

Synthese und Charakterisierung neuartiger
Phenothiazine zur Darstellung von redoxaktiven
mesoporösen Organokieselgelen

INAUGURAL-DISSERTATION

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

Hilla Khelwati

aus Kabul

Düsseldorf, März 2020

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

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

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

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2020

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Hilla Khelwati, dass ich die hier vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Synthese und Charakterisierung neuartiger Phenothiazine zur Darstellung von redoxaktiven mesoporösen Organokieselgelen“

selbstständig verfasst habe und keine außer den angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, Zitate aus der Literatur als solche kontinuierlich kenntlich gemacht habe und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfe bedient habe. Die Dissertation wurde bisher weder in der vorgelegten noch in ähnlicher Form bei keiner anderen Institution eingereicht. Es wurden bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 18.06.2020

Hilla Khelwati

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2015 bis Dezember 2019 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder durch Poster bei wissenschaftlichen Tagungen präsentiert:

Publikationen in Fachzeitschriften

[1] B. Schäfgen, H. Khelwati, D. F. Bechtel, A. DeCuyper, A. Schüssler, A. Neuba, A. J. Pierik, S. Ernst, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, "Phenothiazine electrophores immobilized on periodic mesoporous organosilicas by ion exchange". *New J. Chem.* **2019**, *43*, 16396-16410. DOI: 10.1039/C9NJ04661E

Teilnahme und Posterpräsentationen auf Fachtagungen

[1] H. Khelwati, T. J. J. Müller, "Phenothiazinyl-Merocyanine-Functionalized Silica Hybrids". 20th Lecture Conference (ORCHEM 2016), 5.-7. September **2016** Weimar, Deutschland.

[2] H. Khelwati, T. J. J. Müller, "Synthesis of cationically-functionalized (Oligo)Phenothiazines for the Hybrid Material Synthesis". Conjugated Oligomers and Polymers - *New Horizons in Functional π -Systems* (KOPO 2017), 9th Workshop, 27.-30. August **2017**, Bad Honnef Deutschland.

[3] H. Khelwati, T. J. J. Müller, Posterpräsentation: "Alkylammonium-Functionalized Phenothiazines for the Hybrid Material Synthesis". 13. Iminiumsalztagung (Imsat-13), 18.-21. September **2017**, Goslar Deutschland.

[4] 7th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry (MCR 2018), 26.-31. August **2018**, Düsseldorf Deutschland

Anleitung von Bachelorstudierenden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt drei Bachelorstudenten beim praktischen Arbeiten angeleitet sowie bei der Auswertung und Analyse der erhaltenen Daten betreut. Die Ergebnisse wurden teilweise in dieser Arbeit übernommen und unten kenntlich gemacht.

[1] F. Koenen, Bachelorarbeit, „*Synthese von alkylammonium substituierten Phenothiazinderivaten*“. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, März **2017**.

- Synthese einiger 3,7-disubstituierter ammoniumalkylfunktionalisierter Phenothiazine und deren Vorstufen

[2] B.-K. Menekse, Bachelorarbeit, „*Synthese und Funktionalisierung von Phenothiazinen für den Einsatz bei der Hybridmaterialsynthese* “. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, März **2018**.

- Synthese unterschiedlicher zweifach und vierfach triethoxysilylterminierter Phenothiazindiaden

[3] W. Pisetsky, Bachelorarbeit, „*Synthese von tetrakis(triazolyl)substituierten Phenothiazindiaden für die Hybridmaterialsynthese*“. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, September **2018**.

- Darstellung von vierfach triethoxysilylterminierten Phenothiazindiaden in konjugierter und nicht-konjugierter Verknüpfung

“Every home is a university and the parents are the teachers.”

- Mahatma Gandhi

Diese Arbeit widme ich meinen geliebten Eltern.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich zunächst herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für die herausfordernde Themenstellung und die stets freundliche, verständnisvolle und kompetente Beratung bedanken. Ich danke ihm für sein uneingeschränktes Vertrauen, das er in meine Arbeit gelegt hat und für den wissenschaftlichen Freiraum, den er mir während meines Promotionsstudiums gegeben hat.

Herrn PD Dr. Klaus Schaper danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für sein allzeit offenes Ohr bei unterschiedlichsten Fragestellungen.

Meinen Kooperationspartnern an der Technischen Universität in Kaiserslautern, Herrn Prof. Dr. *Werner R. Thiel* und Dr. *Björn Schäfgen*, danke ich für die stets freundliche, gewissenhafte und zuverlässige Zusammenarbeit.

Meinen drei Bachelorstudenten B. Sc. *Fabian Koenen*, B. Sc. *Burak-Kürsat Menekse* und B. Sc. *Wladislaw Pisetsky* danke ich für ihr Engagement und ihre Leistungen im Labor.

Den technischen Mitarbeiterinnen *Heidi Webers*, *Dagmar Riedl* und dem technischen Mitarbeiter *Eric Schönstein* danke ich für ihre ununterbrochene hilfsbereite und herzliche Art bei kleineren und größeren Problemchen. Für die Messungen der NMR-Spektren bedanke ich mich bei Frau *Maria Breuer*. Herrn Dr. *Peter Tommes* und Herrn *Ralf Bürgel* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Ebenso bedanke ich mich bei Frau *Koschel* für die Aufnahme der IR-Spektren und bei Frau *Gaby Zerta* für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Im Ganzen möchte ich bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. *T. J. J. Müller* für die stets angenehme und erfreuliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

M. Sc. *Laura Kloeters* und M. Sc. *Henning Berens* danke ich neben den umfangreichen chemischen Fachgesprächen für die zahlreichen Besuche im Labor, die ganzen unterhaltsamen Tee- und Kaffeepausen und all die gemeinsamen Fahrten nach der Arbeit bis nach Bilk im weißen Golf. Euch beiden danke ich dafür, dass über dem kollegialen Verhältnis hinaus eine schöne Freundschaft entstanden ist. Zudem danke ich euch beiden für die Korrektur dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt meinen beiden Laborkollegen M. Sc. *Daniel Drießen* und M. Sc. *Kai Ries*. Ich danke euch für die lustigen und unterhaltsamen Momente die wir gemeinsam im Labor erleben durften. Wegen euch "Milligis" bin ich jeden Tag gerne zur Arbeit gekommen und habe mich auf Labor 33 gefreut. Die gemeinsame Zeit mit euch im Labor wird für mich unvergessen bleiben.

Mein Chemiestudium hat mich nicht nur um naturwissenschaftliches Wissen bereichert, sondern hat mich auch mit Dr. *Malika Seghauoi* mit einer vertrauenswürdigen und verständnisvollen Freundin beschenkt. Ich danke ihr für die über Jahre intensiv bestehende Freundschaft. Auch danke ich ihr für die Durchsicht dieser Arbeit.

Meiner Cousine M. Sc. *Mena Angela Teebken* danke ich ganz besonders für ihre Courage als Nichtchemikerin diese Arbeit zu korrigieren. Zudem danke ich ihr für all die schönen Zeiten die wir immer zusammen verbringen dürfen.

Meinem Bruder M. Sc. *Sayed Mansoor Khelwati* danke ich für die ganzen chemischen Fragen, die er mir während meines Promotionsstudiums gestellt hat. Zum einen, weil er wirklich nach einer Antwort gesucht hat und zum anderen, und das ist der hauptsächliche Grund, weil er mich mit seinen fiesen Fragen einfach nur ärgern wollte. Ich danke ihm für die bezaubernde Kindheit die wir gemeinsam erleben durften.

Meinen lieben Eltern M. D. (Afg) *Khatool Khelwati* und *Sayed Masoud Khelwati* gebührt der größte Dank auf Erden! Ich danke euch von ganzem Herzen für eure Erziehung und für eure bedingungslose Liebe. Dafür, dass ihr mich während meiner Kindheit und meines gesamten Studiums in jeglicher Hinsicht in der nur besten erdenklichen Form unterstützt habt. Ohne euch wäre all dies nicht möglich gewesen.

VIELEN DANK!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Zusammenfassung	1
2 Abstract	7
3 Einleitung und Aufgabenstellung	13
3.1 <i>Einleitung</i>	13
3.2 <i>Aufgabenstellung</i>	18
4 Allgemeiner Teil	21
4.1 <i>Literaturübersicht</i>	21
4.1.1 10 <i>H</i> -Phenothiazin	21
4.1.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften.....	21
4.1.1.2 Synthesen	24
4.1.1.3 Anwendungsgebiete	27
4.1.2 Mesoporöse Silicate.....	30
4.1.3 Hybridmaterialien	35
4.1.3.1 Synthesemethoden.....	36
4.1.3.1.1 Postpräparative Funktionalisierung (Pfropfung).....	36
4.1.3.1.2 <i>In-Situ</i> Ein-Topf-Synthese von mesoporösem Silica (Cokondensation) ...	37
4.1.3.1.3 Periodisch mesoporöse Organosilicate (PMOs)	38
4.1.3.2 Anwendung von Hybridmaterialien	39
4.1.3.2.1 Wirkstofftransport.....	39
4.1.3.2.2 Katalyse	40
4.1.3.2.2 Sensorik.....	41
4.1.3.2.3 Protonenleiter.....	42
4.1.3.2.4 Halbleitermaterialien	43
4.2 <i>Synthesestrategien</i>	44
4.2.1 <i>Suzuki</i> -Kreuzkupplung	44
4.2.2 <i>Masuda</i> -Borylierung.....	46
4.2.3 Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC).....	49
4.3 <i>Methoden und experimentelle Ausstattung</i>	52
4.3.1 UV/Vis-Spektroskopie	52
4.3.2 Fluoreszenzspektroskopie	55
4.3.3 Cyclovoltammetrie	57
4.4 <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	62
4.4.1 Kationisch funktionalisierte Präkursoren 10 und 11	64

4.4.1.1 Terminal funktionalisierte Präkursoren 10	64
4.4.1.1.1 Syntheseroute.....	64
4.4.1.1.2 Strukturaufklärung des Präkursors 10b	68
4.4.1.1.3 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren 10 und der Vorstufen 7	70
4.4.1.1.4 Elektrochemische Untersuchung der Präkursoren 10 und der Vorstufen 7	72
4.4.1.2 Zentral funktionalisierte Präkursoren 11	74
4.4.1.2.1 Syntheseroute.....	74
4.4.1.2.2 Strukturaufklärung des Präkursors 11b	88
4.4.1.2.3 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren 11 sowie die der Vorstufen 8b, 9 und 21	90
4.4.1.2.4 Elektrochemische Untersuchungen der Präkursoren 11 sowie der Vorstufen 8b, 9 und 18	93
4.4.2 Mehrfach triethoxysilylterminierte Präkursoren 13 und 14	95
4.4.2.1 Harnstoffligierte Präkursoren 13	95
4.4.2.1.1 Syntheseroute des terminal funktionalisierten Präkursors 13a	95
4.4.2.1.2 Strukturaufklärung des terminal funktionalisierten Präkursors 13a	99
4.4.2.2.1 Syntheseroute des zentral funktionalisierten Präkursors 13b	101
4.4.2.2.2 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren 13	111
4.4.2.2.3 Elektrochemische Untersuchung der Präkursoren 13	113
4.4.2.2 Triazollierte Phenothiazindiaden 14	115
4.4.2.2.1 Syntheseroute.....	115
4.4.2.2.1.1 Konjugiert verknüpfte Phenothiazindiade 23	116
4.4.2.2.1.2 Nicht-konjugiert verknüpfte Phenothiazindiade 24	117
4.4.2.2.1.3 <i>Sonogashira</i> -Kupplung und CuAAC.....	117
4.4.2.2.2 Strukturaufklärung des Präkursors 14a	120
4.4.2.2.3 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren 14 und der Vorstufen 12 und 22-24	122
4.4.2.2.4. Elektrochemische Untersuchung der Präkursoren 14 und der Vorstufen 12 und 22-24	124
4.4.3 Hergestellte Hybride	126
5 Ausblick	129
6 Experimenteller Teil	131
6.1 Angaben zu <i>allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik</i>	131
6.2 Eduktsynthesen.....	134

6.3 Allgemeine Vorschrift 1 zur Bromierung von Phenothiazinen (AV1).....	143
6.4 Allgemeine Vorschrift 2 zur Einführung von Cyanoethylsubstituenten an Phenothiazinen (AV 2)	148
6.5 Allgemeine Vorschrift 3 zur Borylierung von Phenothiazinbromiden mittels Masuda-Borylierung (AV3) ^[149]	152
6.6 Allgemeine Vorschrift 4 zur Darstellung funktionalisierter Phenothiazine mittels der Ein-Topf Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Sequenz (BLEBS) (AV4) ^[13]	159
6.7 Allgemeine Vorschrift 5 zur Cyanierung von Phenothiazinbromiden nach Rosemund-von-Braun (AV5).....	162
6.8 Allgemeine Vorschrift 6 zum Aufbau von Phenothiazindiaden mittels einer Suzuki-Kreuzkupplung (AV6) ^[126]	167
6.9 Allgemeine Vorschrift 7 zur Reduktion von aromatischen Nitrilen mittels Lithiumaluminiumhydrid (AV7) ^[121]	170
6.10 Allgemeine Vorschrift 8 zur Reduktion von aliphatischen Aminen mittels Natriumborhydrid und Indiumtrichlorid (AV8) ^[122]	175
6.11 Allgemeine Vorschrift 9 zur Einführung von (Hetero)Arylsubstituenten mittels Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zur Darstellung von 3,7-disubstituierter Aminoalkylphenothiazine 9 (AV9) ^[126]	180
6.12 Allgemeine Vorschrift 10 zur Quaternisierung der terminal funktionalisierten Phenothiazinamine 7 (AV10).....	189
6.13 Allgemeine Vorschrift 11 zur Quaternisierung der zentral funktionalisierten Phenothiazinamine 9 (AV11).....	193
6.14 Synthese von tetrahalogenierten Phenothiazindiaden	203
6.15 Allgemeine Vorschrift 12 zur Darstellung von terminalen Alkinen mittels der Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktion (AV12) ^[14]	206
6.16 Allgemeine Vorschrift 13 zur Darstellung von triethoxysilylterminierten harnstofflierten Phenothiazindiaden (AV13) ^[121]	209
6.17 Allgemeine Vorschrift 14 zur Darstellung von triethoxysilylsubstituierten Triazolinkern mittels Cu(I)-katalysierter Click-Reaktion (AV14) ^[20]	212
7 Molekülverzeichnis	215
8 Anhang	221
9 Literaturverzeichnis	253

Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung
ε	Extinktionskoeffizient
θ	Faltungswinkel
Δ	Hitze
ν	Vorschubgeschwindigkeit
$\Delta\tilde{\nu}$	Stokes–Verschiebung
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
a.u.	beliebige Einheit (engl. <i>arbitrary unit</i>)
abs	Absorption
Acc	Akzeptor (engl. <i>acceptor</i>)
aq.	wässrige Lösung
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl
ber.	berechnet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barett-Joyner-Halenda
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
C _{14,10}	Schematische Abkürzung des als Schwalbenschwanz bezeichneten 2-Decyltetradec-1-yl-Substituenten
C ₁₆ TMABr	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
Cu	Kupfer
CuAAC	Kupfer(I)-katalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition
CV	Cycllovoltammetrie/Cyclovoltammogramm
d	Tag (Einheit), Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
DBTL	Dibutylzinndilaurat
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>distorsionless enhancement by polarisation transfer</i> (NMR-Experiment)

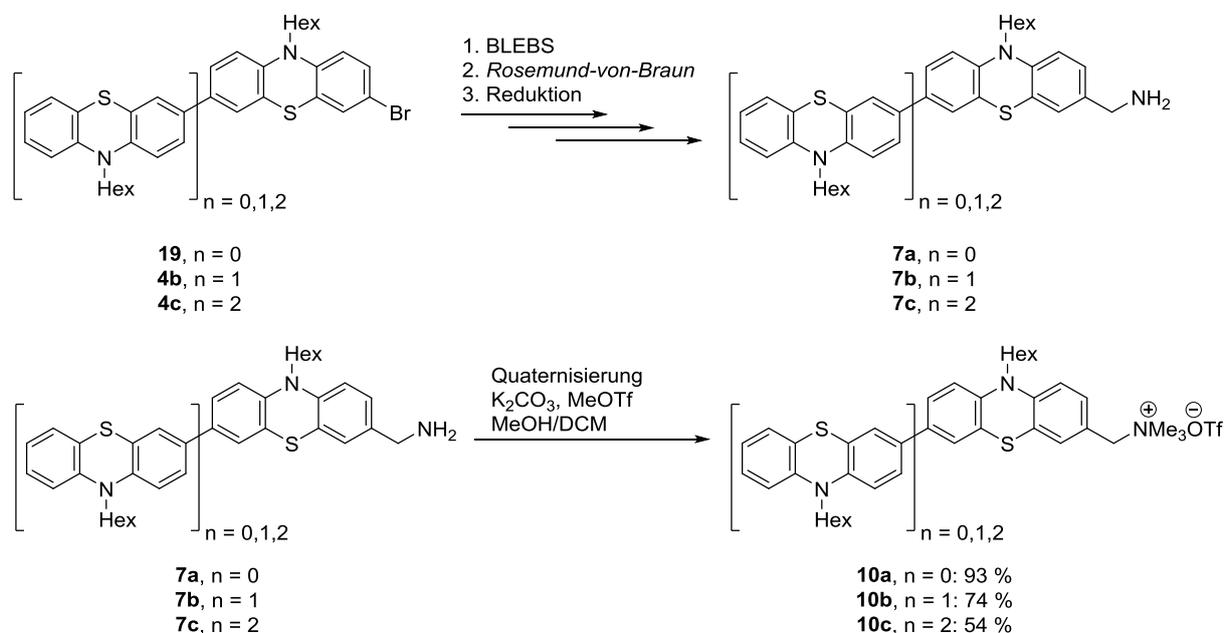
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Do	Donor
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
<i>E</i>	Potential, Energie
E_0	Standardelektrodenpotential
$E^{+0/+1}$	erstes Oxidationspotential
$E^{+1/+2}$	zweites Oxidationspotential
$E^{+2/+3}$	drittes Oxidationspotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisation
em	Emission
eq.	<i>equivalent(s)</i>
EtOH	Ethanol
ESI	Elektronensprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium-Ion
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
Het	Hetero
Hex	Hexylrest
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
Hz	Hertz
<i>I</i>	Stromstärke
IC	<i>internal conversion</i>
I_p	Spitzenstrompeak/Peakstrom
IR	Infrarot
ISC	<i>intersystem crossing</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat	Katalysator
L	Liter, Ligand
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multiplett
M	molar (1 M = 1 mol/L)
M41-S	Familie mesoporöser Silicate
MALDI-(TOF)	Matrix-unterstützte Laser Desorptions-Ionisation kombiniert mit Flugzeitanalysator
min	Minuten
MCM-41	<i>Mobile Composition of Matter Number 41</i> (hexagonale Struktur)
MCM-48	<i>Mobile Composition of Matter Number 48</i> (kubische Struktur)
MCM-50	<i>Mobile Composition of Matter Number 50</i> (lamellare Struktur)
mol%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladung
<i>n</i> -	unverzweigtes Alkan bzw. unverzweigter Alkylrest (Präfix)
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
Pd	Palladium
pH	pH-Wert (Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung)
pin	Pinakolyl
PMO	Periodisch Mesoporöse Organosilica
ppm	<i>parts per million</i>
<i>q</i>	Quartett
quat.	quartär
R	Rest
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S ₀	Grundzustand (Singulett)
S ₁	erster angeregter Zustand (Singulett)
Sh	Schulter (engl. <i>shoulder</i>)

Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
<i>t</i>	Zeit
<i>T</i>	Temperatur
T ₃ P [®]	Propylphosphonsäureanhydrid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
^t Bu	tertiäre Butylgruppe
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TLCT	echter Flüssigkristall-Templat (<i>true liquid crystal templating</i>)
TMS	Trimethylsilyl (Schutzgruppe)
<i>U</i>	Spannung
Upm	Umdrehungen pro Minute
UV	ultraviolett
V	Volt
vgl.	vergleiche
Vis	visuelles Licht, sichtbares Licht (engl. <i>visible light</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie

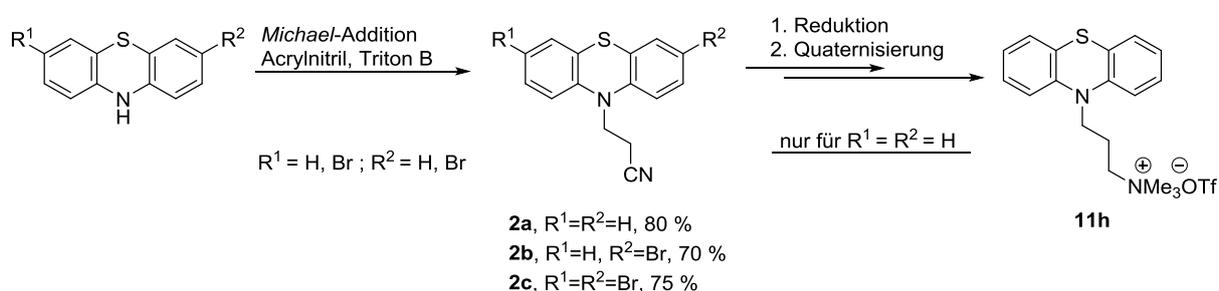
1 Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit ist es gelungen, unterschiedliche Präkursormoleküle für die ionische bzw. kovalente Anbindung zum Aufbau von neuartigen mesoporösen, organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf Silicabasis darzustellen. Für die Inkorporation in mesoporöse Kanäle durch Ionenaustausch konnten verschiedene kationisch funktionalisierte (Oligo)Phenothiazine **10** und **11** hergestellt werden. Hierbei erfolgte die Funktionalisierung entweder terminal an einer Seitenkette in 3-Position (terminale Funktionalisierung) oder an einer *N*-substituierten Seitenkette (zentrale Funktionalisierung). Bezüglich der terminalen Funktionalisierung konnten die drei Zielverbindungen **10a-c** erhalten werden. Als Vorläufersubstanzen wurden die analogen Aminoderivate **7a-c** eingesetzt. Ausgehend vom *N*-Hexyl-3-brom-10*H*-phenothiazin (**19**) konnten über die Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-*Suzuki*-Kupplung (BLEBS) die korrespondierende Phenothiazindiade **4b** und -triade **4c** erhalten werden, welche anschließend über eine *Rosemund-von-Braun*-Reaktionen zu den entsprechenden Nitril-funktionalisierten Derivaten **6a-c** umgesetzt werden konnten (Schema 1). In einer anschließenden Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurden so die gewünschten aminoalkylsubstituierten Phenothiazinderivate **7a-c** erhalten. Diese konnten mit Methyltriflat im finalen Reaktionsschritt unter basischen Bedingungen in moderaten bis guten Ausbeuten zu den quartären Ammoniumsalzen **10a-c** umgesetzt werden.



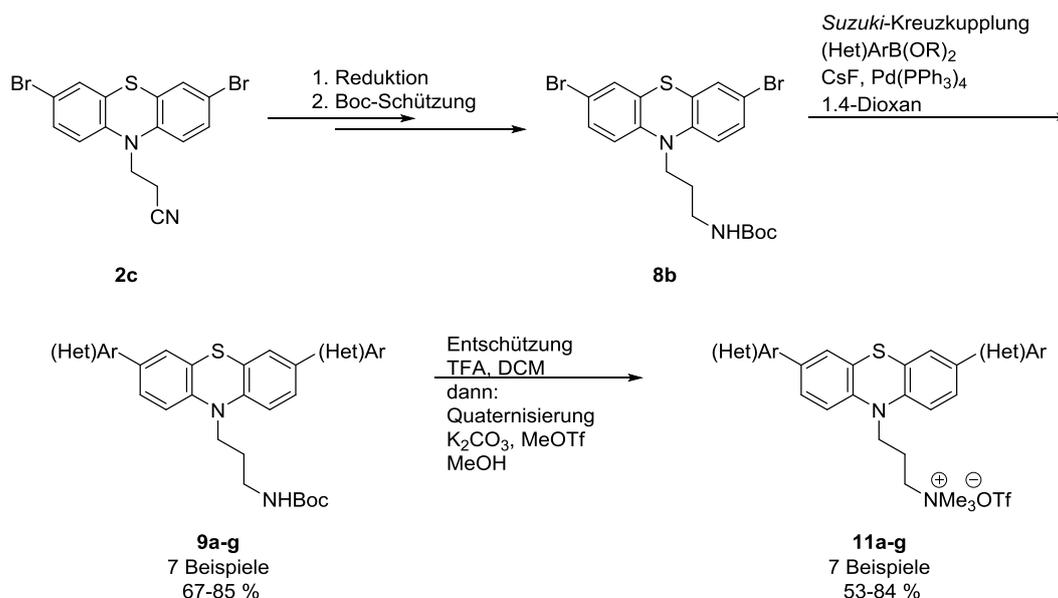
Schema 1: Synthese der aminoalkylsubstituierten Vorläufermoleküle **7** und daraus die der terminal funktionalisierten, ammoniumalkylsubstituierten Analoga **10**.

Zudem erfolgte eine zentrale Funktionalisierung des Phenothiazins, bei der die quartäre Ammoniumfunktionalität über eine Aminopropylkette an das Stickstoffatom des Phenothiazins eingeführt wurde. Als Ausgangsstufen für die Synthese der zentral ammoniumalkylsubstituierten Phenothiazinderivate **11a-g** dienten die entsprechenden Boc-geschützten Aminvorläufer **9a-g**. Deren Synthese erfolgte mit der Verbindung **2c** als Startmaterial. Die Verbindungen **2a-c** wurden als Vorläufer der Zielverbindungen **11a-h** und **13a** benötigt. Zur Synthese der Verbindungen **2a-c** wurden verschieden substituierte Phenothiazine in einer *Michael*-Additionsreaktion mit Acrylnitril umgesetzt und konnten in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 2). Die Zielverbindung **11h** konnte durch eine Reduktion der Nitrilfunktionalität, ausgehend von **2a** und einer nachfolgenden Quaternisierung desamins zum Trimethylammoniumtriflat-Salz, dargestellt werden.



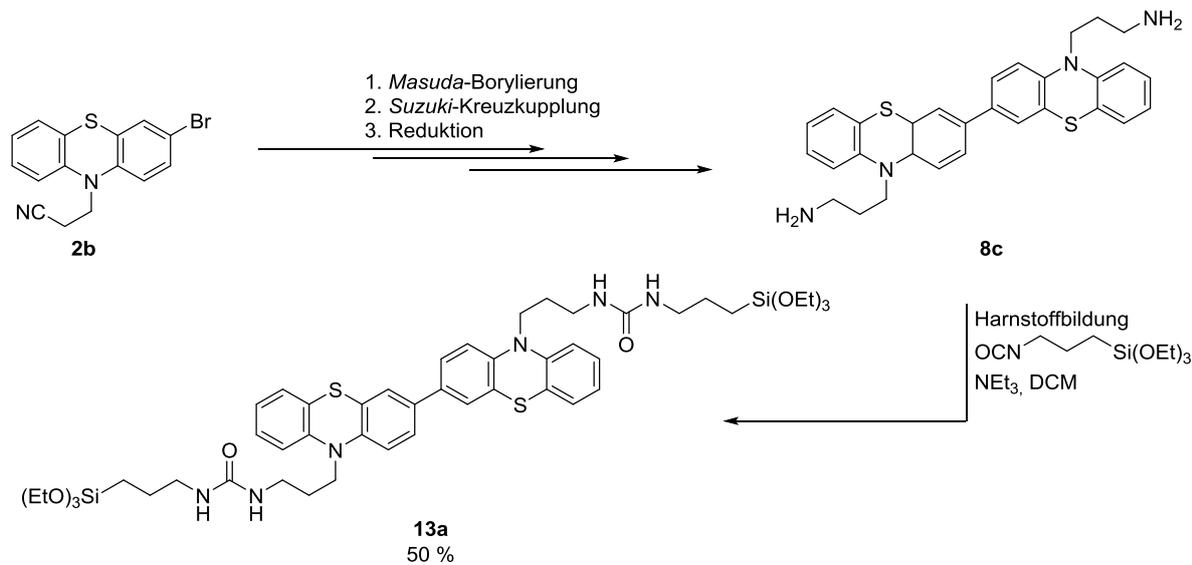
Schema 2: Eduktsynthese der Zielverbindungen **2a-c** inklusive der Synthese des einfachen ammoniumalkylsubstituierten Phenothiazins **11h**.

Die Verbindung **2c** wurde ebenfalls zum entsprechenden primären Amin **8b** reduziert und anschließend in einer Reaktion mit Boc-Anhydrid zum Boc-geschützten Amin **18** umfunktionalisiert. Für die elektronische Feinmodulation der Phenothiazine konnten über eine doppelte *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion konjugierte (Hetero)Arylsubstituenten an die 3- und 7-Position des Phenothiazinderivates **18** eingeführt werden. Mit Hilfe dieser Reaktion wurden 7 Beispiele **9a-g** in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert. Im finalen Schritt wurden die Derivate **18** mit Trifluoressigsäure entschützt und anschließend unter basischen Bedingungen mit Methyltriflat in Methanol zu den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen **11** umgesetzt (Schema 3).



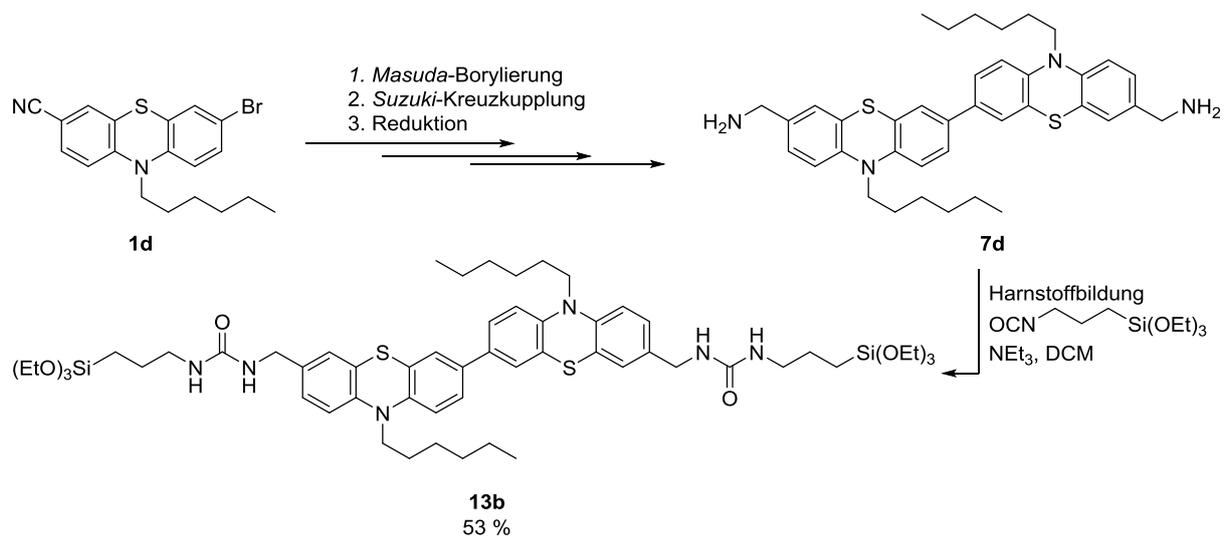
Schema 3: Synthese der zentral ammoniumalkyl-funktionalisierten Phenothiazine **11a-g** mit konjugierten (Hetero)Arylsubstituenten an der 3- und 7-Position zur elektrochemischen Feinmodulation des Phenothiazins **8b**.

Zudem konnten mehrfach triethoxysilylterminierte Phenothiazindiaden hergestellt werden, welche f\u00fcr die Darstellung von PMOs Verwendung finden sollten. Diesbezuglich konnten zum einen die Diaden **13a-b** synthetisiert werden, welche zwei terminale Triethoxysilyleinheiten aufweisen und die Elektrophoreinheiten \u00fcber die 3-Position konjugiert miteinander verkn\u00fcft vorliegen, und zum anderen die Diaden **14a-b**, die sich durch eine vierfache Funktionalisierung auszeichnen. Die Elektrophoreinheiten wurden in diesem Fall \u00fcber die Stickstofffunktionalit\u00e4t miteinander verkn\u00fcft. Bei den Verbindungen **13a-b** erfolgte die Funktionalisierung der Diade zum einen zentral \u00fcber die Stickstoffatome der Heterocyclen (vgl. Schema 4) und zum anderen terminal \u00fcber die anellierte Phenylringe (vgl. Schema 5). Bei der zentral funktionalisierten Diade **13a** wurde ausgehend von Cyanoethyl-substituierten 3-Brom-10*H*-phenothiazin **2b** \u00fcber eine *Masuda-Borylierung* mit anschließender *Suzuki-Kupplung* zun\u00e4chst das entsprechende Dimer **6a** synthetisiert. \u00dcber eine Reduktionsreaktion wurde das Bis(cyanoalkyl)diphenothiazin **6a** zum Bis(aminoalkyl)diphenothiazin **8c** umgesetzt. In einer finalen Reaktion mit 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat konnte dann die harnstoffligierte Zielverbindung **13a** in einer moderaten Ausbeute von 50 % erhalten werden.



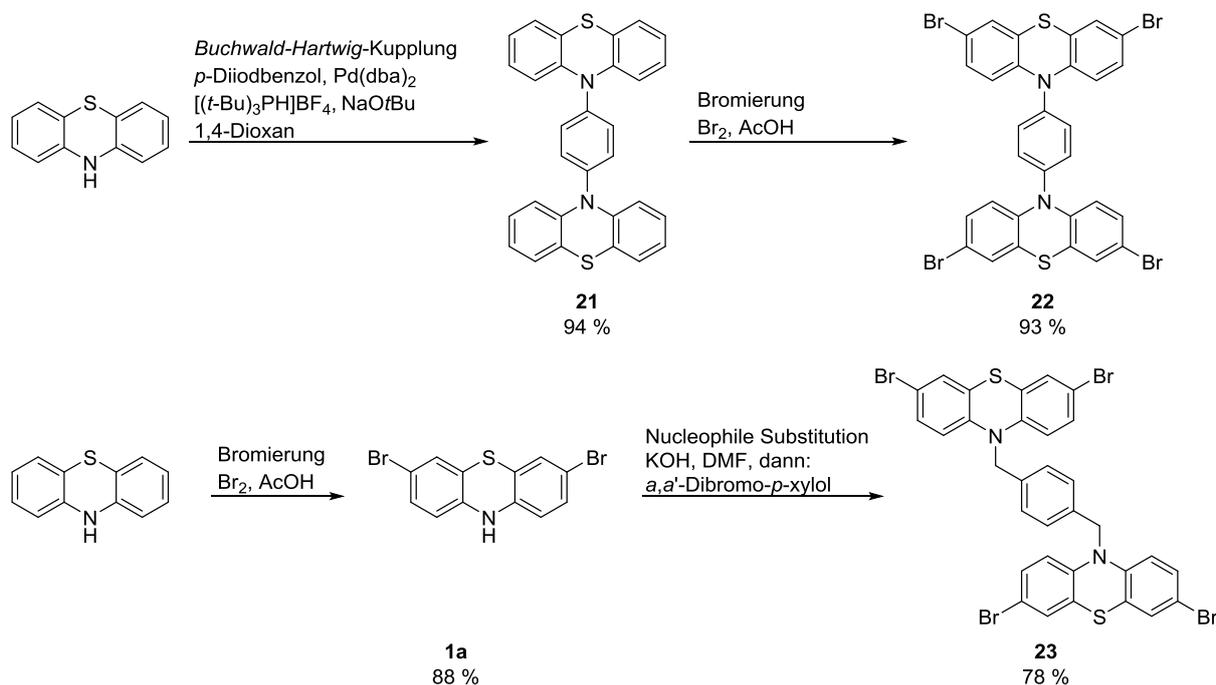
Schema 4: Synthese der zentral funktionalisierten harnstoffligierten Phenothiazindiade **13a** ausgehend vom cyanoethylsubstituierten Bromphenothiazin **2b**.

Die Ausgangsverbindung für die terminal funktionalisierte Diade **13b** stellte das 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (**1d**) dar, welches in einer dreistufigen Reaktion aus Masuda-Borylierung, Suzuki-Kreuzkupplung und einer sich anschließenden Reduktion der Nitrilfunktionalitäten zur entsprechenden aminfunktionalisierten Diade **7d** umgesetzt werden konnte (Schema 5). Über eine Reaktion mit 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat konnte die harnstoffligierte Zielverbindung **13b** in einer moderaten Ausbeute von 53 % erhalten werden.



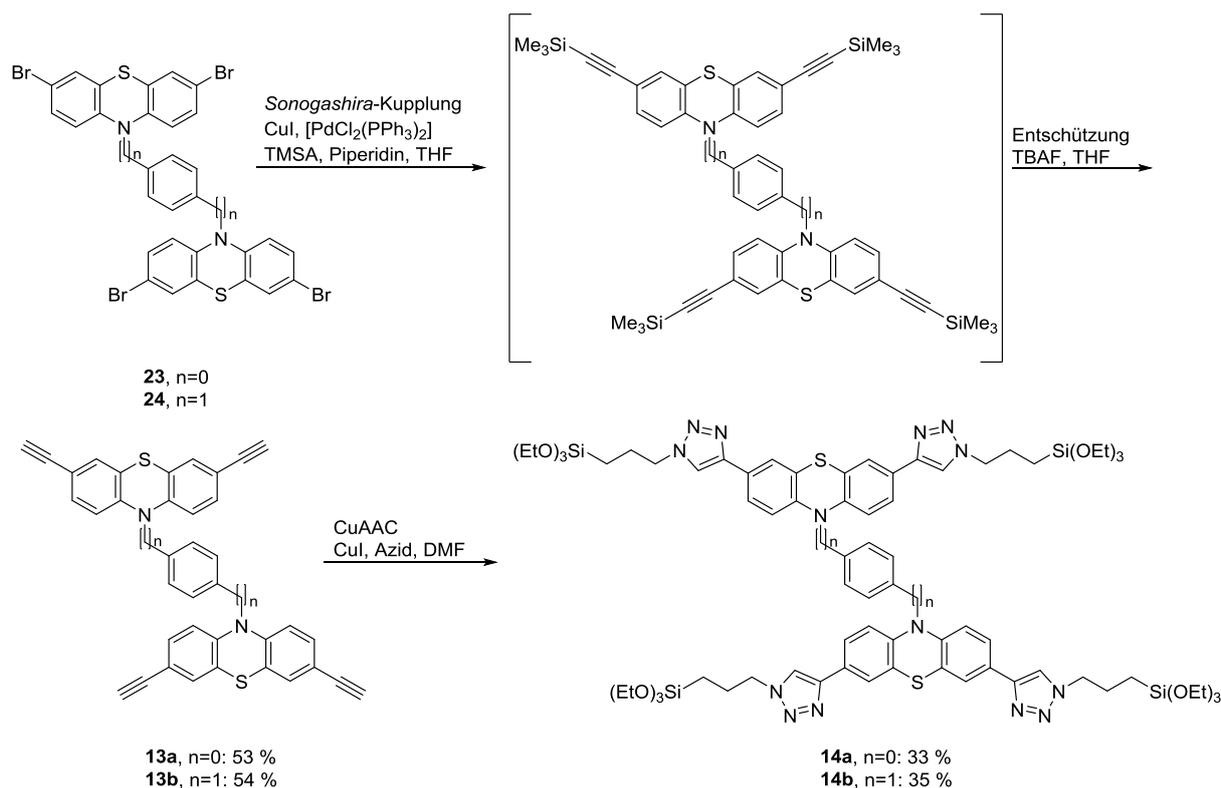
Schema 5: Synthese der terminal funktionalisierten, harnstoffligierten Phenothiazindiade **13b** ausgehend vom hexylierten Brom-cyano-phenothiazin **1d**.

Bei den vierfach triethoxysilylterminierten Derivaten **14a-b** kann zwischen einer konjugiert und einer nicht-konjugiert verknüpften Diade **14a** und **14b** unterschieden werden (vgl. Schema 7). Die Verknüpfung der beiden Elektrophoreinheiten erfolgte nicht wie in den Schemata 4 und 5 gezeigt über die anellierten Phenylringe des Phenothiazins, sondern über das Stickstoffatom des Heterocyclus. Über eine *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit *para*-Diiodbenzol und anschließender Tetrabromierung mit elementarem Brom konnte die konjugiert verknüpfte Diade **23** erhalten werden. Beim nicht-konjugiert verknüpften Derivat **14b** konnte das Edukt **24** über eine Substitutionsreaktion mit α,α' -Dibrom-*para*-xylolester am zweifach bromierten Phenothiazin **1a** erhalten werden (Schema 6).



Schema 6: Synthese der tetrahalogenierten, konjugiert und nicht-konjugiert verknüpften Phenothiazindiaden **22** und **23**.

Über eine vierfache *Sonogashira*-Kreuzkupplung und anschließender Entschützungsreaktion mit TBAF konnten die beiden vierfach alkinyl-substituierten Phenothiazindiaden **12a** und **12b** erhalten werden. Mittels einer Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloadditionsreaktion wurden diese Alkine **12** zu den entsprechenden tetrakis(triazolyl)substituierten triethoxysilylterminierten Derivaten **14a** und **14b** umgesetzt (Schema 7).

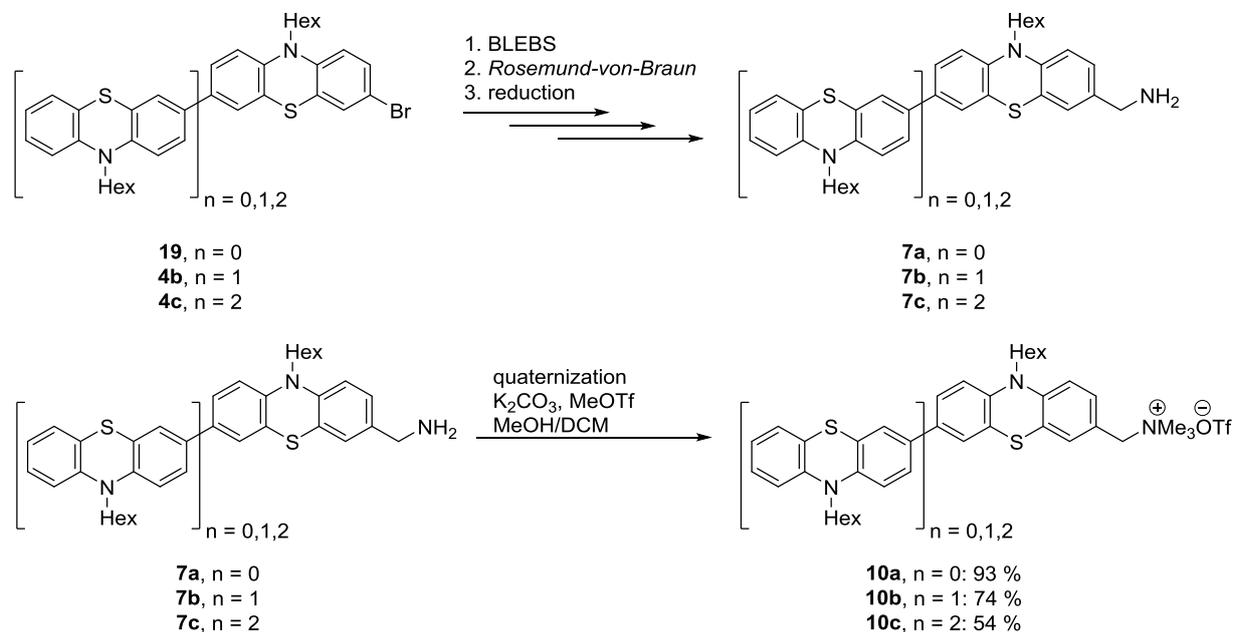


Schema 7: Synthese der tetrakis(triazolyl)substituierten, triethoxysilylterminierten Phenothiazindiaden **14a** und **14b**.

Alle neu dargestellten Verbindungen wurden dabei in ihren elektronischen Eigenschaften mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie umfassend untersucht. Einige der vorgestellten funktionalisierten (Oligo)Phenothiazine wurden in einer Zusammenarbeit im Rahmen des DFG Projekts TH550/20-1 durch M. Sc. *B. Schaeffgen* aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. *W. Thiel* an der Technischen Universität Kaiserslautern in mesoporöse Silicamaterialien eingebracht. Die Immobilisierung an SO₃H-BTEB-PMOs erfolgte durch den Einsatz von vier Präkursoren unter Ionenaustausch.^[5] Es konnten neue, hexagonal strukturierte, redoxaktive Hybridmaterialien mit spezifischen Oberflächen von 500 m²/g bis 688 m²/g erhalten werden. Dabei wurden Beladungen von 167 - 243 μmol/g erzielt. Unter Lichtexposition konnten stabile Radikalkationen erzeugt werden. Zwei weitere, sterisch anspruchsvollere Derivate wurden aufgrund ihrer Größe an BTEB-Nanopartikel immobilisiert, wobei eine maximale Beladung von 394 μmol/g erreicht wurde. Zudem wurden zwei weitere, triethoxysilylterminierte Derivate ebenfalls an BTEB-Nanopartikel gepfropft. In diesem Fall wurden Radikalkationen chemisch durch die Behandlung mit dem Einelektronenoxidationsmittel NOBF₄ erzeugt. Die erhaltenen, neuartigen anorganisch-organischen Hybridmaterialien wurden mittels Elementaranalyse, Festkörper ¹³C-CP-MAS-NMR, XRD, N₂-Physiosorptionsmessungen, Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektroskopie, Festkörper CV sowie REM-Aufnahmen analysiert.

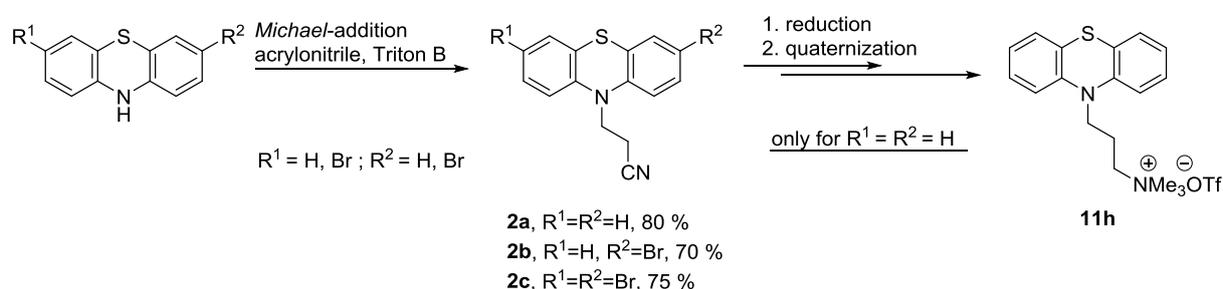
2 Abstract

The presented thesis deals with the synthesis of different precursor molecules for the ionic and covalent attachment on mesoporous silicaphases to build up new organic-inorganic hybrid materials. Various cationically functionalized (oligo)phenothiazines **11a-c** and **12** have been prepared for the incorporation into mesoporous channels by ion exchange. The functionalization was carried out either terminally on a side chain in the 3-position of the phenothiazine (terminal functionalization) or on an *N*-located side chain of the phenothiazine (central functionalization). Regarding the terminal functionalization, the three target compounds **11a-c** could be obtained. The analogue amine derivatives **7a-c** were used as precursor molecules. Starting from the *N*-hexyl-3-bromo-10*H*-phenothiazine (**19**), the corresponding phenothiazine dyad **4b** and -triad **4c** could be obtained via bromine-lithium-exchange-borylation-*Suzuki*-coupling-sequence (BLEBS). These were subsequently transformed to the corresponding nitrile-functionalized derivatives **6a-c** via a *Rosemund-von-Braun*-reaction (Schem). The aminoalkyl-substituted phenothiazine derivatives **7a-c** were obtained in a consequent reduction reaction with lithiumaluminiumhydride. In the final reaction with methyl triflate under basic conditions, these amine derivatives **7a-c** could be converted to the quaternary ammonium salts **10a-c** in moderate to good yields.



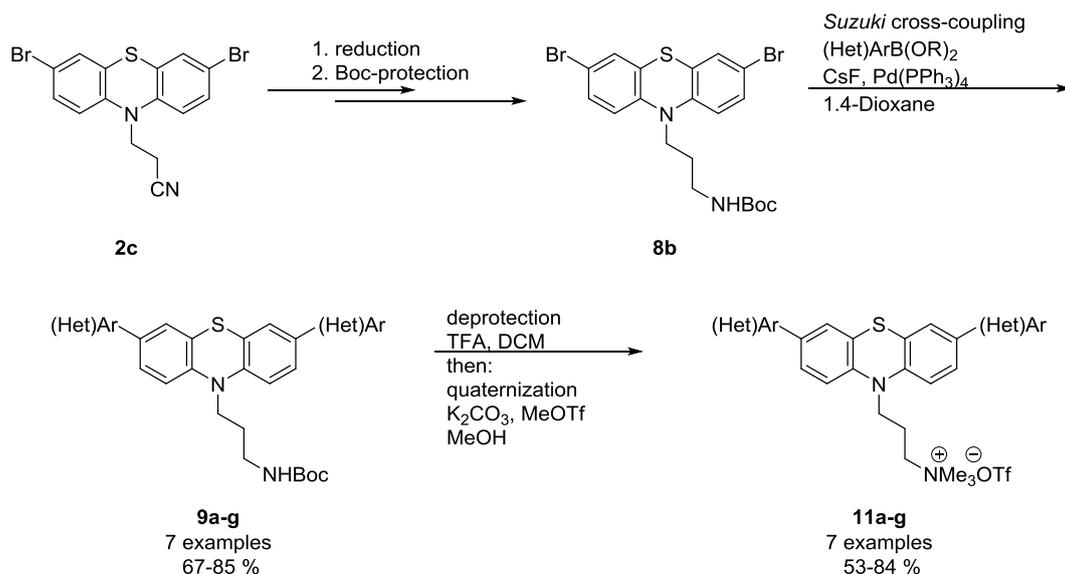
Scheme 8: Synthesis of the aminoalkyl-substituted precursor molecules **7a-c** and the analogous terminally functionalized ammoniumalkyl-substituted (oligo)phenothiazines **10a-c**.

In addition, a central functionalization of the phenothiazine was carried out, in which the quaternary ammonium functionality was introduced via an aminopropyl chain at the nitrogen atom of the phenothiazine. The corresponding Boc-protected amine precursors **9a-g** served as the starting stage for the synthesis of the centrally ammoniumalkyl-substituted phenothiazine derivatives **11a-g**. They were synthesized using compound **2c** as the starting material. The compounds **2a-c** were required as precursor molecules for the target compounds **11a-h** and **13a**. To synthesize compounds **2a-c**, variously substituted phenothiazines were reacted in a *Michael*-addition with acrylonitrile to get the cyanoethylsubstituted derivatives in good yields (Scheme 12). The target compound **11h** could be obtained by a reduction of the nitrile functionality starting from **2a** and a subsequent quaternization of the amine to the trimethylammonium triflate salt.



Scheme 9: Starting material synthesis of the compounds **2a-c** including the synthesis of the simple ammonium alkyl-substituted phenothiazine **11h**.

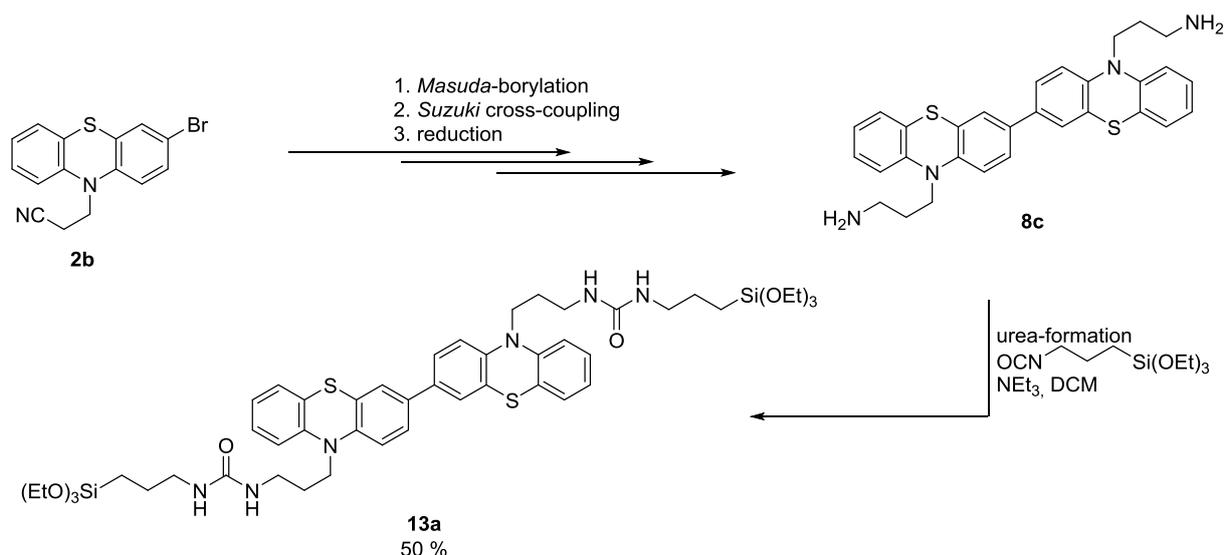
Compound **2c** was also reduced to the corresponding primary amine **8b** and then converted to Boc-protected amine **18** by reaction with Boc-anhydride. For the electronic fine tuning of the phenothiazines, conjugated (hetero)arylsubstituents were introduced at the 3- and 7-position of the phenothiazine derivative **18** via twofold *Suzuki* cross coupling reaction. With the help of this reaction 7 examples **9a-g** could be synthesized in good to very good yields. In the final step, the derivatives **9a-g** were deprotected with trifluoroacetic acid and then converted into the corresponding quaternary ammonium salts **11a-g** under basic conditions with methyl trifluoromethanesulfonate in methanol (Scheme 10).



Scheme 10: Synthesis of the centrally ammoniumalkyl-functionalized phenothiazines **11a-g** with conjugated (hetero)aryl substituents at the 3- and 7-position for the electronic fine modulation of the phenothiazine **8b**.

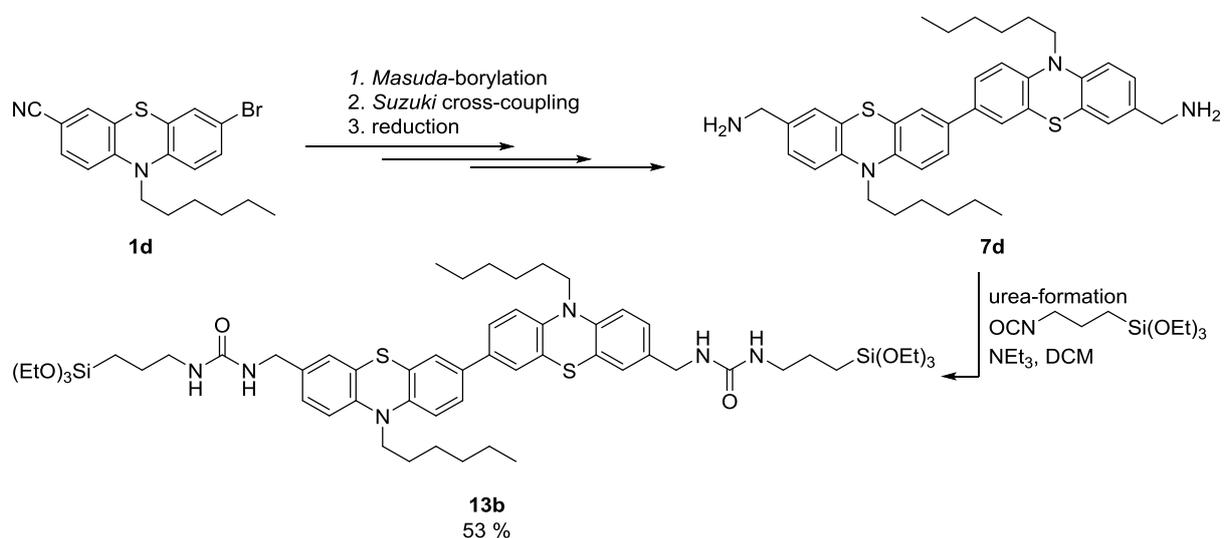
In addition, multiple triethoxysilyl-terminated phenothiazine dyads could be synthesized, which should be used for the preparation of PMOs. In this regard, the dyads **13a-b** could be synthesized, which have two terminal triethoxysilyl units. The electrophore units are conjugated via the 3-position. Furthermore, the dyads **14a-b** were synthesized and stand out due to their fourfold triethoxysilyl-functionalization. In this case, the electrophore units were linked to one another via the nitrogen functionality.

Concerning the dyads **13a-b**, the functionalization was carried out centrally at the nitrogen atoms of the heterocycles (Scheme 11) and terminally at the side chains of the anellated benzene rings (Scheme 12). The centrally functionalized dyad **13a** was built up starting from the cyanoethyl-substituted 3-bromo-10*H*-phenothiazine **2b** following a reaction sequence of *Masuda*-borylation and *Suzuki* cross coupling. The bis(cyanoalkyl)diphenothiazine **6b** was then converted into the bis(aminoalkyl)diphenothiazine **8c** via reduction. In a final reaction with 3-(triethoxysilyl)propylisocyanate, the urea-ligated target compound **13a** could be obtained in a moderate yield of 50%.



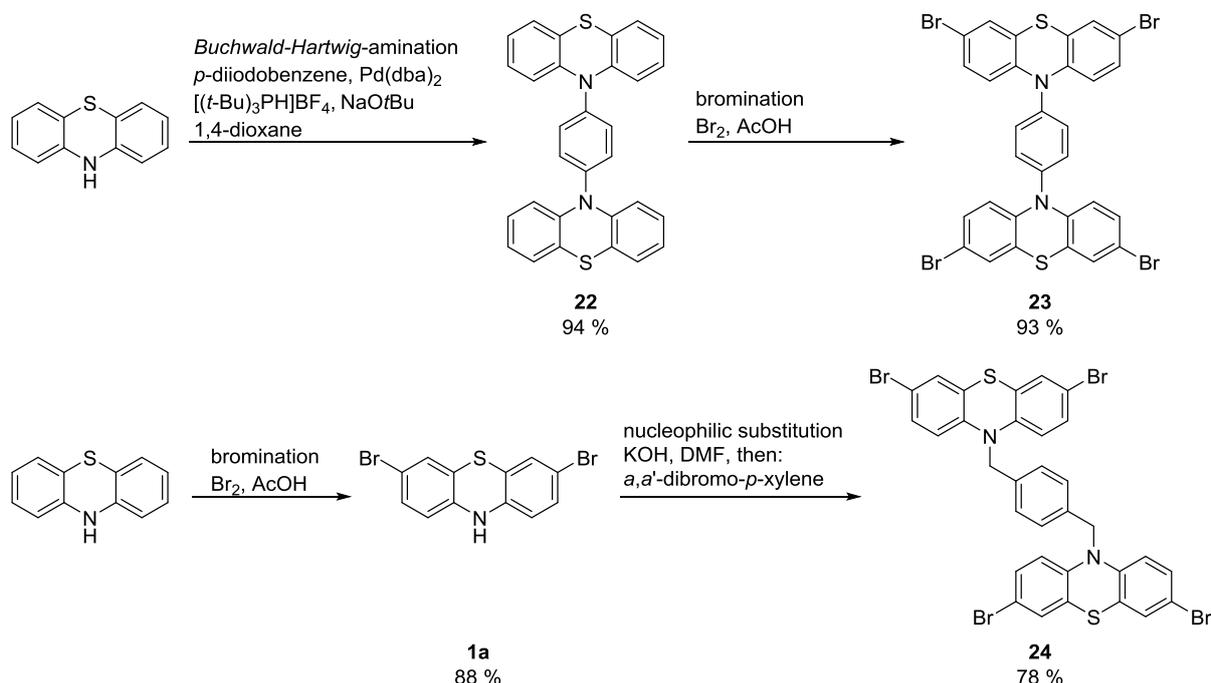
Scheme 11: Synthesis of the centrally functionalized urea-ligated phenothiazine dyad **13a** starting from cyanoethylsubstituted bromophenothiazine **2b**.

The starting material for the terminally functionalized dyad **13b** was 7-bromo-10-hexyl-10H-phenothiazine-3-carbonitrile (**1d**). It was built up in a three-step reaction of *Masuda*-borylation, *Suzuki*-cross-coupling and a subsequent reduction of the nitrile functionalities. This diamine-functionalized dyad **7d** was transformed to the urea-ligated target compound **13b** by the addition of 3-(triethoxysilyl)propylisocyanate and could be obtained in a moderate yield of 53 %.



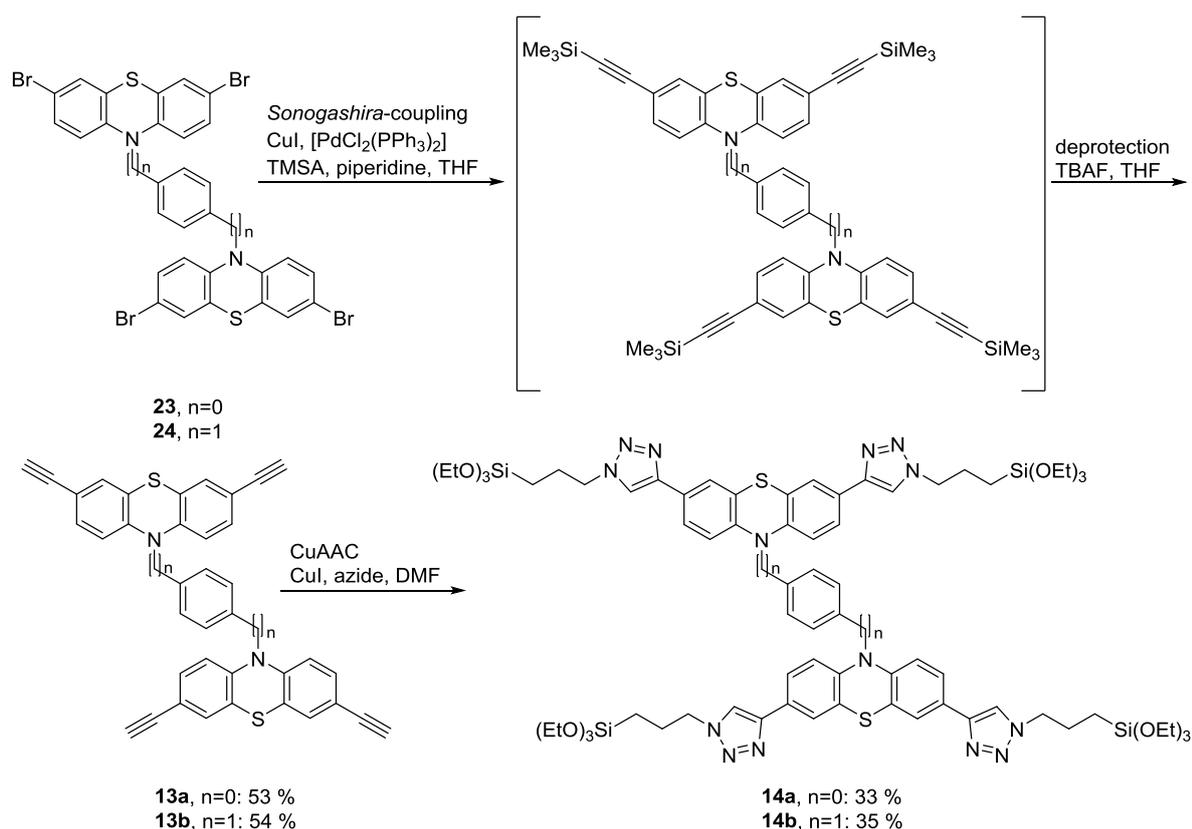
Scheme 12: Synthesis of the terminally functionalized urea-ligated phenothiazine dyad **13b**, starting from the hexylated phenothiazine derivative **1d**.

Concerning to the fourfold triethoxysilyl-terminated derivatives **14a** and **14b**, a distinction can be made between a conjugated and a non-conjugated linked dyad **14a** and **14b** (Scheme 14). The two electrophore units were not linked via the fused benzene rings of the phenothiazine as shown in Scheme 11 and Scheme 12, but via the nitrogen atom of the heterocycle. The conjugated linked dyad **23** could be obtained by *Buchwald-Hartwig*-amination with *para*-diiodobenzene and subsequent tetrabromination with elemental bromine. In the case of the non-conjugated linked derivative **14b** the starting material **24** could be obtained via a substitution reaction with α,α' -dibromo-*para*-xylene on the dibrominated phenothiazine **1a**.



Scheme 13: Synthesis of the tetrahalogenated conjugated and non-conjugated linked phenothiazine dyads **23** and **24**.

A fourfold *Sonogashira*-cross-coupling reaction and subsequent deprotection reaction with TBAF enabled the synthesis of the two fourfold alkynyl-substituted phenothiazine dyads **12a** and **12b**. Using a copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction, these alkynes **12a** and **12b** were converted to the corresponding tetrakis(triazolyl)substituted triethoxysilyl-terminated derivatives **14a** and **14b**.



Scheme 14: Synthesis of tetrakis(triazolyl)substituted triethoxysilyl-terminated phenothiazine dyads **14a** and **14b**.

All newly presented compounds were extensively examined in their electronic properties by means of UV/Vis- and fluorescence spectroscopy as well as cyclic voltammetry. Some of the functionalized (oligo)phenothiazines presented were introduced into mesoporous silica materials. This was achieved in a collaboration within the DFG project TH550 / 20-1 by M. Sc. *B. Schaeffgen* from the group of Prof. *Dr. W. Thiel* at the Technical University of Kaiserslautern. The immobilization on SO_3H -BTEB-PMOs was carried out by using four different precursors by ion exchange.^[5] New hexagonally structured, redox-active hybrid materials with specific surface areas between $500 \text{ m}^2/\text{g}$ and $688 \text{ m}^2/\text{g}$ could be obtained. Hereby, loads of $167\text{--}243 \text{ }\mu\text{mol/g}$ were achieved. Stable radical cations could be generated under light exposure. Due to their size, two other more sterically demanding derivatives were immobilized on BTEB nanoparticles, where a maximum loading of $394 \text{ }\mu\text{mol/g}$ was achieved. In addition, two other triethoxysilyl-terminated derivatives were also grafted onto BTEB nanoparticles. In this case, radical cations were generated chemically by treatment with the one-electron oxidizer NOBF_4 . The novel, inorganic-organic hybrid materials obtained were analyzed by elemental analysis, solid-state ^{13}C -CP-MAS-NMR, XRD, N_2 -physiosorption measurements, solid-state UV/Vis- and ESR-spectroscopy, solid-state CV and SEM images.

3 Einleitung und Aufgabenstellung

3.1 Einleitung

Poröse Materialien begegnen uns in vielen Bereichen des täglichen Lebens. Sowohl bei Schaumstoffen zur Wärme- und Schallisolierung als auch bei Silicagelen, die in kleinen Papierbeuteln unter anderem vielen elektronischen Produkten als Trocknungsmittel beigelegt werden, handelt es sich um poröse Materialien. Neben zahlreichen weiteren Beispielen wie Schwämmen, Steinen, Styropor oder aber auch nur dem einfachen Kaffeefilter, der jeden Morgen in Milliarden von Haushalten Anwendung findet, kommt es so unbewusst zu einer enormen Vereinfachung bei der Bewältigung des alltäglichen Lebens.

„So vielfältig wie die Porengrößen sind, so vielfältig sind die Eigenschaften und Anwendungsbereiche poröser Materialien.“^[1]

Chemisch betrachtet erfolgt die Verknüpfung der einzelnen Atome in solchen Materialien unter der Entstehung von Hohlräumen und Kanälen auf atomarer Ebene.^[2] Nach der IUPAC-Definition erfolgt die Klassifizierung poröser Materialien hauptsächlich über ihre Porengröße, wonach mikroporöse Materialien über Porendurchmesser verfügen, die kleiner als 2 nm sind, mesoporöse über solche zwischen 2 und 50 nm und makroporöse Materialien Porendurchmesser größer als 50 nm besitzen.^[3] Unter den jeweiligen Klassen kann dann eine weitere Unterteilung unternommen werden bezüglich der Porenradienverteilung, welche eng oder breit ausfallen kann, und der Anordnung der Poren zueinander, welche geordnet oder ungeordnet sein kann.^[1] Die Porengrößen der mesoporösen Materialien befinden sich dabei in der Größenordnung organischer Moleküle.

Seit der Entdeckung der M41S-Familie, welche die bekanntesten Vertreter der mesoporösen Materialien darstellt, war neben dem breiten Areal der mikroporösen Materialien die gezielte Synthese von geordneten porösen Materialien mit größeren Poren zugänglich. 1992 erfolgte durch die *Firma Mobil Oil* die erste Synthese von strukturierten, mesoporösen Silicaphasen.^[4] Hierbei handelt es sich um, in der Gegenwart von Templatmolekülen durch Kondensation von Kieselsäurevorstufen (meist TEOS) hergestellte Silicaphasen, mit regelmäßig angeordneten Poren und einer relativ engen Porenradienverteilung. Dabei können sowohl langkettig-substituierte Ammoniumsalze als auch Polymere, aber auch andere organische Moleküle als Templatmoleküle eingesetzt werden. Mesoporöse Silicaphasen zeichnen sich durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche, eine enge Porenradienverteilung mit maßschneidbaren, variabel anpassbaren und vor allem geordneten Porengrößen sowie einem Poreninnenraum in der Größenordnung von organischen Molekülen aus. Die aus Siliciumdioxid bestehenden Porenwände weisen dabei

keine kristalline Ordnung auf, besitzen allerdings hohe Stabilitäten gegenüber Temperatur sowie kinetischen und chemischen Einflüssen und eine niedrige Wärmeleitfähigkeit sowie einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.^[5]

Eine Aussicht auf die Herstellung von neuartigen Materialien schafft dabei der Einbau von organischen Molekülen in strukturierte, anorganische Wirtsstrukturen. Die Modifikation kann dabei mittels adsorptiver oder kovalenter Anbindung der Präkursormoleküle erfolgen. Periodisch strukturierte, organisch funktionalisierte Organosilicate mit poröser Struktur vereinen dabei die vorteilhaften Merkmale der einzelnen Komponenten und haben sich in den vergangenen Jahrzehnten als besonders vielseitige Materialien mit interessanten physikalischen und chemischen Eigenschaften erwiesen. Neben den bisher bekannten Hauptanwendungsgebieten im Bereich der Katalyse, des Wirkstofftransports und der Gasadsorption wurden verschiedene Hybridmaterialien auch auf dem Gebiet der molekularen Elektronik bezüglich ihrer Photolumineszenz-, Energiekonversions- sowie Halbleitereigenschaften untersucht.^[6,7,8]

Der Bedarf an immer kleiner werdenden Bauteilen- und elementen ist in der heutigen Technologie immer größer geworden. Zudem wird nach neuen Wegen und Mitteln für höhere Effizienzen der Systeme, neuen Funktionen und besseren Materialeigenschaften gesucht.^[9] Von besonderem Interesse ist dabei die Suche nach neuartigen Leitermaterialien sowie Materialien, die multidimensionale Aufgaben auf molekularer Ebene erledigen können. Hier ist insbesondere elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene ein wesentlicher Bestandteil und Voraussetzung dieser Funktionsmaterialien.

Für die Inkorporation in anorganische Wirtsstrukturen, wie in mesoporöse Silicaphasen, stellt die Wahl der molekularen, organischen Komponenten eine prägende Bedeutung dar. Vorteilhaft ist es daher ein Präkursor-Molekül mit breitem Eigenschaftsprofil zu verwenden. Unter den elektronenreichen, heterocyclischen π -Elektronensystemen ist dabei die Stoffklasse der Phenothiazine von besonderem Interesse. Beim 10*H*-Phenothiazin handelt es sich um einen elektronenreichen, tricyclischen Heterocyclus, der zur Unterklasse der Thiazine gehört und einen dibenzoanellierten Thiazinring beschreibt. Es besitzt ein niedrig liegendes Oxidationspotential, geht reversibel Oxidationen ein und bildet dabei stabile, intensiv farbige Radikalkationen. Methylenblau stellt dabei den bekanntesten Vertreter dieser Stoffklasse dar.

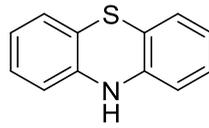


Abbildung 1: 10H-Phenothiazin.

In den vergangenen Jahren konnte in der Arbeitsgruppe um *Prof. Müller* die Synthese zahlreicher, monodisperser linearer sowie cyclischer Phenothiazinderivate realisiert werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen konnten zeigen, dass in höheren Phenothiazinen eine elektronische Kopplung stattfindet.^[10] Die 3,7-gekoppelten Phenothiazin-Diaden und -Triaden weisen zwei bzw. drei einzelne, reversible Redoxverhalten auf, welche auf die einzelnen Phenothiazin-Einheiten zurückgeführt werden können.

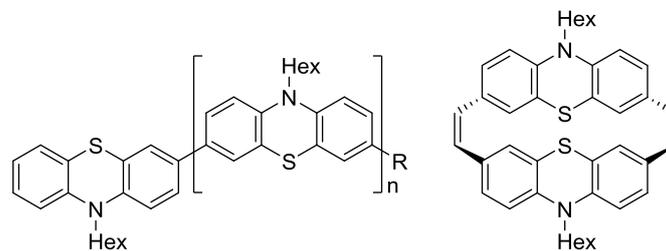
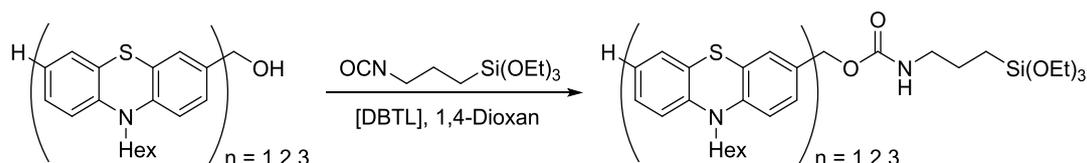


Abbildung 2: Linear und cyclisch verknüpfte Phenothiazin Diaden als organische Einheiten für den Einsatz in Lochleitermaterialien.^[11,12,13,14,15]

Neben der reversiblen Oxidierbarkeit werden diese Donorsysteme durch eine ausgeprägte Lumineszenz sowie eine große Stokes-Verschiebungen gekennzeichnet.^[16,17] Aufgrund der ausgeprägten Photoelektrochromie werden Phenothiazine als Donorkomponenten in weit ausgedehnten, mehrkernig π -konjugierten Systemen, aber auch in Oligomeren und Polymeren eingesetzt. Zudem verfügen sie über Lochtransporteigenschaften.^[18] Aufgrund der Fähigkeit gefaltete, nicht leitende Strukturen reversibel in planare, leitende zu überführen eignet es sich das Phenothiazin und dessen Derivate im Bereich der molekularen Elektronik besonders gut als funktionelle Einheit für beispielsweise Solarzellen oder organische Leuchtdioden. Das niedrige Ionisationspotential, welches durch unterschiedliche Methoden wie DFT-Rechnungen, Cyclovoltammetrie sowie die Aufnahme von Elektronenspektren belegt wurde, ist ein Indiz für ein einfaches Schalten zwischen oxidiertes und reduziertes Spezies.

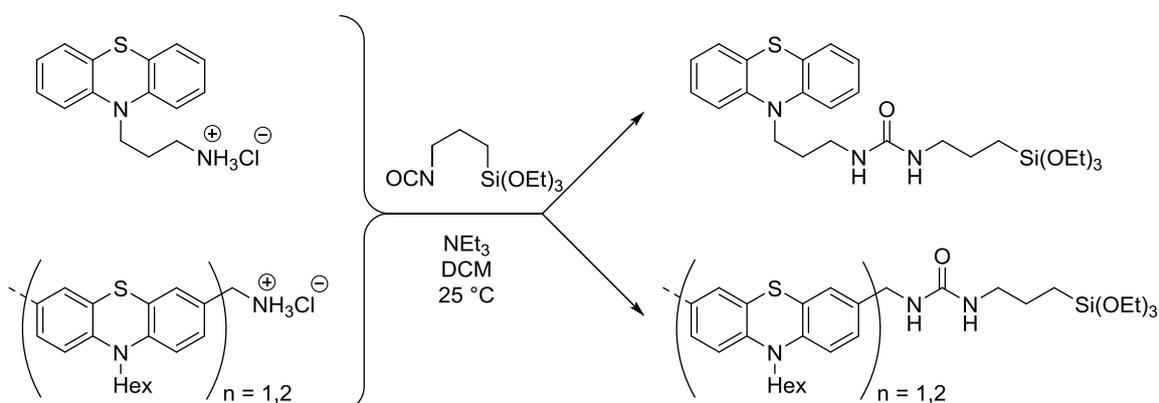
In der Arbeitsgruppe um *Prof. Müller* konnten bereits unterschiedliche Präkursoren für die Synthese von phenothiazinhaltigen Silicahybriden hergestellt werden.^[20,21] Die Bindung von Phenothiazinen an Oberflächen-Silanolgruppen durch Adsorption ist als schwach einzustufen, sodass eine irreversible Verankerung nicht möglich ist.^[19] Für die kovalente Anbindung von organischen Molekülen an anorganische Silicaphasen gibt es zum einen die

Pfropfungsmethode und zum anderen die *in-situ* Ein-Topf-Synthese. Voraussetzung für eine erfolgreiche kovalente Anbindung der organischen Einheit ist das Vorhandensein einer Trialkoxysilyleinheit. In den anfänglichen Studien wurden ausgehend von Phenothiazinalkoholen in einer Reaktion mit Triethoxysilylpropylisocyanat in quantitativen Ausbeuten die Carbamat-verbrückten Derivate erhalten (Schema 15).^[20] Aufgrund der Instabilität der Carbamateinheit während der *in-situ* Ein-Topf-Synthese durch Hydrolyse wurde später allerdings auf alternative Linker ausgewichen.

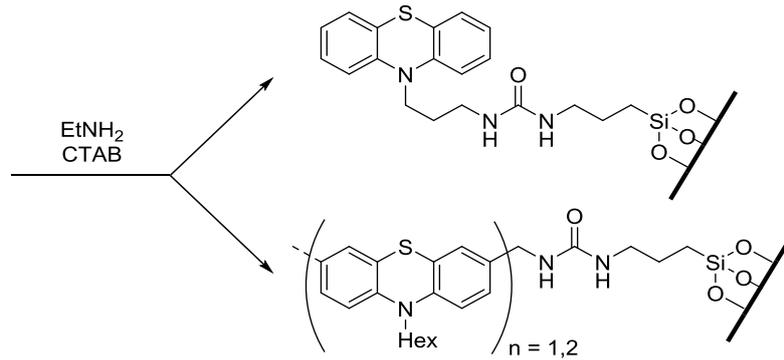


Schema 15: Carbamat-verbrückte, triethoxysilylterminierte Phenothiazinderivate für den Einsatz in der Hybridmaterialsynthese nach A. Franz.^[20,21]

Da die Carbamateinheiten im Sauren hydrolyseempfindlich waren wurden diese durch stabilere Harnstoffbrücken ersetzt. Es wurden Phenothiazine mit terminaler Amineinheit dargestellt, um so in einer Reaktion mit Triethoxysilylpropylisocyanat, zu den entsprechenden harnstoffverbrückten, triethoxysilylterminierten Derivaten zu gelangen (Schema 16).^[21,121] Der Aufbau der Harnstoffbrücke erfolgte in ausgezeichneten Ausbeuten. Verschiedene Phenothiazin-Präkursoren konnten so erfolgreich an MCM-41 kovalent angebonden werden, wodurch eine Reihe von unterschiedlichen organisch/anorganischen Hybridmaterialien mit Phenothiazingehalten um 0.6 mmol/g erhalten werden konnten (Schema 17).



Schema 16: Synthese der ersten harnstoffverbrückten, triethoxysilylterminierten Phenothiazinderivate für die Hybridmaterialsynthese.^[121]



Schema 17: Durch CTAB-gesteuerte Umsetzung einiger harnstoffverbrückter Phenothiazinderivate aus Schema 16 zu Hybridmaterialien mittels *in-situ* Ein-Topf-Synthese.^[121]

Da erste Leitfähigkeitsmessungen an den über die *in-situ* Cokondensations-Methode synthetisierten Hybriden nur geringe Leitfähigkeiten aufwiesen, wurde vermutet, dass die Ladungsübertragungskette entlang der Pore nicht geschlossen ist. Dies wiederum könnte auf eine geringe Phenothiazinkonzentration innerhalb der Pore zurückgeführt werden. Um eine relevante Immobilisierung von Phenothiazinen auf Silicaphasen zu erreichen, ist ein hoher Belegungsgrad Voraussetzung. Sowohl über die Methode der postpräparativen Funktionalisierung als auch über die der *in-situ* Ein-Topf-Synthese sind keine höheren Phenothiazin-Konzentrationen innerhalb der Pore zugänglich. Bei der postpräparativen Funktionalisierung kann es aufgrund von Diffusionsproblemen zu einer bevorzugten Reaktion der Organosilane an den Porenöffnungen kommen, wodurch es in Extremfällen zu einem Verschluss der Porenöffnungen kommt. Bei der Cokondensationsmethode kann es je nach Größe, Struktur und dem sterischen Anspruch der organischen Einheit auch zur Bildung von lamellaren oder kubischen Spezies kommen. Zudem kann bei hohen Beladungen die geordnete Struktur vollkommen verloren gehen. Demnach muss eine neuartige Methode entwickelt werden, die die Entwicklung und Synthese von Hybridmaterialien erlaubt und höhere Beladungen an organischer Einheit innerhalb des Materials zulässt, ohne dessen geordnete Struktur zu zerstören und bessere Eigenschaften hinsichtlich der Leitfähigkeit aufweist.

Neben dem Phenothiazin konnten in der Arbeitsgruppe um Prof. Müller auch weitere Heterocyclen wie Nilrot, Perylen und Benzofurazan kovalent an mesoporöses Silica gebunden werden.^[22] Die Verankerung der Chromophore erfolgte in diesen Fällen über einen triethoxysilylterminierten Triazollinker wobei die Silicahybride sowohl über das Cokondensations-Verfahren als auch über die postpräparative Funktionalisierung des MCM-41 dargestellt wurden.

3.2 Aufgabenstellung

Mit der in der Arbeitsgruppe von Prof. Müller entwickelten modularen Synthese von monodispersen linearen und cyclischen Oligophenothiazinen, dianilino-, alkylamino- und harnstofffunktionalisierten redoxaktiven und teilweise fluoreszenten Phenothiazinen, deren Eigenschaftsuntersuchungen und den ersten erfolgreichen Hybridmaterialsynthesen, wurde das Fundament für diese Arbeit gelegt. Aufbauend auf den Ergebnissen des Projekts DFG SPP 1181 "Nanoskalige anorganische Materialien durch molekulares Design: Neue Werkstoffe für zukunftsweisende Technologien" ist das Ziel dieser Arbeit neuartige Präkursoren auf Basis von Phenothiazinen für die Hybridmaterialsynthese darzustellen. Für die Synthese von stabilen und besser leitfähigen organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit einem geordneten Porensystem und einer hohen Dichte an redoxaktiven Phenothiazineinheiten wurden daher zwei neue komplementäre Konzepte entwickelt.

Konzept 1 beinhaltet die Inkorporation des Phenothiazins in die mesoporösen Kanäle von Silicaphasen wie MCM-41 oder SBA-15 durch Ionenaustausch (Abbildung 3). Hierfür müssen kationisch funktionalisierte Phenothiazinderivate dargestellt werden. Anionendekorierte Poren eines nanoporösen Kieselgels dienen dabei als Wirtsstruktur für die ionischen Wechselwirkungen. Über Diffusion und Ionenaustausch können die Phenothiazine dabei in die Poren eingeführt werden. Hier ist das Ziel die Synthese zweier unterschiedlicher Molekülklassen, wobei die Funktionalisierung zum einen zentral und zum anderen terminal erfolgen sollte.

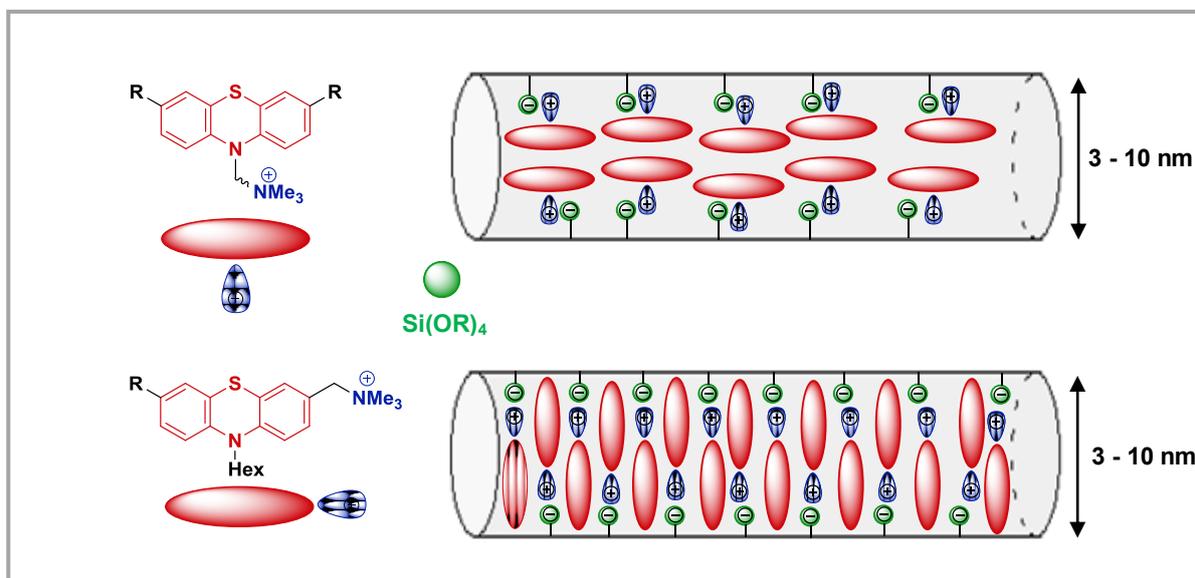


Abbildung 3: Schematischer Aufbau von Hybridmaterialien aus einem anionisch funktionalisierten mesoporösen Kieselgel mit kationenträgenden Phenothiazineinheiten in den Poren. Oben: Zentral funktionalisiertes Phenothiazin mit (Hetero)arylsubstituenten zur elektronischen Feinmodulation. Unten: Terminal funktionalisiertes (Oligo)Phenothiazin mit Alkylsubstituenten.

Konzept 2 beinhaltet die Synthese mehrfach silylfunktionalisierter (Oligo)Phenothiazine welche für den Aufbau von PMOs (periodisch mesoporöse Organosilicate) eingesetzt werden sollen (Abbildung 3). Diesbezüglich sollen Phenothiazindiaden synthetisiert werden, deren Verknüpfung untereinander über die 3-Position der anellierten Benzolringe erfolgt. Die Funktionalisierung für die Verankerung an der stationären Silicaphase soll zum einen über die 3- und 7-Position und zum anderen über die 10-Position stattfinden. Des Weiteren soll die Verknüpfung der beiden Phenothiazineinheiten über die 10-Position mittels einer aromatischen Brücke, welche sowohl in der konjugierten als auch in der nichtkonjugierten Form vorliegen soll, vollzogen werden. Hierbei soll die organische Einheit der Form $(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3$ über mindestens zwei kovalente Bindungen im dreidimensionalen Netzwerk der amorphen Silicawände eingebaut werden.

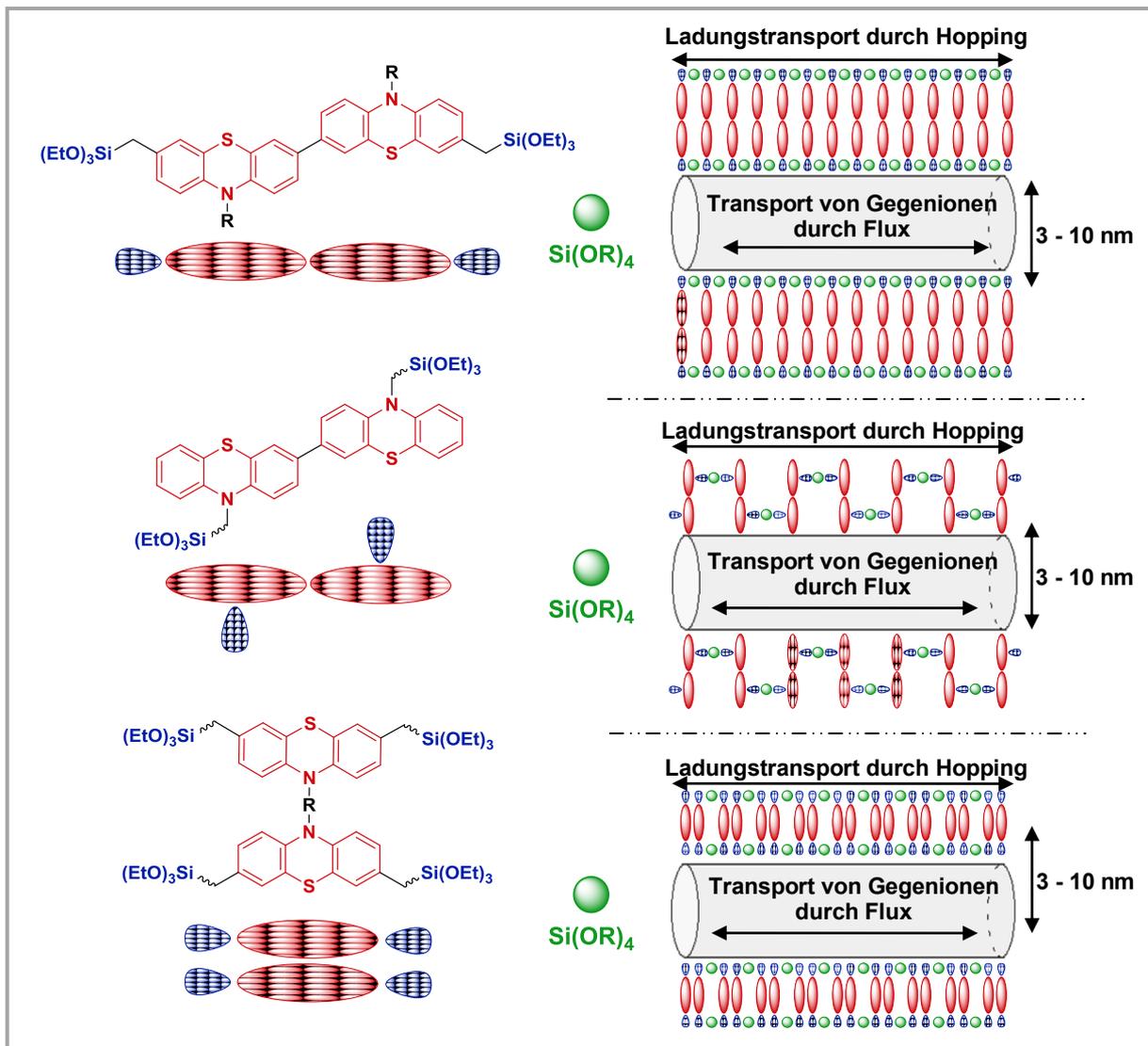


Abbildung 4: Schematischer Aufbau von drei unterschiedlichen PMO-Materialien mit drei unterschiedlichen Phenothiazin-basierten Präkursormolekülen in den Porenwänden. Oben: Terminal funktionalisierte Phenothiazindiade. Mitte: Zentral funktionalisierte Phenothiazindiade. Unten: Verbrückte Phenothiazindiade mit terminaler Funktionalisierung.

Das Wechselwirkungspotential der Pore kann dadurch verändert werden, ohne diese zu verkleinern oder gar zu blockieren. Dabei kann der Ladungstransport im Sinne eines Hüpfprozesses senkrecht zu den Molekülebenen erfolgen. Der Poreninnenraum kann hierbei mit Effektoren oder Elektrolytionen gefüllt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist nicht nur die Synthese dieser Zielmoleküle, sondern auch die Untersuchung der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie, UV/Vis- sowie Fluoreszenzspektroskopie. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. *Thiel* an der Technischen Universität Kaiserslautern sollten mit den hier aufgeführten Verbindungen die ersten organisch-anorganischen Hybride synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

4 Allgemeiner Teil

4.1 Literaturübersicht

4.1.1 10H-Phenothiazin

4.1.1.1 Struktur und elektronische Eigenschaften

10H-Phenothiazin ist der Trivialname eines elektronenreichen, tricyclischen Heterocyclus und beschreibt einen Thiazinring mit zwei anellierten Benzolringen. Es handelt sich dabei um einen gelben kristallinen Feststoff, der eine sehr gute Löslichkeit in organischen Solventien aufweist und einen Schmelzpunkt von 185 °C besitzt.

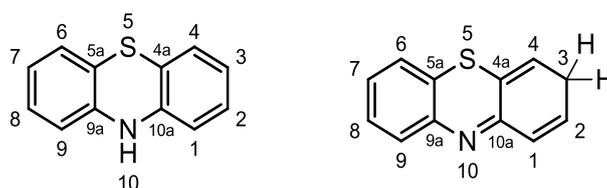


Abbildung 5: 10H-Phenothiazin. Links: Lokantensatz des 10H-Phenothiazins (Nummerierung nach der IUPAC-Nomenklatur). Rechts: Isomere Struktur.

10H-Phenothiazin im elektronischen Grundzustand in einer gefalteten Form vor, welche auch als „Schmetterlingsstruktur“ („*butterfly-structure*“) bezeichnet wird.^[23] Aufgrund der gewinkelten Struktur des 10H-Phenothiazins kann das Stickstoffatom in zwei unterschiedlichen Konfigurationen vorliegen, wodurch zwei unterschiedliche Konformationen erhalten werden können.^[24] Es wird zwischen der quasi äquatorialen *H*-intra- und der quasi axialen *H*-extra-Konformation unterschieden. Das unsubstituierte 10H-Phenothiazin liegt dabei in der elektronisch günstigeren *H*-intra Form vor, da es hier zu einer Überlappung des Orbitals des freien Stickstoffelektronenpaares mit den π -Systemen der anellierten Benzoringe kommt. Zur Erhöhung der Löslichkeit höher substituierter Phenothiazine erfolgt meist eine Funktionalisierung des *N*-unsubstituierten Phenothiazins durch die Einführung von Alkyl- oder seltener Arylsubstituenten. Alkylierte Phenothiazine liegen aufgrund des sterischen Anspruchs des *N*-Substituenten überwiegend in der *H*-extra-Konformation vor, sodass das freie Elektronenpaar in die quasi äquatoriale Ebene gelangt.

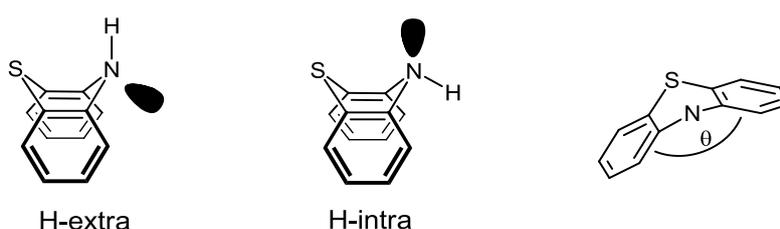


Abbildung 6: Mögliche Konformationen der Schmetterlingsstruktur: Links: *H*-extra; Mitte: *H*-intra; Rechts: Schmetterlingstruktur des 10H-Phenothiazins mit dem Foldwinkel $\theta = 153.3^\circ$.

Die Substitution des Stickstoffatoms beeinflusst allerdings nicht nur die Konfiguration des Heteroatoms, sondern auch die Größe des Faltwinkels θ entlang der S-N-Bindungsachse. Der Winkel von $\theta = 153.3^\circ$ des unsubstituierten 10H-Phenothiazins wird dabei durch die Einführung verschiedener Reste unterschiedlich stark verändert, wobei je nach Art und sterischem Anspruch des Substituenten mit $\theta = 135.0^\circ$ bis zu $\theta = 177.6^\circ$ sowohl stark gewinkelte, als auch nahezu planare Phenothiazin-Derivate bekannt sind. Alkyl- und Arylsubstituenten führen üblicherweise zu einer Stauchung des Faltwinkels während ortho-substituierte Arylsubstituenten mit einer Aufweitung des Faltwinkels einhergehen.^[21,25,26] Bezüglich der ortho-substituierten Derivate konnte festgestellt werden, dass elektronenschiebende Reste wie der Methoxy-Substituent eine stärkere Faltung bewirken als elektronenziehende Reste wie der Nitro-Substituent. Die Donorstärke der Substituenten verändert den Elektronenschub und damit die Bindungsmuster am Phenothiazin. Auch direkte Substitutionen am Heterocyclus üben einen starken Einfluss auf die Struktur aus. Mit einem Faltwinkel von $\theta = 177.6^\circ$ weist das fast planare, mit stark elektronenziehenden Substituenten versehene 1,3,4-Trifluor-2-nitro-10H-phenothiazin den größten Faltwinkel auf, wobei die Schmetterlingsstruktur kaum noch zu erkennen ist.^[27]

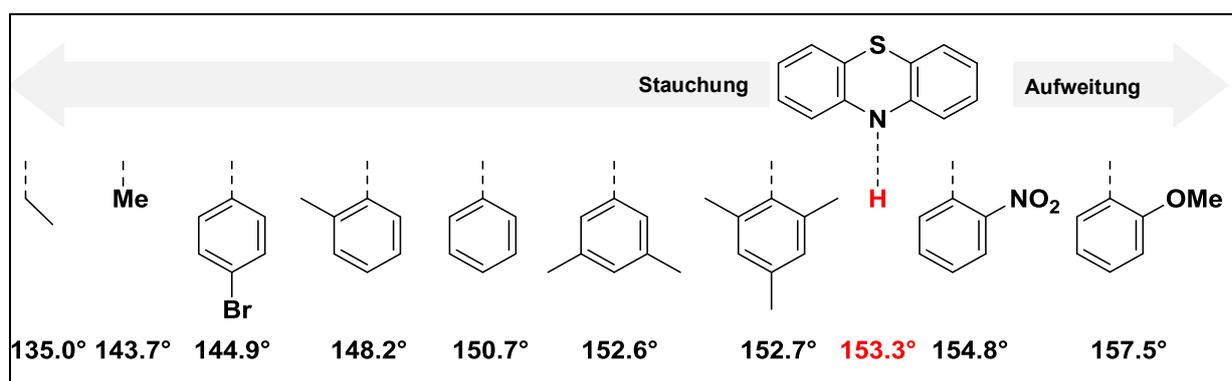


Abbildung 7: Aufweitung bzw. Stauchung des Faltwinkels entlang der S-N-Bindungsachse des Phenothiazins in Abhängigkeit der Substituenten am Stickstoffatom.

Phenothiazine neigen zur oxidativen Zersetzung unter Licht- und Sauerstoffeinfluss, was bei der Lagerung und Handhabung der Substanzen zu einer Beeinträchtigung führen kann.^[28] Augenscheinlich kann dies durch eine Farbänderung der meist farblos bis gelben Verbindungen zu violetten bis grünlichen Verbindungen beobachtet werden. Je nach Elektronendichte kann es bei Sauerstoffkontakt auch zur Oxidation zum Sulfin oder Sulfox kommen. Elektrochemisch verfügen Phenothiazine über die Eigenschaft in aprotischen Lösungsmitteln reversibel zum Radikalkation und zum Dikation oxidiert zu werden, wobei sie eine nahezu planare Form annehmen ($\theta = 172^\circ$). Dadurch wird eine Überlappung der π -Orbitale der C-N- und C-S-Atome ermöglicht und resultiert in einem besonders stabilen

Charakter des Radikalkations.^[29] In cyclovoltammetrischen Experimenten können beide Oxidationsprozesse beobachtet werden, wobei Halbstufenpotentiale von $E_{1/2}^{0/+1} = 270$ mV für die Erstoxidation und $E_{1/2}^{+1/+2} = 770$ mV für die Zweitoxidation in Acetonitril/Tetraethylammoniumperchlorat gemessen wurden.^[30] Mittels Photoelektronenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Erstoxidation am Stickstoffatom des Heterocyclus stattfindet.^[31] Die Existenz des Radikalkations konnte durch ESR-Messungen nachgewiesen werden. Das Radikalkation weist dabei eine größere Stabilität im Vergleich zum Dikation auf. Zudem konnte eine pyramidale Geometrie im reduzierten- und eine planare im oxidierten Zustand belegt werden.^[32]

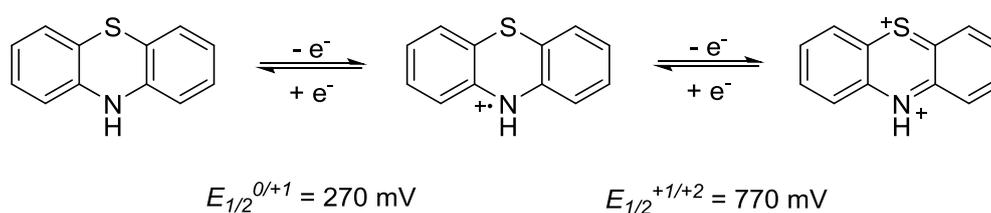
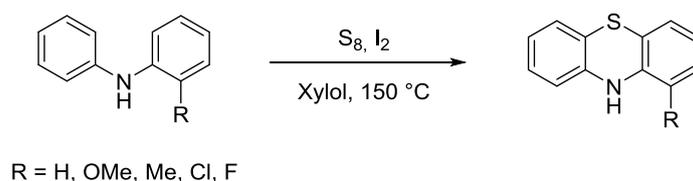


Abbildung 8: Reversibles Oxidationsverhalten des 10H-Phenothiazins zum Radikalkation und Dikation.

Auch durch photonische Anregung kommt es zu einer konformationellen Planarisierung des Heterocyclus.^[33] Bezüglich des Absorptionsspektrums des unsubstituierten Phenothiazins können die π - π^* -Übergänge des tricyclischen Grundgerüsts in Form eines intensiven Maximums bei $\lambda_{\text{abs,max1}} = 253$ nm und einer schwächeren längerwelligen Bande bei $\lambda_{\text{abs,max2}} = 320$ nm mit Dichlormethan als Lösungsmittel detektiert werden. Durch gezielte Substitution an den elektronenreichen Positionen 3- und 7-, sowie an dem Stickstoffatom in Position 10 können die Eigenschaften des Phenothiazins gezielt modelliert werden. Die Mono- oder Dibromierung des Phenothiazins ergibt dabei häufig die Ausgangssubstanz für weitere Synthesen. Neben der Einführung von Elektrophilen durch Halogen-Metall-Austauschreaktionen sind zudem Metall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen möglich.

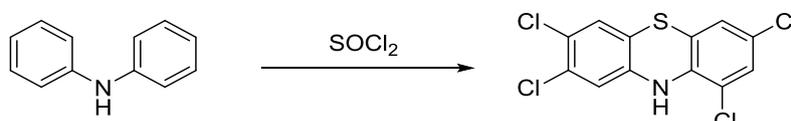
4.1.1.2 Synthesen

Die erste Synthese des 10*H*-Phenothiazins erfolgte im Jahre 1883 durch *Berthsen*.^[34] Die Verwendung von Diphenylamin in Gegenwart von elementarem Schwefel stellte eine kostengünstige Cyclisierungsmethode dar, die es erlaubte in großen Mengen 10*H*-Phenothiazin zu erhalten. Nach *Kadaba* konnten durch die Zugabe von katalytischen Mengen Iod (1 mol%) oder Aluminiumtrichlorid und der Auswahl geeigneter aromatischer Lösungsmittel wie Xylol die harschen Reaktionsbedingungen mit Temperaturen von bis zu 250-300 °C auf mildere 150 °C gesenkt und die Reaktionszeiten verkürzt werden.^[35] Der Einsatz unsymmetrisch substituierter Diphenylamine in 1-Position konnte zum entsprechenden Substitutionsmuster im Endprodukt führen. Auch mikrowellenunterstützte Varianten der *Berthsen*-Synthese sind bekannt, welche nach Reaktionszeiten von mitunter sogar nur zwei min bei 200 Watt Phenothiazine mit erweitertem Substitutionsmuster in sehr guten Ausbeuten lieferten.^[36,37]



Schema 18: Optimierte Reaktionsbedingungen nach *Kadaba* der ersten Synthese von 10*H*-Phenothiazin nach *Berthsen* durch die Umsetzung von 1-substituierten Diphenylaminoderivaten mit elementarem Schwefel und katalytischen Mengen Iod.^[35]

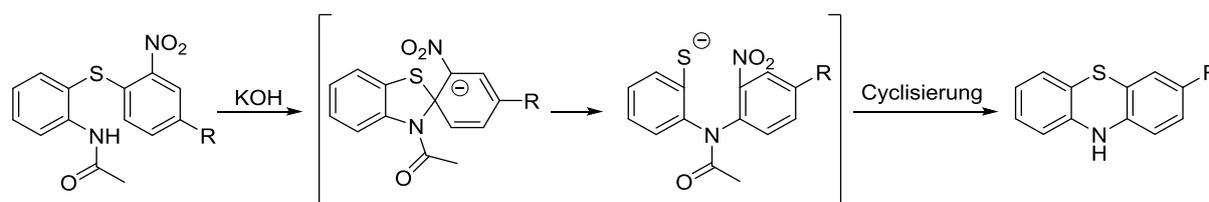
Wird Thionylchlorid anstelle von Schwefel verwendet, kann beim Einsatz von unsubstituiertem Diphenylamin 1,3,7,8-Tetrachlorphenothiazin erhalten werden.^[38] Mit elektronenschiebenden Resten substituierte Diphenylaminoderivate können ebenfalls eingesetzt werden. Die Chlorierung erfolgt hierbei in *ortho*-Position zum Substituenten.^[39]



Schema 19: Synthese von tetrachloriertem 10*H*-Phenothiazin nach der *Berthsen*-Synthese unter Verwendung von Diphenylamin und Thionylchlorid.^[38]

Eine weitere Methode zur Darstellung von substituierten Phenothiazinen, bei der die Produkte ausgehend von nitro- und aminosubstituierten Diphenylthioethern in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden können, stellt die *Smiles*-Umlagerung dar.^[40] Mechanistisch betrachtet kommt es im ersten Schritt, nach erfolgter Deprotonierung der acylgeschützten Aminogruppe durch die zugegebene Base, zu einer intramolekularen

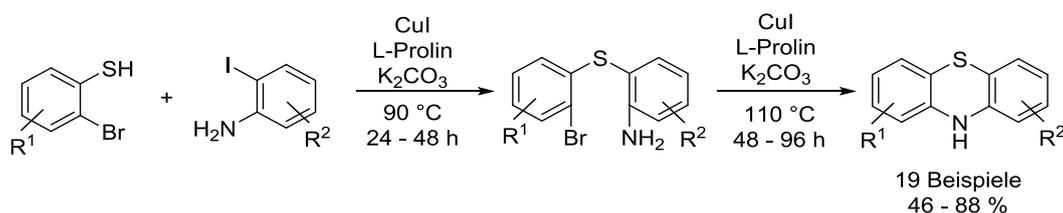
nucleophilen aromatischen Substitution in der *ipso*-Position des Schwefelatoms. Eine Stabilisierung der spirocyclischen, anionischen Zwischenstufe erfolgt durch die in *ortho*-Position befindliche Nitrogruppe.^[41] In einer anschließenden Umlagerungsreaktion wird über eine schwefel- eine stickstoffverbrückte diphenylische Spezies gebildet, welche durch eine weitere intramolekulare nucleophile aromatische Substitution unter Abspaltung der Nitrogruppe zum cyclisierten Produkt führt. Hierbei können in 3-Position mit Brom-, Chlor-, Methyl-, Trifluormethyl- und mit Nitrogruppen substituierte Phenothiazine erhalten werden.^[42] Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass die Reaktion auch im großen Maßstab durchführbar ist.



$\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}, \text{CF}_3, \text{NO}_2$

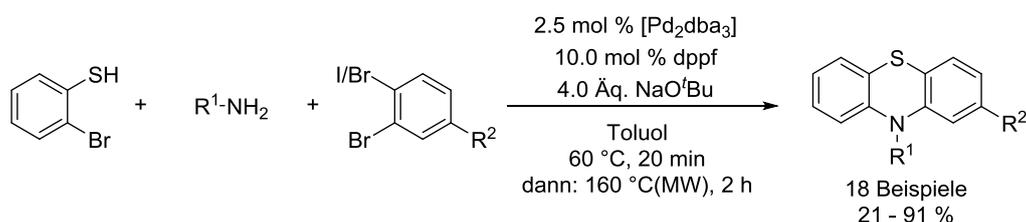
Schema 20: Synthese von substituierten Phenothiazinen ausgehend von Diphenylthioethern über eine *Smiles*-Umlagerung.^[40]

Des Weiteren ist die Synthese von Phenothiazinen mittels Übergangsmetall-Katalyse bekannt. *Ma et al.* berichten von einer doppelten *Ullmann*-Kupplung von 2-Iodanilin mit 2-Bromthiophenol in Gegenwart von *L*-Prolin als Ligand.^[43] Hierbei wurde zunächst über eine *S*-Arylierung ein intermediäres Diphenylsulfid erhalten. Durch eine sich anschließende, intramolekulare *N*-Arylierung konnte das Phenothiazin erhalten werden. Aufgrund der erniedrigten Reaktionsgeschwindigkeiten muss diese Reaktion bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Die Toleranz der vielfältigen Eduktstrukturen ermöglicht die Synthese von Derivaten mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Substitutionsmustern.



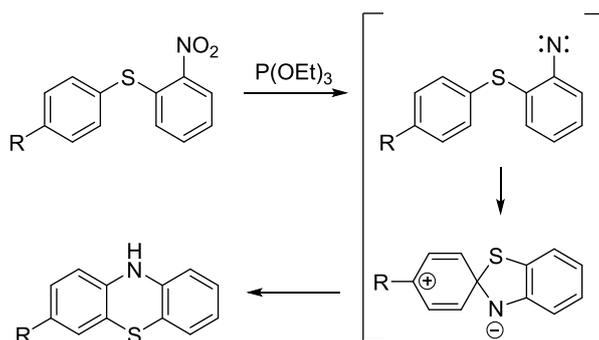
Schema 21: Kupfer-katalysierte Synthese von Phenothiazinen über zwei aufeinanderfolgende *Ullmann*-Kupplungen nach *Ma et al.*^[43]

Auch eine Palladium-katalysierte Variante der Phenothiazinsynthese ist bekannt. *Jørgensen et al.* konnten über eine Mehrkomponenten-Synthese durch die Umsetzung von 2-Bromthiophenol mit 1,2-Dibrombenzol bzw. 2-Bromiodbenzol in der Gegenwart von aliphatischen oder aromatischen Aminen mit Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (Pd_2dba_3) als Katalysator und Bis(diphenylphosphano)ferrocen (dppf) als Phosphanligand unter Mikrowellenbestrahlung *N*-substituierte Phenothiazine erhalten.^[44] 4.0 Äquivalente an Natrium-*tert*-butylat als Base und wasserfreies Toluol stellten sich als optimale Bedingungen heraus. Dabei wurden die Lösungen zunächst für 20 min bei 60 °C und anschließend unter Mikrowellenbestrahlung für zwei Stunden bei 160 °C hochgeheizt.



Schema 22: Palladium-katalysierte Synthese von substituierten Phenothiazinderivaten nach *Jørgensen et al.*^[44]

Ein weiterer Zugang zu Phenothiazinen ist über die reduktive *Cadogan*-Synthese möglich.^[45] Nach *Cadogan* werden hierbei *ortho*-substituierte Nitrophenylsulfide in der Gegenwart von Triethylphosphit intermediär zu Nitrenen reduziert. Diese greifen dann intramolekular den zweiten aromatischen Ring elektrophil an, wodurch es zur Bildung einer spirocyclischen Zwischenstufe kommt. Die substituierten Phenothiazine werden nach einer sigmatropen Umlagerungsreaktion mit anschließender Protonenwanderung erhalten.



Schema 23: Reduktive *Cadogan*-Synthese von Phenothiazinen.^[45]

4.1.1.3 Anwendungsgebiete

Bis dato ist keine Verbindung aus der Natur mit Phenothiazinmotiv bekannt, weshalb die Stoffklasse der Phenothiazine bisher nur synthetisch zugänglich ist. Historisch betrachtet erfolgte die erste Synthese des Phenothiazins 1876 in den Laboratorien der *BASF* durch *Caro* in Form des Textilfarbstoffs Methyleneblau. Die erste gezielte Synthese erfolgte allerdings, wie bereits erwähnt, 1883 durch *Bernthsen* wobei er auch derjenige war, der die Strukturen des Methyleneblaus und des *Lauths* Violetts aufklärte. Die intensiven und charakteristischen Farben basieren auf der chinoiden Struktur des Tricyclus, welches durch das Substitutionsmuster bestimmt werden.^[46,47] Das anfängliche Interesse basierte somit auf Phenothiazin-basierten Farbstoffen.



Abbildung 9: Strukturen der ersten Phenothiazinfarbstoffe. Links: Struktur des Methyleneblaus. Rechts: Struktur des *Lauths* Violetts.

Die Entdeckung des Methyleneblaus gewährte auch Zugang in den Bereich der Pharmaforschung. Neben den bakterioziden Eigenschaften erkannte *Ehrlich* 1890 das Potential des Methyleneblaus Bestandteile des Blutes und bestimmte Arten von Gewebe, beispielsweise der grauen Substanz im peripheren Nervensystem, selektiv zu färben, womit ein Grundstein der Entwicklung im Bereich von Zellfärbung gelegt wurde.^[48] Zudem wurde die Substanz als das erste Mittel gegen Malaria eingesetzt.^[49] Methyleneblau sowie *Lauths* Violett wurden zudem als Anfärbemittel für RNA und DNA verwendet und stellten eine weniger toxische Alternative zum Ethidiumbromid dar.

Aufgrund ihrer pharmakologischen Aktivität sind Phenothiazine Bestandteil vieler verschiedener pharmazeutischer Wirkstoffe. 1946 wurde die antihistaminische Wirksamkeit des Promethazins (ATOSIL[®]) entdeckt. Zudem hatte es komedikamentöse Eigenschaften während der Anästhesie. Sein Nachfolger Chlorpromazin (MEGAPHEN[®]) wurde im Jahre 1950 eingeführt und fand Einsatz als Psychopharmakon. Beide Stoffe wurden bei Operationen und Entbindungen angewandt. Aufgrund der hohen Anzahl an Nebenwirkungen, welche in nachfolgenden Studien erforscht wurden, wurde der Einsatz des Chlorpromazins zunächst eingestellt. Die ausgeprägte Wirksamkeit von chlorhaltigen Phenothiazinen als Psychopharmakon, Beruhigungsmittel, und Anxiolytikum für psychisch kranke Patienten führte schließlich dazu, dass es wieder auf den Markt zurückkam. Unterschiedliche Substitutionsmuster bewirkten, dass verschiedene biologische Aktivitäten der Phenothiazine beobachtet werden konnten und einige Derivate auch heute noch eine

große Rolle im Bereich der Pharmazeutischen Chemie spielen. 2019 veröffentlichte die Weltgesundheitsorganisation (WHO) ihre 21. Modellliste für unentbehrliche Arzneimittel und führte hierbei unter den Medikamenten bei psychotischen Störungen neben Haloperidol (Haldol®) mit Fluphenazin (Lyogen®) und Chlorpromazin (Megaphen®) zwei phenothiazinbasierte Wirkstoffe auf.^[50] Dabei sind neben den aufgezählten Beispielen noch zahlreiche weitere Anwendungsgebiete für phenothiazinbasierte Wirkstoffe vorstellbar. Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit der Anwendung von phenothiazinhaltigen Wirkstoffen gegen Infektionskrankheiten wie Tuberkulose oder als Antioxidans im Einsatz gegen neurodegenerative Krankheiten wie beispielsweise Morbus Alzheimer oder Morbus Parkinson.^[51,52,53,54]

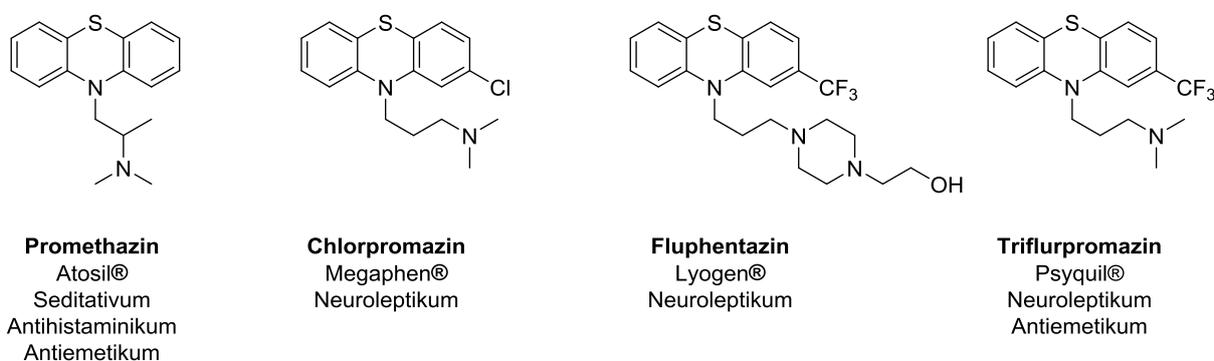


Abbildung 10: Auswahl einiger pharmazeutisch wirksamer Phenothiazinderivate.

Neben ihrem Einsatz als Farb- und Wirkstoffe fanden Phenothiazine auch Einsatz im Bereich der Materialwissenschaften aufgrund ihres reversiblen und niedrigen Oxidationspotentials, zusammen mit der Änderung der elektronischen Eigenschaften beim Übergang vom neutralen in den elektronisch angeregten Zustand. Genutzt wurde diese Eigenschaft beispielsweise zur Verlängerung der Lebensdauer von Lithium-Ionen-Akkus. Durch die Zugabe von redoxaktiver Phenothiazinspezies konnte sie vor Über- und Entladung geschützt und ihre Stabilität erhöht werden.^[55]

Durch gezielte Substitution können interessante Absorptions- und Emissionseigenschaften erreicht werden, die nach Wunsch verändert werden können, was den Einsatz phenothiazinbasierter Stoffe im Bereich der molekularen Elektronik interessant macht. Zudem sind intermolekulare Wechselwirkungen wie Excimer- und Aggregatbildung sowie π -Stacking aufgrund der Schmetterlingsstruktur in Phenothiazin basierten Molekülen minimiert, wodurch sich vorteilhafte Eigenschaften ergeben.^[56,57]

Auch der Einsatz von Chinolin-substituierten Phenothiazinderivaten, in den Emitterschichten von organischen Leuchtdioden (OLEDs), ist bekannt.^[58] Die Art der Verknüpfung der beiden Komponenten übt einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften aus. Während in 3-Position substituierte Derivate höhere Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen, beweisen sich die in 2-Position substituierten Derivate durch einen stärkeren *Charge-Transfer*-Charakter (CT) und eine größere positive Solvatochromie. Der Einsatz von Phenothiazinen in polymeren Leuchtdioden („*polymer light emitting diodes*“, PLEDs) ist ebenfalls bekannt. So zeigte ein Fluoren-Phenothiazin-Copolymer interessante Lumineszenz- und Lochtransporteigenschaften.^[59]

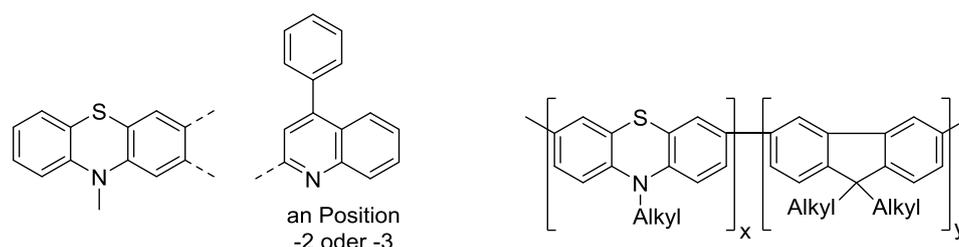


Abbildung 11: Phenothiazine als Chromophore in Emitterschichten von elektrooptischen Materialien. Links: Mit Chinolinderivaten-substituierte Phenothiazinderivate für den Einsatz in OLEDs. Rechts: Direkt verknüpftes Copolymer aus Phenothiazin und Fluoren-Einheiten für den Einsatz in PLEDs.^[58,59]

Phenothiazine wurden des Weiteren mehrfach als Donoren in Donor-Akzeptor-Molekülen eingesetzt.^[60] Der Fokus wurde unter anderem auf den intramolekularen *Charge-Transfer* als auch auf den photoinduzierten Elektronentransfer (PET, *Photoinduced Electron Transfer*) gelegt. Da Donor-Akzeptor-Systeme auch als Sensibilisatoren in organischen Solarzellen eingesetzt werden können, wurden auch verschiedene Phenothiazin-Chromophore erfolgreich in Solarzellen eingebunden. Als erster Farbstoff dieser Klasse gilt das einfache *N*-hexylierte Phenothiazin mit einem Cyanessigsäuresubstituenten an der 3-Position, wobei eine Effizienz von 5.5 % erreicht werden konnte.^[61] In der Arbeitsgruppe um Prof. Müller konnten ebenfalls verschiedene phenothiazinbasierte Solarzellfarbstoffe mit guten Effizienzen synthetisiert werden.^[62,63]

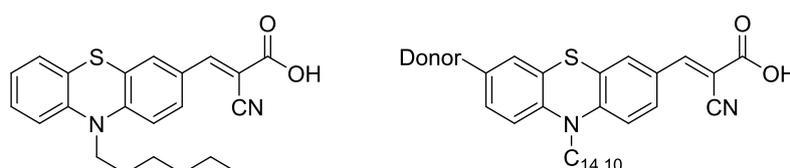


Abbildung 12: Phenothiazinbasierte Chromophore für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Links: Erster bekannte phenothiazinbasierter Solarzell-Farbstoff. Rechts: Grundstruktur einiger in der Arbeitsgruppe von Prof. Müller dargestellten phenothiazinbasierten Farbstoffen.^[61,62,63]

4.1.2 Mesoporöse Silicate

Als poröse Materialien werden organische oder anorganische Feststoffe bezeichnet, die aufgrund ihrer molekularen Struktur unterschiedlich große Poren enthalten. Die IUPAC klassifiziert poröse Materialien nach ihrer Porengröße und unterscheidet nach Porendurchmesser zwischen mikro-, meso- und makroporösen Materialien. Die bekanntesten Vertreter mikroporöser Materialien sind Zeolithe sowie metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs). Die Porengrößen dieser Materialien sind dabei kleiner als 2 nm. Makroporöse Materialien werden durch Porengrößen von größer als 50 nm definiert. Dazwischen befindet sich die Klasse der mesoporösen Materialien mit Porendurchmessern von 2-50 nm. Bestehen die Porenwände aus einem Netzwerk aus SiO₂-Einheiten ist von mesoporösen Silicaten die Rede. Für die Inkorporation von organischen Molekülen in solche Wirtsstrukturen ist aufgrund ihrer Abmessungen die Stoffklasse der mesoporösen Materialien interessant.

Die Entdeckung der ersten mesoporösen Silicaphasen erfolgte in den frühen 1990er Jahren durch Forscher der Firma *Exxon Mobil Corporation* (damals *Mobil Oil Company*) und durch Arbeiten von *Yanagishwa et al.*^[4,64,65] Durch die auf einer Templat-gesteuerten Syntheseroute beruhende definierte Struktur der mesoporösen Silicate weckten sie großes Interesse und wurden intensiv untersucht. Je nach eingesetztem Templat können die Poren gezielt an die Anforderungen ihres Anwendungsbereichs angepasst werden.

Die bekanntesten Vertreter der mesoporösen Silicaphasen sind die M41S-Materialien. MCM steht für *Mobil Composition of Matter*. Es besitzt ein hexagonales, zweidimensional geordnetes Porensystem mit der Raumgruppe $p6mm$. Der durchschnittliche Porendurchmesser beträgt 3.6 nm und die Wanddicke ist kleiner als 1 nm. Ihre amorphen Porenwände bestehen aus einem Netzwerk von Silicumdioxideinheiten, wobei sich freie Silanolgruppen auf den Oberflächen befinden. Die Atome, die die Porenwände aufbauen besitzen somit keine bestimmte Position.^[66] Mit um die 1000 m²/g besitzen diese Materialien sehr große spezifische Oberflächen mit definierter Porengrößenverteilung. Unterschieden wird hauptsächlich zwischen drei unterschiedlichen Materialien, wobei es sich beim MCM-41 um die am meisten untersuchte Stoffklasse handelt.

Zur Familie der M41S-Materialien zählen neben dem hexagonalen MCM-41 noch das kubische MCM-48 sowie das lamellare MCM-50. Dabei liegen die Porendurchmesser aller Vertreter zwischen 2 und 10 nm. Sie unterscheiden sich untereinander in der Art der Synthese, wobei durch die Wahl des Templats, der Temperatur und dem pH-Wert die Struktur und die Größe der Poren und somit auch die innere Oberfläche gezielt gesteuert werden kann.

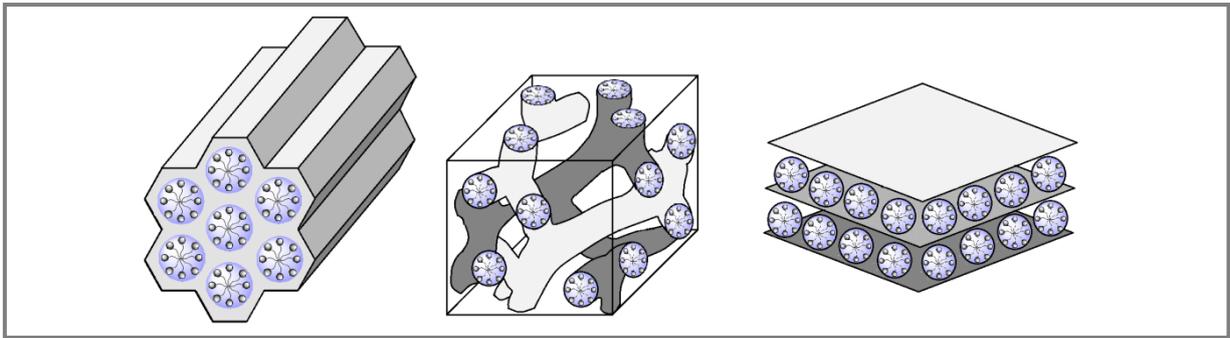


Abbildung 13: Struktur der M41S-Familie. Links: Hexagonales MCM-41; Mitte: Kubisches MCM-48; Rechts: Lamellares MCM-50.

Neben denen der M41S-zugehörigen Materialien gibt es eine große Anzahl weiterer mesoporöser Substanzen, welche sich hauptsächlich in ihrer Porengröße voneinander unterscheiden. Beim SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) handelt es sich um ein hochstabiles mesoporöses Silicat, das von Forschern der University of California entwickelt wurde. Es besitzt, so wie das MCM-41, eine hexagonale Struktur. Im direkten Vergleich weist es allerdings, mit bis zu 6 nm, weitaus größere Porendurchmesser und mit 3 nm auch eine dreifach dicke Wandbreite auf.^[67]

Die Synthese dieser mesoporösen Silicaphasen erfolgt meist im wässrigen Medium durch die Kondensation einer Silicatquelle, meist Tetraethylorthosilicat (TEOS), in der Gegenwart von strukturdirigierenden Agentien, welche für die poröse Struktur verantwortlich sind. Als Template werden häufig Tenside wie Tetraalkylammoniumsalze oder amphiphile Copolymere verwendet. In Abhängigkeit vom verwendeten Templat, der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur, dem pH-Wert sowie den eingesetzten Cosolventien können die unterschiedlich strukturierten und geordneten Silicate erhalten werden.

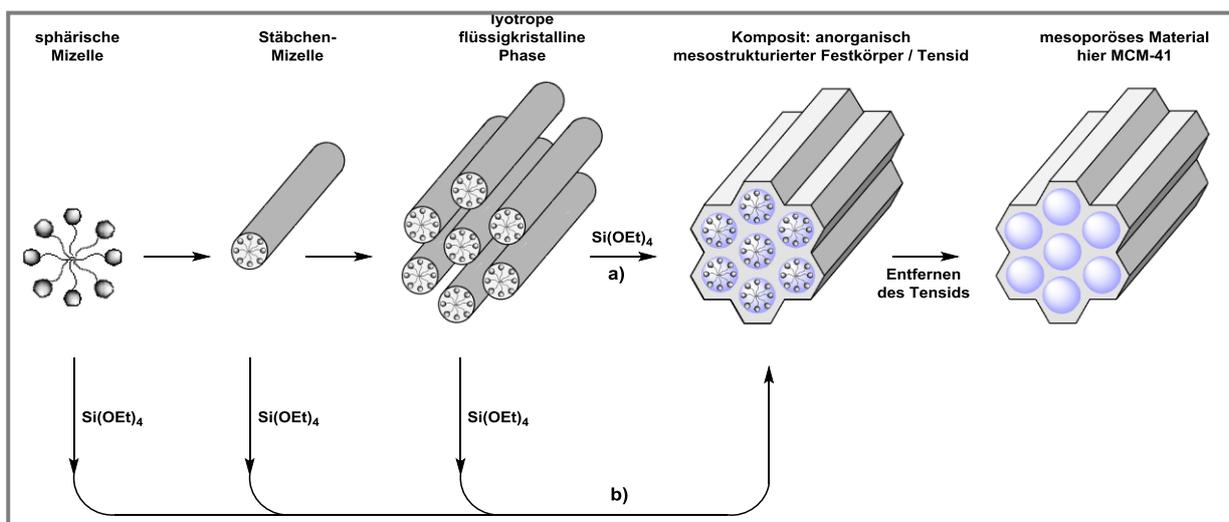


Abbildung 14: Schematische Darstellung der möglichen Syntheserouten für die Herstellung von mesoporösem MCM-41. Oben: Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (a). Unten: Kooperative Selbstorganisation (b).

Mechanistisch betrachtet beschreiben die Forscher der *Mobil Oil Company* zwei unterschiedliche Synthesewege für das MCM-41, wobei der eine als Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (a) bezeichnet wird und der andere auf kooperativer Selbstorganisation (b) basiert. Beim Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (a) kommt es anfangs zur Ausbildung einer lyotropen flüssigkristallinen Phase. Hierbei organisieren sich die einzelnen Tensidmoleküle anfangs zu Mizellen, erweitern diese nach und nach zu Stäbchen-Mizellen und enden schließlich in einer lyotropen, hexagonalen Flüssigkristallphase. Durch die Hinzugabe der Silicatquelle (meist TEOS) kommt es über Kondensationsreaktionen zur Ausbildung der amorphen Silicawand auf der Oberfläche der Flüssigkristalle. Bei der kooperativen Selbstorganisation (b) kommt es zur Wechselwirkung zwischen der Silicaspezies und dem Templat, wodurch sich anorganisch-organische Mizellen bilden. Diese aggregieren darauffolgend über Silicastäbchenmizellen zu hexagonal geordneten Mesostrukturen. Der detaillierte Mechanismus ist noch Gegenstand aktueller Forschung. Ausschlaggebende Parameter bei der Synthese der meisten Silicaphasen stellt die Auswahl des Tensids, des Reaktionsmediums, der Temperatur und der Silicaquelle dar. Bei der Verwendung eines quartären Ammoniumkations als Tensid spielt bei der Synthese der Silicaphasen des Weiteren der pH-Wert eine ausschlaggebende Rolle. Die Kieselsäure-Derivate können nur oberhalb der „*point of zero charge*“, welches einem pH-Wert von größer als 2 entspricht, Protonen abspalten und in der anionischen Form vorliegen. Nur so kann es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Templat und der Silicaquelle kommen.^[68] Werden neutrale Tenside eingesetzt, wie beispielsweise das Poly(ethylenglycol)poly(propylenglycol)-Polymer, welches in der Synthese des SBA-15 verwendet wird, muss im Sauern gearbeitet werden, damit es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommen kann. Nach *Huo et al.* wird zwischen einer neutralen ($S^0(XI)^0$, S^0 : neutrales Tensid, $(XI)^0$: nach außen neutraler Komplex aus anorganischer Spezies und Gegenion) und einer elektrostatischen (S^+I^- , S^+ : protoniertes Tensid, I^- : anionische, anorganische Spezies) Wechselwirkung zwischen anorganischer Silicaspezies und dem Tensid unterschieden.^[69]

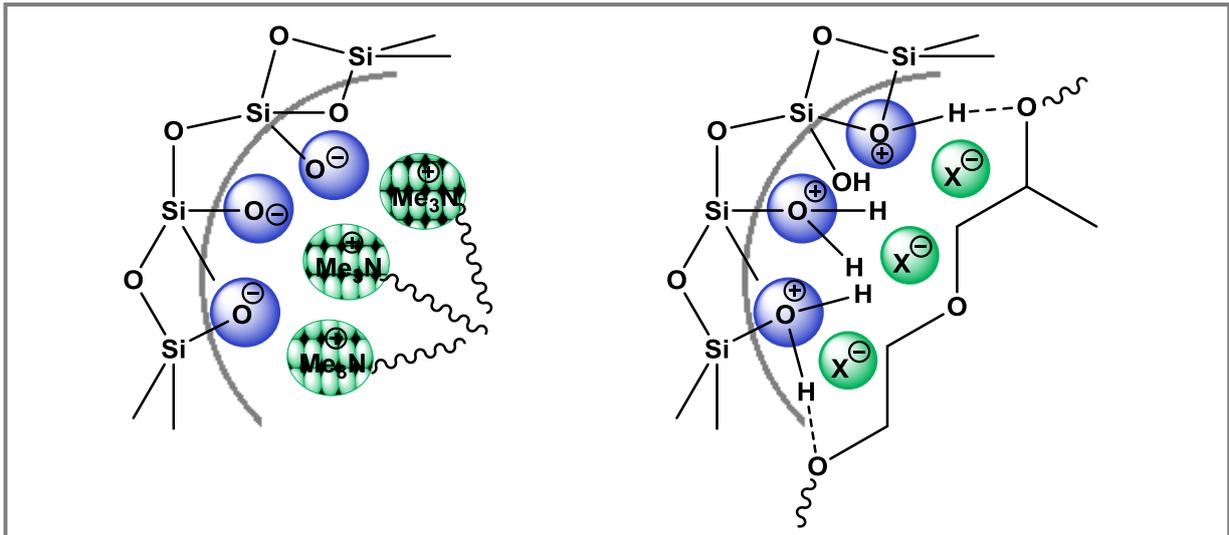


Abbildung 15: Wechselwirkungen zwischen Tensid (S) und der Silicaspezies (I) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Links: Kationisches Alkylammoniumsalz (S^+) als Tensid bei $\text{pH} > 2$ mit anionischer, anorganischer Spezies (I^-). Rechts: Neutrales Copolymer (S^0) als Tensid bei $\text{pH} < 2$ mit nach außen neutralem Komplex aus anorganischer Spezies und Gegenion(XI^-).^[69]

Die resultierende Struktur der porösen Silicaphase hängt auch von der eingesetzten Tensidstruktur ab. Beim Einsatz von geladenen Tensiden wird zwischen drei unterschiedlichen Kräften unterschieden, die einen Einfluss ausüben.^[70] Im wässrigen Medium versuchen die langen Alkylketten der Tensidmoleküle eine homogene Umgebung zu schaffen und so Wechselwirkungen zu den umgebenden Wassermolekülen so weit wie möglich zu minimieren. Die Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten untereinander sollen dabei maximiert werden. Zwischen den geladenen Kopfgruppen der Tenside wirken Coulomb-Kräfte, welche die zweite Kraft darstellen. Zuletzt übt die Solvatationsenergie ebenfalls einen Einfluss aus. Das Gleichgewicht zwischen den hydrophoben und hydrophilen Kräften und den Coulomb-Kräften wird durch den g -Parameter definiert, welcher den lokalen, effektiven Packungsparameter der Tenside beschreibt und sich aus dem Volumen der Alkylketten (V), der effektiven Fläche der Tensidkopfgruppe (a_0) und der Kettenlänge des Tensids (l) ergibt.^[71]

$$g = \frac{V}{a \cdot l} \quad (I)$$

Der g -Parameter ermöglicht eine Vorhersage über die Struktur der Mizellen und damit einhergehend auch über die der resultierenden Silicaphase.^[65] Kleine g -Werte führen zu hexagonalen oder kubischen Strukturen und werden beim Einsatz von Tensiden mit großen Volumina der Tensidköpfe und kleinen Volumina der Alkylketten erhalten. Lamellare oder invers kubische Strukturen werden bei größeren g -Werten erhalten.^[72]

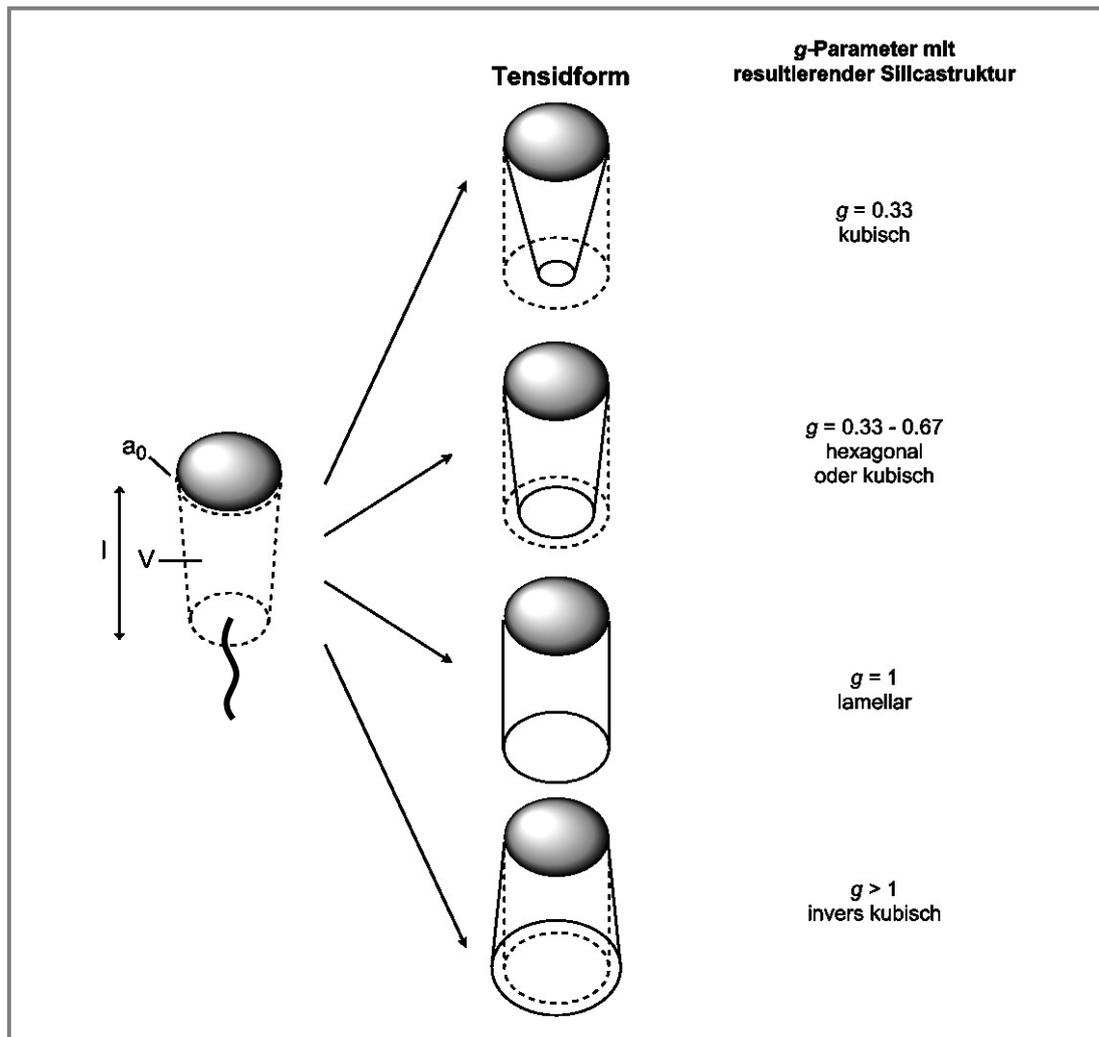


Abbildung 16: Der Einfluss des g -Parameters auf die Mizellenstruktur der Silicaphasen im Zusammenhang mit der Tensidform.

Im finalen Schritt gibt es für die Entfernung der Tensidmoleküle zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einen können offene und saubere Poren durch eine Kalzinierung erhalten werden, wobei die Silicaphasen üblicherweise auf bis zu 500-600 °C erhitzt werden. Dieser Prozess kann mit einer Reduktion der Porengröße einhergehen, da es zu weiteren Kondensationsreaktionen der Silanolgruppen auf den Oberflächen kommt. Eine mildere und schonendere Alternative ist über eine Soxhlet-Extraktion möglich, bei der die Poreninnenräume der Silicaphasen durch das Einführen von Lösungsmittelmolekülen von Templatmolekülen und eventuell weiteren Verunreinigungen befreit werden können. Ein drittes, noch schonenderes Verfahren, ist durch die Verwendung von überkritischem CO_2 möglich.^[73] Strukturell können die Materialien mittels Gasadsorptionsmessungen, Röntgendiffraktometrie sowie Transmissionselektronenmikroskopie analysiert werden.

4.1.3 Hybridmaterialien

Bedingt durch die gut definierte Struktur des MCM-41 und die variabel anpassbare Porengröße eignet es sich besonders gut als Trägermaterial zur Inkorporation von organischen Molekülen. Durch die kovalente Anbindung von organischen Molekülen an poröse amorphe anorganische Silicaphasen werden organisch-anorganische Hybridmaterialien erhalten. Die Vereinigung beider Komponenten kann in Materialien mit neuartigen Eigenschaften resultieren. Die Modifizierung dieser anorganischen Materialien mit organischen Molekülen kann Zugang zu unterschiedlichen Forschungs- und Anwendungsgebieten schaffen. Für die Darstellung solcher Hybridmaterialien werden im Folgenden drei unterschiedliche Synthesemöglichkeiten vorgestellt.

4.1.3.1 Synthesemethoden

4.1.3.1.1 Postpräparative Funktionalisierung (Pfropfung)

Bei der postpräparativen Funktionalisierung kommt es zu einer kovalenten Bindungsbildung zwischen dem organischen Präkursormolekül und der rein anorganischen Silicaphase. Dabei handelt es sich um eine Kondensationsreaktion, bei der die auf der Oberfläche befindlichen freien Silanolgruppen der anorganischen Phase mit der terminalen Triethoxysilyleinheit der organischen Phase reagieren. Die postpräparative Funktionalisierung wird auch als Pfropfungs- oder Grafting-Methode bezeichnet. Durch die Variation des organischen Substituenten ist die Synthese unterschiedlicher organisch-anorganischer Hybridmaterialien realisierbar. Voraussetzung für die erfolgreiche Anbindung des organischen Präkursors an die anorganische Silicaphase ist das Vorhandensein einer terminalen Trialkoxysilyleinheit. Als organische Einheit können dabei drei unterschiedliche Arten von Organosilanen in Form von Alkoxysilanen $(R_2O)_3SiR_1$, Chlorsilanen $ClSiR_3$ oder Silazanen $HN(SiR_3)_2$ verwendet werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass durch den Einsatz des reinen MCM-41 sichergestellt wird, dass die Mesostruktur gegeben ist und auch erhalten bleibt. Nachteilig ist allerdings, dass es durch die kovalente Anbindung des Präkursormoleküls, je nach Struktur und dem sterischen Anspruch der organischen Einheit, sowie dem Beladungsgrad, aufgrund von Diffusionsproblemen zu einer bevorzugten Reaktion der Organosilane an den Porenöffnungen kommen kann. Im Extremfall kann dies auch zu einem Verschluss der Poren führen. Demzufolge ist die Synthese von Hybridmaterialien mit einer homogenen Verteilung der organischen Komponente entlang der Porenräume mit einem hohen Beladungsgrad schwer realisierbar.

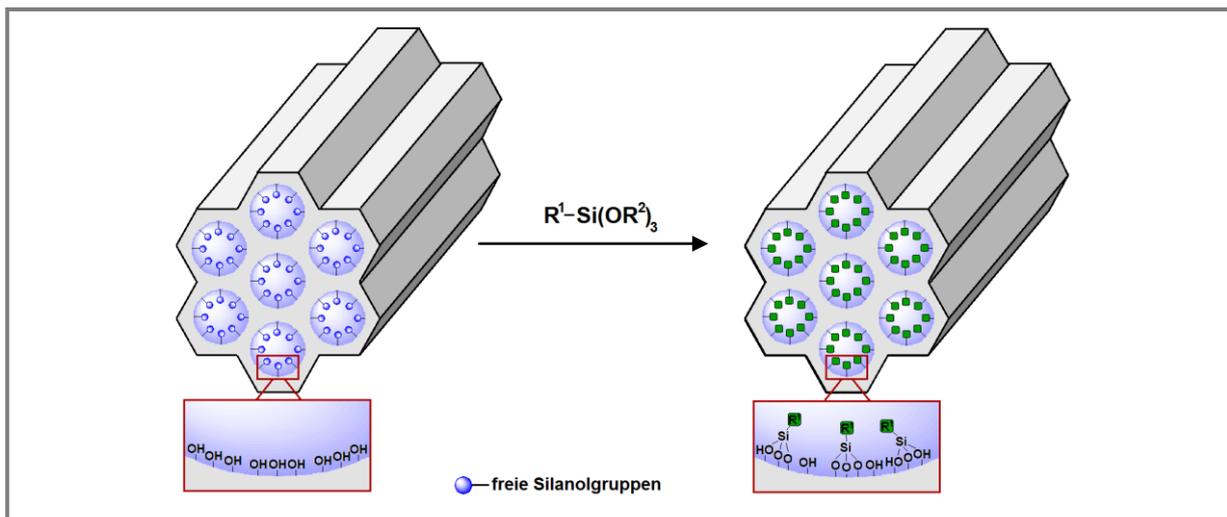


Abbildung 17: *In-Situ* Ein-Topf-Synthese von Hybridmaterialien nach der Cokondensationsmethode in der Gegenwart von TEOS, strukturdirigierenden Agentien mit Organosilicaspezies des Typs $(R^2O)_3SiR^1$.

4.1.3.1.2 *In-Situ* Ein-Topf-Synthese von mesoporösem Silica (Cokondensation)

Bei der Cokondensations-Methode handelt es sich um eine alternative Variante der Porenfunktionalisierung, bei der es in der Gegenwart von strukturdirigierenden Agentien über eine Kondensationsreaktion zwischen der Silica- und der Organosilicaspezies zur Bildung von Hybridmaterialien kommt. Die Organosilicaspezies tragen hierbei sowohl zum Aufbau der anorganischen Porenwand, als auch zum Einbau des Präkursormoleküls bei. Primär werden Organosilane der Form $R_1Si(OR_2)$ verwendet, aber auch Chlorsilane $ClSiR_3$ oder Silazane $HN(SiR_3)_2$, wenn auch seltener, kommen zum Einsatz. Durch die Variation des Restes R ist auch hier die Synthese zahlreicher Hybridmaterialien zugänglich. Der Vorteil dieser Methode liegt in der vergleichsweise homogenen Verteilung der Organosilicaspezies innerhalb des Hybridmaterials. Zum anderen können prinzipiell vergleichsweise höhere Modifizierungsgrade erreicht werden. Je nach Größe, Struktur, sterischem Anspruch sowie dem Beladungsgrad der organischen Einheit kann es allerdings auch zur Bildung von lamellaren und kubischen Strukturen kommen.

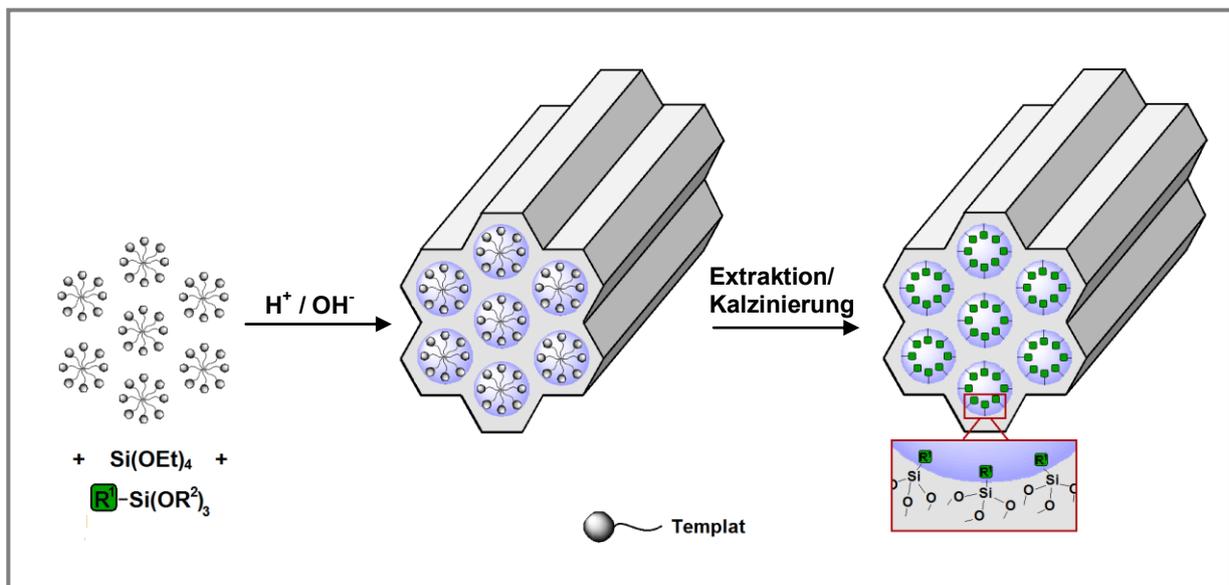


Abbildung 18: *In-Situ* Ein-Topf-Synthese von Hybridmaterialien nach der Cokondensationsmethode in der Gegenwart von TEOS, strukturdirigierenden Agentien mit Organosilicaspezies des Typs $(R^2O)_3SiR^1$.

4.1.3.1.3 Periodisch mesoporöse Organosilicate (PMOs)

Die dritte Methode zur Synthese von Hybridmaterialien basiert auf der Verwendung von bisilylierten organischen Vorstufen der Form $(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3$, welche sich vollständig und homogen verteilt im dreidimensionalen Netzwerk der amorphen Silicawand befinden. Die erhaltenen Hybridmaterialien werden als periodisch mesoporöse Organosilicate bezeichnet, oder kurz PMOs, und können große innere Oberflächen von bis zu $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ausbilden. Zudem besitzen sie eine hohe thermische Stabilität. Die Morphologie (hexagonal, kubisch, lamellar) der PMOs kann dabei durch die organische Einheit beeinflusst werden. Das Wechselwirkungspotential der Materialien wird in diesem Fall verändert, ohne die Poren zu verkleinern oder zu blockieren. Dies bedeutet, dass nach dem Prinzip der postpräparativen Funktionalisierung eine weitere Modifizierung der Porenräume eines bereits hergestellten PMOs möglich ist. Der Einbau in die Porenwände führt des Weiteren zu einer Stabilisierung der organischen Einheit und es könnten neue Eigenschaften erworben werden, wie beispielsweise Elektronenleitfähigkeit.

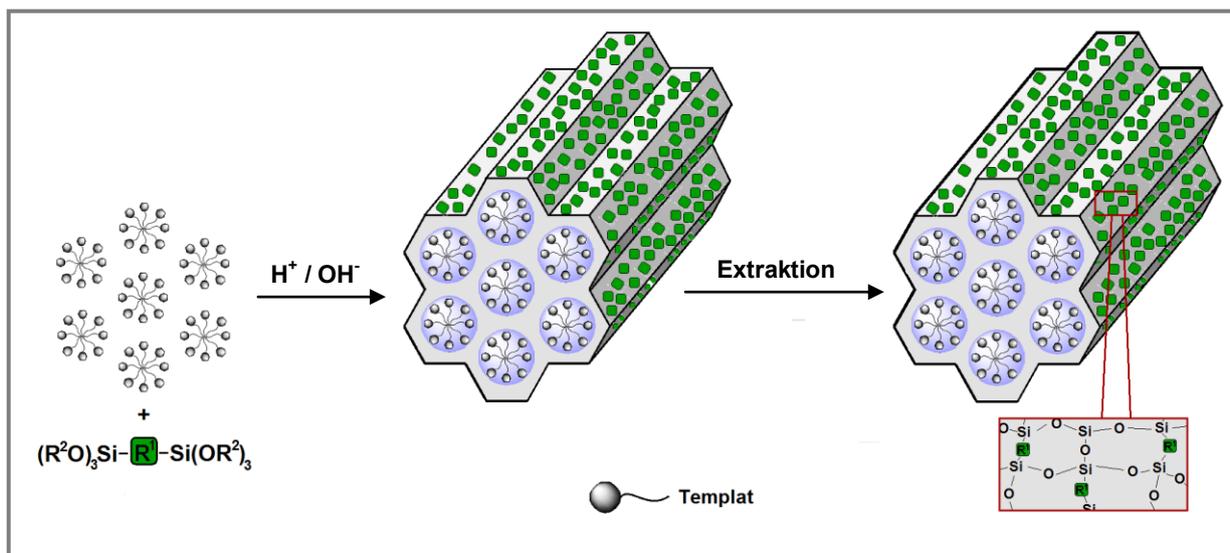


Abbildung 19: Synthese von periodisch mesoporösen Organosilicaten (PMOs) mit zweifach silylfunktionalisierten Organosilanen der Form $(R^2O)_3Si-R^1-Si(OR^2)_3$ in der Gegenwart von strukturdirigierenden Agentien.

4.1.3.2 Anwendung von Hybridmaterialien

Durch die Kombination aus robuster, mesoporöser Silicaphase und organischen und anorganischen Präkursormolekülen mit breitem Eigenschaftsprofil können organisch-anorganische Hybridmaterialien mit neuartigen Eigenschaften erhalten werden. Bisher ist die Anwendung von Hybridmaterialien in den Gebieten des Wirkstofftransports, der Katalyse, der Chromatographie, der Sorption, der Sensorik sowie vielen weiteren Bereichen bekannt. Im Folgenden werden zur Veranschaulichung der möglichen Einsatzgebiete einige Anwendungsbeispiele aus der Literatur vorgestellt.

4.1.3.2.1 Wirkstofftransport

Der Einsatz mesoporöser Silicaphasen bietet sehr gute Voraussetzungen für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung innerhalb eines Organismus. Hierzu zählen zum einen die ungiftige Silicaphase des Trägermaterials und zum anderen die Möglichkeit verschiedene Wirkstoffe und Arzneimittel innerhalb dieser Poren einzuführen. Zudem besitzen die Zellen die Möglichkeit über Endozytose diese Hybride aufzunehmen. Dabei sind verschiedene Arbeiten bekannt, in denen die Nanoventile durch einen chemischen (Redox, pH-Wert) oder physikalischen (Temperatur, Licht, Magnetfeld) Reiz kontrolliert geöffnet werden können.^[74,75,76] Dabei ist nicht nur die Immobilisierung von organischen Molekülen innerhalb dieser Silicamaterialien bekannt, sondern auch die von Enzymen.^[77,78] *Mal et al.* beschreiben in ihren Arbeiten Cumarin-funktionalisierte Silicaphasen, deren Poren gezielt und reversibel photochemisch geöffnet und wieder verschlossen werden können.^[79] Genutzt wurde diese Eigenschaft zur gezielten Aufnahme und Freisetzung von Wirkstoffen. Hierbei wurde eine gezielte Funktionalisierung mit organischem Material an den Porenöffnungen angestrebt und konnte dadurch erreicht werden, dass die Templatmoleküle erst nach der Verankerung entfernt wurden. Nach dem Entfernen des Templats erfolgte die Beladung der Poreninnerenräume mit dem gewünschten Wirkstoff. Durch eine Photoinduktion mittels UV-Licht konnten die Porenöffnungen über eine photochemische Dimerisierung des Cumarins beliebig geöffnet und wieder verschlossen werden.

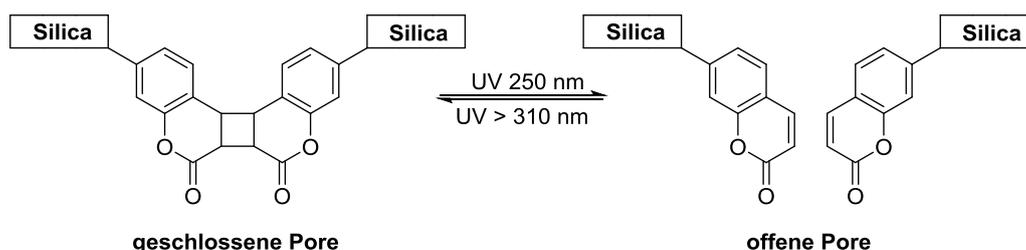


Abbildung 20: Lichtinduzierte Wirkstofffreisetzung eines mit Cumarin funktionalisierten Hybridmaterials.^[79]

Neben der photoinduzierten Wirkstofffreisetzung konnten zudem Hybride synthetisiert werden, deren Poren chemisch geöffnet werden können. *Lin et al.* berichten von einem Wirkstofftransportsystem basierend auf einem MCM-41 Material, dessen Poren mit cytotoxischen Medikamenten für die Krebstherapie befüllt sind.^[76] An den Porenöffnungen befinden sich Disulfidbrücken an denen kovalent Eisenoxid-Nanopartikel gebunden sind. Mittels eines externen Magnetfeldes kann das System am gewünschten Ort gezielt konzentriert werden. Die Wirkstofffreisetzung erfolgt am angestrebten Freisetzungsort durch die Auflösung der Disulfidbrücken in einer Reaktion mit Antioxidantien.

4.1.3.2.2 Katalyse

Auch im Gebiet der Katalyse werden verschiedene Anwendungsbereiche erforscht, da die extrem große Oberfläche der Hybridmaterialien auch eine hohe katalytische Aktivität versprechen kann. So konnten bereits Hydroxylierungen, Epoxidierungen, Polymerisationen, Diels-Alder-Reaktionen, Acetalisierungen, Aldolreaktionen, Friedel-Crafts-Alkylierungen aber auch sauer oder basisch katalysierte Reaktionen mittels funktionalisierter Hybridmaterialien durchgeführt werden.^[80,81,82] C-C-Bindungsknüpfungen sind ebenfalls bekannt.^[83,84] Von all den zahlreichen Beispielen wurde ein Exemplar aus der aktuellen Forschung ausgewählt und wird im Folgenden näher erläutert. *Inagaki et al.* untersuchten in den vergangenen Jahren intensiv den Einsatz von PMOs im Bereich der Katalyse und beschreiben in ihren Arbeiten eine lichtinduzierte Reduktion von CO₂ zu Synthesegas durch einen in einem (Methyl)Acridon-PMO adsorbierten binuklearen Ru^{III}-Re^I-Komplex.^[85]

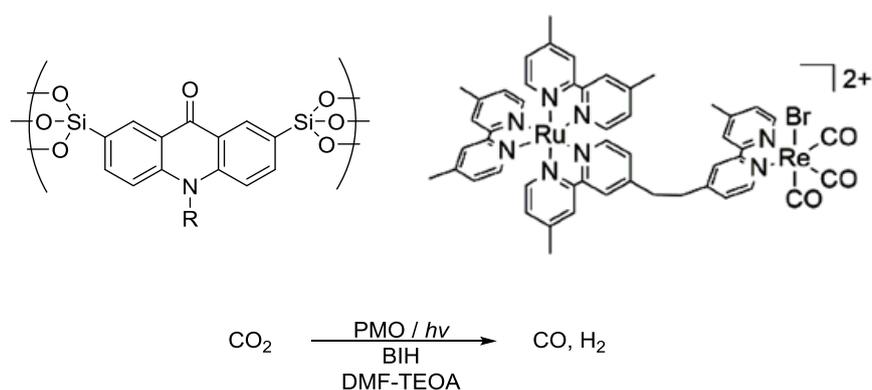


Abbildung 21: Durchgeführte Reaktion von CO₂ zu Synthesegas mit R = H, Me. Oben links: (Methyl)-Acridon-PMO. Oben rechts: Adsorbiertes Katalysatorsystem.

Hierbei stellten die Autoren fest, dass sowohl das (Methyl)Acridon-PMO Grundgerüst als auch der $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-Re}^{\text{I}}$ -Komplex für eine erfolgreiche Umsetzung des CO_2 erforderlich sind. Zudem konnte gezeigt werden, dass durch eine Pfropfung des katalytisch aktiven Komplexes an mesoporöses MCM-41 eine vergleichsweise geringere Aktivität zu beobachten ist. Zurückzuführen ist diese Beobachtung darauf, dass das Licht durch die aromatische Einheit in den amorphen Wänden besser absorbiert werden kann und die Energie somit effektiver an die Ruthenium-Zentren transportiert werden kann. Eine direkte Verknüpfung des Ruthenium-Komplexes an den Rhenium-Komplex ist dabei zwingend erforderlich, da ansonsten kein Elektronentransfer vom Ruthenium auf das Rhenium-Zentrum erfolgen kann, an dem die Reduktion des CO_2 stattfindet.

4.1.3.2.2 Sensorik

Rurack et al. berichten von neuartigen optischen Dampfsensormaterialien für flüchtige organische Komponenten.^[86] Hierzu haben sie eine mesoporöse Siliciumdioxidmatrix mit einem fluoreszenten, solvatochromen Chromophor funktionalisiert. Bei Phenoxazinfarbstoffen handelt es sich um stark fluoreszierende Chromophore, bei denen durch ein ausreichendes Substitutionsmuster eine ausgeprägte Solvatochromie erreicht werden kann. Die Autoren berichten, dass das hergestellte Material die Anzeige von organischen Dämpfen über einen großen Polaritätsbereich erlaubt. Dabei konnten schnelle Reaktionszeiten, verbesserte Reversibilitäten sowie minimale Beeinträchtigungen durch Umgebungsfeuchtigkeiten nachgewiesen werden. Die im Vergleich zu Zeolithen größeren Porenvolumina ermöglichten zudem schnellere Diffusionsraten, eine bessere Anpassung der Oberfläche und verbesserten die Immunität der Materialien gegen Wasseradsorption aus der Luft. Dämpfe von polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Aceton und Methanol zeigten Absorptionsverschiebungen von ungefähr 30 nm und 40 nm und eine zehnfach verstärkte Fluoreszenz. Mit dem vorliegenden System konnten Acetondämpfe von bis zu 300 ppmV nachgewiesen werden.

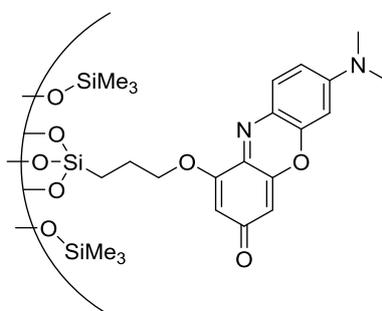


Abbildung 22: Fluoreszierendes Hybridmaterial bestehend aus mesoporösem Silica mit kovalent gebundenem Phenoxazinfarbstoff als optisches Material für Lösungsmittelsensorik nach *Rurack et al.*^[86]

4.1.3.2.3 Protonenleiter

Zusätzlich zu ihren attraktiven katalytischen Eigenschaften können Sulfonsäure-funktionalisierte Silicaphasen für die Entwicklung von protonenleitenden Materialien untersucht werden, da sie Anwendungspotential im Bereich der effektiveren Brennstoffzellen bieten.^[87,88] *Wark et al.* stellten eine durch C₁₆TABr gesteuerte Route für die Synthese von Thiol-funktionalisierten Silicaphasen vor, wobei Trimethoxysilyl-terminierte Alkanthiole und Natriummetasilicat zum Einsatz kamen. Durch die Mikrowellen-unterstützte Entfernung des Templatmoleküls ist es gleichzeitig zu einer Oxidation der Thiolgruppen zu Sulfonsäuregruppen gekommen. Dabei konnte mit mehr als einer Sulfonsäuregruppe pro nm² ein außerordentlich hoher Beladungsgrad erzielt werden. In Abhängigkeit von der Syntheseroute (Cokondensations-Methode oder Pfropfungsmethode) stellten die Autoren Unterschiede in den Beladungsgraden sowie in den Protonenleitfähigkeiten der Materialien fest. Mit einem Beladungsgrad von 2.3 mmol/g konnte in den cokondensierten Materialien deutlich höhere Funktionalisierungen erreicht werden im Vergleich zu den gepropften Materialien mit einer Beladung von < 1 mmol/g. Zudem variierten sie das Wirtsmaterial und verwendeten neben dem hexagonal strukturierten MCM-41 und dem hexagonal strukturierten SBA-15 das kubisch strukturierte SBA-16 und stellten fest, dass die eindimensional geordneten Porensysteme der hexagonalen Systeme zu besseren Leitfähigkeiten führten als die der kubischen Materialien. Der Vergleich zwischen den Materialien, die auf eine MCM-41 und die, die auf einer SBA-15 basierten Silicaphase beruhen zeigte, dass in den engeren Porensystemen, sprich in den MCM-41 basierten Materialien, eine bessere Leitfähigkeit vorherrschte. Dies resultiert aus der räumlichen Lage der einzelnen Sulfonsäuregruppen, welche in den cokondensierten Materialien räumlich betrachtet enger beieinanderliegen und somit höhere Protonenleitfähigkeiten aufweisen.^[87] Hierbei betrug die Protonenleitfähigkeit bei 100 % Luftfeuchtigkeit 0.2 S/cm, wobei eine Abhängigkeit zwischen der Protonenleitfähigkeit und der Temperatur festgestellt wurde. Mit steigender Temperatur konnte auch eine kontinuierlich steigende Leitfähigkeit festgestellt werden.

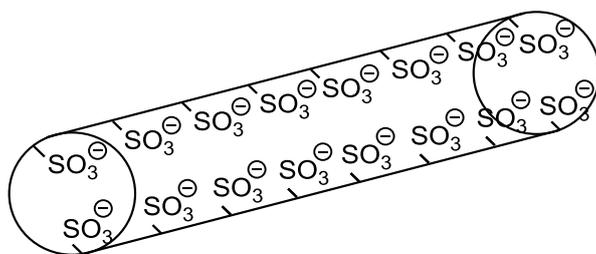


Abbildung 23: Schematische Darstellung eines protonenleitenden Materials nach *Caro und Wark*.^[87]

4.1.3.2.4 Halbleitermaterialien

Auch die Inkorporation von redoxaktiven Materialien innerhalb der Silicaphasen ist bekannt und konnte ebenfalls zu neuartigen Funktionsmaterialien führen. Verschiedene Polymere, vorwiegend Polyanilin, wurden sowohl in MCM-41 als auch in SBA-15 eingebaut und bezüglich ihrer Leitfähigkeit untersucht. ^[89,90,91] *Camilo et al.* beschreiben in ihren Arbeiten ein Ein-Topf-Syntheseverfahren mit dem sie ein ternäres Nanokomposit Material auf Basis von mesoporösem Silica mit Polyanilin und metallischen Silbernanopartikeln herstellen konnten.^[92] Dabei konnten sie mit Leitfähigkeiten von bis zu 10^{-3} S/cm, durch die Anwesenheit der Silbernanopartikel im MCM-41/PANI Kompositmaterial, eine um 10^6 -fach erhöhte elektrische Leitfähigkeit messen. Neben der Verwendung von leitenden Polymeren sind auch solche Hybride bekannt, in denen leitende, nicht polymere Präkursoren eingesetzt wurden. In den Arbeitsgruppen um *Prof. Müller* und *Prof. Thiel* wurde bereits die Inkorporation von redoxaktiven Phenothiazinen in mesoporösem MCM-41 untersucht. Der Elektronentransfer findet allerdings, im Vergleich zu den mit Polymeren beladenene Materialien, aufgrund der nicht vorhandenen Konjugation, nicht entlang des π -Systems statt. Die definierten Porenkanäle erlauben jedoch die Ausbildung einer geordneten Struktur, wodurch es zu einem Ladungstransport durch einen *hopping*-Mechanismus kommen kann.

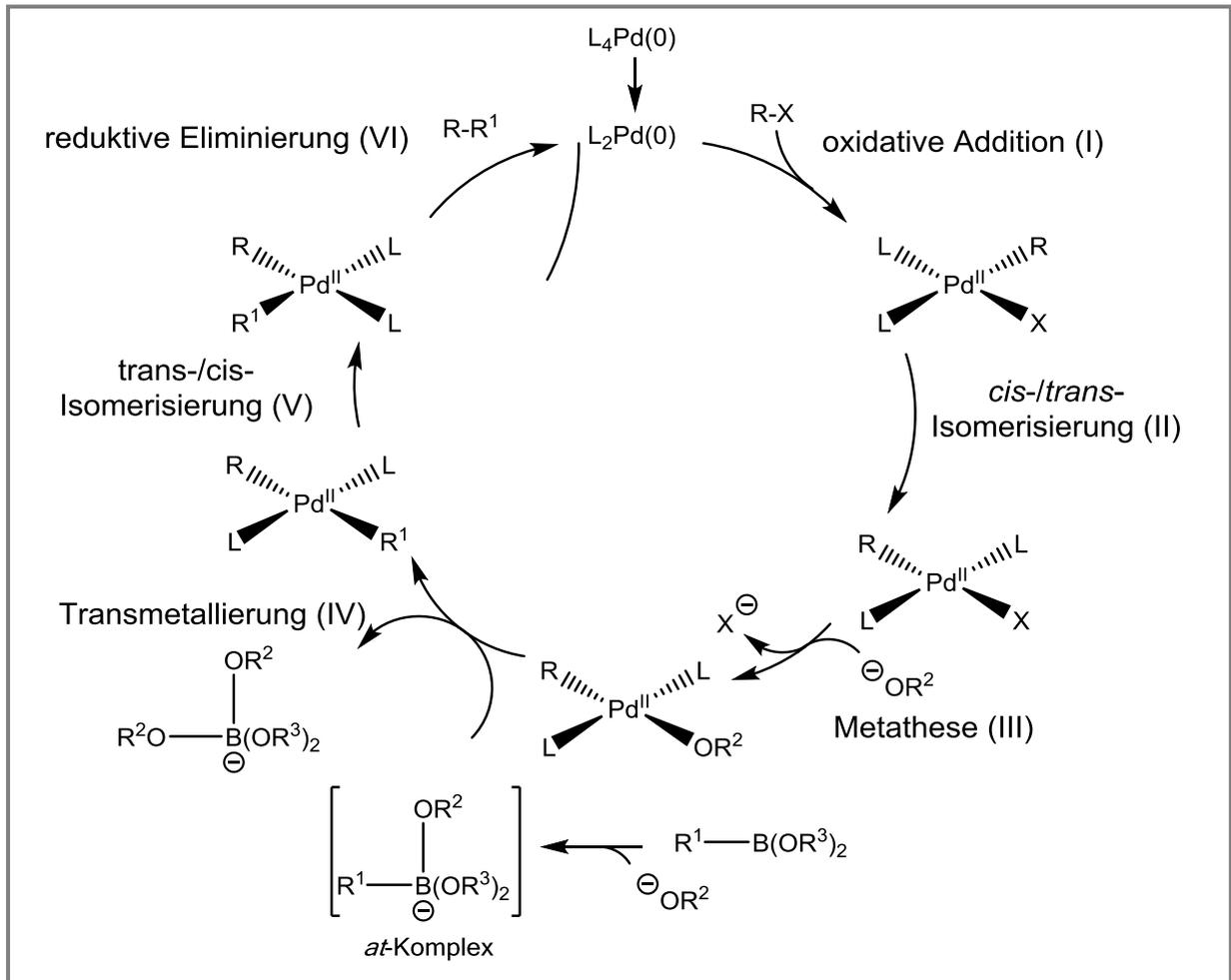
4.2 Synthesestrategien

4.2.1 Suzuki-Kreuzkupplung

Die *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion beschreibt die Palladium-katalysierte C-C-Bindungsknüpfung zwischen (Hetero)Arylhalogeniden oder -triflaten mit Organoboronsäurederivaten in Gegenwart einer Base. Es handelt sich um eine sehr effektive, verlässliche und leistungsstarke Methode für die Darstellung von Biarylsystemen, wobei meist sehr hohe Ausbeuten erzielt werden. Sie wurde im Jahre 1981 von *Suzuki* beschrieben und gilt als Meilenstein der Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen im Bereich der Organischen Chemie.^[93] Dies liegt unter anderem an der Vielzahl der vorteilhaften Aspekte, die sie bietet. So sind die erforderlichen Reaktanden beispielsweise meist leicht verfügbar. Die *Suzuki*-Kupplung weist eine ausgeprägte Verträglichkeit gegenüber funktionellen Gruppen auf und besitzt zudem eine hohe Regioselektivität. Die milden Reaktionsbedingungen und auch die Kompatibilität mit Wasser als Lösungsmittel lassen die *Suzuki*-Kupplung unproblematisch auch als Synthese-Werkzeug in Ein-Topf-Reaktionen Einsatz finden. Dabei lassen sich die Produkte meist mühelos von den ungiftigen anorganischen Borverbindungen abtrennen. Als Katalysatoren werden aufgrund ihrer Stabilität bei hohen Temperaturen häufig Palladium-Phosphankomplexe wie Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), aber auch ligandenfreie Systeme wie Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) oder Palladium(II)acetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), die sich durch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten auszeichnen, verwendet. Das Substratspektrum wurde von den ursprünglich nur für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffzentren auf sp - und sp^3 -hybridisierte Zentren erweitert.

Mechanistisch betrachtet folgt die *Suzuki*-Kupplung dem allgemeinen Mechanismus der Kreuzkupplungs-Reaktionen (Schema 24).^[94] Im ersten Schritt kommt es zur oxidativen Addition des Palladiumkatalysators an das (Hetero)Arylhalogenid, wobei eine Organopalladiumspezies gebildet wird (I). Das Palladium wird hierbei oxidiert und inseriert in die (Hetero)Aryl-Halogenbindung. Über eine *cis/trans*-Isomerisierung (II) wird ein stabilerer Komplex erhalten und über einen darauffolgenden metathetischen Ersatz (III) erfolgt der Austausch des Halogenids mit dem nucleophilen Bestandteil der Base, wodurch es zur Bildung eines Intermediates kommt. Welche Base eingesetzt wird hängt primär vom verwendeten Lösungsmittel ab. Häufig eingesetzt werden Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat sowie Kaliumphosphat. Nebenreaktionen aufgrund von nucleophilen Basen können gezielt durch die Auswahl der richtigen Base verhindert werden. Bei Unverträglichkeiten gegenüber basischen Bedingungen oder bei Löslichkeitsproblemen in unpolaren Lösungsmitteln kann Cäsiumfluorid eingesetzt werden. Durch die Koordination der anionischen Basenkomponente an die Boronsäure oder den Boronsäureester kommt es

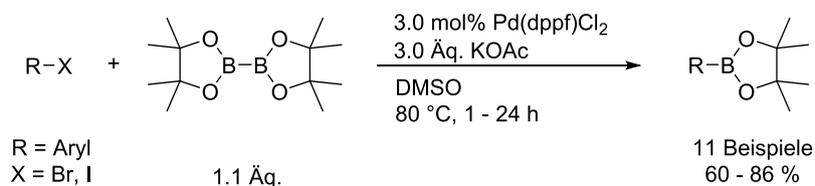
zur Bildung eines anionischen Borates, in dem die Kohlenstoff-Bor-Bindung stark geschwächt ist, sodass eine Transmetallierung des organischen Restes vom Bor auf das Palladium ermöglicht wird.^[95] Dies erklärt auch warum ein Überschuss an Base erforderlich ist. Bei der Transmetallierung (IV) wird schließlich der organische Substituent auf das Palladium übertragen. Im finalen Schritt kommt es zu einer *trans/cis*-Isomerisierung (V) und das gewünschte Produkt wird über eine reduktive Eliminierung (VI) freigesetzt und der Katalysator regeneriert.



Schema 8: Allgemein anerkannter Katalysezyklus der *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion.

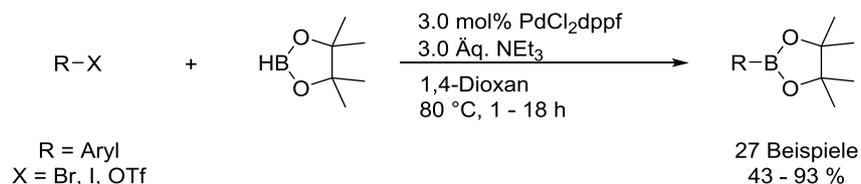
4.2.2 Masuda-Borylierung

Mit zunehmender Bedeutung der *Suzuki*-Kupplung ist auch das Bedürfnis nach Organoborverbindungen gewachsen, wobei viele Boronsäuren und Boronsäureester kommerziell nicht erhältlich sind.^[94,96] Der Zugang zu Arylborsäureverbindungen ist im Vergleich zu den Arylhalogeniden deutlich schwieriger. Aufgrund ihrer besseren Verfügbarkeit wurden in den letzten Jahren hauptsächlich Arylhalogen- und Pseudohalogenverbindungen für die Darstellung von Arylborsäureestern verwendet. Boronsäuren und deren Ester lassen sich schwer säulenchromatographisch aufreinigen. Ihre Darstellung erweist sich in der Gegenwart von polaren funktionellen Gruppen wie Hydroxy-, Carbonyl- oder Aminogruppen als besonders schwierig. 1995 wurde von *Miyaura* eine Borylierung von Arylhalogeniden mit Bispinakolatodibor unter Palladiumkatalyse und basischen Bedingungen vorgestellt. Von Vorteil war die große Toleranz der polaren funktionellen Gruppen gegenüber der Palladiumkatalyse.^[97]



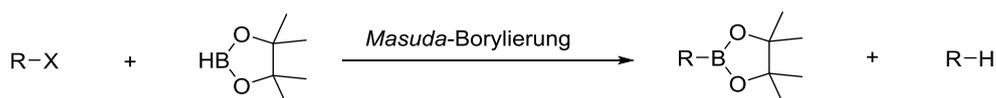
Schema 9: Die erste Palladium-katalysierte Kupplung zum Aufbau von Boronsäureestern mit Bispinakolatodiboran nach *Miyaura*.^[97]

Da es sich bei den oben aufgeführten Reaktionsbedingungen aus atomökonomischer Sicht nicht um ideale Bedingungen handelt, wurde im Jahr 2000 von *Masuda* eine effizientere und bessere Methode für die Synthese von Arylborsäureestern entwickelt, bei der anstelle von Bispinakolatodiboran das einfacher erhältliche und günstigere Pinakolboran verwendet wird.^[98] Zudem wurde bei der *Miyaura*-Kupplung beim Einsatz von elektronenreichen Arylhalogeniden ein höherer Ausbeuteverlust festgestellt. Im direkten Vergleich erweist sich somit im Hinblick auf die Verwendung der Boratome die *Masuda*-Borylierung als atomökonomischer.



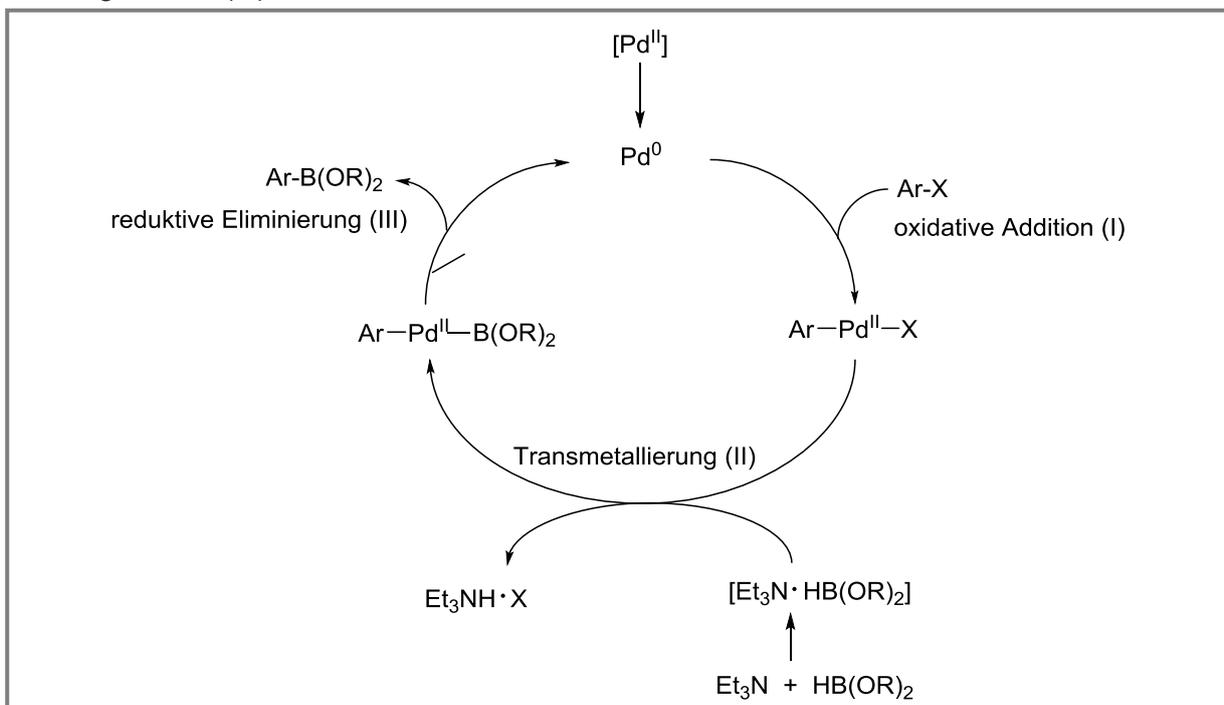
Schema 10: Die erste Palladium-katalysierte Kupplung zum Aufbau von Boronsäureestern mit Pinakolboran nach *Masuda*.^[98]

Heteroarylhalogenide können ebenfalls in sehr guten Ausbeuten boryliert werden. In Abhängigkeit von der eingesetzten Base kann allerdings das Pinakolboran, ähnlich wie andere Metallhydride, wie beispielsweise Tributylzinnhydrid, Natriumborhydrid oder Triethylsilan, in der Gegenwart eines Palladium-Katalysators als Hydrid-Quelle reagieren, wodurch es zu einer Dehalogenierung des Aromaten kommen kann. Durch den Einsatz von Triethylamin konnte allerdings diese Reaktion verhindert werden.



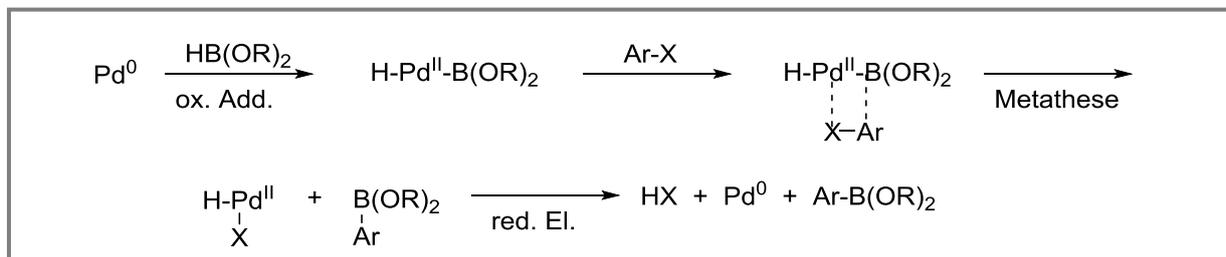
Schema 11: Dehalogenierung des Arylhalogenids als Nebenreaktion der *Masuda*-Borylierung.^[98]

Von *Masuda* wurden zwei unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Der erste Mechanismus befolgt vorwiegend den allgemeinen Ablauf der Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 28). Somit kommt es im ersten Schritt zu einer oxidativen Addition des Arylhalogenids an den Palladiumkatalysator (I). Zur Erhöhung der Nucleophilie des Pinakolborans wird durch die Zugabe von Triethylamin ein Boronat-Komplex präformiert. Dieser kann anschließend in einem Transmetallierungsschritt gegen das am Palladium koordinierte Halogenidion ausgetauscht werden (II). Ursache für diesen Austausch ist die unterschiedliche Bindungsstärke der Boronat- und Halogen-Pd-Bindung. Das Produkt wird über eine reduktive Eliminierung aus dem Katalysezyklus freigegeben und der Katalysator wird regeneriert (III).



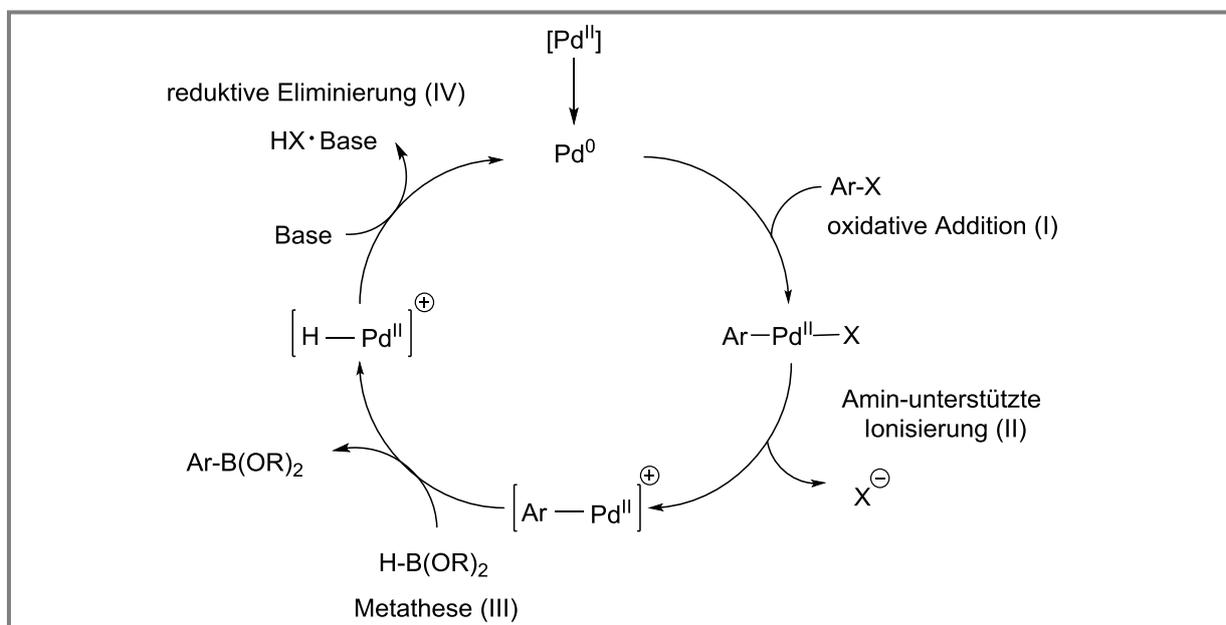
Schema 12: Erster postulierter Mechanismus für die *Masuda*-Borylierung.^[98]

Alternativ wird ein Mechanismus diskutiert, bei der es im ersten Schritt zu einer oxidativen Addition der Borspezies an den Katalysator kommt. Es folgt die Metathese mit dem Arylhalogenid und die reduktive Eliminierung des gewünschten Produktes. Keiner der aufgeführten Mechanismen wurde bisher widerlegt.



Schema 13: Zweiter postulierter Mechanismus für die *Masuda*-Borylierung.^[99]

2010 wurde zu den beiden Mechanismen ein weiterer, auf quantenmechanischen Rechnungen basierender Mechanismusvorschlag von *Lin* hinzugefügt.^[100] Hierbei wird der Palladiumkomplex nach der oxidativen Addition eines (Hetero)Arylhalogenids (I) durch ein Amin dehalogeniert (II). Über eine Metathese zwischen Pinakolboran und dem dehalogenierten Palladiumkomplex wird das gewünschte Produkt freigesetzt (III). Im letzten Schritt wird das am Palladium koordinierte Wasserstoffatom reaktiv durch eine Base eliminiert und der Katalysator wieder erhalten (IV). Hier wird somit ohne die Bildung der aktivierten Borspezies als Komplex mit der Base die energetisch günstigste Variante vorgestellt.

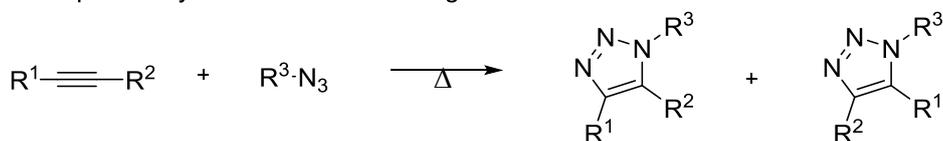


Schema 14: Dritter postulierter Mechanismus der *Masuda*-Borylierung.^[100]

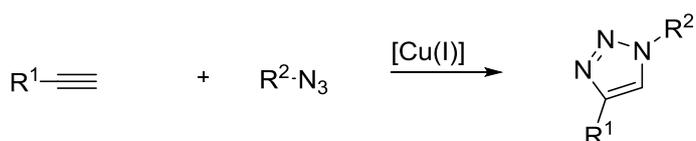
4.2.3 Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC)

Unter die Bezeichnung „Click“-Reaktion fallen Reaktionen die schnell, quantitativ und tolerant ablaufen. Dazu zähle beispielsweise Cycloadditionen (1,3-dipolare Cycloadditionen, Diels-Alder-Reaktionen), nucleophile Substitutionen (Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden, Aziridinen usw.), nichtaldolartige Carbonylreaktionen (Bildung von Harnstoffen, Thioharnstoffen, usw.) sowie Additionen an Mehrfachbindungen (Epoxidierungen, Aziridinierungen usw.).^[101,111] Heute wird damit häufig die *Meldal-Sharpless*-Alkin-Azid Cycloaddition bezeichnet. Geprägt wurde der Begriff im Jahre 2001 von *Sharpless*, wobei einige Kriterien für diese Art von chemischen Reaktionen formuliert wurden. Diese Kriterien setzen Reaktionen voraus, die breit anwendbar und modular aufgebaut sind. Die Bildung von Nebenprodukten sollte so weit wie möglich vermieden werden. Sollten diese trotzdem entstehen, müssen sie einfach zu entfernen sein. Des Weiteren sollte es sich um einfache Reaktionsbedingungen handeln und die einzelnen Reaktanden sollten leicht zugänglich sein. Im besten Fall weist das System keine Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff auf und das Produkt sollte zudem mit einer hohen Ausbeute einfach und sauber zu isolieren sein. Die hohe chemische Stabilität der Triazole gewährleistet dabei in den meisten Fällen eine einfache Isolierung des gewünschten Produktes. 1,2,3-Triazole neigen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch sie Einsatz als Peptidmimetika im Bereich der Pharmazeutischen Chemie finden.^[102,103] Bedingt durch ihre strukturelle Ähnlichkeit bezüglich ihrer Planarität und den Bindungslängen zu den Peptiden weisen sie daher auch ähnliche biologische Eigenschaften auf. Die einfache Anwendbarkeit der CuAAC hat ihr zu einem breiten Einsatz in zahlreichen Bereichen der Industrie verholfen. Der Unterschied zwischen der von *Huisgen* entwickelten 1,3-dipolaren Cycloaddition und der CuAAC besteht in der Regioselektivität des entstehenden 1,2,3-Triazols.

1,3-dipolare Cycloaddition nach *Huisgen*



Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition nach *Meldal* und *Sharpless*



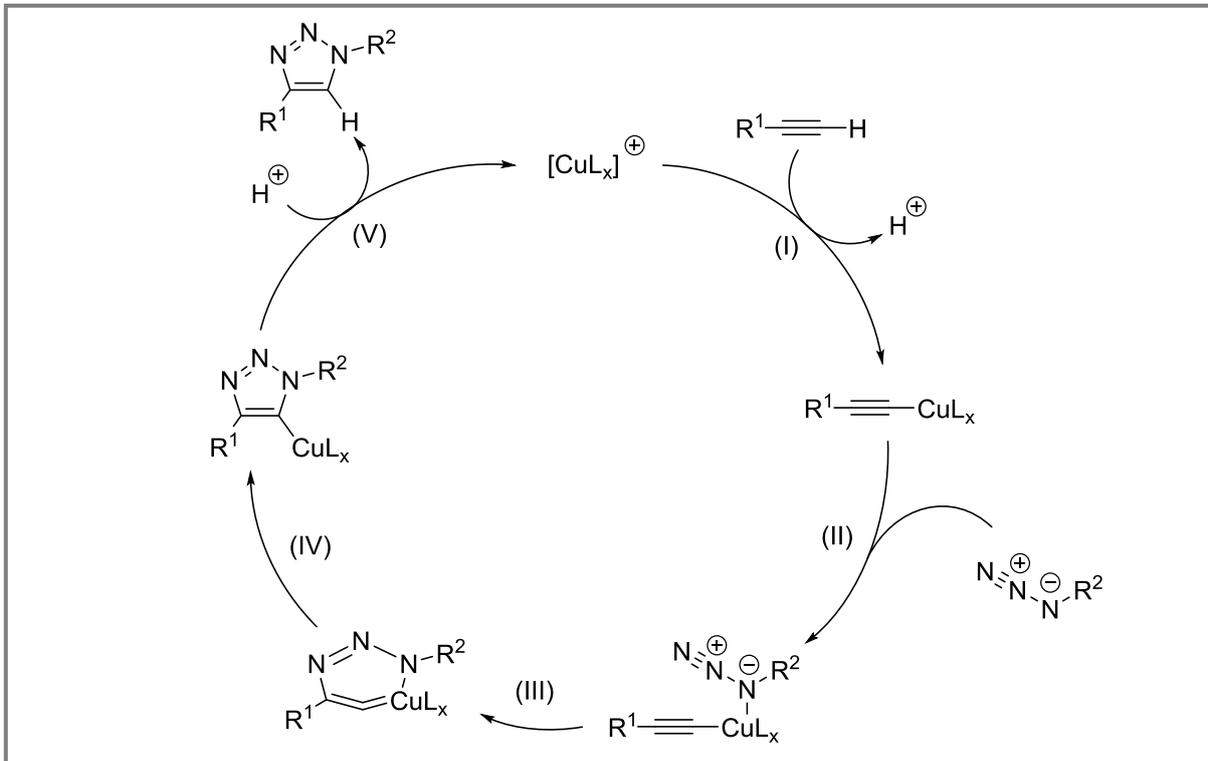
Schema 31: Synthesen von 1,2,3-Triazolen. Oben: Thermisch induzierte 1,3-dipolare Cycloaddition nach *Huisgen* zur Darstellung von 1,2,3-Triazolen. Unten: Regioselektive, Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Cycloaddition nach *Sharpless et al.* zur Darstellung von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen.

Die klassische *Huisgen*-Cycloaddition verläuft bei hohen Reaktionstemperaturen und benötigt lange Reaktionszeiten. Bei der Verwendung von unsymmetrischen Alkinen werden zudem meist Mischungen aus zwei Regioisomeren erhalten.^[104,105] Demzufolge kann sie nicht zur Klasse der „Click-Reaktionen“ gezählt werden. Für eine sichere Unterscheidung zwischen 1,5- und 1,4-disubstituierten Produkten ist die *Huisgen*-Reaktion nicht zielführend. Besser zugänglich sind 1,5-disubstituierte 1,2,3-Triazole durch gezielte Ruthenium-Katalyse.^[106,107,108] Die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen und zeigt ein weites Einsatzspektrum sowohl für die Alkin- als auch für die Azidkomponente. Zudem laufen die Reaktionen in einer Vielzahl von verschiedenen Lösungsmitteln ab, tolerieren ein weites pH-Spektrum und einen breiten Temperaturbereich.^[109,110,111]

Bezüglich des Katalysators können sowohl direkt Kupfer(I)-Spezies, wie beispielsweise Kupfer(I)-iodid, -bromid, -chlorid oder -acetat, eingesetzt werden, aber auch die *in-situ* Erzeugung aus Kupfer(II)-Spezies ist bekannt.^[112] Es kann eine Reduktion oder Komproportionierung durch die Zugabe von Natriumascorbat, meist in der Kombination mit Kupfer(II)sulfat, oder durch elementares Kupfer erfolgen.^[105,113] Da es durch die Oxidation von Kupfer(I)-Quellen zur Bildung von Kupfer(II)-Spezies kommt und diese zu einer *Glaser*-Reaktion führen, muss unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden. Zudem kann es zur Bildung von polynuclearen, unreaktiven Kupfer(I)-Aggregaten kommen, da die Iodidionen auch als Brückenliganden fungieren können.^[114,115] Auch metallisches Kupfer findet Einsatz. Hier kann durch Oxidation der Zugang zu aktiven Kupfer(I)-Spezies geschaffen werden. Als vorteilhaft erwiesen sich hier nanoskalige Kupferpulver.

Mechanistisch betrachtet beginnt der Katalysezyklus der CuAAC mit der Koordination der Acetylen-Komponente an den Cu(I)-Katalysator. Die Acidität des terminalen Protons wird hierdurch stark erhöht und durch die anwesende Base kommt es zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms (I) (Schema 32).^[105] Hohe Ausbeuten liefern dabei Stickstoffbasen wie Triethylamin. Ein Effekt, der auf eine Stabilisierung der Cu(I)-Spezies durch die Stickstoffdonoren zurückgeführt werden kann. So kann die Zersetzung des Kupfers durch eine Oxidations- oder Disproportionierungsreaktion verhindert werden. Durch den Einsatz von stickstoffbasierten Chelatliganden können so verbesserte Reaktionszeiten sowie geringere Katalysatorbeladungen erzielt werden. In wässrigen Lösungen ist dieser Schritt auch ohne die Zugabe einer Base möglich, da die Bildung der Kupferspezies in wässrigen Lösungen exotherm verläuft.^[116] Durch die Koordination der Azid-Komponente an das Kupfer-Acetylid kommt es zur Bildung eines σ -Kupferacetylid-Komplexes (II). Hierbei steigern sich sowohl die Elektrophilie des terminalen Azidkohlenstoffs als auch die Nucleophilie des β -ständigen Acetylenkohlenstoffs. Über eine C-N-Bindungsknüpfung wird ein gespannter

sechsgliedriger Ring erzeugt (III). DFT-Rechnungen zeigten, dass es sich bei dieser endothermen Bindungsknüpfung um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion handelt. Anschließend wird über eine Ringkontraktion und eine zweite C-N-Bindungsknüpfung der 1,2,3-Triazol-Grundkörper erhalten (IV). Im finalen Schritt wird das 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol durch eine Protonierung des Kupfertriazolids freigegeben und der Katalysator wird regeneriert (V).



Schema 32: Allgemein anerkannter Katalysezyklus der Kupfer-Click-Reaktion nach Sharpless et al.^[105,111]

4.3 Methoden und experimentelle Ausstattung

4.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine spektroskopische Methode, bei der die elektronische Struktur eines Moleküls durch die Bestrahlung der Probe, meist in Lösung, mit elektromagnetischen Wellen aus dem ultravioletten (UV, 190-380 nm) und dem sichtbaren (380-800 nm) Bereich untersucht wird. Durch die Energie des eingestrahlichten Lichtes kommt es zur Anregung der Valenzelektronen des Moleküls aus dem elektronisch neutralen Grundzustand in einen angeregten Zustand, wodurch diese Methode auch als Elektronenspektroskopie bezeichnet wird. Die spezifische Absorption wird dann als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Die Energie des eingestrahlichten Photons muss mindestens der Energiedifferenz eines Übergangs des Atoms bzw. Moleküls in einen höher angeregten Zustand entsprechen. Voraussetzung für diese Messmethode ist, dass die zu untersuchende Substanz elektromagnetische Wellen im ultravioletten und sichtbaren Bereich absorbieren kann. Mit der Größe und Komplexität eines Moleküls steigt auch die Anzahl der möglichen elektronischen Übergänge. Allerdings kommt es bei der UV/Vis-Spektroskopie nur zur Anregung von bestimmten Übergängen der Valenzelektronen. Nach der Molekülorbitaltheorie von *Hund* und *Mulliken* wird die Orbitalaufspaltung eines organischen Moleküls aus der Kombination von allen beteiligten Atomorbitalen aus bindenden σ - und π -, den nicht bindenden n - sowie den antibindenden π^* - und σ^* -Orbitalen zusammengesetzt. Die sich im Grundzustand in bindenden und nichtbindenden Molekülorbitalen befindenden π -Elektronen können durch eine Anregung in die antibindenden Molekülorbitale überführt und somit in einen angeregten Zustand gebracht werden. Durch Energieabgabe kann das Elektron wieder zurück in den Grundzustand gelangen.

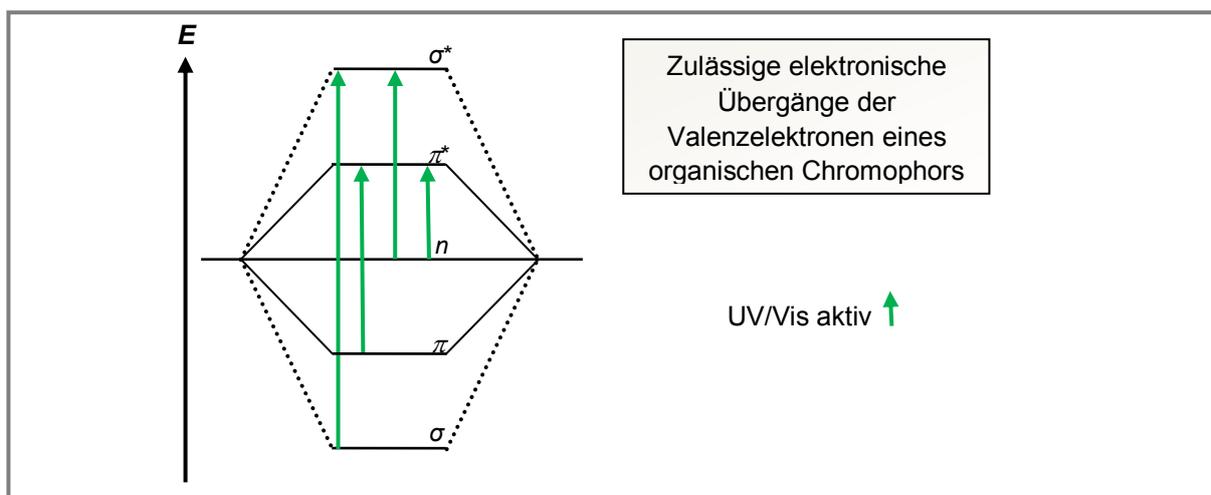


Abbildung 24: Nach der Molekülorbitaltheorie erlaubten Übergänge der Valenzelektronen eines organischen Chromophors.

In der Regel sind nicht alle Übergänge sichtbar. Aufgrund des höheren Energiebedarfs von $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen, welche mit jenseits von 200 nm im sogenannten Vakuum-UV/Vis-Bereich liegen, können diese Übergänge nicht im Absorptionsspektrum beobachtet werden. Auch $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge können mit einem Untersuchungsbereich beginnend bei 240 nm nicht detektiert werden, da sie nicht sichtbar sind und außerhalb der Detektionsgrenzen liegen. Die im antibindenden π^* -Orbital endenden Elektronenübergänge können hingegen aufgrund des stabilisierenden konjugierten Systems der untersuchten Farbstoffmoleküle identifiziert werden. Insgesamt können somit $\pi \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Absorptionsspektrum beobachtet werden.

Der Aufbau eines Zweistrahlenspektrometers besteht, vereinfacht dargestellt, aus einer Lichtquelle, einem Monochromator und einem Detektor. Da die Lichtquelle Licht mit Wellenlängen aus dem UV- sowie dem Vis-Bereich zur Verfügung stellen muss, wird meist eine Kombination aus einer Deuteriumlampe (für den UV-Bereich) sowie einer Halogenlampe (für den nachfolgenden Vis-Bereich) verwendet. Der Monochromator stellt monochromatisches Licht im Bereich von 240-800 nm zur Verfügung durch die spektrale Filterung der gewünschten Wellenlänge aus einem einfallenden Strahl. Dieses wird in kurzen Abständen abwechselnd durch eine reine Lösungsmittelprobe als Referenz und durch die Lösung der zu untersuchenden Probe geleitet. Das passierte Licht wird als Transmission vom Detektor registriert und an den Computer weitergeleitet. Dieser wiederum wandelt die Signale in ein wellenlängenabhängiges Absorptionsspektrum um.

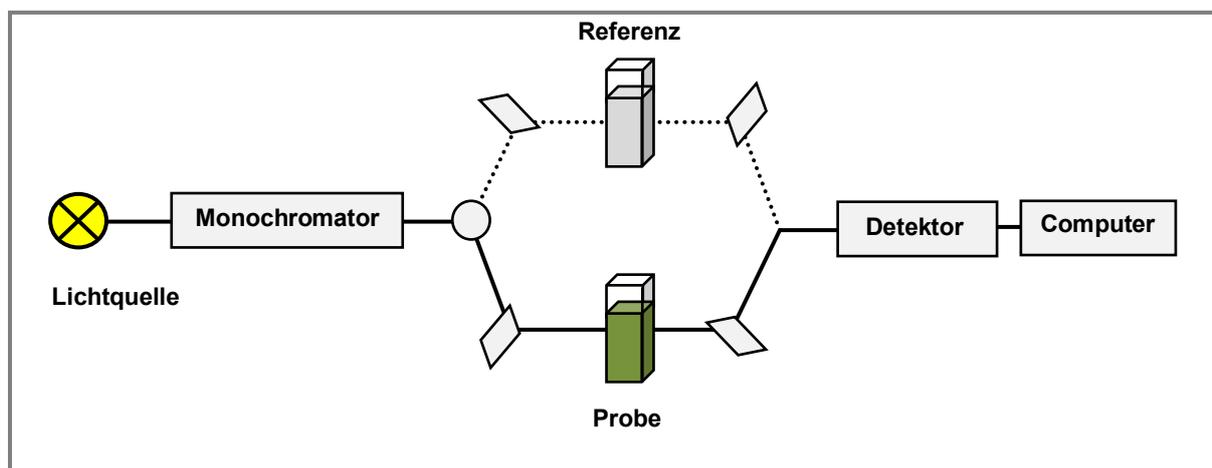


Abbildung 25: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometers.

Der Zusammenhang zwischen der Absorption A , der Konzentration c der in der Probe gelösten Substanz und der Schichtdicke des Probenbehälters d wird nach *Lambert-Beer* wie folgt festgelegt:

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{II})$$

A : Absorption; I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichtes; I = Intensität des transmittierten Lichtes; ε : molarer Absorptionskoeffizient; c = Konzentration der Probe; d = Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe.

Nach *Lambert-Beer* wird die Absorption A somit als logarithmisches Verhältnis zwischen der Intensität des eingestrahnten Lichtes I_0 sowie der Intensität des transmittierten Lichtes I angegeben. Die Absorption kann zudem als Produkt des molaren Absorptionskoeffizienten ε , der Konzentration c sowie der Weglänge des Lichtstrahls durch die Probe d als Abschwächung des eingestrahnten Lichtes beschrieben werden. Beim molaren Absorptionskoeffizienten ε handelt es sich dabei um eine wellenlängenabhängige Größe, welche ein Maß für die Abschwächung der elektromagnetischen Wellen durch das Medium ist.

4.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Wird ein Molekül aus dem elektronischen Grundzustand durch die Absorption von Licht aus dem UV/Vis-Bereich in einen energetisch höher liegenden Zustand angeregt, so kann es auf unterschiedlichen Wegen wieder relaxieren (Abbildung 26). Hierbei kann es zum einen zu einer strahlungslosen Desaktivierung an die Umgebung kommen (IC - *internal conversion*). Es handelt sich um einen isoenergetischen Übergang vom höheren elektronischen- (Schwingungsgrundzustand) zum tieferen elektronischen-Zustand gleicher Spinmultiplizität. Zum anderen kann sie aber auch über eine Strahlungsemission, welche auch als Photolumineszenz bezeichnet werden kann, erfolgen. Diese wird unterteilt in die Phosphoreszenz und die Fluoreszenz. Bei der Phosphoreszenz wird über *intersystem crossing* (ISC) das Elektron aus einem höher angeregten Zustand in einen angeregten Triplettzustand T_1 befördert. Da das Elektron im T_1 -Zustand damit jedoch in ein Potentialminimum übergeführt wird, kann es nicht auf dem Wege der Anregung über den S_1 -Zustand wieder relaxieren. Der direkte Realxationsweg vom T_1 - in den S_0 -Zustand ist jedoch spinverboten. Die angeregten Elektronen relaxieren auf diesem einzigen Weg, aufgrund des Spinverbots, jedoch äußerst langsam. Dies erklärt die lange Lebensdauer der Phosphoreszenz auf der Zeitskala von Millisekunden und Sekunden bis teilweise Stunden. Die Rückkehr in den Singulett-Grundzustand S_0 erfolgt somit unter Strahlungsemission und weist eine lange Strahlungsdauer auf, aufgrund des Verbots der Spinumkehr und der relativ großen Energielücke. Erfolgt hingegen die Desaktivierung aus einem Singulettzustand, meist aus dem ersten Singulettzustand S_1 , in den Singulett-Grundzustand S_0 , so handelt es sich um Fluoreszenz. Mit dem Abschalten der Strahlungsquelle kommt es hierbei auch zum Abbruch der Emissions-Verweildauer.

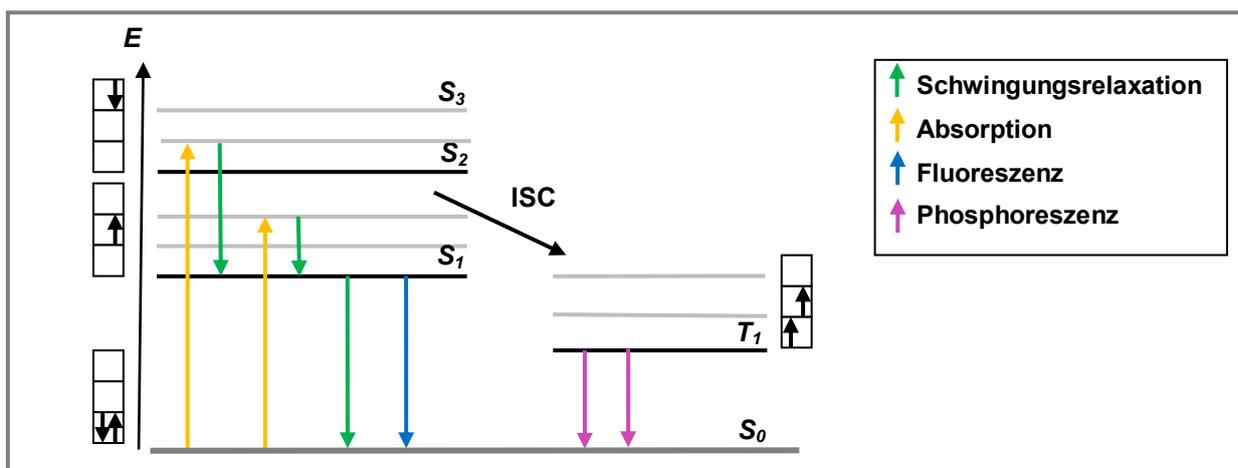


Abbildung 26: Jablonski Diagramm zur schematischen Darstellung einiger erdenklicher Übergänge von Valenzelektronen in die verschiedenen Anregungszustände bei erfolgter Lichtabsorption.

Der Aufbau eines Fluoreszenz-Spektrometers ähnelt dem eines UV/Vis-Absorptions-Spektrometers. Es besteht somit vereinfacht dargestellt aus einer Lichtquelle, einem Monochromator und einem Detektor. Allerdings erfolgt die Vermessung der Emissionsstrahlung in diesem Fall im 90° Winkel, um so eine Detektion der Anregungswellenlänge und eine Verfälschung des Spektrums zu verhindern.^[17] Die Anregung erfolgt stets im längstwelligen Absorptionsmaximum.

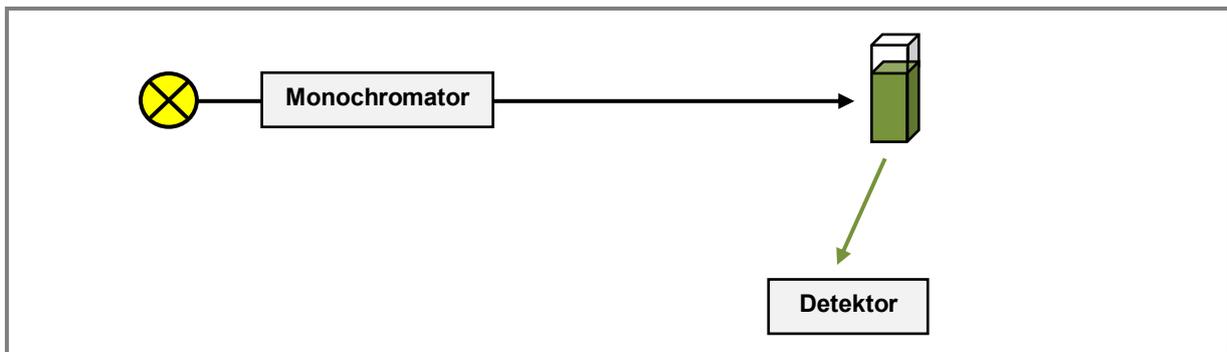


Abbildung 27: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenz-Spektrometers.

Zusätzlich zur energetischen Lage der Emission können über die Emissionsspektren die *Stokes-Verschiebungen* der Farbstoffmoleküle ermittelt werden. Die *Stokes-Verschiebung* beschreibt die Differenz (in Energie-, Wellenzahl- oder Frequenzeinheiten) zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsmaximum desselben elektronischen Übergangs. Ursache dafür ist, dass die Fluoreszenz generell immer langwelliger und somit energieärmer als die Absorption ist. Der Zusammenhang wird als *Stokesche Regel* bezeichnet und wird durch folgende Formel definiert:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,Abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,Em}} \quad (III)$$

$\Delta\tilde{\nu}$ = Stokes-Verschiebung; $\lambda_{max,Abs}$ = Absorptionsmaximum; $\lambda_{max,Em}$ = Emissionsmaximum.

4.3.3 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie beschreibt eine analytische Messmethode, bei der unterschiedliche Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften einer Substanz erhalten werden können. Es handelt sich um ein Verfahren, welches die Anzahl und Reversibilität der Oxidations- und Reduktionsvorgänge, die Potentialwerte, Angaben über mögliche reaktive Zwischenstufen sowie eine Abschätzung über die HOMO-LUMO-Energieniveaus wiedergeben kann.^[118] Die Fähigkeit einer Substanz, innerhalb eines eingegrenzten Potentialfensters (E_{Start} und E_{Umkehr}) einen oxidativen oder reduktiven Elektronentransfer zu verrichten, resultiert in einem Stromfluss und wird in einem Cyclovoltammogramm festgehalten.

Bei der experimentellen Durchführung werden in einer Dreielektrodenanordnung Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode in eine ruhende Elektrolytlösung der zu untersuchenden Substanz ($c = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) getaucht. Zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode wird ein sich zeitlich linear änderndes Potential ν ($\nu = dE/dt$) angelegt, welche als Spannungsvorschubgeschwindigkeit bezeichnet wird. Es wird mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode der Strom I zwischen einem Startpotential E_{Start} bis zu einem Umkehrpotential E_{Umkehr} gemessen. Mit umgekehrter Spannungsvorschubgeschwindigkeit wird im Anschluss die Spannung bis zum Startpotential E_{Start} zurückgefahren. Dieser als Dreiecksspannung bezeichnete cyclische Verlauf des angelegten Potentials wird zur Bestimmung der Reversibilität von Oxidationsprozessen oder zu Elektrokristallisationsprozessen mehrmals wiederholt. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν kann Werte von $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ annehmen.

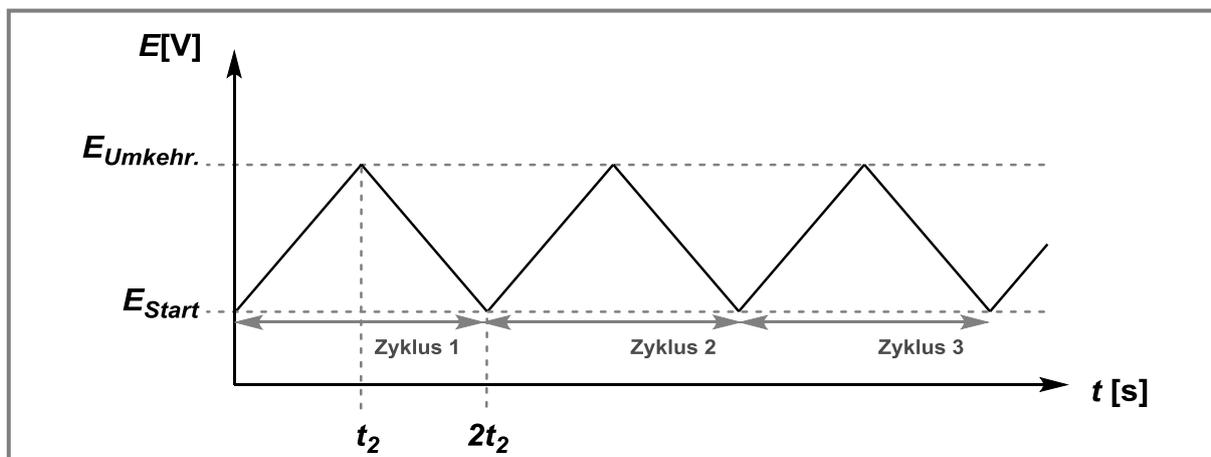


Abbildung 28: Zeitlicher Potentialverlauf der Cyclovoltammetrie.

Die Vorgabe der Dreiecksspannung erfolgt dabei über den Funktionsgenerator. Der Potentiostat ist für den Aufbau der Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode verantwortlich. Parallel dazu wird in Abhängigkeit von der angelegten Spannung der real fließende Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode erfasst und dokumentiert. Als Cyclovoltammogramm wird dabei die Strom-Spannungskurve bezeichnet.

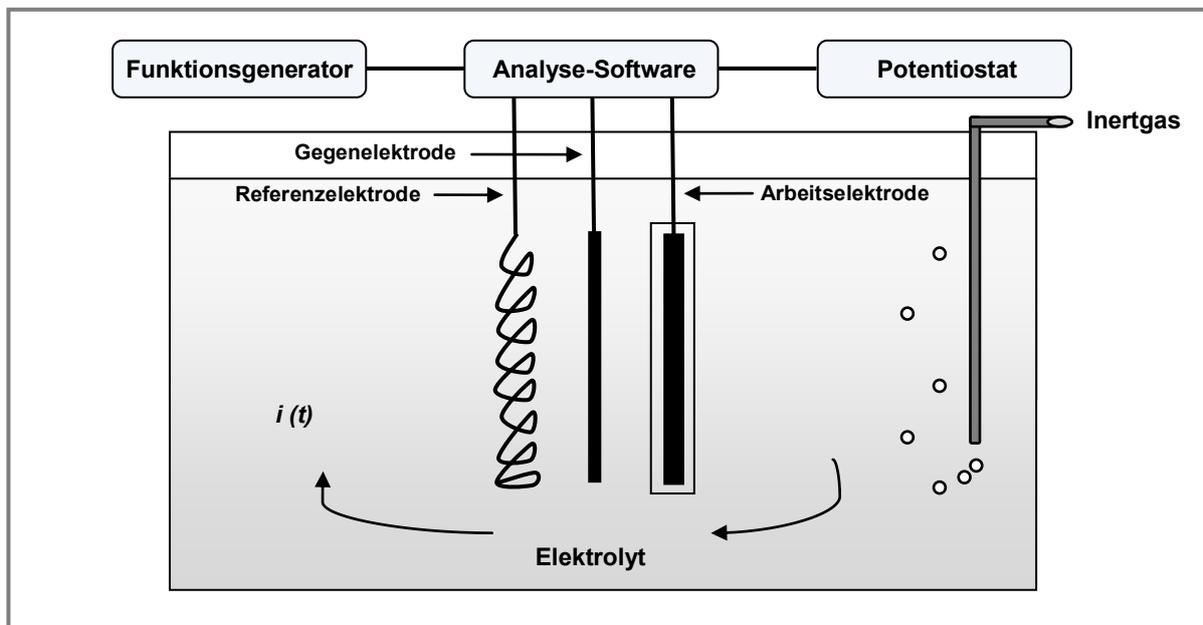


Abbildung 29: Schematische Darstellung einer cyclovoltammetrischen Messapparatur.

Der Massentransport der zu untersuchenden Substanz erfolgt in der ruhenden Lösung stets über Diffusion. Alkalimetall- sowie Tetraalkylammoniumsalze besitzen neben ihrer guten Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln ebenfalls eine hohe Zersetzungsspannung, weshalb sie sich als Leitelektrolyten ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) für die Cyclovoltammetrie bewährt haben. Dadurch können Migrationsströme vermieden sowie die Leitfähigkeit des Systems garantiert werden. Die Konzentration der zu untersuchenden Substanz ist zu Beginn der Messung (E_{Start}) in der Nähe der Elektroden sowie im Inneren der Lösung annähernd gleich. Bei angelegter Spannung kommt es durch den Verbrauch der redoxaktiven Substanz zu einem Konzentrationsgefälle zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Lösung. Im einfachsten Fall kommt es während der elektrochemischen Messung lediglich zu einem Ein-Elektronen-Transfer. Der heterogene Ladungstransfer, beschrieben durch die *Butler-Volmer*-Gleichung, und der diffusionsabhängige Massentransport bestimmen den Verlauf des Cyclovoltammograms. In Abhängigkeit von dem Elektrodenpotential E , der Oberflächenkonzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche $c_A(0,t)$ und $c_B(0,t)$ sowie der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts k^0 wird die Stromdichte bestimmt.

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = c_A(0,t) \cdot k^0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E^0)} - c_B(0,t) \cdot k^0 e^{[(1-\alpha) \frac{nF}{RT}(E-E^0)]} \quad (IV)$$

k^0 = Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts; α = Durchtrittsfaktor,
 E^0 = Standardpotential; A = Elektrodenfläche; j = Ladungsfluß an der Phasengrenze; F = Faraday-Konstante.

Somit gibt es eine Abhängigkeit der Spitzenstromdichte $j_A(0, t)$ von den Oberflächenkonzentrationen der oxidierten sowie die der reduzierten Spezies an den Elektrodenoberflächen $c_A(0,t)$ und $c_B(0,t)$, der Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts k^0 sowie dem Elektrodenpotential E .

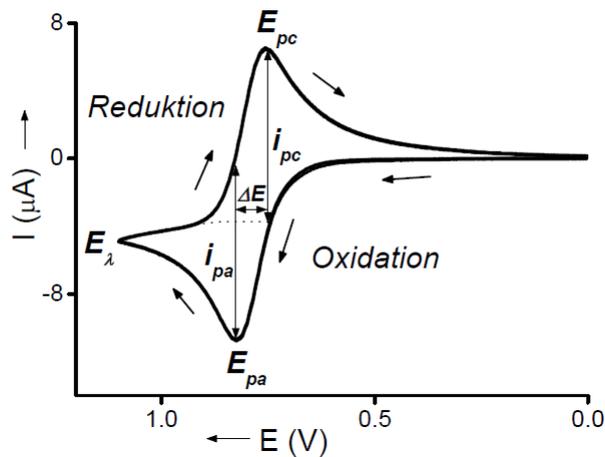


Abbildung 30: Cyclovoltammogramm eines einfachen reversiblen Elektronentransfers. E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_{λ} : Umkehrpotential, E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, i_{pa} : anodischer Spitzenstrom, i_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$: Spitzenpotentialaufspaltung.

Dabei wird zwischen drei unterschiedlichen Ladungstransferprozessen unterschieden. Der charakteristische Kurvenverlauf eines einfachen Ein-Elektronen-Transfers lässt darauf schließen, ob es sich um einen reversiblen, quasireversiblen oder irreversiblen Redoxvorgang handelt.

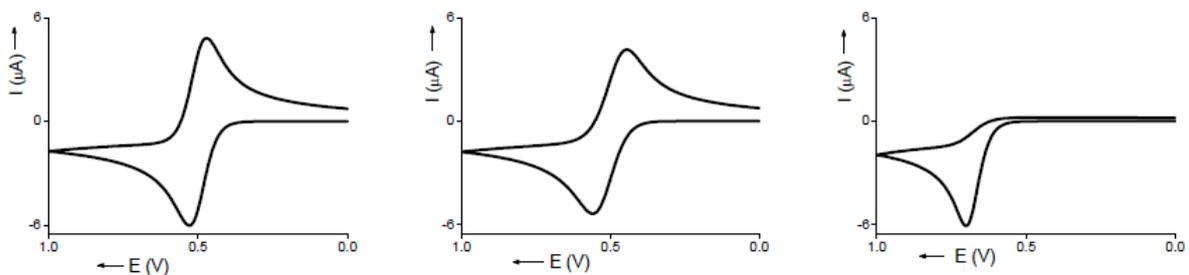


Abbildung 31: Simulation eines reversiblen (links), quasireversiblen (Mitte) und irreversiblen (rechts) Ladungstransfers.^[119]

Im reversiblen Fall vereinfacht sich die *Butler-Volmer*-Gleichung zur *Nernst*-Gleichung, da die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers schnell genug ist, um ein dynamisches Gleichgewicht an den Phasengrenzen auszubilden. Der Massentransport stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Das Elektrodenpotential bestimmt die Konzentration der oxidierten und reduzierten Spezies.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left[\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right] \quad (V)$$

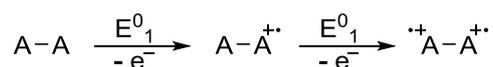
Die Spitzenströme i_{pa} und i_{pc} sind im Fall eines reversiblen Redoxprozesses identisch.

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (VI)$$

Für das Halbstufenpotential und die Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} gilt folgender Zusammenhang. Es wird aus dem anodischen und kathodischen Spitzenpotential (E_{pa} und E_{pc}) bestimmt

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

Sind in einem Molekül mehrere redoxaktive Zentren vorhanden kann ein mehrfacher Elektronentransfer innerhalb eines engen Potentialbereichs beobachtet werden. Dabei wird aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie ein gleichzeitiger, mehrfacher Elektronentransfer meistens ausgeschlossen. Größtenteils findet die Elektronenübertragung in separierten Schritten statt. Allerdings kann es aufgrund der überlagerten Strompeaks auch zu schwer auswertbaren Cyclovoltammogrammen kommen.



In Abhängigkeit vom Halbstufenpotentialabstand $\Delta E_{1/2}$ werden der mehrfache Elektronentransfer mit großem, kleinem und keinem Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen unterschieden. Für große Halbstufenpotentialabstände mit $\Delta E_{1/2} > 150$ mV werden im Cyclovoltammogramm zwei separierte Einelektronentransferstufen beobachtet. Zwischen den beiden Redoxzentren kommt es zu einer elektronischen Kommunikation. Für Halbstufenpotentialabstände mit $\Delta E_{1/2} = 150$ mV kommt es zu einer Überlagerung der beiden Redoxwellen im Cyclovoltammogramm, wobei die einzelnen Spitzenpotentiale nicht komplett separiert voneinander vorliegen. Für den Fall, dass innerhalb eines Moleküls zwei Redoxprozesse bei einem Potential erfolgen, wird eine Welle im Cyclovoltammogramm mit einer doppelt so hohen Spitzenstromdichte detektiert.

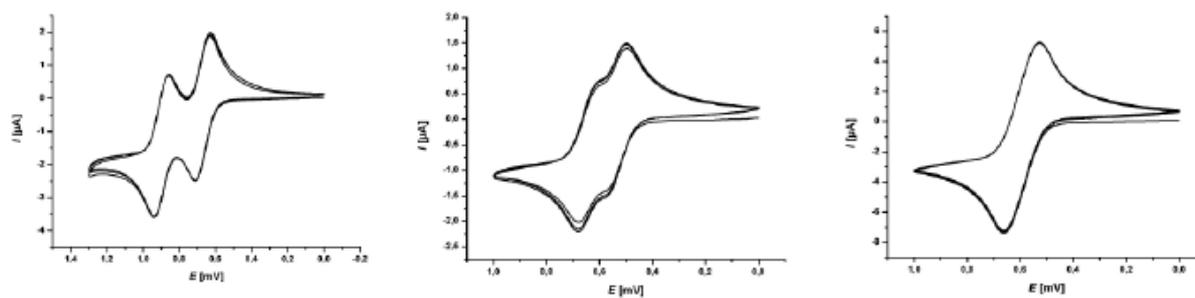


Abbildung 32: Cyclovoltammogramme eines zweifachen Elektronentransfers mit unterschiedlichen Potentialabständen. Links: Großer Potentialabstand. Mitte: Kleiner Potentialabstand. Rechts: Kein Potentialabstand.^[21]

4.4 Ergebnisse und Diskussion

Wie in Kapitel 3.2 bereits erwähnt, ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese neuartiger Phenothiazinderivate, welche sich für die ionische oder kovalente Anbindung an mesoporösem Silica eignen. In den folgenden Kapiteln werden der Reihe nach die Ergebnisse bezüglich der verfolgten Synthesestrategie, der Strukturaufklärung sowie der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften vorgestellt. Bei den ionisch funktionalisierten Verbindungen ist die Wahl auf kationische organische Einheiten gefallen, da es bei einer Oxidation der Präkursoren zur Bildung von dikationischen Radikalen kommen würde und so die Wechselwirkung zur Wirtsstruktur, an dessen Porenwände anionische Zentren kovalent gebunden sind, verstärkt wäre. Bei der Oxidation anionischer Phenothiazine würden hingegen Radikalzwitterionen entstehen, die nach außen elektronisch neutral wären, sodass keine optimale Wechselwirkung mit der vorwiegend anionischen Wirtsstruktur möglich wäre. Innerhalb der Stoffklasse der kationisch funktionalisierten Phenothiazine kann zwischen Derivaten unterschieden werden, die zum einen direkt an einer Seitenkette am anellierten Benzolring des Phenothiazins funktionalisiert wurden und in dieser Arbeit als terminal funktionalisierte Präkursoren **10** bezeichnet werden. Zum anderen erfolgte die Funktionalisierung über eine Seitenkette am freien Stickstoffatom des Phenothiazins, wobei diese Klasse an Zielverbindungen als zentral funktionalisierte Präkursoren **11** bezeichnet wird.

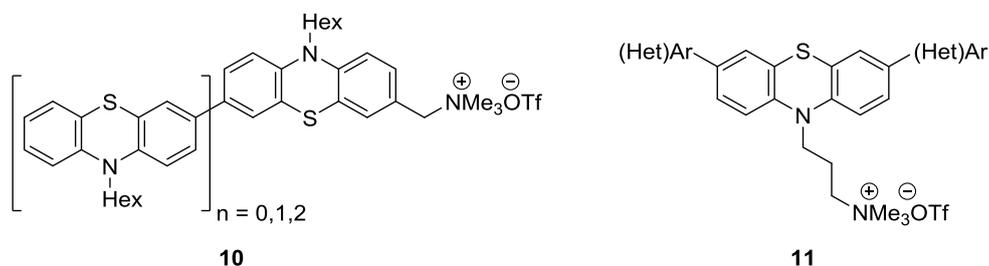


Abbildung 33: Übersicht über die ammoniumalkylfunktionalisierten Zielverbindungen **10** und **11**. Links: Terminal funktionalisierte Präkursoren **10**. Rechts: Zentral funktionalisierte Präkursoren **11**.

Mit Bezug auf die Derivate **13** und **14**, welche für die kovalente Anbindung zum Aufbau neuartiger periodisch mesoporöser Organosilicate synthetisiert werden sollten, kann ebenfalls eine Unterteilung in zweifach und mehrfach triethoxysilylterminierte Phenothiazindiaden erfolgen. Bei den zweifach funktionalisierten Diaden **13** handelt es sich um zwei, über die 3-Position miteinander verknüpfte Phenothiazineinheiten, bei denen ebenfalls die Funktionalisierung zum einen terminal über die anellierten Benzolringe der Phenothiazine (Verbindung **13a**) und zum anderen zentral über die beiden Stickstoffatome der Phenothiazineinheiten (Verbindung **13b**) mittels einer stabilen Harnstoffbrücke erfolgte.

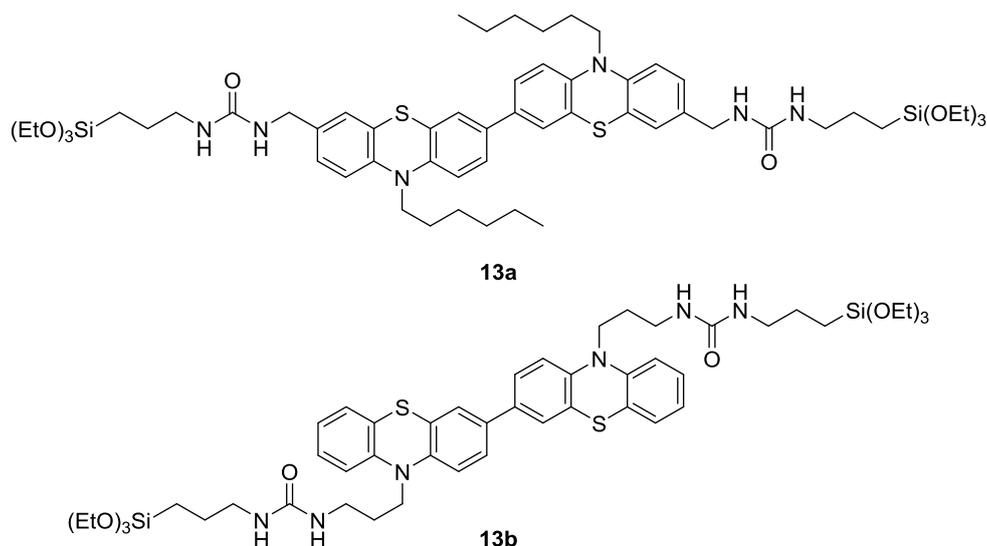


Abbildung 34: Übersicht über die zweifach triethoxysilylterminierten Zielverbindungen **13**. Oben Terminal funktionalisierter Präkursor **13a**. Unten: Zentral funktionalisierter Präkursor **13b**.

Die vierfach triethoxysilylterminierten Phenothiazindiaden **14** wurden über einen Triazollinker aufgebaut. Die Verknüpfung der beiden Phenothiazineinheiten erfolgte in diesen Fällen zentral über das freie Stickstoffatom, wobei zum einen eine konjugierte (Verbindung **14a**) und zum anderen eine nicht-konjugierte Verknüpfung (Verbindung **14b**), mittels einer Phenylbrücke, vorgenommen wurde.

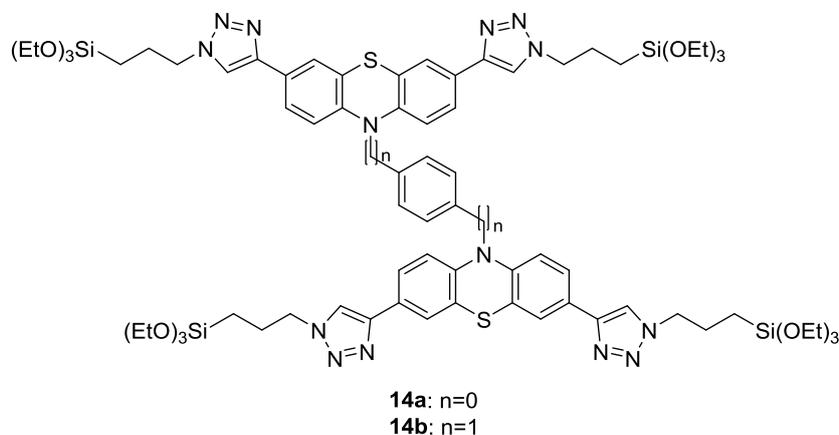


Abbildung 35: Übersicht über die tetrakis(triazolyl)substituierten Zielverbindungen **14**. Es wurde jeweils ein Präkursor in der konjugierten **14a** und in der nicht-konjugierten Form **14b** synthetisiert.

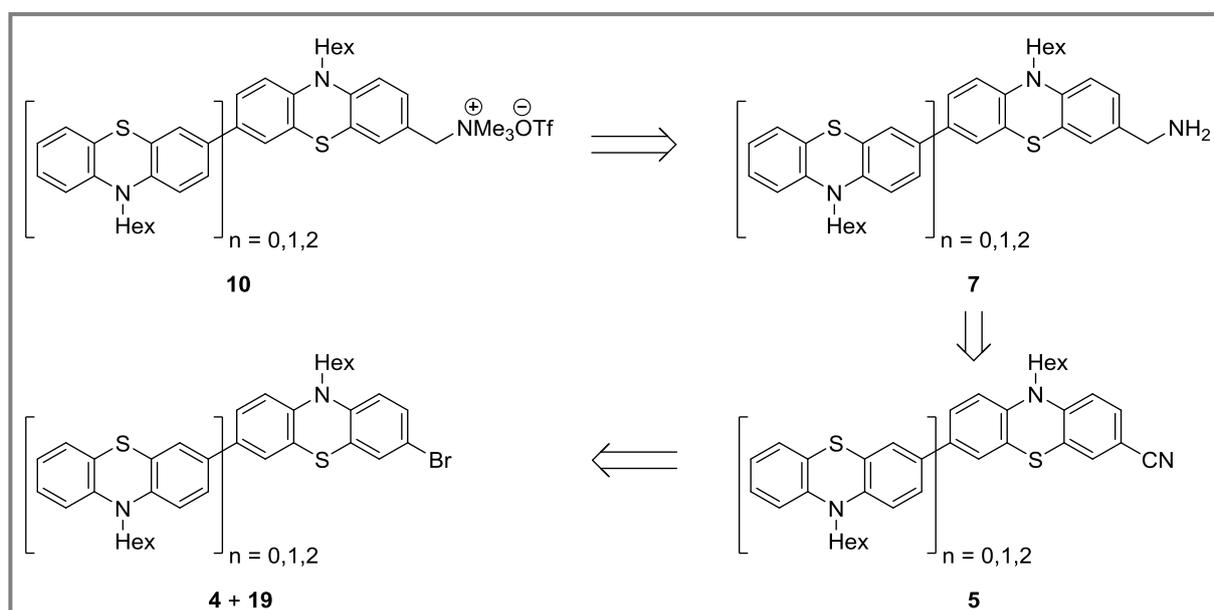
Pro Molekülklasse wurde stellvertretend die Strukturaufklärung einer ausgewählten Zielverbindung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vollständig vollzogen. Abschließend wurden alle neuen Verbindungen hinsichtlich ihrer Absorptions- und Emissionseigenschaften mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie die elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie untersucht und diskutiert.

4.4.1 Kationisch funktionalisierte Präkursoren 10 und 11

4.4.1.1 Terminal funktionalisierte Präkursoren 10

4.4.1.1.1 Syntheseroute

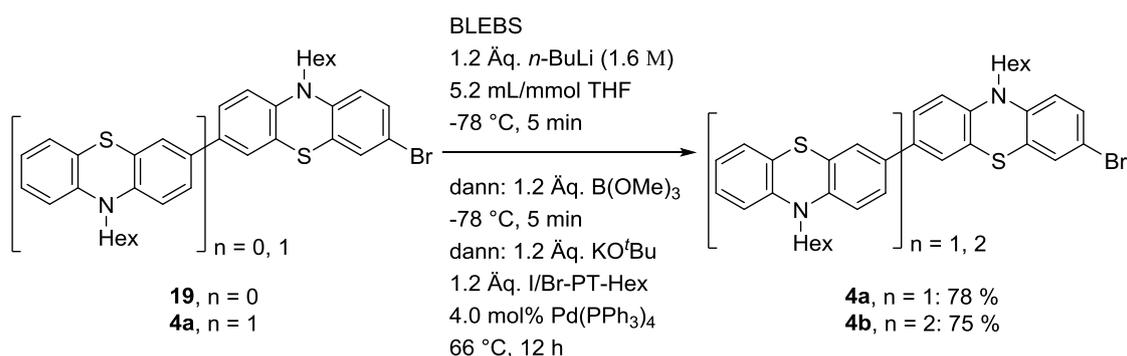
Die Synthesestrategie für die Verbindungsklasse **10**, die in diesem Unterkapitel vorgestellt wird, basiert auf einer Sequenz aus Cyanierungsreaktion, Reduktion der Nitrilgruppe zum primären Amin und einer abschließenden Quaternisierungsreaktion mit einem Alkylhalogenid. Die retrosynthetische Betrachtungsweise ist in Schema 33 aufgeführt. Als Ausgangsstoffe dienen die bromierten Vorstufen **19** und **4a** der gewünschten Zielverbindungen (Schema 34).



Schema 33: Retrosynthetische Betrachtung der Zielverbindungen **10**.

Die Synthese der bromierten Phenothiazindiade **4a** und -triade **4b** erfolgte ausgehend vom einfach bromierten und hexylierten Phenothiazin **19** und dem hexylierten Brom-Iod-Phenothiazin **20** (Schema 34). Über die modifizierte und verkürzte Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-*Suzuki*-Sequenz (BLEBS) konnten die *Suzuki*-Kreuzkupplungsprodukte direkt erhalten werden.^[14] Allgemein werden durch die BLEBS-Sequenz Reaktionszeiten und Aufarbeitungsschritte verkürzt und minimiert und in den meisten Fällen wird auch eine höhere Gesamtausbeute erhalten. Zeit- und arbeitsaufwendige Isolierungs- und Chromatographie-Schritte werden umgangen. Dies führte zu einem deutlich vereinfachten Zugang zur halogenierten Phenothiazindiade **4a** und -triade **4b**. Die halogenierte Ausgangsverbindung (**19** oder **4a**) wurde unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und mittels eines Aceton/Trockeneisbades auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Durch die langsame Zugabe von *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) kam es über einen Brom-

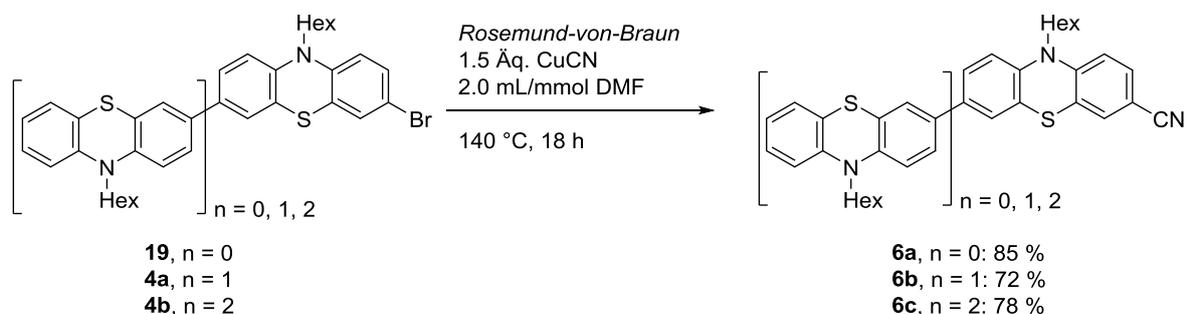
Lithium-Austausch zu der Bildung eines Kohlenstoff-Lithium-Intermediates, welches durch die anschließende Zugabe des Trimethylborats, das als Borylierungsmittel fungierte, zu einer anionischen Boronatspezies umgesetzt wurde. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wurde erfolgte die Zugabe der für die *Suzuki*-Kupplung erforderlichen Komponenten, woraufhin das Reaktionsgemisch für 16 h bei 67 °C zum Rückfluss erhitzt wurde. Als Katalysator diente Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und als Base wurde Kalium-*tert*-butanolat verwendet. Um eine selektive Synthese der Diade **4a** und Triade **4b** zu erzielen und die Synthese von höher substituierten Oligomeren wie Triaden oder Pentaden durch eine zweifache *Suzuki*-Kreuzkupplung einzuschränken, wurde das hexylierte Brom-Iod-Phenothiazin **20** als Kupplungspartner verwendet. Aufgrund der allgemein höheren Reaktivität von (Hetero)Aryliodiden im Vergleich zu (Hetero)Arylbromiden kann so eine doppelte *Suzuki*-Kreuzkupplung an der Verbindung **20** eingeschränkt werden. Zu hohe Temperaturen sollten ebenfalls vermieden werden, da diese ebenfalls die Synthese der Oligomere fördern könnten. Die Phenothiazindiade **4a** konnte mit einer Ausbeute von 78 % und die -triade **4b** mit einer Ausbeute von 75 % isoliert werden.



Schema 34: BLEBS-Sequenz zum Aufbau der unsymmetrisch halogenierten Phenothiazindiade **4a** und -triade **4b**.^[14]

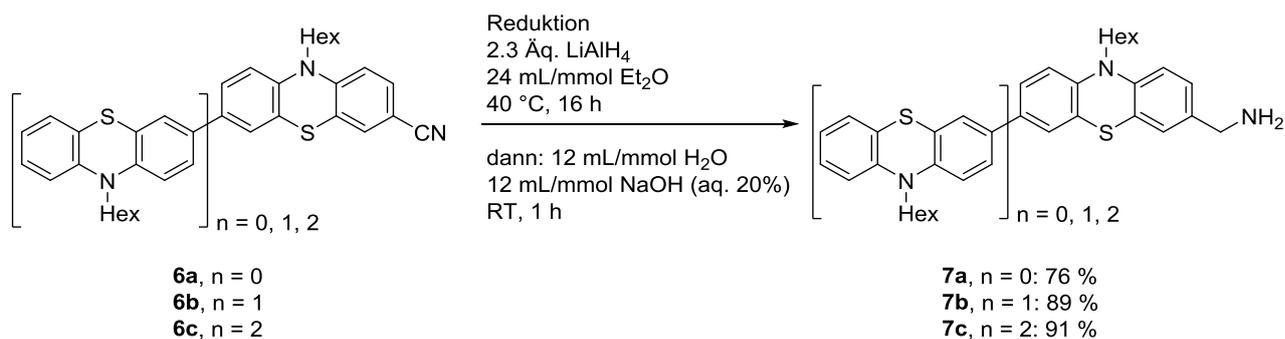
Die Umsetzung der Brom-Phenothiazin- **4a-b** und **19** zu Phenothiazin-Nitrilen **6a-c** mittels *Beller*-Cyanierung ist bereits in der Literatur bekannt.^[12] Dabei bietet die *Beller*-Cyanierung unterschiedliche vorteilhafte Eigenschaften. Zum einen handelt es sich bei dem gelben Blutlaugensalz Kaliumhexacyanidoferrat(II) um eine ungiftige und preiswerte Cyanierungsquelle und zum anderen sind mit bis zu 0.1 mol% sehr geringe Katalysatormengen erforderlich.^[120] Es können Phenothiazine in größeren Gramm-Ansätzen in moderaten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden. Entgegen diesen vorteilhaft anzusehenden Punkten wurden die Phenothiazin-Bromide **4a-b** und **19** in dieser Arbeit über eine *Rosemund-von-Braun*-Reaktion umgesetzt (Schema 35). Zwar wurden mit Kupfer(I)cyanid als Kupferquelle und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel giftige Reagenzien verwendet, wobei zudem hohe Reaktionstemperaturen und etwas längere

Reaktionszeiten erforderlich waren. Allerdings wurde der Fokus in dieser Arbeit auf hohe Ausbeuten gelegt, da für die Hybridmaterialsynthese große Substanzmengen und daher Reaktionen mit hohen Ausbeuten erforderlich waren. In den Arbeiten von A. Franz konnte gezeigt werden, dass die unsymmetrischen Phenothiazin-Bromide **4a** und **4b** mittels *Beller-Cyanierung* nur in geringen Ausbeuten erhalten werden konnten, wohingegen über eine *Rosemund-von-Braun-Reaktion* gute bis sehr gute Ausbeuten zugänglich waren. Dazu wurde das hexylierte Phenothiazinbromid **19**, sowie die korrespondierende Diade **4a** und Triade **4b**, zusammen mit 1.5 Äquivalenten Kupfer(I)cyanid unter inerten Bedingungen in 2 mL/mmol trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und 18 h lang bei 140 °C zum Rückfluss erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten die Produkte **6a-c** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Der direkte Vergleich zwischen der *Beller-* und der *Rosemund-von-Braun-Reaktion* zeigt einen signifikanten Unterschied von 30 % zu 72 % Ausbeute für die Diade **6b** bzw. 78 % Ausbeute für die Triade **6c**.



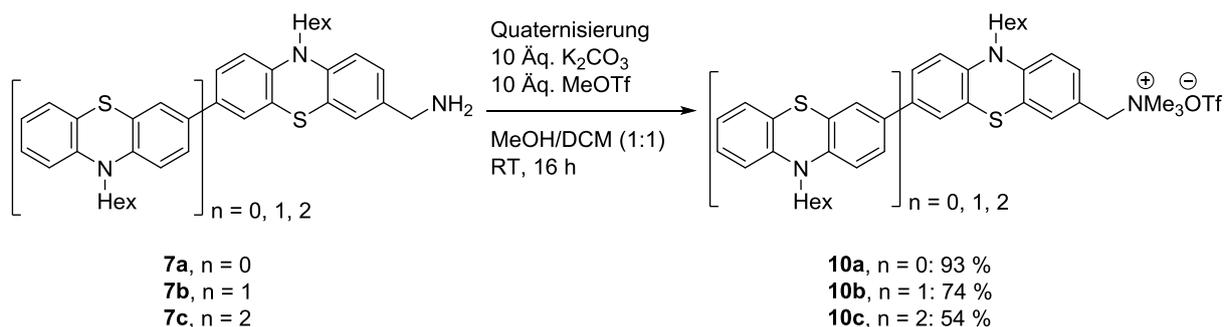
Schema 35: Umsetzung der bromierten Phenothiazine **4a-b** und **19** mit Kupfer(I)cyanid zu den entsprechenden cyanierten Derivate **6a-c** mittels einer *Rosemund-von-Braun-Reaktion*.

Die hergestellten Phenothiazinnitrile **6a-c** wurden im nächsten Schritt zu den entsprechenden Aminen **7a-c** transformiert (Schema 36). Hierzu wurden sie unter inerten Bedingungen mit Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Diethylether umgesetzt.^[121] Pro Cyanogruppe wurden dabei 2.3 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid verwendet. Zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Diethylether wurde langsam eine Lösung des Phenothiazinnitrils **6a-c** in trockenem Diethylether hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 40 °C erfolgte die wässrige Aufarbeitung. Die Produkte **7a-c** konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 36: Reduktion der Nitrilverbindungen **6a-c** zu den entsprechenden Aminen **7a-c** mit Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel in Diethylether.^[121]

Im finalen Schritt wurden die Phenothiazinamine **7a-c** in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol (1:1) in der Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Methyltriflat zu den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen **10a-c** umgesetzt (Schema 37). Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemperatur konnten die Ammoniumsalze **10a-c** in Form von gelb/orangen bis grünlichen Feststoffen in guten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 37: Erschöpfende Alkylierung der Aminoderivate **7a-c** mit Methyltriflat zu den entsprechenden quaternisierten Zielverbindungen **10a-c**.

In den anfänglichen Studien wurde Methyljodid anstelle von Methyltriflat als Alkylierungsagens eingesetzt, sodass Iodide anstelle der Triflate erhalten wurden. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen ließen allerdings keine aussagekräftige Auswertung zu, da das Iodidgegenion die Messungen durch die Oxidation vom Iodidanion zum Iod gestört hat. Das Redoxverhalten lag im gleichen Redoxbereich wie das des Phenothiazins.^[122,123] Auf den Einsatz von Methyljodid als Alkylierungsagens wurde daher in den weiteren Studien verzichtet.

4.4.1.1.2 Strukturaufklärung des Präkursors **10b**

Die Strukturaufklärung terminal funktionalisierter Zielverbindungen **10a-c** sowie die der entsprechenden Vorstufen **7a-c**, **5a-c** und **4a-b** und **19** erfolgte mit Hilfe von NMR- und Infrarot-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Methoden. Exemplarisch für die gesamte Verbindungsklasse **10a-c** wird hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Phenothiazindiade **10b** dargestellt und diskutiert, wobei aufgrund starker Überlagerungen, eine eindeutige Zuordnung der Signale zur Struktur des Moleküls **10b** im aromatischen sowie teilweise im aliphatischen Bereich nicht möglich ist (Abbildung 34).

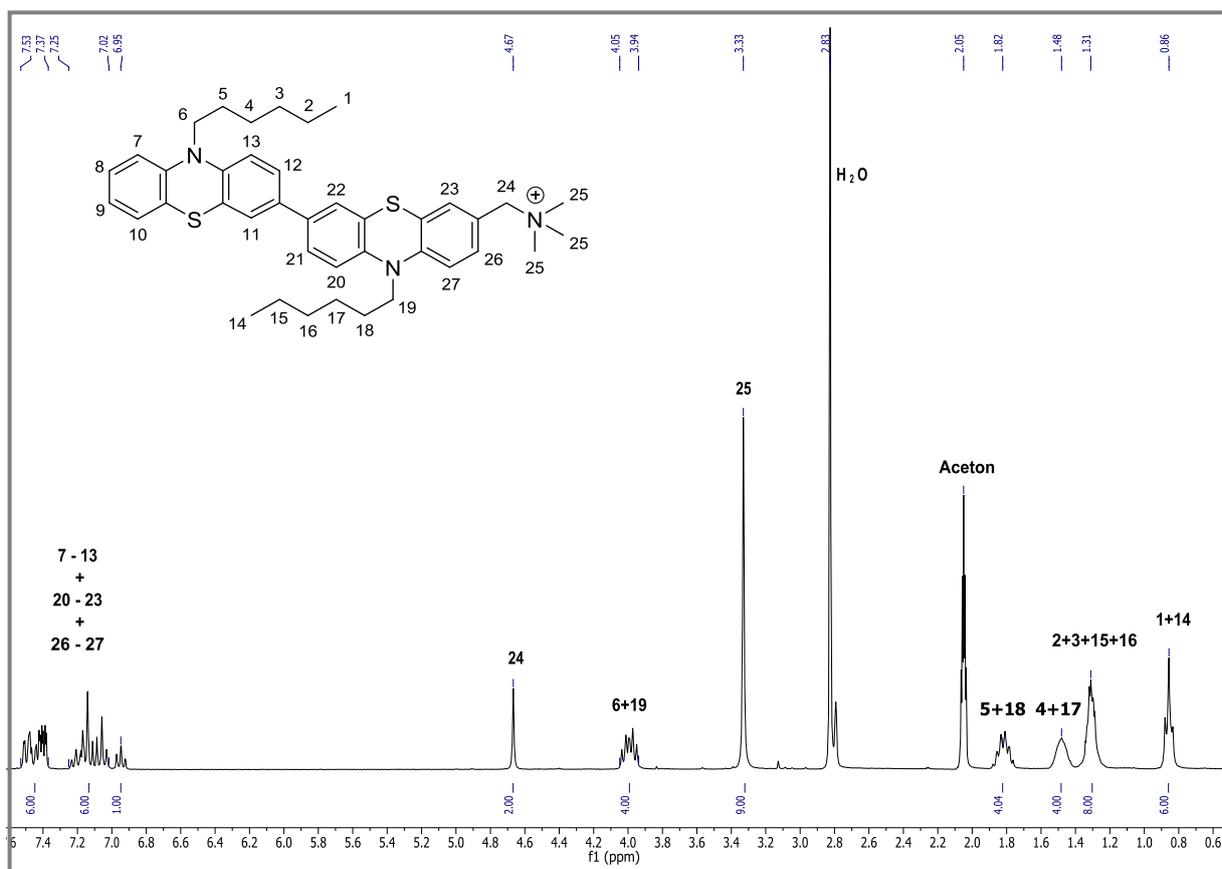


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der terminal funktionalisierten Phenothiazindiade **10b** (Aceton- d_6 , 300 MHz, 298 K).

Im aliphatischen Bereich dominieren hauptsächlich die Signale der beiden Hexylketten (Protonen 1-6 und 14-19), wobei es teilweise zu einer Überlagerung der einzelnen Signale kommt. Charakteristisch sind die Protonen der endständigen Methylgruppe (Protonen 1 und 14), sowie die der direkt am Stickstoffatom gebundenen Methyleninheit (Protonen 6 und 19). Hier überlagern jeweils die Signale zweier Triplets für die jeweiligen Methylenprotonen bzw. für die Methylgruppen zu einem Multipllett bei δ 3.94-4.05 (Protonen 6 und 19) mit einem Integral von vier und einem zentralen Multipllett bei δ 0.86 (Protonen 1 und 14) mit

einem Integral von sechs. Die Protonen der verbliebenen vier Methyleinheiten pro Hexylkette (Protonen 2-5 und 15-18) erscheinen als zentrale Multipletts bei δ 1.82 und δ 1.48 mit Integralen von jeweils vier und bei δ 1.22-1.39 mit einem Integral von acht. Je weiter entfernt die Protonen von dem Stickstoffatom des Phenothiazins liegen, desto weiter hochfeldverschoben befinden sich die Signale der Protonen. Diesbezüglich können die Signale bei δ 1.82, δ 1.48 sowie δ 1.22-1.39 der Reihe nach den Protonen 5 und 18, 4 und 17 und 2,3, 15 und 16 zugeordnet werden.

Neben den Signalen der Hexylkette ist im aliphatischen Bereich zum einen das Signal der benzylständigen Methylengruppe (Proton 24) zu erkennen, welche ein Singulett bei δ 4.67 mit einem Integral von zwei erzeugt. Zum anderen können die Protonen der drei Methylgruppen der quartären Ammoniumfunktionalität (Protonen 25) als Singulett bei δ 3.33 mit einem Integral von neun beobachtet werden. Eine genaue Auswertung der Protonen im aromatischen Bereich (Protonen 7-13, 20-23 und 26-27) erweist sich allerdings als sehr schwierig, da es hier zu einer starken Überlagerung der einzelnen Signale der unsymmetrisch verknüpften Diade **10b** kommt und eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale unmöglich macht. Zu erkennen ist, dass den Erwartungen entsprechend genau 13 Protonen im aromatischen Bereich vorliegen.

4.4.1.1.3 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren **10** und der Vorstufen **7**

Die photophysikalischen Eigenschaften der nicht literaturbekannten Verbindungen **10** wurden mittels Absorptions- sowie Emissionsspektroskopie untersucht. Die aufgenommenen Spektren werden hierzu im Folgenden graphisch (Abbildung 35) und die genauen experimentellen Daten tabellarisch (Tabelle 1) aufgeführt.

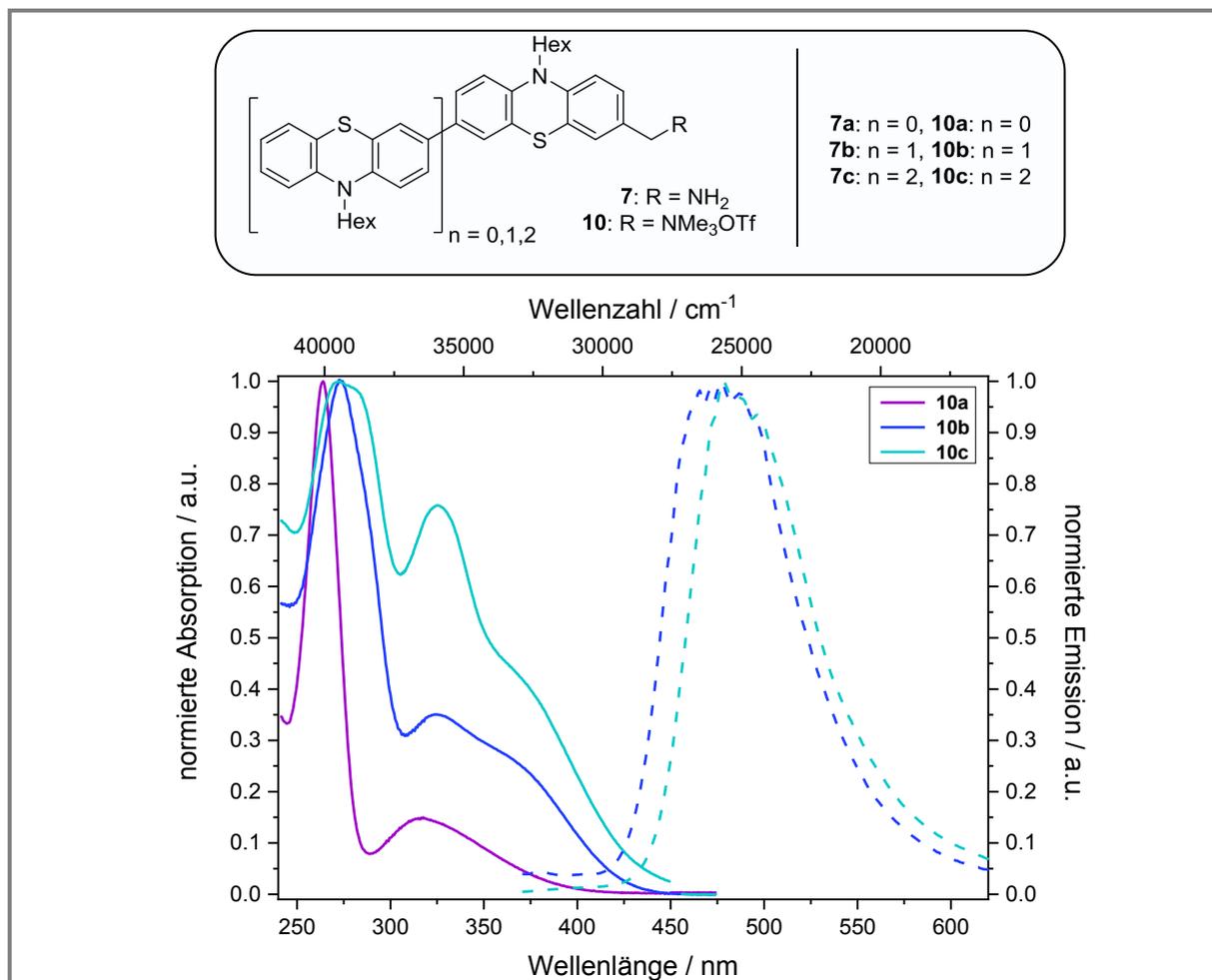


Abbildung 37: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der terminal funktionalisierten, ammoniumalkylsubstituierten (Oligo)Phenothiazine **10a-c** (aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K mit $c = 10^{-3}$ M).

Das monomere Phenothiazinderivat **10a** weist im Absorptionsspektrum zwei Maxima bei $\lambda_{\text{abs,max1}} = 264$ nm und $\lambda_{\text{abs,max2}} = 317$ nm auf, welches charakteristisch für monomere Phenothiazinderivate ist und durch den π - π^* -Übergänge verursacht wird. Dies wurde anhand des unsubstituierten 10*H*-Phenothiazins bereits veranschaulicht.^[124] Bei der Phenothiazindiade **10b** und -triade **10c** ist zusätzlich noch eine weitere Bande bei ungefähr $\lambda_{\text{abs,sh}} = 370$ nm als Schulter zu erkennen. Mittels TDDFT-Rechnungen an Oligophenothiazinsystemen konnte nachgewiesen werden, dass diese dritte

Absorptionsbande auf einen HOMO-LUMO-Übergang zurückgeführt werden kann.^[125] Bei näherer Betrachtung der Emissionsbanden kann festgestellt werden, dass es mit steigender Anzahl an konjugierten Phenothiazineinheiten zu einer stärkeren Ausprägung der zweiten ($\lambda_{\text{abs}} = 324 \text{ nm}$) und dritten ($\lambda_{\text{abs,sh}} = 370 \text{ nm}$) Bande kommt im Vergleich zur ersten Absorptionsbande. Bei der Betrachtung der Fluoreszenzeigenschaften ist zu erkennen, dass das monomere System **10a** wie erwartet eine extrem schwache bis nahezu keine Emission aufweist. Für die Phenothiazindiade **10b** und -triade **10c** sind Emissionsmaxima im blauen Bereich zu erkennen, welches auf die Konjugation zwischen den beiden Phenothiazineinheiten zurückgeführt werden kann. Der Verlauf der Emissionsspektren ist in beiden Verbindungen sehr ähnlich, wobei das Emissionsspektrum der Phenothiazintriade **10c** leicht bathochrom verschoben ist. Im direkten Vergleich zu den Aminvorstufen **7a-c** kann nur eine minimale Veränderung der Absorptions- und Emissionsseigenschaften, durch die Einführung der Trimethylammoniumfunktionalität, beobachtet werden. So liegen die Absorptionsmaxima der monomeren und dimeren Phenothiazinamine **7a** und **7b** bei $\lambda_{\text{abs,max1}} = 260 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{abs,max2}} = 314 \text{ nm}$ für das Monomer **7a** und bei $\lambda_{\text{abs,max1}} = 260 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{abs,max2}} = 316 \text{ nm}$ für die Diade **7b**.^[21,132] Die Emission hingegen ist leicht bathochrom verschoben. Das Emissionsmaximum der Diaden **10b** liegt beispielsweise bei $\lambda_{\text{em,max}} = 502 \text{ nm}$. Diese Beobachtung kann auf den desaktivierenden Trimethylammoniumsubstituenten zurückgeführt werden. Die Daten für die Triaden **7c** und **10c** sind ebenfalls annähernd identisch.

Tabelle 1: Experimentell ermittelten Absorptions- und Emissionsdaten der terminal funktionalisierten, ammoniumalkylsubstituierten (Oligo)Phenothiazine **10a-c** und die der Synthesestufen **7a-c**.^[a]

Verbindung	Absorption ^[b] $\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	Emission ^[c] $\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Stokes Shift ^[d] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
7a ^[21,132]	260 (n.a.), 314 (n.a.)	-	-
7b ^[21,132]	260 (n.a.), 316 (n.a.)	502	11700
7c	278 (69), 323 (29), 380 (22)	479	10100
10a	264 (39), 317 (6)	-	-
10b	275 (53), 324 (19), 370 (12)	478	9900
10c	272 (20), 325 (15), 370 (8)	479	9900

^[a]Absorptions- und Emissionsspektren wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen.

^[b]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-3} \text{ M}$; n.a. = nicht angegeben. ^[c]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-6} \text{ M}$. ^[d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$.

4.4.1.1.4 Elektrochemische Untersuchung der Präkursoren **10** und der Vorstufen

Die Cyclovoltammogramme der terminal funktionalisierten, ammoniumalkylsubstituierten (Oligo)phenothiazine **10a-c** weisen jeweils reversible Redoxprozesse im anodischen Bereich auf deren Anzahl der der konjugierten Phenothiazineinheiten entspricht (vgl. Abbildung 36 und Tabelle 2).

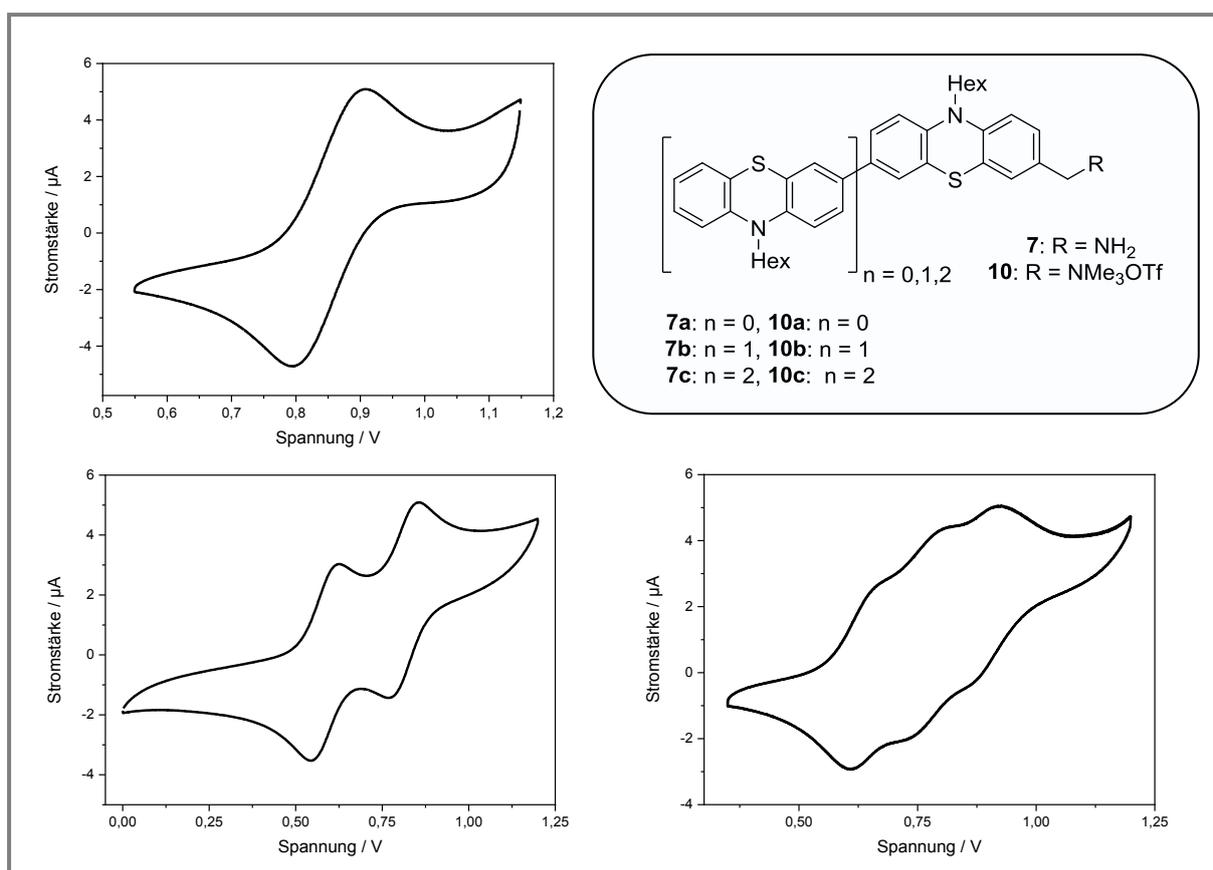


Abbildung 38: Cyclovoltammogramme der terminal funktionalisierten, ammoniumalkylsubstituierten (Oligo)Phenothiazine **10**. Oben links: **10a**. Unten links: **10b**. Unten rechts: **10c**. Aufgenommen in Dichlormethan bei RT, $\nu = 100$ mV/s, Leitsalz: ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, in einer Dreielektrodenanrichtung aus Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode und Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Bei der monomeren Verbindung **10a** kommt es mit einem Oxidationspotential von $E_{1/2}^{0/+1} = 855$ mV, im direkten Vergleich zur Aminvorstufe **7c**, deren Oxidationspotential bei $E_{1/2}^{0/+1} = 743$ mV liegt, zu einer starken anodischen Verschiebung des Halbstufenpotentials um 0.116 mV. Erklärt werden kann diese Beobachtung mit der *Coulomb*-Abstoßung die entsteht, wenn das Ammoniumion der Seitengruppe in Wechselwirkung mit dem Radikalkation des Phenothiazin steht. Es existieren zwei Kationen in räumlicher Nähe, wodurch es zu einer erschwerten Oxidation des Ammoniumderivates kommt. Der Vergleich zwischen der aminfunktionalisierten Triade **7c** und der trimethylammoniumsubstituierten

Triade **10c** verdeutlicht eine ähnliche Beobachtung. Auch hier kommt es tendenziell zu einer anodischen Verschiebung der Oxidationspotentiale durch die Einführung der Trimethylammoniumfunktionalität. So liegen die Werte für die Verbindung **7c** bei $E_{1/2}^{0/+1} = 556$ mV, $E_{1/2}^{+1/+2} = 699$ mV und $E_{1/2}^{+2/+3} = 851$ mV. Für die Verbindung **10c** betragen die Werte $E_{1/2}^{0/+1} = 622$ mV, $E_{1/2}^{+1/+2} = 737$ mV und $E_{1/2}^{+2/+3} = 854$ mV. Ein aussagekräftiger Vergleich zwischen den Diaden **10b** und **7b** ist nicht möglich, da für die Verbindung **7c** in der Literatur lediglich ein Oxidationspotential aufgeführt ist. Für die Diade **10b** konnten zwei Oxidationspotentiale mit Werten von $E_{1/2}^{0/+1} = 673$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 915$ mV erhalten werden.

Tabelle 2: Elektrochemische Eigenschaften der terminal ammoniumalkylfunktionalisierten Phenothiazine **10a-c** und die der Aminvorstufen **7a-c**.

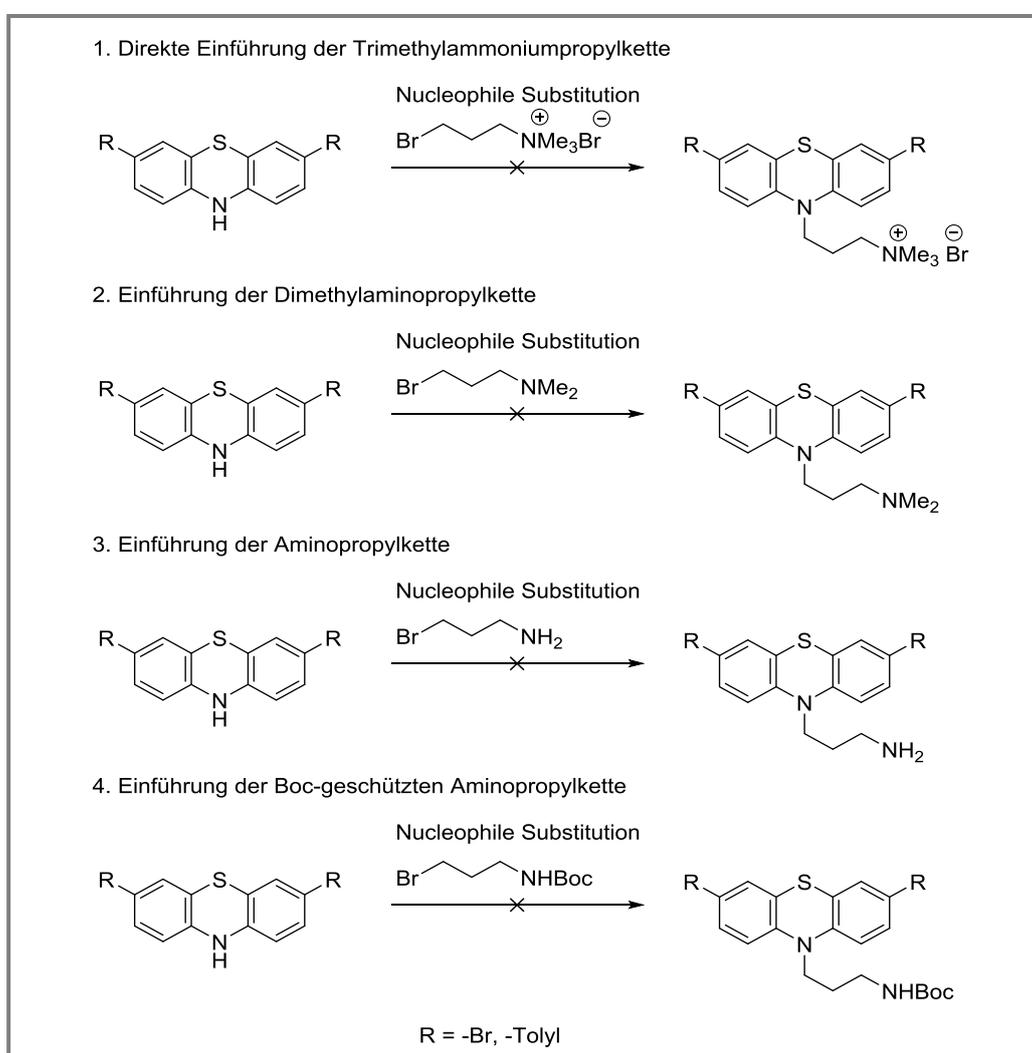
Verbindung	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	$E_0^{+2/+3}$ [V] ^[a]
7a ^[21,132]	0.743	-	-
7b ^[21,132]	0.739	-	-
7c	0.556	0.699	0.851
10a	0.855	-	-
10b	0.673	0.915	-
10c	0.622	0.737	0.854

Die Cyclovoltammogramme wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen, $\nu = 100$ mVs⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[a] $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [DMFc]/[DMFc].

4.4.1.2 Zentral funktionalisierte Präkursoren 11

4.4.1.2.1 Syntheseroute

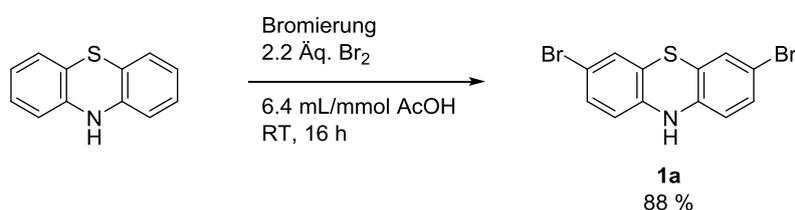
Im folgenden Kapitel wird der synthetische Zugang zu den 3,7-disubstituierten ammoniumpropylfunktionalisierten Phenothiazinen **11a-h** vorgestellt. In anfänglichen Studien wurde versucht, die Aminopropylkette unter basischen Bedingungen durch nucleophile Substitution mit vier unterschiedlichen Halogenpropylaminen einzuführen (Schema 38). In den ersten Unterkapiteln werden die genaueren Reaktionsbedingungen für jede der vier Methoden vorgestellt und erläutert warum diese vier Synthesestrategien nicht zielführend waren. Die vollständig etablierte und zielführende Syntheseroute wird in den darauf folgenden Unterkapiteln präsentiert.



Schema 38: Übersicht über die durchgeführten Substitutionsreaktionen am freien Stickstoffatom zweier unterschiedlich substituierter Phenothiazinderivate in 3- und 7-Position.

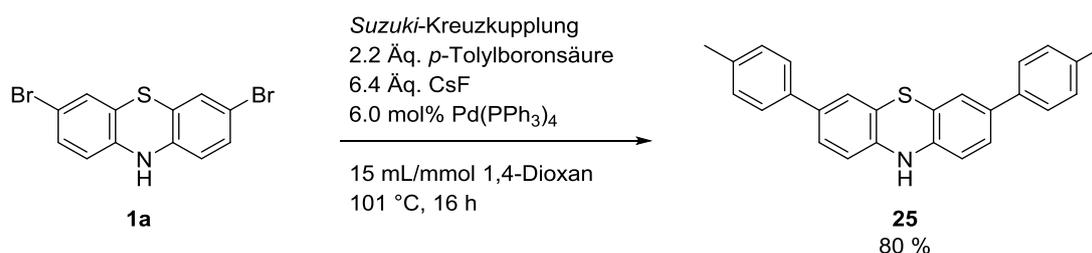
1. Direkte Einführung der Trimethylammoniumpropylkette

Hinsichtlich der 3,7-disubstituierten, ammoniumalkylfunktionalisierten Phenothiazine **11a-g** wurde in den anfänglichen Studien vergeblich versucht, über eine sehr kurze Syntheseroute, die Ammoniumpropylkette an das freie Stickstoffatom des 3,7-disubstituierten Phenothiazins **1a** oder **25** einzuführen. Über eine nucleophile Substitutionsreaktion von (3-Brompropyl)trimethylammoniumbromid durch das zweifach bromierte Phenothiazin **1a** wurde auf eine möglichst schnelle Syntheseroute nach dem Baukastenprinzip gesetzt. Das zweifach bromierte Phenothiazin **1a** wurde ausgehend von 10*H*-Phenothiazin in einer Reaktion mit elementarem Brom in Essigsäure dargestellt (Schema 39).^[116]



Schema 39: Bromierung von 10*H*-Phenothiazin mit elementarem Brom.^[116]

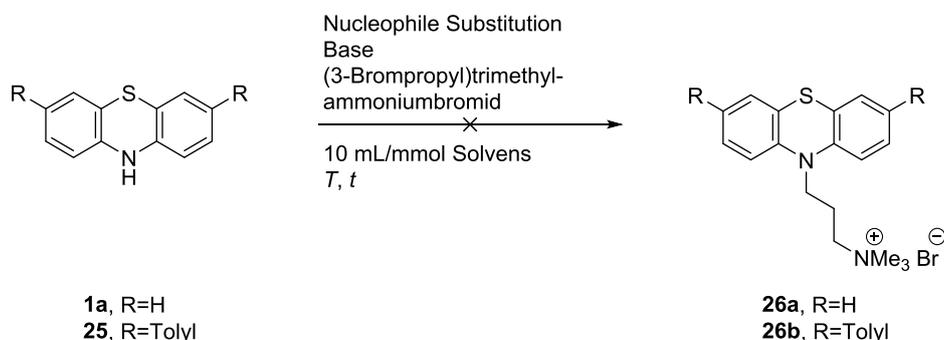
In einer *Suzuki*-Kreuzkupplung mit *p*-Tolylboronsäure konnte die zweifach bromierte Verbindung **1a** zum zweifach heteroarylsubstituierten Derivat **25** umgesetzt werden (Schema 40). Als Base diente Cäsiumfluorid und als Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 101 °C mit 1,4-Dioxan als Lösungsmittel konnte das Produkt **25** mit einer Ausbeute von 80 % isoliert werden.^[126]



Schema 40: *Suzuki*-Kreuzkupplung von 3,7-10*H*-Dibromphenothazin **1a** mit *p*-Tolylboronsäure in 1,4-Dioxan.

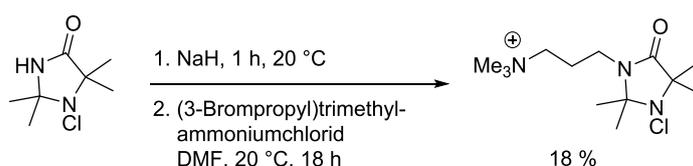
Die nachfolgende Substitutionsreaktion mit (3-Brompropyl)trimethylammoniumbromid sollte direkt die Zielverbindung **26** liefern (Schema 41). Unter der Voraussetzung, dass das finale Endprodukt **26** rein isoliert werden könnte, hätte es sich bei dieser Syntheseroute um einen sehr effizienten Zugang zur Darstellung solcher zweifach substituiertes zentral funktionalisierter Ammoniumalkylphenothiazine **11a-g** gehandelt. Da die *Suzuki*-

Kreuzkupplung einen vollständigen Edukturnsatz aufwies und keine Nebenprodukte nachgewiesen wurden wäre es zudem vorstellbar gewesen diese zweistufige Reaktion aus *Suzuki*-Kreuzkupplung und nucleophile Substitution zu optimieren und sie im Ein-Topf-Verfahren durchzuführen, um zeitaufwendige Aufarbeitungsschritte zu sparen und den Produktverlust zu minimieren.



Schema 41: Fehlgeschlagene Substitutionsreaktion des (3-Brompropyl)trimethylammoniumbromids durch das zweifach substituierte Phenothiazinderivat **25**. Die detaillierten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3 dokumentiert.

Literaturbekannt sind verschiedene Substitutionsreaktionen, bei denen das (3-Brompropyl)trimethylammoniumbromid in Kombination mit Natriumhydrid in *N,N*-Dimethylformamid verwendet wurde. So konnte ein Hydantoin-Derivat erfolgreich mit dem Ammoniumsalz umgesetzt werden in der Gegenwart von Natriumhydrid als Base in *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel (Schema 42).^[127] Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 19 h bei 20 °C konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 18 % isoliert werden.



Schema 42: Umsetzung eines *N*-Heterocyclus mit (3-Brompropyl)trimethylammoniumchlorid und Natriumhydrid in *N,N*-Dimethylformamid.^[127]

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Phenothiazinderivates **25** und vor allem der des Ammoniumsalzes war die Wahl des Lösungsmittels auf *N,N*-Dimethylformamid eingeschränkt. Als Base wurden unterschiedliche Mengen an Kalium-*tert*-butanolat oder Natriumhydrid verwendet. Der Einsatz des (3-Brompropyl)trimethylammoniumhalogenids zur Einführung eines Trimethylammoniumpropyl-Rests durch nucleophile Substitution ist bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten bekannt.^[128] Es werden Reaktionszeiten von bis zu 72 h bei Temperaturen von bis zu 130 °C in der Literatur

angegeben. Für die Funktionalisierung der 3,7-difunktionalisierten Phenothiazine **1a** und **25** wurden zwei verschiedene Basen und unterschiedliche Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen angewandt. Die Änderung dieser Reaktionsparameter ließ allerdings keinen Hinweis im Hinblick auf eine Produktbildung feststellen. Die Reaktionskontrolle wies stets das Edukt nach und Produktspuren waren kaum zu erkennen.

Tabelle 3: Experimentelle Angaben für die nucleophile Substitution der 3,7-disubstituierten Phenothiazinderivate **1a** und **25** mit (3-Brompropyl)trimethylammoniumbromid.

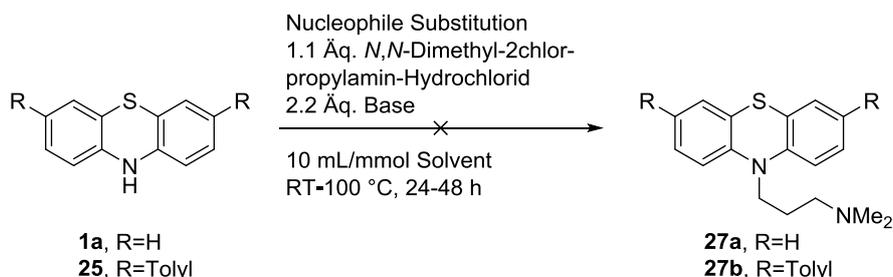
Eintrag	Base [Äq.]	Ammoniumsalz [Äq.]	Temperatur [°C]	Zeit [h]**	Produkt
1.	K ^t OBu [1.2]*	1.1	0	48	-
2.	K ^t OBu [1.2]*	1.1	RT	48	-
3.	K ^t OBu [1.2]*	1.1	60	48	-
4.	K ^t OBu [1.2]*	1.1	80	48	-
5.	K ^t OBu [1.2]*	1.1	101	48	-
6.	NaH [1.2]*	1.1	0	48	-
7.	NaH [1.2]*	1.1	RT	48	Spuren
8.	NaH [1.2]*	1.1	60	48	Spuren
9.	NaH [1.2]*	1.1	80	48	-
10.	NaH [1.2]*	1.1	101	48	-

*Nach 24 h erfolgte die Zugabe eines weiteren Äquivalents Base. **Nach 24 h erfolgte eine Zwischenkontrolle mittels Dünnschichtchromatographie. Das Edukt lag in allen Fällen unverbraucht vor.

Es schien so, als ob das Ammoniumsalz unter den angegebenen Reaktionsbedingungen zersetzt würde. Es wird vermutet, dass es zu einer Eliminierungsreaktion des (3-Brompropyl)trimethylammoniumhalogenids kommt. Die Verwendung des (2-Bromethyl)trimethylammoniumbromids ließ unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls keine Produktbildung zu.

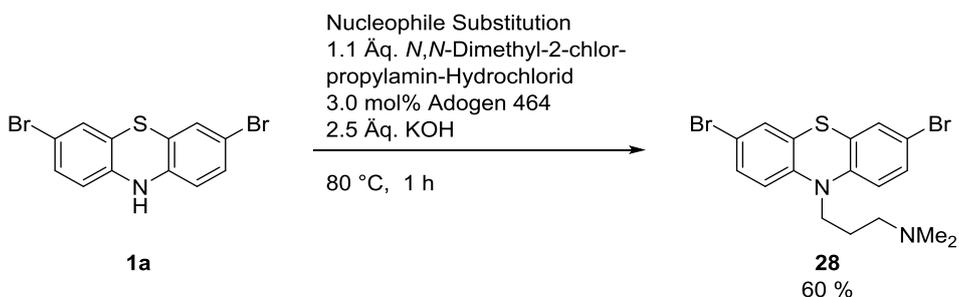
2. Einführung der Dimethylaminopropylkette

Eine alternative Möglichkeit, die einen schnellen Zugang zu 3,7-disubstituierten ammoniumfunktionalisierten Phenothiazinen schaffen sollte, war über die Einführung einer Dimethylaminopropylkette vorstellbar. In den ersten Studien wurden diesbezüglich die Phenothiazinderivate **1a** und **25** unter basischen Bedingungen mit 3-Dimethylamino-1-propylchlorid-Hydrochlorid zur Reaktion gebracht (Schema 43). Auch hier wurden sowohl Natriumhydrid als auch Kalium-*tert*-butanolat in einem leichten Überschuss von 2.2 Äquivalenten als Basen eingesetzt. Das 3-Dimethylamino-1-propylchlorid Hydrochlorid selbst wurde mit 1.1 Äquivalenten ebenfalls in leichtem Überschuss eingesetzt. Als Lösungsmittel dienten zum einen Tetrahydrofuran und zum anderen *N,N*-Dimethylformamid. Nach Reaktionszeiten von bis zu 48 h und Temperaturen bis zu 100 °C konnte in keinem Fall Produktbildung festgestellt werden.



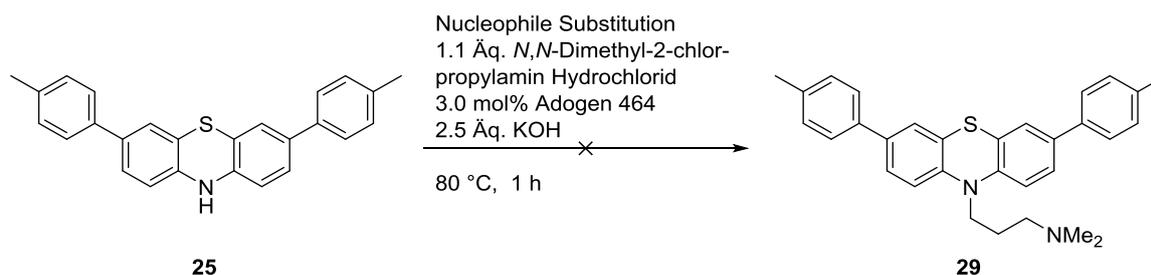
Schema 43: Fehlgeschlagene Reaktion zur Einführung der Dimethylaminopropylkette an die 3,7-difunktionalisierten Phenothiazine **1a** und **25**.

Eine alternative, lösungsmittelfreie Route, bei der *Adogen 464*[®] in katalytischen Mengen als Phasentransferkatalysator und Kaliumhydroxid als Base eingesetzt wurde, konnte im Fall des 3,7-Dibromphenothiazins (**1a**) Zugang zur Synthese des zweifach bromierten, dimethylaminopropylsubstituierten Phenothiazins **28** schaffen (Schema 44). Das Produkt **28** konnte mit einer moderaten Ausbeute von 60 % isoliert werden.



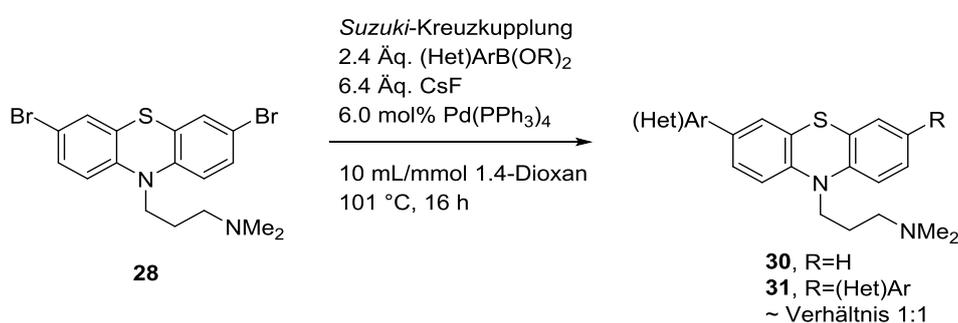
Schema 44: Einführung der Dimethylaminopropylkette an zweifach bromiertes Phenothiazin **1a** mittels katalytischen Mengen *Adogen 464*[®] als Phasentransferkatalysator.

Eine Übertragung der Synthesebedingungen auf das 3,7-disubstituierte Phenothiazinderivat **25** konnte allerdings keinen Zugang zum gewünschten Produkt **29** schaffen (Schema 45). Ursache hierfür scheint die schlechte Löslichkeit des Phenothiazinderivates **25** zu sein, welche durch den Phasentransferkatalysator *Adogen 464*[®] in unzureichender Menge vermittelt wird. Auch höhere Mengen am Phasentransferkatalysator oder die Zugabe eines Cosolvens wie *N,N*-Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran konnten nicht zur Bildung des gewünschten Produktes **29** beitragen.



Schema 45: Fehlgeschlagene Einführung der Dimethylaminopropylkette an das 3,7-disubstituierte Phenothiazin **25** unter katalytischen Mengen *Adogen 464*[®] als Phasentransferkatalysator.

Da die Einführung der Dimethylaminopropylkette an das 3,7-disubstituierte Phenothiazin **25** fehlschlug, wurden an das zweifach bromierte, dimethylaminopropylsubstituierte Phenothiazin **28** über eine doppelte *Suzuki*-Kreuzkupplung (Hetero)Arylsubstituenten eingeführt (Schema 46). Neben der Bildung des gewünschten zweifach substituierten Produktes **30** kam es allerdings auch zu einer einfachen Dehalogenierung des Eduktes **28**, sodass in einem Verhältnis von ungefähr 1:1 stets das entsprechende einfach substituierte und protodehalogenierte Phenothiazinderivat **31** erhalten wurde.



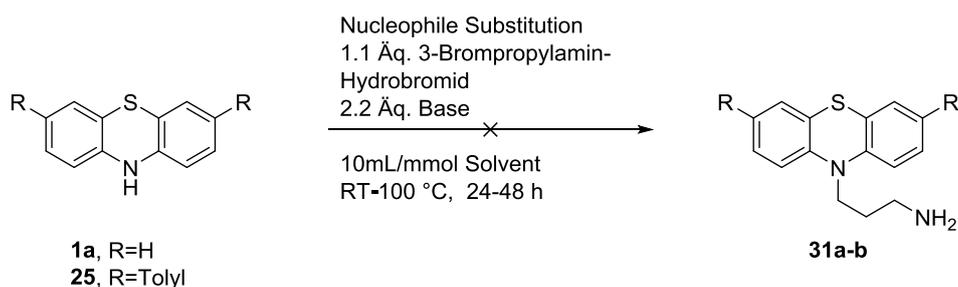
Schema 46: *Suzuki*-Kreuzkupplung der Verbindung **28** zur Einführung von (Hetero)Arylsubstituenten an die 3- und 7-Position.

Die Isolierung des Produktes **30** erwies sich dabei als schwierig, da sowohl das Produkt **30** als auch das entstandene Nebenprodukt **31** ein sehr ähnliches Kristallisationsverhalten aufwiesen. Durch ihr sehr ähnliches Laufverhalten war eine saubere Isolierung der

gewünschten Verbindung **30** mittels Säulenchromatographie ebenfalls nicht möglich. Somit musste weiterhin nach einer effektiveren Synthesestrategie gesucht werden.

3. Einführung der Aminopropylkette

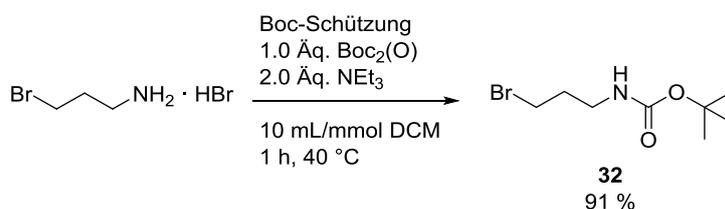
Die dritte Synthesestrategie zum Aufbau der 3,7-disubstituierten ammoniumalkylfunktionalisierten Phenothiazine **11a-g** bestand in der Einführung der Aminopropylkette über eine Substitutionsreaktion der 3,7-difunktionalisierten Phenothiazine **1a** und **25** mit 3-Brompropylamin-Hydrobromid (Schema 47). Als Basen wurden auch hier sowohl Natriumhydrid als auch Kalium-*tert*-butanolat eingesetzt. *N,N*-Dimethylformamid und Tetrahydrofuran dienten als Lösungsmittel. Eine Umsetzung des Eduktes konnte auch nach einer Reaktionszeit von 48 h bei Temperaturen von bis zu 100 °C mittels Reaktionskontrolle nicht festgestellt werden. Ursache für diese Beobachtung könnte sein, dass das 3-Brompropylamin-Hydrobromid unter den gegebenen Reaktionsbedingungen möglicherweise mit sich selbst reagiert.



Schema 47: Fehlgeschlagene Reaktionen zur direkten Einführung der Aminopropylkette an die Verbindungen **1a** und **25**.

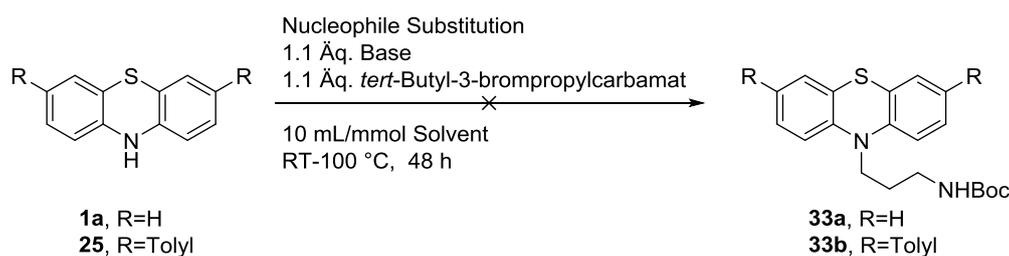
4. Einführung der Boc-geschützten Aminopropylkette

In einer weiteren Reaktion wurde versucht, das Boc-geschützte Derivat **32** des 3-Brompropylamin-Hydrobromids an die Phenothiazine **1a** und **25** einzuführen. Hierfür musste zunächst das *tert*-Butyl-3-brompropylcarbamate ausgehend von 3-Brompropylamin-Hydrobromid und Di-*tert*-butyldicarbonat hergestellt werden. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde konnte die Verbindung **32** mit einer Ausbeute von 91 % erhalten werden (Schema 48).



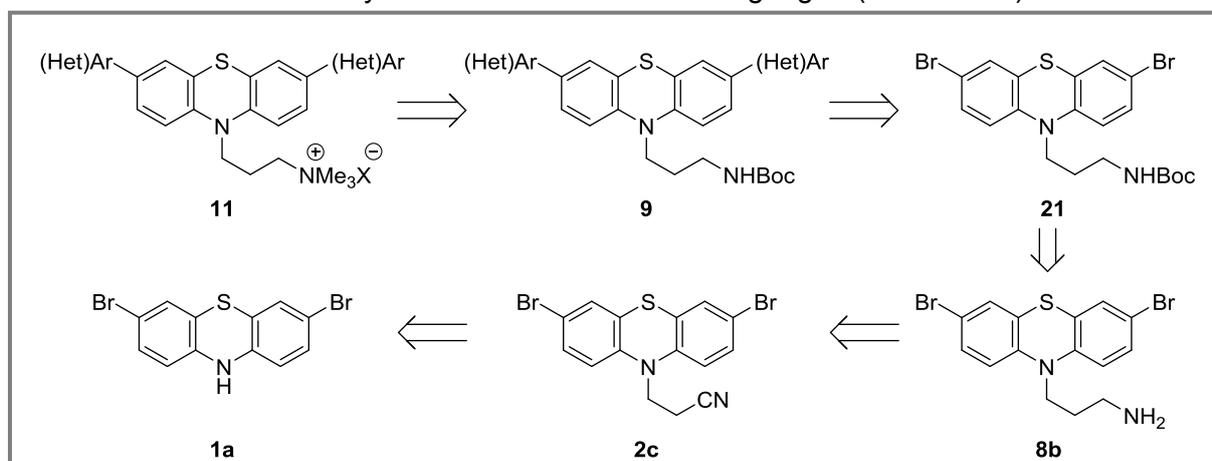
Schema 48: Boc-Schätzung des BrompropylaminHydrobromids mit Di-*tert*-butyldicarbonat.

Doch auch die Umsetzung mit dem Boc-geschützten Amin **32** führte in beiden Fällen nicht zu den gewünschten Produkten **33**. Mit Natriumhydrid und Kalium-*tert*-butanolat als Base, Tetrahydrofuran und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel und Reaktionszeiten von bis zu 48 h bei Temperaturen von bis zu 100 °C konnte keine Produktbildung festgestellt werden (Schema 49). Die Vermutung liegt hier nahe, dass das Amin unter den hier aufgeführten Reaktionsbedingungen ebenfalls mit sich selbst reagiert. Auch die portionsweise Zugabe des Amins oder die langsame und tropfenweise Zugabe einer verdünnten Lösung waren nicht zielführend.



Schema 49: Fehlgeschlagene Reaktionen zur direkten Einführung der Boc-geschützten Propylaminkette.

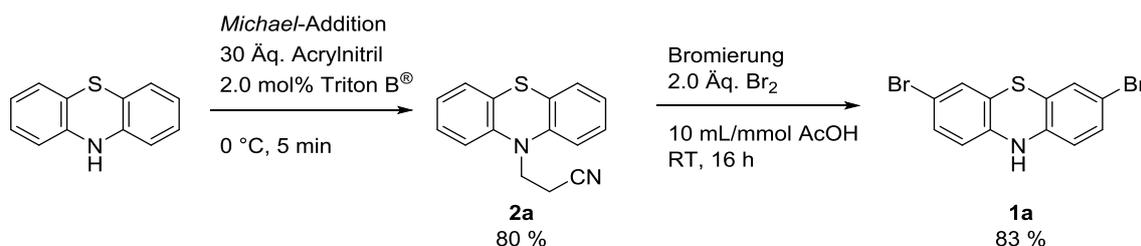
Die folgenden Unterkapitel beinhalten die vollständige etablierte Syntheseroute zur Darstellung der 3,7-disubstituierten, ammoniumalkylfunktionalisierten Phenothiazine **11a-h** (Schema 50). Sie besteht aus einer Sequenz aus *Michael*-Addition von Acrylnitril an das zweifach bromierte Phenothiazin **1a**. Die Nitrilfunktionalität der Cyanoethylkette wurde anschließend zur Aminfunktionalität reduziert und zum Boc-geschützten Amin **21** umgesetzt. Die geschützten Amine wurden daraufhin zur elektrochemischen und photophysikalischen Feinmodulation der Phenothiazine, in einer zweifachen *Suzuki*-Kreuzkupplung, mit verschiedenen (Hetero)Arylboronsäuren und -boronsäureestern umgesetzt. Im finalen Schritt erfolgte eine Entschützung der Boc-Schutzgruppe und eine Quaternisierung der freien Aminfunktionalität mit Methyltriflat unter basischen Bedingungen (Schema 48).



Schema 50: Retrosynthetische Betrachtung der Zielverbindungen **11**.

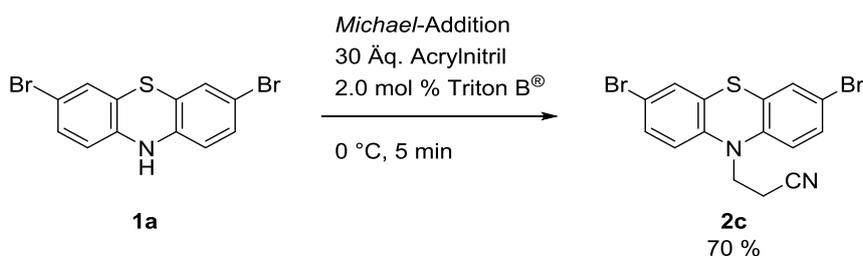
Darstellung des zweifach bromierten cyanoethylsubstituierten Phenothiazins **2c**

Die Synthese des 10-(2-cyanoethyl)-10*H*-phenothiazins (**2a**) erfolgte ausgehend vom zweifach bromierten Phenothiazin **1a** in einer *Michael*-Reaktion mit Acrylnitril und *Triton B*[®] als Katalysator. Das Produkt **2a** konnte nach einer Reaktionszeit von 5 min unter Eiskühlung mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden (Schema 51). Beim Umgang mit *Triton B*[®] ist große Vorsicht geboten, da es zu einer sehr starken und heftigen Reaktion kommt, weshalb starkes Rühren und eine intensive Kühlung der Reaktionslösung unabdinglich sind. Die Umsetzung des 10-(2-cyanoethyl)-10*H*-phenothiazins (**2a**) mit 2.0 Äquivalenten elementarem Brom in Essigsäure führte nicht, wie in der Literatur angegeben, zur gewünschten Verbindung **2c**.^[129] Unter den vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen wurde der Verlust der Cyanoethylkette beobachtet. Die Bromierung selbst wurde allerdings quantitativ durchgeführt, sodass das zweifach bromierte Phenothiazin **1a** mit einer Ausbeute von 83 % erhalten wurde.



Schema 51: *Michael*-Addition des 10*H*-Phenothiazins mit Acrylnitril und katalytischen Mengen *Triton B*[®] und Bromierung des 10-(2-cyanoethyl)-10*H*-phenothiazins (**2a**) unter Verlust des Cyanoethylsubstituenten.^[129]

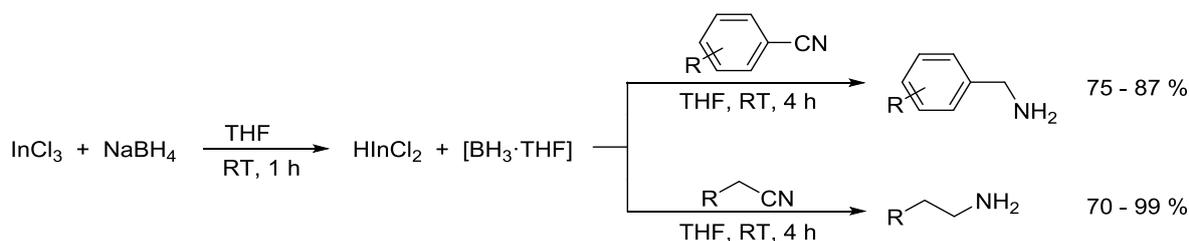
Dementsprechend musste die Syntheseroute in konträrer Reihenfolge erfolgen. Hierbei konnte das 3,7-Dibrom-10-*H*-phenothiazin **1a** zur Einführung der Cyanoethylkette wiederverwendet werden (Schema 52). In der entsprechenden Reaktion mit Acrylnitril und katalytischen Mengen *Triton B*[®] konnte das gewünschte *Michael*-Produkt **2c** mit einer Ausbeute von 70 % erhalten werden.



Schema 52: *Michael*-Addition des 3,7-Dibrom-10*H*-Phenothiazins (**1a**) mit Acrylnitril und katalytischen Mengen *Triton B*[®].

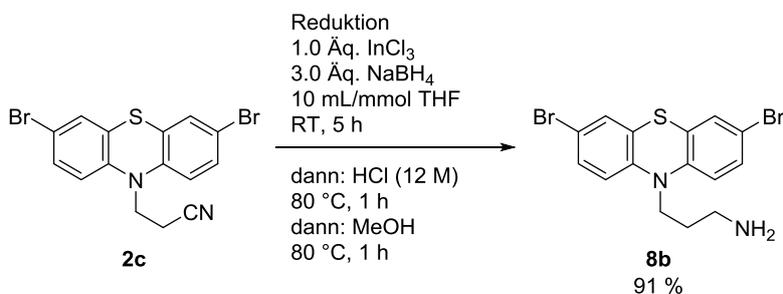
Reduktion des 3-(3,7-dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)propylnitrils (**2c**)

Aufgrund der Instabilität der Cyanoethylkette sowie der schlechten Löslichkeit des Eduktes **2c** in Diethylether wurde auf den Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid zur Reduktion der Nitrilfunktionalität zum primären Amin **8b** verzichtet. Eine milde Variante zur Reduktion unterschiedlicher Nitrilfunktionalitäten erlaubt die Verwendung von Indiumtrichlorid und Natriumborhydrid (Schema 53).^[130] Sowohl aliphatische als auch (hetero)aromatische Nitrile können bei Raumtemperatur, unter Verwendung wasserfreien Indiumtrichlorids und Natriumborhydrids, in trockenem Tetrahydrofuran zum primären Amin reduziert werden, wobei isolierte Ausbeuten von 70-99 % erhalten werden.



Schema 53: Reduktion (hetero)aromatischer und aliphatischer Nitrile mit Indiumtrichlorid und Natriumborhydrid in trockenem Tetrahydrofuran zu den korrespondierenden primären Aminen.^[130]

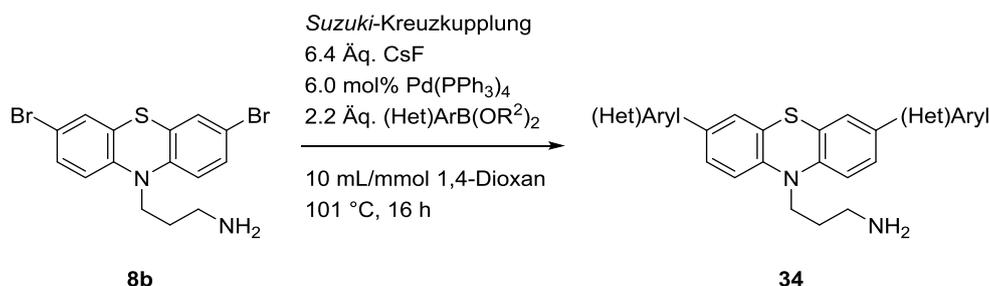
Die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf das Nitril **2c** führte zu einem vollständigen Umsatz des Eduktes **2c** (Schema 54). Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemperatur konnte das Produkt **8b** mit einer Ausbeute von 91 % erhalten werden.



Schema 54: Reduktion des 3-(3,7-Dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)propylnitrils (**2c**) zum entsprechenden primären Amin **8b** mit Natriumborhydrid und Indiumtrichlorid.

Diversitätsorientierte Suzuki-Kreuzkupplung

In der Suzuki-Kreuzkupplung wurden das Amin **8b** mit unterschiedlichen Heteroarylboronsäuren oder -boronsäureestern und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zu den entsprechenden Suzuki-Produkten **34** umgesetzt (Schema 55). Cäsiumfluorid wurde als Base und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwendet.^[126]

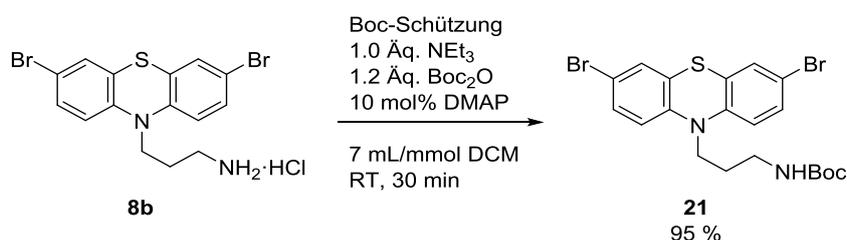


Schema 55: Diversitätsorientierte Suzuki-Kreuzkupplung zur elektronischen Feinmodulation des Phenothiazins **8b**.

Aufgrund der freien Aminofunktionalität erwies sich die säulenchromatographische Reinigung dieser Verbindungsklasse **34** allerdings als besonders schwierig. Die Produkte **34** konnten lediglich durch die Zugabe von Triethylamin von der stationären Kieselgelphase eluiert werden. Auch durch die Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Triethylamin (1-5 %) konnte ein hoher Ausbeuteverlust nicht verhindert werden. Die Verwendung von Aluminiumoxid ließ ebenfalls keinen niedrigeren Ausbeuteverlust oder einen höheren Reinheitsgrad feststellen. Zudem waren viele Verbindungen nach der ersten chromatographischen Reinigung immer noch stark verunreinigt, sodass weitere Reinigungsschritte notwendig waren. In den meisten Fällen führte eine zweite säulenchromatographische Reinigung nicht zu einem höheren Reinheitsgrad, sondern ging mit einem weiteren Ausbeuteverlust einher. Auch die Versuche die Amine **34** als Hydrochlorid zu fällen, um so die Verunreinigung in Lösung zu überführen, führten nicht zum Erfolg. Eine Fällung als Trifluoracetat konnte ebenfalls nicht zu elementaranalysenreinen Verbindungen führen.

Boc-Schützung der Aminoalkylkette

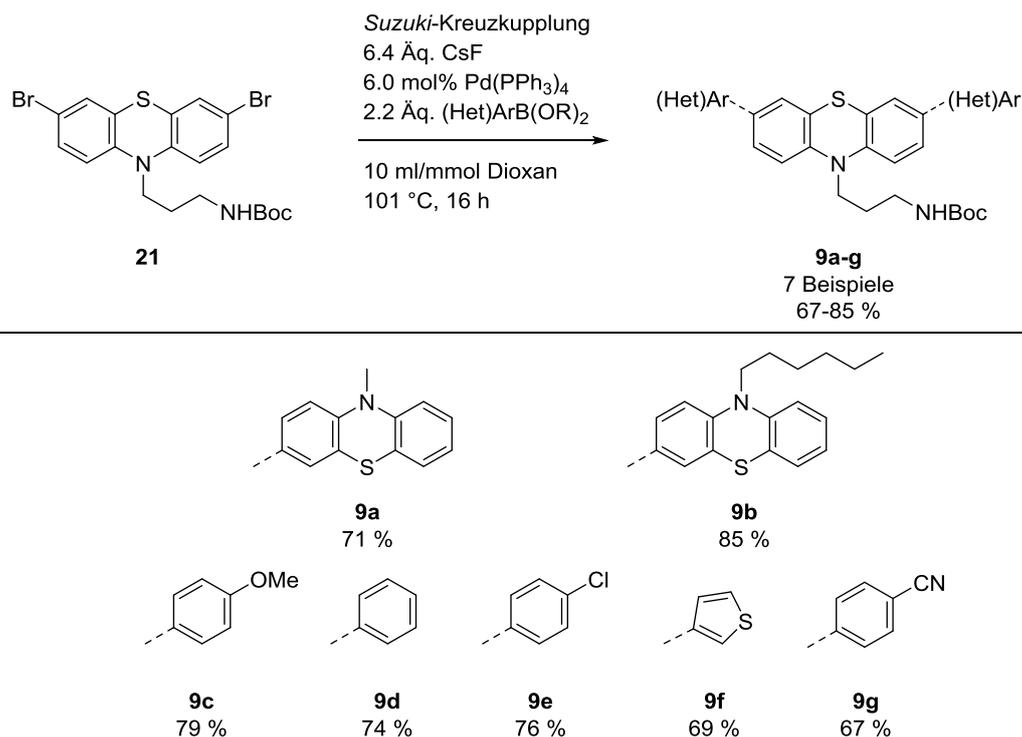
Zielführend war die Idee, die freie Aminfunktionalität der Verbindung **8b** durch eine *tert*-Butoxycarbonyl-Gruppe zu schützen und so die Bildung der Nebenprodukte, die während der *Suzuki*-Kreuzkupplung bei Verwendung des freienamins **8b** entstanden, zu minimieren oder gar zu vermeiden. Zudem sollte auf diese Weise die Aufarbeitung während der säulenchromatographischen Reinigung erleichtert und Ausbeuteverluste reduziert werden. Die Synthese erfolgte mit Di-*tert*-butyldicarbonat in Dichlormethan und führte bereits nach 30 min zu einer Ausbeute des Produktes **21** von 95% (Schema 56). Katalysiert wurde die Reaktion durch 4-Dimethylamino-pyridin unter basischen Bedingungen.



Schema 56: Boc-Schützung des freienamins **8b** mit Di-*tert*-butyldicarbonat und katalytischen Mengen 4-Dimethylamino-pyridin.

Suzuki-Kreuzkupplung zum Aufbau der 3,7-disubstituierten Aminoakylphenothiazine **9**

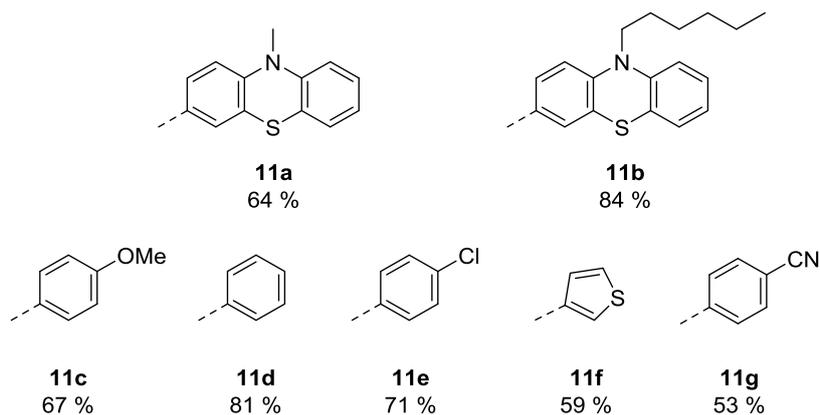
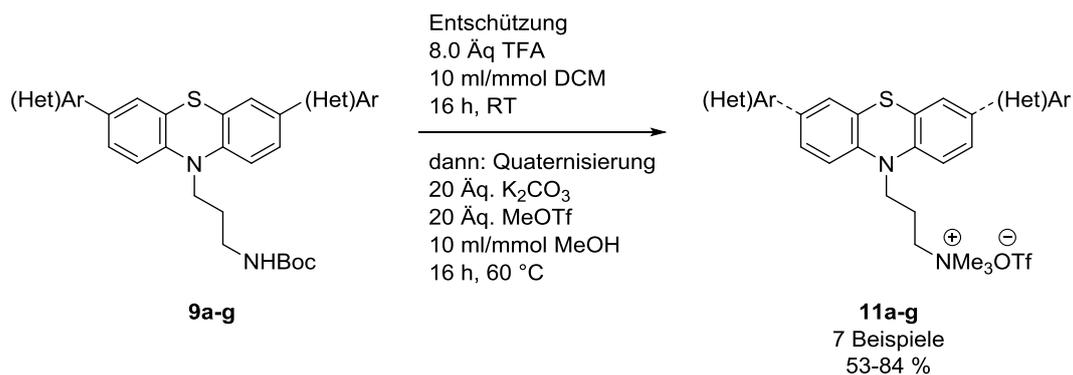
Das Boc-geschützte Amin **21** wurde anschließend in der *Suzuki*-Kreuzkupplung eingesetzt. Verwendet wurden Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator, Cäsiumfluorid als Base und verschiedene Boronsäuren und Boronsäureester als Kupplungspartner (Schema 57). Nach Reaktionszeiten von 16 h bei 101 °C in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel konnten die Produkte **9** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Alle sieben synthetisierten Beispiele **9a-g** konnten ohne die Bildung von Nebenprodukten nach der ersten säulenchromatographischen Reinigung isoliert werden. Unter anderem wurden zwei Phenothiazintriaden **9a** und **9b** mit unterschiedlichen *N*-Alkylsubstituenten synthetisiert. Des Weiteren konnten fünf weitere Beispiele mit elektronenziehenden aber auch elektronenschiebenden Arylresten dargestellt werden.



Schema 57: Suzuki-Kreuzkupplung zur Darstellung der 3,7-disubstituierten Aminoalkylphenothiazine **9**.
Oben: Allgemeine Reaktionsgleichung. Unten: Substitutionsmuster der synthetisierten Produkte **9a-g**.

Entschützung und Quaternisierung zu den Ammoniumalkylphenothiazinen **11**

Die Entschützung und Quaternisierung der Boc-geschützten Aminoderivate **9** wurde ohne Isolierung der freien Amin-Zwischenstufe vollzogen (Schema 58). Dafür wurden die geschützten Amine **9** in Dichlormethan mit 8.0 Äquivalenten Trifluoressigsäure zur Reaktion gebracht, wobei ein sofortiger Farbumschlag von gelblich zu dunkelgrün/braun beobachtet werden konnte. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemperatur wies die Reaktionskontrolle stets einen vollständigen Umsatz auf. Die flüchtigen Komponenten wurden entfernt und der Reaktionsrückstand in einem Gemisch aus Methanol und Dichlormethan aufgenommen. Durch die Zugabe des Kaliumcarbonats konnte ein Farbumschlag von rötlich/braun zu gelblich/farblos beobachtet werden. Nach der Zugabe des Methyltriflats konnten, nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemperatur, sieben verschiedene Beispiele **11a-g** in moderaten bis guten Ausbeutene erhalten werden.



Schema 58: Entschützung mit Trifluoressigsäure und Quaternisierung der 3,7-disubstituierten, Boc-geschützten aminoalkylfunktionalisierten Phenothiazinderivate **9** mit Methyltriflat unter basischen Bedingungen. Oben: Allgemeine Reaktionsgleichung. Unten: Substitutionsmuster der synthetisierten Produkte **11a-g**.

4.4.1.2.2 Strukturaufklärung des Präkursors 11b

Die Strukturaufklärung der zentral funktionalisierten, ammoniumalkylsubstituierten Zielverbindungen **11** sowie die der entsprechenden Vorstufen **8b**, **9** und **18** erfolgte mit Hilfe von NMR- und Infrarot-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Methoden. Exemplarisch für die gesamte Verbindungsklasse wird hier das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Phenothiazintriade **11b** dargestellt und diskutiert (Abbildung 40).

Im aliphatischen Bereich dominieren, neben den Signalen der Propylkette, die Signale der beiden Hexylketten (Protonen 1-6). Die beiden endständigen Methyl- und Methylenheiten (Protonen 1 und 6) erzeugen Triplets mit Integralen von vier und sechs bei $\delta 0.85$ und $\delta 3.97$. Im letzteren Fall kommt es zu einer Signalüberlagerung mit einer Methylenheit (Proton 19) der Propylkette, sodass ein Multiplett mit einem Integral von sechs entsteht.

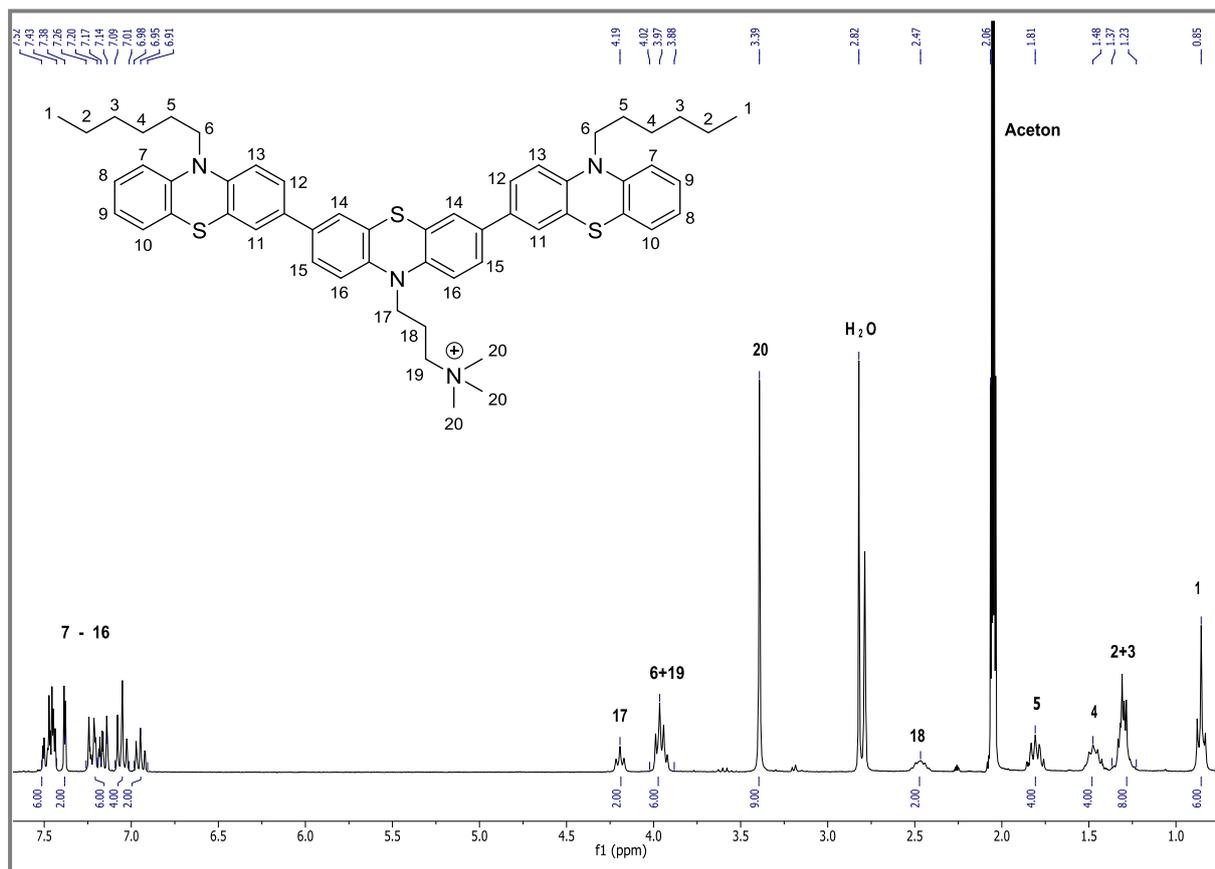


Abbildung 39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der zentral funktionalisierten Phenothiazintriade **11b** (Aceton- d_6 , 300 MHz, 298 K).

Die restlichen Signale der Hexylkette (Protonen 2-5) sind als zentrale Multipletts bei δ 1.48 sowie δ 1.81 mit Integralen von jeweils vier sowie einem Multiplett von δ 1.23-1.37 mit einem Integral von acht zu erkennen. Je größer die räumliche Nähe zum Stickstoffatom des Phenothiazins ist, umso weiter tieffeldverschoben befinden sich die Signale im Spektrum, sodass die eben aufgeführten Signale der Reihe nach den Protonen 4 und 5, 2 und 3 zugeordnet werden können. Die Signale der Propylkette erscheinen bei δ 2.47 als zentrales Multiplett, womit dieses Signal der mittelständigen Methyleinheit (Proton 18) zugeordnet werden kann. Die beiden weiteren Signale befinden sich als Tripletts bei δ 4.19 (Proton 17) und bei ungefähr δ 3.94 (Proton 19). Im letzteren Fall findet, wie bereits erwähnt, eine Überlagerung mit dem Signal der Protonen 6 statt. Alle Signale weisen Integrale von jeweils zwei Protonen auf. Aufgrund der drei Methylgruppen und deren starkem elektronenschiebendem Effekt, wird das Signal bei δ 3.94 den Protonen 19 und das Signal bei δ 4.19, welches eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.9 Hz aufweist, aufgrund der höheren Tieffeldverschiebung und des elektronenziehenden Effekts des Stickstoffatoms, der direkt am Phenothiazinstickstoff gebundenen Methyleinheit (Protonen 17) zugeordnet. Das Signal der drei Methylgruppen der quartären Ammoniumeinheit (Protonen 20) erscheint als Singulett mit einem Integral von neun bei δ 3.26. Bezüglich des aromatischen Bereichs kann aufgrund der Größe des Moleküls **11b** und der vielen Überlagerung der Signale keine eindeutige Signalzuordnung erfolgen. Lediglich ein Duplett bei δ 7.25 mit einem Integral von 2 und einer $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.2 Hz kann als identifizierbares Signal kenntlich gemacht werden. Es gehört zu den Protonen 7, 13 oder 14. Eine eindeutige Zuordnung kann allerdings nicht getroffen werden. Alle weiteren Signale spalten in Multipletts bei δ 6.82, δ 6.88-6.97, δ 6.99-7.13 und δ 7.29-7.39 mit Integralen von zwei, vier, sechs und sechs auf. Somit sind im aromatischen Bereich den Erwartungen entsprechend 20 Protonen aufzufinden.

4.4.1.2.3 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren **11** sowie die der Vorstufen **8b**, **9** und **21**

Die 3,7-disubstituierten, Boc-geschützten aminoalkylfunktionalisierten Phenothiazinderivate **9** und die ammoniumalkylsubstituierten Analoga **11** wurden zusammen mit den nicht literaturbekannten Vorstufen **8b** und **21** im Bezug auf ihre photophysikalischen Eigenschaften mittels UV/Vis- sowie Emissionsspektroskopie untersucht (vgl. Tabelle 4 und Tabelle 5).

Im direkten Vergleich konnten zwischen den Boc-geschützten, aminoalkylsubstituierten Derivaten **9** und den ammoniumalkylsubstituierten Derivaten **11** bezüglich der Form und Lage der Absorptions- und Emissionsbanden keine großen Unterschiede erkannt werden, da die Quaternisierung keinen direkten Einfluss auf das π -System der Verbindungen **11** ausübt. Bei näherer Betrachtung kann allerdings festgestellt werden, dass die Absorptions- und Emissionsbanden der ammoniumalkylsubstituierten Derivate **11** tendenziell alle eine leichte hypsochrome Verschiebung aufweisen, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Boc-Schutzgruppe einen elektronenziehenden Charakter hat und es somit zu einer leichten Rotverschiebung der geschützten Derivate **9** kommt. Die experimentell ermittelten Daten der 3,7-disubstituierten, Boc-geschützten Derivate **9** und die der Vorläufermoleküle **8b** und **21** sind in Tabelle 4 und die der ammoniumalkylfunktionalisierten Analoga **11** in Tabelle 5 aufgeführt, wobei in diesem Fall die Spektren zusätzlich graphisch aufgetragen wurden.

Tabelle 4: Experimentell ermittelten Absorptions- und Emissionsdaten der 3,7-disubstituierten, Boc-geschützten Phenothiazinamine **9** und der Synthesevorstufen **8b** und **21**.^[a]

Verbindung	Absorption ^[b] $\lambda_{\max,abs}$ [nm]	Emission ^[c]	Stokes Shift ^[d] $\Delta\tilde{\nu}$
	($\epsilon \cdot 10^3$ [M ⁻¹ cm ⁻¹])	$\lambda_{\max,em}$ [nm]	[cm ⁻¹]
8b	263 (37), 312 (8)	-	-
21	263 (55), 315 (8)	-	-
9a	280 (111), 319 (45), 367 sh (36)	478 , 497 (sh)	10400
9b	279 (111), 320 (45), 367 sh (37)	483 , 499 (sh)	10400
9c	280 (108), 330 (26)	461	9300
9d	277 (170), 330 (41)	471	9500
9e	280 (35), 333 (9)	488	9500
9f	290 (42), 347 (14)	488	8300
9g	292 (33), 373 (12)	520	7600

^[a]Absorptions- und Emissionsspektren wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen.

^[b]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-3}$ M. ^[c]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-6}$ M.

^[d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max,abs} - 1/\lambda_{\max,em}$.

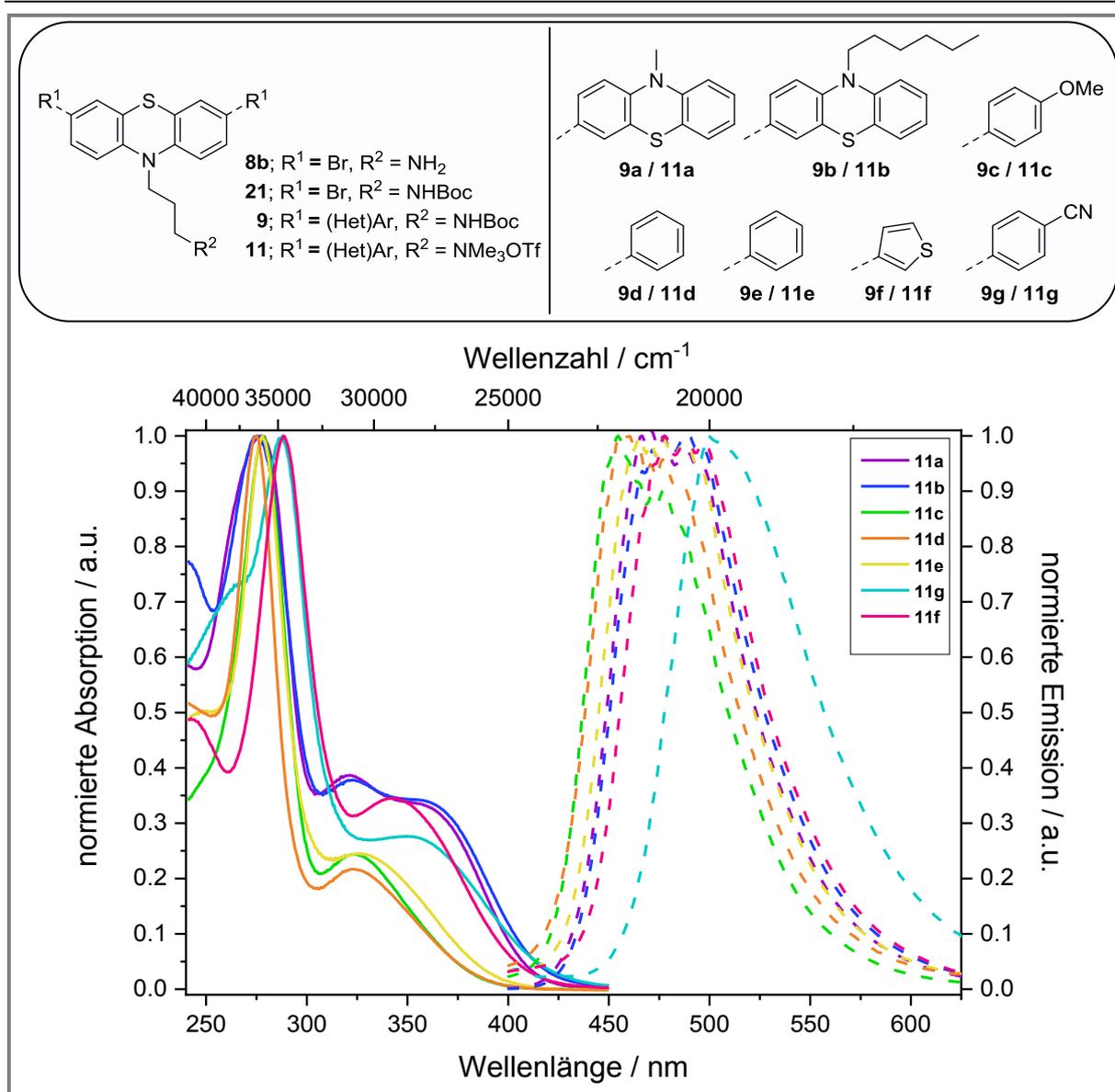


Abbildung 40: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der 3,7-disubstituierten, zentral ammoniumalkylfunktionalisierten Phenothiazine **11** (aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K mit $c = 10^{-3}$ M).

Mit steigendem elektronenziehendem Charakter der aromatischen Substituenten an der 3- und 7-Position kommt es tendenziell zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden. Dementsprechend weist das Derivat **11g** mit den beiden Cyanophenylsubstituenten die höchste bathochrome Verschiebung innerhalb dieser Verbindungsklasse auf. Die Absorptions- und Emissionsmaxima liegen bei $\lambda_{abs,max1} = 292$ nm, $\lambda_{abs,max} = 373$ nm und $\lambda_{em,max} = 520$ nm. Das zweifach Methoxyphenylsubstituierte Derivat **11c** besitzt aktivierenden Charakter und weist mit $\lambda_{em,max} = 455$ nm die höchste hypsochrome Verschiebung auf. Der elektronenziehende Charakter nimmt somit vom Methoxyphenylsubstituenten, über den Phenyl-, Chlorphenyl-, und Thiophenyl- bis hin zum Cyanophenylsubstituenten stetig zu. Die gleiche Beobachtung kann auch bei den Bocgeschützten, aminoalkylsubstituierten Derivaten **9** gemacht werden. Bei den

Phenothiazintriaden **11a** und **11b** kann, trotz eines stärkeren induktiven Effekts der beiden Hexylsubstituenten am Derivat **11b**, kein großer Unterschied in den Absorptions- und Emissionseigenschaften erkannt werden. Sowohl die Bandenlagen als auch die Bandenformen der beiden Derivate **11a** und **11b** sind, abgesehen von minimalen Unterschieden, nahezu identisch.

Tabelle 5: Experimentell ermittelten Absorptions- und Emissionsdaten der 3,7-disubstituierten, ammoniumalkylfunktionalisierten Phenothiazinderivate **11**.^[a]

Verbindung	Absorption^[b] $\lambda_{\max,abs}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 [M^{-1}cm^{-1}]$)	Emission^[c] $\lambda_{\max,em}$ [nm]	Stokes Shift^[d] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
11a	277 (83), 322 (32), 366 (26)	472	10000
11b	276 (83), 322 (31), 368 (26)	478	10100
11c	278 (64), 324 (15)	455	8900
11d	275(26), 323 (6)	456	9000
11e	278 (40), 326 (10)	466	9200
11f	289 (53), 342 (18)	478	8300
11g	288 (54), 359 (7)	500	7900

^[a]Absorptions- und Emissionsspektren wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen.

^[b]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-3}$ M. ^[c]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-6}$ M.

^[d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max,abs} - 1/\lambda_{\max,em}$.

4.4.1.2.4 Elektrochemische Untersuchungen der Präkursoren **11** sowie der Vorstufen **8b**, **9** und **18**

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Verbindungsklassen **9** und **11** hat ergeben, dass es innerhalb der einzelnen Verbindungsklassen mit steigendem elektronenziehenden Charakter der Substituenten an der 3- und 7-Position zu einer anodischen Verschiebung der Oxidationspotentiale kommt und es somit schwieriger wird die Verbindungen zu oxidieren. So betragen die Oxidationspotentiale für die zweifach Methoxyphenyl-substituierte Verbindung **9c** $E_{1/2}^{0/+1} = 643$ mV und $E_{1/2}^{0/+1} = 1286$ mV. Die Oxidationspotentiale der zweifach Phenyl-substituierten Verbindung **9d** liegen dahingegen bei $E_{1/2}^{0/+1} = 700$ mV und $E_{1/2}^{0/+1} = 1395$ mV. Eine ähnliche Beobachtung kann auch bei den ammoniumalkylsubstituierten Derivaten **11** gemacht werden. Die Werte für die Oxidationspotentiale der ammoniumalkylsubstituierten Analoga liegen bei $E_{1/2}^{0/+1} = 675$ mV und $E_{1/2}^{0/+1} = 1038$ mV für **11c** und bei $E_{1/2}^{0/+1} = 731$ mV und $E_{1/2}^{0/+1} = 1273$ mV für **11d** bei. Deutlich wird hier auch, dass es durch die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe und der Einführung der Trimethylammoniumgruppe zu einer leichten kathodischen Verschiebung der Erstoxidation kommt. Die Zweitoxidation ist allerdings, im direkten Vergleich zum Boc-geschützten Derivat, anodisch verschoben. Bei den Triaden **9a-b** und **11a-b** ist zu erkennen, dass die methylsubstituierten Derivate schwerer zu oxidieren sind als die hexylsubstituierten Derivate. Zurückgeführt werden kann diese Beobachtung auf den positiven induktiven Effekt der Hexylkette. In beiden Fällen kann die erste Oxidation der zentralen Phenothiazineinheit zugeordnet werden, da diese am elektronenreichsten ist. Aufgrund der symmetrischen Strukturen der Triaden **9a-b** und **11a-b** sind diese als gekoppelte Systeme zu betrachten, daher kann keine genaue Zuordnung des zweiten und dritten Oxidationspotentials zu den beiden außenstehenden Phenothiazinen getroffen werden.^[131] Die experimentell ermittelten Daten für die alle Verbindungen **9**, **11** und den Vorstufen **8b** und **21** sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Elektrochemische Eigenschaften der 3,7-disubstituierten, Boc-geschützten Phenothiazinalkylamine **9a-g**, der ammoniumalkylsubstituierten Analoga **11a-g** sowie die der beiden Vorstufen **8b** und **21**.

Verbindung	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	$E_0^{+2/+3}$ [V] ^[a]	Verbindung	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	$E_0^{+2/+3}$ [V] ^[a]
8b	0.853	-	-	21	0.892	-	-
9a	0.649	0.756	0.863	11a	0.638	0.742	0.849
9b	0.623	0.735	0.851	11b	0.612	0.720	0.834
9c	0.643	1.286	-	11c	0.675	1.038	-
9d	0.700	1.395	-	11d	0.731	1.273	-
9e	0.728	-	-	11e	0.765	-	-
9f	0.688	1.261	-	11f	0.719	1.256	-
9g	0.829	-	-	11g	0.843	-	-

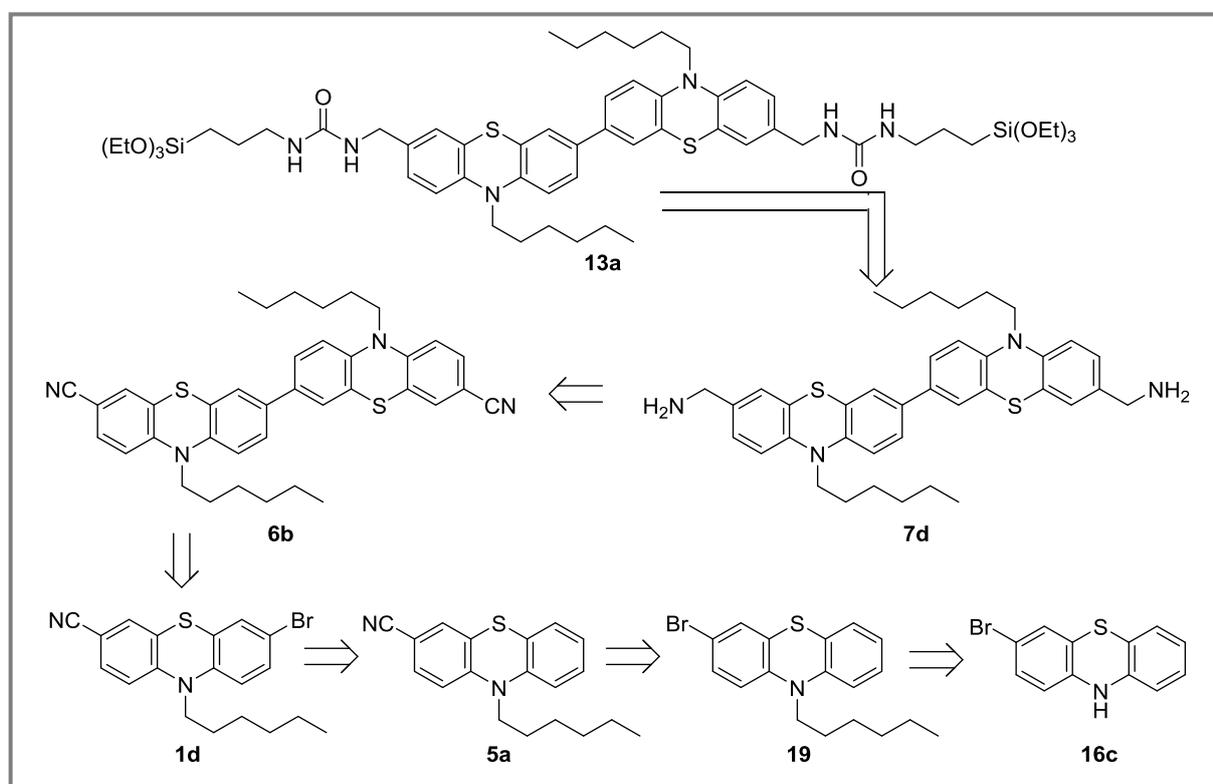
^[a]Die Cyclovoltammogramme wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen, $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$, Leitsalz: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[a] $E_0 = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$ mit [DMFc]/[DMFc].

4.4.2 Mehrfach triethoxysilylterminierte Präkursoren 13 und 14

4.4.2.1 Harnstoffligierte Präkursoren 13

4.4.2.1.1 Syntheseroute des terminal funktionalisierten Präkursors 13a

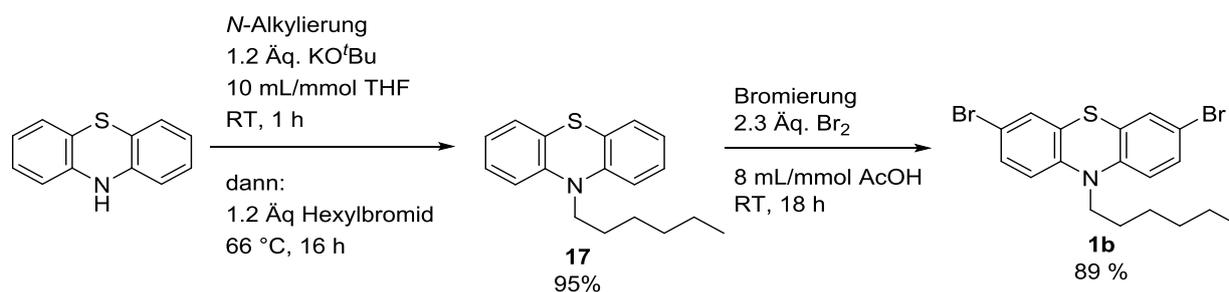
Die Synthese der terminal funktionalisierten Phenothiazindiade **13a** erfolgte über eine mehrstufige Syntheseroute aus nucleophiler Substitution zur Einführung der *n*-Hexylkette an das einfach bromierte Phenothiazin **16c** und einer sich anschließenden Sequenz aus Cyanierung, Bromierung und anschließender Kreuzkupplung zum Aufbau der Diade **6a**. Es folgte eine Reduktion der beiden Nitrilfunktionalitäten zu primären Aminen, die in der finalen Reaktion mit Triethoxysilylpropylisocyanat zum Aufbau der Harnstoffbrücke eingesetzt wurden. Im folgenden Unterkapitel werden die einzelnen Reaktionsschritte näher erläutert. Die retrosynthetische Betrachtung der Verbindung **13a** ist in Schema 59 aufgeführt.



Schema 59: Retrosynthetische Betrachtung der Zielverbindung **13a**.

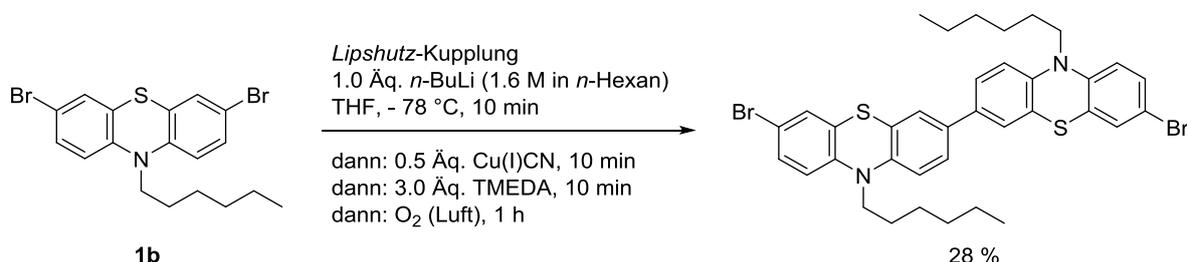
Für die Synthese der terminal triethoxysilylfunktionalisierten, harnstoffverbrückten Phenothiazindiade **13a** wurden zunächst die Ausgangsverbindungen synthetisiert. In der ersten Stufe wurde, ausgehend vom einfachen 10*H*-Phenothiazin, unter basischen Bedingungen, eine *N*-Alkylierung mit Hexylbromid als Alkylierungsreagenz durchgeführt (Schema 60).^[12] Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 66 °C konnte das Produkt **17** mit einer Ausbeute von 95 % in Form eines gelben Öls erhalten werden. Im darauffolgenden Schritt wurde das hexylierte Phenothiazin **17** in einer Reaktion mit elementarem Brom in

Essigsäure zweifach bromiert.^[146] Nach einer Reaktionszeit von 18 h konnte das Produkt **1b** mit einer Ausbeute von 89 % isoliert werden.



Schema 60: Synthese des hexylierten Phenothiazins **17** mit anschließender Bromierung zur Verbindung **1b**.^[12, 146]

Über eine kupfervermittelte Heteroarylkupplung nach *Lipshutz* konnte die Verbindung **1b** zur entsprechenden Diade umgesetzt werden (Schema 61).^[146] Hierbei wurde eine monolithierte Zwischenstufe erzeugt, welche durch die anschließende Zugabe von Kupfer(I)cyanid zu einem Cupratkomplex umgesetzt wurde. Durch die Zufuhr von Luftsauerstoff konnte das Produkt daraufhin oxidativ zur Diade reagieren und mit einer Ausbeute von 28 % erhalten werden.

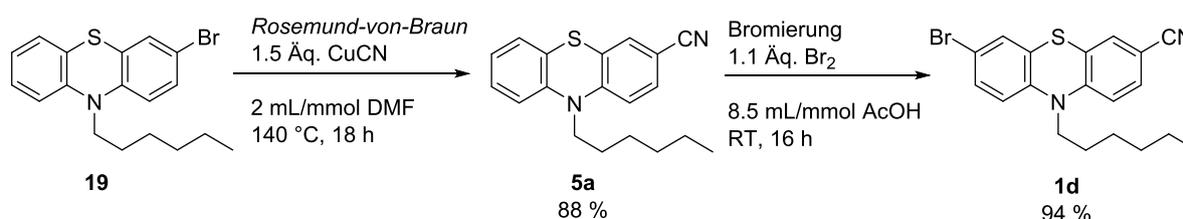


Schema 61: Kupfervermittelte Kupplung nach *Lipshutz* der Verbindung **1b**.^[12]

Da für die Synthese der PMOs eine hohe Substanzmenge erforderlich ist und mit einer maximalen Ausbeute von 28 % diese Reaktion einen Ausbeute limitierenden Schritt in der Syntheseroute darstellt, wurde nach einer alternativen Syntheseroute für die Darstellung der gewünschten Endverbindung **13a** gesucht. Über eine Reaktionsführung nach den in der Literatur bekannten Ergebnissen wäre über eine sich anschließende *Beller-Cyanierung* nur eine maximale Ausbeute von 39 % zu erwarten, sodass Versuche unternommen wurden die Nitrilgruppen vorher einzuführen, ohne Verwendung der *Lipshutz-Kupplung* und der sich anschließenden *Beller-Cyanierung*.

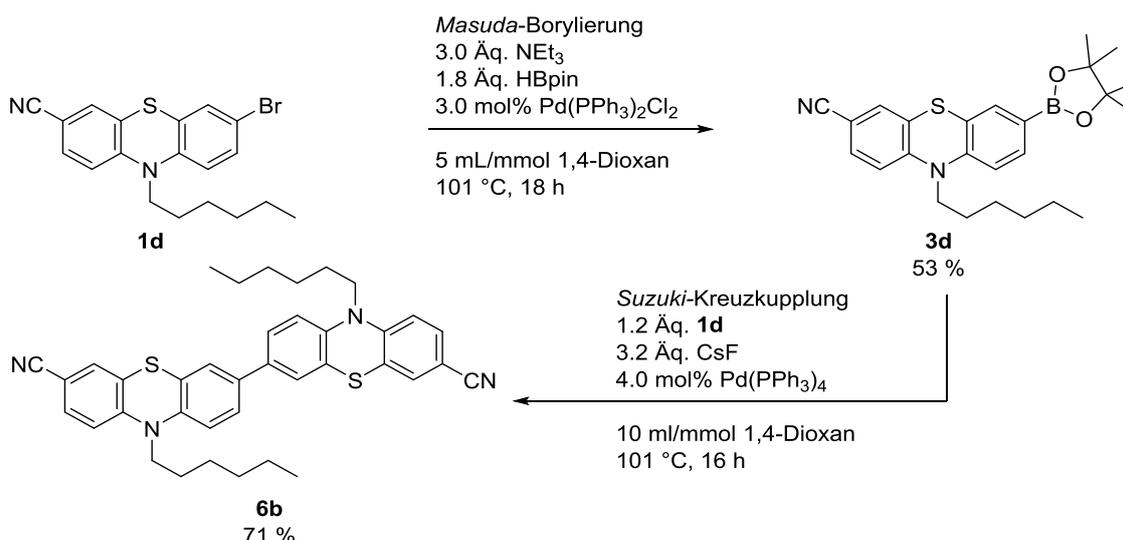
Daher wurde mit der *Suzuki-Kreuzkupplung* und einer sich anschließenden *Masuda-Borylierung* eine besser etablierte Synthesestrategie verfolgt, um den Aufbau der Verbindung **13a** mit bereits vorhandenen Cyanogruppen zu bewerkstelligen. Zum Aufbau der Verbindung

6b diente als Ausgangsverbindung das 7-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-carbonitril (**1d**).^[131] Ausgehend vom hexylierten Bromphenothiazin **19** wurde mittels einer *Rosemund-von-Braun*-Reaktion das entsprechende cyanosubstituierte Derivat **5a** erhalten (Schema 62). Die Bromierung von **19** mit elementarem Brom in Essigsäure lieferte das bromierte Cyanophenothiazin **1d**.^[148] Nach einer Reaktionszeit von 16 h konnte das Produkt **1d** durch das Waschen mit einer wässrigen Natriumsulfit Lösung in einer sehr guten Ausbeute von 94 % erhalten werden.



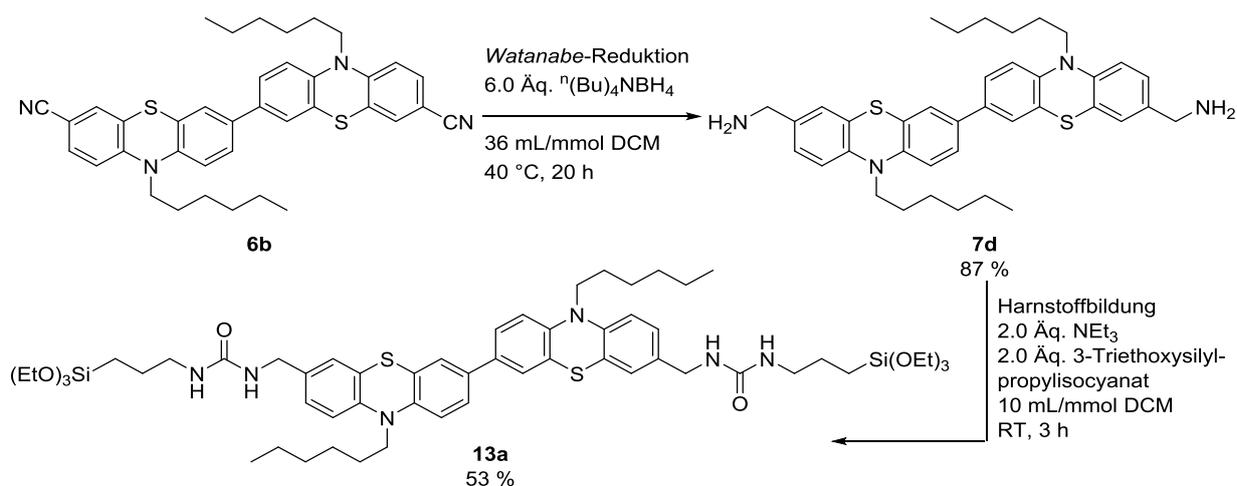
Schema 62: *Rosemund-von-Braun*-Reaktion zur Darstellung des hexylierten Cyanophenothiazins **5b** mit darauffolgender Bromierung zur Verbindung **1d**.^[148]

Das bromierte Phenothiazinnitril **1d** wurde im Anschluss daran über eine *Masuda-Borylierung* zum entsprechenden Pinakolboronsäureester umgesetzt (Schema 63).^[131] Das Heteroaryl bromid **1d** wurde zusammen mit Triethylamin als Base und dem Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid als Katalysator in 1,4-Dioxan vorgelegt und mit 1.8 Äquivalenten mit einem Überschuss an Pinakolboran versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei 101 °C wurde das Produkt **3d** mit einer Ausbeute von 53 % erhalten. Das erhaltene borylierte Phenothiazin **3d** wurde in einer *Suzuki-Kreuzkupplung* mit dem entsprechenden Edukt **1d** zur Phenothiazindiade **6b** umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h konnte das gewünschte Produkt **6b** mit einer Ausbeute von 71 % erhalten werden.



Schema 63: *Masuda-Borylierung* des bromierten Cyanophenothiazins **1d** mit anschließender *Suzuki-Kreuzkupplung* der entsprechenden borylierten Spezies **3d** zum Phenothiazindimer **6b**.^[149]

Über eine Reaktion mit Tetra-*n*-butyl-ammoniumborhydrid als Reduktionsmittel konnte das Dinitril **6b** zum Diamin **7d** umgesetzt werden (Schema 64).^[132] Dabei wurde die sehr gute Löslichkeit des Derivates in chlorierten Lösungsmitteln genutzt. Das Produkt **7d** konnte mit einer Ausbeute von 87 % isoliert werden. Im finalen Schritt konnte das Diamin **7d** in einer Reaktion mit Triethoxysilylpropylisocyanat, in Dichlormethan als Lösungsmittel, zur gewünschten harnstoffligierten, triethoxysilylterminierten Phenothiazindiade **13a** umgesetzt werden. Nach einer Reaktionszeit von 3 h bei Raumtemperatur konnte das Produkt **13a** mit einer Ausbeute von 53 % isoliert werden.



Schema 64: Watanabe-Reduktion des Dinitrils **6b** zur Darstellung des Diamins **7d**.^[132] Der Aufbau der Harnstoffbrücke erfolgte durch eine Reaktion vom Diamin **7d** mit Triethoxysilylpropylisocyanat zur triethoxysilylterminierten Zielverbindung **13a**.

4.4.2.1.2 Strukturaufklärung des terminal funktionalisierten Präkursors **13a**

Die harnstoffverbrückte, triethoxysilylterminierte Phenothiazindiade **13a** wurde mittels NMR- und Infrarot-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Methoden strukturell charakterisiert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Phenothiazindiade **13a** wird im Folgenden dargestellt und diskutiert, wobei eine eindeutige Zuordnung der Signale zur Struktur des Moleküls **13a** möglich ist (Abbildung 42).

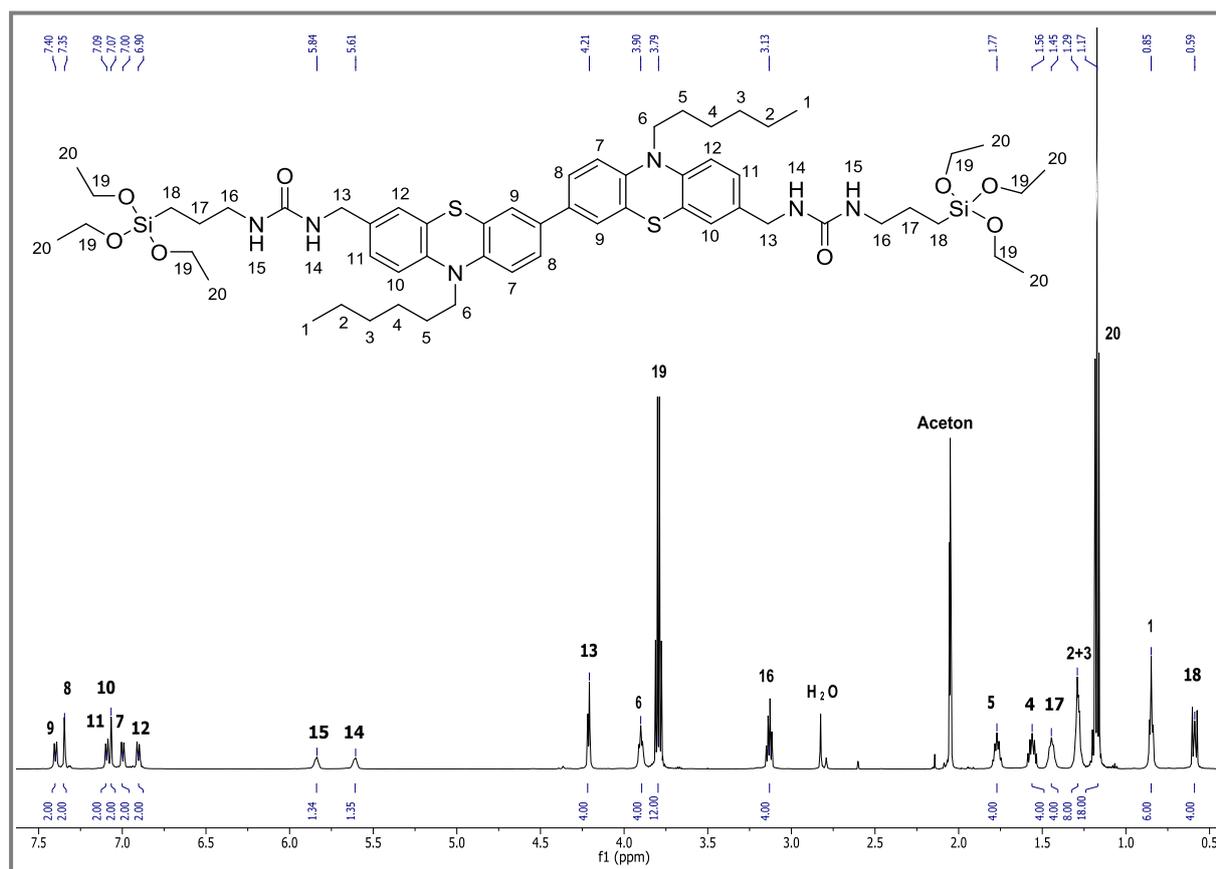


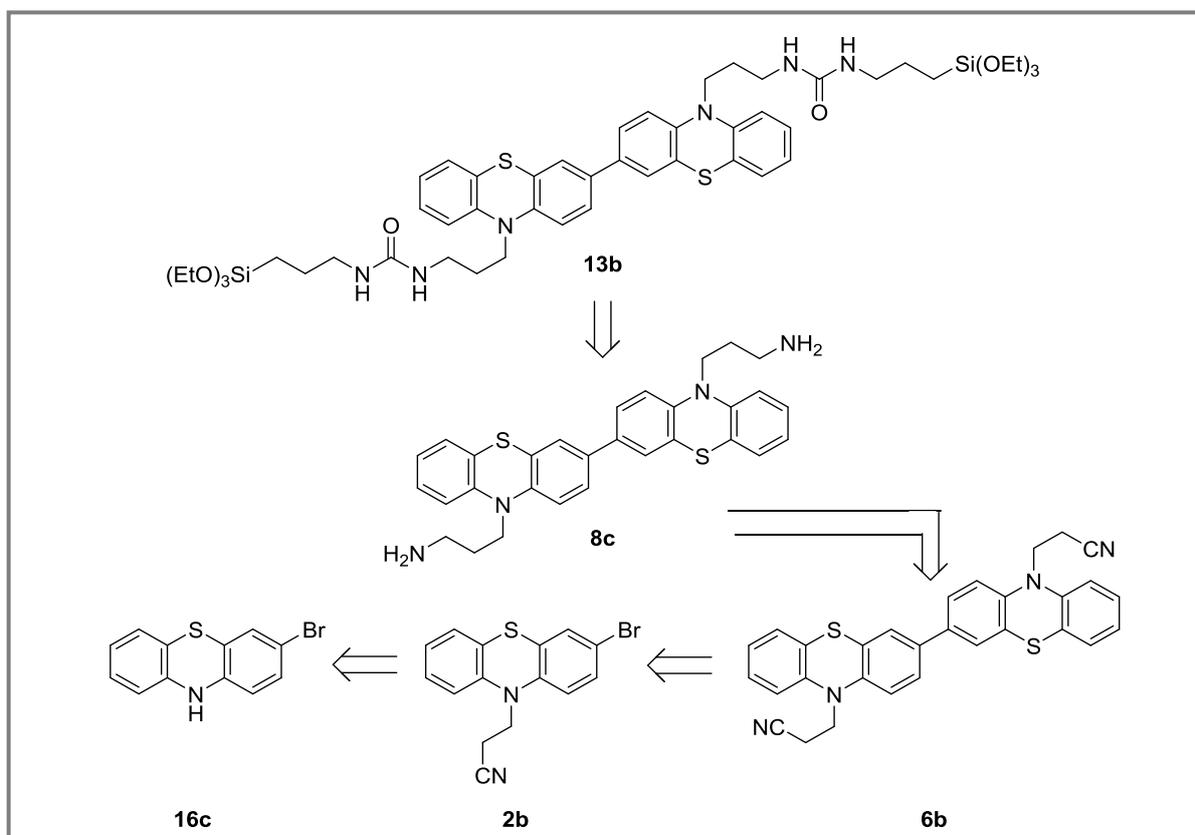
Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Präkursors **13a** (Aceton- d_6 , 600 MHz, 298 K).

Zu erkennen sind im aliphatischen Bereich zum einen die Signale der beiden Hexylketten (Protonen 1-6), und zum anderen die der beiden verbrückenden Propyleinheiten (Protonen 16-18). Charakteristisch für hexylierte Phenothiazinderivate sind die beiden Triplets, welche durch die terminale Methylgruppe (Protonen 1) und die direkt am Stickstoffatom gebundene Methylenbrücke (Protonen 6) erzeugt werden. Diese erscheinen bei δ 0.86 und δ 3.93 mit Integralen von jeweils sechs und vier Protonen, wobei $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen von 7.1 Hz sowie 7.0 Hz beobachtet werden. Die verbliebenen vier Methylenheiten (Protonen 2-5) der Hexylketten erscheinen als Multipletts. Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaft des Stickstoffatoms wird eine Hochfeldverschiebung beobachtet, je größer der Abstand zum Stickstoffatom des Phenothiazins ist. Demzufolge kann das Multiplett bei δ 1.29 mit einem Integral von acht den Protonen 2 und 3 zugeordnet werden. Die Signale bei δ 1.56 und

δ 1.77 können mit Integralen von jeweils vier somit den Protonen 4 und 5 zugeordnet werden. Die Signale der außenstehenden Methylenheiten (Protonen 16 und 18) der Propylketten befinden sich bei δ 3.13 und δ 0.59, wobei die Methylenheiten (Protonen 18) in direkter Anbindung an die Triethoxysilylheiten, aufgrund des abschirmenden Effekts des Silicumatoms, die höchste Hochfeldverschiebung aufweisen. Beide Signale spalten zu einem zentralen Multiplett auf und besitzen Integrale von jeweils vier Protonen. Die mittelständigen Methylengruppen (Protonen 17) der Propylketten spalten ebenfalls in einem zentralen Multiplett Signal auf und erscheinen mit einem Integral von vier bei δ 1.45. Die Methylenbrücken in der Benzylposition (Protonen 13) erscheinen als Singulett bei δ 4.21 mit einem Integral von vier. Zusätzlich zu den oben aufgeführten Signalen sind bei δ 5.61 und δ 5.84 zwei weitere Signale zu sehen, welche in einem Multiplett aufspalten und mit Integralen von jeweils zwei den beiden Aminprotonen (Protonen 14 und 15) der Harnstoffbrücken zugeordnet werden können. Im aromatischen Bereich kann das charakteristische Aufspaltungsmuster von 3,7-disubstituierten Phenothiazinderivaten beobachtet werden. Pro anellierter Benzoleinheit sind jeweils zwei Dupletts mit jeweils einer großen und einer kleinen Kopplungskonstante und jeweils ein Duplett vom Duplett mit einer großen und einer kleinen Kopplungskonstante zu erkennen. Dabei weist jedes dieser Signale im aromatischen Bereich ein Integral von zwei auf. Das Signal bei δ 7.09 (Proton 11) spaltet in einem Duplett von Duplett auf und weist eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 1.9 Hz zum Proton 10 bei δ 7.07 und eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.3 Hz zum Proton 12 bei δ 6.90 auf. Das zweite Signal, welches in einem Duplett von Duplett aufspaltet bei δ 7.35 (Proton 8), besitzt eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.2 Hz zum Proton 9 bei δ 7.40 und eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.5 Hz zum Proton 7 bei δ 7.00. Die Protonen der außenstehenden anellierten Benzoleinheiten weisen eine höhere Tieffeldverschiebung auf.

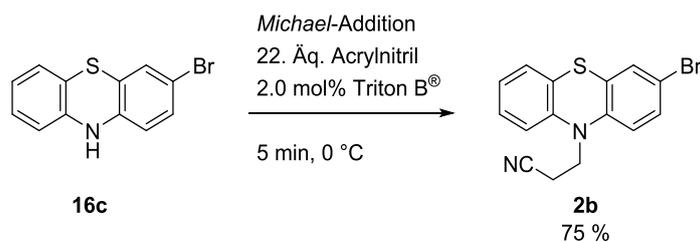
4.4.2.2.1 Syntheseroute des zentral funktionalisierten Präkursors 13b

Die Synthese der zentral funktionalisierten Phenothiazindiade **13b** erfolgte über eine mehrstufige Synthesesequenz aus *Michael*-Addition zur Einführung der Cyanoethylkette an das einfach bromierte Phenothiazin **16c** und einer sich anschließenden *Suzuki*-Kreuzkupplung zum Aufbau der Diade **6b**. Es folgte eine Reduktion der beiden Nitrilfunktionalitäten zu primären Aminen, die in der finalen Reaktion mit Triethoxysilylpropylisocyanat zum Aufbau der Harnstoffbrücke eingesetzt wurden. Im folgenden Unterkapitel werden die einzelnen Reaktionsschritte näher erläutert. Die retrosynthetische Betrachtung der Verbindung **13b** ist in Schema 65 aufgeführt.



Schema 65: Retrosynthetische Betrachtung der Zielverbindung **13b**.

Ausgehend vom einfach bromierten Phenothiazin **16c** sollte, analog zur Synthese des cyanoethylsubstituierten Phenothiazins **2a** und des zweifach bromierten, cyanoethylsubstituierten Phenothiazins **2c**, das cyanoethylsubstituierte Bromphenothiazin **2b** dargestellt werden (Schema 66). Acrylnitril diente hierbei nicht nur als CH-acide Acceptor Komponente, sondern ebenfalls als Lösungsmittel in der die Reaktion durchgeführt wurde. In den ersten Studien wurde zunächst die optimale Menge an *Triton B*[®] ermittelt (vgl. Tabelle 7).



Schema 66: *Michael-Addition* des 3-Brom-10*H*-phenothiazins (**16c**) mit Acrylnitril und katalytischen Mengen *Triton B*[®] zur Synthese der cyanoethylsubstituierten Verbindung **2b**.

Es stellte sich heraus, dass die Reaktion in großem Maßstab deutlich besser durchzuführen ist, da die Reaktion umso besser verläuft, je kleiner das Verhältnis zwischen zugegebener *Triton B*[®] Menge zum Reaktionsansatz ist. Bei kleinen Ansatzgrößen genügte bereits die Zugabe einer sehr geringen Menge an Katalysator um zur Polymerisation der Reaktion zu führen, wodurch eine zähe, klumpige Masse entstand und die Aufarbeitung und Isolierung des Produktes **2b** unmöglich wurde. Zudem ist eine sehr langsame und tropfenweise Zugabe des *Triton B*[®] unter starkem Rühren und unter Eiskühlung erforderlich, da so die höchsten Ausbeuten erhalten werden. Mit 2 mol% an Katalysator konnte nach 5 min Reaktionszeit bei 0 °C mittels Reaktionskontrolle ein quantitativer Eduktumsatz festgestellt werden. Das Produkt **2b** konnte mit einer Ausbeute von 75 % isoliert werden.

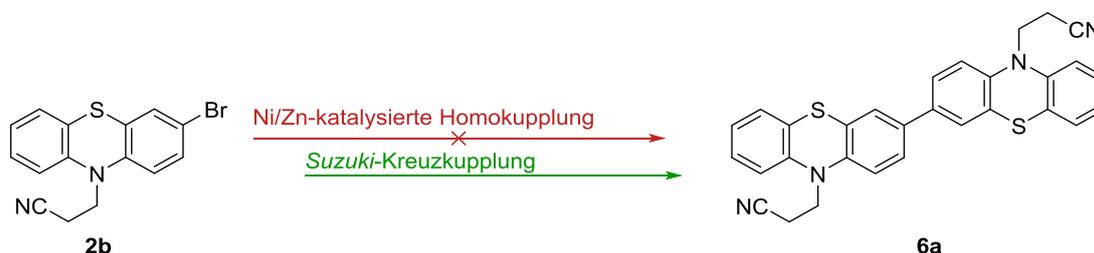
Tabelle 7: Ermittlung der optimalen Menge des Katalysators *Triton B*[®] für die *Michael-Addition*.

	<i>Triton B</i> [®] [mol%]	Zeit [min]	DC-Umsatz [%]
1.	20	5	-*
2.	10	5	50
3.	2	5	100

*Reaktionsansatz polymerisiert, eine Aufarbeitung ist nicht mehr möglich.

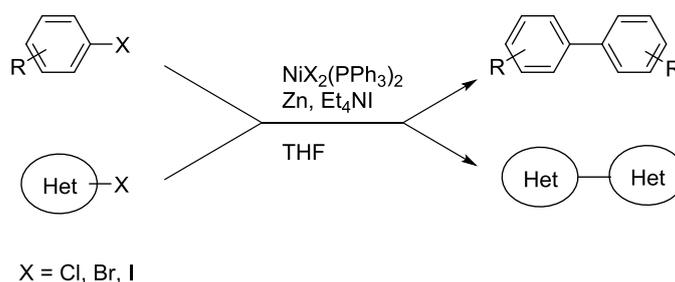
Im folgenden Unterkapitel wird näher erläutert, über welche Methoden versucht wurde, ausgehend vom cyanoethylsubstituierten Derivat **2b**, zur entsprechenden Diade **6a** zu gelangen (vgl. Schema 67). In den ersten Studien wurden verschiedene Nickel-Zink-katalysierte Homokupplungsverfahren untersucht. Diese waren allerdings nicht zielführend, daher wurde nach alternativen Methoden zum Aufbau der Diade **6a** gesucht. Eine Einschränkung erfolgte durch das Vorhandensein der Nitrilfunktionalität, da diese bei einigen Reaktionen zur Bildung von Nebenprodukten beiträgt oder an Katalysatoren koordiniert und diese unreaktiv macht. So wäre beispielsweise die BLEBS eine sehr einfache und effektive Methode gewesen, konnte aufgrund der Nitrilfunktionalität allerdings nicht angewandt werden, da es zu einer Nebenreaktion der Nitrilgruppen mit den erzeugten Lithiumorganen gekommen wäre. Zudem kommt es zu einem einfachen Verlust des Cyanoethylsubstituenten

sowohl im Edukt **2b** als auch im Produkt **6a**, wodurch die Neigung zur Nebenproduktbildung erhöht wird. Als sichere und zuversichtliche Methode erschien die *Suzuki*-Kreuzkupplung. Trotz Nebenproduktbildung und moderater Ausbeute wurde sie das Synthesewerkzeug der Wahl.



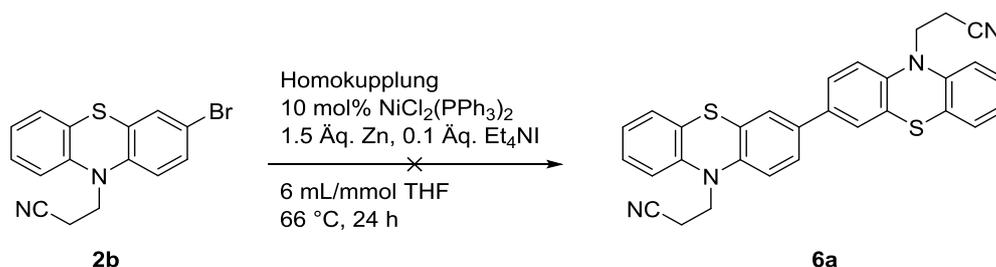
Schema 67: Überblick über die beiden untersuchten Methoden zum Aufbau der Phenothiazindiade **6a** ausgehend von Verbindung **2b**. Homokupplungen unter Nickel- und Zink-Katalyse schlugen fehl. Zugang zur Diade **6a** gewährte die *Suzuki*-Kreuzkupplung.

Um vom cyanoalkylsubstituierten Heteroarylhalogenid **2b** einfach und effizient zum entsprechenden Dimer **6a** zu gelangen bot sich eine Nickel-katalysierte Homokupplung an. *Iyoda et al.* beschreiben eine effiziente Methode für die Homokupplung von Aryl- und Heteroarylhalogeniden (Schema 68).^[133] Durch die Reduktion von $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit Zink erzeugten sie in der Gegenwart von Tetraethylammoniumiodid einen aktiven Nickelkatalysator *in-situ*, der effektiv für die Kupplung von Aryl- und Heteroarylhalogeniden ist und Zugang zur Synthese von Biarylen in guten Ausbeuten schafft. Vorteil dieser Methode ist, dass nicht zusätzlich Triphenylphosphan für die Bildung des aktiven Katalysators notwendig ist und zudem das vergleichsweise ungefährlichere Tetrahydrofuran anstelle von *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet werden kann.



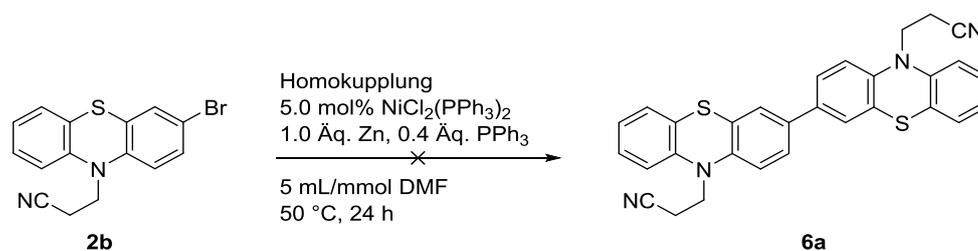
Schema 68: Nickel-katalysierte Homokupplung von (Hetero)Arylhalogeniden in der Gegenwart von Zink nach *Iyoda et al.*^[133]

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf Verbindung **2b** führte allerdings nicht zum gewünschten Kupplungsprodukt **6a** (Schema 69). Auch nach einer Reaktionszeit von 24 h konnte die Heteroarylverbindung **2b** nicht zur gewünschten Diade **6a** umgesetzt werden. Die Reaktionskontrolle wies lediglich das Startmaterial **2b** nach.



Schema 69: Fehlgeschlagene Nickel-katalysierte Homokupplung des Heteroarylhalogenids **2b** in der Gegenwart von Zink und Tetraethylammoniumiodid.

Kumada et al. berichteten 1977 von einer ähnlichen Nickel-Phosphan-Komplex katalysierten Homokupplung von Arylhalogeniden in der Gegenwart von Zink.^[134] Hierbei sollten außerdem Iodidionen als Brückenliganden fungieren und die Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen beschleunigen. Trotzdem geben sie als Ergebnis ihrer Arbeiten an, dass ein molares Verhältnis aus 1:1:0.4:0.05 für das Arylhalogenid, Zink, Triphenylphosphan und dem Katalysator Bis(triphenylphosphan)nickel(II)chlorid bei einer Temperatur von 50 °C und einer Reaktionszeit von 20 h die zufriedenstellendsten Ausbeuten an Biarylen liefert. Als Lösungsmittel diente *N,N*-Dimethylformamid. Die hohe Äquivalentenzahl an Triphenylphosphan erklären die Autoren damit, dass das Phosphan nicht nur an den Katalysator, sondern auch an das Zinksalz koordinieren kann.^[135] Auch in diesem Fall führte die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf die Verbindung **2b** nicht zum gewünschten Produkt **6a** (Schema 70). Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 50 °C und anschließend erneutem 72-stündigem Rühren bei Raumtemperatur konnte keine Umsetzung des Eduktes festgestellt werden.



Schema 70: Fehlgeschlagene Nickel-katalysierte Homokupplung des Heteroarylhalogenids **2b** in der Gegenwart von Zink und Triphenylphosphan.

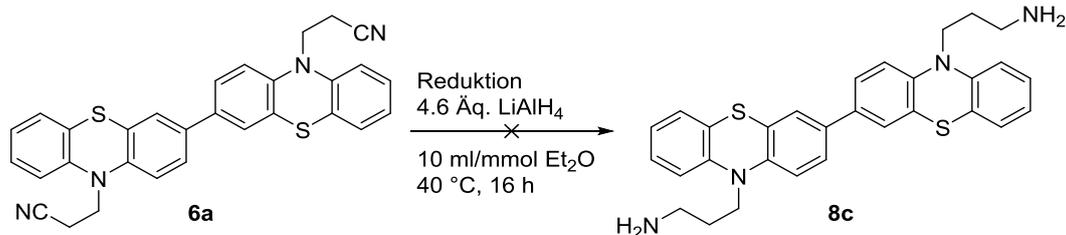
Eine Kombination der beiden Ansätze führte schließlich zu einer vollständigen Umsetzung des Eduktes **2b** (Schema 71). Allerdings war es weder über säulenchromatographische Reinigung noch über Umkristallisation möglich das Produkt **6a** aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Aus diesem Grund wurde nach einer alternativen Methode für die Synthese der Diade **6a** gesucht.

Zum Aufbau der Harnstoffbrücke mussten die Nitrilfunktionalitäten zu den entsprechenden primären Aminen umgesetzt werden (Schema 73). Ähnlich wie bei der Reduktion des Dinitrils **8b** (vgl. Kapitel 4.4.2.2.1) wurde in den anfänglichen Studien versucht, die Aminfunktionalitäten über eine Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether einzuführen. Da dies fehlgeschlagen ist, wurde auf heterogene Hydrierkatalysatoren mit Wasserstoffüberdruck im Autoklaven ausgewichen. Doch auch diese Methode führte nicht zu der gewünschten Diaminopropyl-substituierten Phenothiazindiade **8c**. Zielführend war auch hier eine Reduktion mit Natriumborhydrid in der Gegenwart von Indiumtrichlorid (vgl. Kapitel 4.4.1.2.1). In dem folgenden Unterkapitel werden die oben beschriebenen Reaktionen näher erläutert und diskutiert.



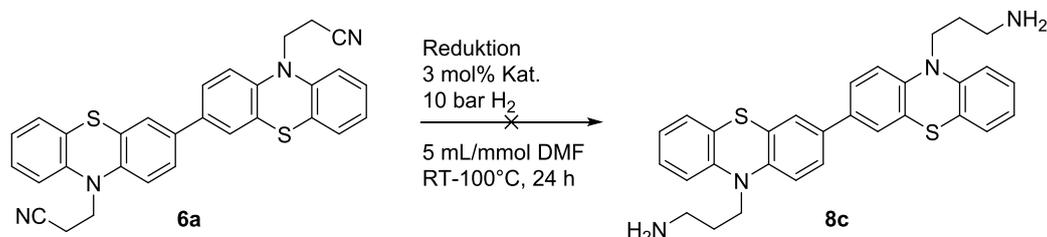
Schema 73: Übersicht über die untersuchten Reduktionsmethoden zur Einführung der primären Aminfunktionalitäten an die Diade **6a**.

Die Instabilität der Cyanoethylkette führte auch bei der Reduktion der Nitrilfunktionalitäten zu Schwierigkeiten. Eine Reduktion mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Diethylether führte stets zum Verlust der Cyanoethyl-Substituenten (Schema 74). Zum einen wurde das Dinitril **6a** in einer zuvor sekurierten Soxhlet-Extraktionsapparatur vorgelegt und durch den siedenden Diethylether langsam mit dem im Kolben vorgelegten Lithiumaluminiumhydrid zur Reaktion gebracht. Zum anderen wurden das Dinitril **6a** und das Reduktionsmittel im sekurierten Kolben vorgelegt, im Lösungsmittel suspendiert und dann hochgeheizt. Beide Ansätze konnten nicht zum gewünschten Produkt **8c** führen. Die langsame und tropfenweise Zugabe einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether zum Edukt **6a** konnte ebenfalls nicht zum Produkt **8c** führen. Die Erniedrigung der Temperatur auf Raumtemperatur, die Änderung des Lösungsmittels zu Tetrahydrofuran zur einer erhöhten Löslichkeit der Diade **6a** im Reaktionsmedium oder eine Minimierung der Äquivalentenzahl von 2.3 auf 2.0 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid pro Cyanogruppe ließen keine Produktbildung feststellen.



Schema 74: Fehlgeschlagene Reduktion der zweifach Cyanoethyl-substituierten Phenothiazindiade **6a** mit Lithiumaluminiumhydrid.

Als interessante alternative Synthesemethode für die Reduktion der Nitrilgruppen erschien eine Reaktion im Autoklaven unter Wasserstoffdruck in Anwesenheit eines heterogenen Hydrierkatalysators (Schema 75). Vorteil dieser Methode wäre die einfache Aufarbeitung, da es sich hierbei im günstigsten Fall um eine Reaktion mit quantitativem Eduktumsatz handeln könnte. Katalysatoren der heterogenen Katalyse haben den Vorteil, dass sie leicht durch eine einfache Filtration aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen sind. Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden (sekundäre oder tertiäre Amine) und das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Bildung des primären Amins zu verschieben, könnten in diesem Fall leicht saure Reaktionsbedingungen vorteilhaft sein. Es wurden verschiedene heterogene Hydrierkatalysatoren ausgewählt und für eine mögliche Reduktion der Nitrilfunktionalitäten eingesetzt. Aufgrund der guten Löslichkeit in *N,N*-Dimethylformamid, im Vergleich zu anderen organischen Lösungsmitteln, diente dieses Lösungsmittel als Reaktionsmedium.



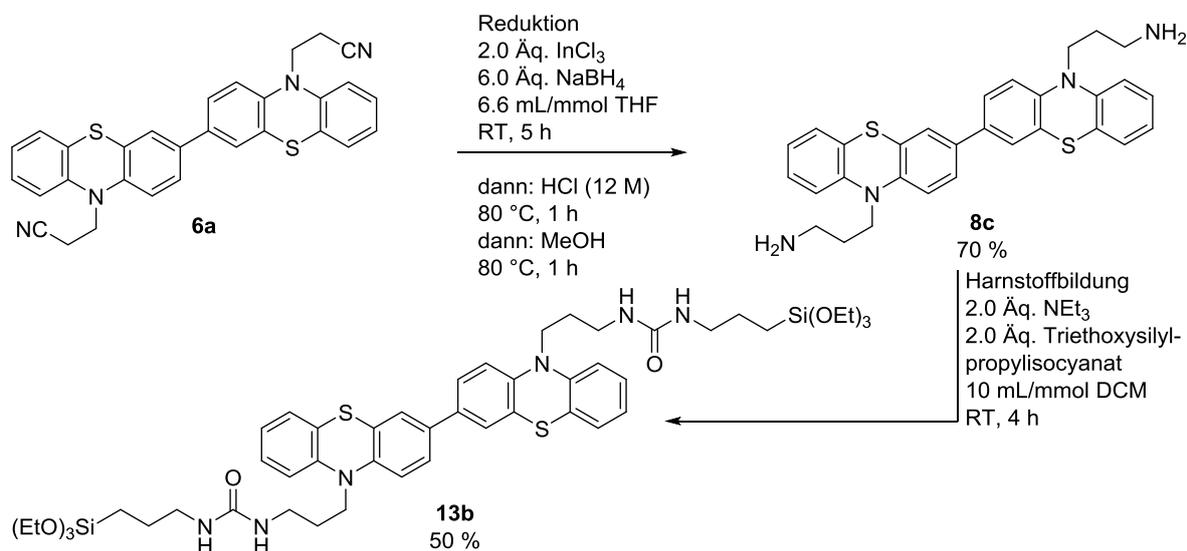
Schema 75: Fehlgeschlagene Reduktion der Diade **6a** mittels heterogener Hydrierkatalysatoren unter Wasserstoffdruck.

Allerdings konnte weder nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur, noch beim Heizen auf 100 °C Produktbildung festgestellt werden. Möglicherweise wird die Nitrilgruppe nicht an die Oberfläche der heterogenen Katalysatoren gebunden und kann somit für die Hydrierung nicht aktiviert werden.

Tabelle 8: Unterschiedliche heterogene Hydrierkatalysatoren die für die Reduktion des Bis(cyanoalkyl)diphenothiazins **6a** bei 10 bar H₂-Druck eingesetzt wurden.

Eintrag	Katalysator	DC-Umsatz
1.	Pd/C	-
2.	PdO	-
3.	Rh/C	-
4.	Ru/C	-
5.	Raney-Ni	-
6.	PtO ₂	-

Wie in Kapitel 4.4.1.2.1 bereits vorgestellt ist eine mildere Variante zur Reduktion unterschiedlicher Nitrilfunktionalitäten durch die Verwendung von Indiumtrichlorid und Natriumborhydrid bekannt.^[136] Die Übertragung Reaktionsbedingungen auf das Bis(cyanoalkyl)diphenothiazin **6a** führten zur Bildung des Bis(aminoalkyl)diphenothiazins **8c** (Schema 76). Das Produkt **8c** konnte mit einer Ausbeute von 70 % erhalten werden. Der Produktverlust von 30 % ist auf die Aufarbeitungsmethode zurückzuführen. Ausgehend von dieser Verbindung **8c** konnte im finalen Schritt in einer Reaktion mit 3-(Triethoxy)silylpropylisocyanat die zweifach triethoxysilylfunktionalisierte harnstoffverbrückte Phenothiazindiade **13b** erhalten werden. Die moderate Ausbeute von 50 % kann auf die säulenchromatographische Aufreinigung zurückgeführt werden.



Schema 76: Reduktion des Bis(cyanoalkyl)diphenothiazins **6a** mit Indiumtrichlorid und Natriumborhydrid zum Bis(aminoalkyl)diphenothiazins **8c**. Im Anschluss darauf folgte die Synthese der triethoxysilylterminierten harnstoffverbrückten Phenothiazindiade **13b**.

4.4.2.2 Strukturaufklärung der zentral funktionalisierten Phenothiazindiade **13b**

Für den harnstoffliierten Präkursor **13b** konnte eine Zuordnung mittels NMR- und Infrarot-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Methoden erfolgen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Präkursors **13b** ist in Abbildung 43 dargestellt und wird im Folgenden näher erläutert und diskutiert, wobei eine eindeutige Zuordnung der Signale zur Struktur des Moleküls **13b** lediglich im aromatischen Bereich, aufgrund starker Überlagerungen, nicht erfolgen konnte.

Das Triplett bei $\delta 1.11$ ist mit einem Integral von achtzehn ist den sechs Methylgruppen (Protonen 1) der beiden terminalen Triethoxysilyleinheiten zuzuordnen. Das Signal der dazu koppelnden Methyleninheit (Protonen 2) erscheint als Quartett mit einem Integral von zwölf bei $\delta 3.71$ und einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.0 Hz. Das am stärksten hochfeldverschobene Signal bei $\delta 0.50$, das als Triplett erscheint, kann mit einem Integral von vier und einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.6 Hz aufgrund der starken Abschirmung den am Siliziumatom gebundenen Methylengruppen (Protonen 3) der Propylkette zugeordnet werden. Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaft des Stickstoffatoms am Phenothiazin kann das Triplett bei $\delta 3.87$ mit einem Integral von vier und einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.8 Hz der ihr direkt angrenzenden CH_2 -Einheit (Protonen 10) zugeordnet werden.

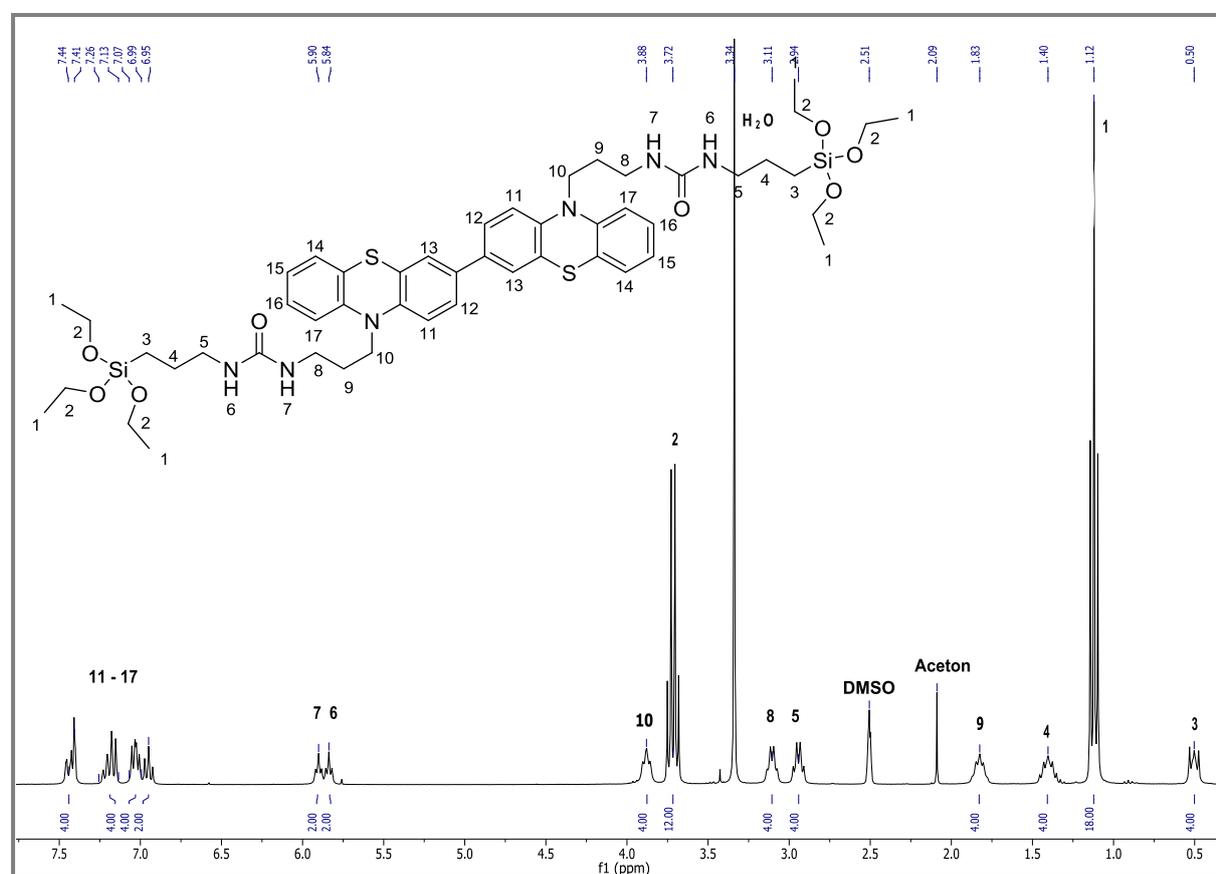


Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Präkursors **13b** (Dimethylsulfoxid- d_6 , 300 MHz, 298 K).

Die beiden Multipletts bei jeweils $\delta 2.94$ und $\delta 3.10$ können aufgrund ihrer Aufspaltung und den Integralen von jeweils vier Protonen den an der Harnstoffbrücke anliegenden Methylenheiten (Protonen 5 und 8) zugeordnet werden. Die beiden verbliebenen Multipletts bei $\delta 1.40$ und $\delta 1.82$ mit Integralen von jeweils vier Protonen sind somit zu den mittelständigen Methylenheiten der beiden Propylketten (Protonen 4 und 9) zugehörig. Die Protonen der Harnstoffbrücke zugehörigen Amine (Protonen 6 und 7) bilden zwei Triplets bei $\delta 5.83$ und $\delta 5.90$ mit Integralen von jeweils zwei Protonen. Im aromatischen Bereich ist bei $\delta 7.44$ ein Duplett vom Duplett zu erkennen welches eine $^4J_{HH}$ -Kopplung von 2.0 Hz zu einem Duplett bei $\delta 7.40$ aufweist. Beide Signale weisen Integrale von zwei auf. Die Signale sind vermutlich den Protonen 12 und 13 zuzuordnen. Alle weiteren Signale im aromatischen Bereich können nicht eindeutig zugeordnet werden. Zu erkennen sind Multipletts bei $\delta 6.91-6.98$, $\delta 6.98-7.07$ und $\delta 7.13-7.24$ mit Integralen von zwei, vier und vier. Im aromatischen Bereich sind somit den Erwartungen entsprechend Signale von 14 Protonen zu erkennen.

4.4.2.1.2 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren **13**

Die elektronischen Eigenschaften der Phenothiazindiaden **13** wurden ebenfalls mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Die Derivate **13** weisen in den Absorptionsspektren die charakteristischen Banden von Phenothiazinen bei ca. $\lambda_{\text{abs,max1}} = 267 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{abs,max2}} = 315 \text{ nm}$ auf (Abbildung 44). Zudem ist eine weitere Bande mit geringerer Intensität bei $\lambda_{\text{abs,sh}} = 354 \text{ nm}$ zu erkennen, die auf den HOMO-LUMO-Übergang zurückgeführt werden kann.^[125]

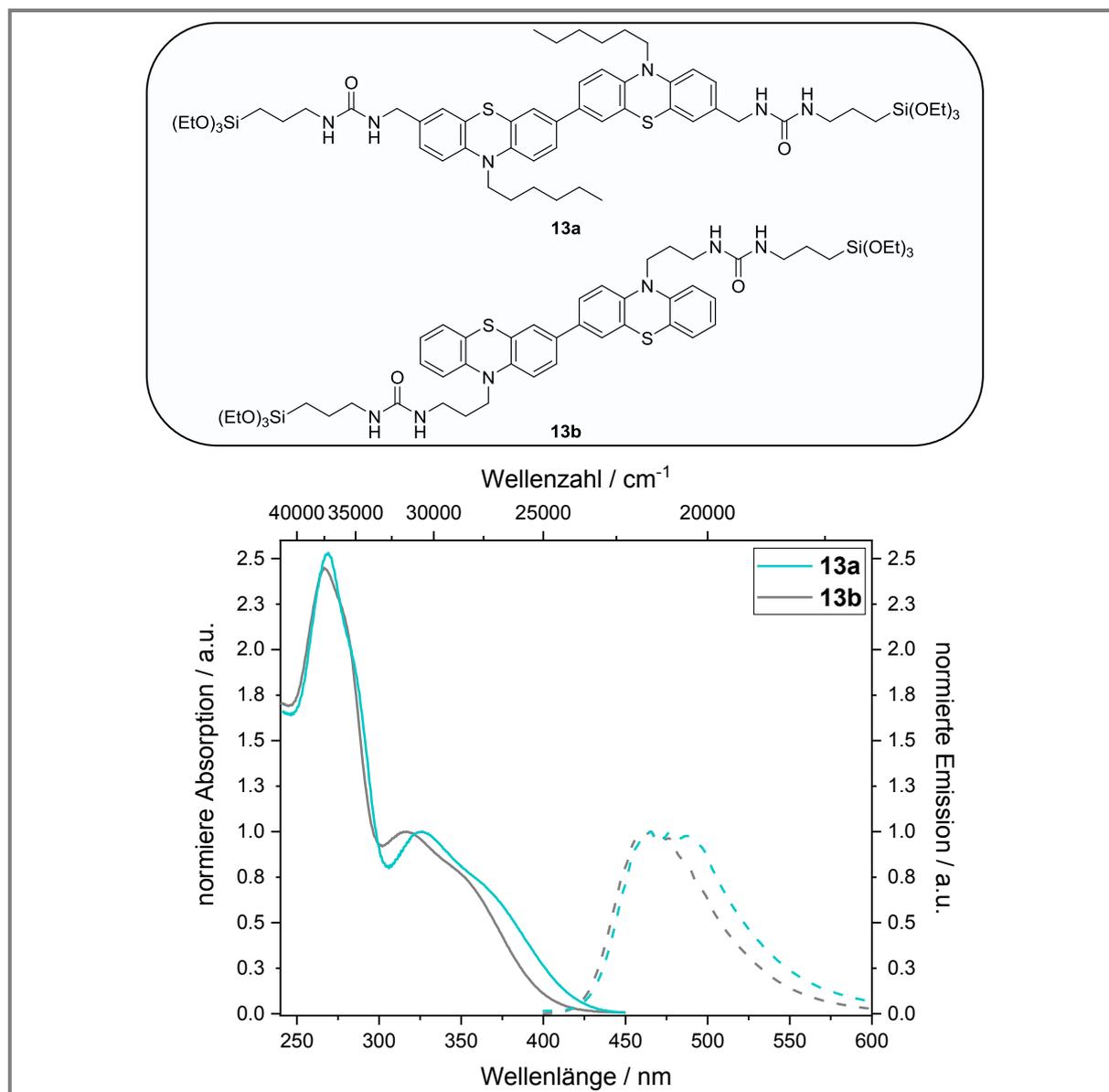


Abbildung 43: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der terminal funktionalisierten, harnstoffliierten Phenothiazindiade **13a** und der zentral funktionalisierten, harnstoffliierten Phenothiazinediade **13b** (aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K mit $c = 10^{-3} \text{ M}$).

Mit Emissionsmaxima bei $\lambda_{\max,em} = 466$ nm für Verbindung **13b** und $\lambda_{\max,em} = 467$ nm für Verbindung **13a** weisen beide Moleküle mit nahezu identischen Werten eine bläuliche Fluoreszenz auf. Dabei sind die Form und die Lage beider Banden ähnlich und weisen nur kleine Unterschiede auf. So sind die Banden der Verbindung **13a** minimal bathochrom verschoben, was auf die räumlich nähere Lage der elektronenziehenden Gruppe am konjugierten π -System der Phenothiazindiade zurückgeführt werden kann. Die unterschiedlichen Substituenten an der 3- und 7-Position sowie an den beiden Stickstoffatomen scheinen sonst keinen weiteren Einfluss auf die Photophysik auszuüben. Die photophysikalischen Daten der nicht literaturbekannten Vorstufen **2b**, **3e**, **6a** und **8c** sind zusammen mit denen der Zielverbindungen **13** in Tabelle 9 aufgeführt.

Bei den beiden Vorstufen **2b** und **3e** ist zu erkennen, dass es durch die Einführung des Pinkolboronsäureesters zu einer minimalen Änderung der Absorptionseigenschaften kommt. Durch die Einführung des Pinakolboronsäureesters ist eine minimale bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande zu erkennen. Durch die Erweiterung des konjugierten π -Systems ist zudem eine bläuliche Fluoreszenz zu verzeichnen. Der Vergleich zwischen der dicyanoethylsubstituierten Phenothiazindiade **6a** und der diaminopropylsubstituierten Phenothiazindiade **8c** verdeutlicht, dass die Absorptionseigenschaften der beiden Verbindungen ebenfalls nahezu identisch sind. Lediglich in der Emission kann eine hypsochrome Verschiebung der Verbindung **6a** um 23 nm festgestellt werden.

Tabelle 9: Absorptions- und Emissionsdaten der zweifach triethoxysilylterminierten Phenothiazindiaden **13** und die der Synthesevorstufen **2b**, **3e**, **6a** und **8c**.^[a]

Verbindung	Absorption ^[b] $\lambda_{\max,abs}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 [M^{-1}cm^{-1}]$)	Emission ^[c] $\lambda_{\max,em}$ [nm]	Stokes Shift ^[d] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
2b	260 (46), 310 (6)	-	-
3e	261 (39), 312 (5)	450	1000
6a	268 (32), 316 (11)	455	1000
8c	268 (30), 319 (9)	478	1000
13a	269 (48), 327 (19), 372 sh (12)	467	9000
13b	267 (46), 317 (19), 354 sh(14)	466	10000

^[a]Absorptions- und Emissionsspektren wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen.

^[b]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-3}$ M. ^[c]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-6}$ M.

^[d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max,abs} - 1/\lambda_{\max,em}$.

4.4.2.2.3 Elektrochemische Untersuchung der Präkursoren 13

Der direkte Vergleich zwischen den Verbindungen **2b** und **3e** verdeutlicht, dass es durch die Einführung des Pinakolboronsäureesters zu einer leichten kathodischen Verschiebung des Oxidationspotentials kommt, was in der Literatur ebenfalls für Borylierungsprozesse an Phenothiazinen beobachtet wurde.^[146] Die genauen Werte der Oxidationspotentiale liegen bei $E_{1/2}^{0/+1} = 976$ mV für die Verbindung **2a** und bei $E_{1/2}^{0/+1} = 900$ mV für die Verbindung **3e**. Bei näherer Betrachtung der Oxidationspotentiale der Verbindungen **6a** und **8c** wird deutlich, dass der Austausch der beiden Nitril- durch Aminfunktionalitäten den Erwartungen entsprechend zu einer kathodischen Verschiebung der Oxidationspotentiale führt.

Tabelle 10: Elektrochemische Eigenschaften der zweifach triethoxysilylterminierten Phenothiazindiaden **13** und die der Vorstufen **2b**, **3e**, **6a** und **8b-c**.

Verbindung	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]
2b	0.976	-
3e	0.900	-
6a	0.745	-
7d ^[21]	0.628	0.845
8c	0.659	-
13a	0.666	0.861
13b	0.685	0.880

^[a]Die Cyclovoltammogramme wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen, $\nu = 100$ mVs⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[a] $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [DMFc]/[DMFc].

Durch die Einführung der Harnstoffbrücke kommt es zu einer anodischen Verschiebung der Oxidationspotentiale, wie der Vergleich zwischen den Verbindungen **7d** ($E_{1/2}^{0/+1} = 628$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 845$ mV) und **13a** ($E_{1/2}^{0/+1} = 666$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 861$ mV) und den beiden Verbindungen **8c** ($E_{1/2}^{0/+1} = 659$ mV) und **13b** ($E_{1/2}^{0/+1} = 685$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 880$ mV) untereinander zeigt. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **13** weisen reversible Redoxprozesse im anodischen Bereich auf deren Anzahl der der konjugierten Phenothiazin-Einheiten entspricht (Abbildung 45). Zu erkennen ist ein zweifacher Elektronentransfer mit kleinem Potentialabstand. Der Vergleich der beiden Zielverbindungen **13a** und **13b** untereinander verdeutlicht, dass die Art der Funktionalisierung keinen signifikanten Einfluss auf die Oxidationspotentiale ausübt. Die Werte für die Oxidationspotentiale beider Verbindungen **13a** und **13b** sind sehr ähnlich. Die terminal funktionalisierte Diade **13a** weist nichtsdestotrotz mit Oxidationspotentialen von $E_{1/2}^{0/+1} = 666$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 861$ mV leicht kathodisch verschobene Werte auf. Die terminal funktionalisierte Verbindung **13a** scheint

somit minimal leichter oxidierbar zu sein. Die Oxidationspotentiale der zentral funktionalisierten Diade **13b** liegen bei $E_{1/2}^{0/+1} = 685$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 880$ mV.

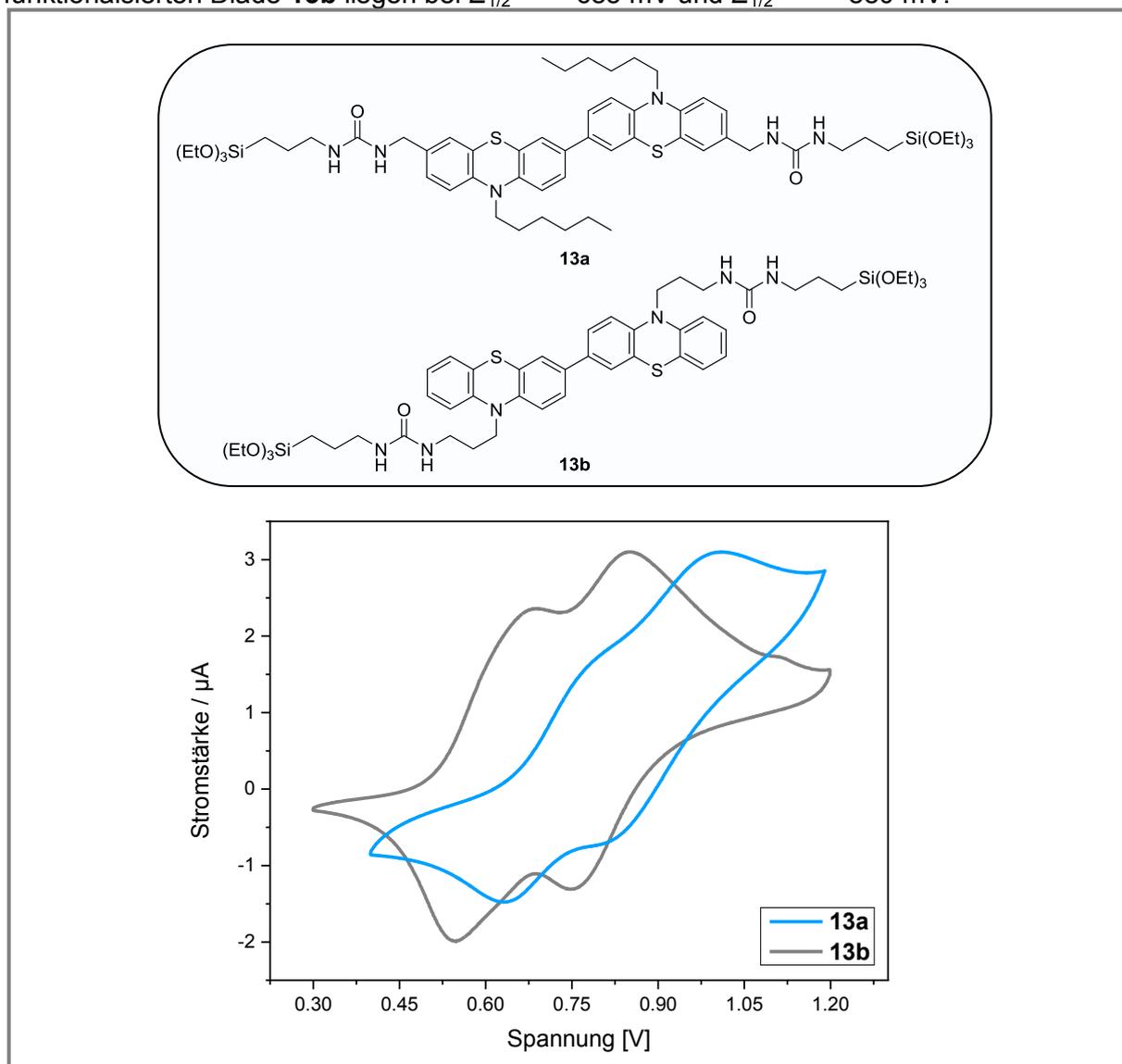
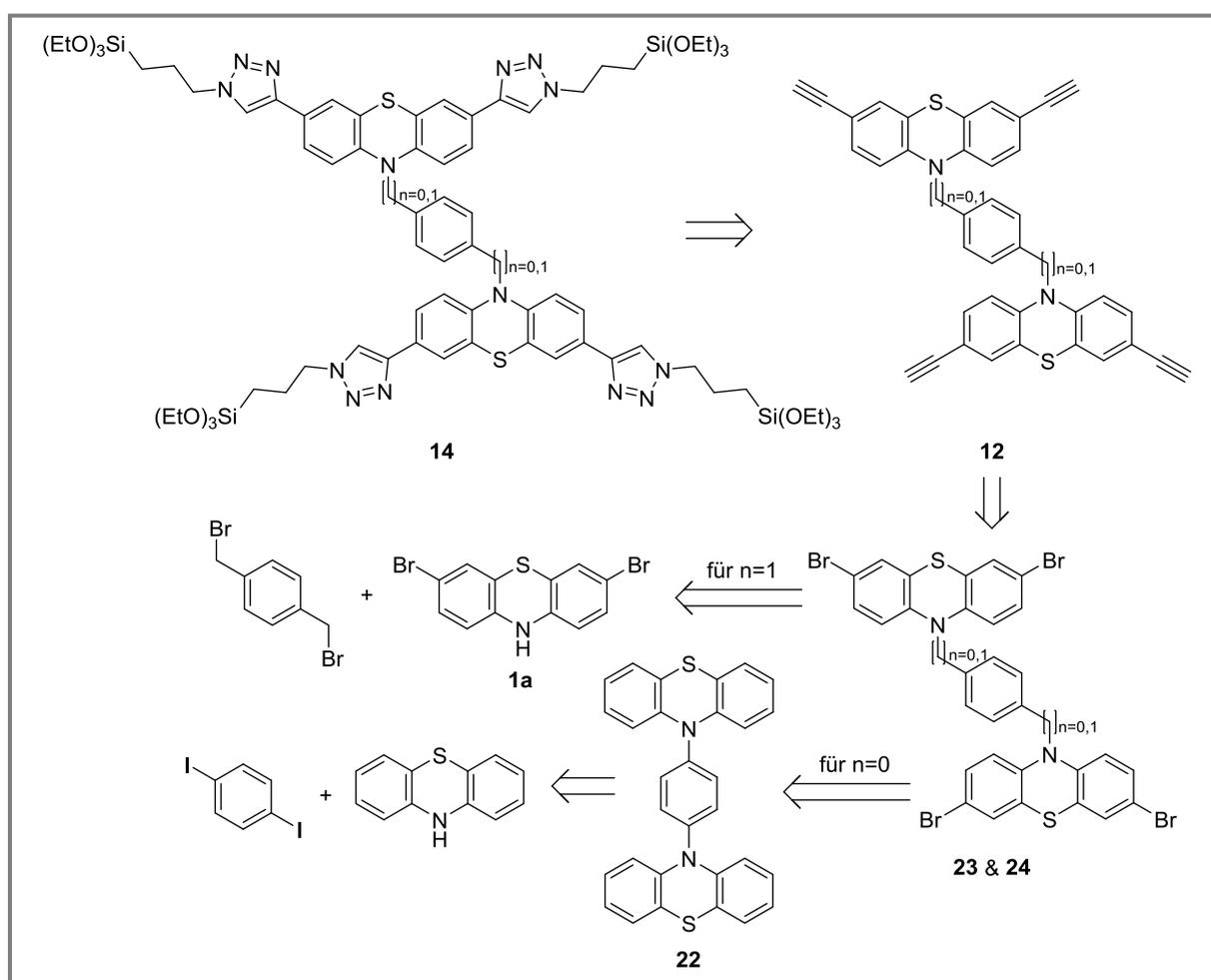


Abbildung 44: Cyclovoltammogramme der triethoxysilylterminierten, harnstofflierten Phenothiazindiaden **13**. Aufgenommen in Dichlormethan bei Raumtemperatur, $\nu = 100$ mV/s, Leitsalz: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

4.4.2.2 Triazollierte Phenothiazindiaden **14**

4.4.2.2.1 Syntheseroute

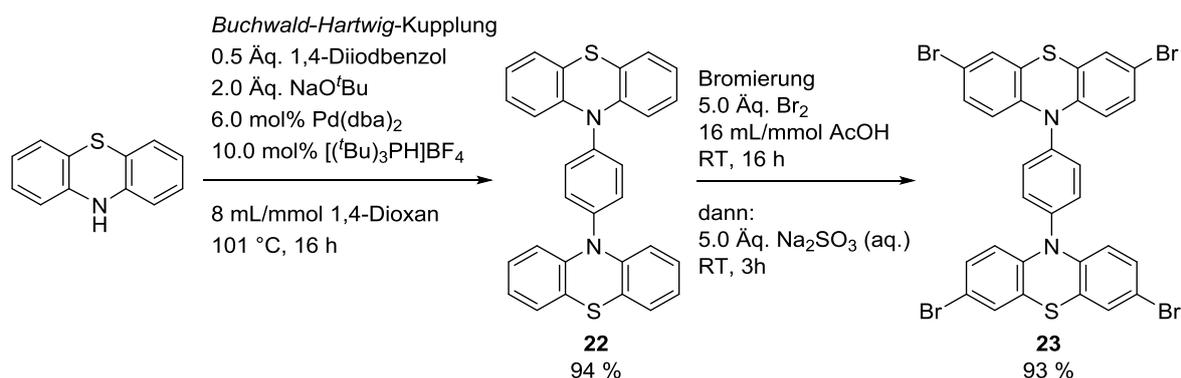
Die Synthese der konjugiert und nicht-konjugiert verknüpften tetrakis(triazolyl)substituierten Phenothiazindiaden **14a-b** erfolgte über eine zweistufige Syntheseroute aus einer vierfachen *Sonogashira*-Kreuzkupplung und einer sich daran anschließenden vierfachen Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition. Als Ausgangssubstanzen für die *Sonogashira*-Kreuzkupplung dienten die vierfach halogenierten Phenothiazindiaden **23** und **24** (vgl. Schema 77). In den folgenden Unterkapiteln werden die Syntheserouten zur Darstellung der beiden Startmaterialien **23** und **24** sowie der genaue Zugang zu den tetraalkinylsubstituierten Verbindungen **12** und **14** vorgestellt.



Schema 77: Retrosynthetische Betrachtung der Zielverbindungen **14**.

4.4.2.2.1.1 Konjugiert verknüpfte Phenothiazindiade **23**

Die *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung wurde als geeignete Methode für die Einführung der Phenylbrücke an das unsubstituierte 10*H*-Phenothiazin betrachtet. Die Ausgangsverbindung 10*H*-Phenothiazin wurde in einer Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) katalysierten Reaktion mit Tri(*tert*-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat als Ligand, Natrium-*tert*-butanolat als Base und 1,4-Diiodbenzol als Reaktionspartner, zur gewünschten phenylenverbrückten Diade **22** umgesetzt (Schema 78). Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei einer Temperatur von 101 °C und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel konnte das Produkt **22** mit einer Ausbeute von 94 % isoliert werden. Die regioselektive Tetrabromierung der 3- und 7-Positionen der phenylenverbrückten Phenothiazindiade **22** wurde im darauffolgenden Schritt mit elementarem Brom in Essigsäure durchgeführt. Mit 5.0 Äquivalenten an Brom wurde ein leichter Überschuss eingesetzt, um einen vollständigen Umsatz für die vierfache Bindungsknüpfung zu gewährleisten. Die vierfach bromierte Phenothiazindiade **23** konnte nach einer Reaktionszeit von 16 h mit einer sehr guten Ausbeute von 93 % isoliert werden.

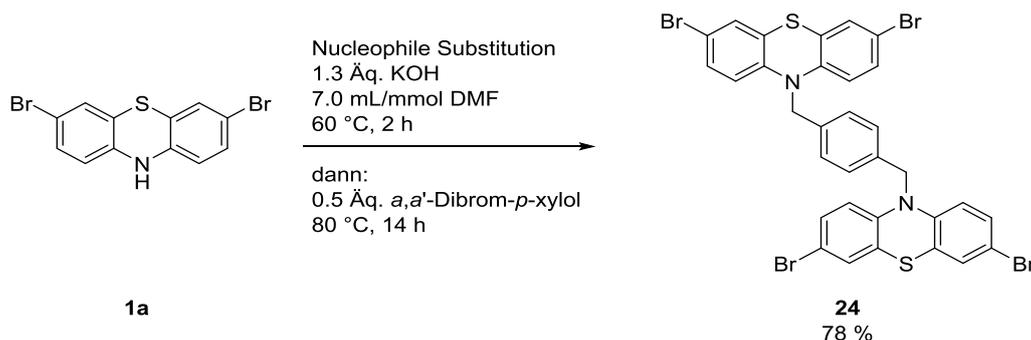


Schema 78: Synthese der phenylenverbrückten Phenothiazindiade **22** mittels *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierungen. Die Tetrahalogenierung der phenylenverbrückten Phenothiazindiade **22** wurde mit elementarem Brom in Essigsäure durchgeführt.

Neben elementarem Brom wurde in anfänglichen Studien auch *N*-Bromsuccinimid als Bromierungsagens eingesetzt. Wiederholte Versuche beide Reaktionssequenzen im Eintopf-Verfahren durchzuführen, indem nach vollzogener *Buchwald-Hartwig*-Arylaminierung eine Lösung aus *N*-Bromsuccinimid in 1,4-Dioxan tropfenweise unter Eiskühlung im Dunkeln zum Reaktionsansatz hinzugefügt wurde, sind fehlgeschlagen. Es wurden unterschiedliche Mengen an *N*-Bromsuccinimid verwendet und verschiedene Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten sowie andere Lösungsmittel eingesetzt.^[137,138]

4.4.2.2.1.2 Nicht-konjugiert verknüpfte Phenothiazindiade **24**

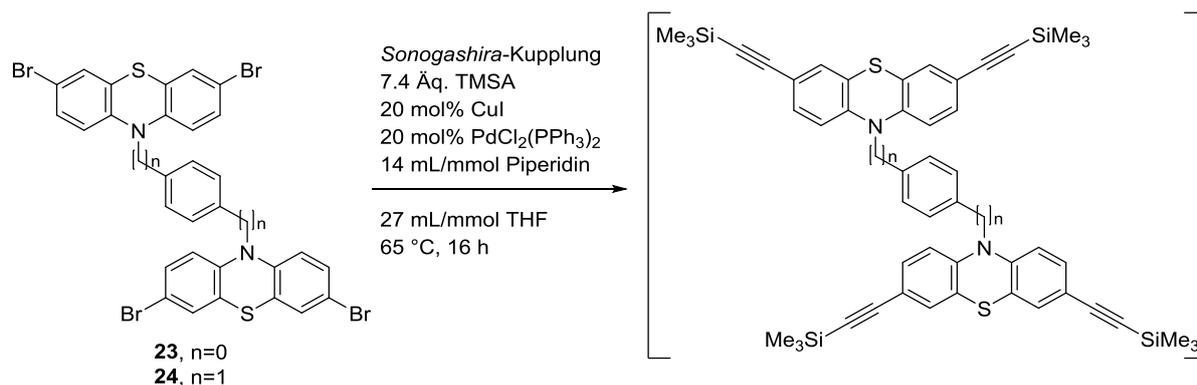
Für den Aufbau der methylenphenylenverbrückten Phenothiazindiade **24** wurde das zweifach bromierte Phenothiazin **1a** in einer nucleophilen Substitution mit α,α' -Dibrom-*para*-Xylol umgesetzt (Schema 79).^[139,140] Mit 1.3 Äquivalenten Kaliumhydroxid wurde ein leichter Überschuss an Base verwendet in *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 80 °C konnte das Produkt **24** mit einer Ausbeute von 78 % erhalten werden.



Schema 79: Synthese der tetrahalogenierten, methylenphenylen-verbrückten Phenothiazindiade **24** mittels nucleophiler Substitution.

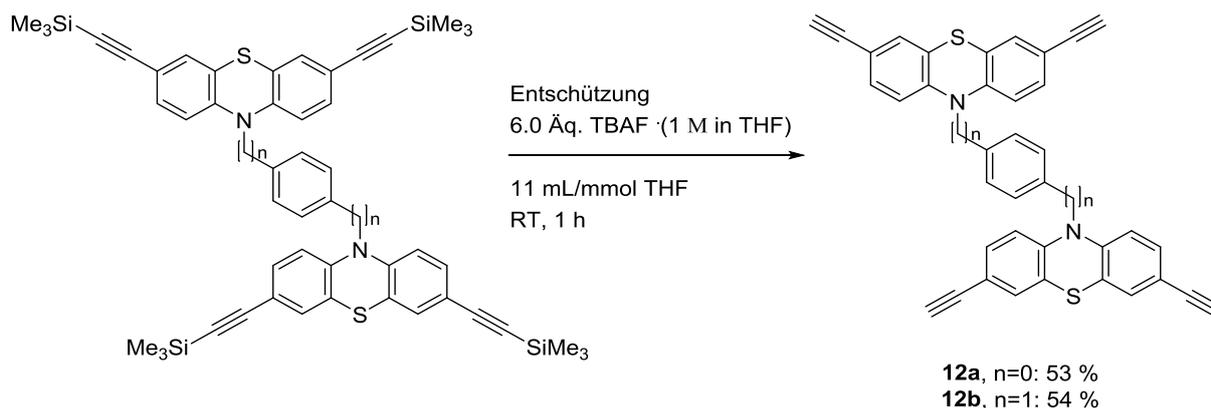
4.4.2.2.1.3 Sonogashira-Kupplung und CuAAC

Um über die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition die gewünschten Triethoxysilyleinheiten über einen Triazollinker einführen zu können, mussten zunächst die Halogenidfunktionalitäten zu den entsprechenden Alkineinheiten umgesetzt werden. Hierfür bot sich die *Sonogashira*-Kreuzkupplung als Synthesewerkzeug an (Schema 80).^[15] Als Katalysatorsystem diente eine Kombination aus Kupfer(I)iodid und Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid (II). Trimethylsilylacetylen fungierte als Alkinquelle und Piperidin und Tetrahydrofuran als Base und Lösungsmittel. Auf eine zusätzliche Zugabe von Triphenylphosphan als Ligand mit 10 mol% pro Bindungsknüpfung wie in der Literatur angegeben wurde verzichtet, da dies für einen quantitativen Umsatz der Reaktion nicht erforderlich war und so die Aufreinigung der Zwischenstufe deutlich vereinfacht werden konnte. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 66 °C konnte ein vollständiger Umsatz der Edukte **23** und **24** festgestellt werden.



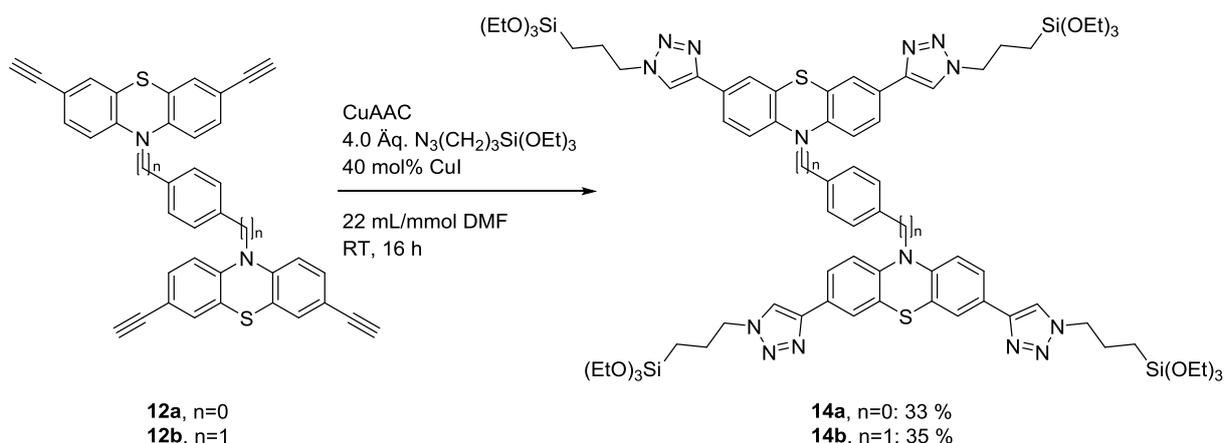
Schema 80: Einführung der Trimethylsilylgeschützten Alkineinheiten mittels vierfacher *Sonogashira*-Kreuzkupplung.

Die Aufreinigung der Trimethylsilyl-geschützten Zwischenprodukte erwies sich als aufwendig, da über säulenchromatographische Reinigungsverfahren, trotz quantitativen Umsatzes, ein hoher Ausbeuteverlust zu verzeichnen war. Es wurde vermutet, dass die Acidität des Kieselgels zu einer Entschützung auf der stationären Phase geführt hat und so die freie Alkineinheit Folgereaktionen eingegangen ist. Die Verwendung von neutralem oder basischem Aluminiumoxid konnte auch nicht zu einer verbesserten Reinigung führen. Die während der Reaktion entstandenen Ammoniumsalze erwiesen sich als Störfaktor während der säulenchromatographischen Reinigung. Daher wurden zunächst diese, nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels und der weiteren flüchtigen Komponenten wie Piperidin und Trimethylsilylacetylen, in Diethylether gefällt. Aufgrund der vier Trimethylsilyleinheiten besitzen die Phenothiazindianen **12** in ihrer geschützten Form eine sehr gute Löslichkeit in nahezu allen organischen Lösungsmitteln, wodurch sich das Trennen der Produkte von den entstandenen Salzen als sehr einfach erwies. Die säulenchromatographische Aufreinigung verlief weiterhin mit leichten Ausbeuteverlusten. Allerdings konnte durch die Trennung der entstandenen Salze eine deutliche Steigerung von 16 % auf bis zu 54 % erreicht werden. Die vier Silylschutzgruppen wurden anschließend durch die Zugabe einer 1 M Lösung aus Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran abgespalten (Schema 81). Pro Alkineinheit wurde ein leichter Überschuss von 1.5 Äquivalenten verwendet. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur konnte die Reaktionskontrolle einen quantitativen Umsatz aufweisen. Die Entfernung des überschüssigen Tetrabutylammoniumfluorids und der Abfallprodukte erfolgte unter dreimaliger Suspendierung in Wasser und etwas Methanol. Die entschützten Phenothiazindianen **12** konnten mit Ausbeuten von 53-54 % erhalten werden.



Schema 81: Vierfache Entschütungsreaktion der trimethylsilylgeschützten Phenothiazindiaden mittels Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran.

Im finalen Schritt konnten, nach *Meldal* und *Sharpless*, die tetraalkinylsubstituierten Phenothiazindiaden **12** mit (3-Azidopropyl)triethoxysilan zu den tetrakis(triazolyl)ligierten Präkursormolekülen **14** umgesetzt werden (Schema 82).^[21] Dafür wurden jeweils 10 mol% Kupfer(I)iodid und 1.0 Äquivalent (3-Azidopropyl)triethoxysilan pro Alkyneinheit verwendet.^[21] Als Lösungsmittel diente, aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der Phenothiazindiaden **12**, *N,N*-Dimethylformamid. Aus der anfänglich gelben Suspension entstand im Laufe der Reaktion eine dunkelrote Lösung, welches ein Anzeichen für die Vollendung der Reaktion war. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemperatur konnten die Produkte **14** mit einer Ausbeute von 33-35 % erhalten werden. Die hohen Ausbeuteverluste können auf die säulenchromatographische Reinigung zurückgeführt werden, welche für eine saubere Isolierung der Produkte **14** unabdinglich war. Ursache hierfür ist eine Reaktion der terminalen Triethoxysilylfunktionalitäten mit der stationären Phase.



Schema 82: Vierfache Cu(I)-katalysierte Click-Reaktion der Verbindungen **12** zur Einführung der Triethoxysilylgruppen.

4.4.2.2 Strukturaufklärung des Präkursors **14a**

Die Strukturaufklärung der Zielverbindungen **14** sowie die der entsprechenden Vorstufen **12**, **22**, **23**, und **24** erfolgte mit Hilfe von NMR- und Infrarot-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Methoden. Exemplarisch wird hier das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **14a** aufgeführt und diskutiert (Abbildung 46). Für den tetrakis(triazolyl)substituierten Präkursor **14a** konnte eine eindeutige Zuordnung der Signale zur Struktur des Präkursormoleküls **14a** vorgenommen werden.

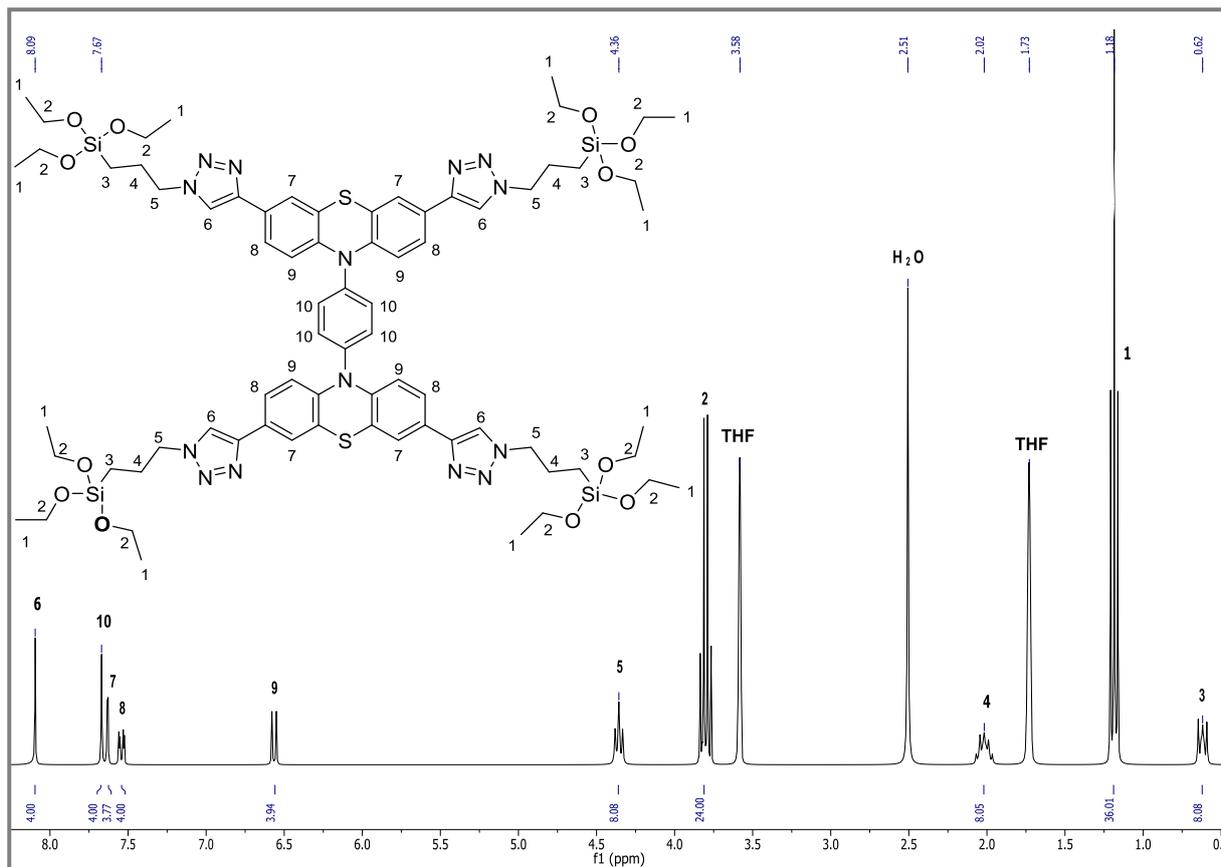


Abbildung 45: ^1H -NMR Spektrum des Präkursors **14a** (Tetrahydrofuran- d_8 , 300 MHz, 298 K).

Im aliphatischen Bereich sind die Signale der Protonen der vier Propylketten (Protonen 3-5) sowie die der vier Triethoxysilylgruppen (Protonen 1 und 2) zu erkennen. Letztere spalten in einem Triplett mit einem Integral von 36 bei δ 1.18 für die 12 entstehenden Methylgruppen (Protonen 1) sowie einem Quartett und einem Integral von 24 bei δ 3.80 für die 12 Methylenheiten (Protonen 2) auf. Sie koppeln über eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 7.0 Hz miteinander. Die Signale für die Protonen der vier Propylketten erscheinen bei δ 0.62, δ 2.02 sowie δ 4.36 mit Integralen von jeweils acht. Auch hier findet, aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des Triazollinkers sowie dem abschirmenden Effekt des Siliciumatoms, eine umso stärkere Tieffeldverschiebung statt je näher sich die Protonen am Triazollinker befinden. Den Protonen 3, 4, und 5 können somit der Reihe nach die oben

aufgeführten Signale bei $\delta 0.62$, $\delta 2.02$ und $\delta 4.36$ zugeordnet werden. Dabei spalten lediglich die beiden außenstehenden Methyleinheiten als Triplett, mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.3 Hz für 3 und einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 6.8 Hz für 5, auf. Das mittelständige Signal erzeugt ein zentrales Multiplett. Im aromatischen Bereich ist das charakteristische Aufspaltungsmuster von symmetrisch substituierten, 3,7-difunktionalisierten Phenothiazinen zu erkennen, wobei alle drei Signale ein Integral von jeweils vier besitzen. Die Signale der Phenothiazinprotonen erscheinen als Duplett vom Duplett bei $\delta 7.54$ (Proton 8), wobei eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.5 Hz zum Duplett bei $\delta 6.57$ (Proton 9) und eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.0 Hz zum Duplett bei $\delta 7.63$ (Proton 7) vorliegt. Die Signale der Triazolprotonen (Protonen 6) sowie die des verbrückenden Phenylrings (Protonen 10) sind als Singuletts mit Integralen von jeweils vier bei $\delta 8.10$ sowie $\delta 7.67$ zu erkennen. Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaft der Triazollinker kann dabei das Signal der Triazolprotonen dem weiter tieffeldverschobenerem Signal zugeordnet werden. Bezüglich der nicht-konjugiert verknüpften Diade **14b** kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das gleiche Aufspaltungsmuster sowie die gleichen Integrale wie bei der Verbindung **14a** beobachtet werden. Unterschiedlich sind lediglich die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten. Des Weiteren wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Diade **14b** ein weiteres Signal in Form eines Singuletts mit einem Integral von 4 für die beiden Methyleinheiten des verbrückenden Aromaten beobachtet.

4.4.2.2.3 Photophysikalische Untersuchung der Präkursoren **14** und der Vorstufen **12** und **22-24**

Die tetrakis(triazolyl)substituierten Phenothiazindiaden **14** wurden ebenfalls, zusammen mit den tetra(alkinyl)substituierten und tetrahalogenierten Vorstufen **12** und **22-24**, mittels UV/Vis- sowie Fluoreszenzspektroskopie bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht (vgl. Tabelle 11). Die Absorptionsspektren der phenylenverbrückten Diade **21** und die der vierfach bromierten Diaden **22** und **23** wiesen dabei ebenfalls die charakteristischen Banden des Phenothiazins auf bei $\lambda_{\text{abs,max1}} = 262$ nm und $\lambda_{\text{abs,max2}} = 314$ nm. Der direkte Vergleich zur Verbindung **22** verdeutlicht, dass durch die Tetrabromierung eine leichte bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande der Verbindung **23** hervorgerufen wird. Durch die Einführung der Alkin Komponenten kommt es zu einer weiteren leichten bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden, da Alkingruppen ebenfalls leicht elektronenziehend sind. Des Weiteren kommt es zu einer Ausdehnung des π -Systems, sodass die Moleküle nun fluoreszent werden. Die Moleküle **12** emittieren beide im blauen Bereich mit Emissionsmaxima von $\lambda_{\text{em,max}} = 479$ nm für Verbindung **12a** und **12b**. Die tetrakis(triazolyl)-substituierten Derivate **14** weisen in ihren Absorptionseigenschaften nahezu identische Charakteristika zu ihren Vorläufersubstanzen **12** auf. So liegen die Werte für die konjugiert verknüpfte Diade **14a** bei $\lambda_{\text{abs,max1}} = 279$ nm und $\lambda_{\text{abs,max2}} = 341$ nm und für die nicht-konjugiert verknüpfte Diade **14b** bei $\lambda_{\text{abs,max1}} = 274$ nm und $\lambda_{\text{abs,max2}} = 335$ nm (vgl. Abbildung 47).

Tabelle 11: Experimentell ermittelten Absorptions- und Emissionsdaten der konjugiert und nicht-konjugiert verknüpften Phenothiazindiaden **14**, und die der Vorstufen **12** und **22-24**.^[a]

Verbindung	Absorption ^[b] $\lambda_{\text{max,abs}}$ [nm] ($\epsilon \cdot 10^3 [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$)	Emission ^[c] $\lambda_{\text{max,em}}$ [nm]	Stokes Shift ^[d] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] ^d
22	262 (108), 314 (13)	-	-
23	265 (76), 317 (9)	-	-
24	263 (102), 323 (13)	-	-
12a	278 (137), 341 (15)	479	8000
12b	270 (50), 334 (6)	456	8000
14a	279 (183), 343 (20)	471	8000
14b	274 (83), 335 (10)	448	8000

^[a]Absorptions- und Emissionsspektren wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen.

^[b]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-3}$ M. ^[c]Aufgenommen in Dichlormethan bei $c = 10^{-6}$ M.

^[d] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max,abs}} - 1/\lambda_{\text{max,em}}$.

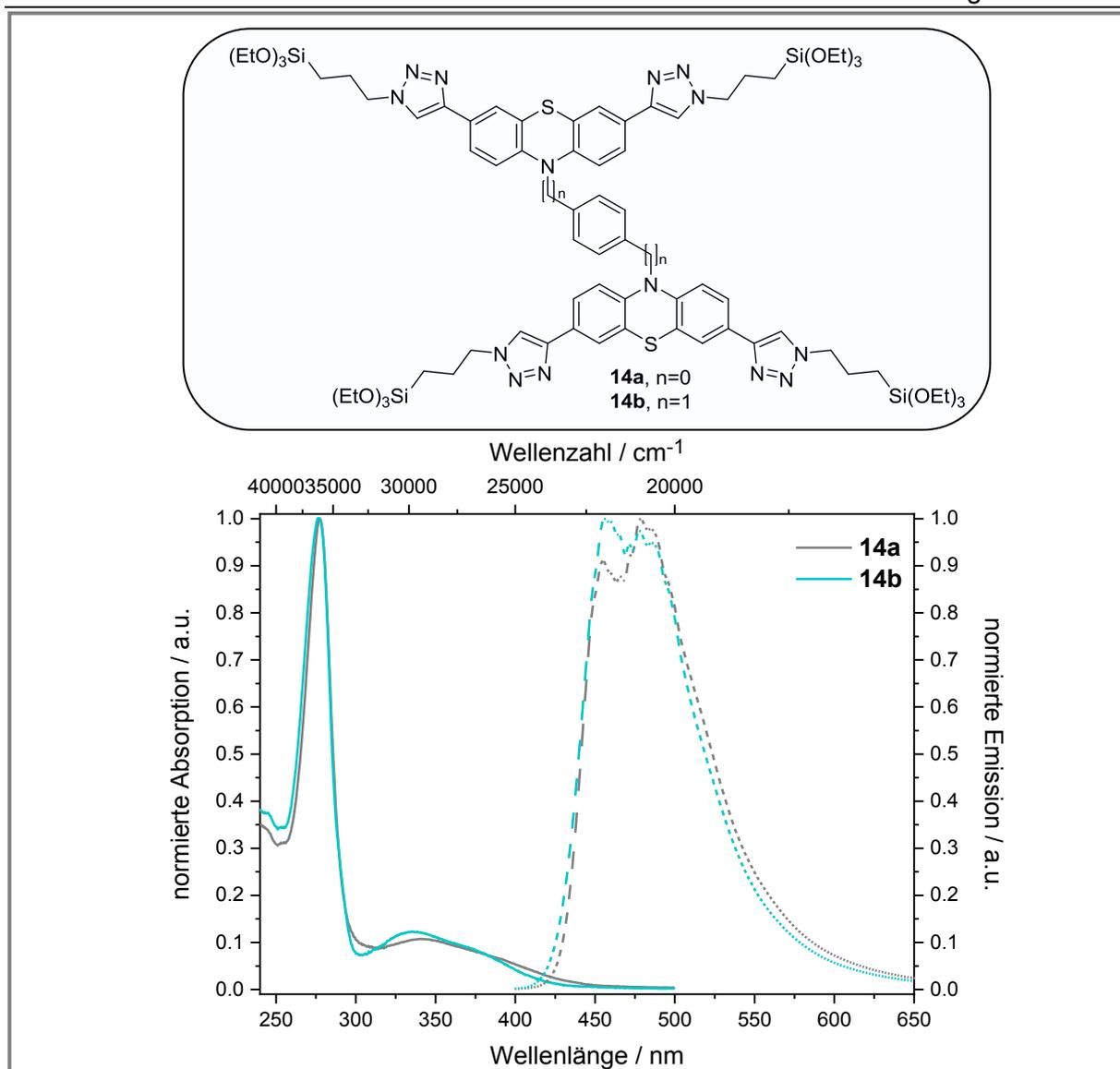


Abbildung 46: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) der konjugiert und nicht-konjugiert verknüpften, tetrakis(triazolyl)substituierten Phenothiazindiaden **14** (aufgenommen in Dichlormethan bei 298 K mit $c = 10^{-3}$ M).

In den Emissionsspektren kann der leicht elektronenschiebende Charakter der Triazolinker beobachtet werden. Zu erkennen ist eine leichte hypsochrome Verschiebung der Banden im direkten Vergleich zu den tetrakis(alkinyl)substituierten Derivaten **12**. Diese liegen im Bereich von 80 cm^{-1} für Verbindung **14a** und bei 60 cm^{-1} für Verbindung **14b**. Die Bandenformen beider Moleküle sind allerdings nahezu identisch, sodass die Art der Verbrückung zwischen den beiden Elektrophoreinheiten **14a** und **14b** keinen starken Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften ausübt. Die hohen Stokes-Verschiebungen der tetrakis(triazolyl)substituierten Derivate **14** können zum einen darauf zurückgeführt werden, dass sich die Triazolbrücken in einem verdrillten Zustand gegenüber dem Phenothiazin befinden. Zum anderen kommt es zu einer starken Geometrieänderung, welche in einer Planarisierung der Schmetterlingsstruktur des Phenothiazins aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand resultiert.^[21,33]

4.4.2.2.4. Elektrochemische Untersuchung der Präkursoren **14** und der Vorstufen **12** und **22-24**

Die Cyclovoltammogramme der vier konjugiert verknüpften Phenothiazindiaden **21**, **22**, **12a** und **14a** weisen deutlich zwei reversible Redoxprozesse im anodischen Bereich auf. Bei den nicht-konjugiert verknüpften Diaden **12b**, **14b** und **23** ist allerdings nur eine reversible Oxidation zu erkennen. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass die Phenothiazineinheiten in den nicht-konjugiert verknüpften Diaden **12b**, **14b** und **23** chemisch entkoppelt und in den konjugiert verknüpften Derivaten **12a**, **14a**, **22** und **23** gekoppelt vorliegen (vgl. Abbildung 48 und Tabelle 12).

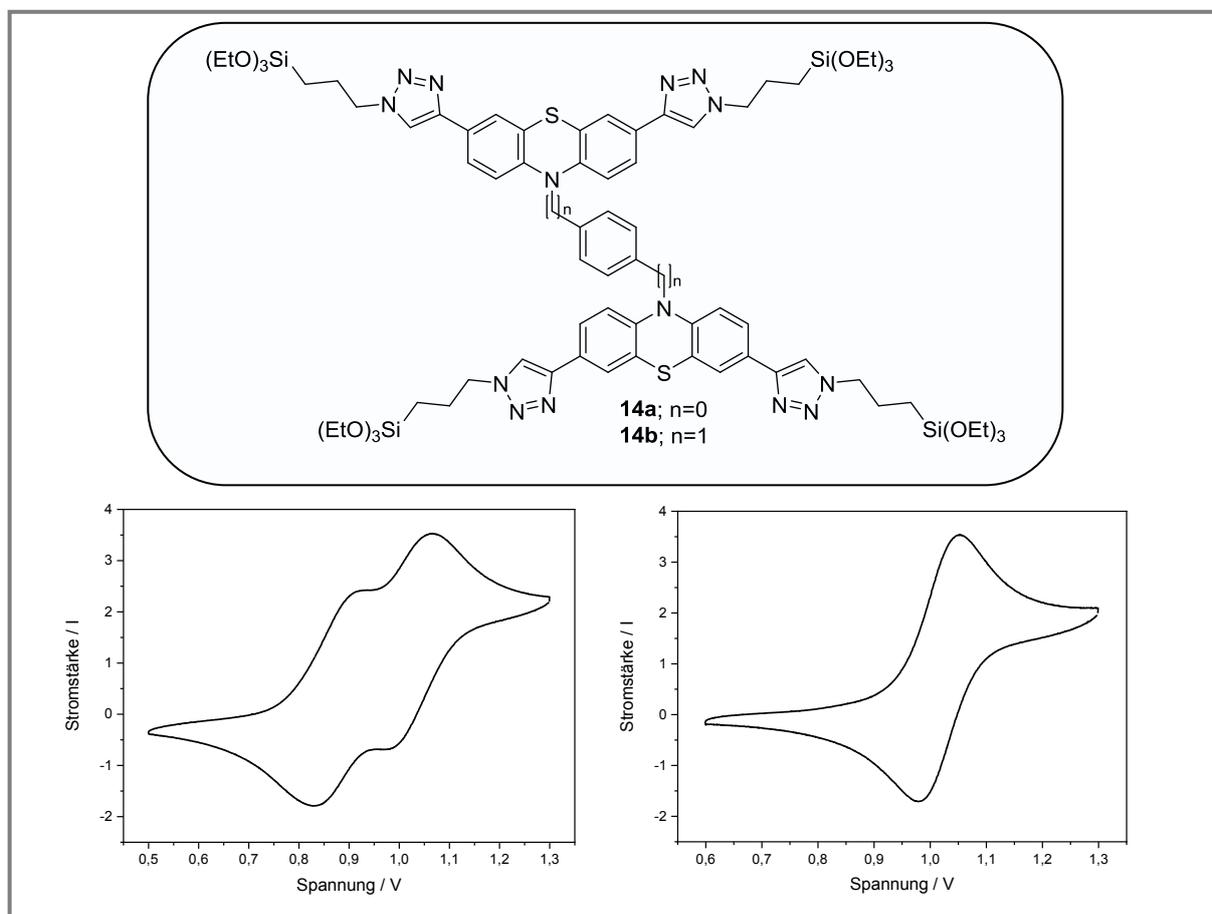


Abbildung 47: Cyclovoltammogramme der triethoxysilylterminierten, harnstoffliierten Phenothiazindiaden **14**. Links: Zielverbindung **14a**. Rechts: Zielverbindung **14b**. Aufgenommen in Dichlormethan bei Raumtemperatur, $\nu = 100$ mV/s, Leitsalz: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Im Vergleich zum 10*H*-Phenothiazin ($E_{1/2}^{0/+1} = 624$ mV) ist die Erstoxidation des Phenothiazinderivates **22** stark anodisch verschoben. Dies kann auf den Phenylsubstituenten an der 10-Position zurückgeführt werden kann. Die Werte liegen bei $E_{1/2}^{0/+1} = 825$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 964$ mV. Durch die Einführung der elektronenziehenden Bromsubstituenten kommt es zu einer weiteren anodischen Verschiebung der Potentiale. Die Oxidationspotentiale für die Verbindung **23** liegen bei $E_{1/2}^{0/+1} = 840$ mV und $E_{1/2}^{+2/+1} = 1039$ mV. Die Tetraalkinylierung scheint keinen starken Einfluss auf die Oxidationspotentiale auszuüben. Mit Werten von $E_{1/2}^{0/+1} = 839$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 1037$ mV für die Verbindung **12a** ist nur ein minimaler Unterschied zu der tetrabromierten Vorstufe **23** zu verzeichnen. Bei der Zielverbindung **14a** ist dann wiederum eine stärkere Verschiebung des Oxidationspotentials durch die Einführung der vier Triazolsubstituenten zu erkennen. Mit Oxidationspotentialen von $E_{1/2}^{0/+1} = 698$ mV und $E_{1/2}^{+1/+2} = 880$ mV kommt es zu einer kathodischen Verschiebung. Die Triazolsubstituenten scheinen einen elektronenschiebenden Einfluss auf die Phenothiazineinheiten zu haben. Bei den nicht-konjugiert verknüpften Diaden **12b**, **14b** und **24** ist eine ähnliche Tendenz bezüglich der Oxidationspotentiale festzustellen. Aufgrund der Entkopplung der beiden Elektrophoreinheiten ist allerdings lediglich ein einzelner Oxidationsprozess zu beobachten. Die experimentellen Werte für die nicht-konjugiert verknüpften Diaden **12a**, **14b** und **24** sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Elektrochemische Eigenschaften der konjugiert und nichtkonjugiert verknüpften Phenothiazindiaden **14a-b** und die der entsprechendenn Vorstufen **22-24** und **12a-b**.^[a]

Verbindung	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]	Verbindung	$E_0^{0/+1}$ [V] ^[a]	$E_0^{+1/+2}$ [V] ^[a]
22	0.825	0.964		-	-
23	0.840	1.039	24	0.956	-
12a	0.839	1.037	12b	0.953	-
14a	0.698	0.880	14b	0.799	-

^[a]Die Cyclovoltammogramme wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur aufgenommen, $\nu = 100$ mVs⁻¹, Elektrolyt: [Bu₄N][PF₆], Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode. ^[a] $E_0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$ mit [DMFc]/[DMFc].

4.4.3 Hergestellte Hybride

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. *Thiel* an der Technischen Universität Kaiserslautern konnten durch M. Sc. *B. Schaeffgen* verschiedene Präkursormoleküle erfolgreich zu Hybridmaterialien umgesetzt werden.^[5] Die Immobilisierung erfolgte an *Brønsted*-sauren, mesoporösen Organokieselgelen auf der Basis von BTEB-PMOs und eines auf der Basis eines SBA-15-Materials. Die Umsetzung erfolgte durch eine Umwandlung der sulfonsäurehaltigen Materialien in ihre Sulfonate, wobei die Protonen durch Pyridiniumkationen und diese wiederum gegen die ammoniumfunktionalisierten Präkursormoleküle **10a**, **10b**, **11f** und **11f** ausgetauscht wurden. Durch die ionische Anbindung sollte eine homogene Verteilung der Präkursoren innerhalb der Wirtsstrukturen erzielt und so zu einer besseren Leitfähigkeit beigetragen werden.

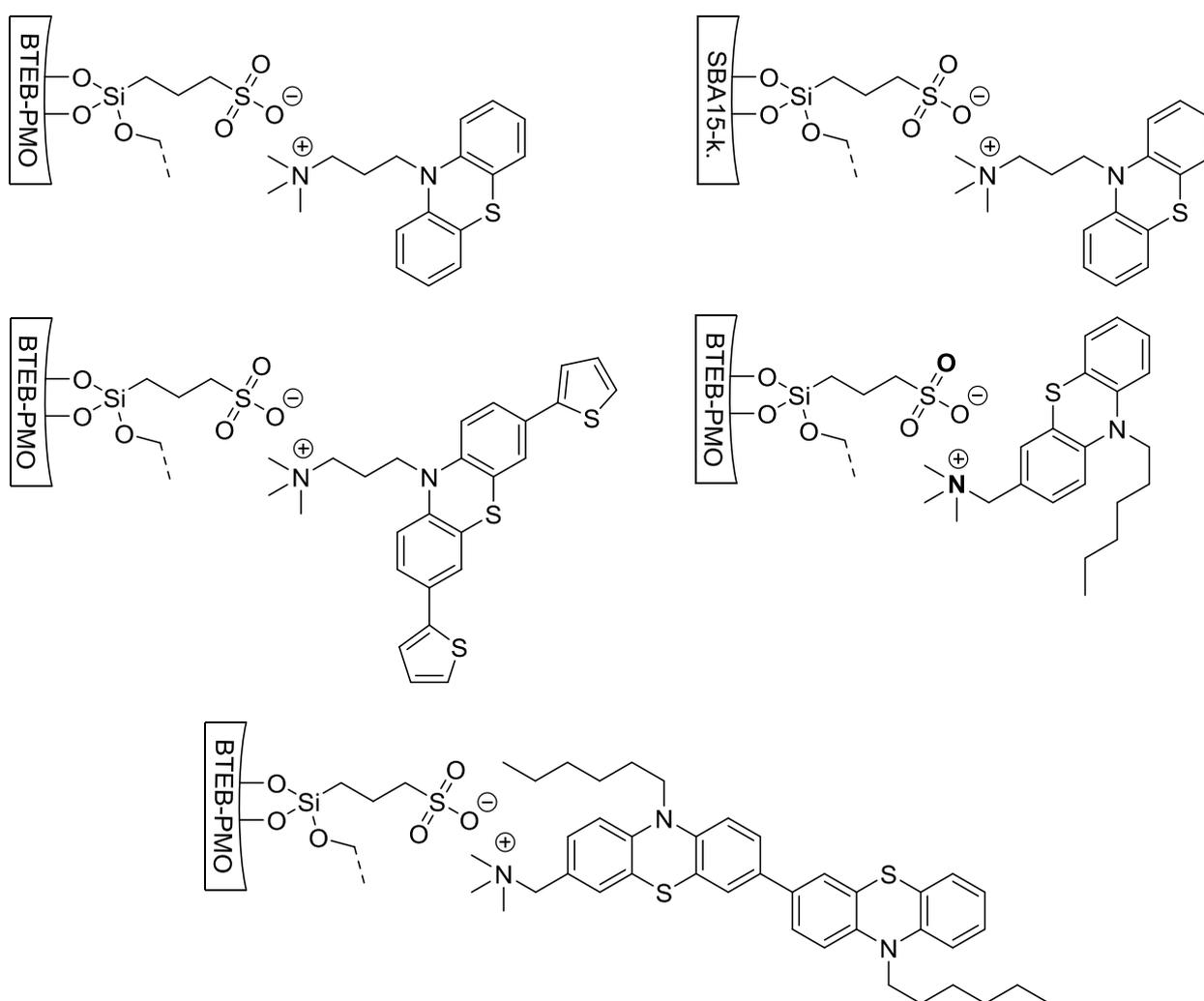


Abbildung 48: Neuartige organisch-anorganischen Hybride mit ionisch immobilisierten Phenothiazinen an einem BTEB-PMO und an einem SBA-15-Material synthetisiert durch *B. Schaeffgen*.^[5]

Zu Vergleichszwecken wurde anfänglich die Immobilisierung an einem BTEB- und einem SBA-15 Material durchgeführt, wobei die Beladung am SBA-15 Material um 68 $\mu\text{mol/g}$ niedriger ausfiel. Dies wurde auf die geringere spezifische Oberfläche des Materials zurückgeführt, welche durch die niedrigere Ordnung im Material hervorgerufen wird. Daher wurden in den weiteren Studien lediglich die BTEB-Materialien als Wirtstrukturen eingesetzt. Die niedrigste Beladung wurde durch die Verwendung der Phenothiazindiade **10b** erhalten, wobei diese Beobachtung auf den sterischen Anspruch des Präkursormoleküls **10b** zurückgeführt wurde. Der Erfolg der Immobilisierung konnte mittels Elementaranalyse, Festkörper ^{13}C -CP-MAS-NMR, XRD, N_2 -Physiosorptionsmessungen, Festkörper-UV/Vis- und ESR-Spektroskopie, Festkörper-Cyclovoltammetrie sowie REM-Aufnahmen nachgewiesen werden. Die experimentellen Daten und analytische Auswertung können der Dissertation entnommen werden.

Die erhaltenen organisch-anorganischen Hybridmaterialien wurden daraufhin zu den entsprechenden Radikalkationen oxidiert. In den ersten Studien konnte in einer Reaktion mit Nitrosyltetrafluoroborat nicht die gewünschte Anzahl an Radikalkationen erhalten werden. Durch gezielte Lichteinstrahlung konnten dann die gewünschten Radikalkationen erhalten werden, wobei augenscheinlich eine rosa Verfärbung der Materialien zu verzeichnen war. Die erzeugten Radikale zeichnen sich durch eine hohe Langlebigkeit aus. Nach mehreren Monaten der Lagerungen im Dunkeln konnten diese weiterhin mittels UV/Vis- sowie ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Stabilisierung scheinen die Radikalkationen durch die negative Ladung der in den Poreninnerenräumen befindlichen Sulfonatgruppen zu erhalten. Die Radikale wurden nur durch die Bestrahlung mit Licht erzeugt und auf keinerlei anderem Wege wie beispielsweise dem Immobilisierungsprozess an sich. Durch die Behandlung mit Ascorbinsäure konnten die erhaltenen Radikale wieder zurück in ihre neutrale Form reduziert werden.

Neben der Immobilisierung der kationisch funktionalisierten Derivate **10a**, **10b**, **11f** und **11f** durch Ionenaustausch erfolgte des Weiteren eine Immobilisierung der mehrfach trialkoxysilylterminierten Derivate **13a** und **14a** unter Ausbildung von kovalenten Bindungen. Dabei wurden diese beiden sterisch anspruchsvolleren Präkursoren **13a** und **14a** aufgrund ihrer Größe auf BTEB-Nanopartikel immobilisiert. Die beiden Präkursoren **11a** und **11b** wurden aufgrund ihrer Größe ebenfalls auf BTEB-Nanopartikel immobilisiert. Die Anbindung erfolgte unter Ionenaustausch. Alle Materialien wurden vollständig charakterisiert und in ihre Radikalkationen überführt. Mit 349 $\mu\text{mol/g}$ konnte für das PT-BTEB-NP mit dem Präkursor **11a** die höchste Beladung hinsichtlich phenothiazinhaltiger Hybride innerhalb der gesamten Arbeit erzielt werden. Durch die genauere Untersuchung der Hybride, deren Präkursoranbindung unter Ausbildung einer kovalenten Bindung erfolgte, konnte belegt

werden, dass es innerhalb der ionisch immobilisierten Hybride zu einer Radikalstabilisierung durch die Sulfongruppen kommt, da bei den kovalent gebundenen Materialien nur eine sehr geringe Anzahl an Radikalkationen durch Lichteinstrahlung erzeugt werden konnte und die Sulfongruppen innerhalb dieser Materialien nicht vorhanden sind. Diesbezüglich erfolgte die Radikalerzeugung innerhalb dieser Materialien chemisch mittels Nitrosyltetrafluoroborat. Die Synthese der PMO-Materialien muss in weiteren Studien noch durchgeführt werden.

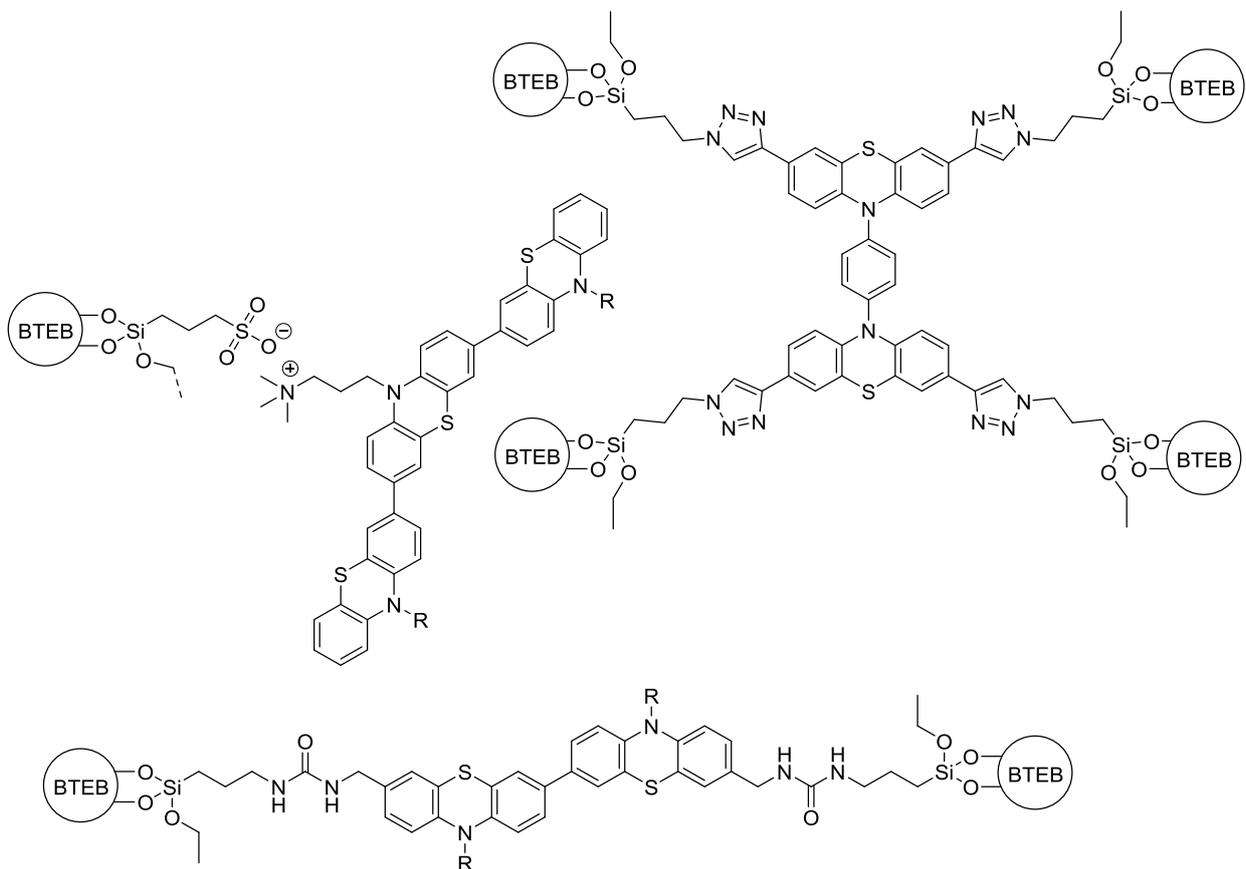


Abbildung 49: Neuartige Hybridmaterialien auf BTEB-Nanopartikel Basis als Träger der sterisch anspruchsvolleren Phenothiazine **11a**, **11b**, **13a** und **14a**.

5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, Zugang zur Synthese von unterschiedlichen (Oligo)Phenothiazinpräkursoren zu schaffen, die für eine Funktionalisierung von hochgeordneten, mesoporösen Silicaphasen eingesetzt werden können. Es wurden zwei unterschiedliche Konzepte verfolgt, welche zum einen in der Synthese von ammoniumalkylsubstituierten (Oligo)Phenothiazinen und zum anderen in der Synthese von mehrfach triethoxysilylterminierten Phenothiazindiaden endeten. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. *Thiel* an der Technischen Universität Kaiserslautern konnten die ersten Hybride erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.^[141]

Hinsichtlich der tetrakis(triazolyl)substituierten Phenothiazindiaden **14a-b** können zur elektrochemischen und photophysikalischen Feinmodulation weitere Beispiele synthetisiert werden, in denen die beiden Elektrophoreinheiten durch unterschiedliche (Hetero)Arylsubstituenten in konjugierter und nicht-konjugierter Form miteinander verknüpft werden.

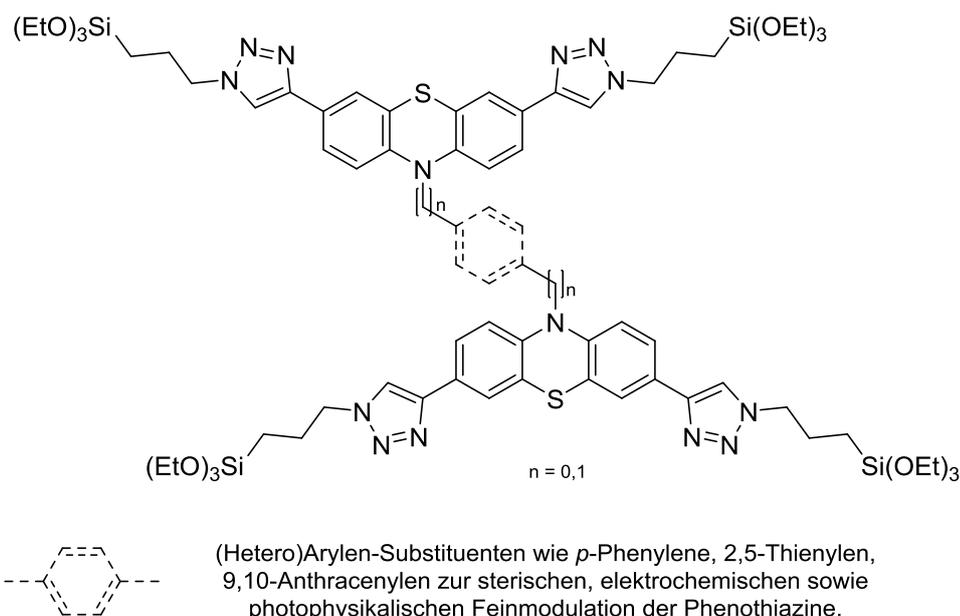


Abbildung 50: Beispiele weiterer vierfach triethoxysilylterminierter, tetrakis(triazolyl)substituierter Phenothiazindiaden als organische Einheit für den Einbau in neuartige PMO-Materialien.

Die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. *Thiel* durch *B. Schaeffgen* synthetisierten Hybridmaterialien konnten vollständig mittels unterschiedlicher analytischer Verfahren charakterisiert werden.^[5] Um ihre Eigenschaften als potentielle Lochleiter zu erforschen müssen die hergestellten Hybridmaterialien auf ihre Leitfähigkeiten untersucht werden. Zudem wurden bisher nicht alle synthetisierten Präkursoren zu Hybriden umgesetzt.

Ausgehend ist des Weiteren die Synthese und vollständige Charakterisierung unterschiedlicher periodisch strukturierter, mesopöroser Organosilicate (PMOs) ausgehend von den zwei- bzw. mehrfach triethoxysilylterminierten Derivaten **13a-b** und **14a-b**. Um eine ausreichende Menge an PMOs herstellen zu können, die eine vollständige und umfangreiche Charakterisierung der neuartigen Materialien erlauben, sind größere Mengen der Präkursorverbindungen (ungefähr ≥ 2 mmol) erforderlich. Um eine zusätzliche Steigerung der Phenothiazinbeladung und der Leitfähigkeit innerhalb dieser Materialien zu erzielen könnten im Anschluss die Poreninnenräume dieser Materialien durch eine geeignete Methode (Immobilisierung durch Pfropfung, Cokondensation oder Ionenaustausch) nachträglich mit weiteren Phenothiazinpräkursoren funktionalisiert werden.

Weiterhin können die Eigenschaften der Wirtsmaterialien im Bezug auf die Oberfläche, den Poreninnenraum oder die Anzahl der Sulfonsäuregruppen sowie der Natur des Gegenions innerhalb der Materialien weiter optimiert werden, sodass die maximal mögliche Beladung an organischem Material erreicht werden kann. Vorteilhaft wäre sicherlich auch die genauere Untersuchung unterschiedlicher Inkorporationsprozesse. Des Weiteren könnte der Einfluss des Phenothiazingegenions hinsichtlich der oberen Beladungsgrenze erforscht werden.

Die Synthese der ersten ionisch funktionalisierten Hybridmaterialien zeigte, dass mit der zentral funktionalisierten Triade **11a** die höchste Beladung erzielt wurde. Die terminal funktionalisierten Derivate **10a-c** könnte in weiteren Arbeiten mit sterisch weniger anspruchsvollen Alkylketten, wie beispielsweise Methyl- oder Ethylsubstituenten dargestellt werden. So könnten eventuell vergleichsweise höhere Beladungen erreicht werden, sofern keine Löslichkeitsprobleme auftreten.

Zudem konnten bisher nicht alle hergestellten Präkursoren zu Hybriden umgesetzt werden. Durch die Immobilisierung weiterer Substanzen könnten höhere Beladungen und/oder bessere Leitfähigkeiten erzielt werden.

In fernerer Zukunft kann zudem der Fokus auf die Synthese von Dithienothiazin-basierten Präkursoren gesetzt werden, da diese Molekülklasse noch niedriger liegende, reversible Oxidationspotentiale besitzt. Da bisher in dieser Richtung keine Forschung betrieben wurde, könnten ebenfalls neuartige Materialien mit interessanten Eigenschaften erhalten werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen und Analytik

Falls nicht anders vermerkt wurden sämtliche Reaktionen unter Stickstoffatmosphäre mittels *Schlenk*- sowie Septum- und Kanülentechnik in ausgeheizten Ein- oder Mehrhalskolben oder *Schlenk*-Rohren durchgeführt. Als Schutzgas kamen Stickstoff und Argon zum Einsatz. Bei höheren Temperaturen kamen beheizte Silikonbäder zum Einsatz. Bei tieferen Temperaturen wurden Kühlbäder verwendet (Aceton-Trockeneis, Eis/Wasser, bzw. Eis/Salzmischungen). Zum Sekurieren wurde eine Hochvakuumpumpe der Firma *Büchi* (Essen, Deutschland) verwendet. Die destillative Entfernung von Lösungsmitteln erfolgte durch Vakuumpumpen sowie Rotationsverdampfer der Firma *Heidolph Instruments GmbH & Co. KG* (Schwabach, Deutschland). Die Rotationsverdampfer wurden bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C betrieben.

Die für diese Arbeit verwendeten, nicht selber synthetisierten Chemikalien wurden kommerziell von den Firmen *ABCR GmbH & Co. KG* (Karlsruhe, Deutschland), *Acros Organics* (Geel, Belgien), *Alfa-Aesar GmbH & Co KG* (Massachusetts, USA), *Carl Roth GmbH & Co KG* (Karlsruhe, Deutschland), *Macherey-Nagel* (Düren, Deutschland), *Merck KGaA* (Darmstadt, Deutschland), *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (St. Louis, USA) oder *VWR* (Radnor, USA) bezogen oder dem Bestand des Arbeitskreises entnommen und ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden in reiner Form käuflich erworben und nach standardisierten Vorschriften weitestgehend von Wasser und weiteren Verunreinigungen entfernt oder einer Lösemittelrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* (Garching, Deutschland) entnommen.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60M der Firma *Macherey-Nagel* (Korngröße 0.04 - 0.063) oder der Firma *Sigma-Aldrich* (mesh 70 - 230, Korngröße 0.04 - 0.063, oder mesh 230 - 400) als stationäre Phase und *Celite*[®] 545 als Adsorptionsmittel der Firma *Carl Roth GmbH* eingesetzt. Zudem kam Seesand reinst der Firma *AppliChem* (Chicago, USA) zum Einsatz. Die Säulenchromatographie wurde mittels Flash-Technik bei einem Überdruck von zwei Bar Druckluft durchgeführt. Als Eluent wurden verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische aus destilliertem *n*-Hexan, destilliertem *n*-Hexan/Essigsäureethylester, destilliertem *n*-Hexan/Aceton, destilliertem Dichlormethan sowie destilliertem Dichlormethan/Methanol verwendet.

Die Polarität des Laufmittelgemisches und ein qualitativer Reaktionsfortschritt wurden mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt und durchgeführt. Hier wurde der R_f -Wert des Produkts so eingestellt, dass er ungefähr im Bereich von 0.3 lag. Dazu dienten

kieselgelbeschichtete und mit Fluoreszenz-Indikator versetzte Aluminiumfertigfolien (60, F254) der Firma Merck KGaA. Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht der Wellenlängen 254 nm und 365 nm, sowie durch das Anfärben mit einer Kaliumpermanganat-Lösung.

Die Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit den Geräten *Avance III 300*, *DRX 500* und *Avance III 600* des Herstellers Bruker (Karlsruhe, Deutschland) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Aceton- d_6 , Chloroform- d_1 , Dimethylsulfoxid- d_6 , Methanol- d_4 und Tetrahydrofuran- d_8 verwendet, wobei alle ^1H - und ^{13}C -Spektren jeweils auf die Signale des nicht deuterierten Lösungsmittelanteils (Aceton- d_6 : ^1H -NMR: δ 2.84, ^{13}C -NMR: δ 206.3 und δ 29.8; Chloroform- d_1 : ^1H -NMR: δ 7.26, ^{13}C -NMR: δ 77.2; Dimethylsulfoxid- d_6 : ^1H -NMR: δ 2.50, ^{13}C -NMR: δ 39.51; Methanol- d_4 : ^1H -NMR: δ 4.87, ^{13}C -NMR: δ 49.0; Tetrahydrofuran- d_8 : ^1H -NMR: δ 1.73, 3.58, ^{13}C -NMR: δ 25.37, 67.57) kalibriert wurden. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und die Kopplungskonstanten J in Hz. Mithilfe der chemischen Verschiebungen, den Integralen, der Multiplizität, den Kopplungskonstanten, den COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren wurden die einzelnen Signale identifiziert und zugeordnet. Bei der Beschreibung der Multiplizität der einzelnen Signale wurden die folgenden gängigen Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplet), quint. (Quintett) und m (Multiplet). Bei Zuordnung der Kohlenstoffkerne erfolgte mittels ^{13}C -NMR- sowie 135-Dept-Spektren wobei primäre Kohlenstoffkerne als CH_3 , sekundäre als CH_2 , tertiäre als CH und quartäre als C_{quat} bezeichnet wurden.

Die Aufnahme der Elektron-Ionisation-Massenspektren erfolgte durch das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 der Firma Finnigan MAT. Für die Aufnahme der MALDI-(TOF)-Spektren wurde das Gerät Ultraflex I des Herstellers Bruker DALTONICS eingesetzt. Hochaufgelöste ESI-Messungen wurden an einem UHR-QTOF maXis 4G ebenfalls von der Firma Bruker Daltonics durchgeführt.

Die Infrarotspektren wurden an einem IRAffinity-1 unter Anwendung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR Technik) der Firma Shimadzu (Kyoto, Japan) aufgenommen. Dabei wurden die erhaltenen Feststoffe als solche aufgetragen und vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden im Spektrum wurde in Wellenzahlen $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Die Intensitäten der erhaltenen IR-Absorptionsbanden sind mit s (stark bzw. strong), m (mittel bzw. medium) und w (schwach bzw. weak) angegeben.

Die Elementaranalysen wurden mit dem *Perkin Elmer Series II Analyzer 2400* der Firma *PerkinElmer* (Waltham, USA) oder einem *Elementar vario MICRO CUBE* im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit dem Gerät *Melting Point B-540* der Firma *Büchi*.

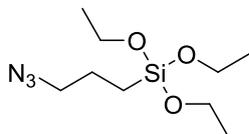
Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte an einem *UV/VIS/NIR Lambda 19 Spektrometer* der Firma *Perkin Elmer*. Alle Verbindungen wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung hochreiner Lösungsmittel (Reinheitsgrad HPLC oder UVASOL) vermessen. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erfolgte unter Anwendung des *Lambert-Beer'schen* Gesetzes. Hierfür wurden fünf Absorptionsspektren der jeweiligen Verbindung bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen. Durch die Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration konnte aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bei der ausgewählten Wellenlänge der Extinktionskoeffizient bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit dargestellten Emissionsspektren wurden an einem kalibrierten *Hitachi F-7000 Fluoreszenz-Spektrometer* (Tokio, Japan) aufgenommen. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgte dabei immer im Absorptionsmaximum. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan (Reinheitsgrad HPLC oder UVASOL) vermessen.

Alle experimentell aufgenommenen Cyclovoltammogramme innerhalb dieser Arbeit wurden in einer kleinvolumigen Glaszelle (4 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung vermessen. Die Experimente wurden unter Argonatmosphäre in trockenem und entgastem Dichlormethan bei Raumtemperatur mit Vorschubgeschwindigkeiten von $\nu = 100, 250, 500$ und $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt. Als Elektrolyt wurde Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M, in Dichlormethan) eingesetzt. Als Arbeitselektrode wurde eine mit Glas ummantelte 2 mm-Platinscheibe verwendet. Die Gegenelektrode war ein Platindraht und die Referenzelektrode bestand aus einer festen Ag/AgCl-Elektrode, welche mit einer Natriumchlorid-Lösung gefüllt wurde (3.5 M). Alle Potentiale wurden auf den internen Standard von Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium ($[\text{DMFc}]/[\text{DMFc}]^+$, $E_0^{0/+1} = -0.095 \text{ V}$) referenziert. Das absolute Potential von $[\text{DMFc}]/[\text{DMFc}]^+$ wurde gegen das des Ferrocens ($[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^+$, $E_0^{0/+1} = 0.450 \text{ V}$) bestimmt.^[142] Die redoxaktive Substanz wurde zusammen mit dem Leitsalz in die Messzelle eingewogen und fünf min lang durch das Einleiten von Argon unter Rühren entgast. Als Galvanostat/Potentiostat kam das Model 263A der Firma *EG&G Princeton Applied Research* (USA, Illinois) zum Einsatz. Gesteuert wurde das Gerät durch das Programm *PowerSuite Revision 2.12.1* der Firma *Princeton Applied Research PerkinElmer Instruments*.

6.2 Eduktsynthesen

(3-Azidopropyl)triethoxysilan (**15**) ^[143]



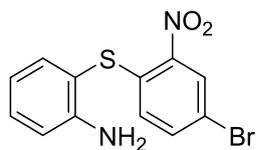
$$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}$$

$$247.37 \text{ g/mol}$$

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden Natriumazid (1.42 g, 21.8 mmol) sowie Natriumiodid (0.31 g, 2.10 mmol) vorgelegt und mit Dimethylsulfoxid (20 mL) und 3-(Chlorpropyl)triethoxysilan (2.70 mL, 11.2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 110 °C 48 h lang gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit *n*-Hexan (20 mL) versetzt und bei Raumtemperatur weitere drei h lang gerührt. Die organische Phase wurde daraufhin mit Wasser (3 x 10 mL) und mit gesättigter Natriumchloridlösung (1 x 10 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **15** wurde zwei Tage lang im Hochvakuum getrocknet und konnte in Form eines klaren Öls erhalten werden.

Ausbeute: 92 % (2.55 g, 10.3 mmol).

¹H-NMR (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 0.57 - 0.66 (m, 2 H), 1.15 (t, $^3J = 8.5$ Hz, 9 H), 1.53 - 1.64 (m, 2 H), 3.30 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 3.75 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H). **¹³C-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 7.04 (CH₂), 18.2 (CH₃), 22.2 (CH₂), 52.9 (CH₂), 59.3 (CH₂). **MS (EI)** *m/z*: 245 [M]⁺, 218 [C₉H₂₀N₂O₃Si]⁺, 202 [C₇H₁₆N₃O₂Si]⁺, 177 [C₇H₁₇O₃Si]⁺. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2974 (s), 2928 (m), 2886 (m), 2735 (vw), 2095 (vs), 1522 (vw), 1483 (vw), 1443 (w), 1391 (m), 1364 (w), 1344 (w), 1294 (vw), 1275 (vw), 1242 (w), 1165 (m), 1101 (m), 1074 (vs), 1019 (vw), 989 (vw), 955 (s), 905 (vw), 881 (vw), 831 (w), 777 (s), 683 (w), 627 (vw).

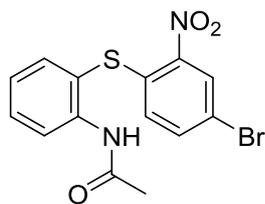
2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin (16a) ^[144]

C₁₂H₉BrN₂O₂S
325.18 g/mol

In einem sekurierten 1 L-Zweihalskolben wurden Natriumhydroxid (15.0 g, 375 mmol) sowie Tetrabutylammoniumbromid (4.52 g, 3.80 mol%) in Wasser (100 mL) gelöst und 2-Aminothiophenol (46.9 g, 375 mmol) wurde hinzugefügt. Zu der gelblichen Suspension wurde innerhalb von einer Stunde eine Lösung von 2,5-Dibromnitrobenzol (105 g, 375 mmol) in entgastem Toluol (500 mL) hinzugetropft, wobei eine Erwärmung der Reaktionslösung festzustellen war. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Daraufhin wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **16a** konnte als orange farbener Feststoff erhalten und ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

Ausbeute: 99% (121 g, 373 mmol).

Smp.: 135-137 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 9:1): 0.3. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 5.58 (s, 2 H), 6.64 (ddd, ³J = 7.7 Hz, 7.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 6.69 (d, ³J = 8.8 Hz, 1 H), 6.82 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.26 (ddd, ³J = 8.2 Hz, 7.2 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.34 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.77 (dd, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 8.39 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 108.8 (C_{quat}), 115.2 (CH), 116.8 (CH), 116.9 (C_{quat}), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 132.3 (CH), 136.6 (C_{quat}), 136.6 (CH), 137.3 (CH), 145.6 (C_{quat}), 150.8 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 326 (100, [C₁₂H₉⁸¹BrN₂O₂S]⁺), 324 (98, [C₁₂H₉⁷⁹BrN₂O₂S]⁺), 279 (11, [C₁₂H₉⁸¹BrNS]⁺), 277 (11, [C₁₂H₉⁷⁹BrNS]⁺), 199 (27, [C₆H₃⁸¹BrNO₂]⁺), 197 (13, [C₆H₃⁷⁹BrNO₂]⁺), 154 (80, [C₆H₃⁸¹Br]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3435 (w), 3352 (w), 3318 (w), 3190 (w), 3181 (w), 3082 (w), 3061 (w), 2961 (w), 2936 (w), 2874 (w), 2847 (w), 1614 (m), 1586 (m), 1547 (m), 1514 (s), 1478 (m), 1447 (s), 1418 (w), 1377 (w), 1335 (s), 1308 (m), 1279 (m), 1258 (m), 1248 (m), 1155 (m), 1148 (w), 1092 (m), 1047 (m), 937 (w), 874 (m), 862 (w), 849 (w), 824 (m), 814 (m), 747 (vs), 683 (w), 627 (m).

N-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid (16b) ^[144]C₁₄H₁₁BrN₂O₃S

367.22 g/mol

In einem sekurierten 2 L-Zweihalskolben wurden 2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenylamin (**16a**) (131 g, 374 mmol) in Dichlormethan (1.0 L) gelöst und mit Essigsäureanhydrid (100 mL) und Triethylamin (100 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur fünf Tage lang gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Unter Eiskühlung folgte die Zugabe von Natriumhydroxid (48.0 g, 1.20 mol), gelöst in Wasser (600 mL). Die organische Phase wurde abgetrennt und die verbliebene wässrige Phase anschließend mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **16b** konnte in Form eines gelben Feststoffs erhalten und ohne weitere Aufreinigung umgesetzt werden.

Ausbeute: 100 % (137 g, 373 mmol).

Smp.: 154-156 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 9:1): 0.26. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.88 (s, 3 H), 6.62 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.33 - 7.27 (m, 1 H), 7.59 - 7.52 (m, 1 H), 7.62 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.73 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.82 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 8.39 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 9.46 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 23.2 (CH₃), 117.6 (C_{quat}), 122.6 (C_{quat}), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 129.7 (CH), 131.3 (CH), 136.2 (C_{quat}), 136.7 (CH), 136.8 (CH), 140.7 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}), 168.8 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 368 (5, [M⁸¹Br]⁺), 366 (5, [M⁷⁹Br]⁺), 321 (10, [C₁₄H₁₁⁸¹BrNOS]⁺), 319 (11, [C₁₄H₁₁⁷⁹BrNOS]⁺), 200 (4, [C₆H₃⁸¹BrNO₂]⁺), 198 (54, [C₆H₃⁷⁹BrNO₂]⁺), 166 (8, [C₈H₈NOS]⁺), 154 (47, [C₆H₃⁸¹Br]⁺), 152 (5, [C₆H₃⁷⁹Br]⁺), 134 (100, [C₈H₈NO]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3273 (w), 3258 (w), 1655 (m), 1651 (m), 1582 (m), 1545 (m), 1512 (s), 1472 (m), 1425 (w), 1449 (m), 1364 (w), 1327 (s), 1300 (m), 1281 (m), 1267 (m), 1248 (m), 1227 (w), 1157 (w), 1128 (w), 1094 (m), 1071 (w), 1049 (m), 1036 (m), 1017 (w), 997 (w), 972 (w), 953 (w), 928 (w), 889 (m), 872 (m), 856 (w), 826 (w), 816 (s), 772 (s), 750 (s), 735 (m), 696 (m), 669 (m), 638 (w), 604 (m).

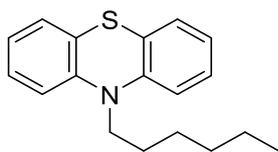
3-Brom-10H-phenothiazin (16c) ^[144]

C₁₂H₈BrNS
278.17 g/mol

In einem sekurierten 2 L-Zweihalskolben wurden *N*-(2-(4-Brom-2-nitrophenylsulfanyl)phenyl)acetamid **16b** (137 g, 373.1 mmol) in entgastem Aceton (600 mL) vorgelegt. Hierzu wurde eine Lösung von Natriumhydroxid (23.6 g, 295 mmol) in Ethanol (200 mL) langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde bei 85 °C zwei h lang zum Rückfluss erhitzt, bevor abermals Natriumhydroxid (23.6 g, 295 mmol) in Ethanol (200 mL) hinzugegeben wurde. Nach weiteren zwei h Erhitzen zum Rückfluss wurde die abgekühlte Lösung mit Wasser (1.3 L) versetzt, woraufhin ein hellbrauner Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt **16c** wurde in Form eines beigen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 87 % (91.7 g, 325 mmol).

Smp.: 198-200 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.28. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 6.60 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 6.67 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 6.79 - 6.73 (m, 1 H), 6.91 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.03 - 6.96 (m, 1 H), 7.10 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.13 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 8.72 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 112.4 (C_{quat}), 114.6 (CH), 115.6 (C_{quat}), 115.9 (CH), 119 (C_{quat}), 122.1 (CH), 126.3 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 130.1 (CH), 141.5 (C_{quat}), 141.5 (C_{quat}), **MS (EI)** m/z (%): 279 (98, [M⁸¹Br]⁺), 277 (94, [M⁷⁹Br]⁺), 198 (100, [C₁₂H₈NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3334 (m), 3075 (vw), 3057 (vw), 3011 (vw), 2988 (vw), 1595 (w), 1566 (w), 1495 (w), 1464 (s), 1427 (m), 1370 (vw), 1342 (vw), 1308 (m), 1294 (m), 1273 (m), 1258 (w), 1242 (w), 1153 (w), 1125 (m), 1084 (m), 1072 (w), 1032 (w), 928 (m), 882 (m), 851 (w), 812 (vs), 748 (vs), 735 (m), 712 (w), 685 (w), 667 (m), 625 (m).

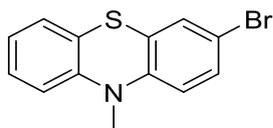
10-Hexyl-10H-phenothiazin (17) ^[12]

C₁₈H₂₁NS
283.43 g/mol

In einem trockenen 1 L-Zweihalskolben wurden 10H-Phenothiazin (20.8 g, 105 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (12.9 g, 115 mmol) vorgelegt und in Tetrahydrofuran (200 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur eine Stunde lang gerührt. Nach der Zugabe von Hexylbromid (16.2 mL, 19.1 g, 116 mmol) wurde das Reaktionsgemisch bei 67 °C 48 h lang zum Rückfluss erhitzt. Aus der anfänglich grünen Reaktionslösung bildete sich eine gelbe Lösung, welche sich im Laufe der Zeit zu einer farblosen Lösung entwickelte. Die Reaktionslösung wurde an *Celite*[®] adsorbiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan als Laufmittel gereinigt. Das Produkt **17** konnte in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Ausbeute: 98 % (29.2 g, 103 mmol).

Rf (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.70. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 0.82 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.19 - 1.30 (m, 4 H), 1.37 (m_c, 2 H), 1.67 (m_c, 2 H), 3.86 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H), 6.93 (ddd, ³*J* = 7.6, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.01 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2 H), 7.14 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 7.16 - 7.23 (ddd, ³*J* = 8.2, 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 13.8 (CH₃), 22.1 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.2 (CH₂), 30.2 (CH₂), 46.4 (CH₂), 115.8 (CH), 122.4 (CH), 123.6 (C_{quat}), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 144.8 (C_{quat}). **MS (EI)** *m/z* (%): 283 (82, [M]⁺), 212 (91, [C₁₃H₁₀NS]⁺), 198 (100, [C₁₂H₈NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3063 (vw), 2953 (w), 2926 (w), 2854 (w), 2583 (vw), 2361 (vw), 1886 (vw), 1593 (w), 1570 (w), 1485 (w), 1456 (vs), 1443 (s), 1368 (w), 1331 (m), 1285 (m), 1250 (m), 1236 (m), 1225 (m), 1194 (w), 1161 (w), 1140 (m), 1126 (m), 1103 (w), 1038 (m), 964 (vw), 925 (w), 908 (w), 851 (w), 812 (vw), 743 (vs), 727 (s), 693 (w), 673 (w), 617 (w).

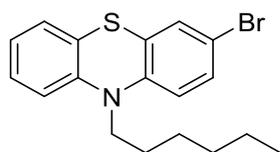
3-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin (18) ^[131]

C₁₃H₁₀BrNS
292.19 g/mol

In einem sekurierten 250 mL-Dreihalskolben wurde Kalium-*tert*-butanolat (3.13 g, 27.8 mmol) vorgelegt und in trockenem Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst. 3-Brom-10H-phenothiazin **16c** (7.51 g, 27.8 mmol) wurde in einem 250 mL-Zweihalskolben vorgelegt und ebenfalls in Tetrahydrofuran (80 mL) gelöst. Die Kalium-*tert*-butanolat-Lösung wurde mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren erfolgte die langsame und tropfenweise Zugabe der 3-Brom-10H-phenothiazin-Lösung. Dabei kam es zu einer Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches. Nach einer Reaktionszeit von vier h bei -78 °C wurde eine Lösung von Methyljodid (1.74 mL, 27.8 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Über Nacht (innerhalb von 16 h) wurde der Ansatz auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an *Cellite*® adsorbiert. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit *n*-Hexan, bei der das Produkt **18** in Form eines farblosen Pulvers isoliert werden konnte.

Ausbeute: 76 % (6.17 g, 21.1 mmol).

Smp.: 119-121 °C. **R_f** (*n*-Hexan): 0.35. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 3.28 (s, 3 H), 6.88 - 6.85 (m, 1 H), 6.96 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 6.99 - 6.96 (m, 1 H), 7.16 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.24 - 7.21 (m, 1 H), 7.37 - 7.33 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 35.2 (CH₃), 113.8 (C_{quat}), 114.8 (CH), 116.2 (CH), 121.3 (C_{quat}), 122.8 (CH), 124.7 (C_{quat}), 126.9 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 130.2 (CH), 144.8 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 293 (100, [C₁₃H₁₀⁸¹BrNS]⁺), 291 (96, [C₁₃H₁₀⁷⁹BrNS]⁺), 278 (99, [C₁₂H₇⁸¹BrNS]⁺), 276 (93, [C₁₂H₇⁷⁹BrNS]⁺), 212 (72, [C₁₃H₁₀NS]⁺), 197 (44, [C₁₂H₇NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3084 (vw), 3024 (vw), 2963 (vw), 2818 (vw), 2218 (w), 1715 (w), 1589 (w), 1449 (m), 1429 (w), 1414 (w), 1398 (vw), 1381 (w), 1327 (m), 1314 (w), 1287 (w), 1273 (w), 1260 (m), 1246 (m), 1200 (w), 1184 (vw), 1152 (w), 1138 (m), 1109 (w), 1090 (w), 1063 (w), 1047 (w), 1036 (w), 978 (w), 961 (vw), 932 (vw), 881 (m), 858 (w), 806 (s), 783 (m), 760 (vs), 731 (w), 719 (w), 704 (w), 675 (w), 664 (vw).

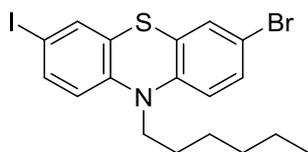
3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (19) ^[12]

C₁₈H₂₀BrNS
362.33 g/mol

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 3-Brom-10H-phenothiazin (**16c**) (3.13 g, 11.3 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (1.39 g, 12.4 mmol) vorgelegt, in Tetrahydrofuran (45 mL) gelöst und bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt. Anschließend erfolgte die langsame und tropfenweise Zugabe von Hexylbromid (1.73 mL, 12.4 mmol), woraufhin die Reaktionslösung bei 67 °C 48 h lang zum Rückfluss erhitzt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde an *Celite*[®] adsorbiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (100:1) gereinigt. Das Produkt **19** konnte in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Ausbeute: 93 % (3.80 g, 10.5 mmol).

Rf (*n*-Pentan): 0.42. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 0.80 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 3 H), 1.16 - 1.26 (m, 4 H), 1.28 - 1.40 (m, 2 H), 1.57 - 1.69 (m, 2 H), 3.82 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H), 6.88 (m, 3 H), 7.10 - 7.24 (m, 2 H), 7.30 - 7.36 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 13.8 (CH₃), 22.1 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.8 (CH₂), 46.5 (CH₂), 113.7 (C_{quat}), 116.0 (CH), 117.4 (CH), 122.8 (C_{quat}), 122.9 (C_{quat}), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 130.1 (CH), 144.2 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}). **MS (EI)** *m/z* (%): 363 (79, [M⁸¹Br]⁺), 361 (79, [M⁷⁹Br]⁺), 292 (73, [C₁₃H₉⁸¹BrNS]⁺), 290 (73, [C₁₃H₉⁷⁹BrNS]⁺), 282 (4, [C₁₈H₂₀NS]⁺), 278 (100, [C₁₂H₇⁸¹BrNS]⁺), 276 (97, [C₁₂H₇⁷⁹BrNS]⁺), 211 (23, [C₁₈H₂₀NS]⁺), 197 (31, [C₁₃H₉NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2866 (m), 2854 (m), 2571 (vw), 1589 (m), 1564 (w), 1483 (m), 1452 (vs), 1443 (s), 1414 (m), 1391 (m), 1377 (m), 1356 (m), 1329 (m), 1294 (m), 1250 (s), 1238 (m), 1227 (m), 1194 (m), 1161 (m), 1132 (m), 1105 (m), 1086 (m), 1053 (m), 1040 (m), 966 (w), 928 (m), 908 (w), 866 (m), 804 (m), 783 (m), 745 (s), 723 (m), 702 (m), 677 (m), 642 (m), 619 (m).

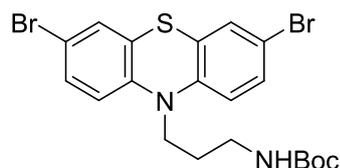
3-Brom-10-hexyl-7-iod-10H-phenothiazin (20) ^[145]

C₁₈H₁₉BrINS
488.23 g/mol

In einem sekurierten 500 mL-Dreihalskolben wurde 3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**1b**) vorgelegt (17.0 g, 38.6 mmol), in Tetrahydrofuran (212 mL) gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf -78 °C gekühlt. Die Lösung wurde daraufhin mit *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 24.1 mL, 38.6 mmol) versetzt und bei -78 °C fünf min lang gerührt. Es folgte die tropfenweise Zugabe von Iod (9.80 g, 38.6 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (85 mL). Das Reaktionsgemisch wurde bei -78 °C weitere 30 min lang gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Zugabe von Wasser (212 mL) wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an *Celite*[®] adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit *n*-Hexan konnte das Produkt **20** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 99 % (18.6 g, 38.1 mmol).

Smp.: 67-69 °C. **R_f** (*n*-Hexan): 0.51. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.23 - 1.33 (m, 4 H), 1.43 (mc, 2 H), 1.75 (mc, 2 H), 3.91 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.85 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.34 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.44 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.51 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 135.0 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 489 (100, [C₁₈H₁₉⁸¹BrINS]⁺), 487 (92, [C₁₈H₁₉⁷⁹BrINS]⁺), 418 (47, [C₁₃H₈⁸¹BrINS]⁺), 416 (39, [C₁₃H₈⁷⁹BrINS]⁺), 408 (28, [C₁₈H₁₉⁸¹INS]⁺), 406 (20, [C₁₈H₁₉⁷⁹INS]⁺), 403 (86, [C₁₂H₆⁸¹BrINS]⁺), 401 (73, [C₁₂H₆⁷⁹BrINS]⁺), 361 (14, [C₁₈H₁₉⁸¹BrNS]⁺), 359 (14, [C₁₈H₁₉⁸¹BrNS]⁺), 337 (18, [C₁₃H₈INS]⁺), 324 (16, [C₁₂H₆INS]⁺), 291 (17, [C₁₃H₉⁸¹BrNS]⁺), 289 (17, [C₁₃H₉⁷⁹BrNS]⁺), 277 (29, [C₁₂H₆⁸¹BrNS]⁺), 275 (27, [C₁₂H₆⁷⁹BrNS]⁺), 196 (76, [C₁₂H₆NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2916 (vw), 2900 (vw), 2864 (vw), 2304 (vw), 1748 (vw), 1584 (vw), 1481 (vw), 1452 (vs), 1425 (m), 1409 (w), 1395 (s), 1385 (m), 1373 (s), 1350 (m), 1323 (vw), 1285 (w), 1250 (s), 1240 (s), 1227 (m), 1227 (m), 1194 (m), 1144 (m), 1109 (s), 1080 (m), 1020 (m), 984 (w), 889 (vw), 878 (m), 864 (vw), 795 (vs), 750 (w), 737 (s), 723 (m), 716 (w), 685 (w), 642 (m).

Tert-butyl (3-(3,7-dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)propyl)carbamate (21)

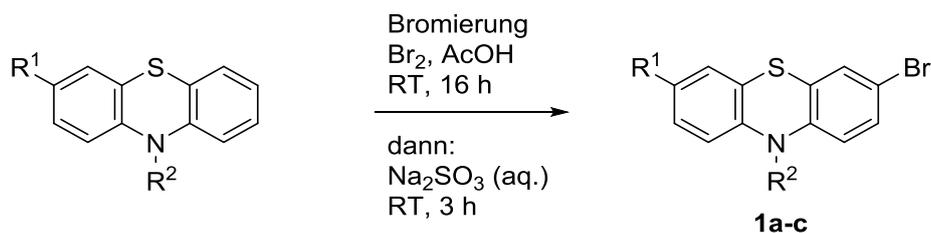
C₂₀H₂₂Br₂N₂O₂S
514.27 g/mol

In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 3-(3,7-Dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumchlorid (**8b**) (3.97 g, 8.80 mmol) und Di-*tert*-butyldicarbonat (1.92 g, 8.80 mmol) zusammen mit 4-Dimethylaminopyridin (108 mg, 0.88 mmol) vorgelegt, in Dichlormethan (44 mL) gelöst und Triethylamin (2.45 mL, 17.7 mmol) wurde hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Nach erfolgter Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an *Celite*[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (9:1 → 7:3) gereinigt. Das Produkt **18** konnte in Form eines beigefarbenen, glasartigen Feststoffs isoliert werden.

Ausbeute: 95 % (4.30 g, 8.36 mmol).

Smp.: 70-72 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 7:3:1 %): 0.39 **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.35 (s, 9 H), 1.76 (m, 2 H), 3.01 (m, 2 H), 3.83 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 6.86 (t, ³J = 4.9 Hz, 1 H), 6.96 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H), 7.38 - 7.33 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 26.4 (CH₂), 28.2 (CH₃), 37.6 (CH₂), 44.5 (CH₂), 77.5 (C_{quat}), 114.1 (C_{quat}), 117.6 (CH), 125.6 (C_{quat}), 129.1 (CH), 130.3 (CH), 143.8 (C_{quat}), 155.6 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 516 (14, [M⁸¹Br₂]⁺), 514 (32, [M⁸¹Br⁷⁹Br]⁺), 512 (14, [M⁷⁹Br₂]⁺), 460 (13, [C₁₆H₁₄⁸¹Br₂N₂O₂³²S]⁺), 458 (29, [C₁₆H₁₄⁸¹Br⁷⁹Br N₂O₂³²S]⁺), 456 (13, [C₁₆H₁₄⁷⁹Br₂N₂O₂³²S]⁺), 357 (62, [C₁₂H₇⁸¹Br⁷⁹Br N³²S]⁺), 277 (30, [C₁₂H₇⁷⁹BrN³²S]⁺), 196 (39, [C₁₂H₆N³²S]⁺), 102 (100, [C₅H₉O₂]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3395 (vw), 3379 (vw), 2976 (w), 2926 (w), 2868 (vw), 2851 (vw), 1694 (m), 1686 (m), 1516 (w), 1506 (m), 1481 (w), 1452 (vs), 1389 (m), 1364 (m), 1327 (w), 1267 (m), 1248 (s), 1202 (w), 1163 (s), 1109 (w), 1082 (w), 1040 (vw), 1003 (w), 959 (vw), 932 (vw), 868 (m), 802 (s), 779 (w), 750 (m), 652 (w). **EA** für C₂₀H₂₂Br₂N₂O₂S [514.3] ber.: C 46.71, H 4.31, N 5.45, S 6.23; gef.: C 46.98, H 4.17, N 5.32, S 6.23.

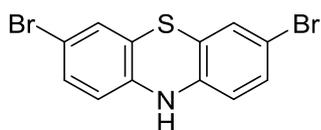
6.3 Allgemeine Vorschrift 1 zur Bromierung von Phenothiazinen (AV1)



In einem trockenem Zweihalskolben wurde unter Stickstoffatmosphäre das Phenothiazinderivat (1.00 Äq.) vorgelegt und in entgaster Essigsäure gelöst. Es folgte die langsame und tropfenweise Zugabe von Brom (1.10-1.60 Äq pro Bindungsknüpfung) in Essigsäure, wobei es zu einer Schwarzfärbung der Reaktionslösung kam. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Anschließend wurde eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit (äquivalent zum eingesetzten Brom, 1.10-1.60 Äq pro Bindungsknüpfung) in Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und weitere drei h lang bei Raumtemperatur gerührt.

Tabelle 13: Experimentelle Details zur Bromierung von Phenothiazinen mittels elementarem Brom.

	Phenothiazin- derivat	Brom	Essigsäure	Natriumsulfit	Ausbeute
1.	10H-Phenothiazin	13.5 mL			1a
	25.0 g	263 mmol	600 mL	31.5 g	88 %
	125 mmol	in 200 mL AcOH		250 mmol	50.7 g
2.	17				1b
	29.1 g	11.6 mL	40.0 mL	28.5 g	88 %
	103 mmol	226 mmol		226 mmol	39.9 g
3.	5d				1c
	15.5 g	5.28 mL	640 mL	13.0 g	84 %
	64.3 mmol	103 mmol		102 mmol	17.2 g
4.	5a				1d
	6.14 g	11.2 mL	170 mL	2.76 g	94 %
	20.0 mmol	21.9 mmol		21.9 mmol	7.28 g

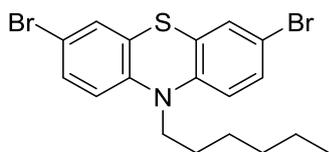
3,7-Dibrom-10H-phenothiazin (1a) ^[146]

C₁₂H₇Br₂NS
357.06 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV1**. Nach der Zugabe der gesättigten Lösung Natriumsulfit in Wasser entstand eine violette Suspension, die sich innerhalb von drei h zu einer milchig, beigen aufhellte und anschließend auf 2 L Eiswasser gegeben wurde. Der dabei entstandene grünliche Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt **1a** konnte in Form eines grünlichen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 88 % (50.7 g, 142 mmol).

Smp.: 186-188 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.42. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 6.58 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H), 7.11 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2 H), 7.14 (dd, ⁴J = 2.3 Hz, ³J = 8.3 Hz, 2 H), 8.84 (s, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 112.7 (C_{quat}), 116.0 (C_{quat}), 118.2 (CH), 128.1 (CH), 130.3 (CH), 140.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 359 (51, [C₁₂H₇⁸¹Br₂NS]⁺), 357 (100, [C₁₂H₇⁷⁹Br⁸¹BrNS]⁺), 355 (54, [C₁₂H₇⁷⁹Br₂NS]⁺), 278 (78, [C₁₂H₇⁸¹BrNS]⁺), 276 (73, [C₁₂H₇⁷⁹BrNS]⁺), 197 (81, [C₁₂H₇NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3377 (vw), 3321 (w), 3069 (vw), 2849 (vw), 1566 (vw), 1441 (m), 1420 (m), 1383 (m), 1368 (w), 1288 (m), 1236 (w), 1136 (w), 1080 (m), 1057 (w), 1020 (w), 934 (w), 881 (m), 864 (w), 847 (w), 808 (s), 750 (m), 731 (m), 700 (w), 673 (m), 648 (w).

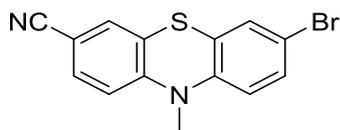
3,7-Dibrom-10-hexyl-10H-phenothiazin (1b) ^[147]

C₁₈H₁₉Br₂NS
441.23 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV1**. Zur Isolierung des Produktes **1b** folgte die Zugabe von Dichlormethan (40 mL). Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt unter vermindertem Druck an *Celite*[®] adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit *n*-Hexan als Laufmittel, konnte das Produkt **1b** in Form eines gelben Öls erhalten werden, welches innerhalb von zwei Tagen auskristallisierte.

Ausbeute: 88 % (39.9 g, 90.4 mmol).

Smp.: 56-58 °C. **R_f** (*n*-Hexan): 0.51. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 0.81 (t, ³J = 6.8 Hz, 3 H), 1.15 - 1.27 (m, 4 H), 1.34 (m_c, 2 H), 1.62 (m_c, 2 H), 3.81 (t, ³J = 6.8 Hz, 2 H), 6.95 (d, ³J = 9.4 Hz, 2 H), 7.32 - 7.38 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 25.7 (CH₂), 25.9 (CH₂), 30.8 (CH₂), 46.6 (CH₂), 114.0 (C_{quat}), 117.7 (CH), 125.5 (C_{quat}), 129.1 (CH), 130.4 (CH), 143.8 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 443 (37, [M⁸¹Br]⁺), 441 (73, [M⁸¹Br⁷⁹Br]⁺), 439 (36, [M⁷⁹Br₂]⁺), 358 (51, [C₁₂H₆⁸¹Br₂NS]⁺), 356 (100, [C₁₂H₆⁷⁹Br⁸¹BrNS]⁺), 354 (51, [C₁₂H₆⁷⁹Br₂NS]⁺), 196 (89, [C₁₂H₆NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2918 (vw), 1589 (vw), 1485 (w), 1452 (vs), 1418 (w), 1398 (w), 1373 (w), 1350 (w), 1335 (w), 1321 (w), 1285 (w), 1269 (w), 1250 (m), 1231 (m), 1195 (w), 1146 (w), 1109 (m), 1098 (w), 1084 (w), 1022 (w), 984 (w), 968 (vw), 926 (vw), 905 (vw), 874 (m), 862 (w), 795 (s), 764 (m), 748 (s), 725 (s), 702 (w), 644 (m), 631 (w).

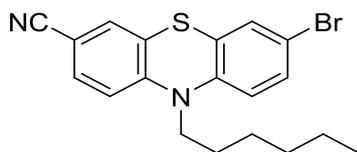
7-Brom-10-methyl-10H-phenothiazin-3-carbonitril (1c)

C₁₄H₉BrN₂S
317.20 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV1**. Zur Isolierung des Produktes **1c** folgte die Zugabe von Dichlormethan (640 mL). Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt unter vermindertem Druck an *Celite*[®] adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (8:2 → 7:3), konnte das Produkt **1c** in Form eines gelbgrünen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 84 % (17.2 g, 54.3 mmol).

Smp.: 176-178 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.54. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 3.32 (s, 3 H), 6.95 - 6.90 (m, 1 H), 7.04 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.37 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.41 - 7.38 (m, 1 H), 7.61 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.65 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 35.6 (CH₃), 104.6 (C_{quat}), 115.08 (C_{quat}), 115.10 (CH), 117.0 (CH), 118.6 (C_{quat}), 122.4 (C_{quat}), 123.5 (C_{quat}), 128.8 (CH), 129.9 (CH), 130.6 (CH), 132.6 (CH), 143.2 (C_{quat}), 148.8 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 318 (98, [M⁸¹Br]⁺), 316 ([M⁷⁹Br]⁺), 238 (100, [C₁₄H₉N₂S]⁺), 223 (86, [C₁₃H₆N₂S]⁺), 196 (19, [C₁₂H₆NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053 (w), 3005 (vw), 2886 (w), 2222 (m), 1597 (m), 1495 (m), 1456 (vs), 1424 (m), 1398 (m), 1385 (m), 1333 (s), 1256 (s), 1200 (s), 1157 (m), 1130 (s), 1107 (m), 1086 (m), 1044 (m), 1026 (vw), 1007 (vw), 991 (vw), 936 (vw), 872 (m), 862 (w), 802 (vs), 797 (s), 764 (s), 747 (m), 727 (w), 691 (m), 627 (m). **EA** für C₁₄H₉N₂SBr [317.2] ber.: C 53.01, H 2.86, N 8.83, S 10.11; gef.: C 52.81, H 2.80, N 8.62, S 9.98.

7-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin-3-carbonitril (1d) ^[148]

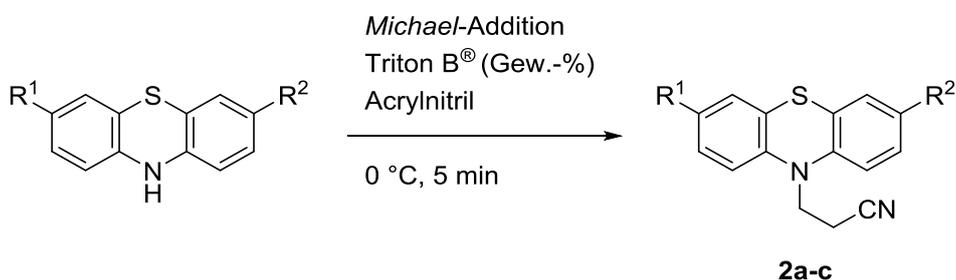
C₁₉H₁₉BrN₂S
387.34 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV1**. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Das Produkt **1d** konnte in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 94 % (7.28 g, 18.8 mmol).

Smp.: 68-70 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.54. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.84 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.23 - 1.33 (m, 4 H), 1.44 (m_c, 2 H), 1.77 (m_c, 2 H), 3.99 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.15 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.30 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.36 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.48 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H), 7.57 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 25.6 (CH₂), 25.8 (CH₂), 30.7 (CH₂), 46.9 (CH₂), 104.5 (C_{quat}), 115.0 (C_{quat}), 116.2 (CH), 118.2 (CH), 118.6 (C_{quat}), 123.6 (C_{quat}), 125.0 (C_{quat}), 129.2 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 132.4 (CH), 142.5 (C_{quat}), 148.5 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 388 (97, [M⁸¹Br]⁺), 386 (92, [M⁷⁹Br]⁺), 317 (80, [C₁₄H₈⁸¹BrN₂S]⁺), 315 (76, [C₁₄H₈⁸¹BrN₂S]⁺), 303 (100, [C₁₃H₆⁸¹BrN₂S]⁺), 301 (92, [C₁₃H₆⁷⁹BrN₂S]⁺), 285 (25, [C₁₂H₁₆⁸¹BrNS]⁺), 283 (26, [C₁₂H₁₆⁷⁹BrNS]⁺), 236 (27, [C₁₄H₈N₂S]⁺), 222 (51, [C₁₃H₆N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053 (vw), 2955 (m), 2926 (m), 2872 (w), 2853 (m), 2793 (vw), 2604 (vw), 2486 (vw), 2398 (vw), 2220 (m), 1595 (m), 1566 (vw), 1495 (m), 1460 (vs), 1393 (s), 1375 (m), 1356 (s), 1298 (m), 1271 (m), 1244 (s), 1231 (m), 1198 (m), 1184 (m), 1161 (m), 1144 (m), 1109 (m), 1086 (w), 1049 (w), 1016 (w), 1003 (vw), 881 (m), 862 (w), 837 (w), 795 (s), 754 (m), 729 (w), 677 (w), 652 (m).

6.4 Allgemeine Vorschrift 2 zur Einführung von Cyanoethylsubstituenten an Phenothiazinen (AV 2)



In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurde das Phenothiazinderivat (1.00 Äq) in Acrylnitril suspendiert und mittels eines Eisbads auf 0 °C gekühlt. Unter Eiskühlung und starkem Rühren erfolgte die langsame und tropfenweise Zugabe von *Triton B*[®] (40 Gew.-% in Methanol). Nach vollendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch fünf min lang gerührt. Nachdem der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert wurde, wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser (8.00 mL/mmol) gegeben, wobei ein beiger Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde an *Celite*[®] adsorbiert, säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt und anschließend in wenig Methanol oder Aceton suspendiert. Das Produkt **2** wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 14: Experimentelle Details zur Einführung von Cyanoethylketten an Phenothiazine mittels Acrylnitril und katalytischen Mengen *Triton B*[®].

	Phenothiazinderivat	<i>Triton B</i> [®]	Acrylnitril	Ausbeute
1.	10H-Phenothiazin			2a
	15.0 g	2.50 mL	150 mL	80 %
	75.0 mmol			15.1 g
2.	16c			2b
	6.40 g	180 µL	34.0 mL	75 %
	23.0 mmol			5.71 g
3.	1a			2c
	21.0 g	2.15 mL	120 mL	70 %
	59.0 mmol			16.9 g

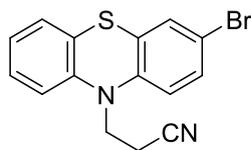
3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propylnitril (2a) ^[21]

C₁₅H₁₂N₂S
252.34 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (9:1) und anschließender Suspendierung in wenig Methanol, konnte das Produkt **2a** in Form von farblosen Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 80 % (15.1 g, 60.0 mmol).

Smp.: 154-156 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.32. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 2.92 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 4.21 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 7.05 (dd, ³J = 1.2 Hz, ⁴J = 7.5 Hz, 2 H), 7.13 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.23 - 7.32 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 16.0 (CH₂), 42.3 (CH₂), 116.0 (CH), 118.8 (C_{quat}), 123.1 (CH), 124.4 (C_{quat}), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 144.0 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 252 (66, [M]⁺), 212 (100, [C₁₃H₁₀NS]⁺), 198 (62, [C₁₂H₈NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3645 (vw), 2251 (w), 1591 (w), 1568 (w), 1485 (w), 1456 (s), 1440 (s), 1418 (m), 1379 (w), 1335 (m), 1319 (m), 1285 (m), 1248 (s), 1231 (s), 1202 (s), 1157 (w), 1140 (w), 1126 (m), 1107 (m), 1034 (w), 968 (w), 937 (w), 862 (w), 764 (vs), 748 (vs), 725 (s), 698 (m), 671 (m), 623 (w).

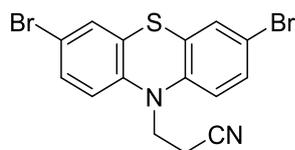
3-(3-Brom-10H-phenothiazin-10-yl)propylnitril (2b)

C₁₅H₁₁BrN₂S
331.23 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (9:1) und anschließender Suspendierung in wenig Methanol, konnte das Produkt **2b** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 75 % (5.71 g, 17.3 mmol).

Smp.: Erweichung ab 111 °C, Schmelze ab 116-121 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.35. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 2.91 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 4.19 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 6.98 - 7.05 (m, 2 H), 7.06 - 7.11 (m, 1 H), 7.18 - 7.28 (m, 2 H), 7.35 - 7.41 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 15.9 (CH₂), 42.4 (CH₂), 114.5 (C_{quat}), 116.2 (CH), 117.7 (CH), 118.7 (C_{quat}), 123.4 (CH), 123.6 (C_{quat}), 127.1 (C_{quat}), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 129.2 (CH), 130.3 (CH), 143.4 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 332 (80, [M⁸¹Br]⁺), 330 (73, [M⁷⁹Br]⁺), 292 (100, [C₁₃H₉⁸¹BrNS]⁺), 290 (94, [C₁₃H₉⁷⁹BrNS]⁺), 278 (74, [C₁₂H₇⁸¹BrNS]⁺), 276 (65, [C₁₂H₇⁷⁹BrNS]⁺), 260 (36, [C₁₂H₉⁸¹BrN₂]⁺), 258 (36, [C₁₂H₉⁷⁹BrN₂]⁺), 251 (5, [C₁₅H₁₁N₂S]⁺), 211 (49, [C₁₃H₉NS]⁺), 197 (34, [C₁₂H₇NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2988 (vw), 2459 (vw), 2394 (vw), 2243 (w), 1856 (vw), 1748 (vw), 1713 (vw), 1589 (m), 1549 (vw), 1516 (vw), 1481 (w), 1456 (s), 1418 (m), 1395 (m), 1319 (s), 1254 (m), 1233 (m), 1204 (m), 1171 (w), 1150 (w), 1132 (m), 1109 (m), 1070 (m), 1057 (m), 1038 (m), 1028 (w), 1007 (w), 932 (w), 907 (w), 878 (m), 856 (w), 816 (s), 777 (m), 750 (vs), 733 (m), 702 (m), 677 (m), 604 (m). **EA** für C₁₅H₁₁BrN₂S [331.2] ber.: C 54.39, H 3.35, N 8.46, S 9.68; gef.: C 54.21, H 3.15, N 8.23, S 9.94.

3-(3,7-Dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)propylnitril (2c)

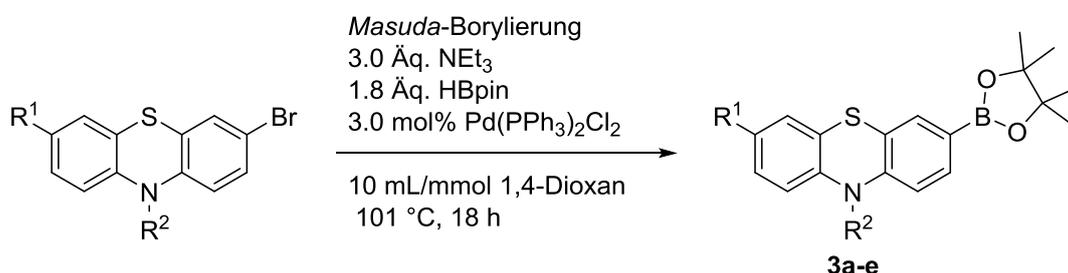
C₁₅H₁₀Br₂N₂S
410.13 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV2**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (8:2) und anschließender Suspendierung in wenig Aceton, konnte das Produkt **2c** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 70 % (16.9 g, 41.3 mmol).

Smp.: 146-148 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.26. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 2.90 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H), 4.18 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H), 7.04 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H), 7.39 (dd, ³J = 8.7, ⁴J = 2.3 Hz, 2 H), 7.42 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 15.7 (CH₂), 42.5 (CH₂), 114.6 (C_{quat}), 117.7 (CH), 118.4 (C_{quat}), 126.1 (C_{quat}), 129.2 (CH), 130.3 (CH), 142.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 412 (37, [M⁸¹Br₂]⁺), 410 (81, [M⁸¹Br⁷⁹Br]⁺), 408 (37, [M⁷⁹Br]⁺), 372 (52, [C₁₃H₈⁸¹Br₂N³²S]⁺), 370 (100, [C₁₃H₈⁸¹Br⁷⁹BrN³²S]⁺), 368 (48, [C₁₃H₈⁷⁹Br₂N³²S]⁺), 358 (44, [(C₁₂H₆⁸¹Br₂N³²S)⁺], 356 (89, [(C₁₂H₆⁸¹Br⁷⁹BrN³²S)⁺], 354 (42, [(C₁₂H₆⁷⁹Br₂N³²S)⁺], 291 (59, [C₁₃H₈⁸¹BrN³²S]⁺), 289 (54, [C₁₃H₈⁷⁹BrN³²S]⁺), 196 (65, [C₁₂H₆N³²S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3086 (vw), 2990 (vw), 2961 (vw), 2905 (vw), 2648 (vw), 2249 (vw), 1867 (vw), 1846 (vw), 1585 (vw), 1477 (w), 1452 (s), 1408 (w), 1391 (w), 1335 (m), 1317 (m), 1288 (w), 1248 (m), 1227 (w), 1194 (m), 1165 (w), 1155 (w), 1113 (w), 1096 (w), 1080 (w), 1070 (w), 1045 (w), 1028 (vw), 989 (vw), 901 (vw), 864 (m), 797 (s), 789 (m), 752 (m), 741 (w), 700 (vw), 650 (w), 606 (w).

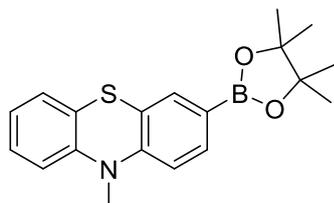
6.5 Allgemeine Vorschrift 3 zur Borylierung von Phenothiazinbromiden mittels Masuda-Borylierung (AV3) ^[149]



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden das Phenothiazinbromid (1.00 Äq.) sowie der Katalysator Dichlorbis(triphenylphosphan)palladium(II) (3.00 mol%) vorgelegt, in 1,4-Dioxan (10.0 mL/mmol) gelöst und Triethylamin (3.00 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung wurde 10-20 min lang mit Stickstoff entgast, bevor 4,4,5,5-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan (3.00 Äq.) zur Reaktionslösung hinzugefügt wurde. Die entstandene Reaktionsmischung wurde bei 101 °C 48 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dabei entstand zunächst eine gelbe Lösung welche sich nach kurzer Zeit zu einer rötlich/braunen Suspension entwickelte. Die Suspension wurde anschließend nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser versetzt (10.0 mL/mmol) und die Reaktionslösung mit Dichlormethan (3 x 10.0 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt an *Cellite*[®] adsorbiert. Die Produkte **3a-e** wurden säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 15: Experimentelle Details zur Einführung von Pinakolboronsäureestern an Phenothiazinbromide mittels einer *Masuda*-Borylierung.

	Phenothiazin- bromid	Pinakol- boran	Triethylamin	Pd(PPh₃)Cl₂	Dioxan	Ausbeute
1.	18					3a
	4.99 g	5.05 mL	7.15 mL	360 mg	171 mL	77 %
	17.1 mmol	34.8 mmol	51.6 mmol	513 μmol		4.47 g
2.	19					3b
	3.48 g	2.51 mL	4.00 mL	200 mg	173 mL	77 %
	17.3 mmol	17.3 mmol	17.3 mmol	285 μmol		4.52 g
3.	5d					3c
	7.04 g	6.50 mL	9.20 mL	464 mg	220 mL	82 %
	22.0 mmol	44.9 mmol	66.2 mmol	661 μmol		6.56 g
4.	5a					3d
	3.95 g	2.96 mL	4.26 mL	215 mg	102 mL	53 %
	10.2 mmol	20.4 mmol	30.6 mmol	306 μmol		2.35 g
5.	2b					3e
	4.00 g	3.15 mL	5.04 mL	254 mg	121 mL	59 %
	12.1 mmol	21.8 mmol	36.2 mmol	362 μmol		2.70 g

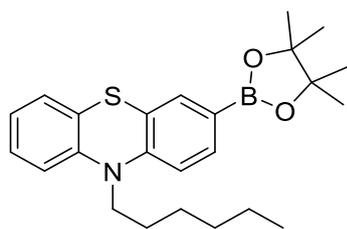
10-Methyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (3a) ^[149]C₁₉H₂₂BNO₂S

339.26 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (100:0 → 100:1), konnte das Produkt **3a** in Form eines gelblichen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 77 % (4.47 g, 13.2 mmol).

Smp.: 128-130 °C. **R_f** (*n*-Pentan/Diethylether 10:1): 0.53. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.27 (s, 12 H), 3.32 (s, 3 H), 6.94 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 7.00 - 6.92 (m, 2 H), 7.15 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.25 - 7.18 (m, 1 H), 7.34 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.50 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 24.6 (CH₃), 35.2 (CH₃), 83.6 (C_{quat}), 114.1 (CH), 114.9 (CH), 121.4 (C_{quat}), 121.9 (C_{quat}), 122.8 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 132.5 (CH), 134.4 (CH), 144.6 (C_{quat}), 148.0 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 339 (100, [C₁₉H₂₂BNO₂S]⁺), 324 (37, [C₁₈H₁₉BNO₂S]⁺), 224 (32, [C₁₃H₁₀BNOS]⁺), 213 (34, [C₁₃H₁₀N³²S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2974 (w), 2887 (w), 2824 (vw), 2359 (w), 2336 (w), 1601 (w), 1576 (m), 1456 (m), 1443 (w), 1375 (w), 1350 (m), 1329 (m), 1315 (m), 1294 (m), 1260 (s), 1250 (m), 1233 (w), 1215 (w), 1196 (vw), 1163 (w), 1138 (m), 1111 (m), 1098 (m), 1049 (w), 1038 (w), 1003 (vw), 962 (w), 930 (vw), 903 (w), 856 (m), 820 (m), 752 (s), 741 (m), 725 (w), 708 (w), 689 (w), 669 (vs), 648 (vw).

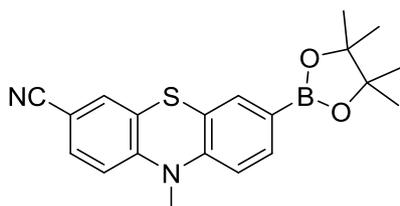
10-Hexyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin (3b) ^[149]C₂₄H₃₂BNO₂S

409.40 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (100:1), konnte das Produkt **3b** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Ausbeute: 77 % (7.40 mmol, 3.03 g).

R_f (*n*-Pentan:Ether 10:1): 0.46. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 0.81 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.17 - 1.42 (m, 6 H), 1.26 (s, 12 H), 1.59 - 1.72 (m, 2 H), 3.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 6.91 - 6.97 (m, 1 H), 6.97 - 7.04 (m, 2 H), 7.10 - 7.15 (m, 1 H), 7.15 - 7.23 (m, 1 H), 7.32 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1 H), 7.47 (dd, ⁴J = 1.4 Hz, ³J = 8.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 13.9 (CH₃), 22.1 (CH₂), 24.7 (CH₃), 25.8 (CH₂), 26.1 (CH₂), 30.8 (CH₂), 46.5 (CH₂), 83.6 (C_{quat}), 115.3 (CH), 116.1 (CH), 122.8 (CH), 122.9 (C_{quat}), 123.4 (C_{quat}), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 132.9 (CH), 134.2 (CH), 144.1 (C_{quat}), 147.5 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 409 (100, [M]⁺), 338 (81, [C₁₉H₂₁BNO₂S]⁺), 324 (76, [C₁₈H₁₉BNO₂S]⁺), 283 (32, [C₁₈H₂₁NS]⁺), 238 (25, [C₁₃H₉BNOS]⁺), 224 (54, [C₁₄H₁₁NS]⁺), 198 (45, [C₁₂H₇NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2976 (w), 2954 (w), 2927 (w), 2857 (w), 1599 (m), 1574 (m), 1464 (m), 1443 (m), 1350 (vs), 1315 (s), 1292 (m), 1263 (s), 1250 (s), 1215 (w), 1196 (w), 1165 (w), 1142 (vs), 1105 (s), 1039 (w), 1028 (w), 962 (m), 949 (w), 928 (w), 903 (w), 858 (m), 822 (m), 746 (s), 729 (w), 706 (w), 689 (w).

10-Methyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin-3-carbonitril (3c)


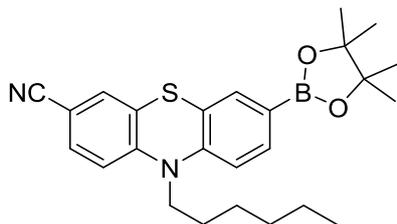
C₂₀H₂₁BN₂O₂S
364.27 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (7:3), konnte das Produkt **3c** in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

Ausbeute: 82 % (6.56 g, 18.0 mmol).

Smp.: 83-85 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.26. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.33 (s, 12 H), 3.41 (s, 3 H), 7.07 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 7.12 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.40 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.58 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.66 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.71 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 24.6 (CH₃), 35.6 (CH₃), 83.7 (C_{quat}), 104.7 (C_{quat}), 115.0 (CH), 115.2 (CH), 115.5 (C_{quat}), 118.6 (C_{quat}), 120.4 (C_{quat}), 123.1 (C_{quat}), 129.8 (CH), 132.4 (CH), 132.6 (CH), 134.8 (CH), 146.5 (C_{quat}), 148.6 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 364 (8, [M]⁺), 238 (100, [C₁₄H₁₀N₂S]⁺), 222 (90, [C₁₃H₇N₂S]⁺), 196 (10, [C₁₂H₆NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2976 (m), 2930 (w), 2889 (w), 2220 (s), 1603 (m), 1580 (s), 1545 (w), 1464 (s), 1398 (m), 1352 (vs), 1333 (vs), 1302 (s), 1260 (s), 1213 (w), 1200 (m), 1163 (m), 1142 (vs), 1132 (vs), 1109 (s), 1099 (s), 1057 (w), 1045 (w), 963 (m), 870 (m), 849 (s), 816 (s), 745 (s), 733 (m), 721 (w), 691 (m), 671 (s). **EA** für C₂₀H₂₁BN₂O₂S [364.3] ber.: C 65.95, H 5.81, N 7.69, S 8.80; gef.: C 65.93, H 5.72, N 7.84, S 9.00.

10-Hexyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin-3-carbonitril (3d)



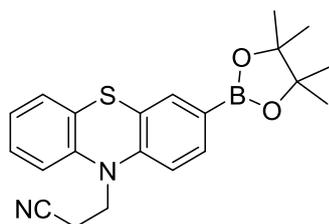
$C_{25}H_{31}BN_2O_2S$

434.41 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (100:1), konnte das Produkt **3d** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 53 % (2.35 g, 5.41 mmol).

Smp.: 129-131 °C. **R_f** (*n*-Hexan): 0.13. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.84 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.26 - 1.32 (m, 4 H), 1.31 (s, 12 H), 1.46 (m_c, 2 H), 1.79 (m_c, 2 H), 4.03 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 7.09 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H), 7.15 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.43 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.47 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.56 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.58 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 25.1 (CH₃), 26.9 (CH₂), 27.2 (CH₂), 32.0 (CH₂), 48.2 (CH₂), 84.6 (C_{quat}), 106.4 (C_{quat}), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 119.1 (C_{quat}), 123.3 (C_{quat}), 126.3 (C_{quat}), 130.9 (CH), 132.8 (CH), 134.2 (CH), 135.5 (CH), 147.2 (C_{quat}), 149.7 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 434 (100, [M]⁺), 363 (51, [C₂₀H₂₀BN₂O₂S]⁺), 349 (40, [C₁₉H₁₈BN₂O₂S]⁺), 249 (33, [C₁₂H₁₆BNO₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2226 (m), 1603 (m), 1580 (m), 1477 (s), 1468 (m), 1400 (m), 1350 (vs), 1317 (s), 1296 (s), 1265 (s), 1244 (s), 1202 (m), 1186 (m), 1165 (m), 1140 (s), 1107 (s), 1001 (w), 964 (m), 949 (w), 935 (w), 901 (w), 885 (m), 870 (m), 851 (s), 829 (m), 808 (s), 766 (w), 745 (m), 729 (m), 669 (s), 615 (w). **EA** für C₂₅H₃₁BN₂O₂S [434.4] ber.: C 69.12, H 7.19, N 6.45, S 7.38; gef.: C 69.15, H 6.89, N 6.23, S 7.57.

**3-(3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)propyl nitril
(3e)**


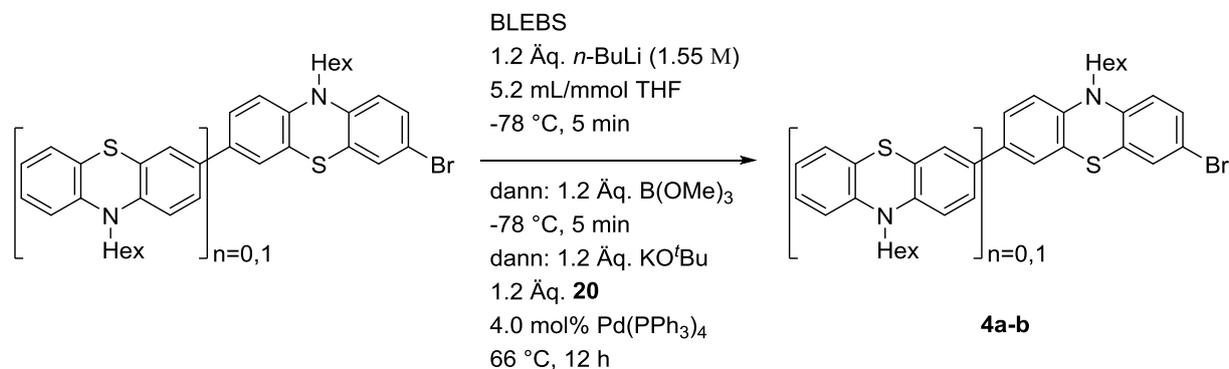
C₂₁H₂₃BN₂O₂S
378.30 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV3**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Dichlormethan (8:2), konnte das Produkt **3e** in Form eines farblosen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 59 % (2.70 g, 7.14 mmol).

Smp.: 144-146 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.37. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.27 (s, 12 H), 2.92 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 4.23 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 7.00 (d, ⁴J = 1.1 Hz, ³J = 7.5 Hz, 1 H), 7.06 - 7.11 (m, 2 H), 7.17 - 7.27 (m, 2 H), 7.38 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.50 (dd, ⁴J = 1.4 Hz, ³J = 8.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 15.9 (CH₂), 24.7 (CH₃), 42.3 (CH₂), 83.7 (C_{quat}), 115.5 (CH), 116.2 (CH), 118.7 (C_{quat}), 123.5 (CH), 123.7 (C_{quat}), 124.1 (C_{quat}), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 133.1 (CH), 134.3 (CH), 143.4 (C_{quat}), 146.7 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 378 (87, [M]⁺), 339 (23, [C₁₈H₂₀BN₂O₂S]⁺), 338 (100, [C₁₉H₂₁BNO₂S]⁺), 324 (42, [C₁₈H₁₉BNO₂S]⁺), 252 (33, [C₁₅H₁₁N₂S]⁺), 226 (3, [C₁₃H₁₀N₂S]⁺), 213 (8, [C₁₂H₉N₂O₂S]⁺), 198 (28, [C₁₂H₈NS]⁺), 152 (5, [C₈H₁₃BO₂]⁺), 39 (4, [C₃H₃]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3003 (w), 2978 (w), 2924 (w), 2249 (w), 1900 (vw), 1597 (m), 1574 (m), 1464 (m), 1440 (m), 1427 (w), 1381 (s), 1352 (vs), 1339 (s), 1315 (s), 1296 (m), 1258 (s), 1228 (m), 1211 (m), 1167 (m), 1138 (s), 1111 (s), 1099 (s), 1072 (w), 1068 (m), 1003 (w), 961 (m), 947 (w), 934 (w), 899 (w), 889 (vw), 858 (s), 829 (s), 754 (vs), 731 (m), 706 (m), 696 (m), 667 (s), 646 (w). **EA** für C₂₁H₂₃BN₂O₂S [378.3] ber.: C 66.68, H 6.13, N 7.41, S 8.47; gef.: C 66.41, H 6.04, N 7.11, S 8.34.

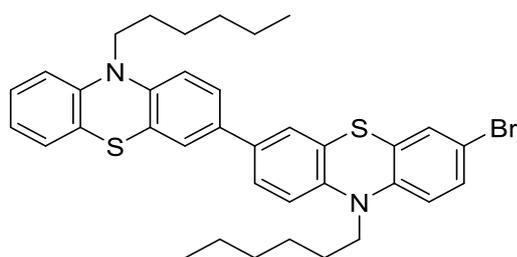
6.6 Allgemeine Vorschrift 4 zur Darstellung funktionalisierter Phenothiazine mittels der Ein-Topf Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Sequenz (BLEBS) (AV4) ^[14]



Unter Schutzgasatmosphäre wurde das Phenothiazinbromid (1.00 Äq.) vorgelegt und in Tetrahydrofuran gelöst (10.0 mL/mmol). Die entstandene Lösung wurde mittels eines Aceton-Trockeneis Bades auf -78 °C gekühlt. Es folgte die Zugabe einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.60 M, 1.10 Äq.) zur Reaktionslösung. Nach einer Reaktionszeit von fünf min wurde langsam und tropfenweise Trimethylborat (1.20 Äq.) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und es wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Daraufhin wurden zum Reaktionsansatz das zu kuppelnde Heteroaryliodid **20** (1.20 Äq.), Kalium-*tert*-butanolat (1.20 Äq.) sowie der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (4.00 mol%) hinzugefügt und die Lösung bei 66 °C 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung versetzt (10.0 mL/mmol) und mit Dichlormethan (3 x 10.0 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und durch das Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck an *Celite*[®] adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 16: Experimentelle Details zur Darstellung funktionalisierter Phenothiazinderivate mittels Ein-Topf Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Sequenz (BLEBS).

	Bromid	<i>n</i> -BuLi	B(OMe) ₃	Iodid	KO ^t Bu	Pd(PPh ₃) ₄	THF	Ausbeute
	19			20				4a
1.	13.3 g 36.8 mmol	44.1 mmol 28.4 mL	4.96 mL 44.1 mmol	21.5 g 44.1 mmol	4.94 g 44.1 mmol	1.70 g 1.47 mmol	360 mL	83 % 19.6 g
	4a			20				4b
2.	2.78 g 4.32 mmol	5.18 mmol 3.39 mL	590 µL 5.18 mmol	2.53 g 5.18 mmol	580 mg 5.18 mmol	200 mg 173 µmol	43.0 mL	77 % 3.07 g

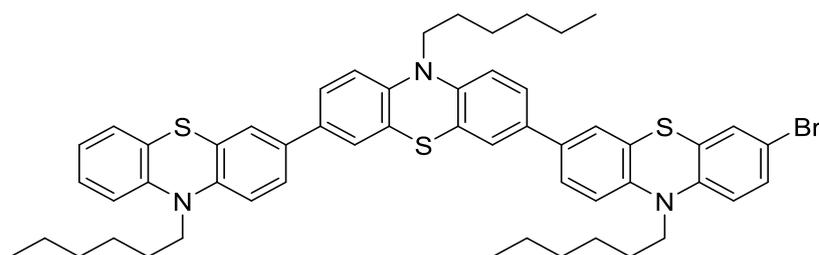
7-Brom-10,10'-dihexyl-10H,10'H-3,3'-biphenothiazin (4a) ^[14]C₃₆H₃₉BrN₂S₂

643.75 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (100:0 → 100:1), konnte das Produkt **4a** in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

Ausbeute: 83 % (19.6 g, 30.5 mmol).

Smp.: Erweichung ab 55 °C, Schmelze ab 64-66 °C. **R_f** (*n*-Hexan): 0.17. **¹H-NMR** (500 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 - 0.88 (m, 6 H), 1.26 - 1.34 (m, 8 H), 1.41 - 1.52 (m, 4 H), 1.74 - 1.85 (m, 4 H), 3.90 - 3.98 (m, 4 H), 6.91 - 6.96 (m, 2 H), 7.00 - 7.06 (m, 3 H), 7.14 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.17 - 7.21 (m, 1 H), 7.28 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.32 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.35 - 7.39 (m, 2 H), 7.40 - 7.47 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 114.7 (C_{quat}), 116.5 (CH), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 117.9 (CH), 123.2 (CH), 125.0 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.6 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.6 (C_{quat}), 135.2 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 644 (23, [M]⁺), 564 (16, [C₃₇H₃₉N₂S₂]⁺), 557 (9, [C₃₀H₂₆BrN₂S₂]⁺), 557 (9, [C₃₀H₂₆BrN₂S₂]⁺), 472 (10, [C₂₄H₁₃BrN₂S₂]⁺), 394 (10, [C₂₄H₁₃N₂S₂]⁺), 360 (6, [C₁₈H₁₉BrNS]⁺), 197 (9, [C₁₂H₇NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1719 (w), 1601 (w), 1576 (w), 1485 (m), 1449 (vs), 1414 (m), 1371 (m), 1329 (m), 1250 (s), 1236 (s), 1225 (m), 1192 (m), 1159 (m), 1134 (m), 1105 (m), 1063 (w), 1040 (w), 1024 (w), 962 (w), 928 (w), 908 (w), 872 (m), 804 (s), 745 (s), 727 (m), 704 (m), 694 (m), 681 (w), 611 (m).

7-Brom-10,10',10''-trihexyl-10H,10'H,10''H-3,3':7,3''-terphenothiazin (4b) ^[14]

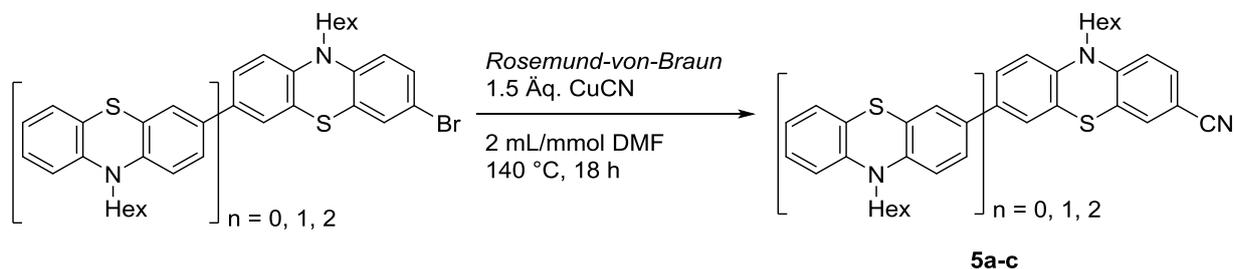
$C_{54}H_{58}BrN_3S_3$
925.16 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV4**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (100:0 → 100:1), konnte das Produkt **4b** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 77 % (3.07 g, 3.32 mmol).

Smp.: 50-54 °C. **R_f** (*n*-Hexan): 0.20. **¹H NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.82 - 0.88 (m, 9 H), 1.25 - 1.33 (m, 12 H), 1.41 - 1.50 (m, 6 H), 1.72 - 1.85 (m, 6 H), 3.88 - 3.96 (m, 6 H), 6.91 - 6.95 (m, 2 H), 6.99 - 7.04 (m, 5 H), 7.14 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.17 - 7.21 (m, 1 H), 7.27 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1 H), 7.31 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1 H), 7.35 - 7.38 (m, 4 H), 7.40 - 7.44 (m, 4 H). **¹³C NMR** (125 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.2 (CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 47.9 (CH₂), 114.7 (C_{quat}), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 116.7 (CH), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.7 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 144.7 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₅₄H₅₈BrN₃S₃]⁺ *m/z*: ber.: 925.160; gef.: 925.310. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (vw), 2953 (w), 2924 (w), 2853 (w), 2729 (vw), 2139 (vw), 1601 (w), 1574 (w), 1487 (w), 1452 (vs), 1414 (w), 1377 (m), 1362 (w), 1331 (m), 1277 (m), 1238 (s), 1225 (m), 1194 (m), 1159 (w), 1132 (m), 1105 (m), 1063 (w), 1040 (w), 966 (vw), 926 (vw), 908 (vw), 874 (w), 804 (s), 745 (s), 704 (w), 679 (w), 658 (w), 631 (w), 621 (w).

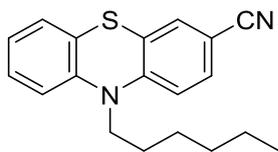
6.7 Allgemeine Vorschrift 5 zur Cyanierung von Phenothiazinbromiden nach Rosemund-von-Braun (AV5)



In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde das Phenothiazinderivat (1.00 Äq.) zusammen mit Kupfercyanid (1.50 Äq. pro C-Br-Bindung) vorgelegt und in *N,N*-Dimethylformamid (1.50 mL/mmol) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 140 °C 18 h lang gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zum Fällen des überschüssigen Kupfercyanids unter leicht basischen Bedingungen mit einer 20%igen-Eisensulfat-Lösung (10.0 mL/mmol) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und die verbliebene wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 10.0 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Rohprodukt unter vermindertem Druck an *Celite*[®] adsorbiert und das Produkt **5** säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 17: Experimentelle Details zur Cyanierung der terminal funktionalisierten Phenothiazinbromide **4a-b** und **19** mittels Kupfercyanid.

	Phenothiazinbromid	Kupfercyanid	DMF	Ausbeute
1.	19			5a
	1.48 g	548 mg	6.12 mL	88 %
	4.08 mmol	6.12 mmol		1.11 g
2.	4a			5b
	756 mg	158 mg	1.76 mL	72 %
	1.17 mmol	1.76 mmol		499 mg
3.	4b			5c
	925 mg	134 mg	1.50 mL	78 %
	1.00 mmol	1.50 mmol		590 mg

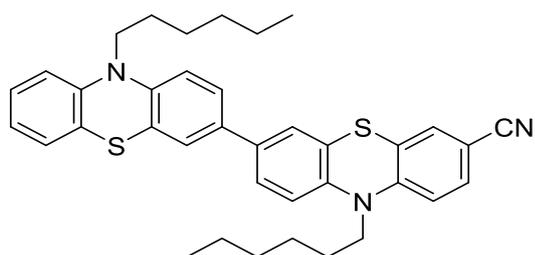
10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-carbonitril (5a) ^[132]

C₁₉H₂₀N₂S
308.44 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (100:0 → 100:1), konnte das Produkt **5a** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Ausbeute: 88 % (1.11 g, 3.60 mmol).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.55. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 0.81 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.16 - 1.29 (m, 4 H), 1.30 - 1.42 (m, 2 H), 1.65 (m_c, 2 H), 3.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 7.00 (m_c, 1 H), 7.07 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.11 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.15 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.23 (m_c, 1 H), 7.58 - 7.59 (m, 1 H), 7.61 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.0 (CH₂), 30.7 (CH₂), 46.8 (CH₂), 104.1 (C_{quat}), 115.9 (CH), 116.6 (CH), 118.7 (C_{quat}), 122.3 (C_{quat}), 123.6 (CH), 124.3 (C_{quat}), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 130.2 (CH), 132.2 (CH), 143.1 (C_{quat}), 148.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 308 (86, [M]⁺), 283 (3, [C₁₈H₂₁NS]⁺), 237 (100, [C₁₄H₉N₂S]⁺), 223 (84, [C₁₄H₉NS]⁺), 198 (5, [C₁₂H₈NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (vw), 2953 (w), 2926 (w), 2855 (w), 2587 (vw), 2220 (m), 1892 (vw), 1599 (m), 1574 (m), 1549 (vw), 1493 (m), 1456 (vs), 1443 (s), 1400 (m), 1362 (m), 1335 (m), 1283 (m), 1240 (s), 1227 (m), 1196 (m), 1134 (m), 1103 (m), 1042 (w), 1032 (w), 966 (w), 930 (w), 910 (w), 883 (w), 814 (m), 746 (s), 710 (w), 689 (w), 662 (w), 631 (w), 617 (w).

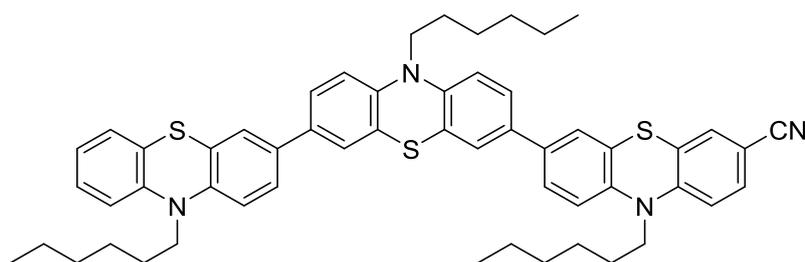
10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazin]-7-carbonitril (5b) ^[132]

C₃₇H₃₉N₃S₂
589.86 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (100:0 → 100:1), konnte das Produkt **5b** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 72 % (499 mg, 845 μmol).

Smp.: 89-91 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.37. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 (t, ³J = 6.8 Hz, 6 H), 1.24 - 1.33 (m, 8 H), 1.45 (m_c, 4 H), 1.79 (m_c, 4 H), 3.94 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 3.97 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.94 (m_c, 1 H), 7.02 (m_c, 2 H), 7.08 (m_c, 2 H), 7.14 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H), 7.19 (m_c, 1 H), 7.34 - 7.37 (m, 2 H), 7.40 - 7.46 (m, 3 H), 7.53 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 48.2 (CH₂), 105.9 (C_{quat}), 116.6 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.5 (CH), 119.2 (C_{quat}), 123.3 (CH), 124.5 (C_{quat}), 125.0 (C_{quat}), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (C_{quat}), 126.0 (C_{quat}), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.9 (CH), 132.8 (CH), 134.4 (C_{quat}), 136.1 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}), 149.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 589 (100, [M]⁺), 518 (15, [C₃₂H₂₈N₃S₂]⁺), 504 (15, [C₃₁H₂₆N₃S₂]⁺), 433 (13, [C₂₇H₁₇N₂S₂]⁺), 419 (73, [C₂₅H₁₃N₃S₂]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2926 (w), 2854 (w), 2220 (m), 1603 (w), 1582 (w), 1456 (vs), 1416 (m), 1402 (m), 1373 (m), 1360 (m), 1333 (m), 1279 (m), 1242 (s), 1227 (m), 1196 (m), 1138 (w), 1105 (m), 1063 (w), 1040 (w), 964 (w), 876 (w), 852 (w), 806 (s), 746 (s), 727 (m), 706 (w), 694 (w), 683 (w), 633 (w).

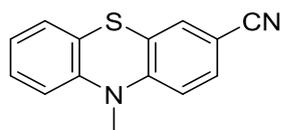
10,10',10''-Trihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3':7',3''-terphenothiazin]-7-carbonitril (5c) ^[132]C₅₅H₅₈N₄S₃

871.27 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV5**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten *n*-Hexan/Aceton (100:1 → 10:1), konnte das Produkt **5c** in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 78 % (590 mg, 780 μmol).

Smp.: 86-88 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.31. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.79 - 0.92 (m, 9 H), 1.23 - 1.38 (m, 12 H), 1.41 - 1.55 (m, 6 H), 1.73 - 1.88 (m, 6 H), 3.89 - 4.05 (m, 6 H), 6.93 (m_c, 1 H), 7.00 - 7.23 (m, 8 H), 7.36 - 7.40 (m, 4 H), 7.41 - 7.49 (m, 5 H), 7.54 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 14.3 (CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.3 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.7 (CH₂), 27.7 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.3 (CH₂), 48.0 (CH₂), 48.1 (CH₂), 48.3 (CH₂), 106.1 (C_{quat}), 116.7 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 117.6 (CH), 119.2 (C_{quat}), 123.3 (CH), 124.7 (C_{quat}), 125.3 (C_{quat}), 125.6 (CH), 125.6 (C_{quat}), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 125.7 (C_{quat}), 125.7 (CH), 126.1 (C_{quat}), 126.1 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 130.9 (CH), 132.8 (CH), 134.5 (C_{quat}), 135.0 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 136.3 (C_{quat}), 143.5 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}), 150.0 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₅₅H₅₈N₄S₃]⁺ m/z: ber.: 870.382; gef.: 870.407. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3821 (vw), 3802 (w), 3688 (w), 3595 (w), 3566 (vw), 3566 (vw), 3499 (vw), 2953 (w), 2926 (m), 2853 (w), 2560 (vw), 2444 (vw), 2363 (w), 2220 (w), 1603 (w), 1582 (w), 1452 (vs), 1414 (m), 1406 (m), 1375 (m), 1358 (m), 1333 (m), 1277 (m), 1240 (s), 1194 (m), 1140 (m), 1105 (m), 1063 (w), 1040 (w), 874 (m), 804 (s), 746 (s), 729 (m).

10-Methyl-10H-phenothiazin-3-carbonitril 5d ^[21]

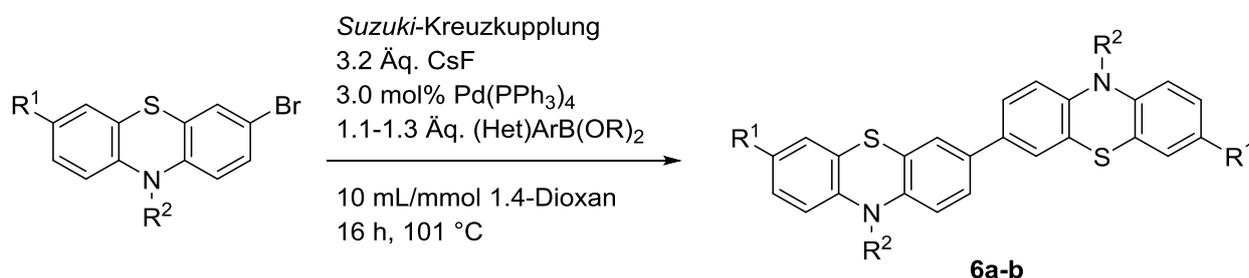
C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S
238.31 g/mol

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden fein gepulvertes und gemörsertes, wasserfreies Natriumcarbonat (11.1 g, 105 mmol.), Kaliumhexacyanoferrat (9.77 g, 26.5 mmol), das Heteroarylhalogenid **18** (1.0 Äq.), Palladium(II)acetat (240 mg, 1.06 mmol) sowie 1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen (1.18 g, 2.12 mmol) in trockenem *N*-Methyl-2-pyrrolidon (630 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch 18 h lang bei 140 °C gerührt. Nach erfolgter Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde mit gesättigter Natriumsulfitlösung gewaschen (630 mL) und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 630 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an *Celite*[®] adsorbiert und, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (10:1), säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Das Produkt **5d** konnte in Form eines gelben Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 63 % (15.8 g, 66.2 mmol).

Smp.: 120-122 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.35. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 3.36 (s, 3 H), 7.07 - 7.02 (m, 3 H), 7.18 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.66 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.62 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.26 (ddd, ³J = 8.4 Hz, 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 35.5 (CH₃), 104.3 (C_{quat}), 114.9 (CH), 115.5 (CH), 118.8 (C_{quat}), 120.9 (C_{quat}), 123.1 (C_{quat}), 123.7 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 129.8 (CH), 132.5 (CH), 143.8 (C_{quat}), 149.3 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 238 (100, [M]⁺), 224 (14, [C₁₄H₁₀NS]⁺), 223 (86, [C₁₃H₇N₂S]⁺), 197 (2, [C₁₂H₇NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3960 (vw), 3896 (vw), 3682 (vw), 3667 (vw), 3646 (vw), 3563 (vw), 3543 (vw), 3245 (vw), 3206 (vw), 3136 (vw), 2990 (m), 2980. (m), 2959 (m), 2884 (m), 2214 (m), 2110 (vw), 1570 (m), 1481 (m), 1456 (m), 1425 (m), 1393 (m), 1337 (m), 1310 (m), 1250 (m), 1240 (m), 1200 (m), 1188 (m), 1159 (m), 1140 (m), 1125 (w), 1065 (m), 1140 (m), 1125 (w), 1065 (m), 1040 (m), 1028 (m), 991 (m), 970 (m), 951 (w), 930 (m), 909 (w), 882 (m), 806 (vs), 747 (s), 737 (m), 723 (m), 712 (w), 683 (m), 662 (m). **EA** für C₁₄H₁₀N₂S [238.3] ber.: C 70.56, H 4.23, N 11.76, S 13.45; gef.: C 70.83, H 4.29, N 11.58, S 13.39.

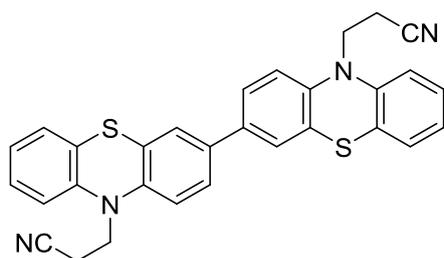
6.8 Allgemeine Vorschrift 6 zum Aufbau von Phenothiazindiaden mittels einer Suzuki-Kreuzkupplung (AV6) ^[126]



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden das Heteroarylbromid (1.00 Äq.), der Pinakolboronsäureester (1.10-1.30 Äq), die Base Cäsiumfluorid (3.20 Äq.) und der Katalysator Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (3.00 mol%) vorgelegt und unter Rühren in Dioxan (10.0 mL/mmol) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 101 °C 16 h lang zum Rückfluss erhitzt und es entstand eine gelbe Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz in Dichlormethan aufgenommen (10.0 mL/mmol) und mit destilliertem Wasser (2 x 10.0 mL/mmol) und mit gesättigter Kochsalzlösung (1 x 10.0 mL/mmol) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden wiederum mit Dichlormethan extrahiert (Verhältnis wässriger zur organischen Phase 1:1). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Rohprodukt unter vermindertem Druck an *Cellite*[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 18: Experimentelle Details der *Suzuki*-Kreuzkupplung zur Darstellung der Phenothiazindiaden **6a-b**.

	Boronsäure-pinakolester	Cäsium-fluorid	Pd(PPh₃)₄	Phenothiazin-bromid	Ausbeute
1.	3e			2b	6a
	4.86 g	5.34 g	380 mg	3.64 g	45 %
	14.3 mmol	35.2 mmol	328 µmol	11.0 mmol	2.49 g
2.	3d			1d	6b
	2.20 g	2.38 g	160 mg	1.79 g	98 %
	5.07 mmol	15.7 mmol	138 µmol	4.61 mmol	2.77 g

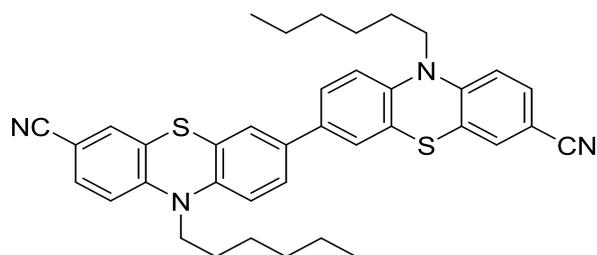
3,3'-(10*H*,10'*H*-[3,3'-Biphenothiazin]-10,10'-diyl)dipropylnitril (6a)C₃₀H₂₂N₄S₂

502.65 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV6**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (7:3), konnte das Produkt **6a** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 45 % (2.49 g, 4.95 mmol).

Smp.: 189-195 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.25. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 2.94 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H), 7.19 - 7.28 (m, 4 H), 7.46 - 7.53 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 16.0 (CH₂), 42.3 (CH₂), 115.9 (CH), 116.2 (CH), 118.8 (C_{quat}), 123.1 (CH), 123.9 (C_{quat}), 124.7 (CH), 124.9 (C_{quat}), 125.4 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 133.7 (C_{quat}), 142.9 (C_{quat}), 143.7 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 502 (10, [M]⁺), 448 (6, [C₂₇H₁₈N₃S₂]⁺), 394 (7, [C₂₄H₁₄N₂S₂]⁺), 263 (25, [C₁₆H₁₁N₂S]⁺), 303 (24, [C₁₉H₁₅N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3906 (w), 3840 (w), 3063 (vw), 3017 (vw), 2967 (vw), 2859 (vw), 2623 (vw), 2247 (w), 1601 (w), 1491 (w), 1460 (s), 1443 (m), 1429 (m), 1375 (m), 1358 (m), 1281 (m), 1240 (m), 1194 (m), 1179 (w), 1165 (w), 1136 (w), 1113 (m), 1067 (w), 1055 (w), 1038 (w), 1013 (w), 978 (w), 924 (w), 903 (w), 874 (m), 824 (w), 800 (s), 746 (vs), 721 (m), 706 (w), 679 (m), 629 (m). **EA** für C₃₀H₂₂N₄S₂ [502.7] ber.: C 71.68, H 4.41, N 11.15, S 12.76; gef.: C 71.42, H 4.28, N 11.00, S 12.73.

10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazin]-7,7'-dicarbonitril (6b) ^[132]C₃₈H₃₈N₄S₂

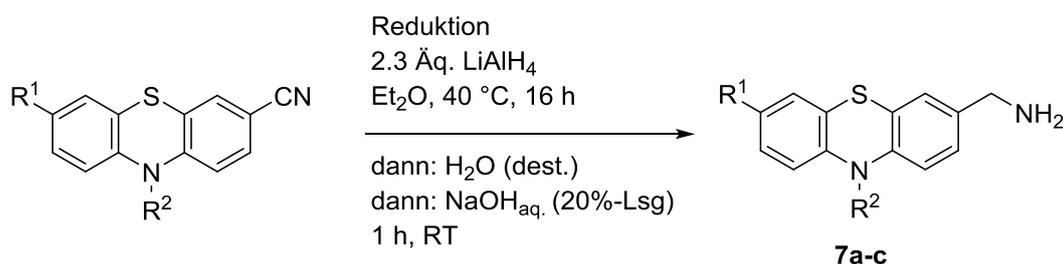
614.87 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV6**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton (5:1), konnte das Produkt **6b** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 98 % (2.77 g, 4.52 mmol).

Smp.: 195-197 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.20. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.85 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H), 1.22 - 1.37 (m, 8 H), 1.47 (m_c, 4 H), 1.81 (m_c, 4 H), 4.01 (t, ³J = 7.0 Hz, 4 H), 7.12 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.13 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.31 - 7.36 (m, 4 H), 7.40 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.56 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.3 (CH₂), 32.1 (CH₂), 48.2 (CH₂), 106.0 (C_{quat}), 116.7 (CH), 117.6 (CH), 119.2 (C_{quat}), 124.6 (C_{quat}), 125.8 (CH), 125.8 (C_{quat}), 126.6 (CH), 130.9 (CH), 132.8 (CH), 135.7 (C_{quat}), 143.7 (C_{quat}), 149.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 614 (78, [M]⁺), 543 (15, [C₃₃H₂₇N₄S₂]⁺), 529 (74, [C₃₂H₂₅N₄S₂]⁺), 444 (100, [C₃₂H₂₅N₄S₂]⁺), 307 (24, [C₁₉H₁₉N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (m), 2924 (m), 2901 (m), 2868 (m), 2855 (m), 2220 (m), 1603 (w), 1582 (m), 1456 (vs), 1416 (m), 1402 (m), 1377 (m), 1360 (m), 1335 (m), 1277 (m), 1242 (s), 1227 (m), 1196 (m), 1150 (m), 1140 (m), 1105 (m), 1074 (m), 1057 (m), 1028 (m), 943 (vw), 880 (m), 806 (s), 741 (m), 692 (w), 611 (vw).

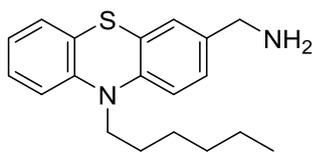
6.9 Allgemeine Vorschrift 7 zur Reduktion von aromatischen Nitrilen mittels Lithiumaluminiumhydrid (AV7) ^[132]



In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde Lithiumaluminiumhydrid (2.30 Äq. pro CN-Bindung) vorgelegt, in Diethylether suspendiert und auf 40 °C erwärmt. Daraufhin wurde eine Lösung des Phenothiazincarbonitrils (1.00 Äq.) in Diethylether langsam und tropfenweise zur Suspension hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Unter Eiskühlung wurde daraufhin die Lösung mit destilliertem Wasser (5.00 mL/mmol) und anschließend mit einer 20%-igen Natronlauge versetzt (5.00 mL/mmol). Das Reaktionsgemisch wurde eine h lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Ethylacetat (3 x 10.0 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde an *Celite*[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 17: Experimentelle Details zur Reduktion von aromatischen Nitrilen mittels Lithiumaluminiumhydrid.

	Phenothiazinnitril	Lithiumaluminiumhydrid	Diethylether	Ausbeute
1.	5a			7a
	3.07 g	11.1 g	315 mL	89 %
	10.5 mmol	105 mmol		2.92 g
2.	5b			7b
	100 mg	15 mg	3.80 mL	92 %
	160 µmol	370 µmol		0.870 g
3.	5c			7c
	565 mg	57 mg	15.4 mL	86 %
	648 µmol	1.49 mmol		487 mg

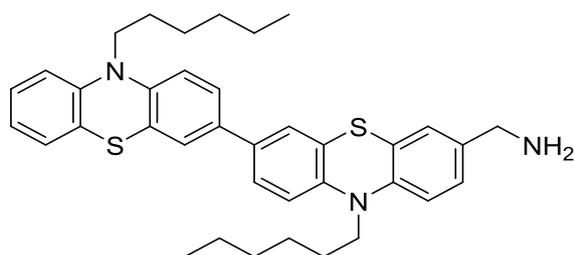
(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)methylamin (7a) ^[132]

$C_{19}H_{24}N_2S$
312.48 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton/Triethylamin (100:1:0 % → 10:1:1 %), konnte das Produkt **7a** in Form eines gelben Öls erhalten werden.

Ausbeute: 89 % (2.92 g, 8.30 mmol).

Smp.: 45-47 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 8:2:1 %): 0.30. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.85 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H), 1.26 - 1.32 (m, 4 H), 1.41 - 1.49 (m, 2 H), 1.78 (m, 2 H), 3.92 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.32 (s, 2 H), 6.91 (m, 1 H), 6.95 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 6.99 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 7.11 - 7.19 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.7 (CH₂), 54.6 (CH₂), 116.3 (CH), 116.4 (CH), 123.0 (CH), 125.2 (C_{quat}), 125.5 (C_{quat}), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 136.6 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 146.5 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 312 (100, [M]⁺), 296 (44, [C₁₉H₂₂NS]⁺), 281 (5, [C₁₈H₁₉NS]⁺), 267 (5, [C₁₇H₁₇NS]⁺), 241 (73, [C₁₄H₁₃N₂S]⁺), 227 (87, [C₁₃H₁₁N₂S]⁺), 212 (38, [C₁₃H₁₀NS]⁺), 198 (41, [C₁₂H₈NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (vw), 2953 (w), 2926 (m), 2855 (w), 2729 (vw), 2587 (vw), 1711 (vw), 1661 (w), 1651 (w), 1634 (vw), 1603 (w), 1578 (w), 1557 (vw), 1495 (m), 1460 (vs), 1443 (s), 1408 (m), 1364 (m), 1331 (m), 1287 (m), 1240 (s), 1227 (m), 1194 (m), 1132 (m), 1103 (m), 995 (w), 966 (w), 926 (w), 912 (w), 878 (w), 849 (w), 808 (m), 745 (s), 694 (w), 675 (w), 623 (w).

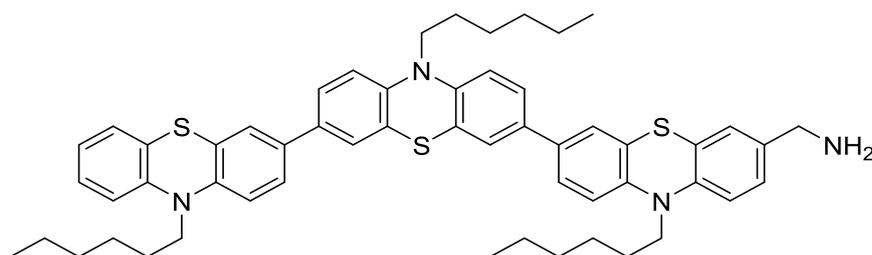
(10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazin]-7-yl)methylamin (7b) ^[132]

C₃₇H₄₃N₃S₂
593.89 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton/Triethylamin (100:1:0 % → 10:1:1 %), konnte das Produkt **7b** in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

Ausbeute: 92 % (0.0870 g, 0.150 mmol).

Smp.: 150-152 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 8:2:1 %): 0.29 **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 0.78 - 0.92 (m, 6 H), 1.25 - 1.35 (m, 8 H), 1.41 - 1.54 (m, 4 H), 1.81 (m_c, 4 H), 3.89 - 4.02 (m, 4 H), 4.33 (s, 2 H), 6.90 - 6.98 (m, 2 H), 7.00 - 7.08 (m, 3 H), 7.11 - 7.23 (m, 4 H), 7.35 - 7.40 (m, 2 H), 7.39 - 7.47 (m, 2 H). **¹³C NMR** (75 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 54.6 (CH₂), 116.2 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.9 (C_{quat}), 125.9 (C_{quat}), 126.0 (C_{quat}), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 134.7 (C_{quat}), 135.0 (C_{quat}), 136.7 (C_{quat}), 144.2 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 593 (58, [M]⁺), 522 (11, [C₃₂H₃₂N₃S₂]⁺), 508 (32, [C₃₁H₃₀N₃S₂]⁺), 437 (10, [C₂₆H₁₉N₃S₂]⁺), 423 (18, [C₂₅H₁₇N₃S₂]⁺), 362 (100, [C₂₃H₂₆N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (m), 2924 (m), 2853 (m), 1703 (w), 1682 (w), 1603 (w), 1574 (w), 1456 (vs), 1414 (m), 1366 (m), 1414 (m), 1366 (m), 1331 (m), 1240 (s), 1194 (m), 1161 (m), 1134 (m), 1103 (m), 1063 (m), 1040 (m), 1022 (m), 926 (w), 907 (w), 874 (m), 853 (m), 804 (s), 746 (s), 729 (m), 704 (m), 692 (m), 662 (m).

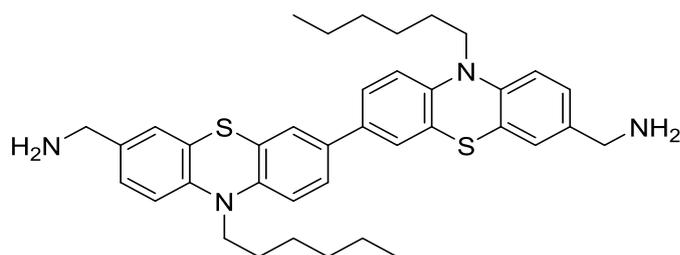
(10,10',10''-Trihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3':7',3''-terphenothiazin]-7-yl)methylamin (7c)C₅₅H₆₂N₄S₃

875.31 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV7**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Aceton/Triethylamin (100:1:0 % → 10:1:1 %), konnte das Produkt **7c** in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

Ausbeute: 86 % (0.487 g, 0.560 mmol).

Smp.: 86-89 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 8:2:1 %): 0.28. **¹H NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.83 - 0.88 (m, 9 H), 1.25 - 1.34 (m, 12 H), 1.46 (m_c, 6 H), 1.76 - 1.85 (m, 6 H), 3.90 - 3.99 (m, 6 H), 4.33 (s, 2 H), 6.91 - 6.96 (m, 2 H), 7.00 - 7.06 (m, 5 H), 7.13 - 7.16 (m, 2 H), 7.16 - 7.22 (m, 2 H), 7.35 - 7.39 (m, 4 H), 7.40 - 7.45 (m, 4 H). **¹³C NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 54.6 (CH₂), 116.2 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 123.3 (CH), 124.8 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.4 (C_{quat}), 132.6 (C_{quat}), 134.7 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 135.0 (C_{quat}), 135.7 (C_{quat}), 136.7 (C_{quat}), 144.2 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 875 (100, [M]⁺), 859 (40, [C₅₅H₆₀N₃S₃]⁺), 789 (53, [C₄₉H₄₉N₄S₃]⁺), 774 (22, [C₄₉H₄₇N₃S₃]⁺), 704 (29, [C₄₃H₃₆N₄S₃]⁺), 689 (12, [C₄₃H₃₄N₃S₃]⁺), 619 (30, [C₃₇H₂₃N₄S₃]⁺), 604 (26, [C₃₇H₂₁N₃S₃]⁺), 394 (24, [C₂₄H₁₃N₂S₂]⁺), 296 (27, [C₁₈H₂₀N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (w), 2926 (w), 2853 (w), 2363 (vw), 1603 (vw), 1578 (vw), 1456 (vs), 1414 (w), 1362 (m), 1331 (m), 1294 (w), 1273 (m), 1240 (s), 1190 (m), 1144 (w), 1105 (m), 1063 (vw), 1040 (vw), 872 (m), 804 (s), 745 (m), 727 (m), 691 (w), 683 (w), 669 (w), 617 (m). **EA** für C₅₅H₆₂N₄S₃ [875.3] ber.: C 75.45, H 7.14, N 6.40, S 10.99; gef.: C 75.61, H 7.08, N 6.10, S 10.74.

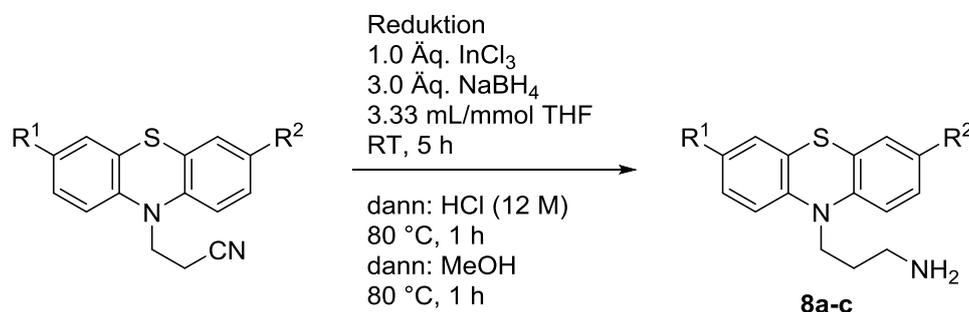
(10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazin]-7,7'-diyl)dimethylamin (7d) ^[132]C₃₈H₄₆N₄S₂

622.93 g/mol

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Inertbedingungen die Dicyanophenothiazindiade **6b** (770 mg, 1.25 mmol) zusammen mit Tetra-*n*-butylammoniumborhydrid (1.94 g, 7.52 mmol) vorgelegt und in Dichlormethan (45 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C 20 h lang zum Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde anschließend mit 10%-iger Salzsäure-Lösung (45 mL) versetzt und eine weitere h lang zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumhydroxid neutralisiert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3 x 45 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt an *Celite*[®] adsorbiert. Das Produkt **7d** wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton/Triethylamin (8:2:2 %) und konnte in Form eines gelbgrünen Pulvers werden.

Ausbeute: 87 % (677 mg, 1.09 mmol).

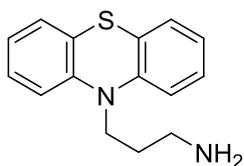
Smp.: 185-187 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 8:2:2%): 0.20. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 0.83 (t, ³J = 7.0 Hz, 6(m), ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.46 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2 **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 13.9 (CH₃), 22.1 (CH₂), 25.8 (CH₂), 26.2 (CH₂), 30.9 (CH₂), 43.2 (CH₂), 46.5 (CH₂), 115.5 (CH), 116.0 (CH), 123.1 (C_{quat}), 123.8 (C_{quat}), 124.3 (CH), 125.2 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (CH), 133.1 (C_{quat}), 133.6 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}), 143.7 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 622 (100, [M]⁺), 607 (13, [C₃₇H₄₄N₄S₂]⁺), 537 (63, [C₃₂H₃₃N₄S₂]⁺), 452 (44, [C₂₆H₂₀N₄S₂]⁺), 311 (14, [C₁₉H₂₃N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (m), 2930 (m), 2918 (m), 2868 (m), 2849 (m), 1607 (w), 1589 (w), 1454 (s), 1418 (m), 1373 (m), 1362 (w), 1335 (m), 1296 (vw), 1277 (w), 1244 (s), 1223 (m), 1198 (s), 1180 (s), 1136 (s), 1063 (w), 1026 (w), 968 (w), 876 (w), 799 (s), 737 (w), 719 (s), 605 (m).

6.10 Allgemeine Vorschrift 8 zur Reduktion von aliphatischen Aminen mittels Natriumborhydrid und Indiumtrichlorid (AV8) ^[130]

In einem ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden Indiumtrichlorid (1.00 Äq. pro CN-Bindung) sowie Natriumborhydrid (3.00 Äq pro CN-Bindung) in Tetrahydrofuran (3.33 mL/mmol) suspendiert und bei Raumtemperatur eine h lang gerührt. Nach der vorsichtigen und portionsweisen Zugabe des Phenothiazinnitrils (1.00 Äq) zur gräulichen Reaktionslösung wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur vier h lang gerührt. Durch die vorsichtige und tropfenweise Zugabe von Salzsäure (3.00 M, 3.33 mL/mmol) wurde die Reaktion abgebrochen, wobei es zu einer starken Gasentwicklung kam. Die Reaktionslösung wurde daraufhin bei 90 °C eine weitere h lang zum Rückfluss erhitzt, woraufhin die Zugabe von Methanol (1.67 mL/mmol) folgte. Das Reaktionsgemisch wurde bei 90 °C eine weitere h lang zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen, organischen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der ausgefallene Niederschlag durch Filtration von der verbliebenen wässrigen Phase abgetrennt. Das Rohprodukt wurde an *Celite*[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit anschließendem Suspendieren in Methanol. Das Produkt **8** wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 18: Experimentelle Details zur Reduktion von aliphatischen Nitrilen mittels Indiumtrichlorid und Natriumborhydrid.

	Phenothiazinnitril	Natriumborhydrid	Indiumtrichlorid	THF	Ausbeute
1.	2a				8a
	756 mg	340 mg	663 mg	10.0 mL	82 %
	3.00 mmol	9.00 mmol	3.00 mmol		630 mg
2.	2c				8b
	6.11 g	1.70 g	3.32 g	50.0 mL	91 %
	15.0 mmol	45.0 mmol	15.0 mmol		6.09 g
3.	6a				8c
	2.00 g	905 mg	1.72 g	26 mL	86 %
	4.00 mmol	24.0 mmol	8.00 mmol		1.75 g

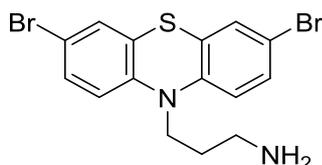
3-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)propan-1-amin (8a) ^[121]

C₁₅H₁₆N₂S
256.37 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton/Triethylamin (8:2:1%), wurde das Produkt **8a** in wenig Methanol suspendiert. Das Produkt **8a** wurde anschließend abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und konnte in Form eines leicht rosa gefärbten Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 82 % (630 mg, 2.46 mmol).

Smp.: 225-227 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 8:2:1%): 0.26. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.75 (m_c, 2 H), 2.64 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H), 3.91 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 6.93 (m_c, 2 H), 7.04 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.13 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 7.19 (m_c, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 30.1 (CH₂), 39.1 (CH₂), 44.4 (CH₂), 115.8 (CH), 122.4 (CH), 123.5 (C_{quat}), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 144.8 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 256 (95, [M]⁺), 239 (8, [C₁₅H₁₃NS]⁺), 212 (44, [C₁₃H₁₀NS]⁺), 199 (100, [C₁₂H₉NS]⁺), 180 (51, [C₉H₁₂N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3370 (vw), 3057 (vw), 3003 (vw), 2930 (vw), 2860 (vw), 1591 (w), 1570 (m), 1558 (w), 1485 (m), 1456 (vs), 1441 (s), 1368 (w), 1331 (m), 1302 (m), 1285 (m), 1248 (m), 233 (m), 1202 (w), 1161 (w), 1126 (m), 1105 (m), 1038 (m), 930 (w), 901 (w), 851 (w), 818 (w), 800 (w), 745 (vs), 729 (s), 696 (m), 671 (m), 650 (w), 625 (w), 604 (m).

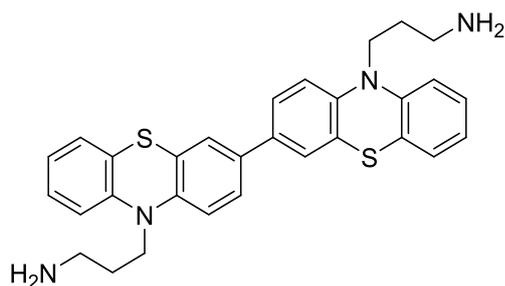
3-(3,7-Dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)propylamin (8b)

C₁₅H₁₄Br₂N₂S
414.16 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton/Triethylamin (7:2:1 %), konnte das Produkt **8b**, nach anschließender Suspendierung in wenig Methanol, in Form eines leicht beige gefärbten Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 91 % (6.09 g, 13.5 mmol).

Smp.: 139-141 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 1:1:1 %): 0.42. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.94 (m_c, 2 H), 2.92 - 2.78 (m, 2 H), 3.95 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H), 7.47 - 7.35 (m, 4 H), 7.93 (s, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 24.3 (CH₂), 36.5 (CH₂), 43.9 (CH₂), 114.4 (C_{quat}), 117.9 (CH), 125.9 (C_{quat}), 129.2 (CH), 130.4 (CH), 143.6 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 416 (36, [M⁸¹Br₂]⁺), 414 (70, [M⁸¹Br⁷⁹Br]⁺), 412 (34, [M⁷⁹Br₂]⁺), 398 (20, [C₁₅H₁₂⁸¹Br₂N³²S]⁺), 396 (39, [C₁₅H₁₂⁸¹Br⁷⁹Br N³²S]⁺), 394 (19, [C₁₅H₁₂⁷⁹Br₂N³²S]⁺), 372 (12, [C₁₃H₈⁸¹Br₂N³²S]⁺), 370 (24, [C₁₃H₈⁸¹Br⁷⁹BrN³²S]⁺), 368 (12, [C₁₃H₈⁷⁹Br₂N³²S]⁺), 358 (48, [C₁₂H₆⁸¹Br₂N³²S]⁺), 356 (85, [C₁₂H₆⁸¹Br⁷⁹BrN³²S]⁺), 354 (42, [C₁₂H₆⁷⁹Br₂N³²S]⁺), 291 (21, [C₁₃H₈⁸¹BrN³²S]⁺), 289 (20, [C₁₃H₈⁷⁹BrN³²S]⁺), 277 (29, [C₁₂H₆⁸¹BrN³²S]⁺), 196 (73, [C₁₂H₆N³²S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3092 (vw), 3057 (vw), 2934 (vw), 2872 (vw), 1585 (w), 1479 (m), 1456 (s), 1387 (w), 1327 (w), 1294 (w), 1252 (m), 1229 (m), 1150 (w), 1109 (w), 1082 (w), 1057 (w), 868 (w), 806 (m), 750 (m), 650 (w).

3,3'-(10*H*,10'*H*-[3,3'-Bisphenothiazin]-10,10'-diyl)bis(propylamin) 8c

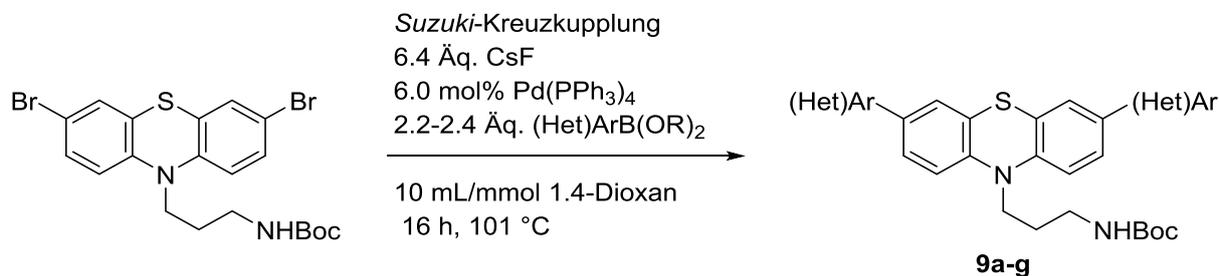
C₃₀H₃₀N₄S₂
510.72 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV8**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton/Triethylamin (7:3:2 %), konnte das Produkt **8c**, nach anschließender Suspendierung in wenig Methanol, in Form eines beige gefärbten Feststoffs erhalten werden.

Ausbeute: 86 % (1.75 g, 3.44 mmol).

Smp.: Erweichung ab 170 °C, Schmelze ab 184-186 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 8:2:2 %): 0.06. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.82 – 1.89 (m, 4 H). 2.71 - 2.79 (m, 4 H), 3.41 (s, 4 H), 3.95 (t, ³J = 6.9 Hz, 4 H), 6.88 - 6.99 (m, 4 H), 7.02 – 7.10 (m, 4 H), 7.13 – 7.22 (m, 4 H), 7.38 – 7.48 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 27.9 (CH₂), 38.6 (CH₂), 44.6 (CH₂), 116.3 (CH), 116.6 (CH), 122.9 (C_{quat}), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 125.6 (CH), 127.5 (C_{quat}), 127.6 (CH), 128.0 (C_{quat}), 128.1 (CH), 144.1 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 510 (32, [M]⁺), 453 (42, [C₂₇H₂₃N₃S₂]⁺), 480 (13, [C₂₉H₂₆N₃S₂]⁺), 422 (22, [C₂₆H₁₈N₂S₂]⁺), 395 (66, [C₂₄H₁₅N₂S₂]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2988 (w), 2970 (w), 2922 (w), 2901 (w), 2886 (w), 1661 (vw), 1601 (w), 1574 (w), 1487 (w), 1452 (vs), 1445 (s), 1414 (m), 1375 (m), 1331 (m), 1285 (m), 1233 (m), 1161 (w), 1132 (w), 1105 (m), 1074 (m), 1042 (m), 1028 (w), 872 (w), 808 (m), 746 (s), 706 (w).

6.11 Allgemeine Vorschrift 9 zur Einführung von (Hetero)Arylsubstituenten mittels *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion zur Darstellung von 3,7-disubstituierter Aminoalkylphenothiazine **9 (AV9)** ^[126]

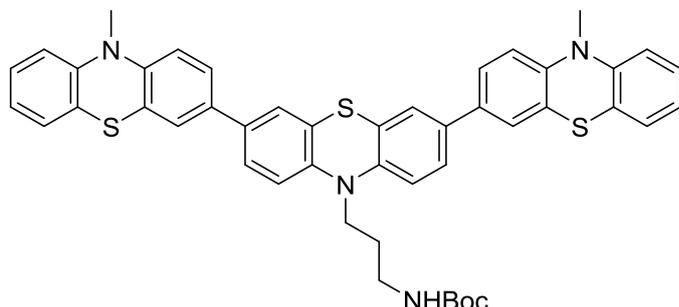


In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden das Phenothiazindibromid (1.00 Äq.), die Boronsäure oder der Boronsäureester (jeweils 1.10-1.20 Äq. pro C-Br-Bindung), Cäsiumfluorid (6.40 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (6.00 mol%) vorgelegt und unter Rühren in Dioxan (10.0 mL/mmol) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 101 °C 16 h lang zum Rückfluss erhitzt, wobei eine gelbe Lösung/Suspension entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Ansatz in Dichlormethan aufgenommen (10.0 mL/mmol) und mit destilliertem Wasser (2 x 10.0 mL/mmol) und mit gesättigter Kochsalzlösung (1 x 10.0 mL/mmol) gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden wiederum mit Dichlormethan extrahiert (Verhältnis wässriger zur organischen Phase 1:1). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Rohprodukt unter vermindertem Druck an *Celite*[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 19: Experimentelle Details der *Suzuki*-Kreuzkupplung zur Darstellung der 3,7-disubstituierten Aminoalkylphenothiazine **9a-g**.

	Boronsäure/ -pinakolester	Cäsiumfluorid	Pd(PPh₃)₄	Verbindung 18	Ausbeute
1.	3a 1.50 g] 4.40 mmol	1.94 g 12.8 mmol	139 mg 0.001 mmol	1.03 g 2.00 mmol	9a 71 % 1.11 g
2.	3b 1.81 g 4.40 mmol	1.94 g 12.8 mmol	139 mg 0.001 mmol	1.03 g 2.00 mmol	9b 85 % 1.56 g
3.	4-Methoxyphenyl- boronsäure 511 mg 3.36 mmol	1.36 g 8.97 mmol	84 mg 0.001 mmol	722 mg 1.40 mmol	9c 79 % 630 mg
4.	Phenyl- boronsäure 402 mg 3.30 mmol	1.45 g 9.60 mmol	104 mg 0.001 mmol	771 mg 1.50 mmol	9d 74 %, 560 mg
5.	4-Chlorphenyl- boronsäure 787 mg 3.30 mmol	1.46 g 9.60 mmol	104 mg 0.001 mmol	771 mg 1.50 mmol	9e 76 % 660 mg
6.	2-Thiophen- boronsäure- pinakolester 462 mg 2.20 mmol	973 mg 6.40 mmol	69 mg 0.001 mmol	514 mg 1.00 mmol	9f 69 % 510 mg
7.	4-Cyanophenyl- boronsäure 1.36 g 8.97 mmol	1.36 g 8.97 mmol	84 mg 0.001 mmol	722 mg 1.40 mmol	9g 67 % 0.530 mg

Tert-butyl(3-(10,10''-dimethyl-10*H*,10''*H*,10''*H*-[3,3':7',3''-terphenothiazin]-10'-yl)propyl)carbammat (9a)



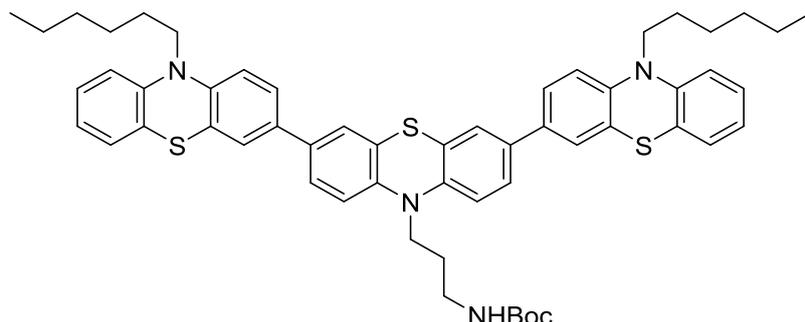
C₄₆H₄₂N₄O₂S₃
779.05 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (8:2), konnte das Produkt **9a** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 71 % (1.11 g, 1.42 mmol).

Smp.: 184-186 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton/Triethylamin 7:3:1 %): 0.22. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.36 (s, 9 H), 1.88 - 1.82 (m, 2 H), 3.13 - 3.01 (m, 2 H), 3.33 (s, 6 H), 3.91 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 6.92 (t, ³J = 5.7 Hz, 1 H), 7.00 - 6.94 (m, 6 H), 7.05 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H), 7.17 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.25 - 7.20 (m, 2 H), 7.44 - 7.41 (m, 4 H), 7.45 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2 H), 7.49 - 7.46 (m, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 26.7 (CH₂), 28.2 (CH₃), 35.1 (CH₃), 37.8 (CH₂), 44.4 (CH₂), 77.5 (C_{quat}), 114.6 (CH), 114.9 (CH), 115.9 (CH), 121.8 (C_{quat}), 122.5 (CH), 122.7 (C_{quat}), 123.7 (C_{quat}), 124.1 (CH), 124.4 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 133.2 (C_{quat}), 143.3 (C_{quat}), 144.3 (C_{quat}), 145.1 (C_{quat}), 155.6 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₄₆H₄₂N₄O₂S₃]⁺ m/z: ber.: 778.247; gef.: 778.274. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2978 (w), 2968 (w), 2922 (w), 2874 (w), 2357 (w), 2162 (w), 1711 (w), 1688 (m), 1603 (w), 1578 (w), 1510 (m), 1489 (m), 1456 (vs), 1391 (w), 1366 (m), 1335 (m), 1288 (w), 1248 (m), 1225 (w), 1200 (w), 1169 (m), 1144 (w), 1109 (m), 1063 (w), 1040 (w), 1009 (w), 918 (vw), 905 (vw), 860 (m), 802 (s), 783 (w), 743 (s), 723 (m), 708 (w), 689 (vw), 650 (vw), 613 (w). **EA** für C₄₆H₄₂N₄O₂S₃ [779.1] ber.: C 70.92, H 5.43, N 7.19, S 12.35; gef.: C 70.64, H 5.47, N 6.98, S 12.37.

Tert-butyl (3-(10,10''-dihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3':7',3''-terphenothiazin]-10'-yl)propyl)carbamate (9b)

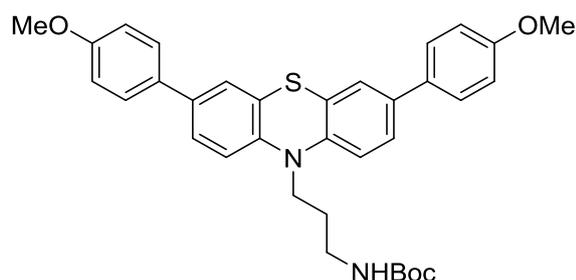


$C_{56}H_{62}N_4O_2S_3$
919.32 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (8:2), konnte das Produkt **9b** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 85 % (1.56 g, 1.70 mmol).

Smp.: 98-104 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.37. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.85 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.23 - 1.35 (m, 8 H), 1.38 (s, 9 H), 1.47 (m_c, 4 H), 1.81 (m_c, 4 H), 2.03 (m_c, 2 H), 3.26 (m_c, 2 H), 3.95 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H), 4.05 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.10 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 1 H), (6.90 - 6.98 (m, 2 H), 7.00 - 7.11 (m, 6 H), 7.13 - 7.23 (m, 4 H), 7.39 (m_c, 4 H), 7.77 (m_c, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.6 (CH₂), 28.2 (CH₂), 28.6 (CH₃), 32.2 (CH₂), 39.0 (CH₂), 45.7 (CH₂), 47.8 (CH₂), 78.5 (C_{quat}), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (C_{quat}), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 134.9 (C_{quat}), 135.1 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}), 156.8 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₅₆H₆₂N₄O₂S₃]⁺ m/z: ber.: 918.403; gef.: 918.431. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2957 (m), 2926 (m), 2901 (w), 2866 (w), 2859 (w), 1709 (m), 1601 (w), 1576 (w), 1499 (m), 1456 (vs), 1414 (w), 1377 (m), 1364 (m), 1331 (m), 1240 (s), 1163 (m), 1140 (m), 1105 (w), 1065 (w), 1042 (w), 1011 (vw), 874 (m), 854 (vw), 806 (s), 779 (w), 745 (s), 706 (vw), 623 (w), 606 (m). **EA** für C₅₆H₆₂N₄O₂S₃ [919.3] ber.: C 73.16, H 6.80, N 6.09, S 10.46; gef.: C 73.30, H 6.76, N 5.89, S 10.25.

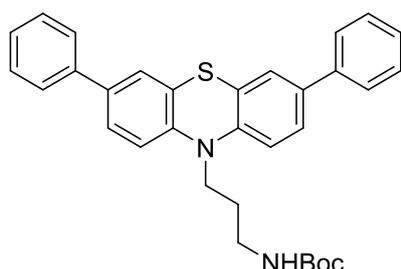
Tert-butyl (3-(3,7-bis(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)propyl)carbamat (9c)

C₃₄H₃₆N₂O₄S
568.73 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (8:2), konnte das Produkt **9c** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 79 % (630 mg, 1.11 mmol).

Smp.: 151-156 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.31. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.36 (s, 9 H), 1.86 (m_c, 2 H), 3.08 (m_c, 2 H), 3.77 (s, 6 H), 3.91 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 6.92 (t, ³J = 5.4 Hz, 1 H), 6.98 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H), 7.06 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H), 7.39 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.43 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.56 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 26.8 (CH₂), 28.3 (CH₃), 44.5 (CH₂), 55.2 (CH₃), 77.7 (C_{quat}), 114.4 (CH), 115.9 (CH), 123.8 (C_{quat}), 124.6 (CH), 125.3 (CH), 127.2 (CH), 131.4 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 143.2 (C_{quat}), 155.8 (C_{quat}), 158.7 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 568 (40, [M]⁺), 512 (42, [C₃₀H₂₇N₂O₄S]⁺), 424 (9, [C₂₇H₂₂NO₂S]⁺), 410 (100, [C₂₆H₂₀NO₂S]⁺), 414 (15, [C₂₇H₁₆N₃S]⁺), 400 (100, [C₂₆H₁₄N₃S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2970 (w), 2951 (w), 2930 (w), 2868 (vw), 2833 (w), 1697 (s), 1682 (m), 1607 (m), 1580 (w), 1518 (m), 1493 (m), 1460 (s), 1439 (m), 1430 (m), 1391 (m), 1364 (m), 1331 (m), 1281 (m), 1242 (vs), 1209 (m), 1179 (s), 1113 (m), 1086 (w), 1047 (m), 1024 (m), 1009 (m), 955 (w), 926 (w), 912 (w), 883 (w), 808 (s), 775 (m), 768 (m), 741 (w), 729 (w), 714 (w), 687 (w), 671 (m). **EA** für C₃₄H₃₀N₄O₂S [568.7] ber.: C: 71.80, H: 6.38, N: 4.93, S: 5.64, gef.: C: 71.69, H: 6.49, N: 4.68, S: 5.48.

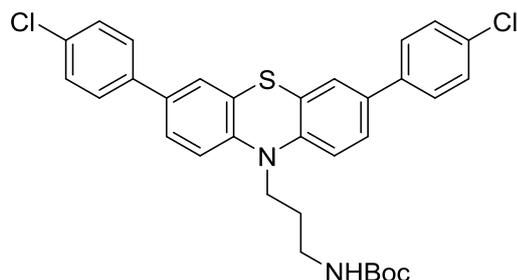
Tert-butyl (3-(3,7-diphenyl-10H-phenothiazin-10-yl)propyl)carbamate (9d)C₃₂H₃₂N₂O₂S

508.68 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (8:2), konnte das Produkt **9d** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 74 % (0.560 g, 1.11 mmol).

Smp.: 92-98 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.39. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.37 (s, 9 H), 1.88 (m_c, 2 H), 3.09 (m_c, 2 H), 3.95 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 6.94 (t, ³J = 5.3 Hz, 1 H), 7.11 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H), 7.29 - 7.36 (m, 2 H), 7.39 - 7.48 (m, 6 H), 7.50 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.60 - 7.66 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 26.7 (CH₂), 28.3 (CH₃), 37.8 (CH₂), 44.5 (CH₂), 77.5 (C_{quat}), 116.0 (CH), 123.7 (C_{quat}), 125.0 (CH), 125.8 (CH), 126.1 (CH), 127.1 (CH), 128.9 (CH), 134.5 (C_{quat}), 138.9 (C_{quat}), 143.7 (C_{quat}), 155.7 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 508 (36, [M]⁺), 452 (32, [C₂₈H₂₃N₂O₂S]), 408 (4, [C₂₇H₂₃N₂S]), 364 (12, [C₂₅H₁₈NS]), 350 (100, [C₂₄H₁₆NS]). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2968 (w), 2901 (w), 2887 (w), 2870 (w), 1738 (w), 1678 (s), 1599 (w), 1585 (w), 1526 (m), 1462 (s), 1393 (m), 1364 (m), 1329 (w), 1275 (s), 1248 (s), 1202 (w), 1165 (s), 1157 (s), 1111 (m), 1078 (m), 1055 (m), 1042 (w), 1023 (m), 1003 (m), 986 (w), 939 (vw), 876 (m), 868 (m), 853 (w), 820 (m), 812 (m), 762 (vs), 737 (m), 700 (s), 689 (m), 613 (m). **EA** für C₃₂H₃₂N₂O₂S [508.7] ber.: C 75.56, H 6.34, N 5.51, S 5.92; gef.: C 75.20, H 6.40, N 5.12, S 5.92.

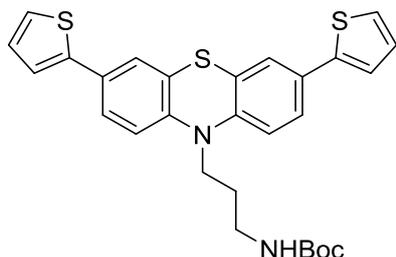
Tert-butyl (3-(3,7-bis(4-chlorophenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)propyl)carbamat (9e)

C₃₂H₃₀Cl₂N₂O₂S
577.56 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (8:2), konnte das Produkt **9e** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 76 % (660 mg, 1.14 mmol).

Smp.: 95-102 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.38. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 1.38 (s, 9 H), 3.27 (m_c, 2 H), 4.07 (t, ³J = 6.8 Hz, 2 H), 6.12 (t, ³J = 5.3 Hz, 1 H), 7.13 (m_c, 2 H), 7.42 - 7.47 (m, 6 H), 7.49 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H), 7.64 (d, ³J = 7.8 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 28.1 (CH₂), 28.6 (CH₃), 39.0 (CH₂), 45.8 (CH₂), 78.6 (C_{quat}), 116.9 (CH), 125.7 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.8 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 133.4 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 139.3 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 156.8 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 576 (40, [M]⁺), 520 (46, [C₂₈H₂₁Cl₂N₂O₂S]), 504 (6, [C₂₈H₂₁Cl₂N₂OS]), 476 (3, [C₂₇H₂₁Cl₂N₂S]), 432 (14, [C₂₅H₁₆Cl₂NS]), 419 (100, [C₂₄H₁₄Cl₂NS]). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3898 (vw), 3834 (vw), 3688 (vw), 3381 (vw), 3354 (vw), 3032 (vw), 2934 (vw), 2845 (vw), 2818 (vw), 2357 (vw), 1697 (m), 1684 (m), 1607 (w), 1585 (w), 1506 (m), 1460 (vs), 1418 (w), 1387 (m), 1364 (m), 1339 (w), 1271 (m), 1248 (s), 1200 (m), 1163 (s), 1092 (m), 1011 (m), 1003 (m), 959 (w), 910 (w), 885 (w), 876 (w), 808 (vs), 779 (m), 764 (m), 723 (w), 635 (w). **EA** für C₃₂H₃₀Cl₂N₂O₂S [577.6] ber.: C 66.55, H 5.24, N 4.85, S 5.55; gef.: C 66.83, H 5.51, N 4.56, S 5.54.

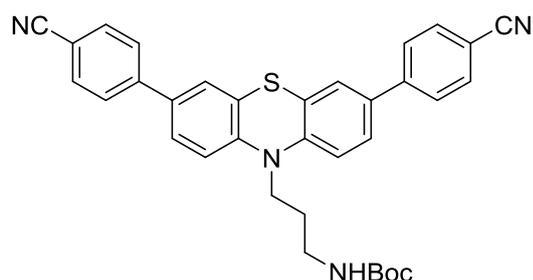
Tert-butyl (3-(3,7-di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)propyl)carbamat (9f)C₂₈H₂₈N₂O₂S₃

520.72 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (8:2), konnte das Produkt **9f** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 69 % (359 mg, 690 μmol).

Smp.: 138-141 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.34. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 1.36 (s, 9 H), 1.84 (m_c, 2 H), 3.07 (m_c, 2 H), 3.91 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.92, (t, ³J = 5.5 Hz, 1 H), 7.04 (d, ³J = 9.1 Hz, 2 H), 7.04 (dd, ³J = 9.1 Hz, 2 H), 7.46 - 7.42 (m, 6 H), 7.48 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 26.6 (CH₂), 28.3 (CH₃), 37.7 (CH₂), 44.5 (CH₂), 77.5 (C_{quat}), 116.1 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (C_{quat}), 123.7 (CH), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 128.5 (CH), 128.5 (C_{quat}), 142.2 (C_{quat}), 143.4 (C_{quat}), 155.6 (C_{quat}). **MS (EI)** m/z (%): 520 (32, [C₂₈H₂₈N₂O₂S₃]⁺), 464 (24, [C₂₄H₁₉N₂O₂S₃]⁺), 446 (6, [C₂₄H₁₉N₂OS₃]⁺), 420 (13, [C₂₃H₁₉N₂S₃]⁺), 376 (8, [C₂₁H₁₄NS₃]⁺), 362 (100, [C₂₀H₁₂NS₃]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2974 (w), 2926 (w), 2864 (w), 1701 (m), 1680 (m), 1472 (vs), 1429 (m), 1400 (m), 1391 (m), 1364 (m), 1348 (w), 1333 (w), 1292 (w), 1261 (s), 1238 (s), 1207 (m), 1163 (s), 1109 (m), 1080 (w), 1042 (w), 1020 (w), 1007 (vw), 988 (w), 951 (vw), 951 (vw), 874 (m), 851 (m), 810 (s), 793 (m), 783 (w), 750 (m), 691 (vs), 650 (vw). **EA** für C₂₈H₂₈N₂O₂S₃ [519.7] ber.: C 64.58, H 5.42, N 5.38, S 18.47; gef.: C 64.83, H 5.69, N 5.12, S 18.17.

Tert-butyl (3-(3,7-bis(4-cyanophenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)propyl)carbammat (9g)

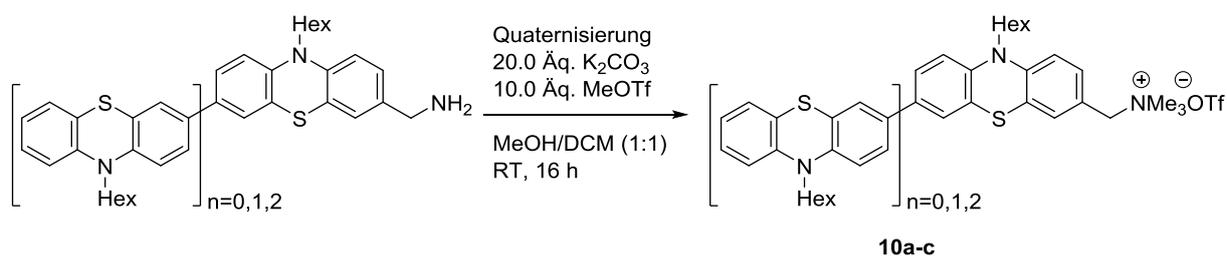
$C_{34}H_{30}N_4O_2S$
558.70 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV9**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (7:3), konnte das Produkt **9g** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 67 % (530 mg, 940 μ mol).

Smp.: 183-185 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.22. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 1.38 (s, 9 H), 2.07 (m, 2 H), 3.25 - 3.31 (m, 2 H), 4.11 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.13 (t, ³*J* = 5.3 Hz, 1 H), 7.19 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.55 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.60 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.82 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H), 7.86 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 28.1 (CH₂), 28.6 (CH₃), 38.9 (CH₂), 45.9 (CH₂), 78.6 (C_{quat}), 111.3 (C_{quat}), 117.1 (CH), 119.4 (C_{quat}), 125.7 (C_{quat}), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 133.5 (CH), 134.3 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}), 156.8 (C_{quat}). **MS (EI)** *m/z* (%): 558 (1, [M]⁺), 484 (50, [C₃₀H₂₂N₄OS]⁺), 414 (15, [C₂₇H₁₆N₃S]⁺), 400 (100, [C₂₆H₁₄N₃S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3393 (vw), 3364 (w), 2974 (w), 2932 (w), 2901 (vw), 2870 (vw), 2220 (s), 1676 (s), 1605 (m), 1585 (m), 1526 (m), 1518 (m), 1477 (vs), 1445 (w), 1418 (m), 1393 (s), 1364 (s), 1271 (s), 1244 (s), 1163 (s), 1125 (m), 1115 (m), 1038 (w), 1001 (m), 833 (s), 793 (vs), 648 (m). **EA** für C₃₄H₃₀N₄O₂S [558.7] ber.: C: 73.09, H: 5.41, N: 10.03, S: 5.74, gef.: C: 72.86, H: 5.50, N: 9.78, S: 5.71.

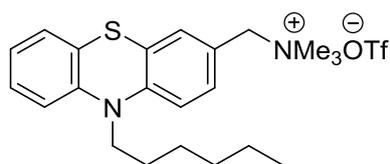
6.12 Allgemeine Vorschrift 10 zur Quaternisierung der terminal funktionalisierten Phenothiazinamine 7 (AV10)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Amin **7** zusammen mit Kaliumcarbonat (20.0 Äq.) in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol (10 mL/mmol, 1:1) vorgelegt und langsam und tropfenweise mit Methyltriflat (10.0 Äq.) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt, an neutralem Aluminiumoxid adsorbiert und anschließend säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid gereinigt.

Tabelle 20: Experimentelle Details zur Quaternisierung der terminal funktionalisierten Phenothiazinamine **7a-c** mittels Methyltriflat.

	Phenothiazinamin	Kaliumcarbonat	Methyltriflat	Ausbeute
1.	7a			10a
	700 mg	3.10 g	2.45 mL	93 %
	2.24 mmol	22.4 mmol	22.4 mmol	1.05 g
2.	7b			10b
	294 mg	1.37 g	542 µL	74 %
	496 µmol	9.92 mmol	4.96 mmol	288 mg
3.	7c			10c
	210 mg	663 mg	262 µL	54 %
	240 µmol	4.80 mmol	2.40 mmol	138 mg

1-(10-Hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N,N-trimethylammoniumtriflat (10a)

$$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$$

$$504.63 \text{ g/mol}$$

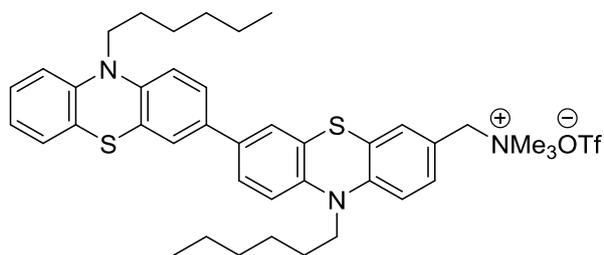
Die Synthese erfolgte analog zur **AV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **10a** in Form eines farblosen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 93 % (1.05 g, 2.08 mmol).

Smp.: Erweichung ab 128 °C, Schmelze ab 139-143 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 4:6): 0.27.

¹H-NMR (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.85 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.24 - 1.34 (m, 4 H), 1.46 (m_c, 2 H), 1.79 (m_c, 2 H), 3.29 (s, 9 H), 3.97 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 4.65 (s, 2 H), 6.98 (m_c, 1 H), 7.07 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.12 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.14 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.23 (m_c, 1 H), 7.41 (d, ³*J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.49 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 14.3 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 52.8 (CH₃), 52.8 (CH₃), 52.9 (CH₃), 69.2 (CH₂), 116.5 (CH), 117.0 (CH), 122.9 (C_{quat}), 123.9 (CH), 124.7 (C_{quat}), 125.9 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 132.1 (CH), 133.3 (CH), 145.3 (C_{quat}), 148.3 (C_{quat}). **MS (ESI)** für [C₂₂H₃₁N₂S]⁺ *m/z*: ber.: 355.2; gef.: 355.1. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2955 (w), 2930 (w), 2901 (vw), 2870 (vw), 2857 (vw), 1603 (vw), 1576 (w), 1491 (m), 1464 (s), 1443 (m), 1420 (w), 1383 (w), 1333 (w), 1283 (s), 1242 (vs), 1223 (s), 1200 (w), 1150 (s), 1103 (w), 1028 (vs), 999 (vw), 980 (w), 930 (w), 912 (w), 878 (m), 833 (m), 802 (vw), 748 (m), 733 (w), 706 (w), 635 (vs), 606 (w). **EA** für C₂₃H₃₁F₃N₂O₃S₂ [504.6] ber.: C: 54.74, H: 6.19, N: 5.55, S: 12.71; gef.: C: 54.92, H: 6.28, N: 5.38, S: 12.82.

1-(10,10'-Dihexyl-10H,10'H-[3,3'-biphenothiazin]-7-yl)-N,N,N-trimethylammoniumtriflat (10b)



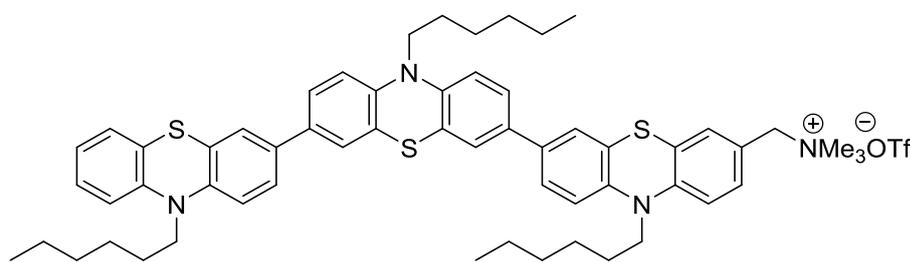
C₄₁H₅₀F₃N₃O₃S₃
786.04 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **10b** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 74 % (288 mg, 367 μmol).

Smp.: 106-112 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 3:7): 0.17. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-d₆): δ 0.82 (m, 6 H), 1.24 - 1.35 (m, 8 H), 1.44 - 1.52 (m, 4 H), 1.77 - 1.85 (m, 4 H), 3.32 (s, 9 H), 3.96 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.00 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.66 (s, 2 H), 6.95 (m_c, 1 H), 7.04 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.06 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.11 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 7.14 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H), 7.15 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.20 (m_c, 1 H), 7.38 (m_c, 2 H), 7.42 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.45 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.74 - 7.51 (m, 2 H). **¹³C NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 48.0 (CH₂), 53.0 (CH₃), 69.3 (CH₂), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.2 (CH), 122.8 (C_{quat}), 123.3 (CH), 125.0 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (C_{quat}), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 132.1 (CH), 133.3 (CH), 134.6 (C_{quat}), 135.6 (C_{quat}), 144.2 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}), 148.1 (C_{quat}). **MS (MALDI)** für [C₄₁H₅₀F₃N₃O₃S₃]⁺ m/z: ber.: 637.0; gef.: 637.3. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3815 (vw), 3711 (vw), 3647 (vw), 3044 (vw), 2949 (w), 2928 (vw), 2853 (vw), 2816 (vw), 1603 (vw), 1456 (vs), 1418 (w), 1339 (m), 1244 (s), 1223 (s), 1192 (w), 1153 (m), 1105 (w), 1030 (s), 974 (w), 930 (w), 910 (w), 870 (w), 808 (m), 748 (m), 729 (w), 692 (vw), 637 (vs). **EA** für C₄₁H₅₀F₃N₃O₃S₃ [786.0] ber.: C: 62.65, H: 6.41, N: 5.35, S: 12.24; gef.: C: 62.38, H: 6.30, N: 5.16, S: 12.23.

***N,N,N*-Trimethyl-1-(10,10',10''-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3':7',3''-terphenothiazin]-7-yl) ammoniumtriflat (10c)**



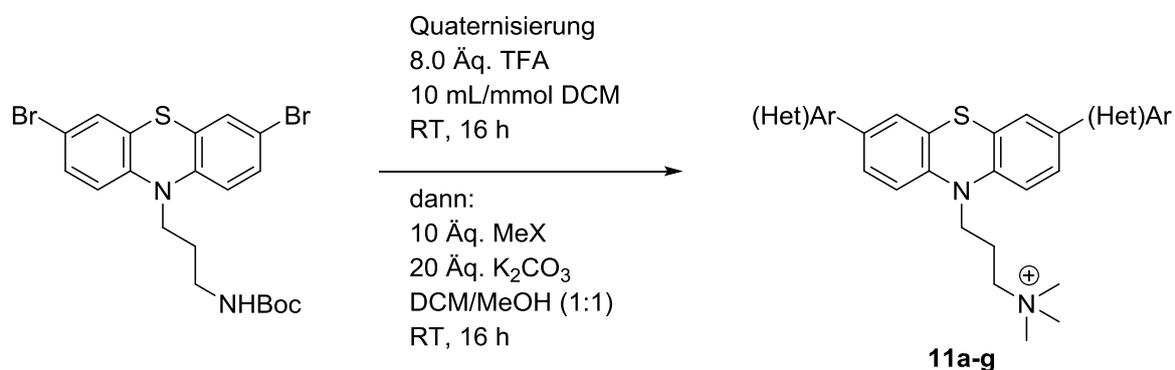
$C_{59}H_{69}F_3N_4O_3S_4$
1067.46 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV10**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **10c** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 54 % (138 mg, 130 μ mol).

Smp.: Erweichung ab 108 °C, Schmelze ab 118-125 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 2:8): 0.15. **1H -NMR** (300 MHz, Aceton- d_6): δ 0.78 – 0.93 (m, 9 H), 1.21 - 1.39 (m, 12 H), 1.39 - 1.57 (m, 8 H), 1.40 - 1.56 (m, 6 H), 1.40 - 1.56 (m, 6 H), 1.73 - 1.90 (m, 6 H), 3.44 (s, 9 H), 3.90 - 4.05 (m, 6 H), 4.89 (s, 2 H), 6.89 - 6.98 (m, 2 H), 7.00 - 7.12 (m, 6 H), 7.12 - 7.25 (m, 3 H), 7.35 - 7.51 (m, 8 H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, Aceton- d_6): δ 14.3 (CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 53.0 (CH₃), 69.2 (CH₂), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 116.9 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 121.3 (C_{quat}), 123.3 (CH), 123.4 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.4 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (C_{quat}), 134.7 (C_{quat}), 134.8 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₅₉H₆₉F₃N₄O₃S₄]⁺ m/z: ber.: 918.461; gef.: 918.614. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2951 (w), 2930 (w), 2918 (w), 2868 (w), 2849 (w), 1607 (vw), 1589 (vw), 1454 (vs), 1418 (m), 1373 (m), 1362 (m), 1335 (m), 1296 (w), 1244 (s), 1223 (m), 1198 (s), 1180 (s), 1136 (s), 1063 (vw), 1026 (vw), 968 (vw), 876 (w), 799 (s), 737 (w), 719 (s), 606 (w). **EA** für C₅₉H₆₉F₃N₄O₃S₄ [1067.5] ber.: C 66.39, H 6.52, N 5.25, S 12.01; gef.: C 66.44, H 6.49, N 4.92, S 11.65.

6.13 Allgemeine Vorschrift 11 zur Quaternisierung der zentral funktionalisierten Phenothiazinamine **9** (AV11)

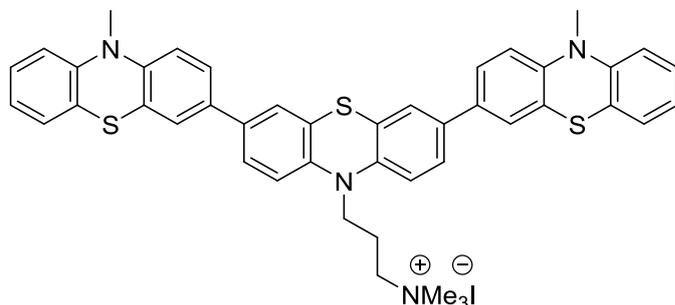


Unter Stickstoffatmosphäre wurde 3,7-disubstituiertes, Boc-geschütztes Phenothiazinalkylamin **9** in Dichlormethan (10.0 mL/mmol) vorgelegt und mit Trifluoressigsäure (8.00 Äq.) versetzt, wobei sich die Farbe sofort von gelb nach grün-braun änderte. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt, woraufhin die flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt wurden. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Methanol und Dichlormethan (10.0 mL/mmol, 1:1) aufgenommen, mit Kaliumcarbonat (20.0 Äq.) und anschließend langsam und tropfenweise mit Methyltriflat (10.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde erneut bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde an neutralem Aluminiumoxid adsorbiert und säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid gereinigt.

Tabelle 21: Experimentelle Details zur Quaternisierung der 3,7-disubstituierten, Boc-geschützten Aminoalkylphenothiazine **9a-g** durch Methyltriflat.

	Phenothiazin-amin	Trifluor-essigsäure	Kalium-carbonat	Methyltriflat	Ausbeute
1.	9a				11a
	781 mg	612 µL	2.76 g	623 µL	64 %
	1.00 mmol	8.00 mmol	20.0 mmol	10.0 mmol	543 mg
2.	9b				11b
	910 mg	903 µL	2.76 g	623 µL	84 %
	990 µmol	7.92 mmol	19.8 mmol	9.90 mmol	823 mg
3.	9c				11c
	329 mg	354 µL	1.60 g	634 µL	67 %
	579 µmol	4.63 mmol	11.6 mmol	5.79 mmol	256 mg
4.	9d				11d
	250 mg	302 µL	1.36 g	537 µL	81 %
	491 µmol	3.93 mmol	9.82 mmol	4.91 mmol	239 mg
5.	9e				11e
	250 mg	267 µL	1.19 g	473 µL	71 %
	432 µmol	3.46 mmol	8.64 mmol	4.32 mmol	205 mg
6.	9f				11f
	200 mg	237 µL	1.06 g	420 µL	59 %
	385 µmol	3.08 mmol	7.69 mmol	3.85 mmol	239 mg
7.	9g				11g
	200 mg	267 µL	1.36 g	493 µL	53 %
	436 µmol	3.49 mmol	8.72 mmol	4.36 mmol	150 mg
8.	8a				11h
	317 mg	-	3.42 g	1.35 mL	90 %
	1.23 mmol	-	24.6 mmol	12.3 mmol	332 mg

3-(10,10''-Dimethyl-10H,10'H,10''H-[3,3':7',3''-terphenothiazin]-10'-yl)-N,N,N-trimethylpropan-1-ammoniumiodid (11a)



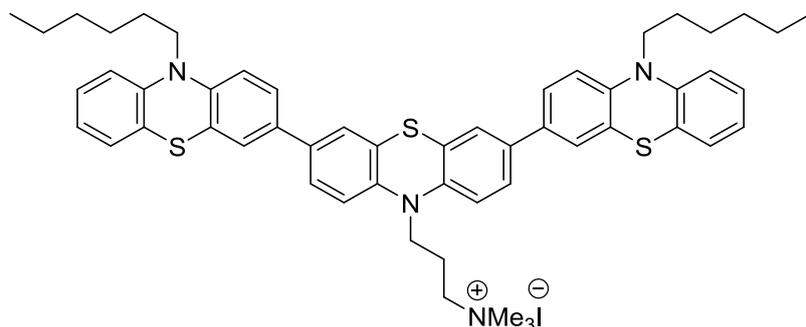
$C_{44}H_{41}N_4S_3$
848.925g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:5), konnte das Produkt **11a** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 64 % (540 mg, 640 μ mol).

Smp.: Zersetzung ab 295 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 100:4): 0.48. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 2.09 - 2.23 (m, 2 H), 3.04 (s, 9 H), 3.34 (s, 6 H), 3.39 - 3.52 (m, 2 H), 4.00 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.93 - 7.01 (m, 4 H), 7.06 - 7.25 (m, 4 H), 7.39 - 7.52 (m, 4 H), 7.85 - 7.87 (m, 4 H), 7.96 - 7.99 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 24.7 (CH₂), 43.8 (CH₂), 35.3 (CH₃), 36.9 (CH₂), 114.7 (CH₂), 115.0 (CH₂), 116.4 (CH₂), 121.8 (C_{quat.}), 122.7 (CH₂), 122.9 (C_{quat.}), 124.2 (CH₂), 124.4 (C_{quat.}), 124.6 (CH₂), 125.4 (CH₂), 125.5 (CH₂), 126.9 (CH₂), 128.0 (CH₂), 133.2 (C_{quat.}), 133.6 (C_{quat.}), 143.4 (C_{quat.}), 144.5 (C_{quat.}), 145.2 (C_{quat.}). **MS (EI)** m/z (%): 722 (100, [C₄₄H₄₁N₄³²S₃]⁺), 526 (17, [C₃₁H₃₂N₃O³²S₂]⁺), 510 (11, [C₃₁H₃₂N₃³²S₂]⁺), 377 (15, [C₁₈H₂₂⁷⁹BrN₂³²S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3428 (w), 3055 (w), 2961 (w), 2818 (vw), 1732 (vw), 1605 (w), 1574 (w), 1456 (vs), 1414 (w), 1373 (w), 1331 (m), 1258 (m), 1246 (m), 1198 (vw), 1159 (w), 1140 (m), 1107 (m), 1092 (m), 1063 (w), 1038 (m), 1020 (m), 962 (vw), 916 (vw), 872 (w), 804 (s), 745 (m), 725 (m), 706 (w), 679 (w), 664 (vw), 625 (w), 604 (m). **EA** für C₄₄H₄₁N₄S₃ [848.9] ber.: C 70.92, H 5.43, N 7.19, S 12.35; gef.: C 70.39, H 5.56, N 6.49, S 11.46.

3-(10,10''-Dihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3':7',3''-terphenothiazin]-10'-yl)-N,N,N-trimethylpropan-1-ammoniumiodid (11b)



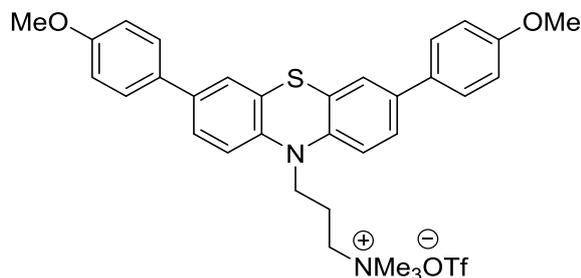
$C_{54}H_{61}IN_4S_3$
989.19 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:0 → 100:1), konnte das Produkt **11b** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 84 % (823 mg, 832 μ mol).

Smp.: Erweichung ab 127 °C, Schmelze ab 148-152 °C. **R_f** (Dichlormethan/Methanol 100:1): 0.17. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 0.82 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H), 1.21 - 1.29 (m, 8 H), 1.39 (m_c, 4 H), 1.69 (m_c, 4 H), 2.15 (m_c, 2 H), 3.04 (s, 9 H), 3.44 (m_c, 2 H), 3.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 4 H), 3.99 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 6.92 - 6.97 (m, 2 H), 7.00 - 7.06 (m, 4 H), 7.13 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.15 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H), 7.18 - 7.22 (m, 4 H), 7.42 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.46 - 7.51 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 14.3 (CH₃), 21.6 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 44.6 (CH₂), 47.8 (CH₂), 53.7 (CH₃), 53.8 (CH₃), 53.8 (CH₃), 64.8 (CH₂), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.3 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (C_{quat}), 126.0 (C_{quat}), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 134.7 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 144.3 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₅₄H₆₁N₄S₃]⁺ m/z: ber.: 861.405; gef.: 861.408. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3480 (vw), 2951 (w), 2924 (w), 2899 (w), 2866 (w), 2853 (w), 1601 (w), 1574 (w), 1454 (vs), 1416 (m), 1373 (m), 1331 (m), 1275 (w), 1238 (s), 1196 (m), 1134 (w), 1105 (m), 1078 (w), 1065 (w), 1040 (w), 1028 (w), 964 (w), 908 (w), 872 (w), 808 (m), 745 (s), 704 (w), 683 (w), 650 (w), 631 (w). **EA** für C₅₄H₆₁IN₄S₃ [989.2] ber.: C 73.16, H 6.80, N 6.09, S 10.46; gef.: C 73.23, H 6.83, N 5.91, S 10.41.

3-(3,7-Bis(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)-N,N,N-trimethylpropan-1-ammoniumtriflat (11c)



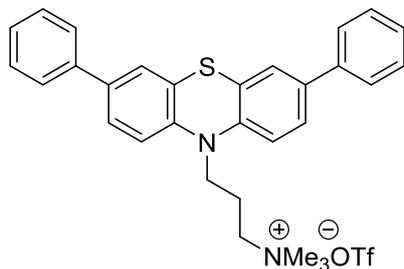
$C_{33}H_{35}F_3N_2O_5S_2$
660.77 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **11c** in Form eines leicht beigen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 67 % (260 mg, 390 μ mol).

Smp.: 200-205 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 4:6): 0.11: **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.50 (m_c, 2 H), 3.79 (m_c, 2 H), 3.34 (s, 9 H), 3.83 (s, 6 H), 4.21 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H), 7.00 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.17 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.44 - 7.51 (m, 4 H), 7.56 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Aceton-*d*₆): δ 21.9 (CH₂), 44.8 (CH₂), 53.9 (CH₃), 53.9 (CH₃), 54.0 (CH₃), 55.7 (CH₃), 65.5 (CH₂), 115.3 (CH), 115.5 (C_{quat}), 117.2 (CH), 126.0 (CH), 126.6 (CH), 128.3 (CH), 131.6 (C_{quat}), 132.9 (C_{quat}), 136.7 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 160.4 (C_{quat}). **MS (ESI)** für [C₃₂H₃₅N₂O₂S]⁺ *m/z*: ber.: 511.7; gef.: 511.5. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2930 (vw), 1609 (m), 1518 (w), 1491 (m), 1464 (s), 1443 (m), 1423 (w), 1393 (w), 1341 (w), 1238 (vs), 1225 (s), 1198 (m), 1177 (s), 1155 (s), 1111 (m), 1082 (m), 1045 (m), 1028 (vs), 964 (w), 937 (vw), 910 (m), 883 (w), 808 (s), 773 (w), 756 (m), 637 (vs). **EA** für C₃₃H₃₅F₃N₂O₅S₂ [660.8] ber.: C 59.99, H 5.34, N 4.24, S 9.70; gef.: C 60.24, H 5.39, N 4.05, S 9.47.

**3-(3,7-diphenyl-10H-phenothiazin-10-yl)-N,N,N-trimethylpropan-1-ammoniumtriflat
(11d)**



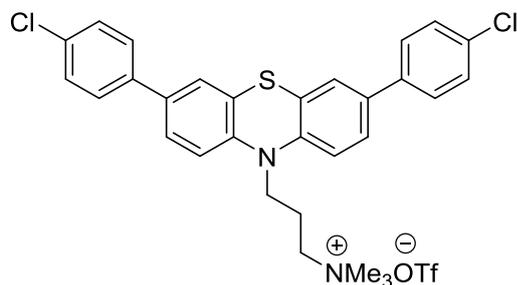
$C_{31}H_{31}F_3N_2O_3S_2$
600.72 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **11d** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 81 % (240 mg, 400 μ mol).

Smp.: Erweichung ab 110 °C, Schmelze ab 119-129 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 4:6): 0.13. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 2.18 (m_c, 2 H), 3.05 (s, 9 H), 3.46 (m_c, 2 H), 4.02 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H), 7.19 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.33 (m_c, 2 H), 7.44 (m_c, 4 H), 7.52 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.55 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.64 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 20.3 (CH₂), 43.7 (CH₂), 52.4 (CH₃), 52.4 (CH₃), 52.4 (CH₃), 63.2 (CH₂), 116.2 (CH), 124.1 (C_{quat}), 125.2 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 127.3 (CH), 129.0 (CH), 134.9 (C_{quat}), 138.8 (C_{quat}), 143.4 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₃₁H₃₁F₃N₂O₃S₂]⁺ m/z: ber.: 451.652; gef.: 451.325. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1599 (w), 1464 (s), 1393 (w), 1329 (w), 1252 (s), 1223 (m), 1196 (w), 1152 (m), 1109 (w), 1074 (w), 1028 (s), 966 (w), 935 (w), 914 (w), 883 (w), 826 (w), 760 (s), 737 (w), 696 (s), 637 (vs), 629 (m), 608 (m). **EA** für C₃₁H₃₁F₃N₂O₃S₂ [600.7] ber.: C 61.98, H 5.20, N 4.66, S 10.67; gef.: C 62.23, H 5.30, N 4.59, S 10.38.

3-(3,7-Bis(4-chlorophenyl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)-*N,N,N*-trimethylpropan-1-ammoniumtriflat (11e)

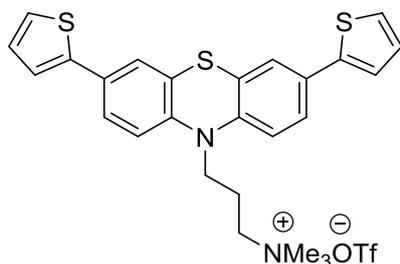


$C_{31}H_{29}Cl_2F_3N_2O_3S_2$
669.60 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **11e** in Form eines grünen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 71 % (210 mg, 310 μ mol).

Smp.: Erweichung ab 151 °C, Schmelze ab 181-192 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 4:6): 0.10. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 2.49 (m_c, 2 H), 3.34 (s, 9 H), 3.82 (m_c, 2 H), 4.22 (t, ³*J* = 6.9 Hz), 7.24 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.45 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4 H), 7.50 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.55 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.65 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 21.6 (CH₂), 44.7 (CH₂), 53.7 (CH₃), 53.7 (CH₃), 53.8 (CH₃), 65.0 (CH₂), 117.3 (CH), 126.1 (C_{quat}), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 128.8 (CH), 129.8 (CH), 133.5 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₃₀H₂₉Cl₂N₂S]⁺ *m/z*: ber.: 519.142; gef.: 519.148. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3952 (vw), 3603 (vw), 3524 (vw), 3028 (vw), 2857 (vw), 1460 (s), 1414 (w), 1383 (w), 1341 (w), 1317 (vw), 1254 (s), 1225 (m), 1198 (w), 1157 (s), 1105 (w), 1092 (s), 1055 (w), 1028 (s), 1011 (m), 962 (w), 939 (vw), 910 (w), 891 (w), 810 (m), 791 (m), 768 (w), 756 (w), 745 (w), 723 (w), 691 (w), 637 (vs), 610 (w). **EA** für C₃₁H₂₉Cl₂F₃N₂O₃S₂ [669.6] ber.: C 55.61, H 4.37, N 4.18, S 9.58; gef.: C 55.53, H 4.55, N 3.98, S 9.28.

3-(3,7-Di(thiophen-2-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)-N,N,N-trimethylpropan-1-ammoniumtriflat (11f)

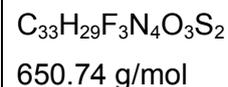
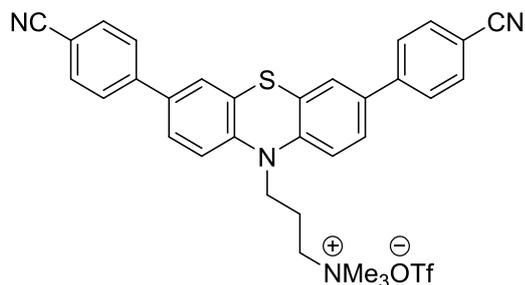
C₂₇H₂₇F₃N₂O₃S₄
612.76 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **11f** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 59 % (140 mg, 230 μmol).

Smp.: 128-130 °C. **R_f** (Methanol): 0.10. **¹H-NMR** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆): δ 2.50 (m_c, 2 H), 3.80 (m_c, 2 H), 4.21 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 7.04 (dd, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 7.11 (m_c, 2 H), 7.16 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H), 7.43 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2 H), 7.52 - 7.49 (m, 4 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, Methanol-d₄): δ 22.0 (CH₂), 45.0 (CH₂), 53.7 (CH₃), 65.8 (CH₂), 117.6 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 126.4 (CH), 127.5 (C_{quat}), 129.2 (CH), 131.5 (C_{quat}), 144.1 (C_{quat}), 145.1 (C_{quat}). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3034 (vw), 2963 (w), 1603 (vw), 1472 (s), 1427 (m), 1402 (m), 1346 (w), 1339 (w), 1258 (vs), 1223 (m), 1200 (w), 1153 (m), 1084 (s), 1045 (s), 1028 (vs), 1015 (s), 966 (w), 943 (vw), 910 (w), 872 (m), 851 (m), 799 (vs), 752 (m), 737 (w), 692 (s), 662 (vw), 637 (s), 610 (w). **ESI-HRMS** für [C₂₆H₂₇N₂S₃]⁺ ber.: 463.1336; gef.: 463.1336.

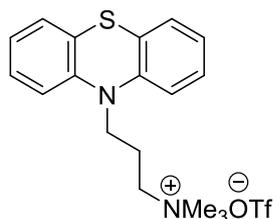
3-(3,7-Bis(4-cyanophenyl)-10H-phenothiazin-10-yl)-N,N,N-trimethylpropan-1-ammoniumtriflat (11g)



Die Synthese erfolgte analog zur **AV11**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **11g** in Form eines gelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 53 % (150 mg, 230 μmol).

Smp.: Erweichung ab 145 °C, Schmelze ab 168-172 °C. **R_f** (Aceton): 0.08. **¹H-NMR** (300 MHz, Aceton-d₆): δ 2.52 (m_c, 2 H), 3.35 (s, 9 H), 3.82 (m_c, 2 H), 4.26 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 7.29 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H), 7.61 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.66 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H), 7.85 (m_c, 8 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-d₆): δ 21.9 (CH₂), 44.9 (CH₂), 53.9 (CH₃), 54.0 (CH₃), 54.0 (CH₃), 65.3 (CH₂), 111.6 (C_{quat}), 117.5 (CH), 119.4 (C_{quat}), 126.4 (C_{quat}), 126.7 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 133.6 (CH), 133.8 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₃₂H₂₉N₄S]⁺ m/z: ber.: 501.211; gef.: 501.222. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2930 (w), 2855 (m), 2224 (w), 1730 (w), 1605 (m), 1585 (w), 1468 (s), 1420 (m), 1364 (m), 1344 (w), 1248 (s), 1225 (m), 1198 (m), 1155 (s), 1109 (s), 1055 (m), 1030 (s), 962 (m), 914 (m), 881 (m), 843 (m), 810 (s), 743 (m), 689 (m), 637 (vs). **EA** für C₃₃H₂₉F₃N₄O₃S₂ [650.7] ber.: C 60.91, H 4.49, N 8.61, S 9.85; gef.: C 60.25, H 4.84, N 8.17, S 8.56.

***N,N,N*-Trimethyl-3-(10*H*-phenothiazin-10-yl)propan-1-ammoniumtriflat (11h)**

$$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$$

$$448.52 \text{ g/mol}$$

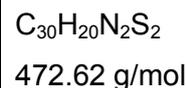
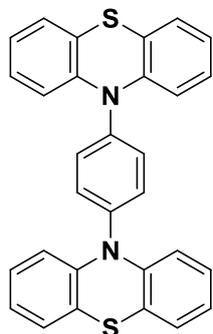
Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Aminopropyl-substituierte Phenothiazinderivat **8a** in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Dichlormethan (10.0 mL/mmol, 1:1) aufgenommen, mit Kaliumcarbonat (20.0 Äq.) und anschließend langsam und tropfenweise mit Methyltriflat (10.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde an neutralem Aluminiumoxid adsorbiert. Nach säulenchromatischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid, mit einem Laufmittelgradienten aus Dichlormethan/Methanol (100:1 → 100:2), konnte das Produkt **11h** in Form eines farblosen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 90 % (332 mg, 1.11 mmol).

Smp.: 168-170 °C. **R_f** (Methanol): 0.31. **¹H-NMR** (300 MHz, Methanol-d₄): δ 2.25 (m_c, 2 H), 3.01 (s, 9 H), 3.45 (m_c, 2 H), 4.11 (t, ³J = 6.3 Hz, 2 H), 6.99 (m_c, 2 H), 7.06 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 2 H), 7.19 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.25 (m_c, 2 H). **¹³C-NMR** (125 MHz, Methanol-d₄): δ 21.8 (CH₂), 44.7 (CH₂), 53.5 (CH₃), 65.7 (CH₂), 117.3 (CH), 124.3 (CH), 127.4 (C_{quat}), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 146.2 (C_{quat}). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3065 (vw), 3042 (vw), 2965 (vw), 2868 (vw), 1593 (w), 1570 (w), 1485 (m), 1479 (m), 1460 (s), 1445 (m), 1422 (w), 1400 (w), 1339 (w), 1254 (vs), 1221 (s), 1200 (w), 1157 (s), 1140 (s), 1128 (m), 1109 (w), 1028 (s), 961 (w), 939 (w), 918 (w), 908 (w), 764 (s), 754 (w), 729 (m), 637 (s). **MS (EI)** m/z (%): 448 (1, [M]⁺), 299 (10, [C₁₈H₂₃N₂S]⁺), 284 (41, [C₁₇H₂₀N₂S]⁺), 239 (100, [C₁₅H₁₄NS]⁺), 212 (18, [C₁₃H₁₀NS]⁺), 199 (50, [C₁₂H₈NS]⁺). **EA** für C₁₉H₂₃F₃N₂O₃S₂ [299.5] ber.: C 50.88, H 5.17, N 6.25, S 14.30; gef.: C 50.83, H 5.36, N 6.09, S 14.05.

6.14 Synthese von tetrahalogenierten Phenothiazindiaden

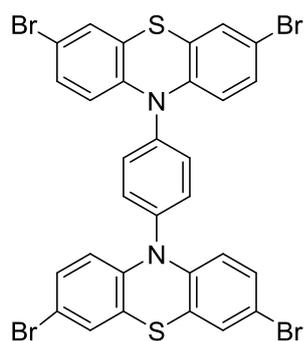
1,4-Di(10*H*-phenothiazin-10-yl)benzol (**22**)^[17]



In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurden 10*H*-Phenothiazin (3.99 g, 20.0 mmol), 1,4-Diiodbenzol (3.30 g, 10.0 mmol), Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) (350 mg, 6.00 mol%), Tri(*tert*-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat (290 mg, 10.0 mol%) sowie Natrium-*tert*-butanolat (2.21 g, 23.0 mmol) vorgelegt und in 1,4-Dioxan (80.0 mL) gelöst. Die entstandene schwarze Lösung wurde 10 min lang entgast und anschließend 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach erfolgter Reaktionskontrolle wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an *Celite*[®] adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgradienten aus *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 → 1:1) gereinigt. Das Produkt **22** konnte in Form eines hellbeigen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 94 % (4.44 g, 9.40 mmol).

Smp.: 258-260 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 9:1): 0.30. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 6.55 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 4 H), 6.97 (ddd, ³*J* = 7.5, 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 4 H), 7.09 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 4 H), 7.19 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 4 H), 7.53 (s, 4 H). **¹³C-NMR** (500 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 118.5 (CH), 122.3 (C_{quat}), 123.8 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 130.4 (CH), 140.3 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}). **MS (EI)** *m/z*: 472 (5, [M]⁺), 352 (93, C₂₃H₁₆N₂S]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (w), 3032 (vw), 1884 (vw), 1591 (m), 1556 (m), 1501 (s), 1483 (w), 1460 (vs), 1443 (s), 1406 (vw), 1369 (vw), 1304 (s), 1279 (w), 1254 (s), 1236 (s), 1184 (w), 1165 (vw), 1155 (vw), 1126 (m), 1084 (m), 1042 (s), 1017 (m), 961 (w), 930 (s), 840 (m), 739 (vs), 723 (s), 712 (s), 700 (vw), 664 (m), 627 (vs). **EA** für C₃₀H₂₀N₂S₂ [472.6] ber.: C 76.24, H 4.27, N 5.93, S 13.57; gef.: C 76.41, H 4.19, N 5.76, S 13.50.

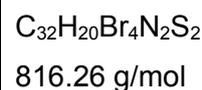
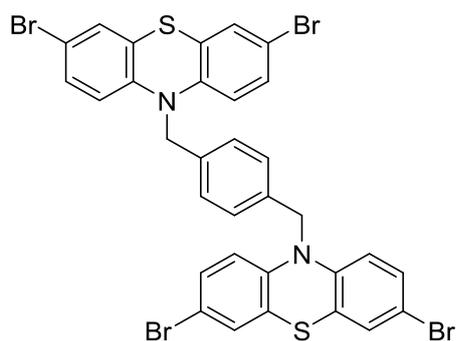
1,4-Bis(3,7-dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)benzol (23)

$C_{30}H_{16}Br_4N_2S_2$
788.21 g/mol

In einem sekurierten 250 mL-Zweihalskolben wurde Verbindung **21** (1.35 g, 2.86 mmol) vorgelegt und in Essigsäure (823 mL) gelöst. Innerhalb von einer h erfolgte die langsame und tropfenweise Zugabe von elementarem Brom (740 μ L, 14.3 mmol), gelöst in Essigsäure (114 mL). Die dunkelbraune Lösung wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit (720 mg, 5.71 mmol) in Wasser hinzugegeben und die Reaktionsmischung drei h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, drei Mal mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt **23** konnte in Form eines hellgelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 93 % (2.10 g, 2.66 mmol).

Smp.: 356-358 °C. **R_f** (*n*-Hexan/ Dichlormethan 9:1): 0.15. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 6.33 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.21 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4 H), 7.39 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4 H), 7.62 (s, 4 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 114.8 (C_{quat}), 119.0 (CH), 122.6 (C_{quat}), 128.8 (CH), 130.3 (CH), 131.6 (CH), 139.6 (C_{quat}), 142.2 (C_{quat}). **MS (EI)** *m/z*: 792 (15, [M⁸¹Br₄]⁺), 790 (47, [M⁸¹Br₃⁷⁹Br]⁺), 788 (68, [M⁸¹Br₂⁷⁹Br₂]⁺), 786 (44, [M⁸¹Br₃⁷⁹Br]⁺), 784 (6, [M⁷⁹Br₄]⁺), 711 (15, [C₃₀H₁₆⁸¹Br₃N₂S₂]⁺), 709 (22, [C₃₀H₁₆⁸¹Br₂⁷⁹BrN₂S₂]⁺), 707 (20, [C₃₀H₁₆⁸¹Br⁷⁹Br₂N₂S₂]⁺), 705 (6, [C₃₀H₁₆⁷⁹Br₃N₂S₂]⁺), 630 (9, [C₃₀H₁₆⁸¹Br₂N₂S₂]⁺), 628 (12, [C₃₀H₁₆⁸¹Br⁷⁹BrN₂S₂]⁺), 626 (5, [C₃₀H₁₆⁷⁹Br₂N₂S₂]⁺), 358 (32, [C₁₂H₆⁸¹Br₂NS]⁺), 356 (65, [C₁₂H₆⁸¹Br⁷⁹BrNS]⁺), 354 (39, [C₁₂H₆⁷⁹Br₂NS]⁺), 272 (43, [C₁₈H₁₀NS]⁺), 196 (100, [C₁₂H₆NS]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3917 (vw), 2959 (vw), 2857 (vw), 2332 (w), 2305 (vw), 1582 (m), 1504 (s), 1481 (m), 1452 (vs), 1406 (w), 1379 (m), 1346 (vw), 1308 (s), 1279 (w), 1265 (w), 1254 (m), 1242 (m), 1200 (vw), 1186 (vw), 1152 (vw), 1123 (vw), 1096 (m), 1078 (w), 1067 (vw), 1018 (w), 951 (vw), 920 (w), 866 (m), 856 (m), 839 (m), 820 (vw), 797 (vs), 754 (m), 735 (w), 716 (vw), 685 (w), 669 (w). **EA** für C₃₀H₁₆N₂S₂Br₄ [788.2] ber.: C 45.72, H 2.05, N 3.55, S 8.13; gef.: C 45.83, H 1.99, N 3.46, S 7.95.

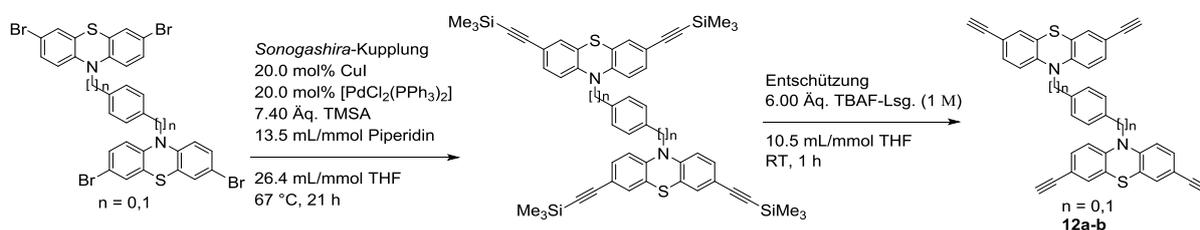
1,4-Bis((3,7-dibrom-10H-phenothiazin-10-yl)methyl)benzol (24) ^[150]

In einem *Schlenk*-Rohr wurde 3,7-Dibrom-10H-phenothiazin **1a** (3.57 g, 10.0 mmol) zusammen mit Kaliumhydroxid (700 mg, 12.5 mmol) vorgelegt und in *N,N*-Dimethylformamid (30.0 mL) gelöst. Die entstandene rote Lösung wurde zwei h lang bei 60 °C gerührt. Zu dem Reaktionsansatz wurde daraufhin eine Lösung von α,α' -Dibrom-*para*-Xylol (1.32 g, 5.00 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (20.0 mL,) hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 80 °C gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte jeweils das zweimalige Waschen des Rohproduktes in Wasser (20.0 mL/mmol) und Ethanol (10.0 mL/mmol). Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt in Form eines hellgelben Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 78 % (3.18 g, 3.90 mmol).

Smp.: 288-290 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.28. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 5.06 (s, 4 H), 6.67 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4 H), 7.21 (dd, ³*J* = 8.7 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4 H), 7.24 (s, 4 H), 7.34 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4 H). **¹³C-NMR** (500 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 50.7 (CH₂), 99.4 (C_{quat}), 114.1 (CH), 117.5 (C_{quat}), 124.5 (CH), 126.9 (CH), 128.6 (CH), 130.0 (C_{quat}), 143.2 (C_{quat}). **MS (EI)** *m/z*: 818 (1, [M⁸¹Br₃⁷⁹Br]⁺), 816 [M⁸¹Br₂⁷⁹Br₂]⁺, 814 (1, [M⁸¹Br⁷⁹Br₃]⁺), 360 (9, [C₁₂H₆⁸¹Br₂NS]⁺), 358 (100, [C₁₂H₆⁸¹Br⁷⁹BrNS]⁺), 356 (58, [C₁₂H₆⁷⁹Br₂NS]⁺), 278 (74, [C₁₂H₇⁸¹BrNS]⁺), 276 (82, [C₁₂H₇⁷⁹BrNS]⁺), 196 (88, [C₁₂H₆NS]⁺), 104 (32, [C₈H₈]⁺). **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2384 (vw), 2349 (vw), 2253 (vw), 1586 (w), 1485 (w), 1456 (vs), 1435 (w), 1387 (w), 1348 (m), 1296 (vw), 1258 (s), 1223 (m), 1157 (vw), 1121 (w), 1107 (m), 1082 (vw), 1045 (vw), 1007 (m), 982 (vw), 966 (vw), 930 (w), 825 (s), 795 (vs), 741 (s), 652 (m). **EA** für C₃₂H₂₀Br₄N₂S₂ [816.3] ber.: C 47.09, H 2.47, N 3.43, S 7.86; gef.: C 46.96, H 2.60, N 3.47, S 7.62.

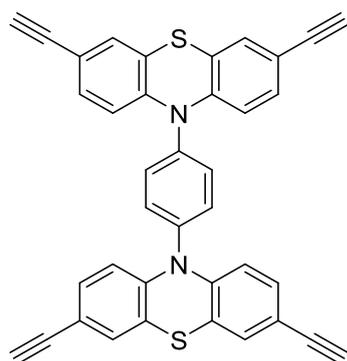
6.15 Allgemeine Vorschrift 12 zur Darstellung von terminalen Alkinen mittels der *Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion (AV12) ^[15]



Unter Schutzgasatmosphäre wurde die tetrahalogenierte Phenothiazindiade (1.00 Äq), Kupferiodid (20.0 mol%) sowie Palladium(II)bischlorobistriphenylphosphan (20.0 mol%) in Tetrahydrofuran (26.4 mL/mmol) gelöst und Piperidin (13.5 mL/mmol) wurde hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde durch das 10-minütige Einleiten von Stickstoff von Sauerstoff befreit. Es folgte die Zugabe von Trimethylsilylacetylen (7.40 Äq.) woraufhin das Reaktionsgemisch bei 67 °C 21 h lang zum Rückfluss erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die ausgefallenen Salze wurden durch Filtration abgetrennt und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule gereinigt. Das Produkt wurde anschließend in Tetrahydrofuran (10.5 mL/mmol) vorgelegt und mit einer 1 molaren Lösung von TBAF (gelöst in Tetrahydrofuran, 6.00 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur eine h lang gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt **12a-b** durch Suspension in Wasser gereinigt.

Tabelle 22: Experimentelle Details zur vierfachen Einführung der Alkinsubstituenten mittels vierfacher *Sonogashira*-Kreuzkupplung.

	Phenothiazin- derivat	Trimethyl- silylacetylen	Kupfer- iodid	Pd[(PPh ₃)Cl ₂]	Piperidin	THF	Ausbeute
1.	23						12a
	4.21 g	5.30 mL	202 mg	729 mg	72.0 mL	140 mL	53 %
	5.34 mmol	39.5 mmol	1.07 mmol	1.07 mmol			1.61 g
2.	24						12b
	2.86 g	9.20 mL	133 mg	491 mg	47.0 mL	92.0 mL	54 %
	3.50 mmol	25.9 mmol	700 µmol	700 µmol			1.13 g

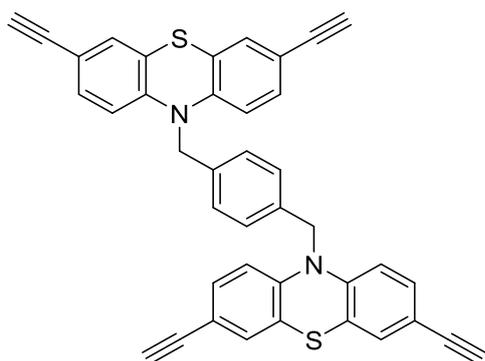
1,4-Bis(3,7-diethynyl-10H-phenothiazin-10-yl)benzol (12a)

$C_{38}H_{20}N_2S_2$
568.71 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV12**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Dichlormethan (9:1), konnte das Produkt **12a** in Form eines orangen Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 53 % (1.61 g, 2.83 mmol).

Smp.: Zersetzung ab 400 °C. **R_f** (*n*-Hexan/DCM 8:2): 0.45. **¹H-NMR** (600 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): δ 3.50 (s, 4 H), 6.33 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H), 7.04 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 4 H), 7.16 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 4 H), 7.71 (s, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): δ 81.0 (CH), 82.5 (C_{quat}), 116.4 (CH), 119.4 (C_{quat}), 125.3 (CH), 129.5 (CH), 131.3 (C_{quat}), 133.2 (CH), 139.6 (C_{quat}), 143.0 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₃₈H₂₀N₂S₂]⁺ m/z: ber.: 568.110; gef.: 568.120. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3287 (m), 2104 (m), 1599 (m), 1582 (m), 1503 (w), 1495 (w), 1468 (vw), 1387 (s), 1312 (vw), 1256 (vw), 1190 (w), 1152 (w), 1096 (w), 1077 (w), 1065 (vw), 1045 (vw), 1020 (m), 937 (m), 880 (s), 866 (w), 806 (vw), 779 (vw), 745 (w), 729 (w), 710 (w), 667 (s), 648 (vw). **EA** für C₃₈H₂₀N₂S₂ [568.7] ber.: C 80.25, H 3.54, N 4.93, S 11.27; gef.: C 80.01, H 3.60, N 4.71, S 10.99.

1,4-Bis((3,7-diethynyl-10H-phenothiazin-10-yl)methyl)benzol (12b)

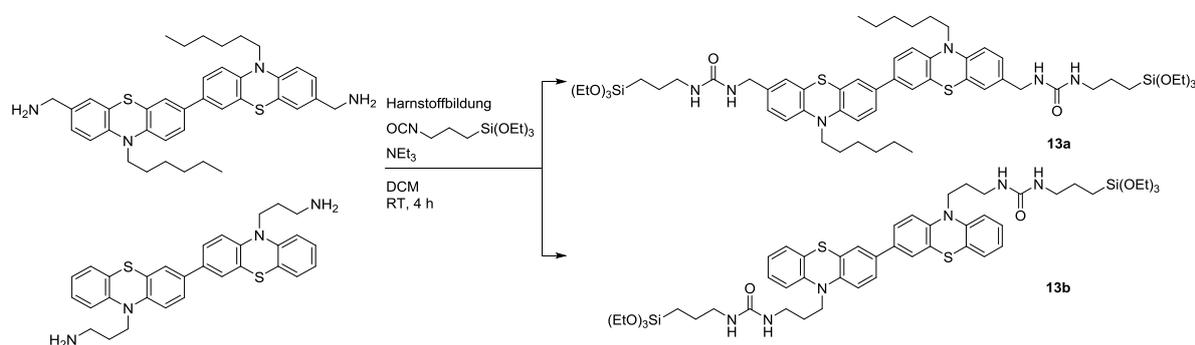
C₄₀H₂₄N₂S₂
596.77 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV12**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Dichlormethan (9:1), konnte das Produkt **12b** in Form eines orange gefärbten Pulvers erhalten werden.

Ausbeute: 54 % (1.13 g, 1.89 mmol).

Smp.: Zersetzung ab 400 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 8:2): 0.29. **¹H-NMR** (600 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ 3.47 (s, 4 H), 5.11 (s, 4 H), 6.66 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H), 7.08 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 4 H), 7.16 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 4 H), 7.27 (s, 4 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ 79.0 (CH), 83.5 (CH), 116.6 (CH), 118.1 (C_{quat}), 124.0 (C_{quat}), 128.1 (CH), 130.9 (CH), 132.2 (CH), 136.5 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₄₀H₂₄N₂S₂]⁺ m/z: ber.: 596.770; gef.: 597.160. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3298 (w), 3055 (vw), 2108 (vw), 1599 (w), 1464 (vs), 1456 (s), 1400 (m), 1354 (m), 1339 (w), 1300 (w), 1256 (m), 1223 (s), 1163 (w), 1123 (w), 1007 (w), 1065 (w), 1011 (w), 893 (m), 881 (m), 816 (s), 745 (w), 704 (w), 633 (s), 604 (m). **EA** für C₄₀H₂₄N₂S₂ [596.8] ber.: C 80.51, H 4.05, N 4.69, S 10.74; gef.: C 79.65, H 4.25, N 4.37, S 10.53.

6.16 Allgemeine Vorschrift 13 zur Darstellung von triethoxysilylterminierten harnstoffliierten Phenothiazindiaden (AV13) ^[121]

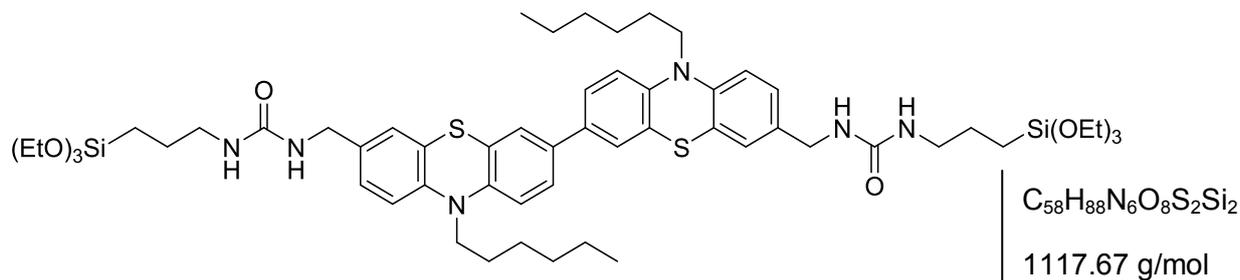


In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurde das Diamin (1.00 Äq.) vorgelegt und in Dichlormethan (10.0 mL/mmol) gelöst. Nach der Zugabe von Triethylamin (4.00 Äq.) wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt, bevor die langsame und tropfenweise Zugabe des 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanats (2.00 Äq.) erfolgte. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur vier h lang gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie. Bei vollständiger Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 23: Experimentelle Details zur Darstellung von triethoxysilylterminierten, harnstoffliierten Phenothiazindiaden.

	Diamin	Isocyanat	Triethylamin	Dichlormethan	Ausbeute
1.	7d				13a
	413 mg	328 µL	369 µL	6.60 mL	53 %
	660 µmol	1.33 mmol	2.66 mmol		391 mg
2.	8c				13b
	1.01 g	983 µL	1.11 mL	20.0 mL	50 %
	2.00 mmol	4.00 mmol	8.00 mmol		1.01 g

1,1'-((10,10'-Dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3'-biphenothiazin]-7,7'-diyl)bis(methylen))bis(3-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff) (13a)

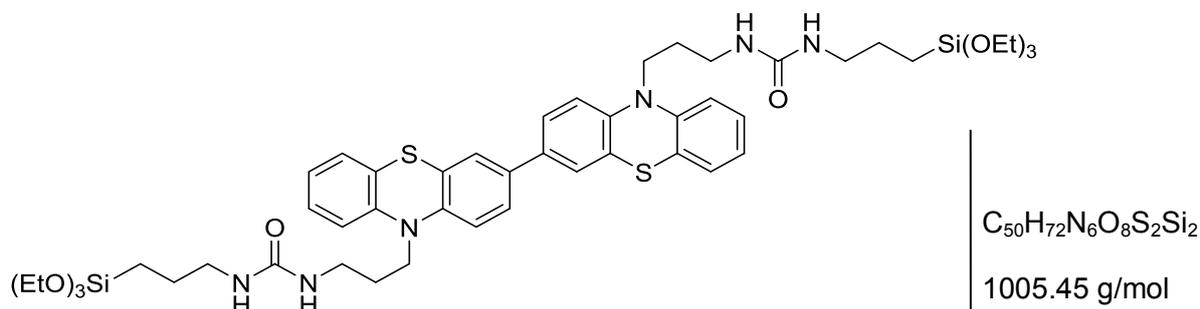


Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (7:3), konnte das Produkt **13a** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 53 % (391 mg, 350 μ mol).

Smp.: 99-105 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.21. **¹H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*₆): δ 0.59 (t, ³*J* = 8.4 Hz, 4 H), 0.86 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6 H), 1.17 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 18 H), 1.26 - 1.34 (m, 8 H), 1.46 (m_c, 4 H), 1.56 (m_c, 4 H), 1.79 (m_c, 4 H), 3.11 - 3.15 (m, 4 H), 3.80 (q, ³*J* = 7.0 Hz, 12 H), 3.93 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H), 4.22 (s, 4 H), 5.54 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H), 5.77 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H), 6.94 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.03 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.08 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.11 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.36 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.42 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (151 MHz, Aceton-*d*₆): δ 8.4 (CH₂), 14.3 (CH₃), 18.7 (CH₃), 23.3 (CH₂), 24.8 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 43.4 (CH₂), 43.5 (CH₂), 47.8 (CH₂), 58.8 (CH₂), 116.3 (CH), 116.6 (CH), 124.9 (C_{quat}), 125.4 (CH), 125.8 (C_{quat}), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 134.8 (C_{quat}), 136.4 (C_{quat}), 144.6 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 159.0 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₅₈H₈₈N₆O₈S₂Si₂]⁺ *m/z*: ber.: 1116.564; gef.: 1116.652. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3296 (vw), 2970 (w), 2926 (w), 2872 (vw), 1661 (w), 1634 (m), 1558 (m), 1516 (w), 1462 (s), 1412 (w), 1385 (w), 1333 (w), 1277 (w), 1242 (m), 1194 (w), 1165 (m), 1101 (s), 1074 (vs), 1015 (w), 953 (m), 876 (w), 781 (s), 764 (m), 745 (m), 689 (w). **EA** für C₅₀H₇₂N₆O₈S₂Si₂ [1117.7] ber.: C: 62.33, H: 7.94, N: 7.52, S: 5.74; gef.: C: 62.27, H: 7.65, N: 7.31, S: 5.70.

1,1'-(10*H*,10'*H*-[3,3'-Biphenothiazin]-10,10'-diylbis(propan-3,1-diyl))bis(3-(3-(triethoxysilyl)propyl)harnstoff) (13b)

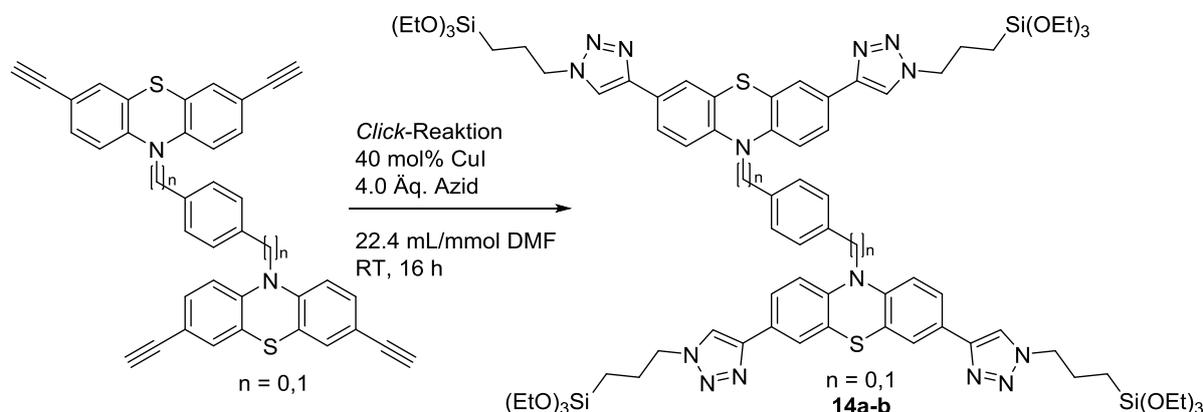


Die Synthese erfolgte analog zur **AV13**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (6:4), konnte das Produkt **13b** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 50 % (1.01 g, 1.00 mmol).

Smp.: Erweichung ab 134 °C, Schmelze ab 140-148 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 7:3): 0.10. **¹H-NMR** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 0.50 (t, ³*J* = 8.6 Hz, 4 H), 1.11 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 18 H), 1.40 (m_c, 4 H), 1.82 (m_c, 4 H), 2.94 (m_c, 4 H), 3.10 (m_c, 4 H), 3.71 (q, ³*J* = 7.0 Hz, 12 H), 3.87 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 4 H), 5.83 (t, ³*J* = 5.7 Hz, 2 H), 5.90 (t, ³*J* = 5.7 Hz, 2 H), 6.91 - 6.98 (m, 2 H), 6.98 - 7.07 (m, 4 H), 7.13 - 7.24 (m, 4 H), 7.40 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.44 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H). **¹³C-NMR** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-*d*₆): δ 7.2 (CH₂), 18.2 (CH₃), 23.6 (CH₂), 27.4 (CH₂), 37.1 (CH₂), 42.1 (CH₂), 44.4 (CH₂), 57.7 (CH₂), 115.6 (CH), 115.9 (CH), 122.5 (CH), 123.1 (C_{quat}), 124.1 (C_{quat}), 124.4 (CH), 125.2 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 133.2 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 158.1 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₅₀H₇₂N₆O₈S₂Si₂-H]⁺ m/z: ber.: 1005.440; gef.: 1006.470. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3296 (m), 3057 (w), 2972 (m), 2926 (m), 2870 (m), 1634 (s), 1568 (s), 1557 (s), 1516 (w), 1458 (w), 1456 (vs), 1445 (m), 1416 (w), 1387 (w), 1362 (w), 1333 (w), 1277 (w), 1246 (s), 1202 (m), 1165 (s), 1099 (vs), 1069 (vs), 1015 (w), 951 (s), 872 (w), 808 (m), 748 (vs), 704 (m), 675 (m). **EA** für C₅₀H₇₂N₆O₈S₂Si₂ [1005.5] ber.: C: 59.73, H: 7.22, N: 8.36, S: 6.38; gef.: C: 59.43, H: 7.33, N: 8.19.

6.17 Allgemeine Vorschrift 14 zur Darstellung von triethoxysilylsubstituierten Triazolinkern mittels Cu(I)-katalysierter Click-Reaktion (AV14) ^[21]

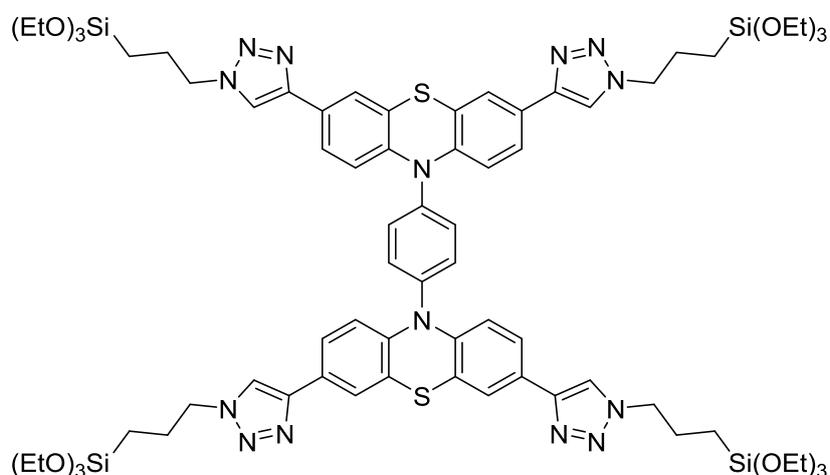


In einem trockenen *Schlenk*-Rohr wurde die tetraalkynyl-substituierte Phenothiazindiade **13** (1.00 Äq.) zusammen mit Kupfer(I)iodid (10.0 mol% pro Alkineinheit) vorgelegt und in trockenem *N,N*-Dimethylformamid (22.4 mL/mmol) gelöst. Nach der Zugabe von (3-Azidopropyl)triethoxysilan **15** (1.00 Äq. pro Alkineinheit) wurde die trübe Reaktionslösung bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Das Lösungsmittel der dunkelroten Reaktionsmischung wurde daraufhin unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt abschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 24: Experimentelle Details zur Darstellung von triethoxysilylsubstituierten Triazolinkern **14a-b** mittels Cu(I)-katalysierter Click-Reaktion.

	Alkin	Azid	Kupferiodid	Dimethylformamid	Ausbeute
1.	12a				14a
	260 mg	588 mg	453 mg	27.0 mL	33 %
	457 μ mol	2.38 mmol	2.38 mmol		235 mg
2.	12b				14b
	148 mg	319 mg	246 mg	15.0 mL	35 %
	248 μ mol	1.29 mmol	1.29 mmol		138 mg

1,4-Bis(3,7-bis(1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)benzol (14a)



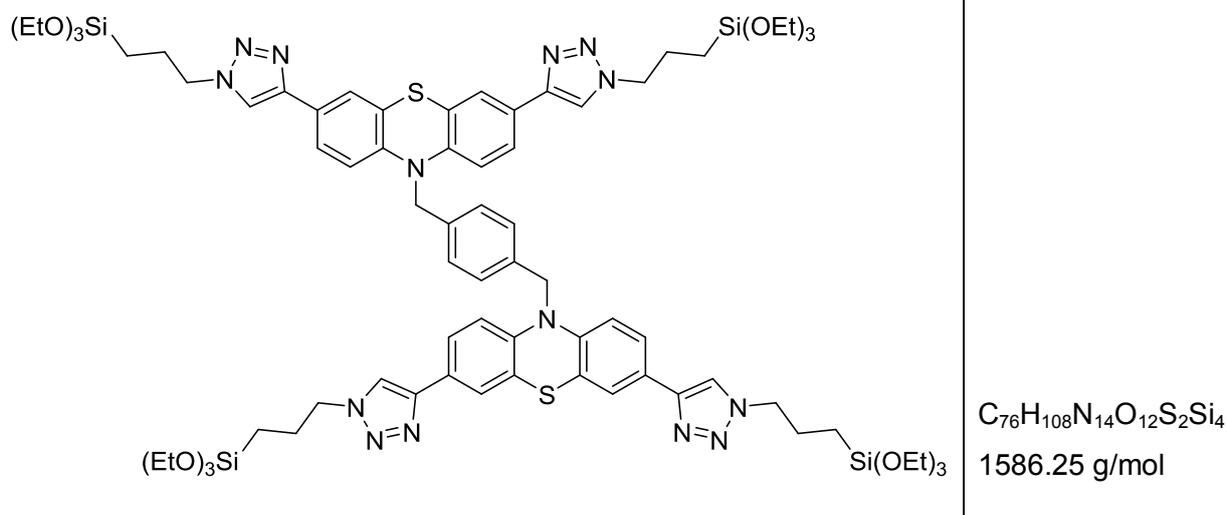
$C_{74}H_{104}N_{14}O_{12}S_2Si_4$
1558.19 g/mol

Die Synthese erfolgte analog zur **AV14**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (6:4), konnte das Produkt **14a** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 33 % (235 mg, 151 μ mol).

Smp.: Zersetzung ab 350 °C. **R_f** (*n*-Hexan/Aceton 6:4): 0.15. **1H -NMR** (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ 0.62 (m_c, 8 H), 1.19 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 36 H), 2.02 (m_c, 8 H), 3.80 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 24 H), 4.36 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 8 H), 6.57 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H), 7.54 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 4 H), 7.63 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 4 H), 7.67 (s, 4 H), 8.09 (s, 4 H). **^{13}C -NMR** (75 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ 14.1 (CH₂), 18.7 (CH₃), 20.8 (CH₂), 53.1 (CH₂), 59.1 (CH₂), 118.7 (CH), 120.2 (CH), 123.4 (C_{quat}), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 128.1 (C_{quat}), 132.1 (CH), 141.9 (C_{quat}), 143.8 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₇₄H₁₀₄N₁₄O₁₂S₂Si₄]⁺ m/z: ber.: 1558.190; gef.: 1556.650. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2953 (m), 2922 (m), 2853 (m), 1653 (vw), 1601 (vw), 1458 (w), 1437 (w), 1364 (w), 1310 (w), 1271 (m), 1248 (vs), 1233 (s), 1167 (m), 1119 (w), 1086 (m), 1034 (s), 945 (w), 930 (w), 912 (vw), 874 (w), 858 (vw), 800 (m), 768 (m), 743 (vw), 723 (vw), 700 (vw), 644 (s), 637 (s), 621 (m).

1,4-Bis((3,7-bis(1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-10H-phenothiazin-10-yl)methyl)benzen (14b)

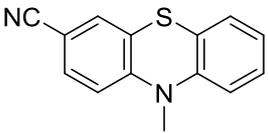
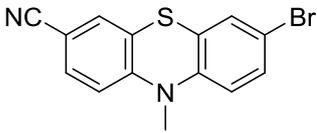
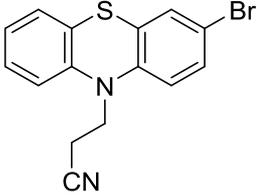
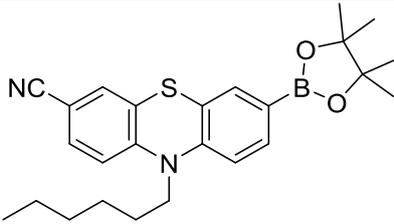
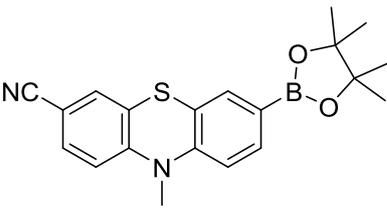
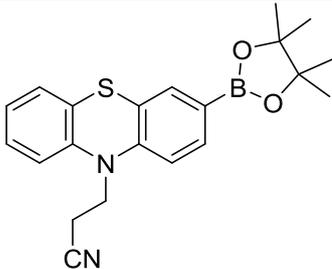
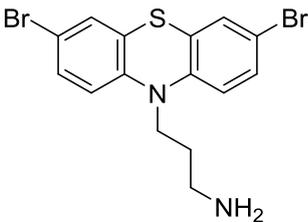
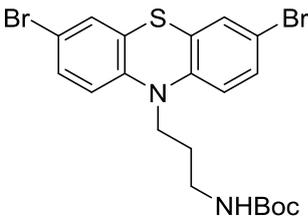
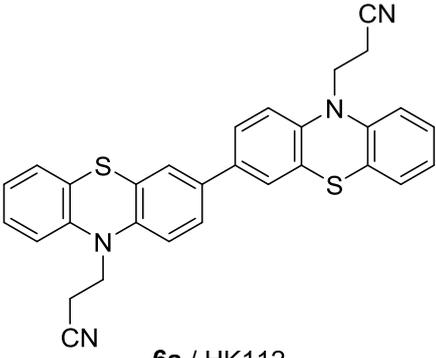
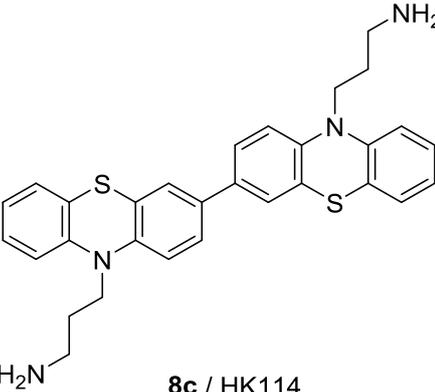
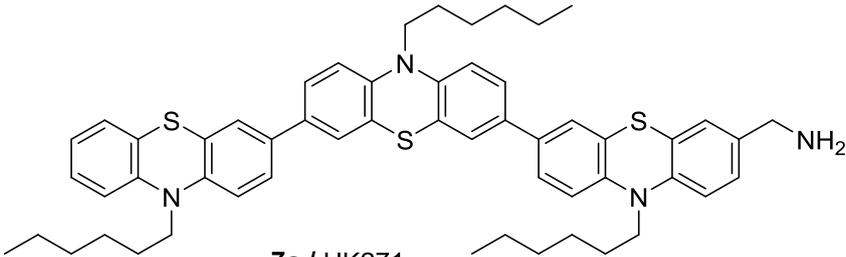


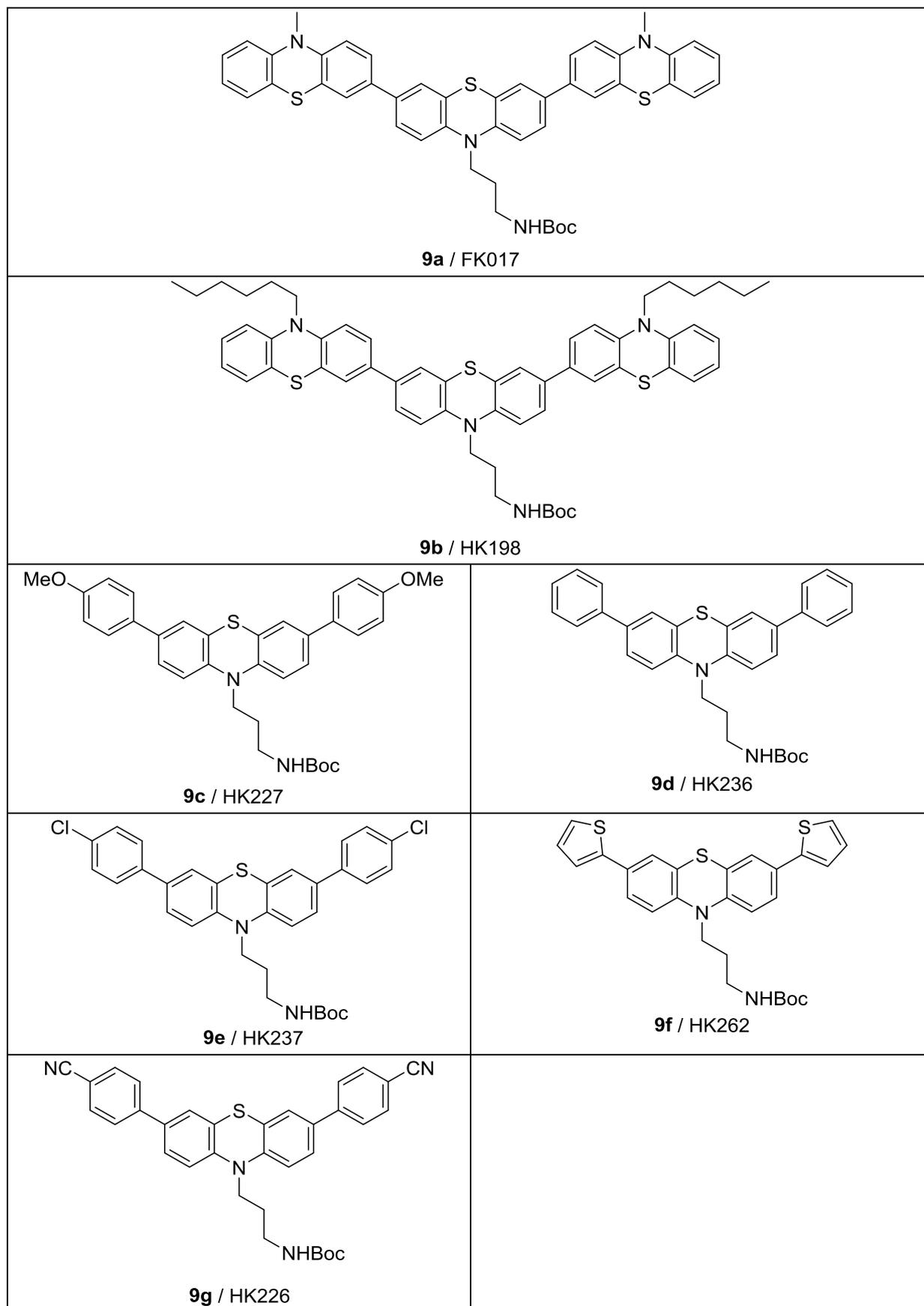
Die Synthese erfolgte analog zur **AV14**. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel, mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton (6:4), konnte das Produkt **14b** in Form von gelben Kristallen erhalten werden.

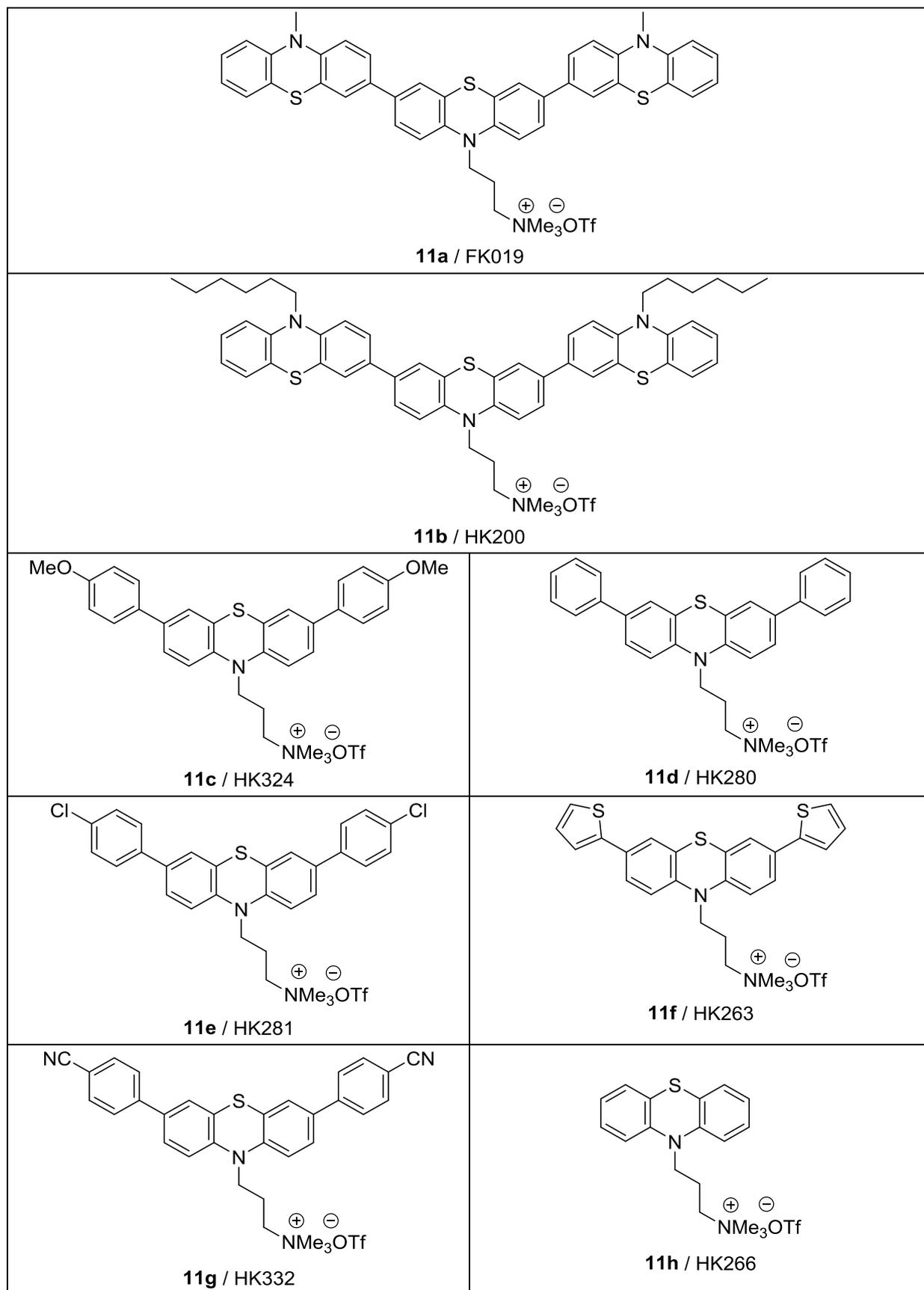
Ausbeute: 35 % (138 mg, 0.087 mmol).

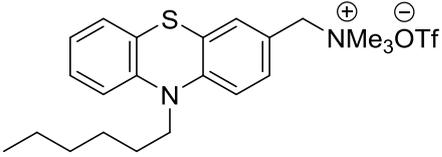
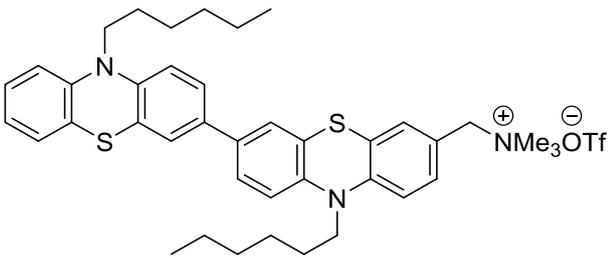
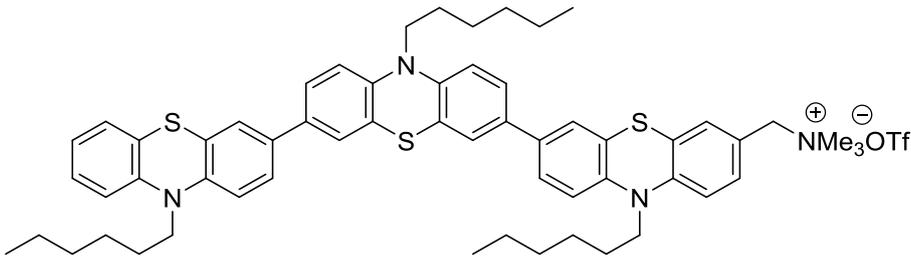
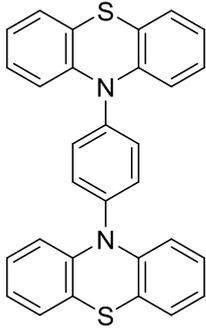
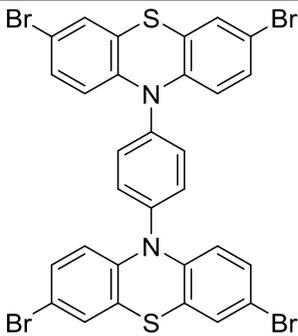
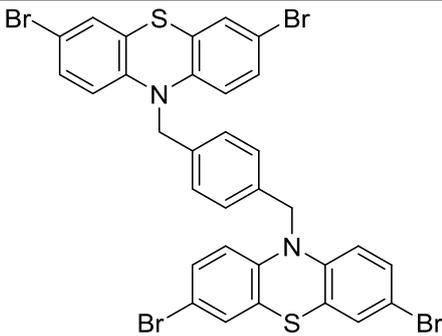
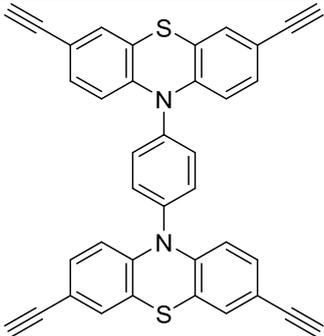
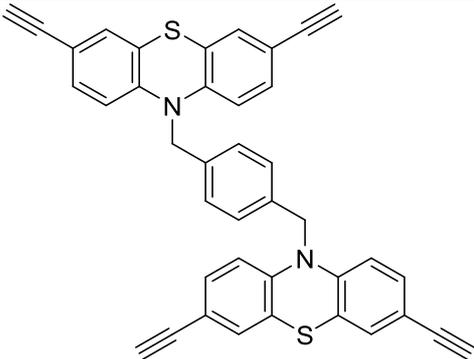
Smp.: Zersetzung ab 320 °C. R_f (*n*-Hexan/Aceton 6:4): 0.17. **1H -NMR** (500 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ 0.65 (m_c, 8 H), 1.18 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 36 H), 2.73 (m_c, 8 H), 3.82 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 24 H), 4.44 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 8 H), 4.46 (s, 4 H), 6.61 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H), 7.56 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 4 H), 7.67 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 4 H), 7.77 (s, 4 H), 8.29 (s, 4 H). **^{13}C -NMR** (125 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ 8.2 (CH₂), 18.7 (CH₃), 25.1 (CH₂), 52.3 (CH₂), 53.1 (CH₂), 59.0 (CH₂), 118.6 (CH), 120.9 (CH), 122.6 (C_{quat}), 124.6 (CH), 125.3 (CH), 127.9 (C_{quat}), 132.8 (CH), 141.7 (C_{quat}), 143.9 (C_{quat}), 146.7 (C_{quat}). **MS (MALDI-TOF)** für [C₇₆H₁₀₈N₁₄O₁₂S₂Si₄]⁺ m/z: ber.: 1586.250; gef.: 1586.000. **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2818 (vw), 2365 (w), 1597 (vw), 1456 (vs), 1414 (w), 1331 (m), 1258 (m), 1242 (m), 1198 (w), 1155 (w), 1140 (m), 1107 (w), 1038 (w), 1009 (vw), 961 (vw), 910 (vw), 872 (w), 862 (w), 806 (s), 745 (s), 725 (m), 706 (m), 650 (w).

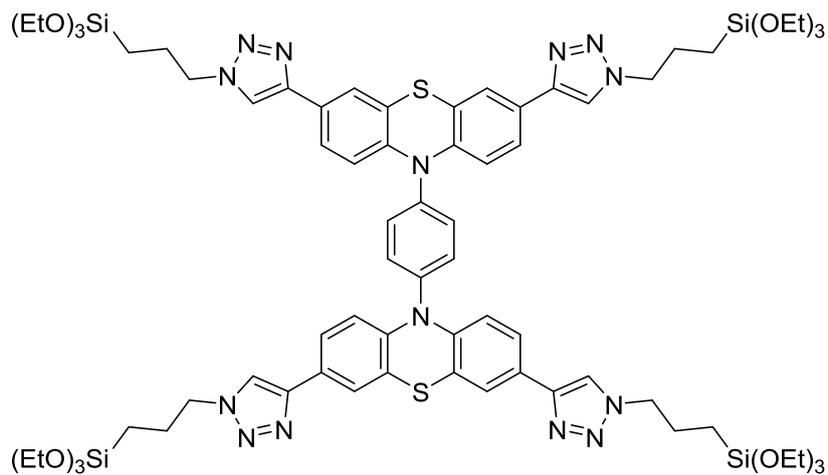
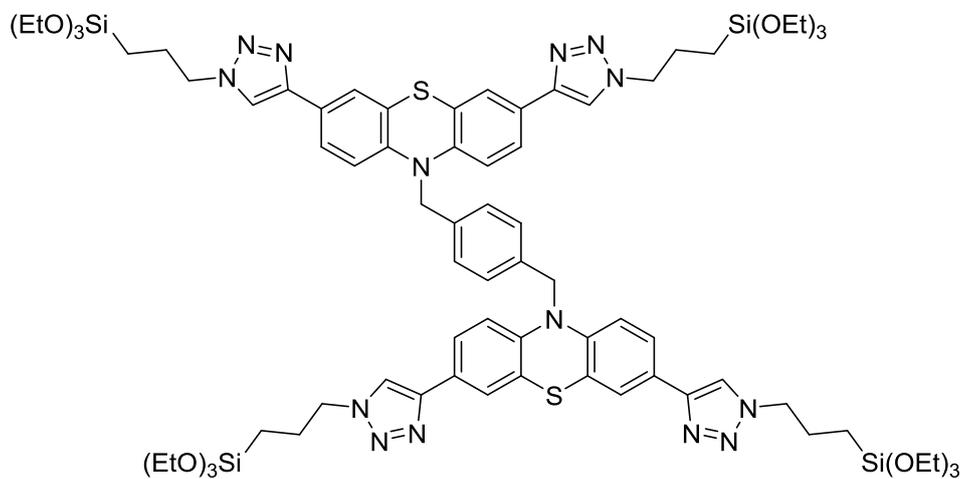
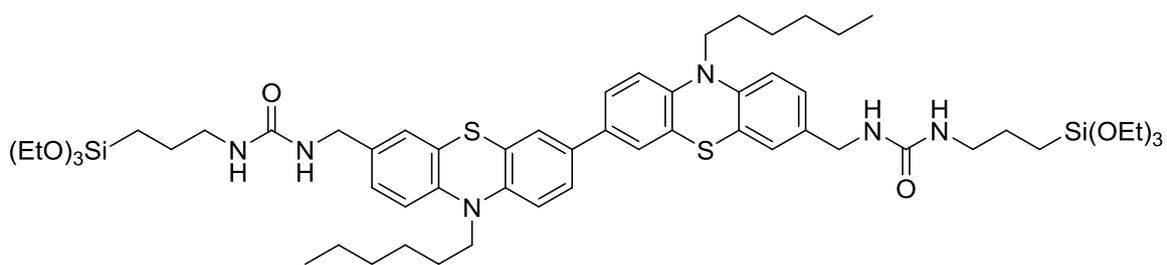
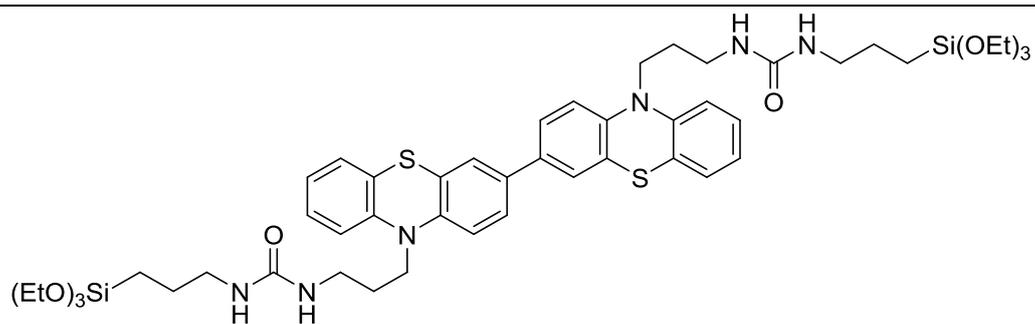
7 Molekülverzeichnis

 <p>5d / BM005</p>	 <p>1c / BM006</p>	 <p>2b / HK068</p>
 <p>3d / HK291</p>	 <p>3c / BM007</p>	 <p>3e / HK070</p>
 <p>8b / FK004</p>		 <p>21 / FK014</p>
 <p>6a / HK112</p>	 <p>8c / HK114</p>	
 <p>7c / HK271</p>		





 <p>10a / HK259</p>	 <p>10b / HK328</p>	
 <p>10c / HK341</p>		
 <p>22 / HK242</p>	 <p>23 / BM012</p>	 <p>24 / HK294</p>
 <p>12a / HK302</p>	 <p>12b / HK307</p>	

**14a** / HK315**14b** / HK317**13a** / HK309**13b** / HK118

8 Anhang

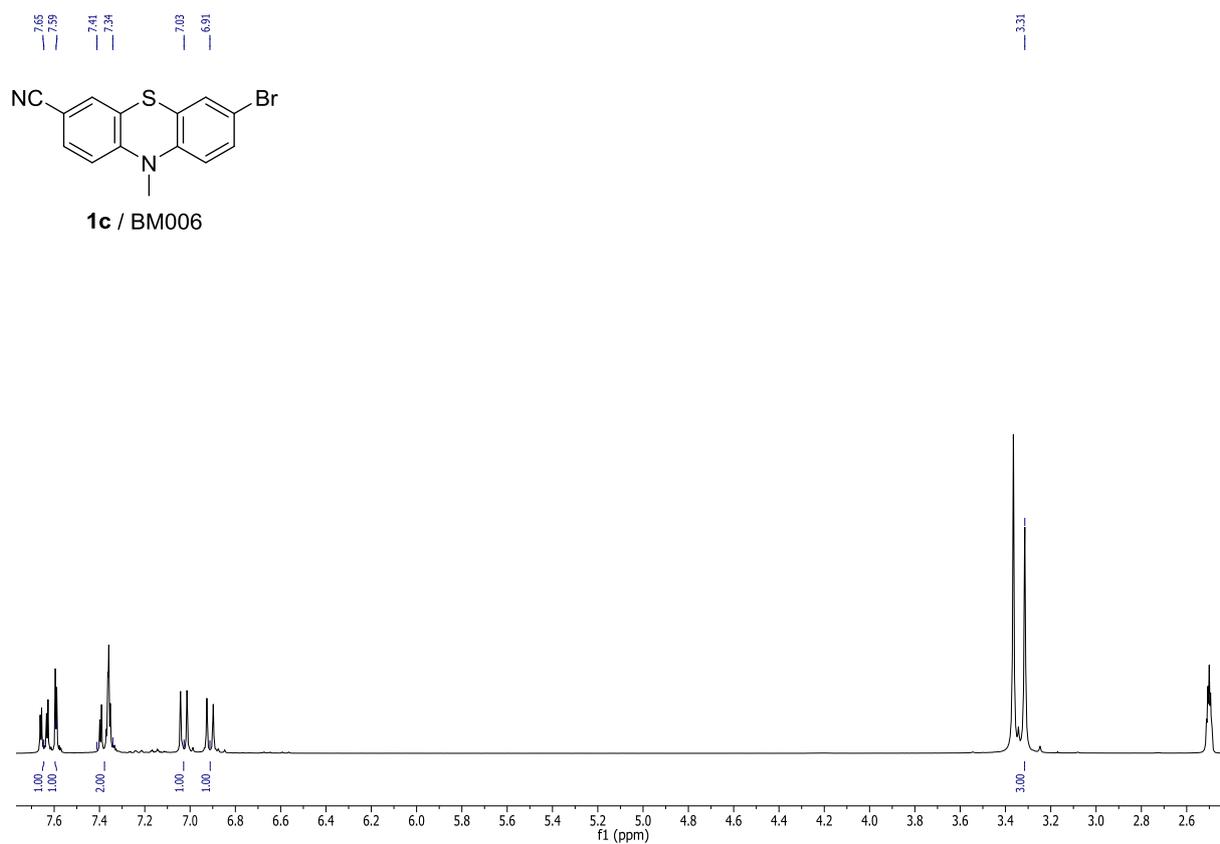


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **1c** (300 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

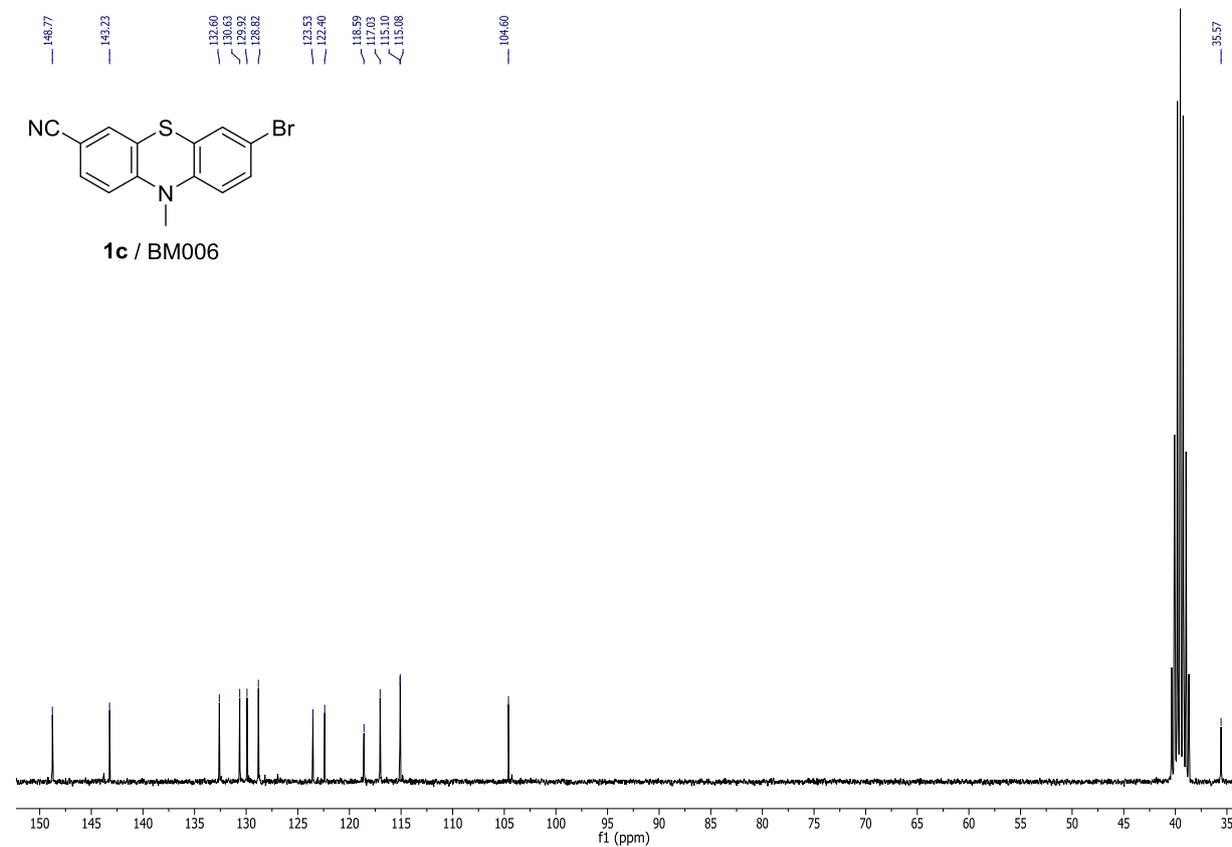


Abbildung 52: $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum der Verbindung **1c** (75 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

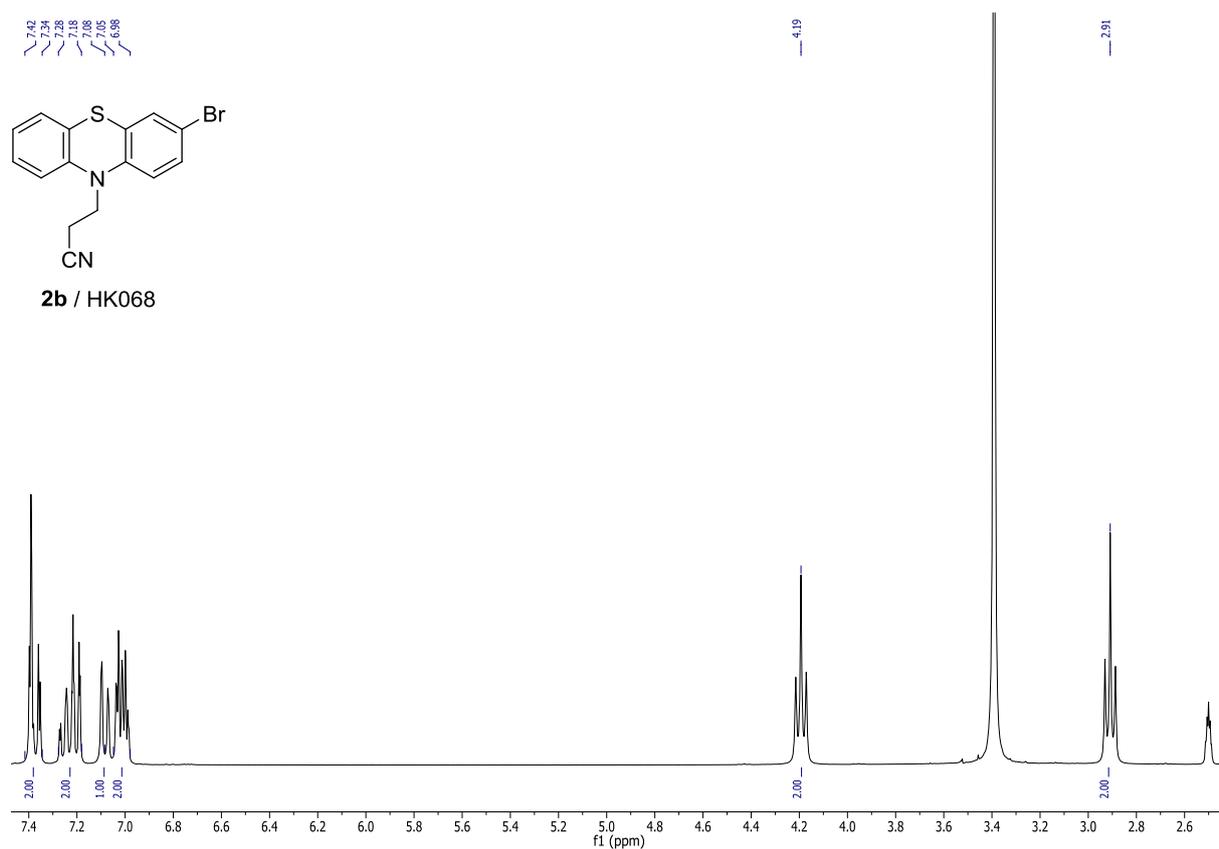


Abbildung 53: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **2b** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

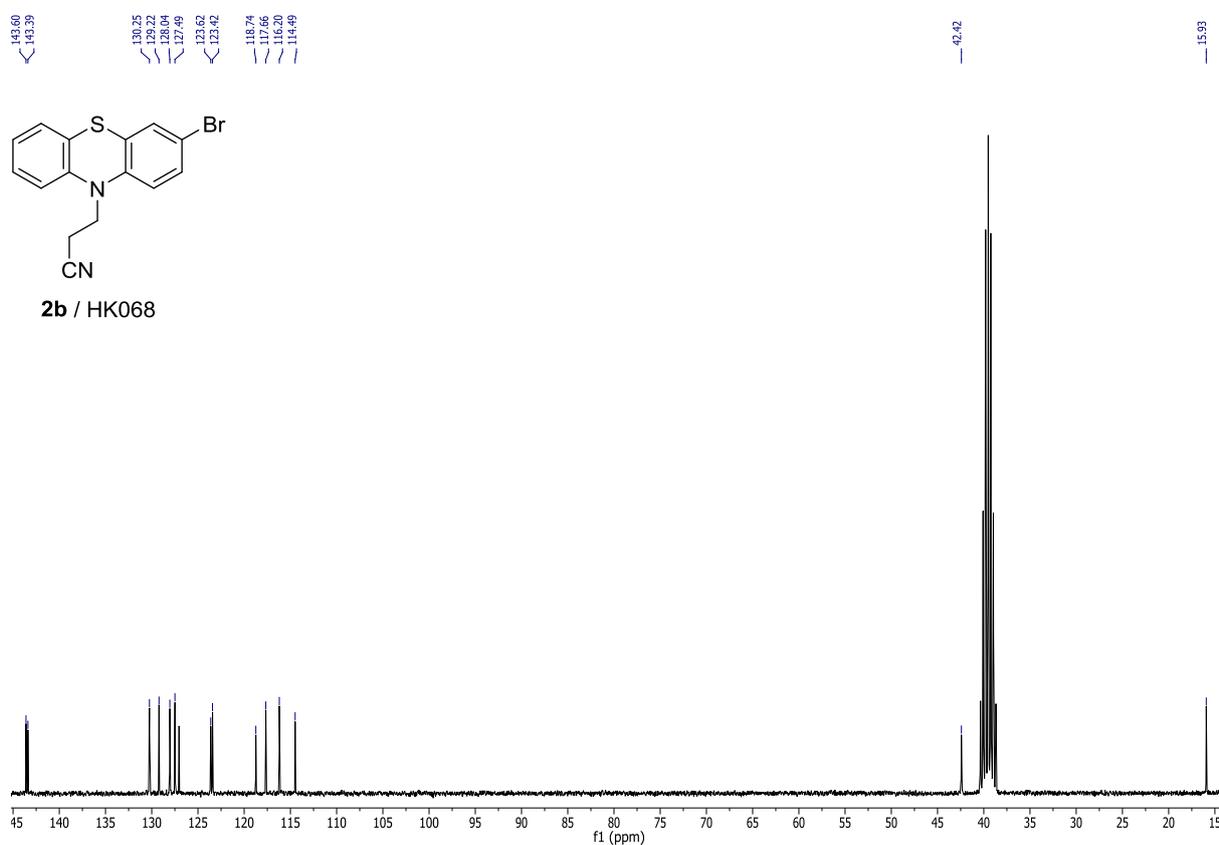


Abbildung 54: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **2b** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

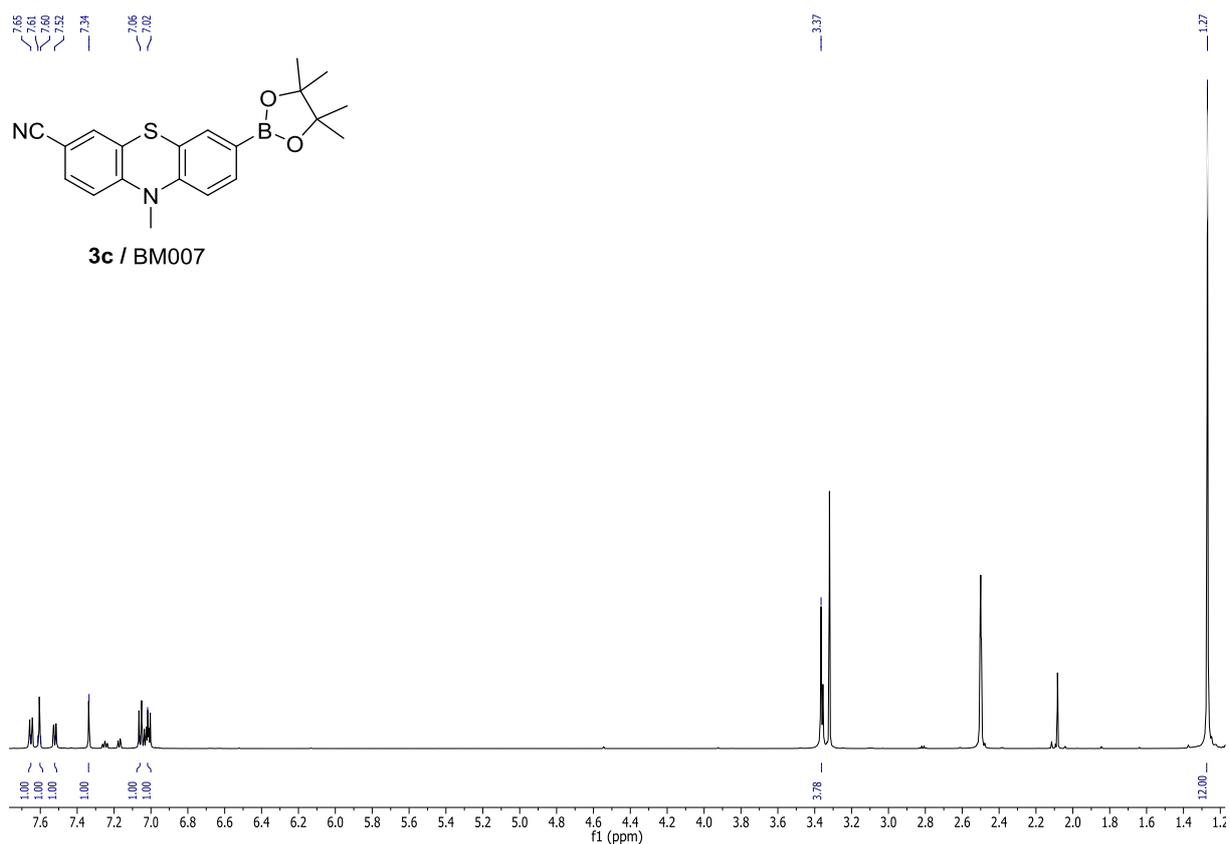


Abbildung 55: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **3c** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

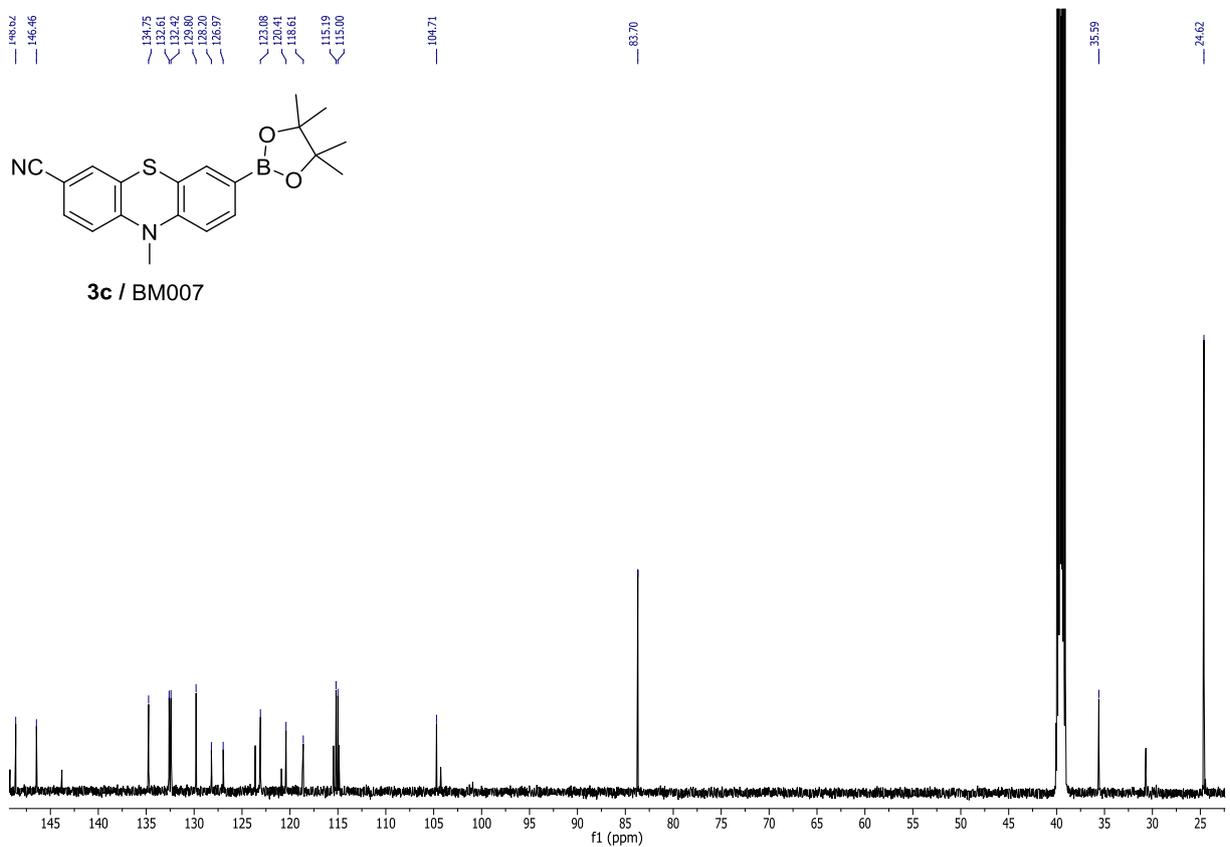


Abbildung 56: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **3c** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

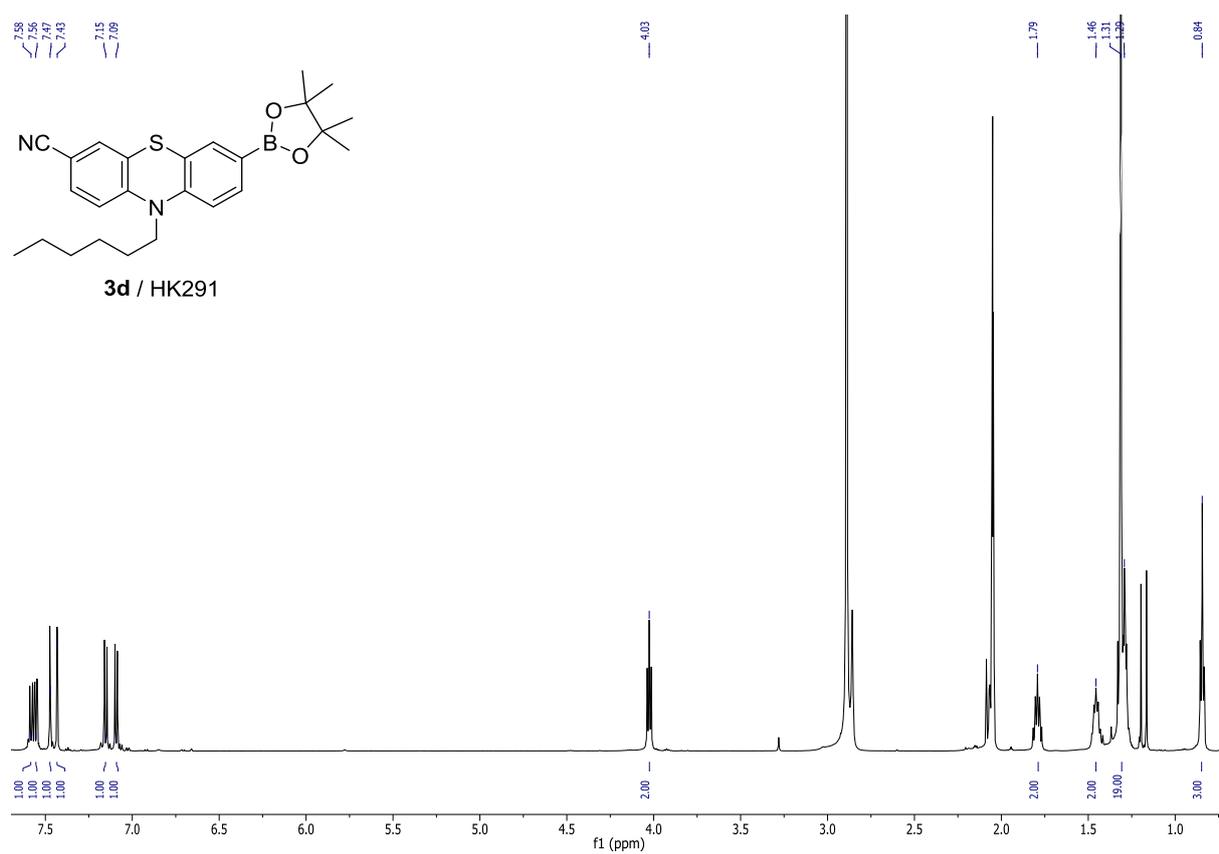


Abbildung 57: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **3d** (600 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

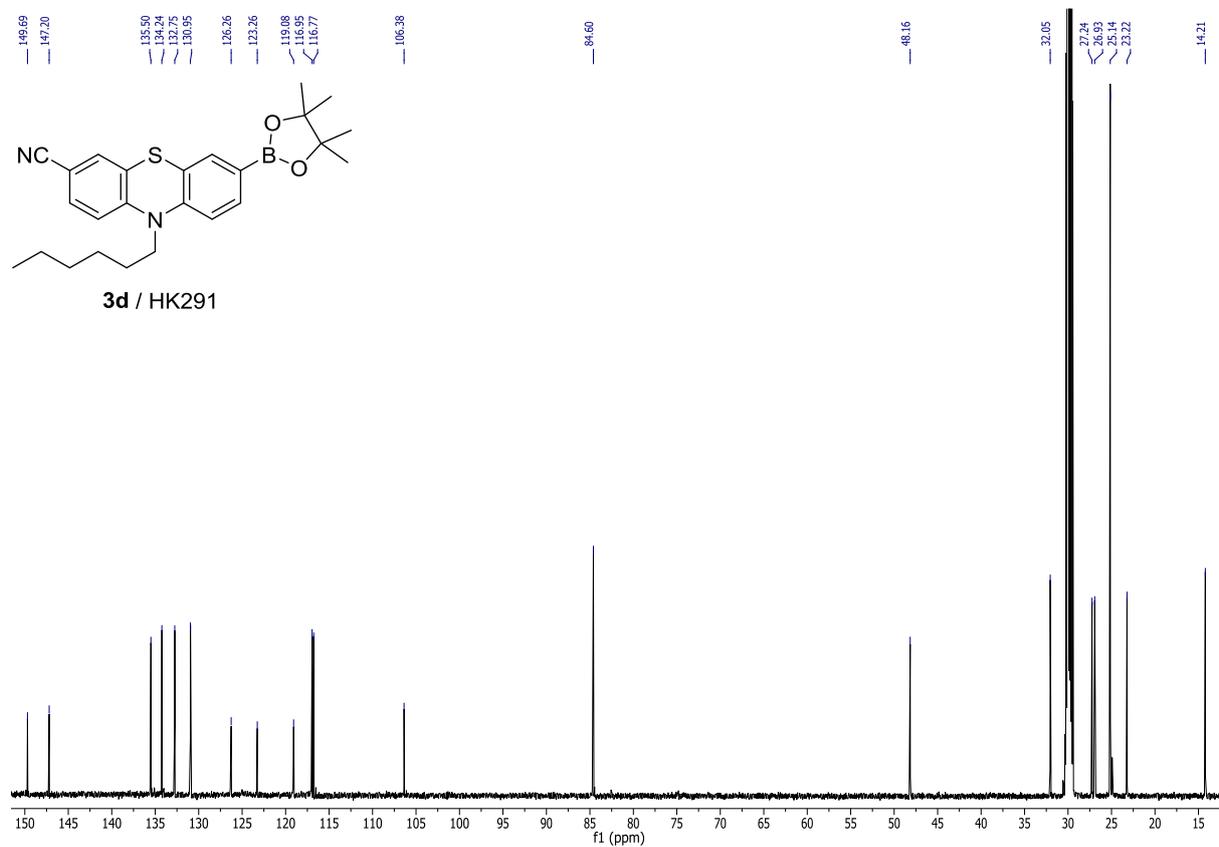


Abbildung 58: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **3d** (151 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

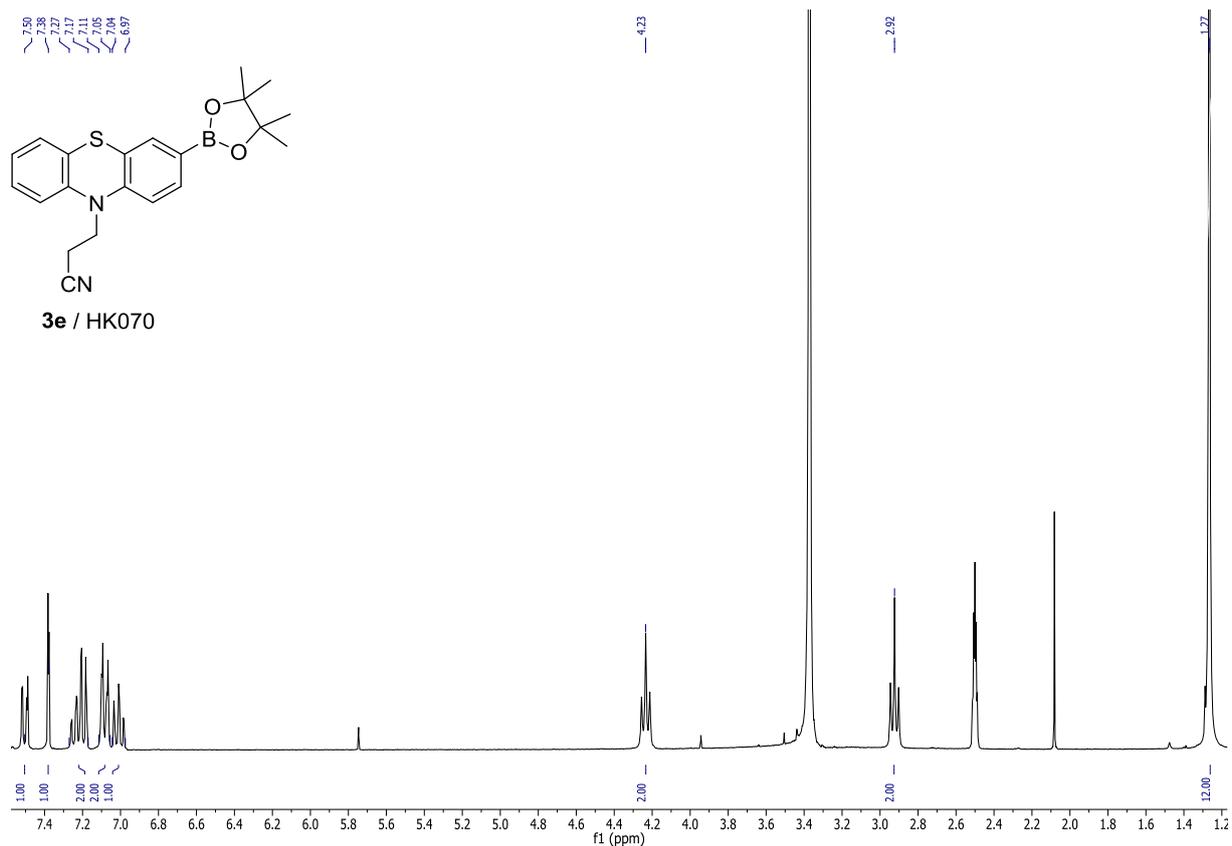


Abbildung 59: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **3e** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

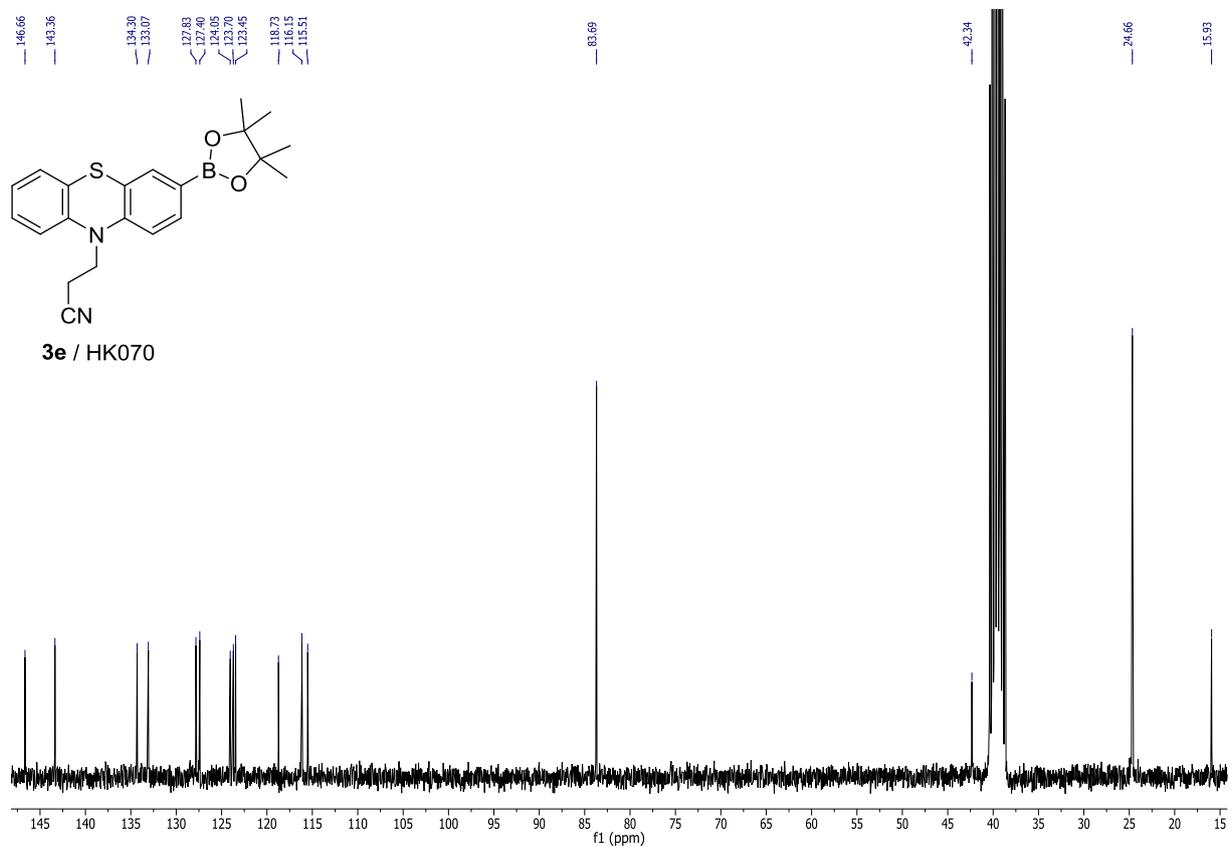


Abbildung 60: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **3e** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

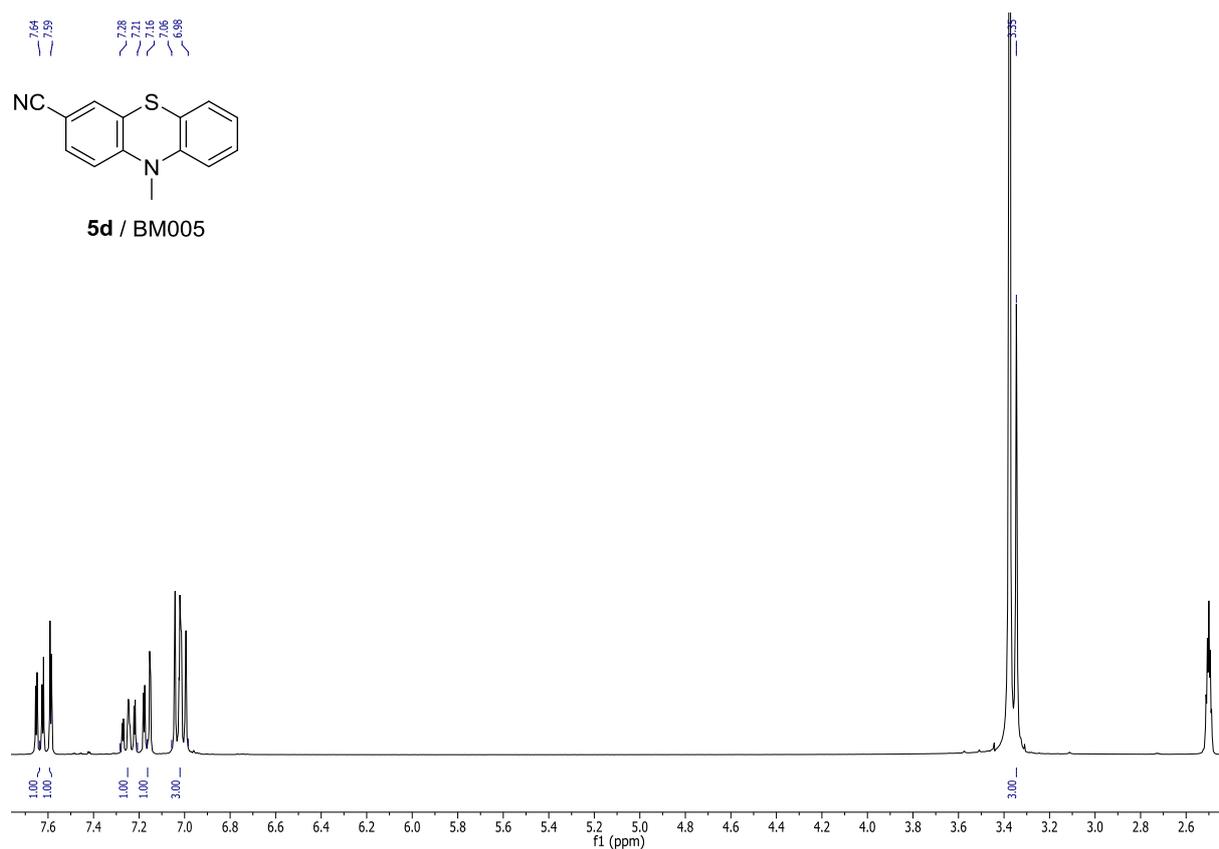


Abbildung 61: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **5d** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

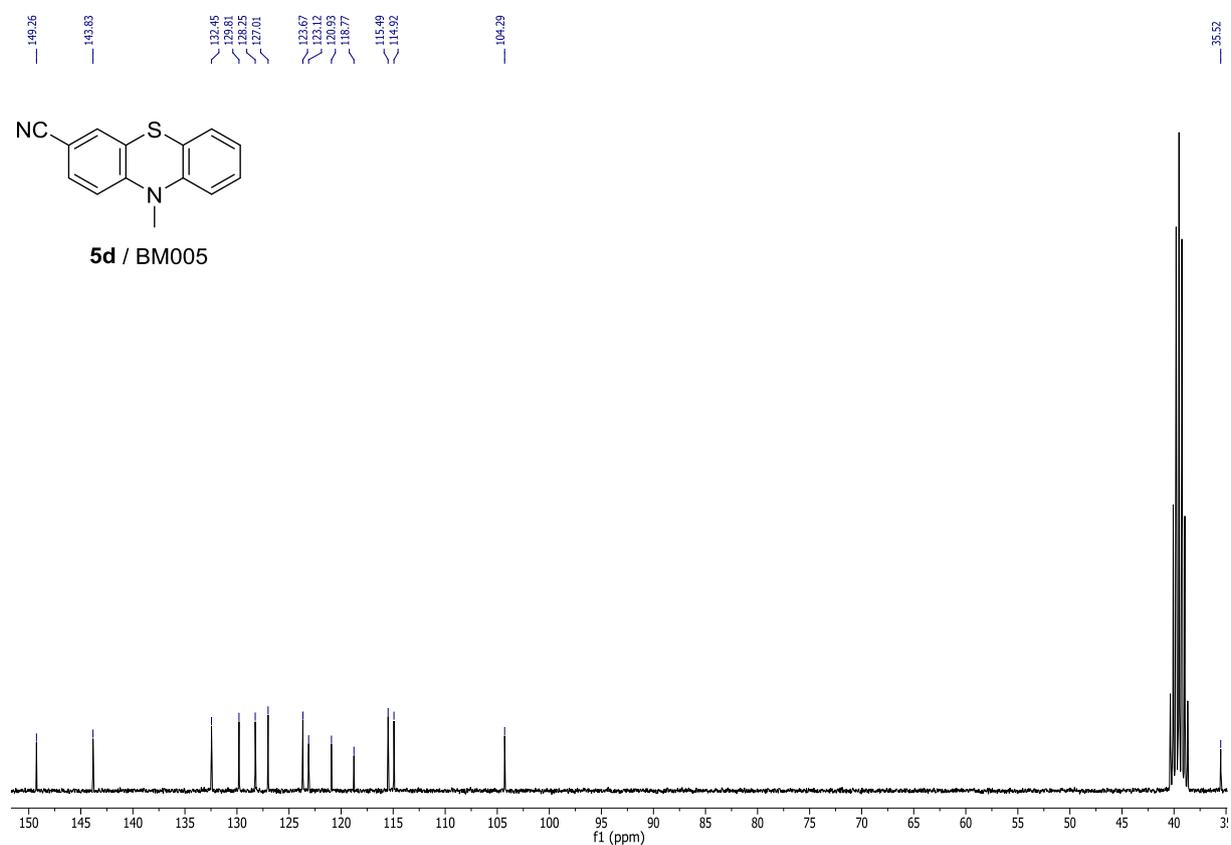


Abbildung 62: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **5d** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

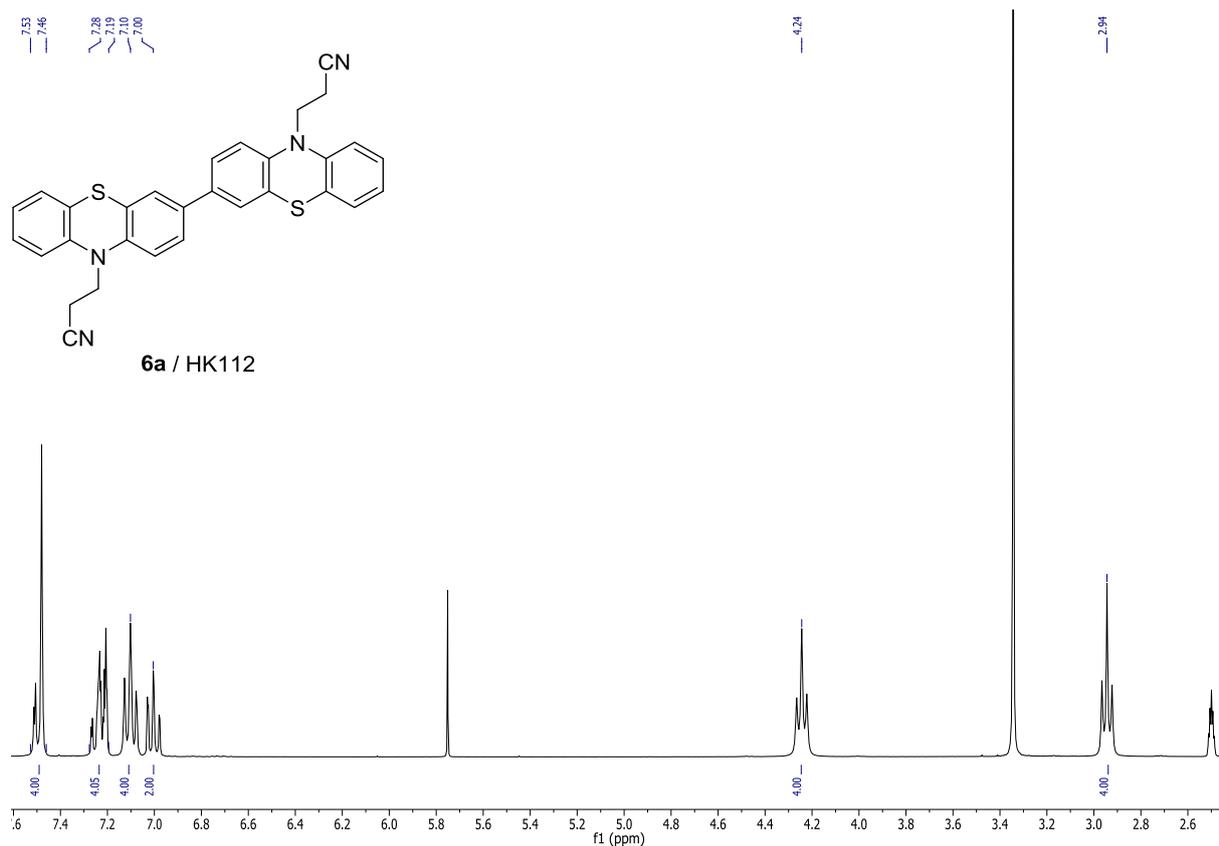


Abbildung 63: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **6a** (300 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

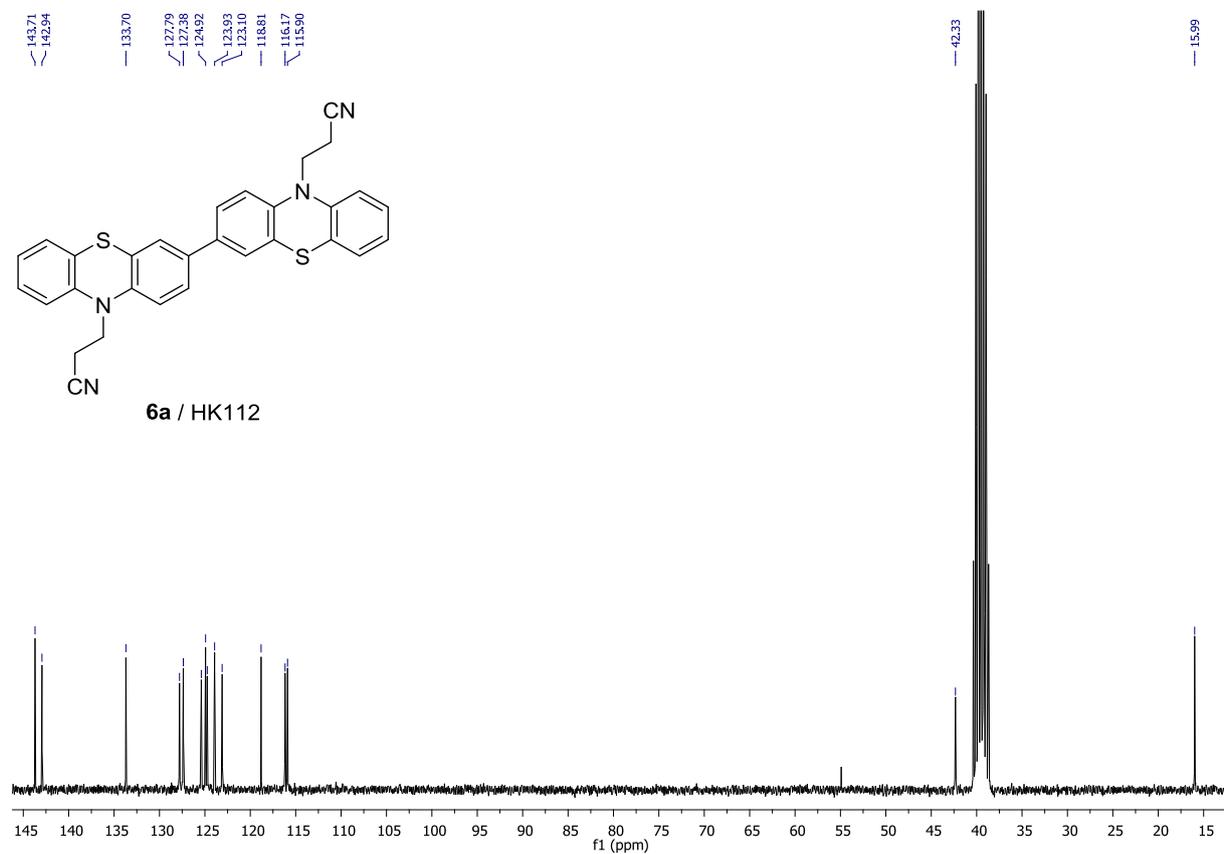


Abbildung 64: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **6a** (75 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

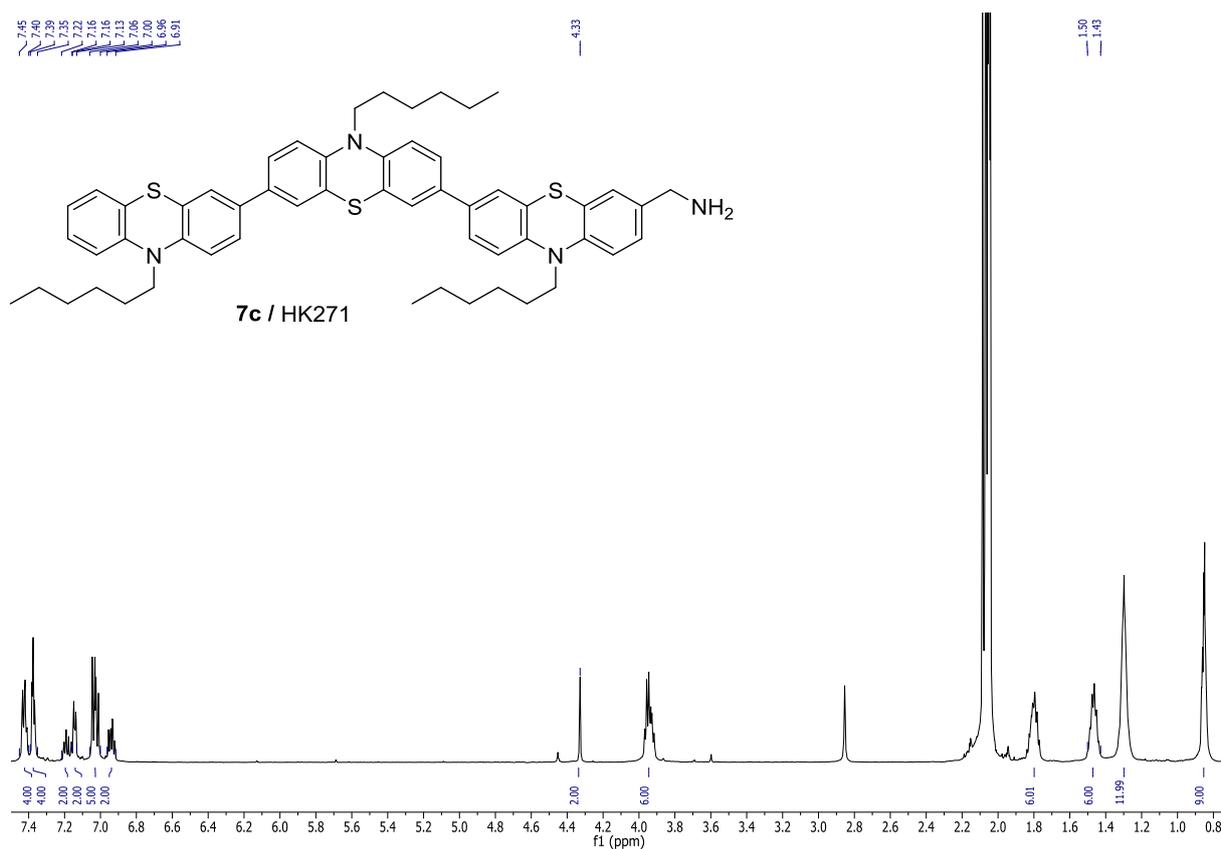


Abbildung 65: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **7c** (600 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

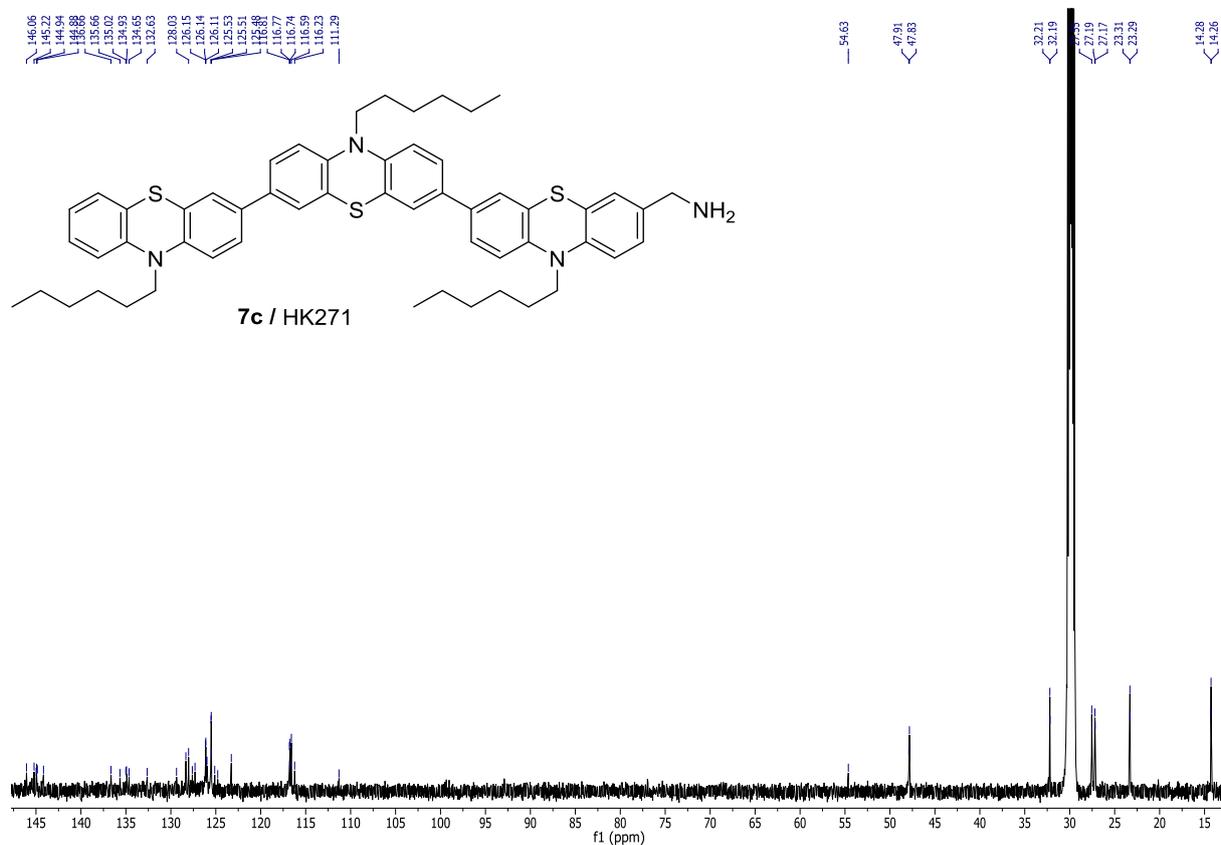


Abbildung 66: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **7c** (151 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

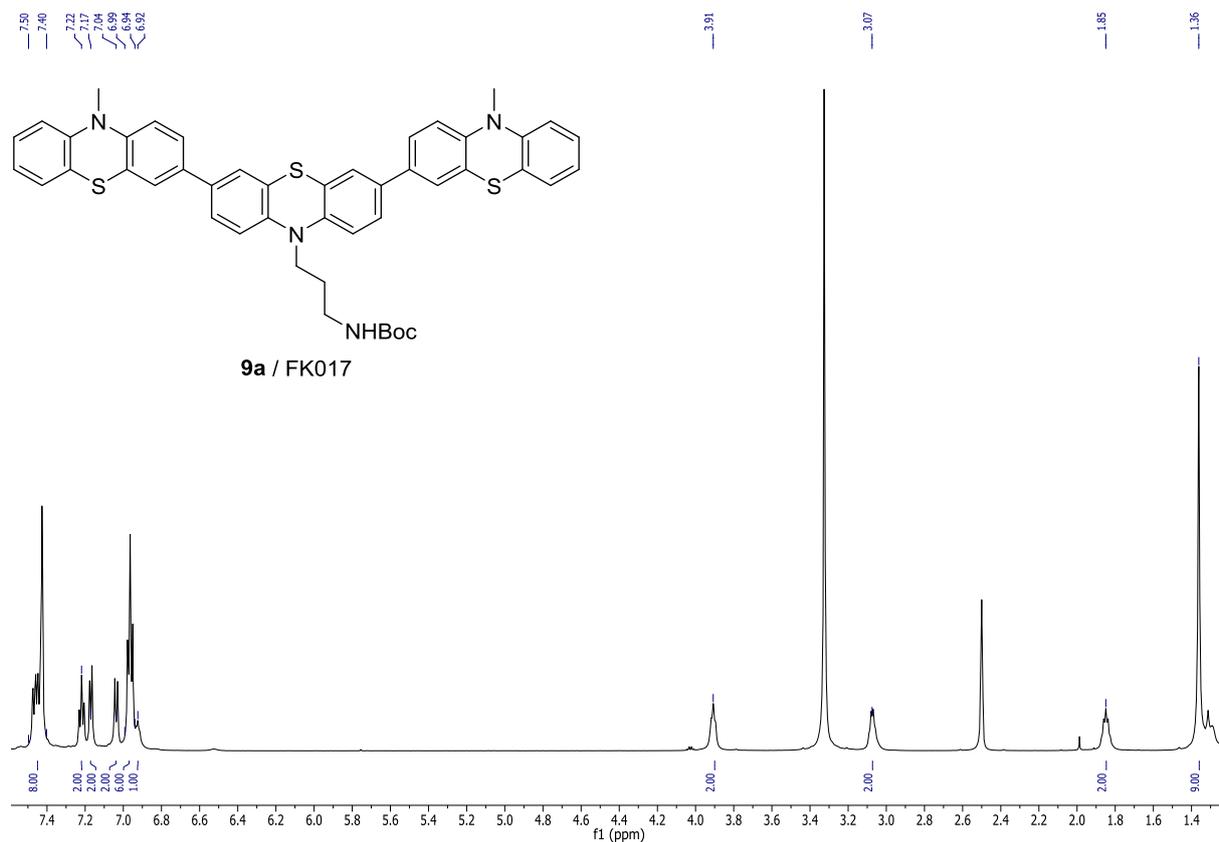


Abbildung 67: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **9a** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

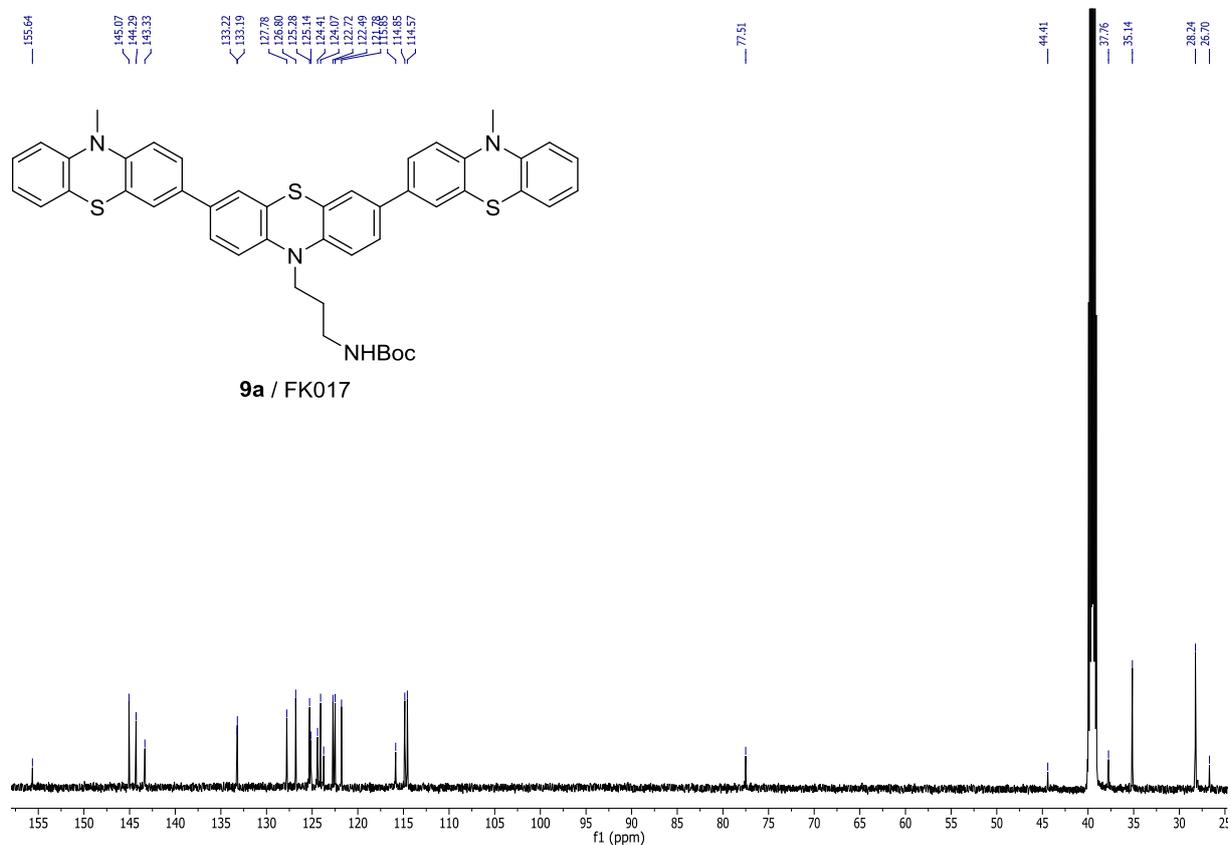


Abbildung 68: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **9a** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

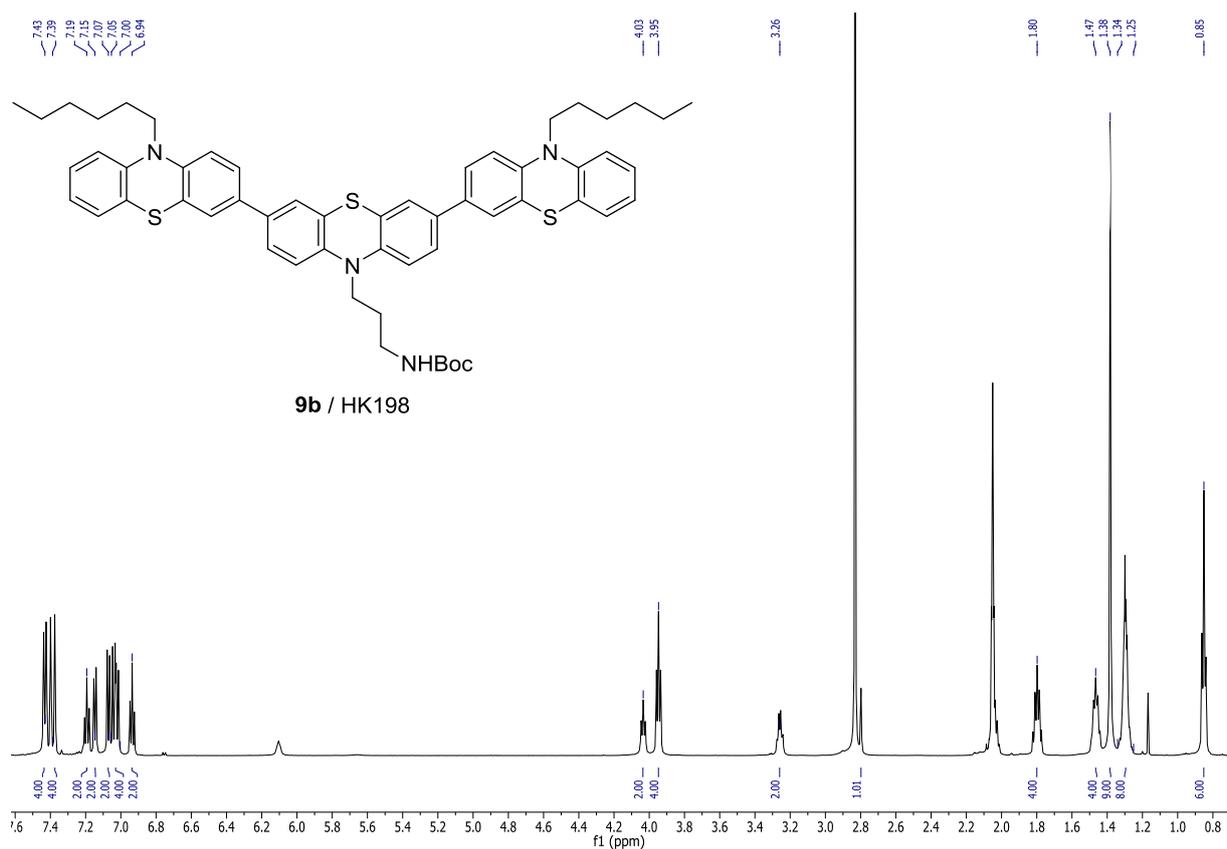


Abbildung 69: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **9b** (600 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

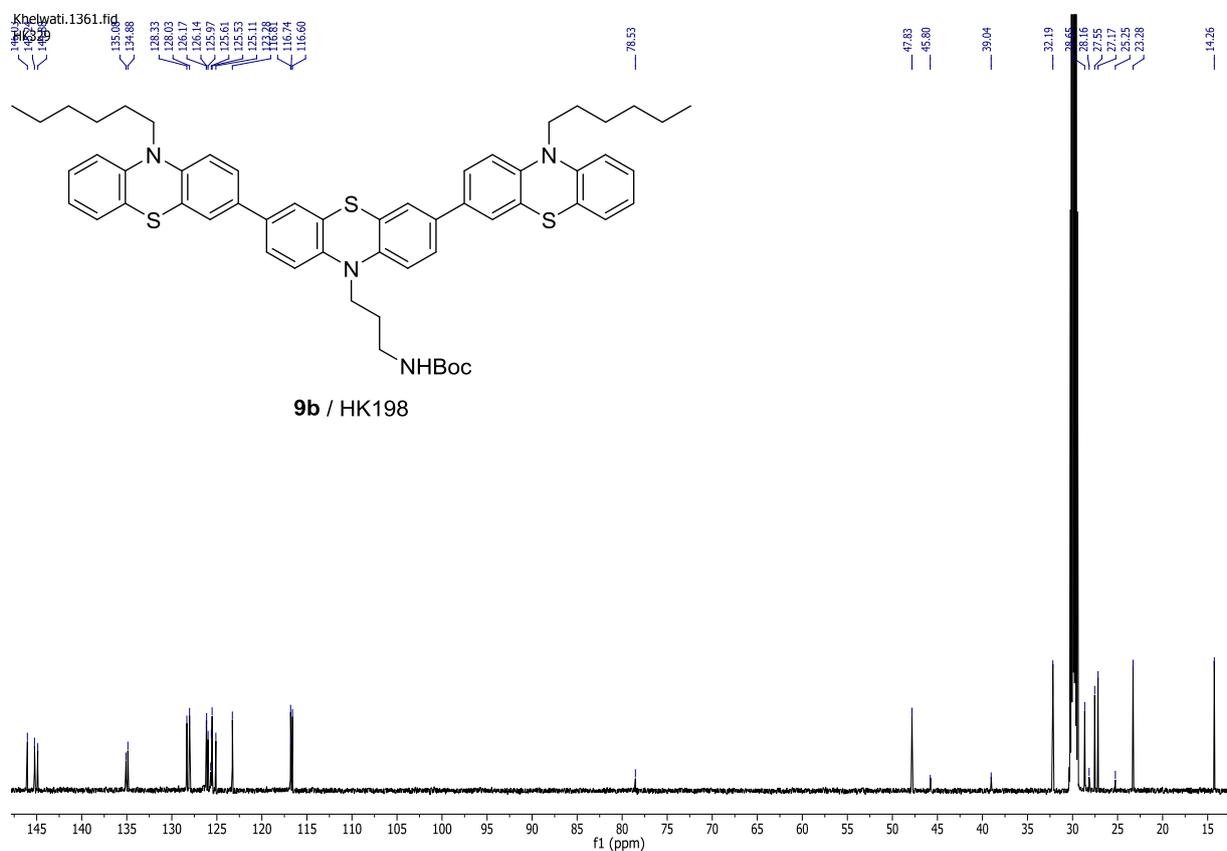


Abbildung 70: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **9b** (151 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

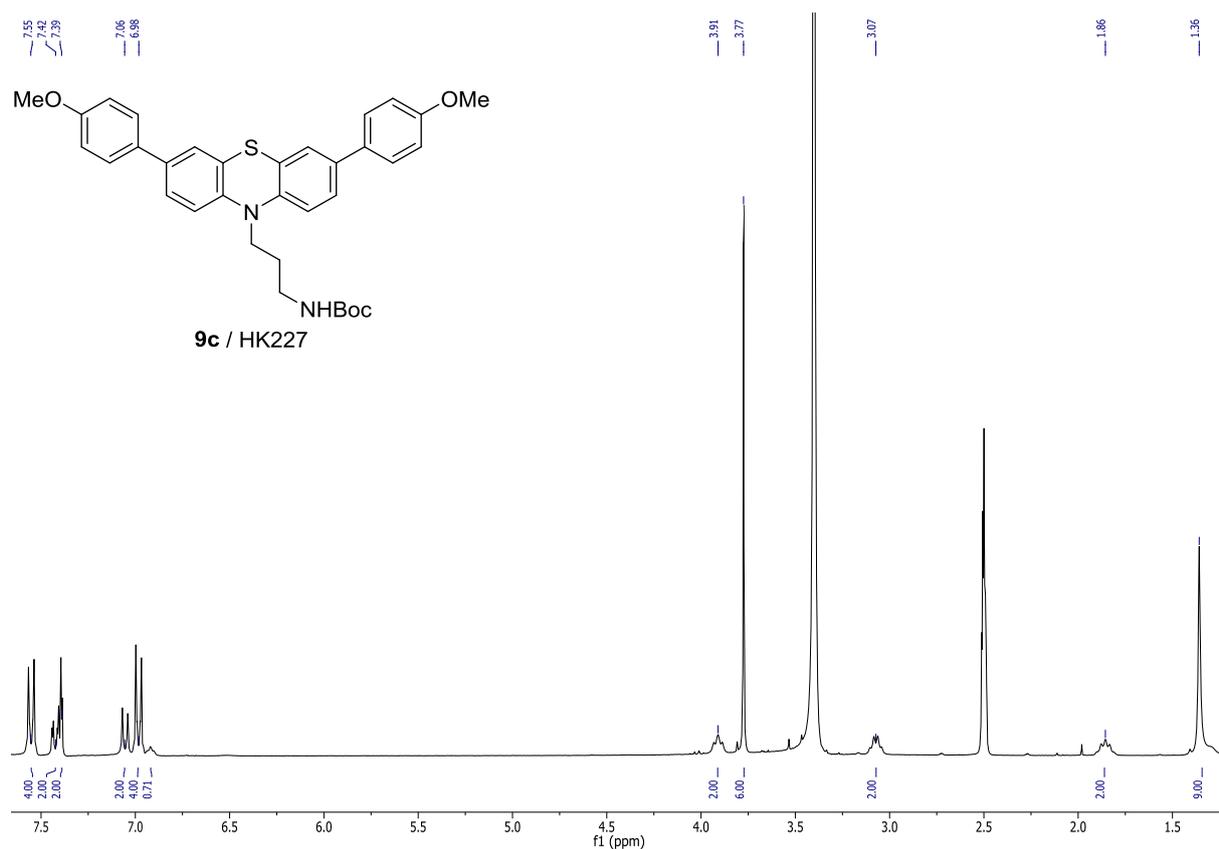


Abbildung 71: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **9c** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

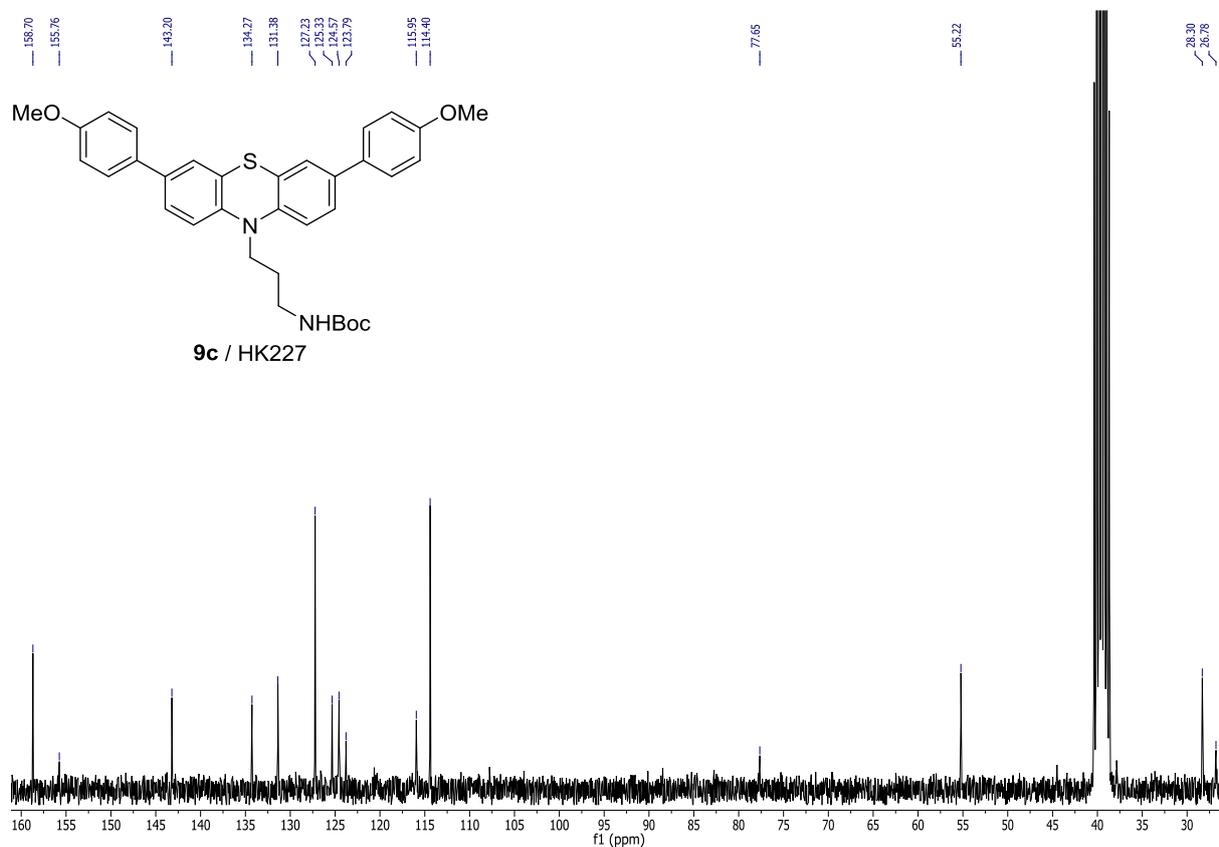


Abbildung 72: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **9c** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

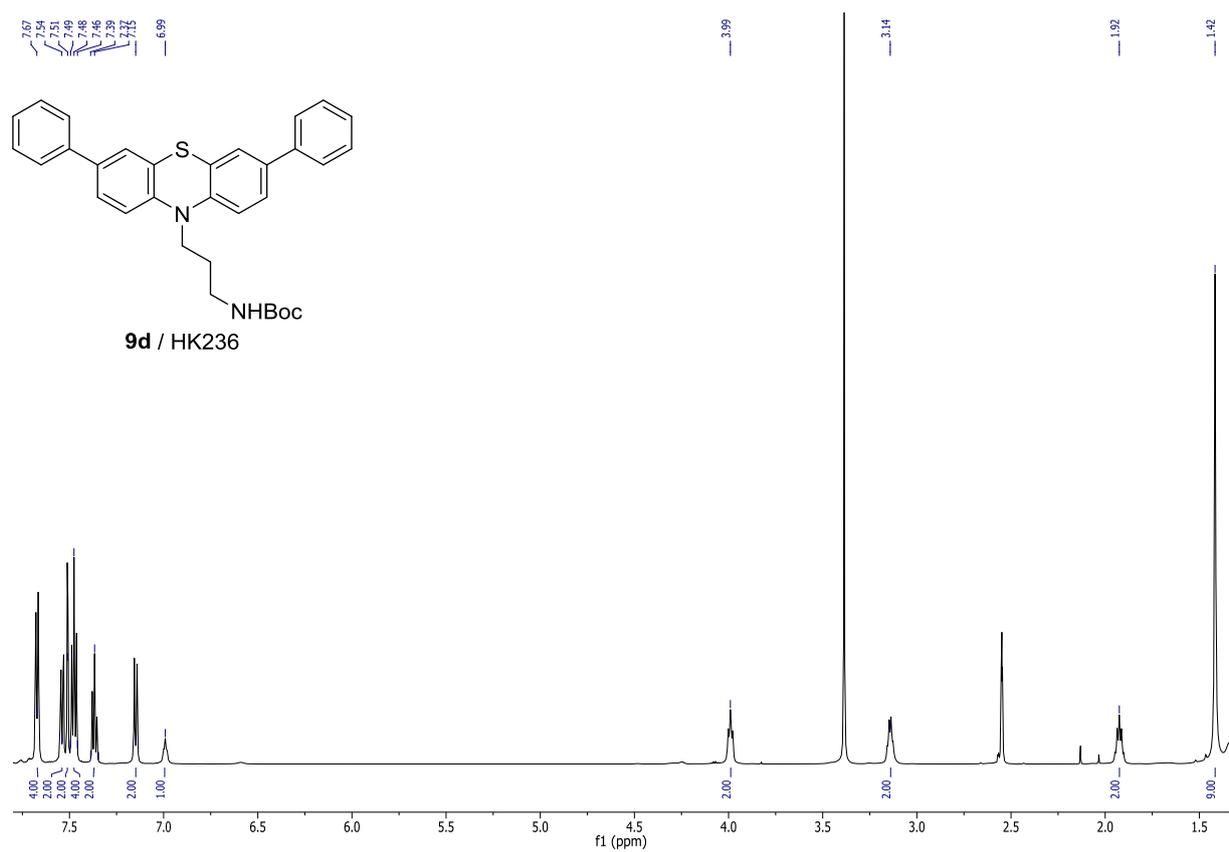


Abbildung 74: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **9d** (600 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

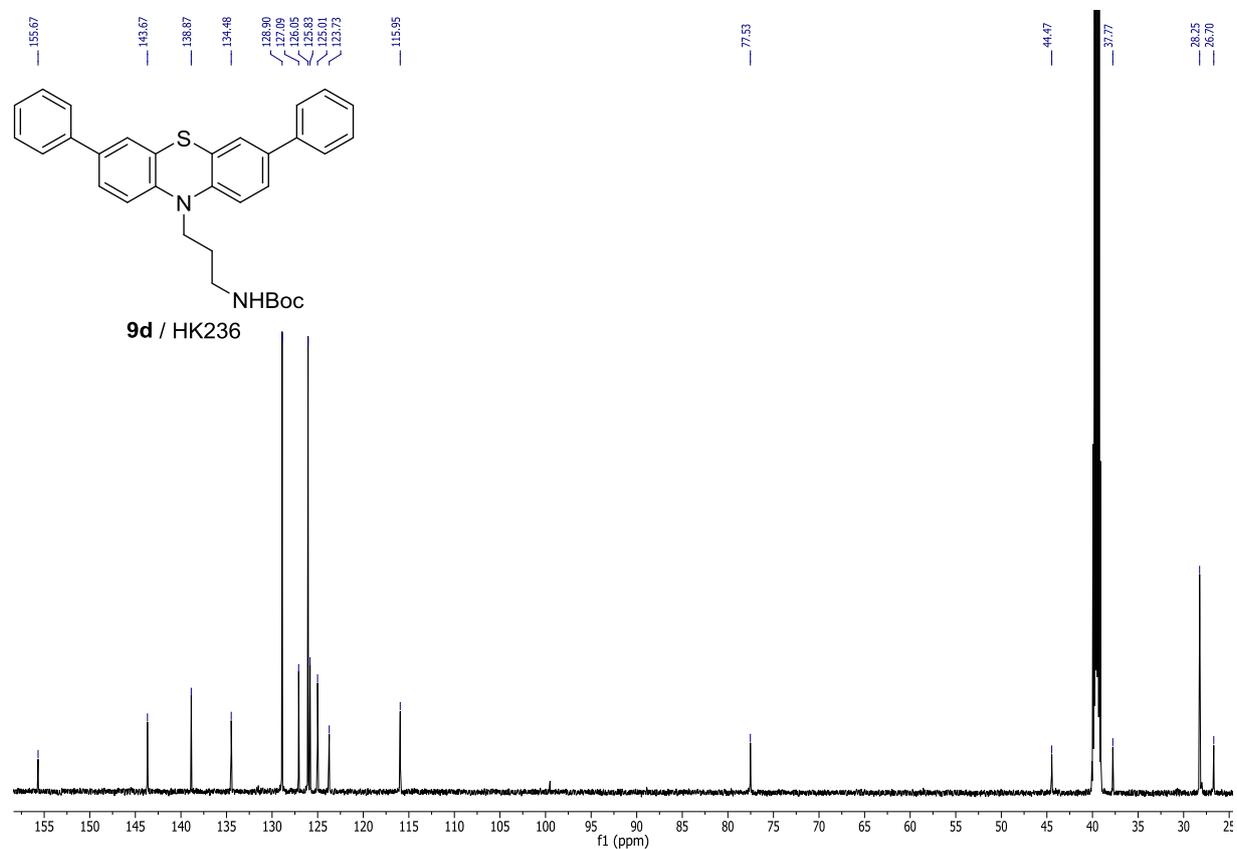


Abbildung 73: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **9d** (151 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

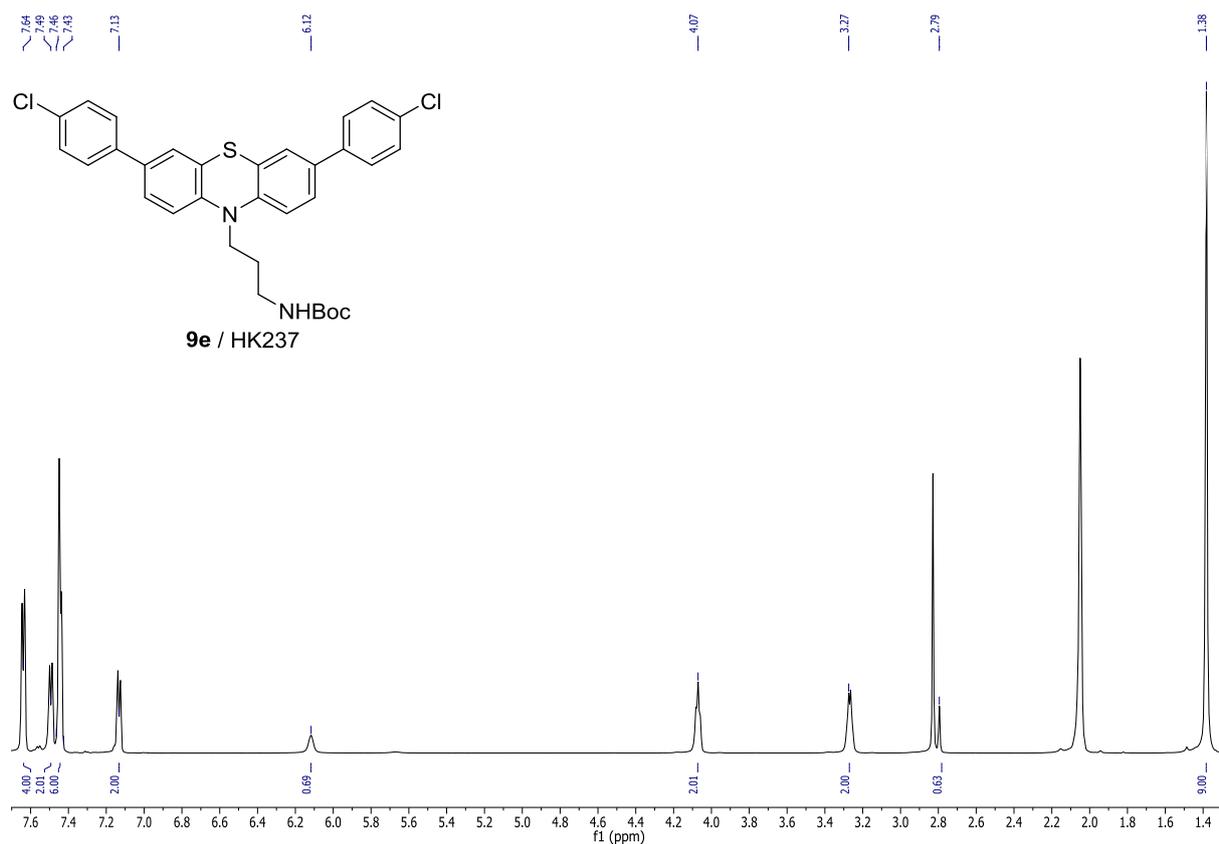


Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **9e** (600 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

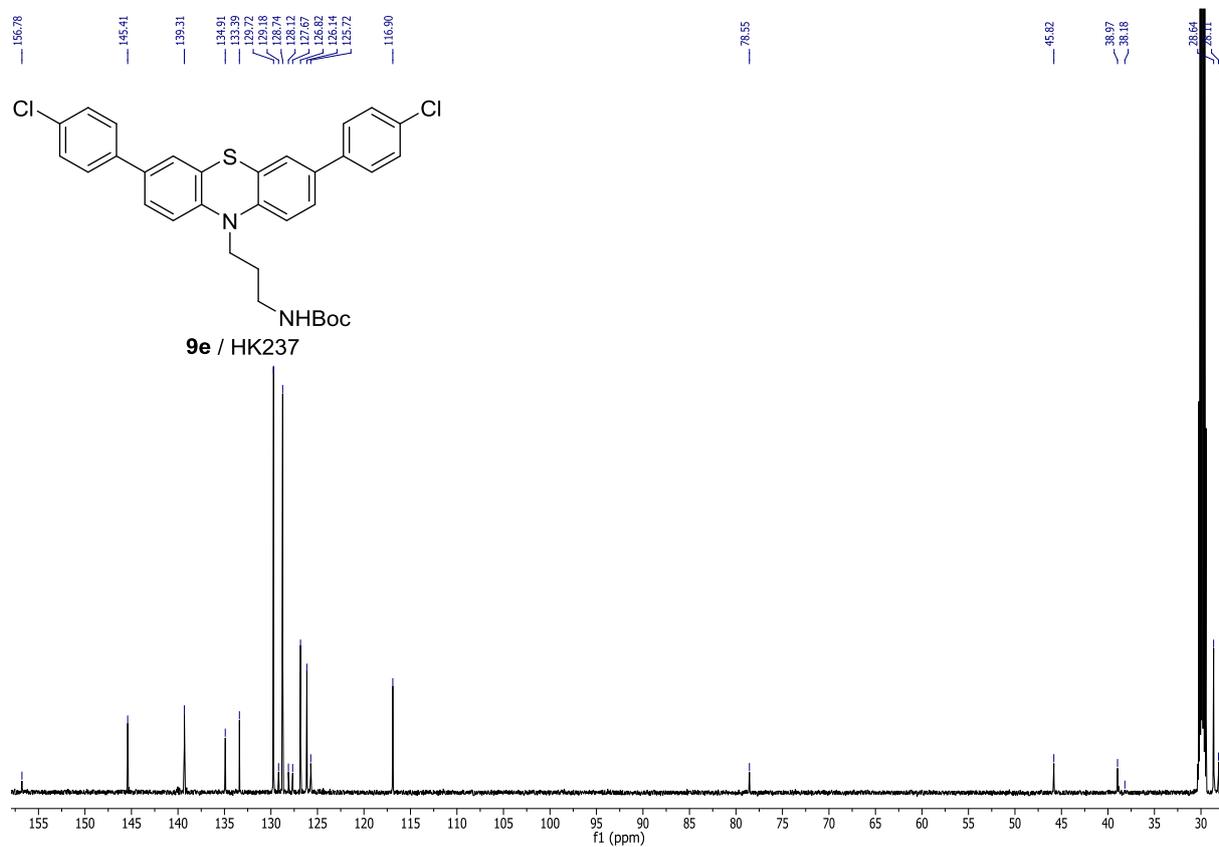


Abbildung 76: $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum der Verbindung **9e** (151 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

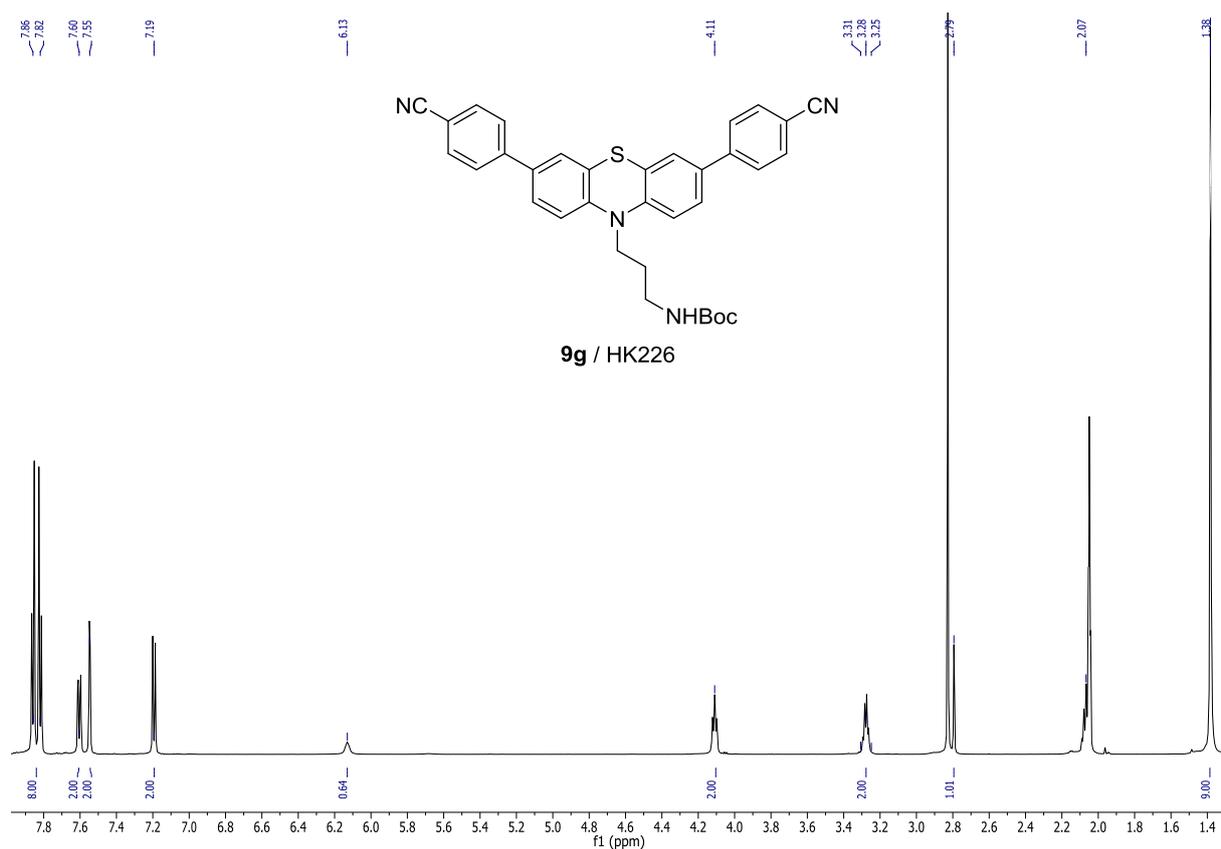


Abbildung 77: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **9g** (600 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

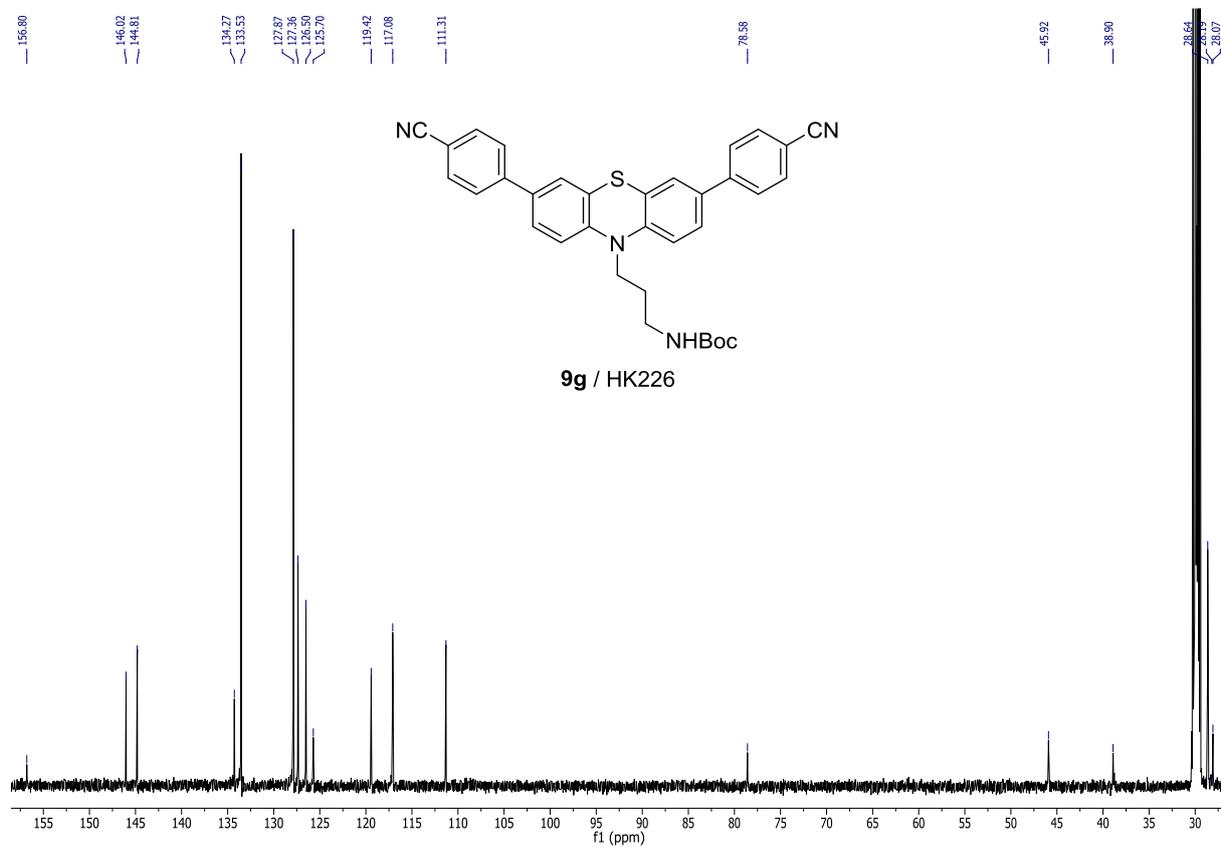


Abbildung 78: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **9g** (151 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

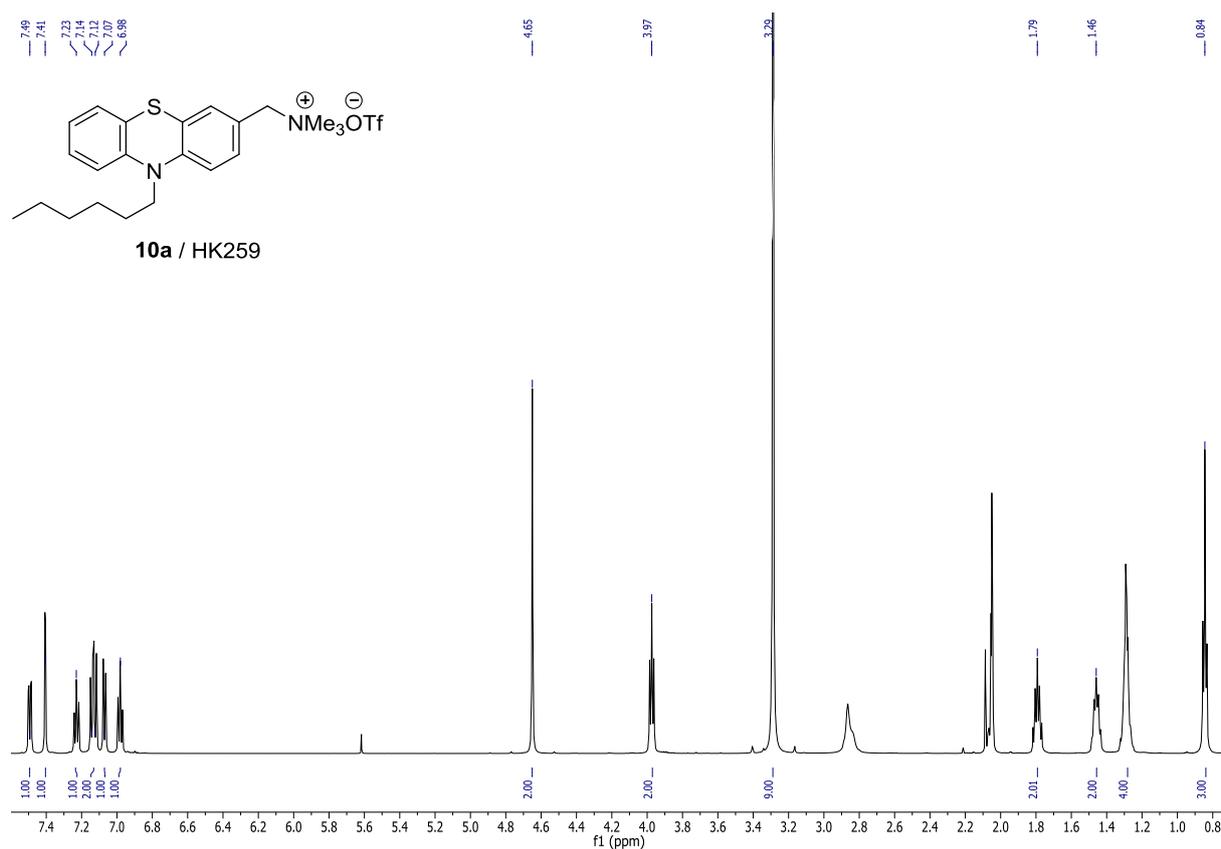


Abbildung 79: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **10a** (600 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

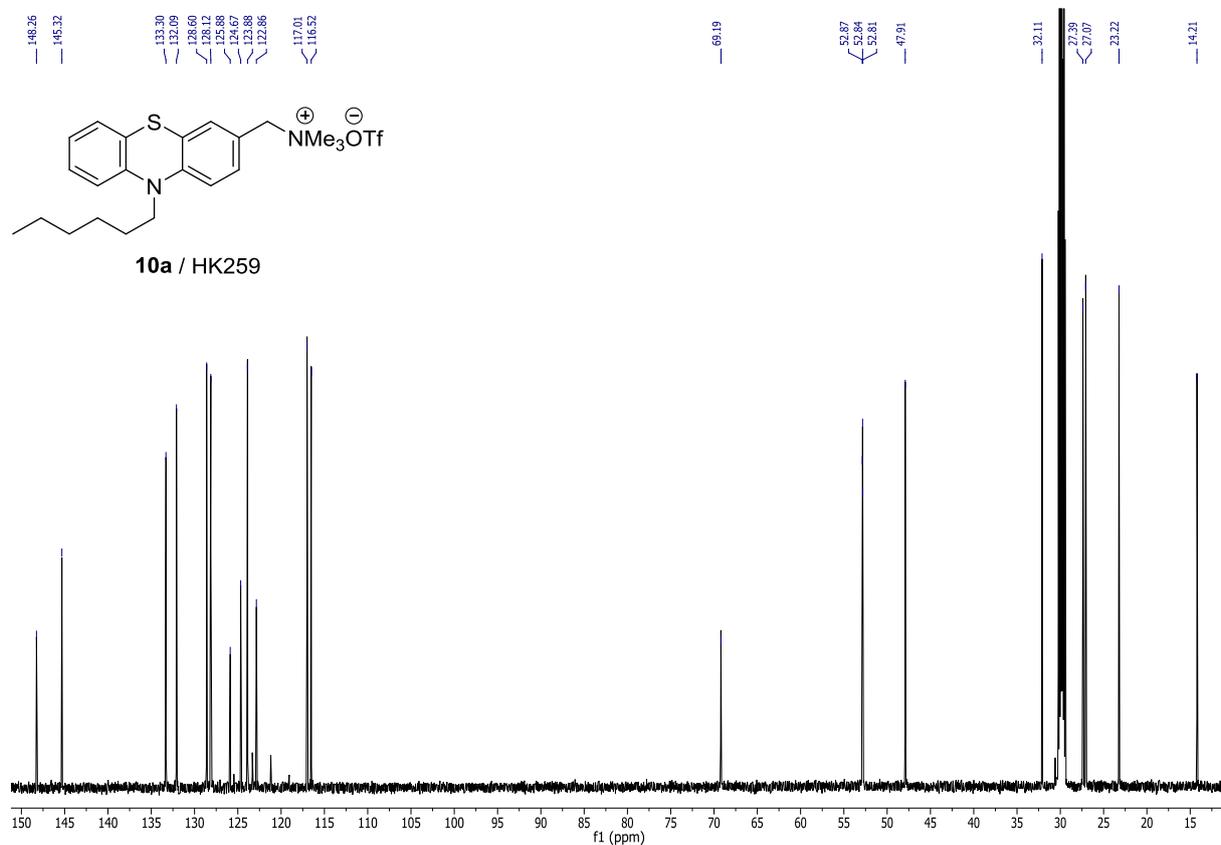


Abbildung 80: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **10a** (151 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

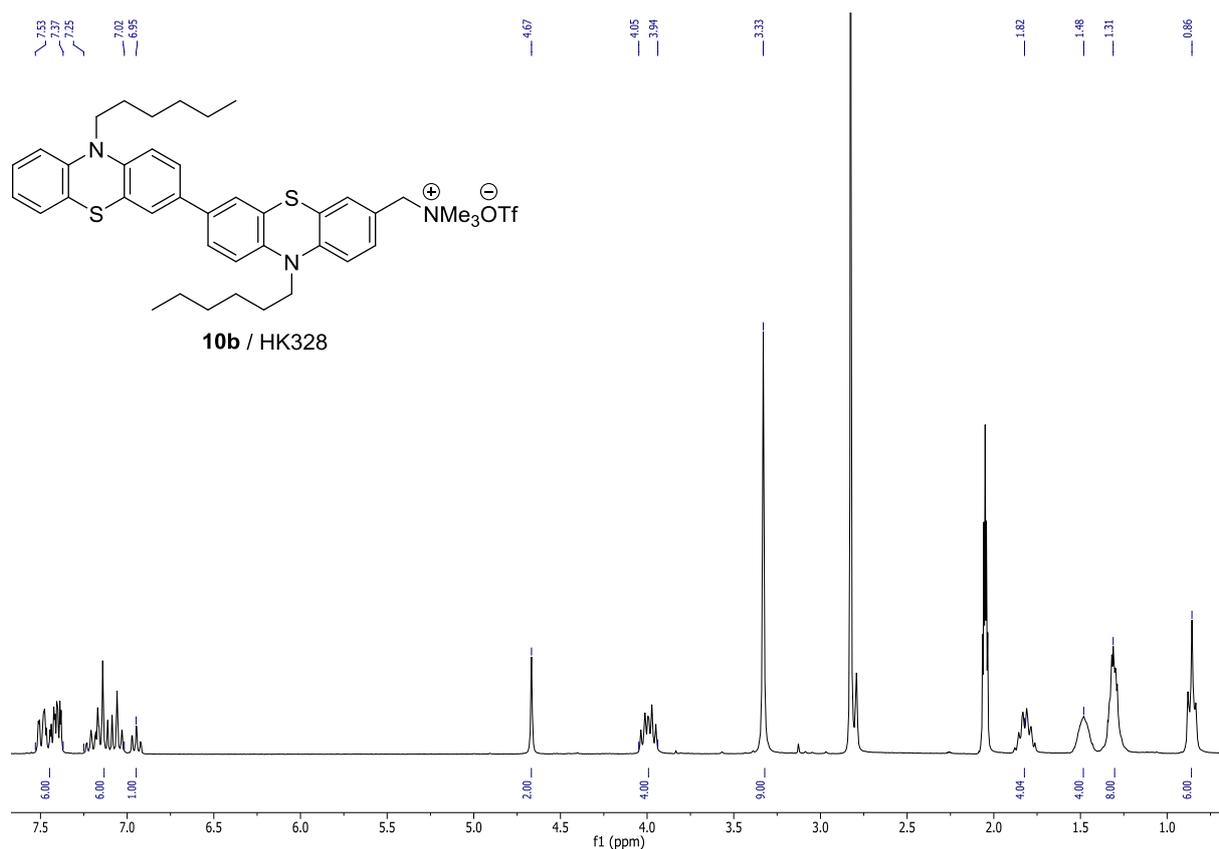


Abbildung 81: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **10b** (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

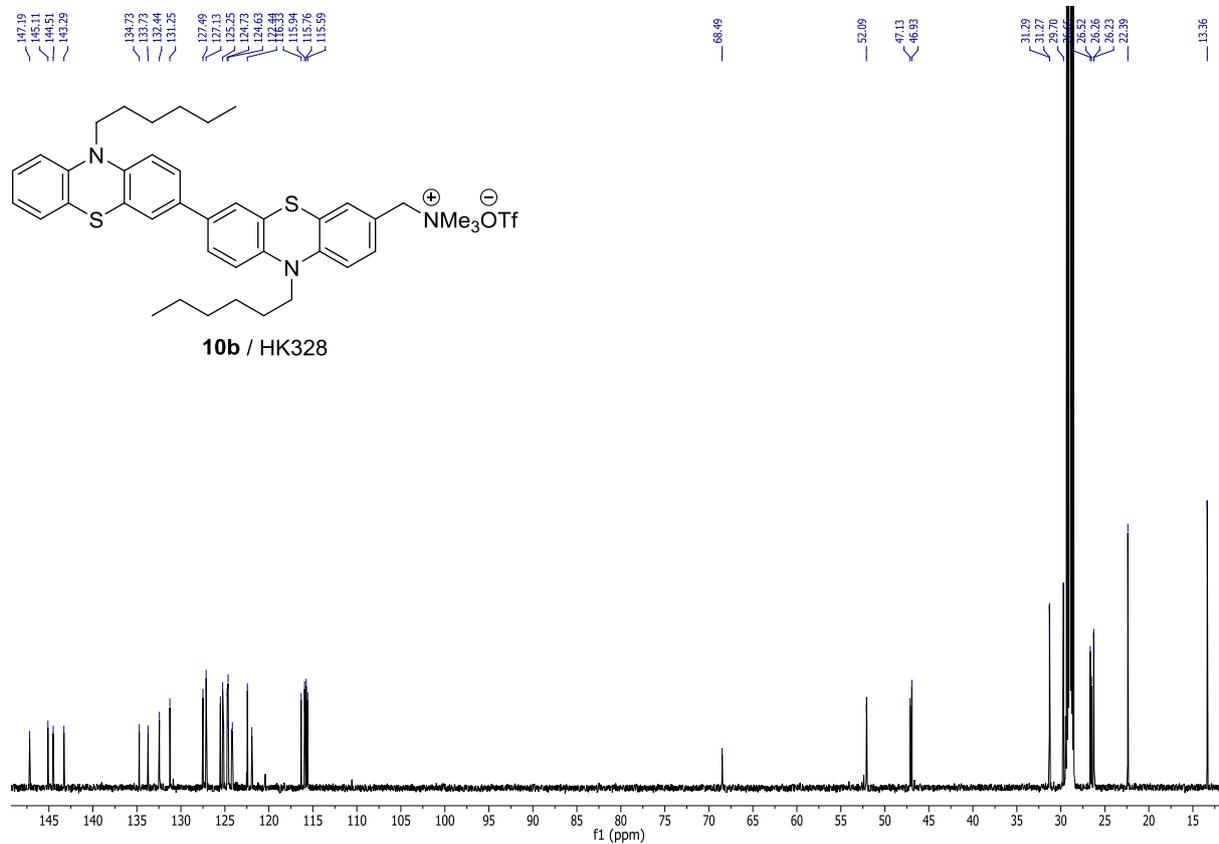


Abbildung 82: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **10b** (151 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

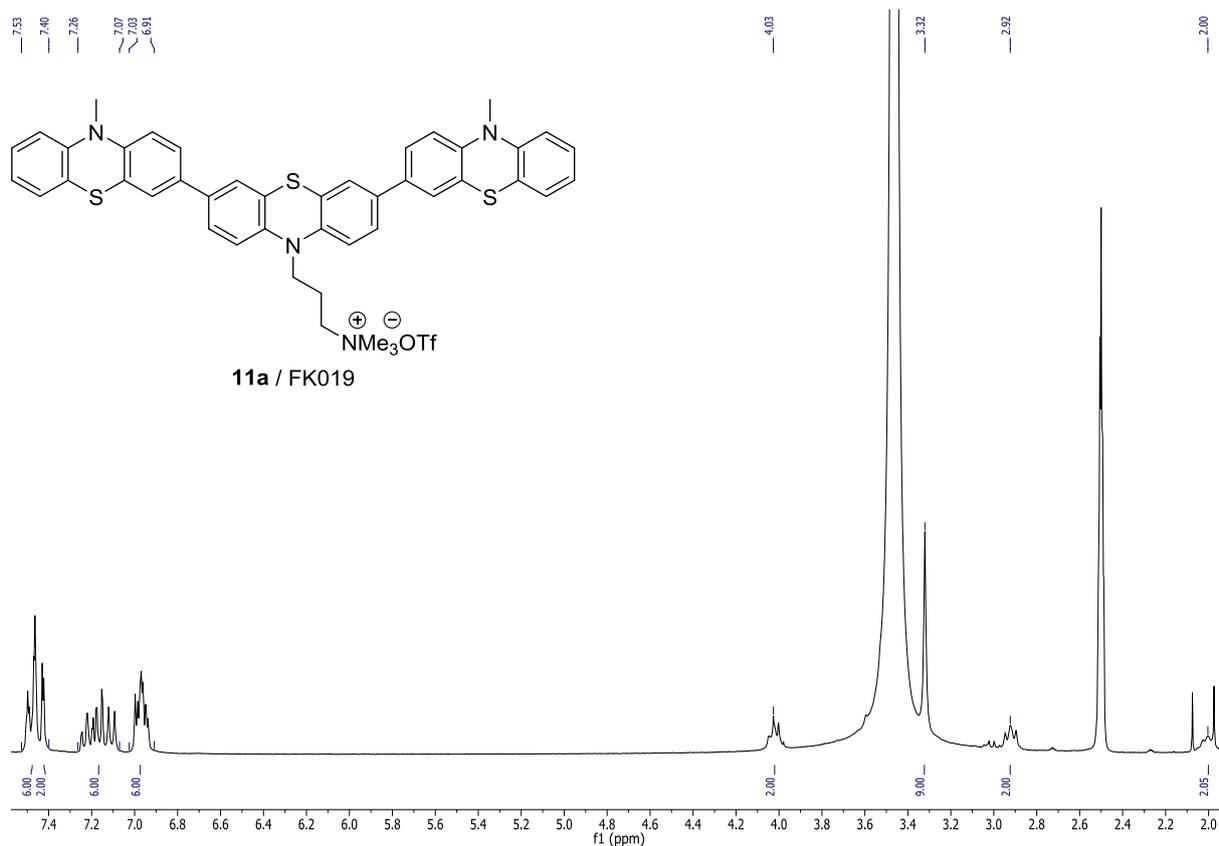


Abbildung 83: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **11a** (300 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

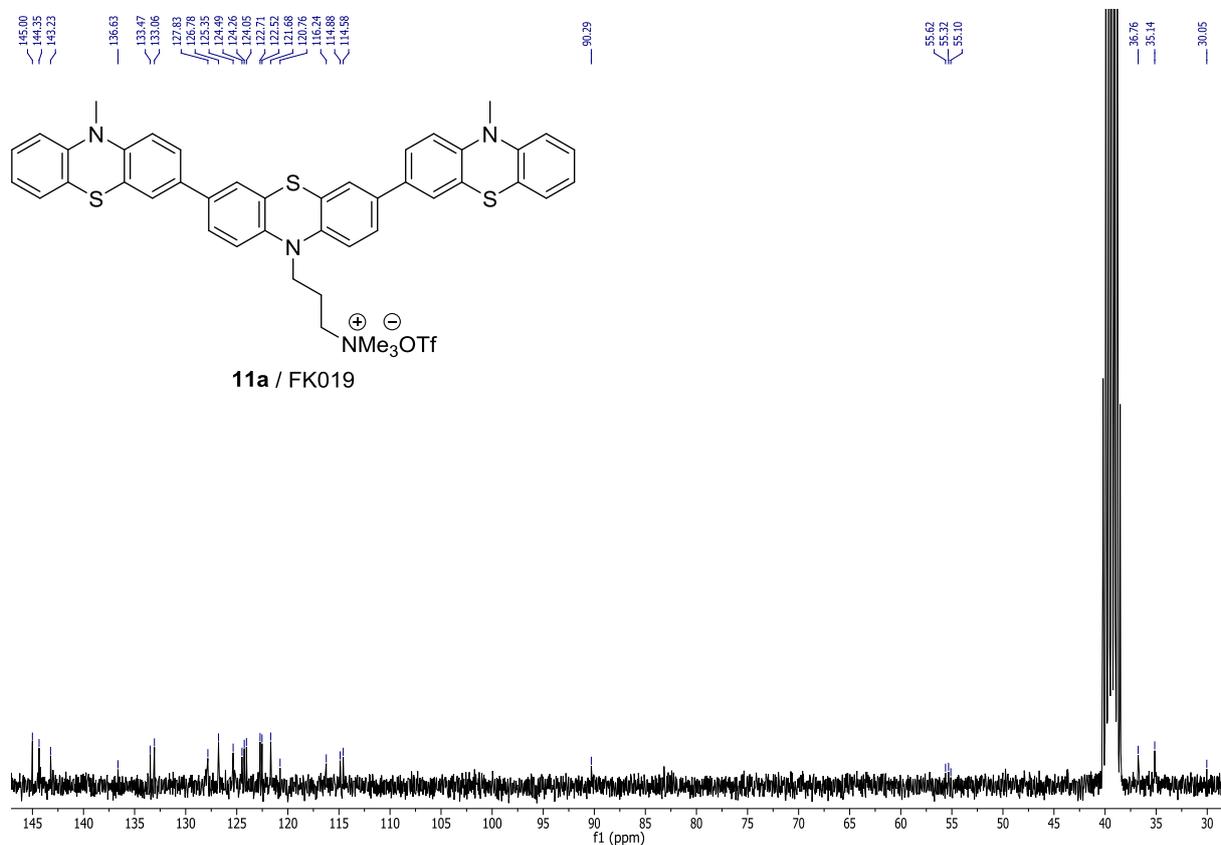
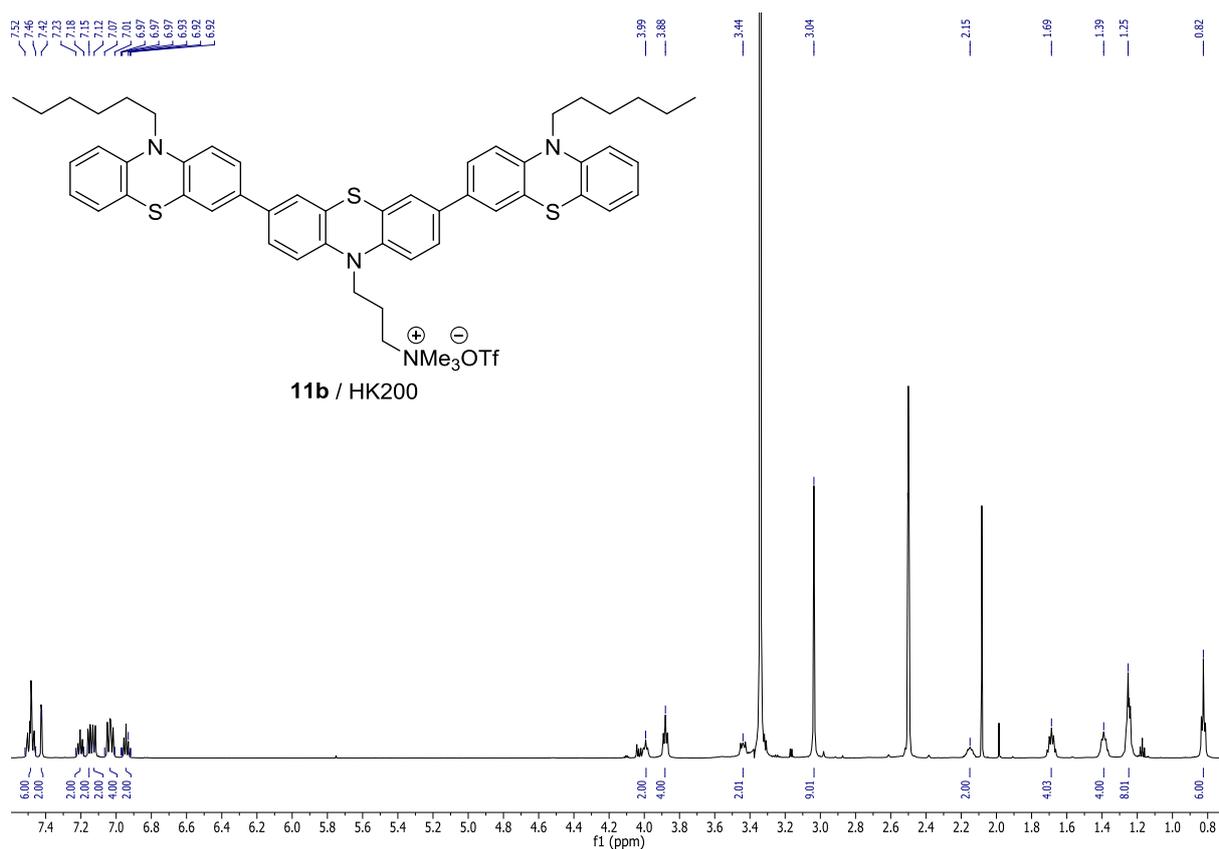
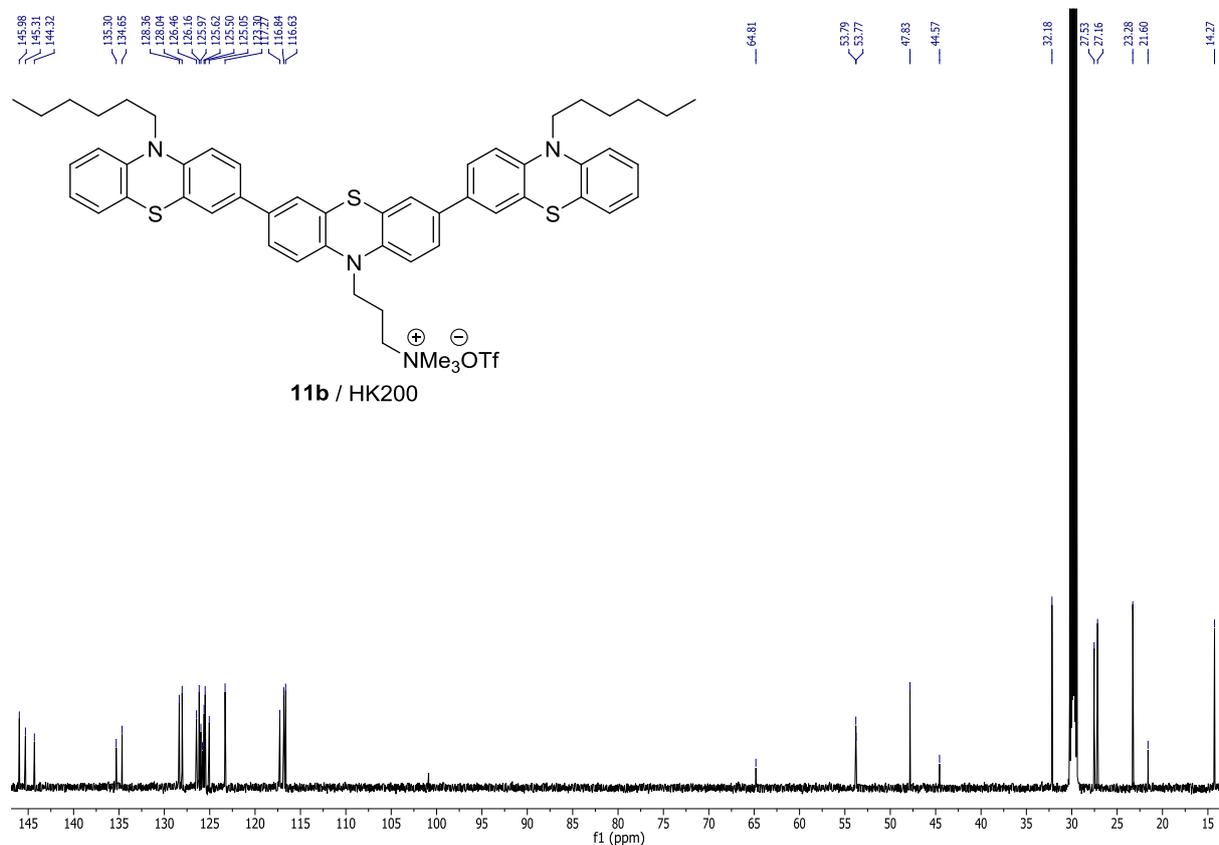


Abbildung 84: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **11a** (75 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

Abbildung 85: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **11b** (600 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).Abbildung 86: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **11b** (151 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

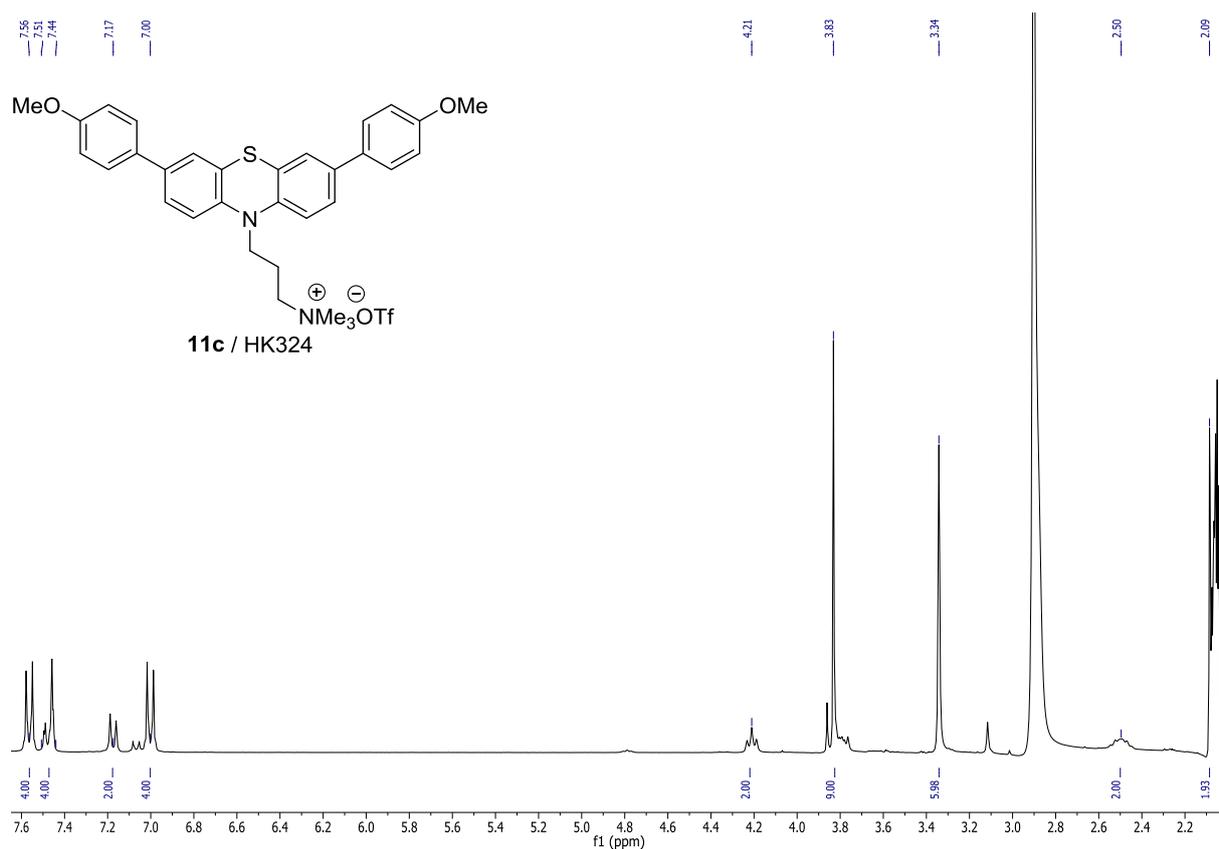


Abbildung 87: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung 11c (300 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

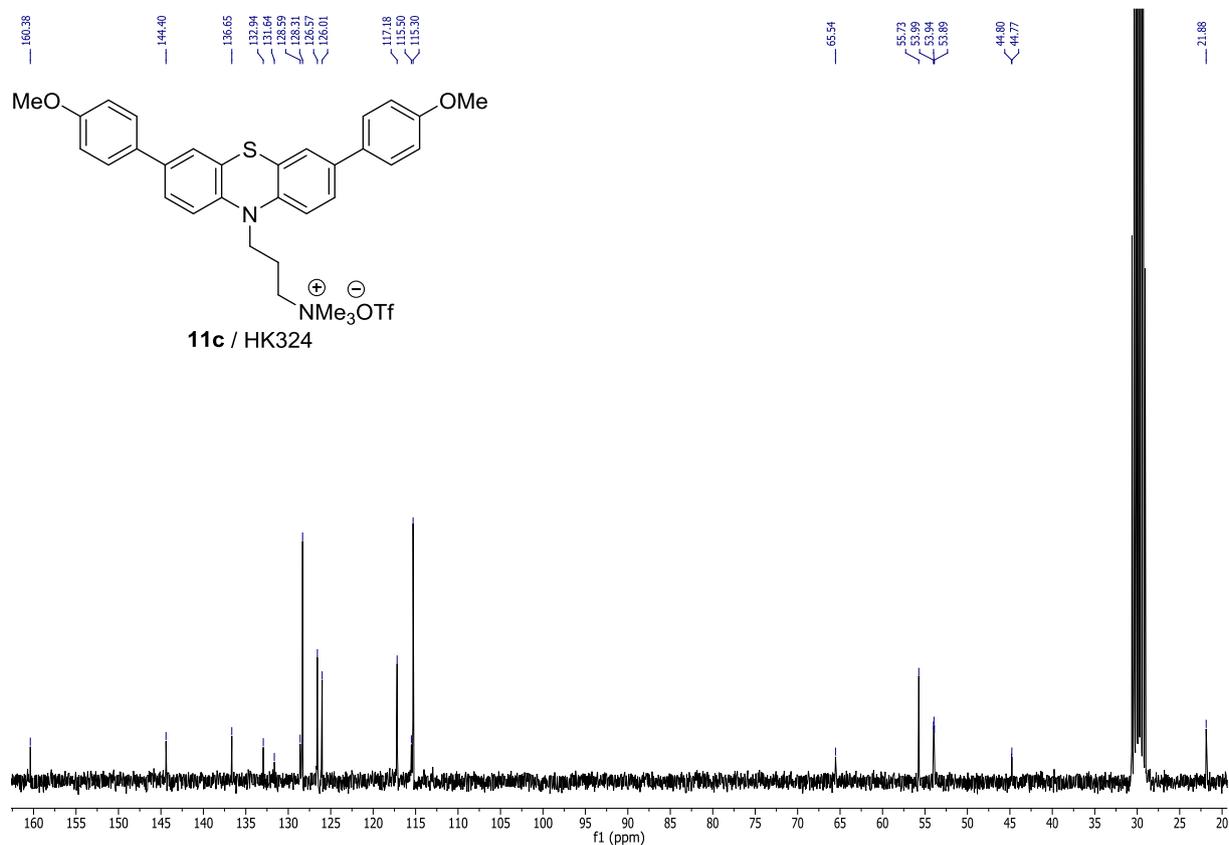


Abbildung 88: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung 11c (75 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

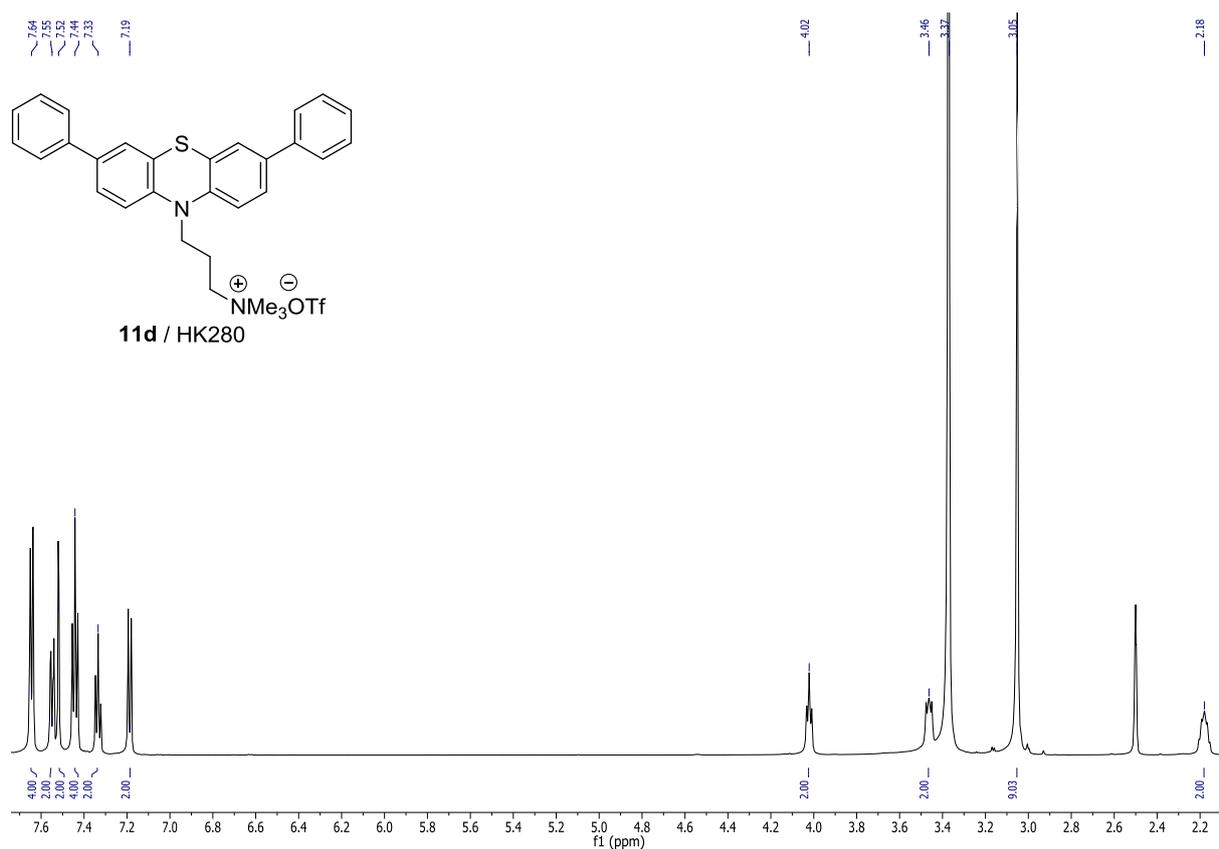


Abbildung 89: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung 11d (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

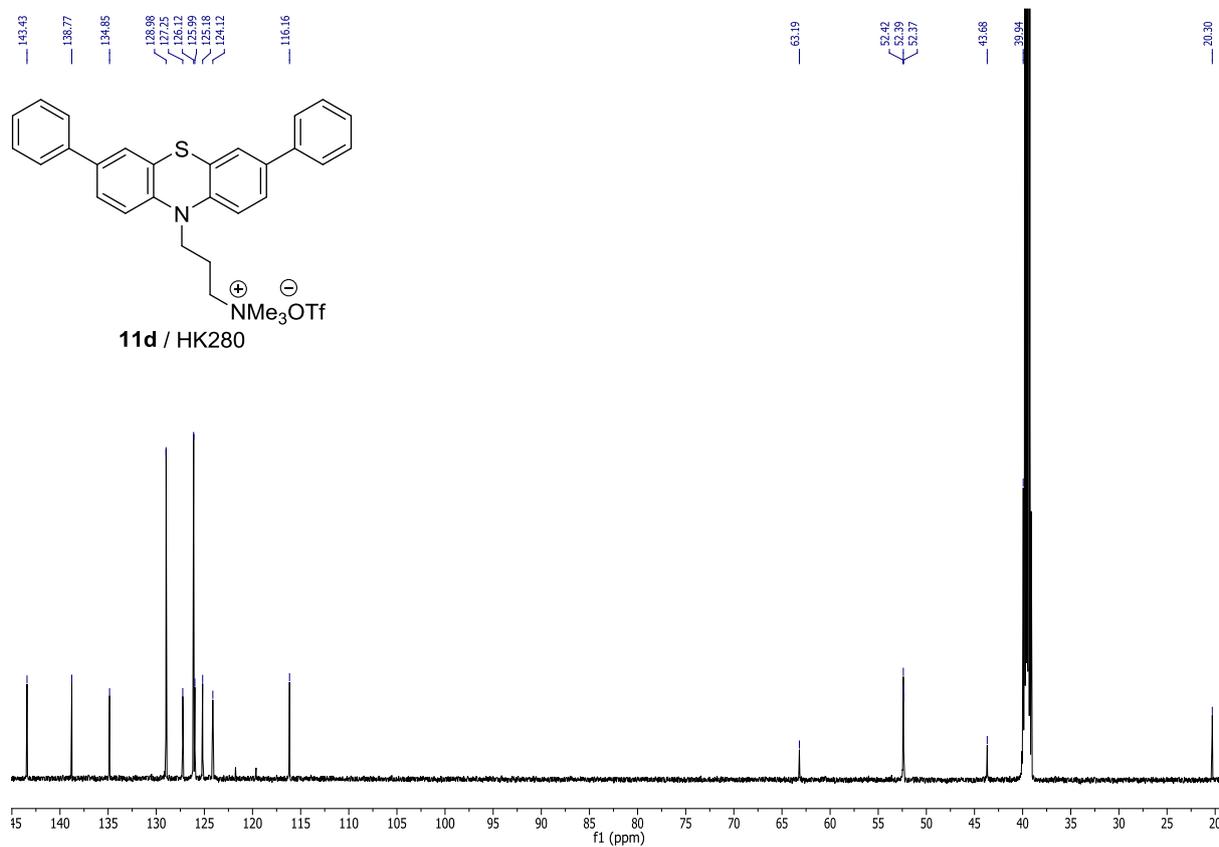


Abbildung 90: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung 11d (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

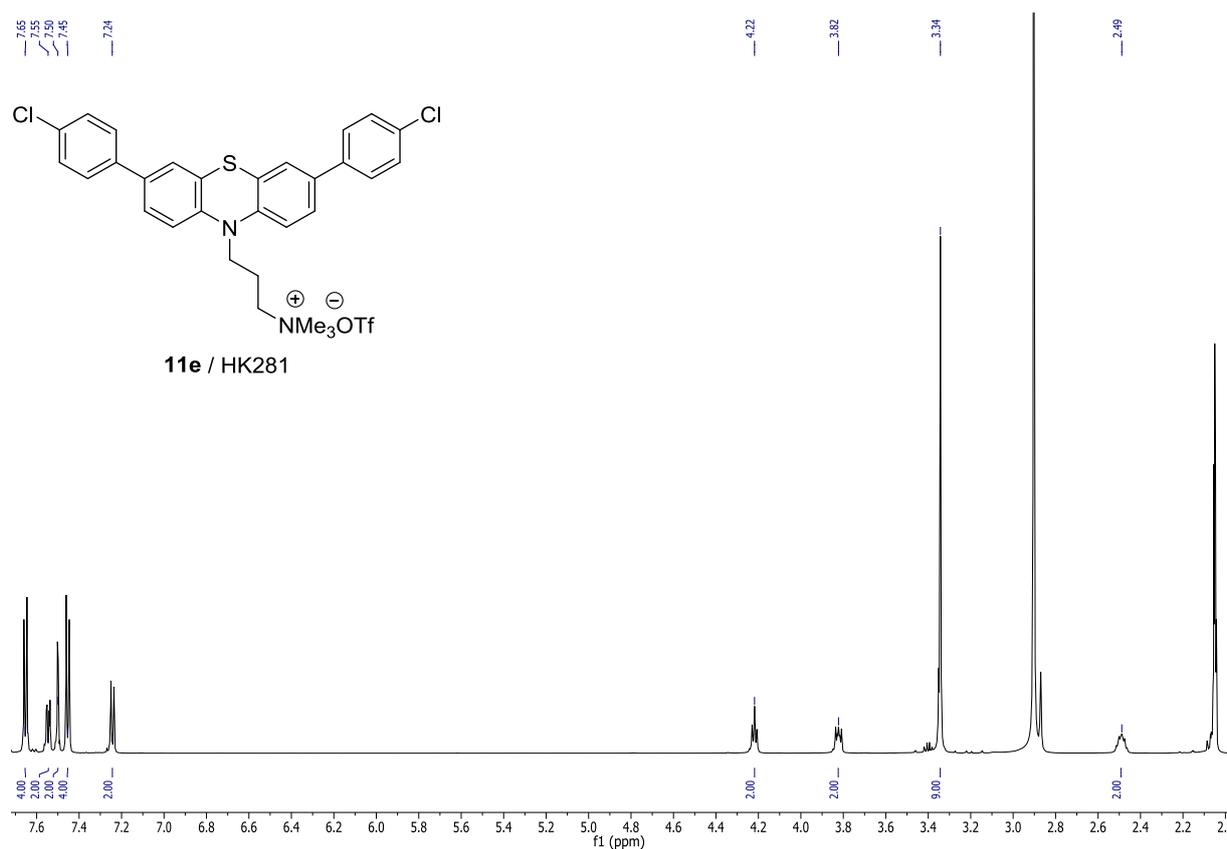


Abbildung 91: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **11e** (600 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

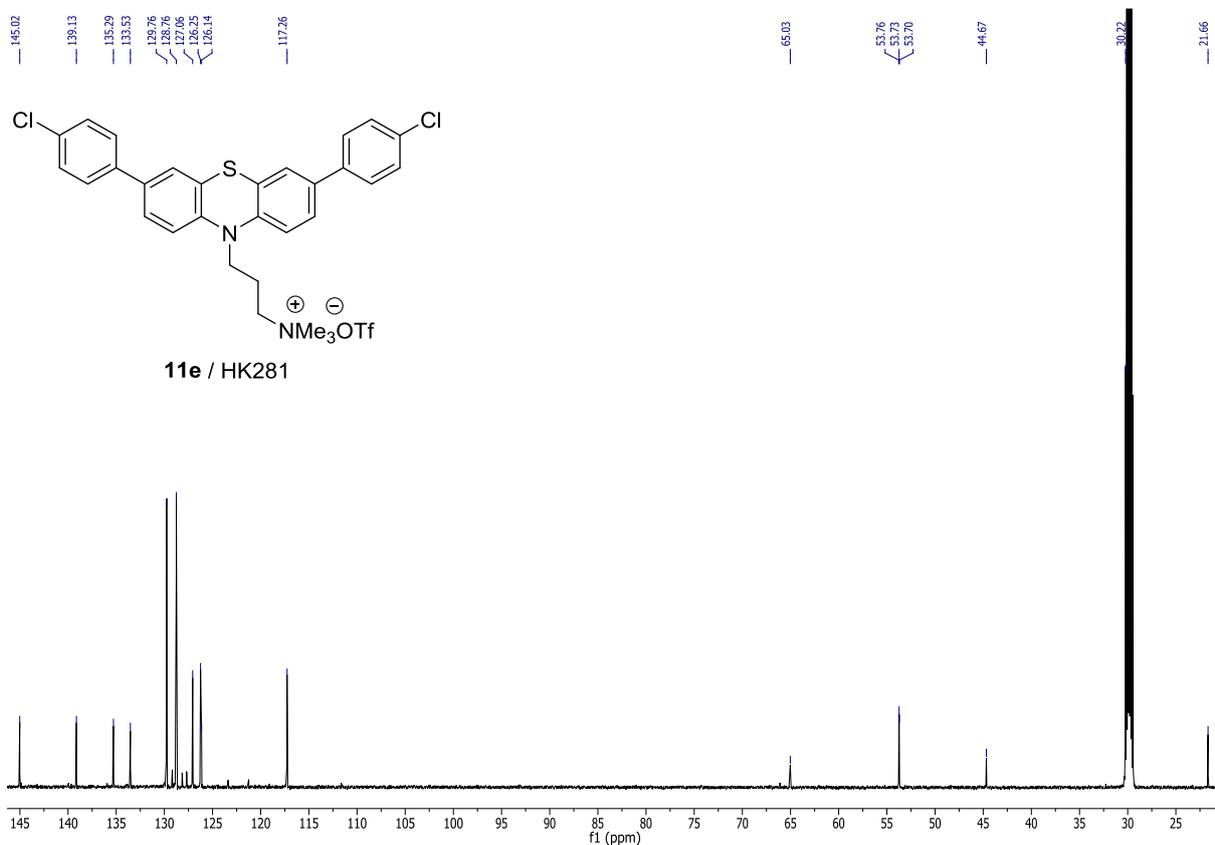


Abbildung 92: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **11e** (151 MHz, Aceton-d₆, 298 K).

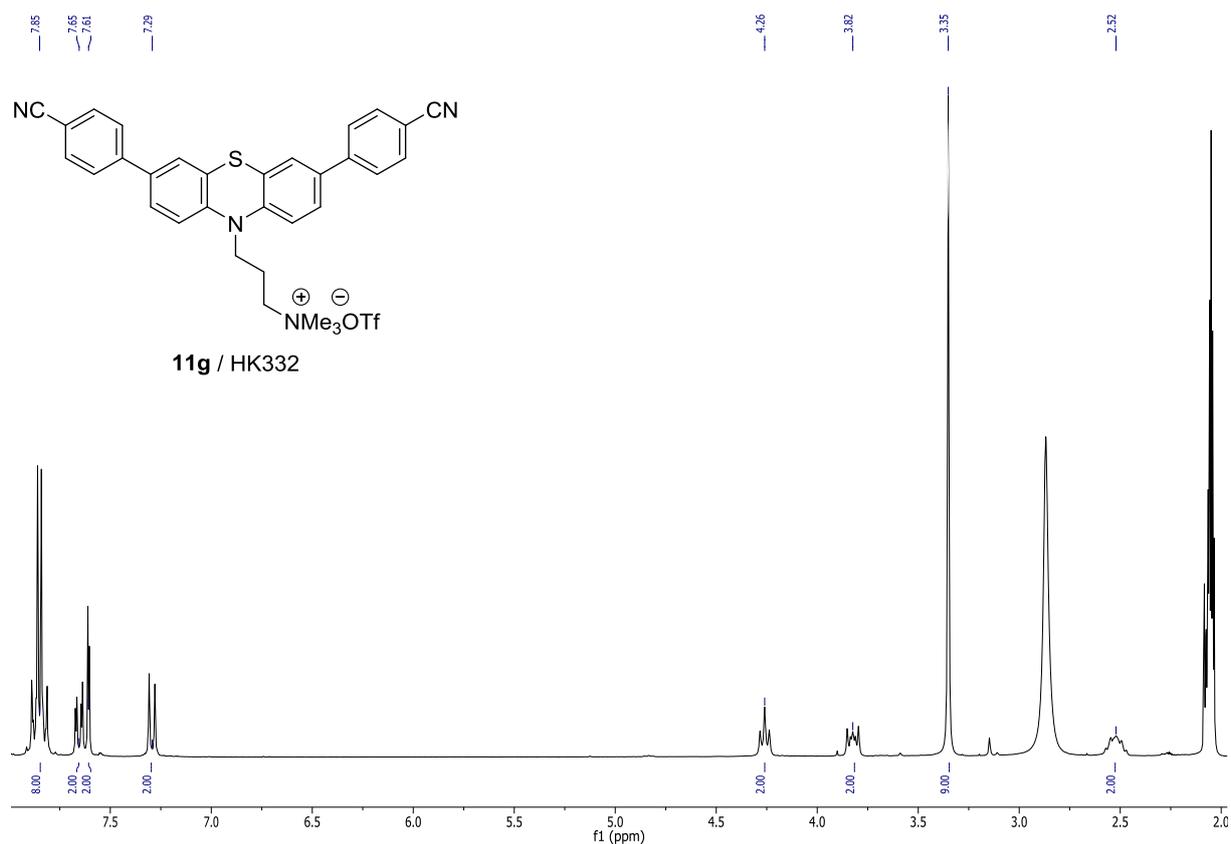


Abbildung 93: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **11g** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

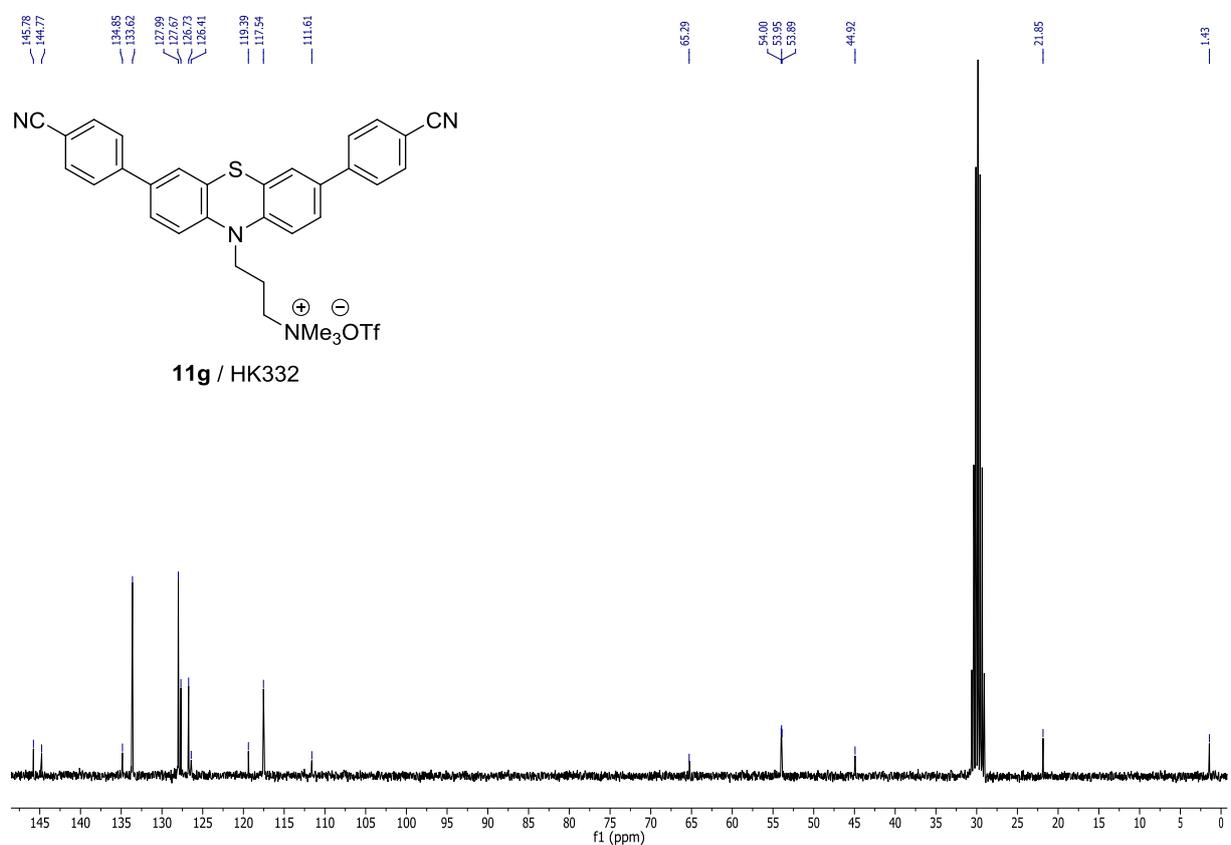


Abbildung 94: $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum der Verbindung **11g** (75 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

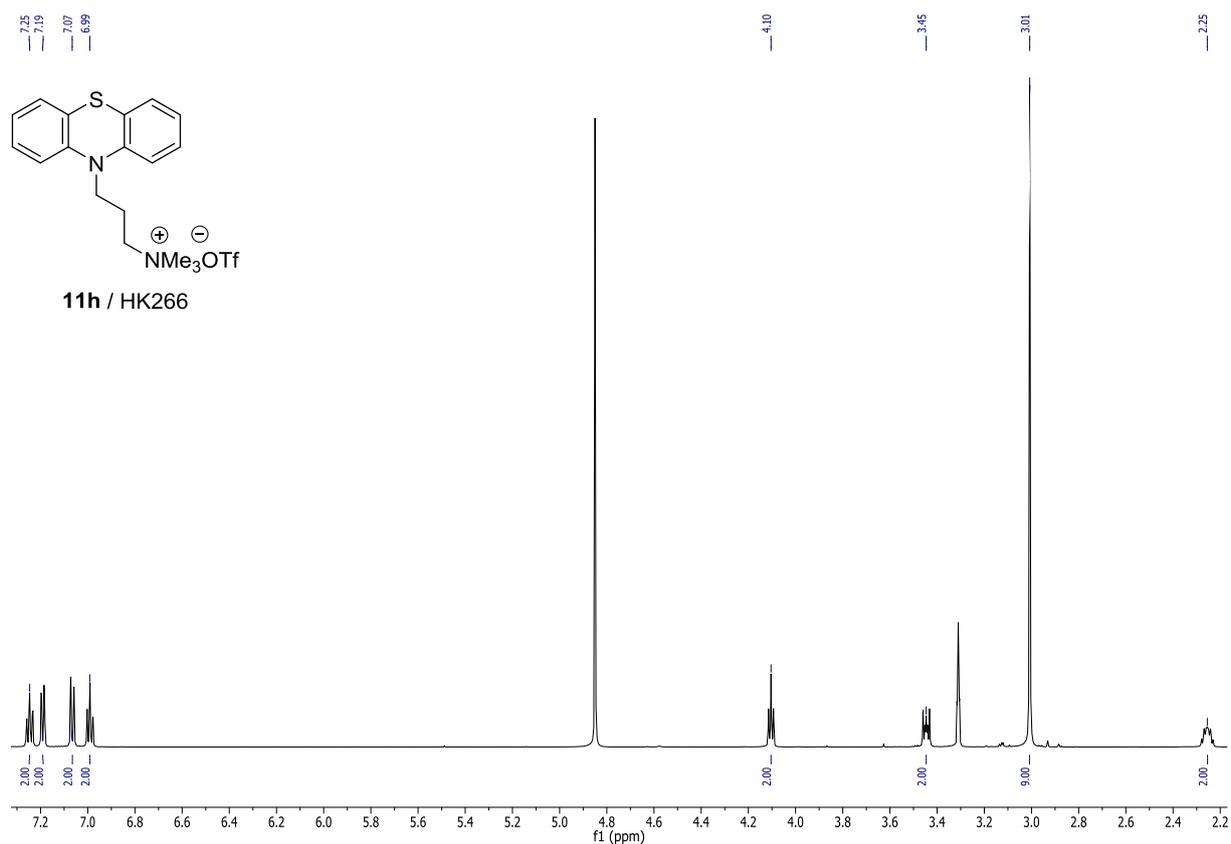


Abbildung 95: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **11h** (600 MHz, Methanol- d_4 , 298 K).

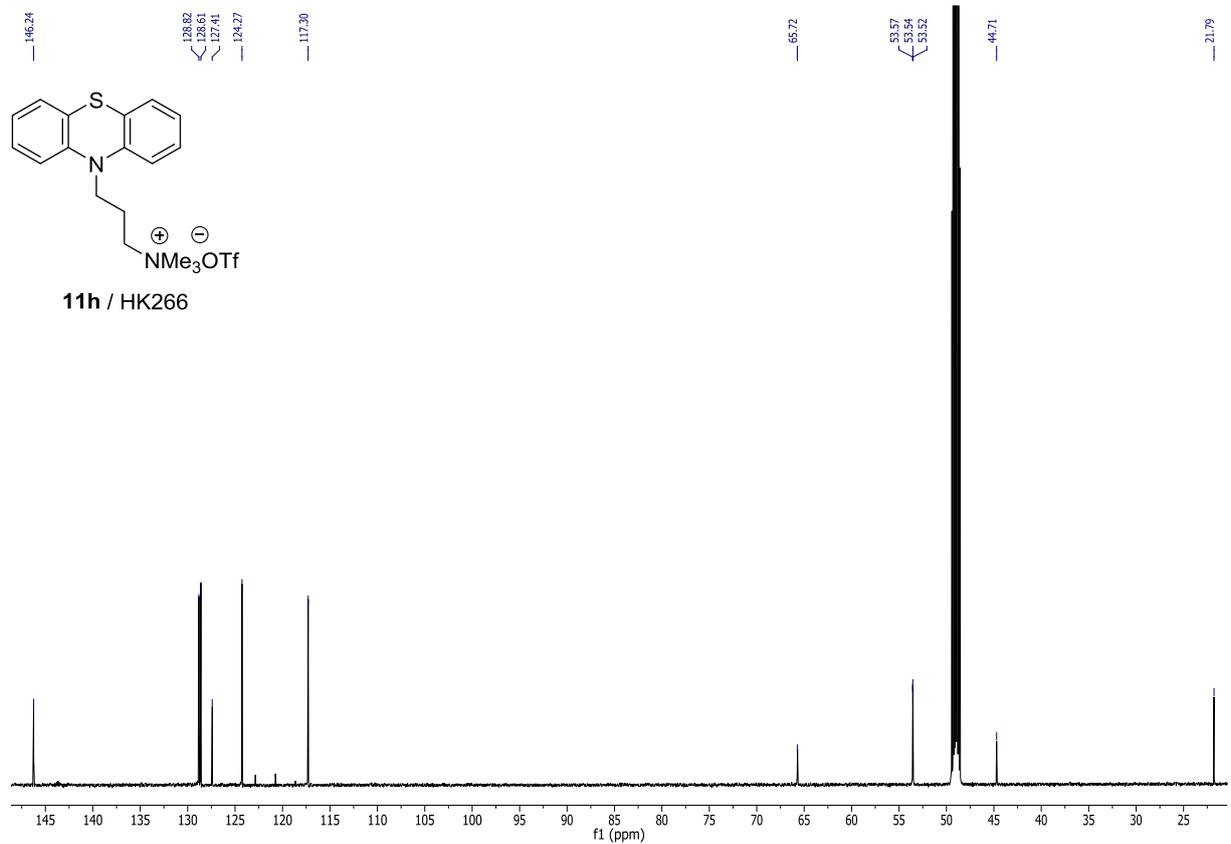


Abbildung 96: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **11h** (151 MHz, Methanol- d_4 , 298 K).

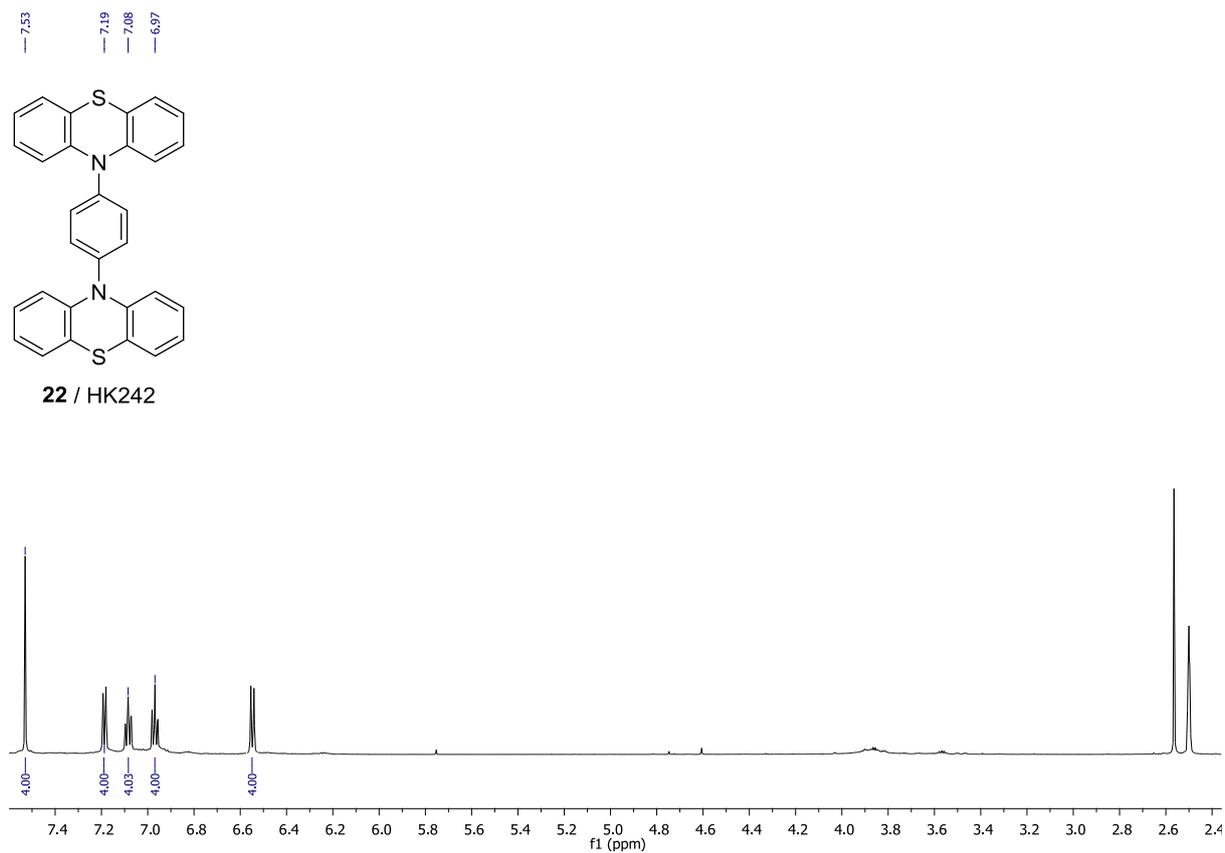


Abbildung 97: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **22** (600 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

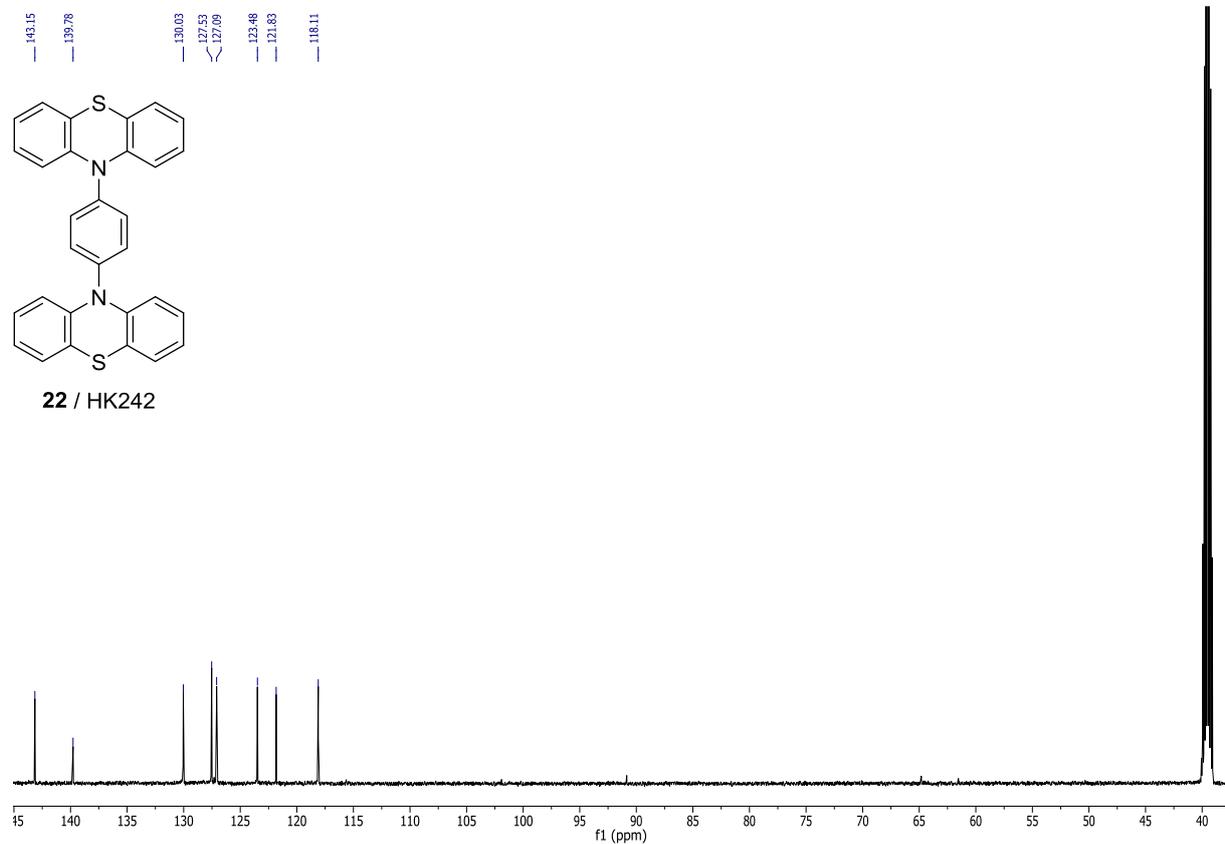
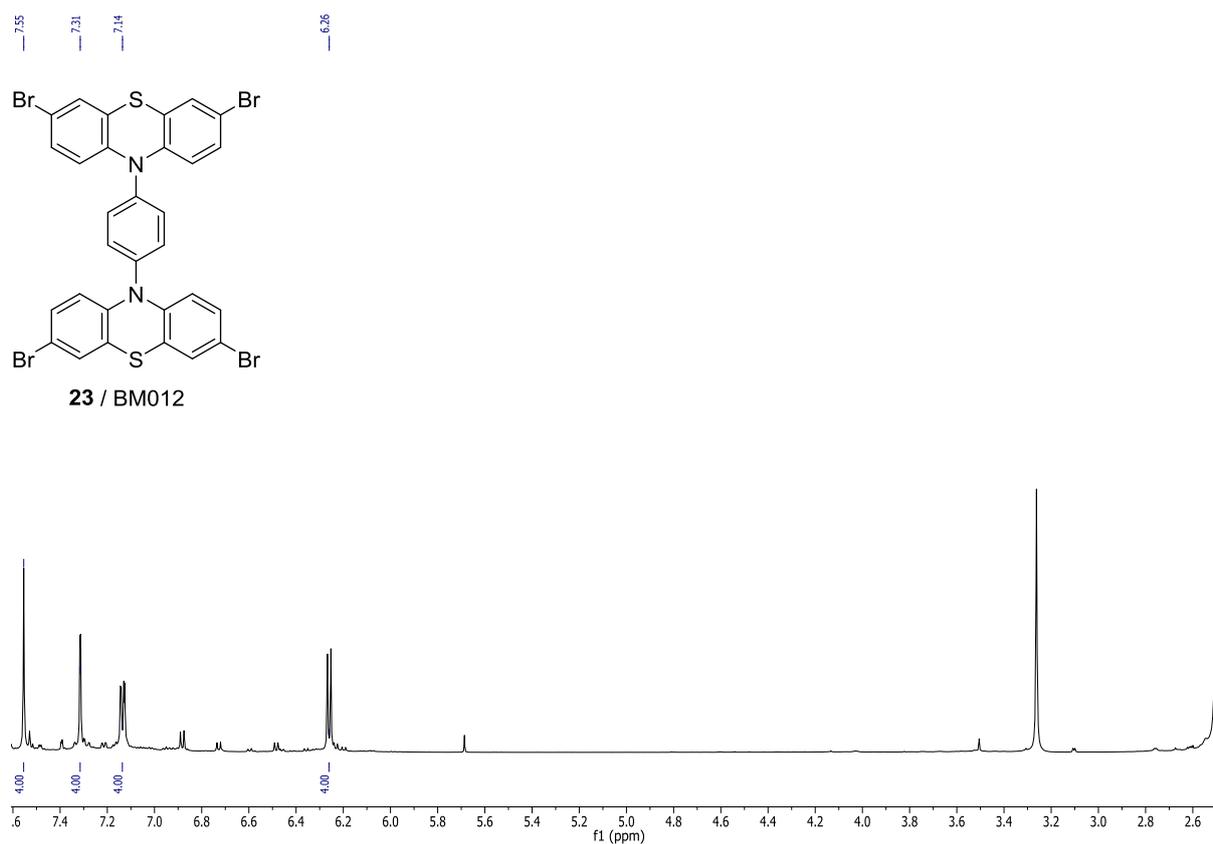


Abbildung 98: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **22** (151 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).



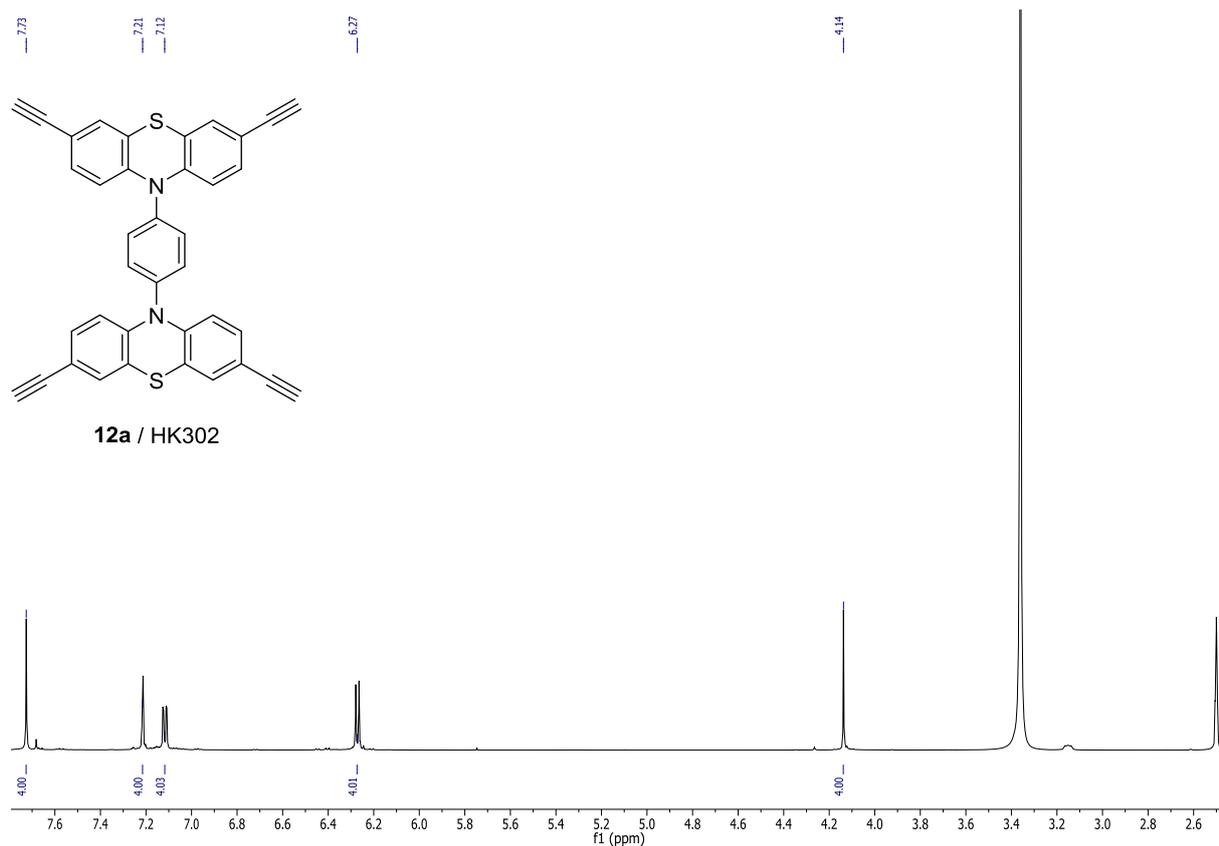


Abbildung 101: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **12a** (600 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

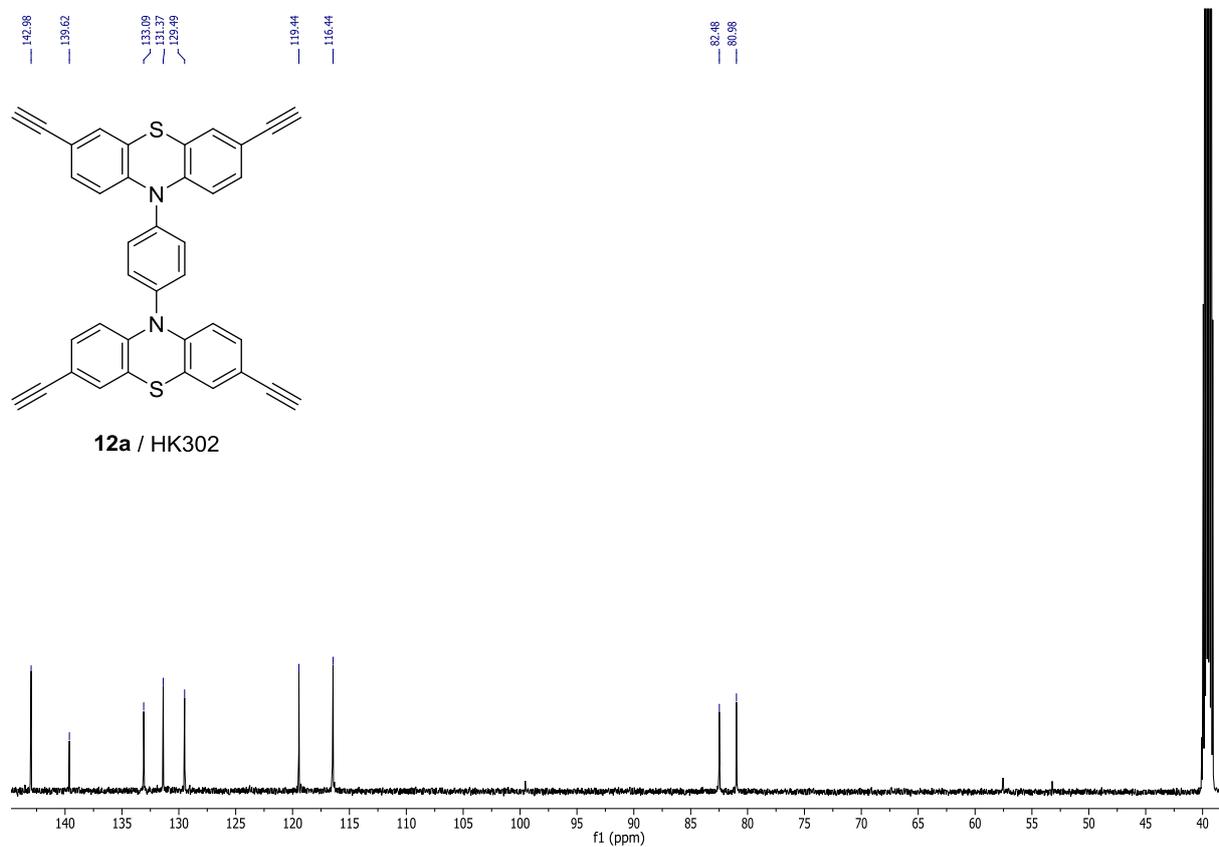


Abbildung 102: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **12a** (151 MHz, Dimethylsulfoxid- d_6 , 298 K).

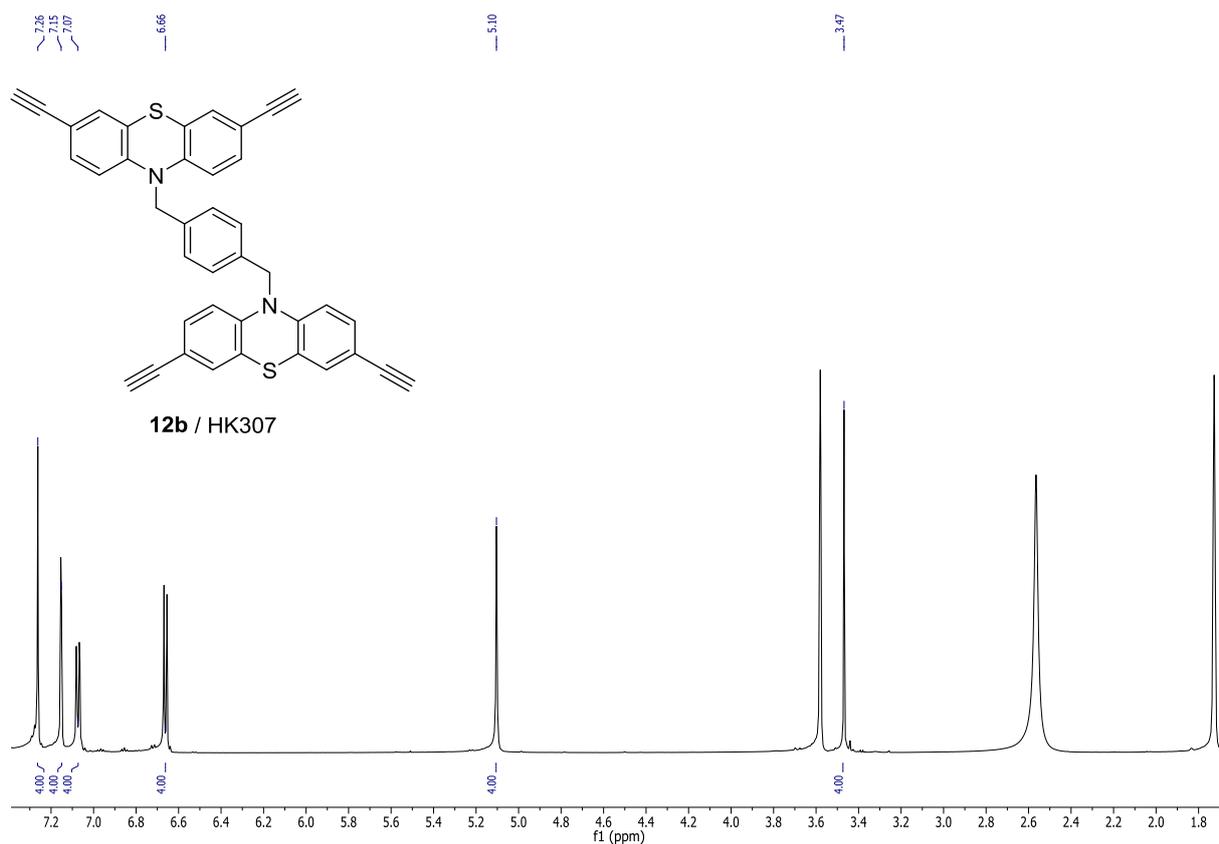


Abbildung 103: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **12b** (600 MHz, Tetrahydrofuran- d_8 , 298 K).

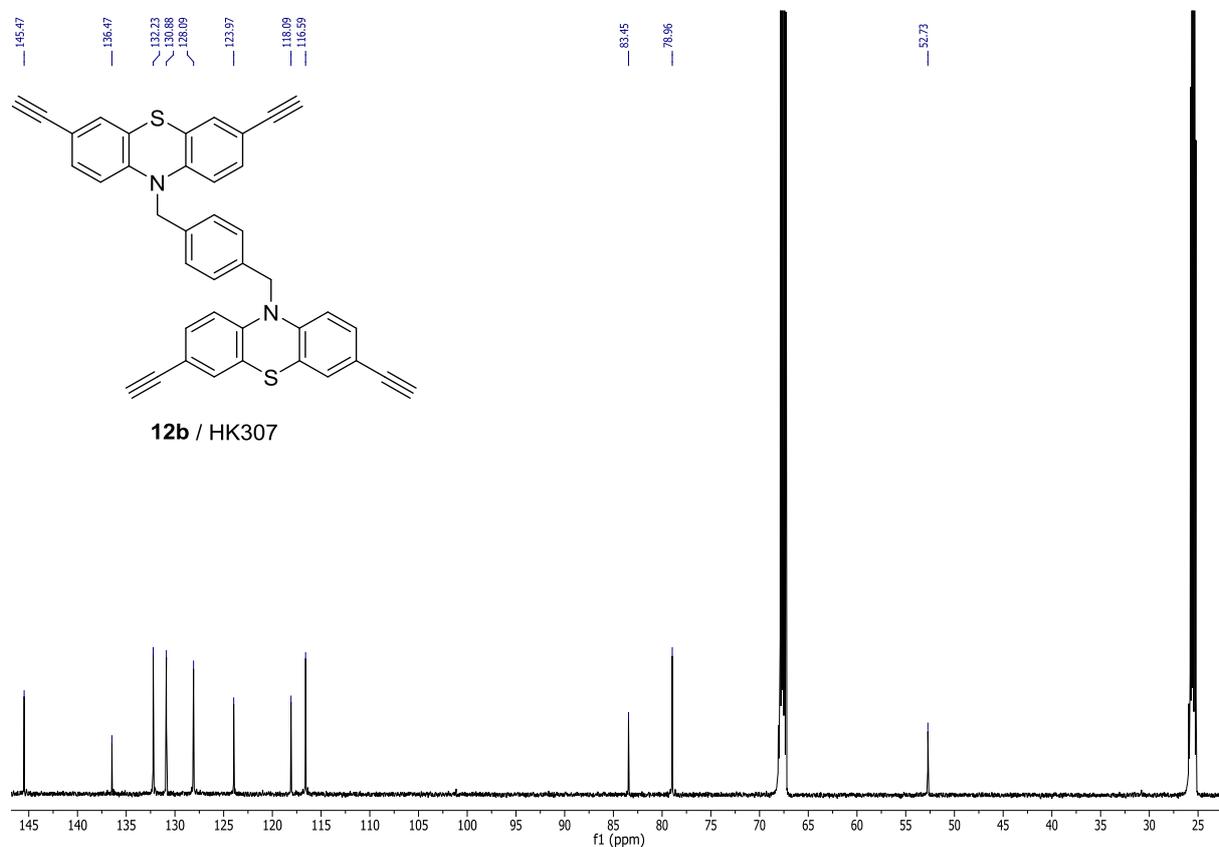


Abbildung 104: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **12b** (151 MHz, Tetrahydrofuran- d_8 , 298 K).

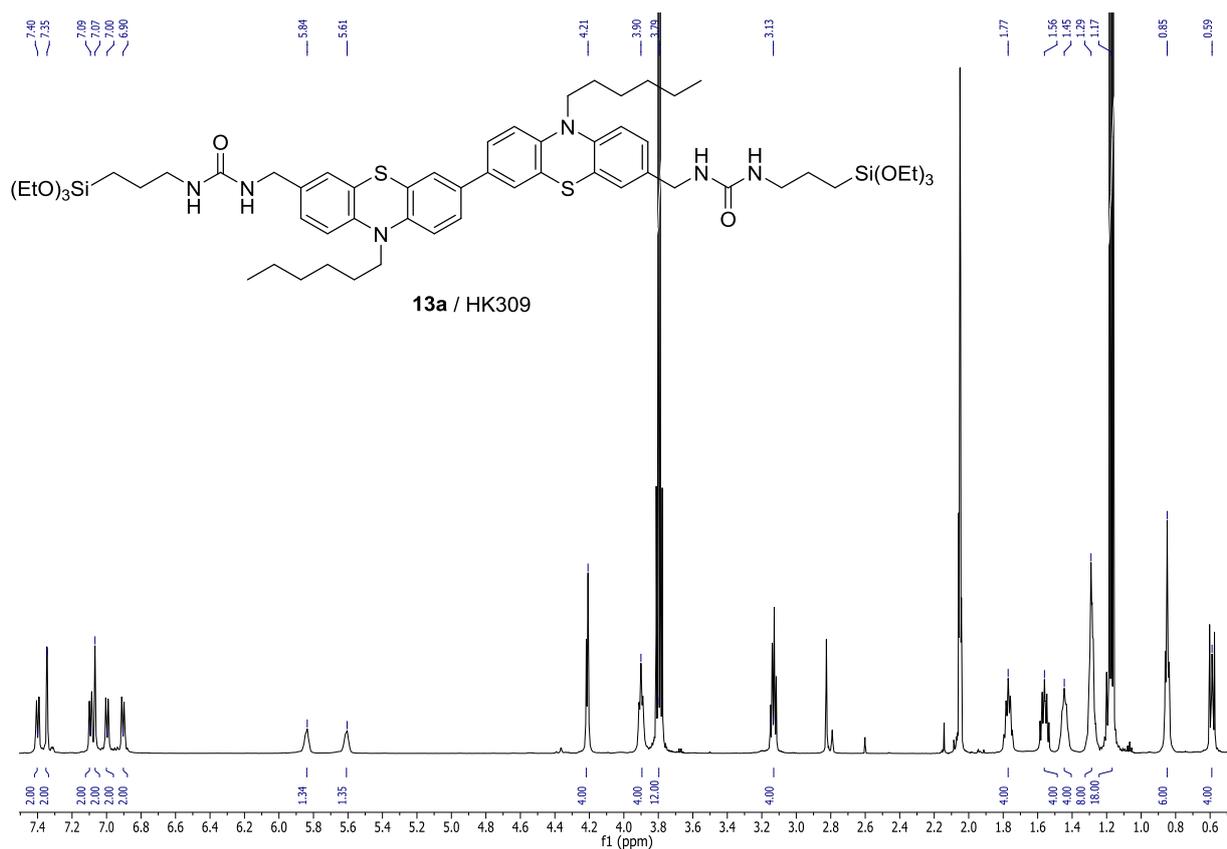


Abbildung 105: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **13a** (600 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

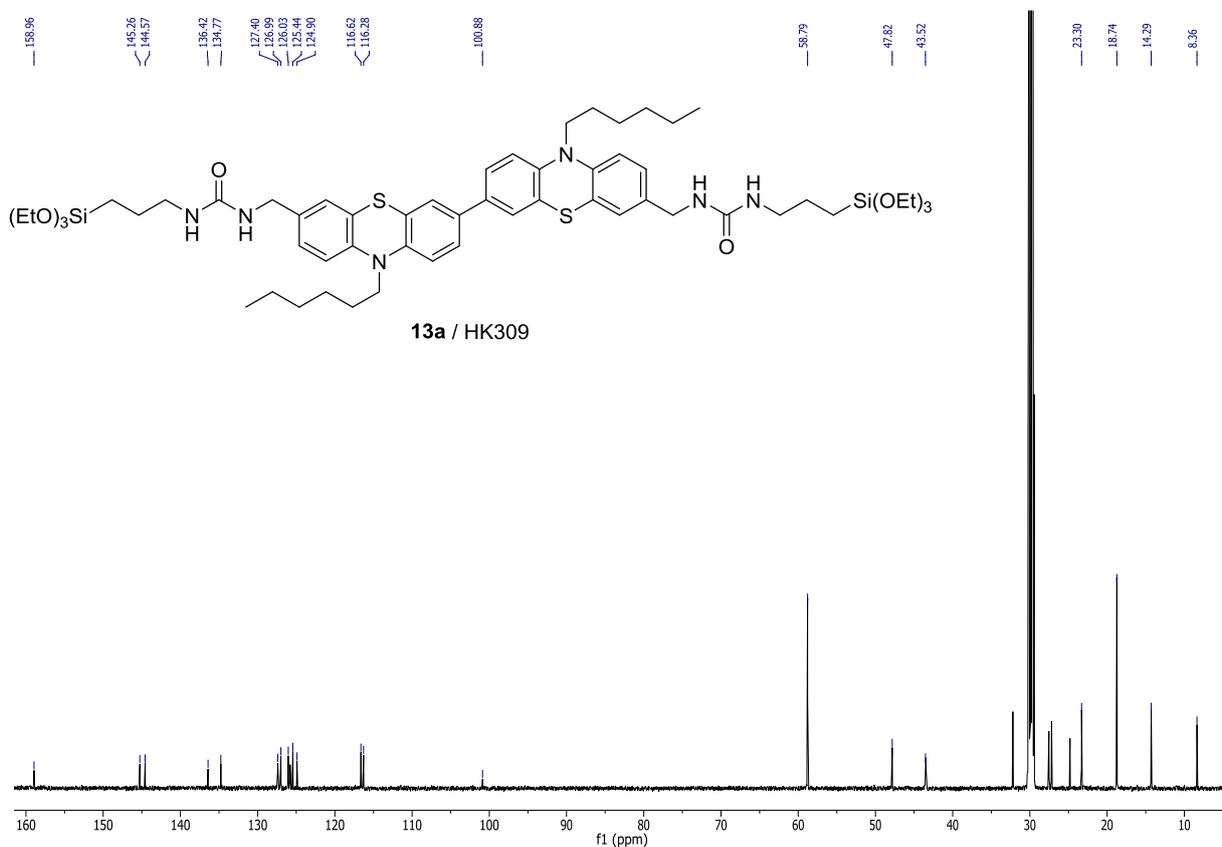


Abbildung 106: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **13a** (151 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

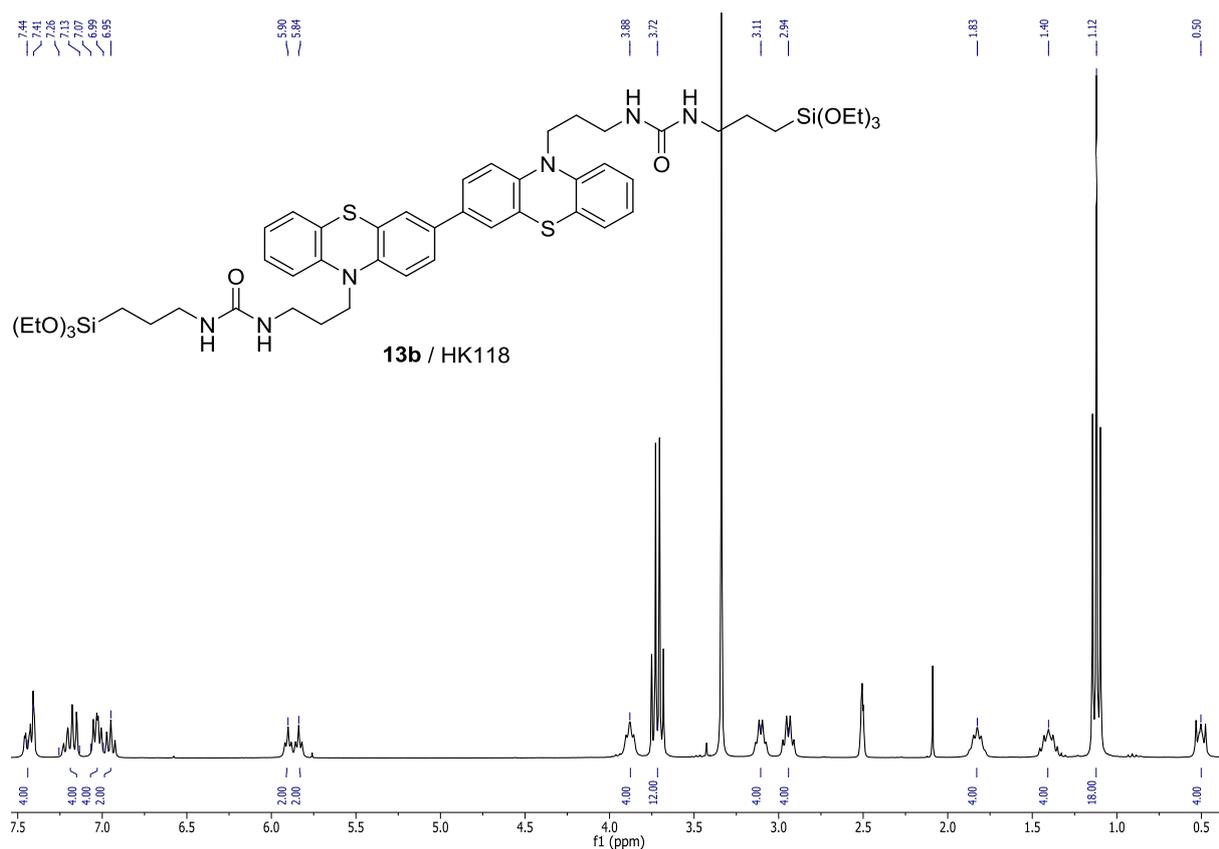


Abbildung 107: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **13b** (300 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

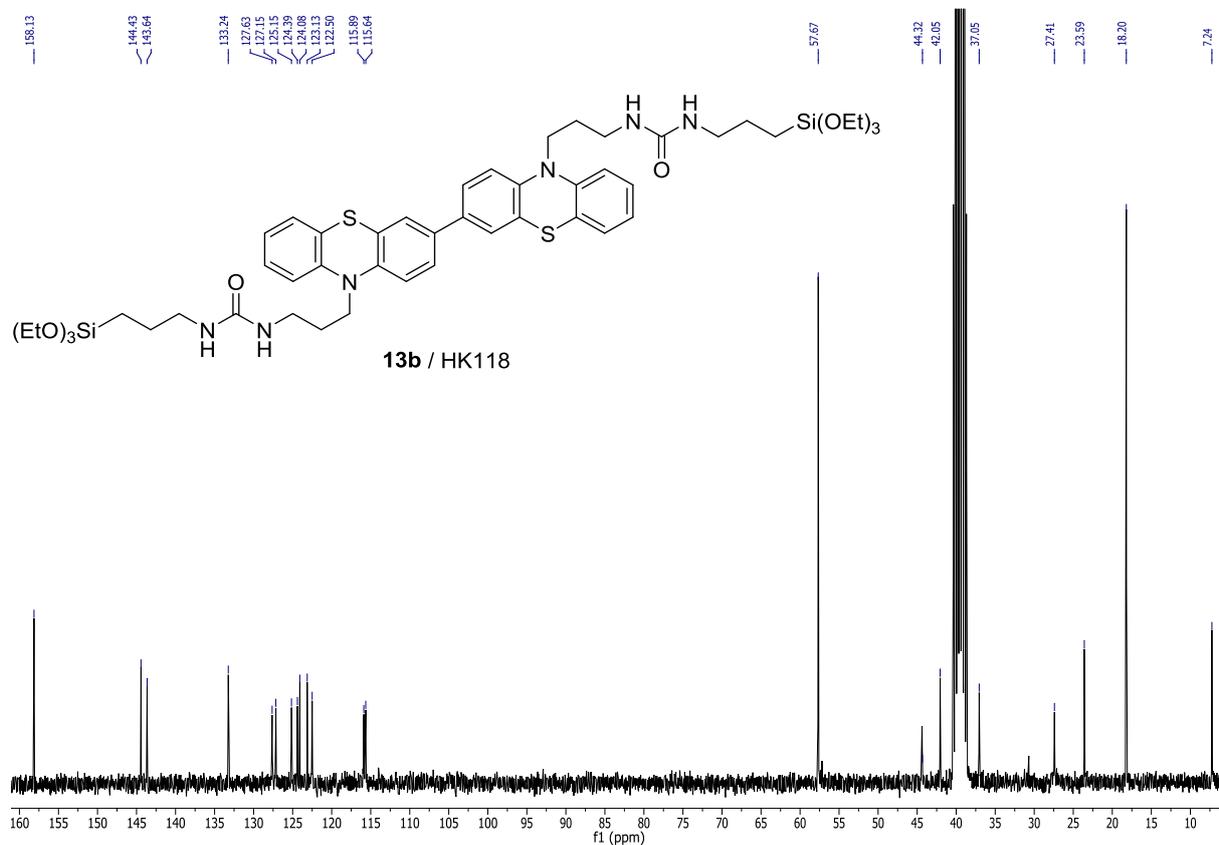


Abbildung 108: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **13b** (75 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 298 K).

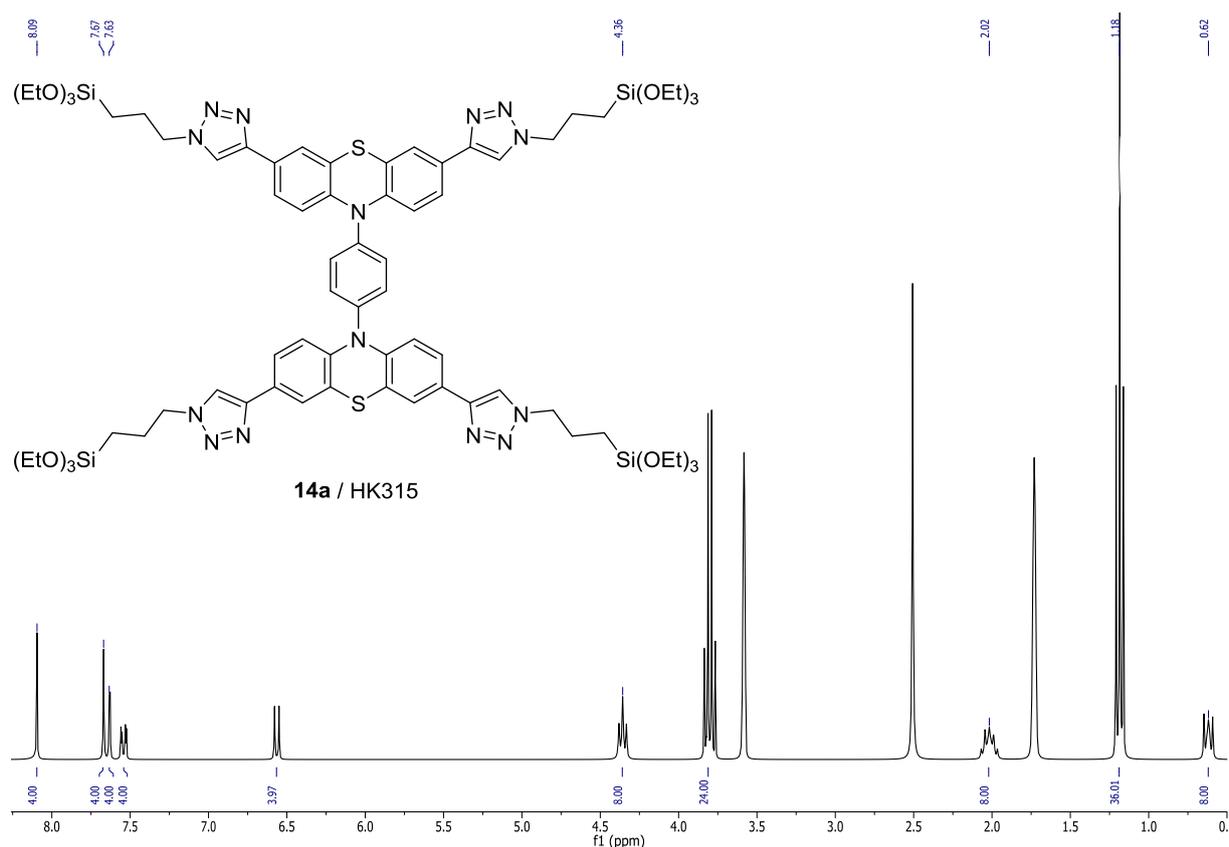


Abbildung 109: ¹H-NMR Spektrum der Verbindung **14a** (300 MHz, Tetrahydrofuran-d₈, 298 K).

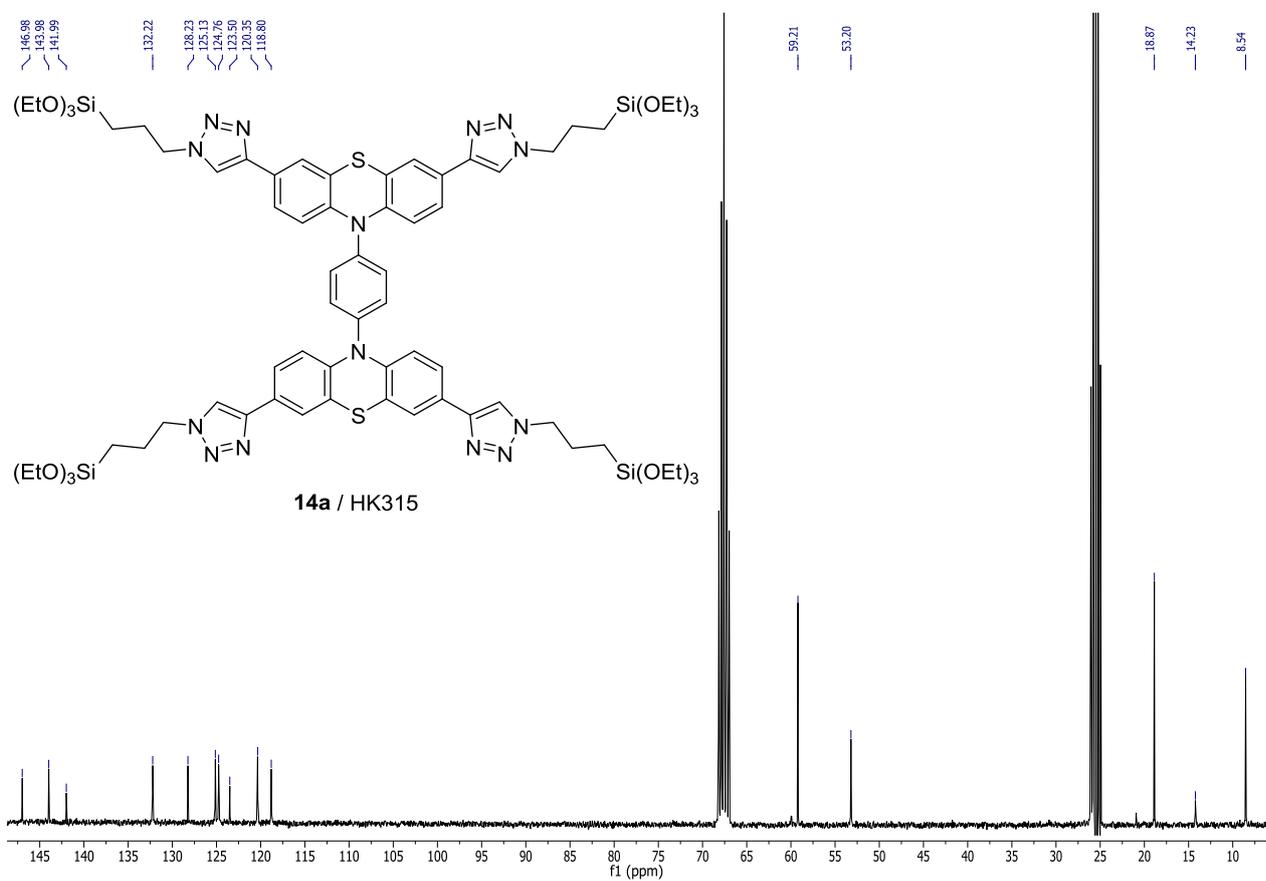


Abbildung 110: ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **14a** (75 MHz, Tetrahydrofuran-d₈, 298 K).

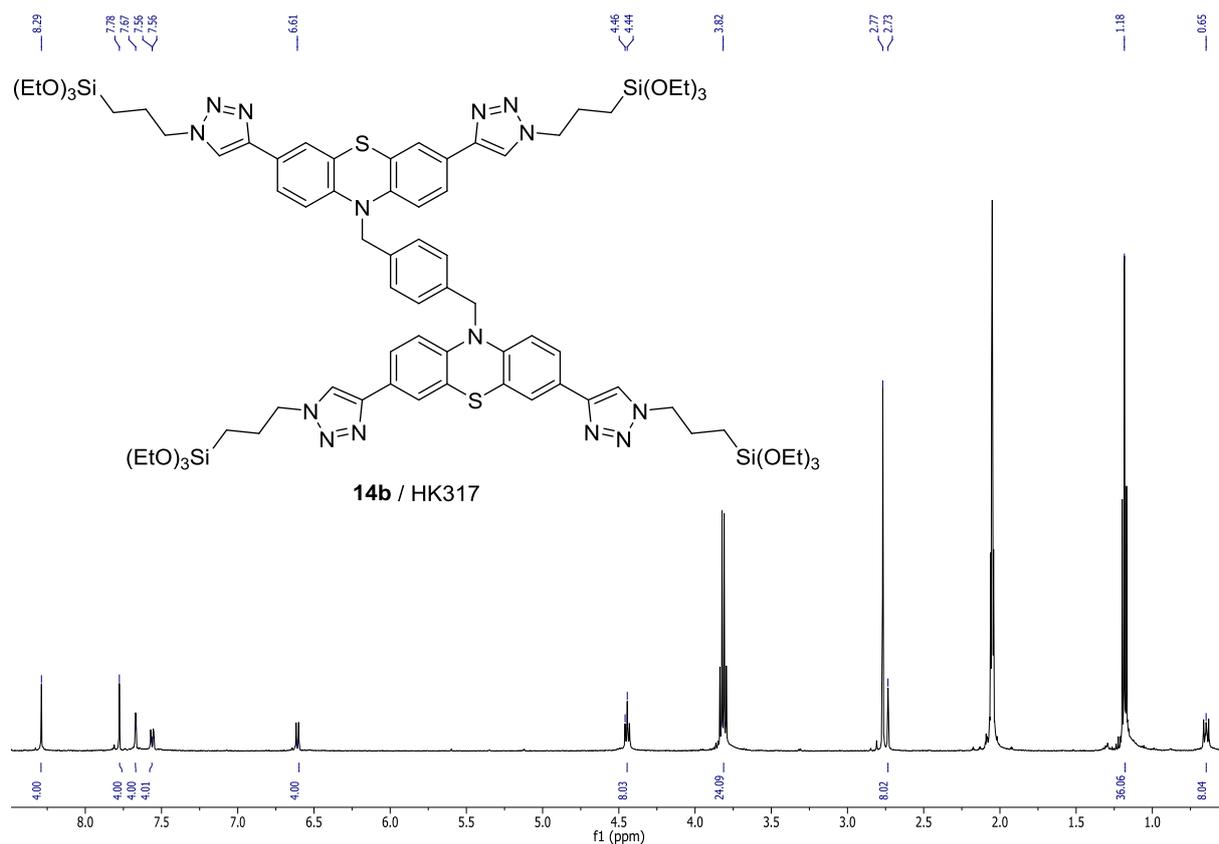


Abbildung 111: ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **14b** (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

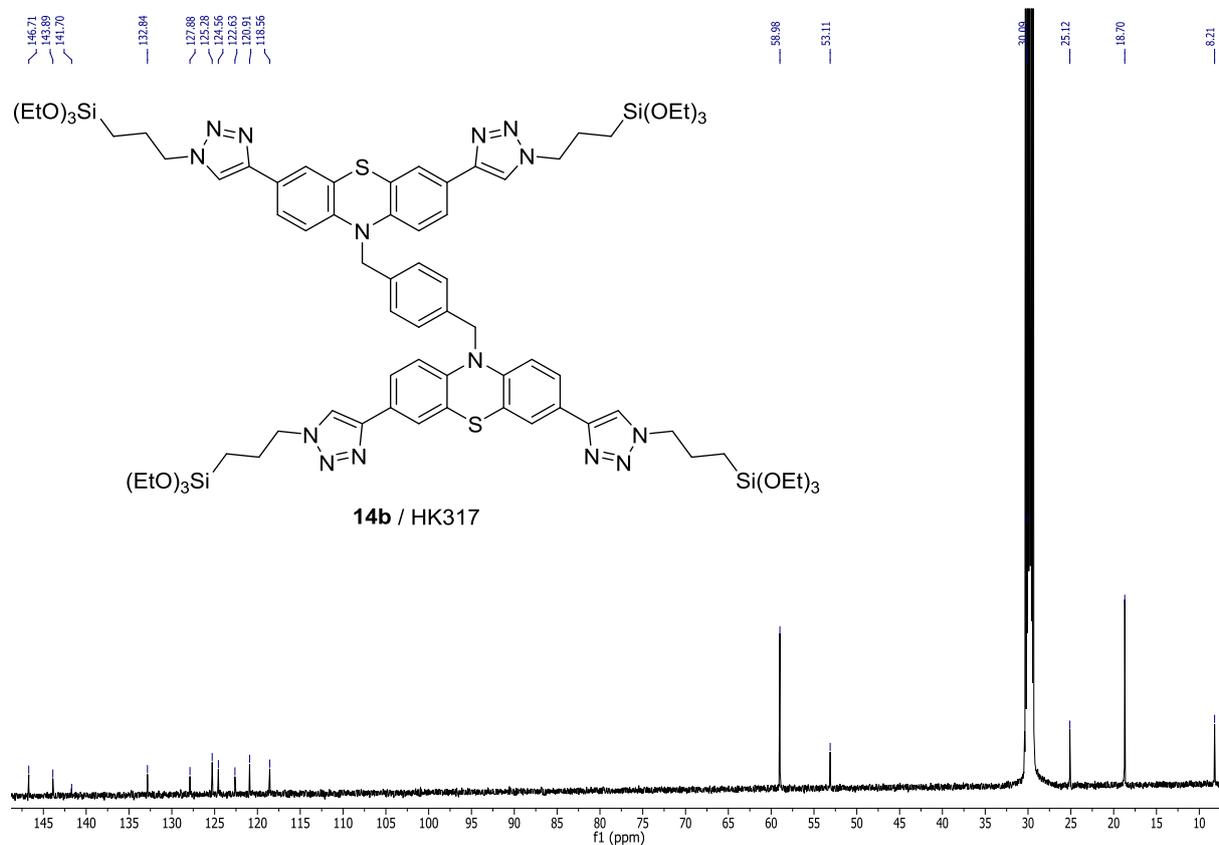


Abbildung 112: ^{13}C -NMR Spektrum der Verbindung **14b** (125 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

9 Literaturverzeichnis

- [1] F. Schüth, *Poröse Materialien im Überblick*. *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 769-777. DOI: 10.1002/cite.201000063
- [2] F. Schüth, *Nanoporöse Kristalle als vielseitige Wirtsmatrices*. *Chemie in unserer Zeit* **1995**, *1*, 42-52. DOI: 10.1002/ciuz.19950290111
- [3] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758. DOI: 10.1351/pac199466081739
- [4] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843. DOI: 10.1021/ja00053a020
- [5] B. Schäfgen, *Funktionalisierte mesoporöse Hybridmaterialien als Träger katalytisch aktiver Zentren sowie von redoxaktiven Phenothiazinen*. *Inaugural-Dissertation* April **2018**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [6] J.-W. Park, S. S. Park, Y. Kim, I. Kim, C.-S. Ha, *Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors*. *ACS nano* **2008**, *2*, 1197-1142. DOI: 10.1021/nn700375n
- [7] Y.-S. Lin, C.-P. Tsai, H.-Y. Huang, C.-T. Kuo, Y. Hung, D.-M. Huang, Y.-C. Chen, C.-Y. Mou, *Well-Ordered Mesoporous Silica Nanoparticles as Cell Markers*. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4570-4573. DOI: 10.1021/cm051014c
- [8] A. Taguchi, F. Schüth, *Ordered mesoporous materials in catalysis*. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *77*, 1-45. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.06.030
- [9] H. Heinz, J. Nicolics, *Miniaturisierung - der Motor der Entwicklung in der Elektronik*. *J. Elektrotech. Inftech.* **2001**, *118*, 69-80. DOI: 10.1007/BF03157755
- [10] 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
- [11] (a) K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Synthesis of Functionalized Ethynylphenothiazine Fluorophores*. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800. DOI: 10.1021/ol0066328 (b) 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

- [12] 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
- [13] A. W. Franz, L. N. Popa, T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of cyano(oligo)phenothiazines*. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3300-3303. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.03.071
- [14] A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Facile Synthesis of Functionalized Oligophenothiazines via One-Pot Bromine-Lithium Exchange-Borylation-Suzuki Coupling (BLEBS)*. *Synthesis* **2008**, *14*, 1121-1125. DOI: 10.1055/s-2008-1032118
- [15] C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines*. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *18*, 3534-3548. DOI: 10.1002/ejoc.200300250
- [16] (a) A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of diphenothiazine dumbbells bridged by heterocycles*. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 469-475. DOI: 10.1039/B814850C (b) M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *Phenothiazine Cruciforms: Synthesis and Metallochromic Properties*. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714-6725. DOI: 10.1021/jo070922l (c) 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**, *2*, 423-435. DOI: 10.1002/ejoc.200500539
- [17] 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
- [18] A. W. Franz, C. S. Barkschat (née Krämer), M. Sailer, K. Meerholz, D. Müller, A. Colsmann, U. Lemmer, T. J. J. Müller, *Modular Synthesis and Electronic and Hole-Transport Properties of Monodisperse Oligophenothiazines*. *Macromol. Symp.* **2010**, *287*, 1-7. DOI: 10.1002/masy.201050101
- [19] N. Nambu, S. Sakurai, T. Nagai, *Adsorption of Phenothiazines from Aqueous Solution by Aerosil*. *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, *22*, 1405-1407. DOI: 10.1248/cpb.22.1405
- [20] (a) A. W. Franz, Z. Zhou, R. Turdean, A. Wagener, B. Sarkar, M. Hartmann, S. Ernst, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Carbamate-Linked (Oligo)phenothiazines in Mesoporous Silica by Post-Synthetic Grafting: Fluorescent Redox-Active Hybrid Materials*. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *23*, 3895-3905. DOI: 10.1002/ejoc.200900332 (b) Z. Zhou, A. W. Franz, M. Hartmann, A. Seifert, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Novel Organic/Inorganic Hybrid Materials by Covalent Anchoring of Phenothiazines on MCM-41*. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4986-4992. DOI: 10.1021/cm800804t

- [21] A. W. Franz, *Funktionale (Oligo)Phenothiazine zum Aufbau von Hybridmaterialien und zur Oberflächenmodifikation. Inaugural-Dissertation* November **2008**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [22] M. Börgardts, *Farbstoff-funktionalisierte mesoporöse Silicahybride - Synthese, Charakterisierung und Konzeption neuer Funktionsmaterialien. Inaugural-Dissertation* Juni **2016**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [23] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine. Chem. Commun.* **1968**, 24, 1665-1668. DOI: 10.1039/C19680001656
- [24] F. Mietzsch, *Die Entwicklung der Antihistaminmittel und zentral dämpfenden Mittel. Angew. Chem.* **1954**, 66, 363-371. DOI: 10.1002/ange.19540661305
- [25] (a) S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *The crystal structure of N-ethylphenothiazine. Acta Cryst.* **1975**, B31, 1179-1183. DOI: 10.1107/S056774087500475X (b) S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *N-Benzylphenothiazine. Acta Cryst.* **1977**, B33, 873-876. DOI: 10.1107/S0567740877004828 (c) S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *The refinement of the crystal structure of N-methylphenothiazine. Acta Cryst.* **1974**, B30, 2489-2490. DOI: 10.1107/S0567740874007394
- [26] (a) M. V. Jonavic, E. R. Biehl, P. d. Meester, *¹³C NMR spectral assignments of chlorpromazine and its 5-oxide. Literature correction. J. Heterocyclic Chem.* **1984**, 21, 1589-1592. DOI: 10.1002/jhet.5570210604 (b) S. S. C. Chu, H. T. Yang, D. van d. Helm, *N-(o-Methoxyphenyl)phenothiazine. Acta Cryst.* **1976**, B32, 2567-2570. DOI: 10.1107/S0567740876008273 (c) C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Structure of N-phenylphenothiazine, C₁₈H₁₃NS. Acta Cryst.* **1985**, C41, 1202-1204. DOI: 10.1107/S0108270185007144
- [27] C. P. Brock, P. J. DeLaLuz, M. Golinski, M. A. Lloyd, T. C. Vanaman, D. S. Watt, *Planarity of nitro-substituted phenothiazines. Acta Cryst.* **1996**, B52, 713-719. DOI: 10.1107/S010876819600020
- [28] (a) R. G. Wood, C. H. McCale, *The crystal structures of some heterocyclic organic compounds of analogous constitution. Part II. Phenthiazine, phenoxthionone, phenoxselenine, and phenoxtellurine. G. Williams, Philosoph. Mag.* **1941**, 31, 71-80. DOI: 10.1080/14786444108520747 (b) S. P. Massie, *The Chemistry of Phenothiazine. Chem. Rev.* **1954**, 54, 797-833. DOI: 10.1021/cr60171a003
- [29] D. Pan, D. L. Phillips, *Raman and Density Functional Study of the S₀ State of Phenothiazine and the Radical Cation of Phenothiazine. J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4737-4743. DOI: 10.1021/jp990399h

- [30] G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, D. Serve, *A new study of the electrochemical oxidation of the phenothiazine ring. I. The case of phenothiazine and its 3 and 7 disubstituted derivatives.* *Bull. Soc. Chim. France* **1978**, 295-302. DOI: 10.1002/chin.197806089
- [31] R. Hester, K. P. J. Williams, *Free Radical Studies by Resonance Raman Spectroscopy: Phenothiazine, 10-Methylphenothiazine, and Phenoxazine Radical Cations.* *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1981**, 852-858. DOI: 10.1039/P29810000852
- [32] D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, M. C. Kirk, *Heterocyclic free radicals. Part 8. The influence of the structure and the conformation of the side-chain on the properties of phenothiazine cation-radicals substituted at nitrogen.* *J. Chem. Soc. (Perkin 2)* **1978**, 2, 1103-1110. DOI: 10.1039/P29780001103
- [33] 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
- [34] A. Bernthsen, *Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe.* *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 2896-2904. DOI: 10.1002/cber.188301602249
- [35] 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
- [36] D. Villemin, X. Vlieghe, *Thiation under microwave irradiation I: Synthesis of phenothiazines.* *Sulfur Lett.* **1998**, 21, 191-198.
- [37] S. V. Filip, I. A. Silberg, E. Surducun, M. Vlassa, V. Surducun, *Microwave-Assisted Phenothiazines Preparation by Thionation of Diphenylamines.* *Synth. Comm.* **1998**, 28, 337-345. DOI: 10.1080/00397919808005727
- [38] (a) H. Kano, M. Fujimoto, *Phenothiazine Derivatives. II. Formation of Polychlorophenothiazines from Diphenylamines with Thionyl Chloride.* *Pharm. Bull.* **1957**, 5, 393-396. DOI: 10.1248/cpb1953.5.393 (b) M. Fujimoto, *Phenothiazine Derivatives. III. Mechanism of the Reaction of Diphenylamine with Thionyl Chloride.* *Bull. Chem. Soc. Japan* **1959**, 32, 294-296. DOI: 10.1246/bcsj.32.294
- [39] I. A. Silberg, G. Cormos, D. C. Oniciu, *Retrosynthetic Approach to the Synthesis of Phenothiazines.* *Adv. Heterocycl. Chem.* **2006**, 90, 205-237. DOI: 10.1016/S0065-2725(05)90003-2
- [40] W. J. Evans, S. Smiles, *A rearrangement of o-acetamido-sulphones and-sulphides.* *J. Chem. Soc.* **1935**, 181-188. DOI: 10.1039/JR9350000181
- [41] J. J. Li, *Name Reactions* **2006**, 3. Auflage, Springer-Verlag Heidelberg.
- [42] (a) R. R. Gupta, V. Saraswat, A. Gupta, M. Jain, V. Gupta, *Studies on phenothiazines. Part 16. Synthesis and spectral studies of substituted 1,2-dichlorophenothiazines.* *J.*

- Heterocycl. Chem.* **1992**, 29, 1703-1707. DOI: 10.1002/jhet.5570290705 (b) M. Y. Hamadi, R. Gupta, R. R. Gupta, *Synthesis of Fluorophenothiazines by Smiles Rearrangement. Heterocycl. Comm.* **1998**, 4, 277-280. DOI: 10.1515/HC.1998.4.3.277 (c) M. Jain, R. R. Gupta, *Synthesis of substituted 3-Chloro-l-Methylphenothiazines via Smiles Rearrangement. Heterocycl. Chem.* **1995**, 1, 95-100. DOI: 10.1515/HC.1994.1.1.95
- [43] D. Ma, Q. Geng, H. Zhang, Y. Jiang, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1313-1316, *Assembly of Substituted Phenothiazines by a Sequentially Controlled CuI/L-Proline-Catalyzed Cascade C-S and C-N Bond Formation. Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1291-1294. DOI: 10.1002/anie.200905646
- [44] T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1750-1752, *Palladium-Catalyzed Three-Component Approach to Promazine with Formation of One Carbon-Sulfur and Two Carbon-Nitrogen Bonds. Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1726-1728. DOI: 10.1002/anie.200705209
- [45] (a) J. I. G. Cadogan, P. K. K. Lim, *Nitrene-induced rearrangements leading to phenoxazines and the 5,11-dihydrodibenzo[b,e][1,4]oxazepine ring system. J. Chem. Soc.* **1971**, 22, 1431-1432. DOI: 10.1039/C29710001431 (b) J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, *Reductive cyclisation of nitro-compounds by triethyl phosphite: new syntheses of phenothiazines and anthranils. Chem. Comm.* **1966**, 15, 491a-491a. DOI: 10.1039/C1966000491A
- [46] C. Lauth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 1035. DOI
- [47] (a) H. Caro, *Ber. Ueber die Entwicklung der Theerfarben-Industrie. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, 25, 955-1105. DOI: 10.1002/cber.18920250399 (b) A. Bernthsen, *Heinrich Caro. Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 1987-2042. DOI org/10.1002/cber.19120450278
- [48] (a) P. Ehrlich, *On immunity with special reference to cell life. Proc. R. Soc. Lond.* **1900**, 66, 424-448. DOI: 10.1098/rspl.1899.0121 (b) F. H. Kasten, *Pathfinder in cell biology. 1. Chronicle of his life and accomplishments in immunology, cancer research, and chemotherapy. Biotech. Histochem.* **1996**, 71, 2-37. DOI: 10.3109/10520299609117128 (c) J. E. Kristiansen, *Dyes, antipsychotic drugs, and antimicrobial activity. Fragments of a development, with special reference to the influence of Paul Ehrlich. Dan. Med. Bull.* **1989**, 36, 178-185. (d) F. Winau, O. Westphal, R. Winau, *Paul Ehrlich - in search of the magic bullet. Microbes Infect.* **2004**, 6, 786-789. DOI: 10.1016/j.micinf.2004.04.003
- [49] S. P. Massie, *The chemistry of phenothiazine. Chem. Rev.* **1954**, 54, 797-833. DOI: 10.1021/cr60171a003.
- [50] <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/325771/WHO-MVP-EMP-IAU-2019.06-eng.pdf?ua=1> [Status: 06.02.2020]

- [51] J. E. Kristiansen, L. Amaral, *The potential management of resistant infections with non-antibiotics. J. Antimicrob. Chemother.* **1997**, *40*, 319-327. DOI: 10.1093/jac/40.3.319
- [52] H. Sies, *Biochemie des oxidativen Stress. Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1061-1075. DOI: 10.1002/ange.19860981203; *Biochemistry of Oxidative Stress. Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1058-1071. DOI: 10.1002/anie.198610581
- [53] G. C. Gonzalez-Munoz, M. P. Arce, B. Lopez, C. Pérez, M. Villarroja, M. G. López, A. G. Garcia, S. Conde, M. I. Rodriguez-Franco, *Old phenothiazine and dibenzothiadiazepine derivatives for tomorrow's neuroprotective therapies against neurodegenerative diseases. Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 6152-6158. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.09.039
- [54] M. J. Yu, J. R. McCowan, K. J. Thrasher, P. T. Keith, C. A. Luttmann, P. P. K. Ho, R. D. Towner, B. Bertsch, J. S. Homg, *Phenothiazines as lipid peroxidation inhibitors and cytoprotective agents. J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 716-724. DOI: 0022-2623/92/1835-0716\$03.00/0
- [55] C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *Phenothiazine Molecules. Possible Redox Shuttle Additives for Chemical Overcharge and Overdischarge Protection for Lithium-Ion Batteries. J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288-A294. DOI: 10.1149/1.2140615
- [56] 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
- [57] S. Agrawal, M. Pastore, G. Marotta, M. A. Reddy, M. Chandrasekharam, F. De Angelis, *Optical Properties and Aggregation of Phenothiazine-Based Dye-Sensitizers for Solar Cells Applications: A Combined Experimental and Computational Investigation. J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9613-9622. DOI: 10.1021/jp4026305
- [58] A. P. Kulkarni, P.-T. Wu, T. W. Kwon, S. A. Jenekhe, *Phenothiazine-Phenylquinoline Donor-Acceptor Molecules: Effects of Structural Isomerism on Charge Transfer Photophysics and Electroluminescence. J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19584-19594. DOI: 10.1021/jp0529772
- [59] 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+
- [60] (a) 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**, *2*, 423-435. DOI: 10.1002/ejoc.200500539 (b) M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zuccherro, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *Phenothiazine Cruciforms: Synthesis and Metallochromic Properties. J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6714-6725. DOI: 10.1021/jo070922i (c) J. Shirdel, A. Penzkofer, R. Procházka, Z. Shen, J. Daub, *Absorption*

- and fluorescence spectroscopic characterisation of a phenothiazine-flavin dyad. Chem. Phys.* **2007**, 336, 1-13. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.05.002 (d) J. Shirdel, A. Penzkofer, Z. Shen, R. Prochažka, J. Daub, *Photo-induced dynamics in a pyrene isoalloxazine(flavin) phenothiazine triad. Chem. Phys.* **2007**, 337, 99-109. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.06.044
- [61] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells. Chem. Commun.* **2007**, 36, 3741-3743. DOI: 10.1039/B707485A
- [62] 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
- [63] L. Levi, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe. Inaugural-Dissertation* Dezember **2015**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [64] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature* **1992**, 359, 710-712. DOI: 10.1038/359710a0
- [65] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *The Preparation of Alkyltriethylammonium-Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988-992. DOI: 10.1246/bcsj.63.988
- [66] P. Cool, E. F. Vansant, O. Collart, *Inorganic Chemistry in Focus II*, G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Hrsg.), **2005**, 319-346, Wiley-VCH, Weinheim.
- [67] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. Science* **1998**, 279, 548-552. DOI: 10.1126/science.279.5350.548
- [68] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties* **1979**, Wiley, New York.
- [69] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. Science* **1993**, 261, 1299-1303. DOI: 10.1126/science.261.5126.1299
- [70] P. Mariani, V. Luzatti, H. Delacroix, *Cubic phases of lipid-containing systems: Structure analysis and biological implications. J. Mol. Biol.* **1988**, 204, 165-189. DOI: 10.1016/0022-2836(88)90607-9
- [71] S. M. Gruner, *Stability of lyotropic phases with curved interfaces. J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7562-7570. DOI: 10.1021/j100359a011

- [72] G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Strategies To Design Textured Materials: From Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures*. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138. DOI: 10.1021/cr0200062
- [73] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, *Porous Materials*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex **2011**.
- [74] (a) Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, X. Dong, J. Feng, M. Ruan, Y. Li, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5213-5217, *Stimuli-Responsive Controlled Drug Release from a Hollow Mesoporous Silica Sphere/Polyelectrolyte Multilayer Core-Shell Structure*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5083-5087. DOI: 10.1002/anie.200501500
- (b) T. D. Nguyen, K. C.-F. Leung, M. Liong, C. D. Pentecost, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *Construction of a pH-Driven Supramolecular Nanovalve*. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3363-3366. DOI: 10.1021/ol0612509
- (c) Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F.-S. Xiao, *pH-Responsive Carrier System Based on Carboxylic Acid Modified Mesoporous Silica and Polyelectrolyte for Drug Delivery*. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5999-6003. DOI: 10.1021/cm051198v
- [75] (a) Z. Zhou, S. Zhu, D. Zhang, *Grafting of thermo-responsive polymer inside mesoporous silica with large pore size using ATRP and investigation of its use in drug release*. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2428-2433. DOI: 10.1039/B618834F
- (b) J. Chang, C. Shim, B. Kim, Y. Shin, G. Exarhos, K. Kim, *Bicontinuous, Thermoresponsive, L3-Phase Silica Nanocomposites and Their Smart Drug-Delivery Applications*. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 634-637. DOI: 10.1002/adma.200400545
- [76] (a) S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5166-5172, *Stimuli-responsive controlled-release delivery system based on mesoporous silica nanorods capped with magnetic nanoparticles*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 5038-5044. DOI: 10.1002/anie.200501819
- (b) E. Ruiz-Hernández, A. López-Noriega, D. Arcos, I. Izquierdo-Barba, O. Terasaki, M. Vallet-Regí, *Aerosol-Assisted Synthesis of Magnetic Mesoporous Silica Spheres for Drug Targeting*. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3455-3463.
- (c) E. Ruiz-Hernández, A. López-Noriega, D. Arcos, M. Vallet-Regí, *Mesoporous magnetic microspheres for drug targeting*. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 421-426. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.026
- [77] H. H. P. Yiu, P. A. Wright, *Enzymes supported on ordered mesoporous solids: a special case of an inorganic-organic hybrid*. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3690-3700. DOI: 10.1039/B506090G
- [78] M. Hartmann, *Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis*. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577-4593. DOI: 10.1021/cm0485658

- [79] a) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica*. *Nature* **2003**, 421, 350-353. DOI: 10.1038/nature01362 b) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, *Photo-Switched Storage and Release of Guest Molecules in the Pore Void of Coumarin-Modified MCM-41*. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3385-3394. DOI: 10.1021/cm0343296
- [80] R. Luque, A. M. Balu, J. M. Campelo, M. D. Gracia, E. Losada, A. Pineda, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, *Catalytic applications of mesoporous silica-based materials*. *Catalysis* **2012**, 24, 253-280. DOI: 10.1039/9781849734776-00253
- [81] A. A. Taguchi, F. Schüth, *Ordered mesoporous materials in catalysis*. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, 77, 1-45. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.06.030
- [82] (a) W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Catalytic hydroxylation of benzene over transition-metal substituted hexagonal mesoporous silicas*. *Chem. Commun.* **1996**, 979-980. DOI: 10.1039/CC9960000979 (b) A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez Pariente, *Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2, 147-148. DOI: 10.1039/C39940000147 (c) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds*. *Nature* **1994**, 368, 321-323. DOI: 10.1038/368321a0 (d) K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc., Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieves*. *Chem. Commun.* **1994**, 1059-1060. DOI: 10.1039/C39940001059 (e) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. C. Navarro, J. Primo, *Use of Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates as Catalysts in the Production of Fine Chemicals: Preparation of Dimethylacetals*. *J. Catal.* **1996**, 161, 783-789. DOI: 10.1006/jcat.1996.0241 (f) E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M. T. Navarro, *Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as a convenient acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of a bulky aromatic compound with cinnamyl alcohol*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 5, 519-520. DOI: 10.1039/C39950000519 (g) M. Abdel-Fattah, T. J. Pinnavaia, *Tin-substituted mesoporous silica molecular sieve (Sn-HMS): synthesis and properties as a heterogeneous catalyst for lactide ring-opening polymerization*. *Chem. Commun.* **1996**, 5, 665-666. DOI: 10.1039/CC9960000665
- [83] K. R. Kloetstra, H. van Bekkum, *Base and acid catalysis by the alkali-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 10, 1005-1006. DOI: 10.1039/C39950001005
- [84] C. P. Mehnert, J. Y. Ying, *Reactions of cyclotron-produced [¹⁸F]fluoride with diaryliodonium salts -a novel single-step route to no-carrier-added [¹⁸F]fluoroarenes*. *Chem. Commun.* **1997**, 21, 2215-2216. DOI: 10.1039/C39950002215

- [85] Y. Ueda, H. Takeda, T. Yui, K. Koike, Y. Goto, S. Inagaki, O. Ishitani, *A Visible - Light Harvesting System for CO₂ Reduction Using a Ru^{II}-Re^I Photocatalyst Adsorbed in Mesoporous Organosilica*. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 439-442. DOI: 10.1002/cssc.201403194
- [86] A. B. Descalzo, M. D. Marcos, C. Monte, R. Martínez-Máñez, K. Rurack, *Mesoporous silica materials with covalently anchored phenoxazinone dyes as fluorescent hybrid materials for vapour sensing*. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4716-4723. DOI: 10.1039/B707473E
- [87] R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, *Proton conductivity of sulfonic acid functionalised mesoporous materials*. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *99*, 190-196. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.08.037
- [88] R. Marschall, J. Rathouský, M. Wark, *Ordered Functionalized Silica Materials with High Proton Conductivity*. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6401-6407. DOI: 10.1021/cm071164i
- [89] C. C. S. Pedroso, V. Junqueira, C. P. L. Rubinger, T. S. Martins, R. Faez, *Preparation, characterization and electrical conduction mechanism of polyaniline/ordered mesoporous silica composites*. *Synth. Met.* **2013**, *170*, 11-18. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.02.014
- [90] M. S. Cho, H. J. Choi, K. Y. Kim, W. S. Ahn, *Synthesis and Characterization of Polyaniline/Mesoporous SBA-15 Nanocomposite*. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 713-716. DOI: 10.1002/1521-3927(20020801)23:12<713::AID-MARC713>3.0.CO;2-Y
- [91] Q. Cheng, V. Pavlinek, A. Lengalova, C. Li, Y. He, P. Saha, *Conducting polypyrrole confined in ordered mesoporous silica SBA-15 channels: Preparation and its electrorheology*. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2006**, *93*, 263-269. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.03.005
- [92] A. C. De Abreu Rosa, C. M. Correa, R. Faez, M. A. Bizeto, F. F. Camilo, *A one-pot synthesis of a ternary nanocomposite based on mesoporous silica, polyaniline and silver*. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 26142-26148. DOI: 10.1039/C3RA44618B
- [93] (a) A. Suzuki, *Kreuzkupplungen von Organoboranen: ein einfacher Weg zum Aufbau von C-C-Bindungen (Nobel-Aufsatz)*. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869. DOI: 10.1002/ange.201101379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722-6737. DOI: 10.1002/anie.201101379. (b) H. Doucet, *Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Alkylboronic Acid Derivatives or Alkyltrifluoroborates with Aryl-, Alkenyl- or Alkyl-Halides and -Triflates*. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *12*, 2013-2030. DOI: 10.1002/ejoc.200700984. (c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. DOI: 10.1021/cr00039a007.
- [94] N. Miyaura, A. de Meijere (Hrsg.), F. Diederich (Hrsg.), *Metal-catalyzed Crosscoupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 41-123.
- [95] O. Gropen, A. Haaland, *Approximate Self Consistent Field Molecular Orbital Calculations on the Complexes of Trimethylboron, Boron Trichloride, Trimethylaluminium,*

- Alane and Aluminium Trichloride with Triethylamine. Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 521-527. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.27-0521
- [96] (a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519. DOI: 10.1080/00397918108063618
- [97] (a) T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaura, *Synthesis of arylboronates via the palladium(0)-catalyzed cross-coupling reaction of tetra(alkoxy)diborons with aryl triflates. Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3447-3450. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)00642-4 (b) T. Ishiyama, T. Ahiko, N. Miyaura, *A synthesis of allylboronates via the palladium(0)-catalyzed cross-coupling reaction of bis(pinacolato)diboron with allylic acetates. Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6889-6892. DOI: 10.1016/0040-4039(96)01505-5 (c) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508-7510. DOI: 10.1021/jo00128a024
- [98] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Novel Palladium(0)-Catalyzed Coupling Reaction of Dialkoxyborane with Aryl Halides: Convenient Synthetic Route to Arylboronates. J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6458-6459. DOI: 10.1021/jo970963p
- [99] M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides or Triflates with Dialkoxyborane: A Novel and Facile Synthetic Route to Arylboronates. J. Org. Chem.* **2000**, 65, 164-168. DOI: 10.1021/jo991337q
- [100] K. C. Lam, T. B. Marder, Z. Lin, *Mechanism of the Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides with Pinacolborane. Organometallics* **2010**, 29, 1849-1857. DOI: 10.1021/om9010802
- [101] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer handvoll guter Reaktionen. Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056-2075. DOI: 10.1002/1521-3757(20010601)113:11<2056::AID-ANGE2056>3.0.CO;2-W; *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021. DOI: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5
- [102] Y. L. Angell, K. Burgess, *Peptidomimetics via copper-catalyzed azide - alkyne cycloadditions. Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1674-1689. DOI: 10.1039/B701444A
- [103] D. S. Pedersen, A. Abell, *1,2,3-Triazoles in Peptidomimetic Chemistry. Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2399-2411. DOI: 10.1002/ejoc.201100157
- [104] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057-3064. DOI: 10.1021/jo011148j

- [105] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711, *A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4
- [106] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Alkynes and Organic Azides.* *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998-15999. DOI: 10.1021/ja054114s
- [107] L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Aryl Azides and Alkynes.* *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5337-5339. DOI: 10.1021/ol701912s
- [108] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *Ruthenium-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition: Scope and Mechanism.* *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923-8930. DOI: 10.1021/ja0749993
- [109] A. C. Tomé, *Product class 13: 1,2,3-triazoles*, *Sci. Synth.*, R. C. Storr, T. I. Gilchrist (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**, *13*, 415-601.
- [110] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2250-2255, *Mechanism of the Ligand-Free Cu^I-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215. DOI: 10.1002/anie.200461496
- [111] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Cu-Catalyzed Azide - Alkyne Cycloaddition.* *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015. DOI: 10.1021/cr0783479
- [112] W.-H. Zhan, H. N. Barnhill, K. Sivakumar, H. Tian, Q. Wang, *Synthesis of hemicyanine dyes for 'click' bioconjugation.* *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1691-1695. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.01.066
- [113] D. D. Díaz, S. P. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Click chemistry in materials synthesis. 1. Adhesive polymers from copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition.* *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4392-4403. DOI: 10.1002/pola.20330
- [114] J. E. Hein, V. V. Fokin, *Copper-catalyzed azide - alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides.* *Chem. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315. DOI: 10.1039/B904091A
- [115] R. Berg, B. F. Straub, *Advancements in the mechanistic understanding of the copper-catalyzed azide - alkyne cycloaddition.* *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2715-2750. DOI: 10.3762/bjoc.9.308
- [116] L. Liang, D. Astruc, *The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview.* *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.06.028

- [117] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Auflage, Springer, New York **2006**.
- [118] (a) J. Heinze, *Elektrochemie mit Ultramikroelektrode. Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327-1349. DOI: 10.1002/ange.19931050906; *Ultramicroelectrodes in Electrochemistry. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268-1288. DOI: 10.1002/anie.199312681 (b) J. Heinze, *Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840. DOI: 10.1002/ange.19840961104; *Cyclic Voltammetry - “Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831-848. DOI: 10.1002/anie.198408313 (c) B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie. Chemie in unserer Zeit* **1981**, *1*, 21-26. DOI: 10.1002/ciuz.19810150105 (d) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, **2003**, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester Brisbane Singapore Toronto. (e) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods -Fundamentals and Applications*, **2001**, John Wiley & Sons, New York Chichester Weinheim Brisbane Singapore Toronto.
- [119] CONDESIM **2000**, Perkin Elmer Instruments **1999**, Version 1.00.
- [120] T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Potassium hexacyanoferrate(II) - a new cyanating agent for the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides. Chem. Comm.* **2004**, 1388-1389. DOI: 10.1039/B400562G
- [121] Z. Zhou, A. W. Franz, S. Bay, B. Sarkar, A. Seifert, P. Yang, A. Wagener, S. Ernst, M. Pagels, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Redox Active Mesoporous Hybrid Materials by In situ Syntheses with Urea-linked Triethoxysilylated Phenothiazines. Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2001-2015. DOI: 10.1002/asia.201000098
- [122] H. Hayashi, T. Koizumi, *Preparation and Electrochemical Behavior of N-Substituted Phenothiazine Oxide. Heterocycles* **2016**, *92*, 1441-1449. DOI: 10.3987/COM-16-13437
- [123] 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
- [124] a) H. H. Mantsch, J. Dehler, *π -Electronic structure and reactivity of phenoxazine (1), phenothiazine (2), and phenoxthiin (3). Cand. J. Chem.* **1969**, *47*, 3173-3178. DOI: 10.1139/v69-523 b) J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas, C. L. Zirkle, *Electron-donating properties of phenothiazine and related compounds. J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 922-925. DOI: 10.1021/jm00299a029
- [125] 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

- [126] T. Meyer, *Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen - Diversitätsorientierte Ein-Topf-Synthese und Optimierung der elektronischen Eigenschaften. Inaugural-Dissertation.*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, September **2014**.
- [127] C. Francavilla, E. D. Turtle, B. Kim, D. J. R. O'Mahony, T. P. Shiau, E. Low, N. J. Alvarez, C. E. Celeri, L. D'Lima, L. C. Friedman, F. S. Ruado, P. Xu, M. E. Zuck, M. B. Anderson, R. (R.) Najafi, R. K. Jain, *Novel N-chloroheterocyclic antimicrobials. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 3029-3033. DOI: 10.1016/j.bmcl.2011.03.035
- [128] H. S. Choi, K. Nasr, S. Alyabyev, D. Feith, J. H. Lee, S. H. Kim, Y. Ashitate, H. Hyun, G. Patonay, L. Strekowski, M. Henary, J. V. Frangioni, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6382-6387; *Synthesis and in vivo fate of zwitterionic near-infrared fluorophores; Angew. Chem. Intern. Ed.* **2011**, *50*, 6258-6263. DOI: 10.1002/anie.201102459
- [129] M. I. Rednic, S. Szima, E. Bodgan, N. D. Hadade, A. Terec, I. Grosu, *Podans with 3,7,10-trisubstituted phenothiazine units: synthesis and structural analysis. Rev. Roum. Chim.*, **2015**, *60*, 637-642.
- [130] J. Z. Saavedra, A. Resendez, A. Rovira, S. Eagon, D. Haddenham, B. Singaram, *Reaction of InCl₃ with Various Reducing Agents: InCl₃ - NaBH₄ - Mediated Reduction of Aromatic and Aliphatic Nitriles to Primary Amines. J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 221-228. DOI: 10.1021/jo201809a
- [131] C. Krämer, *Di- und Triphenothiazine - Neue Modellsysteme für redoxschaltbare molekulare Drähte. Inaugural-Dissertation* Dezember **2003**, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [132] L. N. Mataranga-Popa, A. W. Franz, S. Bay, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Phenothiazinyl Primary Amines. Lett. Org. Chem.*, **2012**, *9*, 211-217. DOI: 10.2174/157017812800167529
- [133] M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Homocoupling of Aryl Halides Using Nickel(II) Complex and Zinc in the Presence of Et₄Ni. An Efficient Method for the Synthesis of Biaryls and Bipyridines. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80-87. DOI: 10.1246/bcsj.63.80
- [134] M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Nickel-phosphine complex-catalyzed homo coupling of aryl halides in the presence of zinc powder. Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 4089-4091. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)83434-1
- [135] W. Reppe, W. Schwekendiek, *Cyclisierende Polymerisation von Acetylen. III Benzol, Benzolderivate und hydroaromatische Verbindungen Liebigs. An. Chem.* **1948**, *560*, 104-116. DOI: 10.1002/jlac.19485600104
- [136] J. Z. Saavedra, A. Resendez, A. Rovira, S. Eagon, D. Haddenham, B. Singaram, *Reaction of InCl₃ with Various Reducing Agents: InCl₃ - NaBH₄ - Mediated Reduction of*

- Aromatic and Aliphatic Nitriles to Primary Amines. J. Org. Chem.* **2012**, 77, 221-228. DOI: 10.1021/jo201809a
- [137] B.-Kürsat Menekse, *Synthese und Funktionalisierung von Phenothiazinen für den Einsatz bei der Hybridmaterialsynthese*. Bachelorarbeit März **2018**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [138] W. Pisetsky, *Synthese von tetrakis(triazolyl)substituierten Phenothiazindiaden für die Hybridmaterialsynthese*. Bachelorarbeit September **2018**, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [139] D. Braun, R. Langendorf, *Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Organic Glasses. J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 128-137. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3897(199902)341:2<128::AID-PRAC128>3.0.CO;2-M
- [140] Z. Zhou, Q. Meng, A. Seifert, A. Wagener, Y. Sun, S. Ernst, W. R. Thiel, *Hybrid mesoporous materials containing covalently anchored N-phenylthiazolium salts as organo catalysts. Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 121, 145-151. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.01.022
- [141] B. Schäffgen, H. Khelwati, D. F. Bechtel, A. DeCuyper, A. Schüssler, A. Neuba, A. J. Pierik, S. Ernst, T. J. J. Müller, W. R. Thiel, *Phenothiazine electrophores immobilized on periodic mesoporous organosilicas by ion exchange. New J. Chem.* **2019**, 43, 16396-16410. DOI: 10.1039/C9NJ04661E
- [142] P. Zanello, *Ferrocenes* (Togni A, T. Hayashi, T, eds), **1995**, 317-430, VCH, Weinheim.
- [143] G. Dördelmann, H. Pfeiffer, A. Birkner, U. Schatzschneider, *Silicium Dioxide Nanoparticles As Carriers for Photoactivatable CO-Releasing Molecules (PhotoCORMs). Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4362-4367. DOI: 10.1021/ic1024197
- [144] (a) J. Cymermann-Craig, W. P. Rogers, G. P. Warwick, *Chemical constitution and anthelmintic activity. II. Preparation of some analogues of phenothiazine. Austr. J. Chem.* **1955**, 8, 252-257. DOI: 10.1071/CH9550252
- [145] M. Sailer, R. A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines. A Facile Access to Electrophore Building Blocks. J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7509-7512. DOI: 10.1021/jo034555z
- [146] M. Sailer, *Elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene: Aufbau und Untersuchung höherer Phenothiazin-Oligomere und -Polymere. Inaugural-Dissertation* Novemer **2006**, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [147] 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

- [148] 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
- [149] 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**, *9*, 1163-1170. DOI: 10.1055/s-2002-32527
- [150] D. Braun, R. Langendorf, *Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Organic Glasses*. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 128-137. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3897(199902)341:2<128::AID-PRAC128>3.0.CO;2-M