiede der beiden Kristallmodifikationen getroffen werden kann. Nach dem Schmelzen der Kristalle ist bei der Abkühlung keine Rekristallisation zu beobachten. Die Schmelze beider Kristallmodifikationen erstarrt lediglich zu einem gelben glasartigen amorphen Feststoff. Der Feststoff der aus beiden Schmelzen erhalten wird, unterscheidet sich optisch nicht mehr und auch die Emissionseigenschaft dieser erstarrten Schmelzen gleicht sich. Daraus kann geschlossen werden, dass nach der Schmelze die Verbindung **9a** nicht mehr in zwei unterschiedlichen Modifikationen vorliegt.

Um nun dennoch den energetischen Unterschied der beiden Kristallmodifikationen zu erfassen, wurde die jeweilige Gitterenergie mit dem Programm *CrystalExplorer* berechnet. Diese Berechnungen wurden mit dem speziell dafür entworfenen CE-B3LYP-Funktional

durchgeführt, dessen Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterenergie mit experimentell bestimmten Sublimationsenthalpien von 110 Kristallen bestätigt wurde.^[253] Auf Basis der Kristallstrukturdaten wird für diese Berechnung in einem Radius von 20 Å um das Molekül herum, in der gewählten asymmetrischen Einheit, ein Verbund von Molekülen erzeugt. Anschließend können die Wechselwirkungsenergien in diesem definierten Bereich berechnet werden. Die Summe der erhaltenen Gesamtenergien der Interaktionen von Molekülpaaren entspricht der gesuchten Gitterenergie. Die Gitterenergie der farblosen Kristalle beträgt $-287.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ während die Gitterenergie der gelben Kristalle $-280.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt (CE-B3LYP/6-31G(d,p)). Aus diesen Werten geht hervor, dass zum einen die Gitterenergie beider Modifikationen im Vergleich zu der Gitterenergie anderer organischer Kristalle recht hoch ist und zum anderen, dass die farblosen Kristalle eine vom Betrag her höhere Gitterenergie aufweisen. Dies ist demnach die Erklärung für die Bildung einer größeren Menge an farblosen Kristallen im Vergleich zu der Menge an gelben Kristallen. Da es sich in dem präsentierten Fall um eine Konformationspolymorphie handelt, müssen zusätzlich die Energieunterschiede der Konformationen berücksichtigt werden.^[254] Das Konformer von **9a** in den farblosen Kristallen ist laut DFT-Rechnungen um 3.0 kJ mol^{-1} energetisch günstiger als das Konformer von **9a** in den gelben Kristallen (B3LYP/6-31G(d,p)). Dieses Ergebnis spricht ebenfalls für die bevorzugte Bildung der farblosen Kristalle.

Darüber hinaus wurde die Festkörperpackung und die damit einhergehende Interaktion der Moleküle in beiden Modifikationen von **9a** betrachtet (Abbildungen 80 und 81).

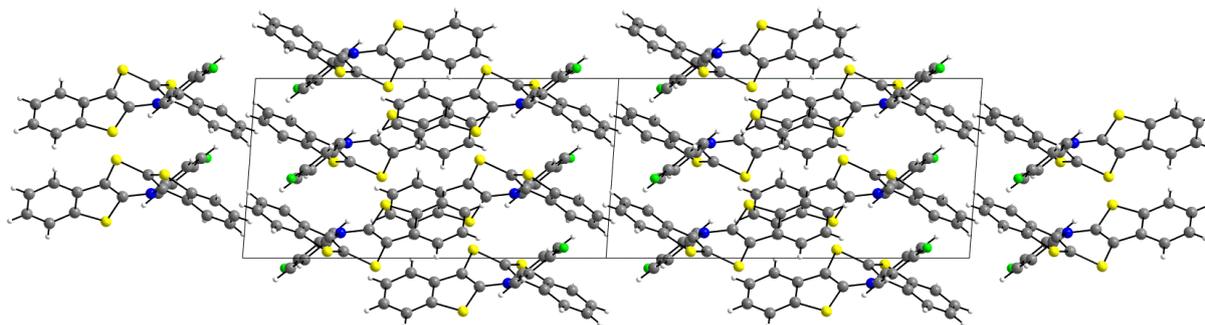


Abbildung 80. Projektion der vervierfachen Elementarzelle in Blickrichtung der kristallographischen b-Achse (farblose Kristalle).

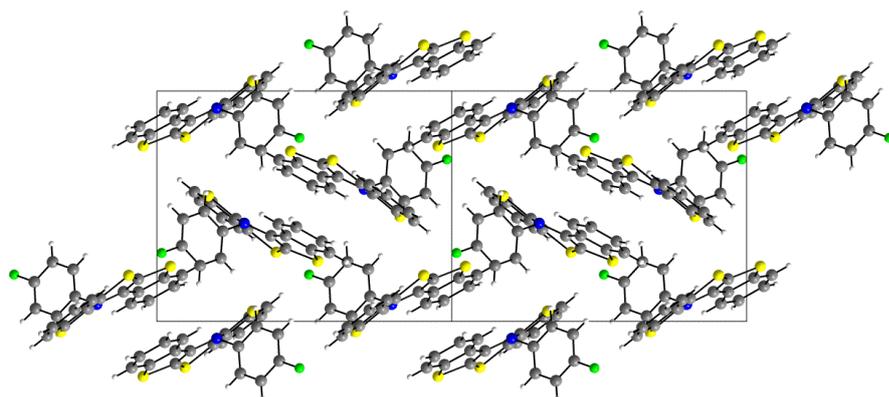


Abbildung 81. Projektion der vervierfachen Elementarzelle in Blickrichtung der kristallographischen a-Achse (gelbe Kristalle).

Die Abbildungen des Festkörperverbundes zeigen, dass die farblosen Kristalle geordneter vorliegen. Diese Aussage spiegelt sich in den Angaben zur Dichte der beiden Kristallstrukturen wider. Die farblosen Kristalle weisen eine Dichte von 1.530 g cm^{-3} und die gelben Kristalle eine Dichte von 1.489 g cm^{-3} auf. Dies weist darauf hin, dass die Moleküle in der farblosen Modifikation mehr miteinander wechselwirken und dadurch räumlich näher beieinander vorliegen.

Ausgehend von den Daten der Kristallstrukturen wurden mithilfe des Programms *CrystalExplorer* zunächst *Hirshfeld-Oberflächen* erzeugt, welche visuell auf Kontakte zwischen Atomen unterhalb der Summe der *van-der-Waals-Radien* beider Atome hinweisen (siehe rote Flächen in Abbildung 82).^[255-258]

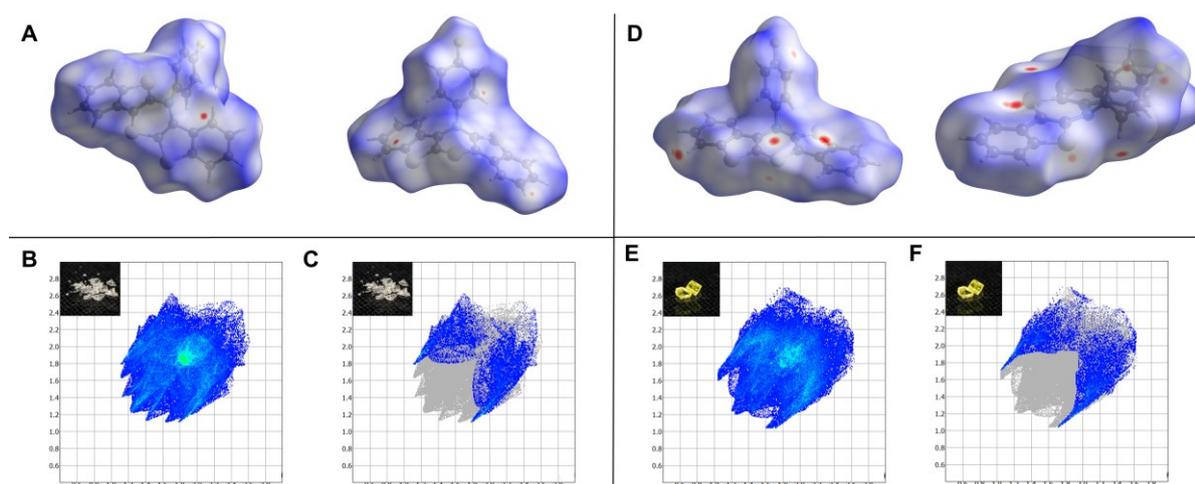


Abbildung 82. A) *Hirshfeld-Oberfläche* von **9a** (farblose Kristalle); B) *Fingerprint-Diagramm*; C) *Fingerprint-Diagramm*: S–H-Kontakte; D) *Hirshfeld-Oberfläche* von **9a** (gelben Kristalle); E) *Fingerprint-Diagramm*; F) *Fingerprint-Diagramm*: S–H-Kontakte.

Auf Basis der *Hirshfeld*-Oberflächen wurde wiederum ein zusammenfassendes *Fingerprint*-Diagramm (d_e vs. d_i) erstellt, welches unter anderem einen Aufschluss über die an den Wechselwirkungen beteiligten Atome gibt.^[259]

Es zeigte sich, dass zwischen den Molekülen in beiden Modifikationen S–H- und C–H-Kontakte aufzufinden sind, welche unterhalb der Summe der *van-der-Waals*-Radien liegen. Die S–H-Wechselwirkungen finden bei den Molekülen der farblosen Kristalle zwischen dem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C13 (Abbildung 78) und dem Schwefelatom S1 des *syn*-ständigen Benzo[*b*]thiophens statt. Zwischen den Molekülen in den gelben Kristallen findet eine S–H-Wechselwirkung hingegen zwischen dem Schwefelatom S2 des 1,4-Thiazins und dem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C22 des *N*-Arylsubstituenten statt.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die farblose Modifikation eindeutig energetisch günstiger ist und daher der Großteil der Verbindung auf diese Weise kristallisiert. Der Grund für die vermeintlich gleichzeitige Entstehung der gelben Modifikation ist der geringe energetische Unterschied bzw. die kinetische Natur der Kristallisation.

Es soll erwähnt werden, dass nicht ausschließlich Einkristalle der Verbindung **9a** und **9b** erhalten werden konnten, sondern auch von den Verbindungen **9d**, **9e**, **9f** und **9g**. Dabei zeichnet sich ab, dass diese Kristalle optisch und ihren Emissionseigenschaften entsprechend einem der beiden vorgestellten Kristallsorten (gelb und farblos) zugeordnet werden können. Jedoch konnten bei keiner weiteren Verbindung Anzeichen für eine zweite Modifikation gefunden werden. Demnach liegen diese Verbindungen im Feststoff nur in einer der beiden möglichen Konformationen vor. Die Kristalle von **9g** (*p*-ClC₆H₄) sind farblos, während die Kristalle von **9d** (*p*-^tBuC₆H₄), **9e** (*p*-MeC₆H₄) und **9f** (C₆H₅) intensiv gelb erscheinen (Abbildung 83). Ob ein elektronischer Effekt für die unterschiedliche Farbigkeit verantwortlich ist wird im Kapitel 3.7.3. behandelt.

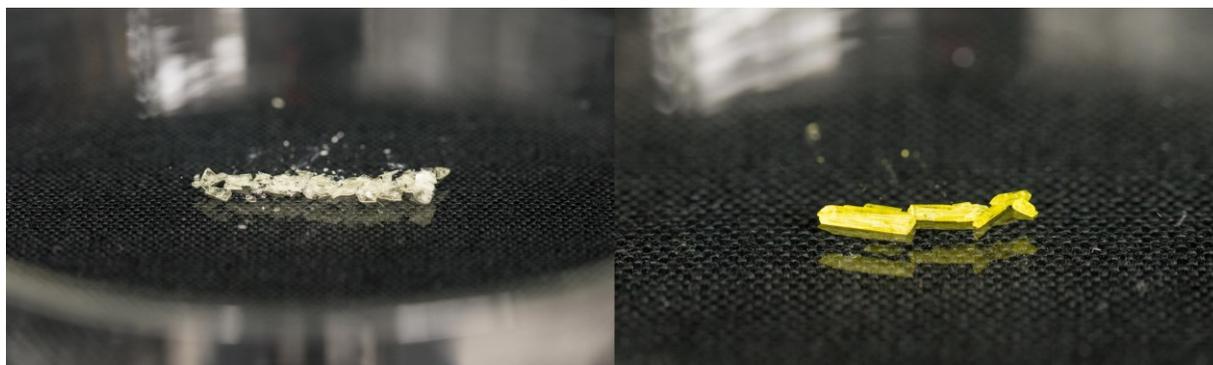


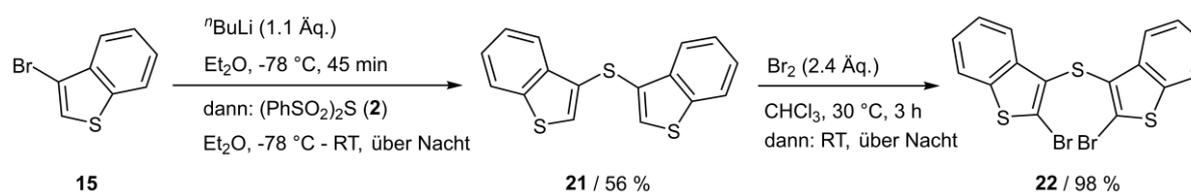
Abbildung 83. Kristalle der Verbindungen **9g** (links) und **9f** (rechts).

3.4. Synthese und Strukturaufklärung der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

3.4.1. Synthese der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin ist das dritte mögliche Regioisomer der BBTT-Klasse. Der synthetische Aufbau dieses Regioisomers erfolgt erneut durch eine Abfolge von inter- und intramolekularen *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen. Als Edukt für diese Synthese wurde die dibromierte Verbindung **22** benötigt. Diese Verbindung kann gemäß Literatur ausgehend vom 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**15**) aufgebaut werden.^[260] Demzufolge erfolgt im ersten Schritt ein Lithiumhalogenaustausch in der β -Position des Benzo[*b*]thiophens und anschließend reagiert das gebildete Lithiumorganyl mit Schwefeldichlorid (**1**) zum Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**21**). Eine Charakterisierung dieser Verbindung erfolgte in diesem Artikel aus dem Jahre 1968 auf klassischem Weg durch Derivatisierung zur entsprechenden bromierten Verbindung **22**.

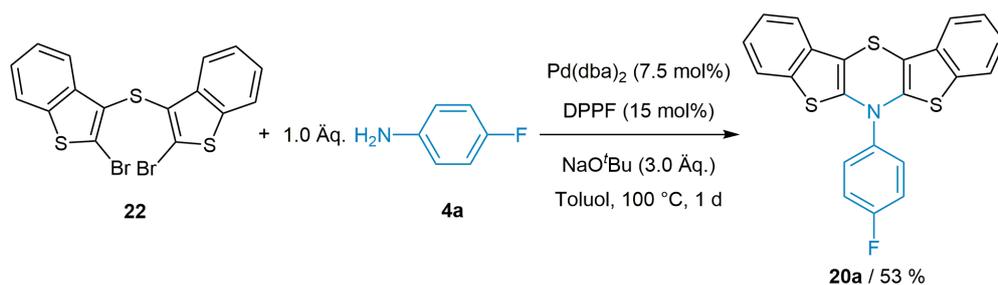
Die Synthese des Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfans (**22**) wurde im Rahmen dieser Arbeit angepasst. Das leicht flüchtige und ätzende Schwefeldichlorid (**1**) wurde bei der Synthese des Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfans (**21**) erfolgreich gegen das deutlich stabilere Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) ersetzt. Die Bromierung von Verbindung **21** konnte optimiert werden, sodass eine exzellente Ausbeute von 98 % erreicht werden konnte. Die genauen Reaktionsbedingungen können dem nachfolgenden Schema 46 entnommen werden.



Schema 46. Optimierte Synthese von Verbindung **22**.

F\u00fcr die ringschlie\u00dfende *Buchwald-Hartwig*-Aminierung wurde der Ligand DPPF eingesetzt. Im Vergleich zu den vorherigen Synthesen der beiden Regioisomere liefert bereits dieser Ligand befriedigende Ausbeuten bei einer sehr guten Selektivit\u00e4t. Die vollst\u00e4ndigen Reaktionsbedingungen f\u00fcr den Syntheseschritt der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung sind in Schema 47 dargestellt.

3. Allgemeiner Teil



Schema 47. Selektive Synthese des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **20a**.

Der Erfolg der Reaktion wurde erneut mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie kontrolliert. Das dazugehörige ^{19}F -NMR-Spektrum ist in Abbildung 84 gezeigt.

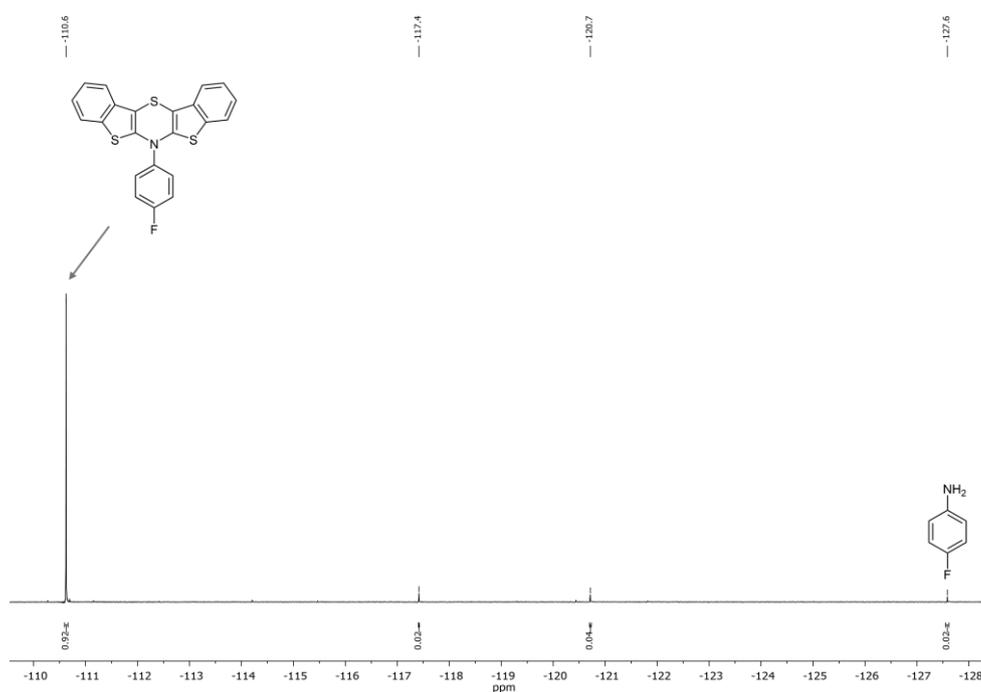
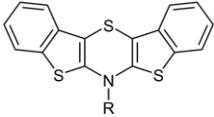


Abbildung 84. Reaktionskontrolle mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie der in Schema 47 gezeigten Reaktion (282 MHz, Toluol- d_8 , interner Standard 1,3,5-Trifluorbenzol $\delta -107.6$).

Wie zu erkennen ist, kann unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen ein hoher Umsatz von 92 % zum *anti-anti* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20a** erreicht werden. Diese Reaktionsbedingungen wurden daher auch für die Synthese weiterer Derivate dieses Regioisomers gewählt. In Tabelle 14 sind die isolierten Ausbeuten der auf diese Weise dargestellten Derivate aufgezeigt.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 14. Ausbeuten der Synthese der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (Allgemeine Reaktionsbedingungen sind Schema 46 gezeigt).

	Nr.	Ausbeute / %
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a	53
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	20b	4
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	20c	55
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	20d	57
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	20e	41
R = C ₆ H ₅	20f	58
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	20g	59
R = <i>p</i> -BrC ₆ H ₄	20h	(20)
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	20i	21
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	20m	39
R = <i>o</i> -NCC ₆ H ₄	20n	5

3.4.2. Strukturaufklärung der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine3.4.2.1. NMR-Spektroskopie des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **20a**

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine wurden mittels NMR-Spektroskopie auf ihrer Struktur hin untersucht. Darüber hinaus konnte die Summenformel durch eine korrekte Elementaranalyse in Kombination mit der aus der Massenspektrometrie erhaltenen Masse bestätigt werden. In Abbildung 85 ist das ^1H -NMR-Spektrum des *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazins (**20a**) gezeigt. Dieses soll nun im Folgenden beispielhaft diskutiert werden. Anders als beim *syn-anti* Regioisomer besitzt dieses Molekül eine Spiegelebene entlang der S–N-Achse, sodass sich die Anzahl der Signale des Grundgerüsts, wie beim *syn-syn* Regioisomer, um die Hälfte reduzieren.

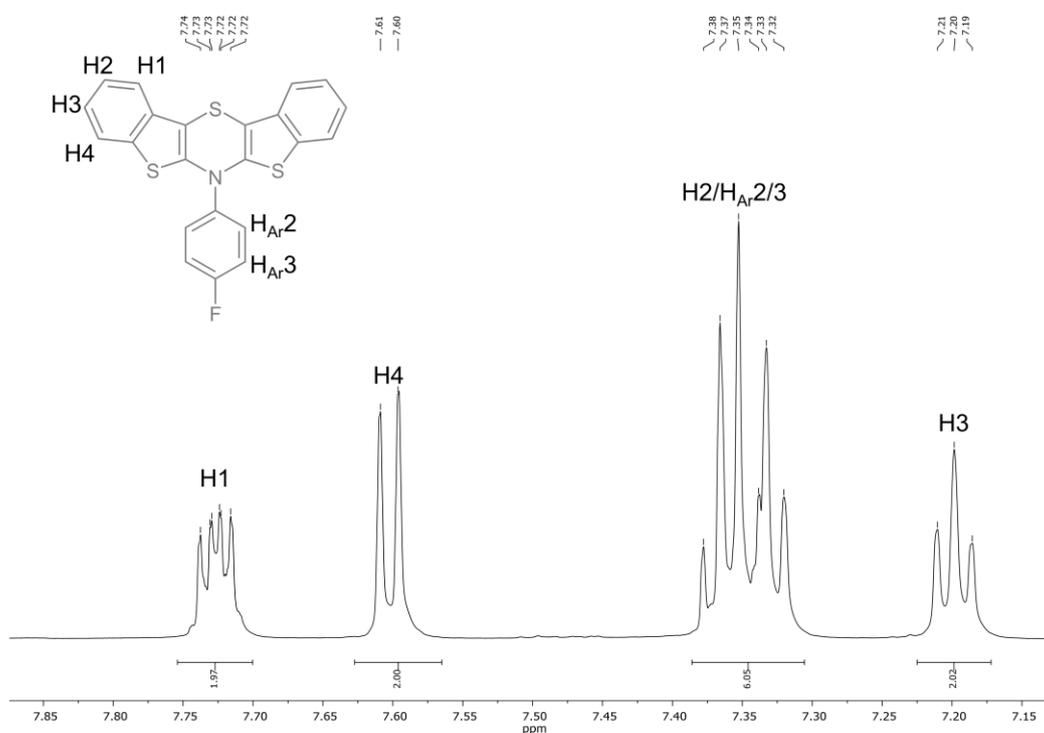


Abbildung 85. Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20a** (600 MHz, $\text{THF-}d_8$, RT).

Im Spektrum sind die vier Signale der Verbindung **20a**, welche von aromatischen Protonen erzeugt werden, zu erkennen. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal ist ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.70 – 7.75 und einem relativen Integral von zwei. Es lässt sich gemäß der Inkrementrechnung den Protonen in Position **H1** zuordnen. Das Multiplett bei einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.56 – 7.63 und einem relativen Integral von zwei lässt sich aufgrund seines, einem Dublett ähnelnden, Aufspaltungsmuster den Protonen in Position **H4** zuweisen. Das nächste Multiplett bei einer

chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.31 – 7.39 weist ein relatives Integral von sechs auf und setzt sich daher aus drei verschiedenen Signalen zusammen. Es handelt sich dabei um die Signale der Protonen in den Positionen **H2**, **H_{Ar}2** und **H_{Ar}3**. Das letzte Signal bei einer chemischen Verschiebung δ im Bereich von 7.17 – 7.22 und einem relativen Integral von zwei lässt sich schließlich den Protonen in Position **H3** zuordnen.

Der aromatische Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Verbindung **20a** ist in Abbildung 86 gezeigt. Die Zuordnung der Methingruppen erfolgte unter Zuhilfenahme eines DEPT-135-Spektrums. Da Verbindung **20a** einen Fluorkern in der *para*-Position des *N*-Arylsubstituenten trägt lassen sich die Signale der dazugehörigen Kohlenstoffkerne durch ihre Aufspaltung zu einem Dublett identifizieren. Die Größe der dazugehörigen Kopplungskonstante liefert dabei Rückschlüsse auf die genaue Position.

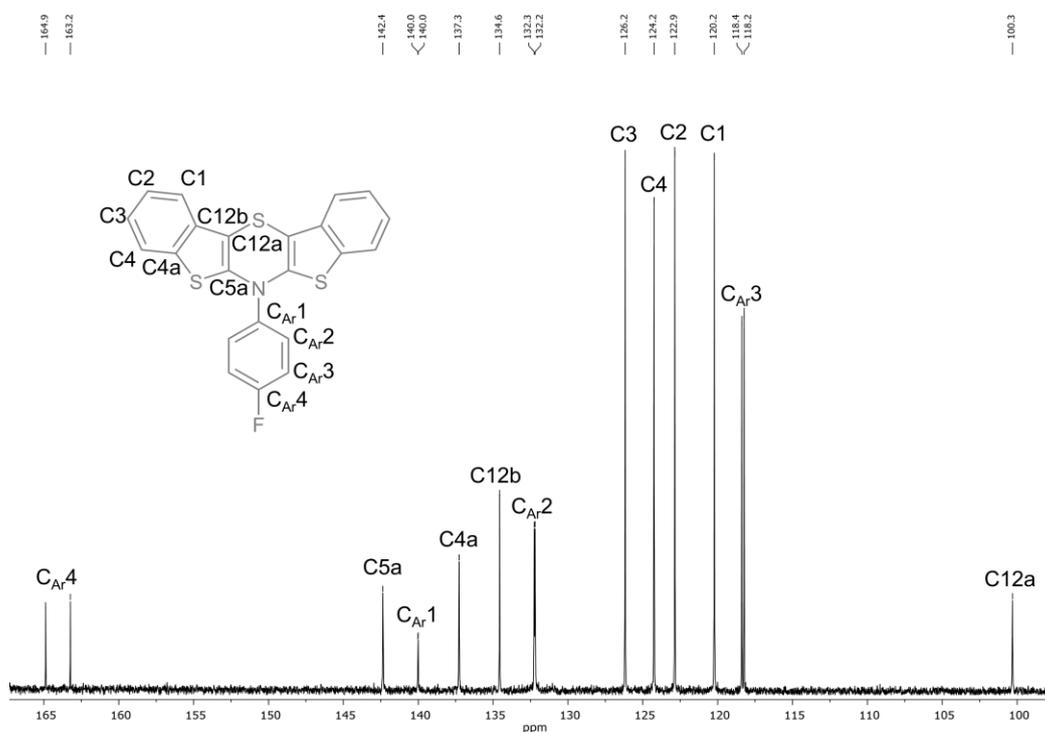


Abbildung 86. Aromatischer Bereich des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20a** (151 MHz, THF- d_8 , RT).

Bei einer chemischen Verschiebung δ von 164.1 ist das erste dieser Dubletts zu finden. Die große Kopplungskonstante von 249.1 Hz weist auf den Kohlenstoffkern **CAr4** hin. Das nächste Dublett kann bei einer chemischen Verschiebung δ von 140.0 gefunden werden. Die sehr kleine Kopplungskonstante von 2.7 Hz weist auf eine Kopplung des gesuchten Kohlenstoffkerns zum Fluorkern über viele Bindungen hin. Demzufolge handelt es sich um den Kohlenstoffkern **CAr1**. Bei einer chemischen Verschiebung δ von 132.2 kann ein weiteres Dublett ausgemacht werden. Dieses Signal wird gemäß des DEPT-135-Spektrums von einer Methingruppe erzeugt. Die

Kopplungskonstante von 9.0 Hz weist auf den Kern **C_{Ar2}** hin. Das letzte Dublett bei δ 118.3 kann seiner größeren Kopplungskonstante von 23.2 Hz entsprechend dem Kohlenstoffkern **C_{Ar3}** zugeordnet werden. Die restlichen Signale gehören zu den Kohlenstoffkernen am Grundgerüst des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins. Der Inkrementrechnung entsprechend lassen sich die Signale der Methingruppen bei δ 126.2, 124.2, 122.9 und 120.2 den Kohlenstoffkernen **C3**, **C4**, **C2** und **C1** zuordnen. Das Signal bei δ 142.4 gehört zu dem quartären Kohlenstoffkern **C5a**, weil die Nachbarschaft zu einem elektronenziehenden Stickstoff- und Schwefelatom entschirmend wirkt. Die Signale bei δ 137.3 und 134.6 gehören zu den Kohlenstoffkernen **C4a** und **C12b**. Das Signal von **C4a** ist mehr tieffeldverschoben als das Signal von **C12b**, weil dieser Kern in Nachbarschaft zu einem Schwefelatom vorliegt. Das am weitesten in Richtung des Hochfelds verschobene Signal des Ringsystems bei δ 100.3 kann wie beim *syn-syn* und *syn-anti* Regioisomer zuvor dem Kohlenstoffkern **C12a** zugeordnet werden.

3.4.2.2. Kristallstrukturen der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle von vier unterschiedlichen *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die dabei generierten Kristallstrukturen sind in Abbildung 87 gezeigt.

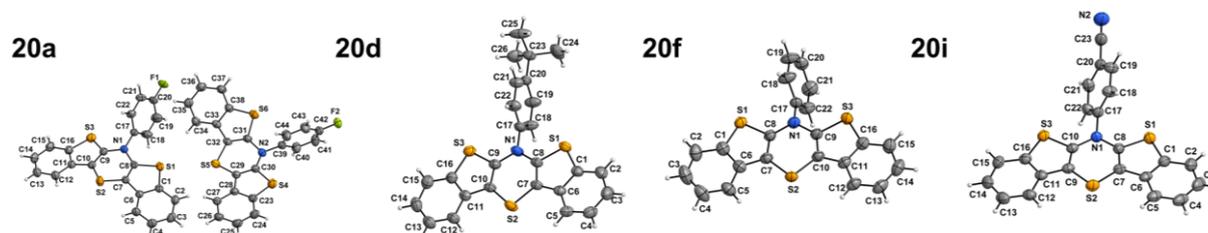


Abbildung 87. Kristallstrukturen der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine, in der asymmetrischen Einheit von 20a sind zwei Moleküle zu finden, das linke Molekül wird folgend mit 1 bezeichnet und das rechte mit 2 (ORTEP-Darstellung).

Die Parameter, welche die Konformation des Moleküls in der asymmetrischen Einheit beschreiben, sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Vorgehensweise entspricht der in Kapitel 3.2.3.3. und 3.3.2.2..

Tabelle 15. Winkel bestimmt aus den Kristallstrukturen der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine.

Verbindung / R	Faltungswinkel $\theta / ^\circ$	Torsionswinkel $\alpha / ^\circ$	S–N–C _{Aryl} -Winkel $\beta / ^\circ$
8a / <i>p</i> -FC ₆ H ₄	125.8	88.9	120.6
9a / <i>p</i> -FC ₆ H ₄	166.0	34.3	136.5
20a / <i>p</i> -FC ₆ H ₄ ^[a]	159.2	3.3	168.5
	155.6	20.0	167.1
20d / <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	177.6	1.5	177.9
20f / C ₆ H ₅	179.6	35.8	167.0
20i / <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	175.0	59.8	167.9

[a] Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit des Kristalls.

Die Kristallstruktur der gelben Kristalle des *anti-anti* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **20a** zeigt zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Konformation beider Moleküle kann als *intra*-Konformation beschrieben werden. Die im Vergleich zum *syn-syn* Regioisomer entgegen gesetzte Orientierung beider anellierten Benzo[*b*]thiophene befreit das Molekül von sterischen Abstoßungen, sodass die *intra*-Konformation energetisch bevorzugt werden kann. Die Fläche des *N*-Arylsubstituenten beim ersten Molekül überlappt beinahe vollständig mit der S–N-Spiegelebene. Das zweite Molekül zeigt einen etwas kleineren Faltungswinkel θ und einen um 20° gegen die S–N-Spiegelebene verdrehten *N*-Arylsubstituenten. Des Weiteren unterscheiden sich die beiden Moleküle in der Geometrie des tertiären Amins im 1,4-Thiazinring. Beim ersten Molekül bilden die

Substituenten am Stickstoffatom eine trigonal pyramidale Anordnung, was typisch für eine sp^3 -Hybridisierung ist. Dies entspricht einer idealen *intra*-Konformation. Beim zweiten Molekül befinden sich die drei *N*-Substituenten und das Stickstoffatom hingegen in einer Ebene. Dies entspricht einer trigonal planaren Anordnung, wie sie von sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen bekannt ist. In Abgrenzung zur strukturell stark abweichenden *extra*-Konformation kann auch diese Konformation näherungsweise als *intra*-Konformation bezeichnet werden. Aus der besonderen Geometrie lässt sich folgern, dass das p-Orbital des sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms in Molekül 2 in Konjugation mit dem π -System der anellierten Benzo[*b*]thiophene steht. Die gleiche trigonal planare Anordnung des NR_3 -Fragments wird bei der quantenchemischen Geometrieoptimierung von **20a** in der Gasphase und unter Einbezug des SCRFs erhalten (B3LYP/6-311G(d,p)), wobei die Fläche des *N*-Arylsubstituenten wie im Molekül 1 mit der S–N-Spiegelebene überlappt. Damit kann auch in Lösung eine verstärkte Konjugation ausgehend davon, dass das Stickstoffatom als Donor fungiert, erwartet werden. Der Grund dafür ist zum einen, die durch die *intra*-Konformation überhaupt erst mögliche Interaktion zwischen dem Stickstoffatom und dem π -System und zum anderen, der durch die *anti*-Orientierung des Benzo[*b*]thiophens entstehende durchgängige Konjugationsweg hin zum Benzoteil des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins.

Die energetische Bevorzugung der *intra*-Konformation wirft erneut die Frage auf, wie groß der energetische Unterschied zur *extra*-Konformation ist und wieviel Energie für eine Umwandlung benötigt wird. Ein Torsionsscan (B3LYP/6-311G(d,p)) konnte zeigen, dass beide Konformere durch die freie Drehung des *N*-Arylsubstituenten ineinander übergeführt werden können (Abbildung 88). Die *extra*-Konformation ist dabei um $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch ungünstiger. Ein Vergleich der HOMO-Energieniveaus der beiden Konformere zeigt analog zu den vorgestellten Ergebnissen des Dithienothiazins (Kapitel 3.1.4.), dass die Verbindung **20a** in der *intra*-Konformation das höher liegende HOMO besitzt.

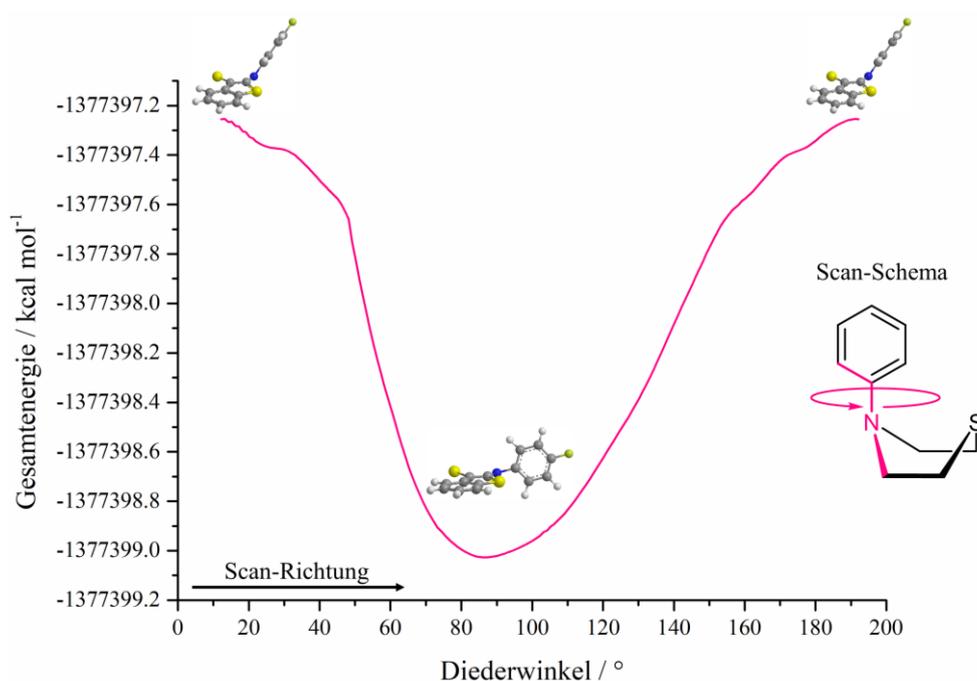


Abbildung 88. Scan der Ringtorsion ausgehend von der *extra*-Konformation von **20a** (B3LYP/6-311G(d,p)).

Die orangen bzw. rotorangen Kristalle der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **20d**, **20f** und **20i** zeigen eine besondere Konformation. Die ermittelten Faltungswinkel θ bilden eine Spanne von $175.0 - 179.6^\circ$ und erreichen damit im Falle von **20f** eine beinahe vollständige Koplanarität der beiden Benzo[*b*]thiophenebenen (Abbildung 89).

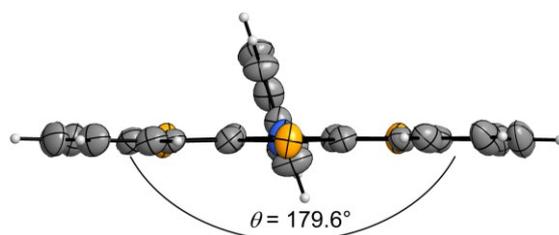


Abbildung 89. Kristallstruktur von **20f** (ORTEP-Darstellung).

Die Form der thermischen Ellipsoide des Schwefel- und Stickstoffatoms des Thiazinrings weist darauf hin, dass diese Atome nicht perfekt in der aufgespannten Ebene der Benzo[*b*]thiophene liegen. Die Moleküle der drei Kristallstrukturen unterscheiden sich weiterhin in ihren einzelnen Strukturparametern. Das *anti-anti* *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20d** zeigt eine beinahe koplanare Ausrichtung des *N*-Arylsubstituenten zur S–N-Spiegelebene ($\alpha = 1.5^\circ$). Das *N*-Arylkohlenstoffatom bildet wie anhand des β -Winkels von 177.9° gezeigt werden kann beinahe eine Linie mit dem Schwefel- und Stickstoffatom. Verbindung **20f** unterscheidet sich im Kristall von **20d** im Besonderen durch den um 35.8° entgegen der S–N-Spiegelebene gedrehten *N*-Arylsubstituenten. Des Weiteren zeigt der *N*-Substituent von der

Ebene des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins weg ($\beta = 167.0^\circ$). Die Kristallstruktur von Verbindung **20i** ähnelt der von **20d** in dieser Beziehung ($\beta = 167.9^\circ$). Der *N*-Arylsubstituenten ist jedoch mit einem Wert für α von 59.8° noch stärker verdreht.

Des Weiteren wurde geprüft, ob die planare Konformation von starken π - π -Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Dazu wurde der kürzeste C–C-Abstand zum nächsten Molekül im Kristall ermittelt. Falls dieser Abstand geringer als der *van-der-Waals*-Abstand von zwei Kohlenstoffatomen von 3.4 \AA ist, können möglicherweise vorhandene Wechselwirkungen diskutiert werden. Im Falle der beiden Kristallstrukturen von **20d** und **20f** sind die kürzesten C–C-Abstände mit 3.59 und 3.60 \AA jenseits des *van-der-Waals*-Abstands für zwei Kohlenstoffatome. Nach strenger kristallographischer Definition ist demnach der Abstand der π -Systeme zu groß für substantielle π - π -Wechselwirkungen. Materialforscher hingegen attestieren π - π -Wechselwirkungen noch bei Abständen von 3.52 bis 3.56 \AA als Erklärung für eine gemessene hohe Ladungsträgerbeweglichkeit.^[66] Für **20i** ist der kürzeste C–C-Abstand zwischen den π -Systemen mit 3.50 \AA am geringsten, sodass eine elektronische Kopplung zwischen den π -Systemen hier potentiell am größten ist (Abbildung 90). Da **20d** und **20f** die Strukturen mit den größten Faltungswinkeln, gleichzeitig aber die Abstände für substantielle π - π -Wechselwirkungen zu groß sind, können diese als alleinige Ursache für die Planarität ausgeschlossen werden. Dennoch beruht die Planarität der im Festkörper angeordneten Moleküle offenbar auf energetisch günstigen Packungseffekten, weil das Molekül wie die Ergebnisse der Spektroskopie im Einklang mit den theoretischen Rechnungen zeigen in Lösung eine gefaltete Konformation eingeht.

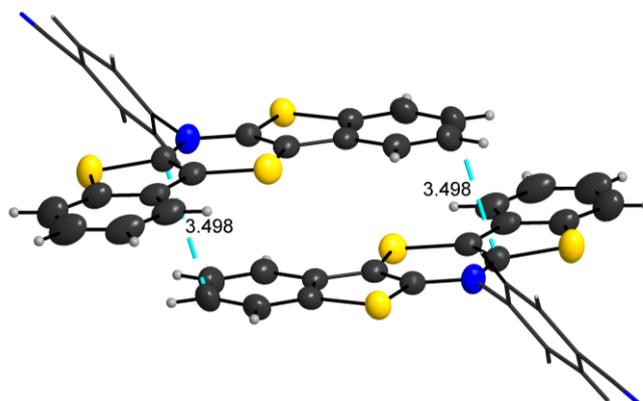


Abbildung 90. Illustration der kürzesten Abstände zwischen den π -Systemen von **20i** im Kristall.

Darüber hinaus wurden weitere Interaktionen der Moleküle in allen drei Kristallstrukturen mithilfe von *Hirshfeld*-Oberflächen und *Fingerprint*-Diagrammen genauer untersucht.

Zunächst soll dazu die Festkörperpackung der drei Kristallstrukturen gezeigt werden (Abbildungen 91, 92, 93 und 94).

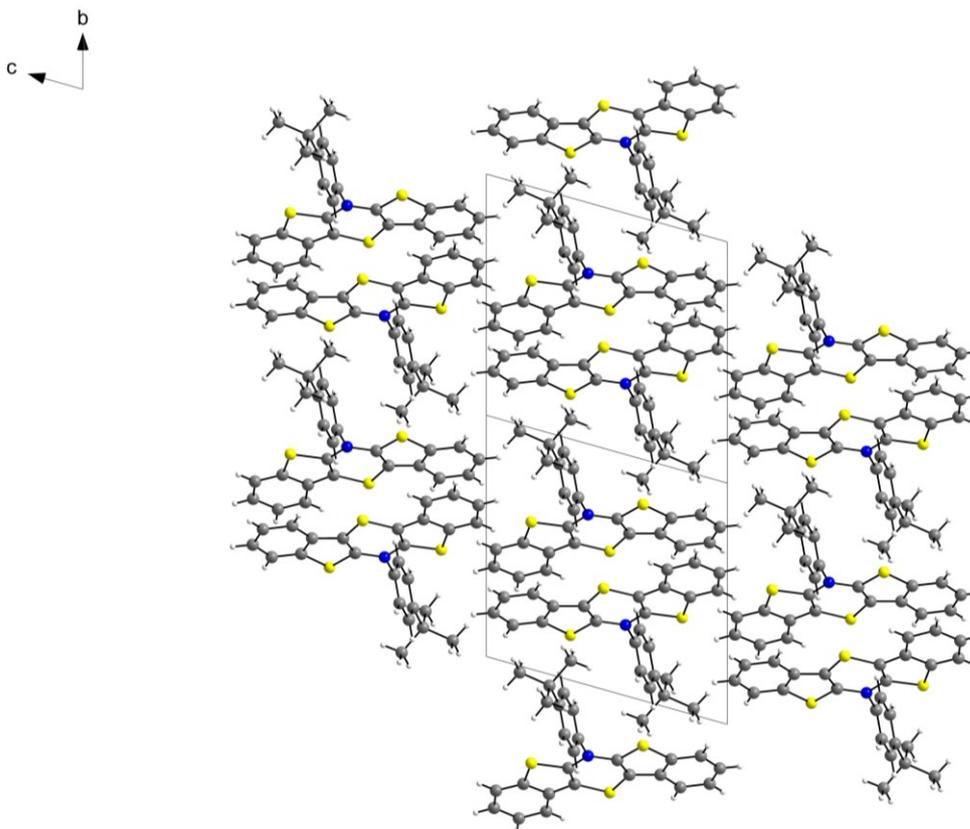


Abbildung 91. Projektion der vervierfachen Elementarzelle in Blickrichtung der kristallographischen a-Achse (**20d**).

Anhand des Festkörperverbundes von **20d** ist zu erkennen, dass die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe eine durchgängige Stapelung der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine verhindert. Es bildet sich lediglich eine geordnete Struktur bestehend aus Pärchen von **20d**-Molekülen. Der größere räumliche Anspruch von **20d** im Vergleich zu **20f** und **20i** und die daraus resultierende weniger dichte Packung der Moleküle findet Ausdruck in der geringen Dichte der Kristalle von 1.354 g cm^{-3} im Gegensatz zu 1.476 (**20f**) bzw. 1.461 g cm^{-3} (**20i**).

In der Festkörperstruktur von **20f** reduziert sich die sterische Abstoßung durch das Wegfallen eines Substituenten in *para*-Position. Im Festkörperverbund stapeln sich daher die π -Systeme übereinander. Der geringste C–C-Abstand, wie oben bereits beschrieben wurde, ist zwischen den Molekülen von **20f** zu beobachten, welche jedoch stärker versetzt sind. Jedes dieser Moleküle bildet wiederum ein Paar mit einem weiteren Molekül, wobei der Abstand zwischen den Molekülen sichtbar größer ist. Auffällig ist die Orientierung des *N*-Phenylsubstituenten, welcher jeweils auf das gegenüberliegende Schwefelatom des 1,4-Thiazins zeigt. Diese

Orientierung bedingt den größeren Abstand der Moleküle in diesem Paar, begünstigt aber die Annäherung beim zueinander versetzten Pärchen.

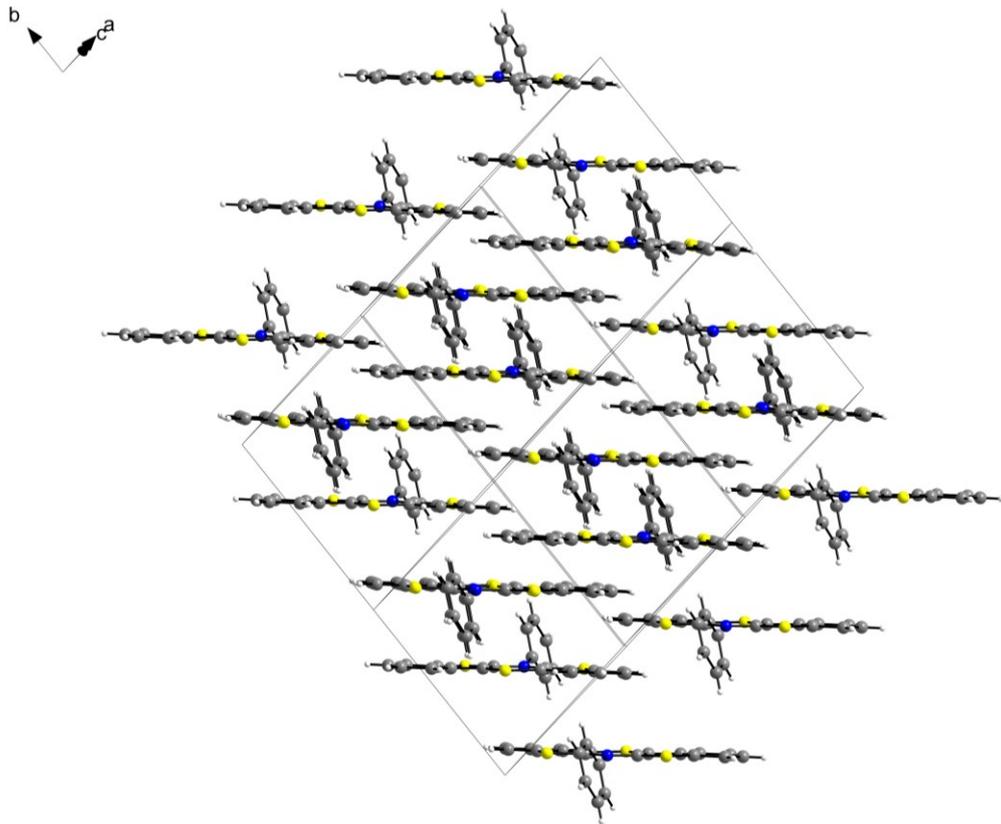


Abbildung 92. Projektion der vervierfachen Elementarzelle in selbstgewählter Blickrichtung (**20f**).

Die Packung der Moleküle von **20i** im Festkörper, zeigt eine deutliche Stapelung der π -Systeme. Wie oben bereits erwähnt, kommen sich die Moleküle von **20i** im Vergleich zu **20d** und **20f** räumlich am nächsten.

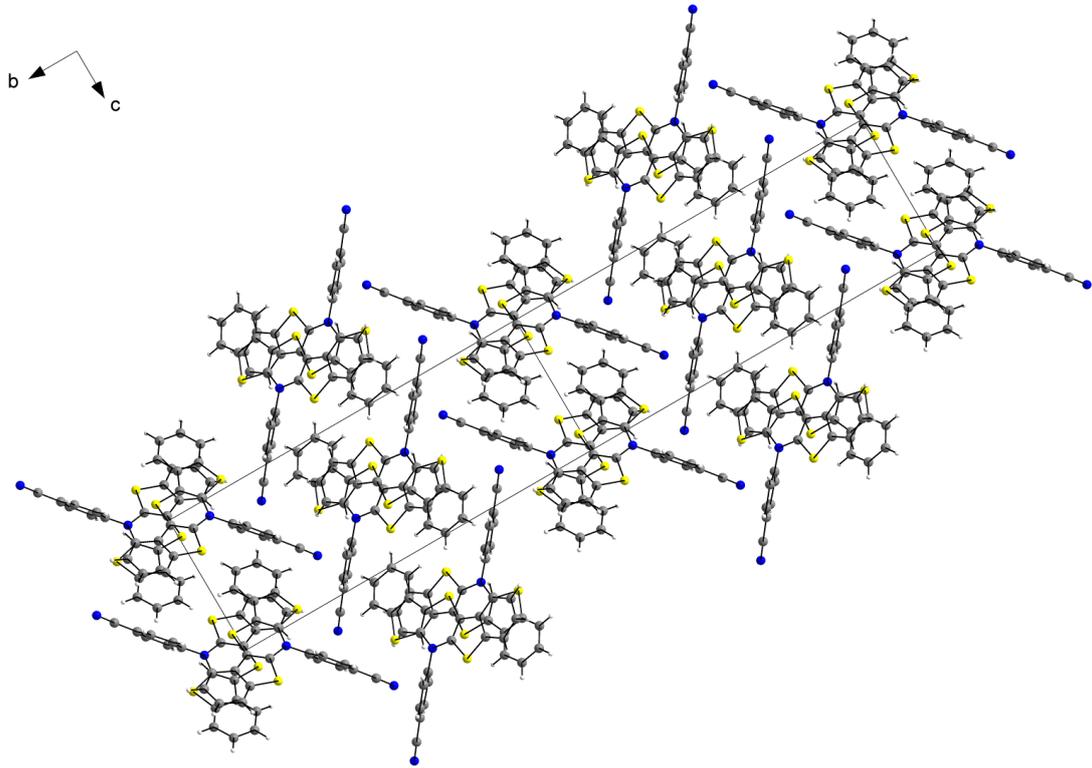


Abbildung 93. Projektion der vervierfachen Elementarzelle in Blickrichtung der kristallographischen a-Achse (20i).

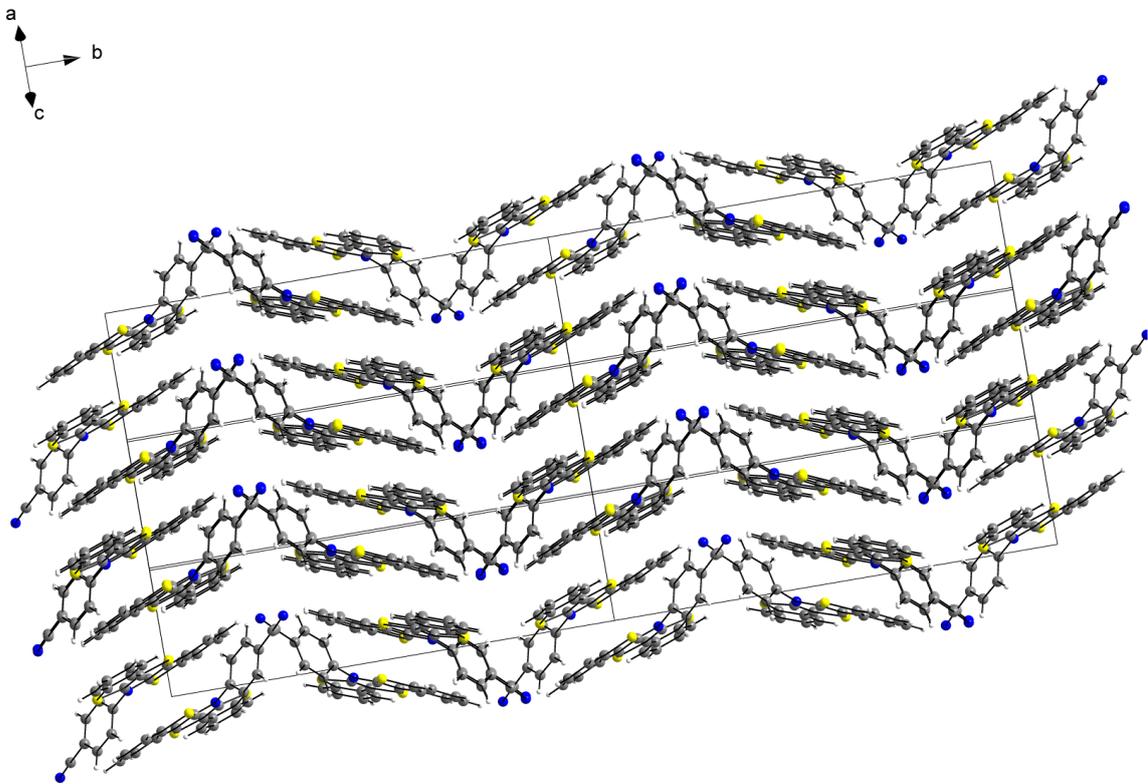


Abbildung 94. Projektion der vervierfachen Elementarzelle in selbstgewählter Blickrichtung (20i).

Die Betrachtung der *Hirshfeld*-Oberflächen von **20d**, **20f** und **20i** zeigt, dass es nur bei **20f** und **20i** Kontakte zwischen Atomen, welche unterhalb der jeweiligen Summe der *van-der-Waals*-Radien liegen, vorkommen (Abbildung 95).

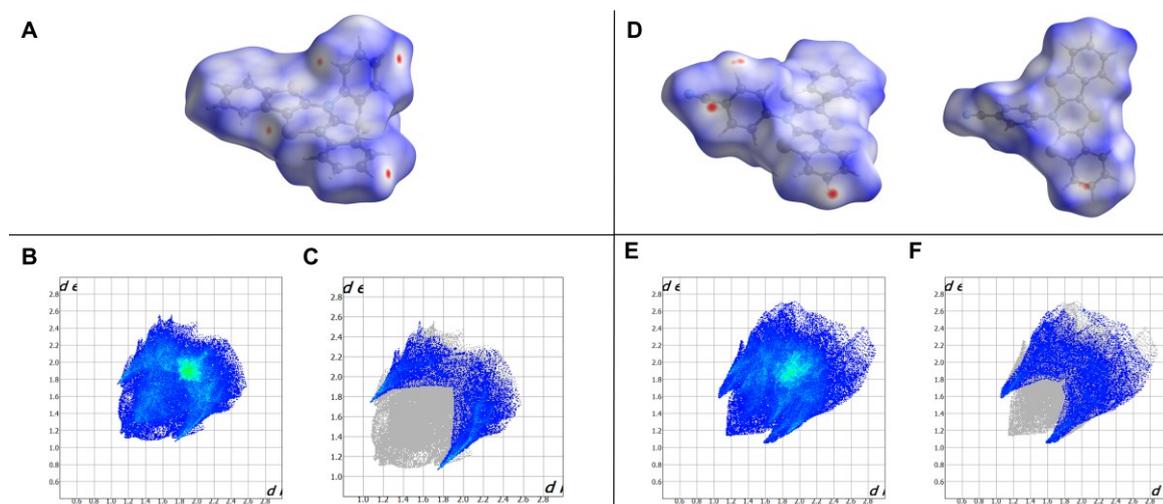


Abbildung 95. A) *Hirshfeld*-Oberfläche von **20f**; B) *Fingerprint*-Diagramm; C) *Fingerprint*-Diagramm: S–H-Kontakte; D) *Hirshfeld*-Oberfläche von **20i**; E) *Fingerprint*-Diagramm; F) *Fingerprint*-Diagramm: C–H-Kontakte.

Die *Hirshfeld*-Oberfläche und das *Fingerprint*-Diagramm von **20f** zeigen, dass es signifikante S–H-Wechselwirkungen zwischen dem Thiazinschwefelatom S2 und dem Wasserstoffatom in *ortho*-Position (C22) des *N*-Phenylsubstituenten gibt. Dies erklärt nun auch die räumliche Orientierung des *N*-Phenylsubstituenten in Richtung des Schwefelatoms des 1,4-Thiazins. Für **20i** konnten keine S–H-Wechselwirkungen beobachtet werden. Allerdings wurden C–H-Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe und dem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C14 des Benzo[*b*]thiophenflügels nachgewiesen.

Es konnten weitere Kristalle von anderen Derivaten des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins erhalten werden. Diese wurden noch nicht mittels Einkristallstrukturanalyse weitergehend untersucht. Anhand der beobachteten Farbe der jeweiligen Kristalle lässt sich aber vermutlich die Struktur voraussagen. Die orangen bzw. rotorangen Kristalle der Verbindungen **20b** (*p*-Me₂NC₆H₄), **20e** (*p*-MeC₆H₄) und **20n** (*o*-NCC₆H₄) weisen auf eine ebenfalls planare Konformation dieser Moleküle im Kristall hin. Bei den Verbindungen **20c** (*p*-MeOC₆H₄), **20g** (*p*-ClC₆H₄) und **20m** (*o*-ClC₆H₄) konnten hingegen intensiv gelbe Kristalle erhalten werden, was auf eine klassische Schmetterlingsstruktur hinweist.

3.4.2.3. Literaturübersicht: Kriterien der Aromatizität und NICS

Die theoretische Berechnung von *Nucleus-Independent Chemical Shifts* kurz NICS erlaubt die Bestimmung der Aromatizität bzw. Antiaromatizität eines Systems.^[261] Bevor nun aber auf diese Methode eingegangen wird, sollen kurz die klassischen Kriterien der Aromatizität diskutiert werden.^[261-262] Das bekannteste Kriterium für Aromatizität ist das Erfüllen der *Hückel-Regel*. Ein Aromat ist gemäß dieser Regel ein planares, cyclisch durchkonjugiertes System, welches $4n + 2\pi$ -Elektronen aufweist.^[263-264] Ein Antiaromat ist ebenfalls planar und cyclisch durchkonjugiert folgt aber der Regel $4n$. Das Verständnis darüber was Aromatizität und Antiaromatizität bedeutet, geht über diese beiden Definitionssätze hinaus. So lässt sich das Konzept der Aromatizität gemäß der *Hückel-Regel* auch auf dreidimensionale delokalisierte Systeme wie C_5H_5BeH erweitern.^[265] Ein häufiges Kriterium für Aromatizität sind die gleichlangen Bindungen zwischen den einzelnen Atomen des Zyklus. Wie anhand einiger Beispiel gezeigt werden kann, ist dies jedoch kein hinreichendes Kriterium für die Bestimmung von Aromatizität. Borazin erfüllt zum Beispiel die *Hückel-Regel* und zeigt gleichlange Bindungen weist aber fast keinen für Aromaten typischen Ringstrom auf. Darüber hinaus können auch nichtcyclische durchkonjugierte Systemen fast alle dazugehörigen Bindungslängen gleich sein. Auf der anderen Seite sind die Bindungslängen bei dem aromatischen Tetracen und Phenanthren nicht alle gleich. Ein weiteres Kriterium für die Identifizierung von Aromatizität ist die Resonanzenergie und die aromatische Stabilisierungsenergie. Die genaue Bestimmung dieser Werte unter vollständiger Berücksichtigung entsprechender stabilisierender Effekte wie beispielsweise die Stabilisierungsenergie durch Isomerisierung ist schwierig und stark abhängig vom gewählten Modellsystem. Die besondere Reaktivität aromatischer Systeme ist ein weiteres Identifikationskriterium. Das bekannteste Beispiel ist die elektrophile aromatische Substitution am Aromaten anstelle einer Additionsreaktion. Die Ausnahme dieser Regel stellen das Anthracen und das Phenanthren dar, weil diese mit Brom analog zu den Olefinen in einer Additionsreaktion reagieren. Darüber hinaus muss in diesem Zusammenhang beachtet werden, dass die Aromatizität eine Eigenschaft der Ausgangsverbindung oder des Eduktes ist, die Reaktivität wiederum ist beeinflusst durch die energetische Lage der Übergangszustände und der Zwischenstufen.^[261]

Das nächste Kriterium bildet das Fundament für die NICS-Methode. Diese Methode basiert auf einem theoretischen Konzept, jedoch ist der Grundgedanke aus den Beobachtungen im Experiment abgeleitet. So zeigt sich beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes, welches

das zu untersuchende Ringsystem beeinflusst, dass sich bei Aromaten und Antiaromaten ein Ringstrom ausbildet.^[266] Dieser Ringstrom entschirmt die äußeren Protonen, was eine Verschiebung der Resonanzsignale in Richtung des Tieffeldes bedingt, wie anhand des ¹H-NMR-Spektrums des aromatischen [18]Annulens gezeigt werden kann.^[261] Die Protonen, die ins Innere des Rings gerichtet sind, werden hingegen abgeschirmt. Konsequenterweise sind die durch diese Protonen erzeugten Resonanzsignale stark hochfeldverschoben. Beim antiaromatischen Dianion des [18]Annulens kehrt sich dieser Effekt demnach um.^[267]

Der Effekt des Ringstroms kann experimentell sehr gut mittels ⁷Li-NMR-Spektroskopie an Lithium- π -Komplexen abgebildet werden. Zum Beispiel ist das Signal im ⁷Li-NMR-Spektrum beim Lithiumcyclopentadienid durch den diatropen Ringstrom des aromatischen Cyclopentadienyls stark hochfeldverschoben.^[268] Am Beispiel des Bis[(dimethoxyethan)lithium-(I)]1,2,4,5-tetrakis(trimethylsilyl)benzenid kann hingegen der umgekehrte Effekt des paratropen Ringstroms des antiaromatischen Dianions des Benzols auf die chemische Verschiebung des Resonanzsignals des ⁷Li-Kerns gezeigt werden.^[269]

Auf Basis des experimentell nachweisbaren Ringstroms wurde die theoretische Methode NICS etabliert, welche im Folgenden vorgestellt werden soll.^[270] Bei dieser Methode wird ein Geisteratom (Bq) in die Ringmitte einer geometrieoptimierten Struktur platziert und anschließend eine Berechnung des theoretischen NMR-Spektrums mit einem quantenchemischen Programm wie *Gaussian* durchgeführt. Wie es der Name der Methode bereits impliziert, wird die kernunabhängige chemische Verschiebung des Geisteratoms und damit indirekt der Einfluss des Ringstroms bestimmt. Dabei werden gemäß NMR-Konvention die Ergebnisse mit -1 multipliziert. Werte die signifikant negativ sind, weisen auf einen diatropen Ringstrom des zugrundeliegenden Aromaten hin. Signifikant positive Werte hingegen sprechen für einen paratropen Ringstrom und damit für das Vorliegen eines Antiaromaten. Bei der Verwendung der NICS-Methode muss unbedingt die starke Abhängigkeit der erhaltenen Ergebnisse von den zuvor gewählten Methoden- und Basissätzen der quantenchemischen Berechnungen berücksichtigt werden. Bei der Interpretation der NICS-Ergebnisse muss weiterhin der Einfluss des σ -Gerüsts auf die chemische Verschiebung berücksichtigt werden.^[271] So können eindeutig nicht-aromatische Ringsysteme NICS-Werte ungleich 0 aufweisen. Der Einfluss des σ -Gerüsts auf die chemische Verschiebung verringert sich bei größeren Ringen. Zudem wird der Einfluss des σ -Gerüsts ebenfalls kleiner, wenn das Geisteratom 1 Å über dem Ringzentrum platziert wird, wo die π -Orbitale ihre maximale Dichte erreichen. Bei dieser Methode werden dann NICS(1)-Werte bestimmt, im Gegensatz zu den

NICS(0)-Werten, die bei der Platzierung des Geisteratoms in der Ringebene erhalten werden.^[272-273]

Die NICS-Methode wird fortlaufend weiterentwickelt, um die Realität besser abbilden zu können. Die dabei generierten Methoden wie beispielsweise NICS(0)_{πzz} werden erfolgreich zur Bestimmung der Aromatizität bzw. Antiaromatizität eingesetzt. Dies wird durch die sehr gute Korrelation der NICS(0)_{πzz}-Werte mit der aromatischen Stabilisierungsenergie begründet.^[274-281] Bei der NICS(0)_{πzz}-Methode wird ausschließlich der Beitrag der π-MOs zur ZZ-Komponente des NICS-Tensors berücksichtigt, weil dieser Ansatz am besten das Modell des Ringstroms wiedergibt. Ein ebenfalls möglicher Ansatzpunkt zur Bestimmung der Antiaromatizität ist die gemäß *Stanger* vorgenommene Trennung der isotropen chemischen Verschiebung (NICS(0/1)) in einen *in-plane* und *out-of-plane* Beitrag.^[280-281] Werden diese Beiträge in Abhängigkeit der Position des Geisteratoms entlang der ZZ-Achse (0.1 Å Schritte von 0 Å (=NICS(0)) bis 5 Å (=NICS(5))) bestimmt, dann können bei der Auftragung dieser Werte gegen die Verschiebung des Geisteratoms charakteristische Kurvenverläufe für die Aromatizität, die Nichtaromatizität und die Antiaromatizität erhalten werden. Eine Übersicht über die verschiedenen bereits entwickelten NICS-Methoden und ihre Bewertung hinsichtlich der korrekten Bestimmung der Aromatizität kann in der Veröffentlichung von *Schleyer et al* nachvollzogen werden.^[282] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der NICS(0/1)-Methode dieser Sachverhalt gut abgebildet werden kann. Dies hat zur Folge, dass NICS(0/1) weiterhin große Beliebtheit bei der Bestimmung von Antiaromatizität und Aromatizität in organischen Systemen genießt.^[283-296]

3.4.2.4. Bestimmung der Antiaromatizität mittels NICS

Bei dem 1,4-Thiazinring handelt es sich um ein 8π-Elektronensystem. Das Ringsystem ist demzufolge potentiell antiaromatisch. Bei anellierten 1,4-Thiazinen wird diese energetisch ungünstige Konformation verhindert, indem die charakteristische nichtaromatische Schmetterlingsstruktur eingegangen wird. In der Literatur sind daher nur wenige 1,4-Thiazine bekannt, bei denen sich der Faltungswinkel θ dem Wert von 180° annähert. Erwähnenswert ist zum einen das Bis[1,2]dithiolo[3,4-*b*:4'3'*e*][1,4]thiazin^[297] mit einem Faltungswinkel θ von 175° und zum anderen das *N*-(4-Nitrophenyl)diquino[1,4]thiazin^[85] mit einem Faltungswinkel θ von 178.4°. Ebenfalls eine ungewöhnlich planare Konformation zeigt das (*E*)-10-(1,2-Dibromprop-1-en-1-yl)-10*H*-phenothiazin aufgrund von starken intermolekularen C–Br–π-Bindungen.^[298] Bei keinem der Systeme wurde eine mögliche Antiaromatizität untersucht. Beim Bis[1,2]dithiolo[3,4-*b*:4'3'*e*][1,4]thiazin ist darüber hinaus fraglich in wie weit die

aufgezeichnete Valenzstrichformel den wahren Bindungsverhältnissen entspricht. Denn aufgrund der benachbarten Carbonylgruppen wäre eine für *Michael*-Systeme typische mesomere Grenzformel denkbar, in der ein Enolat ausgebildet wird, was einem antiaromatischen Charakter des 1,4-Thiazins entgegensteht. Im Falle der Diquino[1,4]thiazine zeigt ausschließlich das genannte *N*-(4-Nitrophenyl)diquino[1,4]thiazin eine beinahe koplanare Anordnung der beiden Quinoebenen im Festkörper. Die drei im Festkörper planaren *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine besitzen nicht nur elektronenziehende Substituenten, sondern auch elektronendrückende und sind somit elektronisch divers. Die beobachtete Planarität der BBTTs ist demzufolge nicht, wie bei den Diquino[1,4]thiazinen, durch einen starken Akzeptor bedingt.

Die Planarität der BBTTs ist außerdem interessant, weil diese Konformation zu einer strukturellen Ähnlichkeit mit den ebenfalls planaren N-Heteroacenen führt (Abbildung 96).^[299] In diesem Zusammenhang hervorzuheben ist das 6,13-Dihydrodibenzo[*b,i*]phenazin, welches trotz seines wie beim 1,4-Thiazin zentralen $4n-\pi$ -Elektronenrings eine koplanare Orientierung der anellierten π -Systeme aufweist. Diese Koplanarität erlaubt eine, für eine hohe Lochbeweglichkeit günstige Packung der Moleküle im Festkörper. Eine Übertragung dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehung ist demnach für eine potentielle Anwendung als Halbleiter wünschenswert. Eine mögliche Antiaromatizität des zentralen 1,4-Dihydropyrazinrings des 6,13-Dihydrodibenzo[*b,i*]phenazins wurde mithilfe der NICS-Methode überprüft.^[300] Dabei ergab sich für diesen Ring ein moderater antiaromatischer Charakter. Da das 6,13-Dihydrodibenzo[*b,i*]phenazin als N-Heteroacen bezeichnet wird, ist eine analoge Klassifizierung der BBTTs als S,N-Heteroacen plausibel.

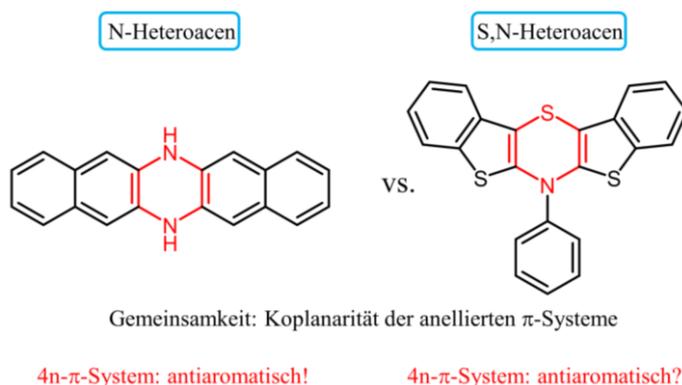


Abbildung 96. Ist das *anti-anti* BBTT ein S,N-Heteroacen mit antiaromatischen 1,4-Thiazinring?

Eine mögliche Antiaromatizität des 1,4-Thiazinrings der drei BBTT-Derivate in der koplanaren Konformation, wie beim 1,4-Dihydropyrazinring des 6,13-Dihydrodibenzo[*b,i*]phenazins,

3. Allgemeiner Teil

wurde mittels NICS(0)- und NICS(1)-Rechnungen untersucht. Dazu wurde ein Geisteratom (Bq) in die Mitte jedes Rings platziert. Für die NICS(1)-Rechnung wurde das Geisteratom 1 Å über und 1 Å unter die Ringebene platziert. Die NICS-Rechnungen wurden gemäß der Literatur mit der *Gauge-Independent Atomic Orbital*(GIAO)-Methode des Programms *Gaussian 09* unter Verwendung des B3LYP-Funktional und dem Basissatz 6-311+G(d,p) durchgeführt. Als Startgeometrie wurden die Koordinaten aus den Kristallstrukturen entnommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst und die dazugehörige Zuordnung der Ringe ist in Abbildung 97 illustriert.

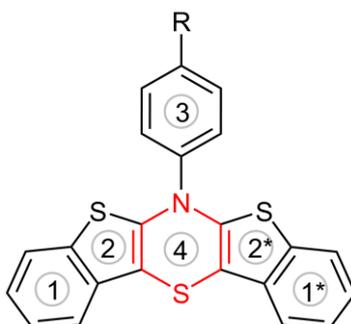


Abbildung 97. Nummerierung der Ringe für die NICS-Rechnung.

Tabelle 16. Berechnete Werte von NICS(0) und NICS(1) (B3LYP/6-311+G(d,p) GIAO-Methode).

Ring-Nr.	20d NICS(0/+1/-1)	20f NICS(0/+1/-1)	20i NICS(0/+1/-1)	dimeres Benzo[<i>b</i>]thiophen- Testsystem NICS(0/1)	Ring- strom	Aromatizität
1	-8.42/-10.37/ 10.32	-8.42/-10.35/ 10.45	-8.37/-10.38/ 10.26	-8.48/-10.81	diatrop	aromatisch
1*	-8.47/-10.47/ 10.27	-8.57/-10.32/ 10.26	-8.29/-10.32/ 10.37	-8.39/-10.85	diatrop	aromatisch
2	-9.50/-6.66/-6.76	-9.21/-6.67/-7.05	-8.44/-6.88/-6.37	-11.34/-8.13	diatrop	aromatisch
2*	-9.46/-6.93/-6.91	-9.48/-6.49/-6.56	-8.39/-6.88/-6.11	-11.20/-9.15	diatrop	aromatisch
3	-8.08	-7.61	-7.50		diatrop	aromatisch
4	+8.32/+7.17/+7.18	+7.56/+6.50/+6.85	+6.35/+6.13/+5.57	+4.53/+2.02	paratrop	antiaromatisch

Der diatrophe Ringstrom der Ringe der anellierten Benzo[*b*]thiophene und des *N*-Arylsubstituenten führt zu einer Abschirmung der Geisteratome in den Ringzentren bzw. 1 Å darüber oder darunter. Daher sind die berechneten chemischen Verschiebungen negativ und diese π -Systeme können wie erwartet als Aromaten klassifiziert werden. Beim 1,4-Thiazinring können sowohl mit NICS(0) als auch mit NICS(1) signifikant positive Werte für die chemische Verschiebung der Geisteratome ermittelt werden. Da dieses Ergebnis auch potentiell durch den

äußeren paratropen Ringstrom der benachbarten aromatischen Systeme verursacht worden sein könnte, wurde ein Testsystem konzipiert, welches aus zwei Benzo[*b*]thiophenen und den Geisteratomen bei den exakt gleichen Koordinaten aufgebaut ist (Abbildung 98).

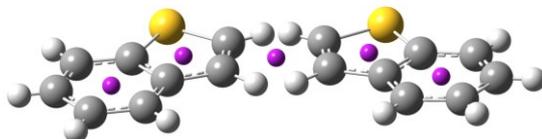


Abbildung 98. Dimeres Benzo[*b*]thiophen-Testsystem zur Bestätigung des paratropen Ringstroms des 1,4-Thiazins (Geisteratome in lila).

Die bei diesem dimeren System erhaltenen NICS(0)-Werte für die Geisteratome, welche ursprünglich in der Mitte des 1,4-Thiazins lagen, sind zwar ebenfalls positiv aber vom Betrag her geringer als wenn der 1,4-Thiazinring vorhanden ist. Bei den berechneten NICS(1)-Werten macht sich der Effekt des vorhandenen 1,4-Thiazins am stärksten bemerkbar, sodass daraus geschlossen werden kann, dass der 1,4-Thiazinring einen paratropen Ringstrom erzeugt. Somit können die mit NICS ermittelten positiven numerischen Werte bei allen drei Derivaten auf den Ringstrom des 1,4-Thiazins zurückgeführt werden. Dabei weist Verbindung **20d** den stärksten paratropen Ringstrom auf. Demzufolge handelt es sich bei diesen *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen um die ersten anellierten 1,4-Thiazine mit antiaromatischem Charakter.

Um diese Interpretation zusätzlich zu untermauern wurde auch der tiefergehende NICS_{zz}-Wert bestimmt, welcher bei der Evaluation der verschiedenen NICS-Methoden durch *Schleyer* eine noch bessere Korrelation mit der aromatischen Stabilisierungsenergie (ASE) zeigte.^[282] Die oben berechneten NICS(0) und NICS(1)-Werte basieren auf der isotropen Abschirmung, welche den Mittelwert der verschiedenen Tensorcomponenten der magnetischen Abschirmung darstellt.^[301] Diese Werte werden daher zur Abgrenzung auch als NICS(0/1)_{iso}-Werte bezeichnet. Das klassische Modell des Ringstroms von *Pople* am Beispiel von Benzol basiert auf der Annahme, dass das π -System in der XY-Ebene des Koordinatensystems positioniert ist und ein äußeres magnetisches Feld senkrecht also entlang der Z-Achse auf diese Ebene gerichtet ist.^[302] Der durch das äußere magnetische Feld induzierte Ringstrom des Aromaten verläuft dann ebenfalls entlang dieser Z-Achse. Der isotrope NICS-Wert beinhaltet im Gegensatz dazu weitere Beiträge, die über den nach der Definition von *Pople* reinen Ringstrom hinausgehen. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die Beiträge des σ -Gerüsts, aber auch die Beiträge des entlang der XY-Ebene verlaufende (*in-plane*) π -Systems. Im Einklang mit dem Ringstrommodell soll daher der NICS-Tensor, welcher entlang der Z-Achse verläuft, die

größte Aussagekraft bezüglich der Aromatizität haben. Der mit -1 multiplizierte Wert für diesen σ_{ZZ} -Tensor wird mit dem $NICS_{ZZ}$ -Wert gleichgesetzt. Um den $NICS_{ZZ}$ -Wert praktisch zu bestimmen müssen die Koordinaten der untersuchten Verbindung für die DFT-Rechnung so angepasst werden, dass das Geisteratom den Ursprung des Koordinatensystems bildet. Das theoretisch angelegte äußere Magnetfeld verläuft bei der NMR-Methode von Gaussian 09 entlang der Z-Achse. Für **20f** wurden die $NICS_{ZZ}$ -Werte bei verschiedenen Positionen des Geisteratoms entlang der Z-Achse berechnet (Tabelle 17).

Tabelle 17. Berechnete Werte für $NICS_{ZZ}$, $NICS_{iso}$, $NICS_{out-of-plane}$ und $NICS_{in-plane}$ bei verschiedenen Positionen des Geisteratoms (Bq) entlang der Z-Achse ausgehend vom Zentrum des 1,4-Thiazins (**20f**) (B3LYP/6-311+G(d,p)).

Position des Bqs entlang der Z-Achse / Å	$NICS_{ZZ}$	$NICS_{iso}$	$NICS_{out-of-plane}$	$NICS_{in-plane}$
0.0	+50.99	+7.53	+17.00	-9.47
1.0	+24.80	+6.89	+8.27	-1.38
2.0	+3.99	+2.78	+1.33	+1.45
3.0	-1.30	+0.84	-0.43	+1.27

Die berechneten positiven $NICS_{ZZ}$ -Werte für den 1,4-Thiazinring sind im Einklang mit der auf der Basis der $NICS_{iso}$ -Werte getroffenen Interpretation.

Abschließend soll eine weitere theoretische Methode zur Bestimmung der Aromatizität/Antiaromatizität angewendet werden. Für diese von *Stanger* entworfene Methode können die in der vorherigen Rechnung erhaltenen Daten verwendet werden.^[280, 303] *Stanger* separierte den isotropen NICS-Wert in eine in-der-Ebene (*in-plane*) und in eine aus-der-Ebene (*out-of-plane*) Komponente. Die *out-of-plane* Komponente (= $NICS_{out-of-plane}$) entspricht $-1/3 \cdot \sigma_{ZZ}$ und die *in-plane* Komponente (= $NICS_{in-plane}$) entspricht $-1/3 \cdot (\sigma_{XX} + \sigma_{YY})$.^[304] In der folgenden Gleichung 7 ist der Zusammenhang zwischen $NICS_{iso}$ und den Eigenwerten der drei Tensoren dargestellt.

$$NICS_{iso} = NICS_{in-plane} + NICS_{out-of-plane} = -\frac{1}{3} (\sigma_{XX} + \sigma_{YY}) - \frac{1}{3} (\sigma_{ZZ}) = -\frac{1}{3} (\sigma_{XX} + \sigma_{YY}) - \frac{1}{3} (-NICS_{ZZ}) \quad (\text{gilt für Bq: } X = Y = Z = 0.0) \quad (\text{Gl. 7})$$

Werden nun $NICS_{iso}$, $NICS_{out-of-plane}$ und $NICS_{in-plane}$, wie sie in Tabelle 17 zusammengefasst sind, bei verschiedenen Positionen des Geisteratoms entlang der Z-Achse berechnet, dann ist eine Auftragung dieser Werte gegen die Position des Geisteratoms möglich. Die Entwicklung

dieser Werte mit zunehmender Entfernung des Geisteratoms vom Zentrum des Ringes weg, ist jeweils charakteristisch für die Aromatizität, die Nichtaromatizität und die Antiaromatizität. Der Vorteil dieser Methode bei der Zuordnung der Aromatizität, der Nichtaromatizität oder der Antiaromatizität liegt darin, dass sie nicht allein auf der Interpretation der absoluten NICS-Beträge beruht, sondern durch den jeweiligen Kurvenverlauf zusätzlich gestützt wird. Dies erlaubt auch bei kleinen NICS-Beträgen eine Unterscheidung zwischen zum Beispiel Nichtaromatizität und Antiaromatizität. Damit ergänzt diese Methode die anderen NICS-Methoden um ein zusätzliches vom Betrag her unabhängiges Kriterium. Im Folgenden sollen nun die von *Stanger* formulierten Erkennungskriterien aufgelistet werden

- (1) **Nichtaromatizität** kann daran erkannt werden, dass sich die Kurve der NICS_{iso}-Werte als Funktion des Abstands des Bqs vom Ringzentrum in etwa gleichen Teilen aus den Beiträgen der NICS_{in-plane}- und NICS_{out-of-plane}-Komponenten zusammensetzt.
- (2) **Aromatizität** kann anhand des Minimums der NICS_{iso}- sowie der NICS_{out-of-plane}-Kurve bei ca. 1 Å identifiziert werden. Die Werte am Minimum sind negativ. Darüber hinaus dominiert der Beitrag der NICS_{out-of-plane}-Komponente deutlich gegenüber der NICS_{in-plane}-Komponente bei der Berechnung des isotropen NICS-Wertes (Gl. 7).
- (3) **Antiaromatizität** kann wie die Aromatizität anhand der Kontrolle des Verlaufes der NICS_{iso}-Kurve durch die NICS_{out-of-plane}-Komponente ausgemacht werden. Die NICS_{out-of-plane}-Kurve fällt bei Antiaromaten typischerweise mit steigendem Abstand des Bqs vom Ringzentrum ab. Die NICS_{out-of-plane}-Werte sollten in der Nähe des Ringzentrums von einem hohen positiven Betrag sein. Die Werte der NICS_{in-plane}-Kurve an denselben Punkten sind hingegen negativ. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Form der NICS_{in-plane}-Kurve für alle drei Möglichkeiten recht ähnlich ist.

Für den 1,4-Thiazin- und einen Benzolring der Verbindung **20f** wurde ein solcher NICS-Scan exemplarisch durchgeführt.

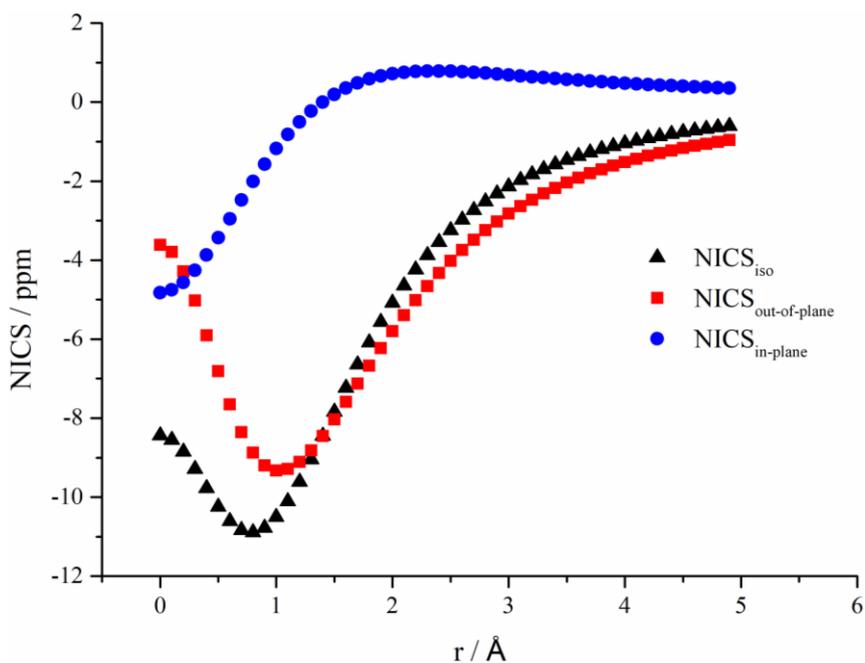


Abbildung 99. NICS-Werte in Abhängigkeit vom Abstand des Bqs vom Zentrum des Benzolrings des anellierten Benzo[*b*]thiophens von **20f**.

Der Benzolring des anellierten Benzo[*b*]thiophens ist erwartungsgemäß im Einklang mit den genannten Kriterien aromatisch. Zu nennen ist in diesem Zusammenhang das ausgeprägte Minimum der $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$ -Kurve sowie die klare Dominanz des *out-of-plane*-Beitrags am isotropen NICS-Wert (Abbildung 99).

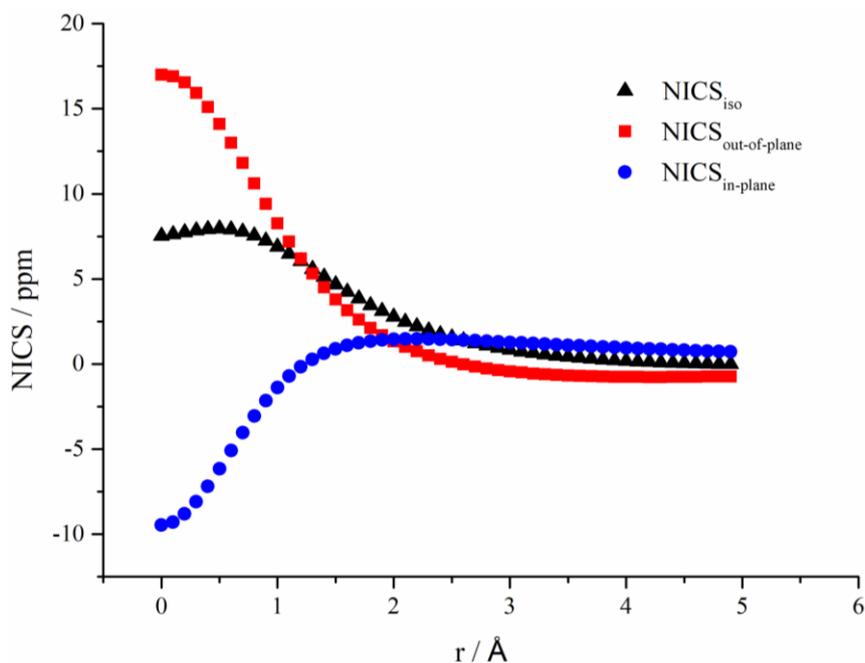


Abbildung 100. NICS-Werte in Abhängigkeit vom Abstand des Bqs vom Zentrum des 1,4-Thiazinrings von **20f**.

Im Falle des 1,4-Thiazinrings ist ebenfalls klar zu erkennen, dass der $\text{NICS}_{\text{out-of-plane}}$ -Wert den größeren Beitrag am NICS_{iso} -Wert liefert (Abbildung 100). Darüber hinaus sind die $\text{NICS}_{\text{out-of-}}$

ρ_{plane} -Werte in der Nähe des Ringzentrums sehr hoch (positiv = paratrop) und nehmen mit zunehmendem Abstand davon systematisch ab. Die NICS_{in-plane}-Kurve startet wie für Antiaromaten üblich im negativen Wertebereich und steigt schrittweise an. Insgesamt ähnelt der Verlauf der drei gezeigten Kurven stark dem des unbestritten antiaromatischen Cyclobutadiens. Daraus lässt sich schließen, dass der 1,4-Thiazinring des *anti-anti* BBTs **20f** in der vorliegenden Konformation auch nach dieser Methode antiaromatisch ist und somit die schon mit den isotropen NICS-Werten getroffene Aussage bestätigt wird.

3.5. Vergleichende Betrachtung der strukturellen Unterschiede der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

An dieser Stelle sollen die für die Strukturen der einzelnen Regioisomere spezifischen Besonderheiten prägnant zusammengefasst und gegenübergestellt werden.

Die *N*-arylsubstituierten *syn-syn* und *syn-anti* Regioisomere liegen im Kristall in der *extra*-Konformation vor. Die *intra*-Konformation stellt bei beiden Systemen gemäß den quantenchemischen Rechnungen in der Gasphase sowie unter Einsatz eines SCRF kein energetisches Minimum dar. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Ergebnissen über die Konformationen des Dithieno[1,4]thiazins. Die Dithieno[1,4]thiazine können abhängig von dem *N*-Substituenten in der *intra*- oder *extra*-Konformation vorliegen (Kapitel 3.1.4.).

Die *extra*-Konformation des *syn-anti* Regioisomers unterscheidet sich von der *extra*-Konformation des *syn-syn* Regioisomers in seinen strukturellen Parametern, weil die sterische Abstoßung durch einen der beiden anellierten Benzo[*b*]thiophene wegfällt. Bei den *syn-anti* Regioisomeren gibt es darüber hinaus im Festkörper zwei verschiedene Konformationen, die sich unter anderem in ihrem Faltungswinkel und der unterschiedlichen Farben deutlich voneinander unterscheiden. Schließlich sind die *anti-anti* Regioisomere frei von sterischen Hinderungen und ihre bevorzugte Konformation in der Gasphase und der Lösung folgt gemäß quantenchemischen Rechnungen denselben Regeln wie bei den *N*-Aryldithieno[1,4]thiazinen. Das bedeutet, dass die *intra*-Konformationen energetisch bevorzugt wird, es sei denn eine elektronenziehende Gruppe wird in der *para*-Position des *N*-Substituenten eingeführt. In diesem Fall wird die *extra*-Konformation bevorzugt. Im Kristall liegen die untersuchten *anti-anti* Regioisomere entweder in der *intra*-Konformation oder in einer planaren Konformation vor, bei der, wie durch theoretische NICS-Werte gezeigt wurde, der 1,4-Thiazinring antiaromatisch ist.

In den nun folgenden Abschnitten werden die drei Regioisomere *syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti* gemeinsam betrachtet und die entsprechenden Eigenschaften diskutiert und anschließend miteinander verglichen.

3.6. Elektronische Eigenschaften der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

3.6.1. Cyclovoltammetrie

3.6.1.1. Literaturübersicht: Spezifische Aspekte der Cyclovoltammetrie

An dieser Stelle wird darauf verzichtet die Methode der Cyclovoltammetrie allgemein zu erklären. Für eine Einführung in die Cyclovoltammetrie können die angegebenen Literaturstellen empfohlen werden.^[305-311] Im Folgenden sollen nur einige kritische Aspekte der Cyclovoltammetrie besprochen werden, welche bei der Interpretation der Ergebnisse essentiell sind.

Zunächst soll auf das Messsystem und die daraus resultierenden Probleme und ihre Lösungen eingegangen werden. Die cyclovoltammetrischen Messungen werden in einem organischen Medium wie Dichlormethan durchgeführt. Bei der eingesetzten Referenzelektrode 2. Ordnung handelt es sich um eine Ag/AgCl-Elektrode, die mit einer 3 M wässrigen Natriumchloridlösung befüllt ist. An der Grenzphase zwischen wässriger Referenzelektrode und organischer Lösung kann es zu sogenannten *liquid junction potentials* kommen. Als Konsequenz können gemessene Potentiale teils signifikant voneinander abweichen, sodass ein Vergleich unmöglich wird. Daher strebte die IUPAC eine Harmonisierung der gemessenen Potentiale an. Sie gab die Empfehlung heraus, dass bei Messungen in organischen Medien entweder der Redoxstandard Ferrocen oder Bis(benzol)chrom verwendet werden soll, um eine umfassende Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu garantieren. Als Substitut für Ferrocen erfreut sich vor allem Decamethylferrocen in Fällen der Überschneidung mit dem Potential der zu analysierenden Substanz großer Beliebtheit.^[1] Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde Decamethylferrocen als interner Standard für die Referenzierung der gemessenen Potentiale verwendet. Zuvor wurde aber Decamethylferrocen zusammen mit Ferrocen vermessen um eine indirekte Referenzierung gegen Ferrocen und damit eine diese wissenschaftliche Arbeit übergreifende Vergleichbarkeit zu gewährleisten (Abbildung 101).

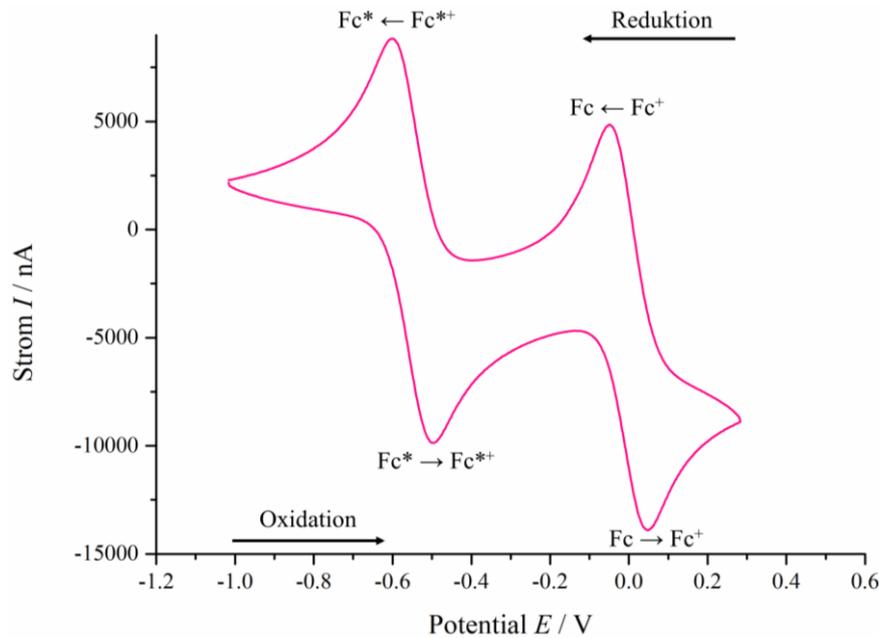


Abbildung 101. Cyclovoltammogramm von Ferrocen (Referenz) und Decamethylferrocen (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT, Elektrolyt 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$; $v = 100 \text{ mV/s}$; Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin, Ag/AgCl Referenzelektrode).

Die Bestimmung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ und damit des Standardelektrodenpotentials E_0 kann durch die Bildung des arithmetischen Mittels des anodischen und kathodischen Spitzenpotentials erfolgen. Bei wenig ausgeprägten Spitzen ist die genaue Lokalisierung des Spitzenpotentials eine häufige Fehlerquelle bei der Bestimmung des Halbstufenpotentials. Diese Fehlerquelle kann durch einige mathematische Operationen vollständig umgangen werden.^[312] Mithilfe des elektrochemischen Programms Condecon kann das Cyclovoltammogramm zunächst einer Semi-Integration, auch Convolution genannt, unterzogen werden (Gl. 8).

$$I_t = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(u)}{\sqrt{t-u}} du \quad (\text{Gl. 8})$$

Die erhaltende Funktion wird anschließend nach der Zeit abgeleitet. Als Produkt wird die Semi-Differentiation der ursprünglichen Ausgangsfunktion erhalten. Dieser Vorgang wird Deconvolution genannt (Gl. 9).^[313-320]

$$d^{1/2}i/dt^{1/2} = dI_t/dt \quad (\text{Gl. 9})$$

Die Wendepunkte der Ausgangsfunktion sind bei der Deconvolution die Peaks der Funktion. Wird diese Funktion ein weiteres Mal nach der Zeit abgeleitet, dann wird die Ableitung der 1.5. Ordnung der Ausgangsfunktion erhalten. Die Peakpotentiale der Deconvolution bilden nun die Nullpunktdurchgänge. Der Hin- und Rückweg bildet jeweils einen Nullpunktdurchgang und

das arithmetische Mittel der Potentiale am Nullpunktdurchgang liefert das Halbstufenpotential. In Abbildung 102 sind alle Schritte an einem Beispiel verdeutlicht. Dieses Verfahren wurde für die Bestimmung aller Standardelektrodenpotentiale der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine angewendet.

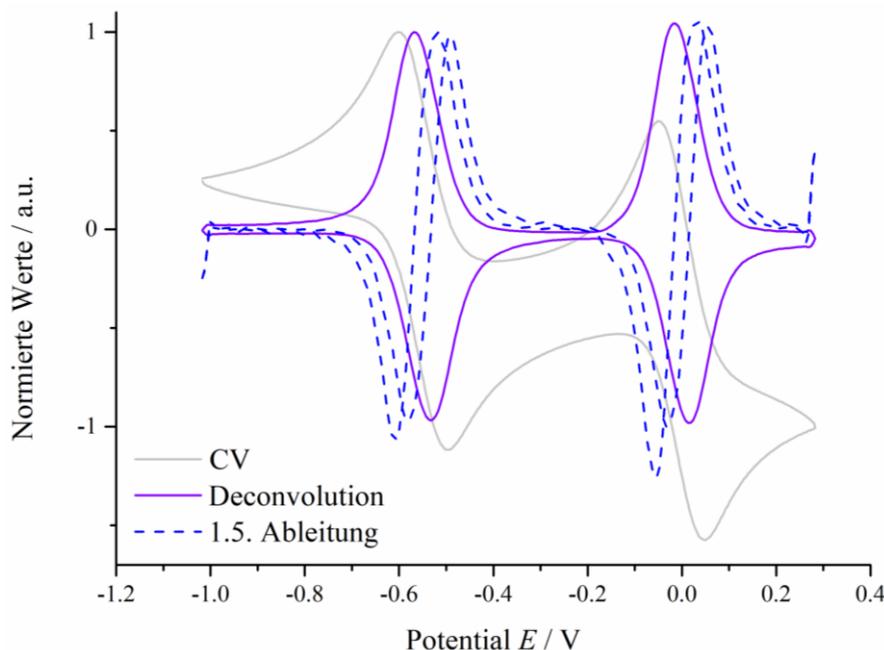


Abbildung 102. Das normierte Cyclovoltammogramm von Ferrocen und Decamethylferrocen und die daraus generierten normierten Diagramme der Deconvolution und der 1.5. Ableitung.

Bei einem System mit idealem *Nernst*-Verhalten sollten die Nullpunktdurchgänge von Hin- und Rückweg annähernd beim gleichen Potential erfolgen. Im entsprechenden Deconvolutions-Diagramm liegen dann Maximum und Minimum beim gleichen Potential. Für das Ausgangscyclovoltammogramm bedeutet dies wiederum, dass die Wendepunkte von Hin- und Rückweg beim gleichen Potential liegen. Demzufolge kann anhand dieser Diagramme vor allem die Abweichung vom *Nernst*-Verhalten gut abgelesen werden. Die Bedeutung von *Nernst*-Verhalten und der damit einhergehenden Reversibilität soll im Folgenden erläutert werden.

Bei der Reversibilität wird zwischen der chemischen und der elektrochemischen Reversibilität unterschieden. Die chemische Reversibilität gibt an, ob alle Moleküle, die auf dem Hinweg oxidiert werden, auf dem Rückweg auch wieder reduziert werden. Die elektrochemische Reversibilität bestimmt hingegen, ob der Oxidationsprozess der *Nernst*-Gleichung folgt oder nicht. Ein chemisch irreversibles System ist leicht zu identifizieren, denn es zeigt keinen Rücklaufpeak. Die chemische Reversibilität kann durch einen Vergleich des Quotienten des Spitzenstroms von Hin- und Rücklauf leicht bestimmt werden. Schwieriger erscheint die

Bewertung der elektrochemischen Reversibilität, weil ihre Kriterien unterschiedlich ausgelegt werden. In der Literatur wird zwischen einem reversiblen Redox-Verhalten, das der *Nernst*-Gleichung folgt, und einem quasireversiblen Verhalten unterschieden. Vor allem letzteres wirkt negativ konnotiert. Zunächst sollen die gesammelten Charakteristika eines Redox-Verhaltens gemäß *Nernst* erläutert werden. Das *Nernst*-Verhalten zeichnet sich dadurch aus, dass der heterogene Ladungstransfer an der Elektrodenoberfläche sehr schnell ist und dass der Massentransport der Moleküle durch Diffusion die Geschwindigkeit des Stromflusses bestimmt. Dieser Zusammenhang wird durch die *Randles-Sevcik*-Gleichung beschrieben (Gl. 10).

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D_{red}^{1/2} \cdot c_{red}^0 \cdot v^{1/2} \quad (\text{Gl. 10})$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass eine Auftragung des Spitzenstroms I_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ bei reversiblen Systemen eine Gerade ergeben muss. Die Linearität gibt weiter Aufschluss darüber, ob die Redox-Spezies frei diffundieren und nicht an der Elektrode adsorbiert sind.^[309]

Das wichtigste Kriterium für *Nernst*-Verhalten ist der Abstand der Peakpotentiale ΔE_p , der 59 mV betragen soll (bei 25 °C), wenn die Differenz zum Umkehrpotential E_u gegen unendlich läuft.^[310] Des Weiteren darf sich der Abstand der Peakpotentiale ΔE_p mit steigender Vorschubgeschwindigkeit v nicht ändern, wobei kritisch vermerkt werden sollte, dass in der Literatur kein Bereich für die Vorschubgeschwindigkeit genannt ist, bei dem dieses Gesetz gilt. Daher stellt sich die Frage, ob das *Nernst*-Verhalten auch bei einer unendlich hohen Vorschubgeschwindigkeit gewahrt bleibt, was den Übergang zum quasireversiblen Fall darstellt.

Der quasireversible Fall ist in dem Sinne ein reversibler Fall, dass alle Moleküle die oxidiert wurden beim Rücklauf auch wieder reduziert werden. Wie im Falle des *Nernst*-Verhaltens ergibt der Bruch des anodischen und kathodischen Spitzenstroms der Wert 1. Der Unterschied zum *Nernst*-Verhalten liegt darin, dass der heterogene Ladungstransfer zur Elektrodenoberfläche langsamer ist und damit die Geschwindigkeit bestimmt (Durchtrittskontrolle). Als Resultat verschiebt sich das Peakpotential des Hinlaufs $E_{p,hin}$ in die Potentialanstiegsrichtung bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit. Im Ergebnis erhöht sich die Differenz der Spitzenpotentiale mit ansteigender Vorschubgeschwindigkeit. Erneut gibt es keine Richtlinie dazu, in welchem Bereich der Vorschubgeschwindigkeit gemessen werden muss, um Reversibilität nach *Nernst* von Quasireversibilität zu unterscheiden. Denn einige

Systeme verhalten sich bei sehr kleinen Vorschubgeschwindigkeiten nach *Nernst* und gehen bei höheren Geschwindigkeit in quasireversibles Verhalten über. Des Weiteren können quasireversibel Systeme bei sehr hohen Geschwindigkeiten zu irreversiblen Systemen werden, weil die Rückreaktion nicht schnell genug erfolgen kann. Es soll noch erwähnt werden, dass auch für quasireversible Systeme oder Systeme mit gehemmtem Ladungsdurchtritt eine Form der *Randles-Sevcik*-Gleichung formuliert werden kann (Gl. 11). Dabei ist α der Durchtrittsfaktor.

$$I_p = 3.01 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot D_{red}^{1/2} \cdot c_{red}^0 \cdot v^{1/2} \quad (\text{Gl. 11})$$

Wie anhand der Formel zu sehen ist, gilt weiterhin eine Linearität zwischen Spitzenstrom I_p und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Bewertung der Reversibilität ist der gegebene Messaufbau. So können auch reversible Systeme nach *Nernst* fälschlicherweise als quasireversible eingeordnet werden.^[308] Dies liegt an sogenannten *Ohm*'schen Spannungsverlusten ($i \cdot R$), welche unter anderem durch den Widerstand R des Messmediums entstehen.^[321] Um einer möglichen Verfälschung entgegenzuwirken, wurden die beiden reversiblen Redoxstandards mit *Nernst*-Verhalten Ferrocen und Decamethylferrocen, wie in der Literatur empfohlen, bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten vermessen (Abbildung 103).^[312]

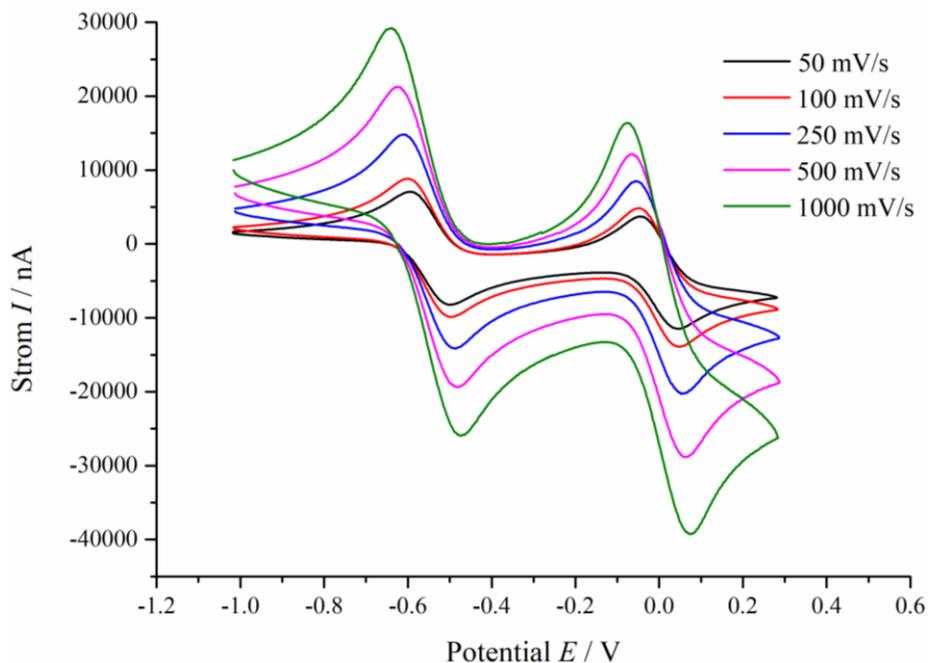


Abbildung 103. Cyclovoltammogramme von Ferrocen und Decamethylferrocen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT, Elektrolyt 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$; Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin, Ag/AgCl Referenzelektrode).

Es ist bei beiden Verbindungen deutlich zu erkennen, dass sich die Differenz der Spitzenpotentiale ΔE_p bei steigender Vorschubgeschwindigkeit v erhöht. Demzufolge sind Ferrocen und Decamethylferrocen unter den gegebenen Messbedingungen quasireversibel. Eine Auftragung des Spitzenstroms I_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ zeigt die gemäß *Randles-Sevcik*-Gleichung geforderte Linearität (Abbildung 104). Es kann demzufolge eine freie Diffusion der Redox-Spezies angenommen werden.

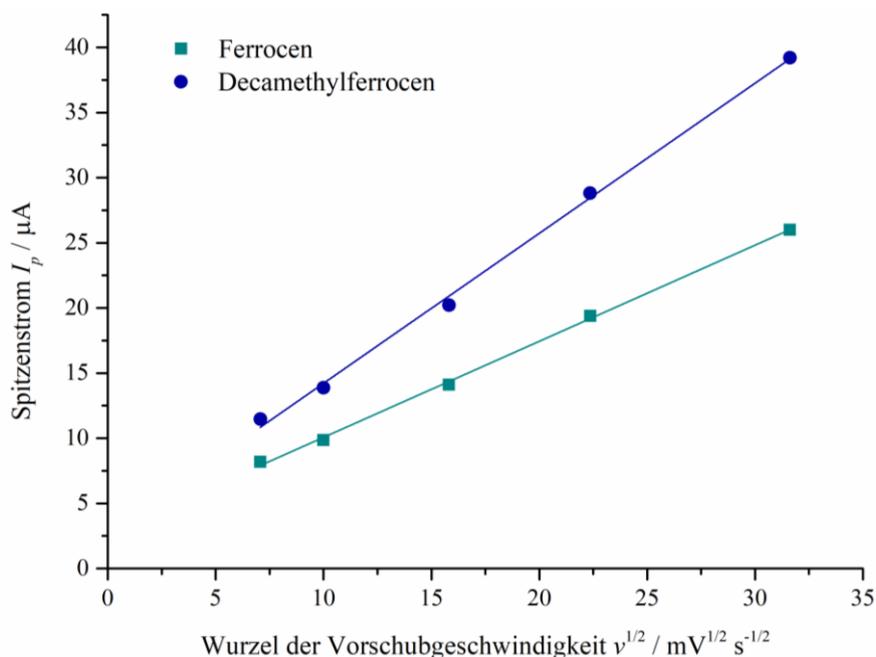


Abbildung 104. Auftragung des Spitzenstroms gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit gemäß der *Randles-Sevcik*-Gleichung.

Da wie bereits erwähnt kein einheitlicher Geltungsbereich des *Nernst*-Verhaltens definiert ist, wurde für diese Arbeit eine Bewertungsmethode auf Basis einer Literaturempfehlung konzipiert.^[321] Eine Auftragung der Differenz der Peakpotentiale gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ ergibt eine Gerade (Abbildung 105). Der y-Achsenabschnitt gibt die Differenz der Peakpotentiale ΔE_p bei einer Vorschubgeschwindigkeit v von 0 mV/s an. Für Ferrocen kann aus dem y-Achsenabschnitt ein Wert für die Peakdifferenz von 74.1 mV und für Decamethylferrocen ein Wert von 71.0 mV ermittelt werden. Diese Werte für Ferrocen und Decamethylferrocen sollen als Referenz für die Bewertung des Redoxverhaltens der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine dienen.^[321]

3. Allgemeiner Teil

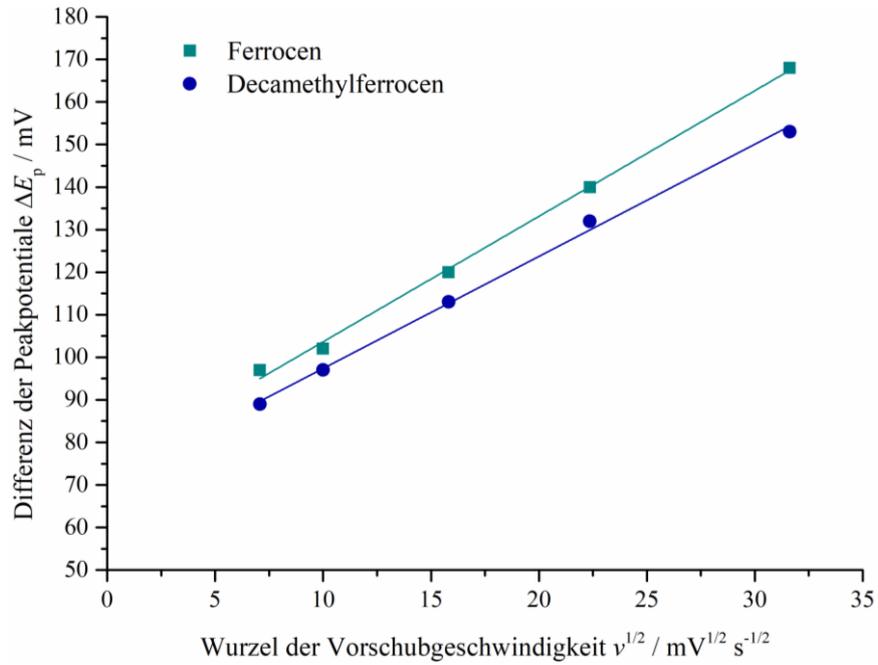


Abbildung 105. Auftragung der Differenz der Peakpotentiale gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit (Ferrocen: $\Delta E_p = 2.95 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 74.1 \text{ mV}$ ($R^2 = 1.00$); Decamethylferrocen: $\Delta E_p = 2.64 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 71.0 \text{ mV}$ ($R^2 = 1.00$)).

3.6.1.2. Elektrochemische Eigenschaften der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

In diesem und den folgenden Kapiteln werden die elektronischen Eigenschaften der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins gemeinsam besprochen. Dabei werden die Besonderheiten der einzelnen Regioisomere herausgestellt und durch den direkten Vergleich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgezeigt.

Als erstes werden die elektrochemischen Eigenschaften der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine präsentiert, welche mittels Cyclovoltammetrie ermittelt wurden. In Abbildung 106 sind die Cyclovoltammogramme von zwei Derivaten des *syn-syn* Regioisomers und jeweils eines Derivates des *syn-anti* und *anti-anti* Regioisomers dargestellt.

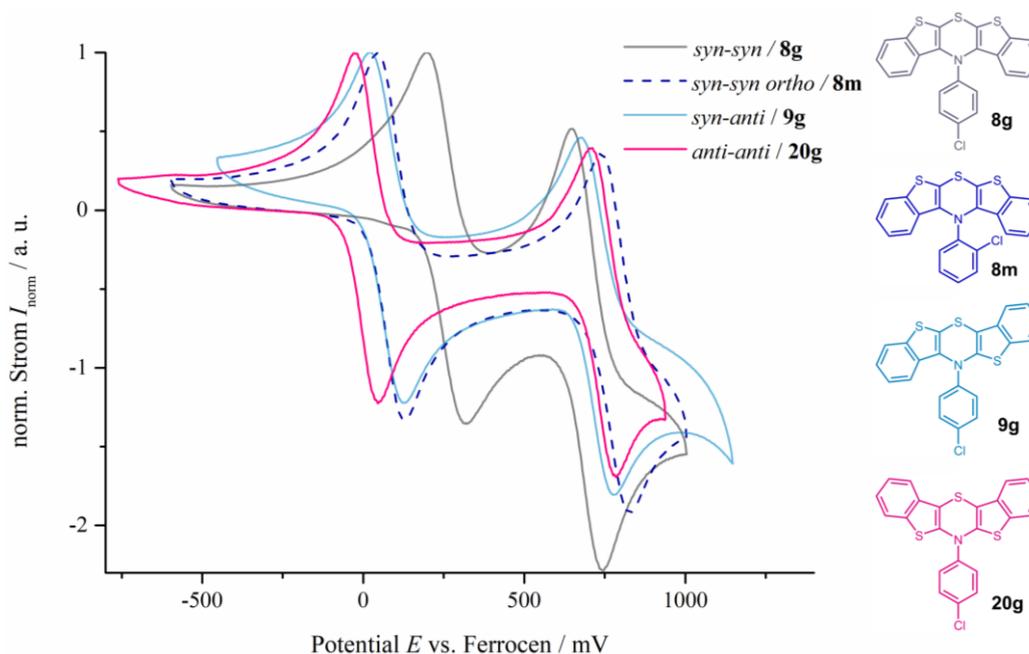
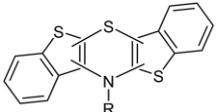


Abbildung 106. Cyclovoltammogramme der Verbindungen **8g**, **8m**, **9g** und **20g** (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei RT, Elektrolyt 0.1 M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$; $\nu = 100 \text{ mV/s}$; Arbeits- und Gegenelektrode aus Platin, Ag/AgCl Referenzelektrode, Cyclovoltammogramm ist referenziert gegen den internen Standard Decamethylferrocen^[1] $E_0 = -552 \text{ mV}$ (vs. Ferrocen^[2] $E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0 \text{ mV}$)).

Eine komplette Übersicht über alle mittels Cyclovoltammetrie direkt ermittelten und davon abgeleiteten Daten ist in Tabelle 18 gegeben.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 18. Elektrochemische Daten der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins ($[a] \nu = 100$ mV/s; $[b]$ Mittelwert der Messungen bei $\nu = 100, 250, 500$ und 1000 mV/s; Potentiale sind gegen das Redoxpaar Fc/Fc^+ angegeben $E_0 = 0$ mV; Semichinonbildungskonstante K_{SEM} ($K_{SEM} = 10^{\frac{(E_0^{0/+1} - E_0^{+1/+2})}{0.059 \nu}}$); $E_{\text{HOMO}} = -(E_0^{0/+1} + 4.80 \text{ eV})$).

	Nr.	$E_0^{0/+1} /$ mV ^[a]	$E_0^{+1/+2} /$ mV ^[a]	$E_0^{0/+1} /$ mV ^[b]	$E_0^{+1/+2} /$ mV ^[b]	K_{SEM}	$E_{\text{HOMO}} /$ eV	$E_{\text{SOMO}} /$ eV
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	8b	21	614	23	614	$1.12 \cdot 10^{10}$	-4.82	-5.41
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	8c	114	649	111	650	$1.17 \cdot 10^9$	-4.91	-5.45
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	8d	167	669	174	692	$3.22 \cdot 10^8$	-4.97	-5.47
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	8e	147	671	149	678	$7.61 \cdot 10^8$	-4.95	-5.47
R = C ₆ H ₅	8f	193	674	193	679	$1.42 \cdot 10^8$	-4.99	-5.47
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	8a	209	683	209	686	$1.08 \cdot 10^8$	-5.01	-5.48
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	8g	258	697	260	701	$2.76 \cdot 10^7$	-5.06	-5.50
R = <i>p</i> -BrC ₆ H ₄	8h	272	701	278	709	$1.87 \cdot 10^7$	-5.07	-5.50
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	8i	404	725	404	727	$2.76 \cdot 10^5$	-5.20	-5.53
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	8j	-18	718	-14	727	$2.98 \cdot 10^{12}$	-4.78	-5.52
R = <i>m</i> -MeC ₆ H ₄	8k	172	674	177	681	$3.22 \cdot 10^8$	-4.97	-5.47
R = <i>o</i> -FC ₆ H ₄	8l	188	790	191	797	$1.60 \cdot 10^{10}$	-4.99	-5.59
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m	88	784	89	786	$6.26 \cdot 10^{11}$	-4.89	-5.58
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	9b	-84	626	-83	629	$1.08 \cdot 10^{12}$	-4.72	-5.43
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	9c	-17	699	-16	705	$1.37 \cdot 10^{12}$	-4.78	-5.50
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	9d	4	705	7	710	$7.61 \cdot 10^{11}$	-4.80	-5.51
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	9e	0	705	2	710	$8.90 \cdot 10^{11}$	-4.80	-5.51
R = C ₆ H ₅	9f	30	717	34	723	$4.41 \cdot 10^{11}$	-4.83	-5.52
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	49	723	51	730	$2.65 \cdot 10^{11}$	-4.85	-5.52
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	9g	85	740	89	747	$1.26 \cdot 10^{11}$	-4.89	-5.54
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	9i	197	760	202	764	$3.49 \cdot 10^9$	-5.00	-5.56
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	9j	-23	754	-18	763	$1.48 \cdot 10^{13}$	-4.78	-5.55
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	9m	57	817	61	822	$7.61 \cdot 10^{12}$	-4.86	-5.62
R = <i>n</i> -Butyl	9o	23	700	23	700	$2.98 \cdot 10^{11}$	-4.82	-5.50
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	20b	-96	639	-95	643	$2.87 \cdot 10^{12}$	-4.70	-5.44
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	20c	-44	727	-39	734	$1.17 \cdot 10^{13}$	-4.76	-5.53
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	20d	-39	728	-36	734	$1.00 \cdot 10^{13}$	-4.76	-5.53
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	20e	-39	729	-37	733	$1.04 \cdot 10^{13}$	-4.76	-5.53
R = C ₆ H ₅	20f	-18	742	-12	750	$7.61 \cdot 10^{12}$	-4.78	-5.54
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a	8	753	12	759	$4.24 \cdot 10^{12}$	-4.81	-5.55
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	20g	16	754	20	760	$3.22 \cdot 10^{12}$	-4.82	-5.55
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	20i	89	779	93	785	$4.95 \cdot 10^{11}$	-4.89	-5.58
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	20m	34	846	40	853	$5.79 \cdot 10^{13}$	-4.83	-5.65
R = <i>o</i> -NCC ₆ H ₄	20n	108	909	111	914	$3.77 \cdot 10^{13}$	-4.91	-5.71
<i>N</i> -Phenylphenothiazin	Lit. ^[98]	267	1067			$3.63 \cdot 10^{13}$	-5.07	-5.87
<i>N</i> -Phenyldithienothiazin	Lit. ^[98]	-60	810			$5.56 \cdot 10^{14}$	-4.74	-5.52

Wie anhand der Cyclovoltammogramme in Abbildung 106 zu erkennen ist, weisen alle drei Regioisomere der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine zwei chemisch reversible Oxidationsprozesse auf. Anders als beim Dithieno[1,4]thiazin gilt dies, wie in Tabelle 18 zu sehen ist, für alle Derivate der drei Regioisomere.^[98] Ein Vergleich der ersten Oxidationspotentiale der drei Regioisomere zeigt, dass bei gleicher *N*-Substitution die *anti-anti* Regioisomere am leichtesten zu oxidieren sind. Darauf folgt das *syn-anti* Regioisomer. Der

Unterschied der ersten Oxidationspotentiale ist dabei zwischen den *anti-anti* und den *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen geringer als zwischen den *syn-anti* und den *syn-syn* Regioisomeren. Dies lässt sich damit begründen, dass sich die sterische Hinderung innerhalb des Moleküls am stärksten vom *syn-syn* zum *syn-anti* Regioisomer verringert. Alle drei *N*-phenylsubstituierten Regioisomere (**8f**, **9f** und **20f**) zeigen sowohl für das erste als auch für das zweite Oxidationspotential geringere Werte als das vergleichbare *N*-Phenylphenothiazin. Lediglich im direkten Vergleich mit dem *N*-Phenyldithieno[1,4]thiazin zeigen alle Regioisomere ein höheres erstes Oxidationspotential. Die Zweitoxidation erfolgt hingegen bei allen drei *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (**8f**, **9f** und **20f**) bei geringeren Potentialen als beim *N*-Phenyldithieno[1,4]thiazin. Als Besonderheit kann beim *syn-syn* Regioisomer das deutlich geringere Oxidationspotential der *ortho*-methyl- und *ortho*-chlorsubstituierten *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine (**8j**) und (**8m**) genannt werden. Im Vergleich zu den *para*-substituierten Derivaten sind die Oxidationspotentiale um jeweils ca. 170 mV geringer und sind damit sogar vergleichbar mit den Werten der *para*-substituierten *syn-anti* Derivate. Die Struktur der *ortho*-substituierten Derivate muss folglich nicht nur im Kristall, sondern auch, wie quantenchemische Rechnungen zeigen konnten, in Lösung signifikant von den *para*-substituierten Derivaten abweichen. Ein vergleichbarer Effekt, wenn auch geringer, kann für die *ortho*-substituierten Derivate **9j** und **9m** des *syn-anti* Regioisomers beobachtet werden. So zeigen diese Derivate um ca. 20 bis 30 mV geringere Oxidationspotentiale als die *para*-substituierten Derivate mit gleichem Substituenten.

Der zweite Oxidationsprozess beschreibt die Oxidation des Radikalkations des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins zum entsprechenden Dikation. Das Oxidationspotential wird von der Struktur des Radikalkations bestimmt. Wie vom 10*H*-Phenothiazin bekannt ist die Oxidation hin zum Radikalkation mit einer signifikanten Strukturänderung verbunden. Das Radikalkation ist, wie mittels Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden konnte, planar. Dies gilt gemäß quantenchemischer Rechnungen auch (Kapitel 3.9.3.) für die Radikalkationen der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins. Die strukturellen Unterschiede reduzieren sich dadurch deutlich und als Konsequenz daraus verringert sich der Potentialunterschied zwischen den Regioisomeren. Ein Vergleich der Höhe der zweiten Oxidationspotentiale zeigt, dass sich das Radikalkation des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins am einfachsten oxidieren lässt. Die Hierarchie der Regioisomere kehrt sich im Vergleich zur ersten Oxidation demzufolge um.

Mithilfe des ersten und zweiten Oxidationspotentials kann wie beim Dithienothiazin **5** die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} bestimmt werden (Tabelle 18), welche die Stabilität des Radikalkations gegenüber einer Disproportionierungsreaktion zum Dikation und der Neutralverbindung beschreibt. Da das *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin das höchste erste Oxidationspotential und gleichzeitig das niedrigste zweite Oxidationspotential aufweist, zeigen seine Derivate die vergleichsweise geringsten Semichinonbildungskonstanten. Das Umgekehrte kann für die *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine festgestellt werden. Sie besitzen die im Vergleich mit den anderen Regioisomeren höchsten Semichinonbildungskonstanten. Ihre Radikalkationen sind demzufolge die Stabilsten gegenüber einer Disproportionierungsreaktion.

Als nächstes sollen die Redoxvorgänge hinsichtlich ihrer elektrochemischen Reversibilität bewertet werden. Dazu wurden die im vorherigen Kapitel vorgestellten Auftragungen exemplarisch für Vertreter der drei Regioisomere durchgeführt. Zunächst soll aber festgestellt werden, dass für alle Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine die Bedingung für chemische Reversibilität $I_{p, \text{hin}}/I_{p, \text{zurück}} = 1$ erfüllt ist. Als erstes wird die Auftragung gemäß der *Randles-Sevcik*-Gleichung für die ausgesuchten Verbindungen in Abbildung 107 gezeigt.

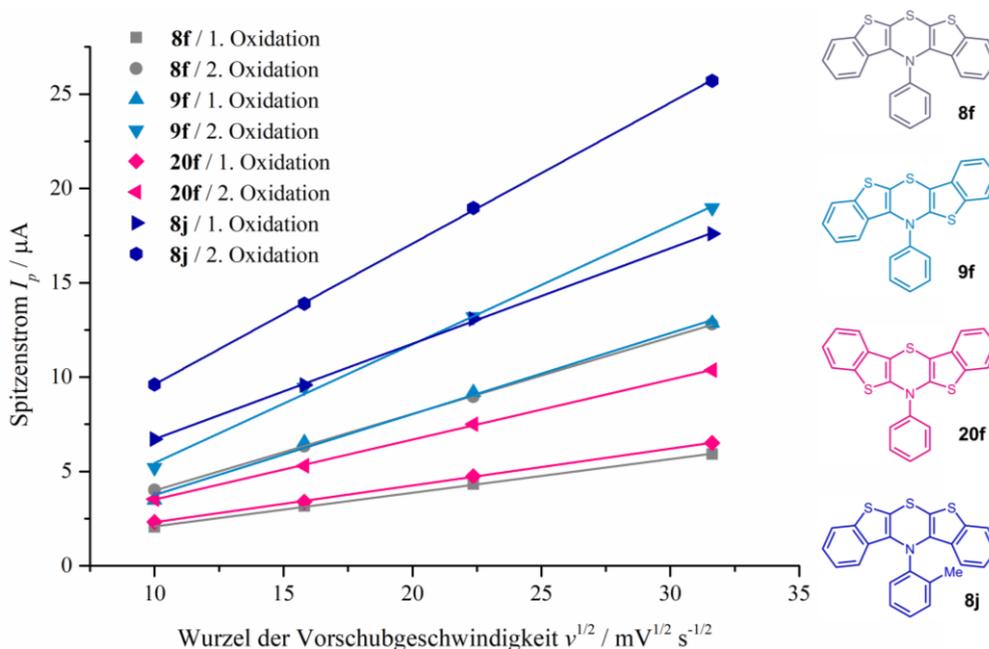


Abbildung 107. Auftragung des Spitzenstroms I_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit v für die erste und zweite Oxidation der Verbindungen **8f**, **9f**, **20f** und **8j** ($v = 100, 250, 500$ und 1000 mV/s).

Es ist zu erkennen, dass für alle Derivate sowohl für die erste als auch für die zweite Oxidation der geforderte lineare Zusammenhang besteht. Eine freie Diffusion der beteiligten Redoxspezies kann demnach bestätigt werden.

In der folgenden Abbildung 108 ist die Auftragung der Peakpotentialdifferenz gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit dargestellt. Zur Erinnerung zeigt der elektrochemisch reversible (*Nernst*-Verhalten) Redoxstandard Ferrocen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0 mV/s eine Peakpotentialdifferenz von 74 mV (Abbildung 105).

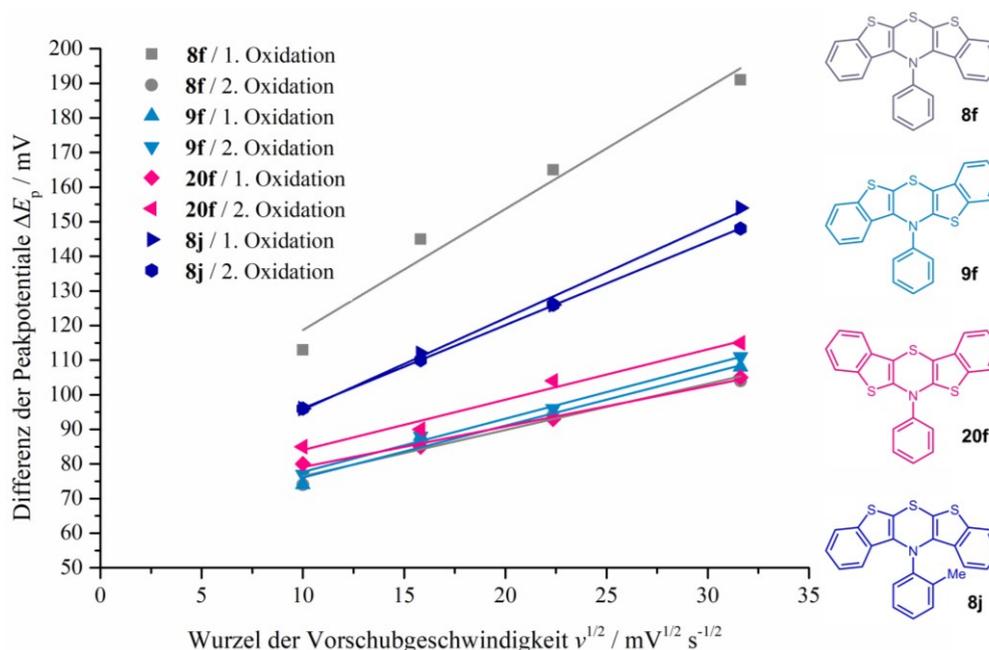


Abbildung 108. Auftragung der Differenz der Peakpotentiale ΔE_p gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit v für die erste und zweite Oxidation der Verbindungen **8f**, **9f**, **20f** und **8j** ($v = 100, 250, 500$ und 1000 mV/s; **8f** 1. Ox.: $\Delta E_p = 3.50 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 83.7 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.96$); **8f** 2. Ox.: $\Delta E_p = 1.33 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 63.0 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.95$); **8j** 1. Ox.: $\Delta E_p = 2.65 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 69.2 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.99$); **8j** 2. Ox.: $\Delta E_p = 2.41 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 72.0 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 1.00$); **9f** 1. Ox.: $\Delta E_p = 1.50 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 61.1 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.96$); **9f** 2. Ox.: $\Delta E_p = 1.54 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 62.3 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.99$); **20f** 1. Ox.: $\Delta E_p = 1.17 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 67.4 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.99$); **20f** 2. Ox.: $\Delta E_p = 1.45 \text{ mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} v^{1/2} + 69.5 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.97$)).

Für das *syn-anti* und das *anti-anti* Regioisomer konnten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0 mV/s Peakpotentialdifferenzen für beide Oxidationsvorgänge unter der von Ferrocen bestimmt werden. Beide Systeme zeigen demzufolge *Nernst*-Verhalten. Die Ergebnisse der beiden *syn-syn* Derivate liefern einige interessante Informationen über das System. Der erste Oxidationsprozess zeigt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0 mV/s eine Peakpotentialdifferenz von 84 mV und ist somit höher als beim Ferrocen. Es besteht also eine Hemmung beim Ladungstransfer zur Elektrode. Diese Hemmung fällt erstaunlicherweise bei der zweiten Oxidation vollkommen weg, was anhand der sehr niedrigen Peakpotentialdifferenz ($v = 0$ mV/s) von 63 mV demonstriert werden kann. Interessanterweise zeigt das *ortho*-substituierte *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin *Nernst*-Verhalten für beide Oxidationsprozesse. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt liefern die Strukturen dieser Verbindungen. Die *para*-substituierten *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine liegen aufgrund von sterischen Abstoßungen in einer *extra*-Konformation vor, wobei der *N*-

Arylsubstituent um energetisch günstige Wechselwirkungen zu gewährleisten beinahe 90° zu der S–N-Spiegelebene orientiert ist (Abbildung 55). Eine Oxidation unter gleichzeitiger Planarisierung des Systems ist offensichtlich kinetisch gehemmt. Wenn im Vergleich dazu der *N*-Arylsubstituent wie beim *ortho*-chlor- oder *ortho*-methylsubstituierten *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazin fast koplanar zu der S–N-Ebene orientiert ist, dann sollte eine Planarisierung bei der Oxidation ohne Hinderung ablaufen. In der Tat zeigt der Oxidationsprozess im dazugehörigen Cyclovoltammogramm eine erheblich geringere Hemmung des Ladungstransfers. Dieser Befund kann mit den aus den Cyclovoltammogrammen von **8f** und **8j** generierten Deconvolutionsdiagrammen veranschaulicht werden (Abbildung 109).

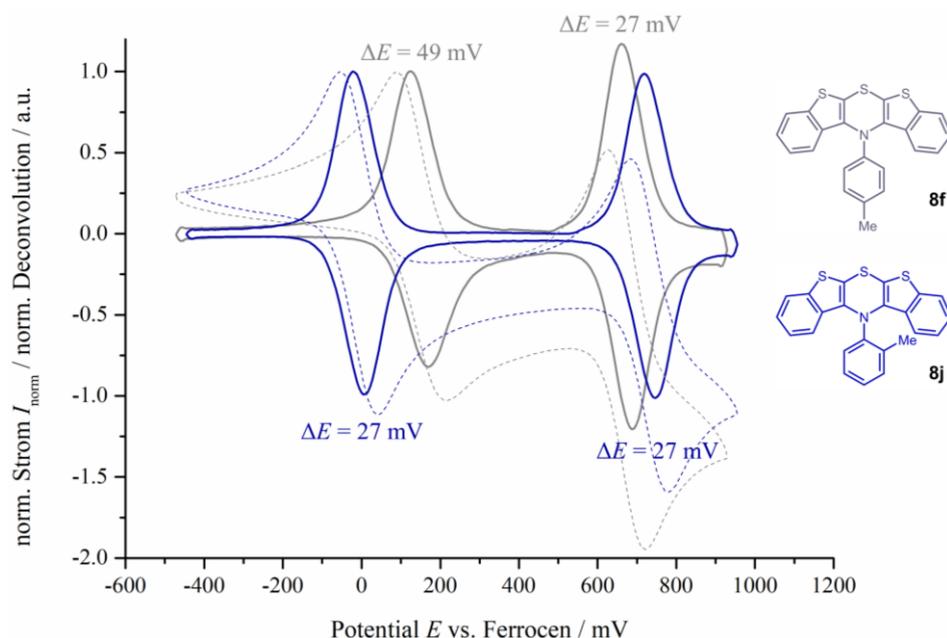


Abbildung 109. Cyclovoltammogramme und Deconvolutionsdiagramme der Verbindungen **8f** und **8j**.

Je mehr die Peaks überlappen, desto geringer ist die Hemmung des Ladungstransfers. Wie bereits erwähnt ist die zweite Oxidation von **8f** im Vergleich zur ersten Oxidation ungehemmt. Dies stützt die eben aufgestellte Theorie, denn bei der Oxidation des planaren Radikalkations von **8f** zum Dikation ist keine signifikante strukturelle Änderung zu erwarten.

Des Weiteren wurden das Energieniveau des HOMO der neutralen Verbindungen und das des SOMO der erzeugten Radikalkationen mit den aus den Cyclovoltammogrammen ermittelten Potentialen mittels Gleichung 2 berechnet. In Tabelle 18 sind die dazugehörigen Werte zusammengefasst. Darüber hinaus wurden die Energieniveaus der Grenzorbitale mittels quantenchemischer Rechnungen ermittelt (B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)). Die berechneten Energieniveaus und die entsprechenden visualisierten Orbitale von vier

ausgewählten Verbindungen der drei Regioisomere sind in Abbildung 110 dargestellt. Die gezeigte Verteilung der Elektronendichtekoeffizienten soll Aufschluss über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen geben.

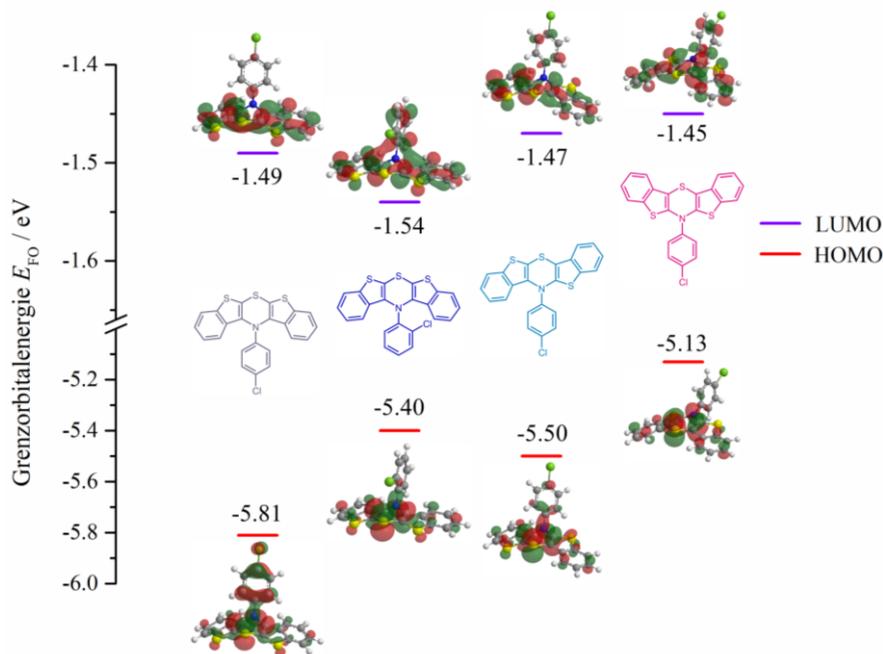


Abbildung 110. Quantenchemisch berechnete Grenzorbitale von *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (**8g**, **8m**, **9g** und **20g**, Kohn-Sham-Orbitale: Isoflächenwert = 0.03 a.u., B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Die berechneten HOMO-Energieniveaus der *N*-(4-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazine entsprechen ihren Werten nach der Hierarchie der Oxidationspotentiale im Cyclovoltammogramm. Die absoluten Unterschiede der berechneten Werte sind dabei viel größer als die experimentell aus den Cyclovoltammogrammen bestimmten Werte der HOMO-Energieniveaus. Demnach kann aus den theoretisch berechneten Werten primär eine qualitative Aussage getroffen werden. Das *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8m** zeigt im Einklang mit den experimentellen Werten ein höheres HOMO-Energieniveau als das vergleichbare *para*-substituierte Derivat **8g**. Im Vergleich mit dem entsprechenden *para*-substituierten *syn-anti* Derivat **9g** ist hingegen eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu erkennen, weil **9g** entgegen der Voraussage leichter zu oxidieren ist als **8m**. Das Problem bei dieser Art von theoretischen Rechnungen ist die Beschränkung auf ein bestimmtes Konformer der Verbindung. In Kapitel 3.2.3.3. konnte gezeigt werden, dass **8m** auch eine andere Konformation eingehen kann, in der das Chloratom in die entgegengesetzte Richtung orientiert ist. Das theoretisch berechnete HOMO-Energieniveau dieses zweiten Konformers liegt bei -5.68 eV und liegt damit im Einklang mit den Experimenten zwischen dem *para*-substituierten *syn-syn* und dem *syn-anti* Regioisomer. Damit wird das gemessene Potential in

Lösung von beiden Konformeren beeinflusst. Es ist davon auszugehen, dass die beiden Konformere ein Gleichgewicht in Lösung ausbilden. Diese Situation kann mit dem *Curtin-Hammett*-Prinzip beschrieben werden.

Aus den gezeigten Verteilungen der Koeffizientendichte und den Energieniveaus lässt sich schließen, dass eine Koeffizientendichteverteilung auf dem *N*-Arylsubstituenten mit einer energetischen Absenkung des HOMOs verbunden ist. Des Weiteren geht ein höherer Faltungswinkel mit einer stärkeren Verteilung der Koeffizientendichte über die Atome der anellierten Benzo[*b*]thiophene einher. Dies hat eine Erhöhung des HOMO-Energieniveaus zur Folge.

An dieser Stelle stellte sich die Frage, ob sich die gezeigte Hierarchie der HOMO-Energieniveaus auch auf die drei Regioisomere des NH-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins übertragen lässt. Überraschenderweise führten die dazu angefertigten quantenchemischen Rechnungen wie Abbildung 111 zeigt, zu einem vollkommen anderen Ergebnis.

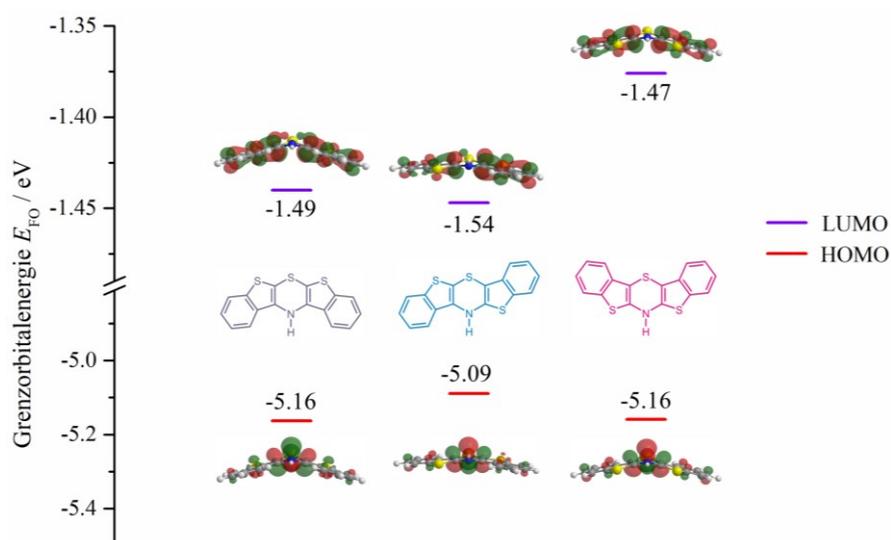


Abbildung 111. Quantenchemisch berechnete Grenzorbitale der drei möglichen Regioisomere des NH-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins (B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Nicht das *anti-anti* 6*H*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin weist das energetisch höchstliegende HOMO auf, sondern das *syn-anti* 10*H*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin. Die HOMO-Energieniveaus der beiden strukturellen Extreme sind dabei beinahe gleich. Ebenfalls auffällig ist der große HOMO-LUMO-Abstand des *anti-anti* Regioisomers. Strukturell unterscheiden sich auch die berechneten Minimumstrukturen voneinander. Die beiden *syn-syn* und *anti-anti* Regioisomere bevorzugen die *intra*-Konformation. Im Falle des *syn-syn* Regioisomers ist dies

in der Tat erstaunlich, weil die *intra*-Konformation für das *N*-phenylsubstituierte *syn-syn* Regioisomer keine Minimumstruktur ist. Das *syn-anti* 10*H*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin liegt im Gegensatz dazu wie das *N*-phenylsubstituierte *syn-anti* BBTT zuvor in der *extra*-Konformation vor, wobei die auffallend geringe Faltung erwähnt werden sollte. Sie scheint auch der Grund für das energetisch hochliegende HOMO zu sein.

Als Fazit aus den beiden gezeigten theoretischen HOMO-Berechnungen lässt sich ziehen, dass für die Entscheidung welches Regioisomer synthetisch dargestellt werden soll, als Grundlage für die Rechnung stets die bei der Synthese angestrebte Zielstruktur verwendet werden soll. Anderenfalls würden sterische und elektronische Effekte der Substituenten womöglich vernachlässigt und die Wahl würde auf das von seinen elektronischen Eigenschaften her ungünstigere Isomer fallen. So würde die Berechnung der HOMO-Energieniveaus der Regioisomere des NH-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins das *anti-anti* Regioisomer wenig attraktiv erscheinen lassen, wenn die Höhe des HOMO-Energieniveaus das Alleinkriterium für eine Entscheidung ist. Dabei zeigt sich, dass gerade dieses Regioisomer bei *N*-Arylsubstitution den anderen beiden Regioisomeren von seinen elektronischen Eigenschaften her überlegen ist. Des Weiteren zeigen die theoretischen Rechnungen, dass die elektronischen Eigenschaften der *N*-substituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine sehr stark von den durch die sterischen Abstoßungen bedingten verschiedenen Konformationen abhängig sind. Die veränderten Ausmaße der sterischen Hinderung durch die verschiedenen Orientierungen der Benzo[*b*]thiopheneinheiten wiegen demnach stärker als ein rein elektronischer Effekt dieser Orientierung, wie die Rechnung der NH-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine zeigen konnten. Aus den Rechnungen ergeben sich weitere Implikationen für anellierte 1,4-Thiazine im Allgemeinen. Eine *extra*-Konformation eines *N*-arylsubstituierten führt aus zwei Gründen zu einem energetisch tiefer liegenden HOMO. Erstens führt die Verteilung des Elektronendichtekoeffizienten im HOMO über den Arylsubstituenten zu einer energetischen Absenkung und zweitens bedingt die *extra*-Konformation eine stärkere Faltung der Schmetterlingsstruktur, welche ebenfalls direkt mit der energetischen Lage des HOMOs korreliert. Je stärker gefaltet das anellierte 1,4-Thiazin ist, desto tiefer liegt das HOMO-Energieniveau.

Die HOMO-Energieniveaus einer Reihe von Derivaten der drei Regioisomere wurden quantenchemisch berechnet.^[322-323] Dies erlaubt eine Korrelation zwischen den theoretischen HOMO-Energieniveaus und den experimentell bestimmten Oxidationspotentialen zu überprüfen.^[324] In Abbildung 112 sind diese Auftragungen gezeigt.

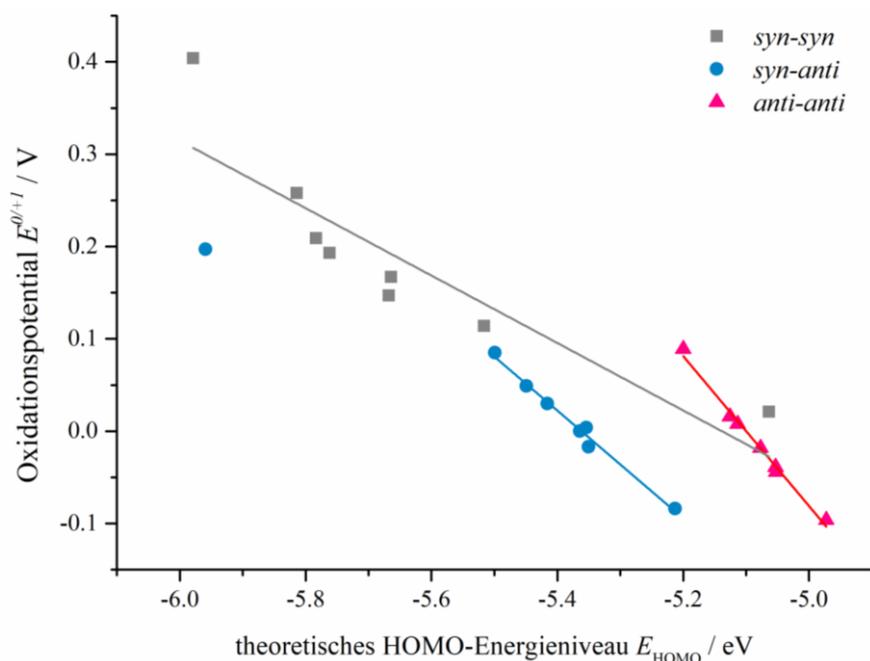


Abbildung 112. Auftragung der gemessenen Oxidationspotentiale gegen die theoretisch bestimmten HOMO-Energieniveaus einer Reihe von Derivaten der drei Regioisomere des *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins (*p*-Substituenten: CN, Cl, F, H, Me, ^tBu, OMe, NMe₂; B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂); Geradengleichungen: *syn-syn* $E^{0/+1} = -0.365 E_{\text{HOMO}} - 1.877 \text{ V}$ ($R^2 = 0.80$), *syn-anti* $E^{0/+1} = -0.583 E_{\text{HOMO}} - 3.128 \text{ V}$ ($R^2 = 0.99$), *anti-anti* $E^{0/+1} = -0.812 E_{\text{HOMO}} - 4.140 \text{ V}$ ($R^2 = 0.99$)).

Bei allen drei Regioisomeren ist eine Korrelation zwischen Experiment und Theorie zu erkennen. Das theoretische Modell liefert dabei für die *syn-syn* Derivate sichtbar an dem geringeren Bestimmtheitsmaß R^2 das schwächste Ergebnis. Für die beiden anderen Systeme passt hingegen das theoretische Modell sehr gut zu den experimentellen Werten. Lediglich beim *syn-anti* Regioisomer fällt ein Derivat augenscheinlich heraus. Die Geometrieoptimierung des *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9i** führt im Ergebnis zu einer abweichenden Konformation ähnlich der der *syn-syn* Regioisomere, bei welcher der *N*-Arylsubstituent stärker mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms in Wechselwirkung treten kann. Als Resultat ist eine überproportionale Absenkung des HOMO-Energieniveaus zu beobachten. Aus diesem Grund kann dieses Wertepaar nicht in die Korrelation miteinbezogen werden. Anhand der Gerade ist zu erkennen wie stark der theoretisch vorausgesagte HOMO-Energieunterschied zwischen den Derivaten mit den realen Oxidationspotentialen zusammenhängt. Für die *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine werden zum Beispiel numerisch sehr große Unterschiede zwischen den einzelnen Derivaten vorausgesagt, jedoch sind die realen Potentialunterschiede geringer. Als Resultat ist die Steigung mit -0.37 vom Betrag her deutlich geringer als -1 . Der Wert -1 würde bei numerischer Übereinstimmung von Potential- und HOMO-Energiedifferenz erhalten werden. Die Steigung der Regressionsgeraden bei der Auftragung der *anti-anti* Derivate ist mit -0.81 deutlich näher an dem Wert -1 . Das theoretische Modell spiegelt folglich

bei diesem Regioisomer am besten die experimentellen Daten wider. Durch diese Evaluation und vorherige quantenchemische Berechnungen kann weiter gezeigt werden, dass die verwendete Kombination aus Funktional und Basissatz bei der *extra*-Konformation der anellierten 1,4-Thiazine den Einfluss durch die daraus resultierenden Wechselwirkungen auf das HOMO-Energieniveau überbewertet.

3.6.2. *Hammett*-Korrelationen3.6.2.1. Literaturübersicht: Die *Hammett*-Gleichung^[325]

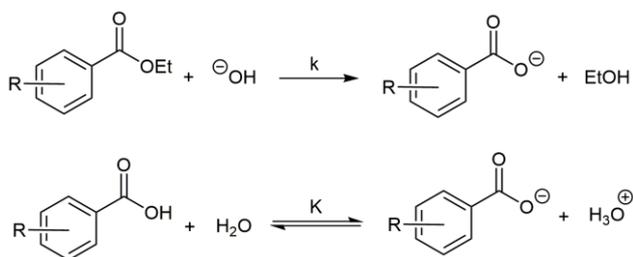
Der folgende Abschnitt soll als kurze Einführung in die Thematik dienen. Für eine umfassendere Abhandlung wird an dieser Stelle auf den Übersichtsartikel von *Shorter* verwiesen.^[325]

Die *Hammett*-Gleichung verbindet über eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung die Kinetik mit der Thermodynamik.^[326-328] So ist zum einen die Gleichgewichtskonstante K abhängig von der freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG^0 (Gl. 12) und zum anderen die Geschwindigkeitskonstante k abhängig von der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* (Gl. 13).

$$\lg K = - \frac{\Delta G^0}{2.303 R T} \quad (\text{Gl. 12})$$

$$\lg k = - \frac{\Delta G^*}{2.303 R T} + \lg \frac{R T}{N_A h} \quad (\text{Gl. 13})$$

Hammett konnte zeigen, dass bei der Auftragung der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstante k einer basenkatalysierten Hydrolyse zahlreicher in *para*- bzw. *meta*-Position verschieden substituierter Benzoessäureethylester gegen die Logarithmen der Gleichgewichtskonstante K für die Deprotonierung gleichsubstituierter Benzoessäuren ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht (Schema 48).



Schema 48. Lineare Freie-Enthalpie-Beziehung zwischen der Hydrolyse von Benzoessäureethylestern und der Dissoziation von Benzoessäuren.

Dabei soll erwähnt werden, dass eine solche lineare Freie-Enthalpie-Beziehung bereits früher von *Brønsted* für die Säure-Base-Katalyse beschrieben wurde.^[329] Aus dem ermittelten Zusammenhang der Größen entstand schließlich die *Hammett*-Gleichung (Gl. 14), wobei als Bezugspunkt der Betrachtung stets die unsubstituierte Verbindung diente.^[330]

$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \rho \lg \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma \quad (\text{Gl. 14})$$

Die *Hammett*-Gleichung enthält die Konstante σ , welche als Substituentenparameter bezeichnet wird. Sie ist unabhängig von der Reaktion und gibt Aufschluss über den Einfluss des mesomeren und induktiven Effekts des Substituenten auf die betrachtete Größe. Die Reaktionskonstante ρ , welche die Steigung bei einer Auftragung gegen den Substituentenparameter σ darstellt, gibt die Empfindlichkeit der betrachteten Reaktion gegenüber dem Substituenteneffekt wieder. Darüber hinaus können aus dem Vorzeichen von ρ Rückschlüsse auf die elektronische Natur des Übergangszustands des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion getroffen werden. Ein positives Vorzeichen weist auf eine negative Ladung am Reaktionszentrum hin, während ein negatives Vorzeichen für ein positiv geladenes Reaktionszentrum im Übergangszustand spricht. Eine Reaktion mit einer positiven Reaktionskonstante ρ wird demnach mit zunehmend elektronenziehenden Substituenten beschleunigt.

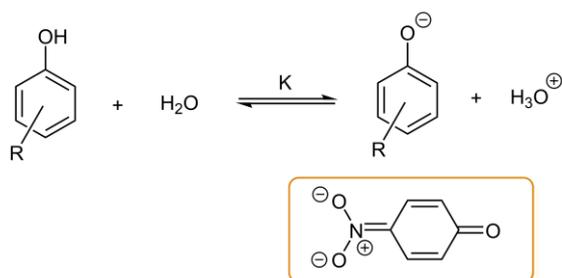
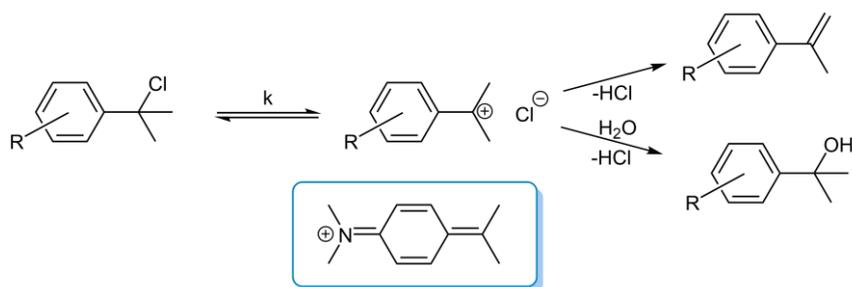
Die Werte von σ werden mithilfe einer Bezugsreaktion bestimmt. Für die Ionisierungsreaktion substituierter Benzoesäuren in Wasser bei 25 °C wird die Reaktionskonstante ρ gleich 1.000 gesetzt. Wie aus Gleichung 14 hervorgeht kann auf diese Weise bei der Bezugsreaktion aus $\lg(K_X/K_H)$ direkt der Parameter σ für eine Vielzahl von *para*- und *meta*-Substituenten ermittelt werden. Anschaulicher formuliert handelt es sich dabei um die Differenz zwischen dem pK_s -Wert der unsubstituierten Benzoesäure und den jeweiligen pK_s -Werten der unterschiedlich substituierten Benzoesäuren (Gl. 15). *Ortho*-Substituenten sind bei dieser Betrachtung ausgenommen, weil ihr zusätzlicher sterischer Einfluss zu erheblichen Abweichungen führen kann.

$$\sigma = \lg \frac{K_X}{K_H} = pK_s(H) - pK_s(X) \quad (\text{Gl. 15})$$

Der Substituentenparameter σ setzt sich wie bereits erwähnt aus induktiven und mesomeren Effekten zusammen. In der *para*-Position kommen beide Effekte zum Tragen, während in der *meta*-Position der induktive Effekt des Substituenten dominiert. Dies ist der Ursprung der offensichtlichen Unterschiede zwischen den σ_p - und σ_m -Werten. So kann ein Substituent wie die Methoxygruppe aufgrund ihrer konträren induktiven und mesomeren Effekte je nach Position einen unterschiedlichen Einfluss auf die untersuchte Reaktion haben.

Die wie oben beschrieben ermittelten Substituentenparameter $\sigma_{p,m}$ geraten in einigen Fällen an ihre Grenzen, was sich in einer fehlenden Linearität der Auftragung mit diesen Werten ausdrückt. Dies wurde vor allem für die beiden Extreme des Spektrums der

Substituentenparameter beobachtet. In diesem Fall ist das Auftreten einer starken Konjugation zwischen einem elektronenziehenden Substituenten ($-K$ -Substituent) und einem elektronenreichen Reaktionszentrum beziehungsweise zwischen einem elektronendonierenden Substituenten ($+K$ -Substituent) und einem elektronenarmen Reaktionszentrum der Grund für die beobachtete Abweichung. Mithilfe geeigneter Referenzsysteme wurden die Substituentenparameter σ_{p-} und σ_{p+} bestimmt, welche dem Effekt der Konjugation Rechnung tragen (Schema 49). Eine bessere Korrelation mit σ_{p-} - bzw. σ_{p+} -Werten gibt demnach Hinweise auf eine Konjugation zwischen Reaktionszentrum und dem Substituenten.



Schema 49. Referenzreaktionen für die Bestimmung von σ_{p+} (oben) und σ_{p-} (unten).

Wie in Schema 49 zu erkennen ist, basieren die σ_{p+} -Werte unter anderem auf der Solvolyse von *tert*-Cumylchloriden und die σ_{p-} -Werte auf der Protolyse verschieden substituierter Phenole.^[331] Die Vorgehensweise für die Bestimmung der σ_{p+} -Werte soll nun kurz erläutert werden. Zunächst wurden nur die Werte für $\lg(k/k_0)$ der *meta*-substituierten Derivate gegen den Substituentenparameter σ_m aufgetragen. Dies hatte den Vorteil, dass Effekte durch Konjugation ausgeschlossen werden konnten. Aus der Steigung der erhaltenen Gerade wurde die Reaktionskonstante ρ bestimmt. Daraus konnten wiederum die neuen σ_{m+} -Werte berechnet werden. Schließlich wurden aus den experimentellen Solvolyserraten k durch empirische Anpassung die σ_{p+} -Werte berechnet.

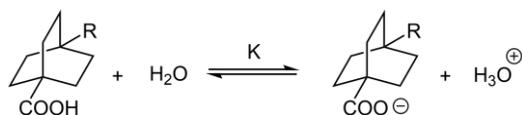
Der Substituentenparameter σ setzt sich gemäß *Taft* aus der Summe des mesomeren Effekts σ_R und des induktiven Effekts σ_I zusammen (Gl. 16 und 17).^[332] Daraus ergibt sich die duale Substituentenparameter-Gleichung nach *Taft* (Gl. 18).

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R \quad (\text{Gl. 16})$$

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_R \quad (\text{Gl. 17})$$

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad (\text{Gl. 18})$$

Wie zu erkennen ist, setzt sich σ_p aus beiden Beiträgen zusammen. Bei σ_m überwiegt der Anteil des induktiven Effekts σ_I . Der Resonanzeffekt σ_R trägt abhängig von der Höhe des Relais-Koeffizienten α nur in einem kleineren Maße bei. Auf experimentelle Weise direkt bestimmt werden kann lediglich der induktive Anteil σ_I . Als Referenzreaktion dient dabei die Hydrolyse von Bicyclooctancarbonsäuren in Wasser bei 25 °C, weil Resonanzeffekte hier nicht möglich sind (Schema 50).^[333]



Schema 50. Hydrolyse von Bicyclooctancarbonsäuren als Referenzreaktion für die Bestimmung des induktiven Effekts σ_I .

Mit dem in Gleichung 15 postulierten Zusammenhang lässt sich aus den Parametern σ_p und σ_I letztlich auch der Parameter des Resonanzeffekts σ_R berechnen. Die Parameter σ_I und σ_R ermöglichen es ein Reaktionssystem auf die Dominanz eines der beiden Effekte hin zu überprüfen.

Abschließend soll noch auf die Ergebnisse von *Taft* bei der Untersuchung der säurekatalysierten Hydrolyse von aliphatischen Estern eingegangen werden.^[334-336] Hier konnte keine Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten der unterschiedlich substituierten Ester und den Säurekonstanten der entsprechenden Carbonsäuren ermittelt werden. *Taft* konnte hingegen zeigen, dass der sterische Effekt des Substituenten die Geschwindigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse beeinflusst. Aus dieser Erkenntnis entstand Gleichung 19, welche den isolierten sterischen Effekt E_S aufführt.

$$\lg \frac{k_x}{k_{CH_3}} = E_S \quad (\text{Gl. 19})$$

3.6.2.2. Hammett-Korrelationen der elektrochemischen Messwerte

Die ersten und zweiten Oxidationspotentiale der Derivate der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins wurden gegen verschiedene Hammett-Substituentenparameter σ aufgetragen (getestete Hammett-Parameter: σ_p , σ_I , σ_R , σ_{p+} and σ_{p-}).^[337] Dabei konnte für den σ_p -Hammett-Parameter bei allen drei Regioisomeren ein linearer Zusammenhang zwischen dem ersten und zweiten Oxidationspotential und σ_p gefunden werden (Abbildung 113).

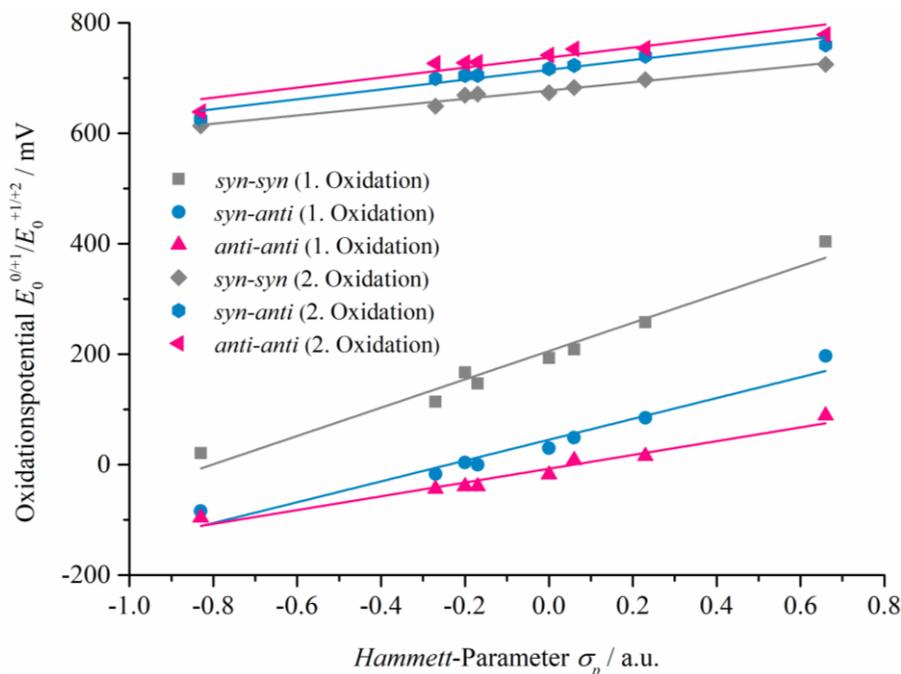


Abbildung 113. Auftragung der ersten und zweiten Oxidationspotentiale gegen den Hammett-Parameter σ_p (Geradengleichungen: *syn-syn* $E_0^{0/+1} = 258 \text{ mV } \sigma_p + 205 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.97$), $E_0^{+1/+2} = 75 \text{ mV } \sigma_p + 678 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.98$); *syn-anti* $E_0^{0/+1} = 189 \text{ mV } \sigma_p + 45 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.96$), $E_0^{+1/+2} = 89 \text{ mV } \sigma_p + 715 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.94$); *anti-anti* $E_0^{0/+1} = 125 \text{ mV } \sigma_p - 7 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.96$), $E_0^{+1/+2} = 91 \text{ mV } \sigma_p + 737 \text{ mV}$ ($R^2 = 0.89$)).

Eine Fokussierung auf den reinen induktiven Effekt mit σ_I oder den reinen Resonanzeffekt mit σ_R führte, wie in Abbildung 114 zu erkennen ist, zu niedrigeren Bestimmtheitsmaßen R^2 . Dabei kann mit σ_R eine deutlich bessere Korrelation als mit σ_I erreicht werden. Daraus kann zum einen geschlossen werden, dass beide Beiträge das Oxidationspotential beeinflussen und zum anderen, dass der Resonanzbeitrag schwerer wiegt. Ein Vergleich der Bestimmtheitsmaße und der Steigung der Regressionsgeraden von σ_R der drei Regioisomere zeigt, dass der Resonanzbeitrag beim *syn-syn* Regioisomer am stärksten zum Tragen kommt. Dies ist leicht verständlich, wenn die *extra*-Konformation betrachtet wird, welche den Resonanzeffekt durch die auf diese Weise mögliche optimale Überlappung der π -Orbitale intensiviert.

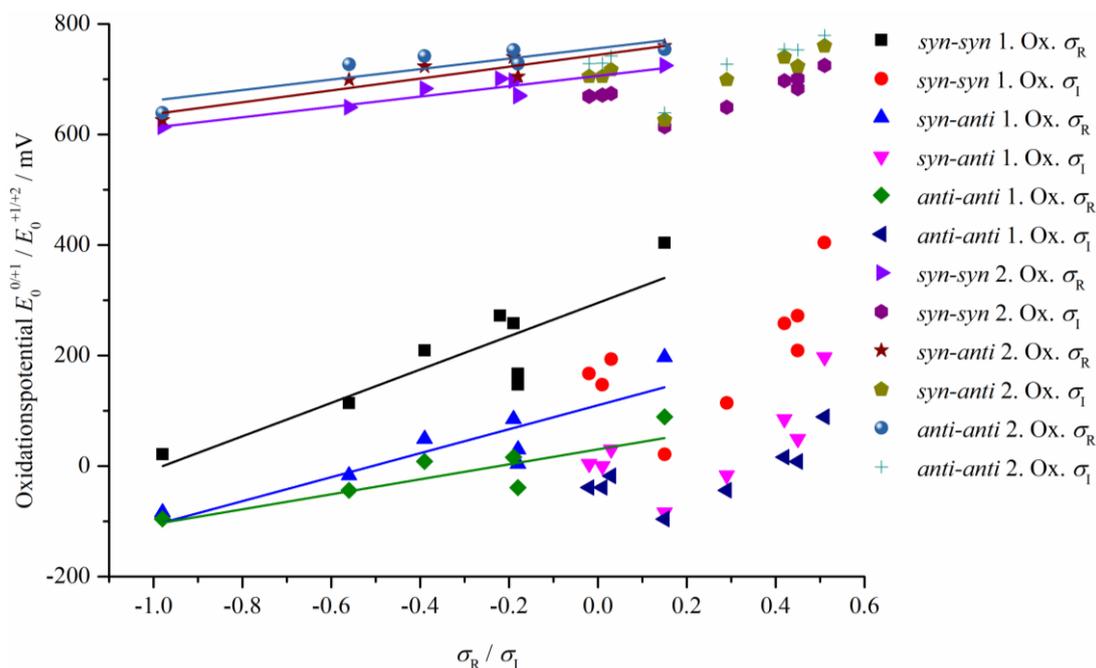


Abbildung 114. Auftragung der ersten und zweiten Oxidationspotentiale gegen die Substituentenparameter σ_R und σ_I (Geradengleichungen: *syn-syn* $E_0^{0/+1} = 302 \text{ mV } \sigma_R + 295 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.72$), $E_0^{+1/+2} = 94 \text{ mV } \sigma_R + 706 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.82$); *syn-anti* $E_0^{0/+1} = 217 \text{ mV } \sigma_R + 110 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.73$), $E_0^{+1/+2} = 107 \text{ mV } \sigma_R + 744 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.79$); *anti-anti* $E_0^{0/+1} = 136 \text{ mV } \sigma_R + 30 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.62$), $E_0^{+1/+2} = 95 \text{ mV } \sigma_R + 756 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.69$)).

Darüber hinaus wurden die beiden *Hammett*-Parameter σ_{p+} und σ_{p-} evaluiert, welche die besonderen Resonanzeffekte von π -Donatoren und π -Akzeptoren bei elektronenarmen bzw. elektronenreichen Reaktionssystemen berücksichtigen. Bei Einsatz von σ_{p-} ist eine gute Korrelation möglich (Abbildung 115), wenn die Werte für die Dimethylaminogruppe herausgenommen werden, weil sie systematisch abweichen. Der dazugehörige σ_{p-} -Wert von -0.12 ist ähnlich zu dem Wert für die *tert*-Butylgruppe von -0.13 . Experimentell unterscheiden sich die Potentiale der beiden Verbindungen aber erheblich.

3. Allgemeiner Teil

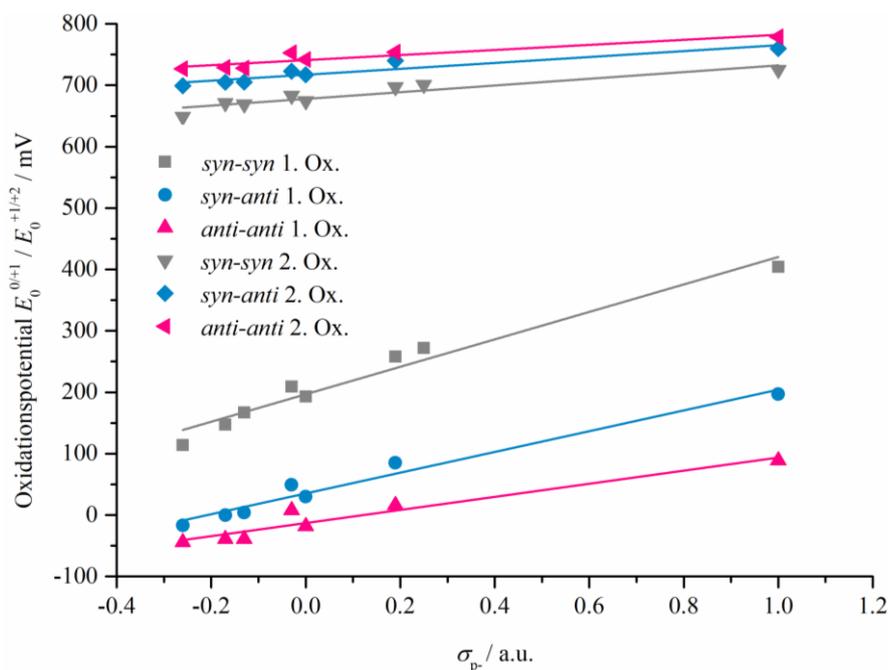


Abbildung 115. Auftragung der ersten und zweiten Oxidationspotentiale gegen den Substituentenparameter σ_p^- (Geradengleichungen: *syn-syn* $E_0^{0/+1} = 224 \text{ mV } \sigma_p^- + 197 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.96$), $E_0^{+1/+2} = 54 \text{ mV } \sigma_p^- + 678 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.85$); *syn-anti* $E_0^{0/+1} = 169 \text{ mV } \sigma_p^- + 35 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.97$), $E_0^{+1/+2} = 48 \text{ mV } \sigma_p^- + 717 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.85$); *anti-anti* $E_0^{0/+1} = 107 \text{ mV } \sigma_p^- - 13 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.92$), $E_0^{+1/+2} = 41 \text{ mV } \sigma_p^- + 741 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.83$)).

Im Falle von σ_{p+} ist eine bessere Korrelation der zweiten Oxidationspotentiale als bei Verwendung von σ_p^- bei allen drei Regioisomeren zu erkennen (Abbildung 116).

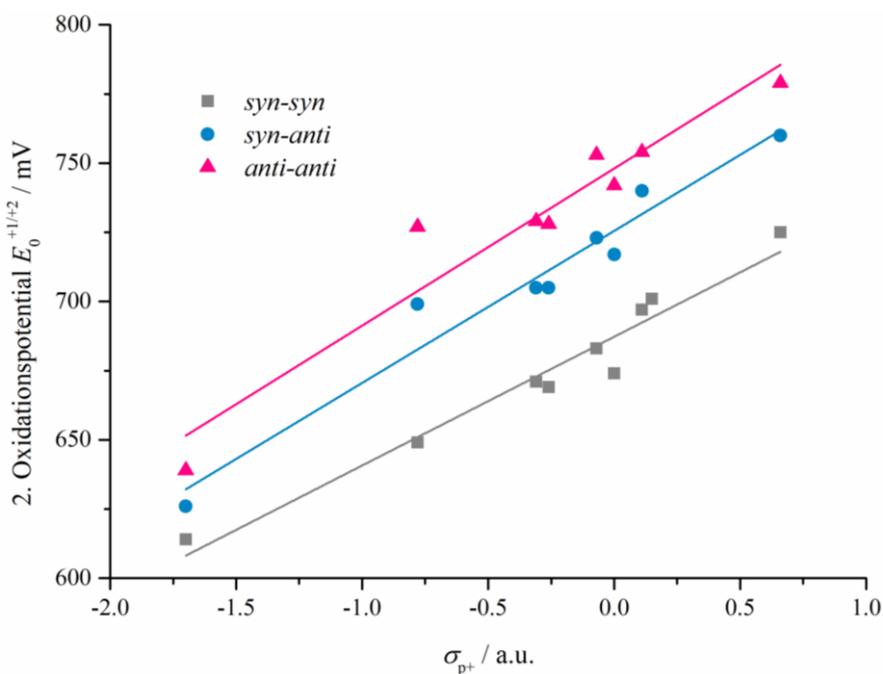


Abbildung 116. Auftragung der zweiten Oxidationspotentiale gegen den Substituentenparameter σ_{p+} (Geradengleichungen: *syn-syn* $E_0^{+1/+2} = 47 \text{ mV } \sigma_{p+} + 687 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.95$); *syn-anti* $E_0^{+1/+2} = 55 \text{ mV } \sigma_{p+} + 726 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.95$); *anti-anti* $E_0^{+1/+2} = 57 \text{ mV } \sigma_{p+} + 748 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.91$)).

Dieser Befund erscheint sinnvoll, weil es sich bei der zweiten Oxidation um die Oxidation des Radikalkations zum Dikation handelt. Eine Stabilisierung der primär auf dem Stickstoffatom lokalisierten positiven Ladung durch Konjugation erscheint plausibel. Die Ergebnisse der Korrelation der ersten Oxidationspotentiale mit dem Substituentenparameter σ_{p^+} lassen sich verschieden deuten. Zum einen könnte ein linearer Zusammenhang ausgeschlossen werden oder zum anderen ein abrupter Wechsel der Steigung erkannt werden. Letzteres ist in Abbildung 117 gezeigt.

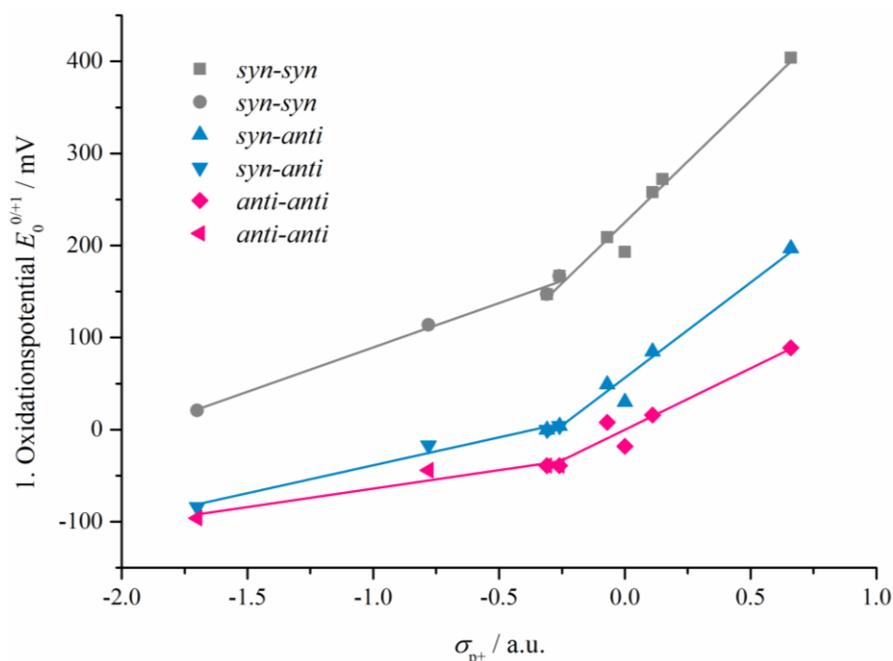


Abbildung 117. Auftragung der ersten Oxidationspotentiale gegen den Substituentenparameter σ_{p^+} in jeweils zwei Teilen (Geradengleichungen: *syn-syn* 1. Gerade: $E_0^{0/+1} = 265 \text{ mV } \sigma_{p^+} + 225 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.97$), 2. Gerade: $E_0^{0/+1} = 96 \text{ mV } \sigma_{p^+} + 186 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.98$); *syn-anti* 1. Gerade: $E_0^{0/+1} = 207 \text{ mV } \sigma_{p^+} + 56 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.96$), 2. Gerade: $E_0^{0/+1} = 61 \text{ mV } \sigma_{p^+} + 22 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.97$); *anti-anti* 1. Gerade: $E_0^{0/+1} = 133 \text{ mV } \sigma_{p^+} - 1 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.93$), 2. Gerade: $E_0^{0/+1} = 40 \text{ mV } \sigma_{p^+} - 24 \text{ mV}$ (kor. $R^2 = 0.89$)).

Wie zu erkennen ist, erfolgt der Steigungswechsel beim Übergang von den elektronenschiebenden zu den elektronenziehenden Gruppen. In der Theorie bedeutet ein solcher Steigungswechsel, dass es zu einem Wechsel hin zu einem schnelleren Reaktionsmechanismus kommt. Es ist vorstellbar, dass sich erst bei elektronenziehenden Gruppen ein Donor-Akzeptor-System zwischen dem Stickstoffatom und dem π -System ausbildet (*Push-Pull*-Effekt). Die betrachtete Reaktion also die Oxidation kann in ihrem elektronenarmen Übergangszustand davon beeinflusst sein. Für ein eindeutiges Urteil muss die Zahl der Messpunkte vor allem im Bereich der elektronenschiebenden Substituenten erhöht werden.

An dieser Stelle soll nun wieder auf die ursprünglichen Auftragungen gegen den σ_p -Hammett-Parameter eingegangen werden, denn aus den Ergebnissen lassen sich einige interessante Zusammenhänge formulieren. Die Steigung der Regressionsgerade gibt zum Beispiel Hinweise auf den Grad des Einflusses des Substituenten auf das Potential. So ist die Steigung der Hammett-Auftragung für die erste Oxidation der *syn-syn* Derivate im Vergleich zu den anderen Regioisomeren am größten. Die geringste Steigung weist die entsprechende Regressionsgerade des *anti-anti* Regioisomers auf und die Regressionsgerade des *syn-anti* Regioisomers besitzt demnach eine Steigung, die zwischen den beiden anderen Regioisomeren liegt. Interessanterweise schneiden sich die Regressionsgeraden von den *syn-anti* und *anti-anti* Regioisomeren bei einem niedrigen Wert von σ_p von ca. -0.81 . Demnach könnten Gruppen mit deutlich niedrigeren σ_p -Werten als die Dimethylaminogruppe zu einer messbaren Umkehrung der Rangordnung bezüglich der Oxidationspotentiale der beiden Regioisomere führen.

Diese Befunde sollen nun in den Zusammenhang mit den dazugehörigen Strukturen gestellt werden. Die *syn-syn* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine liegen im Feststoff und in Lösung bevorzugt in einer *extra*-Konformation vor. Daraus resultiert eine bereits erwähnte Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinGrundgerüsts und dem π -System des *N*-Arylsubstituenten. Dadurch kann der induktive und der mesomere Effekt der Gruppe in *para*-Position des *N*-Arylsubstituenten das Potential relativ stark beeinflussen. Dies kann ebenfalls sehr gut durch die Verteilung der Koeffizientendichte des HOMOs veranschaulicht werden, welche signifikant über den *N*-Arylsubstituenten verteilt ist (Abbildung 110). Die Gruppe in *para*-Position kann somit die energetische Lage des HOMOs und damit das gemessene Potential erheblich beeinflussen. Bei den entsprechenden *syn-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazinen ist durch die Torsion des *N*-Arylsubstituenten die eben beschriebene Wechselwirkung deutlich reduziert. Anhand der geringeren Verteilung der Koeffizientendichte des HOMOs auf den *N*-Arylsubstituenten kann dies veranschaulicht werden (Abbildung 110). Als Konsequenz ist der Einfluss der Gruppe in *para*-Position des *N*-Phenylsubstituenten auf das Potential geringer. Bei den *anti-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazinen ist schließlich die *intra*-Konformation energetisch bevorzugt und der *N*-Arylsubstituent überlappt mit der S–N-Spiegelebene. In dieser Konformation ist keine Überlappung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und dem π -System möglich (Abbildung 110). Dennoch korreliert das Oxidationspotential sehr gut mit σ_p , welches sowohl induktive Beiträge und Resonanzbeiträge berücksichtigt. Resonanzbeiträge sollten aber in dieser Konformation keine Rolle spielen. Dies lässt sich

erklären, wenn bedacht wird, dass Moleküle bei Raumtemperatur in Lösung nicht starr in einer Konformation vorliegen, sondern durch Schwingung und Rotation strukturell flexibel sind. Wie in Kapitel 3.4.2.2. zum Beispiel gezeigt wurde kann der *N*-Arylsubstituent beim *anti-anti* Regioisomer leicht rotieren (Abbildung 88). Dabei kommt es dann partiell auch zu Überlappungen mit dem π -System. Insgesamt spiegelt aber die geringere Steigung der Regressionsgerade das reduzierte Ausmaß dieser Wechselwirkungen wider.

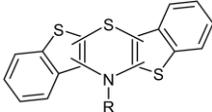
Die Regressionsgeraden der Auftragung der zweiten Oxidation gegen den σ_p -Hammett-Parameter offenbaren für alle drei Regioisomere eine geringere Steigung als bei der ersten Oxidation. Die Steigungen sind im Vergleich untereinander recht ähnlich. Lediglich beim *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin ist eine etwas flachere Steigung festzustellen. Insgesamt ist demnach der elektronische Einfluss der Gruppe in *para*-Position des *N*-Phenylsubstituenten auf die Oxidationspotentiale der Radikalkationen eher gering. In späteren Kapiteln wird gezeigt werden, dass die Radikalkationen der drei Regioisomere planar sind und der *N*-Arylsubstituent 90° zu dieser Ebene gedreht ist. Die Steigung für das *syn-syn* Regioisomer ist am geringsten, weil sterische Abstoßungen durch die Stellung des anellierten Benzo[*b*]thiophens die freie Drehung des *N*-Arylsubstituenten einschränken.

3.7. Spektroskopische Eigenschaften der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

3.7.1. UV/Vis-Spektroskopie

Die synthetisierten Derivate der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins wurden auf ihre Absorptionseigenschaften hin mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19. Absorptionsspektroskopische Daten der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins.

	Nr.	Absorptionsmaxima λ_{max} / nm (ϵ / 10^3 L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	8b	231 (41.9), Schulter 263 (27.4), Schulter 298 (14.7), Schulter 309 (12.6)
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	8c	262 (23.5), 297 (10.3), 309 (10.1)
R = <i>p</i> -BuC ₆ H ₄	8d	232 (50.8), 260 (26.1), 297 (9.61), 309 (8.97)
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	8e	233 (45.8), 262 (24.4), 297 (8.97), 309 (9.61)
R = C ₆ H ₅	8f	233 (42.5), 262 (25.5), 298 (8.86), 309 (10.4)
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	8a	232 (44.8), 263 (23.3), 298 (8.97), 309 (10.2)
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	8g	232 (44.7), 261 (30.1), 298 (10.0), 309 (11.4)
R = <i>p</i> -BrC ₆ H ₄	8h	232 (48.8), 263 (31.3), 298 (10.5), 309 (11.8)
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	8i	231 (44.0), 264 (25.9), 297 (15.6), 309 (15.9)
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	8j	234 (43.7), Schulter 254 (24.1), 275 (17.9), 314 (7.85), breite Bande \approx 400 (1.22)
R = <i>m</i> -MeC ₆ H ₄	8k	233 (48.5), 262 (25.2), 297 (8.97), 309 (10.2)
R = <i>o</i> -FC ₆ H ₄	8l	233 (50.1), Schulter 254 (27.6), 301 (12.8), 309 (12.5), breite Bande \approx 353 (3.40)
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m	232 (41.0), 279 (17.3), 301 (9.21), 310 (9.24), breite Bande \approx 400 (1.15)
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	9b	235 (47.7), 264 (33.9), 319 (13.5)
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	9c	234 (50.6), 263 (26.5), 319 (11.8)
R = <i>p</i> -BuC ₆ H ₄	9d	234 (50.6), 262 (26.9), 315 (11.8)
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	9e	235 (46.7), 262 (25.0), 318 (11.2)
R = C ₆ H ₅	9f	235 (47.5), 263 (26.9), 314 (11.8)
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	235 (45.3), 262 (26.2), 311 (11.7)
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	9g	234 (46.7), 262 (27.6), 310 (12.3)
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	9i	233 (46.9), 262 (29.3), Schulter 299 (14.6), 309 (16.1), Schulter 320 (15.6)
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	9j	234 (46.1), 264 (25.2), 325 (12.2)
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	9m	234 (52.3), 263 (29.2), 314 (13.3)
R = <i>n</i> -Butyl	9o	233 (27.9), 262 (13.0), 312 (5.7)
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	20b	235 (55.5), 270 (41.3), 316 (14.1), 430 (4.30)
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	20c	235 (61.5), 268 (22.3), 319 (9.13), 425 (3.84)
R = <i>p</i> -BuC ₆ H ₄	20d	235 (49.3), 268 (19.7), 322 (8.34), 426 (3.66)
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	20e	235 (51.7), 268 (20.7), 321 (8.51), 425 (3.80)
R = C ₆ H ₅	20f	236 (46.3), Schulter 268 (19.4), 321 (7.60), 425 (3.48)
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a	236 (50.2), Schulter 268 (20.0), 320 (8.30), 423 (3.35)
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	20g	233 (47.2), Schulter 268 (19.6), 320 (7.83), 418 (3.25)
R = <i>p</i> -NCC ₆ H ₄	20i	234 (53.0), Schulter 263 (23.4), 309 (8.31), 408 (4.23)
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	20m	235 (48.1), Schulter 264 (22.2), 314 (8.31), 421 (3.53)
R = <i>o</i> -NCC ₆ H ₄	20n	233 (44.3), 309 (6.20), 411 (2.90)

In Abbildung 118 werden repräsentativ die UV/Vis-Spektren von vier Derivaten der drei Regioisomere gezeigt.

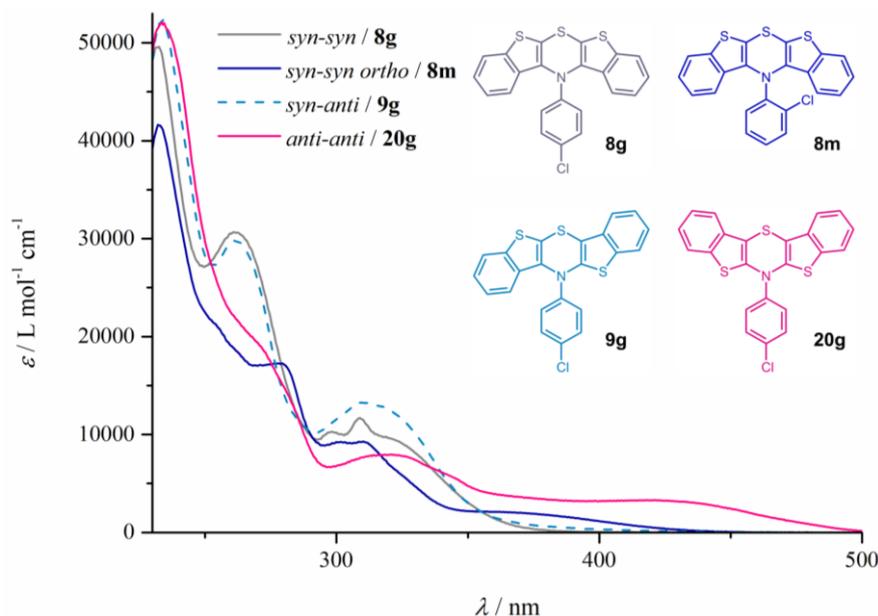


Abbildung 118. UV/Vis-Spektren von ausgesuchten Derivaten der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).

Das *para*-substituierte *syn-syn* Derivat **8g** zeigt mehrere für dieses Regioisomer typische Absorptionsbanden. So weist die breite Bande um ca. 320 nm eine markante Spitze bei 309 nm auf, was charakteristisch für alle *para*-substituierten Derivate ist. Daneben ist bei 298 nm eine weitere Bande mit einem etwas geringeren Extinktionskoeffizienten zu beobachten. Die beiden Banden sind die Schwingungsfeinstruktur ($\Delta\tilde{\nu} = 1195 \text{ cm}^{-1}$) des dazugehörigen elektronischen Übergangs.^[266] Im Bereich geringerer Wellenlängen sind zwei weitere markante Banden bei 261 und 232 nm zu beobachten.

Die Substitution in *ortho*-Position des *N*-Phenylrestes des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins führt wie schon gezeigt wurde zu erheblichen strukturellen (Kapitel 3.2.3.3.) und elektronischen Veränderungen (Abbildung 116). Konsequenterweise unterscheidet sich auch das UV/Vis-Spektrum von **8m** erheblich von dem von **8g**. Wie in Abbildung 110 bereits gezeigt wurde, ist der theoretisch berechnete energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO von **8m** deutlich geringer als bei **8g**. Dies bestätigt sich auch experimentell anhand der bathochrom verschobenen breiten Absorptionsbande bei ca. 400 nm. Im Vergleich zum Spektrum von **8g** ist die Schulter bei ca. 320 nm verschwunden. Daraus lässt sich schließen, dass der längstwellige elektronische Übergang von **8g** in diesem energetischen Bereich stattfindet. Die beiden Banden bei 310 und 301 nm entsprechen den oben genannten markanten Übergängen von **8g**, wobei ihr dazugehöriger Extinktionskoeffizient in diesem Fall

beinahe gleich ist. Es folgen zwei Banden bei 279 und 232 nm. Offensichtlich ist nur ersterer elektronischer Übergang durch die strukturelle Veränderung beeinflusst.

Das UV/Vis-Spektrum des *syn-anti* Derivats **9g** unterscheidet sich von dem Spektrum von **8g** in einigen Feinheiten. Auf dem ersten Blick scheint die längstwellige Absorptionsbande bei 310 nm zu liegen. Eine Betrachtung des langwelligeren Bereichs des Spektrums um ca. 380 nm offenbart, dass hier ein signifikant über null liegender Extinktionskoeffizient vorliegt. Es verbirgt sich hier also ein elektronischer Übergang mit geringer Oszillatorstärke. Die breite Absorptionsbande bei 310 nm liegt in einem ähnlichen Bereich wie die scharfen Absorptionsbanden bei **8g** mit dem Unterschied, dass keine Schwingungsfeinstruktur zu sehen ist. Letzteres gilt für alle Derivate außer dem *para*-cyanosubstituierten Derivat **9i**, dessen Spektrum in diesem Bereich mit seiner auffälligen Schwingungsfeinstruktur dem der *syn-syn* Derivate ähnelt (Abbildung 119), weil die bevorzugte Konformation von **9i** zur Ausbildung eines Donor-Akzeptor-Systems stärker der Konformation des verwandten Regioisomers ähnelt. Die beiden letzten Banden von **9g** bei 262 und 234 nm unterscheiden sich hingegen kaum von den beiden Banden von **8g**.

Das UV/Vis-Spektrum des *anti-anti* Regioisomers **20g** unterscheidet sich am stärksten von dem der anderen Isomere. Am auffälligsten ist die ausgeprägte bathochrom verschobene sehr breite Absorptionsbande bei 418 nm. Darauf folgt im Spektrum eine Bande bei 320 nm. Die für die beiden anderen Regioisomere **8g** und **9g** charakteristische Bande bei 262 nm ist durch eine Schulter bei 268 nm repräsentiert. Die kürzestwellige Absorptionsbande mit dem größten Extinktionskoeffizienten ist schließlich bei 233 nm zu finden.

In den folgenden drei Abbildungen 119 – 121 werden die UV/Vis-Spektren aller untersuchten *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine gezeigt.

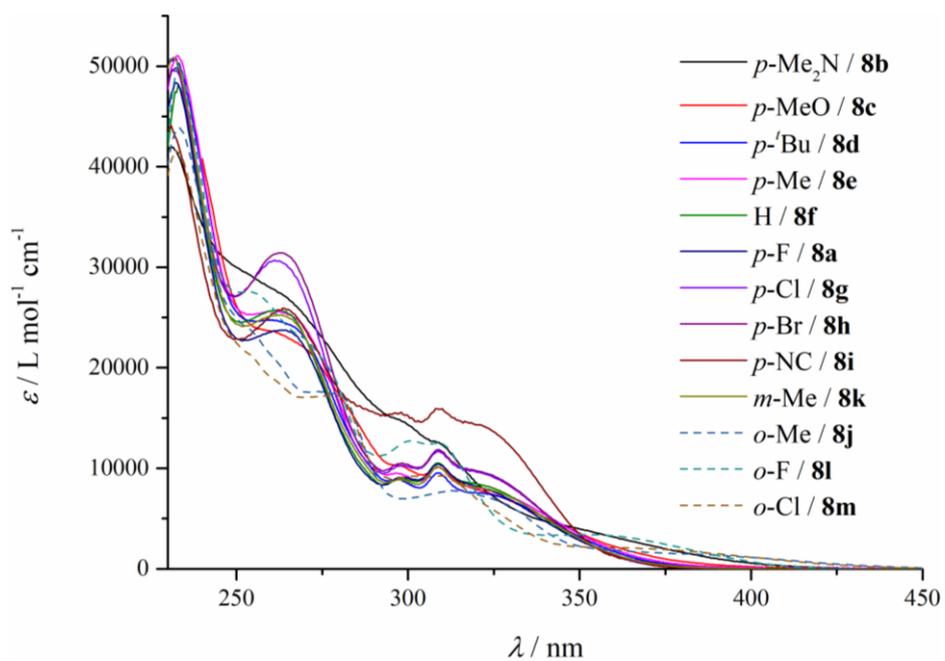


Abbildung 119. UV/Vis-Spektren der *syn-syn* N-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).

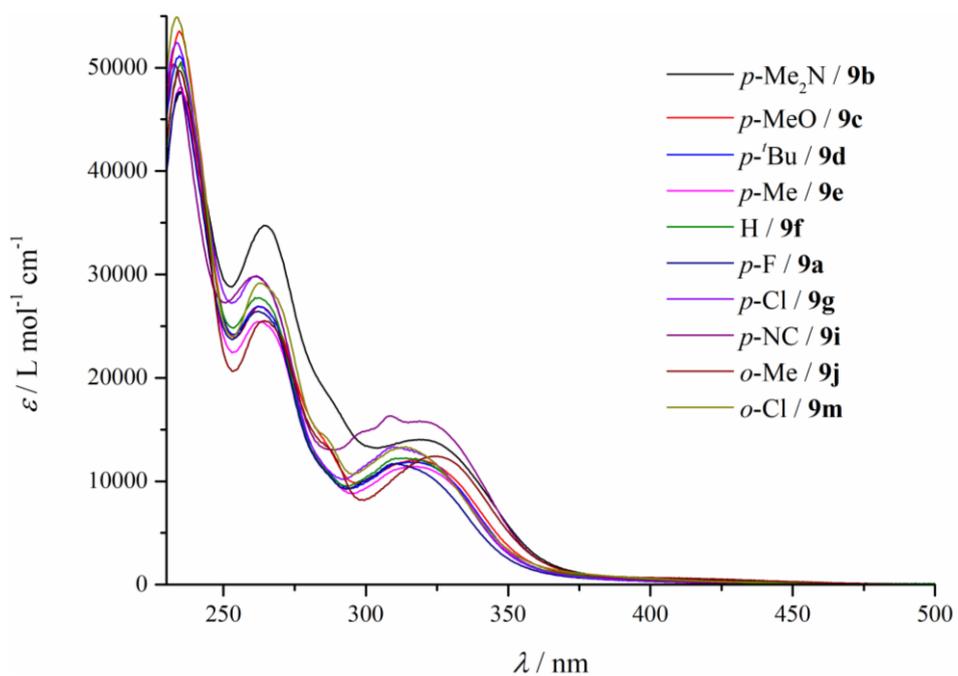


Abbildung 120. UV/Vis-Spektren der *syn-anti* N-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).

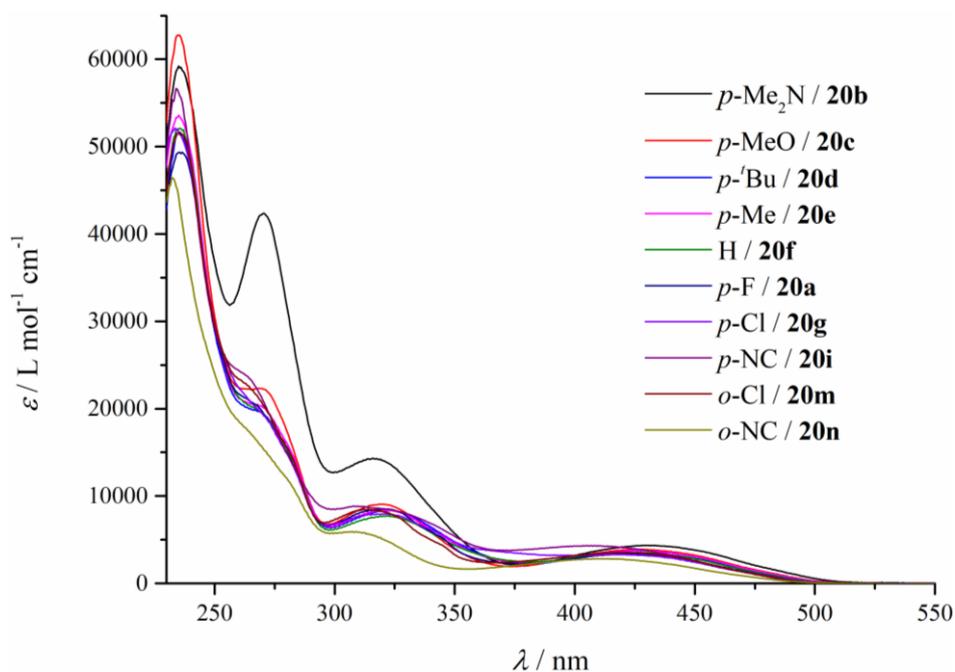


Abbildung 121 UV/Vis-Spektren der *anti-anti* N-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).

Für ein besseres Verständnis wie die experimentell bestimmten Absorptionsbanden mit den entsprechenden elektronischen Übergängen in Beziehung stehen, wurden TD-DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311++G(d,p) durchgeführt. Zunächst wurden einige Kombinationen zwischen Funktionalen und Basissätzen getestet. Dazu wurde das durch Substituenteneffekte unbeeinflusste *anti-anti* N-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20f** verwendet. Die Kombinationen, welche die experimentellen Ergebnisse am besten beschreiben, sind in Abbildung 122 aufgeführt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass bereits einfachere Ausprägungen des 6-31(1)G-Basissatzes befriedigende Ergebnisse für dieses System liefern. Aus der Evaluation der verschiedenen Funktional- und Basissatzkombinationen ergibt sich, dass die Kombination von B3LYP und 6-311++G(d,p), auch unter Berücksichtigung der Ressourcenschonung, für die weiteren TD-DFT-Rechnungen verwendet werden soll. Lediglich für das *syn-syn* Derivat **8f** wurde eine andere Kombination (PBE0/def2-TZVP) gewählt, denn obwohl beide simulierten Spektren sehr ähnlich sind (Abbildung 124), wird mit B3LYP/6-311++G(d,p) der längstwellige elektronische Übergang fälschlicherweise als ein HOMO nach LUMO+1 Übergang berechnet. In den vier Abbildungen 123 – 126 sind die simulierten Spektren der anderen Regioisomere mit den gemessenen Spektren als Vergleich gezeigt.

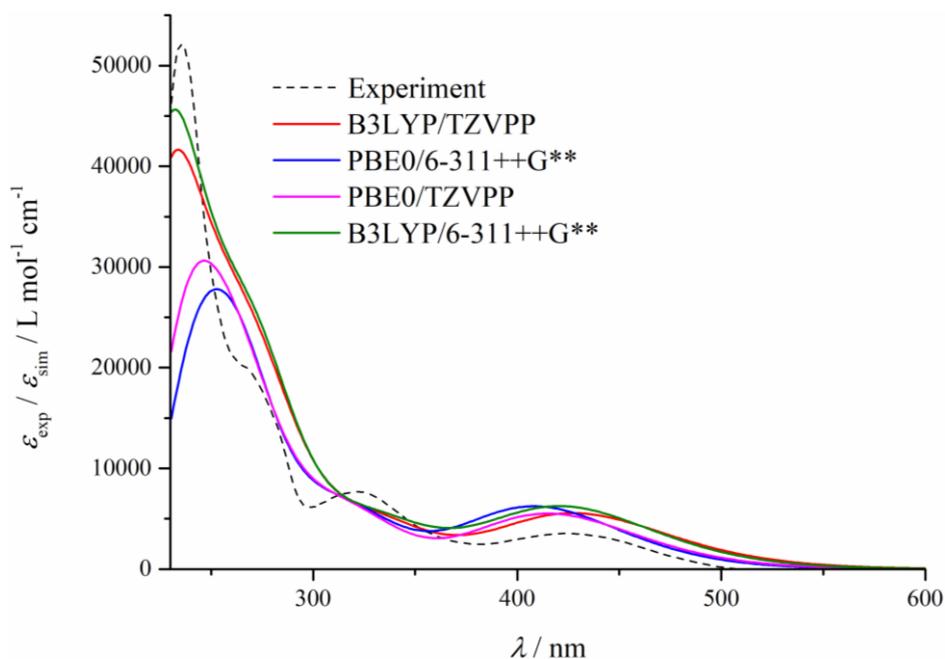


Abbildung 122. Evaluation der optimalen Funktional- und Basissatzkombination für die Simulation des UV/Vis-Spektrums des *anti-anti* Regioisomers **20f** (Übergänge werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt, IEFPCM (CH_2Cl_2)).

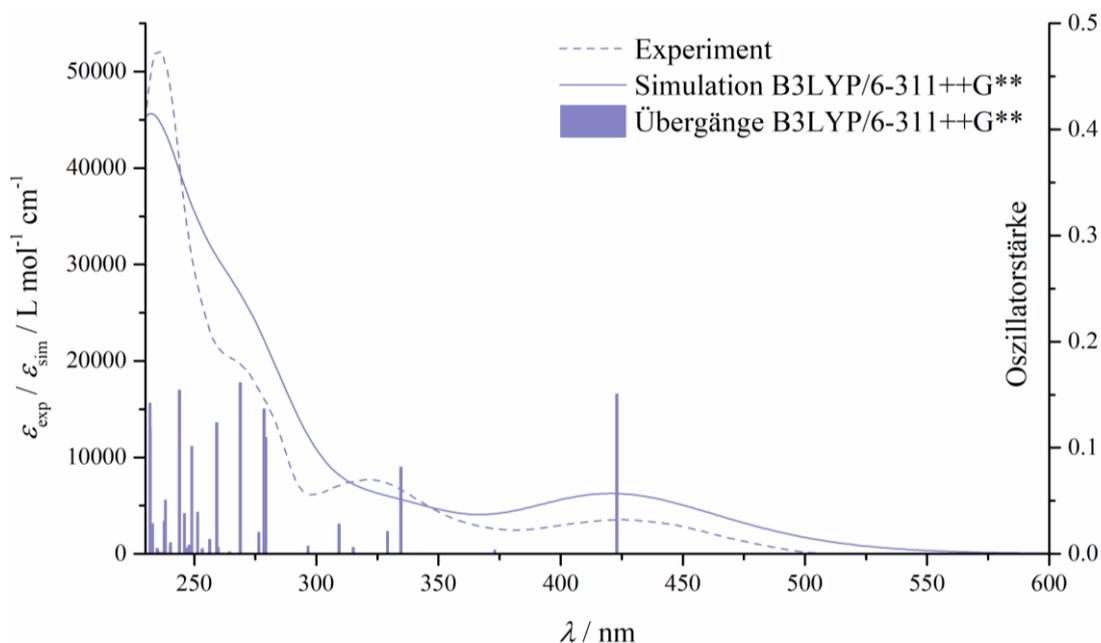


Abbildung 123. Simuliertes und gemessenes UV/Vis-Spektrum des *anti-anti* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins **20f** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt, B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH_2Cl_2)).

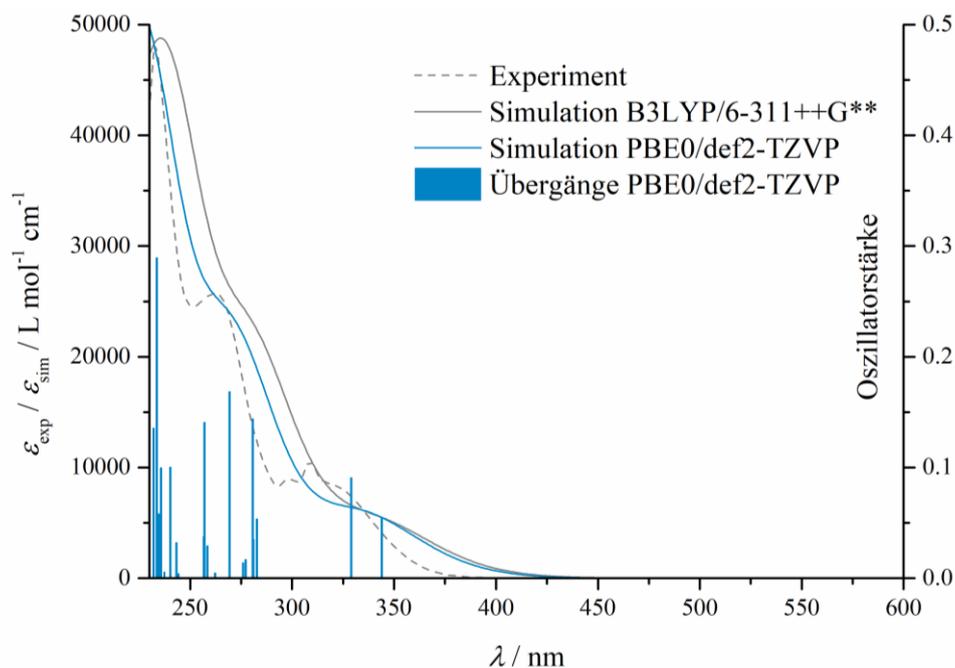


Abbildung 124. Simuliertes und gemessenes UV/Vis-Spektrum des *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8f** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt, IEFPCM (CH₂Cl₂)).

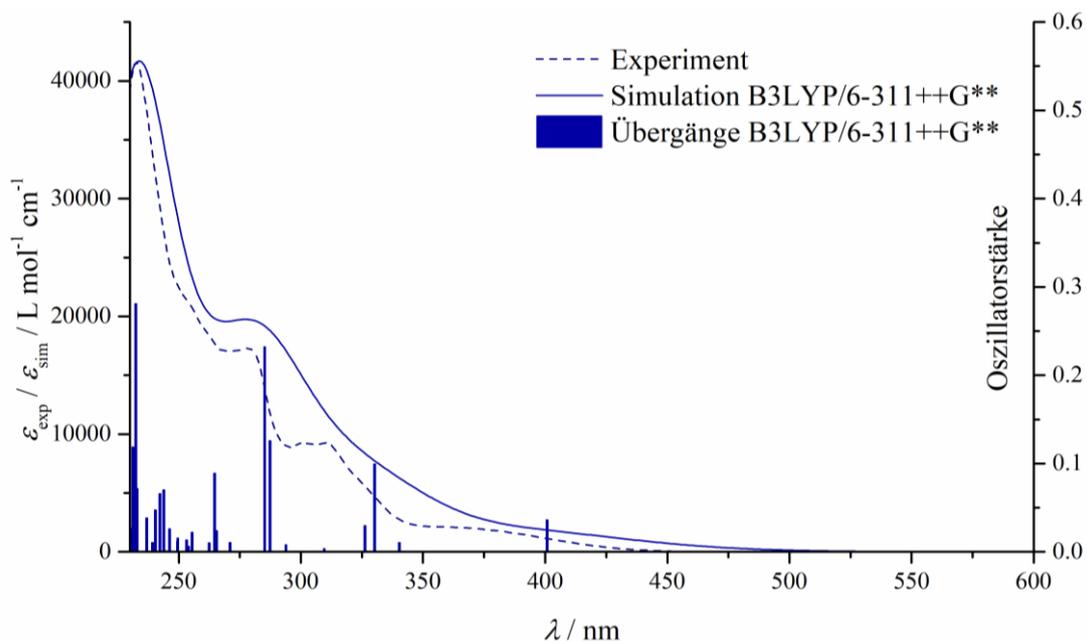


Abbildung 125. Simuliertes und gemessenes UV/Vis-Spektrum des *syn-syn* *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8m** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt, B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

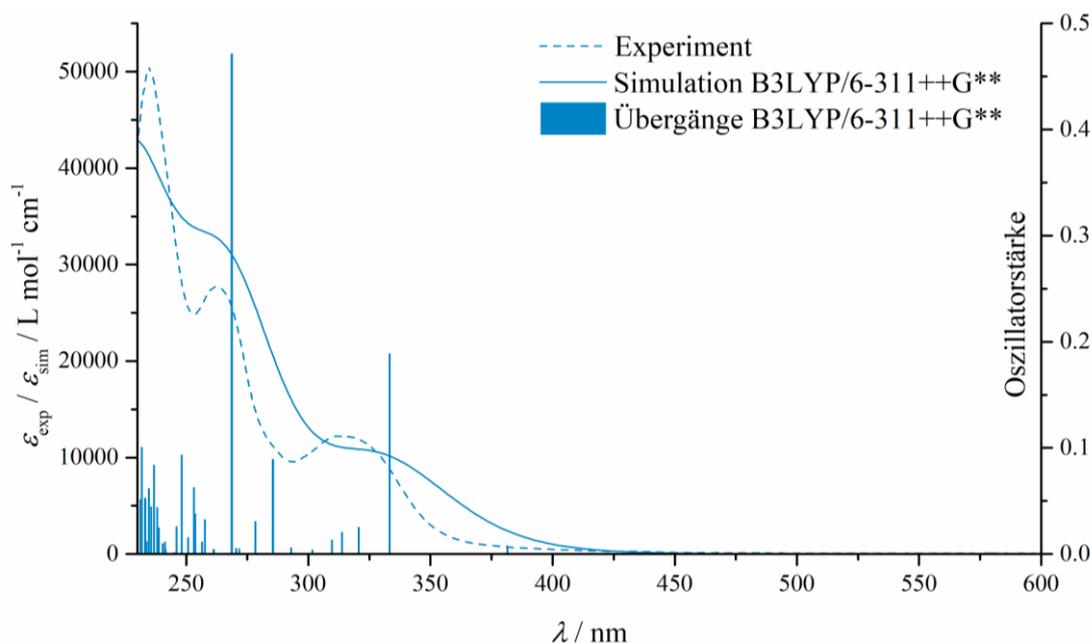


Abbildung 126. Simuliertes und gemessenes UV/Vis-Spektrum des *syn-anti* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9f** (berechnete Übergänge sind als Balken dargestellt, B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Des Weiteren sind die relevanten Daten der aussagekräftigsten Übergänge zu höheren elektronischen Zuständen und die dazugehörigen dominanten prozentualen Anteile der dabei beteiligten Orbitale in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20. Ausgewählte Daten der Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂); [a] PBE0/def2-TZVP IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Nr.	angeregter Zustand	$\lambda_{\text{sim}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	Dominante Orbitalbeiträge (Anteil / %)	Oszillatorstärke f
8f^[a]	1	344	≈ 325	HOMO \rightarrow LUMO (98)	0.054
	2	329	309	HOMO \rightarrow LUMO+1 (95)	0.091
	5	281	262	HOMO-2 \rightarrow LUMO (64)	0.144
	8	269	262	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (57)	0.169
	12	257	262	HOMO \rightarrow LUMO+5 (87)	0.141
	20	234	232	HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (49)	0.290
	21	232	232	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (45)	0.136
8m	1	401	≈ 400	HOMO \rightarrow LUMO (98)	0.036
	3	330	310	HOMO \rightarrow LUMO+1 (91)	0.100
	9	287	279	HOMO-1 \rightarrow LUMO (84)	0.126
	10	285	279	HOMO-2 \rightarrow LUMO (87)	0.232
	34	232	232	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (29)	0.281
	36	231	232	HOMO-1 \rightarrow LUMO+7 (43)	0.119
9f	1	381	≈ 380	HOMO \rightarrow LUMO (96)	0.008
	2	333	314	HOMO \rightarrow LUMO+1 (94)	0.189
	12	269	263	HOMO-2 \rightarrow LUMO (81)	0.472
	33	232	235	HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (17)	0.101
20f	1	423	425	HOMO \rightarrow LUMO (96)	0.151

3. Allgemeiner Teil

4	335	321	HOMO → LUMO+3 (85)	0.082
8	309	321	HOMO → LUMO+6 (69)	0.028
13	269	268	HOMO → LUMO+10 (73)	0.161
26	244	236	HOMO-1 → LUMO+4 (36)	0.155
35	232	236	HOMO-3 → LUMO+1 (19)	0.119
36	232	236	HOMO-2 → LUMO+5 (30)	0.142

Insgesamt bilden die simulierten Spektren (Abbildungen 123-126) die experimentellen Daten gut ab. Für das *syn-syn* Derivat **8f** wurde für den längstwelligen Übergang eine Wellenlänge von 344 nm errechnet. Dieser Übergang kann aufgrund der hohen Beteiligung von 98 % vereinfacht als der HOMO-LUMO-Übergang bezeichnet werden. Die Verteilung der Koeffizientendichte der Grenzorbitale zeigt, dass sich diese beim Übergang vom HOMO zum LUMO vom *N*-Phenylsubstituenten und 1,4-Thiazinring in Richtung der anellierten Benzo[*b*]thiophene verteilt (Abbildung 127).

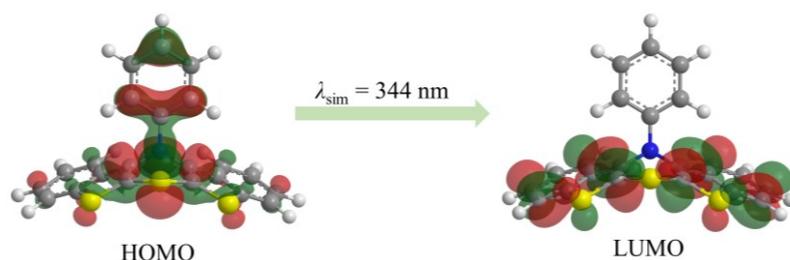


Abbildung 127. Übergang in den ersten angeregten Zustand (98 % HOMO-LUMO) von **8f** (Isoflächenwert = 0.03 a.u., PBE0/def2-TZVP IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Dieser schwache Übergang kann experimentell in der Schulter des UV/Vis-Spektrums (Abbildung 124) bei ca. 325 nm beobachtet werden. Die beiden Banden bei 309 und 298 nm können dem berechneten Übergang bei 329 nm zugewiesen werden, welcher primär (95 %) ein HOMO-LUMO+1-Übergang ist. Die Bande bei 262 nm setzt sich gemäß quantenchemischer Rechnungen aus drei dominanten Übergängen bei 281, 269 und 257 nm zusammen. Die kürzestwellige im Spektrum abgebildete Absorptionsbande bei 232 nm entsteht wiederum aus zwei intensiven Übergängen bei 234 und 232 nm. Diese Zuordnung der kurzwelligen Absorptionsbanden wiederholt sich prinzipiell für alle folgenden Derivate der drei Regioisomere. Darüber hinaus unterscheiden sich diese Übergänge bei den untersuchten Derivaten energetisch kaum. Es sollen dementsprechend im Folgenden nur die Besonderheiten der einzelnen Verbindungen besprochen werden. Für eine vollständige Übersicht wird an dieser Stelle auf Tabelle 20 verwiesen.

Für das *syn-syn* *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]-thiazin **8m** gibt die quantenchemische Rechnung den experimentellen Daten entsprechend einen im Vergleich zur Verbindung **8f** stärker bathochrom verschobenen längstwelligeren Übergang bei 401 nm wieder. Bei diesem primären HOMO-LUMO-Übergang (98 %) verschiebt sich die im HOMO verstärkt auf dem 1,4-Thiazinring lokalisierte Koeffizientendichte im LUMO in Richtung der anellierten Benzo[*b*]thiophene und des *N*-(2-Chlorphenyl)substituenten (Abbildung 128).

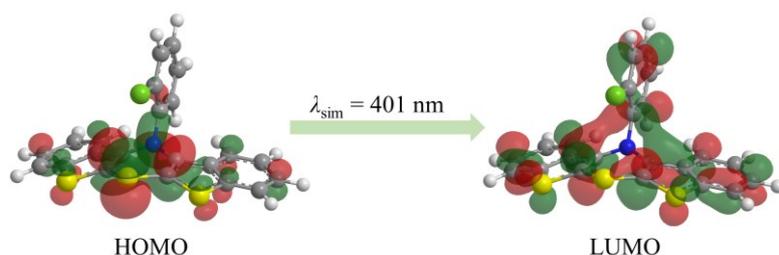


Abbildung 128. Übergang in den ersten angeregten Zustand (98 % HOMO-LUMO) von **8m** (Isoflächenwert = 0.03 a.u., B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Das *syn-anti* Regioisomer **9f** zeigt im gemessenen UV/Vis-Spektrum eine breite Absorptionsbande im Bereich von ca. 380 nm mit einem kleineren Extinktionskoeffizienten. Die TD-DFT-Rechnung liefert passend dazu einen Übergang bei 381 nm mit geringer Oszillatorstärke. Hierbei handelt es sich um den HOMO-LUMO-Übergang (96 %) der Verbindung. Die hierbei zu sehende Verschiebung der Koeffizientendichte zu den äußeren anellierten Benzo[*b*]thiophenen beim Übergang vom HOMO zum LUMO erfolgt erneut ausgehend vom mittleren 1,4-Thiazinring. Die Stellung des *N*-Arylsubstituenten bedingt wie schon bei **8f** die Verteilung von Koeffizientendichte auf selbigem im HOMO (Abbildung 129).

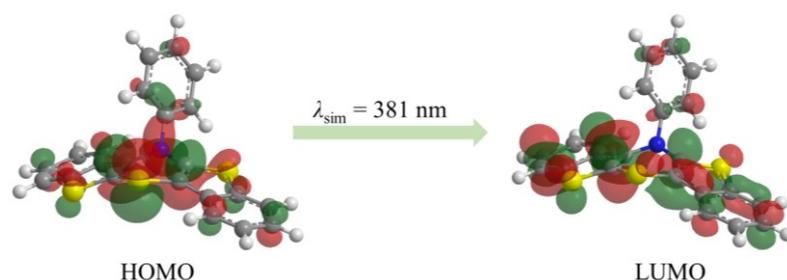


Abbildung 129. Übergang in den ersten angeregten Zustand (96 % HOMO-LUMO) von **9f** (Isoflächenwert = 0.03 a.u., B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Im Falle des *anti-anti* Regioisomers **20f** wird die längstwellige Absorptionsbande bei 425 nm sehr gut von den Ergebnissen der TD-DFT-Rechnung reproduziert. Bei dem berechneten längstwelligeren Übergang bei 423 nm sind primär (96 %) HOMO und LUMO beteiligt. Die Verteilung der Koeffizientendichte der Grenzorbitale sind in Abbildung 130 gezeigt.

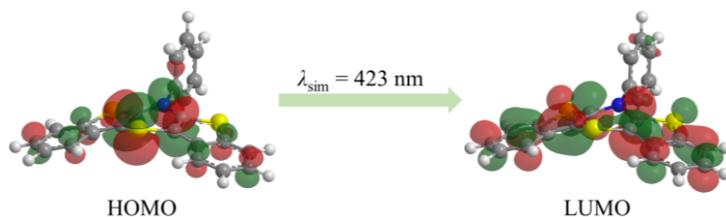


Abbildung 130. Übergang in den ersten angeregten Zustand (96 % HOMO-LUMO) von **20f** (Isoflächenwert = 0.03 a.u., B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Erneut zeigt sich beim HOMO-LUMO-Übergang eine signifikante Verschiebung der Koeffizientendichte vom 1,4-Thiazinring zu den anellierten Benzo[*b*]thiophenen.

Obwohl die Koeffizientendichte bei Verbindung **20f** nur wenig über den *N*-Phenylsubstituenten verteilt ist, konnte mittels Cyclovoltammetrie gezeigt werden, dass es einen deutlichen Einfluss dieses Substituenten auf das Oxidationspotential gibt. Es sollte demnach auch ein Einfluss auf die energetische Lage der längstwelligsten Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum, welche mit dem HOMO-LUMO-Übergang verbunden ist, zu erwarten sein. Da nur im Falle der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine exakte Maxima für die längstwellige Bande bestimmt werden können, ist nur für dieses Regioisomer eine Betrachtung nach *Hammett* möglich (Abbildung 131).

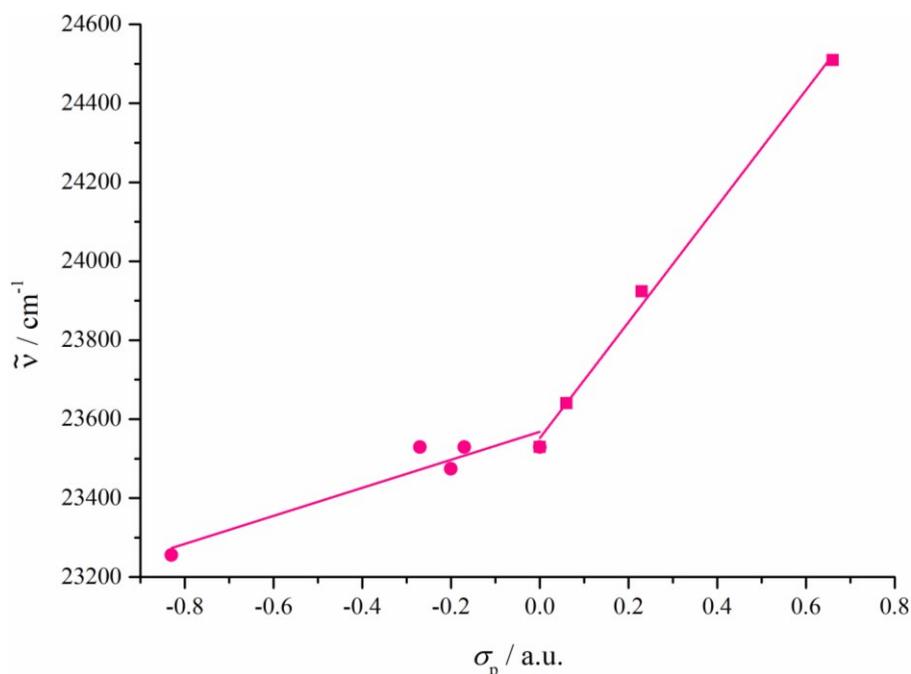


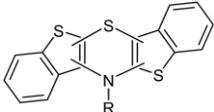
Abbildung 131. Auftragung der Wellenzahl gegen den Substituentenparameter σ_p (Geradengleichungen: 1. Gerade (rechts, Quadrate): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1469 cm⁻¹ σ_p + 23552 cm⁻¹ (kor. R² = 1.00), 2. Gerade (links, Kreise): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 355 cm⁻¹ σ_p + 23568 cm⁻¹ (kor. R² = 0.86); Regressionsgerade durch alle Punkte (nicht gezeigt): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 821 cm⁻¹ σ_p + 23727 cm⁻¹ (kor. R² = 0.81)).

Die erhaltenen Ergebnisse lassen zunächst unterschiedliche Interpretationen zu. Zum einen könnte eine schwache Korrelation zwischen den gemessenen Absorptionsmaxima der verschiedenen substituierten Derivate und dem Substituentenparameter σ_p attestiert werden und zum anderen lassen sich die Wertepaare wie in Abbildung 131 zu erkennen ist, zu zwei separaten Geraden verbinden. Die einzelnen Geraden weisen ein deutlich höheres Bestimmtheitsmaß R^2 auf als die Regressionsgerade, die durch alle Punkte gelegt wird. Die zwei Geraden schneiden sich ungefähr an dem Punkt, an dem der Substituentenparameter gleich null ist. Das heißt, dass eine Gerade (links) den Bereich für elektronenschiebende Substituenteneffekte und die andere Gerade (rechts) den Bereich für elektronenziehende Effekte beschreibt. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur für die Korrelation der Absorptionsmaxima gegen den *Hammett*-Parameter bei monosubstituierten Benzolen und 2,5-Diphenyloxazolen beschrieben.^[338] Daher scheint ein solches Phänomen auch hier plausibel. Ein Steigungswechsel deutet einen Wechsel des Mechanismus an. Diese Interpretation erscheint sinnvoll, wenn berücksichtigt wird, dass es sich bei der tertiären Aminogruppe des 1,4-Thiazins um einen potentiellen Donor handelt. Bei elektronenziehenden Substituenten am Phenylrest kann es daher zur Ausbildung eines Donor-Akzeptor-Systems kommen, während bei elektronenschiebenden Substituenten ein solcher Konjugationseffekt nicht möglich ist. Ob damit auch in Lösung eine größere strukturelle Veränderung des Moleküls verbunden ist, kann nicht eindeutig gesagt werden. Eine quantenchemische Geometrieoptimierung (B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)) des *anti-anti* *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **20i** gibt lediglich erste Hinweise auf eine energetische Bevorzugung der *extra*-Konformation ($\Delta E_{intra-extra} = 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Unter realen Bedingungen in Lösung sind, wie quantenchemische Rechnungen andeuten, vor allem aufgrund der geringeren sterischen Hinderung im Vergleich zu den beiden anderen Regioisomeren, größere konformelle Freiheiten möglich. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die gefundene Abhängigkeit zwischen den Absorptionsmaxima (in Wellenzahlen) und den dazugehörigen Substituentenparametern positiv ist. Das heißt, dass sich das Absorptionsmaximum mit zunehmend elektronenschiebenden Substituenten bathochrom verschiebt. Bei Donor-Akzeptor-Systemen des Dithieno[1,4]thiazins, wo selbiges die Rolle des Donors einnimmt, liegt zum Vergleich eine negative Abhängigkeit vor.^[102] Der Grund für das umgekehrte Verhalten des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins ist die energetische Absenkung des HOMOs bei zunehmenden durch elektronenziehende *para*-Substituenten am *N*-Phenylrest induzierten π -Wechselwirkungen.

3.7.2. Emissionsspektroskopie in Lösung

Das Emissionsverhalten der drei Regioisomere unterscheidet sich signifikant. Im Folgenden sollen die Unterschiede vorgestellt werden und Schlüsse hinsichtlich Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gezogen werden. In Tabelle 21 sind vorab die spektroskopischen Daten aller messbar emittierender Derivate der drei Regioisomere aufgezeigt.

Tabelle 21. Spektroskopische Daten der messbar emittierenden Derivate der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins (aufgenommen in CH₂Cl₂, RT, [a] Stokes-Verschiebung *syn-syn/syn-anti* BBTTs: $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{exc}} - \tilde{\nu}_{\text{max, em}}$, *anti-anti* BBTTs: $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{max, abs}} - \tilde{\nu}_{\text{max, em}}$, [b] Fluoreszenzquantenausbeuten $\Phi_{\text{F, rel}}$ wurden relativ zu einem Standard (Coumarin 135 in Methanol) bestimmt).

	Nr.	Anregungs- wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	Emissions- maximum $\lambda_{\text{max, em}} /$ nm	Stokes Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1[\text{a}]}$	Fluoreszenz- quantenausbeute $\Phi_{\text{F, rel.}}^{[\text{b}]}$ ($\Phi_{\text{F, abs.}}$) / %
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	8j	390	583	8500	-
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m	390	574	8200	-
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	9b	325	424	7200	-
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	9c	390	562	7800	-
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	9d	390	566	8000	-
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	9e	390	568	8000	-
R = C ₆ H ₅	9f	390	570	8100	-
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	390	563	7900	-
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	9g	390	563	7900	-
R = <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	9j	390	564	7900	-
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	9m	390	553	7600	-
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	20b	420	556	5300	19
R = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	20c	420	549	5300	23
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	20d	420	549	5300	22 (24)
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	20e	420	551	5400	22
R = C ₆ H ₅	20f	420	549	5300	23 (23)
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a	420	546	5300	19 (22)
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	20g	420	546	5600	18
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	20m	420	541	5300	7

Für die Bestimmung der optimalen Anregungswellenlänge für die *syn-syn* und die *syn-anti* Derivate musste ein Anregungsspektrum aufgenommen werden (Abbildung 132), weil die TD-DFT-Rechnungen gezeigt haben, dass der längstwellige Übergang nicht wie erwartet bei der Absorptionsbande im Bereich von 310 bis 320 nm liegt. Daraus ergab sich, dass der längstwellige elektronische Übergang, welcher als HOMO-LUMO-Übergang assoziiert wird, im Bereich von ca. 390 nm liegt. Konsequenterweise wurde die Mehrheit dieser Derivate bei dieser Wellenlänge angeregt.

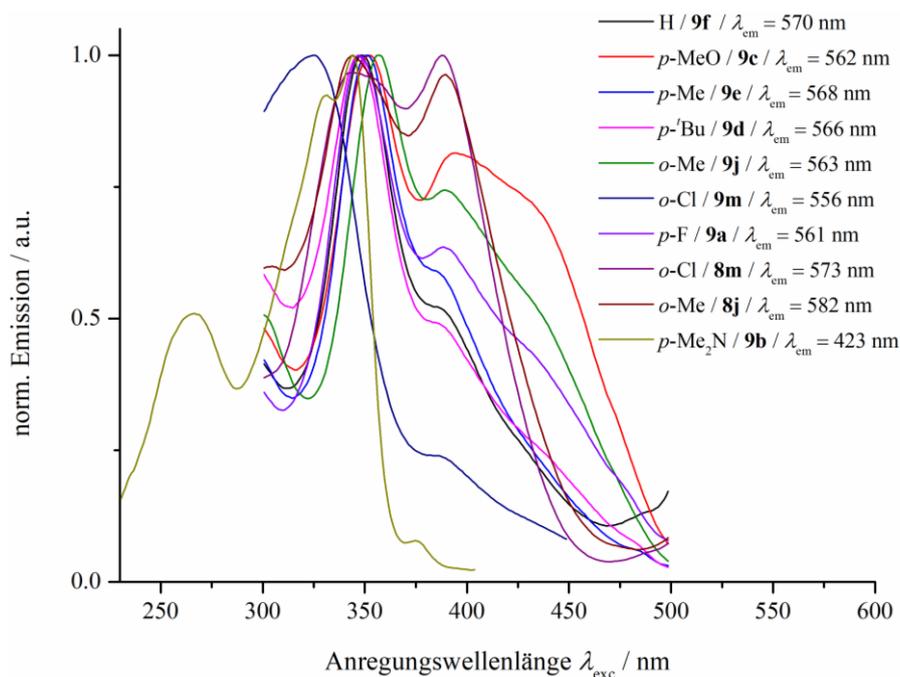


Abbildung 132. Anregungsspektren der emittierenden *syn-syn* und *syn-anti* Regioisomere (aufgenommen in CH₂Cl₂, RT).

Anhand Tabelle 21 ist ersichtlich, dass nur die beiden *ortho*-substituierten Derivate **8j** und **8m** des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins eine ausgeprägte orange Fluoreszenz zeigen. Alle *para*-substituierten Derivate zeigen keine messbare Emission. Ein Vergleich der Strukturen der *ortho*- und *para*-substituierten Derivate zeigt (Abbildung 54), dass der größte Unterschied in der Orientierung des *N*-Arylsubstituenten besteht. Vom Phenothiazin ist bekannt, dass sich die Geometrie vom Grundzustand (S_0) zum schwingungsrelaxierten angeregten Zustand (S_1) stark verändert,^[339-341] da eine Planarisierung des Systems erfolgt. Angesichts dieses Sachverhalts und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Geometrien der *ortho*- und *para*-substituierten Verbindungen ist ersichtlich, dass eine solche Planarisierung, ohne Hinderung durch sterische Abstoßungen, nur für die *ortho*-substituierte Verbindung möglich sein sollte. Im Falle der *para*-substituierten Verbindung sind zusätzliche strukturelle Veränderung nach dem *Franck-Condon*-Übergang nötig. Dadurch entsteht eine Verzögerung des Erreichens des schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustands (S_1) aus dem die Strahlung gemäß *Kasha*-Regel erfolgt. Diese Verzögerung erhöht wiederum die Möglichkeit, dass nichtstrahlende Routen wie die innere Umwandlung (IC) eingegangen werden. Die postulierte Planarisierung des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands (S_1) konnte weiterhin für **8m** mittels TD-DFT-Rechnung bestätigt werden. Aus den berechneten Übergängen für Absorption und Emission wurde ein *Jablonski*-Diagramm erstellt (Abbildung 133).

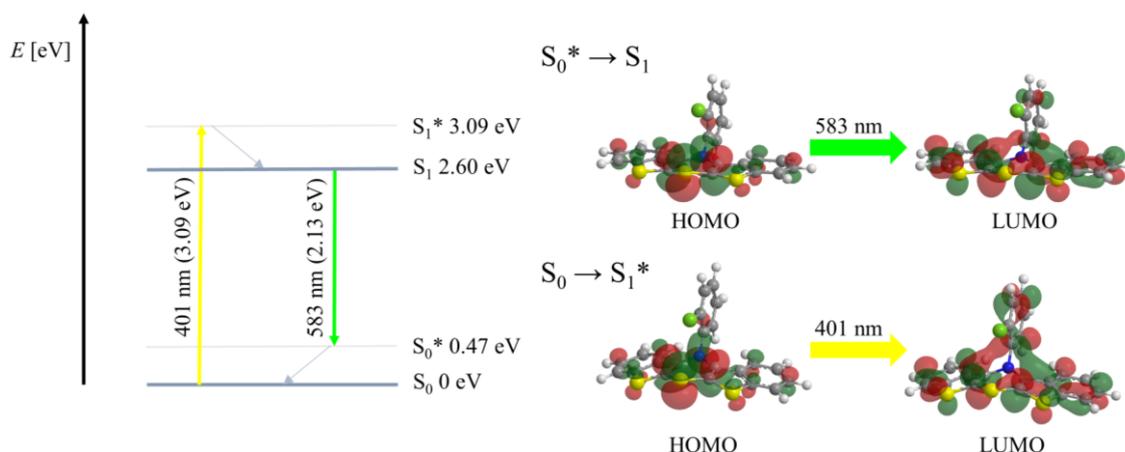


Abbildung 133. *Jablonski*-Diagramm des *syn-syn* *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8m** (Absorption: $S_0 \rightarrow S_1^*$ HOMO \rightarrow LUMO (98 %) $f = 0.036$, Emission: $S_0^* \rightarrow S_1$ HOMO \rightarrow LUMO (99 %) $f = 0.040$; B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH_2Cl_2)).

Aus dem *Jablonski*-Diagramm geht hervor, dass sich der aus dem senkrechten *Franck-Condon*-Übergang ergebende erste angeregte Zustand (S_1^*) energetisch deutlich von dem schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand (S_1) unterscheidet. Grund hierfür sind die erwähnten strukturellen Unterschiede im Vergleich zum Grundzustand (S_0) wie zum Beispiel der veränderte Faltungswinkel. Dies kann auch experimentell anhand der hohen *Stokes*-Verschiebung von 8200 cm^{-1} verdeutlicht werden (Tabelle 21). Hohe *Stokes*-Verschiebungen sind für fluoreszierende Phenothiazine ebenfalls typisch.^[342-343] In Abbildung 134 sind die Absorptions- und Emissionsspektren von **8m** und **8j** dargestellt.

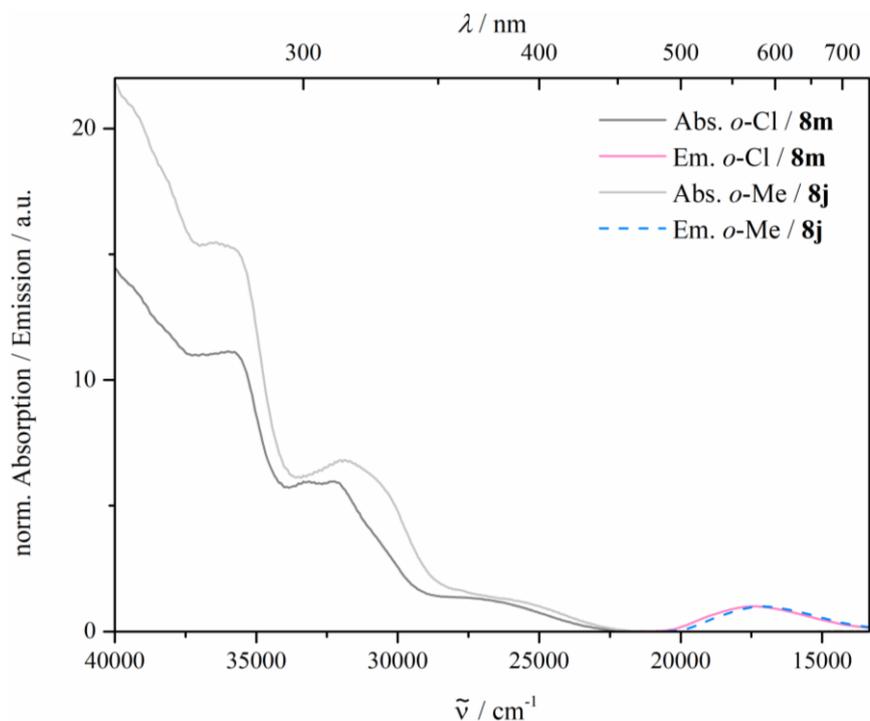


Abbildung 134. Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **8j** und **8m** (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).

Die Derivate des *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins zeigen ein vergleichbares Emissionsverhalten wie die *ortho*-substituierten Derivate des *syn-syn* Regioisomers. Das heißt, dass sowohl die *ortho*- als auch die *para*-substituierten Derivate eine messbare orange Fluoreszenz in Lösung mit einer ausgeprägten *Stokes*-Verschiebung von $7600 - 8100 \text{ cm}^{-1}$ zeigen (Abbildung 135).

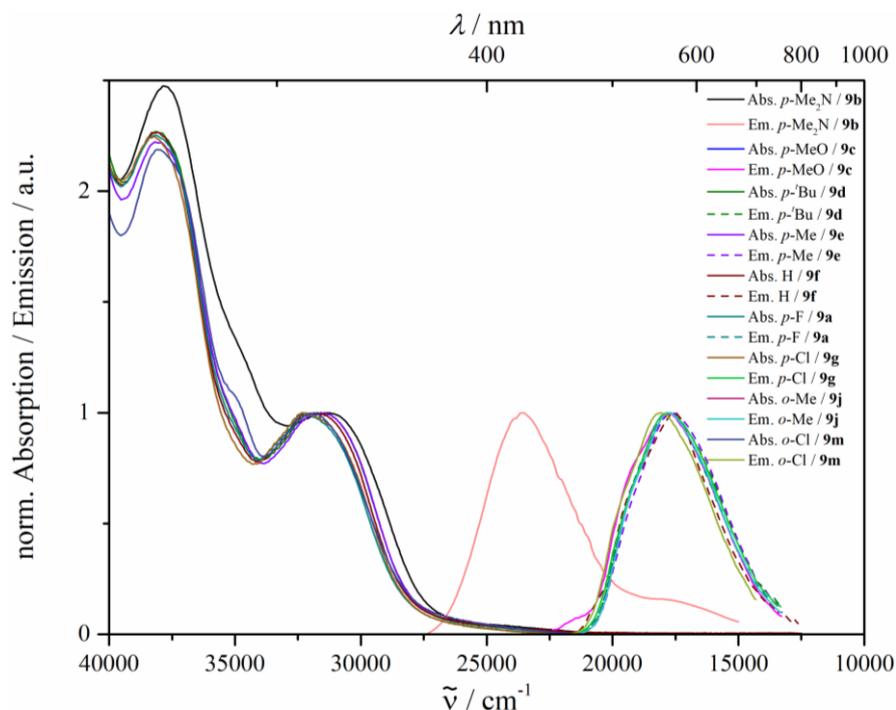


Abbildung 135. Absorptions- und Emissionsspektren der emittierenden Derivate der *syn-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine (aufgenommen in CH₂Cl₂, RT).

Ausnahmen bilden die beiden Derivate **9b** und **9i**. Das *syn-anti* *N*-(4-Dimethylaminophenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9b** zeigt eine ausgeprägte blaue Fluoreszenz mit einer etwas geringeren Stokes-Verschiebung von 7300 cm⁻¹ (Abbildung 135), während das *syn-anti* *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9i** keine messbare Emission zeigt. Die generelle Wiederherstellung von Fluoreszenz bei den *syn-anti* Regioisomeren kann analog zu den *ortho*-substituierten *syn-syn* Regioisomeren mit ihrer, aufgrund der Reduzierung von sterischen Abstoßungen veränderten Konformation, erklärt werden, welche die Planarisierung im schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustand (S₁) begünstigt. Verbindung **9b** zeigt wie bereits erwähnt eine ungewöhnliche Fluoreszenz. Eine genaue Betrachtung des Emissionsspektrums zeigt, dass nicht etwa eine Verschiebung des Emissionsmaximums stattgefunden hat, sondern dass zwei Emissionsmaxima im Spektrum zu sehen sind. Eines dieser Emissionsmaxima zeigt eine geringe Intensität und liegt im Wellenlängenbereich der Emission der übrigen Derivate ($\lambda_{\text{max, em}} \approx 565$ nm). Das andere intensivere Emissionsmaximum bei 424 nm dominiert das Spektrum und bedingt dadurch die blaue Farbe des emittierten Lichtes. Daraus lässt sich schließen, dass zwei unterschiedliche schwingungsrelaxierte angeregte Zustände vorliegen, welche die duale Fluoreszenz erzeugen.^[266] Das *para*-cyanosubstituierte Derivat **9i** zeigt hingegen keine messbare Emission. Grund dafür könnte ein nichtstrahlender Elektronentransfer sein, wie es bei vergleichbaren akzeptorsubstituierten Phenothiazinen der Fall ist.^[344]

Die *anti-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine zeigen eine deutlich verstärkte grüne Fluoreszenz in Lösung (Abbildung 136 und 137) mit Quantenausbeuten Φ_F um die 20 % (Tabelle 21). Die ermittelten Quantenausbeuten sind damit signifikant höher als bei vergleichbaren Phenothiazinen.^[90]

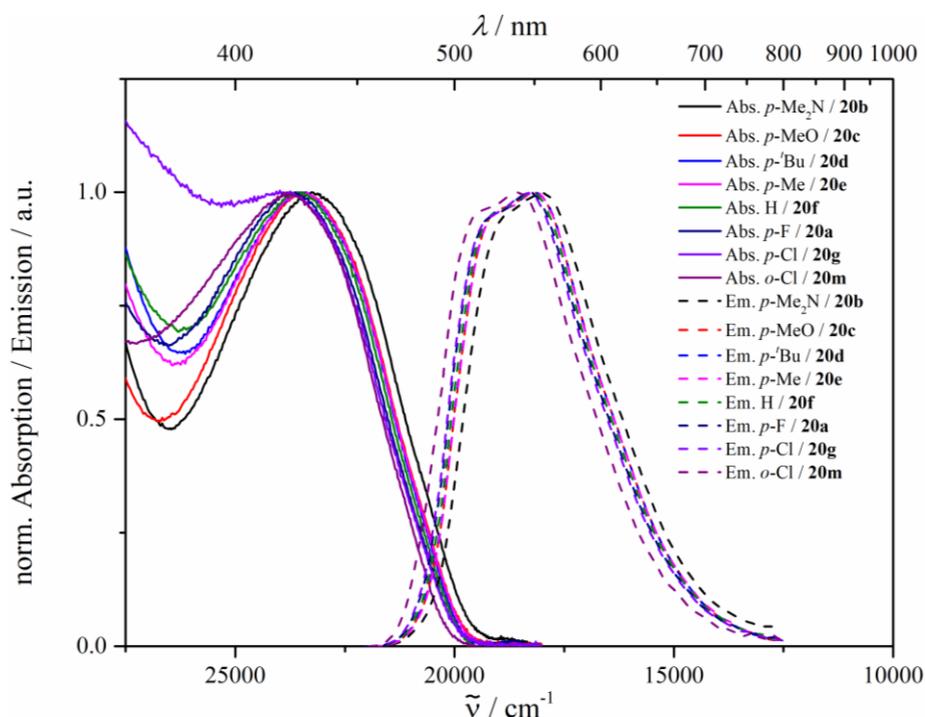


Abbildung 136. Absorptions- und Emissionsspektren der emittierenden *anti-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).



Abbildung 137. Lösungen von *anti-anti* Derivaten in CH_2Cl_2 unter UV-Licht (von links nach rechts: **20c** (*p*-MeO), **20d** (*p*-Bu), **20f** (H), **20g** (*p*-Cl), **20m** (*o*-Cl) und **20i** (*p*-NC); $c = 10^{-4}$ mol/L).

Die Ergebnisse der absoluten Quantenausbeutebestimmung verifizieren die Werte der relativen Methode (Tabelle 21). Eine Abweichung bezüglich des Fluoreszenzverhaltens ist für das *ortho*-substituierte Derivat **20m** und die beiden *ortho*- bzw. *para*-cyanosubstituierten Derivate **20n** und **20i** zu beobachten (Abbildung 137). Ersteres zeigt eine mit 7 % geringere Quantenausbeute als die restlichen emittierenden Derivate, während letztere analog zu dem vergleichbaren *syn-anti* Derivat **9i** keine messbare Fluoreszenz in Lösung zeigen.

3. Allgemeiner Teil

Des Weiteren wurde der Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Lage des Emissionsmaximums untersucht. Wie in Abbildung 138 veranschaulicht wird konnte diesbezüglich eine Indifferenz festgestellt werden.



Abbildung 138. Lösung von **20a** in (von links nach rechts) Acetonitril, CH₂Cl₂ und Toluol ($c = 10^{-4}$ mol/L).

Die dazugehörigen Emissionsspektren sind in Abbildung 139 gezeigt und bestätigen den optischen Eindruck.

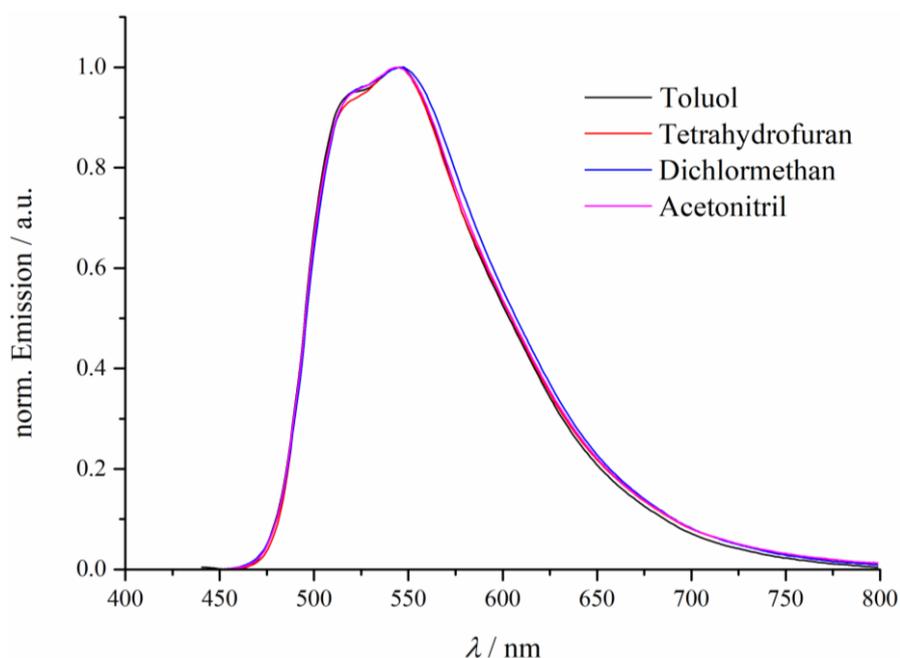


Abbildung 139. Untersuchung der Emissionssolvatochromie von Verbindung **20a** ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm).

Darüber hinaus wurde der Einfluss des Substituenten auf die Lage des Emissionsmaximums untersucht. Das Ergebnis dieser *Hammett*-Korrelation ist in Abbildung 140 gezeigt.

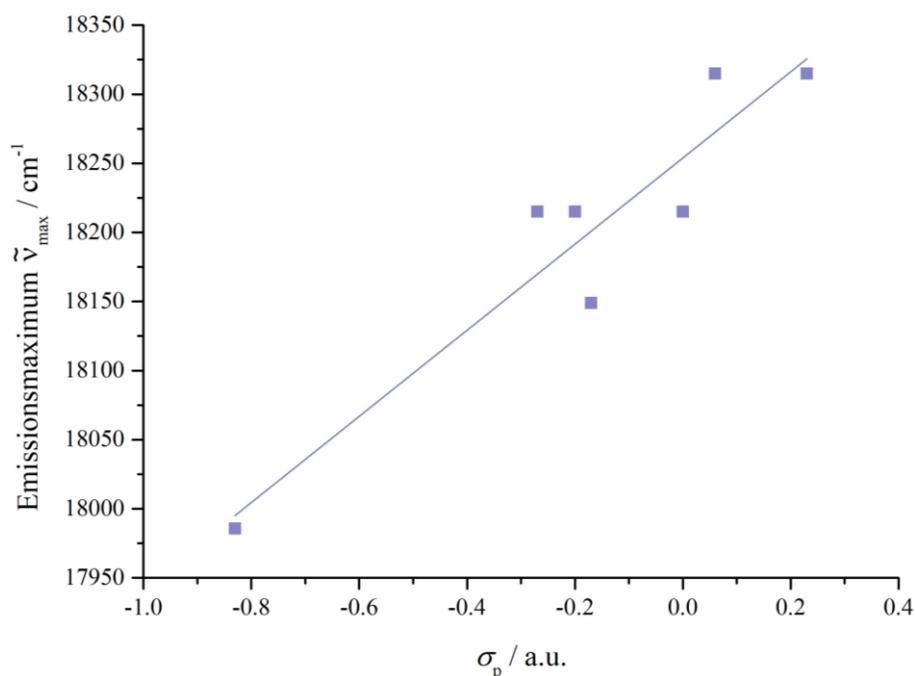


Abbildung 140. Hammett-Korrelation des Emissionsmaximums mit dem Substituentenparameter σ_p (Geradengleichung: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 312 \text{ cm}^{-1} \sigma_p + 18254 \text{ cm}^{-1}$ (kor. $R^2 = 0.86$)).

Aus der erhaltenen Regressionsgerade geht hervor, dass zwar eine nachweisbare Korrelation vorliegt, diese aber, wie anhand der Steigung von 312 cm^{-1} gezeigt werden kann, vernachlässigbar ist. Demnach ist der Einfluss des Substituenten auf die energetische Lage des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands S_1 verschwindend gering.

Um dies nun auf theoretischer Basis nachzuvollziehen wurde mittels TD-DFT-Rechnungen, ausgehend von der optimierten Geometrie des *anti-anti* *N*-Phenyl-bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **20f** im Grundzustand (S_0), der schwingungsrelaxierte erste angeregte Singulett-Zustand berechnet (S_1). Dabei wird diese berechnete Geometrie als schwingungsangeregte Struktur im Grundzustand (S_0^*) zur Berechnung der angeregten Zustände verwendet. Der längstwellige Übergang in den angeregten Zustand korrespondiert dabei mit der Emission, weil gemäß *Einstein* die Koeffizienten der induzierten Absorption und Emission bei einer gegebenen Intensität für die Frequenz des Übergangs gleich sind.^[214] Aus den berechneten Werten konnte wie zuvor für Verbindung **8m** (Abbildung 133) ein entsprechendes *Jablonski*-Diagramm erstellt werden. Dafür wurde zusätzlich der schwingungsrelaxierte erste angeregte Triplett-Zustand (T_1) mittels TD-DFT berechnet (Abbildung 141).

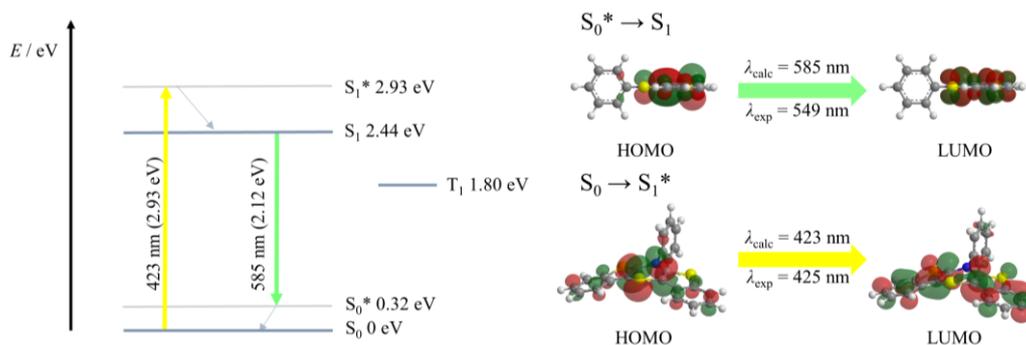


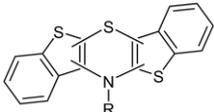
Abbildung 141. Quantenchemisch berechnetes *Jablonski*-Diagramm von Verbindung **20f** (Isoflächenwert = 0.03 a.u., B3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂)).

Der energetische Abstand zwischen S₁ und T₁ ist erwartungsgemäß groß, was das Auftreten von TADF (*thermally activated delayed fluorescence*) ausschließt. Die Betrachtung der Struktur des schwingungsrelaxierten ersten angeregten Singulett-Zustands zeigt die erwartete Planarisierung des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüsts. Der strukturelle Unterschied zwischen gefaltetem Grundzustand und planarem schwingungsrelaxierten angeregten Zustand ist dabei aufgrund der geringeren Faltung in der *intra*-Konformation kleiner als zum Beispiel beim *syn-syn* Derivat **8m**. Experimentell zeigt sich dies an den geringeren *Stokes*-Verschiebungen von 5300 – 5600 cm⁻¹ (**20**) im Vergleich zu 8200 – 8500 cm⁻¹ (**8j** und **8m**) in Lösung (Tabelle 21). Die gezeigten *Kohn-Sham*-Orbitale der entsprechenden am elektronischen Übergang beteiligten Grenzorbitale geben Hinweise auf den Substituenteneinfluss bezüglich der energetischen Lage dieser Grenzorbitale.^[345-346] Die Koeffizientendichte der an der Emission beteiligten Grenzorbitale ist im HOMO sowie im LUMO hauptsächlich über das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüst verteilt. Lediglich in der *ortho*-Position des *N*-Phenylsubstituenten ist Koeffizientendichte vorhanden. Dies liefert einen Erklärungsansatz für die eingangs erwähnte geringere Quantenausbeute des *ortho*-chlorsubstituierten Derivats **20m**, weil Chlor als schweres Atom die Möglichkeit für Spin-Bahn-Kopplungen eröffnet, welche eine Interkombination bewirkt. Der auf diese Weise mögliche Übergang zum Triplett-Zustand hat in diesem Fall einen strahlungslosen Zerfall zur Folge.

3.7.3. Feststofffluoreszenz und -absorption der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Die drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins zeigen auch im Feststoff ein sehr unterschiedliches Fluoreszenzverhalten. In Tabelle 22 sind die spektroskopischen Daten der untersuchten Derivate aufgelistet.

Tabelle 22. Emissionsspektroskopische Daten ausgewählter emittierender Kristalle der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins ([a] Anregungsspektrum $\lambda_{\max, \text{exc}} = 444 \text{ nm}$; [b] Feststoffabsorptionsspektrum $\lambda_{\max, \text{abs}} = 500 \text{ nm}$; [c] gemörsertes Feststoff).

	Nr.	Kristallfarbe	Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	Emissionsmaximum $\lambda_{\text{max, em}} / \text{nm}$	Stokes Verschiebung $\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{\text{F, abs.}} / \%$
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m	gelb	410	520	-	5
R = <i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	9b	gelb	444	547 ^[c]	4200 ^[a]	-
R = <i>p</i> -MeC ₆ H ₄	9e	gelb	410	531	-	7
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	gelb	410	516	-	6
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	farblos	410	549	-	2
R = <i>p</i> -ClC ₆ H ₄	9g	farblos	410	≈ 595	-	2
R = <i>p</i> - ^t BuC ₆ H ₄	20d	orange	450	577	2700 ^[b]	10
R = C ₆ H ₅	20f	orange	450	576	-	5
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a	gelb	450	557	-	16

Die *para*-substituierten *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine zeigen auch im Feststoff keine messbare Emission (Abbildung 142). Lediglich die beiden *ortho*-substituierten Derivate **8j** und **8m** fluoreszieren intensiv grün im Feststoff mit einer substantiellen absoluten Fluoreszenzquantenausbeute von 5 % für **8m** (Abbildung 142 und 143).



Abbildung 142. Kristalle des *para*- (links) und *ortho*-chlorsubstituierten (rechts) *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8g** und **8m** unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

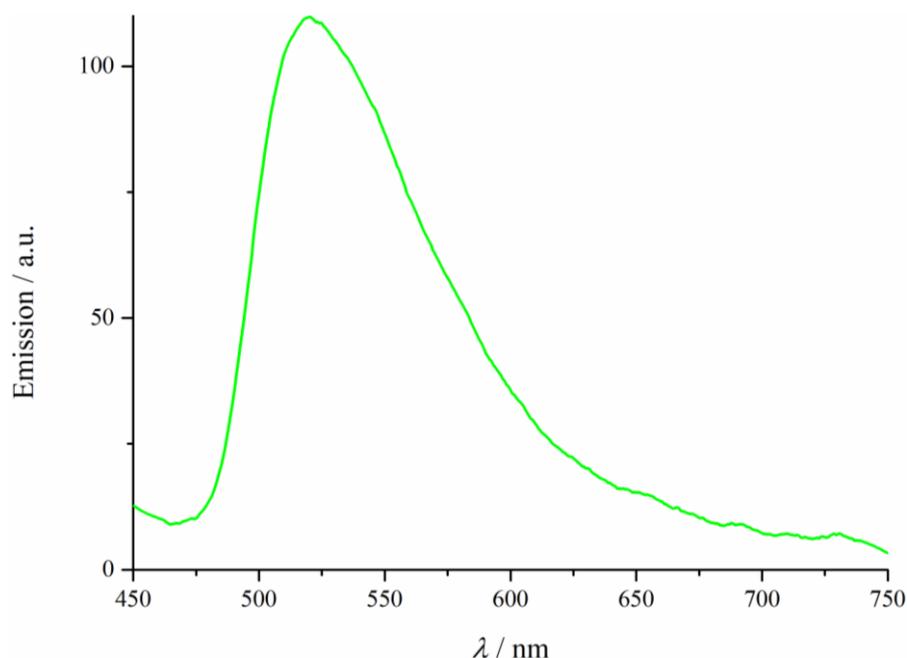


Abbildung 143. Emissionsspektrum der Kristalle von Verbindung **8m** ($\Phi_{F, \text{abs.}} = 5\%$, $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm).

Das Emissionsmaximum von **8m** ist im Feststoff bei 520 nm und damit deutlich hypsochrom verschoben im Vergleich zum Emissionsmaximum in Lösung von 574 nm. Grund dafür könnte die geringere strukturelle Differenz zwischen Grundzustand und schwingungsrelaxiertem angeregten Zustand sein. Im Kristall zeigt Verbindung **8m** eine deutlich planarere Konformation als für die Verbindung in Lösung mittels DFT-Rechnung vorausgesagt wird. In Lösung unter realen Bedingungen steigen darüber hinaus noch die konformationellen Freiheiten, welche eine weitere Vergrößerung der strukturellen Abweichungen zur Folge hat. Mehr noch werden dadurch die Möglichkeiten für einen strahlungslosen Zerfall erhöht. Im Kristall sind diese Freiheiten eingeschränkt mit der Konsequenz, dass die Fluoreszenz im Kristall verstärkt wird. An dieser Stelle sollen noch die Kristalle des *ortho*-methylsubstituierten Derivats **8j** unter UV-Licht gezeigt werden (Abbildung 144).

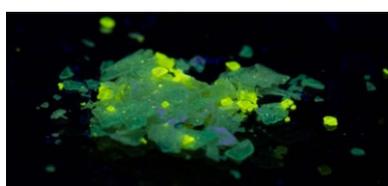


Abbildung 144. Unterschiedlich fluoreszierende Kristalle der Verbindung **8j** unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm).

Die gezeigten Kristalle von **8j** können anhand der zu sehenden Fluoreszenz in zwei Kristallarten eingeteilt werden.^[347] Eine der beiden Kristallarten fluoresziert augenscheinlich stärker mit einer hellgrünen Farbe. Die andere Kristallart emittiert dunkelgrünes Licht mit geringerer Intensität. Der genaue Hintergrund dieser Polymorphie wurde nicht weiter untersucht. Auf

Basis des im Folgenden gezeigten Falles von Polymorphie kann aber ein konformationeller Unterschied des Moleküls in beiden Kristallarten plausibel angenommen werden.

Beim *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin ist die beobachtbare Emission im Feststoff eng damit verbunden welche Sorte von Kristallen die Verbindung bildet. Generell lassen sich bis auf eine Ausnahme (**9i**) alle erhaltenen Kristalle der synthetisierten Derivate von **9** einer von zwei Sorten (farblose oder gelb) zuordnen. Die gelbe Kristallsorte zeigt eine intensive grüne Emission mit Fluoreszenzquantenausbeuten von 6 – 7 %, während die farblose Kristallsorte eine schwächere orange Emission aufweist mit Fluoreszenzquantenausbeuten von nur 2 %. Interessanterweise kristallisiert die Verbindung **9a** in beiden Kristallsorten aus (Abbildung 145).



Abbildung 145. Farblose und gelbe Kristalle der Verbindung **9a** unter Kunstlicht.

Die hohe Qualität der erhaltenen Einkristalle beider Modifikationen von **9a** ermöglichte mittels Einkristallstrukturanalyse die Aufklärung der strukturellen Unterschiede des Moleküls in der jeweiligen Kristallmodifikation. Für eine detaillierte Besprechung dieser Unterschiede wird auf das Kapitel 3.3.2.2. verwiesen. Im Wesentlichen unterscheiden sich die Moleküle in den unterschiedlichen Kristallmodifikationen in ihrem Faltungswinkel θ und in der Ausrichtung des *N*-Arylsubstituenten. Zunächst wurde für ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen die Energie des Übergangs in den ersten angeregten Zustand mittels TD-DFT-Rechnung ausgehend von der entsprechenden Kristallgeometrie bestimmt. Die an diesen Übergängen beteiligten Grenzorbitale sind in Abbildung 146 und 147 gezeigt. Die berechneten Energien der langwelligsten Übergänge der beiden Konformere stimmen sehr gut mit dem farblichen Eindruck der dazugehörigen Kristalle überein.

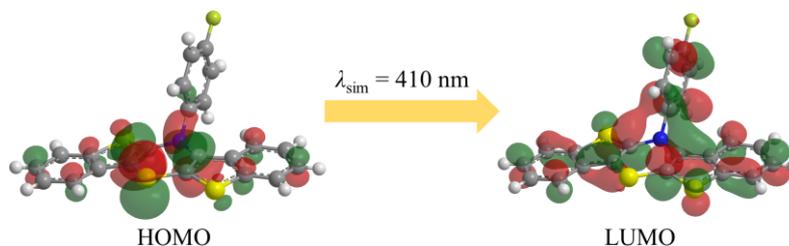


Abbildung 146. Übergang in den ersten angeregten Zustand (99 % HOMO – LUMO) von **9a** (gelbe Kristalle) (B3LYP/6-311++G(d,p)).

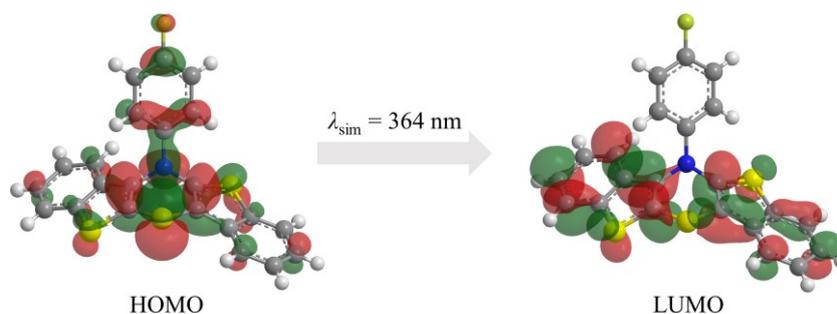


Abbildung 147. Übergang in den ersten angeregten Zustand (95 % HOMO – LUMO) von **9a** (farblose Kristalle) (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Es wird deutlich, dass der Einfluss der Konformation auf den längstwelligsten Übergang sehr groß ist. Im gelben Kristall liegen die Moleküle von **9a** in einer weniger gefalteten Konformation vor. Der *N*-Arylsubstituent ist dabei so gedreht, dass die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms geringer ist. Entsprechend ist im HOMO die Koeffizientendichte hauptsächlich über das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüst verteilt. Als Konsequenz ist die energetische Lage des HOMOs (-5.15 eV) höher und damit verkleinert sich der energetische Abstand zwischen dem HOMO und dem LUMO (3.73 eV), was sich wiederum in weniger benötigter Energie für den elektronischen Übergang, an welchem das HOMO und das LUMO beteiligt sind, niederschlägt. Im LUMO ist hingegen die Koeffizientendichte über das komplette Molekül verteilt. Genau umgekehrt verhält sich die Verteilung der Koeffizientendichte für die Konformere von **9a** in den farblosen Kristallen. In dieser Konformation ist das Molekül stärker gefaltet und die Drehung des *N*-Arylsubstituenten begünstigt die oben beschriebene Wechselwirkung. Demzufolge ist die Koeffizientendichte im HOMO substantiell über den *N*-Arylsubstituenten verteilt. Es kommt zur energetischen Absenkung des HOMOs (-5.49 eV). Die Lücke zwischen dem HOMO und dem LUMO vergrößert sich folglich (4.13 eV) und damit wird für den Übergang, an dem das HOMO und das LUMO beteiligt sind, mehr Energie benötigt. Insgesamt ähneln die *Kohn-Sham*-Orbitale dieses Konformers von **9a** frappierend denen des von der Konformation sehr ähnlichen ebenfalls farblosen *syn-syn* Regioisomers **8a**.

Die unterschiedliche Fluoreszenz der beiden Kristallmodifikationen von **9a** ist in Abbildung 148 illustriert.



Abbildung 148. Farblose (links) und gelbe Kristalle (rechts) von Verbindung **9a** unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). Die dazugehörigen Emissionsspektren sind in Abbildung 149 gezeigt. Neben den unterschiedlichen Emissionsmaxima sind die Unterschiede in der Halbwertsbreite herauszustellen. Die Emissionsbande der farblosen Kristalle ist sehr breit, sodass größere Anteile von rotem Licht emittiert werden.

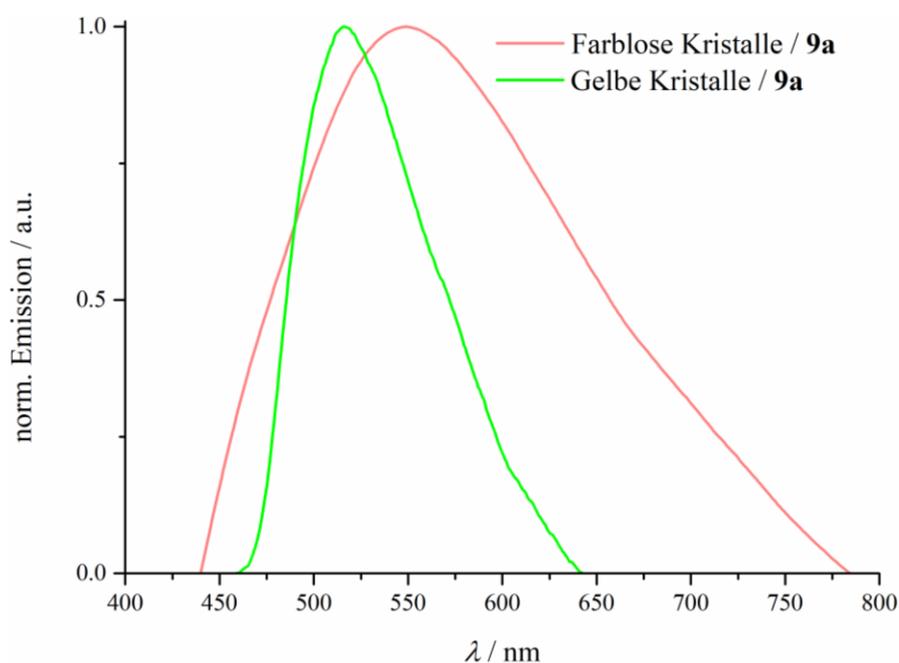


Abbildung 149. Emissionsspektrum der farblosen ($\Phi_{\text{F, abs}} = 2 \%$) und gelben Kristalle ($\Phi_{\text{F, abs}} = 6 \%$) von **9a** ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$).

Das unterschiedliche Emissionsmaximum der jeweils in den Kristallen vorliegenden Konformere lässt sich unter Berücksichtigung des planaren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüsts im schwingungsrelaxierten angeregten Singulett-Zustands S_1 verstehen. Je größer der strukturelle Unterschied zwischen Grundzustand und schwingungsrelaxiertem angeregten Zustand, desto bathochromer ist das entsprechende Emissionsmaximum verschoben. Das Konformer der farblosen Kristalle ist stärker gefaltet als das Konformer in den gelben Kristallen. Dementsprechend ist aufgrund des größeren strukturellen Unterschieds die *Stokes*-Verschiebung größer. Die benötigte größere strukturelle Veränderung nach dem *Franck-Condon*-Übergang hin zum schwingungsrelaxierten angeregten

Singulett-Zustand bedingt weiterhin die Zunahme des nichtstrahlenden Zerfalls und damit die gemessene Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute.^[348]

An dieser Stelle soll die oben erwähnte Ausnahme in Bezug auf die Fluoreszenz im Feststoff der *syn-anti* Regioisomere präsentiert werden. Die Kristalle des *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **9i** zeigen erstaunlicherweise eine substantielle hellblaufarbene Emission (Abbildung 150).

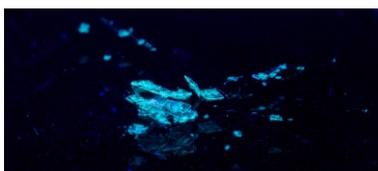


Abbildung 150. Kristalle von Verbindung **9i** unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Das emittierte Licht ist damit kürzerwellig als das der anderen *syn-anti* Derivate **9**. Das könnte bedeuten, dass die Struktur des Grundzustandes noch stärker der Geometrie des schwingungsrelaxierten angeregten Zustands ähnelt. Ob dies in der Tat an einer weiteren Konformation des *syn-anti* *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins liegt, konnte nicht bewiesen werden, weil die gewonnenen Kristalle von **9i** nicht für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Abschließend soll die Feststofffluoreszenz der *anti-anti* Derivate im Kristall vorgestellt werden. Dabei ist wie beim *syn-anti* Regioisomer bereits augenscheinlich eine Unterteilung der Kristalle in zwei Kategorien möglich. Das *anti-anti* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20a** bildet Kristalle, die in die Kategorie der gelben Kristalle fallen. Die dazugehörige Kristallstruktur offenbart zwei Konformere in der asymmetrischen Einheit, welche jeweils als eine klassische Schmetterlingsstruktur des Moleküls in der *intra*-Konformation beschrieben werden können. Unter UV-Licht zeigen diese Kristalle eine intensive gelbe Emission (Abbildung 151).



Abbildung 151. Kristalle von Verbindung **20a** unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Die zweite Kategorie bilden die orangen Kristalle, welche zum Beispiel von den Verbindungen **20d** und **20f** gebildet werden. Hierbei liegen die Moleküle in einer fast ungefaltete

Konformation vor. Die Kristalle emittieren bei Bestrahlung von UV-Licht längerwelliges gelboranges Licht (Abbildung 152).

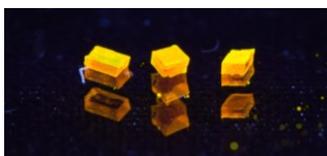


Abbildung 152. Kristalle von Verbindung **20d** unter UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

In Abbildung 153 sind für einen besseren Vergleich die Emissionsspektren der beiden Kristallsorten gezeigt.

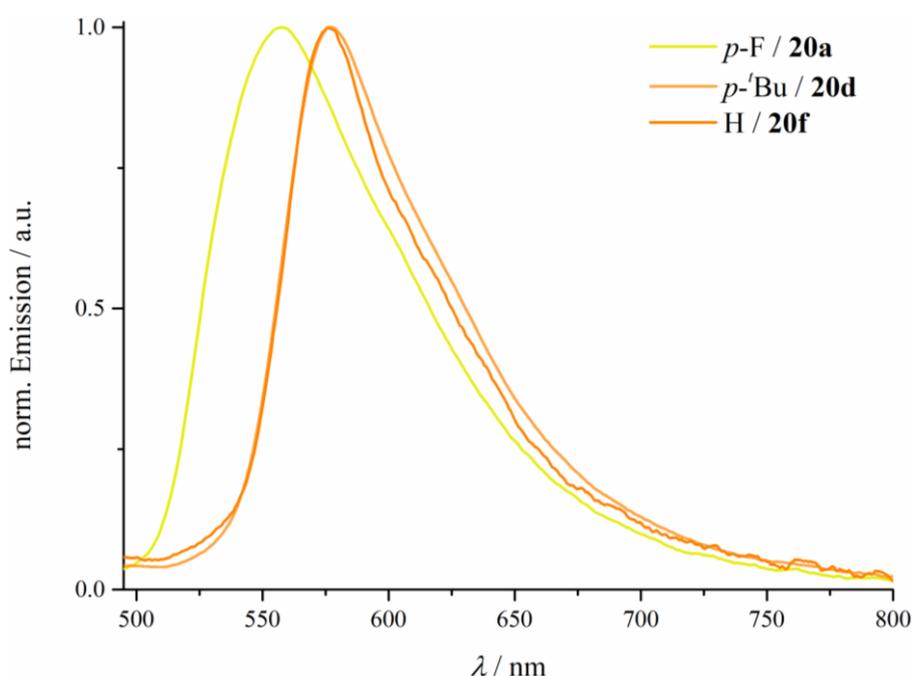


Abbildung 153. Emissionsspektrum der Verbindungen **20a**, **20d** und **20f** im Kristall ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$; $\Phi_{\text{F, abs}} = 16 \%$ (**20a**), 10% (**20d**) und 5% (**20f**)).

Die abgebildeten Emissionsspektren zeigen, dass die Emissionsmaxima von **20d** und **20f** dem optischen Eindruck entsprechend bathochrom im Vergleich zum Emissionsmaximum von **20a** verschoben sind. Darüber hinaus kann erwähnt werden, dass sich die Emissionsbanden der Verbindungen **20d** und **20f** sehr ähneln, was sich mit den strukturellen Gemeinsamkeiten der Moleküle im Kristall erklären lässt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der drei untersuchten Derivate des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins sind im Feststoff geringer als in Lösung. Dieses für viele organische Moleküle bekannte Phänomen wird Aggregations-verursachte Löschung (*aggregation-caused quenching* (ACQ)) genannt.^[349] Im Falle des *N,N*-Dicyclohexyl-1,7-dibrom-3,4,9,10-perylentetracarboxylicdiimid (DDPD) nehmen die Moleküle bei sehr hohen Konzentrationen bzw. im Feststoff eine gestapelte Anordnung ein.

Aufgrund der räumlichen Nähe bilden die Moleküle nach Anregung mit UV-Licht Excimere, welche auf nichtstrahlendem Wege zerfallen.^[350] Die im Kristall ebenfalls planaren Konformere von Verbindung **20d** und **20f** zeigen ebenso eine gewisse Stapelung der π -Systeme (Abbildungen 154 und 155), wobei aber beachtet werden muss, dass deren Abstand jeweils größer ist als der *van-der-Waals*-Abstand zweier Kohlenstoffatome von 3.4 Å.

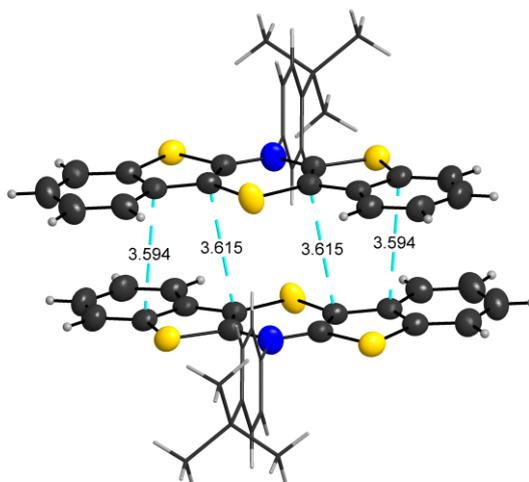


Abbildung 154. Illustration der kürzesten Abstände in Å zwischen den π -Systemen von **20d** im Kristall.

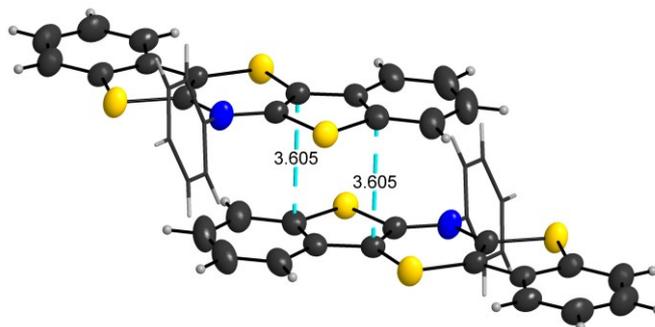


Abbildung 155. Illustration der kürzesten Abstände in Å zwischen den π -Systemen von **20f** im Kristall.

Diese beiden Verbindungen zeigen die geringsten Fluoreszenzquantenausbeuten im Feststoff, während die Fluoreszenzquantenausbeute von **20a** mit 16 % im Vergleich zu 22 % in Lösung weniger abgenommen hat. Verbindung **20a** zeigt des Weiteren keine vergleichbare Stapelung der Moleküle im Kristall, weil deren Schmetterlingsstruktur eine solche erschwert. Demnach kann ein gewisser Zusammenhang zwischen der Konformation, der Stapelung der Moleküle im Feststoff und der gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt werden. So wäre die Bildung eines Excimers vergleichbar mit dem von DDPD unter Berücksichtigung der genannten Gesichtspunkte für **20d** und **20f** denkbar.

Zuletzt soll noch auf die Feststoffabsorption von zwei *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen eingegangen werden. In Abbildung 156 ist das gemessene Feststoffabsorptionsspektrum von **20d** und das dazugehörige Emissionsspektrum gezeigt.

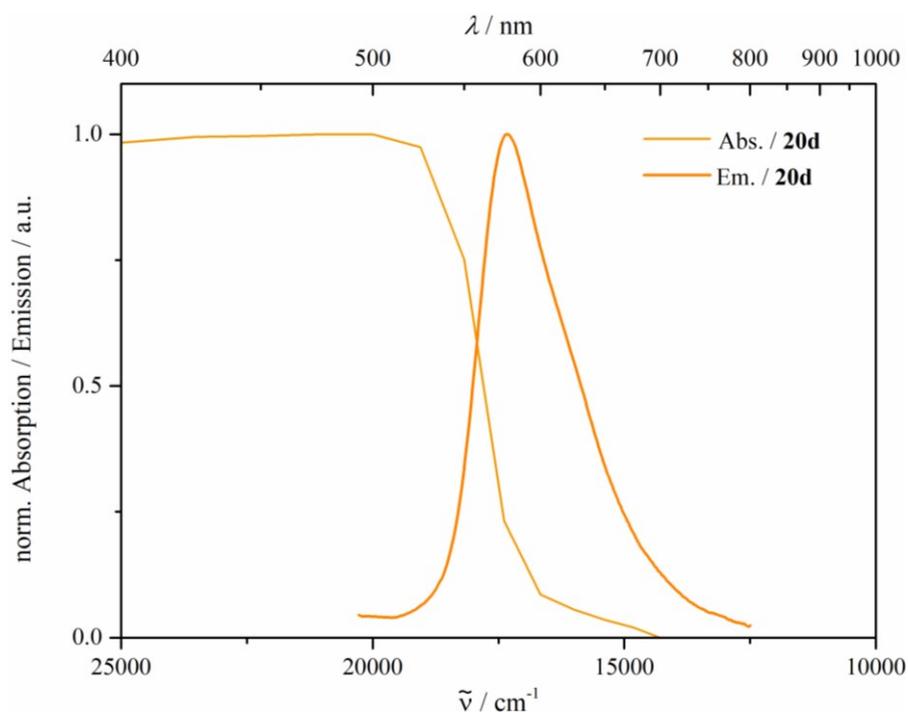


Abbildung 156. Absorptions- und Emissionsspektrum von **20d** im Kristall ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm).

Aus dem Absorptionsspektrum geht hervor, dass die längswellige Absorptionsbande im Feststoff im Vergleich zur Lösung stark bathochrom verschoben ist. Das Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von ca. 500 nm. Das Emissionsmaximum bei 577 nm ist damit energetisch weniger weit vom Absorptionsmaximum entfernt als in Lösung. Die dazugehörige *Stokes*-Verschiebung von 2700 cm^{-1} ist konsequenterweise die geringste *Stokes*-Verschiebung, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde. Wenn die Höhe der *Stokes*-Verschiebung als Maß für die strukturellen Unterschiede zwischen Grundzustand und schwingungsrelaxiertem angeregten Singulett-Zustand dient, dann bedeutet dieser vergleichsweise kleine Wert, dass die strukturellen Unterschiede gering sind. In der Tat konnte mithilfe der Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden, dass Verbindung **20d** in einer weitgehend ungefalteten Konformation vorliegt, welche damit stark der planaren Geometrie des schwingungsrelaxierten angeregten Singulett-Zustands ähnelt. Die spektroskopischen Ergebnisse unterstützen letztlich die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse und der theoretischen Rechnungen. Des Weiteren kann die Deutung der Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse durch die theoretische Berechnung der Übergangsenergien in den ersten angeregten Zustand bei Verwendung der Koordinaten des Moleküls aus der Kristallstrukturanalyse untermauert werden. Bei dieser TD-DFT-Rechnung

(B3LYP/6-311++G(d,p)) konnte ein längstwelliger Übergang bei 460 nm, an dem primär HOMO und LUMO (98 %, $f = 0.109$) beteiligt sind, ermittelt werden (Abbildung 157).

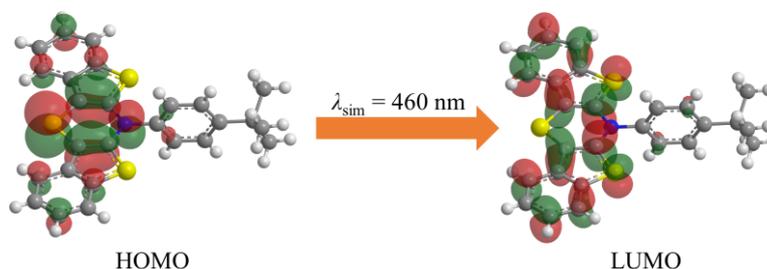


Abbildung 157. Übergang in den ersten angeregten Zustand (98 % HOMO – LUMO) von **20d** (Kristallgeometrie) (Isoflächenwert = 0.03 a.u., B3LYP/6-311++G(d,p)).

Die Ergebnisse zeigen, dass die aus der Kristallstrukturanalyse ermittelte beinahe planare Konformation von **20d** die Ursache für die orange Farbe der Kristalle ist. Demnach kann aus der Farbe der Kristalle Rückschlüsse auf die Konformation des BBTTs gezogen werden. Dieser Zusammenhang kann ebenso auf das *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **20i** übertragen werden. Das Absorptionsspektrum der rotorangen Kristalle von **20i** zeigt wie in Abbildung 158 zu sehen ist ein noch weiter bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum.

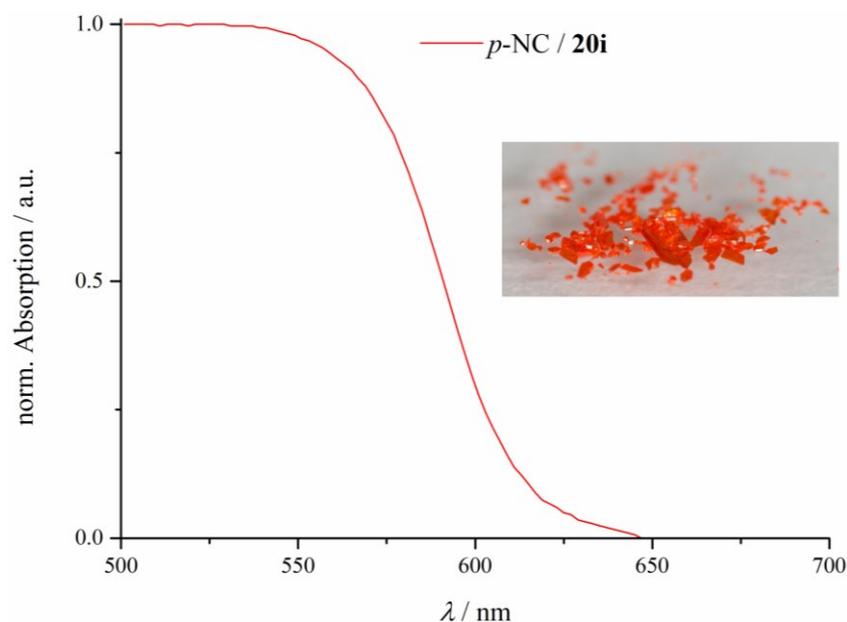


Abbildung 158. Feststoffabsorption der abgebildeten Kristalle von Verbindung **20i**.

Mithilfe der Koordinaten der Kristallstruktur wurde mittels TD-DFT-Rechnung (B3LYP/6-311++G(d,p)) der längstwellige Übergang berechnet. Dieser liegt bei einer Wellenlänge von 494 nm und ist zu 99 % ein HOMO-LUMO-Übergang ($f = 0.147$). Die bathochrome Verschiebung wurde demnach durch die theoretische Rechnung reproduziert. Die beteiligten Grenzorbitale liefern dabei die Begründung für diese Verschiebung (Abbildung 159).



Abbildung 159. Charge-transfer-Übergang in den ersten angeregten Zustand (99 % HOMO – LUMO) von **20i** (Kristallgeometrie) (Isoflächenwert = 0.03 a.u., B3LYP/6-311++G**).

Im Gegensatz zu Verbindung **20d** steht der *N*-Arylsubstituent bei **20i** nicht senkrecht zu der Ebene des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüsts, sondern ist deutlich gekippt, was zu π -Wechselwirkungen zwischen beiden π -Systemen führt. Im HOMO liegt die Koeffizientendichte primär auf dem elektronenreichen Gerüst des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins, während im LUMO die Koeffizientendichte primär auf dem akzeptorsubstituierten *N*-Phenylfragment des Moleküls liegt. Beim HOMO-LUMO-Übergang kommt es demnach zu einem deutlichen Ladungstransfer vom Donorfragment zum Akzeptorfragment des Moleküls. Wie für solche *charge-transfer*-Übergänge üblich sind diese bathochrom verschoben.^[351]

Die für die planare Konformation von **20d** berechneten HOMO- und LUMO-Energieniveaus können zusätzlich mit den entsprechenden Grenzorbitalenergieniveaus der gefalteten Konformation verglichen werden (Abbildung 160).

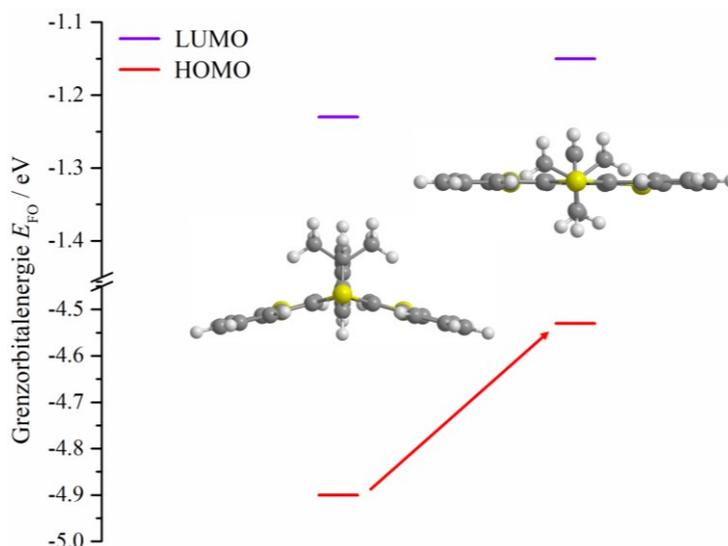


Abbildung 160. Zusammenhang zwischen dem Faltungswinkel und der Energie des HOMOs (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Die Ergebnisse bestätigen die im Kapitel 3.6.1.2. bereits aufgestellte Theorie, dass die energetische Lage des HOMOs mit der Faltung des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins korreliert. Das im Festkörper beinahe planare BBTTs **20d** zeigt ein um 0.37 eV höheres HOMO-Energieniveau als die vergleichbare gefaltete Konformation dieser Verbindung. Dies ist insbesondere deswegen interessant, weil damit die Abstraktion eines Elektrons im Festkörper weniger Energie benötigt als in Lösung. Dies ist ideal eine mögliche Anwendung als organischer Halbleiter. Die berechnete Energiedifferenz in der Gasphase zwischen den beiden Strukturen von **20d** beträgt $1 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser sehr hohe Energieunterschied zwischen der planaren und der gefalteten Struktur unterstreicht, dass die beinahe planare Konformation durch Packungseffekte, sowie intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper hervorgerufen wird, weil nur so ein energetisch günstiger Zustand erreicht werden kann.

3.7.4. Aggregations-induzierte Emission

3.7.4.1. Literaturübersicht: Aggregations-induzierte Emission (AIE)

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass viele fluoreszierende organische Moleküle bei hohen Konzentrationen bzw. im Feststoff keine Fluoreszenz mehr zeigen. Das häufig zitierte DDPD neigt, wie bereits erwähnt, durch seinen scheibenartigen Aufbau dazu im Feststoff π - π -Stapelung auszubilden. Durch diesen Aufbau wird die Ausbildung von Excimeren nach Anregung mit Licht begünstigt. Diese zerfallen strahlungslos, wodurch die Grundlage für die beobachtete Fluoreszenzlöschung gegeben wird.^[352] Dabei reicht wie Experimente anschaulich zeigen konnten die Bildung von Aggregaten dieser Verbindung bereits aus, um die Fluoreszenz zu löschen.^[350] Es wird daher von Aggregations-verursachter Löschung (ACQ) gesprochen.^[353] Organische Systeme, die ACQ-Verhalten zeigen, eignen sich nicht für die reale Anwendung als emittierende Materialien, weil diese dafür als Feststoff vorliegen müssen.^[354] Im Gegensatz dazu gibt es organische Systeme, die ein exakt umgekehrtes Verhalten bezüglich ihrer Fluoreszenz im Feststoff bzw. in Lösung zeigen.^[349] *Tang* konnte anhand eines Experiments mit 1-Methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilol zeigen, dass sich bei dieser in Lösung nicht messbar emittierenden Verbindung durch eine Verringerung der Löslichkeit intensiv fluoreszierende Aggregate bilden.^[355] Er benannte dieses Phänomen als aggregationsinduzierte Emission (AIE) und etablierte damit ein neues Beschäftigungsfeld der Forschung, weil dieses Phänomen im Gegensatz zu ACQ besonders attraktiv für die Materialanwendung aber auch für den Einsatz als Fluoreszenzsensorsystem für Biomoleküle ist.^[64, 356-359] Als Erklärungsansatz für die beobachtete Emission im Aggregat wird die Einschränkung der konformellen Freiheit im Molekülverbund angeführt.^[360-362] Die fünf Phenylgruppen des 1-Methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilols, welche häufig als Propeller versinnbildet werden,^[357] können bei Raumtemperatur in Lösung frei rotieren, sodass eine Vielzahl von Rotameren möglich sind. Im angeregten Zustand eröffnet die freie Rotation gemäß *Tang* das Einschlagen von strahlungslosen Zerfallswegen, sodass die Strahlung aus dem schwingungsrelaxierten angeregten Zustand verschwindend gering wird. Basierend auf dem Konzept der Einschränkung der molekularen Beweglichkeit wurde eine Vielzahl von Verbindungen unter anderem auch Phenothiazine mit AIE-Verhalten synthetisiert.^[363-364] Des Weiteren werden in der Literatur Moleküle beschrieben, welche die für die Anwendung in OLEDs präferierten Eigenschaften wie TADF und AIE gleichzeitig aufweisen. Daraus entstand die Wortneuschöpfung aggregationsinduzierte verzögerte Fluoreszenz (AIDF).^[60, 64] AIE und ACQ bilden zwei Extreme, eines binären Systems. Das bedeutet, dass die Fluoreszenz stark

vereinfacht in zwei Zustände eingeteilt wird: fluoreszierend und nichtfluoreszierend. Darüber hinaus sind auch Verbindungen bekannt, welche bereits in Lösung eine messbare Fluoreszenz zeigen, diese aber durch die Bildung von Aggregaten signifikant verstärkt wird. In der Literatur wird dann von aggregationsinduzierter verstärkter Fluoreszenz (AIEE) gesprochen.^[361, 365] Ein Spezialfall des AIEs ist die kristallisationsinduzierte Emission (CIE). Im Unterschied zu AIE ist die Bildung von fluoreszierenden Mikrokristallen die Ursache für den messbaren Anstieg der Fluoreszenz bei einem typischen CIE-Experiment.^[366]

3.7.4.2. Untersuchung der aggregationsinduzierten Emission an den *syn-syn* und *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen

In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die *syn-anti* und die *ortho*-substituierten *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine in Lösung sehr schwach fluoreszieren. Im Kristall hingegen zeigen diese Verbindungen eine ungleich intensivere Fluoreszenz. Demzufolge ist für diese Verbindungen auch ein AIEE bzw. CIEE Verhalten möglich. Um dies zu überprüfen, wurde ein AIEE-Experiment exemplarisch an einem ausgewählten Vertreter der beiden Systeme durchgeführt. Bei einem AIEE-Experiment wird die zu untersuchende Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und kontinuierlich der Anteil an einem mit dem ersten Lösungsmittel mischbaren Lösungsmittel, in dem die zu untersuchende Verbindung schlecht löslich ist, erhöht. Dabei muss das Experiment so durchgeführt werden, dass die Konzentration der zu untersuchenden Substanz im Lösungsmittelgemisch konstant ist.

Für das *syn-anti* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9a** wurden zwei solche Experimente durchgeführt. Verbindung **9a** wurde im ersten Experiment in Acetonitril und im zweiten Experiment in Tetrahydrofuran gelöst. Es wurde jeweils schrittweise der Anteil an Wasser erhöht und ein Emissionsspektrum aufgenommen. Diese Emissionsspektren sind in Abbildung 161 und 162 gezeigt.

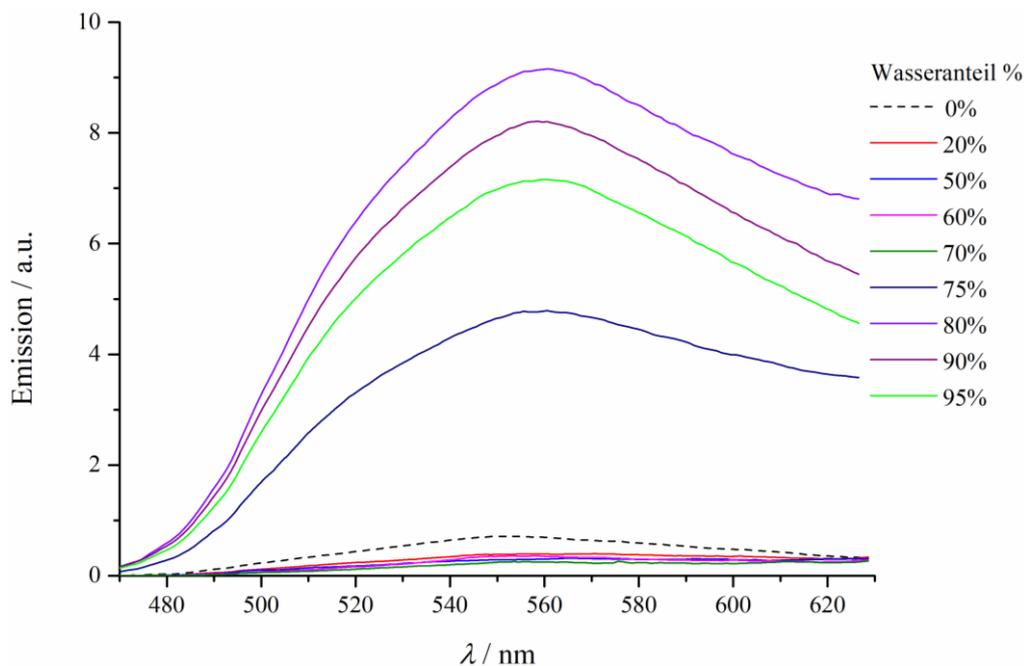


Abbildung 161. Emissionsspektren von Verbindung **9a** in unterschiedlichen Mischungen von Acetonitril und Wasser ($c = 9 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm).

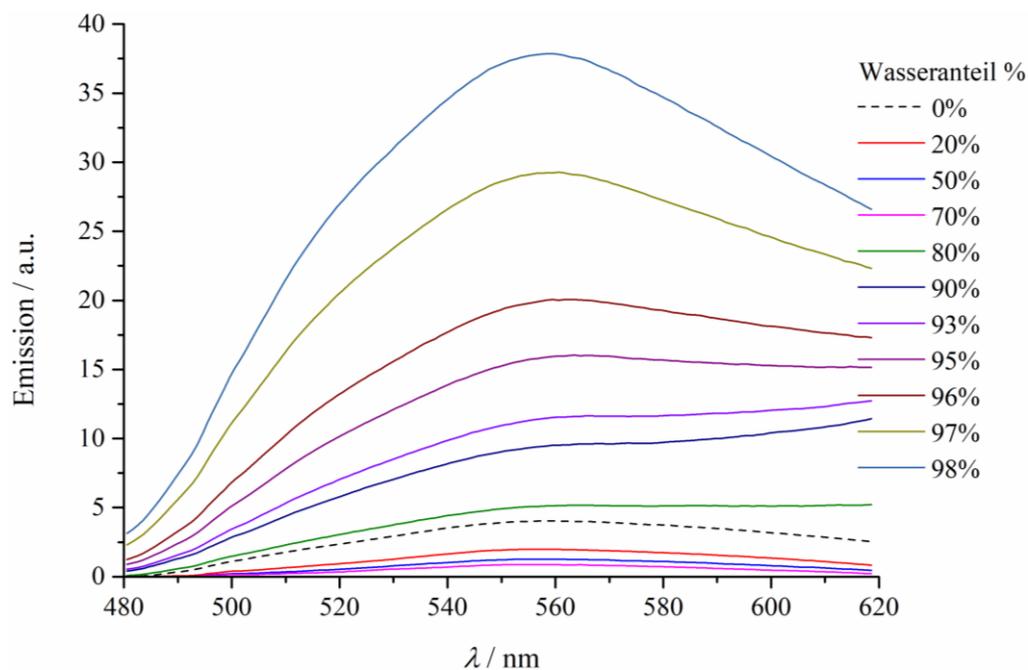


Abbildung 162. Emissionsspektren von Verbindung **9a** in unterschiedlichen Mischungen von Tetrahydrofuran und Wasser ($c = 6 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm).

Für eine verbesserte Visualisierung des Effekts werden die Flächen unter den Emissionsbanden relativ zu der Fläche unter der Emissionsbande im reinen Ausgangsmedium gegen den Anteil an Wasser aufgetragen (Abbildung 163).

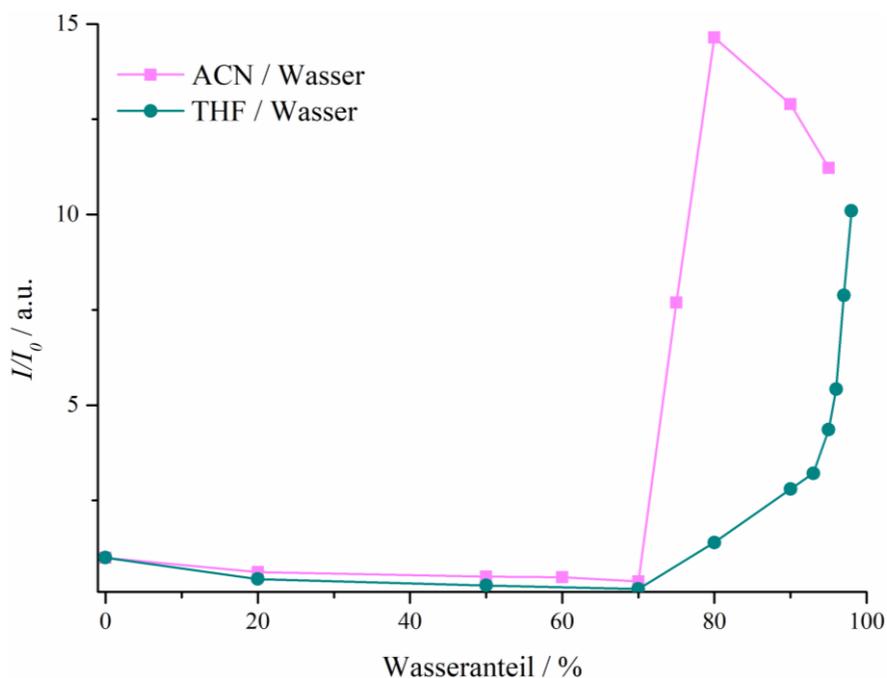
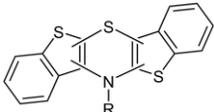


Abbildung 163. Auftragung von I/I_0 gegen den Wasseranteil bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Wasser mit Acetonitril oder Tetrahydrofuran ($\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm, I = Fläche unter der Emissionsbande bei Mischung, I_0 = Fläche unter der Emissionsbande bei 0 % Wasser).

Bei beiden Lösungsmittelmischungen kommt es bei einem Wasseranteil von 20 % zu einer deutlichen Verringerung der Emissionsintensität. Grund dafür ist eine Fluoreszenzlöschung durch die ansteigende Polarität des Lösungsmittelgemischs. Bis zu einem Wasseranteil von 70 % bleibt die Fluoreszenzintensität bei beiden Mischungen auf einem niedrigen Niveau. Im Falle der Mischung von Acetonitril mit Wasser steigt die Fluoreszenz bei Erhöhung des Wasseranteils auf 75 % schlagartig stark an. Bei einem Wasseranteil von 80 % erreicht die Emissionsintensität ein Maximum mit einer 15-fach größeren Fläche unter der Emissionsbande als im reinen organischen Lösungsmittel. In dem Bereich zwischen 70 – 80 % kommt es zur Ausbildung von intensiv fluoreszierenden Aggregaten. Interessanterweise zeigen diese Aggregate ein bathochrom verschobenes Emissionsmaximum. Die entsprechenden Kristalle von **9a** zeigen zum Vergleich wie in der folgenden Tabelle 23 gezeigt eine hypsochrome Verschiebung. Demzufolge ist ein AIEE- dem CIEE-Verhalten vorzuziehen.

Tabelle 23. Daten des AIEE-Experiments ([a] I = Fläche unter der Emissionsbande, I_0 = Fläche unter der Emissionsbande bei 0 % Wasser).

	Nr.	Lösungsmittel / Aggregatzustand	Wasseranteil	Emissionsmaximum $\lambda_{em, max}$ / nm	$I / I_0^{[a]}$
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m	THF	0 %	567	-
		THF	98 %	535	31
		Kristall		520	-
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	THF	0 %	559	-
		THF	98 %	559	10
		ACN	0 %	552	-
		ACN	80 %	560	15
		gelbe Kristalle		516	-
		farblose Kristalle		549	-

Bei einem Wasseranteil über 80 % sinkt die gemessene Emission wieder. Dies liegt an der sichtbaren Trübung des Gemischs in der Messküvette. Bei der Mischung von Tetrahydrofuran und Wasser steigt die Emissionsintensität oberhalb von 70 % zunächst langsam an. Ab einem Wasseranteil von 93 % nimmt die Emissionsintensität schließlich stark zu. Durch die Aggregatbildung wird eine Verstärkung der Fluoreszenz um einen Faktor von 10 erreicht. Das Emissionsmaximum ändert sich dabei nicht (Tabelle 23).

Das *syn-syn* *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8m** wurde analog zum vorherigen Vorgehen auf sein AIEE-Verhalten hin analysiert mit der Ausnahme, dass für die Demonstration des AIEE-Effekts nur Tetrahydrofuran und Wasser verwendet wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 164 und 165 gezeigt.

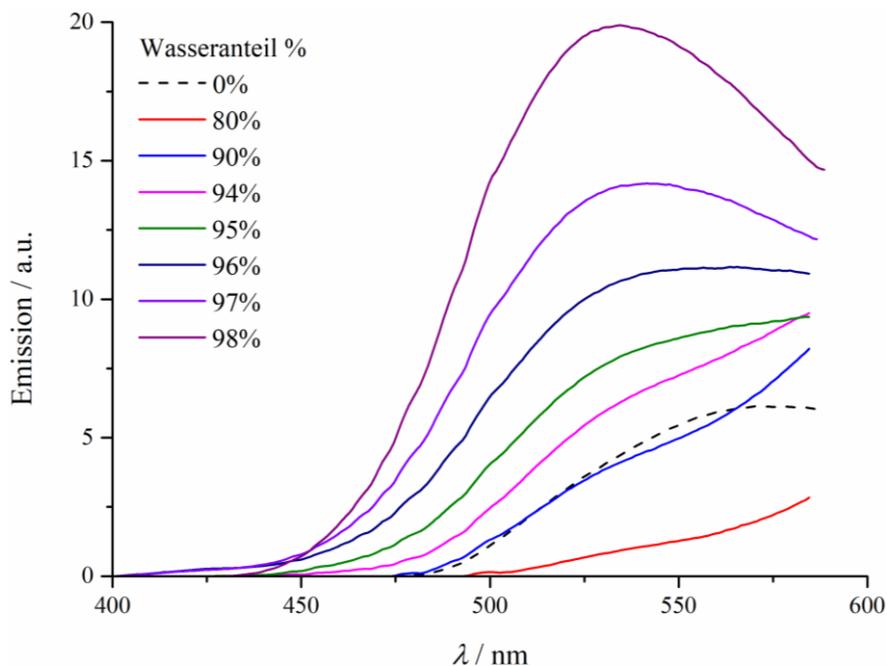


Abbildung 164. Emissionsspektren von Verbindung **8m** in unterschiedlichen Mischungen von Tetrahydrofuran und Wasser ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm).

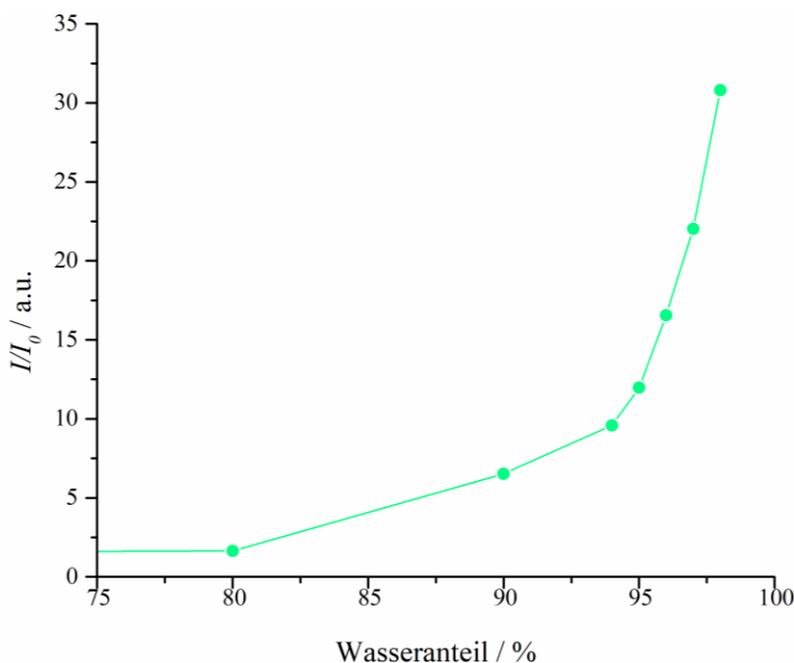


Abbildung 165. Auftragung von I/I_0 der Verbindung **8m** gegen den Wasseranteil bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Wasser mit Tetrahydrofuran ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm, I = Fläche unter der Emissionsbande bei Mischung, I_0 = Fläche unter der Emissionsbande bei 0 % Wasser).

Ein stetiger Anstieg der Fluoreszenz ist ab einem Wasseranteil von 80 % zu beobachten. Die Steigung nimmt erst ab einem Wasseranteil von 94 % exponentiell zu. Bei einem Wasseranteil von 98 % ist die Fluoreszenz schließlich um einen vergleichsweise hohen Faktor von 31

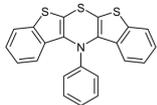
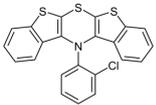
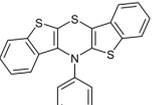
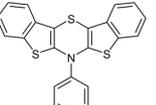
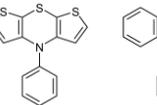
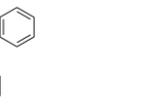
verstärkt. Das Emissionsmaximum liegt dabei deutlich hypsochrom verschoben bei einer Wellenlänge von 535 nm zwischen den Emissionsmaxima der Kristalle der Verbindung und der Verbindung im reinen organischen Lösungsmittel (Tabelle 23). Weitergehende Untersuchungen mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie, dynamischer Lichtstreuung sowie Transmissionselektronenmikroskopie könnten Aufschluss über die Natur der gebildeten Aggregate geben.^[366]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die *syn-anti* als auch die *ortho*-substituierten *syn-syn* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine eine aggregationsinduzierte verstärkte Emission (AIEE) aufzeigen und damit potentiell als Fluoreszenzsensoren geeignet sein könnten.

3.8. Vergleichende Betrachtung der elektronischen Eigenschaften der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

In den vorherigen Kapiteln wurden die elektronischen Eigenschaften der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine im Detail präsentiert. Im Hinblick auf die möglichen Anwendungspotentiale der drei Regioisomere in der Organischen Elektronik sollen an dieser Stelle die zentralen Eigenschaften in kompakter Weise dargelegt werden und außerdem sowohl miteinander als auch mit den beiden verwandten anellierten 1,4-Thiazinen dem Phenothiazin und dem Dithienothiazin verglichen werden. Die Tabelle 24 soll in diesem Zusammenhang eine Übersicht über die Eigenschaften dieser anellierten 1,4-Thiazine liefern. Als Grundlage für die vergleichende Betrachtung dient das entsprechende *N*-phenylsubstituierte Derivat. Für das *syn-syn* BBTT wurde zusätzlich ein *ortho*-substituiertes *N*-Phenylderivat in den Vergleich mit einbezogen, weil es sich von seinen Eigenschaften her fundamental von den *para*-substituierten *N*-Phenylderivaten unterscheidet. Im Folgenden soll also eine kritische Auseinandersetzung mit den Ergebnissen der einzelnen Kategorien erfolgen.

Tabelle 24. Gegenüberstellung der wichtigsten strukturellen und elektronischen Parameter der *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazin-Regioisomere, des *N*-Phenyldithieno[1,4]thiazins und des *N*-Phenylphenothiazins ([a] Potentiale sind gegen Ferrocen referenziert; [b] berechnet aus den elektrochem. Daten; [c] längstwelliges Maximum; [d] energetisch bevorzugte Konformation).

						
1. Potential / V ^[a]	0.19	0.09	0.03	-0.02	-0.06	0.27
2. Potential / V ^[a]	0.67	0.78	0.72	0.74	0.81	1.07
HOMO / eV ^[b]	-4.99	-4.89	-4.83	-4.78	-4.74	-5.07
λ_{\max} / nm ^[c]	309	400	314	425	319	323
Φ_F , Lösung / %	<<0.1	<1	<1	23	<<0.1	3.5* ¹
Φ_F , Kristall / %	<<0.1	5	7* ²	5	<<0.1	k. A.
Konformation ^[d]	<i>extra</i>	<i>extra</i>	<i>extra</i>	<i>intra</i>	<i>intra</i>	<i>intra</i>

*¹ *p*-HexO; *² *p*-Me

Bei der Besprechung des Oxidationsverhaltens kann zwischen dem Oxidationspotential, der Anzahl an Oxidationsvorgängen und der Reversibilität dieser Oxidationsvorgänge unterschieden werden. Bezüglich der Anzahl der im Messrahmen der Cyclovoltmetrie möglichen Oxidationsprozesse kann festgestellt werden, dass alle gezeigten 1,4-Thiazine zwei Oxidationsprozesse im Cyclovoltammogramm zeigen, wobei anzumerken ist, dass nur der erste Oxidationsprozess entscheidend für die Funktion als Lochleiter ist. Darüber hinaus sind bei allen gezeigten 1,4-Thiazinen beide Oxidationsprozesse chemisch reversibel. Die chemische

Reversibilität ist vor allem für die Langlebigkeit eines Halbleiters von Bedeutung. Die dazugehörigen Oxidationspotentiale ermöglichen es auf die energetische Lage des HOMOs rückzuschließen. Dieses Energieniveau ist wichtig für die Anwendung als Halbleiter, da bei der Bildung von Ladungsträgern in einem p-Leiter Elektronen aus selbigem entfernt werden müssen. Je höher das HOMO liegt, desto weniger Energie wird für diesen Vorgang benötigt. Dabei muss die energetische Lage des HOMOs je nach Anwendungsgebiet gezielt auf die zum Beispiel in angrenzenden Schichten befindlichen Halbleiter abgestimmt werden, um einen Transfer an der Grenzschicht zu ermöglichen. In diesem Zusammenhang ist höher also nicht zwangsläufig besser. Aus den Oxidationspotentialen geht nun hervor, dass alle drei BBTT-Regioisomere ein höher liegendes HOMO-Energieniveau aufweisen als das entsprechende Phenothiazin. Dabei besitzt das *anti-anti* BBTT im Vergleich mit den beiden anderen Regioisomeren das höchstliegende HOMO. Das *N*-Phenyldithieno[1,4]thiazin zeigt im Vergleich zum *anti-anti N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazin ein noch höheres HOMO-Energieniveau. Damit ist das Dithienothiazin für Anwendungen, in denen ein explizit energetisch hochliegendes HOMO benötigt wird, am besten geeignet. Ein möglicher Vorteil des *anti-anti* BBTTs gegenüber dem Dithienothiazin im Hinblick auf die Anwendung in zum Beispiel OFETs ist die besondere planare Struktur im Festkörper. Diese geht mit einer Verringerung des Abstands der Moleküle einher, welche den Hüpfprozess der Ladungsträger erleichtert. Dies könnte sich erwartungsgemäß in einer höheren Lochbeweglichkeit widerspiegeln.

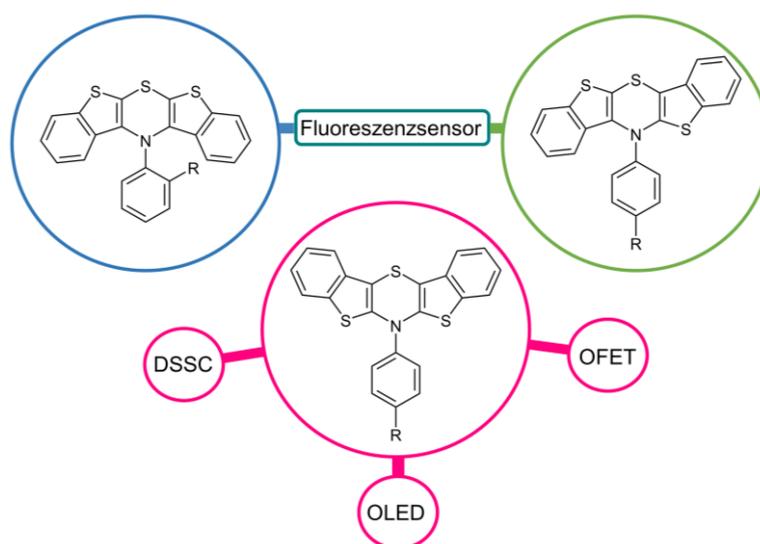


Abbildung 166. Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen nach Weiterentwicklung der BBTTs.

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt für die Anwendung in der Organischen Elektronik (Abbildung 166) ist die Lumineszenz der Verbindungen. Für den Einsatz in einer

farbstoffsensibilisierten Solarzelle sollte die Fluoreszenzquantenausbeute des Farbstoffs sehr gering sein, da sonst große Mengen der aufgenommenen Sonnenenergie in Form von emittiertem Licht verloren geht. Des Weiteren sollte der Farbstoff möglichst große Teile des Sonnenlichts absorbieren bei gleichzeitig hohem Extinktionskoeffizienten. Da Farbstoffe, die für die DSSC eingesetzt werden, mit einem Akzeptor funktionalisiert sind, ist ein Vergleich der grundlegenden Donor-Moleküle mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Denn durch die Funktionalisierung können sich Eigenschaften wie Absorption und Emission ändern. Nichtsdestotrotz zeigen die drei Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine bereits bestimmte strukturelle und elektronische Eigenschaften, die eine gewisse Voraussage zulassen. Dabei ist weiterhin zu beachten, dass bei der realen Anwendung die Moleküle im Festkörper vorliegen. Demzufolge müssen Abweichungen zwischen dem Verhalten in Lösung und im Festkörper in die Bewertung miteinbezogen werden. Die beiden Regioisomere *syn-syn* und *syn-anti* scheinen im Prinzip ähnlich geeignet für eine Weiterentwicklung zum DSSC-Farbstoff zu sein wie Dithienothiazine und Phenothiazine, weil sie zum einen keine oder sehr schwache Fluoreszenz aufweisen und zum anderen alle ein intensives Absorptionsmaximum bei 310 – 320 nm aufzeigen. Die HOMO-LUMO-Übergänge der beiden BBTTs und der HOMO-LUMO+1-Übergang des Dithienothiazins sind aber wie TD-DFT-Rechnungen detailliert aufzeigen konnten bei höheren Wellenlängen zu finden.^[113] Der hohe *charge-transfer*-Charakter dieser Übergänge bedingt aber den nur sehr geringen Extinktionskoeffizienten der entsprechenden Absorptionsbanden im Spektrum, weshalb diese schwer auszumachen sind. Langwelliges Licht der Sonne wird demnach nur in geringem Maße von diesen Substanzen absorbiert. Deutlich bessere Eigenschaften in dieser Beziehung zeigt das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin mit einer längstwelligeren Absorptionsbande des HOMO-LUMO-Übergangs bei 425 nm und einem Extinktionskoeffizienten von 3500 L mol⁻¹ cm⁻¹. Im Vergleich zum Dithienothiazin ist das längstwellige Absorptionsmaximum damit um ca. 7700 cm⁻¹ bathochrom verschoben. Im Hinblick auf die Eignung als Farbstoff besitzt das *anti-anti* BBTT demnach die besten Eigenschaften der gegenübergestellten 1,4-Thiazine. Die besseren absorptionspektroskopischen Eigenschaften lassen sich mit drei Teilaspekten begründen: vergrößertes π -System, besserer Konjugationsweg und optimale Konformation. Das vergrößerte π -System alleine ist eine notwendige Bedingung für die bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums, aber wie anhand der beiden anderen Regioisomere gezeigt werden kann keine hinreichende Bedingung. Die beiden hinreichenden Bedingungen sind in diesem Falle der Konjugationsweg und die Konformation. Beide Aspekte werden durch das Verknüpfungsmuster der anellierten Benzo[*b*]thiophene vorgegeben. Die

anti-Verknüpfung eröffnet auf der einen Seite einen optimalen Konjugationsweg vom Stickstoffatom des 1,4-Thiazinrings ausgehend zu den anellierten Benzo[*b*]thiophenen und auf der anderen Seite ermöglicht das weitgehende Wegfallen von sterischen Abstoßungen das Eingehen einer weniger gefalteten *intra*-Konformation, welche wie ausführlich gezeigt wurde mit einer Erhöhung des HOMO-Energieniveaus und damit einhergehend mit einer Verringerung der benötigten Anregungsenergie verbunden ist. Da das *anti-anti* BBTT im Vergleich zum Phenothiazin und Dithienothiazin klar der bessere Farbstoff ist, wäre eine Weiterentwicklung mit dem Ziel diesen in farbstoffsensibilisierten Solarzellen einzusetzen der konsequente Schritt, besonders unter Berücksichtigung das Phenothiazine bereits erfolgreich dort implementiert wurden. Als nachteilig in diesem Zusammenhang könnte sich die intensive Fluoreszenz der *anti-anti* BBTTs erweisen. Dieser Nachteil wird aber dadurch relativiert, dass bei einigen Derivaten aggregationsverursachte Löschung im Festkörper beobachtet wurde. Welchen Einfluss diese aber wiederum auf die Effizienz der Solarzelle hat muss experimentell gezeigt werden.

Aufgrund der angesprochenen starken Emission in Lösung und mit leichten Abstrichen im Feststoff ist das *anti-anti* BBTT den anderen gezeigten anellierten 1,4-Thiazinen als Emitterfarbstoff potentiell deutlich überlegen. Dies würde prinzipiell eine Weiterentwicklung der Verbindungsklasse in Richtung der Anwendung in OLEDs rechtfertigen. Dabei müssen aber neben der generellen Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute für diese Anwendung Herausforderungen, wie die aggregationsverursachte Löschung, durch die richtige Funktionalisierung überwunden werden.

Das Fluoreszenzverhalten der *syn-anti* und im Speziellen der *ortho*-substituierten *syn-syn* BBTTs eröffnen alternative Anwendungsmöglichkeiten. Diese BBTTs zeigen eine schwache aber messbare Emission in Lösung. Nach Kristallisation, oder wie durch die AIE-Experimente gezeigt werden konnte nach Bildung von Aggregaten, zeigen diese Verbindungen eine deutlich verstärkte Emission. Damit könnten sie potentiell als Fluoreszenzsensoren an Biomolekülen einsetzbar sein.^[356]

Abschließend sollen die durch die theoretischen Rechnungen und die spektroskopischen Messungen erhaltenen Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Konformation der anellierten 1,4-Thiazine und der energetischen Lage des HOMOs kurz zusammengefasst werden (Tabelle 25). Bei den aufgestellten Regeln ist zu beachten, dass diese Parameter in gewisser Weise miteinander verbunden sind. So ist zum Beispiel eine *extra*-Konformation mit einem kleineren Faltungswinkel verbunden.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 25. Regeln der Struktur-Eigenschafts-Beziehung anellierter 1,4-Thiazine.

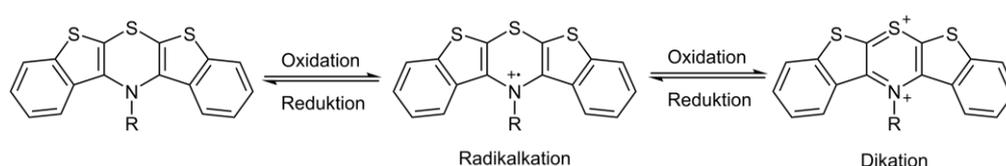
Voraussetzung	Parameter der Konformation	Einfluss auf das HOMO-Energieniveau
	<i>extra</i> → <i>intra</i>	HOMO steigt
	<i>intra</i> → <i>extra</i>	HOMO sinkt
	Je höher der Faltungswinkel θ ,	desto höher liegt das HOMO.
<i>extra</i> / <i>N</i> -Aryl-substituent	Je höher die Überlappung des <i>N</i> -Aryl- π -Systems mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms,	desto tiefer liegt das HOMO.

Aus den gezeigten Zusammenhängen ergibt sich, dass eine *extra*-Konformation tendenziell zu vermeiden ist um ein energetisch hoch liegendes HOMO zu erreichen. Eine *extra*-Konformation wird bei einem *N*-arylsubstituierten anellierten 1,4-Thiazin dann energetisch bevorzugt, wenn ein Akzeptor mit dem *N*-Arylsubstituenten verbunden ist, oder der Raum für eine *intra*-Konformation zu klein ist. Letzteres wird durch die räumliche Orientierung der anellierten π -Systeme bedingt. Bei einer bumerangartigen Form des Heterozyklus wie es beim BBTT der Fall ist, ist dieser räumliche Faktor insbesondere bei der Wahl des Regioisomers zu berücksichtigen. Für eine theoretische Voraussage muss demnach auch der Platzanspruch des *N*-Substituenten miteinbezogen werden.

3.9. Radikalkationen und Dikationen der Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

3.9.1. Spektroelektrochemie und zugehörige quantenchemische Rechnungen

Ein Verständnis der elektronischen Natur des Radikalkations ist fundamental für die Erläuterung der Redoxaktivität der Ausgangsverbindung. Des Weiteren ist das Radikalkation zentraler Bestandteil der Funktionsweise eines Lochleiters. Ein gut stabilisiertes Radikalkation ist unter anderem die Grundlage für einen effizienten Ladungstransport im Material. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften der Radikalkationen aber auch der Dikationen der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins näher beleuchtet. In Schema 51 sind am Beispiel des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins beide Oxidationsstufen verdeutlicht.



Schema 51. Oxidationsstufen des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins am Beispiel des *syn-syn* Regioisomers.

Zunächst wurde das *syn-syn* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** spektroelektrochemisch mithilfe einer optisch transparenten Dünnschichtelektrodenzelle (OTTLE) untersucht. Dabei wurde ähnlich wie beim Dithieno[1,4]thiazin **5** in Kapitel 3.1.4.2. schrittweise die Spannung um 0.1 V erhöht und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Eine Auswahl der aussagekräftigsten Spektren des ersten Oxidationsprozesses sind in Abbildung 167 gezeigt. Die Spannung wurde jeweils für einen Zeitraum von sechs Minuten angelegt, bevor die Spannung weiter erhöht wurde, um die bei dieser Spannung erreichbare Oxidation der Moleküle zu vollenden. Wenn nicht anders angegeben, sind die gezeigten Spektren vom jeweiligen Zeitpunkt 0. Wie bereits erwähnt, wird nur eine begrenzte Anzahl von Spektren gezeigt, weil bei der Fülle der aufgenommenen Daten die Übersichtlichkeit der Präsentation der vollständigen Darstellung vorgezogen wird.

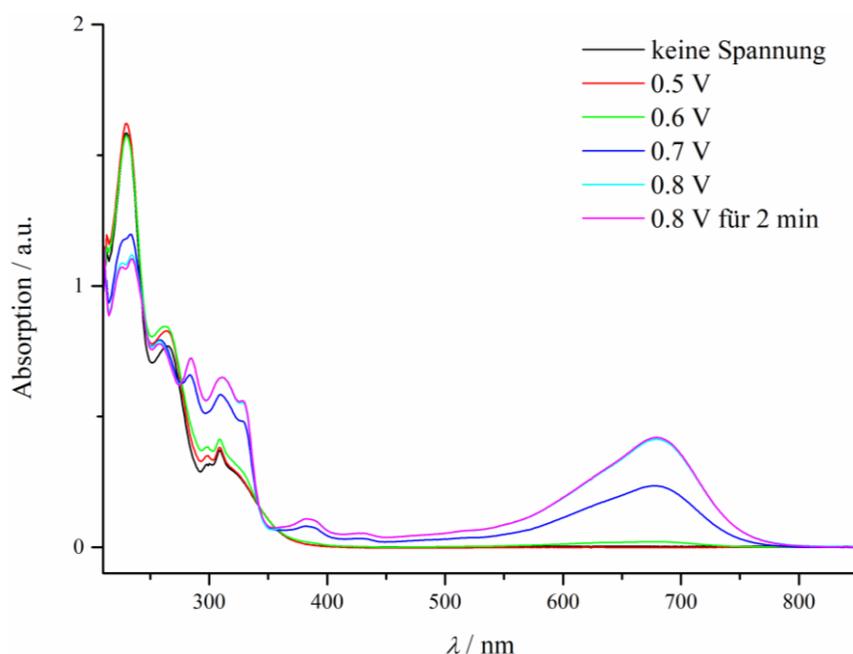
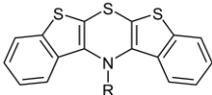


Abbildung 167. Spektroelektrochemische Messung der ersten Oxidation von **8a** zu **8a⁺**.

Es wird deutlich, dass sich das UV/Vis-Spektrum durch Oxidation von **8a** bei einer Spannung von 0.5 V sichtbar verändert. Die Konzentration des Radikalkations **8a⁺** steigt bei einer weiteren Erhöhung der Spannung zunehmend an. Bei einer Spannung von 0.8 V wurden alle Moleküle von **8a** in der Diffusionsschicht um die Elektrode zu **8a⁺** oxidiert. Auch zwei Minuten nach Anlegen der Spannung von 0.8 V bleibt das UV/Vis-Spektrum konstant. Das erhaltene UV/Vis-Spektrum ist das Absorptionsspektrum von **8a⁺**. Die zahlreichen zu sehenden Absorptionsmaxima von **8a⁺** sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26. Daten der spektroelektrochemischen Messungen von **8a** und **8m**.

	Nr.	Absorptionsmaxima λ_{\max} / nm	Isosbestische Punkte / nm
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	8a	232, 263, 298, 309	
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	8a⁺	226, 234, 258, 284, 311, 328, 382, 427, 680	8a → 8a⁺ : 243, 276, 342, 357
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	8a²⁺	227, 233, 272, 346, 494, 526, 672	8a⁺ → 8a²⁺ : 266, 279, 320, 372, 401
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m	232, 279, 301, 310, breite Bande ≈ 400	
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m⁺	223, 232 (Schulter), 258, 285, 314, 328, 386, 426, 691	8a → 8a⁺ : 255, 269, 280, 345, 375, 405
R = <i>o</i> -ClC ₆ H ₄	8m²⁺	223, 268, 337, 347 (Schulter), 501 (Schulter), 532, 682	8a⁺ → 8a²⁺ : 271, 325, 374, 437, 575, 800

Das UV/Vis-Spektrum von **8a⁺** unterscheidet sich vom Spektrum der Ausgangsverbindung **8a** besonders auffällig in der breiten Absorptionsbande bei 680 nm. Die Absorption in diesem Wellenlängenbereich führt zu der sichtbaren blauen Farbe der Lösungen von **8a⁺**. Ein Vergleich mit dem UV/Vis-Spektrum des Radikalkations von Dithieno[1,4]thiazin **5** zeigt, dass die

längstwellige Absorptionsbande deutlich bathochrom verschoben ist. Dies kann mit dem deutlich stärker ausgeweiteten π -System von $\mathbf{8a}^+$ erklärt werden.

Im Spektrum von $\mathbf{8a}^+$ sind zwei neu entstandene Absorptionsbanden mit geringer Extinktion bei 427 und 382 nm zu erkennen. Die zuvor ausgeprägte Spitze im Spektrum von $\mathbf{8a}$ bei 309 nm verbreitert sich nach Oxidation zu $\mathbf{8a}^+$ und nimmt an Intensität zu. Daneben entstehen weitere ausgeprägte Absorptionsmaxima bei 328, 284 und 258 nm. Des Weiteren ist eine starke Veränderung des kürzestwelligen Absorptionsmaximums von $\mathbf{8a}$ bei 232 nm zu beobachten. Beim Radikalkation $\mathbf{8a}^+$ verringert sich die Absorption an dieser Stelle und es bilden sich zwei getrennte Absorptionsmaxima. Eine Betrachtung der Messspektren bei den verschiedenen Spannungen zeigt, dass vier isosbestische Punkte vorliegen. Der Oxidationsprozess zum Radikalkation erfolgt demnach wie erwartet ohne Zwischenstufe.

Wenn die Spannung weiter erhöht wird, dann erfolgt die Oxidation vom Radikalkation zum Dikation. In Abbildung 168 sind die ausgewählten Ergebnisse der spektroelektrochemischen Messungen für den zweiten Oxidationsschritt gezeigt.

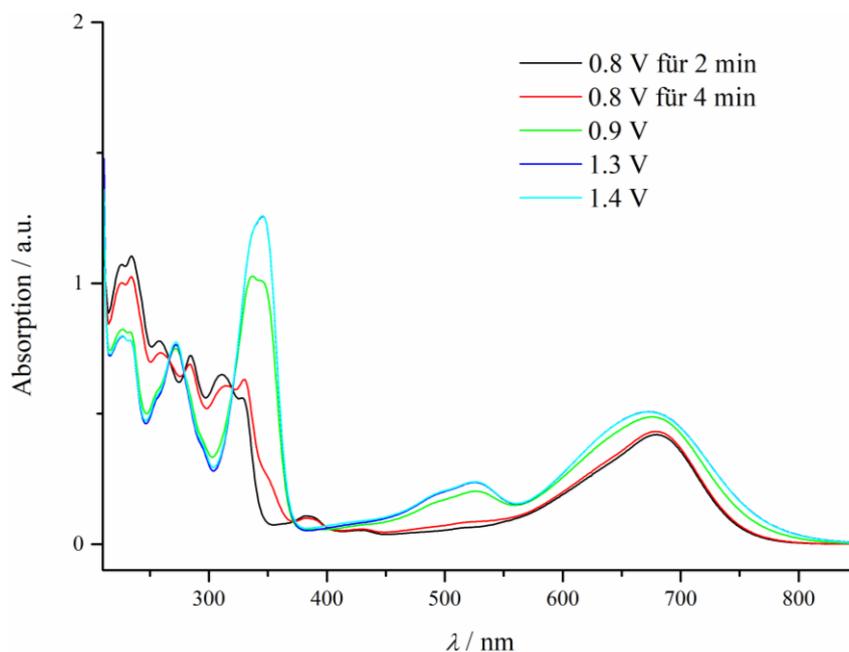


Abbildung 168. Spektroelektrochemische Messung der zweiten Oxidation von $\mathbf{8a}$.

Die erste angelegte Spannung von 0.8 V stellt den Endpunkt der ersten spektroelektrochemischen Messung dar. Das Halten der Spannung für länger als zwei Minuten führte bereits im geringen Maße zur Weiteroxidation zum Dikation. Eine Erhöhung der Spannung um 0.1 V hat eine substantielle Oxidation von $\mathbf{8a}^+$ zu $\mathbf{8a}^{2+}$ zur Folge und damit auch eine signifikante Änderung des UV/Vis-Spektrums. Bei einer Spannung von 1.3 und 1.4 V ist

die Oxidation zum Dikation schließlich vollständig abgeschlossen und das abgebildete Spektrum wird nur von $8a^{2+}$ hervorgerufen. Das Emissionsmaximum der längstwelligsten Absorptionsbande verschiebt sich leicht hypsochrom zu einer Wellenlänge von 672 nm und die dazugehörige Absorption steigt ebenfalls leicht an. Bei einer Wellenlänge von 526 und 494 nm entstehen zwei neue Absorptionsbanden während die Absorptionsbande bei 382 nm verschwindet. Eine scharfe Absorptionsbande mit hoher Intensität, die aus der Verschmelzung zweier benachbarter Banden entsteht, ist bei einer Wellenlänge von 346 nm zu sehen. Die nächste markante neue Bande von $8a^{2+}$ liegt im Spektrum bei 272 nm. Im kurzwelligen Bereich sind wie bei $8a^+$ zwei benachbarte Banden bei einer ähnlichen Wellenlänge von 233 und 227 nm zu finden. Im Gegensatz zum UV/Vis-Spektrum von $8a^+$ ist die Absorption dieser Banden sichtbar geringer. Wie zuvor bei der Oxidation der neutralen Verbindung sind auch hier isosbestische Punkte beim Vergleich der Spektren zu erkennen. Die fünf isosbestischen Punkte weisen erneut auf eine zwischenstufenlose Oxidationsreaktion hin.

Für eine Demonstration der Reversibilität beider Oxidationsprozesse wurden spektroelektrochemische Messungen für die Rückreduktionen durchgeführt (Abbildung 169/170).

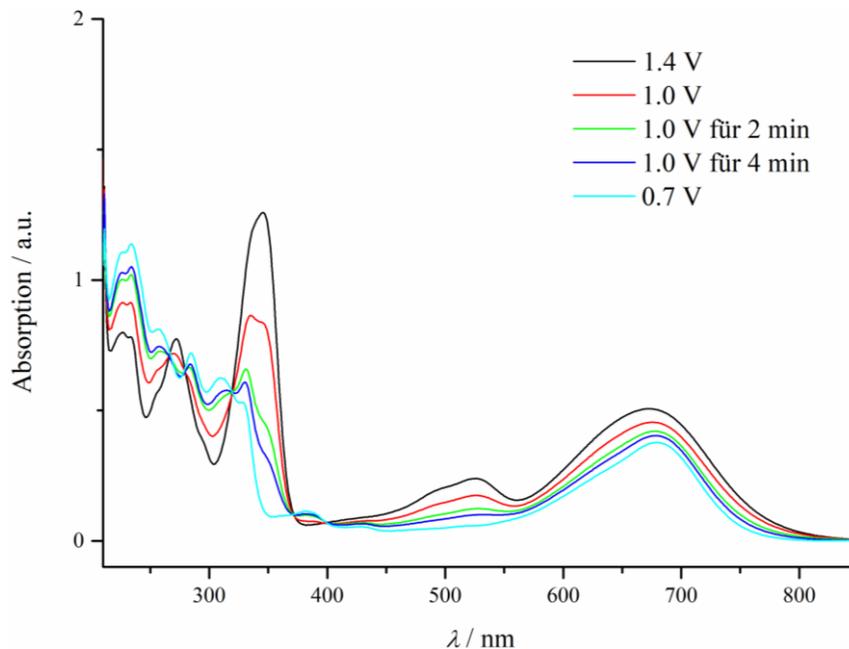


Abbildung 169. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von $8a^{2+}$ zu $8a^+$.

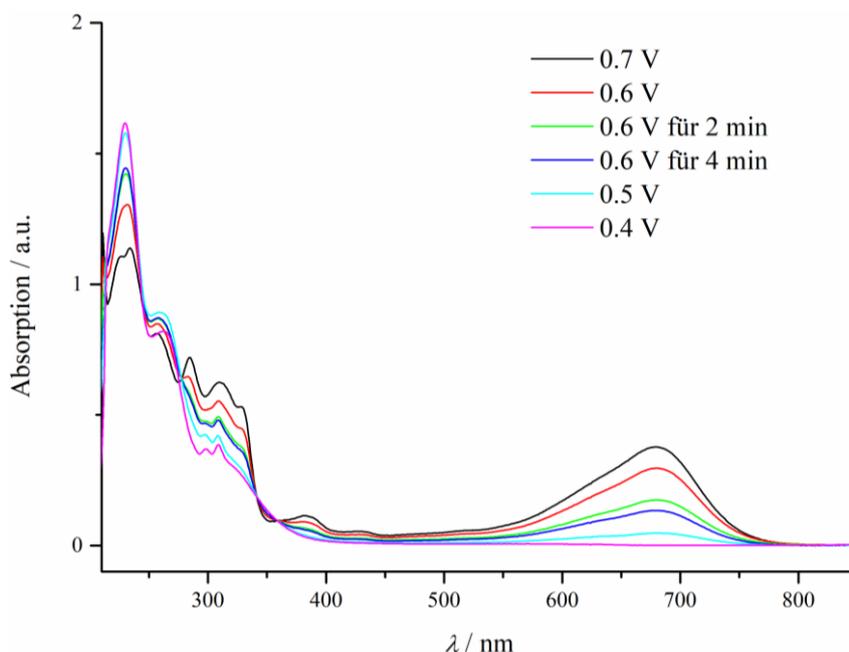


Abbildung 170. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von **8a**⁺ zu **8a**.

Beide Messreihen zeigen, dass die Rückreduktionen über den gleichen mechanistischen Weg verlaufen wie die Oxidationen und dass die Ausgangsverbindung in voller Konzentration zurückgebildet werden kann.

Als nächstes wurde das *syn-syn* *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8m** spektroelektrochemisch vermessen, um den Einfluss einer sterisch anspruchsvollen Gruppe in dieser Position auf die spektroskopischen Eigenschaften des Radikals **8m**⁺ und des Dikations **8m**²⁺ zu evaluieren. Bei dieser Messreihe wurde jede Spannung, falls nicht anders erwähnt, für 2.5 Minuten konstant gehalten, bevor die nächste Spannung angelegt wurde. Darüber hinaus wurden die Spannungsschritte verringert, weil Verbindung **8m** deutlich rascher oxidiert wird als Verbindung **8a**. Aufgrund der erwarteten orthogonalen Ausrichtung des *N*-Arylsubstituenten zu der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinfläche, sollte der Einfluss des Substituenten eher gering sein. In der Tat zeigt die spektroelektrochemische Messreihe der ersten Oxidation von **8m** (Abbildung 171) ein ähnliches Bild wie die Messungen von **8a** (Tabelle 26). Die Absorptionsmaxima des Radikalkation **8m**⁺ liegen weitgehend bei vergleichbaren Wellenlängen wie die Absorptionsmaxima von **8a**⁺. Am auffälligsten ist die leichte bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums auf eine Wellenlänge von 691 nm. Bei diesem Derivat sind sechs isobestische Punkte zu verzeichnen, weil sich das UV/Vis-Spektrum der Ausgangsverbindung **8m** deutlich von dem Spektrum von **8a** unterscheidet.

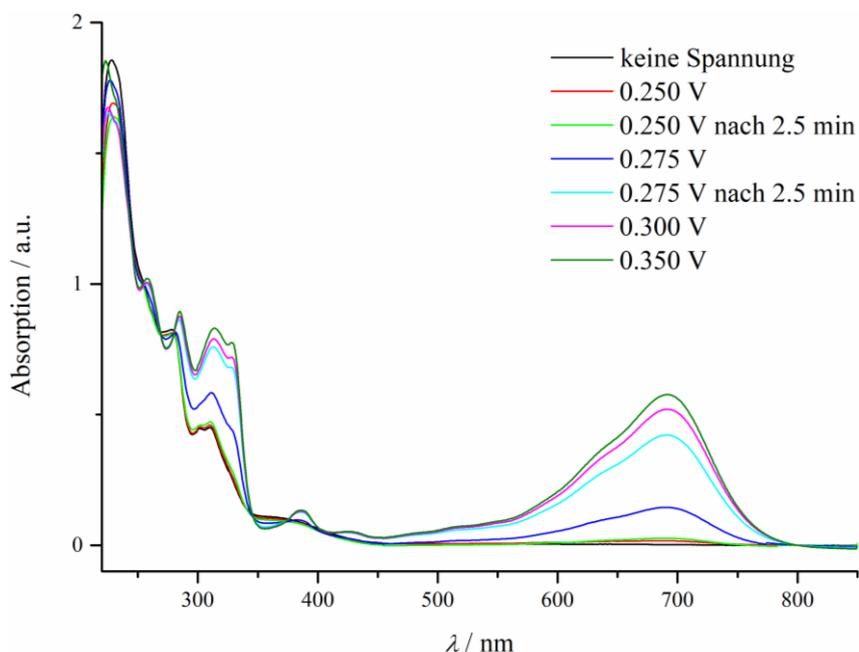


Abbildung 171. Spektroelektrochemische Messung der ersten Oxidation von **8m** zu **8m⁺**.

In der zweiten Messreihe wurde das Radikalkation **8m⁺** schrittweise zum Dikation **8m²⁺** oxidiert. Das aufgenommene UV/Vis-Spektrum von **8m²⁺** (Abbildung 172) gleicht dem Spektrum von **8a²⁺** in vielen Aspekten.

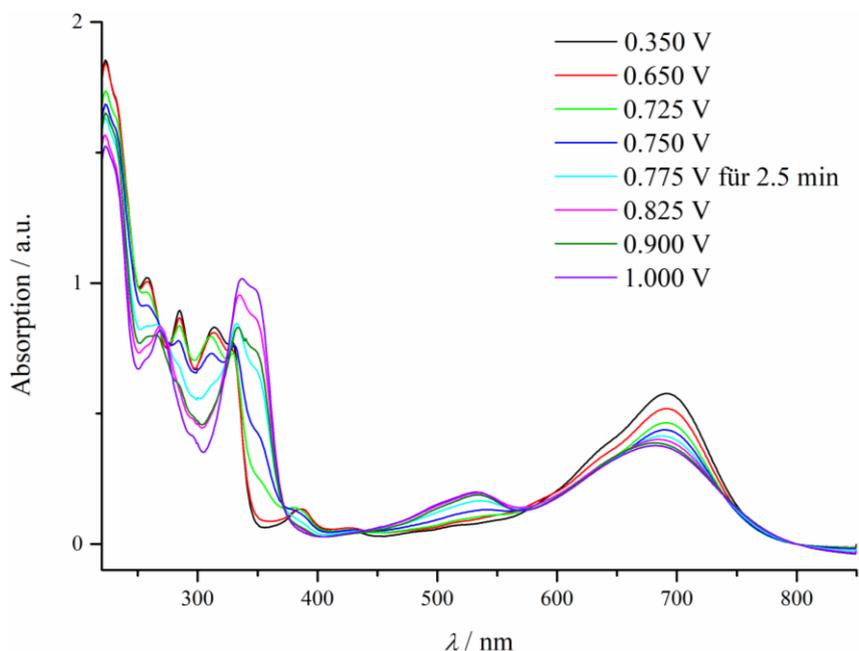


Abbildung 172. Spektroelektrochemische Messung der zweiten Oxidation von **8m**.

Die Absorptionsmaxima weichen bezüglich Intensität und ihre Lage im Spektrum nur wenig voneinander ab (Tabelle 26). So ist das längstwellige Absorptionsmaximum von **8m²⁺** im Vergleich zu **8a²⁺** erneut leicht bathochrom verschoben. Des Weiteren sind die bei **8a²⁺**

verschmolzenen Banden mit einem Maximum von 346 nm hier deutlicher als zwei getrennte Banden bei einer Wellenlänge von 347 und 337 nm zu erkennen. Dass es noch mehr feinere Unterschiede zwischen den Spektren von **8a**²⁺ und **8m**²⁺ gibt, ist vor allem an der etwas höheren Anzahl von sechs isosbestischen Punkten zu erkennen.

Bevor die Rückreduktion eingeleitet wurde, wurde die höchste Spannung von 1.0 V fünf Minuten lang gehalten. Über diesen Zeitraum blieb das UV/Vis-Spektrum stabil. Anschließend erfolgte die Rückreduktion zum Radikalkation **8m**⁺ (Abbildung 173) und dann zur Ausgangsverbindung **8m** (Abbildung 174). Das UV/Vis-Spektrum von **8m** nach der Rückreduktion ist überraschenderweise nicht dasselbe wie vor der Messung. Dabei ist beim direkten Vergleich der Spektren des Radikalkations vor der Oxidation zum Dikation (Abbildung 172) und nach der Rückreduktion (Abbildung 173) kein deutlicher Konzentrationsverlust durch Zersetzung sichtbar. Möglicherweise kann jedoch diese Beobachtung mit der Bevorzugung einer alternativen Konformation beim Faltungsprozess, der mit dem Übergang vom planaren Radikalkation zur neutralen Verbindung verbunden ist, erklärt werden. Wie bereits erwähnt konnten bei Verbindung **8m** im Kristall zwei Konformationen erkannt werden, welche sich primär durch die Orientierung des Chlorsubstituenten im Raum unterscheiden. Im Kristall ist hauptsächlich die Konformation vorzufinden, bei der der Chlorsubstituent in Richtung der Schwefelatome zeigt. Theoretische Rechnungen legen nahe, dass diese Konformation energetisch leicht ungünstiger ist. Bei der Reduktion von **8m**⁺ wird konsequenterweise das energetisch günstigere Konformer bevorzugt, welches ein unterschiedliches Absorptionsverhalten zeigt.

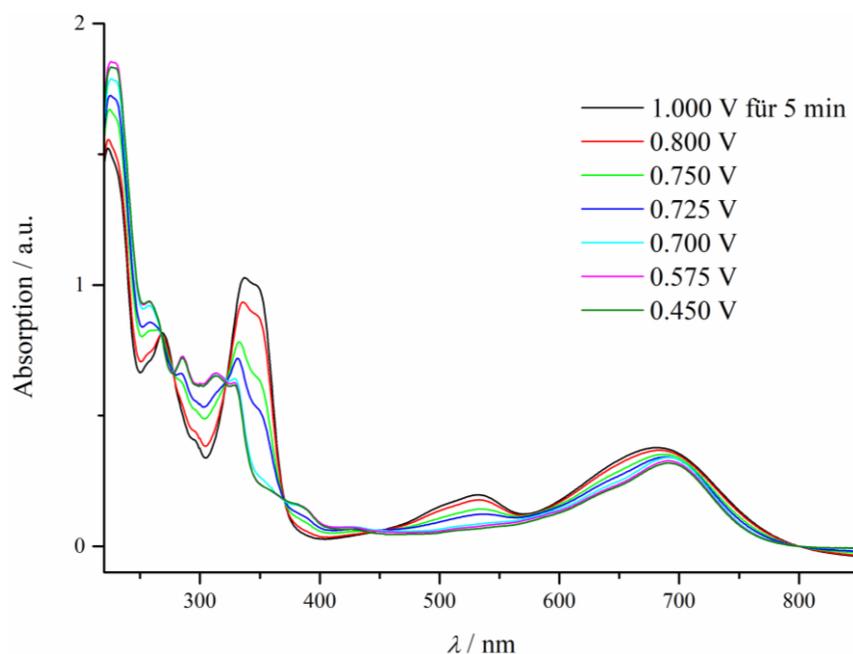


Abbildung 173. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von $8m^{2+}$ zu $8m^+$.

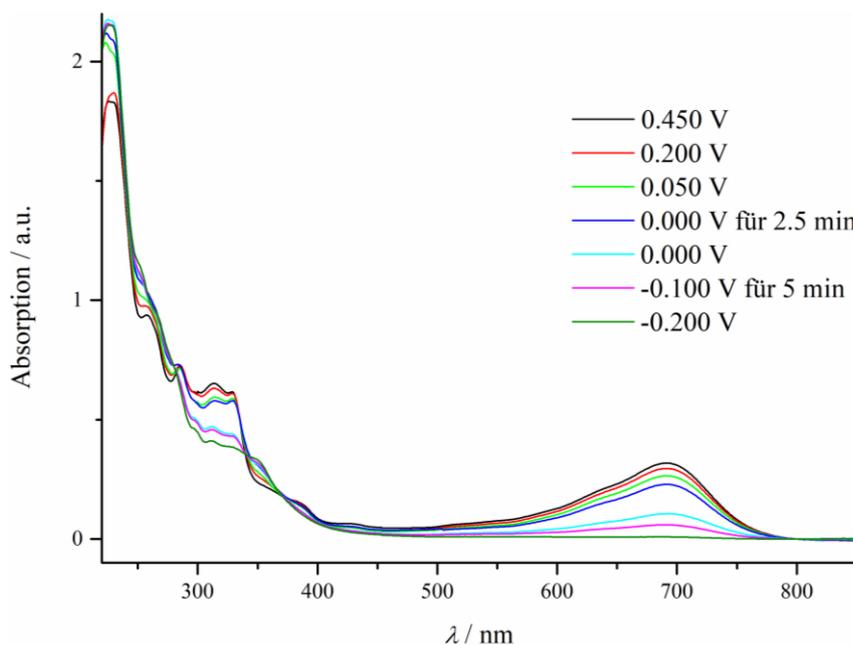


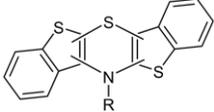
Abbildung 174. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von $8m^+$ zu $8m$.

Die spektroelektrochemischen Messungen vom *syn-anti* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **9a** offenbaren den großen Einfluss, den die unterschiedliche Verknüpfung eines anellierten Benzo[*b*]thiophens auf die elektronischen Eigenschaften der Oxidationsprodukte hat. Die bei der schrittweisen Oxidation von **9a** zum Radikalkation **9a⁺** aufgenommenen UV/Vis-Spektren (Abbildung 175) zeigen drei isosbestische Punkte, was erneut auf eine zwischenstufenlose Umwandlung hinweist. Die

3. Allgemeiner Teil

Absorptionsmaxima des nach vollständiger Oxidation von **9a** zu **9a⁺** in der Diffusionsschicht um die Elektrode aufgenommenen UV/Vis-Spektrums des Radikalkations sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Tabelle 27. Daten der spektroelektrochemischen Messungen von **9a** und **20a**.

	Nr.	Absorptionsmaxima λ_{max} / nm	Isosbestische Punkte / nm
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a	235, 262, 311	
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a⁺	228, 262, 285, 328, 360 (Schulter), 377, 398, 566 (Schulter), 617 (Schulter), 694	9a → 9a⁺ : 271, 317, 351
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	9a²⁺	224, 253, 324, 349 (Schulter), 595	9a⁺ → 9a²⁺ : 249, 303, 368, 418, 649, 763
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a	236, 268, 320, 423	
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a⁺	229, 259, 276, 293, 308, 318, 369, 490, 502, 534, 717	20a → 20a⁺ : 255, 264, 275, 326, 361, 374, 459
R = <i>p</i> -FC ₆ H ₄	20a²⁺	223, 255, 271, 337, 561, 657	20a⁺ → 20a²⁺ : 316, 444, 542, 697

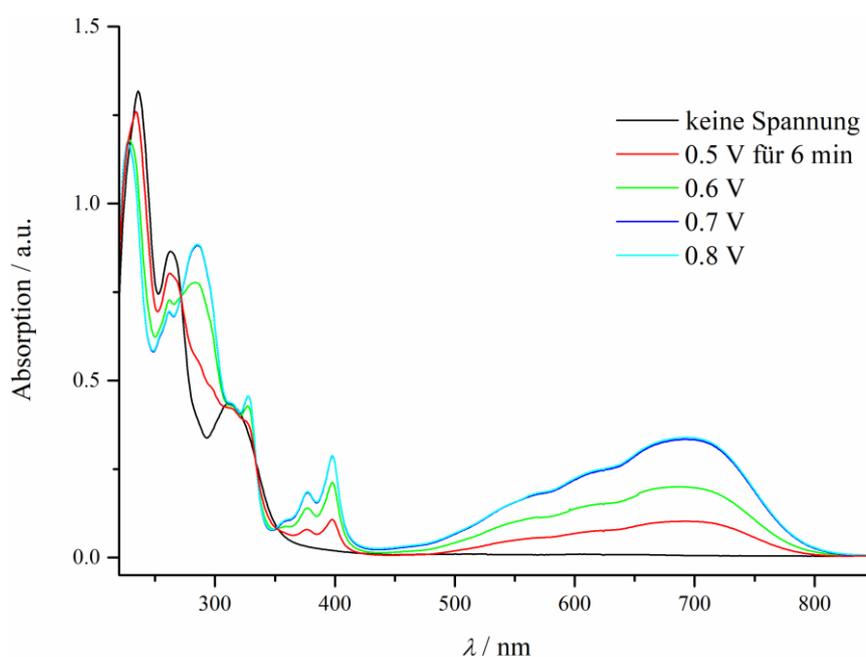


Abbildung 175. Spektroelektrochemische Messung der ersten Oxidation von **9a** zu **9a⁺**.

Im UV/Vis-Spektrum des Radikalkations **9a⁺** ist eine sehr breite Absorptionsbande, die sich über eine Wellenlänge von ca. 450 bis 850 nm erstreckt, zu sehen. Diese setzt sich aus einem Absorptionsmaximum bei 694 nm und zwei Schultern bei 617 und 566 nm zusammen. Es folgen zwei charakteristische Absorptionsmaxima bei 398 und 377 nm mit einer Schulter bei 360 nm sowie eine Spitze bei 328 nm. Im kurzwelligen Bereich des Spektrums sind drei weitere Absorptionsmaxima bei 285, 262 und 228 nm zu erkennen.

Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung wird das Radikalkation $9a^+$ sukzessiv zum entsprechenden Dikation $9a^{2+}$ weiteroxidiert. Die in Abbildung 176 gezeigten UV/Vis-Spektren geben diesen Prozess wieder. Die längstwellige Absorptionsbande nimmt dabei in ihrer Intensität ab, während gleichzeitig die beiden Schultern zu einem Absorptionsmaximum bei 595 nm fusionieren. Die beiden Absorptionsmaxima bei 398 und 377 nm verschwinden vollständig. Im Gegensatz dazu bildet sich aus der vorher kleinen Spitze bei 328 nm eine ausgeprägte Absorptionsbande mit einem Maximum bei 324 nm. Des Weiteren verschwindet die Bande bei 285 nm. Die letzten beiden Absorptionsmaxima des Dikations $9a^{2+}$ liegen bei 253 und 224 nm.

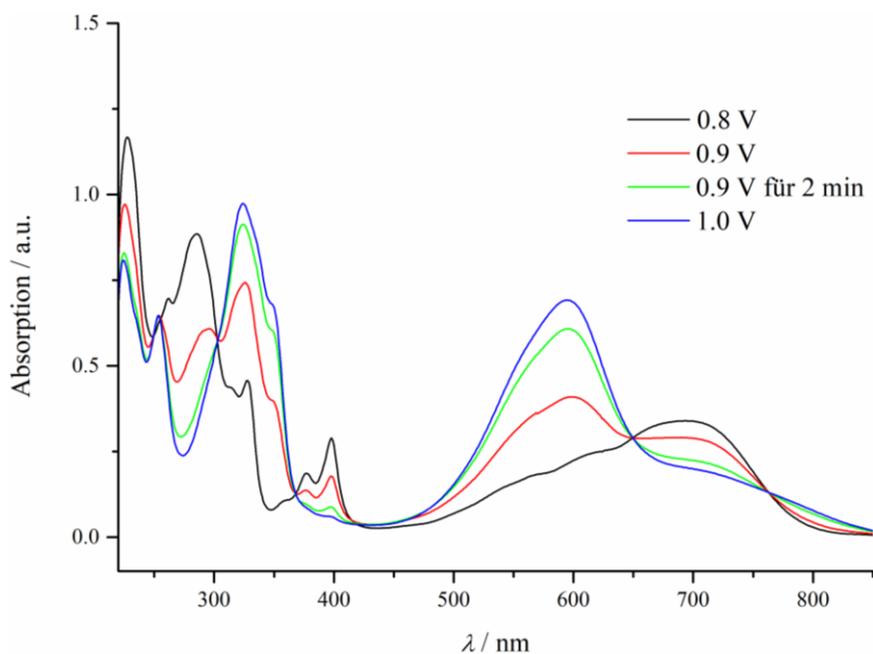


Abbildung 176. Spektroelektrochemische Messung der zweiten Oxidation von $9a$.

Wenn die Spannung wie in Abbildung 177 zu sehen bis auf 1.2 V erhöht wird, dann kommt es zu einer weiteren Veränderung des UV/Vis-Spektrums. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Spannung bei dieser Messreihe noch bis auf 1.4 V erhöht wurde und dann in 0.1 V Schritte wieder reduziert wurde. Zur Veranschaulichung wurde jedoch die Anzahl der gezeigten Schritte der besseren Übersichtlichkeit halber reduziert. Das gezeigte UV/Vis-Spektrum bei 1.0 V ähnelt dabei stark dem Spektrum bei 0.9 V der zweiten Oxidation (Abbildung 176). Das könnte bedeuten, dass sich bei dieser Reaktion zum Teil wieder das Radikalkation gebildet hat. Die beiden Abbildungen 178 und 179 werden zeigen, dass bei der Rückreduktion zwar wieder Verbindung $9a$ erfolgreich zurückgewonnen wurde, aber auch, dass ein eindeutiger Konzentrationsverlust erfolgte. Letzteres wird bei einem Vergleich der

Absorption von **9a** vor der ersten Oxidation (Abbildung 175) und nach der zweiten Reduktion (Abbildung 179) deutlich. Bei den langanhaltend hohen Spannungen dieses Experiments und damit einhergehender langer Verweildauer von mindestens 42 Minuten im Zustand des Dikations kam es demnach zu einer irreversiblen Folgereaktion des Dikations. Da die cyclovoltammetrischen Messungen üblicherweise mit Vorschubgeschwindigkeiten über 10 mV/s durchgeführt werden und damit in einer anderen Zeitdimension liegen, ist eine solch langsame Folgereaktion dort nicht nachweisbar.

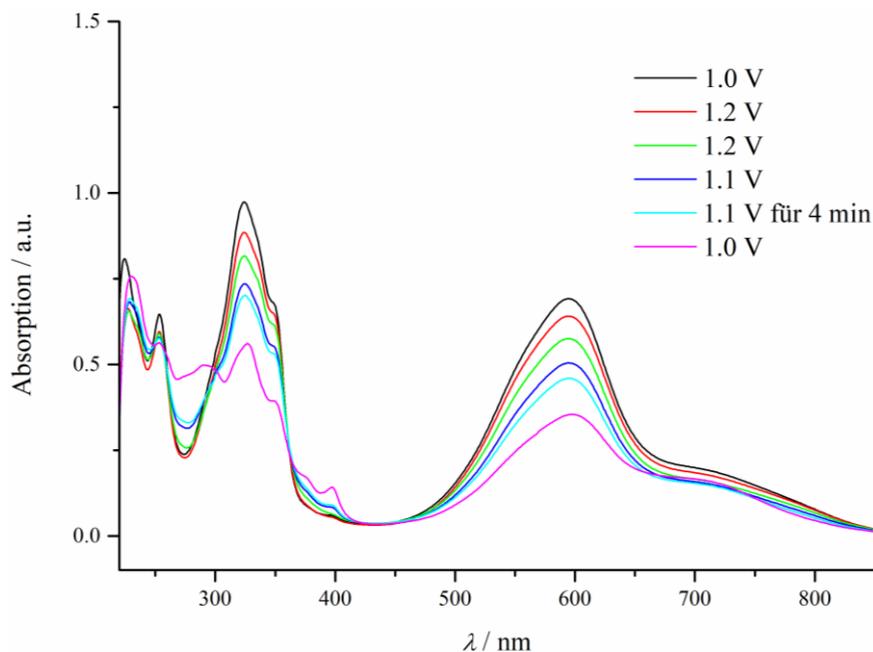


Abbildung 177. Folgereaktion von **9a**²⁺.

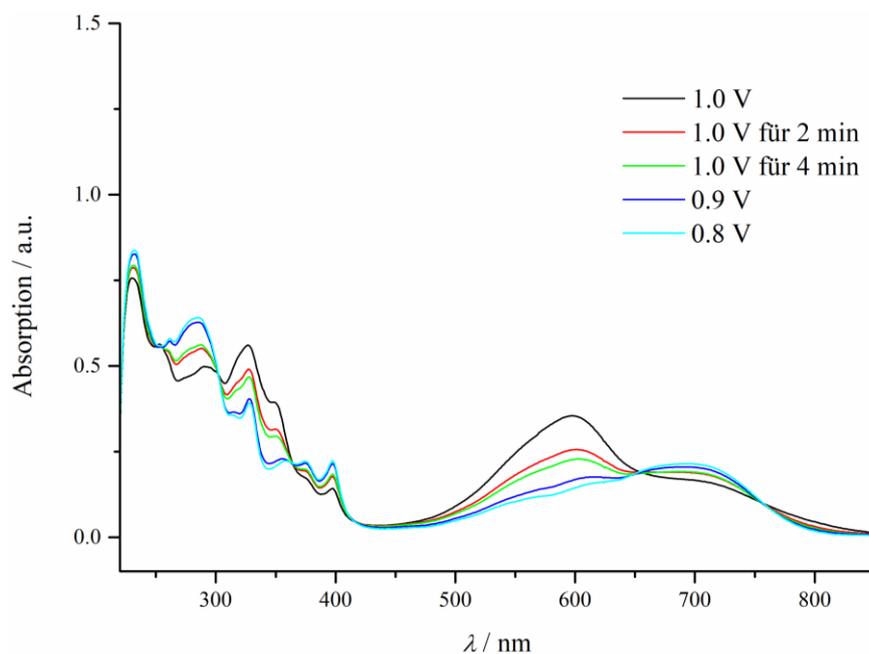


Abbildung 178. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von **9a**²⁺ zu **9a**⁺.

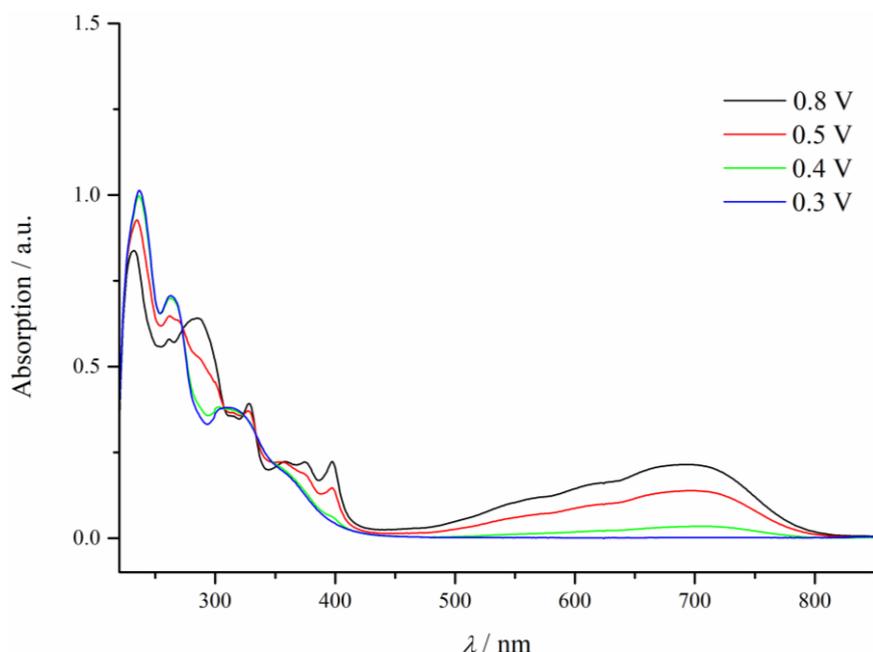


Abbildung 179. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von $9a^+$ zu $9a$.

Die spektroelektrochemische Messreihe der ersten Oxidation des *anti-anti* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins ($20a$) ist in Abbildung 180 gezeigt.

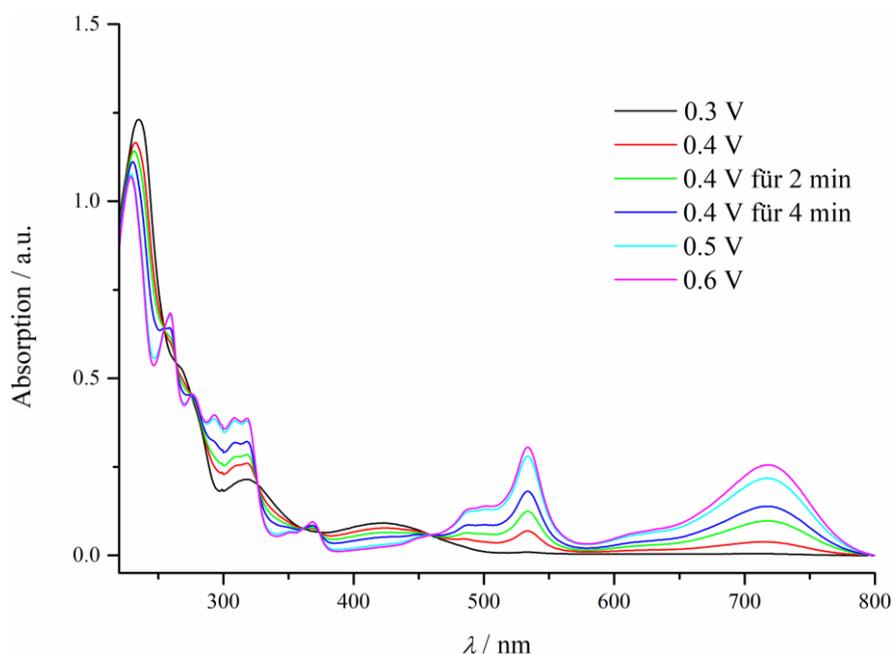


Abbildung 180. Spektroelektrochemische Messung der ersten Oxidation von $20a$ zu $20a^+$.

Der Oxidationsprozess von $20a$ ist wie zuvor bereits bei den beiden anderen Regioisomeren des *N*-Arylbis[1]benzothieno[1,4]thiazins, aufgrund der zahlreichen isosbestischen Punkte, eine Reaktion ohne Zwischenstufe. Das UV/Vis-Spektrum des Radikalkations $20a^+$ zeigt einige besondere Charakteristika und unterscheidet sich deutlich von den Spektren der beiden anderen Radikalkationen $8a^+$ und $9a^+$. Die längstwellige Absorptionsbande bei 717 nm ist im Vergleich

zu $9a^+$ noch stärker bathochrom verschoben. Bei einer Wellenlänge von 534 nm ist eine auffällige neue Absorptionsbande entstanden. In Nachbarschaft zu dieser Bande sind zwei weniger intensive Banden bei kürzeren Wellenlängen von 502 und 490 nm zu sehen. Eine neu entstandene Absorptionsbande mit geringer Intensität ist bei einer Wellenlänge von 369 nm zu finden. Es folgen weitere Absorptionsmaxima von $20a^+$ bei 318, 308, 293, 276, 259 und 229 nm.

Die spektroelektrochemische Messreihe der zweiten Oxidation von $20a$ ist in Abbildung 181 dargestellt. Bei der zunehmenden Oxidation des Radikalkations $20a^+$ zum Dikation $20a^{2+}$ sinkt unter anderem die Intensität der beiden markanten Absorptionsbanden bei 717 und 534 nm. Gleichzeitig bauen sich zwei neue Absorptionsbanden mit Maxima bei 657 und 561 nm auf. Eine weitere ebenfalls neue charakteristische Bande im UV/Vis-Spektrum von $20a^{2+}$ ist bei einer Wellenlänge von 337 nm zu finden. Des Weiteren ist im kurzwelligen Bereich des Spektrums eine Abnahme der Intensität der Absorptionsmaxima im Vergleich zu denen von $20a^+$ zu beobachten. Die übrigbleibenden Absorptionsmaxima des Dikations $20a^{2+}$ liegen bei den Wellenlängen 223, 255 und 271 nm.

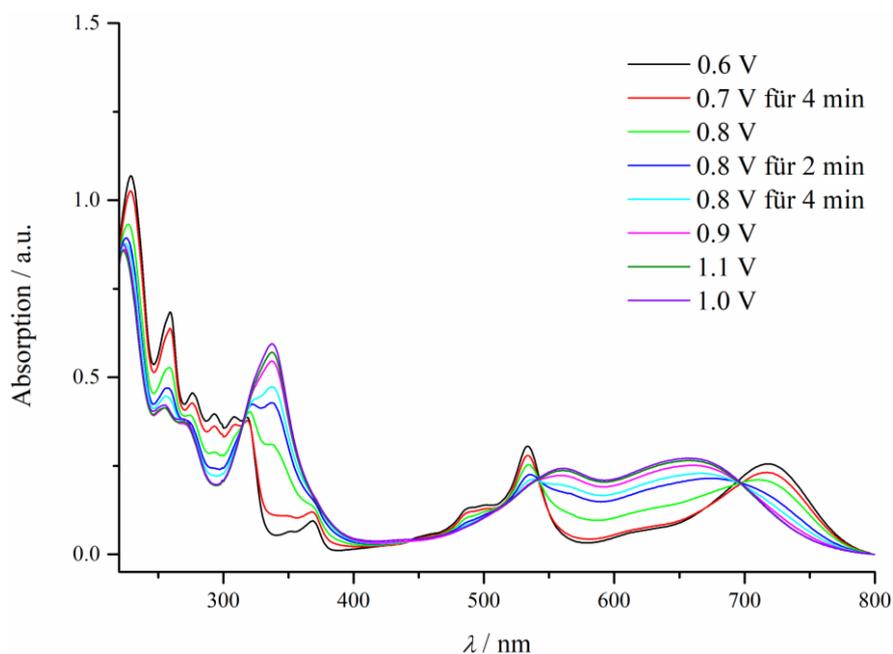


Abbildung 181. Spektroelektrochemische Messung der zweiten Oxidation von $20a$.

Nach der vollständigen Oxidation zum Dikation $20a^{2+}$ wird erneut die Rückreduktion zum Radikalkation $20a^+$ und dann zur Ausgangsverbindung $20a$ eingeleitet. Beim genauen Vergleich von Abbildung 182 und 183 kommt es bei der ersten Reduktion trotz starker Senkung der Spannung zu keiner vollständigen Umwandlung zurück zum Radikalkation. Dies lässt sich an der geringeren Absorption der Bande bei 534 nm festmachen. Dementsprechend lässt sich

auch durch weitere Verringerung der Spannung und damit einhergehender Reduktion des Radikalkations nicht das Ausgangsspektrum von **20a** generieren (Abbildung 183). Das UV/Vis-Spektrum nach Abschluss der Messung ähnelt nur in einigen Punkten dem Spektrum von **20a**, so bleibt erstaunlicherweise die Bande bei 360 nm bestehen. Grund hierfür ist eine Nebenreaktion bei der Reduktion des Dikations.

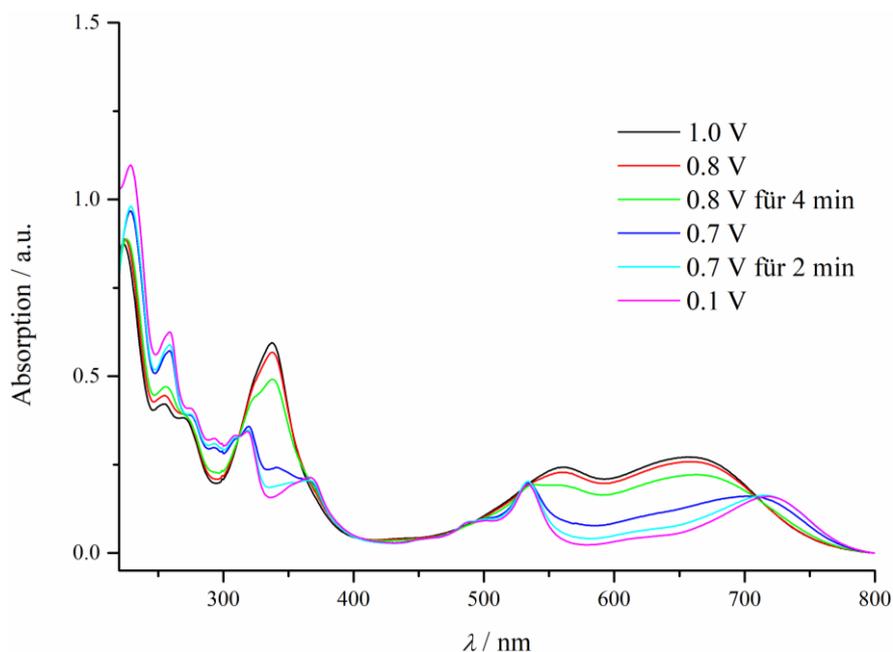


Abbildung 182. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von **20a²⁺** zu **20a⁺**.

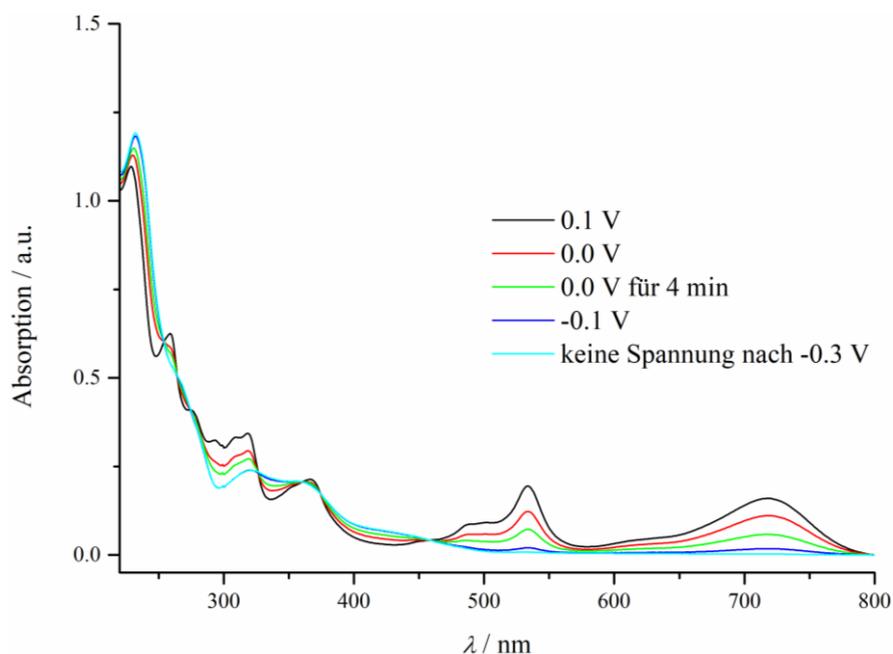


Abbildung 183. Spektroelektrochemische Messung der Rückreduktion von **20a⁺** zu **20a**.

Für ein besseres Verständnis darüber welche Übergänge an den zu sehenden Absorptionsbanden der Radikalkationen und Dikationen beteiligt sind, wurden

quantenchemische TD-DFT-Rechnungen durchgeführt. In Tabelle 28 sind die wichtigsten berechneten Übergänge und die dabei primär beteiligten Orbitale den gemessenen Absorptionsmaxima zugeordnet. Als Grundlage dieser Berechnungen dienten die zuvor optimierten Geometrien der entsprechenden Radikal- und Dikationen. Diese Minimumstrukturen weisen ohne Ausnahme sowohl bei Radikal- als auch bei Dikationen ein vollständig planares Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüst auf. Die Fläche des *N*-Arylrings steht jeweils exakt orthogonal zu der Fläche des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazingerüsts. Für die TD-DFT-Rechnungen wurde das UB3LYP-Funktional verwendet. Das bedeutet, dass eine Spinpaarung verhindert wird. Als Konsequenz daraus besetzen die Elektronen nicht gemeinsam ein Orbital, sondern sie werden in ein A- und B-Orbital getrennt. Daher wird wie in Tabelle 28 zu sehen ist stets angegeben, ob das A- oder B-Orbital betroffen ist. Diese Separierung ist insbesondere für das Radikalkation wichtig. So besetzt zum Beispiel im Falle des Radikalkations **8a⁺** das einzelne Elektron des Radikals das Orbital 104A. Der intensive Übergang bei 665 nm erfolgt aber unter Beteiligung der Orbitale 103B und 104B. Daraus wird deutlich, dass diese Unterscheidung für eine präzise Beschreibung unumgänglich ist. Des Weiteren soll erwähnt werden, dass die TD-DFT-Rechnungen der Dikationen im energetisch günstigeren Singulett-Zustand durchgeführt wurden.

Tabelle 28. Berechnung der elektronischen Übergänge der Radikalkationen und Dikationen der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **8a**, **8m**, **9a** und **20a** mittels TD-DFT (UB3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH₂Cl₂), 50 berechnete Zustände).

Nr.	angeregter Zustand	$\lambda_{\text{sim}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{exp}} / \text{nm}$	Dominanter Orbitalbeitrag (Anteil / %)	Oszillatorstärke <i>f</i>
8a⁺	2	665	680	103B → 104B (100)	0.191
	8	398	382	103B → 105B (33)	0.026
	21	301	311	102B → 105B (60)	0.412
	22	300	311	103B → 105B (43)	0.111
8a²⁺	4	736	672	103A/B → 104A/B (92)	0.226
	9	563	526	100A/B → 104A/B (82)	0.138
	11	517	526	99A/B → 104A/B (91)	0.078
	23	325	346	102A/B → 105A/B (91)	0.578
8m⁺	2	677	691	107B → 108B (100)	0.185
	8	398	386	107B → 109B (34)	0.025
	21	301	314	106B → 109B (60)	0.410
	22	300	314	107B → 109B (43)	0.106
8m²⁺	4	758	682	107A/B → 108A/B (85)	0.172
	9	564	532	104A/B → 108A/B (84)	0.188
	11	532	532	103A/B → 108A/B (97)	0.022
	25	326	337	106A/B → 109A/B (94)	0.567

3. Allgemeiner Teil

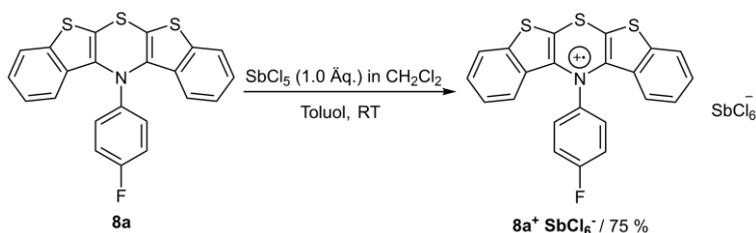
9a⁺	1	714	694	103B → 104B (97)	0.086
	2	617	617	102B → 104B (95)	0.156
	3	577	566	101B → 104B (94)	0.022
	4	496	Schulter	104A → 105A (93)	0.010
	7	398	398	98B → 104B (57)	0.022
	8	391	377	98B → 104B (35)	0.026
	19	304	328	103A → 105A (26)	0.102
	23	286	285	102B → 105B (41)	0.441
9a²⁺	3	817	breite Bande 650-850	103A/B → 104A/B (78)	0.063
	7	617	595	102A/B → 104A/B (64)	0.354
	19	335	349	103A/B → 105A/B (100)	0.135
	24	311	324	102A/B → 105A/B (100)	0.704
20a⁺	1	701	717	103B → 104B (98)	0.154
	3	538	534	101B → 104B (100)	0.111
	4	488	490	104A → 105A (97)	0.077
	22	298	318	104A → 110A (50)	0.156
	23	292	308	103A → 105A (29)	0.111
	24	292	293	102B → 105B (38)	0.215
20a²⁺	3	782	-	102A/B → 104A/B (100)	0.003
	4	747	657	103A/B → 104A/B (83)	0.163
	9	579	561	101A/B → 104A/B (84)	0.363
	20	328	337	103A/B → 105A/B (100)	0.128
	23	317	337	102A/B → 105A/B (100)	0.490

Die berechneten elektronischen Übergänge in die angeregten Zustände geben die gemessenen experimentellen Absorptionsmaxima generell befriedigend wieder. Die Übereinstimmung des längstwelligsten Absorptionsmaximums mit dem berechneten passenden Übergang ist für die Radikalkationen von **8a** und **8m** besser als für die entsprechenden Dikationen. Dies gilt ebenfalls für die Verbindung **20a**. Die theoretische Rechnung gibt korrekterweise sowohl für das Radikal- als auch für das Dikation von **8m** einen dem Experiment entsprechenden jeweils stärker bathochrom verschobenen langwelligsten Übergang als bei **8a** wieder. Darüber hinaus spiegeln die Rechnungen sehr gut die durch die strukturellen Unterschiede der Regioisomere verursachten charakteristischen Verläufe der UV/Vis-Spektren der Radikalkationen wider. Für das Radikalkation des *syn-syn* Regioisomers **8a** wurde richtigerweise eine einzelne im Spektrum dominante Bande berechnet, während für das *syn-anti* Regioisomer **9a** mehrere Übergänge passend zu der stufenartigen Struktur der langwelligsten Absorptionsbande berechnet wurden. Im UV/Vis-Spektrum des Radikalkations von **20a** sind zwei markante Absorptionsbanden bei 717 und 534 nm zu sehen. Bei der theoretischen Rechnung werden damit übereinstimmend zwei Übergänge mit hoher Oszillatorstärke bei Wellenlängen von 701

und 538 nm ermittelt. Beim entsprechenden Dikation $20a^{2+}$ wird die nach Oxidation neu entstandene Bande bei 561 nm auch theoretisch gut bei einer Wellenlänge von 579 nm reproduziert. Lediglich bei der längerwelligen Bande wird eine bathochrome Verschiebung berechnet, während in der Realität bei der Oxidation des Radikalkations $20a^+$ zum Dikation $20a^{2+}$ die Bande einer hypsochromen Verschiebung unterliegt. Am besten gibt das theoretische Modell die Übergänge für das Dikation von $9a$ wieder. Es muss jedoch beachtet werden, dass bei den theoretischen Rechnungen konformationelle Freiheiten unberücksichtigt bleiben. Die durch die Drehung des *N*-Arylrings in Lösung entstehenden Rotamere zeigen durch den unterschiedlichen Grad an π - π -Wechselwirkungen veränderte spektroskopische Eigenschaften.

3.9.2. Synthese des Hexachlorantimonat(V)-Salzes des Radikalkations des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

Neben der elektrochemischen Erzeugung des Radikalkations wurde im Falle des *syn-syn* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazins **8a** zusätzlich eine chemische Oxidation durchgeführt. Die Erfahrungen bei der chemischen Oxidation von Dithieno[1,4]thiazin **5** (Kapitel 3.1.4.2.) konnten daher auf das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** übertragen werden. Dementsprechend konnte Verbindung **8a** mit dem Oxidationsmittel Antimon(V)pentachlorid in Toluol bei Raumtemperatur oxidiert werden (Schema 52).



Schema 52. Darstellung des Radikalkationsalzes **8a⁺ · SbCl₆⁻**.

Das entstehende Hexachlorantimonat(V)-Salz des Radikalkations **8a⁺** ist in Toluol nicht löslich und kann daher auf einfache Weise durch Filtration isoliert werden.

3.9.3. Spektroskopie des Radikalkations des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

Die erfolgreiche Darstellung des Radikalkationsalzes $\mathbf{8a}^+ \cdot \mathbf{SbCl}_6^-$ kann durch einen Vergleich des UV/Vis-Spektrums des Salzes mit einem UV/Vis-Spektrum der entsprechenden spektroelektrochemischen Messung bestätigt werden (Abbildung 184).

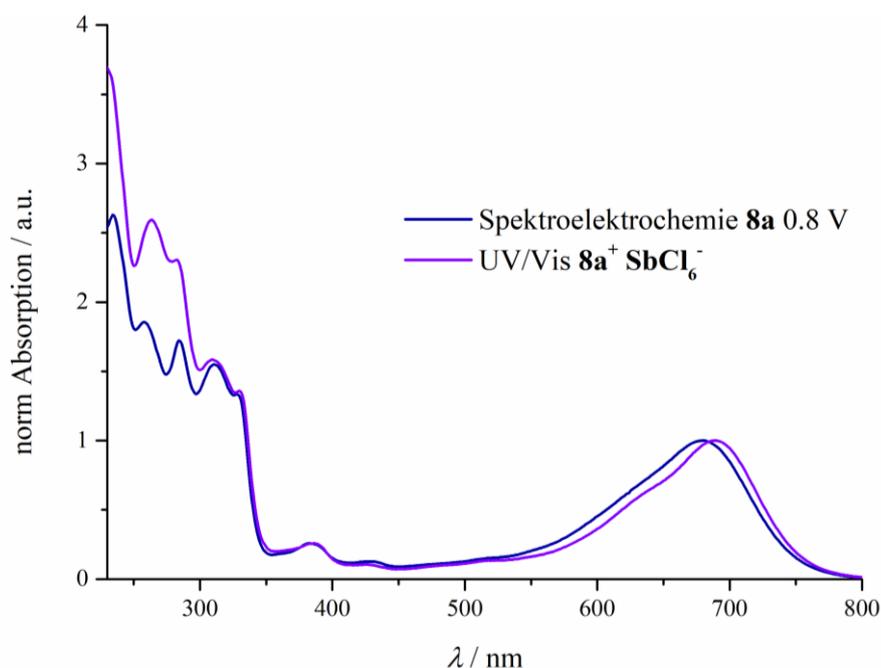


Abbildung 184. Vergleich des UV/Vis-Spektrums des isolierten Radikalkationsalzes von $\mathbf{8a}$ mit dem entsprechenden Spektrum der spektroelektrochemischen Messung (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).

Beide Absorptionsspektren gleichen sich in den meisten Punkten. Die leichte Abweichung der längstwelligen Absorptionsbande kann mit der gewählten Darstellungsform der x-Achse in Wellenlängen erklärt werden. Die Differenz der dazugehörigen Absorptionsmaxima beträgt in Wellenzahlen lediglich 171 cm^{-1} . Im kurzwelligen Bereich des UV/Vis-Spektrums sind Unterschiede in der Intensität der Absorptionsmaxima zu erkennen. Dies könnte zum einen an den unterschiedlichen Messbedingungen und zum anderen am Einfluss des Hexachlorantimonat(V)-Anions liegen.

Des Weiteren wurde das Radikalkationsalz $\mathbf{8a}^+ \cdot \mathbf{SbCl}_6^-$ mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Die ESR-Spektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Analyse von organischen Radikalen und ähnelt vom Prinzip der NMR-Spektroskopie.^[367] Sie gibt Hinweise auf die chemische Umgebung des ungepaarten Elektrons und kann eine mögliche Delokalisierung von diesem aufdecken. Für eine ausführliche Einführung in diese spektroskopische Methode wird an dieser Stelle auf die beiden Übersichtsartikel von Bär, veröffentlicht in *Chemie unserer Zeit*,

verwiesen.^[170-171] Das ESR-Spektrum von $8a^+ \cdot SbCl_6^-$ aufgenommen in Dichlormethan ist in Abbildung 185 gezeigt.

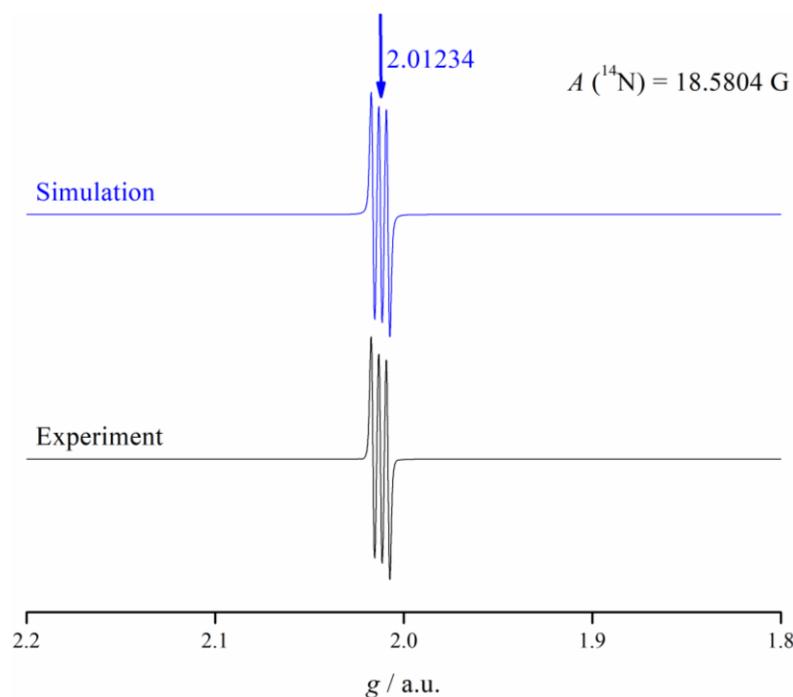


Abbildung 185. ESR-Spektrum von $8a^+ \cdot SbCl_6^-$ (aufgenommen in CH_2Cl_2 , RT).

Aus dem aufgenommenen ESR-Spektrum und der dazugehörigen Simulation dieses Spektrums lassen sich folgende drei Informationen gewinnen: die Höhe des g -Faktors, die Linienaufspaltung und damit einhergehend die Anzahl, Höhe und Herkunft der Hyperfeinkopplungskonstanten A . Der g -Faktor ist spezifisch für das untersuchte Radikal und kann als eine Art Fingerabdruck des Systems angesehen werden. Er ist vergleichbar mit der chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum. Das freie Elektron besitzt dabei einen g -Faktor von 2.0023. Alle bestimmten g -Faktoren der Radikale werden mit diesem Wert verglichen. Ein ungepaartes Elektron, welches nur auf Kohlenstoffatomen lokalisiert ist, besitzt dabei einen g -Faktor nahe dem des freien Elektrons. Für das Allylradikal ergibt sich zum Beispiel ein Wert für g von 2.0026. Wenn das ungepaarte Elektron teilweise oder ganz an einem Heteroatom lokalisiert ist, steigt der Wert für g deutlich an. So zeigen Nitroxid-Radikale wie TEMPO Werte im Bereich von 2.005 bis 2.009. Für das Radikalkation von $8a$ wurde ein hoher Wert für g von 2.01234 ermittelt. Daraus lässt sich bereits schließen, dass das ungepaarte Elektron primär auf Heteroatomen lokalisiert ist. Zum Vergleich ist dieser Wert beim Radikalkation von 5 mit 2.00737 noch deutlich geringer.

Im ESR-Spektrum von $8a^+ \cdot SbCl_6^-$ ist eine deutliche Hyperfeinstrukturaufspaltung des Signals zu erkennen. Eine solche Aufspaltung kommt durch die Kopplung des Elektronenspins mit dem

Kernspin der NMR-aktiven Kerne zu Stande. Die Anzahl der Linien N folgt dabei bei n äquivalenten Kernen des Kernspins I der Gleichung 20.

$$N = 2 n I + 1 \quad (\text{Gl. 20})$$

Bei zwei nicht äquivalenten Kernen mit unterschiedlichen Kernspins I_x und I_y gilt Gleichung 21.

$$N = (2 n_x I_x + 1)(2 n_y I_y + 1) \quad (\text{Gl. 21})$$

Die Intensität der Signale entspricht dabei einer Binomialverteilung gemäß des *Pascalschen* Dreiecks. Es sind nun klar drei Linien im ESR-Spektrum von $\mathbf{8a}^+ \cdot \mathbf{SbCl}_6^-$ zu erkennen. Diese Hyperfeinstrukturaufspaltung lässt sich am besten mit einer Hyperfeinkopplung zum Kernspin des ^{14}N -Kerns erläutern. Wird der Kernspin I des ^{14}N -Kerns von 1.0 in Gleichung 19 eingesetzt, dann wird eine passende Linienanzahl N von 3 errechnet. Die exzellente Übereinstimmung zwischen der unter dieser Annahme getätigten Simulation und dem gemessenen ESR-Spektrum bestätigt dies. Die dazugehörige Hyperfeinkopplungskonstante A der Kopplung zum ^{14}N -Kern beträgt 18.5804 G, was auf eine vergleichsweise starke Kopplung hinweist. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sich das ungepaarte Elektron primär am Stickstoffatom des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins aufhält. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Benzoteil des anellierten Benzo[*b*]thiophens ist offensichtlich zu gering um eine messbare Kopplung mit diesen Protonen zu ermöglichen. Um zu untersuchen, ob dieser Befund auch theoretisch durch quantenchemische Rechnungen wiedergegeben werden kann, wurde die Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons von $\mathbf{8a}^+$ berechnet (Abbildung 186).

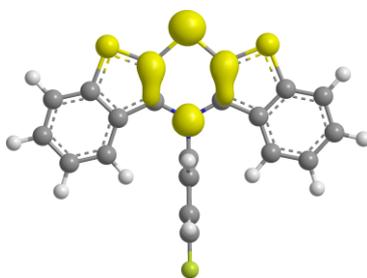


Abbildung 186. Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung von $\mathbf{8a}^+$ (UB3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH_2Cl_2), Isoflächenwert = **0.05** a.u.).

Wie zu sehen ist, verteilt sich die Spindichte des ungepaarten Elektrons beim gewählten Isoflächenwert nur über den 1,4-Thiazinring. Demzufolge kann das ungepaarte Elektron nur mit dem ^{14}N -Kern intensiv koppeln. Dies steht im Einklang mit den zuvor gezeigten Ergebnissen der ESR-Spektroskopie. Eine deutliche Senkung des Isoflächenwerts auf 0.02

offenbart jedoch dennoch eine geringe Spindichte auf den Positionen 1, 3, 9 und 11 des Systems (Abbildung 187).

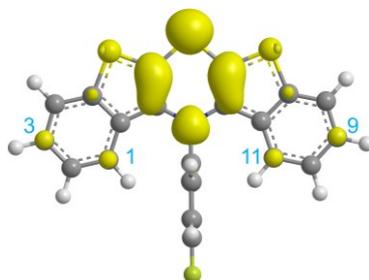


Abbildung 187. Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung von $8a^+$ (UB3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH_2Cl_2), Isoflächenwert = 0.02 a.u.).

An dieser Stelle stellte sich die Frage, ob die unterschiedliche Verknüpfung der Benzo[*b*]thiophenringe bei den beiden anderen Regioisomeren zu einer anderen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons führt. Aus diesem Grund wurde die Spindichteverteilung auch für die Radikalkationen $9a^+$ und $20a^+$ berechnet (Abbildungen 188 und 189)

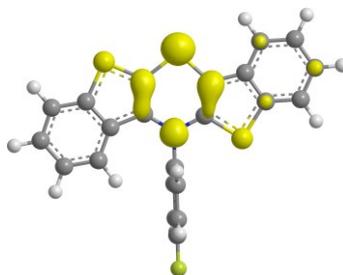


Abbildung 188. Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung von $9a^+$ (UB3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH_2Cl_2), Isoflächenwert = 0.05 a.u.).

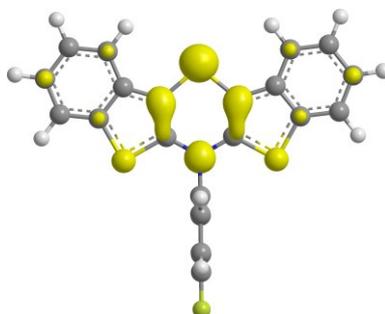
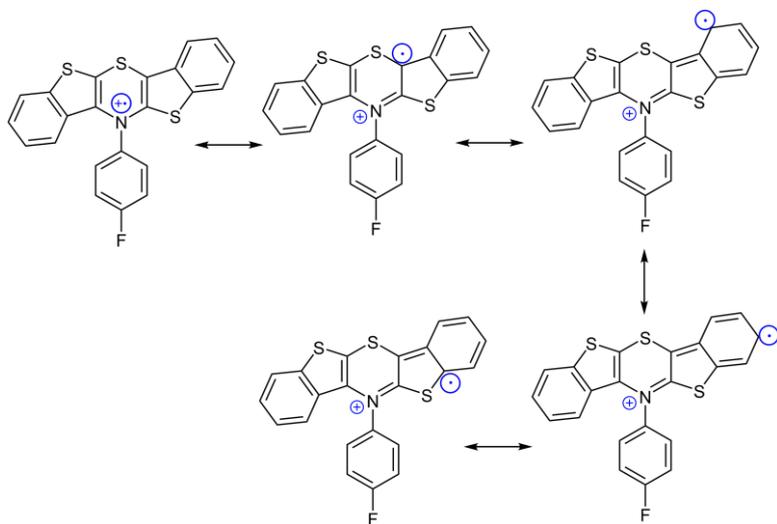


Abbildung 189. Quantenchemisch berechnete Spindichteverteilung von $20a^+$ (UB3LYP/6-311++G(d,p) IEFPCM (CH_2Cl_2), Isoflächenwert = 0.05 a.u.).

Anhand der berechneten Spindichteverteilung ist zu erkennen, dass eine *anti*-Stellung des anellierten Benzo[*b*]thiophens zu einer weiterreichenden Delokalisierung führt. Dies erscheint

logisch, wenn die möglichen mesomeren Grenzstrukturen von zum Beispiel **9a⁺** betrachtet werden (Schema 53).

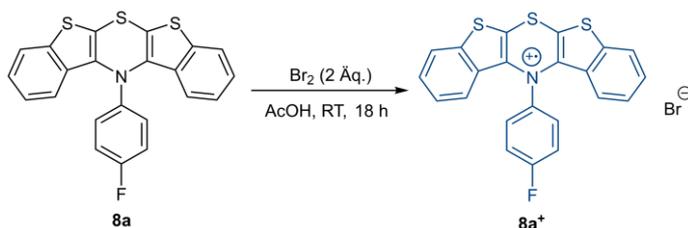


Schema 53. Ausgewählte mesomere Grenzstrukturen von **9a⁺**.

Die Kohlenstoffatome, an denen gemäß quantenchemischer Rechnung Spindichte des ungepaarten Elektrons lokalisiert ist, sind auch die Kohlenstoffatome, bei denen sich gemäß der mesomeren Grenzstrukturen das Radikalkation aufhalten kann. Als Konsequenz dieses Sachverhaltes sollten die Signale des ungepaarten Elektrons von **9a⁺** und **20a⁺** im ESR-Spektrum eine höhere Hyperfeinstrukturaufspaltung aufweisen. Das Radikalkation **9a⁺** sollte aufgrund der Kopplung des ungepaarten Elektrons zu zwei chemisch nicht äquivalenten Protonen und einem Stickstoffkern insgesamt 12 Linien aufweisen (Gl. 21). Für das Radikalkation **20a⁺** werden hingegen wegen der Kopplung zu jeweils zwei chemisch nicht äquivalenten Protonen und dem Stickstoffkern sogar insgesamt 27 Linien im ESR-Spektrum erwartet. Eine Synthese der entsprechenden Radikalkationsalze und eine Analyse mittels ESR-Spektroskopie könnte zeigen, ob die theoretischen Rechnungen eine korrekte Voraussage erlauben.

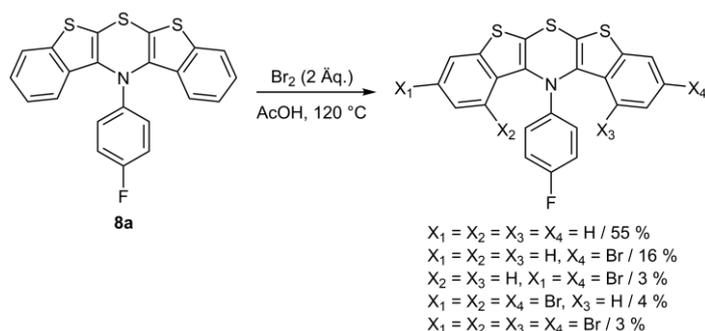
3.10. Bromierung des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Bromierung des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins angestrebt. Es wurden dazu Reaktionsbedingungen gewählt, die sich bereits bei *N*-hexylsubstituierten Phenothiazinen für die erfolgreiche zweifache Bromierung des Systems, bewährt haben.^[339, 368-369] Diese Bromierung des Phenothiazins mit elementarem Brom erfolgt dabei nicht über eine klassische elektrophile aromatische Substitution, sondern sie verläuft über die Bildung des Radikalkations des Phenothiazins.^[370-373] Brom fungiert dabei zunächst als Oxidationsmittel. Nach der Bildung des Radikalkations soll es mechanistisch gesehen zu einer Disproportionierung von selbigem zum entsprechenden Dikation und dem neutralen Phenothiazin kommen. Das Dikation soll anschließend mit einem Bromid zum entsprechend bromierten Phenothiazin reagieren. Andere Autoren sprechen von einer direkten Reaktion des Radikalkations ohne Umweg über das Dikation.^[370, 374] Wie in Schema 54 zu erkennen ist, konnte eine entsprechende Reaktion beim *syn-syn* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** zunächst nicht erreicht werden.



Schema 54. Bromierungsversuch bei Raumtemperatur.

Es konnte lediglich eindeutig die Bildung des Radikalkations **8a⁺** am blauen Farbumschlag bei Zugabe des elementaren Broms nachgewiesen werden. Das Radikalkation **8a⁺** reagierte, wie ein ¹⁹F-NMR-Spektrum nach Rückreduktion mit Natriumsulfit zeigen konnte, nicht. Im entsprechenden Spektrum konnte nur die Ausgangsverbindung **8a** nachgewiesen werden. Wird nun Bezug auf das im vorherigen Kapitel gezeigte ESR-Spektrum und die berechnete Spindichteverteilung genommen, dann wird klar, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikals am Benzoteil des Benzo[*b*]thiophens nur gering ist. Demzufolge sind Reaktionen, die ausgehend vom Radikal erfolgen, erschwert. Analog zu den Reaktionsbedingungen für die schwierigere vierfache Bromierung von alkylierten Phenothiazinen wurde daher die Reaktionssuspension zum Rückfluss erhitzt (Schema 55).^[370]



Schema 55. Bromierungsversuch bei 120 °C (^{19}F -NMR-Ausbeuten).

Als Resultat konnte unter diesen Reaktionsbedingungen ein teilweiser Umsatz mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie registriert werden. Dabei blieb ein Anteil am Gesamtintegral für das *syn-syn* *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **8a** von 55 % zurück. Es bildeten sich mehr als die maximal vier erwarteten bromierten Produkte. Demnach kam es auch zu ungewollten Nebenreaktionen. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte wie die MALDI-TOF-Massenspektrometrie zeigte eine Mischung aus einfach, zweifach, dreifach und vierfach bromiertem Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin isoliert werden. Die Anteile der vier bromierten Verbindungen am Gesamtintegral im ^{19}F -NMR-Spektrum wurden zu einem Gesamtumsatz durch Bromierung von 26 % zusammengerechnet. Die Positionen, an denen die Bromierung erwartet wird, entsprechen unter Berücksichtigung des Mechanismus den Positionen, an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am höchsten ist (Abbildung 187). Dabei sollten die sterisch weniger gehinderten Positionen 3 und 9 als erstes adressiert werden.

Die ausgewählten Reaktionsbedingungen führen weder zu einer sehr effektiven noch zu einer kontrollierten Bromierung des *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins. Daraus folgt, dass das Bromierungsreagenz gewechselt, oder die Bedingungen der Bromierung mit elementarem Brom angepasst werden müssen. In der Literatur wird zum Beispiel eine Verbesserung der Ausbeute bei der Darstellung von 1,3,7,9-Tetrabromphenothiazin beim Wechsel zu chlorierten Lösungsmitteln beschrieben.^[375] Neben der Optimierung der Bromierung des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins wäre auch die Bromierung einer der Vorstufen möglich, sodass das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin bereits bei seiner Bildung mit Bromatomen substituiert ist.

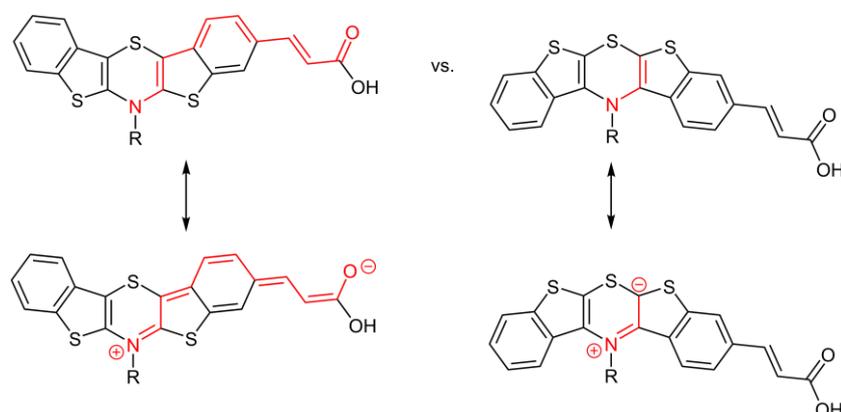
4. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es einen synthetischen Zugang zu den drei möglichen Regioisomeren der bisher nicht bekannten Heterozyklenklasse der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine erfolgreich zu etablieren. Als Hauptaugenmerk beim synthetischen Vorgehen galt die Gewinnung der Verbindungen in Form von Kristallen um zum einen eine einwandfreie spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen zu ermöglichen und zum anderen die für die potentielle Anwendung wichtigen Stapel-effekte im Festkörper zu analysieren. Die verfolgte Synthesestrategie ermöglichte es durch Variation des eingesetzten Anilins bei der *Buchwald-Hartwig*-Kupplung insgesamt 35 Derivate der drei Regioisomere zu synthetisieren. Darüber hinaus wurden 10 dieser Derivate kristallstrukturanalytisch untersucht.

Die Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften der drei Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins haben ergeben, dass das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin den anderen beiden Regioisomeren in vielerlei Hinsicht deutlich überlegen ist. So besitzt das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin das vergleichsweise niedrigste Oxidationspotential und das längstwelligste Absorptionsmaximum der drei Regioisomere, welches sich durch den geringsten HOMO-LUMO-Abstand ausdrückt. Darüber hinaus zeigen die *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine eine beachtliche Fluoreszenz in Lösung und im Feststoff.

Eine Betrachtung des Substituenteneffekts in *para*-Position des *N*-Phenylrestes auf das Oxidationspotential der drei Regioisomere zeigt einen starken Zusammenhang zwischen der energetisch bevorzugten Konformation und dem Einfluss des mesomeren und induktiven Effekts auf. So ist der Einfluss des *para*-Substituenten in der bevorzugten *intra*-Konformation des *anti-anti* Regioisomers deutlich geringer als der Einfluss des *para*-Substituenten bei den *syn-anti* und *syn-syn* Regioisomeren, welche bevorzugt in einer *extra*-Konformation vorliegen. Demzufolge können die elektronischen Eigenschaften des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins nur bedingt durch eine Modifikation am *N*-Phenylsubstituenten beeinflusst werden. Des Weiteren kann aus den berechneten Spindichten der Radikalkationen der *syn-anti* und *anti-anti* Regioisomere geschlossen werden (Abbildung 189), dass die *anti*-Verknüpfung des Benzo[*b*]thiophens auch bereits bei der Grundstruktur zu einer verbesserten Konjugation zwischen dem Stickstoffatom des Thiazins und dem anellierten Benzo[*b*]thiophen führt. Infolgedessen sollte die Einführung eines Akzeptors am Benzo[*b*]thiophen beim *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin die besten Ergebnisse hinsichtlich dieser Konjugation liefern.

Schema 56 zeigt anhand eines ausgewählten Beispiels diesen Effekt der Einführung eines Akzeptors am *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin.



Schema 56. Gegenüberstellung der Konjugationswege beim akzeptorsubstituierten *anti-anti* und *syn-syn* BBTT.

Ein Vergleich mit den entsprechend substituierten Phenothiazinen und Dithieno[1,4]thiazinen zeigt, dass das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin hinsichtlich seiner Emissionseffizienz besser als die beiden verwandten 1,4-Thiazine ist. Bezüglich der Höhe des Oxidationspotentials übertrifft das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin das Phenothiazin deutlich, verliert aber im direkten Vergleich mit dem elektronenreicheren Dithieno[1,4]thiazin. In Bezug auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums und dem dazugehörigen Extinktionskoeffizienten zeigen die *anti-anti* BBTTs einen deutlich stärkeren Farbstoffcharakter als vergleichbare Phenothiazine und Dithienothiazine.

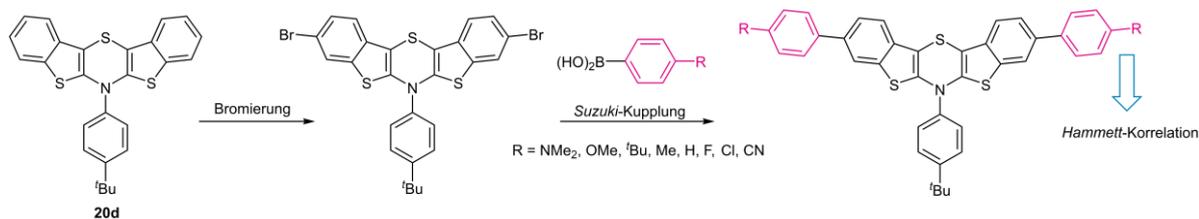
Die beiden anderen Regioisomere des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins, obgleich sie auf den ersten Blick die weniger attraktiven Vertreter ihrer Klasse darstellen, zeigen über ihre interessanten Eigenschaften wie beispielsweise die aggregationsinduzierte Emission gänzlich andere Anwendungspotentiale und sollten daher nicht außer Acht gelassen werden.

Im Hinblick auf eine Anwendbarkeit dieser neuen Molekülklasse in der Organischen Elektronik ist eine Weiterentwicklung dieses Systems unabdingbar. Die stärkste Basis dafür liefert wie bereits erwähnt aufgrund seiner Eigenschaften das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin. Im Unterschied zur bisherigen Betrachtung des Einzelmoleküls sind für die Anwendung als Material die Eigenschaften dieses Moleküls im Feststoffverband essentiell. Zudem spielt die Morphologie und die Packung der Moleküle im Feststoff eine wichtige Rolle für die Eigenschaften des Materials. Für die Anwendung in OFETs ist beispielsweise eine effiziente Lochbeweglichkeit im Material maßgeblich. Diese Lochbeweglichkeit wird durch die Stapelung der π -Systeme verbessert, daher sind attraktive π - π -Wechselwirkungen im Feststoff

von hoher Priorität. Anellierte 1,4-Thiazine neigen aufgrund ihrer gefalteten Schmetterlingsstruktur normalerweise nicht zu einer dicht gestapelten Anordnung der Moleküle durch π - π -Wechselwirkungen. Umso überraschender ist es, dass einige Derivate des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins im Kristall eine fast vollständig koplanare Anordnung der anellierten Benzo[*b*]thiophene aufweisen, was wie durch theoretische NICS-Berechnungen gezeigt wurde mit einer Antiaromatizität des 1,4-Thiazinrings verbunden ist. Außerdem konnten DFT-Rechnungen zeigen, dass mit der Planarisierung ein deutlicher Anstieg des HOMO-Energieniveaus verbunden ist. Demnach wären die planaren BBTTs im Feststoff noch leichter zu oxidieren als in Lösung. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen zeigen, dass die planaren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine sich deutlich übereinanderstapeln, wobei der Abstand der π -Systeme nach strenger kristallographischer Definition noch zu groß ist um von ausgeprägten π - π -Wechselwirkungen zu sprechen. Hieraus ergibt sich aber, dass das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin als erstes antiaromatisches S,N-Heteroacen bereits die Grundlagen für einen effizienten Lochleiter mit sich bringt und somit im Zentrum weiterer Forschungen zur Klasse der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine stehen sollte. Im Folgenden sollen zum einen auf Basis der Eigenschaften als Lochleiter und zum anderen zur Verbesserung der Emittereigenschaften Vorschläge für die Weiterentwicklung dieser Systeme präsentiert werden.

Die Optimierung des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins in Richtung einer möglichen Anwendung als Lochleiter setzt eine Veränderung der Anordnung der Moleküle im Kristall voraus. Dies kann durch attraktivere Wechselwirkung zwischen den Molekülen erreicht werden, um den Abstand der planaren Moleküle zwischen einander zu verringern. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde besteht ein kausaler Zusammenhang zwischen der Antiaromatizität (Planarität) und der Packung im Kristall. Da die *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine in Lösung offensichtlich nicht als Antiaromaten vorliegen, bedingt Letzteres wohl Ersteres. Eine Erweiterung des π -Systems könnte ein sinnvoller erster Schritt zur Stärkung der π - π -Wechselwirkungen sein. Dazu wird das *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin zunächst bromiert. Anschließend wird mittels geeigneter Kreuzkupplungsreaktion das System erweitert. Als erstes ist eine Erweiterung mit Phenylgruppen über eine *Suzuki*-Kupplung sinnvoll, dabei sollte eine Auswahl verschiedener substituierter Phenylboronsäuren eingesetzt werden (Schema 57). Dies würde eine Betrachtung des Substituenteneffekts nach *Hammett* ermöglichen.^[102]

4. Fazit und Ausblick



Scheme 57. Potentielle Erweiterung des *anti-anti* BBTTs mittels *Suzuki*-Kupplung.

Über die Einführung der Phenylgruppe kann zwar der Substituenteneffekt studiert werden, jedoch ist fraglich, ob eine gewollte Steigerung der π - π -Wechselwirkungen erreicht werden kann, weil die Phenylgruppe voraussichtlich aufgrund einer sterischen Hinderung der Wasserstoffatome nicht koplanar zum anellierten Benzo[*b*]thiophen orientiert sein wird.^[376] Daher stellt ein über die α -Position verknüpftes Thiophen oder eine über die 2-Position verknüpfte Pyridyl- oder Pyrimidylgruppe eine bessere Wahl dar, weil hierbei keine oder nur sehr geringe sterische Hinderung auftritt. Über das Thiophen würden sich nach *Urselmann* auch zwei Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine zu einem noch größeren planaren System verbrücken lassen.^[377] Bei der geplanten Erweiterung über das Benzo[*b*]thiophengerüst sollte auch die richtige Wahl des *N*-Substituenten beachtet werden. In dieser Arbeit wurde ein Fokus auf *N*-Arylsubstituenten gelegt, wodurch gezeigt wurde, dass ein mit *tert*-Butyl-Gruppe substituiertes oder ein unsubstituiertes Phenyl die Bildung von antiaromatischen Systemen im Kristall begünstigt und demnach die Moleküle **20d** und **20f** als Grundlage für die Erweiterung des Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins dienen sollten (Abbildung 190). Bei dieser Vorgehensweise ist es wichtig hochwertige Kristalle jeder neuen Spezies zu erzeugen um die Einflüsse der Substitution auf die Struktur und die Antiaromatizität zu verstehen und daraus Rückschlüsse auf das zukünftige Design schließen zu können.

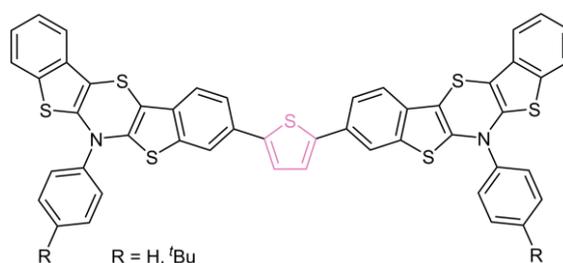


Abbildung 190. Thiophenverbrückte *anti-anti* *N*-Phenylbis[1]benzothieno[1,4]thiazine mit potentiell attraktiven π - π -Wechselwirkungen.

Ein anderer Ansatzpunkt der Weiterentwicklung stellt die Verbesserung der Eigenschaften als Emitter in den Vordergrund. Die bereits beachtliche Fluoreszenzquantenausbeute des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins von 20 % soll dazu gesteigert werden. Dabei kann auf den

breiten Fundus der in der Literatur beschriebenen Erfahrungen am Beispiel des Phenothiazins zurückgegriffen werden. *Bejan* konnte bereits für ein *N*-arylsubstituiertes Phenothiazin, welches mit einer Quantenausbeute Φ_F von 3.5 % eine eher bescheidene Fluoreszenz aufweist, zeigen, dass mit der richtigen Modifikation eine Fluoreszenzquantenausbeute von 71 % erzielt werden kann.^[90] Ein vergleichbares Ergebnis sollte bei der Umsetzung dieser Strategie am *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin erreicht werden können (Abbildung 191).

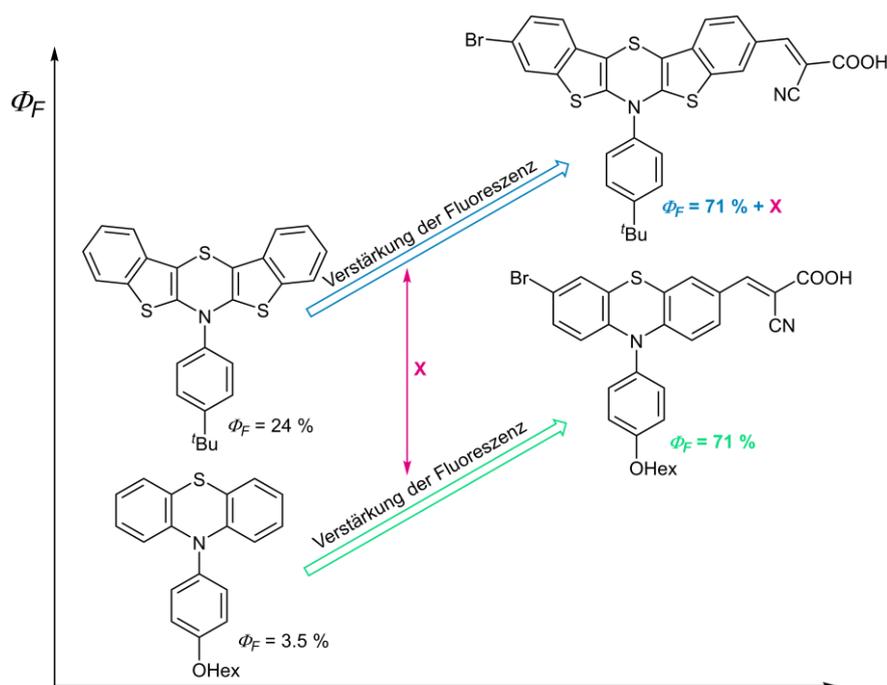


Abbildung 191. Potentielle Verstärkung der Fluoreszenz des *anti-anti* BBTTs mit dem Phenothiazin als Vorbild. Alternative Ansatzpunkte zur Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute des *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazins wie sie bereits in der Arbeitsgruppe von *Müller* am Beispiel des bromierten *N*-hexylsubstituierten Phenothiazins etabliert worden sind, können der Abbildung 192 entnommen werden.^[125, 322, 339, 342, 368-369, 378-383]

Eine dritte Möglichkeit zur Weiterentwicklung des *anti-anti* BBTTs wäre die Steigerung seiner Eigenschaften als Farbstoff zum Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Die bereits im Vergleich zum *N*-Phenylphenothiazin um ca. 7700 cm^{-1} verschobene längstwellige Absorptionsbande würde eine solide Basis zum Erreichen eines nach entsprechender Akzeptorfunktionalisierung noch weiter bathochrom verschobenen Absorptionsmaximums darstellen. Damit könnte ein noch größerer Teil des langwelligen Sonnenlichts nutzbar gemacht werden als es bislang bei entsprechenden auf Phenothiazin basierenden DSSCs möglich war. Die Funktionalisierung des BBTTs könnte angelehnt an der von *Meyer* für die Phenothiazine verfolgten Strategie erfolgen.^[37] Dabei sollten ausreichend Überlegungen getroffen werden,

4. Fazit und Ausblick

wie das Design des akzeptorsubstituierten BBTTs zu einer effektiven Löschung der für diese Anwendung ungewollten Fluoreszenz führen kann.

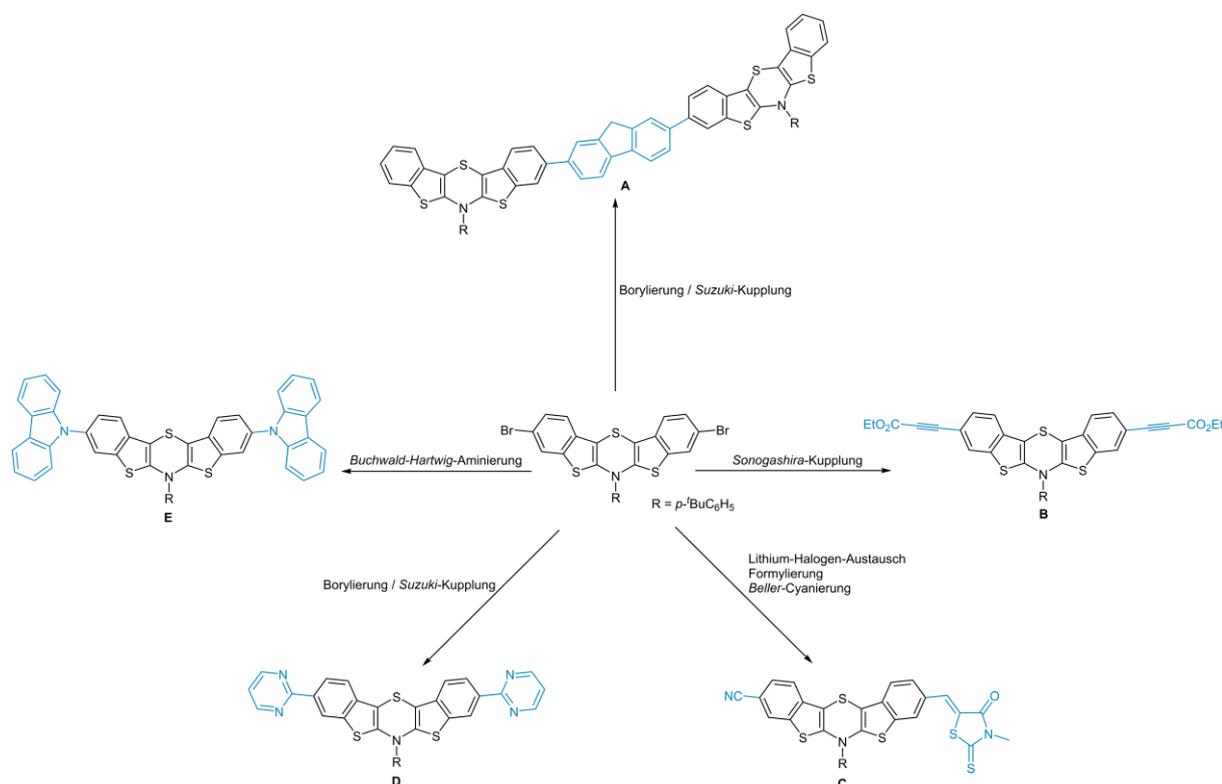


Abbildung 192. Eine Auswahl möglicher Erweiterungen des *anti-anti* BBTTs zur Verstärkung der Fluoreszenz.

Der erste Schritt für eine Erweiterung des *anti-anti* BBTTs ist die Bromierung. Daher kommt es synthesesstrategisch zu Überschneidungen zu den in Abbildung 191 gezeigten Molekülen und damit zu Synergieeffekten. Daher kann abschließend festgestellt werden, dass das Zielmolekül D (Abbildung 192) potentiell sowohl die Lochleitereigenschaften als auch die Emittereigenschaften verbessern kann und daher aus beiden Betrachtungswinkeln eine attraktive Zielstruktur darstellt.

Einen Hinweis zur Generierung einer neuen vielversprechenden Klasse von Molekülen, welche potentiell elektronenreicher als die Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine sind, wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durch Verbindung **19** gewonnen. Die Verschmelzung von dem Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin und dem Dithieno[1,4]thiazin hin zum [1]Benzothieno[1]thieno[1,4]thiazin (Abbildung 193) hätte den Vorteil, dass diese Verbindung neben der höheren Elektronendichte auch potentiell fluoreszent ist.

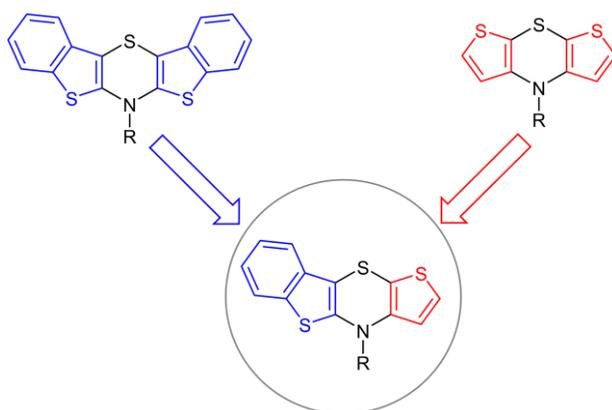


Abbildung 193. Die Fusion von *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin und *syn-syn* Dithieno[1,4]thiazin ergibt: [1]Benzothieno[1]thieno[1,4]thiazin.

Darüber hinaus wäre dieses System für die zuvor genannten Funktionalisierungen über das α -Kohlenstoffatom leichter zugänglich als das Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin. Im Vergleich zum Dithieno[1,4]thiazin ist eine selektive einmalige Funktionalisierung einfacher möglich.^[101] Auch eine schrittweise selektive Adressierung der anellierten Ringe ist durch die Asymmetrie der Verbindung gegeben.

Die wichtigste Fragestellung in Bezug auf die potentielle Darstellung eines [1]Benzothieno[1]thieno[1,4]thiazins ist die nach der Auswahl des Regioisomers aus den sechs möglichen Strukturen. Denn wie bereits bei den Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen gezeigt wurde, ist es essentiell sich frühzeitig mit den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auseinanderzusetzen. Demzufolge sollten quantenchemische Rechnungen der potentiellen Zielstrukturen als Grundlage für die Auswahl dienen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Angaben zu Versuchsbedingungen und Analytik

Die im Folgenden vorgestellten Synthesen wurden unter Verwendung von vorher ausgeheizten Glasgeräten und in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Dabei kam die Schlenk-Technik zum Einsatz. Tieftemperaturreaktionen wurden unter Zuhilfenahme der entsprechend benötigten Kühlbäder (Eiswasser für 0 °C und Isopropanol/Trockeneis für -78 °C) realisiert. Für Hochtemperaturreaktionen wurden Silikonölbäder (vorgeheizt) verwendet, deren Temperatur durch die Verwendung eines zugehörigen Kontaktthermometers kontrolliert wurde und so den jeweils angegebenen Reaktionstemperaturen entsprach. Bei der Umkristallisation wurde nach vollständiger Auflösung des zu reinigenden Rohproduktes das Heizen beendet und anschließend verblieb der Umkristallisationskolben im Silikonölbad eingetaucht und der Magnetührstab wurde, wenn möglich entfernt. Das langsame Abkühlen des Silikonöls (Metalltopf) über Nacht ermöglicht die Bildung qualitativ hochwertiger Kristalle, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die isolierten Produkte wurden vor der Bestimmung der Ausbeute im Vakuum (Öldrehschieberpumpe) getrocknet. Die isolierten Ausbeuten wurden im Falle von isomeren Gemischen nach der säulenchromatographischen Reinigung bestimmt. Beim Einsatz von selektiven Synthesebedingungen wurde für die Ausbeutenbestimmung generell die Masse an isolierten elementaranalysenreinen Kristalle nach Umkristallisation herangezogen. Die für die Synthesen und die Analytik benötigten trockenen Lösungsmittel wurden entweder der MB-SPS 800 Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma MBraun (Dichlormethan, THF, *n*-Pentan) entnommen oder nach Literaturvorschrift (Toluol, Xylol, Mesitylen, DMF) getrocknet. Die Lösungsmittel wurden anschließend über Molsieb mit der Porengröße 3 beziehungsweise 4 Å gelagert. Die kommerziell erworbenen Reagenzien und Katalysatoren wurden auf ihre Identität geprüft und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Als Bezugsquellen dienten die Firmen Merck KGaA, Grüssing, Carl Roth GmbH & Co. KG, Sigma Aldrich, Acros Organics, ABCR GmbH & Co. KG, Alfa Aesar und Deutero GmbH.

Der Erfolg einer Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie untersucht (Aluminiumfertigungsfolien mit Kieselgel 60 beschichtet und mit Fluoreszenzindikator behandelt, F254, Merck KGaA). Die Flecken wurden mithilfe einer handelsüblichen UV-Lampe (Modi λ_{254} und λ_{365}) sichtbar gemacht. Zudem konnten die Flecken der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten anellierten 1,4-Thiazine durch die Oxidation mit Ioddampf eindeutig markiert werden (*syn-syn* BBTT (dunkelblau), *syn-anti* BBTT (hellblau), *anti-anti* BBTT (rötlich) und *syn-syn* DTT (rötlich)). Für die chromatographische Reinigung der Rohprodukte wurden selbige an Celite® 545 (0.02 – 0.10 mm, Carl Roth GmbH & Co. KG) adsorbiert. Die präparative Flash-Säulenchromatographie wurde unter Einsatz von Kieselgel 60 (0.04 – 0.063 mm, Macherey-Nagel) als stationäre Phase und bei einem Druck von ca.

1 bar unter Verwendung von Stickstoff durchgeführt. Für die Flash-Säulenchromatographie der BBTTs und des DTT wurde Triethylamin bei der Konditionierung bzw. beim Chromatographieren zum Laufmittel hinzugefügt, um eine irreversible Adsorption der Produkte am Kieselgel zu verhindern. Als unpolarer Eluent wurde *n*-Hexan, Petrolether (Benzin Siedebereich = 60 – 80 °C) und Cyclohexan verwendet. Diese Lösungsmittel sind für die erfolgreiche säulenchromatographische Reinigung von selektiv synthetisierten BBTTs als gleichwertig zu betrachten. Für eine Trennung von *syn-syn* und *syn-anti* BBTTs eignet sich Cyclohexan aufgrund des im Vergleich zu *n*-Hexan und Petrolether größten Retentionsfaktorunterschiedes beider Isomere im Allgemeinen am besten.

^1H -, ^{19}F -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, 135-DEPT- und 2-dimensionale NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III 600, einem Bruker Avance DRX 500 oder einem Bruker Avance III 300 NMR-Spektrometer aufgenommen. Dafür wurden folgende deuterierte Lösungsmittel verwendet:

Aceton- d_6 ($(\text{CD}_2\text{H})(\text{CD}_3)\text{CO}$; ^1H δ 2.05, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 29.8),

CDCl_3 (CHCl_3 ; ^1H δ 7.26, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 77.0),

CD_2Cl_2 (CDHCl_2 ; ^1H δ 5.32, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 54.0) und

THF- d_8 ; ^1H δ 3.58, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ 67.6).

Die Signale der verbleibenden Protonen bzw. ^{13}C -Kerne dieser Lösungsmittel dienten dabei wie oben angegeben als interner Standard für das entsprechende NMR-Spektrum.

^{19}F -NMR-Spektren wurden in deuteriertem Toluol aufgenommen. Als interner Standard wurde dem Lösungsmittel 1,3,5-Trifluorbenzol (δ –107.6) hinzugefügt, welches vorher gegen Trichlorfluormethan (δ 0.0) in Toluol- d_8 referenziert wurde. Für jede Messung wurde eine Relaxationsverzögerungszeit d_1 von 10 s gewählt.

Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Dublett vom Dublett), m (Multipllett). Die Zuordnung von C_{quat} -, CH-, CH_2 - und CH_3 -Kernen basiert auf den Informationen der 135-DEPT-NMR-Spektren. In Fällen von geringer Löslichkeit der zu analysierenden Verbindung im gewählten deuterierten Lösungsmittel wurde Kohlenstoffdisulfid hinzugefügt. Da die eingesetzte Menge an Kohlenstoffdisulfid die chemische Verschiebung beeinflusst, wird das Mischungsverhältnis jeweils genau angegeben. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme des Programms Mestrenova 11.0.

Am Analytik-Zentrum (HHUCeMSA) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf wurden alle massenspektrometrischen Untersuchungen durchgeführt. EI-Massenspektren wurden auf einem Triple-Quadrupol Massenspektrometer TSQ 7000 (Finnigan MAT) gemessen. Hochaufgelöste ESI-Massenspektren wurden auf einem UHR-QTOF maXis 4G Gerät (Bruker Daltonics) aufgenommen. MALDI-TOF-Massenspektren wurden auf einem UltrafleXtreme Gerät (Bruker Daltonics) gemessen

und Gaschromatographie-Massenspektren wurden unter Verwendung eines Finnigan Trace DSQ Systems mit Finnigan Trace GC Ultra (Thermo Electron Corp.) erstellt.

IR-Spektren wurden auf einem Shimadzu IRAffinity-1 Apparat (ATR) aufgenommen (Wellenzahlbereich: 4000 – 600 cm^{-1}). Die Intensitäten der Absorptionsbanden werden mit s (stark), m (mittel), und w (schwach) angegeben.

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf auf einem 2400 CHNS/O Series II System (Perkin Elmer) aufgenommen.

Schmelzpunkte (unkorrigiert) und Zersetzungspunkte wurden mithilfe eines Büchi B545 Apparats bestimmt. Dabei befand sich die Probe stets in einer oben geöffneten Glaskapillare.

UV/Vis-Spektren wurden unter Verwendung hochreiner Lösungsmittel (Reinheitsgrad: HPLC oder UVASOL) bei Raumtemperatur auf einem UV/VIS/NIR Lambda 19 Spektrometer (Perkin Elmer) aufgenommen. Für die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten wurden fünf Absorptionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Auftragung Extinktion gegen Konzentration wurde gemäß des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes bei der gewählten Wellenlänge der Extinktionskoeffizient ermittelt.

Emissionsspektren in Lösung wurden bei Raumtemperatur auf einem LS55 Spektrometer (Perkin Elmer) aufgenommen. Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F wurden relativ zu einem Fluoreszenzstandard bestimmt (Coumarin 153 in Methanol, $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$, $\Phi_F = 0.45$). Die für die Relativmethode benötigten Flächen unterhalb der Emissionskurve wurden durch Integration mit dem Programm OriginPro 9.0G ermittelt.

Absolute Quantenausbeuten $\Phi_{F, \text{abs}}$ in Lösung und im Feststoff (Einkristall) wurden in freundlicher Zusammenarbeit mit Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH bestimmt. Dabei wurde ein Quantaaurus-QY Plus UV-NIR absolute PL quantum yield Spektrometer (Hamamatsu) verwendet.

Cyclovoltammogramme (EG&G Princeton Applied Research Model 263A Potentiostat, Software PowerSuite Revision 2.12.1.) wurden unter Argon-Atmosphäre in trockenem Dichlormethan bei Raumtemperatur in einer 4 mL Messzelle aufgenommen. Als Elektrolyt wurde Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorphosphat (0.1 M, 3 mL CH_2Cl_2) verwendet. Für jede redoxaktive Verbindung wurden Cyclovoltammogramme bei den Vorschubgeschwindigkeiten $v = 100, 250, 500$ und 1000 mV/s aufgenommen. Die Dreielektrodenanordnung setzt sich aus einer Arbeitselektrode mit einer 2 mm Platinscheibe, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einer Ag/AgCl (3.0 M NaCl-Lösung) Referenzelektrode zusammen. Als interner Redoxstandard wurde Decamethylferrocen zu jeder Messung hinzugefügt. Das Referenzpotential von Decamethylferrocen wurde vorab durch Messungen mit dem von der IUPAC^[2, 384] empfohlenen Redoxstandard Ferrocen bestimmt.^[122, 321] Dies ermöglicht es die Cyclovoltammogramme indirekt gegen Ferrocen zu referenzieren

($E_0^{0/+1}$ (Decamethylferrocen) = -552 mV vs. $E_0^{0/+1}$ (Ferrocen) = 0 mV). Für eine präzisere Bestimmung des Oxidationspotentials wurde das Cyclovoltammogramm unter Verwendung des Condecon Programms durch Semi-Integration (Convolution) mathematisch umgewandelt. Die dabei erhaltene Funktion I_t wurde nach der Zeit t abgeleitet. Dieser Vorgang wird Deconvolution genannt. So kann das Semi-Differential ($dI_t/dt = d^{1/2}i/d^{1/2}t$) des ursprünglichen Cyclovoltammogramms erhalten werden. Wird die Deconvolutionsfunktion ein weiteres Mal nach der Zeit abgeleitet, kann die Ableitung der 1.5. Ordnung des Cyclovoltammogramms generiert werden. Die Nulldurchgänge dieser Funktion entsprechen den Wendepunkten im ursprünglichen Cyclovoltammogramm. Der Mittelwert beider Nulldurchgänge ergibt dann das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ welches dem Standardpotential E_0 entspricht.

Quantenchemische Rechnungen wurden auf dem HPC-Cluster Ivybridge des Zentrums für Informations- und Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Mit dem auf dem Cluster verfügbaren Modul Gaussian 09 und unter Verwendung der Dichtefunktional-Theorie wurden die Berechnungen ausgeführt. Nach der geometrischen Optimierung einer Struktur im Grundzustand in der Gasphase oder in Anwesenheit eines selbstkonsistenten Lösungsmittel-Reaktionsfelds (SCRF; *Polarizable Continuum Model* (PCM)) erfolgte stets eine Frequenzanalyse zur Auffindung negativer Frequenzen. Nur bei Strukturen ohne negative Frequenzen im simulierten IR-Spektrum handelt es sich um eine Minimumstruktur (Programm Avogadro). Dies bedeutet, dass die Energie dieser Struktur ein energetisches Minimum auf der jeweiligen Energiehyperfläche ist. Dies muss nicht gleichbedeutend mit dem globalen energetischen Minimum sein. Geometrien, die aus einer Kristallstruktur extrahiert wurden, wurden ebenfalls einer Frequenzanalyse unterzogen bevor sie für weiterführende Rechnungen eingesetzt wurden. Die für die DFT-Rechnungen verwendeten Methoden und Basissätze werden bei der Diskussion der Ergebnisse aufgeführt.

Für die *nucleus-independent chemical shift* (NICS) Rechnungen wurde die GIAO-Methode verwendet (*Gauge Independent Atomic Orbital*). Die hierfür benötigten Geister-Atome wurden mithilfe des Programms GaussView 5 in der Mitte der Ringe platziert.

Die Röntgenstrukturanalysen und die dynamische Differenzkalorimetrien wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Material- und Strukturforchung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf von *Prof. Walter Frank* durchgeführt. Die Kristallauswahl und die Datensammlung erfolgte durch *Dr. Guido J. Reiss* oder *Elli Hammes*. Die Strukturlösungen und die Verfeinerungen wurden von *Dr. Guido J. Reiss* durchgeführt. Die Einkristalle wurden mit einem APEX-II-CCD von Bruker oder einem Oxford Excalibur E vermessen.

Die Spektroelektrochemische Spektren, die CW-ESR-Spektren und das UV/Vis-Spektrum des Radikalkationsalzes **8a** · **SbCl₆⁻** wurden in Kooperation mit dem Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz aufgenommen. Die spektroelektrochemischen Experimente wurden unter Verwendung einer *Specac omni-cell liquid*

transmission cell mit Fenstern bestehend aus Calciumfluorid durchgeführt. Diese Messzelle ist ausgestattet mit einer Platin-Netz-Arbeits Elektrode, einer Platin-Netz-Gegenelektrode und einem versiegelten Silberdraht als Pseudo-Referenzelektrode, welche über eine Polyethylenschicht mit dem Elektrolyten verbunden ist. Als Elektrolyt wird eine 0.1 M Lösung von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Dichlormethan verwendet. Die Konzentration der untersuchten Verbindung beträgt bei der Messung 2 mM. Das UV/Vis-Spektrum wurde mit einem Varian Cary 5000 Spektrometer aufgenommen. Die CW-ESR-Spektren wurden auf einem Miniscope MS 300 bei Raumtemperatur aufgenommen. Eine Referenzierung erfolgte durch Mn^{2+} in ZnS ($g = 2.118, 2.066, 2.027, 1.986, 1.946$ und 1.906).

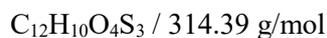
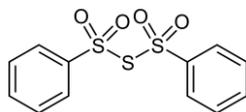
5.2. Synthese der Vorstufen für die Darstellung des Dithieno[1,4]thiazins **5**

5.2.1. Schwefeldichlorid (**1**)^[385]

Schwefeldichlorid (**1**) wurde gemäß Literaturvorschrift hergestellt.^[385] Die Synthese kann ausgehend von elementarem Schwefel oder ausgehend von Dischwefeldichlorid durchgeführt werden.

In einen Vierhalskolben wurden 198 g (1.47 mol) Dischwefeldichlorid und 200 mg (3.6 mmol) Eisenpulver gegeben. Über ein Gaseinleitungsrohr wurde in das Gemisch unter Rühren Chlorgas eingeleitet. Dem Einleitungsrohr vorgeschaltet waren eine mit Calciumoxid gefüllte Trocknungsflasche, eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und eine leere Waschflasche, die mit der Chlorgasflasche verbunden war. An den Rückflusskühler wurde eine leere Waschflasche, die wiederum mit einer mit 1 M Kaliumhydroxid-Lösung befüllten Waschflasche verbunden war, angeschlossen. Nach 3 h kräftigen Gaseinleitens wurde die Gasflasche geschlossen und die dunkelrote Reaktionslösung mit ca. 2 mL Phosphortrichlorid versetzt. Am nächsten Tag wurde das Schwefeldichlorid fraktioniert in mit wenigen Tropfen Phosphortrichlorid versetzte Kolben destilliert (Übergangstemperatur = 50 – 70 °C). Dabei konnten 21.4 g (208 mmol, 7 %) Schwefeldichlorid (**1**) als dunkelrote Flüssigkeit erhalten werden.

Das Produkt **1** wurde ohne weitere charakterisierende Analytik für die Synthese von **2** eingesetzt.

5.2.2. Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**)^[99]

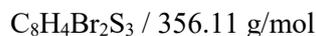
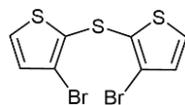
In einen 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 28 g (0.17 mol) Natriumbenzolsulfonat und 250 mL trockener Diethylether gegeben. Anschließend wurden 50 mL Diethylether und 9.3 g (90 mmol) Schwefeldichlorid (**1**) (frisch destilliert) in dem Tropftrichter vorgemischt. Diese Lösung wurde unter Rühren langsam zum Reaktionsgemisch getropft. Danach wurde bei 40 °C 3 h lang gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde eine große Menge an Wasser zum Reaktionsgemisch zugegeben und der bei der Reaktion gebildete farblose Feststoff wurde mit einem Büchnertrichter abfiltriert. Der farblose Feststoff wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 20 g (65 mmol, 72 %) des Produkts **2** in Form von großen farblosen Kristallen gewonnen.

Smp.: 133 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.63 – 7.53 (m, 4H), 7.74 – 7.66 (m, 2H), 8.07 – 7.96 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 128.2 (CH), 129.5 (CH), 135.0 (CH), 144.5 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 250 ([C₁₂H₁₀S₃]⁺, 14), 141 ([C₆H₅O₂S]⁺, 78), 125 ([C₆H₅OS]⁺, 16), 109 ([C₆H₅S]⁺, 9), 77 ([C₆H₅]⁺, 100).

5.2.3. 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (**3**)^[99]

In einen 250 mL Dreihalskolben wurden 90 mL trockenes Toluol und 9.0 mL (64 mmol) Diisopropylamin gegeben. Nach Kühlen auf -78°C wurden 39 mL einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (62 mmol) zugegeben. Anschließend wurde bei 0°C 2 h lang gerührt. Währenddessen wurde ein 250 mL Zweihalskolben sekuriert, mit 10 g (61 mmol) 3-Bromthiophen und 30 mL trockenem Toluol befüllt und ebenfalls auf 0°C gekühlt. Nach Ablauf der 2 h wurde der Inhalt des Zweihalskolbens in den Dreihalskolben übergeführt und weitere 2 h bei 0°C gerührt. Dann wurde die Lösung auf -78°C abgekühlt. Anschließend wurden 9.2 g (29 mmol) Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) hinzugegeben und die Suspension wurde weitere 8 h kräftig gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurden 50 mL Wasser zugegeben. Es wurde dreimal mit 40 mL Diethylether extrahiert und die organischen Phasen wurden vereinigt. Nach Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer, wurde das erhaltene braune Öl mit Celite[®] vermengt und säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel gereinigt. Es konnten 6.9 g (19 mmol, 66 %) des gewünschten Produkts **3** als farblose bis leicht gelbliche Kristalle isoliert werden.

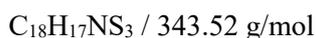
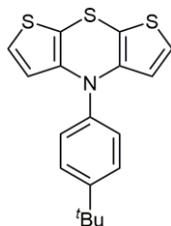
Smp.: 53°C .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.00 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H), 7.34 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 118.2 (C_{quat}), 130.3 (C_{quat}), 131.8 (CH), 132.1 (CH).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 358 ($[\text{C}_8\text{H}_4^{81}\text{Br}_2\text{S}_3]^+$, 12), 356 ($[\text{C}_8\text{H}_4^{79}\text{Br}^{81}\text{BrS}_3]^+$, 21), 354 ($[\text{C}_8\text{H}_4^{79}\text{Br}_2\text{S}_3]^+$, 10), 196 ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_3]^+$, 100), 82 ($[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}]^+$, 5).

5.3. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (5)^[113]



In ein Schlenkrohr wurden 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (3) (0.89 g, 2.50 mmol), Bis(dibenzylidenaceton)palladium (72 mg, 0.125 mmol) und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (0.14 mg, 0.25 mmol) gegeben. Anschließend wurde das Schlenk-Rohr im vakuumisierten Zustand in die Glove-Box eingeschleust. Dort wurde das hygroskopische Natrium-*tert*-butoxid (0.72 g, 7.5 mmol) eingewogen. Nach dem Ausschleusen wurden 420 μL (2.63 mmol) 4-*tert*-Butylanilin (4d) und danach trockenes Toluol (15 mL) hinzugefügt, bevor das Schlenkrohr verschlossen wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 2 d lang bei 100 °C gerührt. Nach dem Ende dieser Reaktionszeit wurde der Ansatz langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von gesättigter Natriumsulfit-Lösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem durch Filtration das Trocknungsmittel abgetrennt wurde, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene braune Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst. Die braune Lösung wurde durch eine Schicht von Kieselgel filtriert. Nach Evaporation des Lösungsmittels wurde ein gelbbrauner Feststoff erhalten, der anschließend mit Aceton gewaschen wurde. Dabei wurde das Produkt 5 als gelber Feststoff erhalten (0.555 g, 1.62 mmol, 65 %).

Smp. (unter Zersetzung): 193 – 206 °C.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂): δ 1.39 (s, 9H), 6.13 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 2H), 7.14 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 2H), 7.31 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.58 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂): δ 31.7 (CH₃), 35.1 (C_{quat}), 103.9 (C_{quat}), 120.7 (CH), 124.5 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 141.9 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 151.1 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 343 ([C₁₈H₁₇NS₃]⁺, 100), 328 ([C₁₇H₁₄NS₃]⁺, 40), 313 ([C₁₆H₁₁NS₃]⁺, 27), 210 ([C₈H₅NS₃]⁺, 31).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3094 (w), 3084 (w), 2959 (w), 2901 (w), 2864 (w), 1684 (w), 1555 (m), 1508 (s), 1472 (w), 1458 (w), 1400 (m), 1389 (m), 1377 (m), 1362 (w), 1279 (m), 1265 (w), 1223 (m), 1201 (w), 1182

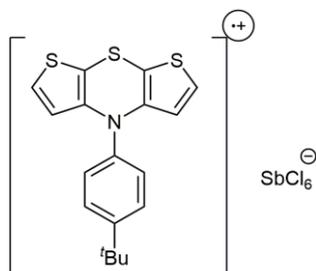
5. Experimenteller Teil

(w), 1109 (m), 1097 (w), 1032 (m), 997 (m), 852 (m), 829 (s), 800 (w), 770 (w), 719 (m), 704 (s), 627 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{18}H_{17}NS_3$ (343.5): C 62.94, H 4.99, N 4.08, S 28.00; gefunden: C 62.94, H 5.04, N 4.07, S 27.70.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]) 243 (25.2), 317 (7.1).

$E_0^{0/+1} = -90$ mV; $E_0^{+1/+2} = 754$ mV.

5.4. Synthese des Radikalkationsalzes und des Dikationsalzes von **5**^[113]5.4.1. Synthese von **5**⁺ · **SbCl₆**⁻

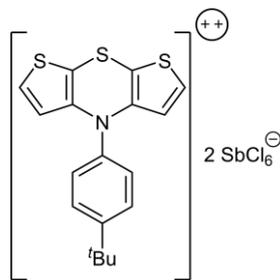
Ein Schlenkrohr wurde mit 20 mL trockenem Toluol und 69 mg (0.20 mmol) **5** befüllt. Dann wurden 0.20 mL (0.20 mmol) einer 1 M Antimon(V)pentachloridlösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur zugegeben und das entstandene lila Reaktionsgemisch wurde für 15 min gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 1 h ruhen gelassen. Der ausgefallene lila Feststoff (**5**⁺ · **SbCl₆**⁻) wurde mit einer Schlenkfritte aufgefangen und mit Toluol, Diethylether und *n*-Pentan gewaschen (50 mg, 0.07 mmol, 52 %).

ESR (Dichlormethan/THF 1:2): $g = 2.00737$ ($A_N = 6.6 \text{ G}$; $A_H = 1.87 \text{ G}$).

IR: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3107 \text{ (w)}, 3065 \text{ (w)}, 2959 \text{ (w)}, 2903 \text{ (w)}, 2868 \text{ (w)}, 1601 \text{ (w)}, 1541 \text{ (w)}, 1501 \text{ (w)}, 1464 \text{ (w)}, 1423 \text{ (w)}, 1394 \text{ (w)}, 1366 \text{ (w)}, 1331 \text{ (m)}, 1269 \text{ (w)}, 1117 \text{ (m)}, 1047 \text{ (w)}, 1005 \text{ (w)}, 825 \text{ (m)}, 791 \text{ (m)}, 733 \text{ (s)}, 717 \text{ (w)}, 656 \text{ (w)}$.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_6\text{NS}_3\text{Sb}$ (678.0): C 31.89, H 2.53, N 2.07; gefunden: C 32.21, H 2.35, N 1.91.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$ (relative Intensität) 235 (0.75), 267 (0.88), 276 (1.00), 376 (0.08), 396 (0.09), 517 (0.29).

5.4.2. Synthese von $5^{2+} \cdot 2 \text{SbCl}_6^-$ 

Ein Schlenkrohr wurde mit 15 mL trockenem Dichlormethan und 0.18 g (0.52 mmol) **5** befüllt. Nach Abkühlen auf -78 °C wurden 0.90 mL (0.90 mmol) einer 1 M Antimon(V)pentachloridlösung in Dichlormethan zugegeben und das entstandene lila Reaktionsgemisch wurde für 15 min bei -78 °C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 1 h bei -78 °C ruhen gelassen. Der ausgefallene dunkelgrüne Feststoff ($5^{2+} \cdot 2 \text{SbCl}_6^-$) wurde mit einer Schlenkfritte aufgefangen und mit Dichlormethan gewaschen (0.19 g, 0.19 mmol, 63 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 1.41 (s, 9H), 6.57 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2H), 7.53 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H), 7.78 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H), 8.13 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 2H).

ESI-MS (m/z): kationisch 343.3 [$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NS}_3$] $^+$; anionisch 335.1 [$^{121}\text{Sb}^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2/^{123}\text{Sb}^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$] $^-$.

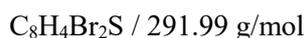
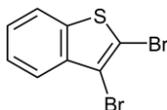
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3101 (w), 2986 (m), 2972 (m), 2901 (m), 1589 (w), 1491 (w), 1433 (w), 1385 (w), 1294 (w), 1265 (m), 1186 (w), 1105 (m), 1016 (m), 817 (w), 775 (m), 663 (w).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_{12}\text{NS}_3\text{Sb}_2$ (1012.4): C 21.35, H 1.69, N 1.38, S 9.50; gefunden: C 22.04, H 1.92, N 1.29, S 9.65.

UV/Vis (Aceton): λ_{max} [nm] (relative Intensität) 375 (1.26), 392 (1.21), 508 (1.00).

5.5. Synthese der Vorstufen für die Darstellung der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

5.5.1. 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**6**)^[206]



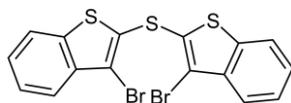
In einen 500 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 100 mL Chloroform und 18.1 g (135 mmol) Benzo[*b*]thiophen gefüllt. Die obere Öffnung des Rückflusskühlers wurde mit einer Waschflasche verbunden, die mit einer Natriumhydroxid-haltigen gesättigten Lösung von Natriumsulfit (pH = 14) gefüllt war. Der Tropftrichter wurde mit einer Lösung von 14 mL (269 mmol) Brom in 35 mL Chloroform befüllt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 2 h die Bromlösung unter Rühren in das Reaktionsgefäß getropft. Dabei kam es zu einer starken Gasentwicklung. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Mischung aus 10 %-iger Natronlauge und gesättigter Natriumsulfitlösung zum Reaktionsgemisch hinzugegeben bis sich die Lösung von rotbraun zu gelb färbte. Die organische Phase wurde dreimal mit 10 %-iger Natronlauge gewaschen und danach mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms am Rotationsverdampfer blieb eine braune Flüssigkeit zurück, welche nach kurzer Zeit auskristallisierte. Nach einer Umkristallisation aus Methanol konnte das Produkt **6** in Form von feinen hellbeigen Nadeln erhalten werden (35.9 g, 123 mmol, 91 %).

Smp.: 58 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.34 – 7.48 (m, 2H), 7.68 – 7.78 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 111.9 (C_{quat}), 114.4 (C_{quat}), 122.0 (CH), 123.5 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 137.6 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 294 ([C₈H₄⁸¹Br₂S]⁺, 53), 292 ([C₈H₄⁷⁹Br⁸¹BrS]⁺, 100), 290 ([C₈H₄⁷⁹Br₂S]⁺, 52), 213 ([C₈H₄⁸¹BrS]⁺, 14), 211 ([C₈H₄⁷⁹BrS]⁺, 15), 132 ([C₈H₄S]⁺, 52).

5.5.2. Bis(3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan (**7**)^[88]

In einem Schlenkkolben wurden 14.6 g (50.0 mmol) 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**6**) in 100 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionslösung wurde erst auf -78°C abgekühlt und dann wurden 36.2 mL (50.0 mmol) einer 1.4 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zu gegeben. Nach einstündigem Rühren bei -78°C wurden 7.86 g (25.0 mmol) feingemörsertes Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. An diesem Punkt wurde kein weiteres Trockeneis mehr zu dem Isopropanol/Trockeneisbad hinzugegeben, sodass das Reaktionsgemisch graduell über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde. Zum Beenden der Reaktion wurden 100 mL Wasser hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde in einen Scheidetrichter überführt und es wurde Dichlormethan bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs (**7**) hinzugegeben. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Separation des Trocknungsmittels wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende hellbraune Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert. Dabei bildeten sich farblose bis hellbraune Nadeln des Produktes **7** (8.11 g, 18.0 mmol, 78 %).

R_f: 0.40 (*n*-Hexan).

Smp.: 167 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.36 – 7.49 (m, 2H), 7.67 – 7.72 (m, 1H), 7.77 – 7.83 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 114.6 (C_{quat}), 122.4 (CH), 124.0 (CH), 125.6 (CH), 126.4 (CH), 130.6 (C_{quat}), 138.1 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3053 (w), 2972 (w), 2885 (w), 1944 (w), 1908 (w), 1821 (w), 1786 (w), 1603 (w), 1477 (w), 1450 (w), 1412 (w), 1315 (w), 1298 (w), 1240 (m), 1072 (w), 1013 (w), 989 (w), 937 (w), 891 (m), 868 (w), 849 (w), 750 (s), 723 (s), 710 (m), 619 (m).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 458 ([C₁₆H₈⁸¹Br₂S₃]⁺, 15), 456 ([C₁₆H₈⁷⁹Br⁸¹BrS₃]⁺, 25), 454 ([C₁₆H₈⁷⁹Br₂S₃]⁺, 12), 377 ([C₁₆H₈⁸¹BrS₃]⁺, 3), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 100).

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₈Br₂S₃ (456.2): C 42.12, H 1.77, S 21.08. gefunden: C 42.16, H 1.88, S 21.38.

5.6. Synthese von *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen^[196]

5.6.1. Allgemeine Synthesevorschrift A

Die Reaktionsbedingungen von Synthesevorschrift A führen zur Bildung der Regioisomere *syn-syn* und *syn-anti*:

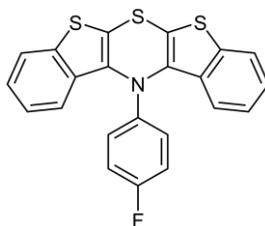
In ein Schlenkrohr wurden Bis(3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan (**7**, 0.23 g, 0.50 mmol), Bis(dibenzylidenaceton)palladium (22 mg, 0.038 mmol) und 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (42 mg, 0.076 mmol) gegeben. Falls das für die Synthese verwendete Amin (**4**, 0.60 mmol) bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt, wurde dieses als nächstes hinzugefügt, andernfalls wurde das flüssige Amin zusammen mit dem Lösungsmittel als Letztes hinzugegeben. Anschließend wurde das Schlenkrohr im vakuumisierten Zustand in die Glove-Box eingeschleust. Dort wurde das hygroskopische Natrium-*tert*-butoxid (0.14 g, 1.5 mmol) eingewogen. Nach dem Ausschleusen wurde gegebenenfalls das flüssige Amin (**4**, 0.60 mmol) und danach das trockene Toluol (3 mL) hinzugefügt, bevor das Schlenkrohr verschlossen wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für die gewählte Reaktionszeit bei 100 °C gerührt. Nach dem Ende dieser Reaktionszeit wurde der Ansatz langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von gesättigter Natriumsulfitlösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem durch Filtration das Trocknungsmittel abgetrennt wurde, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde an Celite[®] adsorbiert und es folgte die säulenchromatographische Trennung. Für die Konditionierung der stationären Phase wurde dem Laufmittel 1 Vol-% Triethylamin hinzugefügt. Die Zusammensetzung des Laufmittels und die weitere Reinigung des Produkts werden individuell für jedes Beispiel angegeben.

Abweichungen von der allgemeinen Synthesevorschrift A werden gesondert für jedes Beispiel angegeben.

5.6.2. Allgemeine Synthesevorschrift **B**

Die Reaktionsbedingungen der Synthesevorschrift **B** führen zur selektiven Bildung der *syn-syn* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine:

Die Synthesevorschrift **B** unterscheidet sich von der Synthesevorschrift **A** in der Verwendung von 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphano)ferrocen (43 mg, 0.074 mmol) als Ligand und in der Verringerung der Äquivalente an Amin (**4**, 1.0 Äq., 0.5 mmol). In allen anderen Angaben gleichen sich die Vorschriften **A** und **B**.

5.6.3. *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8a**)

$C_{22}H_{12}FN_3S_3$ / 405.52 g/mol

Synthesevorschrift A: Für diese Synthese wurden 57 μ L (0.60 mmol) 4-Fluoranilin (**4a**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 67 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Petrolether als Eluent gereinigt. Dabei konnte eine Mischung des *syn-syn* (**8a**) und des *syn-anti* Regioisomers **9a** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden (0.12 g, 0.30 mmol, 59 %). Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das *syn-syn* Regioisomer **8a** als farblose Nadeln gewonnen. Das *syn-anti* Regioisomer **9a** hingegen kristallisierte langsam in Form von gelben Kristallen aus.

Synthesevorschrift B: Für diese Synthese wurden 48 μ L (0.50 mmol) 4-Fluoranilin (**4a**) verwendet. Nach 45 h rühren bei 110 °C wurde die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wurde zunächst mit Cyclohexan als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Das gewünschte Produkt **8a** konnte auf diese Weise in Form von farblosen Nadeln erhalten werden (89 mg, 0.22 mmol, 44 %).

Synthesevorschrift A ausgehend von 11: Es wurden folgende Ansatzgrößen eingesetzt: 104 mg (0.20 mmol) von **11**, 9 mg (15 μ mol) Pd(dba)₂, 17 mg (30 μ mol) DPPF, 58 mg (0.60 mmol) Natrium-*tert*-butoxid und 1.2 mL Toluol. Nach 68 h wurde eine Probe für die ¹⁹F-NMR-Spektroskopie entnommen und die Reaktion wurde beendet. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum (Abbildung 43) und ebenso die Dünnschichtchromatographie mit Cyclohexan als Laufmittel bestätigten eindeutig die Bildung von *syn-syn* BBTT **8a** und *syn-anti* BBTT **9a**.

R_f: 0.47 (Cyclohexan).

Smp.: 214 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 6.84 – 6.92 (m, 4H), 7.36 – 7.40 (m, 2H), 7.41 – 7.45 (m, 2H), 7.80 – 7.88 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 116.4 (CH, d, ²*J*_{CF} = 22.6 Hz), 119.1 (CH, d, ³*J*_{CF} = 7.7 Hz), 122.0 (CH), 124.0 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (C_{quat}), 132.7 (C_{quat}), 136.1 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}, d, ⁴*J*_{CF} = 2.6 Hz), 159.2 (C_{quat}, d, ¹*J*_{CF} = 239.3 Hz).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Toluol-*d*₈): δ –123.2.

5. Experimenteller Teil

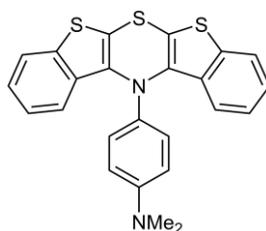
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3049 (w), 1611 (w), 1589 (w), 1497 (s), 1460 (w), 1427 (m), 1352 (m), 1317 (w), 1298 (w), 1267 (m), 1256 (w), 1225 (s), 1207 (w), 1169 (w), 1157 (m), 1119 (w), 1090 (w), 1045 (w), 1018 (w), 984 (m), 974 (w), 920 (m), 908 (w), 822 (w), 816 (s), 760 (m), 743 (s), 729 (s), 716 (w), 640 (m).

HR-ESI-MS berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{FNS}_3$: 405.0110; gefunden: 405.0113.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{FNS}_3$ (405.5): C 65.16, H 2.98, N 3.45, S 23.72; gefunden: C 65.19, H 2.99, N 3.35, S 23.92.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) 232 (44.8), 263 (23.3), 298 (8.97), 309 (10.2).

$E_0^{0/+1} = 209 \text{ mV}$; $E_0^{+/+2} = 683 \text{ mV}$.

5.6.4. *N*-(4-Dimethylaminophenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin
(**8b**)C₂₄H₁₈N₂S₃ / 430.60 g/mol

Synthesvorschrift A: Für diese Synthese wurden 89 mg (0.65 mmol) *N,N*-dimethyl-*p*-phenylendiamin (**4b**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 72 h beendet. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Petrolether und Ethylacetat (10:1) als mobile Phase gereinigt. Auf diesem Wege konnte ein gelber Feststoff erhalten werden (84 mg, 0.20 mmol, 40 %). Bei dem Feststoff handelt es sich um eine Mischung der beiden Regioisomere *syn-syn* und *syn-anti*. Eine weitere säulenchromatographische Trennung mit Dichlormethan als Laufmittel führte dazu, dass beide Regioisomere erfolgreich voneinander getrennt werden konnten. Das *syn-syn* Regioisomer **8b** wurde als blassgelber Feststoff isoliert, welcher stark oxidationsempfindlich ist. Dies zeigte sich anhand der fortlaufenden Verfärbung des Feststoffes hin zu einem Brauntön. Das *syn-anti* Regioisomer **9b** wurde nach Umkristallisation aus Ethanol in höherer Reinheit gewonnen.

R_f: 0.44 (Dichlormethan).

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 2.80 (s, 6H), 6.55 – 6.62 (m, 2H), 7.23 – 7.38 (m, 6H), 7.72 – 7.80 (m, 2H), 7.88 – 7.95 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 41.1 (CH₃), 114.3 (CH), 122.2 (CH), 123.6 (CH), 124.1 (CH), 125.5 (CH), 127.3 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 148.9 (C_{quat}).

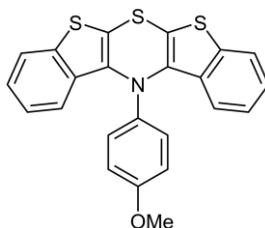
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2968 (w), 2882 (w), 1605 (w), 1508 (s), 1503 (m), 1441 (w), 1425 (m), 1340 (m), 1294 (w), 1256 (m), 1225 (m), 1167 (w), 1132 (w), 1090 (w), 1057 (w), 1045 (w), 1018 (w), 984 (m), 947 (w), 908 (w), 812 (m), 758 (s), 731 (s), 714 (m).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₄H₁₈N₂S₃: 430.0627; gefunden: 430.0625.

Elementaranalyse berechnet für C₂₄H₁₈N₂S₃ (430.6): C 66.94, H 4.21, N 6.51, S 22.34; gefunden: C 65.19, H 4.08, N 5.86, S 21.56.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 231 (41.9), Schulter 263 (27.4), Schulter 298 (14.7), Schulter 309 (12.6).

$E_0^{0/+1} = 21$ mV; $E_0^{+1/+2} = 614$ mV.

5.6.5. *N*-(4-Methoxyphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8c**)

$C_{23}H_{15}NOS_3$ / 417.56 g/mol

Synthesevorschrift A: Für diese Synthese wurden 80 mg (0.65 mmol) 4-Anisidin (**4c**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 72 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung bestehend aus *n*-Hexan und Ethylacetat gereinigt und dann aus *n*-Hexan umkristallisiert. Der dabei gewonnene gelbe Feststoff enthielt die beiden Regioisomere *syn-syn* und *syn-anti* der Zielverbindung (87 mg, 0.21 mmol, 42 %). Eine weitere Umkristallisation aus *n*-Pentan führte zu dem Ergebnis, dass das *syn-anti* Regioisomer **9c** abgetrennt wurde und das gewünschte *syn-syn* BBTT **8c** als blassgelber Feststoff isoliert wurde.

Smp.: 121 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.70 (s, 3H), 6.70 – 6.75 (m, 2H), 7.01 – 7.06 (m, 2H), 7.34 – 7.38 (m, 2H), 7.40 – 7.44 (m, 2H), 7.73 – 7.79 (m, 2H), 7.83 – 7.88 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 56.0 (CH₃), 114.9 (CH), 120.4 (CH), 121.6 (CH), 123.3 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 130.2 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 141.6 (C_{quat}), 155.8 (C_{quat}).

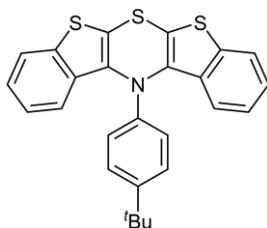
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2941 (w), 2922 (w), 2887 (w), 2862 (w), 1549 (w), 1516 (w), 1506 (m), 1481 (m), 1460 (w), 1420 (m), 1396 (w), 1387 (w), 1339 (w), 1306 (w), 1248 (m), 1229 (w), 1182 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1123 (w), 1047 (m), 1011 (w), 997 (w), 986 (w), 935 (w), 883 (w), 816 (w), 800 (w), 779 (w), 762 (m), 743 (s), 717 (w), 677 (w), 660 (w), 627 (w), 600 (w).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₃H₁₅NOS₃: 417.0310; gefunden: 417.0317.

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₅NOS₃ (417.6): C 66.16, H 3.62, N 3.35, S 23.03; gefunden: C 66.04, H 3.54, N 3.18, S 23.16.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 262 (23.5), 297 (10.3), 309 (10.1).

$E_0^{0/+1} = 114$ mV; $E_0^{+1/+2} = 649$ mV.

5.6.6. *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8d**) $C_{26}H_{21}NS_3$ / 443.64 g/mol

Synthesevorschrift B: Für diese Synthese wurden 63 μ L (0.50 mmol) 4-*tert*-Butylanilin (**4d**) eingesetzt. Die Reaktion wurde nach 43 h beendet. Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurde Cyclohexan als Laufmittel eingesetzt. Das Produkt **8d** konnte als farbloses Pulver erhalten werden (82 mg, 0.18 mmol, 36 %).

Smp.: 175 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 1.23 (s, 9H), 6.80 – 6.83 (m, 2H), 7.13 – 7.16 (m, 2H), 7.35 – 7.38 (m, 2H), 7.39 – 7.43 (m, 2H), 7.82 – 7.85 (m, 4H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 31.9 (CH₃), 34.8 (C_{quat}), 117.1 (CH), 122.3 (CH), 123.9 (CH), 125.9 (CH), 125.9 (CH), 126.7 (CH), 132.4 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 139.8 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}).

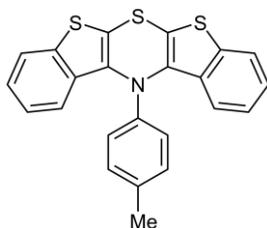
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 3034 (w), 2959 (w), 2899 (w), 2864 (w), 1611 (w), 1512 (m), 1472 (w), 1460 (w), 1427 (w), 1391 (w), 1350 (w), 1317 (w), 1286 (w), 1255 (w), 1246 (m), 1202 (w), 1173 (w), 1159 (w), 1130 (w), 1117 (w), 1090 (w), 1045 (w), 1018 (w), 1011 (w), 988 (m), 906 (w), 851 (w), 824 (m), 810 (w), 791 (w), 760 (s), 732 (s), 716 (w), 694 (w), 642 (w), 633 (w).

HR-ESI-MS berechnet für $C_{26}H_{21}NS_3$: 443.0831; gefunden: 443.0831.

Elementaranalyse berechnet für $C_{26}H_{21}NS_3$ (443.6): C 70.39, H 4.77, N 3.16, S 21.68; gefunden: C 70.20, H 4.88, N 3.11, S 21.45.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 232 (50.8), 260 (26.1), 297 (9.61), 309 (8.97).

$E_0^{0/+1} = 167$ mV; $E_0^{+1/+2} = 669$ mV.

5.6.7. *N*-(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8e**)

$C_{23}H_{15}NS_3$ / 401.56 g/mol

Synthesevorschrift A: Es wurden folgende Ansatzgrößen eingesetzt: 0.46 g (1.0 mmol) von **7**, 43 mg (0.075 mmol) $Pd(dba)_2$, 83 mg (0.15 mmol) DPPF, 0.29 g (3.0 mmol) Natrium-*tert*-butoxid, 0.13 g (1.2 mmol) 4-Toluidin (**4e**) und 6 mL Toluol. Die Reaktion wurde nach 72 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch unter Verwendung von *n*-Hexan als Laufmittel gereinigt. Der so erhaltene blassgelbe Feststoff (105 mg, 0.26 mmol, 26 %) wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert, wodurch farblose Kristalle von **8e** erhalten wurden.

Synthesevorschrift B: Für diese Synthese wurden 54 mg (0.50 mmol) 4-Toluidin (**4e**) eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 69 h. Als Eluent für die Säulenchromatographie wurde Petrolether verwendet. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde **8e** in Form von farblosen Kristallen gewonnen (68 mg, 0.17 mmol, 34 %).

Smp.: 164 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 2.20 (s, 3H), 6.79 – 6.83 (m, 2H), 6.90 – 6.94 (m, 2H), 7.34 – 7.38 (m, 2H), 7.38 – 7.42 (m, 2H), 7.80 – 7.85 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 20.6 (CH₃), 117.7 (CH), 122.2 (CH), 123.9 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 130.4 (CH), 131.5 (C_{quat}), 132.3 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}).

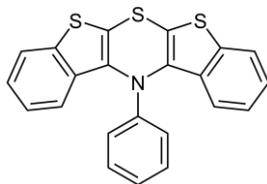
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 3020 (w), 2966 (w), 2938 (w), 2918 (w), 2857 (w), 1611 (w), 1570 (w), 1504 (m), 1499 (m), 1460 (w), 1427 (m), 1352 (m), 1317 (w), 1263 (s), 1175 (w), 1134 (w), 1038 (w), 1018 (w), 984 (m), 910 (w), 862 (w), 856 (w), 832 (s), 808 (m), 758 (m), 743 (s), 730 (s), 721 (m), 704 (w), 640 (w).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 403 (13), 402 (21), 401 ([C₂₃H₁₅NS₃]⁺, 79), 369 ([C₂₃H₁₅NS₂]⁺, 10), 368 (8), 312 (15), 311 (19), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 100), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 18), 201 (12), 132 (5).

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₅NS₃ (401.6): C 68.79, H 3.77, N 3.49, S 23.95; gefunden: C 68.88, H 3.62, N 3.43, S 23.93.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 233 (45.8), 262 (24.4), 297 (8.97), 309 (9.61).

$$E_0^{0/+1} = 147 \text{ mV}; E_0^{+1/+2} = 671 \text{ mV}.$$

5.6.8. *N*-Phenylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8f**)

$C_{22}H_{13}NS_3$ / 387,53 g/mol

Synthesevorschrift A: Es wurden folgende Ansatzgröße eingesetzt: 0.46 g (1.0 mmol) von **7**, 43 mg (0.075 mmol) $Pd(dba)_2$, 83 mg (0.15 mmol) DPPF, 0.29 g (3.0 mmol) Natrium-*tert*-butoxid, 0.12 mL (1.3 mmol) Anilin (**4f**) und 6 mL Toluol eingesetzt. Die Reaktion wurde nach 72 h beendet. Für die säulenchromatographische Reinigung wurde *n*-Hexan als Eluent eingesetzt. Anschließend wurde das Produkt aus Isopropanol umkristallisiert. Dabei wurde eine Mischung aus **8f** und dem entsprechenden *syn-anti* Regioisomer **9f** als Feststoff erhalten (123 mg, 0.320 mmol, 32 %).

Synthesevorschrift B: Für die Synthese wurden 45 μ L (0.50 mmol) Anilin (**4f**) verwendet. Nach 45 h bei 110 °C wurde die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan als Laufmittel gereinigt. Zu dem erhaltenen farblosen Feststoff wurde anschließend wenig *n*-Hexan hinzugegeben und die entstandene Suspension zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Abdekantieren der überstehenden Lösung konnte das Produkt **8f** als farbloser Feststoff erhalten werden (65 mg, 0.17 mmol, 34 %).

Zersetzung bei 281 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 6.81 – 6.87 (m, 3H), 7.06 – 7.10 (m, 2H), 7.34 – 7.38 (m, 2H), 7.39 – 7.43 (m, 2H), 7.78 – 7.83 (m, 4H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 116.9 (CH), 121.9 (CH), 122.3 (CH), 123.9 (CH), 125.9 (CH), 125.9 (CH), 129.9 (CH), 133.1 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 148.0 (C_{quat}).

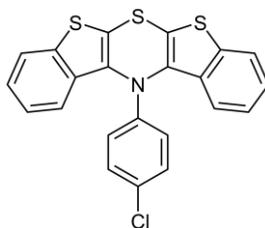
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (w), 1597 (w), 1524 (w), 1489 (m), 1462 (w), 1427 (m), 1360 (m), 1317 (w), 1256 (m), 1173 (w), 1119 (w), 1088 (w), 1045 (w), 1011 (w), 980 (m), 934 (w), 905 (w), 874 (w), 789 (w), 758 (s), 746 (s), 731 (s), 715 (m), 687 (m), 646 (w).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 388 ($[C_{22}H_{13}N^{33}S^{32}S_2]^+$, 19), 387 ($[C_{22}H_{13}N^{32}S_3]^+$, 74), 311 ($[C_{16}H_8N^{33}S^{32}S_2]^+$, 21), 310 ($[C_{16}H_8N^{32}S_3]^+$, 100), 278 ($[C_{16}H_8N^{32}S_2]^+$, 21).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{13}NS_3$ (387.5): C 68.19, H 3.38, N 3.61, S 24.82; gefunden: C 68.29, H 3.30, N 3.49, S 24.91.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]) 233 (42.5), 262 (25.5), 298 (8.86), 309 (10.4).

$E_0^{0/+1} = 193$ mV; $E_0^{+/+2} = 674$ mV.

5.6.9. *N*-(4-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8g**)

$C_{22}H_{12}ClNS_3$ / 421.98 g/mol

Synthesevorschrift A: Für diese Synthese wurden 83 mg (0.65 mmol) 4-Chloranilin (**4g**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 72 h beendet. Als Laufmittel für die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts wurde *n*-Hexan verwendet. Das dabei erhaltene Produktgemisch wurde erst aus Ethanol umkristallisiert. Hierbei wurde ein farbloser kristalliner Feststoff erhalten, der sich aus dem *syn-syn* BBTT **8g** und dem *syn-anti* Regioisomer **9g** zusammensetzte (97 mg, 0.23 mmol, 46 %). Eine zweite Umkristallisation aus *n*-Hexan führte zur Bildung von eindeutig unterscheidbaren Kristallen beider Isomere. Das *syn-syn* Regioisomer **8g** kristallisierte in Form von feinen farblosen Nadeln während das *syn-anti* Regioisomer **9g** große blassgelbe Kristalle bildet.

R_f: 0.46 (Cyclohexan).

Smp.: 191 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.75 – 6.82 (m, 2H), 7.06 – 7.13 (m, 2H), 7.36 – 7.49 (m, 4H), 7.75 – 7.83 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 117.6 (CH), 121.6 (CH), 123.5 (CH), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 126.4 (C_{quat}), 129.3 (CH), 133.0 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 138.6 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}).

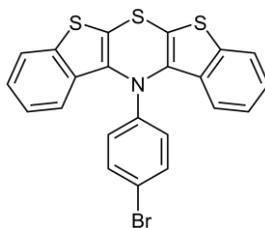
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 1591 (w), 1531 (w), 1489 (s), 1456 (w), 1425 (m), 1350 (m), 1256 (m), 1248 (m), 1201 (w), 1182 (w), 1096 (w), 1067 (w), 1043 (w), 1016 (w), 1005 (w), 986 (m), 970 (w), 961 (w), 926 (w), 908 (w), 851(w), 816 (s), 804 (m), 789 (w), 756 (s), 729 (s), 721 (s), 689 (w), 652 (w).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₂H₁₂ClNS₃: 420.9815; gefunden: 420.9814.

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₁₂ClNS₃ (422.0): C 62.62, H 2.87, N 3.32, S 22.79; gefunden: C 62.81, H 2.82, N 3.18, S 22.90.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 232 (44.7), 261 (30.1), 298 (10.0), 309 (11.4).

$E_0^{0/+1} = 258$ mV; $E_0^{+1/+2} = 697$ mV.

5.6.10. *N*-(4-Bromphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8h**)

$C_{22}H_{12}BrNS_3$ / 466.43 g/mol

Synthesevorschrift B: Für diese Synthese wurden 86 mg (0.50 mmol) 4-Bromanilin (**4h**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 19.5 h beendet und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan als Eluent gereinigt. Das isolierte Produkt (83 mg) wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert, was zum Erhalt von farblosen Nadeln von **8h** führte (38 mg, 0.081 mmol, 16 %).

Smp.: 207 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 6.72 – 6.77 (m, 2H), 7.22 – 7.26 (m, 2H), 7.37 – 7.41 (m, 2H), 7.42 – 7.46 (m, 2H), 7.77 – 7.81 (m, 2H), 7.83 – 7.88 (m, 2H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 114.2 (C_{quat}), 118.6 (CH), 122.0 (CH), 124.1 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 132.8 (CH), 133.7 (C_{quat}), 135.9 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 147.2 (C_{quat}).

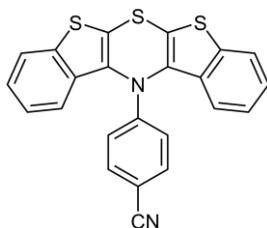
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053 (w), 1585 (w), 1522 (w), 1497 (w), 1483 (m), 1460 (w), 1425 (m), 1356 (m), 1317 (w), 1263 (m), 1207 (w), 1184 (w), 1169 (w), 1160 (w), 1121 (w), 1092 (w), 1078 (w), 1047 (w), 1001 (w), 984 (m), 937 (w), 922 (w), 905 (w), 849 (w), 810 (s), 798 (m), 754 (s), 727 (s), 717 (w), 686 (m).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 469 (4), 468 (7), 467 ($[C_{22}H_{12}^{81}BrNS_3]^+$, 26), 466 (8), 465 ($[C_{22}H_{12}^{79}BrNS_3]^+$, 25), 435 ($[C_{22}H_{12}^{81}BrNS_2]^+$, 3), 433 ($[C_{22}H_{12}^{79}BrNS_2]^+$, 3), 386 ($[C_{22}H_{12}NS_3]^+$, 2), 312 (14), 311 (20), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 100), 278 ($[C_{16}H_8NS_2]^+$, 15), 233 (6), 233 (8), 192 (5), 177 (7), 176 (5).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}BrNS_3$ (466.4): C 56.65, H 2.59, N 3.00, S 20.62; gefunden: C 56.92, H 2.54, N 3.00, S 20.92.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]) 232 (48.8), 263 (31.3), 298 (10.5), 309 (11.8).

$E_0^{0/+1} = 272$ mV; $E_0^{+1/+2} = 701$ mV.

5.6.11. *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8i**)

$C_{23}H_{12}N_2S_3$ / 412.54 g/mol

Synthesevorschrift A: Für diese Synthese wurden 68 mg (0.58 mmol) 4-Aminobenzonitril (**4i**) verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde für 44 h bei 130 °C mit Xylol als Lösungsmittel gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch unter Verwendung einer Laufmittelmischung aus *n*-Hexan, Ethylacetat und Triethylamin (10:1:0.25) gereinigt. Anschließend wurde das Produktgemisch aus *n*-Hexan umkristallisiert. Als Ergebnis wurde das *syn-syn* BBTT **8i** und das entsprechende *syn-anti* Regioisomer **9i** als Gemisch in Form eines beigen kristallinen Feststoffs erhalten (16 mg, 0.039 mmol, 8 %).

Smp.: 173 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 6.85 – 6.92 (m, 2H), 7.40 – 7.49 (m, 6H), 7.73 – 7.79 (m, 2H), 7.87 – 7.92 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 104.9 (C_{quat}), 116.5 (CH), 122.0 (CH), 124.2 (CH), 126.3 (CH), 126.3 (CH), 134.2 (CH), 134.8 (C_{quat}), 135.4 (C_{quat}), 138.2 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 150.8 (C_{quat}).

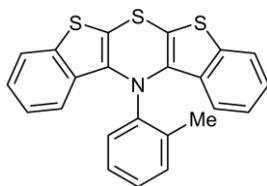
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 2216 (m), 1601 (m), 1522 (w), 1504 (m), 1460 (w), 1429 (m), 1352 (m), 1321 (w), 1288 (m), 1261 (m), 1178 (m), 1136 (w), 1094 (w), 1045 (w), 1020 (w), 1009 (w), 984 (m), 943 (w), 906 (w), 856 (w), 824 (s), 762 (s), 735 (s), 716 (w), 638 (m).

HR-ESI-MS berechnet für $C_{23}H_{12}N_2S_3$: 412.0157; gefunden: 412.0153.

Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{12}N_2S_3$ (412.5): C 66.96, H 2.93, N 6.79, S 23.31; gefunden: C 66.79, H 2.83, N 6.61, S 23.25.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 231 (44.0), 264 (25.9), 297 (15.6), 309 (15.9).

$E_0^{0/+1}$ = 404 mV; $E_0^{+/+2}$ = 725 mV.

5.6.12. *N*-(2-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8j**)C₂₃H₁₅NS₃ / 401.56 g/mol

Synthesevorschrift B: Für diese Synthese wurden 54 μ L (0.50 mmol) 2-Toluidin (**4j**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 47 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Petrolether als Laufmittel gereinigt. Die anschließende Umkristallisation aus *n*-Hexan führte zur Bildung von blaugelben und intensivgelben Kristallen der Verbindung **8j** (58 mg, 0.14 mmol, 29 %).

Smp.: 189 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 2.70 (s, 3H), 7.12 – 7.19 (m, 4H), 7.21 – 7.28 (m, 2H), 7.39 – 7.44 (m, 1H), 7.64 – 7.70 (m, 4H), 8.34 – 8.38 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 18.7 (CH₃), 116.6 (C_{quat}), 122.6 (CH), 123.5 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 127.1 (CH), 129.5 (CH), 133.4 (CH), 134.8 (C_{quat}), 135.8 (CH), 136.1 (C_{quat}), 139.5 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 143.8 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 2957 (w), 2922 (w), 1527 (w), 1497 (m), 1479 (w), 1456 (m), 1427 (m), 1375 (w), 1335 (m), 1260 (w), 1221 (w), 1188 (w), 1167 (w), 1115 (w), 1088 (w), 1051 (w), 1026 (w), 986 (m), 930 (w), 916 (w), 872 (w), 820 (w), 783 (w), 752 (s), 741 (s), 718 (s), 656 (w), 644 (w), 625 (w), 615 (w).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 403 (16), 402 (28), 401 ([C₂₃H₁₃NS₃]⁺, 100), 369 ([C₂₃H₁₃NS₂]⁺, 13), 368 (11), 328 (31), 313 (34), 312 (14), 311 (19), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 91), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 17), 242 (9), 201 (12), 164 (10), 132 (5).

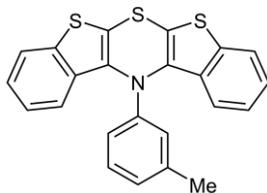
Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₅NS₃ (401.6): C 68.79, H 3.77, N 3.49, S 23.95; gefunden: C 68.97, H 3.78, N 3.40, S 23.95.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 234 (43.7), kleine Schulter 254 (24.1), 275 (17.9), 314 (7.85), breite Absorptionsbande \approx 400 (1.22).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm): $\lambda_{\max} = 583$ nm.

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu} = 8500$ cm⁻¹.

$E_0^{0/+1} = -18$ mV; $E_0^{+1/+2} = 718$ mV.

5.6.13. *N*-(3-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8k**)C₂₃H₁₅NS₃ / 401.56 g/mol

Synthesevorschrift B: Für die Synthese wurden 54 μ L (0.50 mmol) 3-Toluidin (**4k**) verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde für 26 h bei 110 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Eluent gereinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Dabei bildeten sich farblose Kristalle der Zielverbindung **8k** (61 mg, 0.15 mmol, 30 %).

Smp.: 166 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 2.11 (s, 3H), 6.64 – 6.68 (m, 1H), 6.68 – 6.74 (m, 2H), 6.95 – 7.00 (m, 1H), 7.34 – 7.39 (m, 2H), 7.39 – 7.44 (m, 2H), 7.78 – 7.87 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 21.9 (CH₃), 114.4 (CH), 117.7 (CH), 122.3 (CH), 122.8 (CH), 123.9 (CH), 125.9 (CH), 125.9 (CH), 129.7 (CH), 133.0 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}), 148.1 (C_{quat}).

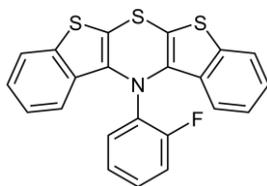
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1603 (m), 1582 (w), 1521 (w), 1489 (m), 1460 (m), 1425 (m), 1352 (m), 1315 (w), 1277 (m), 1211 (w), 1182 (w), 1159 (w), 1132 (w), 1090 (w), 1049 (w), 982 (w), 939 (w), 834 (w), 764 (s), 741 (s), 724 (s), 691 (m), 667 (w), 646 (m).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 403 (14), 402 (24), 401 ([C₂₃H₁₅NS₃]⁺, 87), 369 ([C₂₃H₁₅NS₂]⁺, 11), 368 (6), 312 (15), 311 (19), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 100), 296 (4), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 15), 200 (6), 176 (4), 132 (5).

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₅NS₃ (401.6): C 68.79, H 3.77, N 3.49, S 23.95; gefunden: C 68.84, H 3.71, N 3.45, S 23.72.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 233 (48.5), 262 (25.2), 297 (8.97), 309 (10.2).

$E_0^{0/+1} = 172$ mV; $E_0^{+1/+2} = 674$ mV.

5.6.14. *N*-(2-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8I**)

$C_{22}H_{12}FNS_3$ / 405.52 g/mol

Synthesevorschrift A: Es wurden folgende Ansatzgrößen eingesetzt: 0.46 g (1.0 mmol) von **7**, 43 mg (0.075 mmol) Pd(dba)₂, 83 mg (0.15 mmol) DPPF, 0.29 g (3.0 mmol) Natrium-*tert*-butoxid, 0.12 mL (1.3 mmol) 2-Fluoranilin (**4I**) und 6 mL Toluol eingesetzt. Die Reaktion wurde nach 72 h beendet. Für die säulenchromatographische Reinigung wurde *n*-Hexan als Eluent eingesetzt. Dabei konnte ein Produktgemisch bestehend aus dem *syn-syn* Regioisomer (**8I**) und dem entsprechenden *syn-anti* Regioisomer (**9I**) isoliert werden (101 mg, 0.25 mmol, 25 %). Anschließend wurde das Produktgemisch aus *n*-Pentan umkristallisiert mit dem Ergebnis, dass das *syn-syn* Regioisomer **8I** als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Smp.: 202 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.09 – 7.39 (m, 7H), 7.64 – 7.74 (m, 2H), 7.95 – 8.12 (m, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 117.7 (CH, d, ²J_{CF} = 21.6 Hz), 120.6 (CH, d, ³J_{CF} = 7.1 Hz), 122.9 (CH), 123.7 (C_{quat}), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.1 (CH, d, ⁴J_{CF} = 3.8 Hz), 129.7 (CH, d, ³J_{CF} = 8.3 Hz), 133.1 (CH), 134.9 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}, d, ²J_{CF} = 11.1 Hz), 138.3 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 159.3 (C_{quat}, d, ¹J_{CF} = 248.7 Hz).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ -117.0.

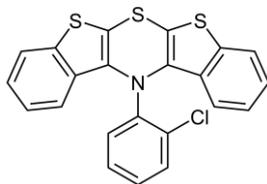
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 1501 (m), 1489 (m), 1427 (m), 1344 (m), 1258 (w), 1246 (w), 1231 (w), 1186 (w), 1165 (w), 1099 (m), 1045 (w), 1036 (w), 1022 (w), 1013 (w), 982 (m), 937 (w), 930 (w), 910 (w), 860 (w), 852 (w), 833 (w), 775 (w), 744 (s), 731 (s), 723 (s), 656 (w), 631 (m), 604 (w).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₂H₁₂FNS₃: 405.0110; gefunden: 405.0114.

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₁₂FNS₃ (405.5): C 65.16, H 2.98, N 3.45, S 23.72; gefunden: C 65.03, H 2.78, N 3.39, S 23.90.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 233 (50.1), Schulter 254 (27.6), 301 (12.8), 309 (12.5), breite Absorptionsbande ≈ 353 (3.40).

$E_0^{0/+1}$ = 188 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 790 mV.

5.6.15. *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8m**)

$C_{22}H_{12}ClNS_3$ / 421.98 g/mol

Synthesevorschrift B: Für diese Synthese wurden 53 μ L (0.50 mmol) 2-Chloranilin (**4m**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 45 h beendet. Das Rohprodukt wurde mit einer Laufmittelmischung bestehend aus Petrolether und Ethylacetat (100:1) säulenchromatographisch gereinigt. Darauf folgte eine weitere säulenchromatographische Reinigung mit *n*-Hexan als Laufmittel. Das isolierte Produkt wurde anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Dabei konnten gelbe Kristalle von Verbindung **8m** erhalten werden (70 mg, 0.17 mmol, 33 %).

Smp.: 216 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 7.17 – 7.25 (m, 4H), 7.26 – 7.31 (m, 1H), 7.42 – 7.51 (m, 2H), 7.67 – 7.74 (m, 2H), 7.97 – 8.04 (m, 2H), 8.55 – 8.60 (m, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 121.4 (C_{quat}), 122.1 (CH), 123.4 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 128.7 (CH), 130.5 (CH), 132.6 (CH), 134.6 (C_{quat}), 135.2 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 136.9 (CH), 139.3 (C_{quat}), 143.7 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3053 (w), 2959 (w), 2886 (w), 1530 (w), 1503 (w), 1466 (w), 1454 (w), 1425 (m), 1329 (m), 1311 (w), 1258 (w), 1223 (w), 1157 (w), 1126 (w), 1090 (w), 1065 (w), 1047 (w), 1032 (w), 1016 (w), 986 (m), 932 (w), 843 (w), 750 (s), 721 (s), 685 (m), 640 (m), 613 (m).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 424 (8), 423 ($[C_{22}H_{12}^{37}ClNS_3]^+$, 34), 422 (17), 421 ($[C_{22}H_{12}^{35}ClNS_3]^+$, 67), 389 (12), 354 (4), 353 (4), 312 (16), 311 (22), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 100), 278 ($[C_{16}H_8NS_2]^+$, 15), 210 (11), 193 (4), 192 (8), 176 (14), 132 (5).

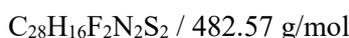
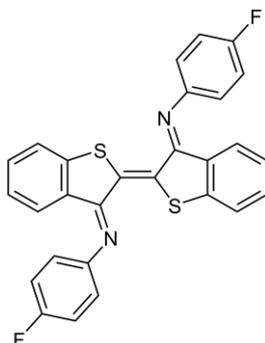
Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}ClNS_3$ (422.0): C 62.62, H 2.87, N 3.32, S 22.79; gefunden: C 62.64, H 2.84, N 3.34, S 22.63.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]) 232 (41.0), 279 (17.3), 301 (9.21), 310 (9.24), breite Absorptionsbande \approx 400 (1.15).

Fluoreszenz (CH_2Cl_2 , $\lambda_{exc} = 390$ nm): $\lambda_{max} = 574$ nm. **Stokes-Verschiebung:** $\Delta\tilde{\nu} = 8200$ cm $^{-1}$.

Feststofffluoreszenz ($\lambda_{exc} = 410$ nm): $\lambda_{max} = 520$ nm ($\Phi_F, absolut = 5$ %).

$E_0^{0/+1} = 88$ mV; $E_0^{+1/+2} = 784$ mV.

5.7. Zwischenstufen und Nebenprodukte der *syn-syn* BBTT-Synthese5.7.1. Thioindigo-*N,N'*-di(4-fluorphenyl)diimin (**10a**)

Verbindung **10a** wurde bei der Synthese von Verbindung **8a** nach Synthesevorschrift **A** isoliert. Dazu wurden zunächst die Hauptprodukte **8a** und **9a** der Synthese per Säulenchromatographie isoliert und anschließend das Laufmittel zu einer Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat (200:1) umgestellt. Die gesammelten roten Fraktionen enthielten das Produkt **10a**. Der so gewonnene dunkelrote Feststoff wurde erst mit Aceton gewaschen und danach aus Ethylacetat umkristallisiert. Dabei bildeten sich dunkelrote Nadeln der Verbindung **10a**.

Smp.: 296 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 6.90 – 7.04 (m, 8H), 7.15 – 7.23 (m, 4H), 7.33 – 7.41 (m, 2H), 7.47 – 7.53 (m, 2H).

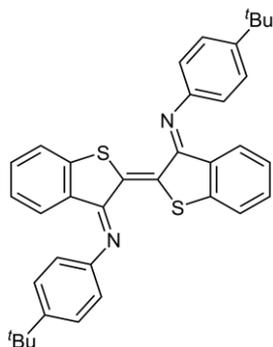
¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂/CS₂ 5:1): δ 116.9 (CH, d, ²J_{CF} = 22.5 Hz), 120.2 (CH, d, ³J_{CF} = 7.8 Hz), 124.5 (CH), 125.4 (CH), 127.5 (C_{quat}), 127.7 (CH), 132.2 (C_{quat}), 132.6 (CH), 146.6 (C_{quat}, d, ⁴J_{CF} = 2.8 Hz), 149.0 (C_{quat}), 160.5 (C_{quat}, d, ¹J_{CF} = 242.7 Hz), 162.9 (C_{quat}).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Toluol-*d*₈): δ –119.8.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3057 (w), 1585 (m), 1493 (m), 1443 (m), 1308 (w), 1285 (m), 1207 (m), 1161 (w), 1146 (w), 1097 (m), 1086 (m), 1065 (w), 1051 (w), 1026 (m), 1007 (w), 924 (m), 847 (m), 835 (m), 806 (w), 783 (m), 771 (m), 733 (s), 712 (m), 689 (s), 662 (m), 640 (w).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₈H₁₆F₂N₂S₂ + H⁺: 483.0796; gefunden: 483.0792.

Elementaranalyse berechnet für C₂₈H₁₆F₂N₂S₂ (482.6): C 69.69, H 3.34, N 5.81, S 13.29. gefunden: C 67.97, H 3.39, N 5.52, S 13.51.

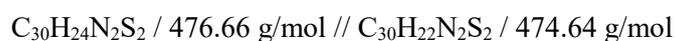
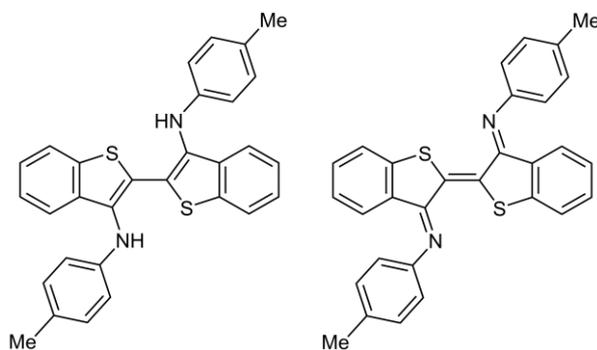
5.7.2. Thioindigo-*N,N'*-di(4-*tert*-butylphenyl)diimin (**10d**) $C_{36}H_{34}N_2S_2$ / 558,80 g/mol

Verbindung **10d** wurde bei der Synthese von Verbindung **8d** nach Synthesevorschrift **A** isoliert. Dazu wurden zunächst die Hauptprodukte **8d** und **9d** der Synthese per Säulenchromatographie isoliert und anschließend das Laufmittel zu einer Mischung aus *n*-Hexan und Triethylamin (40:1) umgestellt. Die gesammelten roten Fraktionen enthielten das Produkt **10d**. Der so gewonnene dunkelrote Feststoff der Verbindung **10d** wurde mit Aceton gewaschen. Dunkelrote Kristalle von **10d** konnten durch isothermale Verdampfung einer gesättigten Lösung in Aceton-*d*₆ und Kohlenstoffdisulfid erhalten werden.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 1.40 (s, 18H), 6.87 – 6.91 (m, 2H), 6.95 – 7.01 (m, 4H), 7.02 – 7.06 (m, 2H), 7.29 – 7.33 (m, 2H), 7.42 – 7.45 (m, 2H), 7.45 – 7.50 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 31.7 (CH₃), 34.6 (C_{quat}), 118.0 (CH), 123.8 (CH), 124.8 (CH), 126.5 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (C_{quat}), 131.4 (C_{quat}), 131.8 (CH), 147.3 (C_{quat}), 147.4 (C_{quat}), 148.5 (C_{quat}), 161.7 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 558 ([C₃₆H₃₄N₂S₂]⁺, 25), 501 ([C₃₂H₂₅N₂S₂]⁺, 36), 425 ([C₂₆H₂₁N₂S₂]⁺, 33), 410 ([C₂₅H₁₈N₂S₂]⁺, 100), 279 ([C₁₈H₁₇NS]⁺, 20), 264 ([C₁₇H₁₄NS]⁺, 38).

5.7.3. Thioindigo-*N,N'*-di(4-tolyl)diamin (**10e***) und Thioindigo-*N,N'*-di(4-tolyl)diimin (**10e**)

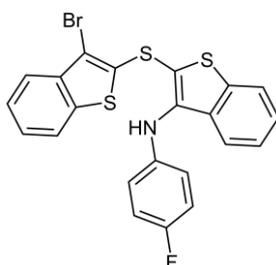
Die Verbindungen **10e*** und **10e** wurden bei der Synthese von Verbindung **8e** nach Synthesevorschrift **A** isoliert. Dazu wurden zunächst die Hauptprodukte **8e** und **9e** der Synthese per Säulenchromatographie isoliert und anschließend das Laufmittel zu einer Mischung aus *n*-Hexan und Triethylamin (40:1) umgestellt. Die gesammelten roten Fraktionen enthielten die Produkte **10e*** und **10e**. Der nach Evaporation des Lösungsmittels gewonnene dunkelrote Feststoff wurde abschließend mit Aceton gewaschen.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 2.24 (**10e***, s, 6H), 2.43 (**10e**, s), 5.77 (**10e***, s, 2H), 6.57 – 6.63 (**10e***, m, 4H), 6.87 – 6.94 (m), 6.95 – 7.00 (**10e***, m, 4H), 7.01 – 7.06 (m), 7.23 – 7.37 (m), 7.45 – 7.50 (m), 7.74 – 7.79 (**10e***, m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 20.8 (CH₃), 21.3 (CH₃), 115.4 (CH), 118.5 (CH), 122.8 (CH), 123.1 (CH), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 125.9 (CH), 127.7 (CH), 127.7 (C_{quat}), 129.5 (C_{quat}), 130.3 (CH), 130.7 (CH), 131.7 (C_{quat}), 132.3 (CH), 132.6 (C_{quat}), 134.4 (C_{quat}), 136.5 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 143.4 (C_{quat}), 148.0 (C_{quat}), 148.8 (C_{quat}), 162.3 (C_{quat}).

HR-ESI-MS berechnet für C₃₀H₂₂N₂S₂ + H⁺: 475.1297; gefunden: 475.1295.

HR-ESI-MS berechnet für C₃₀H₂₄N₂S₂ + H⁺: 477.1454; gefunden: 477.1421.

5.7.4. 2-((3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)thio)-*N*-(4-fluorphenyl)benzo[*b*]thiophen-3-amin (**11a**) $C_{22}H_{13}BrFNS_3$ / 486.44 g/mol

Synthesevorschrift A: Für diese Synthese wurden 48 μ L (0.50 mmol) 4-Fluoranilin (**4a**) verwendet. Nach 3 h wurde aus der noch heißen Reaktionslösung eine 0.10 mL Probe für die Bestimmung der Ausbeute mit ^{19}F -NMR-Spektroskopie entnommen. Dabei wurde eine ^{19}F -NMR-Ausbeute von 48 % ermittelt. Anschließend wurde die Reaktion beendet und gemäß Synthesevorschrift A aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit den Rohprodukten anderer Zeitpunkte der Kinetikstudie vereint und dann zweimal säulenchromatographisch mit Cyclohexan als Eluent gereinigt. Auf diese Weise wurde Verbindung **11a** als rosa Feststoff gewonnen.

Smp.: 119 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ 6.81 – 7.00 (m, 4H), 7.33 – 7.57 (m, 5H), 7.59 (s, 1H), 7.66 – 7.72 (m, 1H), 7.82 – 7.89 (m, 1H), 7.90 – 7.96 (m, 1H).

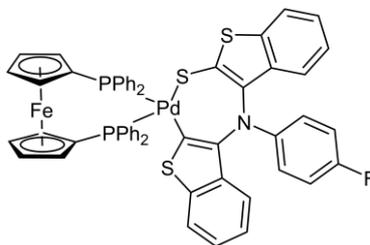
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, Aceton- d_6): δ 116.1 (CH, d, $^2J_{\text{CF}} = 22.7$ Hz), 117.2 (C_{quat}), 119.0 (CH, d, $^3J_{\text{CF}} = 7.8$ Hz), 123.3 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 124.1 (CH), 125.3 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 135.2 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 141.7 (C_{quat}), 142.2 (C_{quat} , d, $^4J_{\text{CF}} = 2.2$ Hz), 158.2 (C_{quat} , d, $^1J_{\text{CF}} = 236.6$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, Toluol- d_8): δ -122.7.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3346 (w), 3063 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1566 (w), 1530 (m), 1503 (m), 1491 (m), 1464 (w), 1448 (w), 1420 (w), 1400 (w), 1362 (m), 1317 (w), 1298 (w), 1232 (w), 1213 (m), 1128 (w), 1096 (w), 1018 (w), 982 (w), 926 (w), 903 (w), 822 (m), 748 (s), 721 (m), 706 (w), 689 (w), 635 (w).

HR-ESI-MS berechnet für $C_{22}H_{13}^{79}\text{BrFNS}_3 + \text{H}^+$: 485.9450; gefunden: 485.9444.

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{13}BrFNS_3$ (486.4): C 54.32, H 2.69, N 2.88, S 19.77; gefunden: C 54.62, H 2.80, N 2.80, S 19.74.

5.7.5. [Bis(diphenylphosphano)ferrocen]palladium(II)3-((4-fluorphenyl)(2-sulfidobenzo[*b*]thiophen-3-yl)amino)benzo[*b*]thiophen-2-id (**12a**)

$C_{56}H_{40}FFeNP_2PdS_3$ / 1066.33 g/mol

Die Präparation dieses Ansatzes und die Aufarbeitungsschritte erfolgten analog zu Synthesevorschrift A. Es wurden folgende Ansatzgrößen eingesetzt: 81 mg (0.20 mmol) von *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8a**), 115 mg (0.200 mmol) Pd(*dba*)₂, 222 mg (0.400 mmol) DPPF, 144 mg (1.50 mmol) Natrium-*tert*-butoxid und 1.2 mL Toluol. Nach 94 h wurden dem Reaktionsansatz für die Bestimmung der Ausbeute mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie (¹⁹F-NMR-Ausbeute: 100 %) 0.10 mL entnommen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Laufmittelmischung aus Petrolether und Ethylacetat (3:1) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt **12a** als oranger Feststoff erhalten werden (271 mg, 0.25 mmol, 125 %*). *Der isolierte Feststoff enthielt noch größere Mengen der bei der Aufreinigung eingesetzten Lösungsmittel. Auch nach längerer Trocknung im Vakuum konnte kein signifikanter Massenverlust erreicht werden. Des Weiteren ist Verbindung **12a** sehr luftempfindlich. Dies zeigte sich anhand der Zersetzung von **12a** bei Umkristallisationsversuchen. Auch bei Analysen mit längeren Messzeiten wie bei der ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie ist eine signifikante Reaktion von **12a** zu beobachten.

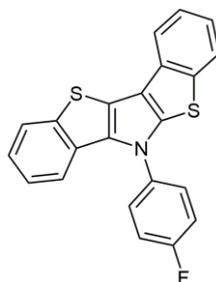
R_f: 0.47 (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.18 – 3.23 (m, 1H), 3.41 – 3.45 (m, 1H), 4.07 – 4.12 (m, 1H), 4.13 – 4.17 (m, 1H), 4.32 – 4.37 (m, 1H), 4.40 – 4.45 (m, 1H), 4.69 – 4.74 (m, 1H), 5.05 – 5.10 (m, 1H), 6.52 – 6.69 (br. s, 3H), 6.84 – 7.01 (m, 4H), 7.03 – 7.20 (m, 6H), 7.20 – 7.32 (m, 3H), 7.34 – 7.58 (m, 13H), 7.73 – 7.82 (m, 2H), 8.02 – 8.12 (m, 2H).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Toluol-*d*₈): δ –128.9.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3053 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1501 (s), 1481 (w), 1452 (w), 1435 (m), 1423 (w), 1333 (w), 1290 (w), 1254 (w), 1213 (w), 1192 (w), 1165 (w), 1096 (w), 1026 (w), 1000 (w), 951 (w), 924 (w), 843 (w), 820 (m), 743 (s), 729 (m), 692 (s), 635 (w).

HR-ESI-MS berechnet für C₅₆H₄₀FFeNP₂PdS₃: 1066.0239; gefunden: 1066.0244.

5.7.6. *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (**13a**) $C_{22}H_{12}FNS_2$ / 373.46 g/mol

Verbindung **13a** wurde bei der Synthese von **8a** ausgehend von Verbindung **11a** nach Synthesevorschrift **A** erhalten. Es wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan und Triethylamin (100:1) als Laufmittel gewonnen. Der erhaltene Feststoff bestand gemäß ^{19}F -NMR-Spektroskopie zu 87 % aus Verbindung **13a** und zu 13 % aus einer nicht aufgeklärten Verbindung.

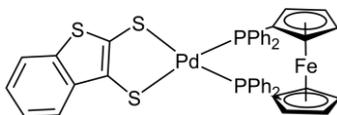
R_f: 0.16 (Cyclohexan).

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 7.20 – 7.26 (m, 2H), 7.26 – 7.31 (m, 1H), 7.36 – 7.41 (m, 1H), 7.42 – 7.52 (m, 3H), 7.77 – 7.94 (m, 5H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 118.1 (CH, d, $J = 23.2$ Hz), 119.5 (C_{quat}), 119.7 (CH), 121.7 (CH), 123.9 (CH), 124.2 (CH), 124.7 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.2 (CH), 128.0 (C_{quat}), 128.4 (CH, d, $J = 8.8$ Hz), 132.3 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat} , d, $J = 2.9$ Hz), 136.9 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 142.3 (C_{quat}), 143.0 (C_{quat}), 163.4 (C_{quat} , d, $J = 247.5$ Hz).

^{19}F -NMR (565 MHz, Toluol- d_8): δ –112.6; Unbekannte Verbindung δ –111.5.

HR-ESI-MS berechnet für $C_{22}H_{12}FNS_2$: 373.0390; gefunden: 373.0387.

5.7.7. [Bis(diphenylphosphano)ferrocen]palladium(II)benzo[*b*]thiophen-2,3-bis(thiolat) (**14**)

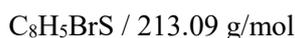
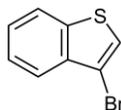
Synthesevorschrift A: Es wurden folgende Ansatzgrößen eingesetzt: 0.46 g (1.0 mmol) von **7**, 86 mg (0.15 mmol) Pd(dba)₂, 0.17 g (0.30 mmol) DPPF, 0.14 g (1.5 mmol) Natrium-*tert*-butoxid, 0.14 mL (1.3 mmol) Benzylamin (**4p**) und 3 mL Toluol. Das Reaktionsgemisch wurde für 93 h bei 110 °C gerührt. Eine Reaktionskontrolle per Dünnschichtchromatographie mit *n*-Hexan als Laufmittel zeigte keinen Umsatz zum gewünschten *N*-Benzylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8p**). Der Einsatz polarer Lösungsmittelgemische (*n*-Hexan/Ethylacetat) offenbarte einen durch seine Oxidierbarkeit mit Ioddampf herausstechenden Fleck. Mit dem Ziel die dazugehörige Verbindung (**14**) zu isolieren wurde das Rohproduktgemisch säulenchromatographisch mit einer Mischung aus *n*-Hexan, Ethylacetat und Triethylamin (100:50:1) aufgetrennt. Anschließend wurde das so gewonnene Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und dann durch eine Schicht von Kieselgel filtriert. Dabei konnte ein grünes Filtrat erhalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde Verbindung **14** als grüner Feststoff isoliert (91 mg, 0.11 mmol, 71 %). Grüne Kristalle von **14** wurden durch isotherme Verdampfung einer gesättigten Lösung von **14** in Aceton-*d*₆ und Kohlenstoffdisulfid gewonnen.

R_f: 0.71 (Dichlormethan).

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 4.22 – 4.29 (m, 4H), 4.45 – 4.53 (m, 4H), 6.88 – 6.93 (m, 1H), 6.99 – 7.03 (m, 1H), 7.06 – 7.10 (m, 1H), 7.33 – 7.42 (m, 9H), 7.46 – 7.53 (m, 4H), 7.76 – 7.83 (m, 8H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 74.0 (CH, d, *J*_{CP} = 2.8 Hz), 74.0 (CH, d, *J*_{CP} = 2.8 Hz), 76.8 (CH, d, *J*_{CP} = 10.7 Hz), 76.9 (CH, d, *J*_{CP} = 10.7 Hz), 118.9 (CH), 121.0 (CH), 122.7 (CH), 123.4 (CH), 128.3 (CH, d, *J*_{CP} = 10.8 Hz), 128.4 (CH, d, *J*_{CP} = 10.8 Hz), 128.7 (C_{quat}), 131.5 (CH, d, *J*_{CP} = 2.5 Hz), 131.5 (CH, d, *J*_{CP} = 2.5 Hz), 133.0 (C_{quat}, d, *J*_{CP} = 11.4 Hz), 133.3 (C_{quat}, d, *J*_{CP} = 10.3 Hz), 135.2 (C_{quat}, d, *J*_{CP} = 12.1 Hz), 135.4 (C_{quat}, d, *J*_{CP} = 12.1 Hz), 139.3 (C_{quat}), 146.6 (C_{quat}).

HR-ESI-MS berechnet für C₄₂H₃₂FePdS₃P₂: 855.9520; gefunden: 855.9539.

5.8. Synthese der Vorstufen für die Darstellung der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine5.8.1. 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**15**)^[243]

In einem 500 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 50.0 g (373 mmol) Benzo[*b*]thiophen in 200 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Der Rückflusskühler wurde über einen Schlauch mit einer mit 1 M Natronlauge gefüllten Waschflasche verbunden. Die Reaktionslösung wurde mit einem mit wenig Eis gefüllten Wasserbad auf 10 – 17 °C gekühlt. Im Tropftrichter wurden 59.0 g (369 mmol) Brom in 70 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und anschließend wurde diese Lösung über einen Zeitraum von 6 h zugetropft. Danach wurde für 45 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer gesättigten Natriumsulfitlösung beendet. Die organische Phase wurde extrahiert und dann mit 1 M Natronlauge gewaschen. Danach wurde die organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt. Die zurückbleibende rote Flüssigkeit wurde unter Vakuum destilliert. Dabei konnte das Produkt **15** als gelbe Flüssigkeit gewonnen werden (71.7 g, 336 mmol, 91 %).

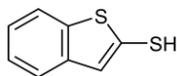
R_f: 0.67 (Petrolether).

Sdp.: 140 – 141 °C (15 mbar).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.38 – 7.53 (m, 3H), 7.81 – 7.91 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 107.8 (C_{quat}), 122.8 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 125.1 (CH), 125.4 (CH), 137.6 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}).

GC-MS (*m/z* (%)): 214 ([C₈H₅⁷⁹BrS]⁺, 25), 212 ([C₈H₅⁸¹BrS]⁺, 35), 133 ([C₈H₅S]⁺, 34), 89 ([C₇H₅]⁺, 100).

5.8.2. Benzo[*b*]thiophen-2-thiol (**16**)^[86]

In einem sekurierten Schlenkkolben wurden 10 g (75 mmol) Benzo[*b*]thiophen in 250 mL trockenem Diethylether gelöst und die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 51 mL (82 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h lang bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 2.6 g (82 mmol) elementarer Schwefel hinzugegeben. Das Gemisch wurde dann 6 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Die gelbe organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde entfernt und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer evaporiert. Der erhaltene Rückstand wurde in trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Dann wurden 2.84 g (75.1 mmol) Natriumborhydrid hinzugegeben und das Gemisch wurde für 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen und mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Nach Zugabe von 200 mL Diethylether wurde die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Separation des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Als Rückstand blieb eine Flüssigkeit zurück, welche in Petrolether aufgenommen wurde um sie auf das konditionierte Kieselgel der Chromatographiesäule aufzutragen. Die säulenchromatographische Aufreinigung mit Petrolether als Laufmittel führte zur erfolgreichen Isolierung von Produkt **16** in Form eines farblosen übelriechenden Feststoffs (6.38 g, 38.4 mmol, 51 %).

R_f: 0.50 (Petrolether).

Smp.: 44 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.69 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.27 – 7.38 (m, 3H), 7.63 – 7.77 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 121.7 (CH), 122.9 (CH), 124.5 (CH), 124.7 (CH), 127.8 (C_{quat}), 128.8 (CH), 140.1 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 166 ([C₈H₆S₂]⁺, 100), 134 ([C₈H₆S]⁺, 27), 121 ([C₇H₅S]⁺, 40).

Elementaranalyse berechnet für C₈H₆S₂ (166.3): C 57.80, H 3.64, S 38.57; gefunden: C 58.05, H 3.60, S 38.39.

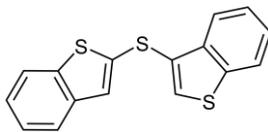
Des Weiteren konnte Bis(benzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan als Nebenprodukt der Synthese in Form eines intensiv gelben Feststoffs isoliert werden.

*Bis(benzo[*b*]thiophen-2-yl)sulfan*

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/CS₂ 3:2): δ 7.27 – 7.38 (m, 2H), 7.44 – 7.48 (m, 1H), 7.67 – 7.75 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃/CS₂ 3:2): δ 122.0 (CH), 123.6 (CH), 124.7 (CH), 125.0 (CH), 128.9 (CH), 136.0 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 142.2 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 298 ([C₁₆H₁₀S₃]⁺, 100), 266 ([C₁₆H₁₀S₂]⁺, 18), 253 (15), 234 (11), 221 ([C₁₀H₅S₃]⁺, 35), 149 (20), 121 (31).

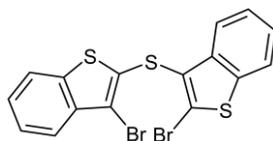
5.8.3. 3-(Benzo[*b*]thiophen-2-ylthio)benzo[*b*]thiophen (**17**)^[86] $C_{16}H_{10}S_3$ / 298.44 g/mol

In ein sekuriertes Schlenkrohr wurden Benzo[*b*]thiophen-2-thiol (**16**, 2.73 g, 16.4 mmol), 85 m%-iges Kaliumhydroxid (1.08 g, 16.4 mmol), 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**15**, 2.15 mL, 16.4 mmol), Kupfer(I)iodid (3.12 g, 16.4 mmol) und 16.4 mL DMF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 28 h lang bei 140 °C gerührt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde erst Wasser, dann konzentrierte Salzsäure hinzugefügt (pH = 0). Die graue Suspension wurde mit einem Büchnertrichter filtriert und der graue Feststoff wurde mit Wasser und dann mit Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase des Filtrats wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Separation des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde zur weiteren Aufreinigung direkt auf das Kieselgel der konditionierten Chromatographiesäule aufgetragen. Die anschließende säulenchromatographische Reinigung mit *n*-Hexan als Laufmittel führte zur erfolgreichen Isolierung von **17** in Form eines farblosen bis leicht rosafarbenen Feststoffes (3.10 g, 10.4 mmol, 63 %).

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.25 – 7.29 (m, 1H), 7.30 – 7.33 (m, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.39 – 7.45 (m, 2H), 7.64 – 7.70 (m, 2H), 7.78 (s, 1H), 7.89 – 7.93 (m, 1H), 7.97 – 8.01 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 122.4 (CH), 123.1 (CH), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 125.4 (C_{quat}), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 127.2 (CH), 131.9 (CH), 137.3 (C_{quat}), 139.0 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 140.5 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 298 ([C₁₆H₁₀S₃]⁺, 100), 266 ([C₁₆H₁₀S₂]⁺, 14), 253 (20), 221 ([C₁₀H₅S₃]⁺, 28).

5.8.4. 2-Brom-3-((3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)thio)benzo[*b*]thiophen (**18**)^[196]

Ein 500 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde mit 3.10 g (10.4 mmol) 3-(Benzo[*b*]thiophen-2-ylthio)benzo[*b*]thiophen (**17**) und 200 mL Chloroform befüllt. Der Rückflusskühlers wurde über einen Schlauch mit einer mit gesättigter Natriumhydroxidlösung befüllten Waschflasche verbunden. Eine Lösung von Brom (1.23 mL, 24 mmol) in 40 mL Chloroform wurde tropfenweise über einen Zeitraum von einer Stunde zur Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 4 h lang bei 40 °C weitergerührt. Das Rühren wurde bis zum nächsten Morgen bei Raumtemperatur fortgesetzt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von gesättigter Natriumsulfitlösung beendet. Die organische Phase wurde mehrmals mit 10 m%-iger Natriumhydroxidlösung gewaschen. Danach wurde die organische Phase einmal mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Es folgte die Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer konnte das Produkt **18** als farbloser Feststoff erhalten werden (4.69 g, 10.3 mmol, 99 %).

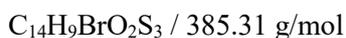
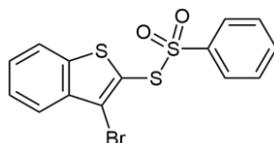
Smp.: 165 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.29 – 7.34 (m, 1H), 7.38 – 7.44 (m, 3H), 7.57 – 7.60 (m, 1H), 7.69 – 7.73 (m, 1H), 7.78 – 7.82 (m, 1H), 7.92 – 7.97 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 109.7 (C_{quat}), 122.5 (CH), 122.6 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 125.3 (C_{quat}), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (C_{quat}), 133.6 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 458 ([C₁₆H₈⁸¹Br₂S₃]⁺, 12), 456 ([C₁₆H₈⁷⁹Br⁸¹BrS₃]⁺, 20), 454 ([C₁₆H₈⁷⁹Br₂S₃]⁺, 10), 377 ([C₁₆H₈⁸¹BrS₃]⁺, 12), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 100), 148 (51).

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₈Br₂S₃ (456.2): C 42.12, H 1.77, S 21.08; gefunden: C 41.82, H 1.69, S 21.32.

5.8.5. *S*-(3-Brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)benzolsulfonothioat (**19**)

Ein sekurierter 250 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter wurde mit 1.46 g (5.0 mmol) 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**3**) und 100 mL trockenem THF befüllt. Daraufhin wurde in einen 250 mL Dreihalskolben 1.57 g (5.0 mmol) Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) und 100 mL trockenes THF gegeben. Der Inhalt des Zweihalskolbens wurde auf -78°C gekühlt und es wurden 3.5 mL einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -78°C weitergerührt. Während dieser Zeit wurde der Inhalt des Dreihalskolbens auf -40°C gekühlt. Diese kalte Lösung wurde nach Beenden des einstündigen Rührens in den Tropftrichter des Zweihalskolbens transferiert und über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Anschließend wurde die Zugabe von weiterem Trockeneis zum Kältebad beendet. Die erst bernsteinfarbene Reaktionslösung veränderte sich nach 90 min zu einer rosafarbenen Suspension um. Die Temperatur des Kältebades betrug zu diesem Zeitpunkt ca. -20°C . Nach weiteren 90 min Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer evaporiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Dabei wurde zuerst *n*-Hexan als Laufmittel verwendet um **7** vollständig zu isolieren (786 mg, 1.72 mmol, 69 %). Anschließend wurde **19** mit einer Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat (10:1) als Laufmittel gewonnen (413 mg, 1.07 mmol, 21 %).

R_f: 0.29 (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1).

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.45 – 7.55 (m, 4H), 7.64 – 7.68 (m, 1H), 7.68 – 7.72 (m, 2H), 7.78 – 7.82 (m, 1H), 7.83 – 7.87 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ 123.0 (C_{quat}), 123.1 (CH), 124.1 (C_{quat}), 125.6 (CH), 126.3 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 135.0 (CH), 138.0 (C_{quat}), 143.0 (C_{quat}), 143.5 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3086 (w), 3069 (w), 1591 (w), 1470 (m), 1445 (m), 1410 (w), 1304 (m), 1161 (w), 1144 (s), 1132 (m), 1074 (m), 1018 (w), 997 (w), 988 (w), 897 (w), 766 (s), 750 (s), 716 (s), 677 (s).

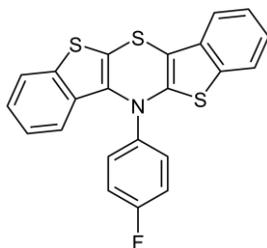
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 386 ([C₁₄H₉⁸¹BrO₂S₃]⁺, 7), 384 ([C₁₄H₉⁷⁹BrO₂S₃]⁺, 7), 245 ([C₈H₄⁸¹BrS₂]⁺, 96), 243 ([C₈H₄⁷⁹BrS₂]⁺, 100), 164 ([C₈H₄S₂]⁺, 87), 120 (46).

Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₉BrO₂S₃ (385.3): C 43.64, H 2.35, S 24.96; gefunden: C 43.92, H 2.13, S 25.11.

5.9. Synthese der *syn-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **9**^[196]

5.9.1. Allgemeine Synthesevorschrift C

In ein Schlenkrohr wurden 2-Brom-3-((3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)thio)benzo[*b*]thiophen (**18**, 0.23 g, 0.50 mmol), Bis(dibenzylidenaceton)palladium (22 mg, 0.038 mmol) und 1,1'-Bis(dicyclohexylphosphano)ferrocen (43 mg, 0.074 mmol) gegeben. Falls das für die Synthese verwendete Amin (**4**, 0.50 mmol) bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt, wurde dieses als nächstes hinzugegeben, andernfalls wurde das flüssige Amin zusammen mit dem Lösungsmittel als Letztes hinzugegeben. Anschließend wurde das Schlenkrohr im vakuumisierten Zustand in die Glove-Box eingeschleust. Dort wurde das hygroskopische Natrium-*tert*-butoxid (0.14 g, 1.5 mmol) eingewogen. Nach dem Ausschleusen wurde gegebenenfalls das flüssige Amin (**4**, 0.50 mmol) und danach das trockene Toluol (3 mL) hinzugefügt, bevor das Schlenkrohr verschlossen wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für die gewählte Reaktionszeit bei 110 °C gerührt. Nach dem Ende dieser Reaktionszeit wurde der Ansatz langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von gesättigter Natriumsulfidlösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem durch Filtration das Trocknungsmittel abgetrennt wurde, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde an Celite[®] adsorbiert und es folgte die säulenchromatographische Trennung. Für die Konditionierung der stationären Phase wurde dem Laufmittel 1 Vol-% Triethylamin hinzugefügt. Die Zusammensetzung des Laufmittels und die weitere Reinigung des Produkts werden individuell für jedes Beispiel angegeben.

5.9.2. *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9a**)

$C_{22}H_{12}FNS_3$ / 405.52 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 48 μ L (0.50 mmol) 4-Fluoranilin (**4a**) verwendet. Die Reaktionszeit betrug 48 h. Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit *n*-Hexan als Eluent durchgeführt. Das erhaltene Produkt **9a** wurde danach aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die dabei gebildeten Kristalle setzten sich aus fast farblosen Kristallplättchen und intensivgelben Kristallen zusammen (102 mg, 0.251 mmol, 50 %).

R_f: 0.37 (Cyclohexan).

Smp.: 199 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 6.93 – 6.96 (m, 1H), 7.11 – 7.14 (m, 1H), 7.14 – 7.19 (m, 2H), 7.20 – 7.24 (m, 1H), 7.26 – 7.30 (m, 1H), 7.36 – 7.40 (m, 1H), 7.40 – 7.43 (m, 1H), 7.57 – 7.61 (m, 2H), 7.69 – 7.73 (m, 1H), 7.74 – 7.77 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 109.0 (C_{quat}), 117.3 (CH, d, ²*J*_{CF} = 22.8 Hz), 120.6 (CH), 121.1 (C_{quat}), 121.8 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 126.1 (CH), 128.1 (CH, d, ³*J*_{CF} = 8.2 Hz), 133.8 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 161.9 (C_{quat}, d, ¹*J*_{CF} = 245.2 Hz).

¹⁹F-NMR (565 MHz, Toluol-*d*₈): δ –115.5.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 1595 (w), 1568 (w), 1557 (w), 1541 (w), 1514 (m), 1501 (s), 1456 (w), 1435 (m), 1429 (m), 1416 (w), 1391 (w), 1346 (m), 1289 (w), 1260 (w), 1238 (w), 1209 (s), 1153 (m), 1096 (m), 1065 (w), 1055 (w), 1018 (m), 1011 (m), 961 (w), 934 (w), 845 (s), 826 (w), 806 (w), 759 (w), 746 (s), 725 (s), 689 (m), 632 (w), 611 (s).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 405 ([C₂₂H₁₂FNS₃]⁺, 100), 373 (7), 310 (86), 284 (20), 278 (19), 203 (18).

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₁₂FNS₃ (405.5): C 65.16, H 2.98, N 3.45, S 23.72; gefunden: C 65.31, H 2.92, N 3.40, S 23.58.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 235 (45.3), 262 (26.2), 311 (11.7).

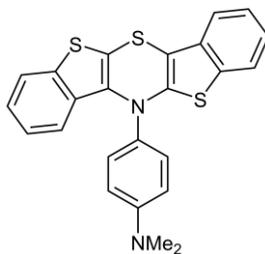
Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 390 nm): λ_{\max} = 563 nm.

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu} = 7900 \text{ cm}^{-1}$.

Feststofffluoreszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$): λ_{max} (Kristallmodifikation 1) = 516 nm ($\Phi_{F, \text{absolut}} = 6 \%$);

λ_{max} (Kristallmodifikation 2) = 549 nm ($\Phi_{F, \text{absolut}} = 2 \%$).

$E_0^{0/+1} = 49 \text{ mV}$; $E_0^{+1/+2} = 723 \text{ mV}$.

5.9.3. *N*-(4-Dimethylaminophenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin
(**9b**)C₂₄H₁₈N₂S₃ / 430.60 g/mol

Synthesevorschrift A: Die Synthese und Aufreinigung von Verbindung **9b** wurde bereits bei Verbindung **8b** behandelt.

R_f: 0.79 (Dichlormethan).

Smp.: (unter Zersetzung) 194 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 3.03 (s, 6H), 6.74 – 6.80 (m, 1H), 6.80 – 6.85 (m, 2H), 7.03 – 7.08 (m, 1H), 7.18 – 7.26 (m, 2H), 7.28 – 7.31 (m, 1H), 7.34 – 7.41 (m, 1H), 7.44 – 7.49 (m, 2H), 7.65 – 7.69 (m, 1H), 7.71 – 7.76 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, Aceton-*d*₆/CS₂ 5:1): δ 40.7 (CH₃), 101.6 (C_{quat}), 113.6 (CH), 114.3 (C_{quat}), 119.9 (CH), 122.4 (CH), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 125.9 (CH), 129.3 (CH), 133.3 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 135.0 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 147.2 (C_{quat}), 151.0 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 2961 (w), 2884 (w), 2851 (w), 2795 (w), 1674 (w), 1605 (w), 1510 (s), 1460 (w), 1441 (w), 1427 (m), 1344 (m), 1317 (w), 1290 (w), 1256 (m), 1225 (m), 1167 (w), 1132 (w), 1090 (w), 1059 (w), 1045 (w), 1018 (w), 984 (m), 947 (w), 854 (w), 812 (m), 760 (s), 731 (s), 714 (w).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₄H₁₈N₂S₃: 430.0627; gefunden: 430.0632.

Elementaranalyse berechnet für C₂₄H₁₈N₂S₃ (430.6): C 66.94, H 4.21, N 6.51, S 22.34; gefunden: C 66.88, H 4.21, N 6.37, S 22.62.

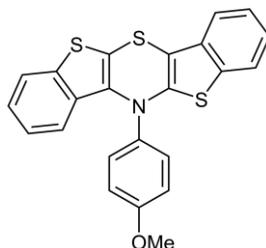
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 235 (47.7), 264 (33.9), 319 (13.5).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 325 nm): λ_{max} = 424 nm.

Stokes-Verschiebung: Δ $\tilde{\nu}$ = 7200 cm⁻¹.

Feststofffluoreszenz (λ_{exc} = 444 nm): λ_{max} = 547 nm.

$E_0^{0/+1}$ = -84 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 626 mV.

5.9.4. *N*-(4-Methoxyphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9c**)

$C_{23}H_{15}NOS_3$ / 417.56 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 62 mg (0.50 mmol) 4-Anisidin (**4c**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 43.5 h beendet. Das Rohprodukt wurde mit einer Laufmittelmischung bestehend aus Cyclohexan und Ethylacetat (100:1) gereinigt. Nach einer Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **9c** als beiger Feststoff isoliert (110 mg, 0.263 mmol, 53 %).

Smp.: 131 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 3.80 (s, 3H), 6.79 – 6.83 (m, 1H), 6.97 – 7.00 (m, 2H), 7.02 – 7.06 (m, 1H), 7.14 – 7.18 (m, 1H), 7.20 – 7.24 (m, 1H), 7.31 – 7.36 (m, 2H), 7.51 – 7.55 (m, 2H), 7.62 – 7.65 (m, 1H), 7.68 – 7.72 (m, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 55.9 (CH₃), 104.5 (C_{quat}), 115.8 (CH), 117.1 (C_{quat}), 120.2 (CH), 122.1 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (CH), 124.6 (CH), 124.9 (CH), 125.2 (CH), 125.9 (CH), 129.1 (CH), 133.7 (C_{quat}), 135.0 (C_{quat}), 135.8 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 139.7 (C_{quat}), 146.4 (C_{quat}), 160.0 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 2992 (w), 2945 (w), 2837 (s), 1607 (w), 1560 (w), 1520 (w), 1501 (m), 1456 (w), 1431 (m), 1356 (m), 1318 (w), 1294 (w), 1234 (m), 1204 (m), 1177 (m), 1157 (w), 1136 (w), 1121 (w), 1067 (w), 1051 (w), 1036 (m), 999 (w), 958 (w), 926 (w), 855 (w), 816 (m), 750 (s), 723 (s), 710 (w), 640 (m), 621 (m).

MS (MALDI-TOF): m/z = 417 ([M]⁺).

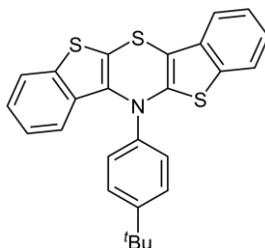
Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{15}NOS_3$ (417.6): C 66.16, H 3.62, N 3.35, S 23.03; gefunden: C 66.23, H 3.70, N 3.43, S 23.18.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 234 (50.6), 263 (26.5), 319 (11.8).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 390 nm): λ_{max} = 562 nm.

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu}$ = 7800 cm⁻¹.

$E_0^{0/+1}$ = -17 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 699 mV.

5.9.5. *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9d**)C₂₆H₂₁NS₃ / 443.64 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 80 μ L (0.50 mmol) 4-*tert*-Butylanilin (**4d**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 47 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan als Eluent gereinigt. Anschließend wurde das Produkt **9d** aus *n*-Hexan umkristallisiert was zur Bildung von gelben Kristallen führte (104 mg, 0.234 mmol, 47 %).

Smp.: 238 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 1.32 (s, 9H), 6.93 – 6.97 (m, 1H), 7.07 – 7.12 (m, 1H), 7.18 – 7.22 (m, 1H), 7.24 – 7.29 (m, 1H), 7.34 – 7.38 (m, 1H), 7.39 – 7.42 (m, 1H), 7.42 – 7.48 (m, 4H), 7.67 – 7.71 (m, 1H), 7.72 – 7.75 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 31.8 (CH₃), 35.3 (C_{quat}), 109.4 (C_{quat}), 120.5 (CH), 121.3 (C_{quat}), 122.0 (CH), 123.3 (CH), 123.5 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 126.0 (CH), 127.4 (CH), 134.1 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.5 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat}), 145.7 (C_{quat}), 150.0 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2965 (w), 2901 (w), 2868 (w), 1566 (s), 1557 (w), 1537 (w), 1508 (m), 1456 (w), 1431 (m), 1348 (m), 1256 (w), 1231 (w), 1204 (w), 1159 (m), 1115 (m), 1067 (m), 1051 (w), 1014 (w), 959 (w), 930 (w), 843 (m), 822 (w), 791 (w), 750 (s), 723 (s), 691 (w), 625 (w), 612 (w).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 443 ([C₂₆H₂₁NS₃]⁺, 100), 428 ([C₂₅H₁₈NS₃]⁺, 6), 386 ([C₂₂H₁₂NS₃]⁺, 4), 310 ([C₂₃H₂₁NS₃]⁺, 86), 57 ([C₄H₉]⁺, 57).

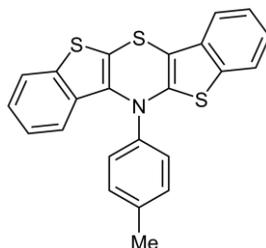
Elementaranalyse berechnet für C₂₆H₂₁NS₃ (443.6): C 70.39, H 4.77, N 3.16, S 21.68; gefunden: C 70.55, H 4.68, N 3.14, S 21.74.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 234 (50.6), 262 (26.9), 315 (11.8).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 390 nm): λ_{max} = 566 nm.

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu}$ = 8000 cm⁻¹.

$E_0^{0/+1}$ = 4 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 705 mV.

5.9.6. *N*-(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9e**)

$C_{23}H_{15}NS_3$ / 401.56 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 54 mg (0.50 mmol) 4-Toluidin (**4e**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 48 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Eluent gereinigt. Anschließend wurde das Produkt **9e** aus *n*-Hexan umkristallisiert. Auf diesem Weg wurden gelbe Kristalle der Verbindung **9e** erhalten (103 mg, 0.256 mmol, 51 %).

Smp.: 134 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 2.34 (s, 3H), 6.87 – 6.91 (m, 1H), 7.05 – 7.09 (m, 1H), 7.17 – 7.20 (m, 1H), 7.21 – 7.23 (m, 2H), 7.23 – 7.27 (m, 1H), 7.33 – 7.39 (m, 2H), 7.42 – 7.46 (m, 2H), 7.66 – 7.69 (m, 1H), 7.71 – 7.74 (m, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 21.2 (CH₃), 107.7 (C_{quat}), 120.0 (C_{quat}), 120.4 (CH), 122.1 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 131.2 (CH), 133.9 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 139.9 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 145.7 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3075 (w), 3022 (w), 2920 (w), 1607 (w), 1558 (m), 1537 (w), 1504 (s), 1456 (w), 1434 (m), 1427 (m), 1375 (w), 1344 (m), 1312 (w), 1260 (w), 1231 (m), 1196 (m), 1178 (w), 1161 (w), 1138 (w), 1096 (w), 1069 (w), 1053 (w), 1020 (m), 1009 (w), 959 (w), 930 (w), 845 (w), 824 (m), 812 (w), 745 (s), 721 (s), 692 (w), 610 (m).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 401 ([C₂₃H₁₅NS₃]⁺, 100), 386 ([C₂₂H₁₂NS₃]⁺, 3), 369 ([C₂₃H₁₅NS₂]⁺, 7), 358 (31), 343 (96), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 100), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 4), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 14).

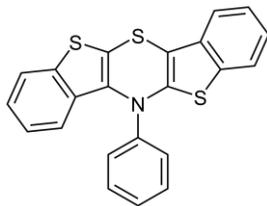
Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₅NS₃ (401.6): C 68.79, H 3.77, N 3.49, S 23.95; gefunden: C 69.09, H 3.66, N 3.45, S 24.17.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 235 (46.7), 262 (25.0), 318 (11.2).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 390 nm): λ_{max} = 568 nm. **Stokes-Verschiebung:** $\Delta\tilde{\nu}$ = 8000 cm⁻¹.

Feststofffluoreszenz (λ_{exc} = 410 nm): λ_{max} = 531 nm ($\Phi_F, absolut$ = 7 %).

$E_0^{0/+1}$ = 0 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 705 mV.

5.9.7. *N*-Phenylbis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9f**)

$C_{22}H_{13}NS_3$ / 387.53 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 47 μ L (0.50 mmol) Anilin (**4f**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 48 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Petrolether als Eluent gereinigt. Umkristallisation des erhaltenen Produkts führte zur Bildung von gelben Kristallen von **9f** (88 mg, 0.23 mmol, 45 %).

Smp.: 169 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 6.93 – 6.97 (m, 1H), 7.08 – 7.13 (m, 1H), 7.19 – 7.24 (m, 2H), 7.25 – 7.29 (m, 1H), 7.35 – 7.40 (m, 3H), 7.41 – 7.44 (m, 1H), 7.50 – 7.54 (m, 2H), 7.69 – 7.73 (m, 1H), 7.73 – 7.76 (m, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 110.4 (C_{quat}), 120.6 (CH), 122.0 (CH), 122.3 (C_{quat}), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (CH), 125.2 (CH), 125.4 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 130.5 (CH), 134.0 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 135.9 (C_{quat}), 136.5 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 146.9 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3120 (w), 2886 (w), 1591 (w), 1557 (s), 1537 (w), 1512 (w), 1506 (w), 1489 (w), 1456 (w), 1431 (m), 1350 (w), 1317 (w), 1256 (w), 1231 (w), 1206 (w), 1173 (w), 1159 (w), 1098 (w), 1076 (w), 1065 (w), 1053 (w), 1012 (w), 959 (w), 932 (w), 915 (w), 828 (w), 814 (w), 787 (w), 779 (w), 748 (s), 733 (m), 725 (s), 702 (m), 689 (m), 638 (w), 622 (m), 617 (w).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 389 (14), 388 (24), 387 ($[C_{22}H_{13}NS_3]^+$, 86), 386 (10), 355 (6), 354 ($[C_{22}H_{12}NS_2]^+$, 4), 312 (15), 311 (24), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 100), 284 ($[C_{14}H_6NS_3]^+$, 14), 283 (6), 278 ($[C_{16}H_8NS_2]^+$, 22), 246 (5), 233 (4), 208 ($[C_8H_2NS_3]^+$, 4), 194 (12).

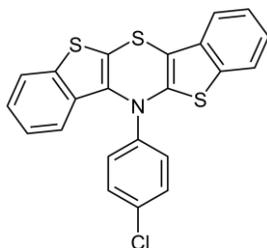
Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{13}NS_3$ (387.5): C 68.19, H 3.38, N 3.61, S 24.82; gefunden: C 68.42, H 3.28, N 3.59, S 24.92.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]) 235 (47.5), 263 (26.9), 314 (11.8).

Fluoreszenz (CH_2Cl_2 , λ_{exc} = 390 nm): λ_{max} = 570 nm.

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu}$ = 8100 cm^{-1} .

$E_0^{0/+1}$ = 30 mV; $E_0^{+/+2}$ = 717 mV.

5.9.8. *N*-(4-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9g**)

$C_{22}H_{12}ClNS_3$ / 421.98 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 64 mg (0.50 mmol) 4-Chloranilin (**4g**) eingesetzt. Die Reaktion wurde nach 45 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan als Eluent gereinigt. Das erhaltene Produkt wurde anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Dabei wurde die Verbindung **9g** in Form von farblosen bis leicht mintgrünen Kristallplättchen gewonnen (115 mg, 0.273 mmol, 55 %).

R_f: 0.37 (Cyclohexan).

Smp.: 182 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 7.04 – 7.08 (m, 1H), 7.17 – 7.20 (m, 1H), 7.23 – 7.27 (m, 1H), 7.29 – 7.33 (m, 1H), 7.35 – 7.41 (m, 3H), 7.46 – 7.49 (m, 3H), 7.74 – 7.76 (m, 1H), 7.76 – 7.79 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 112.9 (C_{quat}), 120.9 (CH), 121.8 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (CH), 124.4 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 130.5 (CH), 131.4 (C_{quat}), 133.9 (C_{quat}), 135.5 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 136.8 (C_{quat}), 140.3 (C_{quat}), 144.5 (C_{quat}), 145.7 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069 (w), 1589 (w), 1533 (w), 1504 (w), 1487 (m), 1458 (w), 1427 (m), 1350 (m), 1320 (w), 1258 (m), 1201 (m), 1182 (m), 1159 (w), 1138 (w), 1117 (w), 1094 (m), 1067 (w), 1051 (w), 1005 (m), 957 (w), 922 (m), 844 (w), 822 (m), 799 (m), 787 (w), 758 (s), 741 (m), 723 (s), 685 (m), 625 (m), 610 (m).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 424 (6), 423 ([C₂₂H₁₂³⁷CINS₃]⁺, 25), 422 (15), 421 ([C₂₂H₁₂³⁵CINS₃]⁺, 54), 420 (5), 389 ([C₂₂H₁₂³⁵CINS₂]⁺, 4), 345 ([C₁₆H₈³⁵CINS₃]⁺, 5), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 100), 284 (20), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 23), 211 (7).

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₁₂NS₃Cl (422.0): C 62.62, H 2.87, N 3.32, S 22.79. gefunden: C 62.97, H 2.84, N 3.31, S 22.99.

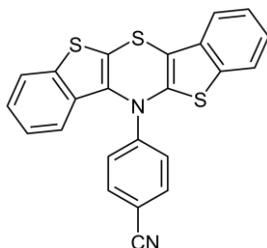
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 234 (46.7), 262 (27.6), 310 (12.3).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 390 nm): λ_{max} = 563 nm.

Stokes-Verschiebung: Δ $\tilde{\nu}$ = 7900 cm⁻¹.

Feststofffluoreszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$ ($\Phi_{F, \text{absolut}} = 2 \%$).

$E_0^{0/+1} = 85 \text{ mV}$; $E_0^{+1/+2} = 740 \text{ mV}$.

5.9.9. *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9i**)

$C_{23}H_{12}N_2S_3$ / 412.54 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 62 mg (0.53 mmol) 4-Aminobenzonitril (**4i**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 45 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Petrolether und Ethylacetat (20:1) als Laufmittel gereinigt. Auf diesem Weg wurde das Produkt **9i** als gelber Feststoff erhalten (54 mg, 0.13 mmol, 26 %). Bei der anschließenden Umkristallisation aus Ethanol konnten kristalline goldfarbene Schuppen der Zielverbindung **9i** erhalten werden (6.3 mg, 0.015 mmol, 3 %).

R_f: 0.40 (Petrolether/Ethylacetat 15:1).

Smp.: (unter Zersetzung) 207 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 7.30 – 7.48 (m, 7H), 7.59 – 7.66 (m, 3H), 7.83 – 7.89 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 107.2 (C_{quat}), 119.2 (C_{quat}), 119.6 (CH), 121.8 (CH), 121.8 (CH), 121.9 (C_{quat}), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 131.5 (C_{quat}), 134.1 (C_{quat}), 134.4 (CH), 135.4 (C_{quat}), 136.2 (C_{quat}), 138.1 (C_{quat}), 141.0 (C_{quat}), 142.5 (C_{quat}), 150.0 (C_{quat}).

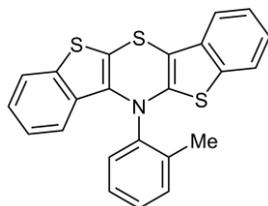
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2957 (w), 2920 (w), 2853 (w), 2224 (w), 1601 (w), 1530 (w), 1503 (m), 1458 (w), 1429 (w), 1350 (w), 1331 (w), 1310 (w), 1267 (m), 1256 (m), 1198 (w), 1175 (m), 1159 (w), 1096 (w), 1067 (w), 1049 (w), 1018 (w), 1007 (w), 961 (w), 920 (w), 856 (w), 831 (m), 804 (m), 746 (s), 714 (m), 700 (w), 615 (m).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₃H₁₂N₂S₃: 412.0157; gefunden: 412.0162.

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₂N₂S₃ (412.5): C 66.96, H 2.93, N 6.79, S 23.31; gefunden: C 66.32, H 2.92, N 6.73, S 22.87.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 233 (46.9), 262 (29.3), Schulter 299 (14.6), 309 (16.1), Schulter 320 (15.6).

$E_0^{0/+1} = 197$ mV; $E_0^{+1/+2} = 760$ mV.

5.9.10. *N*-(2-Tolyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9j**)

$C_{23}H_{15}NS_3$ / 401.56 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 54 μ L (0.50 mmol) 2-Toluidin (**4j**) verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan als Eluent gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Dabei konnten gelbe Kristalle der Zielverbindung **9j** erhalten werden (31 mg, 0.077 mmol, 15 %).

Smp.: 141 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 2.45 (s, 3H), 6.43 – 6.47 (m, 1H), 6.91 – 6.95 (m, 1H), 7.10 – 7.14 (m, 1H), 7.15 – 7.19 (m, 1H), 7.24 – 7.27 (m, 1H), 7.31 – 7.35 (m, 1H), 7.37 – 7.43 (m, 3H), 7.56 – 7.59 (m, 1H), 7.67 – 7.70 (m, 1H), 7.70 – 7.73 (m, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 18.2 (CH₃), 99.3 (C_{quat}), 112.5 (C_{quat}), 119.8 (CH), 121.5 (CH), 122.8 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.8 (CH), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 128.5 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (CH), 133.0 (CH), 133.0 (C_{quat}), 133.8 (C_{quat}), 135.0 (C_{quat}), 136.6 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 139.4 (C_{quat}), 143.7 (C_{quat}), 145.7 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 1570 (w), 1541 (w), 1537 (w), 1508 (m), 1504 (m), 1485 (w), 1456 (w), 1439 (w), 1425 (m), 1348 (m), 1310 (w), 1265 (m), 1223 (m), 1196 (w), 1155 (w), 1119 (w), 1096 (w), 1065 (w), 1055 (w), 1023 (w), 1020 (w), 1013 (w), 962 (w), 937 (w), 922 (w), 870 (w), 845 (w), 818 (w), 787 (w), 739 (s), 716 (s), 691 (w), 638 (w), 617 (w).

HR-ESI-MS berechnet für $C_{23}H_{15}NS_3$: 401.0361; gefunden: 401.0367.

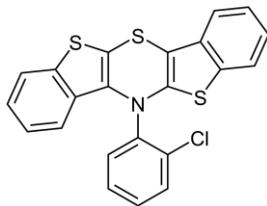
Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{15}NS_3$ (401.6): C 68.79, H 3.77, N 3.49, S 23.95; gefunden: C 68.84, H 3.66, N 3.45, S 24.20.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 234 (46.1), 264 (25.2), 325 (12.2).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 390 nm): λ_{max} = 564 nm.

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu}$ = 7900 cm⁻¹.

$E_0^{0/+1}$ = -23 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 754 mV.

5.9.11. *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9m**)

$C_{22}H_{12}ClNS_3$ / 421.98 g/mol

Synthesevorschrift C: Für diese Synthese wurden 53 μ L (0.50 mmol) 2-Chloranilin (**4m**) verwendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Cyclohexan als Eluent gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Auf diesem Weg konnte Verbindung **9m** in Form von gelben Plättchen gewonnen werden (110 mg, 0.261 mmol, 52 %).

Smp.: 83 °C.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 6.77 – 6.85 (m, 1H), 7.02 – 7.07 (m, 1H), 7.14 – 7.18 (m, 1H), 7.21 – 7.25 (m, 1H), 7.32 – 7.37 (m, 2H), 7.42 – 7.47 (m, 2H), 7.60 – 7.65 (m, 2H), 7.69 – 7.73 (m, 1H), 7.86 – 7.93 (m, 1H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 104.1 (C_{quat}), 116.8 (C_{quat}), 120.3 (CH), 121.0 (CH), 123.1 (CH), 123.5 (CH), 124.8 (CH), 125.0 (CH), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 132.1 (CH), 132.8 (CH), 133.6 (C_{quat}), 134.0 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 143.5 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (w), 2967 (w), 2918 (w), 1566 (w), 1541 (w), 1537 (w), 1504 (m), 1472 (w), 1458 (m), 1433 (m), 1427 (m), 1346 (w), 1310 (w), 1260 (m), 1213 (w), 1157 (w), 1126 (w), 1072 (m), 1051 (m), 1036 (w), 1018 (m), 961 (w), 932 (w), 862 (w), 845 (w), 795 (w), 743 (s), 721 (s), 685 (m), 623 (w).

HR-ESI-MS berechnet für $C_{22}H_{12}ClNS_3$: 420.9815; gefunden: 420.9821.

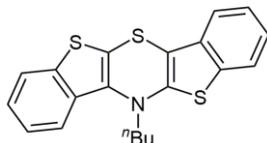
Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}ClNS_3$ (422.0): C 62.62, H 2.87, N 3.32, S 22.79; gefunden: C 62.80, H 2.88, N 3.28, S 22.53.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]) 234 (52.3), 263 (29.2), 314 (13.3).

Fluoreszenz (CH_2Cl_2 , λ_{exc} = 390 nm): λ_{max} = 553 nm.

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu}$ = 7600 cm^{-1} .

$E_0^{0/+1}$ = 57 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 817 mV.

5.9.12. *N*-(*n*-Butyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**9o**) $C_{20}H_{17}NS_3$ / 367.54 g/mol

Synthesevorschrift A: Für diese Synthese wurden 64 μ L (0.65 mmol) *n*-Butylamin (**4o**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 3 d beendet. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte mit Petrolether als Laufmittel. Verbindung **9o** wurde auf diese Weise als gelbes Öl, welches partiell auskristallisierte, erhalten (43 mg, 0.12 mmol, 23 %).

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.33 – 1.46 (m, 4H), 1.76 – 1.89 (m, 2H), 3.81 – 3.91 (m, 2H), 7.23 – 7.45 (m, 5H), 7.64 – 7.75 (m, 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 14.2 (CH_3), 20.5 (CH_2), 31.4 (CH_2), 55.9 (CH_2), 110.2 (C_{quat}), 119.9 (CH), 120.6 (CH), 121.1 (C_{quat}), 123.1 (CH), 123.3 (CH), 124.3 (CH), 124.6 (CH), 125.1 (CH), 125.4 (CH), 133.6 (C_{quat}), 135.5 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 139.6 (C_{quat}), 146.5 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3059 (w), 2953 (m), 2922 (m), 2853 (m), 1568 (w), 1537 (w), 1508 (m), 1458 (m), 1427 (m), 1364 (m), 1311 (w), 1256 (m), 1194 (w), 1159 (w), 1140 (w), 1109 (m), 1080 (m), 1061 (m), 1040 (m), 1016 (w), 1003 (w), 968 (m), 930 (m), 901 (w), 845 (w), 824 (w), 743 (s), 721 (s), 685 (m), 660 (w), 621 (m).

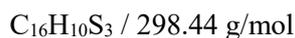
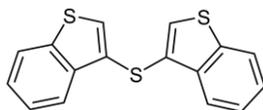
HR-ESI-MS berechnet für $C_{20}H_{17}NS_3$: 367.0518; gefunden: 367.0523.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [10^3 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]) 233 (28.0), 262 (13.0), 312 (5.7).

$E_0^{0/+1} = 23$ mV; $E_0^{+1/+2} = 700$ mV.

5.10. Synthese der Vorstufen für die Darstellung der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

5.10.1. Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**21**)^[260]



In einen Zweihalskolben mit Tropftrichter wurden 200 mL trockener Diethylether vorgelegt und über einen Tropftrichter wurden 10.65 g (50 mmol) 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**15**) in 20 mL trockenem Diethylether zugegeben. Die Lösung wurde auf -78°C gekühlt und anschließend wurden 34.4 mL (55 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zugegeben. Die entstandene trübe farblose Suspension wurde 45 min lang gerührt. Danach wurden 7.86 g (25 mmol) Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**2**) hinzugefügt und es wurde bis zum nächsten Morgen ohne weitere Zugabe von Trockeneis zum Kältebad weitergerührt. Dabei erwärmte sich der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 200 mL Wasser beendet und dann wurde die wässrige Phase dreimal mit je 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die rosafarbenen organischen Phasen wurden vereint und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer wurde eine rote Flüssigkeit gewonnen, welche an Celite[®] adsorbiert wurde. Bei der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung (Laufmittel: erst Petrolether dann Petrolether/Benzol 10:1) wurde Produkt **21** in Form eines farblosen bis leicht rosafarbenen Feststoffs gewonnen (4.15 g, 13.9 mmol, 56 %).

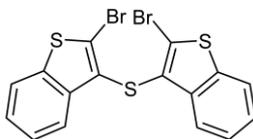
R_f: 0.31 (Petrolether).

Smp.: 70°C .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.33 (s, 2H), 7.36 – 7.45 (m, 4H), 7.83 – 7.97 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 122.7 (CH), 123.1 (CH), 124.8 (CH), 125.1 (CH), 125.2 (C_{quat}), 127.6 (CH), 138.3 (C_{quat}), 140.1 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 298 ([C₁₆H₁₀S₃]⁺, 100), 297 ([C₁₆H₉S₃]⁺, 55), 266 ([C₁₆H₁₀S₂]⁺, 12), 265 ([C₁₆H₉S₂]⁺, 17), 253 ([C₁₅H₉S₂]⁺, 19), 234 ([C₁₆H₁₀S]⁺, 9), 221 ([C₁₅H₉S]⁺, 27), 165 ([C₈H₅S₂]⁺, 6), 149 ([C₈H₅OS]⁺, 12), 148 ([C₈H₄OS]⁺, 14), 132 ([C₈H₄S]⁺, 11).

5.10.2. Bis(2-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**22**)^[260]

In einem 500 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 4.15 g (13.9 mmol) Bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (**21**) in 200 mL Chloroform gelöst. Über den Tropftrichter wurden 5.37 g (33.6 mmol) Brom in 40 mL Chloroform gelöst und über einen Zeitraum von 30 min hinzugegropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend 4 h lang bei 30 °C gerührt. Der bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoff wurde über einen Schlauch in eine gesättigte Natriumhydroxidlösung geleitet. Danach wurde bis zum nächsten Morgen bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter Natriumsulfatlösung beendet. Die organische Phase wurde einmal mit einer 1 M Natriumhydroxidlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde einmal mit Dichlormethan extrahiert. Beide organischen Phasen wurden vereint, mit 1 M Natriumhydroxidlösung gewaschen und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei wurde das Produkt **22** als farbloser bis leicht rosafarbener Feststoff gewonnen (6.2 g, 13.6 mmol, 98 %).

R_f: 0.46 (Cyclohexan).

Smp.: 135 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.26 – 7.36 (m, 4H), 7.62 – 7.72 (m, 2H), 7.74 – 7.84 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 121.6 (C_{quat}), 122.0 (CH), 123.0 (CH), 124.7 (C_{quat}), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 139.0 (C_{quat}), 139.2 (C_{quat}).

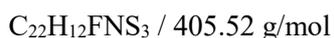
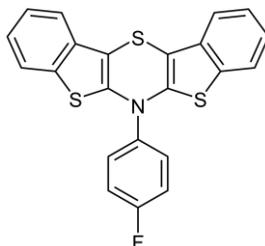
MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 458 ([C₁₆H₈⁸¹Br₂S₃]⁺, 7), 456 ([C₁₆H₈⁷⁹Br⁸¹BrS₃]⁺, 12), 454 ([C₁₆H₈⁷⁹Br₂S₃]⁺, 5), 377 ([C₁₆H₈⁸¹BrS₃]⁺, 19), 375 ([C₁₆H₈⁷⁹BrS₃]⁺, 18), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 100), 148 ([C₈H₄OS]⁺, 39).

Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₈Br₂S₃ (456.2): C 42.12, H 1.77, S 21.08; gefunden: C 42.22, H 1.45, S 21.37.

5.11. Synthese der *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **20**^[196]

5.11.1. Allgemeine Synthesevorschrift D

In ein Schlenkrohr wurden 2-Brom-3-((3-brombenzo[*b*]thiophen-2-yl)thio)benzo[*b*]thiophen (**22**, 0.23 g, 0.50 mmol), Bis(dibenzylidenaceton)palladium (22 mg, 0.038 mmol) und 1,1'-Bis-(diphenylphosphano)ferrocen (42 mg, 0.076 mmol) gegeben. Falls das für die Synthese verwendete Amin (**4**, 0.50 mmol) bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt, wurde dieses als nächstes hinzugegeben, andernfalls wurde das flüssige Amin zusammen mit dem Lösungsmittel als Letztes zugegeben. Anschließend wurde das Schlenkrohr im vakuumisierten Zustand in die Glove-Box eingeschleust. Dort wurde das hygroskopische Natrium-*tert*-butoxid (0.14 g, 1.5 mmol) eingewogen. Nach dem Ausschleusen wurde gegebenenfalls das flüssige Amin (**4**, 0.50 mmol) und danach das trockene Toluol (3 mL) hinzugefügt, bevor das Schlenkrohr verschlossen wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für die gewählte Reaktionszeit bei 100 °C gerührt. Nach dem Ende der jeweiligen Reaktionszeit wurde der Ansatz langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von gesättigter Natriumsulfitlösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem durch Filtration das Trocknungsmittel abgetrennt wurde, wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde an Celite[®] adsorbiert und es folgte die säulenchromatographische Trennung. Die Zusammensetzung des Laufmittels für die Konditionierung des Kieselgels sowie die für den Trennungsvorgang benötigten Lösungsmittel und die gegebenenfalls erforderlichen weiteren Reinigungsschritte des Produkts werden individuell für jedes Beispiel angeben. Alle im folgenden gezeigten Beispiele des *anti-anti* BBTTs wurden nach dieser Synthesevorschrift selektiv dargestellt.

5.11.2. *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20a**)

Für diese Synthese wurden 48 μL (0.50 mmol) 4-Fluoranilin (**4a**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 22.5 h beendet. Nach der unter Synthesevorschrift **D** beschriebenen wässrigen Aufarbeitung wurden die vereinten und getrockneten organischen Phasen durch eine Schicht von Kieselgel filtriert. Dem gesammelten gelben Filtrat wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mit wenig *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Dekantieren des *n*-Pentans wurde der gelbe Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Dabei konnte das Produkt **20a** in Form von sehr feinen gelben Nadeln gewonnen werden (74 mg, 0.18 mmol). Die angefallenen *n*-Pentan und Ethanol-Lösungen wurden mit dem Ziel in Lösung verbliebenes Produkt zu gewinnen vereint. Dazu wurden die Lösungsmittel zunächst entfernt und der gelbe Rückstand säulenchromatographisch mit Cyclohexan/Triethylamin (100:1) als Laufmittel gereinigt. Der erhaltene gelbe kristalline Feststoff (86 mg) wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Auf diesem Weg konnten zusätzliche gelbe Kristalle der Zielverbindung **20a** erhalten werden (33 mg, 0.081 mmol). Zusammengerechnet wurden bei beiden Umkristallisationen insgesamt 107 mg des reinen Produkts **20a** erhalten (0.264 mmol, 53 %). Die Aufarbeitung bestehend aus Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation aus *n*-Hexan stellte sich als effizientester Weg das Produkt zu gewinnen heraus.

R_f: 0.19 (Cyclohexan).

Smp.: 175 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 7.17 – 7.22 (m, 2H), 7.31 – 7.39 (m, 6H), 7.56 – 7.63 (m, 2H), 7.70 – 7.75 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 100.3 (C_{quat}), 118.3 (CH, d, ²J_{CF} = 23.2 Hz), 120.2 (CH), 122.9 (CH), 124.2 (CH), 126.2 (CH), 132.2 (CH, d, ³J_{CF} = 9.0 Hz), 134.6 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 140.0 (C_{quat}, d, ⁴J_{CF} = 2.7 Hz), 142.4 (C_{quat}), 164.1 (C_{quat}, d, ¹J_{CF} = 249.1 Hz).

¹⁹F-NMR (565 MHz, Toluol-*d*₈): δ –110.6.

5. Experimenteller Teil

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2951 (w), 1601 (w), 1568 (w), 1501 (m), 1489 (m), 1456 (w), 1435 (m), 1354 (w), 1294 (w), 1271 (m), 1236 (m), 1209 (m), 1153 (m), 1124 (w), 1090 (w), 1065 (w), 1015 (w), 957 (w), 924 (w), 847 (m), 827 (w), 741 (s), 716 (s), 683 (w).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 405 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{FNS}_3]^+$, 34), 310 ($[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{NS}_3]^+$, 26), 296 ($[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_3]^+$, 100), 149 ($[\text{C}_8\text{H}_5\text{OS}]^+$, 12), 148 ($[\text{C}_8\text{H}_4\text{OS}]^+$, 17).

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{FNS}_3$ (405.5): C 65.16, H 2.98, N 3.45, S 23.72; gefunden: C 65.21, H 2.80, N 3.34, S 23.64.

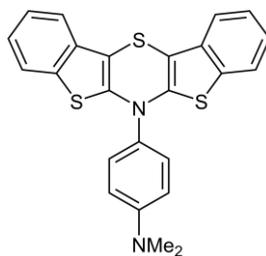
UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) 236 (50.2), Schulter 268 (20.0), 320 (8.30), 423 (3.35).

Fluoreszenz (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$ ($\Phi_{F, \text{relativ}} = 19 \%$; $\Phi_{F, \text{absolut}} = 22 \%$).

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu} = 5300 \text{ cm}^{-1}$.

Feststofffluoreszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 557 \text{ nm}$ ($\Phi_{F, \text{absolut}} = 16 \%$).

$E_0^{0/+1} = 8 \text{ mV}$; $E_0^{+1/+2} = 753 \text{ mV}$.

5.11.3. *N*-(4-Dimethylaminophenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20b**)C₂₄H₁₈N₂S₃ / 430.60 g/mol

Für diese Synthese wurden 73 mg (0.50 mmol) *N,N*-Dimethyl-1,4-phenylendiamin (**4b**) verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 h bei 110 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Petrolether, Triethylamin und Ethylacetat (100:3:1; 200:6:1) gereinigt. Eine anschließende Umkristallisation aus Ethylacetat führte zur Bildung von orangenen Kristallen der Zielverbindung **20b** (8 mg, 0.02 mmol, 4 %).

Smp.: 273 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 3.04 (s, 6H), 6.84 – 6.88 (m, 2H), 7.13 – 7.17 (m, 2H), 7.24 – 7.29 (m, 2H), 7.31 – 7.35 (m, 2H), 7.39 – 7.43 (m, 2H), 7.53 – 7.57 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 40.5 (CH), 98.4 (C_{quat}), 113.8 (CH), 119.9 (CH), 122.7 (CH), 123.6 (CH), 125.9 (CH), 130.4 (CH), 132.2 (C_{quat}), 134.6 (C_{quat}), 137.6 (C_{quat}), 144.1 (C_{quat}), 152.4 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2913 (w), 2886 (w), 2814 (w), 1603 (w), 1568 (m), 1558 (m), 1520 (m), 1504 (s), 1489 (m), 1457 (m), 1435 (s), 1366 (m), 1362 (m), 1308 (w), 1298 (w), 1275 (s), 1231 (m), 1190 (m), 1166 (m), 1152 (m), 1123 (w), 1065 (m), 1011 (m), 991 (w), 947 (m), 933 (w), 837 (w), 819 (m), 795 (m), 750 (m), 739 (s), 714 (s), 689 (m), 667 (w), 638 (w), 623 (w).

ESI-MS (*m/z*): 430.6 (C₂₄H₁₈N₂S₃).

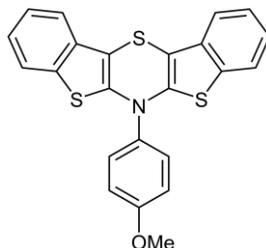
Elementaranalyse berechnet für C₂₄H₁₈N₂S₃ (430.6): C 66.94, H 4.21, N 6.51, S 22.34; gefunden: C 66.85, H 4.23, N 6.47, S 22.05.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 235 (55.5), 270 (41.3), 316 (14.1), 430 (4.30).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 556 nm (Φ_{F, relativ} = 19 %).

Stokes-Verschiebung: Δ $\tilde{\nu}$ = 5300 cm⁻¹.

E₀^{0/+1} = -96 mV; **E₀^{+1/+2}** = 639 mV.

5.11.4. *N*-(4-Methoxyphenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20c**)

$C_{23}H_{15}NOS_3$ / 417.56 g/mol

Für diese Synthese wurden 62 mg (0.50 mmol) 4-Anisidin (**4c**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 46 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Petrolether und Triethylamin (100:3) als Laufmittel gereinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Als Ergebnis konnten gelborangene Kristalle und gelbe Plättchen der Zielverbindung **20c** erhalten werden (115 mg, 0.275 mmol, 55 %).

Smp.: 189 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 3.87 (s, 3H), 7.09 – 7.13 (m, 2H), 7.15 – 7.19 (m, 2H), 7.27 – 7.32 (m, 2H), 7.32 – 7.37 (m, 2H), 7.54 – 7.59 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 56.0 (CH₃), 99.2 (C_{quat}), 116.4 (CH), 120.1 (CH), 122.7 (CH), 123.9 (CH), 126.0 (CH), 131.2 (CH), 134.5 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 137.5 (C_{quat}), 143.2 (C_{quat}), 161.8 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3001 (w), 2959 (w), 2935 (w), 1599 (w), 1566 (w), 1516 (m), 1503 (s), 1454 (m), 1435 (m), 1340 (w), 1292 (w), 1271 (m), 1252 (w), 1234 (s), 1225 (m), 1182 (m), 1169 (m), 1099 (m), 1062 (w), 1030 (m), 986 (w), 947 (w), 926 (w), 841 (m), 814 (w), 746 (s), 721 (s), 712 (m), 689 (w), 646 (w), 621 (w), 602 (w).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 419 (17), 418 (30), 417 ([C₂₃H₁₅NOS₃]⁺, 100), 385 ([C₂₃H₁₅NOS₂]⁺, 4), 341 ([C₁₇H₁₁NOS₃]⁺, 6), 326 (13), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 57), 283 (13), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 10), 208 (14).

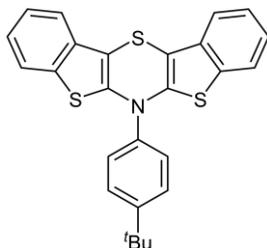
Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₅NOS₃ (417.6): C 66.16, H 3.62, N 3.35, S 23.03; gefunden: C 66.36, H 3.38, N 3.20, S 23.17.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 235 (61.5), 268 (22.3), 319 (9.13), 425 (3.84).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 549 nm (Φ_{F, relativ} = 23 %).

Stokes-Verschiebung: Δ $\tilde{\nu}$ = 5300 cm⁻¹.

$E_0^{0/+1}$ = -44 mV; $E_0^{+/+2}$ = 727 mV.

5.11.5. *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20d**)C₂₆H₂₁NS₃ / 443.64 g/mol

Für diese Synthese wurden 80 μ L (0.50 mmol) 4-*tert*-Butylanilin (**4d**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 44 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus *n*-Hexan und Triethylamin (100:3) als Laufmittel gereinigt. Nach Umkristallisation aus Aceton konnte das Produkt **20d** in Form von orangenen Kristallen gewonnen werden (127 mg, 0.286 mmol, 57 %).

Smp.: 279 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 1.40 (s, 9H), 7.15 – 7.20 (m, 2H), 7.29 – 7.32 (m, 2H), 7.33 – 7.37 (m, 2H), 7.56 – 7.60 (m, 4H), 7.62 – 7.66 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 31.8 (CH₃), 35.8 (C_{quat}), 99.8 (C_{quat}), 120.1 (CH), 122.8 (CH), 124.0 (CH), 126.0 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 134.6 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 141.2 (C_{quat}), 142.8 (C_{quat}), 153.9 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 2959 (w), 2901 (w), 2864 (w), 1595 (w), 1568 (m), 1508 (s), 1454 (m), 1437 (s), 1364 (w), 1288 (m), 1275 (s), 1244 (m), 1184 (m), 1159 (w), 1128 (w), 947 (w), 928 (w), 845 (m), 791 (w), 739 (s), 719 (s), 640 (w), 602 (m).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 443 ([C₂₆H₂₁NS₃]⁺, 2), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 3), 298 (15), 297 (20), 296 ([C₂₆H₈S₃]⁺, 100), 251 (8), 148 ([C₉H₈S]⁺, 20).

Elementaranalyse berechnet für C₂₆H₂₁NS₃ (443.6): C 70.39, H 4.77, N 3.16, S 21.68; gefunden: C 70.32, H 4.79, N 3.02, S 21.97.

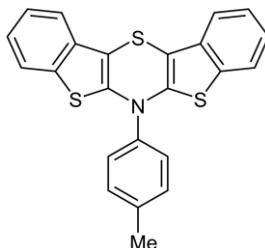
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 235 (49.3), 268 (19.7), 322 (8.34), 426 (3.66).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\max} = 549$ nm ($\Phi_{F, \text{relativ}} = 22$ %; $\Phi_{F, \text{absolut}} = 24$ %).

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu} = 5300$ cm⁻¹.

Feststofffluoreszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm): $\lambda_{\max} = 577$ nm ($\Phi_{F, \text{absolut}} = 10$ %).

$E_0^{0/+1} = -39$ mV; $E_0^{+1/+2} = 728$ mV.

5.11.6. *N*-(4-Tolyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20e**)

$C_{23}H_{15}NS_3$ / 401.56 g/mol

Für diese Synthese wurden 54 mg (0.50 mmol) 4-Toluidin (**4e**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 28 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Cyclohexan und Triethylamin (50:1) als Laufmittel gereinigt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Dabei wurden rotbraune Kristalle der Zielverbindung **20e** erhalten (82 mg, 0.20 mmol, 41 %).

R_f: 0.18 (Cyclohexan).

Smp.: 155 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 2.44 (s, 3H), 7.12 – 7.22 (m, 2H), 7.27 – 7.43 (m, 6H), 7.49 – 7.61 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 21.5 (CH₃), 99.9 (C_{quat}), 120.1 (CH), 122.8 (CH), 124.0 (CH), 126.1 (CH), 129.5 (CH), 131.9 (CH), 134.6 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 141.3 (C_{quat}), 142.8 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3055 (w), 3046 (w), 2953 (w), 2916 (w), 2851 (w), 1595 (w), 1570 (m), 1554 (w), 1508 (m), 1456 (m), 1435 (m), 1375 (w), 1350 (w), 1304 (w), 1286 (w), 1267 (m), 1240 (m), 1211 (w), 1175 (w), 1155 (w), 1101 (w), 1065 (w), 1018 (m), 1007 (w), 955 (w), 939 (w), 920 (w), 841 (w), 833 (m), 825 (w), 812 (w), 737 (s), 717 (m), 714 (s), 689 (w).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 401 ([C₂₃H₁₅NS₃]⁺, 100), 368 (6), 325 (16), 324 (16), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 83), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 10), 283 (15), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 20), 149 ([C₈H₅OS]⁺, 12).

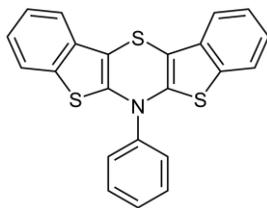
Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₅NS₃ (401.6): C 68.79, H 3.77, N 3.49, S 23.95; gefunden: C 68.68, H 3.62, N 3.38, S 23.95.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 235 (51.7), 268 (20.7), 321 (8.51), 425 (3.80).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\max} = 551$ nm ($\Phi_{F, \text{relativ}} = 22$ %).

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu} = 5400$ cm⁻¹.

$E_0^{0/+1} = -39$ mV; $E_0^{+/+2} = 729$ mV.

5.11.7. *N*-Phenylbis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20f**)

$C_{22}H_{13}NS_3$ / 387.53 g/mol

Für diese Synthese wurden 48 μ L (0.53 mmol) Anilin (**4f**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 20 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Petrolether und Triethylamin (50:1) als Laufmittel gereinigt. Orangene Kristalle der Zielverbindung **20f** wurden nach Umkristallisation aus *n*-Hexan erhalten (113 mg, 0.292 mmol, 58 %).

R_f: 0.08 (Petrolether).

Smp.: 174 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 7.14 – 7.24 (m, 2H), 7.29 – 7.40 (m, 4H), 7.48 – 7.63 (m, 5H), 7.64 – 7.71 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 100.4 (C_{quat}), 120.2 (CH), 122.8 (CH), 124.2 (CH), 126.1 (CH), 129.6 (CH), 130.6 (CH), 131.4 (CH), 134.6 (C_{quat}), 137.3 (C_{quat}), 142.5 (C_{quat}), 143.9 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (w), 2901 (w), 2872 (w), 1593 (w), 1568 (w), 1555 (w), 1512 (m), 1489 (m), 1456 (m), 1452 (m), 1435 (m), 1350 (w), 1312 (w), 1288 (w), 1267 (m), 1240 (m), 1155 (w), 1065 (m), 1022 (w), 1016 (w), 953 (w), 918 (w), 831 (w), 818 (w), 783 (m), 737 (s), 716 (s), 702 (s), 687 (m), 619 (w).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 387 ([C₂₂H₁₃NS₃]⁺, 90), 355 ([C₂₂H₁₃NS₂]⁺, 4), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 100), 283 (13), 278 (21).

Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₁₃NS₃ (387.5): C 68.19, H 3.38, N 3.61, S 24.82; gefunden: C 68.28, H 3.42, N 3.48, S 24.78.

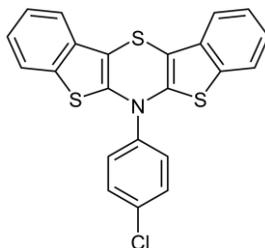
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 236 (46.3), Schulter 268 (19.4), 321 (7.60), 425 (3.48).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm): $\lambda_{\max} = 549$ nm ($\Phi_{F, \text{relativ}} = 23$ %; $\Phi_{F, \text{absolut}} = 23$ %).

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu} = 5300$ cm⁻¹.

Feststofffluoreszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm): $\lambda_{\max} = 576$ nm ($\Phi_{F, \text{absolut}} = 5$ %).

$E_0^{0/+1} = -18$ mV; $E_0^{+1/+2} = 742$ mV.

5.11.8. *N*-(4-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20g**)

$C_{22}H_{12}ClNS_3$ / 421.98 g/mol

Für diese Synthese wurden 64 mg (0.50 mmol) 4-Chloranilin (**4g**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 20 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Cyclohexan und Triethylamin (50:1) als Laufmittel gereinigt. Bei der anschließenden Umkristallisation aus *n*-Hexan konnten gelbe Kristalle von Zielverbindung **20g** gewonnen werden (124 mg, 0.294 mmol, 59 %).

R_f: 0.19 (Cyclohexan).

Smp.: 171 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 7.19 – 7.23 (m, 2H), 7.33 – 7.39 (m, 4H), 7.59 – 7.63 (m, 4H), 7.68 – 7.71 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 101.2 (C_{quat}), 120.3 (CH), 122.9 (CH), 124.4 (CH), 126.2 (CH), 131.2 (CH), 131.6 (CH), 134.6 (C_{quat}), 136.1 (C_{quat}), 137.2 (C_{quat}), 141.9 (C_{quat}), 142.6 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3067 (w), 2990 (w), 2972 (w), 2901 (w), 1568 (w), 1560 (w), 1555 (w), 1547 (w), 1512 (m), 1508 (m), 1491 (m), 1458 (w), 1433 (m), 1406 (w), 1302 (w), 1269 (m), 1261 (m), 1229 (m), 1173 (w), 1157 (w), 1146 (w), 1103 (w), 1090 (m), 1067 (m), 1016 (w), 1009 (m), 988 (w), 955 (w), 941 (w), 926 (w), 835 (s), 812 (w), 754 (m), 744 (s), 717 (s), 689 (m).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 423 ([C₂₂H₁₂³⁷CINS₃]⁺, 17), 421 ([C₂₂H₁₂³⁵CINS₃]⁺, 8), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 19), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 100), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 5), 148 ([C₈H₄OS]⁺, 16).

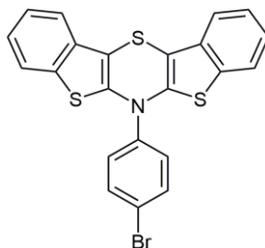
Elementaranalyse berechnet für C₂₂H₁₂ClNS₃ (422.0): C 62.62, H 2.87, N 3.32, S 22.79; gefunden: C 62.74, H 2.64, N 3.30, S 22.90.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 233 (47.2), Schulter 268 (19.6), 320 (7.83), 418 (3.25).

Fluoreszenz (CH₂Cl₂, λ_{exc} = 420 nm): λ_{max} = 546 nm (Φ_{F, relativ} = 18 %).

Stokes-Verschiebung: Δ $\tilde{\nu}$ = 5600 cm⁻¹.

$E_0^{0/+1}$ = 16 mV; $E_0^{+1/+2}$ = 754 mV.

5.11.9. *N*-(4-Bromphenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20h**) $C_{22}H_{12}BrNS_3$ / 466.43 g/mol

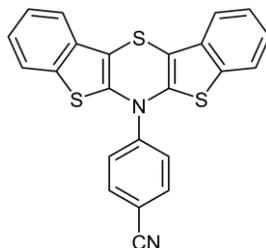
Für diese Synthese wurden 86 mg (0.50 mmol) 4-Bromanilin (**4h**) eingesetzt. Die Reaktion wurde nach 42 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Cyclohexan und Triethylamin (40:1) als Laufmittel gereinigt. Bei der folgenden Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde Zielverbindung **20h** als gelber Feststoff gewonnen (47 mg, 0.10 mmol, 20 %). Verbindung **20h** erwies sich als außerordentlich luftempfindlich. Dies zeigte sich anhand der fortlaufenden Verfärbung des Feststoffs von gelb nach braun.

1H -NMR (600 MHz, THF- d_8): δ 7.19 – 7.24 (m, 2H), 7.32 – 7.39 (m, 4H), 7.60 – 7.65 (m, 4H), 7.74 – 7.79 (m, 2H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, THF- d_8): δ 101.3 (C_{quat}), 120.3 (CH), 122.9 (CH), 124.1 (C_{quat}), 124.4 (CH), 126.2 (CH), 131.4 (CH), 134.6 (C_{quat}), 134.7 (CH), 137.1 (C_{quat}), 141.8 (C_{quat}), 143.1 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2988 (m), 2891 (m), 1570 (w), 1560 (s), 1506 (w), 1487 (m), 1451 (m), 1437 (m), 1350 (w), 1300 (w), 1271 (m), 1229 (m), 1156 (w), 1148 (w), 1067 (s), 1053 (m), 1038 (m), 928 (w), 864 (w), 833 (m), 787 (w), 746 (s), 718 (s), 700 (w), 692 (w), 681 (m), 606 (m).

Elementaranalyse berechnet für $C_{22}H_{12}BrNS_3$ (466.4): C 56.65, H 2.59, N 3.00, S 20.62; gefunden: C 56.94, H 2.13, N 2.94, S 21.36.

5.11.10. *N*-(4-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20i**)

$C_{23}H_{12}N_2S_3$ / 412.54 g/mol

Für diese Synthese wurden 62 mg (0.53 mmol) 4-Aminobenzonitril (**4i**) verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde für 21 h bei 110 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Cyclohexan, Triethylamin und Ethylacetat (100:2:1) als Laufmittel gereinigt. Bei der anschließenden Umkristallisation aus *n*-Hexan bildeten sich orangerote Kristalle der Zielverbindung **20i** (43 mg, 0.104 mmol, 21 %).

R_f: 0.28 (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1).

Smp.: 178 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 7.26 – 7.31 (m, 2H), 7.38 – 7.43 (m, 2H), 7.43 – 7.48 (m, 2H), 7.66 – 7.72 (m, 2H), 7.86 – 7.93 (m, 4H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 107.2 (C_{quat}), 112.8 (C_{quat}), 118.7 (C_{quat}), 120.8 (CH), 123.2 (CH), 125.3 (CH), 126.3 (CH), 127.8 (CH), 135.2 (CH), 135.4 (C_{quat}), 136.6 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 147.9 (C_{quat}).

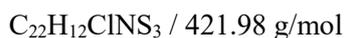
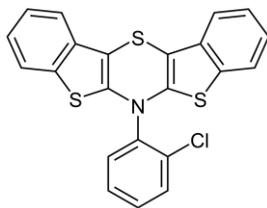
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3090 (w), 3061 (w), 2222 (w), 1595 (m), 1570 (m), 1547 (w), 1516 (m), 1501 (m), 1456 (w), 1435 (m), 1408 (w), 1310 (m), 1298 (w), 1271 (m), 1265 (m), 1234 (m), 1194 (w), 1177 (w), 1155 (w), 1128 (w), 1067 (w), 1022 (w), 1015 (w), 964 (w), 951 (w), 922 (w), 847 (s), 837 (m), 741 (s), 716 (s), 708 (w), 692 (w), 644 (w), 619 (w).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 412 ([C₂₃H₁₂N₂S₃]⁺, 91), 380 ([C₂₃H₁₂N₂S₂]⁺, 3), 335 (8), 310 ([C₁₆H₈NS₃]⁺, 100), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 5), 283 (11), 278 ([C₁₆H₈NS₂]⁺, 5), 206 (16).

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₂N₂S₃ (412.5): C 66.96, H 2.93, N 6.79, S 23.31; gefunden: C 66.99, H 2.73, N 6.60, S 23.57.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 234 (53.0), Schulter 263 (23.4), 309 (8.31), 408 (4.23).

$E_0^{0/+1} = 89$ mV; $E_0^{+/+2} = 779$ mV.

5.11.11. *N*-(2-Chlorphenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20m**)

Für diese Synthese wurden 53 μL (0.50 mmol) 2-Chloranilin (**4m**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 21 h beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus *n*-Hexan und Triethylamin (100:3) als Laufmittel gereinigt. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt **20m** als gelber Feststoff isoliert (83 mg, 0.197 mmol, 39 %).

Smp.: 168 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ 7.18 – 7.22 (m, 2H), 7.32 – 7.39 (m, 4H), 7.54 – 7.62 (m, 4H), 7.70 – 7.74 (m, 1H), 7.76 – 7.81 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ 99.9 (C_{quat}), 120.3 (CH), 122.9 (CH), 124.2 (CH), 126.1 (CH), 130.1 (CH), 132.7 (CH), 132.7 (CH), 133.0 (CH), 134.5 (C_{quat}), 136.0 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 140.2 (C_{quat}), 141.1 (C_{quat}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3090 (w), 3053 (w), 3026 (w), 1589 (w), 1584 (w), 1568 (m), 1555 (w), 1546 (w), 1512 (m), 1474 (w), 1454 (m), 1443 (w), 1431 (s), 1348 (w), 1283 (s), 1260 (m), 1242 (m), 1155 (w), 1125 (w), 1059 (m), 1031 (w), 1016 (w), 949 (w), 934 (w), 926 (w), 858 (w), 843 (w), 822 (m), 779 (w), 746 (s), 741 (s), 721 (s), 692 (m), 687 (m), 650 (w).

MS (EI) (70 eV, m/z (%)): 424 (11), 423 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{12}^{37}\text{ClNS}_3]^+$, 38), 422 (23), 421 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{12}^{35}\text{ClNS}_3]^+$, 88), 389 ($[\text{C}_{15}\text{H}_8^{35}\text{ClNS}_2]^+$, 2), 345 (4), 310 ($[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{NS}_3]^+$, 100), 296 ($[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_3]^+$, 27), 283 (9), 278 ($[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{NS}_2]^+$, 15), 251 (5), 211 (12).

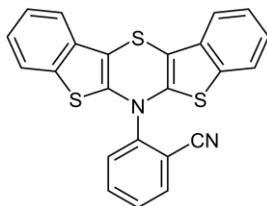
Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{ClNS}_3$ (422.0): C 62.62, H 2.87, N 3.32, S 22.79; gefunden: C 62.55, H 2.60, N 3.19, S 22.86.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) 235 (48.1), Schulter 264 (22.2), 314 (8.31), 421 (3.53).

Fluoreszenz (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$): $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$ ($\Phi_{\text{F, relativ}} = 7 \%$).

Stokes-Verschiebung: $\Delta\tilde{\nu} = 5300 \text{ cm}^{-1}$.

$E_0^{0/+1} = 34 \text{ mV}$; $E_0^{+/+2} = 846 \text{ mV}$.

5.11.12. *N*-(2-Cyanophenyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20n**)

Für diese Synthese wurden 61 mg (0.50 mmol) 2-Aminobenzonitril (**4n**) verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde für 43 h bei 110 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch mit Mischungen aus *n*-Hexan, Ethylacetat und Triethylamin (100:10:3; 100:50:3) als Laufmittel gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wurde danach aus Ethylacetat umkristallisiert was zur Bildung von kleinen roten Kristallen der Zielverbindung **20n** führte (11 mg, 0.027 mmol, 5 %).

Smp.: 238 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈) δ 7.21 – 7.26 (m, 2H), 7.37 – 7.42 (m, 4H), 7.61 – 7.65 (m, 2H), 7.73 – 7.77 (m, 1H), 7.89 – 7.96 (m, 2H), 8.00 – 8.04 (m, 1H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 101.8 (C_{quat}), 115.9 (C_{quat}), 115.9 (C_{quat}), 120.6 (CH), 123.0 (CH), 124.6 (CH), 126.3 (CH), 131.7 (CH), 132.0 (CH), 134.6 (C_{quat}), 136.0 (CH), 136.1 (CH), 137.1 (C_{quat}), 140.7 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}).

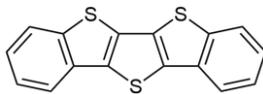
IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3061 (w), 2232 (w), 1595 (w), 1578 (w), 1518 (m), 1485 (w), 1456 (w), 1433 (m), 1288 (m), 1275 (m), 1261 (w), 1238 (m), 1157 (w), 1101 (w), 1063 (w), 1018 (w), 947 (w), 932 (w), 841 (w), 808 (w), 783 (w), 745 (s), 719 (s), 710 (w), 689 (w).

HR-ESI-MS berechnet für C₂₃H₁₂N₂S₃: 412.0157; gefunden: 412.0158.

Elementaranalyse berechnet für C₂₃H₁₂N₂S₃ (412.5): C 66.96, H 2.93, N 6.79, S 23.31; gefunden: C 66.91, H 2.87, N 6.75, S 23.27.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ [10³ L mol⁻¹ cm⁻¹]) 233 (44.3), 309 (6.20), 411 (2.90).

$E_0^{0/+1} = 108 \text{ mV}$; $E_0^{+1/+2} = 909 \text{ mV}$.

5.11.13. Nebenprodukt: Thieno[3,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzo[*b*]thiophen (**23**)^[386] $C_{16}H_8S_3$ / 296.42 g/mol

Verbindung **23** wurde bei der Synthese von *N*-(2-Tolyl)bis[1]benzothieno[3,2-*b*:2',3'-*e*][1,4]thiazin (**20j**) isoliert. Die Synthese erfolgte gemäß Synthesevorschrift D. Es wurden 54 μ L (0.50 mmol) 2-Toluidin (**4j**) verwendet. Die Reaktion wurde nach 48 h beendet. Säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan/Triethylamin 40:1) konnten Fraktionen, die ein Gemisch aus **23** und **20j** erhalten, gewonnen werden. Nach Einengen der Lösung unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer, fiel über einen Zeitraum von 72 h ein farbloser Feststoff von **23** aus der Lösung aus. Die Lösung wurde anschließend abdekantiert und der Feststoff (**23**) sauber isoliert. Die Lösung enthielt noch geringe Mengen an *anti-anti* BBTT **20j**, die mit **23** verunreinigt waren.

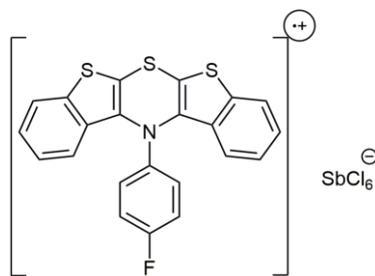
Smp.: 306 °C (Lit. 304 – 306 °C)^[386].

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈): δ 7.39 – 7.43 (m, 2H), 7.45 – 7.50 (m, 2H), 7.94 – 7.97 (m, 2H), 7.97 – 8.00 (m, 2H).

¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, THF-*d*₈): δ 121.8 (CH), 125.2 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 131.3 (C_{quat}), 134.4 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 143.2 (C_{quat}).

MS (EI) (70 eV, *m/z* (%)): 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺, 100), 264 ([C₁₆H₈S₂]⁺, 4), 251 (7), 219 (3), 176 ([C₉H₄S₂]⁺, 1), 149 (5), 148 ([C₉H₈S]⁺, 20), 132 (5), 126 (3).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3102 (w), 3042 (w), 2963 (w), 1589 (w), 1464 (w), 1443 (m), 1406 (w), 1364 (w), 1352 (w), 1296 (m), 1258 (m), 1206 (w), 1152 (w), 1138 (w), 1125 (w), 1065 (w), 1015 (m), 976 (w), 935 (w), 926 (w), 853 (w), 801 (w), 741 (s), 721 (s).

5.12. Radikalkationsalz $\mathbf{8a}^+ \cdot \mathbf{SbCl}_6^-$ 

Ein sekuriertes Schlenkrohr wurde mit 20 mL trockenem Toluol und 41 mg (0.10 mmol) von *N*-(4-Fluorphenyl)bis[1]benzothieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8a**) befüllt. Dann wurden 0.10 mL (0.10 mmol) einer 1 M Antimon(V)pentachloridlösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur zugegeben und das entstandene dunkelblaue Reaktionsgemisch wurde für 15 min gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 1 h ruhen gelassen und ein dunkelblauer Feststoff setzte sich ab. Dieser noch leicht verunreinigte Feststoff ($\mathbf{8a}^+ \cdot \mathbf{SbCl}_6^-$) wurde mit einer Schlenkfritte aufgefangen und mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen (37 mg, 0.050 mmol, 75 %).

ESR (CH_2Cl_2): $g = 2.01234$ ($A_N = 18.5804 \text{ G}$).

ESI-MS (m/z): kationisch 405.5 [$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NS}_3$] $^+$.

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{NS}_3\text{Sb}$ (740.0): C 35.71, H 1.63, N 1.89, S 13.00; gefunden: C 33.97, H 1.63, N 1.61, S 11.60; bei dieser Elementaranalyse handelt es sich um das beste erhaltene Ergebnis.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]) 263 (53.5), 282 (47.6), 309 (32.7), 330 (28.0), 386 (5.32), 425 (2.27), 688 (20.6)

6. Anhang

Im Folgenden sind alle die NMR-Spektren von Verbindungen gezeigt, die bislang nicht Teil einer Veröffentlichung bzw. Teil eines sich in Vorbereitung befindlichen Manuskripts sind:

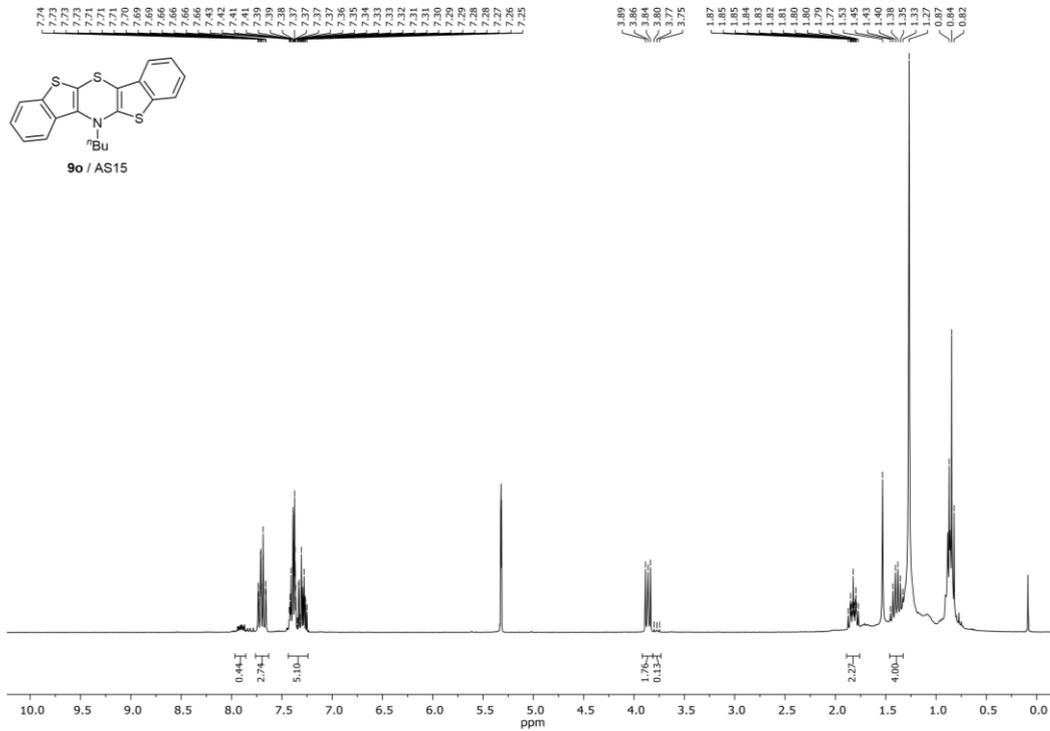


Abbildung 194. ¹H-NMR von **9o** (300 MHz, CD₂Cl₂, RT).

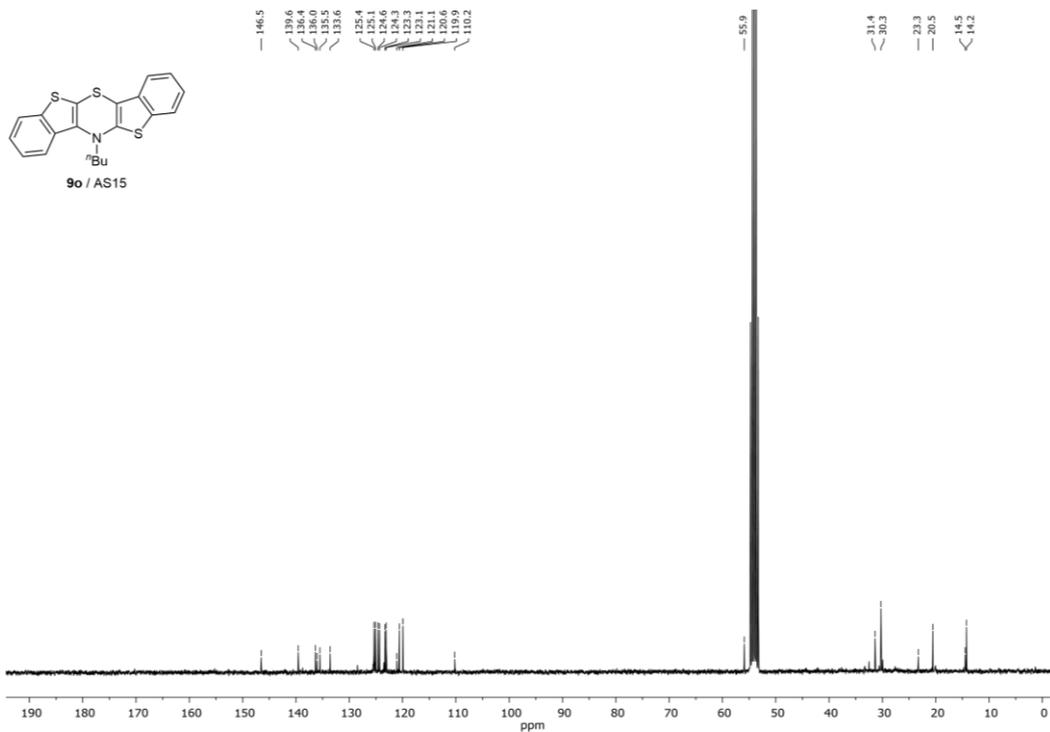


Abbildung 195. ¹³C{¹H}-NMR von **9o** (75 MHz, CD₂Cl₂, RT).

6. Anhang

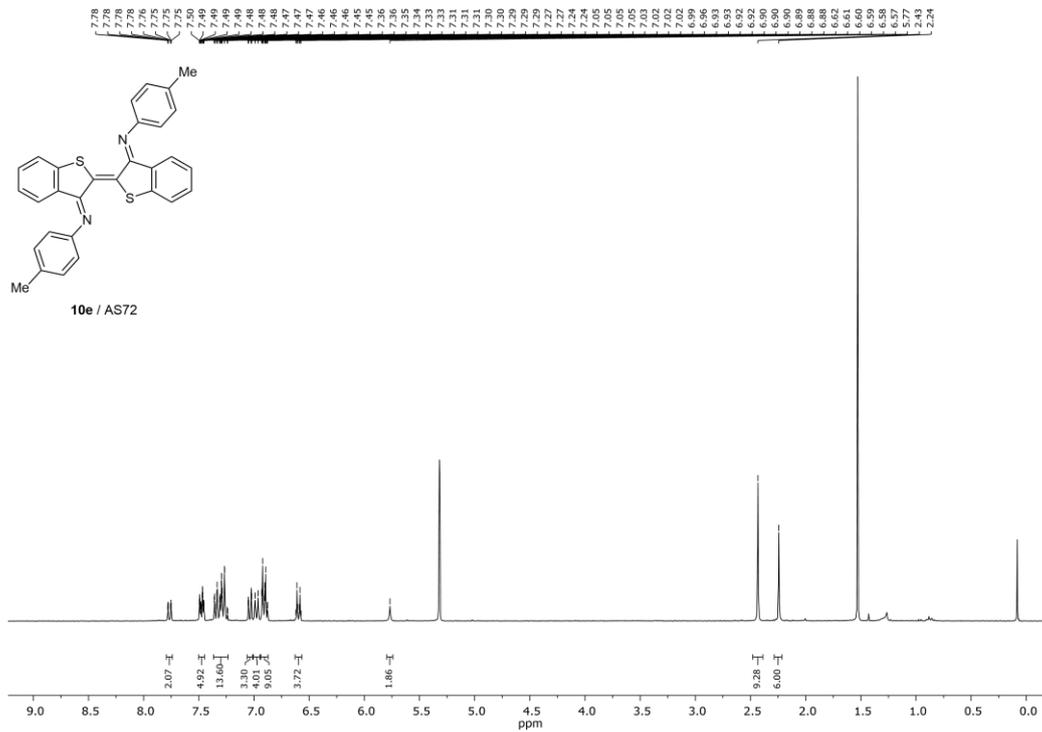


Abbildung 196. ¹H-NMR von **10e** (Imin)/**10e*** (Amin) (300 MHz, CD₂Cl₂, RT).

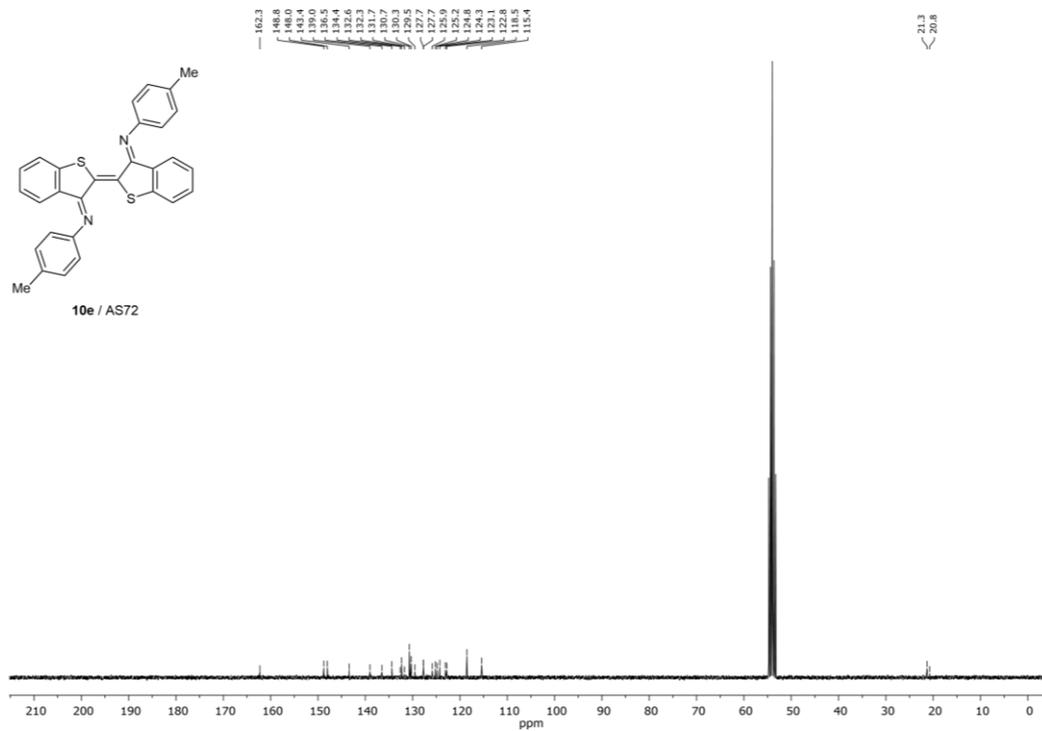
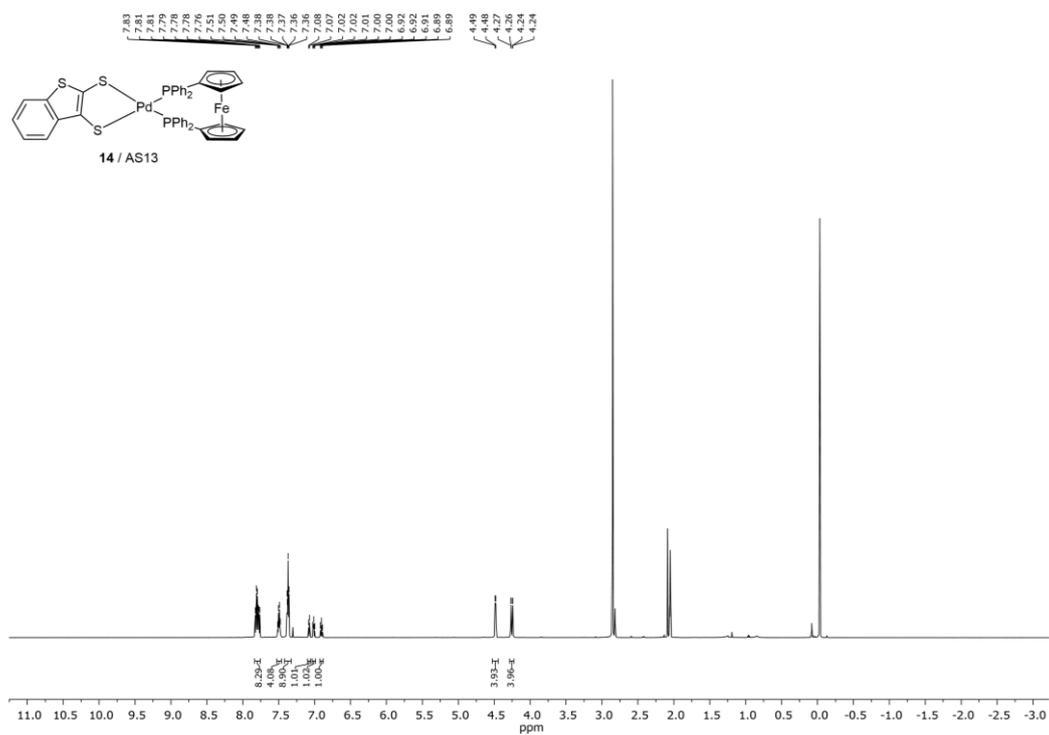
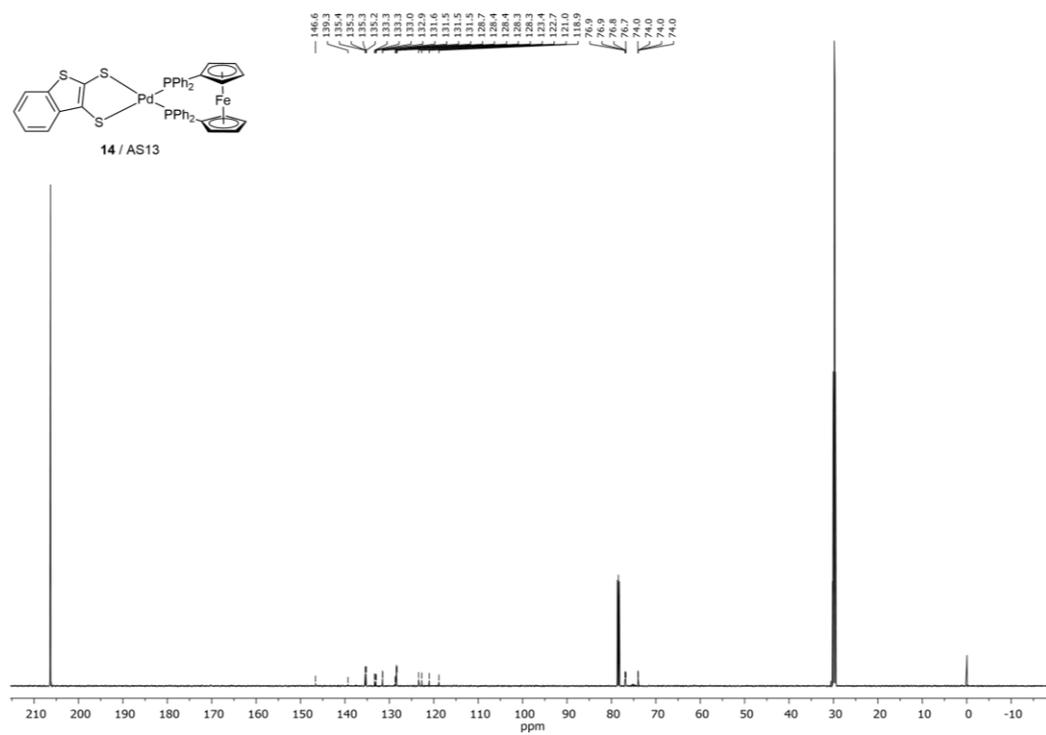
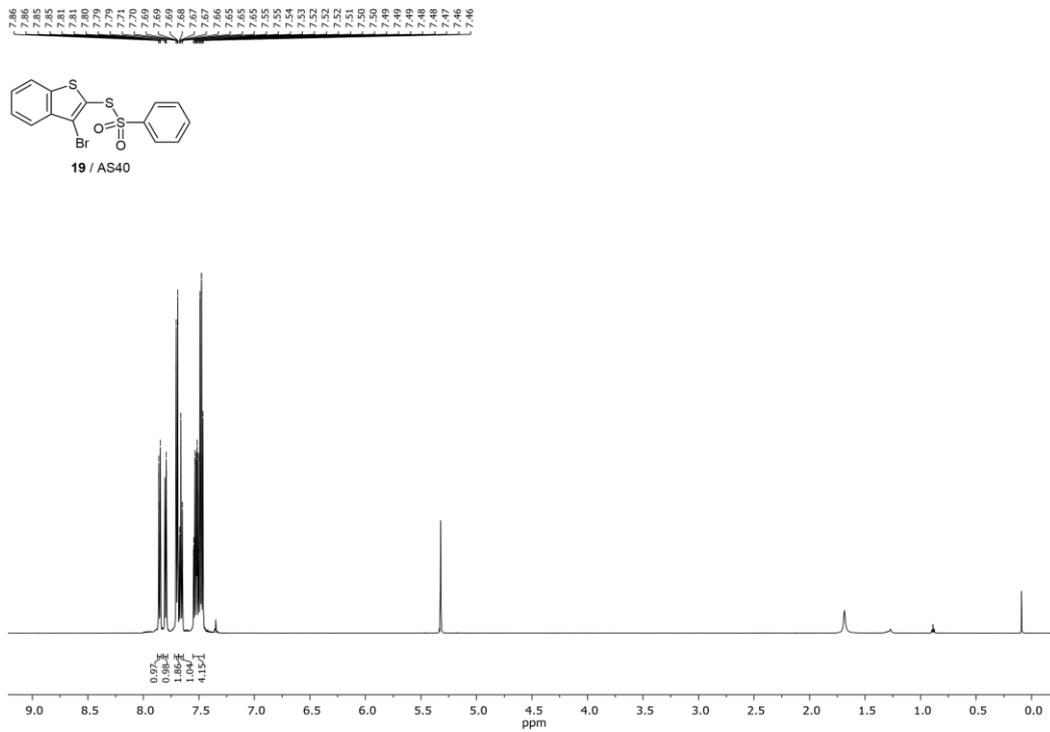
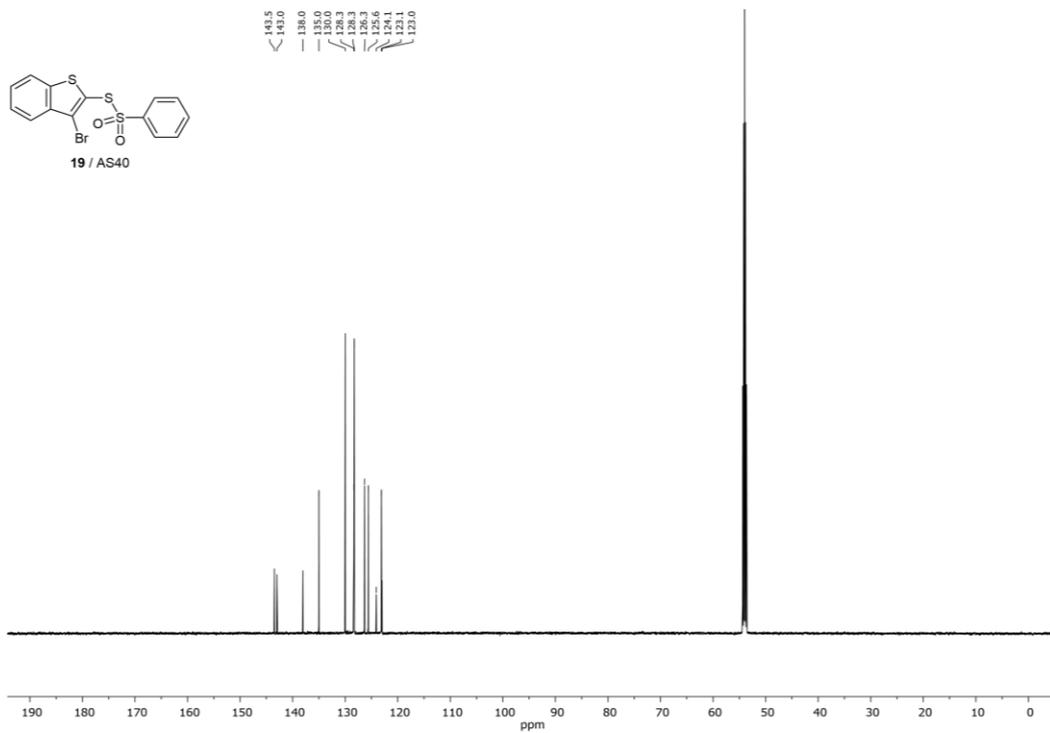
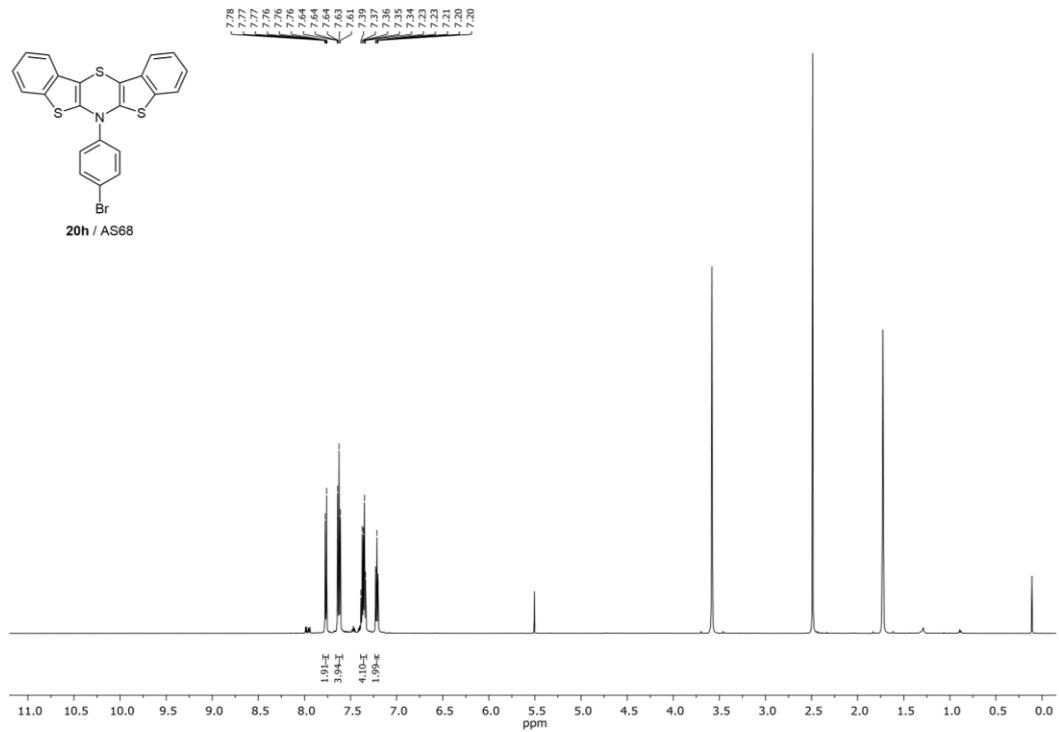
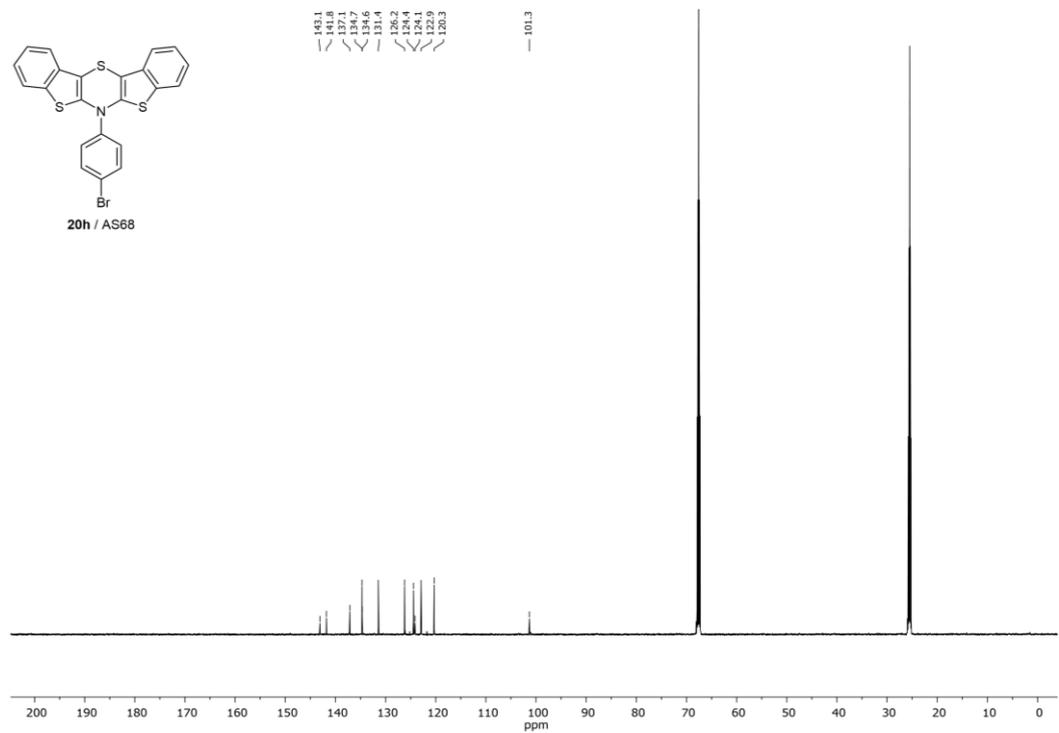
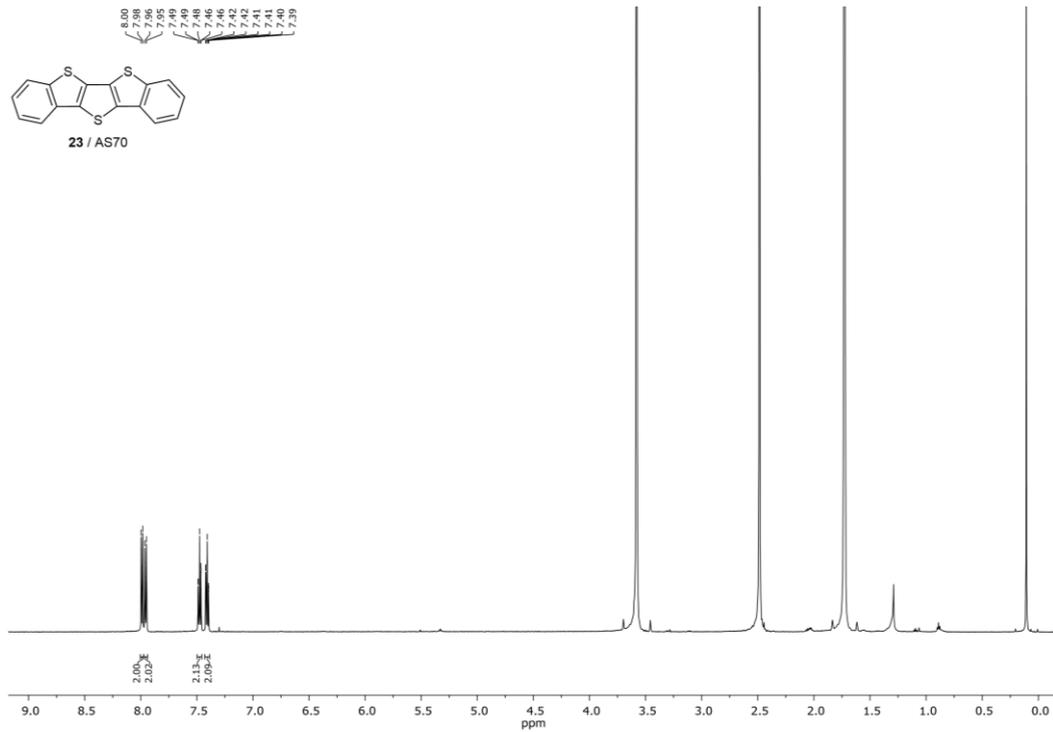
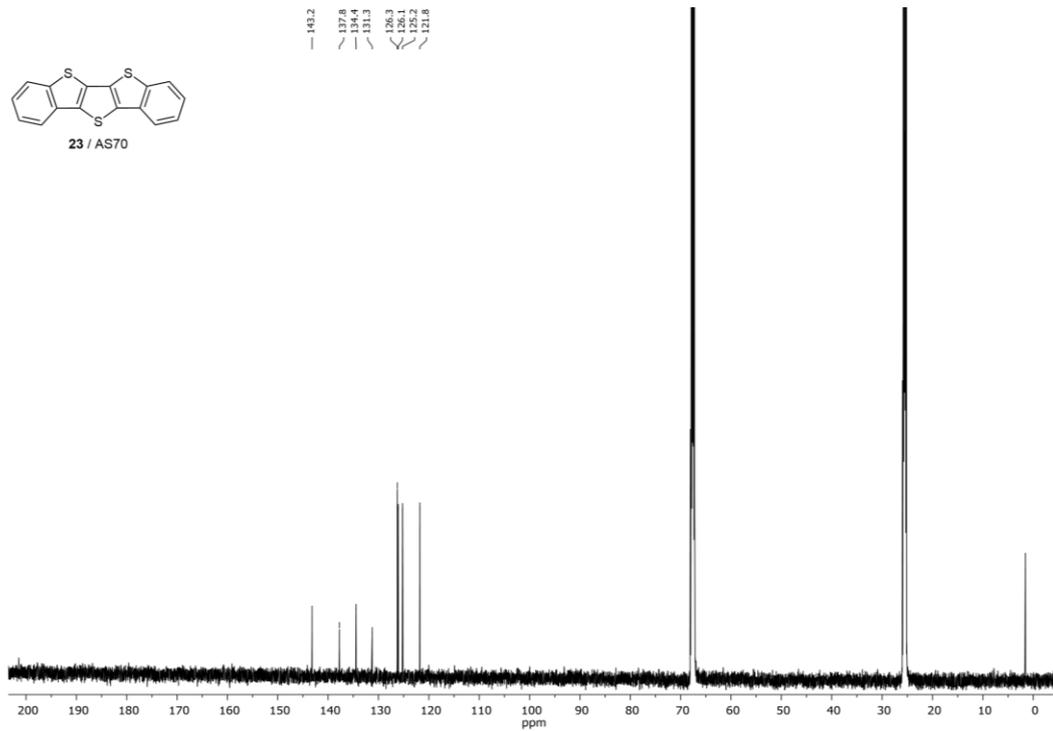


Abbildung 197. ¹³C{¹H}-NMR von **10e** (Imin)/**10e*** (Amin) (75 MHz, CD₂Cl₂, RT).

Abbildung 198. $^1\text{H-NMR}$ von **14** (300 MHz, Aceton- d_6 , RT).Abbildung 199. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **14** (75 MHz, Aceton- d_6 , RT).

Abbildung 200. $^1\text{H-NMR}$ von **19** (600 MHz, CD_2Cl_2 , RT).Abbildung 201. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **19** (151 MHz, CD_2Cl_2 , RT).

Abbildung 202. $^1\text{H-NMR}$ von **20h** (600 MHz, THF-d_8 , RT).Abbildung 203. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **20h** (151 MHz, THF-d_8 , RT).

Abbildung 204. $^1\text{H-NMR}$ von **23** (600 MHz, $\text{THF-}d_8$, RT).Abbildung 205. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **23** (151 MHz, $\text{THF-}d_8$, RT).

Im Folgenden befinden sich die Tabellen mit allen kristallographischen Daten.

Verbindung Nr.	5
Empirische Formel	$C_{18}H_{17}NS_3$
Molare Masse [g/mol]	343.51
Kristallgröße [mm ³]	$0.400 \times 0.150 \times 0.070$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	12.112 (3)
<i>b</i> [Å]	13.064 (3)
<i>c</i> [Å]	13.586 (7)
Volumen der Zelle <i>V</i> [Å ³]	1690.6 (7)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.350
Absorptionskoeffizient	0.43
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, [mm ⁻¹]	
<i>F</i> (000)	720
Messtemperatur <i>T</i> [K]	290
Wellenlänge λ [Å]	0.71073
θ_{max} [°]	28.6
Vollständigkeit [%]	99.9
Gemessene / unabhängige	42642 / 6998
Reflexe	
Beobachtete Reflexe	4740
<i>R</i> _{int}	0.107
Ref. Parameter / restraints	407 / 0
<i>R</i> ₁ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.067
<i>wR</i> ₂ (F^2 , all refl.)	0.153
<i>S</i> (<i>Goof</i> , all refl.)	1.08
Restelektronendichte:	-0.42 / 0.54
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$, [e Å ⁻³]	

6. Anhang

Verbindung Nr.	10d	8d
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₇ NS	C ₅₂ H ₄₂ N ₂ S ₆
Molare Masse [g/mol]	279.38	887.23
Kristallgröße, [mm ³]	0.30 × 0.10 × 0.01	0.40 × 0.30 × 0.29
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁</i>
<i>a</i> [Å]	6.1973 (5)	14.0415 (15)
<i>b</i> [Å]	31.092 (3)	9.1393 (10)
<i>c</i> [Å]	7.8625 (7)	18.380 (3)
Volumen der Zelle <i>V</i> [Å ³]	1497.4 (2)	2287.2 (5)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2
<i>D</i> _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.239	1.288
Absorptionskoeffizient	0.21	0.34
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, [mm ⁻¹]		
<i>F</i> (000)	592	928
Messtemperatur <i>T</i> , [K]	290	296
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
θ_{max} [°]	25.4	30.0
Vollständigkeit [%]	99.8	100
Gemessene / unabhängige	6283 / 2741	122878 / 13350
Reflexe		
Beobachtete Reflexe	1353	12151
<i>R</i> _{int}	0.063	0.025
Ref. Parameter / restraints	185 / 0	570 / 37
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.065	0.035
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² , all refl.)	0.107	0.073
Flack-Parson Parameter	-0.003(7) (5347 Quotienten)	-
<i>S</i> (<i>Goof</i> , all refl.)	1.01	1.11
Restelektronendichte	-0.21 / 0.21	-0.39 / 0.37
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$, [e Å ⁻³]		

6. Anhang

Verbindung Nr.	8g	8a
Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₂ CINS ₃	C ₂₂ H ₁₂ FNS ₃
Molare Masse [g/mol]	421.96	405.51
Kristallgröße, [mm ³]	0.30 × 0.25 × 0.20	0.1 × 0.1 × 0.01
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	9.7001 (7)	10.4386 (15)
<i>b</i> [Å]	10.8001 (8)	23.650 (3)
<i>c</i> [Å]	18.1902 (13)	7.6722 (11)
Volumen der Zelle <i>V</i> [Å ³]	1902.7 (2)	1771.6 (4)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calcd} , [g cm ⁻³]	1.473	1.520
Absorptionskoeffizient	0.54	0.44
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, [mm ⁻¹]		
<i>F</i> (000)	864	832
Messtemperatur <i>T</i> , [K]	290	296
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
θ_{max} [°]	27.5	26.0
Vollständigkeit [%]	98.8	99.7
Gemessene / unabhängige	24710 / 4323	11289 / 3468
Reflexe		
Beobachtete Reflexe	3202	2582
<i>R</i> _{int}	0.039	0.058
Ref. Parameter / restraints	244 / 0	245 / 0
<i>R</i> _{<i>I</i>} [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.044	0.064
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² , all refl.)	0.096	0.155
Flack-Parson Parameter	-	-
<i>S</i> (<i>Goof</i> , all refl.)	1.01	1.51
Restelektronendichte	-0.30 / 0.40	-0.40 / 0.47
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$, [e Å ⁻³]		

6. Anhang

Verbindung Nr.	8m	9b
Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₂ CINS ₃	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ S ₃
Molare Masse [g/mol]	421.96	430.58
Kristallgröße, [mm ³]	0.30 × 0.25 × 0.20	0.80 × 0.14 × 0.07
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	9.8448 (9)	6.1251(2)
<i>b</i> [Å]	12.6834 (12)	17.1463(5)
<i>c</i> [Å]	15.8820 (14)	19.4588(7)
Volumen der Zelle <i>V</i> [Å ³]	1866.0 (3)	2043.36(12)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calcd} , [g cm ⁻³]	1.502	1.400
Absorptionskoeffizient	0.55	0.38
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, [mm ⁻¹]		
<i>F</i> (000)	864	896
Messtemperatur <i>T</i> , [K]	296	293
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
θ_{max} [°]	30.6	26.0
Vollständigkeit [%]	98.8	99.9
Gemessene / unabhängige	77750 / 11242	26524 / 4011
Reflexe		
Beobachtete Reflexe	8752	2955
<i>R</i> _{int}	0.024	0.040
Ref. Parameter / restraints	491 / 0	264 / 0
<i>R</i> _{<i>I</i>} [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.043	0.043
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² , all refl.)	0.086	0.074
Flack-Parson Parameter	-	-
<i>S</i> (<i>Goof</i> , all refl.)	1.07	1.08
Restelektronendichte	-0.36 / 0.47	-0.25 / 0.20
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$, [e Å ⁻³]		

6. Anhang

Verbindung Nr.	8a	8a
Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₂ FNS ₃	C ₂₂ H ₁₂ FNS ₃
Molare Masse [g/mol]	405.51	405.51
Kristallgröße, [mm ³]	0.20 × 0.18 × 0.17	0.21 × 0.18 × 0.16
Kristallfarbe	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	17.8572 (10)	11.5875 (5)
<i>b</i> [Å]	11.1089 (5)	14.0897 (3)
<i>c</i> [Å]	8.8960 (5)	12.1691 (5)
Volumen der Zelle <i>V</i> [Å ³]	1760.23 (16)	1808.60 (13)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calcd} , [g cm ⁻³]	1.530	1.489
Absorptionskoeffizient	0.44	0.43
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, [mm ⁻¹]		
<i>F</i> (000)	832	832
Messtemperatur <i>T</i> , [K]	293	293
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
θ_{max} [°]	28.0	27.0
Vollständigkeit [%]	99.9	99.9
Gemessene / unabhängige	32698 / 4249	33280 / 3956
Reflexe		
Beobachtete Reflexe	3592	3263
<i>R</i> _{int}	0.034	0.030
Ref. Parameter / restraints	244 / 0	244 / 0
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.032	0.038
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² , all refl.)	0.073	0.082
Flack-Parson Parameter	-	-
<i>S</i> (<i>Goof</i> , all refl.)	1.09	1.01
Restelektronendichte	-0.23 / 0.26	-0.23 / 0.27
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$, [e Å ⁻³]		

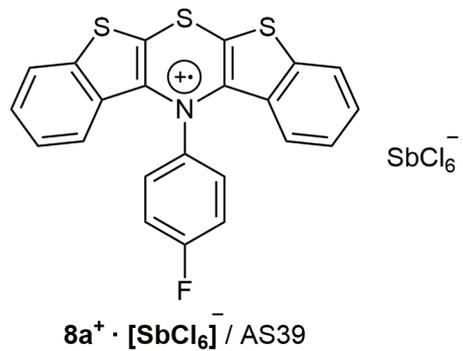
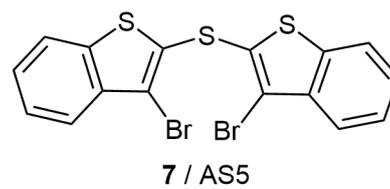
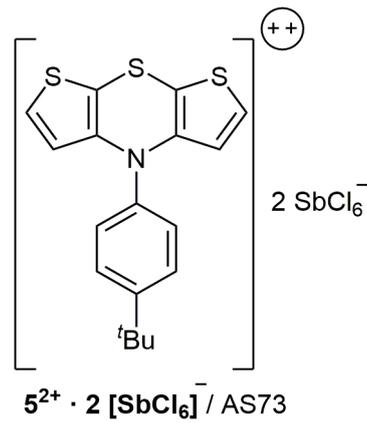
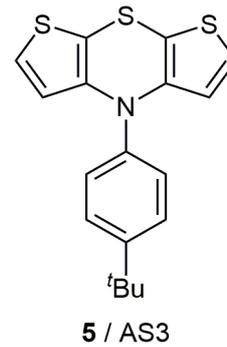
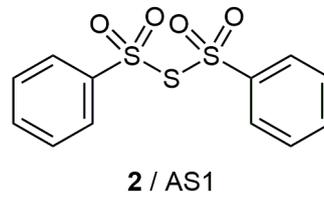
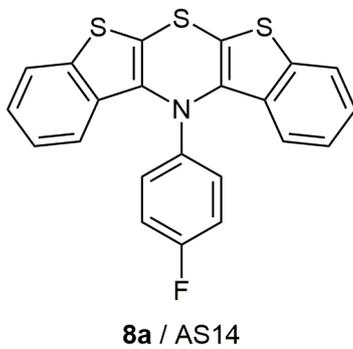
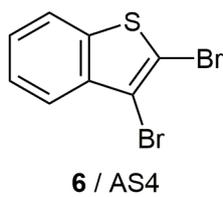
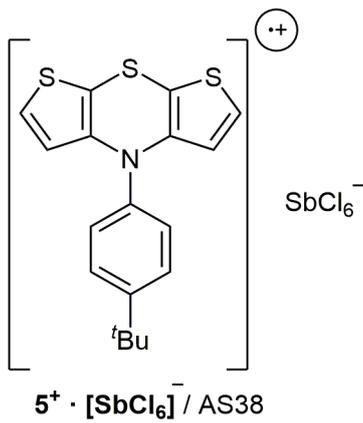
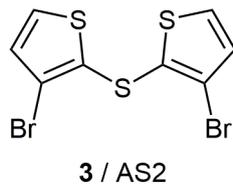
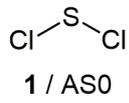
6. Anhang

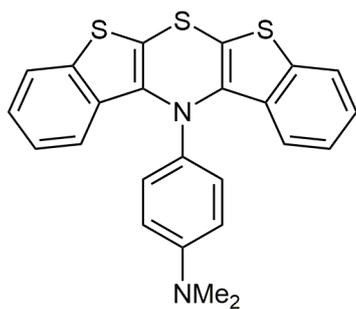
Verbindung Nr.	20a	20d
Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₂ FNS ₃	C ₂₆ H ₂₁ NS ₃
Molare Masse [g/mol]	811.01	443.62
Kristallgröße, [mm ³]	0.20 × 0.18 × 0.17	0.30 × 0.25 × 0.20
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	10.2002(3)	8.8081 (10)
<i>b</i> [Å]	13.8999(4)	11.2590 (13)
<i>c</i> [Å]	15.1168(4)	11.5396 (13)
Volumen der Zelle <i>V</i> [Å ³]	1821.81(10)	1088.0 (2)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2
<i>D</i> _{calcd} , [g cm ⁻³]	1.478	1.354
Absorptionskoeffizient	0.42	0.35
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, [mm ⁻¹]		
<i>F</i> (000)	832	464
Messtemperatur <i>T</i> , [K]	293	296
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
θ_{max} [°]	27.5	28.0
Vollständigkeit [%]	99.7	99.4
Gemessene / unabhängige	39443 / 8343	28195 / 5207
Reflexe		
Beobachtete Reflexe	7619	4724
<i>R</i> _{int}	0.045	0.020
Ref. Parameter / restraints	487 / 0	275 / 0
<i>R</i> _{<i>I</i>} [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.041	0.038
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² , all refl.)	0.089	0.079
Flack-Parson Parameter	-	-
<i>S</i> (<i>Goof</i> , all refl.)	1.00	1.06
Restelektronendichte	-0.28 / 0.35	-0.27 / 0.33
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$, [e Å ⁻³]		

6. Anhang

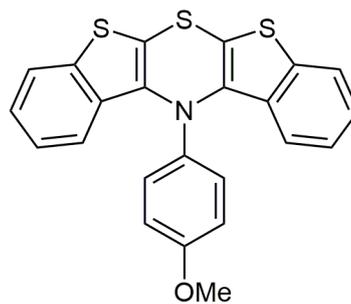
Verbindung Nr.	20f	20i
Empirische Formel	C ₂₂ H ₁₃ NS ₃	C ₂₃ H ₁₂ N ₂ S ₃
Molare Masse [g/mol]	387.51	412.53
Kristallgröße, [mm ³]	0.15 × 0.13 × 0.12	0.84 × 0.24 × 0.04
Kristallsystem	triclinic	monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.8989 (4)	8.9746 (4)
<i>b</i> [Å]	9.3652 (4)	23.5039 (9)
<i>c</i> [Å]	11.0341 (5)	8.9911 (3)
Volumen der Zelle <i>V</i> [Å ³]	871.99 (7)	1875.34 (13)
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4
<i>D</i> _{calcd} , [g cm ⁻³]	1.476	1.461
Absorptionskoeffizient	0.43	0.41
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, [mm ⁻¹]		
<i>F</i> (000)	400	848
Messtemperatur <i>T</i> , [K]	296	293
Wellenlänge λ [Å]	0.71073	0.71073
θ_{max} [°]	27.5	27.5
Vollständigkeit [%]	99.9	99.9
Gemessene / unabhängige	23641 / 4022	34544 / 4321
Reflexe		
Beobachtete Reflexe	3597	3232
<i>R</i> _{int}	0.023	0.049
Ref. Parameter / restraints	236 / 0	254 / 0
<i>R</i> _{<i>I</i>} [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.034	0.041
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ² , all refl.)	0.078	0.087
Flack-Parson Parameter	-	-
<i>S</i> (<i>Goof</i> , all refl.)	1.02	1.07
Restelektronendichte	-0.26 / 0.26	-0.24 / 0.24
$\Delta\rho_{\text{min / max}}$, [e Å ⁻³]		

Molekülverzeichnis

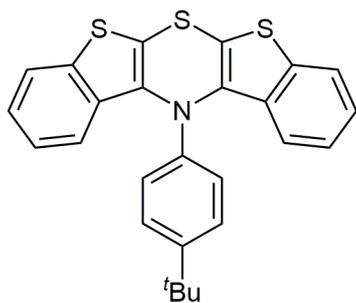




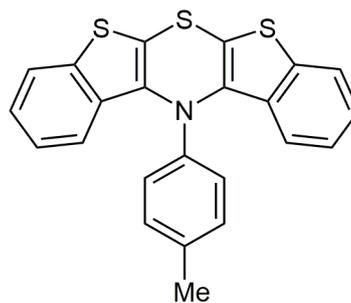
8b / AS16



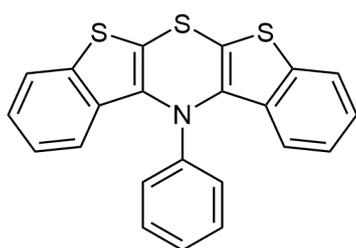
8c / AS11



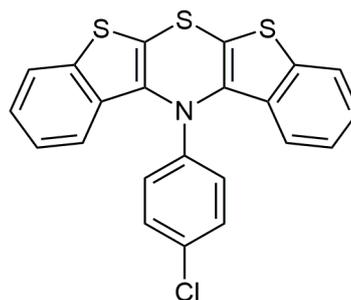
8d / AS6



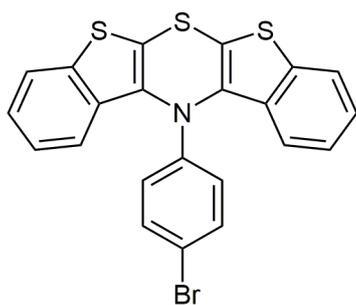
8e / AS24



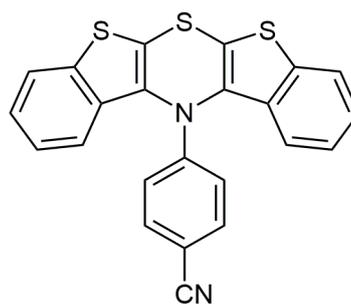
8f / AS50



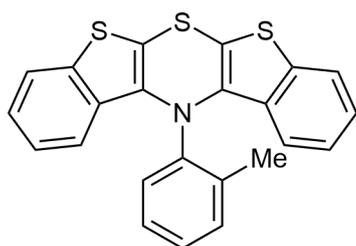
8g / AS19



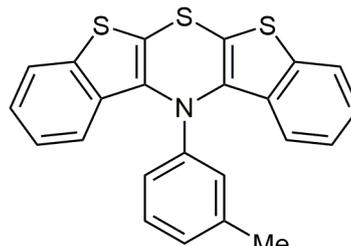
8h / AS55



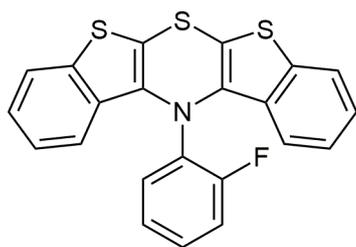
8i / AS17



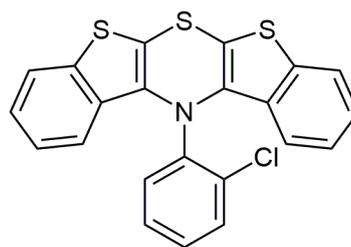
8j / AS56



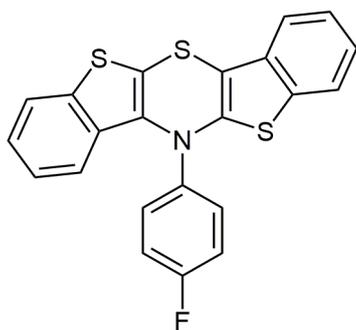
8k / AS57



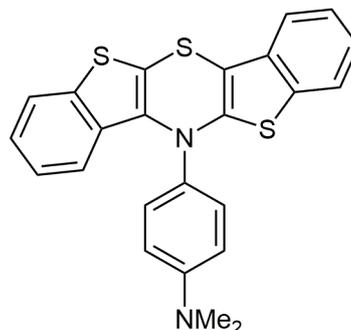
8l / AS25



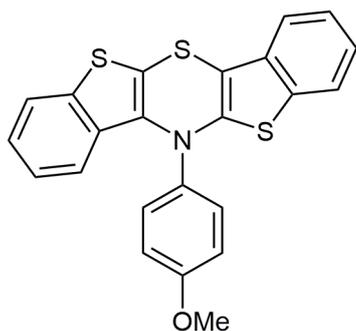
8m / AS12



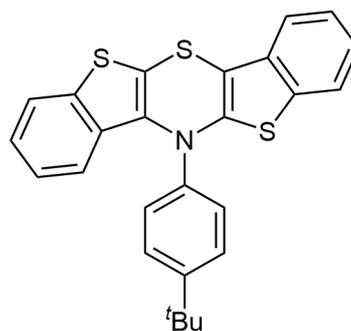
9a / AS49



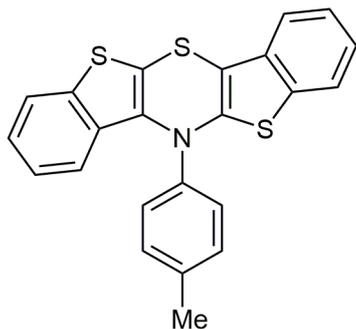
9b / AS16



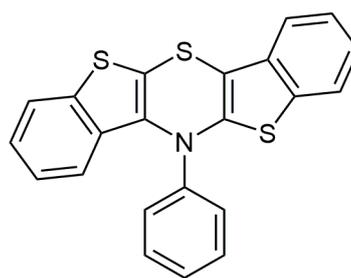
9c / AS64



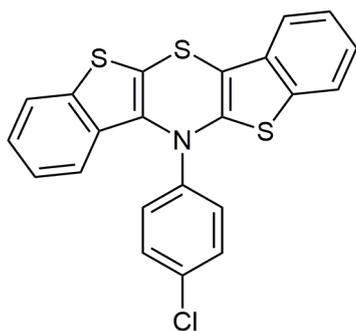
9d / AS62



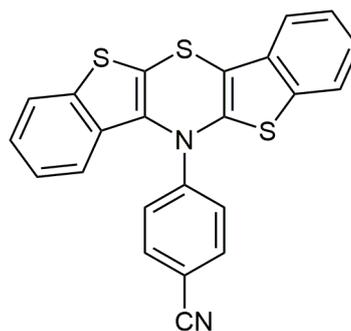
9e / AS60



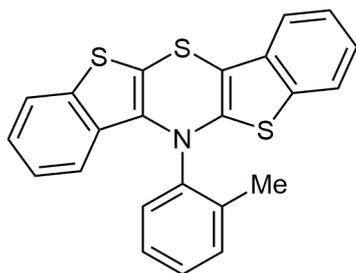
9f / AS59



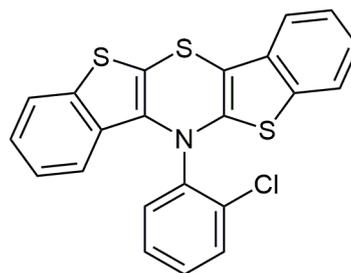
9g / AS58



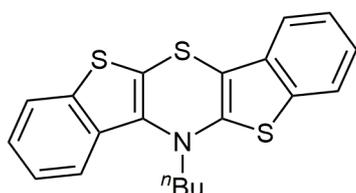
9i / AS51



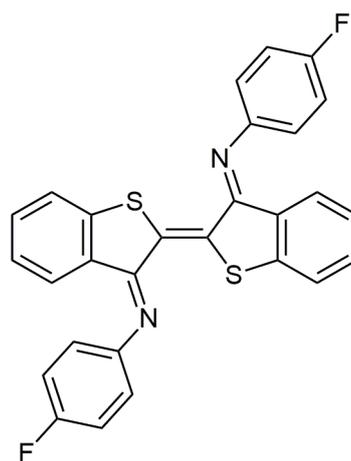
9j / AS61



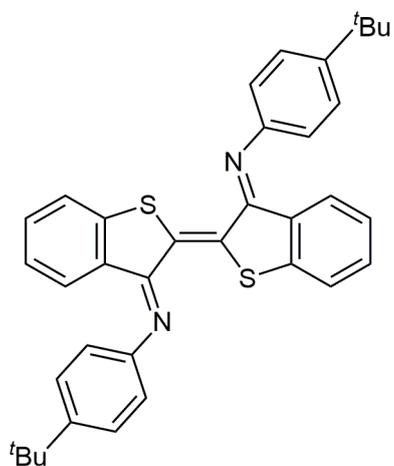
9m / AS63



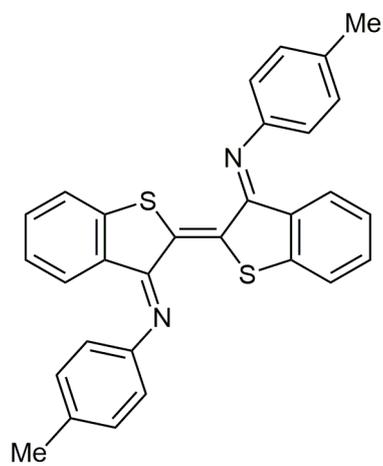
9o / AS15



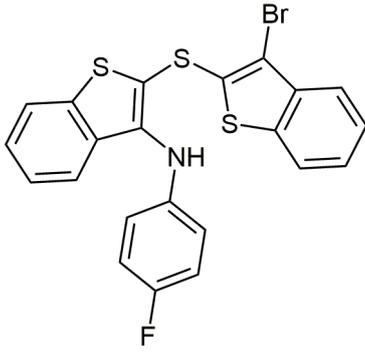
10a / AS53



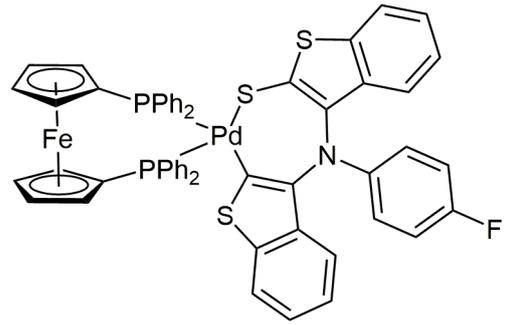
10d / AS7



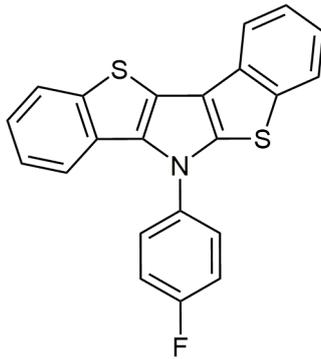
10e / AS72



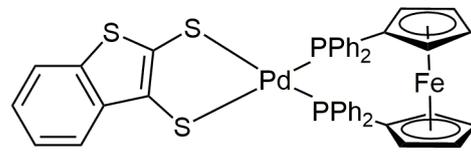
11a / AS52



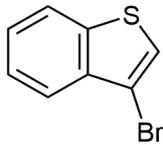
12a / AS54



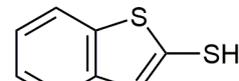
13a / AS43



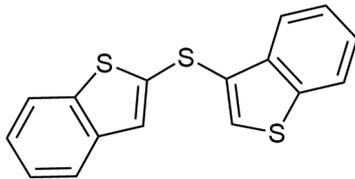
14 / AS13



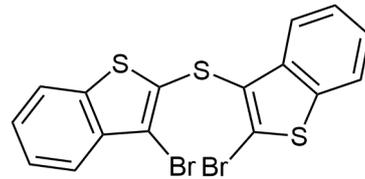
15 / AS30



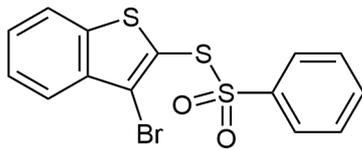
16 / AS46



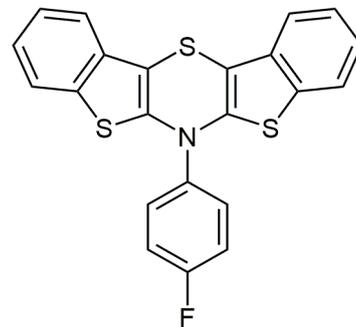
17 / AS47



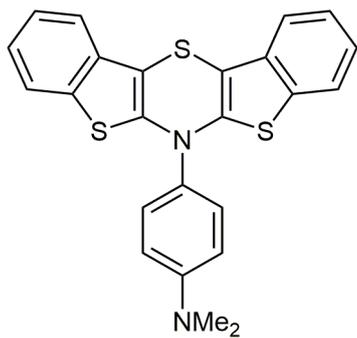
18 / AS48



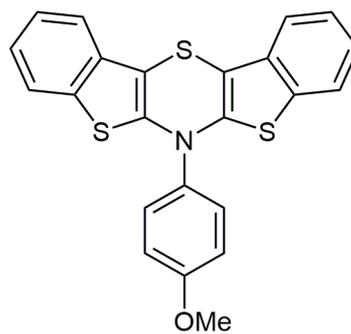
19 / AS40



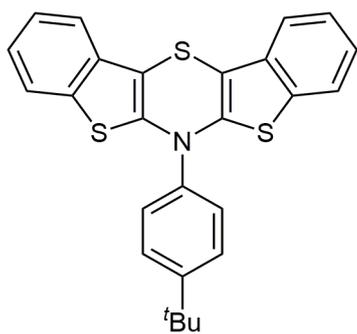
20a / AS33



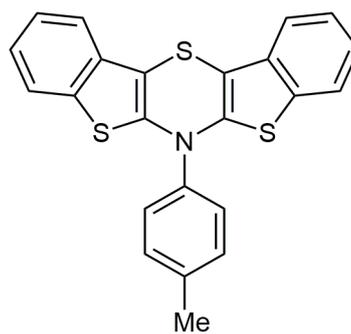
20b / AS71



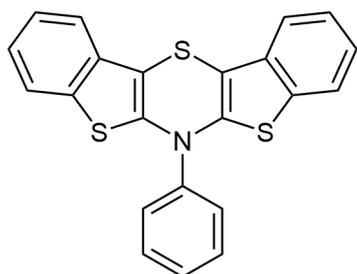
20c / AS66



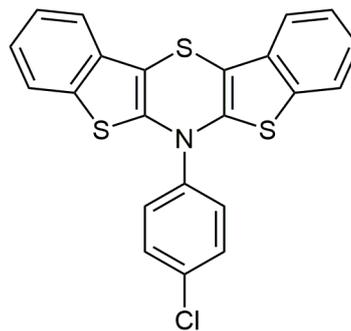
20d / AS65



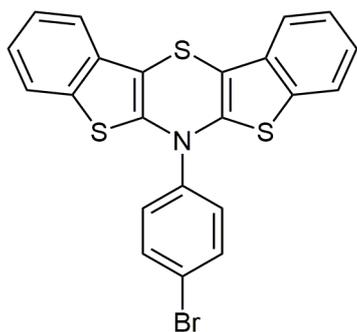
20e / AS34



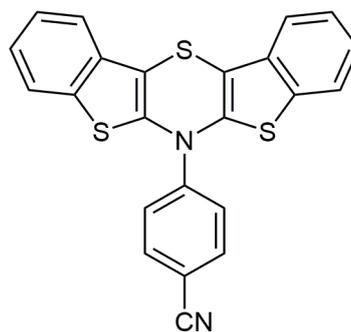
20f / AS36



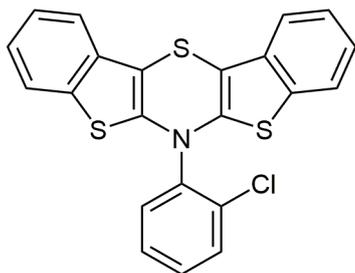
20g / AS35



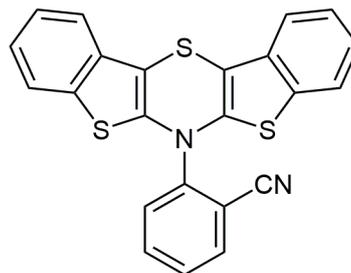
20h / AS68



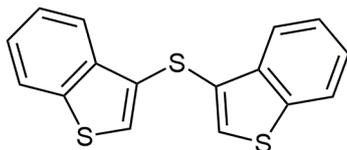
20i / AS37



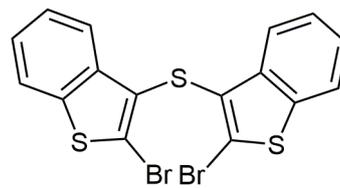
20m / AS67



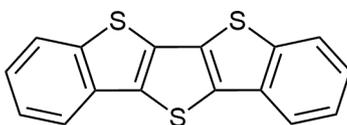
20n / AS69



21 / AS31



22 / AS32



23 / AS70

Literaturverzeichnis

- [1] I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, *The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer*. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6713-6722, DOI: 10.1021/jp991381+.
- [2] G. Gritzner, J. Kůta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents*. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 869-873, DOI: 10.1016/0013-4686(84)80027-4.
- [3] K. Schwanke, *Ja, das war ein Jahrhundertsommer*. https://www.handelsblatt.com/arts_und_style/lifestyle/jahreszeiten-das-war-der-sommer-2018/23106506.html?ticket=ST-3363339-jsYgFVYZvFuY7oASoOGi-apl (aufgerufen 28.11.2018).
- [4] J. Müller-Jung, *Dieser Sommer ist kein Grund zur Freude*. <https://www.faz.net/aktuell/wissen/leidende-natur-oekologisch-steht-der-sommer-2018-auf-der-dunklen-seite-15844748.html> (aufgerufen 28.11.2018).
- [5] M. Stürzenhofecker, Z. Zacharakis, *"Die schlechteste Ernte des Jahrhunderts"*. <https://www.zeit.de/wirtschaft/2018-07/landwirtschaft-deutschland-bauern-ernteausfaelle-duerre-trockenheit> (aufgerufen 28.11.2018).
- [6] S. Schmitt, *Zukunft im Schwitzkasten*. <https://www.zeit.de/2018/32/klimawandel-globale-erwaermung-hochsommer-duerre-wetter> (aufgerufen 28.11.2018).
- [7] R. J. Millar, J. S. Fuglestedt, P. Friedlingstein, J. Rogelj, M. J. Grubb, H. D. Matthews, R. B. Skeie, P. M. Forster, D. J. Frame, M. R. Allen, *Emission budgets and pathways consistent with limiting warming to 1.5 °C*. *Nat. Geosci.* **2017**, *10*, 741-747, DOI: 10.1038/ngeo3031.
- [8] R. J. Nicholls, A. Cazenave, *Sea-Level Rise and Its Impact on Coastal Zones*. *Science* **2010**, *328*, 1517-1520, DOI: 10.1126/science.1185782.
- [9] J. A. Church, P. U. Clark, A. Cazenave, J. M. Gregory, S. Jevrejeva, A. Levermann, M. A. Merrifield, G. A. Milne, R. S. Nerem, P. D. Nunn, A. J. Payne, W. T. Pfeffer, D. Stammer, A. S. Unnikrishnan, *Sea-Level Rise by 2100*. *Science* **2013**, *342*, 1445, DOI: 10.1126/science.342.6165.1445-a
- [10] S. Rahmstorf, *A new view on sea level rise*. *Nat. Clim. Change* **2010**, *4*, 44-45, DOI: 10.1038/climate.2010.29.
- [11] Adoption of the Paris agreement, United Nations Framework Convention on Climate Change, **2015**, <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>.
- [12] IPCC, The Intergovernmental Panel on Climate Change, **2018**.
- [13] V. Quaschnig, *Sektorkopplung durch die Energiewende*, Hochschule für Technik und Wirtschaft HTW Berlin, **2016**, <https://pvspeicher.htw-berlin.de/wp-content/uploads/2016/05/HTW-2016-Sektorkopplungsstudie.pdf>.
- [14] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Y. Ho-Baillie, *Solar cell efficiency tables (version 51)*. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2018**, *26*, 3-12, DOI: 10.1002/pip.2978.
- [15] S. Rühle, *Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells*. *Sol Energy* **2016**, *130*, 139-147, DOI: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [16] F. Dimroth, T. N. D. Tibbits, M. Niemeyer, F. Predan, P. Beutel, C. Karcher, E. Oliva, G. Siefer, D. Lackner, P. Fuß-Kailuweit, A. W. Bett, R. Krause, C. Drazek, E. Guiot, J. Wasselin, A. Tauzin, T. Signamarcheix, *Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells*. *IEEE J PHOTOVOLT* **2016**, *6*, 343-349, DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2501729.
- [17] M. Gioti, D. Kokkinos, C. I. Chaidou, A. Laskarakis, A. K. Andreopoulou, J. K. Kallitsis, S. Logothetidis, *A comprehensive study of the optical properties of emitting polymers for efficient flexible OLED devices*. *Phys. Status Solidi A* **2016**, *213*, 2947-2953, DOI: 10.1002/pssa.201600651.

- [18] A. Mishra, P. Bäuerle, *Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch – Ausblick auf künftige Solartechniken*. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060-2109, DOI: 10.1002/ange.201102326.
- [19] A. Mishra, P. Bäuerle, *Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067, DOI: 10.1002/anie.201102326.
- [20] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl*. *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381-384, DOI: 10.1016/0038-1098(89)90121-X.
- [21] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications*. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141-1276, DOI: 10.1021/cr8004229.
- [22] M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells*. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145-153, DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [23] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qiu, *Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells*. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549-573, DOI: 10.1016/j.solmat.2005.04.039.
- [24] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview*. *Sol Energy* **2011**, *85*, 1172-1178, DOI: 10.1016/j.solener.2011.01.018.
- [25] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl, Br, I, CN, and SCN) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390, DOI: 10.1021/ja00067a063.
- [26] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, *Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell*. *Sol Energy* **2006**, *80*, 209-214, DOI: 10.1016/j.solener.2005.05.009.
- [27] G. Calogero, J.-H. Yum, A. Sinopoli, G. Di Marco, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells*. *Sol Energy* **2012**, *86*, 1563-1575, DOI: 10.1016/j.solener.2012.02.018.
- [28] K. Wongcharee, V. Meeyoo, S. Chavadej, *Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers*. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 566-571, DOI: 10.1016/j.solmat.2006.11.005.
- [29] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. *Nature* **1991**, *353*, 737-740, DOI: 10.1038/353737a0.
- [30] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends*. *Renew Sust Energ Rev* **2017**, *68*, 234-246, DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.097.
- [31] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Dye-Sensitized Solar Cells*. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663, DOI: 10.1021/cr900356p.
- [32] B. Varga, Á. Csonka, A. Csonka, J. Molnár, L. Amaral, G. Spengler, *Possible Biological and Clinical Applications of Phenothiazines*. *Anticancer Res.* **2017**, *37*, 5983-5993, DOI: 10.21873/anticancer.12045.
- [33] Z.-S. Huang, H. Meier, D. Cao, *Phenothiazine-based dyes for efficient dye-sensitized solar cells*. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2404-2426, DOI: 10.1039/C5TC04418A.
- [34] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln*. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510-2536, DOI: 10.1002/ange.200804709.
- [35] A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474-2499, DOI: 10.1002/anie.200804709.
- [36] S. Feng, Q.-S. Li, T. A. Niehaus, Z.-S. Li, *Effects of different electron donating groups on dye regeneration and aggregation in phenothiazine-based dye-sensitized solar cells*. *Org. Electron.* **2017**, *42*, 234-243, DOI: 10.1016/j.orgel.2016.12.043.

- [37] T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells*. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715, DOI: 10.1021/jo202608w.
- [38] Y. Ren, D. Sun, Y. Cao, H. N. Tsao, Y. Yuan, S. M. Zakeeruddin, P. Wang, M. Grätzel, *A Stable Blue Photosensitizer for Color Palette of Dye-Sensitized Solar Cells Reaching 12.6% Efficiency*. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2405-2408, DOI: 10.1021/jacs.7b12348.
- [39] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency*. *Science* **2018**, *361*, 1094-1098, DOI: 10.1126/science.aat2612.
- [40] N. Arora, C. Wetzel, M. I. Dar, A. Mishra, P. Yadav, C. Steck, S. M. Zakeeruddin, P. Bäuerle, M. Grätzel, *Donor–Acceptor-Type S,N-Heteroacene-Based Hole-Transporting Materials for Efficient Perovskite Solar Cells*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44423-44428, DOI: 10.1021/acsami.7b10039.
- [41] L. S. Hung, C. H. Chen, *Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices*. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2002**, *39*, 143-222, DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00093-1.
- [42] J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown, R. Marks, K. Mackay, R. Friend, P. Burns, A. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. *Nature* **1990**, *347*, 539-541, DOI: 10.1038/347539a0.
- [43] Y. Shirota, H. Kageyama, *Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices*. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010, DOI: 10.1021/cr050143+.
- [44] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs*. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622-2652, DOI: 10.1016/j.ccr.2011.01.042.
- [45] D. Volz, *Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays*. *J PHOTON ENERGY* **2016**, *6*, 1-13, DOI: 10.1117/1.JPE.6.020901.
- [46] T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *Highly Efficient Luminescence of Cu(I) Compounds: Thermally Activated Delayed Fluorescence Combined with Short-Lived Phosphorescence*. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399-404, DOI: 10.1021/ja5109672.
- [47] K. Sato, K. Shizu, K. Yoshimura, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Organic Luminescent Molecule with Energetically Equivalent Singlet and Triplet Excited States for Organic Light-Emitting Diodes*. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 247401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.247401.
- [48] T.-T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gigmes, F. Dumur, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Deep Blue Organic Light Emitting Diodes: A Review of Recent Advances*. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 494, DOI: 10.3390/app8040494.
- [49] M. J. Leidl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, H. Yersin, *Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties*. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 25, DOI: 10.1007/s41061-016-0019-1.
- [50] L. Bergmann, D. M. Zink, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz, *Metal–Organic and Organic TADF-Materials: Status, Challenges and Characterization*. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 22, DOI: 10.1007/s41061-016-0022-6.
- [51] D. Volz, Y. Chen, M. Wallesch, R. Liu, C. Fléchon, D. M. Zink, J. Friedrichs, H. Flügge, R. Steininger, J. Göttlicher, C. Heske, L. Weinhardt, S. Bräse, F. So, T. Baumann, *Bridging the Efficiency Gap: Fully Bridged Dinuclear Cu(I)-Complexes for Singlet Harvesting in High-Efficiency OLEDs*. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2538-2543, DOI: 10.1002/adma.201405897.
- [52] Z. H. Kafafi, *Organic electroluminescence, 1. Aufl.*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [53] Y. Li, J.-Y. Liu, Y.-D. Zhao, Y.-C. Cao, *Recent advancements of high efficient donor-acceptor type blue small molecule applied for OLEDs*. *Mater. Today* **2017**, *20*, 258-266, DOI: 10.1016/j.mattod.2016.12.003.
- [54] C.-T. Chen, *Evolution of Red Organic Light-Emitting Diodes: Materials and Devices*. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4389-4400, DOI: 10.1021/cm049679m.
- [55] Y. Park, B. Kim, C. Lee, A. Hyun, S. Jang, J.-H. Lee, Y.-S. Gal, T. H. Kim, K.-S. Kim, J. Park, *Highly Efficient New Hole Injection Materials for OLEDs Based on Dimeric Phenothiazine and Phenoxazine Derivatives*. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4843-4850, DOI: 10.1021/jp108719w.

- [56] J. K. Salunke, F. L. Wong, K. Feron, S. Manzhos, M. F. Lo, D. Shinde, A. Patil, C. S. Lee, V. A. L. Roy, P. Sonar, P. P. Wadgaonkar, *Phenothiazine and carbazole substituted pyrene based electroluminescent organic semiconductors for OLED devices*. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1009-1018, DOI: 10.1039/C5TC03690A.
- [57] C. Poriel, J. Rault-Berthelot, S. Thiery, C. Quinton, O. Jeannin, U. Biapo, D. Tondelier, B. Geffroy, *9H-Quinolino[3,2,1-k]phenothiazine: A New Electron-Rich Fragment for Organic Electronics*. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17930-17935, DOI: 10.1002/chem.201603659.
- [58] X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Phenothiazine-Based Conjugated Polymers: Synthesis, Electrochemistry, and Light-Emitting Properties*. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999, DOI: 10.1021/ma035087y.
- [59] Y. Ahn, D. E. Jang, Y.-B. Cha, M. Kim, K.-H. Ahn, Y. C. Kim, *Electroluminescence Characteristics of a New Green-Emitting Phenylphenothiazine Derivative with Phenylbenzimidazole Substituent*. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 107-111, DOI: 10.5012/bkcs.2013.34.1.107.
- [60] I. H. Lee, W. Song, J. Y. Lee, *Aggregation-induced emission type thermally activated delayed fluorescent materials for high efficiency in non-doped organic light-emitting diodes*. *Org. Electron.* **2016**, *29*, 22-26, DOI: 10.1016/j.orgel.2015.11.019.
- [61] J. S. Ward, R. S. Nobuyasu, A. S. Batsanov, P. Data, A. P. Monkman, F. B. Dias, M. R. Bryce, *The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor-acceptor charge-transfer molecules*. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2612-2615, DOI: 10.1039/C5CC09645F.
- [62] M. K. Etherington, F. Franchello, J. Gibson, T. Northey, J. Santos, J. S. Ward, H. F. Higginbotham, P. Data, A. Kurowska, P. L. Dos Santos, D. R. Graves, A. S. Batsanov, F. B. Dias, M. R. Bryce, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Regio- and conformational isomerization critical to design of efficient thermally-activated delayed fluorescence emitters*. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14987, DOI: 10.1038/ncomms14987.
- [63] H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, C. Adachi, *Dual Intramolecular Charge-Transfer Fluorescence Derived from a Phenothiazine-Triphenyltriazine Derivative*. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15985-15994, DOI: 10.1021/jp501017f.
- [64] N. Aizawa, C.-J. Tsou, I. S. Park, T. Yasuda, *Aggregation-induced delayed fluorescence from phenothiazine-containing donor-acceptor molecules for high-efficiency non-doped organic light-emitting diodes*. *Polym. J.* **2016**, *49*, 197-202, DOI: 10.1038/pj.2016.82.
- [65] J. R. Sheats, *Manufacturing and commercialization issues in organic electronics*. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1974-1989, DOI: 10.1557/JMR.2004.0275.
- [66] K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Thienoacene-Based Organic Semiconductors*. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347-4370, DOI: 10.1002/adma.201102007.
- [67] J. E. Anthony, *Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics*. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048, DOI: 10.1021/cr050966z.
- [68] H. Dong, C. Wang, W. Hu, *High performance organic semiconductors for field-effect transistors*. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5211-5222, DOI: 10.1039/C0CC00947D.
- [69] J. Soeda, Y. Hirose, M. Yamagishi, A. Nakao, T. Uemura, K. Nakayama, M. Uno, Y. Nakazawa, K. Takimiya, J. Takeya, *Solution-Crystallized Organic Field-Effect Transistors with Charge-Acceptor Layers: High-Mobility and Low-Threshold-Voltage Operation in Air*. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3309-3314, DOI: 10.1002/adma.201101027.
- [70] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *The crystal and molecular structure of pentacene*. *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 705-711, DOI: 10.1107/S0365110X61002163.
- [71] L. Yen-Yi, D. I. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *Pentacene-based organic thin-film transistors*. *Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325-1331, DOI: 10.1109/16.605476.
- [72] C.-L. Chung, H.-C. Chen, Y.-S. Yang, W.-Y. Tung, J.-W. Chen, W.-C. Chen, C.-G. Wu, K.-T. Wong, *S,N-Heteroacene-Based Copolymers for Highly Efficient Organic Field Effect Transistors and Organic Solar Cells: Critical Impact of Aromatic Subunits in the Ladder π -System*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 6471-6483, DOI: 10.1021/acsami.7b15584.
- [73] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Große N-Heteroacene: ein alter Hut mit neuen Federn?* *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3898-3910, DOI: 10.1002/ange.201209479.

- [74] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, *Large N-Heteroacenes: New Tricks for Very Old Dogs?* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810-3821, DOI: 10.1002/anie.201209479.
- [75] U. H. F. Bunz, *The Larger Linear N-Heteroacenes.* *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676-1686, DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00118.
- [76] D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, *Conjugated Polymers Based on Phenothiazine and Fluorene in Light-Emitting Diodes and Field Effect Transistors.* *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1298-1303, DOI: 10.1021/cm035264+.
- [77] Y. Zou, W. Wu, G. Sang, Y. Yang, Y. Liu, Y. Li, *Polythiophene Derivative with Phenothiazine–Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors.* *Macromolecules* **2007**, *40*, 7231-7237, DOI: 10.1021/ma071402v.
- [78] W. Zhou, Y. Wen, L. Ma, Y. Liu, X. Zhan, *Conjugated Polymers of Rylene Diimide and Phenothiazine for n-Channel Organic Field-Effect Transistors.* *Macromolecules* **2012**, *45*, 4115-4121, DOI: 10.1021/ma3005058.
- [79] D. B. Shinde, J. K. Salunke, N. R. Candeias, F. Tinti, M. Gazzano, P. P. Wadgaonkar, A. Priimagi, N. Camaioni, P. Vivo, *Crystallisation-enhanced bulk hole mobility in phenothiazine-based organic semiconductors.* *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46268, DOI: 10.1038/srep46268.
- [80] P. Oechsle, J. Paradies, *Ambidextrous Catalytic Access to Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene (DTT) Derivatives by Both Palladium-Catalyzed C–S and Oxidative Dehydro C–H Coupling.* *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4086-4089, DOI: 10.1021/ol501752f.
- [81] R. Wolfe, E. Culver, S. Rasmussen, *Synthesis and Characterization of Bis[1]benzothieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles: Quantitative Effects of Benzannulation on Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles.* *Molecules* **2018**, *23*, 2279, DOI: 10.3390/molecules23092279.
- [82] S. Bay, Dissertation, *Photosensibilisierbare Donor-Akzeptor- und Donor-Akzeptor-Chromophor-Systeme mittels Ugi-Reaktion*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [83] S. P. Massie, P. K. Kadaba, *Ring Derivatives of Phenothiazine. The Synthesis of 1-Substituted Phenothiazines by Thionation.* *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 347-348, DOI: 10.1021/jo01109a022.
- [84] M. Nowak, K. Pluta, K. Suwińska, *Synthesis of novel heteropentacenes containing nitrogen, sulfur and oxygen or selenium.* *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1216-1220, DOI: 10.1039/B202107M.
- [85] M. Nowak, K. Pluta, K. Suwińska, L. Straver, *Synthesis of new pentacyclic diquinothiazines.* *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 543-550, DOI: 10.1002/jhet.5570440307.
- [86] T. Yamamoto, S. Ogawa, R. Sato, *Selective synthesis, structure and oxidation properties of isomeric 1,4-dithiins fused to two benzo[b]thiophenes.* *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7943-7946, DOI: 10.1016/j.tetlet.2004.08.138.
- [87] O. Hinsberg, *Ueber mehrgliedrige stickstoffhaltige Ringsysteme.* *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1901**, *319*, 257-286, DOI: 10.1002/jlac.19013190302.
- [88] Y. Ren, T. Baumgartner, *Ladder-Type π -Conjugated 4-Hetero-1,4-dihydrophosphinines: A Structure–Property Study.* *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1918-1929, DOI: 10.1002/asia.201000196.
- [89] Y. Yan, Z. Sun, C. Li, J. Zhang, L. Lv, X. Liu, X. Liu, *Thiophene-Fused 1,4-Thiaborins: Synthesis, Structures and Properties.* *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 496-502, DOI: 10.1002/ajoc.201700063.
- [90] A. Bejan, S. Shova, M.-D. Damaceanu, B. C. Simionescu, L. Marin, *Structure-Directed Functional Properties of Phenothiazine Brominated Dyes: Morphology and Photophysical and Electrochemical Properties.* *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3716-3730, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00212.
- [91] C. J. Grol, J. S. Faber, *Dithieno-1,4-thiazines. Part I.* *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, *89*, 68-73, DOI: 10.1002/recl.19700890110.
- [92] C. J. Grol, *Synthesis of dithieno[2,3-b:3',2'-e]-8H-thiopyran-8-thione and dithieno[2,3-b:3',2'-e]-8H-thiopyran-8-one.* *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3621-3625, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97045-0.
- [93] C. J. Grol, *Synthesis of a dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazine and of di-3-thienylamine.* *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, *0*, 1234-1234, DOI: 10.1039/P19750001234.
- [94] G. Protá, *Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium, Vol. 4*, The Royal Society of Chemistry, London, **1977**, 453-465, DOI: 10.1039/9781847556837-00453.

- [95] C. J. Grol, H. Rollema, *Synthesis and neuroleptic activity of isomeric thieno[1,4]benzothiazines*. *J. Med. Chem.* **1975**, *18*, 857-861, DOI: 10.1021/jm00242a023.
- [96] C. J. Grol, H. Rollema, D. Dijkstra, B. H. C. Westerink, *Synthesis of isomeric thienobenzothiazines and their effect on dopamine metabolism in rat brain*. *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 322-324, DOI: 10.1021/jm00177a023.
- [97] J. Renz, J.-P. Bourquin, H. Winkler, P. Gagnaux, S. Guldimann, L. Ruesch, G. Schwarb *Verfahren zur Herstellung von neuen heterocyclischen Verbindungen*. Patentnummer CH467802A, **1969**.
- [98] C. Dostert, C. Wanstrath, W. Frank, T. J. J. Müller, *4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazines - synthesis and electronic properties of a novel class of electron rich redox systems*. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7271-7273, DOI: 10.1039/C2CC32731G.
- [99] C. Dostert, Dissertation, *Dithienothiazine – Synthese, Struktur und elektronische Eigenschaften einer neuen Klasse an elektronenreichen Heterocyclen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2013**.
- [100] L. Michaelis, *Semiquinones, the Intermediate Steps of Reversible Organic Oxidation-Reduction*. *Chem. Rev.* **1935**, *16*, 243-286, DOI: 10.1021/cr60054a004.
- [101] C. Dostert, D. Czajkowski, T. J. J. Müller, *2,6-Difunctionalization of N-Substituted Dithienothiazines via Dilithiation*. *Synlett* **2014**, *25*, 371-374, DOI: 10.1055/s-0033-1340307.
- [102] C. Dostert, T. J. J. Müller, *A one-pot dilithiation–lithium–zinc exchange–Negishi coupling approach to 2,6-di(hetero)aryl substituted dithienothiazines – a novel class of electronically fine-tunable redox systems*. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 481-491, DOI: 10.1039/C5QO00046G.
- [103] F. Fehér, K. Naused, H. Weber, *Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXXVII. Über die Darstellung und Eigenschaften der Chlorsulfane S₃Cl₂, S₄Cl₂, S₅Cl₂ und S₆Cl₂*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *290*, 303-319, DOI: 10.1002/zaac.19572900511.
- [104] H. Jonas, H. Stöhr, *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939-1946*, *23*, 191.
- [105] A. H. Spong, *367. The properties of the chlorides of sulphur. Part VI. Chemical analysis*. *J. Chem. Soc.* **1933**, 1547-1551, DOI: 10.1039/JR9330001547.
- [106] M. Goehring, K.-D. Wiebusch, *Zur Kenntnis der niederen Oxyde des Schwefels*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *257*, 227-240, DOI: 10.1002/zaac.19482570502.
- [107] J. Troeger, V. Hornung, *Ueber die Einwirkung von Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze, sowie auf Mercaptane*. *J. Prakt. Chem.* **1899**, *60*, 113-140, DOI: 10.1002/prac.18990600113.
- [108] M. J. Janssen, F. De Jong, *Synthesis, oxidation, and electronic spectra of four dithienothiophenes*. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645-1648, DOI: 10.1021/jo00811a016.
- [109] L. Alessandrini, D. Braga, A. Jaafari, L. Miozzo, S. Mora, L. Silvestri, S. Tavazzi, A. Yassar, *Optical Properties of Dibenzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophene Monocrystals: The Effect of Intermolecular Interactions*. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *115*, 225-231, DOI: 10.1021/jp1052826.
- [110] W.-j. Wang, *Synthesis of 1,1'-thiobis(2-naphthol)*. *Tianjin Chem. Industry* **2013**, *27*, 32-34.
- [111] P. Guo, S. Yan, Z. Hu, W. Zhuang, Y. Xiong, L. Zhang, Z. Wang, Q. Wang, *Efficient Preparation of Alkaloids Polycarpine and Polycarpaurines A and C*. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 121-124, DOI: 10.1002/jhet.2549.
- [112] M. Miyasaka, A. Rajca, *Synthesis of Dithieno[2,3-b:3',2'-d]thiophenes Building Blocks for Cross-Conjugated β -Oligothiophenes*. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3264-3266, DOI: 10.1021/jo060038f.
- [113] A. Schneeweis, A. Neidlinger, G. J. Reiss, W. Frank, K. Heinze, T. J. J. Müller, *Radical cation and dication of a 4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]-thiazine*. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 839-846, DOI: 10.1039/C7QO00188F.
- [114] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine*. *Chem. Commun.* **1968**, *0*, 1656-1657, DOI: 10.1039/C19680001656.
- [115] J. J. H. McDowell, *The crystal and molecular structure of phenothiazine*. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 5-10, DOI: 10.1107/S0567740876002215.
- [116] G. Fronza, R. Mondelli, G. Scapini, G. Ronsisvalle, F. Vittorio, *¹³C NMR of N-heterocycles. Conformation of phenothiazines and 2,3-diazaphenothiazines*. *J. Magn. Reson.* **1976**, *23*, 437-454, DOI: 10.1016/0022-2364(76)90277-8.

- [117] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, *Gaussian 09, revision D. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009*.
- [118] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652, DOI: 10.1063/1.464913.
- [119] A. D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377, DOI: 10.1063/1.464304.
- [120] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654, DOI: 10.1063/1.438955.
- [121] A. D. McLean, G. S. Chandler, *Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18. J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648, DOI: 10.1063/1.438980.
- [122] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102, DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00407-7.
- [123] S. G. Mayhew, *The effects of pH and semiquinone formation on the oxidation-reduction potentials of flavin mononucleotide. FEBS J.* **1999**, *265*, 698-702, DOI: 10.1046/j.1432-1327.1999.00767.x.
- [124] J. H. Baxendale, H. R. Hardy, *The formation constant of durosemiquinone. J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1953**, *49*, 1433-1437, DOI: 10.1039/TF9534901433.
- [125] T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of ring-alkynylated phenothiazines. Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6563-6566, DOI: 10.1016/S0040-4039(99)01402-1.
- [126] J. M. S. Van Maanen, U. H. Verkerk, J. Broersen, M. V. M. Lafleur, J. De Vries, J. Retel, H. M. Pinedo, *Semi-Quinone Formation from the Catechol and Ortho-Quinone Metabolites of the Antitumor Agent VP-16-213. Free Radic. Res. Comm.* **1988**, *4*, 371-384, DOI: 10.3109/10715768809066905.
- [127] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Efficient two layer leds on a polymer blend basis. Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551-554, DOI: 10.1002/adma.19950070608.
- [128] C. J. Bloom, C. M. Elliott, P. G. Schroeder, C. B. France, B. A. Parkinson, *Tervalent Conducting Polymers with Tailor-Made Work Functions: Preparation, Characterization, and Applications as Cathodes in Electroluminescent Devices. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9436-9442, DOI: 10.1021/ja011333e.
- [129] S. Trasatti, *The absolute electrode potential: an explanatory note. Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955-966, DOI: 10.1351/pac198658070955.
- [130] H.-M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlow, *Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien. II. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 483-491, DOI: 10.1002/bbpc.19600640406.
- [131] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367-2371, DOI: 10.1002/adma.201004554.
- [132] D. Volz, Dissertation, *Zweikernige Kupfer (I)-Komplexe als OLED-Leuchtstoffe: Synthese, Eigenschaften und neue Konzepte*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2014**.
- [133] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, S. Sensfuss, *The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells. Org. Electron.* **2005**, *6*, 65-77, DOI: 10.1016/j.orgel.2005.02.004.
- [134] A. Kahn, *Fermi level, work function and vacuum level. Mater. Horizons* **2016**, *3*, 7-10, DOI: 10.1039/C5MH00160A.
- [135] J. Rechmann, Privatmitteilung, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, **2016**.
- [136] H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Chahkandi, *Comprehensive SPHYB and B3LYP-DFT Studies of Two Types of Ferrocene. Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 420-431, DOI: 10.1002/zaac.201600423.

- [137] J. J. Ritsko, P. Nielsen, J. S. Miller, *Photoemission from ferrocene, decamethylferrocene, and decamethylferrocene-bis(7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane)*. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 687-690, DOI: 10.1063/1.434873.
- [138] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors*. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 11-20, DOI: 10.1016/j.orgel.2005.01.002.
- [139] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction, 1. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [140] J. Sworakowski, *How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy?* *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125-130, DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.11.013.
- [141] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions, 2. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [142] P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors*. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 515-520, DOI: 10.1016/j.orgel.2008.12.011.
- [143] K. Mamoru, *Electronic Structures of Thianthrene, Phenothiazine, and Related Heterocyclic Compounds*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1589-1594, DOI: 10.1246/bcsj.45.1589.
- [144] M. J. Aroney, G. M. Hoskins, R. J. W. Le Fèvre, *Molecular polarisability. The conformations as solutes of phenothiazine and of N-methyl- and N-phenyl-phenothiazine*. *J. Chem. Soc. B* **1968**, *0*, 1206-1208, DOI: 10.1039/J29680001206.
- [145] M. J. Aroney, G. M. Hoskins, R. J. W. Le Fèvre, *Molecular polarisability. The conformations as solutes of phenoxathiin, xanthene, and thioxanthene*. *J. Chem. Soc. B* **1969**, *0*, 980-982, DOI: 10.1039/J29690000980.
- [146] C. Levayer, A.-M. Galy, J. Barbe, *Dipole moments and conformational structures of 2-substituted phenothiazines as solutes*. *J. Pharm. Sci.* **1980**, *69*, 116-117, DOI: 10.1002/jps.2600690138.
- [147] F. Hideaki, W. Masayuki, Y. Iwao, T. Tatsuya, S. Yoshio, *Solution Structure and Preferred Orientation of 3,7-Dibromo-10H-phenothiazine Dissolved in Nematic Liquid Crystal*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 369-373, DOI: 10.1246/bcsj.61.369.
- [148] V. K. Turchaninov, A. I. Vokin, N. N. Chipanina, *AMI studies of photoelectron spectra*. *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 1505-1513, DOI: 10.1007/bf02495601.
- [149] K. Yoshinori, T. Hiroaki, H. Keniti, *Dielectric Relaxation and Molecular Structure. VII. Structure of the Molecules of Diphenylene Dioxide Type*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3359-3363, DOI: 10.1246/bcsj.46.3359.
- [150] M. Davies, J. Swain, *Dielectric studies of configurational changes in cyclohexane and thianthrene structures*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1971**, *67*, 1637-1653, DOI: 10.1039/TF9716701637.
- [151] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *4. Aufl.*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**, 154-157.
- [152] J. K. Felixberger, *Chemie für Einsteiger, 1. Aufl.*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2017**, DOI: 10.1007/978-3-662-52821-1.
- [153] A. P. W. Schneeweis, Masterarbeit, *Synthese von Dithienothiazinen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2014**.
- [154] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chemical redox agents for organometallic chemistry*. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910, DOI: 10.1021/cr940053x.
- [155] P. Kovacic, A. K. Sparks, *Chlorination of Aromatic Compounds by Antimony Pentachloride*. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5740-5743, DOI: 10.1021/ja01506a044.
- [156] R. Rathore, S. H. Loyd, J. K. Kochi, *Isolation, Structure, and Reactivity of a Novel Chloro-Arenium Cation for Electrophilic (Transfer) Chlorinations*. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8414-8415, DOI: 10.1021/ja00097a078.
- [157] P. Vitale, L. Di Nunno, A. Scilimati, *Synthesis of N, N, N', N'-tetraalkylbenzidines through oxidative coupling of N, N-dialkylarylamines induced by SbCl₅*. *Arkivoc* **2013**, *3*, 36-48, DOI: 10.3998/ark.5550190.0014.304.
- [158] G. W. Cowell, A. Ledwith, A. C. White, H. J. Woods, *Electron-transfer oxidation of organic compounds with hexachloroantimonate [SbCl₆]⁻ ion*. *J. Chem. Soc. B* **1970**, *0*, 227-231, DOI: 10.1039/J29700000227.

- [159] I. Yôichi, *The Cation Radical Salts of Phenothiazine and Related Compounds*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 663-667, DOI: 10.1246/bcsj.44.663.
- [160] F. A. Bell, A. Ledwith, D. C. Sherrington, *Cation-radicals: tris-(p-bromophenyl)amminium perchlorate and hexachloroantimonate*. *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2719-2720, DOI: 10.1039/J39690002719.
- [161] L. R. Melby, *Substituted Quinodimethans: VIII. Salts Derived From The 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan Anion-Radical And Benzologues Of Quaternary Pyrazinium Cations*. *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1448-1453, DOI: 10.1139/v65-195.
- [162] Z. V. Todres, *Ion-radical organic chemistry: principles and applications*, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- [163] T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Remarkable Structure Deformation in Phenothiazine Trimer Radical Cation*. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3493-3496, DOI: 10.1021/ol048698z.
- [164] A. Ehmann, R. Gompper, T. J. J. Müller, K. Polborn, H. Hartmann, R. Schütz, *Phenothiazinyl-substituierte Cyanine — Modellverbindungen für molekulare Schalter*. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 581-584, DOI: 10.1002/ange.19941060510.
- [165] A. Ehmann, R. Gompper, H. Hartmann, T. J. J. Müller, K. Polborn, R. Schütz, *Phenothiazinyl-Substituted Cyanines: Model Compounds for Molecular Switches*. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 572-575, DOI: 10.1002/anie.199405721.
- [166] T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Crystal structure and related properties of phenothiazine cation radical-hexachloroantimonate, monoclinic (I) form*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577-582, DOI: 10.1246/bcsj.56.577.
- [167] R. Rathore, S. V. Lindeman, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *Disproportionation and Structural Changes of Tetraarylethylene Donors upon Successive Oxidation to Cation Radicals and to Dications*. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6931-6939, DOI: 10.1021/ja981095w.
- [168] R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Preparation and Structures of Crystalline Aromatic Cation-Radical Salts. Triethyloxonium Hexachloroantimonate as a Novel (One-Electron) Oxidant*. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5847-5856, DOI: 10.1021/jo980407a.
- [169] S. G. Bott, L. Brammer, N. G. Connelly, M. Green, A. G. Orpen, J. F. Paxton, C. J. Schaverien, S. Bristow, N. C. Norman, *Reactions of co-ordinated ligands. Part 48. Reactivity studies of the octatrienediylidenedimolybdenum complexes*. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, *0*, 1957-1969, DOI: 10.1039/DT9900001957.
- [170] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, *Physikalische Methoden in der Chemie: ESR-Spektroskopie organischer Radikale I*. *Chem. Unserer Zeit* **1975**, *9*, 18-24, DOI: 10.1002/ciuz.19750090104.
- [171] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, *Physikalische Methoden in der Chemie: ESR-Spektroskopie organischer Radikale II*. *Chem. Unserer Zeit* **1975**, *9*, 43-49, DOI: 10.1002/ciuz.19750090203.
- [172] B. Gilbert, P. Hanson, R. Norman, B. Sutcliffe, *The cation-radical and the neutral radical from phenothiazine*. *Chem. Commun.* **1966**, *0*, 161-164, DOI: 10.1039/C19660000161.
- [173] F. L. Rupérez, J. C. Conesa, J. Soria, *EPR study of the phenothiazine cation radical*. *Spectrochim. Acta A* **1984**, *40*, 1021-1024, DOI: 10.1016/0584-8539(84)80129-4.
- [174] M. K. Kadirov, A. V. Il'yasov, R. M. Kamalov, D. K. Yarmukhametova, A. A. Vafina, *Investigation of free radicals and cation-radicals of phenoxazine, phenothiazine, and phenothiazine derivatives by EPR and electron-nuclear resonance*. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1986**, *35*, 991-993, DOI: 10.1007/bf00955364.
- [175] E. Wagner, S. Filipek, M. K. Kalinowski, *Visible absorption spectra of the phenothiazine radical cation and its 10-substituted derivatives*. *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 929-932, DOI: 10.1007/bf00810102.
- [176] M. R. Biscoe, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *A New Class of Easily Activated Palladium Precatalysts for Facile C-N Cross-Coupling Reactions and the Low Temperature Oxidative Addition of Aryl Chlorides*. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6686-6687, DOI: 10.1021/ja801137k.
- [177] M. C. Harris, X. Huang, S. L. Buchwald, *Improved Functional Group Compatibility in the Palladium-Catalyzed Synthesis of Aryl Amines*. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2885-2888, DOI: 10.1021/ol0262688.
- [178] X. Huang, S. L. Buchwald, *New Ammonia Equivalents for the Pd-Catalyzed Amination of Aryl Halides*. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3417-3419, DOI: 10.1021/ol0166808.

- [179] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Selective Palladium-Catalyzed Arylation of Ammonia: Synthesis of Anilines as Well as Symmetrical and Unsymmetrical Di- and Triarylamines*. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10354-10355, DOI: 10.1021/ja074681a.
- [180] J. P. Wolfe, J. Åhman, J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *An Ammonia Equivalent for the Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Halides and Triflates*. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6367-6370, DOI: 10.1016/S0040-4039(97)01465-2.
- [181] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Improved Functional Group Compatibility in the Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Bromides*. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6359-6362, DOI: 10.1016/S0040-4039(97)01463-9.
- [182] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *Simple, Efficient Catalyst System for the Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Chlorides, Bromides, and Triflates*. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158-1174, DOI: 10.1021/jo991699y.
- [183] B. H. Yang, S. L. Buchwald, *Palladium-catalyzed amination of aryl halides and sulfonates*. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125-146, DOI: 10.1016/S0022-328X(98)01054-7.
- [184] J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *Room-Temperature Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Bromides and Chlorides and Extended Scope of Aromatic C–N Bond Formation with a Commercial Ligand*. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5575-5580, DOI: 10.1021/jo990408i.
- [185] A. S. Dallas, K. V. Gothelf, *Effect of Water on the Palladium-Catalyzed Amidation of Aryl Bromides*. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3321-3323, DOI: 10.1021/jo0500176.
- [186] S. Lee, M. Jørgensen, J. F. Hartwig, *Palladium-Catalyzed Synthesis of Arylamines from Aryl Halides and Lithium Bis(trimethylsilyl)amide as an Ammonia Equivalent*. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2729-2732, DOI: 10.1021/ol016333y.
- [187] S. Shekhar, P. Ryberg, J. F. Hartwig, J. S. Mathew, D. G. Blackmond, E. R. Strieter, S. L. Buchwald, *Reevaluation of the Mechanism of the Amination of Aryl Halides Catalyzed by BINAP-Ligated Palladium Complexes*. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3584-3591, DOI: 10.1021/ja045533c.
- [188] U. K. Singh, E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *Mechanistic Insights into the Pd(BINAP)-Catalyzed Amination of Aryl Bromides: Kinetic Studies under Synthetically Relevant Conditions*. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14104-14114, DOI: 10.1021/ja026885r.
- [189] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *Mechanism of Aryl Chloride Amination: Base-Induced Oxidative Addition*. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905-12906, DOI: 10.1021/ja016491k.
- [190] Y. Guari, G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Bromides and Aryl Triflates Using Diphosphane Ligands: A Kinetic Study*. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 475-482, DOI: 10.1002/1521-3765(20010119)7:2<475::AID-CHEM475>3.0.CO;2-6.
- [191] H. Hu, F. Qu, D. L. Gerlach, K. H. Shaughnessy, *Mechanistic Study of the Role of Substrate Steric Effects and Aniline Inhibition on the Bis(trineopentylphosphine)palladium(0)-Catalyzed Arylation of Aniline Derivatives*. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2516-2527, DOI: 10.1021/acscatal.7b00024.
- [192] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides*. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970, DOI: 10.1021/ja00092a058.
- [193] L. Jiang, S. L. Buchwald, *Palladium-Catalyzed Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, DOI: 10.1002/9783527619535.ch13.
- [194] L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, *Mechanistic Studies of the Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Halides and the Oxidative Addition of Aryl Bromides to Pd(BINAP)₂ and Pd(DPPF)₂: An Unusual Case of Zero-Order Kinetic Behavior and Product Inhibition*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4618-4630, DOI: 10.1021/ja9944599.
- [195] J. F. Hartwig, *Discovery and Understanding of Transition-Metal-Catalyzed Aromatic Substitution Reactions*. *Synlett* **2006**, *2006*, 1283-1294, DOI: 10.1055/s-2006-939728.
- [196] A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines – Planarity, Enhanced Redox Activity and Luminescence by Thieno-Expansion of Phenothiazine*. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, DOI:10.1002/chem.201805085.

- [197] J. P. Wolfe, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Intramolecular palladium-catalyzed aryl amination and aryl amidation*. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7525-7546, DOI: 10.1016/0040-4020(96)00266-9.
- [198] G. Koeckelberghs, L. De Cremer, W. Vanormelingen, W. Dehaen, T. Verbiest, A. Persoons, C. Samyn, *Improved synthesis of N-alkyl substituted dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles*. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 687-691, DOI: 10.1016/j.tet.2004.10.106.
- [199] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *The Double N-Arylation of Primary Amines: Toward Multisubstituted Carbazoles with Unique Optical Properties*. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2097-2099, DOI: 10.1002/ange.200250648.
- [200] K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *The Double N-Arylation of Primary Amines: Toward Multisubstituted Carbazoles with Unique Optical Properties*. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2051-2053, DOI: 10.1002/anie.200250648.
- [201] M. Abboud, E. Aubert, V. Mamane, *Double N-arylation reaction of polyhalogenated 4,4'-bipyridines. Expedious synthesis of functionalized 2,7-diazacarbazoles*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 253-258, DOI: 10.3762/bjoc.8.26.
- [202] K. Mitsudo, S. Shimohara, J. Mizoguchi, H. Mandai, S. Suga, *Synthesis of Nitrogen-Bridged Terthiophenes by Tandem Buchwald–Hartwig Coupling and Their Properties*. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2702-2705, DOI: 10.1021/ol300887t.
- [203] C. Wetzal, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, A. Liess, M. Stolte, F. Würthner, P. Bäuerle, *Synthesis and Structural Analysis of Thiophene-Pyrrole-Based S,N-Heteroacenes*. *Org. Lett.* **2013**, *16*, 362-365, DOI: 10.1021/ol403153z.
- [204] U. Bünzli-Trepp, *Handbuch für die Systematische Nomenklatur der Organischen Chemie. Chemistry International* **2002**, *24*, 559, DOI: 10.1515/ci.2002.24.4.28.
- [205] T. Qi, Y. Guo, Y. Liu, H. Xi, H. Zhang, X. Gao, Y. Liu, K. Lu, C. Du, G. Yu, D. Zhu, *Synthesis and properties of the anti and syn isomers of dibenzothieno[b,d]pyrrole*. *Chem. Commun.* **2008**, *0*, 6227-6229, DOI: 10.1039/B813683A.
- [206] W. Ried, H. Bender, *Notiz über einige neue Abkömmlinge des Thionaphthens*. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 34-38, DOI: 10.1002/cber.19550880107.
- [207] G. Boice, B. O. Patrick, R. McDonald, C. Bohne, R. Hicks, *Synthesis and Photophysics of Thioindigo Diimines and Related Compounds*. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9196-9205, DOI: 10.1021/jo501630f.
- [208] J. Zhou, M. W. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, *Preparing (Multi)Fluoroarenes as Building Blocks for Synthesis: Nickel-Catalyzed Borylation of Polyfluoroarenes via C–F Bond Cleavage*. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5250-5253, DOI: 10.1021/jacs.6b02337.
- [209] E. J. Rayment, A. Mekareeya, N. Summerhill, E. A. Anderson, *Mechanistic Study of Arylsilane Oxidation through ¹⁹F NMR Spectroscopy*. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6138-6145, DOI: 10.1021/jacs.7b00357.
- [210] W. R. Dolbier, *Guide to fluorine NMR for organic chemists, 2. Aufl.*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2016**.
- [211] A. O. Okaru, T. S. Brunner, S. M. Ackermann, T. Kuballa, S. G. Walch, M. Kohl-Himmelseher, D. W. Lachenmeier, *Application of ¹⁹F NMR Spectroscopy for Content Determination of Fluorinated Pharmaceuticals*. *J. Anal. Methods Chem.* **2017**, *2017*, 9206297-9206297, DOI: 10.1155/2017/9206297.
- [212] F.-F. Zhang, M.-H. Jiang, L.-L. Sun, F. Zheng, L. Dong, V. Shah, W.-B. Shen, Y. Ding, *Quantitative analysis of sitagliptin using the ¹⁹F-NMR method: a universal technique for fluorinated compound detection*. *Analyst* **2015**, *140*, 280-286, DOI: 10.1039/C4AN01681E.
- [213] D. A. Lopez, Bachelorarbeit, *Optimierung der Synthese von Di(benzothieno)thiazinen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [214] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie, 5. Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [215] L. Wang, W. He, Z. Yu, *Transition-metal mediated carbon-sulfur bond activation and transformations*. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 599-621, DOI: 10.1039/C2CS35323G.
- [216] K. Yu, H. Li, E. J. Watson, K. L. Virkaitis, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Models for Deep Hydrodesulfurization (HDS). Remote Activation of C–S Bonds in Alkylated Benzothiophenes*

- and Dibenzothiophenes by Metal Coordination to a Carbocyclic Ring. *Organometallics* **2001**, *20*, 3550-3559, DOI: 10.1021/om0102448.
- [217] S. Kawanishi, A. Yokoyama, H. Tanaka, *Studies on the Sulfur-containing Chelating Agents. XXXII. The Reaction of Palladium (II) Ion with Monothio- β -diketones and Their Disulfides*. *Chem. Pharm. Bull.* **1972**, *20*, 262-268, DOI: 10.1248/cpb.20.262.
- [218] H. W. Chen, J. Fackler, *Sulfur chelates. 30. Crystal and molecular structures of aryl xanthates. Bis(O-4-tert-butylphenyl dithiocarbonato)nickel(II), tris(O-2,4,6-trimethylphenyl dithiocarbonato)cobalt(III), and bis(O-2,4,6-trimethylphenyl dithiocarbonato)palladium(II)*. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 22-26, DOI: 10.1021/ic50179a006.
- [219] D. Yue, R. C. Larock, *Synthesis of 2,3-Disubstituted Benzo[b]thiophenes via Palladium-Catalyzed Coupling and Electrophilic Cyclization of Terminal Acetylenes*. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1905-1909, DOI: 10.1021/jo011016q.
- [220] R. Zanella, R. Ros, M. Grazian, *Sulfur-sulfur bond cleavage promoted by palladium(0) and Platinum(0) triphenylphosphine complexes*. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2736-2738, DOI: 10.1021/ic50129a049.
- [221] J. F. Hartwig, *Evolution of a Fourth Generation Catalyst for the Amination and Thioetherification of Aryl Halides*. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534-1544, DOI: 10.1021/ar800098p.
- [222] T. Kondo, T.-a. Mitsudo, *Metal-Catalyzed Carbon-Sulfur Bond Formation*. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205-3220, DOI: 10.1021/cr9902749.
- [223] Y.-C. Wong, T. T. Jayanth, C.-H. Cheng, *Cobalt-Catalyzed Aryl-Sulfur Bond Formation*. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5613-5616, DOI: 10.1021/ol062344l.
- [224] J. F. Hartwig, *Carbon-Heteroatom Bond-Forming Reductive Eliminations of Amines, Ethers, and Sulfides*. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852-860, DOI: 10.1021/ar970282g.
- [225] Q. Liu, Y. Lan, J. Liu, G. Li, Y.-D. Wu, A. Lei, *Revealing a Second Transmetalation Step in the Negishi Coupling and Its Competition with Reductive Elimination: Improvement in the Interpretation of the Mechanism of Biaryl Syntheses*. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10201-10210, DOI: 10.1021/ja903277d.
- [226] C. A. Tolman, *Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis*. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348, DOI: 10.1021/cr60307a002.
- [227] B. von Dressler, Bachelorarbeit, *Synthese von N-substituierten Di(benzothieno)thiazinen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.
- [228] P. Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, R. Anulewicz Ostrowska, J. Nowacki, G. Grampp, *Nature of the lowest triplet states of 4'-substituted N-phenylphenothiazine derivatives*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4275-4280, DOI: 10.1039/B005058J.
- [229] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, P. De Meester, S. S. C. Chu, *The influence of structure and conformation on electronic interactions of 4'-nitro-10-phenylphenothiazine*. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 1793-1800, DOI: 10.1002/jhet.5570210646.
- [230] S. Öztürk, S. Isik, H.-K. Fun, E. Kendi, E. Agar, S. Sasmaz, A. R. Ibrahim, *4-(Phenothiazin-10-yl)benzene-1,2-dicarbonitrile*. *Acta Cryst. C* **1999**, *55*, 395-397, DOI: 10.1107/S0108270198012347.
- [231] C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Structure of N-phenylphenothiazine, C₁₈H₁₃NS*. *Acta Cryst. C* **1985**, *41*, 1202-1204, DOI: 10.1107/S0108270185007144.
- [232] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, P. De Meester, S. S. C. Chu, *Radical cation formation and crystal structure determination of 4'-dimethylamino-10-phenylpyrido[3,2-b]benzothiazine*. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 1425-1429, DOI: 10.1002/jhet.5570210540.
- [233] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Donor-Acceptor (Electronic) Coupling in the Precursor Complex to Organic Electron Transfer: Intermolecular and Intramolecular Self-Exchange between Phenothiazine Redox Centers*. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1388-1401, DOI: 10.1021/ja038746v.
- [234] N. B. McKeown, S. Badriya, M. Helliwell, M. Shkunov, *The synthesis of robust, polymeric hole-transport materials from oligoarylamine substituted styrenes*. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2088-2094, DOI: 10.1039/B614235D.
- [235] P. de Meester, S. S. C. Chu, M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, *Structure of 2-chloro-10-phenylphenothiazine*. *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 750-753, DOI: 10.1107/S0108270186094684.

- [236] R. M. Pearson, C.-H. Lim, B. G. McCarthy, C. B. Musgrave, G. M. Miyake, *Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using N-Aryl Phenoxazines as Photoredox Catalysts*. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11399-11407, DOI: 10.1021/jacs.6b08068.
- [237] S. S. C. Chu, H. T. Yang, *N-(p-Bromophenyl)phenothiazine*. *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 1892-1896, DOI: 10.1107/S0567740877007274.
- [238] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, R. D. Rosenstein, S. S. C. Chu, *Crystal structure of 10-(2'-pyrazyl)phenothiazine and spectroscopic identification of its radical-cations and dications*. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 661-667, DOI: 10.1002/jhet.5570210307.
- [239] M. D. Casselman, C. F. Elliott, S. Modekrutti, P. L. Zhang, S. R. Parkin, C. Risko, S. A. Odom, *Beyond the Hammett Effect: Using Strain to Alter the Landscape of Electrochemical Potentials*. *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 2142-2146, DOI: 10.1002/cphc.201700607.
- [240] C. Besnard, C. Kloc, T. Siegrist, K. Pluta, *X-ray structure of 14-phenyldiquino[3,4 b;4',3'-e][1,4]thiazine*. *J. Chem. Crystallogr.* **2005**, *35*, 731-736, DOI: 10.1007/s10870-005-6270-x.
- [241] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, P. De Meester, S. S. C. Chu, *Crystal structure determination of 2'-nitro-10-phenylphenothiazine*. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 885-888, DOI: 10.1002/jhet.5570210350.
- [242] S. S. C. Chu, H. T. Yang, D. Van der Helm, *N-(o-Methoxyphenyl)phenothiazine*. *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 2567-2570, DOI: 10.1107/S0567740876008273.
- [243] C. M. Rayner, M. A. Graham, *Science of Synthesis, Vol. 10*, Thieme Chemistry, Stuttgart, **2001**.
- [244] G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser, *Polymorphism and Reversible Mechanochromic Luminescence for Solid-State Difluoroboron Avobenzene*. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2160-2162, DOI: 10.1021/ja9097719.
- [245] M. Kuhnert-Brandstätter, *Polymorphie bei Arzneistoffen*. *Pharm. Unserer Zeit* **1975**, *4*, 131-137, DOI: 10.1002/pauz.19750040501.
- [246] H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *The Influence of Packing Effects on the Solid-State Fluorescence of Diketopyrrolopyrroles*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 478-480, DOI: 10.1002/anie.198904781.
- [247] H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *The Influence of Packing Effects on the Solid-State Fluorescence of Diketopyrrolopyrroles*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 478-480, DOI: 10.1002/anie.198904781.
- [248] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *The Relation between Packing Effects and Solid State Fluorescence of Dyes*. *J. prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733-748, DOI: 10.1002/prac.19913330508.
- [249] T. Mutai, H. Satou, K. Araki, *Reproducible on-off switching of solid-state luminescence by controlling molecular packing through heat-mode interconversion*. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 685-687, DOI: 10.1038/nmat1454.
- [250] H. Y. Zhang, Z. L. Zhang, K. Q. Ye, J. Y. Zhang, Y. Wang, *Organic Crystals with Tunable Emission Colors Based on a Single Organic Molecule and Different Molecular Packing Structures*. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2369-2372, DOI: 10.1002/adma.200600704.
- [251] S. Varughese, *Non-covalent routes to tune the optical properties of molecular materials*. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3499-3516, DOI: 10.1039/C3TC32414A.
- [252] S. P. Anthony, *Organic Solid-State Fluorescence: Strategies for Generating Switchable and Tunable Fluorescent Materials*. *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 518-531, DOI: 10.1002/cplu.201200073.
- [253] S. P. Thomas, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Accurate Lattice Energies for Molecular Crystals from Experimental Crystal Structures*. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 1614-1623, DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01200.
- [254] S. P. Thomas, M. A. Spackman, *The Polymorphs of ROY: A Computational Study of Lattice Energies and Conformational Energy Differences*. *Aust. J. Chem.* **2018**, *71*, 279-284, DOI: 10.1071/CH17620.
- [255] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *A novel definition of a molecule in a crystal*. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215-220, DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0.
- [256] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals*. *Acta Cryst. B* **2004**, *60*, 627-668, DOI: 10.1107/S0108768104020300.

- [257] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces*. *Chem. Commun.* **2007**, 3814-3816, DOI: 10.1039/B704980C.
- [258] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Hirshfeld surface analysis*. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32, DOI: 10.1039/B818330A.
- [259] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals*. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378-392, DOI: 10.1039/B203191B.
- [260] R. P. Dickinson, B. Iddon, *Synthesis and reactions of 3-benzo[b]thienyl-lithium*. *J. Chem. Soc. C* **1968**, *0*, 2733-2737, DOI: 10.1039/J39680002733.
- [261] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von Ragué Schleyer, *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion*. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888, DOI: 10.1021/cr030088+.
- [262] A. Stanger, *What is... aromaticity: a critique of the concept of aromaticity—can it really be defined?* *Chem. Commun.* **2009**, 1939-1947, DOI: 10.1039/B816811C.
- [263] E. Hückel, *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem*. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286, DOI: 10.1007/BF01341953.
- [264] J. W. Armit, R. Robinson, *CCXI.—Polynuclear heterocyclic aromatic types. Part II. Some anhydronium bases*. *J. Chem. Soc., Trans.* **1925**, *127*, 1604-1618, DOI: 10.1039/CT9252701604.
- [265] E. D. Jemmis, P. von Ragué Schleyer, *Aromaticity in three dimensions. 4. Influence of orbital compatibility on the geometry and stability of capped annulene rings with six interstitial electrons*. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781-4788, DOI: 10.1021/ja00382a008.
- [266] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [267] J. F. M. Oth, *Unsaturated macrocyclic compounds. LXXXIX. Dianion of [18] annulene*. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7337-7345, DOI: 10.1021/ja00803a022.
- [268] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Buehl, M. Feigel, P. von Ragué Schleyer, *Structure of lithium isodicyclopentadienide and lithium cyclopentadienide in tetrahydrofuran solution. A combined NMR, IGLO, and MNDO study*. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776-8789, DOI: 10.1021/ja00180a020.
- [269] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *Bis[(dimethoxyethane)lithium(I)] 1,2,4,5-tetrakis(trimethylsilyl)benzenide. The first 6C-8 π antiaromatic benzene dianion*. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7081-7082, DOI: 10.1021/ja00018a081.
- [270] P. von Ragué Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe*. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318, DOI: 10.1021/ja960582d.
- [271] U. Fleischer, W. Kutzelnigg, P. Lazzeretti, V. Muehlenkamp, *IGLO Study of Benzene and Some of Its Isomers and Related Molecules. Search for Evidence of the Ring Current Model*. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298-5306, DOI: 10.1021/ja00091a039.
- [272] P. von Ragué Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *An Evaluation of the Aromaticity of Inorganic Rings: Refined Evidence from Magnetic Properties*. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669-12670, DOI: 10.1021/ja9719135.
- [273] P. von Ragué Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Dissected Nucleus-Independent Chemical Shift Analysis of π -Aromaticity and Antiaromaticity*. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465-2468, DOI: 10.1021/ol016217v.
- [274] A. C. Tsepis, *Efficiency of the NICS_{zz}-scan curves to probe the antiaromaticity of organic and inorganic rings/cages*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8244-8261, DOI: 10.1039/B903677F.
- [275] S. Mills Nancy, *Antiaromatic ions and their value in quantifying aromaticity, as probes of delocalization, and potential as stable diradicals*. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1101, DOI: 10.1351/PAC-CON-11-09-08.
- [276] S. Miao, S. M. Brombosz, P. von Ragué Schleyer, J. I. Wu, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Are N,N-Dihydrodiazatetracene Derivatives Antiaromatic?* *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7339-7344, DOI: 10.1021/ja077614p.

- [277] J. Cao, G. London, O. Dumele, M. von Wantoch Rekowski, N. Trapp, L. Ruhlmann, C. Boudon, A. Stanger, F. Diederich, *The Impact of Antiaromatic Subunits in $[4n+2]$ π -Systems: Bispentalenes with $[4n+2]$ π -Electron Perimeters and Antiaromatic Character*. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7178-7188, DOI: 10.1021/jacs.5b03074.
- [278] X.-Y. Wang, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *B_2N_2 -Dibenzo[*a,e*]pentalenes: Effect of the BN Orientation Pattern on Antiaromaticity and Optoelectronic Properties*. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7668-7671, DOI: 10.1021/jacs.5b05056.
- [279] Z. Jin, Y. C. Teo, S. J. Teat, Y. Xia, *Regioselective Synthesis of [3]Naphthylenes and Tuning of Their Antiaromaticity*. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15933-15939, DOI: 10.1021/jacs.7b09222.
- [280] A. Stanger, *Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity*. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883-893, DOI: 10.1021/jo051746o.
- [281] A. Stanger, *Can Substituted Cyclopentadiene Become Aromatic or Antiaromatic?* *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2745-2751, DOI: 10.1002/chem.200501090.
- [282] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von Ragué Schleyer, *Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best?* *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863-866, DOI: 10.1021/ol0529546.
- [283] Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Dithieno-Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbon with a Pyracylene Moiety: Strong Antiaromatic Contribution to the Electronic Structure*. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 826-829, DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03819.
- [284] G. V. Baryshnikov, R. R. Valiev, N. N. Karaush, B. F. Minaev, *Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15367-15374, DOI: 10.1039/C4CP00860J.
- [285] A. Rašović, P. J. Steel, E. Kleinpeter, R. Marković, *Regioselective synthesis of 1,3-thiazines by sequential 4-oxothiazolidine to 1,2-dithiole to 1,3-thiazine transformations: role of intramolecular non-bonded S...O interactions*. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1937-1945, DOI: 10.1016/j.tet.2006.12.075.
- [286] X. Wang, Z. Zhang, Y. Song, Y. Su, X. Wang, *Bis(phenothiazine)arene diradicaloids: isolation, characterization and crystal structures*. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11822-11825, DOI: 10.1039/C5CC03573B.
- [287] H. Jiao, P. von Ragué Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *Magnetic Evidence for the Aromaticity and Antiaromaticity of Charged Fluorenyl, Indenyl, and Cyclopentadienyl Systems*. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075-7083, DOI: 10.1021/ja970380x.
- [288] H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von Ragué Schleyer, *Annelated Semibullvalenes: A Theoretical Study of How They "Cope" with Strain*. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5921-5929, DOI: 10.1021/ja963165+.
- [289] N. S. Mills, *Dications of Fluorenylidenes. Use of Magnetic Properties To Evaluate the Antiaromaticity of the Dication of Tetrabenzof[5.5]fulvalene and Substituted Fluorenyl Cations*. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11690-11696, DOI: 10.1021/ja9929032.
- [290] Y. M. Sung, J. Oh, W. Kim, H. Mori, A. Osuka, D. Kim, *Switching between Aromatic and Antiaromatic 1,3-Phenylene-Strapped [26]- and [28]Hexaphyrins upon Passage to the Singlet Excited State*. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11856-11859, DOI: 10.1021/jacs.5b04047.
- [291] T. Furuyama, T. Sato, N. Kobayashi, *A Bottom-up Synthesis of Antiaromatic Expanded Phthalocyanines: Pentabenzotriazasmaragdyrins, i.e. Norcorroles of Superphthalocyanines*. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13788-13791, DOI: 10.1021/jacs.5b09853.
- [292] J. Liu, J. Ma, K. Zhang, P. Ravat, P. Machata, S. Avdoshenko, F. Hennesdorf, H. Komber, W. Pisula, J. J. Weigand, A. A. Popov, R. Berger, K. Müllen, X. Feng, *π -Extended and Curved Antiaromatic Polycyclic Hydrocarbons*. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7513-7521, DOI: 10.1021/jacs.7b01619.
- [293] A. Konishi, Y. Okada, M. Nakano, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui, M. Yasuda, *Synthesis and Characterization of Dibenzo[*a,f*]pentalene: Harmonization of the Antiaromatic and Singlet Biradical Character*. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15284-15287, DOI: 10.1021/jacs.7b05709.
- [294] N. S. Mills, M. Benish, *The Aromaticity/Antiaromaticity Continuum. I. Comparison of the Aromaticity of the Dianion and the Antiaromaticity of the Dication of Tetrabenzof[5.5]fulvalene via Magnetic Measures*. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2207-2213, DOI: 10.1021/jo051621j.

- [295] T. Nishinaga, T. Ohmae, M. Iyoda, *Recent Studies on the Aromaticity and Antiaromaticity of Planar Cyclooctatetraene*. *Symmetry* **2010**, *2*, 76-97, DOI: 10.3390/sym2010076.
- [296] Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Möbius aromaticity and antiaromaticity in expanded porphyrins*. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 113-122, DOI: 10.1038/nchem.172.
- [297] C. F. Marcos, T. Torroba, O. A. Rakitin, C. W. Rees, A. J. P. White, D. J. Williams, *Bis[1,2]dithiolo[3,4-b][4',3'-e][1,4]thiazine-3,5-dione, a planar 1,4-thiazine*. *Chem. Commun.* **1999**, *0*, 29-30, DOI: 10.1039/A808192A.
- [298] S. Umezono, T. Okuno, *Anomalous planar structure observed in (E)-10-(1,2-dibromoprop-1-en-1-yl)-10H-phenothiazine*. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1084*, 172-176, DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.11.066.
- [299] U. H. F. Bunz, *N-Heteroacenes*. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6780-6789, DOI: 10.1002/chem.200900990.
- [300] J. I. Wu, C. S. Wannere, Y. Mo, P. von Ragué Schleyer, U. H. F. Bunz, *4n π Electrons but Stable: N,N-Dihydrodiazapentacenes*. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4343-4349, DOI: 10.1021/jo900684c.
- [301] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. von Ragué Schleyer, J. Weber, *Induced magnetic fields in aromatic [n]-annulenes—interpretation of NICS tensor components*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273-276, DOI: 10.1039/B313383B.
- [302] J. A. Pople, *Proton Magnetic Resonance of Hydrocarbons*. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111, DOI: 10.1063/1.1742701.
- [303] R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Magnetic criteria of aromaticity*. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6597-6615, DOI: 10.1039/C5CS00114E.
- [304] R. Báez-Grez, L. Ruiz, R. Pino-Rios, W. Tiznado, *Which NICS method is most consistent with ring current analysis? Assessment in simple monocycles*. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 13446-13453, DOI: 10.1039/C8RA01263F.
- [305] J. Heinze, *Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840, DOI: 10.1002/ange.19840961104.
- [306] J. Heinze, *Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847, DOI: 10.1002/anie.198408313.
- [307] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*. *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67, DOI: 10.1002/ciuz.19810150206.
- [308] G. A. Mabbott, *An introduction to cyclic voltammetry*. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697-702, DOI: 10.1021/ed060p697.
- [309] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197-206, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [310] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [311] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [312] P. H. Rieger, *Electrochemistry*, 2. Aufl., Springer Netherlands, **1994**, DOI: 10.1007/978-94-011-0691-7.
- [313] M. I. Pilo, G. Sanna, R. Seeber, *Analysis of cyclic voltammetric responses by Fourier transform-based deconvolution and convolution procedures*. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *323*, 103-115, DOI: 10.1016/0022-0728(92)80005-O.
- [314] J.-S. Yu, Z.-X. Zhang, *Differentiation, semidifferentiation and semi-integration of a digital signals based on Fourier transformations*. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *403*, 1-9, DOI: 10.1016/0022-0728(95)04328-4.
- [315] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *Applications of Convolution Voltammetry in Electroanalytical Chemistry*. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2073-2081, DOI: 10.1021/ac4036422.
- [316] A. Obaid, E. El-Mossalamy, S. Al-Thabaiti, I. El-Hallag, A. Hermas, A. Asiri, *Electrodeposition and characterization of polyaniline on stainless steel surface via cyclic, convolutive voltammetry and SEM in aqueous acidic solutions*. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 1003-1015.

- [317] E. H. El-Mossalamy, A. Y. Obaid, S. A. El-Daly, I. S. El-Hallag, A. M. Asiri, L. M. Al-Harbi, *Electrochemical studies of N,N-bis pyrazinyl 3,4,9,10 - perylenebis (dicarboximide) (PyPD) on Pt electrode. J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2013**, *16*, 53-57, DOI: 10.14447/jnmes.v16i1.53
- [318] H. L. Surprenant, T. H. Ridgway, C. N. Reilley, *Convolution and deconvolution in the synthesis and analysis of staircase voltammograms. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, *75*, 125-134, DOI: 10.1016/S0022-0728(77)80075-2.
- [319] R. Abdel-Hamid, M. K. M. Rabia, A.-B. M. El-Nady, *Convolution—deconvolution cyclic voltammetric equilibria study on cadmium(II)-L-histidinate in aqueous solutions. Talanta* **1994**, *41*, 1453-1458, DOI: 10.1016/0039-9140(93)E0008-2.
- [320] I. S. El-Hallag, *Electrochemical oxidation of iodide at a glassy carbon electrode in methylene chloride at various temperatures. J. Chil. Chem. Soc.* **2010**, *55*, 67-73, DOI: 10.4067/S0717-97072010000100016
- [321] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2854-2855, DOI: 10.1021/ic50211a080.
- [322] I. S. Perețeanu, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of 3,7-dianilino substituted N-hexyl phenothiazines. Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5127-5135, DOI: 10.1039/C3OB40815A.
- [323] M. Arivazhagan, D. Anitha Rexalin, *Vibrational spectra, UV–vis spectral analysis and HOMO–LUMO studies of 2,4-dichloro-5-nitropyrimidine and 4-methyl-2-(methylthio)pyrimidine. Spectrochim. Acta A* **2013**, *107*, 347-358, DOI: 10.1016/j.saa.2013.01.029.
- [324] C. S. Barkschat, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of 3-aryl 10H-phenothiazines. STUD U BABES-BOL CHE* **2016**, *61*, 55-72.
- [325] J. Shorter, *Die Hammett-Gleichung – und was daraus in fünfzig Jahren wurde. Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 197-208, DOI: 10.1002/ciuz.19850190604.
- [326] L. P. Hammett, *Linear free energy relationships in rate and equilibrium phenomena. J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1938**, *34*, 156-165, DOI: 10.1039/TF9383400156.
- [327] L. P. Hammett, *Some relations between reaction rates and equilibrium constants. Chem. Rev.* **1935**, *17*, 125-136, DOI: 10.1021/cr60056a010.
- [328] L. P. Hammett, H. L. Pfluger, *The Rate of Addition of Methyl Esters to Trimethylamine. J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4079-4089, DOI: 10.1021/ja01337a025.
- [329] J. Brønsted, K. Pedersen, *The catalytic decomposition of nitramide and its physico-chemical applications. Z. Phys. Chem. A* **1924**, *108*, 185-235.
- [330] L. P. Hammett, *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103, DOI: 10.1021/ja01280a022.
- [331] H. C. Brown, Y. Okamoto, *Substituent Constants for Aromatic Substitution. J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1913-1917, DOI: 10.1021/ja01565a039.
- [332] R. W. Taft, I. C. Lewis, *The General Applicability of a Fixed Scale of Inductive Effects. II. Inductive Effects of Dipolar Substituents in the Reactivities of m- and p-Substituted Derivatives of Benzene. J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2436-2443, DOI: 10.1021/ja01543a023.
- [333] J. D. Roberts, W. T. Moreland, *Electrical Effects of Substituent Groups in Saturated Systems. Reactivities of 4-Substituted Bicyclo [2.2.2]octane-1-carboxylic Acids¹. J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2167-2173, DOI: 10.1021/ja01105a045.
- [334] R. W. Taft, *Linear Free Energy Relationships from Rates of Esterification and Hydrolysis of Aliphatic and Ortho-substituted Benzoate Esters. J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2729-2732, DOI: 10.1021/ja01131a010.
- [335] R. W. Taft, *Polar and Steric Substituent Constants for Aliphatic and o-Benzoate Groups from Rates of Esterification and Hydrolysis of Esters. J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120-3128, DOI: 10.1021/ja01132a049.
- [336] R. W. Taft, *Linear Steric Energy Relationships. J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4538-4539, DOI: 10.1021/ja01114a044.
- [337] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195, DOI: 10.1021/cr00002a004.

- [338] O. E. Polansky, F. Fratev, P. Nikolov, *Zur Korrelation von 0-0-Übergängen, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima mit σ -Hammett-Konstanten*. *Z. Naturforsch. A* **1981**, *36*, 197-202, DOI: 10.1515/zna-1981-0214.
- [339] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H. G. Kuball, T. J. J. Müller, *Synthesis, Electronic, and Electro-Optical Properties of Emissive Solvatochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998, DOI: 10.1002/chem.201100592.
- [340] L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, *Theoretical Study on Electronic Structure and Optical Properties of Phenothiazine-Containing Conjugated Oligomers and Polymers*. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5987-5996, DOI: 10.1021/jo050665p.
- [341] J. Kalinowski, W. Stampor, V. Fattori, P. Di Marco, *Excited States in Solid Phenothiazine as Studied by Electroabsorption Spectroscopy*. *Acta Phys. Pol. A* **1995**, *87*, 953-964, DOI: 10.12693/APhysPolA.87.953.
- [342] M. Hauck, R. Turdean, K. Memminger, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Luminescent, Redox-Active Diphenothiazine Dumbbells Expanded by Conjugated Arenes and Heteroarenes*. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8591-8603, DOI: 10.1021/jo101997t.
- [343] T.-S. Hsieh, J.-Y. Wu, C.-C. Chang, *Multiple fluorescent behaviors of phenothiazine-based organic molecules*. *Dyes Pigment* **2015**, *112*, 34-41, DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.06.017.
- [344] P. Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, M. Opallo, J. Nowacki, *Radiative and nonradiative electron transfer in donor-acceptor phenoxazine and phenothiazine derivatives*. *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 49-62, DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00265-7.
- [345] S. H. Kyne, C. H. Schiesser, H. Matsubara, *An ab initio and DFT study of radical addition reactions of imidoyl and thioyl radicals to methanimine*. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3217-3224, DOI: 10.1039/C1OB05105A.
- [346] R. Stowasser, R. Hoffmann, *What Do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues Mean?* *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3414-3420, DOI: 10.1021/ja9826892.
- [347] S. T. Hauer, Bachelorarbeit, *Selektive Synthese von Di(benzothieno)thiazin-Regioisomeren*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2017**.
- [348] M. Yamaguchi, S. Ito, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *Control of aggregation-induced emission versus fluorescence aggregation-caused quenching by bond existence at a single site in boron pyridinoiminate complexes*. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1573-1579, DOI: 10.1039/C7QM00076F.
- [349] X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang, X. Zhou, *Fluorescence Aggregation-Caused Quenching versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students*. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 345-350, DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00483.
- [350] H. Wang, E. Zhao, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *AIE luminogens: emission brightened by aggregation*. *Mater. Today* **2015**, *18*, 365-377, DOI: 10.1016/j.mattod.2015.03.004.
- [351] J. J. Bergkamp, S. Decurtins, S.-X. Liu, *Current advances in fused tetrathiafulvalene donor-acceptor systems*. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 863-874, DOI: 10.1039/C4CS00255E.
- [352] R. Jakubiak, C. J. Collison, W. C. Wan, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *Aggregation Quenching of Luminescence in Electroluminescent Conjugated Polymers*. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2394-2398, DOI: 10.1021/jp9839450.
- [353] W. Z. Yuan, P. Lu, S. Chen, J. W. Y. Lam, Z. Wang, Y. Liu, H. S. Kwok, Y. Ma, B. Z. Tang, *Changing the Behavior of Chromophores from Aggregation-Caused Quenching to Aggregation-Induced Emission: Development of Highly Efficient Light Emitters in the Solid State*. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2159-2163, DOI: 10.1002/adma.200904056.
- [354] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission*. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388, DOI: 10.1039/C1CS15113D.
- [355] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole*. *Chem. Commun.* **2001**, *0*, 1740-1741, DOI: 10.1039/B105159H.
- [356] S. M. Borisov, O. S. Wolfbeis, *Optical Biosensors*. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 423-461, DOI: 10.1021/cr068105t.
- [357] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications*. *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 4332-4353, DOI: 10.1039/B904665H.

- [358] B. Liu, H. Nie, G. Lin, S. Hu, D. Gao, J. Zou, M. Xu, L. Wang, Z. Zhao, H. Ning, J. Peng, Y. Cao, B. Z. Tang, *High-Performance Doping-Free Hybrid White OLEDs Based on Blue Aggregation-Induced Emission Luminogens*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 34162-34171, DOI: 10.1021/acsami.7b11422.
- [359] J. Yang, J. Huang, Q. Li, Z. Li, *Blue AIEgens: approaches to control the intramolecular conjugation and the optimized performance of OLED devices*. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2663-2684, DOI: 10.1039/C5TC03262H.
- [360] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!* *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- [361] Q. Zeng, Z. Li, Y. Dong, C. Di, A. Qin, Y. Hong, L. Ji, Z. Zhu, C. K. W. Jim, G. Yu, Q. Li, Z. Li, Y. Liu, J. Qin, B. Z. Tang, *Fluorescence enhancements of benzene-cored luminophors by restricted intramolecular rotations: AIE and AIEE effects*. *Chem. Commun.* **2007**, *0*, 70-72, DOI: 10.1039/B613522F.
- [362] M. Denißen, N. Nirmalanathan, T. Behnke, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *3-Piperazinyl propenylidene indolone merocyanines: consecutive three-component synthesis and electronic properties of solid-state luminophores with AIE properties*. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2013-2026, DOI: 10.1039/C7QM00198C.
- [363] G. Zhang, J. Sun, P. Xue, Z. Zhang, P. Gong, J. Peng, R. Lu, *Phenothiazine modified triphenylacrylonitrile derivatives: AIE and mechanochromism tuned by molecular conformation*. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2925-2932, DOI: 10.1039/C4TC02925A.
- [364] V. D. Singh, R. S. Singh, R. P. Paitandi, B. K. Dwivedi, B. Maiti, D. S. Pandey, *Solvent-Dependent Self-Assembly and Aggregation-Induced Emission in Zn(II) Complexes Containing Phenothiazine-Based Terpyridine Ligand and Its Efficacy in Pyrophosphate Sensing*. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5178-5187, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00105.
- [365] Q. Qi, Y. Liu, X. Fang, Y. Zhang, P. Chen, Y. Wang, B. Yang, B. Xu, W. Tian, S. X.-A. Zhang, *AIE (AIEE) and mechanofluorochromic performances of TPE-methoxylates: effects of single molecular conformations*. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7996-8002, DOI: 10.1039/C3RA40734A.
- [366] N. Nirmalanathan, T. Behnke, K. Hoffmann, D. Kage, C. F. Gers-Panther, W. Frank, T. J. J. Müller, U. Resch-Genger, *Crystallization and Aggregation-Induced Emission in a Series of Pyrrolidinylvinylquinoxaline Derivatives*. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11119-11127, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01425.
- [367] M. M. Roessler, E. Salvadori, *Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences*. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2534-2553, DOI: 10.1039/C6CS00565A.
- [368] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines*. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614, DOI: 10.1002/chem.200701341.
- [369] T. J. J. Müller, A. W. Franz, C. S. B. Krämer, M. Sailer, K. Meerholz, D. Müller, A. Colsmann, U. Lemmer, *Modular Synthesis and Electronic and Hole-Transport Properties of Monodisperse Oligophenothiazines*. *Macromol. Symp.* **2010**, *287*, 1-7, DOI: 10.1002/masy.201050101.
- [370] H.-S. Chiou, P. C. Reeves, E. R. Biehl, *Mechanistic aspects of the bromination of 10-substituted phenothiazines*. *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 77-82, DOI: 10.1002/jhet.5570130114.
- [371] M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, *Bromination of 10-phenylphenothiazine and 10-phenylphenoxazine*. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1905-1908, DOI: 10.1021/jo00185a011.
- [372] C. McMartin, H. V. Street, *The Oxidation and Bromination of some Phenothiazine Derivatives*. *Acta Pharmacol. Toxicol.* **1964**, *21*, 172-182, DOI: 10.1111/j.1600-0773.1964.tb01780.x.
- [373] N. Leventis, M. Chen, C. Sotiriou-Leventis, *Synthesis of Substituted Phenothiazines Analogous to Methylene Blue by Electrophilic and Nucleophilic Aromatic Substitutions in Tandem. A Mechanistic Perspective*. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10083-10092, DOI: 10.1016/S0040-4020(97)00349-9.
- [374] U. Svanholm, O. Hammerich, V. D. Parker, *Kinetics and mechanisms of the reactions of organic cation radicals and dications. II. Anisylation of thianthrene cation radical*. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 101-106, DOI: 10.1021/ja00834a018.
- [375] Y. Ikeda, T. Shimura, E. Manda, *Preparation of 1, 3, 7, 9-Tetrabromophenothiazine*. *J. Chem. Soc. Japan (Chem. Ind. Chem.)* **1979**, *1979*, 437-438, DOI: 10.1246/nikkashi.1979.437.

- [376] C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of (hetero)aryl bridged and directly linked redox active phenothiazinyl dyads and triads*. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624, DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01848-2.
- [377] D. Urselmann, K. Deilhof, B. Mayer, T. J. J. Müller, *Thiophene-forming one-pot synthesis of three thienyl-bridged oligophenothiazines and their electronic properties*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2055-2064, DOI: 10.3762/bjoc.12.194.
- [378] S. Bay, T. J. J. Müller, *Phenothiazine-Aromatic Hydrocarbon Acceptor Dyads as Photo-induced Electron Transfer Systems by Ugi Four-Component Reaction*. *Z. Naturforsch. B* **2014**, *69*, 541-553, DOI: 10.5560/znb.2014-4060.
- [379] A. C. Götzinger, C. S. Michaelis, T. J. J. Müller, *3-Phenothiazinyl propiolates – Fluorescent electrophores by Sonogashira coupling of ethyl propiolate*. *Dyes Pigment* **2017**, *143*, 308-316, DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.04.049.
- [380] A. W. Franz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Sterically Demanding N-Arylphenothiazines and Unexpected Buchwald–Hartwig Aminations*. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1795-1802, DOI: 10.1021/jo702389v.
- [381] C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Syntheses of Phenothiazinylboronic Acid Derivatives - Suitable Starting Points for the Construction of Redox Active Materials*. *Synthesis* **2002**, *2002*, 1163-1170, DOI: 10.1055/s-2002-32527.
- [382] M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of 3-Acceptor-Substituted and 3,7-Bisacceptor-Substituted Phenothiazines*. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 423-435, DOI: 10.1002/ejoc.200500539.
- [383] M. Sailer, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Ferrocenyl oligophenothiazines as organic–organometallic hybrid electrophores – Synthesis, structure, and electronic properties*. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 299-308, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.08.012.
- [384] G. Gritzner, J. Kůta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents*. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1527-1532, DOI: 10.1351/pac198254081527.
- [385] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl.*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [386] S. M. Rafiq, R. Sivasakthikumar, A. K. Mohanakrishnan, *Lewis Acid/Brønsted Acid Mediated Benz-Annulation of Thiophenes and Electron-Rich Arenes*. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2720-2723, DOI: 10.1021/ol501006t.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere eidesstattlich, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 14.02.2019

Arno Paul Wilhelm Schneeweis

Danksagung

Zuallererst gilt mein ausdrücklicher Dank Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller. Die herausfordernde Themenstellung, die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis, sowie die anregenden Diskussionen zu jeder Zeit weiß ich sehr zu schätzen. Ich werde mich gerne an die Zeit in Russland, sowie die Tagungen in Mainz und Regensburg zurückerinnern.

Bei Herrn PD Dr. Klaus Schaper bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Außerdem gilt ihm mein Dank für die Möglichkeit mein schauspielerisches Talent unter Beweis zu stellen.

Herrn Dr. Bernhard Mayer danke ich für die lehrreichen Kurzkolloquien, die mir immer mal wieder die Grenzen meines Wissens aufgezeigt haben.

Herrn Prof. Dr. Walter Frank danke ich für das Ermöglichen der Kooperation mit seinem Arbeitskreis und die gute Zusammenarbeit. Zudem danke ich Herrn Dr. Guido J. Reiß für die zahlreichen Einkristallstrukturanalysen, welche meine Arbeit sehr bereichert haben.

Bei Herrn Dr. Stefan Beutner bedanke ich mich für die stets gute Zusammenarbeit während diverser Praktika. Frau Heidi Webers, Frau Dagmar Koschel und Frau Dagmar Riedel danke ich für die Unterstützung während dieser Praktika. Zudem haben sie mir bei praktischen Problemen während des Laboralltags so manches Hindernis beseitigt. Außerdem danke ich Frau Maria Beuer für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Herrn Ralf Bürgel und Herrn Dr. Peter Tommes für die Aufnahme der Massenspektren. Allen dreien einen großen Dank für das Eingehen auf meine Extrawünsche. Herrn Eric Schönstein danke ich für die netten Gespräche abseits der Chemie. Bei Frau Anja Beineke bedanke ich mich für die Geduld während meiner langen Gespräche mit Thomas und das zur Seite stehen bei organisatorischen Fragestellungen.

Meinen drei ehemaligen Bachelorstudierenden Herrn Björn von Dressler, Herrn Daniel Lopez und Frau Simone Hauer danke ich für ihre fleißige Mitarbeit und das Interesse an meinem Thema. Frau Sarah Geenen danke ich für ihren sehr guten Beitrag während ihres kurzen Forschungspraktikums.

Allen Doktorandinnen und Doktoranden des Arbeitskreises danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders möchte ich mich bei Frau Dr. Natascha Breuer und Herrn Tobias Wilcke für die lustige Zeit im Labor sowie für das Ertragen meiner

Danksagung

Gesangseinlagen bedanken. Für das Fotografieren meiner Kristalle gilt Herrn Tobias Wilcke mein zusätzlicher Dank.

Herrn Dr. Peter Barthen danke ich für die fachlichen Gespräche und Herrn Peter Roloff für die Anfertigung der DSC-Messungen sowie für die guten Ratschläge.

Ein besonderer Dank gilt Frau Claudia Bianga, ohne ihren Adlerblick beim Korrekturlesen dieser Arbeit wäre diese reicher an Grammatik- und Rechtschreibfehlern. Ihr, Frau Ilka Simon, Herrn Dr. Daniel Czajkowski und Herrn Johannes Merkelbach danke ich für die schöne Zeit außerhalb der Universität.

Frau Prof. Katja Heinze, Herrn Dr. Andreas Neidlinger, Herrn Dr. Christoph Förster und Herrn Sven Waniek danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit. Außerdem danke ich Herrn Julian Rechmann für seine Geduld bei unserem gemeinsamen Projekt. Darüber hinaus danke ich der Firma Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH für die großzügige Gelegenheit ihre exzellenten Produkte testen zu dürfen. Dabei gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Alexander Kiel und Herrn Niedereichholz für die lehrreiche Produktvorführung. Zusätzlich möchte ich Herrn Dr. Takashi Otani danken, ohne unser aufschlussreiches Gespräch wäre es nicht zu diesem Kontakt gekommen.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie stets an mich geglaubt haben. Ohne ihre immerwährende Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Zu guter Letzt gilt mein größter Dank meiner Freundin Frau Martha Majewski. Ihre Liebe, Unterstützung und unendliche Geduld haben mich dort hingebacht, wo ich heute stehe.