

Disubstituierte Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine und Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine

Neue thiazinbasierte Heteropentacene mit erhöhter Elektronendichte

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Henning R. V. Berens aus Ankum

Düsseldorf, im April 2021

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

Gedruckt mit der Genehmigung der

Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Korreferent: PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2017 bis April 2021 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* eigenständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt. Sie wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Es wurden bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 01.04.2021

Henning R. V. Berens

Achtet das Brot, den Stolz unserer Arbeit.

Mittelalterliche Mahnung der Bäckerzunft.

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus von Liebig

Danksagung

Im Einzelnen und Besonderen bedanke ich mich außerordentlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für sein Vertrauen und seine hervorragende Betreuung. Ich konnte mich nicht nur in unseren unzähligen Gesprächen auf seinen interessierten Blick, seine Anregungen und Ideen sowie die vielen Hilfestellungen und Problemlösungsansätze grundsätzlich verlassen, sondern auch außerfachlich konnte ich intensiv mit ihm diskutieren, wie es mir stets eine Freude war.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn PD Dr. *Klaus Schaper* für die Bereitschaft bedanken, diese Doktorarbeit als Zweitgutachter zu bewerten sowie für die vielen Gespräche in unzähligen Kaffeepausen.

Herrn Dr. *Bernhard Mayer* danke ich für die zahllosen Gespräche über Methoden der theoretischen Chemie und quantenchemischen Rechnungen. Dafür, dass ich an seinem umfassenden Wissen teilhaben durfte, bedanke mich herzlich.

Bei meinen Bachelorstudenten B.Sc. *Marcel Schatton*, B.Sc. *Marc Teunnissen* und B.Sc. *Kausar Mohammad* bedanke ich mich für ihren Einsatz, ihren Fleiß und ihre engagierte Mitarbeit. Ohne sie wäre die Vollendung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Für die Durchsicht dieser Dissertation danke ich den fleißigen Korrekturleserinnen, namentlich Frau Dr. *Sarah Geenen*, Frau Dr. *Denise Oetzmann* und Frau Dr. *Lisa Glißmann*.

Für das stets freundschaftliche und hilfsbereite Arbeitsumfeld bedanke ich mich bei meinen Kollegen und Mitarbeitern im Arbeitskreis. Allen voran danke ich meinen aktuellen und ehemaligen Laborkollegen M.Sc. *Simone Hauer*, B.Sc. *Regina Kohlbecher*, M.Sc. *Laura Mayer* und Dr. *Jennifer Nau*. Aber auch M.Sc. *Fabio Wilbert* sowie allen Freunden und Kollegen aus den weiteren Labors danke ich von Herzen für die Mitarbeit und das kollegiale Umfeld während meiner Zeit im Institut. Besonders möchte ich mich bei Dr. *Sarah Geenen* für die sehr schöne gemeinsame Dienstreise nach Moskau bedanken und das großartige freundschaftliche Verhältnis, das anschließend daraus erwachsen ist. Weiter gilt mein außerordentlicher Dank Herrn Dr. *Stefan Beutner* und Frau *Heidi Webers*, deren unermüdlicher Einsatz für uns Doktoranden einen unschätzbaren Wert darstellt. Des Weiteren bedanke ich mich bei Frau *Dagmar Riedl* und Herrn *Michael Webers* für die zuverlässigen Reparaturen. Herrn *Mohanad Aian* danke ich herzlich für die Aufnahme der NMR-Spektren in allen Variationen und seine stete Hilfsbereitschaft sowie Frau *Dagmar Koschel* für die Messung der IR-Spektren. Weiterhin danke ich Herrn Dr. *Peter Tommes* und Herrn *Ralf Bürgel* für die Durchführung der Massenspektrometrie sowie Frau *Gaby Zerta* für die vielen Elementaranalysen.

Ohne die immerwährende Unterstützung meiner Freunde wäre ich nicht an diesen Ort gelangt. Daher bedanke ich mich von Herzen bei Frau Dr. *Denise Oetzmann* für die großartige Zeit in Hamburg und die Freundschaft, die seither Bestand hat. Herrn *Torsten Joecker* danke ich für seine stete Unterstützung beim Durchleben sämtlicher Berliner und Düsseldorfer Geschichten. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau *Christina Bosse* für ihre Freundschaft und die vielen Wochenenden in Frankfurt. Außerdem danke ich Frau *Annette Kuhn* und Herrn *Dominik Gebel* für ihre Freundschaft. Ein besonderer Dank gilt meiner sehr engen Freundin *Loïs van Ruijven*, für die schönen gemeinsamen Monate in Melbourne und unsere intensive Freundschaft, die sich daraus entwickelt hat.

Abschließend möchte ich mich von Herzen bei meiner Familie bedanken, die mir stets mit größter Unterstützung und Tatkraft zur Seite stand. Neben *Anita* und *Klaus Conrad* sowie meinen Großeltern *Anton "Teun" Alfers, Maria Wegener-Alfers* und *Margarete Berens* †, aber auch Frau *Sigrid Skudlarek*, danke ich besonders meinen Schwestern, Frau MBA *Maike Berens-Gechter* und Frau B.A. *Vera Berens* herzlich für ihre Unterstützung seit Kindertagen. Inbesondere gilt mein Dank aber meinen Eltern, Frau *Marita Berens* und Herrn *Ulrich Berens*, ohne die mein Studium nicht denkbar gewesen wäre. Für ihre harte langjährige Arbeit um dies zu ermöglichen und ihr stetes Vertrauen in mich kann ich ihnen nicht genug danken.

Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert, zur Publikation vorbereitet oder auf wissenschaftlichen Fachtagungen präsentiert:

Posterpräsentation auf einer Fachtagung:

"3,9-Disubstituted anti-anti Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines: Diversity Oriented Synthesis and Structure-Property Relationships of Potentially Antiaromatic Heterocyclic Donors" IFSOE 2019: International Fall School on Organic Electronics, 15.09.-20.09.2019, Kostrovo, Oblast Moskau, Russische Föderation.

Publikationen in Fachzeitschriften:

Fachpublikation:

"3,9-Disubstituted *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines with Low Oxidation Potentials and Enhanced Emission by Extending the π -Conjugation" H. R. V. Berens, K. Mohammad, G. Reiss, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2021**, Manuskript eingereicht.

Literaturreview-Artikel:

"*S,N*-Heteropentacenes – Syntheses of Electron-rich Anellated Pentacycles" H. R. V. Berens, T. J. J. Müller, *Org. Mater.*, Manuskript akzeptiert.

Eigenbeteiligung

Die Kapitel 3.2, 3.3 und 3.4 wurden zum überwiegenden Teil bereits in englischer Sprache als eigenständiger Artikel veröffentlicht (*"3,9-Disubstituted Bis*[1]benzothieno[3,2-b;2',3'e][1,4]thiazines with Low Oxidation Potentials and Enhanced Emission by Extending the π -Conjugation", H. R. V. Berens, K. Mohammad, G. J. Reiss, W. Frank, T. J. J. Müller, J. Org. Chem., Manuskript eingereicht).¹

Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* hat den thematischen Rahmen der Veröffentlichung festgelegt und das Konzept erstellt. Die synthetische Ausarbeitung sowie die photophysikalischen, elektro- und quantenchemischen Untersuchungen und die Anfertigung des Primärmanuskripts erfolgten durch mich. *Kausar Mohammad* hat während ihrer Bachelorarbeit die Synthese der Verbindungen **7a**, **7b**, **7d**, **7e**, **7f**, **7i** und **7j** unter meiner Anleitung durchgeführt. Die Vermessung und Auswertung kristallographischer Daten erfolgte durch Dr. *Guido J. Reiß*.

Die folgenden Schemata, Abbildungen und Tabellen sind teilweise oder vollständig bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung aufgeführt:

Schemata:

Schema 3.32: Dreifache Bromierung von Benzo[b]thiophen (1) zu Verbindung 2.

- Schema 3.33: Reduktive Dehalogenierung in α -Position von Verbindung 2 zum dibromierten Benzo[*b*]thiophen 3.
- Schema 3.34 Schwefelverbrückte Dimerisierung von 3 durch Brom-Lithium-Austausch und nucleophile Substitution an einem Schwefelelektrophil (34).
- Schema 3.35: Kleinmaßstäbige Synthese des tetrabromierten Sulfids 5 durch elektrophile Bromierung mit elementarem Brom.
- Schema 3.36: Kleinmaßstäbige cyclisierende Buchwald-Hartwig-Aminierung von Sulfid 5 mit Anilin 36d zum dibromierten BBTT 6d.
- Schema 3.39: Transhalogenierung zum diiodierten BBTT 6d-I unter Verwendung von 1,2-Diiodethan als Elektrophil.
- Schema 3.47: Synthese des anisylsubstituierten BBTTs 7b durch die BLEBS-Sequenz.
- Schema 3.49: Synthese des diphenylaminosubstituierten BBTTs 8a.
- Schema 3.50: Synthese des dianisylaminosubstituierten BBTTs 8b.
- Schema 3.51: Synthese des phenothiazinylsubstituierten BBTTs 8c.

Abbildungen:

- Abbildung 3.19: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der transhalogenierten BBTTs 6d-X.
- Abbildung 3.25: Kristallstruktur des anisylsubstituierten BBTTs 7b, mit teilweiser Planarisierung des Grundkörpers sowie die Kristallpackung der Verbindung.
- Abbildung 3.27: Normierte Cyclovoltammogramme der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7.
- Abbildung 3.30: Korrelation der ersten Oxidationspotentiale von 7 mit den Hammett-Parametern σ_p .
- Abbildung 3.31: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7.
- Abbildung 3.32: Korrelation der Energien der längstwelligen Absorptions- und Emissionsmaxima von Substanzklasse 7 mit den Hammett-Parametern σ_{p} .
- Abbildung 3.33: Absorption und Emission der BBTT-Derivate 7 in Lösung.
- Abbildung 3.34: Normierte Festkörperabsorptions- und -emissionsspektren der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7.
- Abbildung 3.37: Khon-Sham-FMOs der drei beispielhaften arylsubstituierten BBTTs 7a,d,i.
- Abbildung 3.40: Normierte Cyclovoltammogramme der diaminosubstituierten BBTTs 8a,b.
- Abbildung 3.41: Normiertes Cyclovoltammogramm des diphenothiazinylsubstituierten BBTTs 8c sowie seine mathematische Dekonvolution.
- Abbildung 3.42: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der diaminosubstituierten BBTTs 8.
- Abbildung 3.43: Absorption und Emission der BBTT-Derivate 8 in Lösung.
- Abbildung 3.47: Übersicht über die drei möglichen Protonierungspositionen des dianisylaminosubstituierten BBTTs 8c sowie die quantenchemisch berechneten Gesamtenergien der jeweiligen protonierten Spezies

Tabellen:

- Tabelle 3.4: Synthesen und Ausbeuten dibromierter anti, anti-BBTTs 6.
- Tabelle 3.7: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 6.
- Tabelle 3.8: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 6d-X.
- **Tabelle 3.9:** Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der dibromierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **6**.
- **Tabelle 3.10:** Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der dihalogenierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **6d** und **6d-X**.
- Tabelle 3.13: Synthesen und Ausbeuten der (hetero)arylsubstituierten anti, anti-BBTTs 7.
- Tabelle 3.16: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 7.
- Tabelle 3.17: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7.
- Tabelle 3.18: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen 7b,d,i,j im Festkörper.
- Tabelle 3.20: Gemessene Absorptionsmaxima der Verbindungen 7a,d,i sowie durch (TD)DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G) bestimmte Absorptionsmaxima von 7a,d,i mit PCM und Dichlormethan als Lösungsmittel.

 Tabelle 3.21: Synthesen und Ausbeuten diaminosubstituierter anti, anti-BBTTs 8.

- Tabelle 3.22: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 8.
- **Tabelle 3.23:** Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der diaminosubstitu-ierten BBTTs 8.

Das Kapitel 3.1.2 sowie Teile der Kapitel 3.2, 3.3 und 3.4 wurde bereits in englischer Sprache als eigenständiger Literaturreview-Artikel veröffentlicht (*"S,N*-Heteropentacenes – Syntheses of Electron-rich Anellated Pentacycles" H. R. V. Berens, T. J. J. Müller, *Org. Mater.*, Manuskript akzeptiert).²

Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* hat den thematischen Rahmen der Veröffentlichung festgelegt und das Konzept erstellt. Die Literaturrecherche sowie die Anfertigung des Primärmanuskripts erfolgten durch mich.

Die folgenden Schemata sind bereits in englischer Sprache in der Veröffentlichung aufgeführt:

Schemata:

- Schema 3.7: Synthese eines Bausteins 45 als Beispiel für verschiedene Dipyrrolo-anellierte Thiophene (DPTPs).
- Schema 3.8: Synthese eines akzeptorsubstituierten DPTPs 47 durch zweifache Vilsmeier-Haack-Formylierung, gefolgt von Knoevenagel-Kondensationen.
- Schema 3.9: Synthese der unsymmetrischen Gegenstücke zu 47 durch einfache Vilsmeier-Haack-Formylierung, gefolgt von elektrophiler Bromierung mit anschließender Suzuki-Kupplung und Knoevenagel-Kondensation.
- Schema 3.10: Synthese elektronenreicher Derivate 55 durch elektrophile Bromierung von 45 und *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit verschiedenen Arylaminen 24.
- **Schema 3.11:** Synthese höherer, leiterartiger Heteroacene durch Verwendung von DTPT-Systemen als Synthesebaustein.
- Schema 3.12: Synthese des unsubstituierten symmetrischen Diindolothiophens (DITPs) 62 durch zweifache Cadogan-Cyclisierung zur Darstellung substituierter Derivate 65 durch *Ullmann*-Arylierung und anschließende SNAr mit Chlortriazin-Derivat 64.
- Schema 3.13: Synthese des Sichel-förmigen NH-DITPs 70 durch Suzuki-Kupplung und Cadogan-Cyclisierung zum Aufbau einer Molekülseite sowie Buchwald-Hartwig-Aminierung an 68 und CH-Aktivierung zum Aufbau der zweiten Molekülseite.
- Schema 3.14: Synthese eines Dithiophthenopyrrols (DTTP) 73a durch oxidative Dimerisierung von 14 und ringschließende *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.
- Schema 3.15: Synthese des Indenocarbazol-anellierten DTTPs 75 durch CH-Aktivierungsreaktionen.
- Schema 3.16: Synthese des unsymmetrischen Solarzellfarbstoffs 75 durch eine zweistufige *Vilsmeier-Haack*-Formylierungs--Bromierungs-Sequenz, mit abschließender *Suzuki*-Kupplung und *Knoevenagel*-Kondensation.
- Schema 3.17: Syntheseroute zum DSSC-Farbstoff 86 ausgehend von Dithienopyrrol 81 über DTTP-Aldehyd 84 und *Knoevenagel*-Kondensation.
- **Schema 3.18:** Synthese von Bis[1]benzothienopyrrolen (DBTP) **89** durch oxidative Dimerisierung von Brombenzothiophen **87** und ringschließende *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

- Schema 3.19: Bausteinartiges Syntheseprinzip der DBTP-basierten Donor-Akzeptor-DSSC-Farbstoffe 93 durch elektrophile Bromierung und anschließende *Miyaura*-Borylierung zu 90 sowie *Suzuki*-Kupplung mit akzeptorsubstituierten Thienylbromiden 91.
- Schema 3.20: Synthese polymerer Donor-Akzeptor-Farbstoffe auf Basis von DTTP.
- Schema 3.21: Synthese der Bogen-förmigen DBTP 98.
- Schema 3.22: Synthese der isomeren Dinaphthothiazine 99 und 100 durch *Bernthsen*-Thionierung.
- Schema 3.23: Synthese der S-förmigen Dinaphthothiazine 104 durch eine Cyclisierung vom *Cadogan*-Typ.
- Schema 3.24: Selektive Syntheserouten zu den drei isomeren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (BBTTs) 22, 23 und 107 durch jeweils ringschließende doppelte Buchwald-Hartwig-Cyclisierung unter Verwendung der entsprechenden Bis[1]benzothienylsulfide 106 und 109.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Zusammenfassung	1
1.1. Abstract	6
2. Einleitung und Aufgabenstellung	11
2.1. Einleitung	11
2.2. Aufgabenstellung	15
3. Allgemeiner Teil	
3.1. Literaturübersicht	
3.1.1. Pheno- und Dithienothiazine als Beispiele elektronenreicher S,N-Heterotriacene	
3.1.2. S,N-Heteropentacene - Synthesen und Anwendungsgebiete	24
3.1.2.1. Thiophen-basierte S,N-Heteropentacene	24
3.1.2.2. Pyrrol-basierte S,N-Heteropentacene	
3.1.2.3. 1,4-Thiazin-basierte S,N-Heteropentacene	
3.2. Halogenierte <i>anti,anti</i> -Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	40
3.2.1. Synthesestrategie	
3.2.2. Synthese 3,9-dibromierter anti,anti-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 6	
3.2.3. Halogenaustauschreaktionen an 3,9-Dibrom-anti,anti-bis[1]benzothieno[1,4]thiazin 6d	54
3.2.4. Strukturaufklärung	56
3.2.5. Elektrochemische Eigenschaften	65
3.2.6. Photophysikalische Eigenschaften	70
3.2.7. Quantenchemische Betrachtungen	78
3.2.8. Fazit	79
3.3. (Hetero)Arylsubstituierte <i>anti,anti-</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 7	
3.3.1. Synthesestrategie	
3.3.2. Synthese (hetero)arylsubstituierter <i>anti,anti-</i> Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 7	
3.3.3. Strukturaufklärung	
3.3.4. Elektrochemische Eigenschaften	96
3.3.5. Photophysikalische Eigenschaften	101
3.3.6. Quantenchemische Betrachtungen	109
3.3.7. Fazit	113
3.4. Diaminierte anti,anti-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	115
3.4.1. Synthesen diaminierter <i>anti,anti</i> -Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine	115
	- I

3.4.2. Strukturaufklärung	117
3.4.3. Elektrochemische Eigenschaften	120
3.4.4. Photophysikalische Eigenschaften	126
3.4.5. Acidochromiestudie an einem diaminierten anti,anti-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin	129
3.4.6. Quantenchemische Betrachtungen	133
3.4.7. Fazit	136
3.5. Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-3-9-dicarbaldehyde und -Merocyanine	138
3.5.1. Synthesen von Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-3-9-dicarbaldehyden	138
3.5.2. Kondensationsreaktionen zur Synthese von Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-Merocyaninen	140
3.5.3. Elektrochemische Eigenschaften	145
3.5.4. Photophysikalische Eigenschaften	149
3.5.5. Fazit	155
3.6. Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine	157
3.6.1. Betrachtung von Regioisomeren und Syntheseziel	157
3.6.2. Retrosynthetische Analyse	160
3.6.3. Synthesen von Startmaterialien und Ausgangsverbindungen	161
3.6.4. Synthesen von <i>syn,syn</i> -Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen	
3.6.5. Versuche zur Synthese von anti,anti-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen	
3.6.6. Strukturaufklärung	169
3.6.7. Elektrochemische Eigenschaften	176
3.6.8. Photophysikalische Eigenschaften	
3.6.9. Quantenchemische Betrachtungen	182
3.6.10. Fazit	185
4. Fazit und Ausblick	187
5. Experimenteller Teil	192
5.1. Allgemeine Synthesebedingungen und Analytik	192
5.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik	192
5.1.2. Analytische Methoden	192
5.2. Synthesen von Vorstufen zu 3,9-disubstituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen	195
5.2.1. Synthese von Schwefeldichlorid	195
5.2.2. Synthese von Bis(phenylsulfonyl)sulfid (34) ¹⁰⁹	
5.2.3. Synthese von 2,3,6-Tribrombenzo[b]thiophen (2) ⁷¹	
5.2.4. Synthese von 3,6-Dibrombenzo $[b]$ thiophen (3)	
5.2.5. Synthese von Bis(6-brombenzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)sulfan (4)	201
5.2.6. Synthese von Bis(2,6-dibrombenzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)sulfan (5)	203

5.2	.7. Syntl	nese von 4-(2	-Decyl-1-tetradecoxy)a	nilin (36c).					205
5.3. S	ynthese	n von 3,9-dis	ubstituierten Bis[1]ben	zothieno[1	,4]thiazir	1en			206
5.3	.1. /	Allgemeine	Synthesevorschrift	AV1	zur	Synthese	von	3,9-dibrom	ierten
	Bis	s[1]benzothie	no[1,4]thiazinen 6						206
	5.3.1.1.	Synthese	von <i>N-</i> (4-Dimethylamiı	nophenyl)t	ois(6-bror	nbenzo[<i>b</i>]thie	eno)[2,3- <i>b</i>	p:3',2'-e][1,4]tl	niazin
		(6a)			•••••				208
	5.3.1.2	Synthese vo	n <i>N-(p</i> -Anisyl)bis(6-bro	mbenzo[<i>b</i>]	thieno)[2	2,3-b:3',2'-e][1	.,4]thiazir	n (6b)	210
	5.3.1.3	Synth	ese von N-(4-((2-Decyl-	1-tetradec	oxy)phen	yl))bis(6-bror	nbenzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(6c)						212
	5.3.1.4	Synthese	von <i>N-</i> (4 <i>-tert</i> -Butylpher	ıyl)bis(6-bı	rombenzo	o[<i>b</i>]thieno)[2,3	3-b:3',2'-e	e][1,4]thiazin	(6d) 214
	5.3.1.5.	Synthese vo	n N-Phenyl-bis(6-brom	benzo[<i>b</i>]th	ieno)[2,3	-b:3',2'-e][1,4]thiazin (бе)	216
	5.3.1.6	Synthese vo	n N-(4Fluorphenyl))bis	(6-brombe	nzo[<i>b</i>]thi	eno)[2,3-b:3',	2'-e][1,4]	thiazin (6f)	218
5.3	.2. All	gemeine S	ynthesevorschrift A	/2 zur	Synthese	e von 3,9	-di(heter	o)arylsubstitu	ierten
	Bis	s[1]benzothie	no[1,4]thiazinen (7)						220
	5.3.2.1	Synthese	/on <i>N</i> -(4- <i>tert</i> -Butylphen	yl)bis(6-(4	-dimethy	laminopheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3- <i>b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7a)						223
	5.3.2.2.	Syn	these von <i>N-</i> (4- <i>tert-</i> But	ylphenyl)b	is(6-(4-m	ethoxypheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7b)						225
	5.3.2.3	Synt	hese von <i>N-</i> (4- <i>tert</i> -Buty	/lphenyl)bi	s(6-(4- <i>ter</i>	<i>t</i> -butylpheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7c)						227
	5.3.2.4	Synthese v	on <i>N-</i> (4 <i>-tert</i> -Butylphen	yl)bis(6-ph	enylbenz	o[<i>b</i>]thieno)[2,	,3-b:3',2'-	e][1,4]thiazin	(7d)
					•••••				229
	5.3.2.5		Synthese von <i>N-</i> (4- <i>tert</i> -	-Butylphen	yl)bis(6-(4-fluorpheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3- <i>b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7e)						231
	5.3.2.6		Synthese von <i>N-</i> (4- <i>tert</i> -	Butylphen	yl)bis(6-(4-chlorpheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7f)						233
	5.3.2.1	Synth	ese von <i>N-</i> (4-Trifluorm	ethylphen	yl)bis(6-(4-chlorpheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7g)						235
	5.3.2.1	Synth	ese von <i>N-</i> (4-Methylca	rboxyphen	yl)bis(6-(4-chlorpheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7h)						237
	5.3.2.2.	S	ynthese von <i>N-</i> (4- <i>tert</i> -E	Butylpheny	l)bis(6-(4	-cyanopheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7i)		•••••		•••••		239
	5.3.2.3		Synthese von <i>N</i> -(4- <i>tert</i>	-Butylphen	yl)bis(6-(4-nitropheny	l)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3 <i>-b</i>	:3',2'-
		e][1,4]thiazin	(7j)						241

5	5.3.2.4.	Synthese vor	n <i>N-</i> (4 <i>-tert-</i> Buty	lphenyl)bis(6	6-(10-hexyl	-10 <i>H</i> -phenot	hiazin-3-yl)be	enzo[<i>b</i>]-thieno)[2,3
	b	9:3',2'-e][1,4]tl	niazin (7k)					243
5.3.3	3. A	llgemeine	Synthesevors	chrift AN	/3 zur	Synthes	se von	3,9-diaminierter
	Bis	[1]benzothien	o[1,4]thiazinen	(8)				245
5	5.3.3.1.	Synthe	se von <i>N</i> -(4- <i>tert</i>	-Butylpheny	l)bis(6-(<i>N,I</i>	V-diphenylan	nino)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3-b:3',2'
	е][1,4]thiazin (8a)					247
5	5.3.3.2.	Synthese	von <i>N-</i> (4 <i>-tert</i> -Bu	ıtylphenyl)bi	s(6-(<i>N,N-</i> d	i-(<i>p</i> -anisyl)an	nino)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3-b:3',2'
	е][1,4]thiazin (8b)					249
Ę	5.3.3.3.	Synthese v	on <i>N</i> -(4 <i>-tert</i> -But	ylphenyl)bis	(6-(10 <i>H</i> -pł	enothiazin-1	.0-yl)benzo[<i>b</i>]thieno)[2,3-b:3',2'
	е][1,4]thiazin (8c)					251
5.3.4	I. Allger	neine Synthe	sevorschrift AV	4				253
5	5.3.4.1.	Synthese vor	n <i>N-</i> (4 <i>-tert</i> -Buty	lphenyl)bis(6	ó-chlorben:	zo[<i>b</i>]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (6d-Cl
								254
Ę	5.3.4.2.	Synthese von	<i>N-</i> (4 <i>-tert</i> -Butyl	phenyl)bis(6	-iodbenzo[b]thieno)[2,3	3-b:3',2'-e][1,•	4]thiazin (6d-I)256
5.3.5	5. Allgo	emeine Syn	thesevorschrift	AV5 zur	Synthese	e von Bis[1]benzothien	o[1,4]thiazinyl-3,9
	dica	arbaldehyden	(9a/10a)					258
Ľ.	5.3.5.1.	Synthese vo	n <i>N-</i> (4 <i>-tert</i> -Buty	/lphenyl)bis(6-formylbe	enzo[<i>b</i>]thiend	b)[2,3-b:3',2'-	e][1,4]thiazin (9a)
	5.3.5.2.	Synthese vor	n <i>N-</i> (4 <i>-tert-</i> Buty	lphenyl)bis(6	ó-formylbe	nzo[<i>b</i>]thieno)[2,3-b:3',2'-e	e][1,4]thiazin (10a)
								262
5.3.6	6. Allgei	meine Synthe	esevorschrift A	V6 zur Synt	hese von	Bis[1]benzot	hieno[1,4]thi	azin-Merocyaniner
	(9/	10)						264
Ę	5.3.6.1.	Synthes	e des Bis-c	cyanacrylsäu	reakzeptor	-substituierte	en Bisbenzo[<i>l</i>	b]thieno[2,3-b:3',2'
	е][1,4]thiazins	9b		••••••			
Ę	5.3.6.2.	Synthese	des Bis-cyan	acrylsäureak	zeptor-sub	ostituierten	Bisbenzo[<i>l</i>	b]thieno[2,3-b:3',2'
	е][1,4]thiazins	10b		••••••			
	5.3.6.3.	Synthes	e des Bis-	(tricyanofury	/l)akzeptor	-substituierte	en Bisbenzo[<i>l</i>	b]thieno[2,3-b:3',2'
	е][1,4]thiazins	10c					270
5.3.1	l. Synth	ese von N-(4-	<i>tert</i> -Butylpheny	l)bis(6-cyand	obenzo[<i>b</i>]t	hieno)[2,3-b:	3',2'-e][1,4]th	niazin (9c)272
5.4. Sy	nthesen	von Vorstufe	en zu Di[1,4]thio	ophtheno[1,4	1]thiaziner	l		274
5.4.1	L. Synth	ese von Bis-(2	2,2-diethoxyeth	-1-yl)disulfid	(12)107			274
5.4.2	2. Synth	ese von 2,3,4	,5-Tetrabromth	iophen (42) ¹	.05			275
5.4.3	3. Synth	ese von 3,4-D	ibromthiophen	(11)106				276
5.4.4	I. Synth	ese von 3-Bro	m-4-((2,2-dieth	oxyeth-1-yl)t	hio)thioph	ien (13) ¹⁰⁷		277
5.4.5	5. Synth	ese von 3-Bro	mthieno[3,2-b]	thiophen (14	•) ¹⁰⁷	•••••		

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad <u>C</u> elsius
A	<u>A</u> mpere (Einheit)
Å	Ångström (Einheit, entspricht 10 ⁻¹⁰ m)
a.u.	beliebige Einheit (<u>a</u> rbitrary <u>u</u> nit)
Abs.	<u>Abs</u> orption
Akz.	<u>Akz</u> eptor
Äq.	<u>Äq</u> uivalent(e)
Ar	<u>Ar</u> yl
AV	<u>A</u> llgemeine Synthese <u>v</u> orschrift
B3LYP	Becke, 3-Parameter, Lee-Young-Parr (Hybridfunktional)
BBTT	<u>B</u> is[1] <u>b</u> enzo <u>t</u> hieno[1,4] <u>t</u> hiazin
Ber.	<u>Ber</u> echnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphano)-1,1'- <u>binap</u> hthyl
BLEBS	Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki-Kupplungs-Sequenz
	(<u>b</u> romo <u>l</u> ithium <u>e</u> xchange <u>b</u> orylation <u>Suzuki</u> -coupling sequence)
BPSS	<u>B</u> is(<u>p</u> henyl <u>s</u> ulfonyl) <u>s</u> ulfid
Bu	<u>Bu</u> tyl
С	Konzentration (<u>c</u> oncentration)
ca.	<u>c</u> irc <u>a</u>
calcd.	berechnet (<u>calc</u> ulate <u>d</u>)
COSY	NMR-Experiment (<u>co</u> rrelation <u>spectroscopy</u>)
CV	<u>C</u> yclo <u>v</u> oltammetrie/ <u>C</u> yclo <u>v</u> oltammogramm
Су	<u>Cy</u> clohexyl
d	<u>D</u> ublett (Signal in der NMR-Spektroskopie)
dba	<u>Dib</u> enzyliden <u>a</u> ceton (/1,5-Diphenylpenta-1,4-dien-3-on)
DC	<u>D</u> ünnschicht <u>c</u> hromatographie

DCE	1,2- <u>Dic</u> hlor <u>e</u> than
DCM	<u>Dic</u> hlor <u>m</u> ethan
dcpf	1,1'-Bis(<u>d</u> icyclohexyl <u>p</u> hosphano) <u>f</u> errocen
dd	<u>D</u> ublett eines <u>D</u> ubletts (Signal in der NMR-Spektroskopie)
ddq	\underline{D} ublett eines \underline{D} ubletts eines \underline{Q} uartetts (Signal in der NMR-Spektrosko-
	pie)
DEE	<u>Die</u> thyl <u>e</u> ther
DEPT	NMR-Experiment (<u>d</u> istortionless <u>e</u> nhancement by <u>p</u> olarization <u>t</u> ransfer)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<u>d</u> ensity <u>f</u> unctional <u>t</u> heory)
discon	Bindungsschnitt (in der Retrosynthese, <u>discon</u> nection)
DITP	<u>Dii</u> ndolo <u>t</u> hio <u>p</u> hen
DMA	<u>Dim</u> ethyl <u>a</u> cetamid
DME	1,2- <u>Dim</u> ethoxy <u>e</u> than
DMEDA	<i>N,N</i> '- <u>D</u> i <u>me</u> thylethylen <u>dia</u> min
DMF	<i>N,N-</i> <u>Dim</u> ethyl <u>f</u> ormamid
dppf	1,1'-Bis(<u>d</u> iphenylphosphano) <u>f</u> errocen
DPPP	1,3-Bis(<u>d</u> iphenylphosphano)propan
DPTP	<u>D</u> ipyrrolo <u>t</u> hiophen
dq	<u>D</u> ublett eines <u>Q</u> uartetts (Signal in der NMR-Spektroskopie)
DSSC	farbstoffsensibilisierte Solarzelle (<u>d</u> ye <u>s</u> ensitized <u>s</u> olar <u>c</u> ell)
dt	<u>D</u> ublett eines <u>T</u> ripletts (Signal in der NMR-Spektroskopie)
dtbpf	1,1'-Bis(<u>d</u> i- <u>tert-b</u> utyl <u>p</u> hosphano) <u>f</u> errocen
DTT	<u>Dit</u> hieno[1,4] <u>t</u> hiazin
DTTP	<u>Dit</u> hioph <u>t</u> henopyrrol
DTTT	<u>D</u> i[1,4] <u>t</u> hioph <u>t</u> heno[1,4] <u>t</u> hiazin
E	Elektrophil
Ε	Potential/ <u>E</u> nergie
E ^{+1/+2}	zweites Oxidationspotential
Eo	Standard-Elektrodenpotential

VIII

$E^{0/+1}$	erstes Oxidationspotential
EA	<u>E</u> lementar <u>a</u> nalyse
Еномо	HOMO-Energieniveau
EI	Elektronenstoß-Ionisation (electron impact ionization)
Elumo	LUMO-Energieniveau
Em.	<u>Em</u> ission
equiv(s).	Äquivalent(e) (<u>equiv</u> alent(<u>s</u>))
ESI	Elektrospray-Ionisation (electrospray ionisation)
Et	<u>Et</u> hyl
eV	<u>E</u> lektronen <u>v</u> olt
exc.	Anregung (<u>exc</u> itation)
f	Oszillatorstärke
Fc	<u>F</u> erro <u>c</u> en
Fc ⁺	<u>F</u> erro <u>c</u> enium
FGA	<u>f</u> unctional group <u>a</u> ddition
FGI	<u>f</u> unctional group <u>i</u> nterconversion
FGR	<u>f</u> unctional group <u>r</u> emoval
Gef.	<u>Gef</u> unden
h	Stunde (<u>h</u> our, Einheit)
h	<i>Planck</i> 'sches Wirkungsquantum ($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js)
Hex	<u>Hex</u> yl-Rest
НМВС	2D-NMR-Experiment (<u>h</u> eteronuclear <u>m</u> ultiple <u>b</u> ond <u>c</u> orrelation)
НОМО	höchstes besetztes Molekülorbital (<u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (<u>h</u> igh <u>r</u> esolution <u>m</u> ass <u>s</u> pectro-
	metry)
HSQC	2D-NMR-Experiment (<u>h</u> eteronuclear <u>s</u> ingle <u>q</u> uantum <u>c</u> oherence)
Hz	<u>H</u> ert <u>z</u> (Einheit)
IR	Infra <u>r</u> ot-Spektroskopie
J	Kopplungskonstante (in der NMR-Spektroskopie)

J	Joule (Einheit)
К	Gleichgewichts <u>k</u> onstante
Кѕем	Semichinonbildungskonstante
L	Ligand
L	<u>L</u> iter (Einheit)
LDA	<u>L</u> ithium <u>d</u> iisopropyl <u>a</u> mid
Lit.	<u>Lit</u> eratur
LM	<u>L</u> ösungs <u>m</u> ittel
LUMO	tiefstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular or-
	bital)
m	<u>M</u> asse, <u>M</u> ultiplett
Μ	<u>m</u> olar (Einheit, $M = mol \cdot L^{-1}$)
m/z	Masse/Ladung
MALDI	matrix assisted laser desorption ionization
MBSK	<u>Masuda-B</u> orylierung- <u>S</u> uzuki- <u>K</u> upplungs-Sequenz
Me	<u>Me</u> thyl
min	<u>Min</u> ute (Einheit)
MS	<u>M</u> assen <u>s</u> pektrometrie
n	Stoffmenge
NBS	<u><i>N</i>-B</u> rom <u>s</u> uccinimid
NICS	kernunabhängige chemische Verschiebung (<u>n</u> ucleus <u>i</u> ndependent <u>c</u> he-
	mical <u>s</u> hift, quantenchemische Rechenmethode)
NMR	Kernmagnetresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spec-
	troscopy)
norm.	<u>norm</u> iert
OFET	Organischer Feldeffekttransistor (<u>o</u> rganic <u>f</u> ield <u>e</u> ffect <u>t</u> ransistor)
OLED	Organische Leuchtdiode (<u>o</u> rganic <u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode)
OPV	Organische Photovoltaik (<u>o</u> rganic <u>p</u> hoto <u>v</u> oltaic)
РСМ	<u>p</u> olarizable <u>c</u> ontinuum <u>m</u> odel (Modell des polarisierbaren Kontinuums)

Ph	<u>Ph</u> enyl
Phen	<u>Phen</u> anthrolin
q	<u>Q</u> uartett (Signal in der NMR-Spektroskopie)
R ²	Bestimmtheitsmaß
Rf	Retentionsfaktor
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
S	<u>S</u> ingulett (Signal in der NMR-Spektroskopie)
SCRF	selbstkonsistentes Reaktionsfeld (<u>s</u> elf- <u>c</u> onsistent <u>r</u> eaction <u>f</u> ield)
sh	Schulterbande (<u>sh</u> oulder band)
Smp.	<u>S</u> ch <u>m</u> elz <u>p</u> unkt
t	Zeit
Т	Temperatur
t	<u>T</u> riplett (Signal in der NMR-Spektroskopie)
<i>t</i> -Bu	<u>t</u> ert- <u>Bu</u> tylrest
TCSPC	zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung (<u>t</u> ime- <u>c</u> orrelated <u>s</u> ingle <u>p</u> hoton
	<u>c</u> ount)
TD(DFT)	zeitaufgelöste Dichtefunktionaltheorie (<u>t</u> ime- <u>d</u> ependent <u>d</u> ensity <u>f</u> unctio-
	nal <u>t</u> heory)
THF	<u>T</u> etra <u>h</u> ydro <u>f</u> uran
TMEDA	N,N,N',N'- <u>T</u> etra <u>m</u> ethyl <u>e</u> thylen <u>dia</u> min
Tol	<u>Tol</u> yl
UV	<u>u</u> ltra <u>v</u> ioletter Bereich (elektromagnetischer Strahlung)
V	<u>V</u> olt (Einheit)
v	Potentialvorschubsgeschwindigkeit ($v = mV \cdot s^{-1}$)
vis.	sichtbarer Bereich (elektromagnetischer Strahlung, <u>vis</u> ible region)
VS.	versus
$\Delta \widetilde{ u}$	Stokes-Verschiebung
$arPhi_{ extsf{F}}$	Fluoreszenzquantenausbeute
${D\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!$	absolute Fluoreszenz-Quantenausbeute

relative Fluoreszenz-Quantenausbeute
chemische Verschiebung (in der NMR-Spektroskopie)
Absorptionskoeffizient
Wellenlänge (Einheit)
Anregungswellenlänge
längstwelliges (niedrigstenergetisches) Absorptionsmaximum
Emissionsmaximum (bei Anregung bei $\lambda_{max,abs.}$)
Faltungswinkel
Substituentenparameter
Frequenz
Wellenzahl

1. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden durch substituierte Derivate der *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (BBTTs) sowie die neuen Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine (DTTTs) Synthesen neuartiger Stoffklassen von *S,N*-Heteropentacene etabliert und ihre elektronischen Eigenschaften hinsichtlich Grund- und angeregtem Zustand charakterisiert. Für ein umfassendes Verständnis wurden die erhaltenen Messwerte durch quantenchemische Rechenmethoden untermauert.

Für die Synthese neuer substituierter BBTTs wurde eine vierstufige Syntheseroute zum zentralen Startmaterial **5** ausgehend von Benzo[*b*]thiophen (1) generiert (Schema 1.1).



Schema 1.1: Syntheseroute des tetrabromierten Bis[1]benzothienylsulfids 5.

Mit Verbindung 5 wurde somit ein Startmaterial für die Synthese substituierter BBTTs erhalten, das in zweifachen *Buchwald-Hartwig*-Reaktionen zu den entsprechenden Produkten ringgeschlossen wurde (Schema 1.2).



Schema 1.2: Selektive Synthese der dibromierten BBTTs **6** durch zweifache cyclisierende Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Die sechs erhaltenen Zielverbindungen 6 wurden hinsichtlich ihrer elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht, dabei wurden Oxidationspotentiale $E_0^{0/+1}$ von

-24 bis 88 mV erhalten (vs. Fc/Fc⁺ [$E_0 = 0$ V]) sowie intensive Absorptionsbanden um $\lambda_{max,abs.} =$ 430 nm und Emissionen um $\lambda_{max,abs.} =$ 530 nm mit Quantenausbeuten von bis zu $\Phi_F =$ 31 %. Außerdem wurde eine Kristallstruktur erhalten, die auf vollständige Planarisierung im Festkörper hindeutet. Mit einem der synthetisierten Derivate 6, dem *tert*-butylsubstituierten BBTT 6d, wurde darüber hinaus weitere Anschlusschemie betrieben. So konnten insgesamt vier verschiedene Reaktionssequenzen etabliert werden, aus denen 21 neuartige substituierte BBTTs hervorgingen, die durch Cyclovoltammetrie und spektroskopische Messungen umfassend charakterisiert wurden (Schema 1.3).



Schema 1.3: Selektive Synthesen der difunktionalisierten BBTTs 6d-X, 7, 8, 9 und 10 aus 6c und 6d.

In Abhängigkeit von Substitutionsart und -muster wurden so Verbindungen erhalten, die in allen Eigenschaften ihre Vorgänger deutlich übertreffen konnten. Mit den Verbindungen 8

konnten äußerst niedrige Oxidationspotentiale bis zu –335 mV (vs. Fc/Fc⁺ [$E_0 = 0$ mV]) erhalten werden, während mit Substanzklasse 7 Emissionen mit Quantenausbeuten Φ_{\pm} von fast 50 % beobachtet wurden. Für einen Vertreter von Substanzklasse 7 wurde außerdem eine Kristallstrukturanalyse erhalten, die ebenfalls auf eine Planarisierung hindeutet. Mittels NICS-Rechnungen wurden die Ringströme der Ringfragmente theoretisch betrachtet und die formale Antiaromatizität des Systems untermauert.



Abbildung 1.1: Einblick in die photophysikalischen Eigenschaften der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7 in Lösung (Lösungsmittel: CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Emissionsmessungen: $c(7) = 10^{-7}$ M, T = 298 K; Bild: $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K).

Mit den akzeptorsubstituierten Verbindungen **9** und **10** waren schließlich Chromophore mit Rotverschiebungen der längstwelligen Absorptionsmaxima auf bis zu $\lambda_{max,abs.} = 713$ nm bei starken Absorptionen von $\varepsilon = 52900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und Nahinfrarotemitter mit Emissionsbanden um $\lambda_{max,em.} = 749$ nm zugänglich. Mit je einem elektrisch ungeladenen, intensivgrünen und einem tiefblauen organischen Farbstoff wurden hier äußerst interessante Verbindungen erhalten.



Abbildung 1.2: Strukturen der akzeptorsubstituierten BBTTs **10b,c** sowie Farbeindruck bei Tageslicht in Lösung (Lösungsmittel: CH_2Cl_2 ; $c(10) = 10^{-5} M$, T = 298 K).

Kapitel 1 Zusammenfassung

Neben den substituierten BBTTs wurde auch die bisher unbekannte Stoffklasse der Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine (DTTTs) etabliert. Die hierzu notwendige Syntheseroute wurde teilweise neu aufgestellt und lieferte die für beide regioisomeren 1,4-Thiophthen-basierten DTTTs notwendigen Ausgangsverbindungen.



Schema 1.4: Syntheseroute der beiden regioisomeren dibromierten Bis[1,4]thiophthenylsulfide 15 und 17.

Mit den so zugänglich gemachten Thiazin-Cyclisierungssubstraten **15** und **17** konnten fünf Beispiele *N*-arylsubstituierter *syn,syn*-DTTTs **18** synthetisiert (Schema 1.5) sowie erste Studien zur Synthese von *anti,anti*-DTTTs durchgeführt werden.



Schema 1.5: Selektive Synthese der dibromierten BBTTs **18** durch zweifache cyclisierende Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Diese neue Stoffklasse setzte den Trend der herabgesetzten Oxidationspotentiale durch Benzo-Thieno-Austausch fort, der von *Dostert* eröffnet wurde.³ Auch hier konnten die Oxidationspotentiale um rund 300 mV gesenkt werden. Verglichen mit ihren BBTT-Vorgängern besitzen diese nicht nur niedrigere Oxidationspotentiale als die *syn,syn*-BBTTs, sondern auch die Potentialwerte von *anti,anti*-BBTTs werden unterschritten. Mit bis zu –164 mV (vs. Fc/Fc⁺ [$E_0 =$ 0 V]) liegen diese sogar teilweise unterhalb der zuvor in dieser Arbeit präsentierten substituierten *anti,anti*-BBTTs **7**. Während das elektrochemische Verhalten eher an *anti,anti*-BBTTs
erinnert, entspricht das photophysikalische Verhalten eher ihren direkten *syn,syn*-Verwandten.⁴ Die Absorptionsbanden liegen mit sehr schwachen Absorptionen bis auf rund $\lambda_{max,abs.} = 410$ nm verschoben vor, wobei analog zu *syn,syn*-BBTTs keine Fluoreszenz zu beobachten ist.



Abbildung 1.3: Einblick in die photophysikalischen Eigenschaften der N-arylsubstituierten DTTTs **18** in Lösung (Lösungsmittel: CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(18) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Bild: $c(18) = 10^{-5}$ M, T = 298 K).

Zusammenfassend gelang einerseits der Aufbau einer Stoffklasse basierend auf *anti,anti*-BBTTs durch ihre systematische Substitution und dadurch die Variation ihrer elektronischen Eigenschaften, die umfassend charakterisiert und strukturiert ausgewertet wurden. Andererseits gelang die Erschließung einer völlig neuen Stoffklasse schwefelreicher Heteroacene auf Basis des 1,4-Thiazins, zu der ein synthetischer Zugang geschaffen wurde, sowie erste Beispiele der *syn,syn*-DTTTs hergestellt und untersucht wurden. Die dabei beobachteten Eigenschaften lassen auf großes Potential in dieser völlig neuen Stoffklasse schließen. Außerdem lassen sie mit dem zusätzlich geschaffenen Zugang zu ihren *anti,anti*-Regiosisomeren **126** erwarten, dass durch diese in Zukunft noch stärker elektronenreiche, besser funktionalisierbare, potentiell antiaromatische Nachfahren zugänglich sind. Chapter 1 Abstract

1.1. Abstract

In this work with the synthesis of new substituted derivatives of *anti,anti*-bis[1]benzothieno[1,4]thiazines (BBTTs) and fully new di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazines (DTTTs) two yet unknown substance classes as congeners of phenothiazines were established and their electronic properties were thoroughly examined by means of cyclic voltammetry and absorption and emission spectroscopy. For a comprehensive insight into the electronic nature of the presented substances, the analysis results were corroborated by quantum chemical calculations.

For the synthesis of new substituted *anti,anti*-BBTTs a four-step synthesis towards pivotal starting material **5** was generated starting from benzo[*b*]thiophene (**1**, Scheme 1).



Scheme 1: Synthetic pathway for the formation of tetrafold brominated bis[1]benzothienyl sulfide 5.

With compound **5** given, a pivotal starting material for the synthesis of substituted BBTTs was on hand. By employing twofold *Buchwald-Hartwig* amination, dibrominated BBTTs **6** were obtained.



Scheme 2: Selective synthesis of dibrominated BBTTs 6 by twofold cyclizing Buchwald Hartwig amination.

The six generated compounds were examined towards their electrochemical and photophysical properties, revealing oxidation potentials $E_0^{0/+1}$ of as low as -24 to 88 mV (vs. Fc/Fc⁺ [$E_0 =$ 0 V]), as well as intensive absorption maxima around $\lambda_{max,abs.} = 430$ nm and emissions at wavelengths around $\lambda_{max,abs.} = 530$ nm with fluorescence quantum yields of as high as $\Phi_F = 31\%$. Furthermore, a crystal structure analysis revealed the essential planarity of the central BBTT core system to prevail upon substitution. With *tert*-butylsubstituted BBTT **6d**, functionalization reactions were conducted, with four synthetic methodologies applied giving rise to 21 novel substances. These were examined thoroughly by means of cyclic voltammetry as well as spectroscopic measurements.



Scheme 3: Selective syntheses of difunctionalized BBTTs 6d-X, 7, 8, 9 und 10 from 6c and 6d.

Chapter 1 Abstract

Depending on substitution pattern and substituents, substances could be obtained that outperformed all their predecessors in their respective fields. Aminated BBTTs **8** possess oxidation potentials of as low as -335 mV (vs. Fc/Fc⁺ [$E_0 = 0 \text{ mV}$]), whilst (hetero)aryl-substituted BBTTs **7** exhibited substantial emissions with quantum yields Φ_{F} of as high as 50%. One example of **7** furthermore was examined by means of crystal structure analysis, which accounts for planarization in solid state even for these substituted representatives. NICS calculations were conducted with this structure and the ring currents were considered, corroborating the formal antiaromaticity of the system.



Figure 1: Insight into photophysical properties of (hetero)aryl substituted BBTTs 7 in solution (solvent: CH₂Cl₂; absorption measurements: $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; emission emasurements: $c(7) = 10^{-7}$ M, T = 298 K; depiction: $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K).

For acceptor-substituted compounds **9** und **10** red shifted absorptions of the longest wavelength absorption maxima to as much as $\lambda_{max,abs.} = 713$ nm were observed with enormous extinctions of as high as $\varepsilon = 52900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Also, emission in near-infrared region (NIR) was observed with a maximum at $\lambda_{max,em.} = 747$ nm. As novel electronically neutral, fully organic, yet deep blue and as well as dark green compounds, these substances present themselves as highly interesting novel dyes.



Figure 2: Structures of two acceptor substituted BBTTs **10b,c**, as well as optical impression upon daylight in solution (solvent: CH_2Cl_2 ; $c(10) = 10^{-5}$ M, T = 298 K).

In addition to substituted BBTTs, also the yet unknown substance class of di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazines (DTTTs) was established. The necessary synthetic route was partially newly developed and gave rise to both regioisomeric thiazine-formation starting materials **15** and **17**.



Scheme 4: Synthetic pathway for the formation of dibrominated bis[1,4]thiophthenyl sulfides 15 and 17.

These structures on hand, five examples of *N*-aryl substituted DTTTs **18** were synthesized and profoundly examined.



Scheme 5: Selective synthesis of N-aryl substituted DTTTs 18 by twofold cyclizing Buchwald Hartwig amination.

The novel substance class continued the trend observed by *Dostert* to lowered oxidation potentials by the depicted benzo-thieno-exchange by approx. 300 mV.³ Compared to their BBTT

Chapter 1 Abstract

predecessors, DTTTs do not only feature lower oxidation potentials than their direct *syn,syn*-BBTT relatives. They even outperform the *anti,anti*-BBTTs with their oxidation potentials of as low as -164 mV (vs. Fc/Fc⁺ [$E_0 = 0 \text{ V}$]). This is partially even lower than the substituted BBTTs **7** presented in this work feature as well. While the electrochemistry resembles more the *anti,anti*-BBTTs than their structural relatives, their photophysical properties recall more of the *syn,syn*-BBTT behavior.⁴ All longest wavelength absorption bands feature very low extinctions and are settled in the region of $\lambda_{max,abs.} = 410 \text{ nm}$. In accordance to the *syn,syn*-BBTTs, no fluorescence behavior is detectable for these structures.



Figure 3: Insight into photophysical properties of N-aryl substituted DTTTs **18** in solution (solvent: CH₂Cl₂; absorption measurements: $c(18) = 10^{-5} \text{ M}$, T = 298 K; depiction: $c(18) = 10^{-5} \text{ M}$, T = 298 K).

In summary, firstly the establishment of a novel class of substances based upon *anti,anti-*BBTTs was managed. Through substitution, the electronic character of the substances was varied, extensively characterized and analyzed. Secondly, the establishment of a previously unknown new substance class of condensed sulfur rich heteroacene based upon 1,4-thiazine was achieved and the resulting *syn,syn-*DTTT structures were characterized and analyzed. The observed characteristics give rise to high expectations for this newly created compound class and given the additionally enabled access to the regioisomeric starting material for *anti,anti-*DTTTs. Further exploration of these substances will likely prove DTTTs to outperform any of the phenothiazine or BBTT based predecessors regarding their properties as well as future applicabilities.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

2.1. Einleitung

Das Krisenjahr 2020 liegt hinter uns. Mit der Coronavirus-Pandemie hat die Welt eine Zäsur erfahren, wie sie sie das letzte Mal im Jahr 1918 mit der Spanischen Grippe erlebt hat.⁵ Dabei überschattet die anhaltende Pandemie eine der größten Naturkatastrophen der neuen Geschichte, die in Folge des trockensten und heißesten Jahres seit Beginn der Wetteraufzeichnungen geschehen ist.⁶ Bis in das Frühjahr 2020 standen in den australischen Bundesstaaten New South Wales und Victoria Buschgebiete mit einer Gesamtfläche von rund 170.000 km² in Flammen, welche etwa der Hälfte des Staatsgebietes Deutschlands entspricht. 33 Menschen starben, etwa 3100 Häuser wurden zerstört und rund eine Milliarde Tiere fielen Schätzungen zufolge den Bränden zum Opfer.⁷

Weitgehend einheitlich sieht die wissenschaftliche Gemeinschaft die zunehmende Zahl solcher Naturkatastrophen mitverursacht durch den anthropogenen globalen Klimawandel.⁸ Nicht nur in fernen Ländern macht sich dieser bemerkbar, sondern auch hierzulande in immer heißer werdenden Sommern, die mit immer weniger Niederschlägen den Landwirten ihre Erträge rauben.⁹ Da wir noch am Anfang dieser Entwicklung stehen, zeigen derart drastische Auswirkungen des Klimawandels, was die Zukunft bereit hält, wenn er nicht gestoppt wird. Glücklicherweise nimmt sich die Weltgemeinschaft immer mehr des Problems an. So wurde im Jahr 2015 mit dem Pariser Klimaabkommen erstmals in der Geschichte ein Maximalwert für die Erderwärmung von 2 °C beschlossen.¹⁰ Zentraler Punkt dieses Abkommens ist die Reduzierung der Treibhausgasemissionen, allen voran Kohlenstoffdioxids, dessen Konzentration in der Erdatmosphäre seit Beginn der Industriellen Revolution um 1850 von rund 280 ppm auf über 410 ppm im Oktober 2020 angestiegen ist.¹¹ Nach dem 2011 in Deutschland beschlossenen Atomausstieg bis 2022¹² stehen den fossilen Brennstoffen hierzulande nur noch die erneuerbaren Energieträger als emissionsfreie Energiequelle gegenüber, die daher massiv ausgebaut werden, um das Ziel der emissionsfreien Energieproduktion bis 2050 zu erreichen.¹³ Nicht nur

Kapitel 2 | Einleitung und Aufgabenstellung

der Ausbau der bestehenden Technologien, sondern auch der Aufbau neuer Technologien zur Steigerung von Effizienzen und Herstellung von Massentauglichkeit ist folglich eine zentrale Aufgabe der modernen Forschung. Die Nutzung von Sonnenlicht zur Erzeugung von Solarstrom wird dabei als eine der vielversprechendsten Möglichkeiten angesehen, nachhaltigen Strom zu erzeugen.¹⁴ Bisher sind jedoch siliziumbasierte Solaranlagen teuer und energieaufwändig zu produzieren, bedingt effizient und daher für den Masseneinsatz nur eingeschränkt tauglich.¹⁵ Des Weiteren wird bei der Produktion von Solarzellen unter anderem von Seltenen Erden und Übergangsmetallen Gebrauch gemacht, die teils unter prekären Arbeits- und Umweltbedingungen abgebaut werden.¹⁶ Bei der Nutzung der Solarenergie besteht daher noch ein immenses Optimierungspotential.¹⁷ Um die Energiewende zu erreichen sind Effiziensteigerungen nicht nur bei der Produktion von Energie, sondern auch ihrer Nutzung zu verfolgen. Dies bezieht sich nicht nur auf Großverbraucher in Industrie und öffentlichem Raum, sondern vor allem auch auf Endverbraucheranwendungen wie Smartphones, Fernseher und Beleuchtungen. Endverbraucherlösungen auf LED-Basis stellen heute die Technologie dar, mit der sich geringe Energieverbräuche realisieren lassen. Doch auch hier nutzen die eingesetzten Halbleiter teilweise Seltene Erden.¹⁸ In der Forschung, diese Probleme zu lösen, wird der Organischen Chemie mit ihrem Ansatz der Organischen Elektronik eine besondere Rolle zuteil. Auf organischer Basis sind Halbleiter auch realisierbar, jedoch ohne die Verwendung Seltener Erden oder anderer problematischer Bestandteile wie Schwermetallen. Diese organischen Halbleiter sind dadurch leichter zu entsorgen, können wiederverwertet werden und setzen keine Umweltgifte frei.¹⁹ Durch Modulation der chemischen Struktur sind sie in ihren Eigenschaften fein einstellbar und durch Lösungstechniken zudem leichter prozessierbar.²⁰ Darüber hinaus ist Kohlenstoff als Grundbestandteil organischer Materialien in fast unendlicher Masse und in jedem Land der Erde verfügbar. Die organischen Halbleiter auf niedermolekularer oder polymerer Basis werden durch ihre Flexibilität auch für Anwendungen einsetzbar, die auf flexiblen, unebenen Oberflächen oder sogar in der Biologie zum Einsatz kommen.²¹ Als faltbare Displays in Smartphones oder Solarzellen als biegsame Folie sind vor allem in den letzten Jahren vermehrt flexible organische Materialien in optoelektronischen Anwendungen genutzt worden.²²

Die hauptsächlichen Einsatzgebiete werden hier von Schaltkreisen auf Basis von Organischen Feldeffekttransistoren (OFET),²³ von Leuchtmitteln auf Basis von Organischen Leuchtdioden (OLED)²⁴ oder von Photovoltaik auf Basis von Organischen Solarzellen (OSC)²⁵ dargestellt. Diese Bauteile definieren die molekularen Eigenschaften, die für den Einsatz gefordert werden, wie eine gute Polarisierbarkeit, um Ladungsverschiebung und damit die Halbleiterfähigkeit zu gewährleisten, ebenso wie erhöhte Elektronendichte, die eine gute Delokalisierung von positiven Partialladungen und damit die Lochleiterfähigkeit ermöglicht. Für diese wird auch eine räumliche Nähe der Moleküle zueinander benötigt,²⁶ die entweder durch lange verknäuelte Polymerketten oder durch enge geordnete Kristallpackungen gewährleistet wird, die vor allem bei flachen kondensierten Systemen vorkommt.²⁷ Daher finden heute elektronenreiche kondensierte Systeme mit Schwefel- und Stickstoffbeteiligung Einsatz in Organischer Elektronik. Bausteine aus Schwefelheterocyclen mit ihrer guten Polarisierbarkeit erhöhen diese im gesamten Molekül ebenso wie die allgemeine Elektronendichte.²⁸ Diese wird wiederum noch stärker von Stickstoffatomen beeinflusst, da hier das freie Elektronenpaar besser mit dem π -System des Moleküls überlappen kann und so zur gesteigerten Delokalisierung beiträgt.²⁹ Aus der Konzeption eines kondensierten organischen Systems mit Stickstoff- und Schwefelbeteiligung erwächst das Motiv der S,N-Heteroacene, die sich somit als ideale Kandidaten für den Einsatz in Organischer Elektronik präsentieren. Die einzelnen Ringfragmente können dabei unterschiedlich aufgebaut sein. Während fünfgliedrige Systeme wie Thiophene, Pyrrole und ihre Verwandten üblicherweise zu gutem Kristallisationsverhalten neigen, liegen 1,4-Thiazine normalerweise in einer schmetterlingsartigen, entlang der S,N-Achse gefalteten Struktur vor, die Kristallisation möglicherweise hemmt.^{4, 30} Dreigliedrige S,N-Heteroacene wurden in der Literatur bereits ausreichend beschrieben und ihre Anwendungen in z.B. OSC sind bekannt.³¹ Ihre Synthesen sind in der Regel einfach und in wenigen Schritten möglich. Im Gegensatz zu S,N-Heterotetra- oder -hexacenen, bei denen symmetrische Syntheseansätze aufgrund ihrer Struktur nicht möglich sind.³² Für die Synthese fünfgliedriger S,N-Heteroacene, den sogenannten S,N-Heteropentacenen, sind symmetriebasierte Synthesen möglich, welche hier eine bessere Zugänglichkeit gewährleisten. Pentacene besitzen außerdem verhältnismäßig geringe Molekulargewichte und

öffnen damit Wege zur Feinoptimierung wichtiger physikalischer Parameter wie Kristallisation, Löslichkeit und elektronischen Eigenschaften.

Viele *S*,*N*-Heteropentacene sind bereits bekannt, ihre Eigenschaften untersucht und manche sogar als Materialien für elektronische Anwendungen eingesetzt worden. Nur wenige davon allerdings auf Basis der 1,4-Thiazine, die sich mit gesteigerter Elektronendichte und Polarisierbarkeit präsentieren. Ihre gefaltete Struktur und dadurch mitunter weniger dichte Kristallpackung stellen allerdings auch eine Hürde für den Einsatz in Organischer Elektronik dar. Einen Unterschied haben die von *Schneeweis* in 2018 publizierten *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine gemacht, die trotz ihrer formalen Antiaromatizität als planare *S*,*N*-Heteropentacene eine dichte Kristallpackung eingegangen sind und so diesen Trend durchbrochen haben. Hier könnte sich die Möglichkeit eröffnen, die bisher auf Pyrrol- oder Thiophen-basierte Heteroacene beschränkte industrielle Anwendung von *S*,*N*-Heteropentacenen auf die 1,4-Thiazine zu erweitern und so zur Lösung der Energieproblematik entscheidend beizutragen.

2.2. Aufgabenstellung

Die Evolution der Thiazine führte von Phenothiazinen (**19**) über ihre elektronenreicheren ringkontrahierten Thieno-Analoga, den Dithienothiazinen (**20/21**),³ zu deren zuletzt veröffentlichten Benzo-expandierten Nachfahren, den Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (**22/23**).³³ Von den sechs Regioisomeren der Dithienothiazine und den drei Isomeren der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine zeigten sich jeweils die *anti,anti*-anellierten Derivate als jene mit den interessantesten und für etwaige Einsätze in optoelektronischen Anwendungen vielversprechendsten elektronischen Eigenschaften (Schema 2.1).



Schema 2.1: Evolution der Thiazine von Phenothiazin (19) über Dithienothiazine (20/21) zu den BBTTs (22/23).

Die aufgrund der strukturellen Ungewöhnlichkeit der *anti,anti*-BBTTs auftretende Antiaromatizität der Strukturen wirft die Frage auf, inwiefern sich dieses Verhalten über Modifikationen der Strukturen hinaus bewahren lässt. Zur Beantwortung dieser Frage sollten durch geeignete Substitutionen elektronische Deviationen durchgeführt werden (Schema 2.2).



Schema 2.2: Konzipierte Substitution der BBTT 23 in 3,9-Position (blau).

Dazu bedürfte es eines geeigneten Startmaterials, das sich in Kreuzkupplungsreaktionen einsetzen und so als zentraler Baustein zur Synthese breit gestreuter Produktgruppen eignen sollte. Hier fiel die Wahl auf eine bromierte Spezies. Mittels geeigneter Reaktionsbedingungen sollte so die Synthese einer Vielzahl neuer Produkte möglich sein (Schema 2.3).



Schema 2.3: Mögliche Substitutionsmuster (blau) durch Anwendung verschiedener Funktionalisierungsreaktionen.

Durch gezielte Variation der eingeführten Substituenten R sollte das Aufstellen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen möglich sein und evaluiert werden, wie gut das elektronische System des BBTT-Körpers veränderlich ist. Der elektronische Charakter der Substanzen sollte sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand durch cyclovoltammetrische und absorptions- und emissionsspektroskopische Messungen untersucht werden. Mittels quantenchemischer Rechnungen sollten darüber hinaus die photophysikalischen Eigenschaften tiefergehend betrachtet werden, um einen Einblick in die Feinstruktur der erhaltenen Banden und die zugrunde liegenden elektronischen Übergange zu erhalten. Von den hergestellten Verbindungen sollten, wenn möglich, außerdem Kristallstrukturanalysen angefertigt werden, um die Planarität der BBTT-Gerüste mit den Substitutionsmustern korrelieren zu können. Im Falle der planarisierten Zentralgerüste sollten an den Geometrien der Kristallstrukturen schließlich NICS-Berechnungen angestellt werden, um damit den Charakter eines Antiaromaten zu begründen.

Als zweites Aufgabenfeld sollte die bestehende Thiazin-Evolution eines weiteren Schrittes unterzogen und der von *Dostert* erstmals an Phenothiazin durchgeführte formale Benzo-Thieno-Austausch auf die *Schneeweis*'schen Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine übertragen werden (Schema 2.4). Von den resultierenden neun regioisomeren Substanzklassen, die in Abhängigkeit des Anellierungsmodus möglich sind, sollten vorerst nur die sechs symmetrischen Varianten verfolgt und mittels quantenchemischer Rechnungen die elektronenreichsten Derivate als Zielverbindungen ermittelt werden.



Schema 2.4: Fortführung der Evolution der Thiazine durch erneute Anwendung des Dostert'schen Benzo-Thieno-Austauschs (grün) an den Schneeweis'schen BBTTs (22) zu den neuartigen DTTTs (18).

Da hiermit eine neue Stoffklasse etabliert werden würde, sollte zunächst eine vollständige Syntheseroute inklusive der Vorstufen ausgehend von käuflich erwerbbaren Startmaterialien aufgestellt werden. In der anschließenden Synthese von Beispielen der Stoffklasse sollte durch gezielte elektronische Variation die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen möglich gemacht werden. Auch die Anfertigung von Einkristallstrukturanalysen zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung der Faltung des Thiazinrings sollte erzielt werden. Cyclovoltammetrische Messungen sowie absorptions- und emissionsspektrokopische Untersuchungen sollten die elektronische Natur der neuen Stoffklasse im Grundzustand und im angeregten Zustand beleuchten und die Ergebnisse durch quantenchemische Rechnungsmethoden untermauert werden.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Literaturübersicht

3.1.1. Pheno- und Dithienothiazine als Beispiele elektronenreicher *S,N*-Heterotriacene

Tricyclische *S*,*N*-Heteroacene sind in der Literatur bereits hinreichend beschrieben und hinsichtlich ihrer Anwendung in der Organoelektronik untersucht worden.³⁴ Ihre geringe Molekülgröße ist in der Regel für das Kristallisationsverhalten vorteilhaft. Dabei kam in der Vergangenheit Phenothiazinen (Abbildung 3.1, links) eine bedeutende Rolle zu, da diese Stoffklasse bedingt durch ihre Heteroatome und die erhöhte Elektronendichte gute Donorcharakteristika aufweisen, sowie reversibel in der Lage sind Redox-Reaktionen einzugehen.³⁵ Ein Grund für die reversiblen Redoxeigenschaften liegt in der ungewöhnlichen π-Elektronenanzahl des Systems. Diese beträgt acht für den zentralen Thiazinring und erfüllt damit die Auswahlregeln nach Hückel für Antiaromatizität. Diese Antiaromatizität, die inhärent in den Phenothiazinen vorliegt, wird von der Stoffklasse jedoch im neutralen Zustand durch die Einnahme einer gewinkelten Struktur, der sogenannten Schmetterlingsstruktur, vermieden (Abbildung 3.1, rechts, Abbildung 3.2 links).³⁶ Diese gewinkelte Struktur steht dem geordneten Kristallisationsverhalten jedoch im Weg und ist daher für den Einsatz in organoelektronischen Systemen nachteilig.



Abbildung 3.1: Nummerierung und schmetterlingsartige Faltstruktur des 10H-Phenothiazins.³⁶

Durch Abgabe zweier Elektronen wird ein dikationisches 6π -Elektronensystem erreicht, welches durch seine Aromatizität einen energetisch begünstigten Zustand darstellt und damit den Donorcharakter sowie die Redox-Eigenschaften erklärt. Nach Oxidation wird diese schmetterlingsartige Struktur von den resultierenden kationischen Spezies nicht mehr eingenommen, das System zeigt eine vollständige Planarisierung (Abbildung 3.2).³⁷



Abbildung 3.2: Planarisierung des 10H-Phenothiazins (19H) durch Oxidation zum Radikalkation (Mitte) oder Dikation (rechts).³⁸

Die Schmetterlingsstruktur kann durch Substituenteneffekte bei *N*-Arylierung in geringem Maße beeinflusst werden und bewegt sich meist im Rahmen eines Faltungswinkels der Phenyl-Ebenen von 135-158°.³⁸

Gängige Synthesen der ausschließlich auf chemischem Wege zugänglichen Phenothiazine gingen zuerst von harschen Reaktionen wie der *Bernthsen*-Synthese von 1883 aus. Hier erfolgte ein oxidativer Ringschluss von Diphenylamin und elementarem Schwefel unter starker Hitzeeinwirkung von bis zu 300 °C (Schema 3.1).³⁹



Schema 3.1: Synthese des 10H-Phenothiazins nach Bernthsen (1883).

In geringem Maße optimierte Bedingungen machten in den Folgejahren von katalytischen Mengen Iods Gebrauch, wodurch die Temperatur auf 150 °C gesenkt und dadurch einige funktionelle Gruppen tolerabel gemacht wurden.⁴⁰ Eine deutlich effizientere Syntheseroute unsymmetrischer Phenothiazine geht unter Verwendung der *Smiles*-Umlagerung von Thioaminophenol **25** und substituierten Nitrobrombenzolen **26** aus (Schema 3.2).⁴¹



Schema 3.2: Synthese unsymmetrisch substituierter 10H-Phenothiazine durch Anwendung der Smiles-Umlagerung.⁴¹

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Durch die gute Reaktivität in elektrophilen aromatischen Substitutionen (*S*_E*Ar*) wie elektrophilen Bromierungen oder *Vilsmeier-Haack*-Formylierungen waren anschließend weitere effiziente Funktionalisierungen durchführbar.⁴² Aufgrund der guten Donoreigenschaften wurden Phenothiazine, auf diese Weise mit geeigneten Donor- und Akzeptorsubstituenten dekoriert, ausgiebig als Substrate für Organische Solarzellen untersucht.⁴³ Ein direktes Donor-Akzeptor-Konjugat **30** mit einem Phenothiazin-Körper als verbindende Donor-Einheit wurde beispielsweise von *Meyer* hergestellt (Abbildung 3.3).³⁸ Die Effizienz des erhaltenen Solarzellfarbstoffes blieb jedoch hinter Vergleichssystemen konventioneller Solarzellen zurück.



Abbildung 3.3: DSSC-Farbstoff 30 auf Basis unsymmetrischer Phenothiazine als Donor-Fragment.³⁸

Mit dem Austausch der beiden Phenylringe im Phenothiazin durch zwei zum Thiazinring *syn*ständige Thiophenringe ging *Dostert* 2012 den Evolutionsschritt zu den *syn,syn*-Dithienothiazinen (*syn,syn*-DTT, Schema 3.3).^{30c} Durch diesen Schritt und die daraus resultierende erhöhte Elektronendichte im tricyclischen System konnten die Redox-Potentiale im Vergleich mit Phenothiazinen um rund 300 mV kathodisch verschoben werden.³ Auch die erhaltenen DTT **31** präsentierten sich analog zu Phenothiazinen als gewinkelte Moleküle mit mäßigem Kristallisationsverhalten (Schema 3.3, rechts).



Schema 3.3: Konzeptionelle Weiterentwicklung der Phenothiazine **19** zu Dithienothiazinen **20** (DTT) im syn,syn-Anellierungsmodus sowie die schmetterlingsartige Faltstruktur eines DTTs **20i**.³

Die ersten berichteten Synthesen von DTTs gehen auf die 1970er Jahre zurück. Mit den in Abbildung 3.4 gezeigten, von *Grol* erstmals synthetisierten *syn,anti-* (**32**) und *syn,syn-*DTT (**33**), wurden vor allem mögliche neue Pharmakologika assoziiert.⁴⁴ Weitere Synthesen erfolgten in dieser Zeit vereinzelt, eine ausgiebige Exploration der Stoffklasse blieb jedoch aus.



Abbildung 3.4: Von Grol um 1970 synthetisierte DTT zur Anwendung als Pharmakologika.

Die 40 Jahre später von *Dostert* genutzte gezielte Synthese zunächst unsubstituierter DTT bediente sich schließlich einer völlig neuen Methodik. Durch retrosynthetische Analyse und zweifache Anwendung der Palladium-katalysierten inter- und intramolekularen *Buchwald-Hartwig*-Kupplung⁴⁵ konnte sie einen effizienten Syntheseweg präsentieren und so eine Bibliothek von 20 neuen Substanzen erzeugen und charakterisieren (Schema 3.4).^{30c}



Schema 3.4: Von Dostert etablierte selektive Synthese N-arylsubstituierter syn,syn-DTT durch zweifache cyclisierende Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Gleichzeitig wurde durch die nun vorhandenen terminalen Thiophenringe die Möglichkeit geschaffen, auf einfachem Wege durch *α*-Lithiierung und geeignete Elektrophile divers zu funktionalisieren.⁴⁶ Jegliche Lumineszenz ging jedoch von den Pheno- zu den Dithienothiazinen verloren. Durch die von *May* vorgestellte Synthese der *anti,anti*-Dithienothiazine (*anti,anti*-DTTs) wurde die allgemeine Elektronendichte zwar beibehalten, doch durch die nun verbesserte Konjugation die Oxidationspotentiale nochmals um rund 20 mV herabgesetzt und die Lumineszenz der Verbindungen zurückerhalten (Schema 3.5).^{30a}



Schema 3.5: Von May etablierte, zu den syn, syn-DTTs 20 regioisomere Substanzklasse der anti, anti-DTTs 21.

Mit 3-Bromthiophen wurde in diesem Fall das gleiche günstige und gut kontrollierbare Startmaterial gefunden und nur durch die gegenüber *Dostert* orthogonale Reaktionsführung die *anti,anti*-Regioisomere synthetisiert. Nach einer Reihe von Transformationen wurde zum finalen Ringschluss erneut eine Abfolge aus inter- und intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen angewandt (Schema 3.6). Analog zu den *syn,syn*-DTTs sind auch die *anti,anti*-Derivate mit ihren terminalen Thiophengruppen gut für anschließende Funktionalisierungen geeignet. Einige dieser substituierten *anti,anti*-DTTs konnten mittels geeigneter Substituenten in ihrer Emission sogar bis zum Nahinfrarotbereich verschoben werden.⁴⁷



Schema 3.6: Syntheseroute der anti, anti-DTT 21 aus 3-Bromthiophen (33).^{30a}

An diesen Dithienothiazinen wurden von *May* schließlich Studien zu Solarzellfarbstoffen durchgeführt, die erhaltenen niedrigen Effizienzen ließen jedoch keine Rechtfertigungen zum Einsatz in Solarzellen zu. Zwei der dabei synthetisierten und untersuchten Farbstoffe auf Basis von *syn,syn*-DTTs (**39**) und *anti,anti*-DTTs (**40**) sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Die

Gesamteffizienzen η überstiegen 0.16 % nicht und blieben daher ebenso wie *Meyers* Phenothiazine unterhalb jener von Vergleichsmaterialien konventioneller Solarzellen.⁴⁸



Abbildung 3.5: DSSC-Farbstoffe **39** und **40** basierend auf verschiedenen Konzepten der Akzeptor-Ligation. Während bei **39** die Akzeptorkomponente als N-Arylsubstituent angebracht wurde, liegt sie bei **40** als DTT-Gerüstsubstituent vor.

3.1.2. S,N-Heteropentacene - Synthesen und Anwendungsgebiete

Die nächsthöheren spiegelsymmetrischen Homologen der Triacene werden von den Pentacenen dargestellt. Die aus fünf Ringfragmenten bestehenden kondensierten Aromaten besitzen gegenüber den Triacenen ein um in der Regel acht π -Elektronen erweitertes π -System. Dies kommt der gewünschten Anwendungsmöglichkeit zugute, da für eine möglichst effiziente Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts eine minimale Konjugationslänge notwendig ist. Synthesen solcher kondensierter Systeme nutzen oft in ihrer Reaktivität gut kontrollierbare Bausteine wie bspw. Thiophene. Diese öffnen durch ihre Möglichkeit zur selektiven α -Lithiierung ein breites Feld von Funktionalisierungsreaktionen.⁴⁹ In denen in Kapitel 3.1 gezeigten Synthesen tricyclischer kondensierter Systeme wie DTTs (vgl. Schema 3.4) konnte diese Reaktionsführung bereits beobachtet werden und gewinnt beim Aufbau ihrer höheren Homologe zusätzlich an Bedeutung. Vor allem die gute Handhabbarkeit von Schwefel-Heterocyclen ist der von Stickstoff-heterocyclischen Bausteinen wie Pyrrolen deutlich überlegen.⁵⁰ Die zur Oxidation neigenden sehr elektronenreichen Strukturen werden bevorzugt in einem letzten Übergangsmetall-katalysierten Cyclisierungsschritt aufgebaut, der durch entsprechende dibromierte Substrate und Amine zugänglich wird.⁵¹ Alternativ sind Reaktionen wie die Cadogan-Cyclisierung von Nitrobiarenen eine Möglichkeit, Pyrrolringe in Molekülstrukturen einzubringen.⁵² Durch Abfolge solcher gezielter Funktionalisierungsreaktionen zum Aufbau von schwefelhaltigen Gerüststrukturen und den anschließenden Cyclisierungen zum Einfügen der Stickstoff-Heterocyclen, wird ein breites Spektrum an kondensierten S,N-heteropentacyclischen Systemen verfügbar. Im Folgenden sollen die Synthesen einiger wichtiger und in organoelektronischen Anwendungen eingesetzter S,N-Heteropentacene vorgestellt werden, sortiert basierend auf ihrem zentralen Heterocyclus. Dabei werden zuerst Thiophene (Kapitel 3.1.2.1) behandelt, später Pyrrole (Kapitel 3.1.2.2) und zuletzt Thiazin-basierte Strukturen (Kapitel 3.1.2.3).

3.1.2.1. Thiophen-basierte S,N-Heteropentacene

Verglichen mit ihren *all-thieno*-Pentacen-Analoga besitzen dipyrroloanellierte Thiophene ungleich höhere Elektronendichten. Wie bereits einführend beschrieben, erfolgen die Synthesen solcher Systeme bevorzugt durch Aufbau eines schwefelhaltigen Gerüsts, das in einer abschließenden *Buchwald-Hartwig*-Kupplung cyclisiert wird. Indem ausgehend von Thiophen (**41**) über vierfache Bromierung und Kupplung des Zwischenprodukts **42** mit in-situ-generiertem Thienylzinkchlorid **43**, ein bromiertes Terthiophen **44** hergestellt wird, kann mit Anilin im finalen Ringschluss das Produkt **45** erhalten werden (Schema 3.7).⁵³



Schema 3.7: Synthese eines Bausteins 45 als Beispiel für verschiedene Dipyrrolo-anellierte Thiophene (DPTPs).⁵³

In Analogie zu den zuvor beschriebenen DTTs mit ihren terminalen Thiophengruppen, bieten auch diese Dipyrrolothiophene (DPTPs) eine breite Funktionalisierbarkeit durch initiale *α*-Lithiierung. Je nach Art der Substitution sind sowohl symmetrische (via **46**) als auch unsymmetrische Verbindungen zugänglich. Die in Schema 3.8 gezeigte symmetrische Struktur **47** wurde bspw. für den Einsatz in Solarzellen untersucht. Die Synthese verläuft dabei ausgehend vom aliphatisch substituierten DPTP **45b** über eine doppelte *Vilsmeier-Haack*-Formylierung zum Dialdehyd **46**. Anschließend liefern zwei *Knoevenagel*-Kondensationen das Cyanacrylsäure-substituierte DPTP **47**. Dabei konnte die Verbindung **47** gute Kennwerte erreichen, mit einer Photon-to-Current-Effizienz (IPCE) von bis zu 5.01 % sowie einem Kurzschlusstrom *J*sc von 12.9 mA/cm² und einer Leerlaufspannung *V*oc von 580 mV.⁵⁴ All dies sind gute Werte für Moleküle in dieser geringen Größe.



Schema 3.8: Synthese eines akzeptorsubstituierten DPTPs **47** durch zweifache Vilsmeier-Haack-Formylierung, gefolgt von Knoevenagel-Kondensationen.⁵⁴

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Unsymmetrisch Donor-Akzeptor-substituierte DPTPs wurden ebenfalls untersucht. Die Synthese verläuft ausgehend von verschiedenen zunächst symmetrischen, bereits cyclisierten DPTPs **45** über in diesem Fall eine einfache *Vilsmeier-Haack*-Formylierung zu den Monoaldehyden **49**. Diese Derivate wurden Bromierungen unterzogen und so in anschließenden *Suzuki*-Kupplungen adressierbar gemacht (Schema 3.9). Zuletzt wurden die donorsubstituierten Aldehyde **52** mittels *Knoevenagel*-Kondensation mit einem geeigneten Akzeptor dekoriert und die Donor-Akzeptor-Konjugate **53** im Solarzell-Einsatz untersucht.⁵⁵ Auch diese Stoffklasse lieferte überzeugende Kennwerte, wenngleich in Abhängigkeit von der Donorstärke des *N*-Substituenten unterschiedliche Werte erreicht wurden (**53a**: R = *n*-Hex, η = 4.4 %, *J*_{sc} = 8.6 mA/cm², *V*_{oc} = 710 mV; **53b**: R = *n*-HexOPh, , η = 6.6 %, *J*_{sc} = 11.6 mA/cm², *V*_{oc} = 800 mV). Gezielte Korrelationsuntersuchungen der Substituenten mit den erreichbaren Leistungen der resultierenden Solarzellfarbstoffen könnten daher die Effizienzen weiter steigern.



Schema 3.9: Synthese der unsymmetrischen Gegenstücke zu **47** durch einfache Vilsmeier-Haack-Formylierung, gefolgt von elektrophiler Bromierung mit anschließender Suzuki-Kupplung und Knoevenagel-Kondensation.⁵⁵

Sehr elektronenreiche Systeme sind verfügbar, indem der DPTP-Baustein durch Aminosubstituenten dekoriert wird. Solche Systeme sind in der Lage, kationische Ladungen effizient delokalisieren und können damit als Lochleiter Anwendung finden, bspw. in OLED-Geräten. In der Patentliteratur sind breit gestreute Substituentenmuster veröffentlicht. Die Synthesen solcher Strukturen verlaufen in der Regel ausgehend vom unsubstituierten DPTP **45** über eine elektrophile Bromierung und anschließende *Buchwald-Hartwig*-Aminierung des dibromierten Zwischenprodukts **54** mit einer Vielzahl verschiedener Diarylamine **24**. Je nach eingesetztem Diarylamin **24** ist so eine große Fülle an Derivaten verfügbar. Die Synthesen zweier beispielhaft ausgewählter Verbindungen sind in Schema 3.10 gezeigt.⁵³



Schema 3.10: Synthese elektronenreicher Derivate **55** durch elektrophile Bromierung von **45** und Buchwald-Hartwig-Aminierung mit verschiedenen Arylaminen **24**.⁵³

Zusätzlich zu eigenen Anwendungsgebieten bieten DTPTs als Bausteine auch die Synthesewege zu höheren Heteroacenen wie Undecacenen oder sogar Tridecacenen. Diese von DTPT **45c** ausgehenden Synthesen wurden von *Bäuerle* publiziert und beinhalten eine einseitige α -Silylierung durch Deprotonierung und anschließende Silylierung mit Triisopropylsilylchlorid (TIPS-CI, Schema 3.11).⁵⁶ Diese α -Silylierung bewerkstelligt die chemische Inertheit dieser Position in den Folgereaktionen, die ihrerseits auch α -Deprotonierungen enthalten. Bei Bromierung des silylierten Zwischenprodukts **56** wird das für diese Sequenz ungewünschte Regioisomer **57** erhalten, das anschließend durch Deprotonierung und Halogentanz-Reaktion⁵⁷ in die gewünschte 3-Bromthienylgruppe überführt wird. Dieses β -Brom-DTPT **58** wird in einer Reihe von Transformationen erneut deprotoniert und anschließend oxidativ mit Kupfer(II)chlorid dimerisiert, wodurch ein dibromiertes Dimer erhalten wird, das weiter Palladium-katalysiert mit Kaliumthioacetat zum *S*,*N*-Heteroundecacen cyclisiert wird. Final erfolgt die Fluorid-vermittelte Desilylierung der beiden terminalen TIPS-Gruppen zum finalen Produkt **59** (Schema 3.11). Die ausgeprägte Absorption mit einem Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon = 98000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹ im Einklang mit einer Rotverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bis auf $\lambda_{max,abs.}$ = 453 nm und das auf E_{HOMO} = -4.84 eV (bestimmt aus den elektrochemischen Messdaten) angehobene Homo-Energieniveau machen die vorgestellte Verbindung **59** als *S,N*-Heteroundecacen aber auch ihre höheren Homologe zu durchaus interessanten Kandidaten für optoelektronische Anwendungen.⁵⁶



Schema 3.11: Synthese höherer, leiterartiger Heteroacene durch Verwendung von DTPT-Systemen als Synthesebaustein.⁵⁶

Alternativ zu alternierend Thieno- und Pyrrolo-anellierten Kondensaten sind auch die Phenyl-Analoga eine interessante Zielstruktur. Die Stoffklasse der Diindolothiophene (DITPs) wurde in der Literatur im Gegensatz zu den DPTPs jedoch nicht nur durch eine finale *Buchwald-Hartwig*-Kupplung geschlossen, sondern auch mit Triethylphosphit durch die reduktive *Cadogan*-Cyclisierung⁵² (Schema 3.12). Die Synthese des dazu erforderlichen 2,5-Di(2-nitrophenyl)thiophens (**61**) erfolgt hier durch eine *Suzuki*-Kupplung von 2,5-Dibromthiophen (**60**) und 2-Nitrophenylboronsäure (**26a**). Der Vorteil dieses synthetischen Ansatzes liegt darin, dass nach Cyclisierung ein *N*-unsubstituiertes DITP erhalten werden kann, das anschließend nacheinander durch *Ullmann*- oder *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen sowie nucleophile aromatische Substitutionen mit Triazin-Derivaten verbunden werden kann. In Schema 3.12 ist diese Reaktionsfolge an einem Beispiel veranschaulicht, bei dem das cyclisierte **63** erst einer *Ullmann*-Kupplung mit Iodbenzol unterzogen wird, auf die eine Substitution an 2,4-Diphenyl-6-chlor-1,3,5-triazin **64** folgt. Auch diese Synthese wurde der Patentliteratur entnommen, in der das Produkt als OLED-Material veröffentlicht wurde.⁵⁸



Schema 3.12: Synthese des unsubstituierten symmetrischen Diindolothiophens (DITPs) **62** durch zweifache Cadogan-Cyclisierung zur Darstellung substituierter Derivate **65** durch Ullmann-Arylierung und anschließende S_NAr mit Chlortriazin-Derivat **64**.⁵⁸

Auch unsymmetrische und dadurch nichtlineare Regioisomere sind beschrieben. Durch die fehlende Symmetrie verläuft der Aufbau der Molekülstruktur hier aber sequenziell. Das im ersten Schritt über eine *Suzuki*-Kupplung aus 2-Bromthiophen-5-boronsäure (**66**) synthetisierte Zwischenprodukt **67** wird analog zur Synthese in Schema 3.1 einer *Cadogan*-Cyclisierung unterzogen und so das Thienoindol **68** erhalten. Eine anschließende *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit 2-Chloranilin (**25b**) und eine ringschließende *CH*-Aktivierung des Zwischenprodukts **69** führt schließlich zum unsymmetrischen DITP **70**.⁵⁹



Schema 3.13: Synthese des Sichel-förmigen NH-DITPs **70** durch Suzuki-Kupplung und Cadogan-Cyclisierung zum Aufbau einer Molekülseite sowie Buchwald-Hartwig-Aminierung an **68** und CH-Aktivierung zum Aufbau der zweiten Molekülseite.⁵⁹

Diverse *Buchwald-Hartwig*-Arylierungen der Indolstickstoffe führen zu einer breiten Produktpalette. Viele dieser Produkte finden Anwendung in der OLED-Technik, einige davon sind in Abbildung 3.6 präsentiert.



Abbildung 3.6: Drei beispielhaft ausgewählte N-arylierte DITPs 71, die zur Anwendung in OLED-Geräten patentiert wurden.⁵⁹

3.1.2.2. Pyrrol-basierte S,N-Heteropentacene

Wie die Thiophen-zentrierten Heterocyclen aus Kapitel 3.1.2.1 erfreuen sich auch Pyrrol-basierte *S,N*-Heteropentacene reger Forschung und Anwendungen in der Organischen Elektronik, wie im Folgenden gezeigt werden soll. Die durch insgesamt vier Thieno-Anellanden flankierten Dithiophthenopyrrole (DTTP) stellen die einfachsten Beispiele von ausschließlich aus Pyrrolund Thiopheneinheiten bestehenden Pyrrol-zentrierten *S,N*-Heteropentacenen dar. Der als 1,4Thiophthen zusammengefasste Thieno[3,2-*b*]thiophen-Anelland kann hierfür als Baustein in die Synthese eingesetzt werden. Ausgehend von der bromierten Variante, dem 3-Brom-1,4-thiophthen (14), kann durch Deprotonierung und oxidative Homokupplung mit Kupfer(I) das bromierte Bisthiophthenyl **72** erzeugt werden, welches anschließend mittels cyclisierender zweifacher *Buchwald-Hartwig*-Kupplung mit einem Anilin (36g) zum DTTP **73a** umgesetzt werden kann.⁶⁰



Schema 3.14: Synthese eines Dithiophthenopyrrols (DTTP) **73a** durch oxidative Dimerisierung von **14** und ring-schließende Buchwald-Hartwig-Aminierung.⁶⁰

Die Reaktivität der terminalen Thiophenringe lässt sich für weitere Funktionalisierungen ausnutzen, dabei sind nicht nur Lithiierungen möglich, sondern bedingt durch die hohe Elektronendichte, auch Palladium-katalysierte *CH*-Aktivierungsreaktionen. Auf diesem Weg wurde beispielsweise das in Perowskit-Solarzellen eingesetzte carbazolylsubstituierte DTTP **75** hergestellt (Schema 3.15). Hier konnte eine gute Effizienz von insgesamt 21 % beobachtet werden, die sich aus 1.12 V Leerlaufspannung *V*oc sowie 23.9 mA/cm² Kurzschlussstrom /sc ergab.⁶⁰



Schema 3.15: Synthese des Indenocarbazol-anellierten DTTPs 75 durch CH-Aktivierungsreaktionen.⁶⁰

Neben den Perowskit-Solarzellfarbstoffen wie **75** wurden auch DSSC-Farbstoffe auf Basis substituierter DTTP hergestellt. Die für DSSC notwendige Donor-Akzeptor-Struktur wurde im Gegensatz zu **75** in der Patentliteratur durch Anwendung eines unsymmetrischen Ansatzes verwirklicht (Schema 3.16).⁶¹ Der dafür verwendete Baustein **76** unterscheidet sich von den

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

zuvor gezeigten durch zwei weitere Hexylreste als Löslichkeitsauxiliar. Nach einer ersten, einseitigen *Vilsmeier-Haack*-Formylierung zum Aldehyd **77** wird dieses Zwischenprodukt **77** elektrophil durch NBS bromiert und so mit **78** ein in Kreuzkupplungen adressierbarer Baustein erhalten. In einer *Suzuki*-Kupplung mit der elektronenreichen Boronsäure **51** wird die Donor-Funktion in das Molekül eingeführt. Final folgt die *Knoevenagel*-Kondensation des Donor-DTTP-Aldehyds **79** zum acrylsäuresubstituierten Produkt **80**. Gegenüber dem symmetrischen Perowskit-Solarzellfarbstoff **75** wurde hier eine schwächere Performance beobachtet, da sowohl die Gesamteffizienz $\eta_{\rm L}$ mit 9.4 % als auch die Leerlaufspannung und der Kurzschlussstrom mit *V*oc = 826 mV und *J*sc = 16.5 mA/cm² hinter **75** zurückblieben.⁶¹



Schema 3.16: Synthese des unsymmetrischen Solarzellfarbstoffs **75** durch eine zweistufige Vilsmeier-Haack-Formylierungs–Bromierungs-Sequenz, mit abschließender Suzuki-Kupplung und Knoevenagel-Kondensation.⁶¹

Ein komplementärer Ansatz zum Aufbau der DTTP-Struktur wurde 2019 von *Chen* et al. zur Synthese des Indenonylidenakzeptor-substituierten DSSC-Farbstoffes **86** gewählt (Schema 3.17).⁶² Anstelle der Synthese der Schwefel-basierten Anellanden-Fragmente und anschließendem Pyrrol-Aufbau, wurde sich für eine Erweiterung um zusätzliche Thieno-Anellanden an ein bestehendes Dithienopyrrol-Triacen entschieden. In dieser wird das bromierte Dithienopyrrol **81** in einer sequenziellen Halogentanz-Reaktion nach Deprotonierung und unmittelbar

folgender *Bouveault*-Aldehydsynthese⁶³ formyliert um den bromierten Dialdehyd **82** zu erhalten. Dieser wird in einer anschließenden *S_NAr*-Reaktion mit Ethylmercaptoacetat und der in situ folgenden *Dieckmann*-Kondensation zum DTTP-Diethylester **83** cyclisiert. Die für die spätere *Knoevenagel*-Kondensation notwendigen Aldehydgruppen werden durch Reduktion der Säurefunktionen mit Lithiumalanat zu ihren Alkohol-Äquivalenten umgesetzt und durch anschließende Reoxidation mit Pyridiuniumchlorochromat die Aldehyde erhalten. Final werden diese in einer *Knoevenagel*-Kondensation zum DSSC-Farbstoff **86** umgesetzt.⁶²



Schema 3.17: Syntheseroute zum DSSC-Farbstoff **86** ausgehend von Dithienopyrrol **81** über DTTP-Aldehyd **84** und Knoevenagel-Kondensation.⁶²

Analog zu den Indol-anellierten Thiophenen (vgl. Schema 3.12) wurden auch Pyrrole mit Heteroindeno-Systemen, wie z.B. Benzo[*b*]thiophenen, anelliert. Diese als Bis[1]benzothienopyrrole (BBTP) bezeichnete Substanzklasse hat seinerseits in der Vergangenheit einige Aufmerksamkeit in Bezug auf die Organische Elektronik erfahren. Die Synthesestrategie dieser BBTP mit dem finalen Aufbau des zentralen Pyrrols ist dabei komplementär zu dem ihrer *S,N*-invertierten Analoga der DITPs, deren Synthese um den bereits existierenden Zentralring herum konzipiert wurde. Der Aufbau der BBTP-Gerüste nutzt die gute Verfügbarkeit sowie die Thiophen-typische gut steuerbare Regioselektivität der Reaktionen von Benzo[b]thiophen aus. Einige Vertreter dieser Stoffklasse wurden 2018 von *Rasmussen* et al. publiziert und ihre Stoffeigenschaften eingehend untersucht.⁶⁴ Ausgehend von 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**87**), wird

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

durch α-Lithiierung und oxidative Homo-Kupplung mit Kupfer(II)chlorid das dibromierte Bis[1]benzothienyl **88** erhalten. Diese Syntheseroute entspricht jener für Bis[1]benzothienothiophene, wird jedoch nicht durch Lithiierung und nucleophile *S*-Cyclisierung abgeschlossen,⁶⁵ sondern in einer cyclisierenden *Buchwald-Hartwig*-Kupplung mit verschiedenen Anilinen **36** oder Aminen **48** umgesetzt, um so die DBTPs **89** zu erhalten. Dabei konnten unterschiedliche Aminsubstituenten eingesetzt werden, wie aliphatische, vinylische oder aromatische Gruppen (Schema 3.18).⁶⁴



Schema 3.18: Synthese von Bis[1]benzothienopyrrolen (DBTP) **89** durch oxidative Dimerisierung von Brombenzothiophen **87** und ringschließende Buchwald-Hartwig-Aminierung.⁶⁴

Eine koreanische Arbeitsgruppe führte diese Forschungen fort und nutzte den funktionalisierten Baustein **89e**⁶⁶ für die Synthese von BBTP-basierten DSSC-Farbstoffen (Schema 3.19).⁶⁷ Da diese Stoffklasse nicht die terminalen Thieno-Gruppen der DTTP besitzt, die Funktionalisierungsreaktionen erleichtern, geschah die Synthese von **93** über elektrophile Bromierung des Grundbausteins **89** und anschließende *Miyaura*-Borylierung mit Bis(pinakolato)diboran. Eine *Suzuki*-Kupplung mit akzeptorsubstituierten Thienylbromiden **91** und anschließender säurekatalysierter Verseifung der Carbonsäure erzeugten schließlich die doppelt akzeptorsubstituierten BBTP **93**.⁶⁷



Schema 3.19: Bausteinartiges Syntheseprinzip der DBTP-basierten Donor-Akzeptor-DSSC-Farbstoffe **93** durch elektrophile Bromierung und anschließende Miyaura-Borylierung zu **90** sowie Suzuki-Kupplung mit akzeptorsubstituierten Thienylbromiden **91**.⁶⁷

Die Diboronsäure **90** wurde außerdem von *Yoon* et al. zur Synthese von Low-Bandgap-Polymeren verwendet (Schema 3.20).⁶⁶ Die langen Alkylketten wurden wie zuvor für die Gewährleistung der Löslichkeit eingeführt, die mit steigendem Polymerisationsgrad zunehmend problematisch wird. Auch die dipolare Natur der Donor-Akzeptor-Polymere ist in diesem Fall nicht hilfreich. Anhand von zwei Beispielen ist in Schema 3.20 die Synthese dieser Polymere gezeigt. Zur Polymerisation wurden *Suzuki*-Kupplungen verwendet, die dafür eingesetzten Dibromide waren elektronenarme Heterocyclen auf Basis von Pyrrolidopyrrolidin (**94a**) oder Benzothiadiazol (**94b**). Durch diese Reaktionen konnten Polymere mit Molekulargewichten von bis zu 74800 g/mol für Polymer **95a** und 50300 g/mol für Polymer **95b** erhalten werden. Für das Pyrrolidopyrrolidin-basierte Polymer **95a** konnte in absorptionsspektroskopischen Messungen ein Absorptionskoeffizient von $\varepsilon = 176000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (in CHCl₃) bestimmt werden, bei einem längstwelligen Absorptionsmaximum von $\lambda_{max,abs.} = 719$ nm. Dies deckt einen sehr breiten Bereich des Solarspektrums mit starker Absorption ab und deutet daher auf eine mögliche Anwendung im Bereich von Solarzellen hin. Erste Messungen der Gruppe zeigten eine Gesamteffizienz dieses Farbstoffes in einem Solarzell-Versuch von $\eta_{L} = 6.80 \%.⁶⁶$



Schema 3.20: Synthese polymerer Donor-Akzeptor-Farbstoffe auf Basis von DTTP.66

Wie aus Schema 3.18 ersichtlich wird, führt die 2,2'-Ligation der Benzo[b]thiophene zur Bildung der linearen *anti,anti*-BBTP **89**. Der gleiche Syntheseweg kann jedoch auch mit der 3,3'-Ligation zweier Benzo[b]thiophen-Einheiten beginnen, wodurch die bogenartigen *syn,syn*-BBTPs **98** gebildet werden (Schema 3.21). Diese Synthese wurde von einer chinesischen Arbeitsgruppe präsentiert und verläuft ausgehend von 3-Brombenzo[b]thiophen (**87**), das über eine elektrophile Bromierung an Benzo[b]thiophen (**1**) hergestellt wird. Nach reduktiver Nickelkatalysierter Homo-Kupplung zum 3,3'-Bis(benzothienyl) **96** wird erneut elektrophil bromiert. Schließlich führt eine zweifache ringschließende *Buchwald-Hartwig*-Kupplung des Dibrombisbenzothienyls **97** zur Bildung des *syn,syn*-BBTP **98**.⁶⁸ Interessanterweise führte die Entwicklung von den linearen *anti,anti*-BBTP **89** (siehe Schema 3.18) zu den bogenförmigen *syn,syn*-BBTP **98** zu einem signifikant verbesserten Kristallisationsverhalten. Diese bogenförmigen BBTPs **98** bilden hochgeordnete Molekülpackungen, die eine der Hauptanforderungen für Lochleitungsfähigkeit und damit den Einsatz in OFET-Anwendungen darstellen. Tatsächlich konnte für Verbindung **98a** eine Lochleitermobilität µn von 0.037 cm²/Vs festgestellt werden, während analoge lineare *anti,anti*-BBTP **89** mit nur $\mu_h = 1.3 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs um vier Größenordnungen schlechtere Mobilitäten lieferten.⁶⁸



Schema 3.21: Synthese der Bogen-förmigen DBTP 98.68

3.1.2.3. 1,4-Thiazin-basierte S,N-Heteropentacene

Einige wenige Beispiele für Dinaphthothiazine **99/100**, die die Benzo-expandierten Analoga der Phenothiazine darstellen, wurden bisher in der Literatur berichtet. Zwei der vier möglichen Regioisomere wurden bereits in den 1910er Jahren synthetisiert⁶⁹, wonach erst im Jahr 2016 wieder in der Patentliteratur neuere Synthesen publiziert wurden.⁷⁰ Die ersten Synthesen nach *Knoevenagel* in 1914 gehen von Dinaphthylaminen **24c** aus und nutzen die für die Synthese von Phenothiazinen bereits bekannte *Bernthsen*-Thionierung (Schema 3.22).³⁹ Je nach eingesetztem Dinaphthylamin sind so die beiden Regioisomere des bogenförmigen Dinaphtho[2,1-*b*;1',2'-*e*][1,4]thiazins (**99**) sowie des linearen Dinaphtho[2,3-*b*;2',3'-*e*][1,4]thiazins (**100**) zugänglich. Die recht anspruchsvollen Reaktionsbedingungen wie die stark erhöhte Temperatur, die Verwendung elementaren Schwefels sowie lods, erfüllen die modernen Anforderungen an effiziente und ressourcenschonende Synthesen nicht. Darüber hinaus stellen sie eine große Hürde für Synthesen mit funktionellen Gruppen dar, wodurch funktionalisierte Derivate auf diesem Wege schlecht zugänglich sind.



Schema 3.22: Synthese der isomeren Dinaphthothiazine 99 und 100 durch Bernthsen-Thionierung.69

Unter besser steuerbarer Regioselektivität verläuft daher die 2016 publizierte Synthese von S-förmigen Dinaphtho[1,2-*b*;1',2'-*e*]thiazinen (**104**, Schema 3.23).⁷⁰ Hier wird ausgehend von 1-Chlor-2-nitronaphthalin (**101**) und Thionaphthol **102** über eine *S*_N*Ar* das 37

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Nitrodinaphthylsulfid **103** gebildet, welches anschließend in einer an *Cadogan* angelehnten reduktiven Cyclisierung mit Triethylphosphit zum finalen Dinaphthothiazin **104** umgesetzt wird. Analog zu Phenothiazinen^{30b} kann die NH-Funktionalität dieser Naphtho-anellierten Thiazine mittels *Buchwald-Hartwig*-Kupplung divers aryliert werden. Die resultierenden *N*-Aryldinaphthothiazine sind in der Patentliteratur als OLED-Emitter eingesetzt worden.⁷⁰



Schema 3.23: Synthese der S-förmigen Dinaphthothiazine 104 durch eine Cyclisierung vom Cadogan-Typ.⁷⁰

Die Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine (BBTTs) als Evolutionsfolger der Phenothiazine und Dithienothiazine (siehe Kapitel 3.1) wurden erstmals von Schneeweis im Jahre 2018 publiziert (Schema 3.24).⁴ Die elektronenreichen kondensierten Systeme wurden ausgehend von Benzo[b]thiophen (1) hergestellt, das im ersten Schritt zweifach zu Verbindung 105 bromiert wurde. Anschließend wurde durch Brom-Lithium-Austausch in α -Position lithiiert und durch nucleophile Substitution an einem Schwefelelektrophil das dibromierte Bis[1]benzothienylsulfid 106 erhalten. Zuletzt wurde durch zweifache cyclisierende Buchwald-Hartwig-Kupplung der 1,4-Thiazinring geschlossen und so die syn, syn-BBTTs 22 hergestellt. Interessanterweise konnten hierbei, in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen, nicht nur die symmetrischen syn, syn-BBTTs 22, sondern auch die unsymmetrischen syn, anti-BBTTs 107 erhalten werden. Auf dem beinahe identischen Weg sind auch die anti, anti-BBTTs 23 zugänglich. Dabei wird das Benzothiophen 1 jedoch nur einmal bromiert, wodurch die Regioselektivität der Lithiierung an Verbindung 87 und damit auch der Sulfidbildung zum Zwischenprodukt 108 in C3-Position vorgegeben wird. Die anschließende elektrophile Bromierung zum Intermediat 109 liefert das zentrale Substrat für die Thiazin-Synthese, die mittels zweifacher cyclisierender Buchwald-Hartwig-Kupplung die anti, anti-BBTTs 23 in guten Ausbeuten produziert (Schema 3.24).4

38



Schema 3.24: Selektive Syntheserouten zu den drei isomeren Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (BBTTs) 22, 23 und 107 durch jeweils ringschließende doppelte Buchwald-Hartwig-Cyclisierung unter Verwendung der entsprechenden Bis[1]benzothienylsulfide 106 und 109.³³

Nicht erwartet worden war, dass einige Vertreter von der *anti,anti*-BBTTs **23** im Festkörper vollständig planarisiert vorlagen. Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, liegen alle 1,4-Thiazine bedingt durch das im planaren Fall antiaromatische 8*π*-Elektronensystem des Thiazinrings in der Regel in Form einer entlang der *S,N*-Achse gefalteten schmetterlingsartigen Struktur vor (siehe Abbildung 3.1). Im Falle der *anti,anti*-BBTTs **23** scheint allerdings die sterische Beeinflussung der *N*-Arylsubstituenten sowie die gute Kristallpackung der planarisierten Konformation und die Delokalisierung der *π*-Elektronen bis in die Benzothieno-Anellanden die energetische Hürde der Bildung der antiaromatischen Spezies zu übertreten, wodurch die Verbindungen bei Kristallisation zu flachen Systemen planarisieren. Darüber hinaus besitzen die beschriebenen planaren *anti,anti*-BBTTs **23** einige von denen ihrer schmetterlingsartigen Verwandten abweichende elektronische Eigenschaften. Während *syn,syn*-BBTTs **22** nichtlumineszent in Lösung und im Festkörper nur schwach lumineszent vorliegen, wird für die planaren **23** eine deutlich erhöhte Emission festgestellt. Zusätzlich liegen die Absorptionsmaxima gegenüber ihren *syn,syn*-Verwandten **22** und auch den *syn,anti*-Analoga **107** um bis zu 8500 cm⁻¹ bathochrom verschoben vor.⁴

3.2. Halogenierte *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

3.2.1. Synthesestrategie

Der erste Schritt der Syntheseplanung lag in der retrosynthetischen Analyse, die davon erheblich vereinfacht wurde, dass die unsubstituierten Verbindungen **23** bereits von *Schneeweis* hergestellt wurden. Sollten diese im Rahmen einer elektrophilen Bromierung umsetzbar sein, wäre dadurch der kürzeste Pfad zu Syntheseäquivalenten, deren Synthese bereits bekannt ist, gefunden. Basierend auf der von Schneeweis aufgestellten Synthese wurde ein retrosynthetisches Konzept erarbeitet (siehe Schema 3.25).



Schema 3.25: Konzipierte Synthesestrategie aufbauend auf der von Schneeweis durchgeführten Synthese unsubstituierter Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine.

Entsprechend Route A führt die retrosynthetische Analyse über einen Bindungsbruch (*C-Br-discon*) zu den Bromsubstituenten zu BBTT **23** als Syntheseäquivalent, von dort über zwei weitere *discons* (in Schema 3.25 verkürzt dargestellt) zum Bis(benzo[*b*]thien-3-yl)sulfid (**108**). Dieses kann über eine *FGI* (*functional group interconversion*) aus dem entsprechenden Brombenzo[*b*]thiophen **87** und einem geeigneten elektrophilen Schwefelsyntheseäquivalent dargestellt werden. Als geeignet hat sich hier in der Literatur Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**34**) erwiesen. Ein weiterer *C-Br-discon* liefert als Syntheseäquivalent Benzo[*b*]thiophen, das einfach und
kostengünstig zu erwerben ist. Da bekannt ist, dass thienoanellierte Thiazine nicht ohne weiteres elektrophil zu bromieren sind, müssen jedoch auch Alternativen konzipiert werden, um die Zielsynthese zu ermöglichen. Eine solche alternative Route wäre B. Hier erfolgt der retrosynthetische Schnitt zuerst durch den Thiazinring und führt zum bromierten Thioether **4** (in Schema 3.25 nur ein von zwei *discons* dargestellt) und dem entsprechenden Anilin. Das bromierte Sulfid könnte durch einen weiteren *C-Br-discon* aus dem unbromierten Sulfid **108** als Syntheseäquivalent hervorgehen. Dieses selbst ist analog zu Syntheseplan A darstellbar. Sollte auch Route B nicht geeignet sein, um zur gewünschten Substanzklasse zu gelangen, wäre die dritte Möglichkeit, Route C denkbar. Ausgehend von **4** wird kein *C-Br-discon* auf Benzo[*b*]thiophen zurückzuführen ist.

Somit liegen drei Syntheserouten vor, die alternativ zueinander, jedoch teilweise aufbauend aufeinander zur Synthese der bromierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine genutzt werden können.

3.2.2. Synthese 3,9-dibromierter *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **6**

Durch die in Kapitel 3.1.2.3 dargestellte Synthese von unsubstituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen wurde ein Zugang zur Stoffklasse geschaffen, der in Schema 3.25, als Route A gezeigten Synthesestrategie ausgenutzt werden sollte. Unter Verwendung der Synthesebedingungen von *Schneeweis*³³ wurde daher die Synthese des *tert*-Butylphenyl-substituierten Derivats **23d** durchgeführt. Mit der Bromierung von Benzo[*b*]thiophen (1) zum 3-Brombenzo[*b*]thiophen (**87**) wurde die Sequenz begonnen. Ein Brom-Lithium-Austausch mit *n*-Butyllithium führte anschließend zum nucleophilen 3-Benzo[*b*]thienyllithium, welches direkt mit Bis(phenylsulfonyl)sulfid (BPSS, **34**) umgesetzt wurde. Über eine Zeit von 16 h bei -78 °C wurde so der Thioether **108** erhalten. Eine erneute Bromierung desselben mit Brom in Chloroform bei Raumtemperatur führte zur Dibromverbindung **109**.



Schema 3.26: Synthese des dibromierten Bis[1]benzothienylsulfids 109.

Ausgehend von dieser Verbindung **109** sollte nun das bromierte Thiazin **6d** erzeugt werden. Dazu waren zwei orthogonale Konzepte möglich (vgl. Schema 3.27). Einerseits könnte die Route gemäß *Schneeweis* fortgesetzt werden und das fertige Thiazin **23d** einer Bromierung unterzogen werden. Andererseits könnten die erwünschten Substituenten auch bereits in der dibromierten Verbindung **109** eingeführt werden, wodurch sie bei der anschließenden *Buchwald-Hartwig*-Kupplung bereits vorlägen. Der Vorteil diesen Konzepts läge in einer erhöhten Diversität der Syntheseroute, da unter Verwendung verschiedener Aniline eine Vielzahl an funktionalisierten Produkten möglich wäre.



Schema 3.27: Mögliche orthogonale Synthesekonzepte zu disubstituierten BBTTs 6.

Aus diesem Grund wurde zunächst die Bromierung mit nachfolgender Cyclisierung bevorzugt. Die Bromierung erwies sich jedoch als nicht durchführbar, da in mehreren Versuchen und unter Verwendung verschiedener Elektrophile kein Produkt zu erhalten war. Lediglich der Zerfall der Sulfidfunktionalität wurde beobachtet und 2,3-Dibrombenzo[*b*]thiophen als Produkt erhalten.



Schema 3.28: Versuchte Bromierung des dibromierten Bis[1]benzothienylsulfids **109** zum tetrabromierten Bis[1]benzothienylsulfid **5**.

Daher wurde dieses Konzept nicht weiterverfolgt, sondern die ringschließende *Buchwald-Hartwig*-Kupplung durchgeführt, um anschließend durch elektrophile Bromierung entsprechend Route A (Schema 3.25) zu funktionalisieren. Unter Verwendung von 4-*tert*-Butylanilin (**36d**) gelang die Synthese des intensiv fluoreszierenden Produkts **23d** mit einer guten Ausbeute von 73 % (Schema 3.29).



Schema 3.29: Cyclisierende Buchwald-Hartwig-Aminierung zum tert-butylsubstituierten BBTTs 23d.

Zur finalen Synthese des dibromierten Thiazins **23d** wurde schließlich die elektrophile Bromierung untersucht. Dabei wurden verschiedene Kombinationen aus Elektrophil und Lösungsmittel getestet, wie sie auch für vergleichbare Systeme wie Phenothiazine angewandt werden. Die Bromierung an diesem Substrat erwies sich jedoch als nicht durchführbar.



Schema 3.30: Versuchte Bromierung des BBTTs 23d zum dibromierten BBTT 6d.

Augenscheinlich liegt die Ursache am Scheitern dieser Reaktion an dem sehr niedrigen Oxidationspotential des Substrats **23d**. Nach Zugabe des Elektrophils färbte sich die vormals leuchtend orange Lösung dunkelbraun und die Fluoreszenz ging vollständig verloren. Auch nach längerem Rühren änderte sich dieser Zustand nicht. Erst nach Zugabe reduktiv wirkender wässriger Natriumsulfitlösung kehrte die Fluoreszenz, ebenso wie die ursprüngliche, leuchtend orange Farbe zurück. Durch die Rückkehr zum Ausgangszustand durch Zugabe der Sulfitlösung wird vermutet, dass NBS nicht als Elektrophil, sondern als Oxidationsmittel gewirkt und dadurch **23d** zu seinem Radikalkation **23d**⁻⁺ oxidiert hat (Schema 3.31). In der anschließenden Reduktion durch Natriumsulfit wurde das Startmaterial **23d** wieder zurückerhalten.



Schema 3.31: Vermutete Redox-Prozesse bei der versuchten Synthese des dibromierten BBTTs **23d** durch elektrophile Bromierung mit NBS.

Damit wurde auch der zweite Syntheseweg zu bromierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen ungangbar. Die benötigten Substituenten konnten weder an BBTT **23d** noch am Cyclisierungssubstrat **109** eingeführt werden. Der Versuch, an dessen Vorstufe, dem Thioether **108**, die Bromierung durchzuführen war konzeptionell nicht möglich, da diese intermediär wieder zu Verbindung **109** geführt hätte. Als Alternative wurde daher die Einführung der notwendigen Substituenten als erster Schritt in der Syntheseroute konzipiert. Die entsprechende Reaktion wurde der Literatur entnommen und führt ausgehend von Benzo[*b*]thiophen (**1**) direkt zum dreifach bromierten 2,3,6-Tribrombenzo[*b*]thiophen (**2**, Schema 3.32).⁷¹



Schema 3.32: Dreifache Bromierung von Benzo[b]thiophen (1) zu Verbindung 2.

Das Produkt 2 wurde in einer guten Ausbeute von 70 % erhalten. Mit dieser Reaktion wurde es somit möglich, die Brom-Funktionalität an der gewünschten 6-Position einzuführen. Der Einsatz dieses neuen Materials in der etablierten Syntheseroute hätte jedoch nicht zur gewünschten Zielverbindung geführt. Stattdessen wäre der Brom-Lithium-Austausch in der 2-Position abgelaufen und hätte dort nucleophil mit BPSS das Sulfid gebildet. Das Produkt dieser Synthese wäre das 2,2'-Regioisomer als Vorstufe zur Synthese bromierter *syn,syn*-BBTTs gewesen. Um die Reaktion in die 3-Position zu bewegen, war es in einem weiteren Schritt notwendig, mit einer geeigneten Reaktion den Bromsubstituenten an C2 zu entfernen. Dies wurde mittels Lithiierung und anschließender Protonierung durch einen Alkohol erreicht. So konnte 3,6-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**3**) in exzellenter Ausbeute erhalten werden (Schema 3.33).

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil



Schema 3.33: Reduktive Dehalogenierung in α -Position von Verbindung 2 zum dibromierten Benzo[b]thiophen 3.

Das hergestellte, dibromierte Produkt **3** war schließlich geeignet, um der Synthese der Thiobrücke unterzogen zu werden. Mittels Lithiierung in 3-Position und der danach folgenden Umsetzung des Lithiumorganyls mit Elektrophil **34** konnte nach 16 h bei -78 °C das Produkt **4** erhalten werden.



Schema 3.34: Schwefelverbrückte Dimerisierung von **3** durch Brom-Lithium-Austausch und nucleophile Substitution an einem Schwefelelektrophil (**34**).

Dabei wurden zunächst nur mäßige Ausbeuten erhalten, weshalb die Synthese einer Optimierung unterworfen wurde. Die genauen Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Dabei fiel insbesondere auf, dass das Startmaterial 3 in der Kälte aus dem verwendeten Lösungsmittel teilweise ausfiel, weshalb vorerst auf andere Lösungsmittel wie THF oder Toluol ausgewichen wurde. Diese konnten jedoch keine signifikante Ausbeute generieren. Einzig in Toluol konnte ein scheinbar temperaturabhängiger Umsatz erzeugt werden, der jedoch den ursprünglich verwendeten Bedingungen (siehe Tabelle 3.1, Eintrag 1) unterlegen blieb. Erst durch eine Erhöhung von ti wurde eine Ausbeutesteigerung sichtbar (siehe Eintrag 10). Diese erfolgte erstmals durch den Bachelorstudenten Marc Teunnissen und um den Einfluss der Reaktionsdauer auf die Vollständigkeit der Reaktion genauer zu untersuchen,⁷² wurde der Reaktionsumsatz des Brom-Lithium-Austauschs mittels DC-Kontrolle zeitlich aufgelöst (siehe Eintrag 12). Im Abstand von 10 Minuten wurden DC-Proben entnommen und so die Vollständigkeit der Reaktion kontrolliert. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion offenbar erst nach etwa 2 h in Gänze abgelaufen zu sein schien und erst danach die Zugabe des Elektrophils 34 sinnvoll ist. Eine Wiederholung dieser Reaktion zum Einen ohne die Entnahme der DC-Proben (siehe Eintrag 14), zum anderen unter Zugabe des n-Butyllithiums während des Abkühlens und

daher vor dem Ausfallen des Startmaterials (Eintrag 13), zeigte den erreichbaren guten Umsatz. Außerdem zeigte sich die Unabhängigkeit des Umsatzes von der vollständigen Lösung des Startmaterials. Mit den so gewonnenen Informationen wurde schließlich die Synthese entsprechend Eintrag 14 im größeren Maßstab erneut durchgeführt. Somit konnte schließlich in guter Ausbeute das gewünschte Produkt 4 generiert werden. Zwei andere Synthesen von Produkt 4 auf Basis der *Ullmann*-Kupplung sowie einer zweistufigen abgewandelten Reaktion nach *May* schlugen fehl. In Letzterer wurde auf die Verwendung von BPSS (34) als Elektrophil verzichtet und das Edukt 3 stattdessen nach Lithiierung mit elementarem Schwefel umgesetzt. Diese Bedingungen wurden an Literaturvorschriften angelehnt, führten jedoch nicht zum gewünschten Produkt 4.⁴⁸

	Br 3	Br 1.0 dann 0.	5 Äq. <i>n</i> -BuLi LM, <i>T₁, t₁</i> 500 Äq. 34 M, <i>T_{2,}</i> 16 h	Br 4	
Eintrag	LM	T 1	t 1	T 2	Ausbeute
1	Et ₂ O	-78 °C	30 min	-78 °C zu RT	31 %
2	THF	-78 °C	30 min	-78 °C zu RT	-
3	Toluol	-78 °C	30 min	-78 °C zu RT	-
4	Et ₂ O	-78 °C	30 min	0 °C zu RT	-
5	Toluol	-78 °C	30 min	-78 °C	2 %
6	Toluol	0 °C	30 min	-78 °C	5 %
7	Toluol	0 °C	30 min	0 °C	9 %
8	THF	-78 °C	30 min	RT	-
9	Toluol	RT	30 min	RT	-
10 ^{a,b}	Et ₂ O	-78 °C	1 h	-78 °C zu RT	56 %
11 ^{a,b}	Et ₂ O	-78 °C	1.5 h	-78 °C zu RT	59 %

Tabelle 3.1: Optimierungsstudie der schwefelverbrückten Dimerisierung zu Verbindung 4.

	Br S	1. 	.05 Äq. <i>n</i> -BuLi LM, <i>T_{1,} t₁</i> 0.500 Äq. 34 LM, <i>T_{2,}</i> 16 h	Br 4	
12 ^c	Et ₂ O	-78 °C	2 h	-78 °C zu RT	83 %
13 ^b	Et ₂ O	-78 °C	2 h	-78 °C zu RT	88 %
14 ^{b,d}	Et ₂ O	-78 °C	2 h	-78 °C zu RT	87 %
15 ^{b,e}	Et ₂ O	-78 °C	2 h	-78 °C zu RT	80 %

a) Synthese wurde durchgeführt von Bachelorstudent Marc Teunnissen; b) Zugabe des n-Butyllithiums während des Abkühlens auf -78 °C; c) Entnahme von DC-Proben im 10 min-Rhythmus; d) Wiederholung von Eintrag 12 ohne Entnahme von DC-Proben; e) Synthese erfolgte im 80 mmol-Maßstab.

Im Anschluss daran sollte die Synthese des tetrabromierten Produktes 5 erfolgen. Analog zu *Schneeweis*³³ wurde diese ausgehend von Sulfid 4 zuerst in kleinem Maßstab mit elementarem Brom in Chloroform bei leicht erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Reaktion verlief in guter Ausbeute, jedoch unter Bildung von Bromwasserstoff, das als starke *Brønsted*-Säure eine Belastung für das System darstellen und in größerem Synthesemaßstab problematisch werden könnte.



Schema 3.35: Kleinmaßstäbige Synthese des tetrabromierten Sulfids **5** durch elektrophile Bromierung mit elementarem Brom (Reaktion wurde im 0.185 mmol-Maßstab durchgeführt).

Im Einklang mit dieser Vermutung verlief die Synthese im größeren Maßstab unter großen Ausbeuteeinbußen. Auch diese Reaktion wurde daher einer Optimierung unterzogen.

	Br	s- S- 4	Br	Elektrophil E	Br S Br Br Br	
Eintrag	Äq. E	Е	LM	Т	t	Ausbeute
1 ^a	2.40	Br ₂	CHCl₃	30 °C, dann RT	30 min, dann 16 h	80 %
2 ^{b,c}	2.40	Br ₂	CHCl₃	30 °C, dann RT	30 min, dann 16 h	59 %
3	2.40	Br ₂	CHCl₃	0 °C	2.5 h	32 %
4 ^b	2.20	NBS	CH_2Cl_2	0 °C, dann RT	1 h, dann 3 h	66 %
5	4.00	NBS	DMF	0 °C	90 min	90 %
6 ^d	4.00	NBS	DMF	0 °C	90 min	95 %

Tabelle 3.2: Optimierungsstudie der elektrophilen Bromierung zum tetrabromierten Sulfid 5.

a) Reaktion erfolgte im 0.185 mmol-Maßstab; b) Synthese wurde durchgeführt von Bachelorstudent Marc Teunnissen; c) Synthese erfolgte im 8.7 mmol-Maßstab; d) Synthese erfolgte im 30 mmol-Maßstab.

Die anfänglich gute Ausbeute konnte auch unter milderen Bedingungen nicht reproduziert werden, weshalb an Literatur angelehnte Reaktionsbedingungen getestet wurden. Als Alternative zu Brom, das in der Reaktion aggressives Bromwasserstoffgas bildet, wurde hier auf NBS zurückgegriffen (siehe Tabelle 3.2, Eintrag 4).⁷³ Dieses bildet bei der Reaktion unreaktives Succinimid, das leicht aus der Reaktionslösung entfernt werden kann. Aufgrund der noch nicht zufriedenstellenden Ausbeute wurde das Lösungsmittel von Dichlormethan zu DMF verändert, einhergehend mit einer signifikanten Ausbeutesteigerung (siehe Eintrag 5). Diese konnte auch im größeren Maßstab beibehalten bzw. verbessert werden (siehe Eintrag 6).

Mit dem so zugänglichen Produkt 5 konnte nun die Synthese des Zielmoleküls erfolgen. Erneut angelehnt an die Synthesen von *Schneeweis*, wurde eine erste Reaktion in sehr kleinem Maßstab durchgeführt. Als Amin-Komponente wurde hierbei 4-*tert*-Butylanilin (**36d**) verwendet, da im Rahmen der unsubstituierten Thiazine nach *Schneeweis* das entsprechende Analogon das beste Kristallisationsverhalten zeigte. In dieser Reaktion konnte das stark Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

fluoreszierende Produkt **6d** unter Verwendung von Pd(dba)² und dppf in einer guten Ausbeute von 70 % erhalten werden (Schema 3.36).



Schema 3.36: Kleinmaßstäbige cyclisierende Buchwald-Hartwig-Aminierung von Sulfid **5** mit Anilin **36d** zum dibromierten BBTT **6d** (Reaktion wurde im 0.12 mmol-Maßstab durchgeführt).

Auch in größerem Maßstab konnte diese Ausbeute beibehalten werden. Eine weitere Optimierung dieser Reaktionsbedingungen in Form eines Ligandenscreenings lieferte zunächst keine Verbesserungen (siehe Tabelle 3.3). Durch Verwendung von Tri-*tert*-butylphosphan konnte auch bei verlängerter Reaktionszeit kein Umsatz erzeugt werden (siehe Tabelle 3.3, Eintrag 2). Auch weitere Liganden wie dtbpf, dcpf oder die Verwendung von Pd(PPh₃)₄ als Katalysator sowie durch dielektrisches Heizen konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden. Durch die Verwendung von BINAP als Liganden wurde schließlich eine exzellente Ausbeute erhalten, die sich selbst bei Verringerung der Reaktionszeit auf nur 16 h reproduzieren ließ. Zuletzt wurde die Katalysatormenge zugunsten der Wirtschaftlichkeit und einfacherer Abtrennung der Ligandenreste stark reduziert, wobei ebenfalls eine hervorragende Ausbeute von 96 % erhalten wurde (Tabelle 3.3, Eintrag 9).

Br	Br S Br Br Br		1.00 Äq. 4- <i>t</i> -Bu-Anilin (36d) Pd(dba) ₂ Ligand L 3.00 Äq. NaO <i>t</i> -Bu Toluol, 100 °C, <i>t</i>		$ \begin{array}{c} Br \\ S \\ S \\ T \\ T \\ H \\ H$		
Eintrag	mol% [Pd]	[Pd]	mol% L	L	t	Ausbeute	
1 ^a	7.50	Pd(dba)2	15.0	dppf	72 h	80 %	

Tabelle 3.3: Optimierungsstudie der cyclisierenden Buchwald-Hartwig-Aminierung zum dibromierten BBTT 6d.

Br	Br S Br S S	1.00 Äq. 3.00 Br Tolu	4- <i>t</i> -Bu-Anilin (3 Pd(dba) ₂ Ligand L Aq. NaO <i>t</i> -Bu uol, 100 °C, <i>t</i>	Br √	S N S t-Bu 6d	Br
2 ^a	7.50	Pd(dba)2	30.0	Р(<i>t</i>-Ви) з	116 h	-
3 ^{a,b}	7.50	Pd(dba)2	15.0	dppf	72 h	62 %
4 ^a	7.50	Pd(PPh₃)₄	-	-	72 h	64 %
5ª	7.50	Pd(dba)2	15.0	dtbpf	72 h	65 %
6 ª	7.50	Pd(dba)2	15.0	dcpf	72 h	-
7 ª	7.50	Pd(dba)2	15.0	BINAP	72 h	98 %
8	7.50	Pd(dba)2	15.0	BINAP	16 h	90 %
9 ^d	3.00	Pd(dba)2	5.00	BINAP	16 h	96 %

a) Synthese wurde von Bachelorstudent Marc Teunnissen durchgeführt; b) Reaktion erfolgte mit dielektrischem Heizen; d) Synthese erfolgte im 15 mmol-Maßstab.

Die finalen Reaktionsbedingungen waren nun in der Lage, das gewünschte Produkt **6d** in guter Ausbeute auch in größeren Maßstäben generiert werden. Eine Optimierung der Aufarbeitungsweise lieferte darüber hinaus die Methode, nach einer Kieselgelfiltration durch Lösen des Produktes in Dichlormethan und Ausfällen aus Aceton, das Produkt **6d** schnell von jeglichen Verunreinigungen zu befreien und so in ausreichender Reinheit zu erhalten.

Um eine spätere Synthese von polaren Donor-Akzeptor-Chromophoren zu vereinfachen, sollte außerdem ein mit einem langen aliphatischen, idealerweise chiralen Alkylrest ausgestattetes Thiazin hergestellt werden. Da sehr polare Substituenten oft zu schlechter Löslichkeit führen können, sollte hier die Löslichkeit des Systems zulasten der Kristallisationsneigung verbessert werden. Die Chiralität des Substituenten ist insofern vorteilhaft, dass sie das Kristallisationsverhalten stören und damit zur besseren Löslichkeit des Produktes beitragen kann. Die ideale Reaktion, um jenen Alkylrest einzuführen wurde, in der cyclisierenden *Buchwald-Hartwig*-Kupplung vermutet, da hier ein entsprechend substituiertes Anilin mit den bereits optimierten

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Reaktionsbedingungen einfach zum Gesamtsystem umgesetzt werden kann. Als Zielstruktur für den Alkylrest wurde, basierend auf den positiven Erfahrungen von *Meyer* (vgl. Abbildung 3.3), der im Folgenden als Schwalbenschwanz bezeichnete 2-Hexyltetradecylrest (C_{14,10}) ausgewählt. Ein entsprechendes Anilin kann entweder direkt schwalbenschwanzsubstituiert sein (**36h**), oder als Ether mit dem aliphatischen Rest verknüpft vorliegen (vgl. **36c** Abbildung 3.7). Die Synthese des direkt schwalbenschwanzsubstituierten **36h** wäre über eine *Friedel-Crafts*-Alkylierung⁷⁴ denkbar, allerdings könnte die Sensitivität der Amino-Gruppe gegenüber *Lewis*-Säuren hier problematisch sein.





Die mildere Synthese besteht hier in der Alkylierung von 4-Aminophenol zum Produkt **36c**, weshalb das direkt alkylierte Anilin **36h** nicht weiterverfolgt wurde. Um eine Alkylierung des Amins zu verhindern wurde die Verwendung einer *N*-Schutzgruppe für notwendig befunden. Die Synthese von **36c** erfolgte in einer nicht literaturbekannten Syntheseroute ausgehend von Paracetamol (**110**) über eine *O*-Alkylierung mit dem Schwalbenschwanz-Bromid, K₂CO₃, KI und anschließender Amidverseifung mit konzentrierter Salzsäure. Das Zwischenprodukt **111** wurde dabei nicht isoliert. Es wurden lediglich die unlöslichen Bestandteile filtriert und das Lösungsmittel entfernt.



Schema 3.37: Synthese des schwalbenschwanzsubstituierten Anilins **36c** aus Paracetamol (**110**) durch nucleophile Substitution und säurekatalysierte Amidverseifung.

Unter Verwendung der in Tabelle 3.3, Eintrag 9 aufgeführten Synthesebedingungen wurde anschließend mit Sulfid 5 die Synthese de Thiazine 6 durchgeführt. Dabei wurde durch Einsatz von verschiedenen Anilinen eine Bibliothek von sechs Beispielen erzeugt. Es wurden mäßige bis exzellente Ausbeuten von 20-96% erreicht (Tabelle 3.4).



Tabelle 3.4: Synthesen und Ausbeuten dibromierter anti, anti-BBTTs 6.

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

a) Reaktion erfolgte im 1.00 mmol-Maßstab; b) Reaktion erfolgte im 10.0 mmol-Maßstab, c) Reaktion erfolgte im 15.0 mmol-Maßstab.

Alle Verbindungen **6** zeigen interessante photophysikalische Eigenschaften, die aufgrund ihrer molekularen Struktur nicht zu erwarten waren. Die intensive Fluoreszenz aller Strukturen sollte in Anbetracht des zu erwartenden Schweratomeffekts der beiden Bromsubstituenten nicht möglich sein. Daher wurde die Synthese der übrigen Halogenid-Analoga durchgeführt, um zu untersuchen, ob auch diese eine vom Schweratomeffekt unbeeindruckte Fluoreszenz aufweisen würden.

3.2.3. Halogenaustauschreaktionen an 3,9-Dibrom-*anti,anti*bis[1]benzothieno[1,4]thiazin **6d**

Zur Synthese der analog zu Bromid **6d** fluorierten, chlorierten sowie iodierten Verbindungen wurde zuerst versucht, durch eine Brom-Lithium-Austauschreaktion die entsprechende dilithiierte Spezies zu erzeugen und diese mit elementarem Iod umzusetzen (Schema 3.38). Die Synthesebedingungen für den Lithiierungsschritt ergaben sich hierbei aus den Ergebnissen von Kapitel 3.3.2.



Schema 3.38: Versuchte Transhalogenierung zum diiodierten BBTT 6d-I unter Verwendung von Iod als Elektrophil.

Diese Reaktion führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt, stattdessen wurden die gleichen Beobachtungen gemacht wie schon bei der versuchten Bromierung von Verbindung **23d**, die auf Oxidation und Inaktivierung des Substrats schließen ließen (vgl. Schema 3.30). Daher wurde die Verwendung des nicht-oxidierend wirkenden Elektrophils 1,2-Diiodethan (**112**) alternativ untersucht. Hierbei konnte das Produkt **6d-I** mit einer sehr guten Ausbeute von 80 % erhalten werden. Als Bezeichnung der transhalogenierten Produkte wurde die Bezeichnung **6d** um das Elementarsymbol des jeweiligen neuen Halogensubstituenten ergänzt.



Schema 3.39: Transhalogenierung zum diiodierten BBTT **6d-I** unter Verwendung von 1,2-Diiodethan als Elektrophil.

Die iodierte Verbindung **6d-I** fluoresziert in Lösung und Feststoff, jedoch signifikant schwächer als die bromierte Verbindung **6d**. Hier scheint sich der Schweratomeffekt des Iods deutlich stärker auszuwirken als der des Broms. Die Quantifizierung der augenscheinlichen Eindrücke ist in Kapitel 3.2.6 (Photophysikalische Eigenschaften) beschrieben.

Analog wurde die Synthese des chlorierten BBTTs **6d-Cl** versucht. Da die Reaktion mit 1,2-Dichlorethan nicht zum Produkt führte, wurde sie mit Hexachlorethan erneut durchgeführt. Hierbei konnte das Produkt **6d-Cl** mit einer guten Ausbeute von 74 % erhalten werden.



Schema 3.40: Transhalogenierung zum dichlorierten BBTT **6d-Cl** unter Verwendung von Hexachlorethan als Elektrophil.

Das Produkt lag in Form gelblich brauner Kristalle vor, die im Festkörper schwach, in gelöster Form stark fluoreszierten. Die nähere Beschreibung der beobachteten photophysikalischen Eigenschaften folgt in Kapitel 3.2.6. Auch die Synthese des fluorierten Produkts **6d-F** wurde versucht. Durch Reaktion verschiedener Fluorelektrophile der lithiierten Spezies von Edukt **6d** konnte jedoch kein Produkt erhalten werden (Schema 3.41).

Kapitel 3 Allgemeiner Teil



Schema 3.41: Schematische Darstellung der erfolglosen Syntheseversuche des difluorierten BBTTs 6d-F.

3.2.4. Strukturaufklärung

Die drei synthetisierten halogenierten *anti,anti-*Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert und ihre Reinheit mittels Elementaranalysen nachgewiesen. Von Produkt **6d** konnten darüber hinaus Kristalle erhalten werden, die einer Kristallstrukturanalyse unterzogen wurden. Die allgemeine Strukturaufklärung wird anhand der bromierten Beispielverbindung **6d** diskutiert. Hierfür ist das ¹H-NMR-Spektrum sowie der dazugehörige Lokantensatz in Abbildung 3.8 dargestellt. Im Tieffeldbereich des Spektrums finden sich die Signale der aromatischen Protonen, wobei diese in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Einerseits die Protonen des BBTT-Grundgerüsts (2, 3 und 6), die aufgrund ihrer verschiedenen Kopplungspartner unterschiedliche Multiplizitäten zeigen, andererseits die *para*-Phenylen-Protonen (4 und 5) der *tert*-Butylphenylgruppe. Anhand der Kopplungskonstanten können diese den einzelnen Lokanten zweifelsfrei zugeordnet werden.



Abbildung 3.8: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6d** sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d₈, 600 MHz, 298 K). X-Achse wurde angepasst um alle Signale entzerrt darstellen zu können. Es wurden jedoch keine Signale entfernt.

Für das Proton 2 wird eine ³/-Kopplung erwartet, die mit Proton 3 ausgebildet wird. Diese kann man im dd bei δ 7.20 wiederfinden, die Kopplungskonstante beträgt hier ³/ = 8.5 Hz. Für das Proton 3 wird die gleiche ³/-Kopplung zu Proton 2 sowie eine ⁴/-Kopplung zu Proton 6 erwartet. Das entsprechende Signal kann mit dem dd bei δ 7.49 gefunden werden. Hier werden zwei Kopplungskonstanten von ³/ = 8.4 Hz sowie ⁴/ = 2.2 Hz bestimmt. Diese Beobachtung stimmt mit der Erwartung sehr gut überein. Damit sollte auch für Proton 6 ein Signal gefunden werden, das über eine Kopplungskonstante von ⁴/ = 2.2 Hz verfügt. Dieses befindet sich bei δ 7.78 und spaltet zum Dublett auf. Dabei wird auch ersichtlich, dass hier der größte entschirmende Effekt durch den vicinalen Bromsubstituenten ausgeübt wird, der zur größten Tieffeldverschiebung aller vorhandenen Signale führt. Die weiteren aromatischen Signale werden als *para*-Phenylenprotonen in einem AA'BB'-Spinsystem erwartet. Dies bildet sich in den beiden indiskreten Multipletts bei δ 7.55–7.62 sowie δ 7.63–7.69 aus. Das letzte Signal kann mit

seiner chemischen Verschiebung von δ 1.40 der einzigen aliphatischen Gruppe und damit Lokant 1 zugeordnet werden.

Auf die gleiche Weise soll nachfolgend das ¹³C-NMR-Spektrum diskutiert werden. Die zweifelsfreie Zuordnung der Signale zu bestimmten Lokanten ist hier jedoch ungleich anspruchsvoller, nur in wenigen Fällen ist dies möglich.



155 150 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 ppm

Abbildung 3.9: ¹³C-NMR-Spektrum (unten, schwarz) und DEPT-135-NMR-Spektrum (oben, grau) von Verbindung 6d sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d₈, 151 MHz, 298 K).

Die beiden aliphatischen Signale bei δ 31.7 und δ 35.8 sind der *tert*-Butylgruppe zuzuordnen. Aufgrund des fehlenden DEPT-135-Signals lässt sich das Signal bei δ 35.8 dem quartären Kohlenstoffkern 2 zuordnen, während bei δ 31.7 auch im DEPT-135-Spektrum ein Signal vorliegt, welches die Zuordnung zu den primären Kohlenstoffkernen 1 absichert. Das weitere Signal, das sich bestimmt zuordnen lässt, ist das Signal der quartären Kohlenstoffkerne 12/12', das aufgrund der großen Tieffeldverschiebung bei δ 154.4 vorliegt. Diese wird vom am Kohlenstoffatom gebundenen Bromsubstituenten verursacht. Die restlichen Signale lassen sich nur noch gruppenweise entsprechend ihres DEPT-135-Signals zu quartären und nicht-quartären Kernen zuordnen.

Zusätzlich zur NMR-Spektroskopie wurde die Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Diese konnte von Dr. *Guido J. Reiß* aus dem Arbeitskreis von Prof. *W. Frank* angefertigt und gelöst werden.



Abbildung 3.10: Kristallstruktur des dibromierten BBTTs **6d** mit teilweiser Planarisierung des Grundkörpers sowie die Veranschaulichung der Kristallpackung.

Aus der Kristallstrukturanalyse der orangen Verbindung, die in der *C2/c*-Raumgruppe kristallisiert, geht eindeutig die Positionierung der Bromsubstituenten in der erwünschten Weise und damit der Nachweis über die korrekte Regioisomerie von Produkt **6d** hervor (vgl. Abbildung 3.10). Darüber hinaus offenbart sie die planare Struktur des Thiazin-Grundgerüsts, wie sie von *Schneeweis* bereits erhalten wurde.³³ Der Faltungswinkel θ der beiden Benzothiophen-Anellanden am Thiazinkörper beträgt θ = 178.9°, die eine Abweichung zur vollständigen Planarität von nur 1.1° bedeutet. Die kristalline Zelle besteht aus abwechselnden Schichten von antiparallelkoplanar angeordneten Benzothienothiazin-Grundkörpern sowie den *tert*-Butylphenylresten. Diese liegen mit einem Torsionswinkel von α = 73.3° gegenüber der Thiazin-Ebene leicht verdreht vor. Zwischen den Thiazin-Ebenen kommt es mit einem Abstand von 3.6 Å annähernd zur Ausbildung von π -Stacking, außerdem offenbaren die verdrehten Phenylsubstituenten ein T-förmiges Stacking zwischen den *o/m*-Protonen sowie dem benachbarten Benzothiophen des nächsten Thiazin-Systems. Der Zentroiden-Abstand liegt hier bei 3.0 Å. Interhalogen-Wechselwirkungen scheinen hier nicht präsent zu sein, da weder die räumliche Nähe der Halogene noch eine formulierbare 180°-Ausrichtung der Halogene zueinander vorhanden ist.⁷⁵

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Die vollständige Planarisierung des BBTT-Körpers führt der Theorie nach zur Ausbildung eines antiaromatischen 8π -Elektronensystems. Um diesen Ansatz zu untersuchen wurde unter Verwendung der Atomkoordinaten der Kristallstrukturanalyse die Aromatizität der Verbindung theoretisch mittels NICS-Rechnungen betrachtet.⁷⁶ Bei dieser Methode wird ein Geisteratom ohne Eigenfunktion in das Zentrum eines entlang der XY-Ebene ausgerichteten Ringfragmentes platziert und eine NMR-Berechnung angestellt, in der das äußere Feld entlang der Z-Achse orientiert ist. Dadurch ergeben sich entlang der drei Raumrichtungen die Tensoren σ_{XX} , σ_{YY} sowie σ_{ZZ} , die sich entsprechend Gleichung 1 zum isotropen NICS_{iso}-Wert mitteln lassen. Außerdem können sie nach *Stanger* in die anisotropen *in-plane*- (mit den Tensoren entlang der XY-Ebene) und *out-of-plane*-Beiträge (σ_{ZZ} -Tensor) eingeteilt werden.⁷⁷

$$NICS_{iso} = -\frac{1}{3}(\sigma_{XX} + \sigma_{YY}) - \frac{1}{3}\sigma_{ZZ}$$
(1)

$$= NICS_{in-plane} + NICS_{out-of-plane}$$
(2)

Die chemischen Verschiebungen in den Raumrichtungen des berechneten Geisteratoms entsprechen dann seiner relativen Ent- oder Abschirmung. Maßgeblichen Einfluss hierauf besitzt das durch einen Ringstrom erzeugte magnetische Feld.⁷⁸ Diatrope Ringströme, wie sie in aromatischen Systemen bestehen, erzeugen im Inneren des Rings ein abschirmendes Magnetfeld, das zu Hochfeldverschiebungen führt. Umgekehrt dazu erzeugen paratrope Ringströme, wie sie in antiaromatischen Systemen vorliegen, Magnetfelder, die im Ringzentrum entschirmend wirken und daher zu einer Tieffeldverschiebung führen.⁷⁹ Somit korreliert die kernunabhängige chemische Verschiebung (NICS) direkt mit der Aromatizität des betreffenden Ringfragments.⁸⁰ Durch Berechnung der NICS0-Werte im Ringzentrum sowie der NICS+1/NICS-1-Werte der jeweils 1 Å über und unter der Ringebene liegenden Geisteratome, wird so eine Abschätzung des Aromatizitätcharakters möglich. Die Berechnung der kernunabhängigen chemischen Verschiebungen an der Position der Geisteratome führte zu den in Tabelle 3.5 gezeigten Ergebnissen. Aus diesen wird deutlich, dass die Geisteratome in und über den Zentren der Ringfragmente 2-6 eine Hochfeldverschiebung erfahren, die auf einen diatropen Ringstrom und damit auf Aromatizität im Ringfragment schließen lässt. Die Geisteratome in Ringfragment 1 sowie jeweils 1 Å darüber und darunter, erfahren dagegen eine Tieffeldverschiebung mit deutlich positiven Werten der chemischen Verschiebungen. Dies würde für einen paratropen Ringstrom im Inneren des Thiazinrings und damit für einen signifikanten antiaromatischen Charakter an dieser Stelle sprechen.

Tabelle 3.5: Berechnete kernunabhängige chemische Verschiebungen NICS(-1/0/+1) der jeweiligen Ringfragmente von BBTT **6d** (berechnet mit Gaussian09 unter Verwendung des B3LYP-Funktionals mit dem 6-311++G(d,p)-Basissatz und der GIAO-Methode).



Ring Nr.	NICS _{iso} (-1) / ppm	NICS _{iso} (0) / ppm	NICSiso (+1) / ppm	Ringstrom	Aromatizität
1	7.23	7.92	7.24	paratrop	antiaromatisch
2	-7.16	-9.36	-7.16	diatrop	aromatisch
3	-7.43	-9.63	-7.46	diatrop	aromatisch
4	-9.75	-8.89	-9.72	diatrop	aromatisch
5	-9.68	-8.81	-9.79	diatrop	aromatisch
6	-10.25	-8.11	-9.89	diatrop	aromatisch

Da eine Hochfeldverschiebung an dieser Position jedoch auch durch den äußerlich entschirmenden Effekt des diatropen Ringstroms der zwei flankierenden Benzo[b]thiophenfragmente herrühren kann, wurde zur Überprüfung eine Vergleichsrechnung angestellt. Das BBTT-Gerüst wurde dafür durch zwei analoge 6-Brombenzo[b]thiophen-Flügel ersetzt, deren Koordinaten jenen des BBTT-Gerüstes entsprachen. Auch die Geisteratome wurden an den identischen Koordinaten platziert. So sollte überprüft werden, ob die festgestellte Tieffeldverschiebung im Inneren des Thiazinrings nicht tatsächlich durch den diatropen Ringstrom der ansonsten nicht miteinander verbundenen Benzo[b]thiophen-Fragmente erzeugt wird. Der Vergleich der erhaltenen Werte für 6d sowie des Vergleichssystems sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Aus dieser Gegenüberstellung wird deutlich, dass Vergleichssystem eine auch im zwar

Hochfeldverschiebung beobachtet werden kann und damit ein äußerer entschirmender Effekt des diatropen Ringstroms der Benzo[*b*]thiophen-Fragmente anliegt, jedoch ungleich schwächer als im Thiazinring selbst.





Außerdem zeigt die Differenz der NICS-Werte zwischen **6d** und dem Vergleichssystem, dass in allen Ringfragmenten durch die Anwesenheit des Thiazin-Ringes eine Tieffeldverschiebung um ca. 0.5–5 ppm auftritt. Daher wird also nicht nur im zentralen Thiazinring ein deutlich stärkerer paratroper Ringstrom, also stärker antiaromatischer Charakter erhalten, sondern auch in allen anderen Ringfragmenten sinkt die Stärke des diatropen Ringstroms und damit der jeweilige Aromatizitätscharakter. Im Falle des zentralen Thiazinrings selbst ist dieser Effekt mit rund 5 ppm am stärksten. Die so gezeigte Antiaromatizität des Thiazinrings senkt somit zusätzlich die Aromatizität des Gesamtsystems herab.

Zusätzlich kann die Beurteilung des Aromatizitätscharakters durch Zerlegung der NICS_{iso}-Werte in ihren *in-plane*- und *out-of-plane*-Beitrag sowie die Auftragung dieser gegen die Entfernung zum Ringzentrum in 0.1 Å-Schritten entlang der Z-Achse erfolgen.^{77, 81} Die charakteristischen Kurvenverläufe kennzeichnen dabei nach *von-Ragué-Schleyer* jeweils, ob ein aromatisches, nichtaromatisches oder antiaromatisches System vorliegt.⁸² Der Kurvenverlauf der *in-plane*-Beiträge unterscheidet sich in den drei Fällen nicht grundlegend. Die Kurve der *out-ofplane*-Beiträge zu den NICS_{iso}-Werten unterscheidet sich dagegen jeweils stark und kann daher zur Unterscheidung zwischen den drei Fällen herangezogen werden (vgl. Abbildung 3.11). Im aromatischen Fall nimmt diese Kurve einen Verlauf im negativen Bereich und erreicht um rund 1 Å ein Minimum. Im Antiaromatischen Fall verläuft sie dagegen im positiven Bereich.



Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Charakterisierung eines Systems als Aromat, Nicht- oder Antiaromat anhand des out-of-plane-Beitrags an seinen NICS_{iso}-Werten.

Die Auftragung der jeweiligen NICS-Werte des 1,4-Thiazinrings von **6d** gegen den Abstand des Geisteratoms zur Ringebene entlang der Z-Achse ist in Abbildung 3.12 gezeigt.



Abbildung 3.12: NICS-Werte (NICS_{iso}, NICS_{in-plane} und NICS_{out-of-plane}) von **6d** in Abhängigkeit zum Abstand des Geisteratoms zur Ringebene des 1,4-Thiazinrings.

Der Verlauf der Kurven spricht anhand der zuvor diskutierten Kriterien deutlich für den antiaromatischen Charakter des betrachteten Systems. Die Kurve der *out-of-plane*-Beiträge nimmt einen stark positiven Verlauf. Durch die Dominanz gegenüber den *in-plane*-Beiträgen nimmt daher auch die NICS_{iso}-Kurve einen positiven Verlauf. Dadurch werden nach *Schleyer* die Kriterien für ein antiaromatisches System erfüllt.

Nach Einbringen der Bromsubstituenten nimmt das System in der Kristallpackung immer noch eine planare Konformation ein. Die dabei entstehende antiaromatische Struktur scheint daher energetisch so weit abgesenkt zu sein, dass das Freiwerden der Gitterenergie ausreicht, um das System in diese Konformation zu bringen.

3.2.5. Elektrochemische Eigenschaften

Aufgrund der bereits bekannten allgemeinen Eigenschaft anellierter Thiazine, reversibel Oxidationsprozesse einzugehen und dabei teilweise isolierbare, stabile Radikalkationen bzw. Dikationen zu bilden, wurden die hergestellten halogenierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine cyclovoltammetrisch untersucht. Die Messungen wurden unter Verwendung einer 0.2 mM-Lösung der zu untersuchenden Substanz, Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat ([*n*-Bu₄]⁺[PF₆]⁻) als Leitsalz in einer Konzentration von 0.1 M und Decamethylferrocen⁸³ ($E_0^{0/+1} =$ -95 mV (vs. NHE; $E_0^{0/+1} = -552$ mV vs. Fc/Fc⁺ [$E_0^{0/+1} = 0$ V]) in Dichlormethan durchgeführt.



Abbildung 3.13: Normierte Cyclovoltammogramme der dibromierten BBTTs **6** (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; v = 100 mVs⁻¹; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen: E₀ (Fc⁺/Fc⁺⁺) = -552 mV [vs. Ferrocen: E₀ (Fc/Fc⁺) = 0 mV]).

Die elektrochemischen Potentiale der Erstoxidationen spannen einen rund 100 mV breiten Bereich zwischen $E_0^{0/+1} = -24$ und 88 mV auf (Tabelle 3.7). Damit liegt zwischen dem niedrigsten (**6a**) und dem höchsten Potential (**6e**) eine Spanne von 112 mV. Verglichen mit den unsubstituierten *anti,anti*-BBTTs **23** zeigt sich dabei kein bemerkenswerter Unterschied.⁴ Einzig die Lage der Potentiale ist gegenüber der Verbindung **23d** um rund 90 mV anodisch verschoben.

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Sehr ähnlich fällt die Stärke der Substituenteneffekte auf die Zweitoxidationen aus, hier liegen zwischen dem niedrigsten und höchsten Potential 140 mV. Auch hier entspricht dieses Verhalten dem der unsubstituierten BBTTs **23**, mit einem leichten anodischen Shift um rund 30 mV. Der Effekt der Bromsubstituenten scheint hier also gering zu sein. Die Erst- und Zweitoxidationen liegen in einem Abstand von jeweils rund 700 mV zueinander. Durch die gleichbleibende Verschiebung der Potentiale bleiben auch die Semichinonbildungskonstanten *K*_{SEM} in einem sehr engen Bereich von $4-7 \cdot 10^{10}$.

Tabelle 3.7: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 6 (Potentiale gegen Fc/Fc+ [E0 = 0 mV]; Semichinonbil-dungskonstante KSEM (KSEM = $10^{\frac{(E_0^{0/+1} - E_0^{+1/+2})}{0.059 \text{ V}}}$; EHOMO = $-(E_0^{0/+1} + 4.80 \text{ eV})$).



Eintrag	R	Nr.	<i>E</i> o ^{0/+1} / mVª	<i>Е</i> о ^{0/+1} / mV ^ь	<i>E</i> 0 ^{+1/+2} / mVª	<i>Е</i> 0 ^{+1/+2} / mV ^ь	Кѕем	<i>Е</i> номо / eV
1	NMe ₂	ба	-17	-24	672	654	4.04 · 10 ¹⁰	-4.776
2	OMe	6b	46	41	771	761	$7.38 \cdot 10^{10}$	-4.841
3	OSw	бс	47	43	762	754	$6.48 \cdot 10^{10}$	-4.843
4	<i>t</i> -Bu	6d	52	47	771	762	$6.84 \cdot 10^{10}$	-4.847
5	Н	бе	83	88	793	765	$3.98 \cdot 10^{10}$	-4.888
6	F	6f	101	80	817	789	$6.31 \cdot 10^{10}$	-4.880

a) v = 100 mV/s; b) Extrapolierung der Messwerte bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s auf v = 0 mV/s.

Die Verschiebung der Potentiale in Abhängigkeit zu den *Hammett*-Parametern der *N*-Arylsubstituenten zeigt eine gute Korrelation auf.⁸⁴ Die Auftragung der Erstoxidationspotentiale gegen ihren jeweiligen *Hammett*-Parameter σ_p ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Bei dieser Auftragung wird eine Ausgleichsgerade mit einem guten Bestimmtheitsgrad R² von 0.98 erhalten. Die Formel dieser Geraden entspricht mit $E_0^{0/+1} = 124$ mV $\cdot \sigma_p + 77.2$ mV in etwa jener der unsubstituierten *anti,anti*-BBTT **23** von *Schneeweis* ($E_0^{0/+1} = 125$ mV $\cdot \sigma_p - 7$ mV).⁴ Aufgrund des guten Korrelationswerts kann auch ein σ_p -Wert für den Schwalbenschwanzethersubstituenten abgeleitet werden, dieser beträgt mit $E_0^{0/+1}$ (**6c**) = 43 mV nach Gl. 1:

43
$$mV = 124 \text{ mV} \cdot \sigma_p + 77.2 \text{ mV}$$
 (3)
-0.28 = σ_p

Die Auftragung der Werte und die Korrelationsgerade sind in Abbildung 3.14 gezeigt.



Abbildung 3.14: Korrelation der ersten Oxidationspotentiale von 6 mit den Hammett-Parametern σ_{p} .

Auch die beiden trans-halogenierten Verbindungen **6d-Cl** und **6d-I** wurden dieser Untersuchung unterzogen. Dabei zeigten sich bei der chlorierten Verbindung **6d-Cl** sowie der iodierten Verbindung **6d-I** annähernd identische cyclovoltammetrische Spektren mit zwei reversiblen Oxidationspotentialen. Diese Spektren sind zusammen mit **6d** zum Vergleich in Abbildung 3.15 dargestellt.



Abbildung 3.15: Normierte Cyclovoltammogramme der dihalogenierten BBTTs **6d**, **6d-CI** und **6d-I** (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; v = 100 mVs⁻¹; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen⁸³: E₀ (Fc*/Fc*+) = -552 mV [vs. Ferrocen: E₀ (Fc/Fc+) = 0 mV]).

Die Erstoxidation zum Radikalkation **6d-Cl**⁺⁺ findet bei $E_0^{0/+1} = 12$ mV statt, gefolgt von der Zweitoxidation zum Dikation **6d-Cl**²⁺ bei $E_0^{+1/+2} = 782$ mV. Dies entspricht einem kathodischen Shift der Potentiale gegenüber **6d** um rund 30 bzw. 20 mV für die Erst- bzw. Zweitoxidation. Das Redoxverhalten der iodierten Verbindung **6d-I** reflektiert dieses Verhalten gut, mit einer nur leichten kathodischen Verschiebung der Oxidationspotentiale. Das Potential der Erstoxidation zum Radikalkation **6d-I**⁺⁺ liegt mit $E_0^{0/+1} = 44$ mV gegenüber **6d** um 3 mV kathodisch verschoben vor. Die Zweitoxidation zum Dikation **6d-I**²⁺ ist mit 10 mV etwas stärker zu $E_0^{+1/+2} =$ 752 mV verschoben. Die vollständige Übersicht über die gemessenen Werte sowie die sich daraus ableitenden Daten ist in Tabelle 3.8 dargestellt. Der Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung **23** (vgl. Tabelle 3.8, Eintrag 3) offenbart leicht anodisch verschobene Redoxpotentiale. Besonders deutlich wird diese Verschiebung im Hinblick auf das Potential der Erstoxidation, das jeweils um rund 80–90 mV verschoben anliegt. Die Zweitoxidation ist weniger stark von der Substitution beeinflusst, hier beträgt die Verschiebung nur rund 20–50 mV. **Tabelle 3.8:** Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 6d-X (Potentiale gegen Fc/Fc+ [E₀ = 0 mV]; Semichi-
nonbildungskonstante K_{SEM} (K_{SEM} = $10^{\frac{(E_0^{0/+1} - E_0^{+1/+2})}{0.059 \text{ V}}}$; EHOMO = $-(E_0^{0/+1} + 4.80 \text{ eV})$).

$X \xrightarrow{\qquad S \xrightarrow{\qquad N \\ S \xrightarrow{\qquad N \\ t-Bu}}} X \xrightarrow{\qquad 6d-Cl: X = Cl} Gd: X = Br \\ Gd-l: X = I$								
Eintrag	x	Nr.	<i>E</i> o ^{0/+1} / mV ^a	<i>Е</i> о ^{0/+1} / mV ^ь	<i>E</i> 0 ^{+1/+2} / mV ^a	<i>Е</i> 0 ^{+1/+2} / mV ^ь	Кѕем	<i>Е</i> номо / eV
1	Cl	6d-Cl	50	12	815	782	$1.43 \cdot 10^{11}$	-4.812
2	Br	6d	52	47	771	762	$6.84 \cdot 10^{10}$	-4.847
3	I	6d-I	45	44	754	752	$6.25 \cdot 10^{10}$	-4.844
4	Н	Lit. ⁴	-39	-36	728	734	$1.00 \cdot 10^{13}$	-4.764

a) v = 100 mV/s; b) Extrapolierung der Messwerte bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s auf v = 0 mV/s.

Weiterhin zeigen die präsentierten Verbindungen eine stärkere Neigung als Radikalkation in ihr Dikation und die Neutralverbindung zu disproportionieren, wie anhand der 1000-fach geringeren Semichinonbildungskonstante K_{SEM} im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung veranschaulicht werden kann. Dabei befinden sich **6d** und **6d-X** in der gleichen Größenordnung von ca. $K_{SEM} = 10^{10}$, während der Wert der unsubstituierten Verbindung bei $K_{SEM} = 10^{13}$ liegt. Durch Substitution wird also die Stabilität der Radikalkationen deutlich herabgesetzt. Nichtsdestotrotz liegen diese Werte noch immer weit oberhalb der von *Schneeweis* bestimmten Konstanten der meisten vergleichbaren *syn,syn*-BBTTs ($K_{SEM} = 10^5 - 10^{10}$) sowie einiger *syn,anti*-BBTTs ($K_{SEM} = 10^9 - 10^{12}$). Dies spricht für eine deutlich höhere Stabilität der Radikalkationen gegenüber Disproportionierung, verglichen mit ihren unsubstituierten Regioisomeren, welche letztlich auf die gute Delokalisierung der entstehenden Spindichte durch die seitlichen Benzothieno-Anellanden zurückgeführt werden kann.

3.2.6. Photophysikalische Eigenschaften

Die starke Lumineszenz der Verbindungen **6** in Lösung und auch im Festkörper wurde im Rahmen von Absorptions- und Emissionspektroskopie quantifiziert. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{F} erfolgte relativ zu Coumarin 153⁸⁵ als Standard (gemessen in EtOH, $\lambda_{\text{exc.}} = 421$ nm, $\Phi_{\text{F}} = 38$ %). Die Gestalt der Absorptions- und Emissionsbanden präsentiert sich in allen sechs Beispielen uniform. Alle Verbindungen besitzen identische Absorptionsbanden, die sich in weiten Teilen des Spektrums deckungsgleich präsentieren. Auch die Emissionsspektren sind annähernd deckungsgleich. Die einzige Abweichung bildet hier **6a**, dessen Spektrum über eine weitere, deutlich ausgeprägtere Bande im Bereich von 280 nm verfügt (Abbildung 3.16)



Abbildung 3.16: Normierte Absorptions- (volle Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der dibromierten BBTTs **6** (aufgenommen in CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(6) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Emissionsmessungen: $c(6) = 10^{-7}$ M, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs}$).

Wie aus Abbildung 3.16 hervorgeht, befinden sich die längstwelligen Absorptionsmaxima in einem sehr eng eingegrenzten Bereich um 435 nm. Den größten bathochromen Shift weist mit $\lambda_{max,abs.} = 438$ nm das Derivat **6a** auf, während das am weitesten hypsochrom liegende Absorptionsmaximum bei Verbindung **6e** mit $\lambda_{max,abs.} = 430$ nm vorliegt. Die Maxima aller anderen Verbindungen befinden sich zwischen diesen nah zusammenliegenden Grenzen. Die Intensität dieser Banden ist insgesamt eher schwach. Der maximale Absorptionskoeffizient liegt bei $\varepsilon = 6400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für die *tert*-butylsubstituierte Verbindung **6d**. Alle anderen Absorptionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionsmaxima liegen um 5000 L \cdot mol⁻¹ \cdot cm⁻¹. Auch die Emissionsmaxima spannen einen engen, wenngleich minimal weiteren Bereich auf. So liegen alle Emissionsbanden zwischen $\lambda_{max,em.}$ (**6f**) = 530 nm und $\lambda_{max,em.}$ (**6d**) = 545 nm. Interessanterweise zeigen alle Derivate zwei Emissionsbanden, von der die längerwellige mit einer bathochromen Verschiebung von rund 900 cm⁻¹ vermutlich aus der Relaxation in ein erhöhtes Schwingungsniveau herrührt. Alle Derivate fluoreszieren intensiv, bedingt durch die zuvor beschriebene geringe Absorption führt dies zu merklichen Quantenausbeuten von rund $\Phi_{\text{F}} = 20-31$ %. Alle bestimmten Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die Quantenausbeuten und *Stokes*-Verschiebungen sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

Tabelle 3.9: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der dibromierten Bis[1]benzothieno[1,4]thi-azine 6.

Br S Br						
		6a: R = NMe ₂ 6b: R = OSw 6c: R = OMe R	6d: R = <i>t-</i> Bu 6e: R = H 6f: R = F			
Eintrag	Verbindung	$\lambda_{ ext{max,abs.}} / ext{nm}^{ ext{a}}$ $(\varepsilon / ext{L} \cdot ext{mol}^{ ext{-1}} \cdot ext{cm}^{ ext{-1}})$	$\lambda_{ ext{max,em.}}$ / nm ^b (arD F)	Stokes-Verschiebung c $\Delta \mathbf{\tilde{\nu}} / cm^{\cdot 1}$		
1	6a	317 (15200) 438 (5300)	544 (20 %)	4400		
2	6b	327 (9000) 432 (5200)	533 (21 %)	4400		
3	6с	327 (11300) 435 (5100)	533 (23 %)	4200		
4	6d	336 (12800) 433 (6400)	545 (27 %)	4700		



a) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{-5}$ M, T = 298 K; b) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{-7}$ M, T = 298 K, relative Quantenausbeuten bestimmt gegen Coumarin 153 als Standard (in EtOH, $\Phi_{\rm F} = 38$ %); c) $\Delta \tilde{v} = \frac{1}{\lambda_{max,abs.}} - \frac{1}{\lambda_{max,em.}}$.

Diese Messwerte lassen sich gut im optischen Eindruck der Substanzen wiederfinden (Abbildung 3.17). Anhand der nahezu identischen Optik der Lösungen unter Tageslicht wird das insgesamt identische Verhalten in Bezug auf die Absorption sichtbar.



Abbildung 3.17: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate **6** in Lösung ($c(6) = 10^{-5}$ M; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

Die starke Emission der Verbindungen wurde, wie zuvor beschrieben, aufgrund des Schweratomeffekts der beiden Bromsubstituenten, nicht erwartet. Dieser führt in der Regel zur erhöhten Spin-Bahn-Kopplungen und damit zu einer Begünstigung des Intersystem-Crossing, welches in vermehrter Bevölkerung des Triplett-Zustands resultiert.⁸⁶ Die Relaxation aus diesem Zustand ist jedoch spinverboten und erfolgt daher mit Lebenszeiten auf einer um 3-6 Ordnungen größeren Zeitskala. Während Fluoreszenz eine Lebensdauer von einigen Nanosekunden $(10^{-9}-10^{-7} \text{ s})$ besitzt, beträgt sie für Phosphoreszenz wenige Millisekunden (10^{-3} s) bis zu Sekunden oder im Extremfall sogar Minuten. Um die Emissionseigenschaften besser zu verstehen wurden daher Lebensdauer-Messungen angestellt. Dadurch sollte gezeigt werden, ob Fluoreszenz vorliegt oder sich die Emission auf der Zeitskala der Phosphoreszenz bewegt. Die dabei erhaltenen Photon-Zählungen für die *tert*-butylsubsituierte Dibromverbindung **6d** sind in Abbildung 3.18 gezeigt. Die erhaltene Zerfallskurve lässt sich über eine Ein-Term-Ausgleichsfunktion beschreiben, die zur Lebensdauer von $\tau_1 = 9.31$ ns führt. Dies entspricht der typischen Lebensdauer von Fluoreszenzprozessen, dementsprechend findet hier die Relaxation offenbar aus dem Singulettzustand statt und nicht oder nur schwach aus dem Triplettzustand. Eine Spin-Bahn-Kopplung durch die Bromsubstituenten scheint hier also keinen Beitrag zu leisten.



Abbildung 3.18: TCSPC-Zerfallskurve der Fluoreszenz von Verbindung **6d** sowie ihre Ausgleichsfunktion und die daraus berechnete Fluoreszenz-Lebensdauer.

Die erhaltenen Spektren für die Halogen-Derivate **6d-X** sind zusammen mit den **6d**-Spektren in Abbildung 3.19 gezeigt. Sie offenbaren kaum einen Einfluss des Halogens auf die Lage und die relative Intensität der Absorptionsbanden. Wie das bromierte BBTT **6d** auch, besitzen 73

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

sowohl das chlorierte **6d-Cl** als auch das iodierte **6d-I** jeweils äußerst intensive Banden bei 230 nm, die aus π - π *-Übergängen stammen. Weiterhin besitzen alle eine in Gestalt und Intensität ähnliche Bande bei rund 330 nm sowie eine nahezu identische längstwellige Absorptionsbande bei 430 nm. Auch die Emissionsspektren zeigen eine annähernd kongruente Gestalt. Einzig die Intensität der Emissionsbanden unterscheidet sich zwischen den Halogeniden gravierend. Dies spiegelt sich auch im sichtbaren Eindruck der Verbindungen wider, der in Abbildung 3.20 fotografisch festgehalten ist.



Abbildung 3.19: Normierte Absorptions- (volle Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der transhalogenierten BBTTs **6d-X** (aufgenommen in CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(6d-X) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Emissionsmessungen: $c(6d-X) = 10^{-7}$ M, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs.}$).

Die Lage der Absorptionsmaxima unterscheidet sich in allen drei Verbindungen nur marginal. So unterscheiden sich die Wellenlängen der drei vergleichbaren Maxima bei jeweils rund 330 nm nur um 8 nm. Noch enger beieinander liegen die längstwelligen Absorptionsbanden, deren Wellenlängen sich nur um jeweils maximal 3 nm unterscheiden. Stärker zueinander verschoben sind die Emissionsbanden, die sich in einem Bereich von 532 bis 545 nm erstrecken. Dabei liegen die transhalognierten BBTT **6d-CI** und **6d-I** mit $\lambda_{max.abs.} = 532$ nm bzw. 535 nm sehr eng beieinander, während das bromierte Derivat **6d** mit $\lambda_{max.abs.} = 545$ nm etwas stärker verschoben ist. Sehr deutlich unterscheiden sich die Quantenausbeuten Φ_{F} der Verbindungen, die für die Derivate **6d-Cl** und **6d** 20 bzw. 27 % betragen, während beim iodierten Produkt **6d-**I die Fluoreszenz fast vollständig verloren geht. Hier liegt die Quantenausbeute bei nur noch $\Phi_{F} = 2$ %. Eine tabellarische Auflistung der experimentell bestimmten Kennwerte ist in Tabelle 3.10 gegeben.

Tabelle 3.10: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der dihalogenierten Bis[1]benzothi-eno[1,4]thiazine 6d und 6d-X.



Eintrag	Verbindung	$\lambda_{\max,abs.} / nm^{a}$ (ε / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ _{max,em.} / nm ^b (Φ ⊧)	Stokes-Verschiebung [°] Δν̃ / cm ⁻¹
1	6d-Cl	328 (9900) 432 (5500)	532 (20 %)	5500
2	6d	336 (12800) 433 (6400)	545 (27 %)	4700
3	6d-I	333 (11000) 435 (7500)	535 (2 %)	4300
4	23d (Lit.) ³³	235 (49300) 426 (3700)	549 (22 %)	5300

a) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{-5}$ M, T = 298 K; b) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{-7}$ M, T = 298 K, relative Quantenausbeuten bestimmt gegen Coumarin 153 als Standard (in EtOH, $\Phi_{\rm F} = 38$ %); c) $\Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,abs.}} - \frac{1}{\lambda_{max,am.}}$

Die experimentell bestimmten Werte werden optisch gut durch Abbildung 3.20 wiedergegeben. Es ist gut sichtbar, dass die Derivate **6d** und **6d-Cl** vergleichbar stark emittieren, Iod-BBTT **6d-I** dagegen ist annähernd dunkel.

Kapitel 3 Allgemeiner Teil



Abbildung 3.20: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate **6d**, **6d-Cl**, **6d-I** in Lösung (c = 10⁻⁵ M; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

Für Verbindung **6d-1** wurde aufgrund der stark verringerten Intensität der Lumineszenz die Fluoreszenz-Lebensdauer bestimmt. Dabei wurde eine deutlich höhere Lebensdauer erwartet, die eher auf das Auftreten von Phosphoreszenz hinweisen sollte. Die erhaltenen Werte sind als Diagramm in Abbildung 3.21 aufgetragen. Der Zerfall des angeregten Zustandes, beobachtet durch die Messung der emittierten Photonen, findet bereits deutlich früher als bei Verbindung **6d** statt. Außerdem finden mehrere Zerfallsprozesse statt, wie durch die ungleichmäßige Abnahme deutlich wird. Die durch zwei Terme beschriebene Zerfallskurve ergibt folglich zwei Lebensdauern, mit $\tau_1 = 0.69$ ns und $\tau_2 = 8.53$ ns (siehe Abbildung 3.21).


Abbildung 3.21: Zerfallskurve der Fluoreszenz von Verbindung **6d-I** sowie ihre Ausgleichsfunktion und die daraus berechneten Fluoreszenz-Lebensdauern.

Dieses Verhalten könnte auf die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung des lods hinweisen. Wie in der Literatur beschrieben, erhöht diese die Geschwindigkeit des Intersystem Crossings, das einerseits zu erhöhter Population des T₁-Zustands führt, andererseits jedoch von dort zur strahlungslosen Relaxation in ein erhöhtes Schwingungsniveau des S₀-Zustands. Nur ein kleiner Teil der Population des S₁-Zustands verbleibt also dort und relaxiert in Form von detektierbarer Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von $\tau_1 = 8.53$ ns. Dies könnte das schnelle Abklingen der Fluoreszenz und damit die Beobachtung erklären, dass die iodierte Verbindung **6d-1** bei gleicher molarer Absorption wie Verbindung **6d** nur weniger als ein Zehntel der Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{\hat{r}}$ aufweist. Mit nur $\Phi_{\hat{r}} = 2\%$ ist die Lumineszenz nahezu nicht vorhanden, während die bromierte Verbindung **6d** mit $\Phi_{\hat{r}} = 27\%$ in der Größenordnung der unsubstituierten Verbindungen ($\Phi_{\hat{r}} = 22\%$) fluoresziert. Mit der Substitution der Brom- durch lodatome verstärkt sich Schweratomeffekt signifikant, wie durch die Lebensdauer-Messungen gezeigt werden konnte. Da die Auswirkungen des Schweratomeffektes insbesondere dann stark ausgeprägt sein sollten, wenn sich an der entsprechenden Position des Schweratoms im LUMO eine merkliche Koeffizientendichte befindet, wurde die Verbindung **6d** in einer quantenchemischen Abschätzung hinsichtlich der Geometrien und ihrer Grenzorbitale untersucht.

3.2.7. Quantenchemische Betrachtungen

Unter Verwendung von Gaussian09⁸⁷ mit dem B3LYP-Funktional⁸⁸ und dem 6-31G-Basissatz⁸⁹ wurden die Geometrien optimiert. Dabei wurde für die Berechnung der Lösungsmittelkavität sowie des Anregungsspektrums auf das Modell des polarisierbaren Kontinuums (PCM)⁹⁰ zurückgegriffen. Das verwendete Lösungsmittelkontinuum entsprach hier dem zur Messung verwendeten Dichlormethan.



Abbildung 3.22: Khon-Sham-FMOs von Verbindung **6d** (berechnet durch Gaussian09⁸⁷ mit B3LYP/6-31G⁸⁸⁻⁸⁹und PCM⁹⁰ mit Dichlormethan als Lösungsmittel).

Das Rechnungsergebnis deutet jedoch weder im HOMO noch im LUMO auf eine Koeffizientendichte an der Position des Substituenten hin. Stattdessen liegt eine Knotenebene an dieser Position vor (siehe Abbildung 3.22). Eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung an dieser Position kann daher nicht zur strahlungslosen Desaktivierung führen, dies könnte der Grund dafür zu sein, dass das dibromierte Produkt 6d trotz seiner Schweratomsubstituenten eine intensive Lumineszenz aufweist.

3.2.8. Fazit

Acht dihalogenierte Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine wurden in einer 5- bzw. 6-stufigen Syntheseroute ausgehend von Benzo[*b*]thiophen dargestellt. Dabei erfolgte die Synthese der bromierten Derivate **6** diversitätsorientiert durch ein gemeinsames Startmaterial unter Verwendung sechs verschiedener Aniline **36**. Die Syntheseroute setzte dabei immer wieder auf die Regioselektivitäten von Benzo[*b*]thiophenen in den Bromierungen und Lithiierungen, um gezielt zu den gewünschten Produkten zu gelangen und die Bildung von Regioisomeren auszuschließen. Durch die guten Einzelausbeuten der Einzelsynthesen konnte die Gesamtroute als ein nützliches Werkzeug etabliert werden, um schnell zu großen Mengen bromierter Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine zu gelangen und weitere Funktionalisierungen durchzuführen.

Die präsentierten Verbindungen überraschen mit teilweise unerwarteten Eigenschaften. So konnte mittels Kristallstrukturanalyse gezeigt werden, dass auch die bromierte Verbindung **6d** im Festkörper zur Planarisierung neigt. Ein ungewöhnliches Verhalten, da hiermit auch das Auftreten von Antiaromatizität verbunden ist, wie durch NICS-Rechnungen gezeigt werden konnte. Darüber hinaus fluoreszieren alle acht Verbindungen in Lösung und Festkörper, obgleich dies in Anbetracht der ausgeübten Schweratomeffekte nicht zu erwarten war. Dabei werden bemerkenswerte Quantenausbeuten *Φ*[‡] von bis zu 31 % erreicht. Dass es sich bei den beobachteten Emissionen tatsächlich um Fluoreszenz und nicht um die deutlich langlebigere Phosphoreszenz handelt, wurde durch Lebensdauer-Messungen bestätigt. Lediglich das iodierte Derivat **6d-1** zeigt eine Beeinflussung durch die angesprochenen Effekte, wodurch die Intensität der Fluoreszenz gegenüber den Brom-Analoga stark einbricht. Erwartungsgemäß ist hingegen das Redoxverhalten, das vor allem durch die Substituenteneffekte bestimmt. Da die Erstoxidation zur Bildung eines Radikalkations am zentralen Ringstickstoff führt, entspricht der Effekt dieser *p*-Phenylensubstituenten den Erwartungen. Schwächer präsentiert sich die

Kapitel **3** Allgemeiner Teil

Verschiebung der Potentiale durch die Halogen-Substitution. Das Lumineszenzverhalten sowie die nahezu identischen Cyclovoltammogramme und Absorptions- bzw. Emissionsspektren sprechen dafür, dass die Halogensubstituenten nur geringe Effekte auf die elektronische Struktur der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine zu zeigen scheinen.

3.3. (Hetero)Arylsubstituierte *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 7

Durch Verwendung der in Kapitel 3.2.2 hergestellten dibromierten BBTTs **6** sollten (hetero)arylsubstituierte Derivate hergestellt werden, um so den Einfluss durch elektronisch unterschiedliche Substituenten auf das System untersuchen zu können. Die dabei zu erhaltenen Produkte **7** sollten darüber hinaus auf ihre Festkörperstruktur mittels Kristallstrukturanalysen untersucht werden. Idealerweise sollte die Planarisierung der Moleküle nachgewiesen werden, wie sie bereits im Falle von **6d** beobachtet wurde. Um die Kristallisation zu erleichtern wurde dabei als Substrat das gut kristallisierende Derivat **6d** ins Auge gefasst. Da es als Ausgangsmaterial in größeren Mengen verfügbar sein musste, war es vorteilhaft, dass Verbindung **6d** mit der besten Ausbeute innerhalb der Substanzreihe **6** zugänglich war. Aus diesen Gründen erfolgte die Synthese der (hetero)arylsubstituierten BBTTs **7** ausgehend von **6d**.

3.3.1. Synthesestrategie

Zur Knüpfung von *C-C*-Bindungen stehen verschiedene Synthesemethoden basierend auf Palladium-katalysierten Reaktionen zur Verfügung. Da das vorliegende Substrat als Arylhalogenid zum Einsatz in diesen Methodologien grundsätzlich geeignet ist, wurde als einfache Methode zur Kreuzkupplung mit Arylsystemen die *Suzuki*-Kupplung ausgewählt.⁹¹ Der Vorteil der *Suzuki*-Kupplung gegenüber der *Stille-⁹²* oder *Negishi*-Kupplung⁹³ besteht sowohl in der guten kommerziellen Verfügbarkeit der benötigten Organoboronsäuren, die als Transmetallierungsagens eingesetzt werden, als auch in deren Ungiftigkeit und ökologischen Unbedenklichkeit. Insbesondere den für die *Stille*-Kupplung benötigten, in der Regel sehr giftigen Organostannanen sind Organoboronsäuren überlegen. Idealerweise sollten durch den Einsatz der *Suzuki*-Kupplung in einem Schritt die Bindungsknüpfungen vorgenommen werden, wodurch gegenüber einem mehrstufigen Prozess die Anzahl an Nebenprodukten und eventuell abzutrennenden Verunreinigungen niedrig gehalten werden sollte (Schema 3.42).



Schema 3.42: Schematische Darstellung der Synthese (hetero)arylsubstituierter BBTTs 7 durch Suzuki-Kupplung.

Ein bekanntes Verhalten, das allen Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen gemein ist, besteht darin, dass mit steigender Elektronendichte im Arylhalogenid die Reaktion mit schlechteren Ausbeuten oder mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Dies liegt maßgeblich an der gehemmten oxidativen Addition des Palladium-Katalysators in die *C-X*-Bindung des Arylhalogenids mit dessen steigender Elektronendichte. Ungehemmter verlaufen diese Reaktionen, wenn die Elektronik der Substrate umgekehrt wird, indem elektronenarme Halide mit elektronenreichen Transmetallierungsagenzien umgesetzt werden. Eine solche etablierte Methode besteht in der MBSK-Sequenz (*Masuda*-Borylierungs-*Suzuki*-Kupplungs-Sequenz),⁹⁴ in der das Arylhalogenid Palladium-katalysiert zum Organoboronat transformiert wird, welches in einer anschließenden *Suzuki*-Kupplung final zum Produkt reagiert (Schema 3.46).



Schema 3.43: Schematische Darstellung der Synthese (hetero)arylsubstituierter BBTTs 7 durch die MBSK-Sequenz. Da diese Reaktionssequenz als ersten Schritt eine Palladium-katalysierte Reaktion beinhaltet, stellt sich mitunter auch hier das Problem der großen Elektronendichte im Arylhalogenid.

Lediglich die anschließende Reaktion mit elektronisch variierenden Arylhalogeniden ist durch das zuvor erzeugte elektronenreiche Organoboronat vereinfacht. Die dritte Möglichkeit, die *Suzuki*-Kupplung durchzuführen, ohne die Verbindung **6d** initial einer oxidativen Addition durch einen Palladium-Katalysator zu unterziehen besteht in der BLEBS-Sequenz (en.: bromine-lithium-exchange-borylation-*Suzuki*-coupling, dt.: Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-*Suzuki*-Kupplung).^{35c} Hierbei wird das Arylhalogenid **6d** im ersten Schritt mittels einer Brom-Lithium-Austauschreaktion zu einem starken *C*-Nucleophil transformiert, welches mit einem Trialkylborat zum entsprechenden Lithium-Organotrialkylborat **114** umgesetzt wird. Dieses kann schließlich als Transmetallierungsagens in der *Suzuki*-Kupplung eingesetzt werden (Schema 3.44).



Schema 3.44: Schematische Darstellung der Synthese (hetero)arylsubstituierter BBTTs 7 durch die BLEBS-Sequenz. Der Vorteil dieser Sequenz gegenüber der MBSK besteht im Brom-Lithium-Austausch als ersten Reaktionsschritt, der zugleich unabhängig von der Elektronendichte des Arylsystems abläuft, wie auch in der Regel sehr schnell abgeschlossen ist und keine Nebenprodukte erzeugt.

3.3.2. Synthese (hetero)arylsubstituierter *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine **7**

In einem ersten Versuch wurde die direkte *Suzuki*-Kupplung des Substrates mit 4-Methoxyphenylboronsäure (**115b**) durchgeführt. Die Wahl der Boronsäure erfolgte aufgrund der vermuteten guten Detektierbarkeit des Produkts **7b** durch DC-Studien und NMR-Spektroskopie. In der Synthese konnte jedoch keine zufriedenstellende Ausbeute sowie eine Vielzahl an Nebenprodukten erhalten werden (Schema 3.45).



Schema 3.45: Synthese des anisylsubstituierten BBTTs 7b durch eine Suzuki-Kupplung.

Um die Ausbeute und Reinheit zu verbessern wurden die Reaktionsparameter daher einer kurzen Optimierungsstudie unterzogen. Die Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 3.11 aufgeführt. Eine zufriedenstellende Ausbeute im Einklang mit einer ausreichenden Reinheit des Produktes wurde jedoch in keinem der beschriebenen Fälle erhalten. In Eintrag 3 und 4 der Tabelle 3.11 wurde das Katalysatorsystem sowie das Lösungsmittel und die Base aus Tabelle 3.3, Eintrag 9 übernommen. Bei beiden Einträgen wurde das tetrabromierte Sulfid 5 zum Zwischenprodukt 6d cyclisiert und ohne Aufarbeitung weiter zum dianisylsubstituierten BBTT 7b umgesetzt. Hierbei wurde versucht, die Reaktionsbedingungen auf eine mögliche Multikomponentensynthese abzustimmen, jedoch führte dies nicht zu verbesserter Ausbeute und Reinheit.

Br S N t-E 6d	Br 2.40 Äq 2.00 mol 6.40 Äq LM, 100	. 115b % [Pd ⁻] . Base . C, 16 h	S N S t-Bu 7b	
Eintrag	[Pd]	Base	LM	Ausbeute
1 ª	Pd(PPh ₃) ₄	Cs ₂ CO ₃	1,4-Dioxan	40 %
2 ^a	Pd(PPh ₃) ₄	NaOt-Bu	1,4-Dioxan	-
3ª	Pd(dba)2/BINAP	NaOt-Bu	Toluol	54 %
4 ^{a,b}	Pd(dba)2/BINAP	NaOt-Bu	Toluol/Wasser	46 %

Tabelle 3.11: Optimierungsstudie der Synthese des anisylsubstituierten BBTTs 7b durch eine Suzuki-Kupplung.

Wegen der Vielzahl an erhaltenen Nebenprodukten, die chromatographisch nicht abzutrennen waren, wurden in keinem der gezeigten Fälle reine Produkte erhalten. Die Reaktion wurde daher zurückgestellt und Alternativen wurden gesucht. Als Grund für die schlechte Ausbeute und die vielen Nebenprodukte wurde das vorliegende Arylhalogenid in Betracht gezogen. Da dieses eine hohe Elektronendichte besitzt, wurde die etablierte Methode der MBSK-Sequenz zur Umkehr der Elektronenverteilungen getestet (Schema 3.46).



Schema 3.46: Synthese des anisylsubstituierten BBTTs 7b durch die MBSK-Sequenz.

Im ersten Versuch unter Verwendung von Bedingungen, die von Indol-basierten Synthesen nach *Driessen* übernommen wurden, konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 39 % erhalten werden. Dies ist in etwa vergleichbar mit den Ausbeuten aus der direkten *Suzuki*-Kupplung und

a) Reaktion wurde Bachelorkandidat Marc Teunnissen unter meiner Anleitung durchgeführt; b) Reaktion erfolgte unter Zusatz von n-Bu₄NCl als Phasentransferkatalysator und NaOt-Bu/Wasser als OH⁻-Quelle.

gleichermaßen war die Reinigung ein substanzielles Problem. Nach etlichen Aufarbeitungsversuchen wurden in der Regel nur mehr wenige Milligramm des reinen Produktes erhalten. Dies schien nicht praktikabel. Alternativ wurde anschließend die BLEBS-Sequenz mit Reaktionsbedingungen getestet, die von äquivalenten Phenothiazin-basierten Synthesen übernommen wurden. Diese Reaktion verlief zwar mit einer nur mäßig besseren Ausbeute von 51 %, jedoch konnte in diesem Fall das Produkt schließlich rein erhalten werden.



Schema 3.47: Synthese des anisylsubstituierten BBTTs 7b durch die BLEBS-Sequenz.

Die Reaktionsbedingungen wurden von der Bachelorkandidatin *Kausar Mohammad* optimiert. Die zielführenden Ergebnisse dieser Optimierungsstudie sind in Tabelle 3.12 gezeigt.

Br		2.40 Ăc 2.40 Ă THF, - dann 2.40 Ăq THF, -	I. TMEDA q. <i>n</i> -BuLi 78 °C, t ₁ . B(OMe) ₃ 78 °C, t ₂		s s s s
t-Bu 6d		dann 3.00 Äq. Base 5.00 mol% Pd(PPh ₃)₄ 3.00 Äq. 116b LM, 100 °C, 16 h		t-Bu 7b	
Eintrag	tı	t ₂	Base	LM	Ausbeute
1	2 h	15 min	Cs ₂ CO ₃	THF	51 %
2	15 min	15 min	Cs ₂ CO ₃	THF	47 %
3ª	15 min	5 min	Cs ₂ CO ₃	THF	60 %
4 ^{a,b}	15 min	5 min	K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O	68 %

Tabelle 3.12: Optimierungsstudie der Synthese des anisylsubstituierten BBTTs 7b durch die BLEBS-Sequenz.

a) Reaktion wurde durchgeführt von Bachelorstudentin Kausar Mohammad; b) Zugabe von n-Bu₄NCI als Phasentransferkatalysator, K₂CO₃ anstelle von Cs₂CO₃ aufgrund wässriger Bedingungen. Mit den so erhaltenen Reaktionsbedingungen zur Synthese von phenylsubstituierten *anti,anti-*Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen wurden nun verschiedene Derivate hergestellt. Dabei wurden sowohl die Phenylsubstituenten zwischen stark elektronenziehend und stark elektronenschiebend variiert, als auch ein redoxaktives Phenothiazin-Fragment eingeführt. Die hergestellten Verbindungen mit den verwendeten Arylbromiden sowie den erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 3.13 aufgeführt.



Tabelle 3.13: S	vnthesen und	Ausbeuten der	(hetero)ar	vlsubstituierten	anti.anti-BBTTs 7.
	,		1	,	

Br	S N S H t-Bu 6d	2.40 Äq. TMEDA 2.40 Äq. <i>n</i> -BuLi THF, -78 °C, 15 min 2.40 Äq. B(OMe) ₃ THF, -78 °C, 5 min dann 3.00 Äq. K ₂ CO ₃ 5.00 mol% Pd(PPh ₃) ₄ 3.00 Äq. Arylhalogenid 116 THF/H ₂ O, 100 °C, 16 h	R	r r r r r r r r r r
6ª	116f	Br	7f	99 %
7	116g	Br CF ₃	7g	91 %
8 ^b	116h	CO ₂ Me	7h	21 %
9 a,b	116i	Br	7i	79 %
10 ª	116j	Br NO ₂	7j	70 %
11	116k	S N N	7k	54 %

a) Die Synthese wurde von Bachelorstudentin Kausar Mohammad durchgeführt; b) Die Synthese wurde unter Verwendung von Cs₂CO₃ als Base durchgeführt und auf den Zusatz von Wasser und (n-Bu₄)NCl verzichtet.

Insgesamt wurden dabei überwiegend gute bis exzellente Ausbeuten erhalten. Vor allem bei Substituenten mit erhöhtem Elektronenreichtum wurden niedrigere Ausbeuten verzeichnet (**7a** und **7k**). Außerdem waren durch die teilweise sehr schlechte Löslichkeit einiger Derivate mit stark elektronenarmen Substituenten (**7h-j**) Verluste bei der Reinigung unvermeidbar, wodurch auch hier die Ausbeute sank (siehe Tabelle 3.13).

3.3.3. Strukturaufklärung

Die in Kapitel 3.3.2 präsentierten (hetero)arylsubstituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine 7 wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie, Infrarot-Spektroskopie und Elementaranalysen eindeutig charakterisiert und ihre Strukturen aufgeklärt. Des Weiteren wurden von den Derivaten **7b**, **7g** und **7h** kristalline Proben erhalten, von denen jedoch nur von **7b** eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

Die Strukturaufklärung der (hetero)arylsubstituierten BBTTs wird an dieser Stelle beispielhaft anhand der *p*-anisylsubstituierten Verbindung **7b** veranschaulicht (Abbildung 3.23). Die zwei zu erwartenden Signale des Hochfeldbereichs sind als Singuletts bei δ 1.41 und δ 3.80 zu erkennen. Diese werden von den Protonen der *tert*-Butylgruppe 1 bei δ 1.41 sowie der zwei Methoxygruppen 9 bei δ 3.80 erzeugt. Im Tieffeldbereich des Spektrums befinden sich die aromatischen Signale der Verbindung. Das BBTT **7b** besitzt durch seine Spiegelsymmetrie einen reduzierten Signalsatz. So sind hier nur sieben Signale zu erwarten, davon fünf mit einem Integral von 2 (2, 3, 4, 5 und 6) und zwei mit einem Integral von 4 (7 und 8). Leicht zu erkennen ist ein Multiplett bei δ 6.94–6.99 mit einem Integral von 4, hervorgerufen von den Protonen 7. Aufgrund der Hochfeldverschiebung durch die benachbarte Methoxygruppe erscheint dieses bei niedrigeren Verschiebungen als ihr Pendant 8. Darauf folgt als Dublett bei δ 7.35 das Signal der Protonen 3 sowie bei δ 3.80 ein Multiplett mit Integral von 4, das von den Protonen 8 erzeugt wird. Die Signale der Protonen 2, 5, und 6 überlagern sich und bilden ein Multiplett im Bereich von δ 7.59 – 7.68. Das letzte Signal wird vom Proton an Position 4 erzeugt und ist als Dublett bei δ 7.82 erkennbar.



Abbildung 3.23: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **7b** sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d₈, 600 MHz, 298 K). X-Achse wurde angepasst um alle Signale entzerrt darstellen zu können. Es wurden jedoch keine Signale entfernt.

Ähnlich wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, stellt sich die Signalzuordnung im ¹³C-NMR-Spektrum etwas komplexer dar. Unterschieden werden kann zwischen den im DEPT-135-NMR-Spektrum sichtbaren primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffkernen und den nicht sichtbaren quartären Kohlenstoffkernen. Von den zu erwartenden zehn Signalen der quartären Kohlenstoffkerne sind vier eindeutig ihren Lokanten zuzuordnen (siehe Abbildung 3.24). Als einziger quartärer aliphatischer Kern erzeugt 2 das Signal bei δ 35.8, während die beiden stark tieffeldverschobenen Signale bei δ 153.8 und bei δ 160.5 jeweils den Lokanten 6 und 18 zugeordnet werden können. Diese Zuordnung erfolgt aufgrund der höheren chemischen Verschiebung von Lokant 18, die vom daran gebundenen Sauerstoffatom verursacht wird. Der entschirmende Effekt vom an Kohlenstoffatom 6 gebundenen Stickstoff ist geringer, das Signal ist daher weniger stark tieffeldverschoben. Aufgrund der Spiegelsymmetrie des Moleküls besitzt das Signal von Lokant 18 außerdem eine doppelte Signalintensität. Aufgrund der geringen chemischen Verschiebung im Vergleich zu den anderen aromatischen Signalen, kann zudem Lokant 8 dem Signal bei δ 99.7 zugeordnet werden. Diese geringe Verschiebung wird vermutlich durch die benachbarten elektronenreichen Schwefelatome verursacht.



Abbildung 3.24: ¹³C-NMR-Spektrum (unten, schwarz) und DEPT-135-NMR-Spektrum (oben, grau) von Verbindung 7b sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d₈, 151 MHz, 298 K).

Die Struktur des *p*-anisylsubstituierten BBTTs **7b** konnte außerdem durch eine Einkristallstrukturanalyse, angefertigt von Dr. *Guido J. Reiss* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Walter Frank* bestätigt werden (Abbildung 3.25). Die bei Verbindung **6d** beobachtete Planarisierung des BBTT Grundgerüsts wurde auch für dieses Derivat festgestellt, allerdings nicht im gleichen Maße. Mit einem Winkel der beiden aufgespannten Ebenen zueinander von $\theta = 169.4^{\circ}$ ist der Grad der Planarisierung jedoch wesentlich höher als beim 10*H*-Phenothiazin mit $\theta = 153.3^{\circ}$ oder ausgewählten Dithienothiazinen ($\theta = ~133^{\circ}$). Darüber hinaus befinden sich zwei verschiedene Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei in Abbildung 3.25 die gleichmäßigere von beiden gezeigt ist. In der Kristallpackung liegen die *p*-Anisylsubstituenten mit einem

Kapitel **3** Allgemeiner Teil

Torsionswinkel von $\theta = 27.9^{\circ}$ vor. Vermutlich stellt dies den Grund für die eingeschränkte Planarisierung dar. Die Moleküle lagern sich in einer fischgrätenartigen Packung mit Abständen von 2.9–3.7 Å T-förmig aneinander an, wobei die *N*-Arylsubstituenten mit einem rechten Winkel von 88.4° zur BBTT-Ebene jeweils zueinander parallel gestapelt vorliegen. Dabei bilden die *o/m*-Protonen der *N*-Arylsubstituenten T-Stacking mit den benachbarten BBTT-Einheiten, mit einem Zentroiden-Abstand von 3.3 Å, aus.



Abbildung 3.25: Kristallstruktur des anisylsubstituierten BBTTs **7b**, mit teilweiser Planarisierung des Grundkörpers sowie die Kristallpackung der Verbindung.

Aufgrund des nur um 10.4° zur völligen Planarität abweichenden Faltungswinkels von 169.6° kann auch für den zentralen 1,4-Thiazinring von **7b** eine Antiaromatizität angenommen werden. Um diese These theoretisch zu untermauern wurden auch hier NICS-Berechnungen angestellt. Diese kernunabhängigen chemischen Verschiebungen jeweils im Zentrum des betreffenden Ringfragmentes sowie je 1 Å darüber und darunter, sind in Tabelle 3.14 aufgeführt. Auch hier werden für die Geisteratome des 1,4-Thiazinrings positive Werte und damit Tieffeldverschiebungen erhalten, während für alle anderen Geisteratome unterschiedlich starke

Hochfeldverschiebungen berechnet werden. Dies spricht erneut für einen paratropen Ringstrom des 1,4-Thiazinrings und damit für ein antiaromatisches System.

Tabelle 3.14: Berechnete kernunabhängige chemische Verschiebungen NICS(-1/0/+1) der jeweiligen Ringfragmente von BBTT **7b** (berechnet mit Gaussian09 unter Verwendung des B3LYP-Funktionals mit dem 6-311++G(d,p)-Basissatzes und der GIAO-Methode).



Ring Nr.	NICS _{iso} (-1)ª / ppm	NICS _{iso} (0) / ppm	NICS _{iso} (+1) ^b / ppm	Ringstrom	Aromatizität
1	7.45	7.45	6.11	paratrop	antiaromatisch
2	-6.81	-8.82	-6.27	diatrop	aromatisch
3	-6.55	-8.47	-6.15	diatrop	aromatisch
4	-9.02	-7.36	-8.89	diatrop	aromatisch
5	-9.31	-7.71	-9.27	diatrop	aromatisch
6	-9.31	-7.03	-9.05	diatrop	aromatisch
7	-9.05	-7.03	-8.79	diatrop	aromatisch
8	-10.05	-8.24	-10.09	diatrop	aromatisch

a) NICS_{iso}(-1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms außerhalb des Faltungswinkels; b) NICS_{iso}(+1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms im Inneren des Faltungswinkels.

Auch hier wurden zum Vergleich die Werte für das analoge dimere Benzo[*b*]thiophen-Vergleichssystem herangezogen. Dazu wurden die Kristallstrukturkoordinaten von **7b** so verändert, dass der Thiazinring nicht mehr vorhanden waren. Alle anderen Atome inkl. der Geisteratome verblieben jedoch auf ihren ursprünglichen Koordinaten. Die so durchgeführt Berechnung der NICS-Werte zeigt, ebenso wie bereits für **7b** diskutiert, eine Tieffeldverschiebung des Geisteratoms an, die offenbar durch den diatropen Ringstrom der Benzo[b]thiophene erzeugt wird, der durch sein äußeres Magnetfeld einen entschirmenden Effekt ausübt (Tabelle 3.15).

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Im Vergleich mit **7b** ist diese Verschiebung jedoch deutlich schwächer. Daher kann vermutet werden, dass die stärkere Tieffeldverschiebung für **7b** tatsächlich durch das innere Magnetfeld eines paratropen Ringstroms im 1,4-Thiazinring hervorgerufen wird und daher eine antiaromatische Struktur des Ringfragments anzeigt. Werden auch die restlichen Ringfragmente zum Vergleich herangezogen, zeigt sich, dass alle am kondensierten BBTT-System beteiligten Ringfragmente durch den 1,4-Thiazinring eine Abnahme des aromatischen Charakters erfahren. Dies lässt sich anhand der NICS-Werte für die jeweiligen Geisteratome zeigen, die jeweils stärkere Hochfeldverschiebungen im Vergleichssystem andeuten bzw. stärkere Tieffeldverschiebungen und damit weniger stark diatrope Ringströme in **7b**.

Tabelle 3.15: Vergleich der NICS-Werte für BBTT **7b** mit den Werten des dimeren Benzo[b]thiophen-Vergleichssystems.

`o-{	6 4 5 5 S N S 8 t-Bu 7b	7 – 0 0 – 6 – 4 Be -Ve	3 dimeres nzo[b]thiophen rgleichssystem
Ring Nr.	7bª NICSiso (-1/0/+1) / ppm	Vergleichssystemª NICSiso (-1/0/+1) / ppm	Differenz Vergleichssystem → 7b
1	7.45/7.45/6.11	1.76/5.17/5.50	5.69/2.28/0.61
2	-6.81/-8.82/-6.27	-8.49/-11.22/-8.50	1.68/2.40/2.23
3	-6.55/-8.47/-6.15	-8.48/-11.16/-8.60	1.93/2.69/2.45
4	-9.02/-7.36/-8.89	-9.67/-7.88/-9.70	0.65/0.52/0.81
5	-9.31/-7.71/-9.27	-9.37/-7.39/-9.41	0.06/-0.32/0.14
6	-9.31/-7.03/-9.05	-8.28/-7.02/-9.03	-1.03/-0.01/-0.02
7	-9.05/-7.03/-8.79	-8.63/-7.03/-9.08	-0.42/-/0.29
8	-10.05/-8.24/-10.09	-	-

a) NICS_{iso}(-1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms im Inneren des Faltungswinkels, NICS_{iso}(+1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms außerhalb des Faltungswinkels.

Analog zu **6d** wurde auch hier zur weiteren Beurteilung des Aromatizitätscharakters die Auftragung der NICS_{in-plane}- und NICS_{out-of-plane}-Beiträge zum NICS_{iso}-Wert gegen den Ringebenenabstand vorgenommen und ihre Kurvenverläufe charakterisiert. Auch hier zeigt sich dabei der für Antiaromaten charakteristische Verlauf der NICS_{iso}-Kurve, die durch den stark positiven Verlauf der NICS_{out-of-plane}-Kurve ins Positive verschoben wird (Abbildung 3.26). Auch diese Betrachtung spricht also für den antiaromatischen Charakter des 1,4-Thiazinrings von **7b**.



Abbildung 3.26: NICS-Werte (NICS_{iso}, NICS_{in-plane} und NICS_{out-of-plane}) von 7b in Abhängigkeit zum Abstand des Geisteratoms zur Ringebene des 1,4-Thiazinrings.

3.3.4. Elektrochemische Eigenschaften

Da bei der Verbindungsklasse **6**, wie bei allen weiteren bisher literaturbekannten Derivaten der 1,4-Thiazine, eine Redoxaktivität erwartungsgemäß beobachtet wurde, sollte durch Einbringen von Substituenten eine fein abstimmbare Verschiebung der Oxidationspotentiale möglich gemacht werden. Die Gesamtheit der gemessenen Werte und der daraus berechneten Daten ist in Tabelle 3.16 aufgeführt. Die aufgezeichneten Cyclovoltammogramme der Verbindungen **7b** bis **7j** sind in Abbildung 3.27 präsentiert. Sie zeigen jeweils reversible Ein-Elektronen-Übergänge im Bereich von –150 bis 30 mV bzw. 600 bis 730 mV (vs. Fc/Fc⁺: [$E_0 = 0$ V]).



Abbildung 3.27: Normierte Cyclovoltammogramme der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7 (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; v = 100 mVs⁻¹; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen: E_0 (Fc*/Fc*+) = -552 mV [vs. Ferrocen: E_0 (Fc/Fc+) = 0 mV]).

Die Ausnahme zu diesem Verhalten bilden die beiden donorsubstituierten Verbindungen **7a** und **7k**, die keine zwei reversiblen Ein-Elektronen-Übergänge zeigen, sondern nach der Erstoxidation jeweils Mehr-Elektronen-Übergänge im Bereich von 200 bis 300 mV besitzen, die vermutlich aufgrund ihrer redox-aktiven Substituenten entstehen (Abbildung 3.28).



Abbildung 3.28: Normierte Cyclovoltammogramme der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7 (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; v = 100 mVs⁻¹; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen: E₀ (Fc*/Fc*+) = -552 mV [vs. Ferrocen: E₀ (Fc/Fc+) = 0 mV]).

So treten im Falle von Verbindung **7a** nach erfolgter Erstoxidation bei $E_0^{0/+1} = -147$ mV zwei weitere Oxidationsvorgänge bei $E_0 = 288$ und 955 mV auf, wovon der Erste als Mehr-Elektronen-Übergang charakterisiert werden kann. Dieses Verhalten kann mit dem seinerseits redoxaktiven Dimethylaminosubstituenten in Zusammenhang gebracht werden. Nach erfolgter Erstoxidation liegt analog zu den Pheno-, Dithieno- und Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen ein Radikalkation am Ringstickstoff vor. Mit diesem können die beiden Aminosubstituenten nicht mesomer wechselwirken. Bei der anschließenden Oxidation wird dann in Folge eines Zwei-Elektronen-Überganges ein delokalisiertes Radikal-Trikation gebildet (Schema 3.48, rechts). Kapitel 3 Allgemeiner Teil



Schema 3.48: Vermuteter Redox-Mechanismus der simultan ablaufenden Zweit- und Drittoxidation des dimethylaminophenylsubstituierten BBTTs **7a**.

Dies könnte gegenüber dem Dikation aus dem Grund begünstigt sein, da sich mit dem Radikal-Trikation eine Cyanin-typische Delokalisierung mit capto-dativen Radikalionen nach *Viehe* bilden kann.⁹⁵ Solche Radikale sind durch die sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Substitution besonders stabilisiert. Das aus dem Guanidin bekannte Konzept der Y-Aromatizität kann in diesem Fall vermutlich nicht zur Erklärung angewandt werden, da hier die Ladung auf dem zentralen Thiazinring liegt und so kein durch drei π -Systeme substituiertes sp²-hbridisiertes Kohlenstoffatom formuliert werden kann.⁹⁶ Analog kann der Mechanismus der Oxidationen der phenothiazinylsubstituierten Verbindung **7k** formuliert werden. Nach der Erstoxidation bei $E_0^{0/+1} = -71$ mV erfolgt ein Mehr-Elektronen-Übergang bei $E_0 = 218$ mV. Es kann ein Trikation formuliert werden, welches mindestens einen Radikalcharakter besitzt. Dabei kann sowohl für das Aminoderivat **7a** als auch für die Phenothiazinverbindung **7k** angenommen werden, dass es sich um ein Radikal-Trikation handelt, da die Bildung eines Triradikal-Trikations mit einem Quartett-Zustand der drei ungepaarten Elektronenspins einhergehen und einen Systemwechsel weg vom Dublett-Zustand des Radikalkations bedeuten würde.

Die nicht-redoxaktiv substituierten Verbindungen **7b-j** dagegen werden ausschließlich in der Lage der Oxidationspotentiale beeinflusst, jedoch nicht in der Natur der Oxidationsreaktionen. So durchlaufen sie die zwei charakteristischen reversiblen Ein-Elektronen-Übergänge, wie in Abbildung 3.29 am Beispiel von Verbindung **7b** gezeigt.



Abbildung 3.29: Beispielhafte Zuordnung der jeweiligen Redox-Reaktionen zu den einzelnen Signalen des Cyclovoltammogramms von Verbindung **7b**.

Erwartungsgemäß lassen sich dabei elektronenschiebend substituierte Beispiele leichter oxidieren als elektronenziehend substituierte Derivate. Dabei wird gegenüber der unsubstituierten Verbindung **23d** $(E_0^{0/+1} = -36 \text{ mV} [vs. Fc/Fc^+: E_0^{0/+1} = 0 \text{ V}])^{33}$ das Erstoxidationspotential bei Donor-Substitution in Derivat **7a** um ~110 mV kathodisch verschoben, wohingegen es beim akzeptorsubstituierten Pendant **7j** um ~80 mV anodisch verschoben vorliegt. Bei elektronisch neutraler Substitution durch eine Phenylgruppe (**7d**) erreicht die Erstoxidation mit $E_0^{0/+1} = -$ 47 mV das etwa gleiche Potential der unsubstituierten Verbindung **23d**. Dies zeigt, dass die bloße Erweiterung des π -Systems durch einen Arylsubstituenten nicht zur Verschiebung der Potentiale führt, sondern ausschließlich der daran gebundene Substituent selbst den Einfluss ausübt.

Die Zweitoxidationen laufen dagegen in allen Fällen bei niedrigeren oder gleichen Potentialen ab als beim unsubstituierten BBTT **23d** ($E_0^{+1/+2} = 734 \text{ mV} [vs. Fc/Fc^+]$). Ist dieser Effekt im Falle des akzeptorsubstituierten Beispiel **7j** noch unmerklich, verlaufen die Zweitoxidationen des donorsubstituierten BBTTs **7b** bereits um 140 mV anodisch verschoben. Dies schlägt sich auch auf die um bis zu zwei Größenordnungen kleinere Semichinonbildungskonstante *K*_{SEM} nieder. Damit wird die Neigung widergespiegelt, verglichen mit dem unsubstituierten BBTTs **23d**, gegenüber Disproportionierungsreaktionen zu Dikation und Neutralverbindung weniger stabile Radikalkationen zu bilden.

Tabelle 3.16: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 7 (Potentiale gegen Fc/Fc⁺ [E₀ = 0 mV]; Semichinon-
bildungskonstante K_{SEM} (K_{SEM} = 10^{\frac{(E_0^{0/+1} \cdot E_0^{+1/+2})}{0.059 V}}; E_{HOMO} = -(E_0^{0/+1} + 4.80 eV)).

		7a: R = 7b: R = 7c: R = 7d: R = 7e: R =	NMe ₂ OMe t-Bu H F	N 7f: F 7g: F 7h: F 7h: R 7j: R	$R = CI$ $R = CF_3$ $R = CO_2Me$ $= CN$ $= NO_2$		
Eintrag	Nr.	<i>E</i> ₀ ^{0/+1} / mV ^a	<i>Е</i> ₀ ^{0/+1} / mV ^b	<i>E</i> 0 ^{+1/+2} / mV ^a	<i>Е</i> о ^{+1/+2} / mV ^b	Кѕем	<i>Е</i> номо / eV
1	7a	-148	-147	292	288	$4.76 \cdot 10^{8}$	-4.653
2	7b	-79	-83	599	592	$3.86 \cdot 10^{10}$	-4.717
3	7c	-50	-56	644	636	$4.91 \cdot 10^{10}$	-4.744
4	7d	-47	-54	665	652	$6.07 \cdot 10^{10}$	-4.746
5	7e	-39	-46	670	661	6.12 · 10 ¹⁰	-4.754
6	7f	-21	-24	660	655	4.08 · 10 ¹⁰	-4.776
7	7g	3	-2	712	704	6.09 · 10 ¹⁰	-4.798
8	7h	-4	-11	709	693	$5.90 \cdot 10^{10}$	-4.789
9	7i	19	15	722	715	$5.56 \cdot 10^{10}$	-4.815
10	7j	37	32	738	731	$5.44 \cdot 10^{10}$	-4.832
11	7k	-68	-71	238	218	7.90 · 10 ⁶	-4.729

a) v = 100 mV/s; b) Extrapolierung der Messwerte bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s auf v = 0 mV/s.

Betrachtet man die Lage der Oxidationspotentiale zueinander, fällt ein Zusammenhang der Werte mit den Substituentenparametern σ_p auf. Die Auftragung der Oxidationspotentiale gegen diese Parameter führt zu einer Ausgleichsgerade über den gesamten Bereich der Substituenteneffekte mit einem sehr guten Bestimmtheitsgrad von R² = 0.98 (Abbildung 3.30). Mit $E_0^{0/+1} = 105 \text{ mV} \cdot \sigma_p - 52.5 \text{ mV}$ ist dieser Substituenteneffekt auf die Erstoxidationspotentiale rund ¹/₄ schwächer als der in Kapitel 3.2.5 bestimmte Wert für die *N*-Arylsubstituenten. Vor allem, weil die Zahl der Substituenten pro System gegenüber den entsprechenden *N*-Arylsubstituenten doppelt so hoch ist, kann daher von einem schwachen Effekt gesprochen werden.



Abbildung 3.30: Korrelation der ersten Oxidationspotentiale von 7 mit den Hammett-Parametern σ_{p} .

3.3.5. Photophysikalische Eigenschaften

Alle hergestellten (hetero)arylsubstituierten *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine sind orange bis rote Feststoffe, die, mit Ausnahme des nitrosubstituierten Derivats **7**j, sowohl in Lösung als auch im Feststoff intensiv fluoreszieren. Da es sich um grundlegend neue Chromophore handelt, wurde eine umfassende Charakterisierung ihres photophysikalischen Verhaltens und der Einflussnahme der Substituenten auf das System vorgenommen. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgte mittels Relativmethode unter Verwendung von Literaturstandards (Coumarin 6 bzw. Coumarin 343 in Ethanol).⁹⁷ Die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **7** sind in Abbildung 3.31 dargestellt.



Abbildung 3.31: Normierte Absorptions- (volle Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7 (aufgenommen in CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Emissionsmessungen: $c(7) = 10^{-7}$ M, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs.}$).

Die einzelnen Spektren zeigen das grundlegend gleiche Absorptions- und Emissionsverhalten innerhalb der Substanzklasse. Alle besitzen intensive Absorptionsmaxima im Bereich von 250– 300 nm, die durch die jeweiligen π - π *-Übergänge verursacht werden. Da diese nicht symmetrieverboten sind, besitzen sie entsprechend große Absorptionskoeffizienten von 45000-72000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Im Gegensatz dazu weisen die längstwelligen (/niedrigstenergetischen) Banden aus den symmetrieverbotenen n- π *-Übergängen bei 440–500 nm vergleichsweise schwache Absorptionsbanden im Bereich von 11000–20000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ auf. Die mit 11000– 13000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ schwächsten Absorptionsbanden diesen Bereiches besitzen die elektronisch neutral substituierten Verbindungen **7d**, **7e** und **7f**. Durch Substitution mit stärker auf das System einwirkenden Substituenten wie Donoren oder Akzeptoren steigen diese deutlich an. Die stärksten längstwelligen Absorptionsbanden besitzen dabei die akzeptorsubstituierten Substanzen **7i** und **7j** mit 17900 bzw. 20000 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Diese zeigen mit 467 bzw. 496 nm auch die stärkste bathochrome Verschiebung ihrer längstwelligen Absorptionsbanden. Alle präsentierten Verbindungen fluoreszieren außerdem ausgeprägt mit Fluoreszenzquantenausbeuten $\Phi_{\rm F}$ von 31–47 %. Dabei besitzen die akzeptorsubstituierten Beispiele **7e-i** die größten Quantenausbeuten von mehr als 40 %. Einzig die phenothiazinylsubstituierte Verbindung **7k** fluoresziert mit einer Quantenausbeute von 47 % noch stärker. Nur Verbindung **7j** fluoresziert in Lösung nicht, dies kann auf den Nitrosubstituenten zurückgeführt werden. Als sehr polarer Substituent ist die Nitro-Gruppe in der Lage, zu erhöhter Spin-Bahn-Kopplung zu führen bzw. das Intersystem-Crossing zu erleichtern, welches schlussendlich zur Bevölkerung des Triplett-Zustands und strahlungsloser Relaxation führt. Die wichtigsten spektroskopisch bestimmten Messwerte sind in Tabelle 3.17 aufgeführt.

		R-CS-SS-SS-SS-SS-SS-SS-SS-SS-SS-SS-SS-SS-	R	
		7a: R = NMe ₂ 7b: R = OMe 7c: R = <i>t</i> -Bu 7d: R = H 7e: R = F	7f: $R = CI$ 7g: $R = CF_3$ 7h: $R = CO_2Me$ 7i: $R = CN$ 7j: $R = NO_2$	
Eintrag	Verbindung	$\lambda_{ ext{max,abs.}} / \operatorname{nm}^{ ext{a}}$ ($arepsilon / \operatorname{L} \cdot \operatorname{mol}^{-1} \cdot \operatorname{cm}^{-1}$)	$\lambda_{ ext{max,em.}}$ / nm ^b ($arPhi_{ ext{F}}^{ ext{c}}$)	Stokes-Verschiebung ^d $\Delta \mathbf{ ilde{ u}} / cm^{-1}$
1	7a	323 (70900) 440 (16500)	538 (38 %)	4100
2	7b	290 (71900) 441 (12200)	541 (35 %)	4200
3	7c	278 (71600) 446 (13400)	540 (31 %)	3900
4	7d	274 (52000) 443 (10800)	542 (38 %)	4100
5	7e	286 (56600) 443 (11200)	541 (43 %)	4100

Tabelle 3.17: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7.



a) Aufgenommen in CH₂Cl₂, c(7) = 10⁻⁵ M bei T = 293 K; b) aufgenommen in CH₂Cl₂, c(7) = 10⁻⁷ M bei T = 293 K; c) Quantenausbeuten wurden bestimmt mit Coumarin 6 (in EtOH, $\Phi_F = 78$ %, 7a-g) oder Coumarin 343 (in EtOH, $\Phi_F = 63$ %, 7h-i) als Standard⁹⁷; d) $\Delta \tilde{\mathbf{v}} = \frac{1}{\lambda_{max,abs.}} - \frac{1}{\lambda_{max,em.}}$.

Generell fällt auf, dass die längstwelligen Absorptionsbanden erst durch Akzeptorsubstitution eine bathochrome Verschiebung erfahren. So liegen die längstwelligen Maxima der Verbindungen **7g** und **7h** noch leicht verschoben bei 454 und 462 nm vor. Die Banden der übrigen Beispiele **7a** bis **7f** befinden sich dagegen alle im gleichen Bereich von 440 bis 448 nm und damit nicht zueinander verschoben. Analog hierzu werden auch die Emissionsmaxima erst bei den akzeptorsubstituierten Derivaten **7f** bis **7i** bathochrom verschoben. Während **7a** bis **7e** im schmalen Bereich von 538 bis 541 nm fluoreszieren, verschiebt sich das Emissionsmaximum von **7f** bis **7i** von 549 nm bis hin zu 583 nm. Diese zwei Beobachtungen lassen vermuten, dass das Verhalten des angeregten Zustandes maßgeblich von der Delokalisierung einer bei der Anregung entstehenden negativen Partialladung durch Akzeptorsubstitution abhängt. Nur unerheblich scheint dagegen das System von Donorfragmenten beeinflusst zu werden. Dies zeigt darüber hinaus die gute Korrelation der bestimmten Absorptions- und Emissionsmaxima von Substanzklasse 7 mit den *Hammett*-Substituentenparametern σ_{p}^{-1} (Abbildung 3.32, Verbindung 7k wurde aus der Auftragung ausgenommen).⁸⁴ Die Emissionsmaxima ($\lambda_{max,em.} = -1112 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_{p}^{-1}$ + 18394 cm⁻¹; R² = 0.91) liefern hierbei eine nochmals bessere Korrelationsgerade als die Absorptionsmaxima ($\lambda_{max,abs.} = -1371 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_{p}^{-1} + 22514 \text{ cm}^{-1}$; R² = 0.86). Da im Vergleich mit allen anderen *Hammett*-Parametern mit dem hier gewählten Parameter σ_{p}^{-1} die beste Korrelation erhalten wird, wird die zuvor aufgestellte These gestützt, dass die Beeinflussung der angeregten Zustands durch die Stabilisierung negativer Ladungen stattfindet. Das zeigt den Charge-Transfer-Charakter der Verbindungen, durch den eine starke Donor-Wirkung des BBTT-Systems im angeregten Zustand deutlich wird.



Abbildung 3.32: Korrelation der Energien der längstwelligen Absorptions- (orange) und Emissionsmaxima (rot) von Substanzklasse **7** mit den Hammett-Parametern σ_{P} .

Die ebenfalls augenscheinlich eindrucksvollen photophysikalischen Eigenschaften sind in Abbildung 3.33 noch einmal veranschaulicht.



Abbildung 3.33: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate 7a-7j in Lösung (c(7) = 10⁵ M; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

Wie bereits zuvor erwähnt, fluoreszieren die überwiegend orangen Substanzen nicht nur intensiv in Lösung, sondern auch sehr markant im Festkörper. Die Spektren der vier beispielhaft untersuchten Verbindungen **7b**, **7d**, **7i** und **7j** sind in Abbildung 3.34 gezeigt.



Abbildung 3.34: Normierte Festkörperabsorptions- (volle Linien) und -emissionsspektren (gestrichelte Linien) der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7 (Absorptionsmessungen: gemessen als Festkörperfilm auf Glassubstrat, T = 298 K; Emissionsmessungen: gemessen als Pulverstreuung an losem Pulver, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs}$).

Analog zu den Eigenschaften in Lösung zeigen die Substanzen untereinander auch im Festkörper den Trend, dass ausschließlich bei Akzeptorsubstitution eine Verschiebung der Absorptionsmaxima eintritt (vgl. Tabelle 3.18). So liegen die Banden der Verbindungen **7b** und **7d** bei 460 und 456 nm im identischen Bereich. Das Cyano-Derivat **7i** besitzt bereits eine deutlich bathochrom verschobene Bande bei 505 nm, während sie beim Nitro-Derivat **7j** bis auf 541 nm verschoben wird. Ähnlich verhalten sich die Emissionsbanden. Auch hier liegen die Substanzen **7b** und **7d** mit 596 und 587 nm nah beieinander, wohingegen die Emission von Cyano-Derivat **7i** auf 641 nm verschoben wird. Das Nitro-Derivat **7j** zeigt sowohl in Lösung auch im Festkörper keine detektierbare Fluoreszenz. Alle gemessenen Daten der photophysikalischen Festkörpereigenschaften sind im Folgenden noch einmal tabellarisch aufgeführt (Tabelle 3.18).

 Tabelle 3.18: Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften der Verbindungen 7b,d,i,j im Festkörper.

R		R
7b: R = OMe 7d: R = H	\wedge	7i: R = CN 7j: R = NO ₂

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max,abs.} / nm^{a}$	$\lambda_{max,em.}$ / nm^b	Stokes-Verschiebung ^d $\Delta \tilde{v} / cm^{-1}$
1	7b	460	596	5000
2	7d	456	587	4900
3	7i	505	641	4200
4	7j	541	-	-

a) Aufgenommen als Film auf einem Glassubstrat bei T = 298 K; b) aufgenommen als Pulverstreuung an losem Pulver bei T = 298 K; c) $\Delta \tilde{v} = \frac{1}{\lambda_{max,abs.}} - \frac{1}{\lambda_{max,em.}}$.

Der optische Eindruck der photophysikalischen Festkörpereigenschaften unter Tages- und UV-Licht ist in Abbildung 3.35 gezeigt.

Kapitel 3 Allgemeiner Teil



Abbildung 3.35: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate 7b,d,i im Festkörper; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 1/2 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

Die festgestellten Absorptions- und Emissionseigenschaften im Festkörper unterscheiden sich deutlich von jenen in Lösung (Abbildung 3.36). Sowohl die Absorption als auch die Emission ist von Lösung zum Festkörper deutlich bathochrom verschoben. Während der energetische Unterschied der Absorptionsbanden mit 900 cm⁻¹ / 0.112 eV noch gering ist, ist die Verschiebung des Emissionsmaximums mit 1700 cm⁻¹ / 0.211 eV fast doppelt so groß. Ebenso beträgt die *Stokes*-Verschiebung von **7b** in Lösung 4200 cm⁻¹ / 0.515 eV, demgegenüber im Festkörper mit 5000 cm⁻¹ / 0.620 eV. Bestimmt man anschließend die optischen Bandlücken aus dem 0,0-Übergang, so zeigt sich, dass diese im Festkörper mit 2.175 eV gegenüber der gelösten Substanz mit 2.439 eV um ca. 0.264 eV verringert vorliegt. HOMO und LUMO von **7b** sind im Festkörper also deutlich angenähert. Dies zeigt sich auch darin, dass die Festkörpereigenschaften von Anisylderivat **7b** fast vollständig den Lösungseigenschaften von Cyano-Verbindung **7i** entsprechen (vgl. Tabelle 3.17).



Abbildung 3.36: Vergleich der normierten Festkörperabsorptions- (volle Linie, dunkelviolett) und -emissionsspektren (gestrichelte Linie, dunkelviolett) mit den Lösungsabsorptions- (volle Linie, hellviolett) und -emissionsspektren (gestrichelte Linie, hellviolett) des anisylsubstituierten BBTTs **7b** (Festkörperabsorptionsmessungen: gemessen als Festkörperfilm auf Glassubstrat, T = 298 K; Festkörperemissionsmessungen: gemessen als Pulverstreuung an losem Pulver, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs.}$; Lösungsabsorptionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Lösungsemissionsmessungen: aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(7) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; A₂ K₂ = $\lambda_{max,abs}$.

3.3.6. Quantenchemische Betrachtungen

Zur weiteren Vertiefung des Einblicks in die elektronische Struktur der Substanzen 7 wurden (TD)DFT-Berechnungen durchgeführt. Unter Verwendung von Gaussian09⁸⁷ mit dem B3LYP-Funktional⁸⁸ und *Pople*'s 6-31G-Basissatz⁸⁹ wurden die Geometrieoptimierungen durchgeführt, während die Berechnungen der Lösungsgeometrien sowie der angeregten Zustände zusätzlich unter Verwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums (PCM)⁹⁰ durchgeführt wurden. Dazu wurde Dichlormethan als Kontinuum verwendet, um so die Bedingungen der photophysikalischen Messungen abzubilden. Im Rahmen der Geometrieoptimierungen wurde in keinem Fall eine Planarisierung des Gerüsts angedeutet. Alle Substanzen werden in der Thiazin-typischen Schmetterlingsstruktur mit Faltungswinkeln α von 145.6-150.4° vorhergesagt. Der aus der Kristallstruktur des anisylsubstituierten Derivats **7b** bestimmte deutlich aufgeweitete Faltungswinkel von 169° wird dementgegen in Lösung um 22° gestaucht. Die *N*-Arylsubstituenten wurden in *extra*-Konfiguration berechnet, wobei ihre Torsionswinkel θ_1 zum BBTT-System (siehe Tabelle 3.19) annähernd 90° betragen.

Tabelle 3.19: Zusammenfassung der berechneten charakteristischen Winkel der Lösungsgeometrien der (hetero)arylsubstituierten BBTTs **7** (berechnet durch GaussianO9 mit B3LYP/6-31G und PCM mit Dichlormethan als polarisierbares Kontinuum).



Eintrag	Verbindung	Faltungswinkel $lpha$	Torsionswinkel $ heta_1$	Torsionswinkel $ heta_2$
1	7a	145.6°	89.2°	32.9°
2	7b	147.0°	89.4°	34.5°
3	7c	146.9°	88.6°	34.5°
4	7d	147.0°	89.3°	35.4°
5	7e	147.9°	88.3°	35.7°
6	7f	148.8°	89.3°	35.4°
7	7g	147.5°	85.8°	34.6°
8	7h	147.6°	88.7°	34.3°
9	7i	147.9°	88.8°	34.1°
10 ^[a]	7j	150.4°	87.7°	32.1°
11	7k	146.6°	88.7°	32.7°

a) Geometrieoptimierung erfolgte abweichend mit dem B3LYP-Funktional und dem PBE1PBE-Basissatz unter Verwendung des PCMs und Dichlormethan als Lösungsmittel.

Die auf Basis der optimierten Grundzustandsgeometrien berechneten Anregungsenergien geben die gemessenen Werte sehr gut wieder. Stellvertretend für alle Beispiele sollen die Ergebnisse der quantenchemischen Abschätzungen der drei Beispiele **7a**, **7d** und **7i** näher diskutiert werden. Die berechneten Daten sind in Tabelle 3.20 den gemessenen Werten gegenübergestellt.

 Tabelle 3.20:
 Gemessene Absorptionsmaxima der Verbindungen 7a,d,i sowie durch (TD)DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G) bestimmte Absorptionsmaxima von 7a,d,i mit PCM und Dichlormethan als Lösungsmittel.



Ein- trag	Verbin- dung	λ _{max,abs.} / nm ^[a] (ε/ Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	λmax,ber. / nm	dominierende Beiträge	Oszillator- stärke <i>f</i>
1	7a	323 (70900) 440 (16500)	327 430	HOMO-1→LUMO+1 (86 %) HOMO→LUMO (91 %)	0.4319 0.9614
2	7d	274 (52000) 443 (10800)	285 426	HOMO-2→LUMO (83 %) HOMO→LUMO (97 %)	1.0005 0.5745
3	7i	299 (56300) 467 (17900)	306 467	HOMO-1→LUMO+1 (51 %) HOMO→LUMO (95 %)	1.2503 0.7737

a) Aufgenommen in CH_2CI_2 , $c(7) = 10^{-5}$ M bei T = 298 K.

Es zeigt sich, dass die berechneten längstwelligen Absorptionsmaxima mit den gemessenen Werten sehr gut in Kongruenz stehen. Die Feinstruktur der berechneten Banden belegt dabei, dass die energieärmsten Absorptionsbanden den HOMO-LUMO-Übergängen zuzuordnen sind. Die berechneten Energien der Übergänge spiegeln dabei das in Kapitel 3.3.5 beobachtete und beschriebene Verhalten zusätzlich wider, dass elektronisch als Donor oder neutral agierende Substituenten keine starke Beeinflussung des Absorptionsverhalten und damit der HOMO-LUMO-Übergänge bewirken. Durch Akzeptorsubstitution kann jedoch die Elektronendichte in ungleich stärkerem Maße aus dem System herausverteilt werden, wodurch es zu einer starken Verschiebung der berechneten HOMO-LUMO-Abstände um bis zu 0.229 eV (1843 cm⁻¹, 7a \rightarrow 7i) kommt. Bildlich veranschaulicht werden kann dies anhand der in Abbildung 3.37 gezeigten Grenzorbitale der drei Beispiele 7a, 7d und 7i sowie ihrer Energien.



Abbildung 3.37: Khon-Sham-FMOs der drei beispielhaften arylsubstituierten BBTTs **7a,d,i** (berechnet durch GaussianO9 mit B3LYP/6-31G und PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel).

Sehr gut sichtbar wird, dass die Konzentration der Koeffizientendichte im HOMO überwiegend auf dem Thiazin-Teil des BBTT-Gerüsts liegt. Im Arylsubstituenten liegt sie in geringem Maße nur in Verbindung **7a** vor. Anders präsentieren sich die Koeffizientendichteverteilungen im LUMO. In diesem liegen bei den Derivaten **7a** und **7d** die Dichteverteilungen nach wie vor nur wenig auf dem Substituenten und überwiegend auf dem BBTT-Gerüst. Die Akzeptorsubstitution der Verbindung **7i** bewirkt hingegen eine starke Verschiebung der Dichteverteilung in die äußeren Arylsubstituenten. So wirft der Vergleich der Dichteverteilungen von HOMO und LUMO bei den Beispielen **7a** und **7d** keinen großen Unterschied auf, wie es sich schließlich auch durch den kaum voneinander abweichenden berechneten HOMO-LUMO-Energieunterscheid von 3.483 bzw. 3.595 eV bemerkbar macht. Durch die starke Delokalisation der Dichteverteilung der Verbindung **7i** hingegen, erfährt das HOMO sowie das LUMO eine starke Absenkung und gleichzeitig eine energetische Annäherung. Dies führt zu einem deutlich geringeren HOMO-LUMO-Abstand von nur noch 3.191 eV, resultierend in der Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Dies bekräftigt die Einordnung des BBTT-Bausteins als starken Elektronendonor, dessen System durch äußere Donoren kaum zusätzlich beeinflusst wird.
3.3.7. Fazit

Es kann zusammengefasst werden, dass im Rahmen der Synthese arylsubstituierter Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine elf neue Substanzen mit breiter Varianz der elektronischen Eigenschaften etabliert wurden. Die dabei verwendeten und der Literatur entnommenen Synthesevorschriften konnten optimiert und so gute bis exzellente Ausbeuten erhalten werden.

Interessanterweise konnte das Phänomen der Planarisierung im Festkörper auch in dieser Substanzklasse beobachtet werden. Aufgrund der Arylsubstituenten und ihrer sterisch bedingten Torsion führt sie jedoch nicht zu vollständig planarisierten Systemen wie sie in Beispiel 6d beobachtet wurde. Durch quantenchemische Methoden konnte trotzdem der antiaromatische Charakter der Substanzklasse demonstriert werden. Die durch eine Variation der eingebrachten Substituenten ermöglichte Einflussnahme auf das elektronische System zeigte sich in der Verschiebung der Oxidationspotentiale von -150 mV bis 40 mV und einer guten Korrelation gegen die Hammett-Parameter σ_p . Die Wirkung der Substituenten auf das System findet im angeregten Zustand überwiegend durch Stabilisation der Ladungstrennung statt. Deutlich wird dies durch die geringe Einflussnahme von Donoren auf die Absorptions- und Emissionsbanden, die einer ungleich stärkeren Wirkung von Akzeptorsubstituenten gegenübersteht. So wurden einheitliche Absorptionsbanden der Donor- und neutral substituierten Beispiele 7a-7f um 440 nm beobachtet, wohingegen sich die Banden der akzeptorsubstituierten Beispiele 7g-7i sprunghaft bathochrom auf bis zu 500 nm verschoben präsentieren. Ähnlich werden die Emissionsbanden beeinflusst. Diese befinden sich bei Donor- und neutral substituierten Verbindungen 7a-7f um 540 nm, während die akzeptorsubstituierten Beispiele 7g-7i auf bis zu ca. 600 nm verschoben werden. Dies erzeugt den Eindruck eines starken Donorcharakters speziell im angeregten Zustand. Dieser Eindruck konnte durch (TD)DFT-Rechnungen weiter bestärkt werden, die bei akzeptorsubstituierten Beispielen eine starke Ladungstrennung im angeregten Zustand bis in die äußeren Substituenten offenbaren. Ebenso stark können hiermit die teilweise eindrucksvollen Emissionen mit Quantenausbeuten von ~40 % korreliert werden. Einzig die Verbindung 7j fluoresziert nicht und liefert damit einen Hinweis auf das Vorhandensein strahlungsloser Relaxationswege. Bedingt durch die hohe Elektronendichte auf dem BBTT-

Gerüst im Grundzustand und der starken Verschiebung der Ladungsdichte in die Substituenten im angeregten Zustand, lassen sich die vorgestellten neuen Chromophore daher als Charge-Transfer-Systeme einstufen.

Diese Charakteristik als starker Donor, insbesondere nach optischer Anregung, lässt Anwendungen im Bereich der Energieerzeugung durch Photovoltaik möglich erscheinen. Dabei ist besonders interessant, dass auch strahlungslose Relaxationswege durch sehr polare Substituenten wie NO₂ erlaubt sind. Als Konkurrenzwege zur in dieser Hinsicht nicht wünschenswerten Fluoreszenz könnten diese in technischen Anwendungen zu einer erhöhten Effizienz beitragen.

3.4. Diaminierte *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Als elektronisch stark angereicherte Vertreter sollten als zweite neue Substanzklasse der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine die aminosubstituierten Derivate synthetisiert werden. Besonders aufgrund der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Besonderheiten im Oxidationsverhalten der aminoarylsubstituierten BBTTs **7a** und **7k** schienen direkt arylaminosubstituierte Vertreter als interessante Zielstrukturen. Auch in diesen Synthesen wurde von **6d** als Startmaterial ausgegangen.

3.4.1. Synthesen diaminierter *anti,anti*-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine

Als Synthesewerkzeug für Triarylamine präsentieren sich die Palladium-katalysierte *Buch-wald-Hartwig*-Kupplungsreaktion, ebenso wie die Kupfer-katalysierten *Ullmann-* bzw. *Ulmann-Goldberg*-Kupplungen. In Analogie zu anderen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen basieren diese im ersten Schritt auf einer oxidativen Addition des Katalysators in die Halogen-Kohlenstoff-Bindung. Eine Umkehrung der Reaktivitäten des Elektrophils und Nucleophils, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, kann für diese Synthesestrategie nicht genutzt werden, da das Stickstoff-Reagenz per se als Nucleophil reagiert. Durch Literaturrecherche wurde mit Pd(dppf)Cl₂·P(*t*-Bu)₃ eine geeignet aktive Katalysatorspezies gefunden,⁹⁸ mit deren Hilfe die Synthese durchgeführt wurde (Schema 3.49).



Schema 3.49: Synthese des diphenylaminosubstituierten BBTTs 8a.

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Dabei wurde im ersten Versuch eine exzellente Ausbeute von 90 % erreicht und eine gute Zugangsmöglichkeit zu di(hetero)arylaminosubstituierten BBTTs gefunden. Die erwartete höchst oxidationsempfindliche Verbindung erwies sich demgegenüber als gut handhabbar und auch die Aufarbeitung gelang ohne Probleme. Daher wurde anschließend eine noch elektronenreichere Substanz synthetisiert, welche ebenso in hervorragender Ausbeute erhalten wurde und leicht zu reinigen war (Schema 3.50).



Schema 3.50: Synthese des dianisylaminosubstituierten BBTTs 8b.

Zuletzt gelang ebenso die Synthese der mit einem Phenothiazin dekorierten Verbindung 8c, als voraussichtlich multipel redox-aktives Material, in ebenfalls sehr guter Ausbeute.



Schema 3.51: Synthese des phenothiazinylsubstituierten BBTTs 8c.

Eine tabellarische Übersicht über die eingesetzten Amine, die erhaltenen Aminierungsprodukte sowie den eingesetzten und erhaltenen Mengen ist in Tabelle 3.21 aufgeführt.



Tabelle 3.21: Synthesen und Ausbeuten diaminosubstituierter anti, anti-BBTTs 8.

a) Synthese erfolgte durch Bachelorstudentin Kausar Mohammad.

3.4.2. Strukturaufklärung

Alle (hetero)arylaminosubstituierten BBTTs 8 wurden mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie, Infrarot-Spektroskopie und Elementaranalysen eindeutig charakterisiert und ihre Strukturen aufgeklärt. Aufgrund der in allen drei Verbindungen unterschiedlichen Signalmuster der Aminosubstituenten im ¹H-NMR-Spektrum ist es nicht möglich, eine miteinander ins Verhältnis zu bringende allgemeine Signalzuordnung dieser Substanzklasse zu diskutieren. Die Signale der BBTT-Gerüstprotonen dagegen lassen sich gut beobachten. Die Signale des ¹H-NMR-Spektrums der Verbindung 8c sollten im Folgenden diskutiert werden. Es werden zwei Signalgruppen erwartet, die jeweils einheitliche Integrale liefern. Dies sind die Protonen des BBTT-Gerüsts, inkl. *tert*-Butylgruppe sowie die Signale der Heteroarylamino-Gruppe.



Abbildung 3.38: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8c** sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d₈, 500 MHz, 298 K). X-Achse wurde angepasst um alle Signale entzerrt darstellen zu können. Es wurden jedoch keine Signale entfernt).

Die aromatischen Protonen des BBTT-Gerüsts sowie die des Phenothiazinsubstituenten befinden sich in getrennten Bereichen des Spektrums. Mit jeweils Integralen von 2 befinden sich die Signale der Phenothiazin-Protonen (Lokanten 7–10) bei δ 6.20 bis δ 6.96. Gut zu erkennen sind die Kopplungsmuster der Signale der Protonen 7 und 10, die jeweils eine ³/- sowie eine ⁴/-Kopplung zu den Protonen an den Positionen 8 und 9 aufweisen und damit als dd bei δ 6.20 und δ 6.96 auftreten. Die Protonen 8 und 9 weisen jeweils drei Kopplungen auf und überlagern sich, wodurch ein Multiplett bei δ 6.27–6.84 entsteht. Weiter tieffeldverschoben liegen die Signale der BBTT-Protonen (Lokanten 2-6) vor. Sie befinden sich im Bereich von δ 7.45 bis δ 7.72. Die Signale der Lokanten 3 und 6 überlagern sich zu einem Multiplett bei δ 7.57–7.86, neben dem Multiplett der Lokanten 2 bei δ 6.66–7.71. Die restlichen Signale sind aufgrund ihres Kopplungsmusters gut zuzuordnen. Das dd bei δ 7.45 kann aufgrund seiner 118 Kopplungskonstanten Lokant 5 zugeordnet werden, welcher eine ³/-Kopplung mit Proton 6 sowie eine ⁴/-Kopplung mit Proton 4 ausbildet. Das Dublett bei δ 7.72 zeigt durch seine entsprechende Kopplungskonstante eine ⁴/-Kopplung zum Proton an Position 5 an, daher kann dieses Signal Lokant 4 zugeordnet werden. Weniger gut lassen sich die ¹³C-NMR-Signale zuordnen. Lediglich einige Signale lassen sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung oder ihrer Signalintensität eindeutig einem Lokanten zuweisen. Aufgrund ihrer besonderen Signalintensität lassen sich bspw. die Signale bei δ 117.1, 123.4, 127.5 sowie 127.7 den primären Kohlenstoffkernen der Phenothiazinsubstituenten zuweisen. Basierend auf ihren chemischen Verschiebungen kann somit eine Einzelzuweisung vorgenommen werden, wodurch die Signale den in Abbildung 3.39 gezeigten Lokanten zugeordnet werden können.





Abbildung 3.39: ¹³C-NMR-Spektrum (unten, schwarz) und DEPT-135-NMR-Spektrum (oben, grau) von Verbindung **8c** sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d₈, 126 MHz, 298 K).

Die weiteren Signale lassen sich mittels DEPT-153-NMR-Spektroskopie jeweils den tertiären oder quartären Kohlenstoffkernen zuordnen, jedoch nicht den jeweiligen Lokanten.

3.4.3. Elektrochemische Eigenschaften

Durch das Einbringen der redox-aktiven (Hetero)Arylaminosubstituenten an das BBTT-Gerüst wurde das Redox-System nicht nur erweitert, sondern erheblich verändert. Dies wurde anhand von Cyclovoltammogrammen der Verbindungen 8 verdeutlicht, die in Abbildung 3.40 sowie Abbildung 3.41 gezeigt sind. Die zwei wie in Kapitel 3.3.4 beobachteten reversiblen Ein-Elektronen-Übergänge waren im Falle von 8a,b (Abbildung 3.40) durch eine weitere Oxidation ergänzt zu beobachten. Die gemessenen Potentiale sind dabei insgesamt gegenüber den Äquivalenten ihrer halogen- oder arylsubstituierten Analoga deutlich anodisch verschoben. So liegen arylaminosubstituierten die Erstoxidationen der beiden Verbindungen bei rund -200 mV, und damit jeweils etwa 150 mV (+/- 100 mV) kathodisch gegenüber Substanzklasse 6 verschoben. Die Lage der Zweitoxidationen zeigt sich mit rund 200 mV stark den Erstoxidationen der Verbindungen 6 angenähert (Abbildung 3.40).



Abbildung 3.40: Normierte Cyclovoltammogramme der diaminosubstituierten BBTTs **8a,b** (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; v = 100 mVs⁻¹; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen⁸³: E₀ (Fc^{*}/Fc^{*+}) = -552 mV [vs. Ferrocen:

 $E_0 (Fc/Fc^+) = 0 mV]).$

Die daraus berechnete Semichinonbildungskonstante beträgt in beiden Fällen mit ca. $K_{\text{SEM}} = 5 \cdot 10^8 - 10^9$ einen um etwa ein bis zwei Größenordnungen kleineren Wert als für Substanzklasse **6** bestimmt wurde (vgl. K_{SEM} (**6**) = 4–7 · 10¹⁰, Tabelle 3.16). Daraus ergibt sich, dass die arylaminosubstituierten Verbindungen **8a,b** eine deutlich geringere thermodynamische Stabilität aufweisen und damit eine größere Neigung besitzen, vom Radikalkation in ihr Dikation und die Neutralverbindung zu disproportionieren.

Tabelle 3.22: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 8 (Potentiale gegen Fc/Fc⁺ [E₀ = 0 mV]; Semichinon-
bildungskonstante K_{SEM} (K_{SEM} = $10^{\frac{(E_0^{0/+1} - E_0^{+1/+2})}{0.059 \text{ V}}}$; E_{HOMO} = $-(E_0^{0/+1} + 4.80 \text{ eV})$).



a) v = 100 mV/s; b) Extrapolierung der Messwerte bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s auf v = 0 mV/s, c) Signale nur über semidifferentielle Dekonvolution auswertbar; d) Mittelwert der Messungen bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s.

Die Triebkraft zum Dikation weiteroxidiert zu werden könnte hier durch die Bildung eines gekoppelten Diradikal-Dikations erklärt werden. Die vermutete Bildung und die Resonanzstabilisierung dieser Spezies sind beispielhaft in Schema 3.52 gezeigt. Die jeweilige Resonanzstabilisierung in die spiegelsymmetrische Seite des Moleküls ist dabei nicht gezeigt, übt allerdings ebenso einen stabilisierenden Effekt auf das System aus. Wie ersichtlich wird, ist das Diradikal-Dikation (Schema 3.52, oben rechts) vermutlich über zwei Stufen stabilisiert. Durch Rekombination der zwei Radikale kann ein chinoides *Weitz*-Typ-Dikation formuliert werden (unten rechts), das in beide Flügel des Moleküls delokalisiert ist. Als Zwischenschritt könnte dabei die Stufe des aromatischen Thiazin-Dikations gebildet werden (unten Mitte). Nach weiterer Oxidation lässt sich darüber hinaus ein Radikal-Trikation formulieren, das über den gesamten Molekülbereich delokalisiert ist.



Schema 3.52: Vermuteter Redox-Mechanismus der Erst-, Zweit- und Drittoxidation eines beispielhaften diaminosubstituierten BBTTs.

Vergleichend fällt auf, dass zwischen **8a** und **8b** die ersten beiden Oxidationspotentiale mit 150 und 200 mV bereits relativ stark verschoben sind. Die Drittoxidation des Derivats **8a** liegt mit 300 mV nochmals deutlich stärker anodisch verschoben vor als bei **8b**. Dies lässt auf einen stärkeren stabilisierenden Effekt der Methoxysubstituenten von **8b** auf das Drittoxidationsprodukt schließen, als auf das Erst- und Zweitoxidationsprodukt ausgeübt wird und könnte als Indiz für die in Schema 3.52 formulierten Grenzstrukturen verstanden werden. Da der stabilisierende Effekt der Methoxysubstituenten vor allem auf die direkt elektronisch verbundenen (Radikal-)Kationen wirken kann, scheint die Lokalisierung der Kationen im Erst- und Zweitoxidationsprodukt nur bedingt auf den *exo*-Stickstoffatomen zu liegen. Im Drittoxidationsprodukt dagegen wird der Einfluss bedeutend stärker, welcher daher auf eine stärkere Lokalisation auf den Stickstoffsubstituenten schließen lässt, wie sie in Schema 3.52 formuliert wurde.

Im Falle der Verbindung **8c** wird dagegen ein völlig anderes Oxidationsverhalten beobachtet, das nicht ohne Hilfsmittel ausgewertet werden kann (Abbildung 3.41). Es wird analog zu den bisher beschriebenen Cyclovoltammogrammen eine reversible Erstoxidation bei $E_0^{0/+1} =$ -45 mV beobachtet, auf die mehrere weitere teilweise irreversible Übergänge folgen, die keine präzisen Signale liefern. Das Cyclovoltammogramm kulminiert in einer intensiven, vermutlich mehrere Übergänge umfassenden Oxidationsreaktion im Bereich von 900–1200 mV.



Abbildung 3.41: Normiertes Cyclovoltammogramm des diphenothiazinylsubstituierten BBTTs **8c** (orange, aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; v = 100 mVs⁻¹; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen: E_0 (Fc*/Fc*+) = -552 mV [vs. Ferrocen: E_0 (Fc/Fc+) = 0 mV]) sowie seine mathematische Dekonvolution (hellorange).

Die Auswertung dieser Aufnahmen ist nur mithilfe einer mathematischen Entfaltung (Dekonvolution) des Cyclovoltammogramms möglich, die in Abbildung 3.41 als helloranges Voltammogramm gezeigt ist. Mit ihrer Hilfe sind die einzelnen Oxidationsreaktionen voneinander separier- und auswertbar. Dabei werden insgesamt sechs Peakpotentiale sichtbar, drei davon als reversible Ein-Elektronen-Übergänge. Auf die Erstoxidation folgend präsentiert sich ein Signal bei $E_0^{+1/+2} = 140$ mV, das mit einer deutlich kleineren Signalintensität auftritt als die umgebenden Signale sie aufweisen und somit auf einen gehinderten Ladungsübertritt schließen lässt. Die zwei folgenden Potentiale sind wieder reversible und scheinbar voneinander unabhängige Oxidationen, die mit $E_0^{+2/+3} = 325$ mV und $E_0^{+3/+4} = 517$ mV in einen sehr engen Bereich fallen. Noch enger beisammen liegen schließlich die letzten zwei Oxidationen, die bei $E_0^{+4/+5} = 981$ mV $E_0^{+5/+6} = 1078$ mV als schwer trennbare Spitzenströme aufgezeichnet werden können.

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Da die Lage der Erstoxidation im Bereich der Erstoxidationen des BBTTs im Allgemeinen liegt, kann vermutet werden, dass es sich um die Bildung eines Radikalkations am zentralen Ringstickstoff handelt (Schema 3.53, oben rechts). Das gebildete Radikalkation **8c**⁺⁻ ist durch die zwei Phenothiazinsubstituenten leicht stabilisiert, jedoch kann keine Elektronen- bzw. Spindichte mesomer delokalisiert werden. Anders ist dies im Falle der Zweitoxidation, in deren Folge wahrscheinlich der zentrale Thiazin-Ring vollständig aromatisiert ist und ein Dikation ausbildet (**8c**²⁺, Schema 3.53). Dieses Dikation ist, ähnlich wie im Falle der Verbindungen **8a** und **8b** durch die beiden Aminosubstituenten stabilisiert und ein Cyanin-artiges *Push-Pull-*System zwischen Thiazin-Schwefel und Phenothiazinyl-Stickstoff kann etabliert werden. Die mesomere Stabilisierung durch die Phenothiazinsubstituenten bedeutet eine sp²-Hybridisierung der Phenothiazinyl-Stickstoffe und damit, im Gegensatz zu den Derivaten **8a** und **8b**, eine Planarisierung der Substituenten, die eine große Geometrieänderung und daher möglicherweise den gehinderten Ladungsübertritt zur Folge hat.



Schema 3.53: Vermuteter Redox-Mechanismus der Erst- und Zweitoxidation des diphenothiazinylsubstituierten BBTTs **8c**.

Die zwei darauffolgenden nah beieinander liegenden Dritt- und Viertoxidationen befinden sich im typischen Bereich der Erstoxidationen *N*-akzeptorsubstituierter Phenothiazine. Die Nähe der trotzdem separierten Signale spricht dafür, dass es sich um unabhängige Oxidationen handelt und stärkt die Vermutung, dass es sich hier um die voneinander getrennt ablaufenden Erstoxidationen der Phenothiazinsubstituenten handelt (Schema 3.54, links). Durch den fehlenden Konjugationsweg zwischen den Substituenten übt das Produkt der ersten Oxidation zwar einen elektrostatischen Effekt auf das Potential der zweiten Oxidation aus, jedoch entstehen jeweils entkoppelte Radikalkationen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen (**8c**⁴⁺, Schema 3.54).



Schema 3.54: Vermuteter Redox-Mechanismus der Dritt- und Viertoxidation des diphenothiazinylsubstituierten BBTTs **8c**.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die beiden letzten Elektronenübergänge. Auch diese liegen im Bereich der jeweiligen Zweitoxidationen *N*-akzeptorsubstituierter Phenothiazine und legen daher die Vermutung nahe, dass sich die dikationischen Spezies der Phenothiazinsubstituenten bilden (**8c**⁶⁺, Schema 3.55). Dabei liegen auch diese beiden Potentiale sehr nah beieinander, sodass sie sich teilweise überlagern. Auch dies ist ein Indiz für unabhängige Oxidationsverläufe. Durch die weitgehende Entkopplung der beiden Phenothiazinyl-Schwefelatome sind die Signale elektronisch weitgehend voneinander abgeschirmt, dass die Reaktionen fast unabhängig voneinander ablaufen können und sich die Potentiale daher stark einander annähern.

Kapitel 3 Allgemeiner Teil



Schema 3.55: Vermuteter Redox-Mechanismus der Fünft- und Sechstoxidation des diphenothiazinylsubstituierten BBTTs **8c**.

Insgesamt besteht hier also der Verdacht, dass es sich bei den einzelnen Oxidationsreaktionen um voneinander unabhängig ablaufende Reaktionen handelt. Die jeweiligen Reaktionsprodukte sind dabei voneinander entkoppelte Radikalkationen bzw. Dikationen der Thiazin-Fragmente.

3.4.4. Photophysikalische Eigenschaften

Auch die photophysikalischen Eigenschaften der hergestellten Aminierungsprodukte wurden untersucht. Dabei wurden Absorptions- sowie Emissionsspektren erhalten, die insgesamt jener der halogenierten Ausgangsverbindung **6d** entsprachen. So besitzen alle der drei vorgestellten Beispiele ihr längstwelliges Absorptionsmaximum bei rund 420 nm, die einer nur sehr schwachen hypsochromen Verschiebung gegenüber ihrer Mutterverbindung **6d** bei ca. 430 nm entspricht (Abbildung 3.42). Interessanterweise besitzen die Derivate **8a** und **8b** nur schwach ausgeprägte längstwellige Maxima, die eher einer Schulter entsprechen und durch andere Banden überlagert werden. Dies ist bei Verbindung **8c** nicht der Fall. Es scheint sich daher bei den überlagernden Banden um solche aus dem Triarylamin-Bereich der Moleküle zu handeln. Auch die Emissionsbanden liegen in allen Beispielen überwiegend kongruent vor. Alle Verbindungen besitzen ein Emissionsmaximum bei rund 530 nm mit einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Schulterbande bei rund 550 nm. Einzig das Derivat **8c** besitzt zusätzlich zu den beiden erwähnten Banden noch eine weitere, breite Schulter im Bereich von 480 nm.



Abbildung 3.42: Normierte Absorptions- (volle Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der diaminosubstituierten BBTTs **8** (aufgenommen in CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(\mathbf{8}) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Emissionsmessungen: $c(\mathbf{8}) = 10^{-7}$ M, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs.}$).

Die längstwelligen Absorptionsmaxima liegen in einem engen Bereich von 421 bis 435 nm und werden durch die Stickstoffsubstituenten nur um wenige Nanometer verschoben. Ebenso schwach verschoben liegen die intensiven, durch π - π *-Übergänge verursachten Absorptionsbanden im Bereich von 320 nm vor und auch die sehr intensiven Absorptionsbanden bei 230– 300 nm zeigen sich relativ unbeeinflusst vom Substitutionsmuster am eingeführten Stickstoff-Fragment. Lediglich die Intensität der Banden zeigt große Unterschiede. Während die beiden diarylaminosubstituierten Derivate **8a** und **8b** mit $\varepsilon = 10600$ und 23200 L·mol⁻¹·cm⁻¹ recht intensive längstwellige Absorptionsbanden besitzen, fällt die Absorption der entsprechenden Bande bei Phenothiazinyl-Derivat **8c** mit $\varepsilon = 5000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹ deutlich schwächer aus. Da Banden mit molaren Absorptionskoeffizienten ε von unter 10000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ als spinverboten interpretiert werden können, scheint es sich hier also im Gegensatz zu den Übergängen der Verbindungen **8a** und **8b** um einen spinverbotenen Übergang zu handeln. Auch die anderen signifikanten Absorptionsbanden der Verbindung **8c** folgen diesem Trend und präsentieren sich im Vergleich nur mit rund einem Achtel bis Sechstel der jeweiligen molaren Absorption.

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Interessanterweise weist das Derivat **8c** eine stärkere Emission auf als die Verbindungen **8a** und **8b**, die bedingt durch die geringere Absorption in einer zweifach höheren Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{\rm F}$ = 31 % resultiert (vgl. Tabelle 3.23).

Tabelle 3.23: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der diaminosubstituierten BBTTs 8.



Eintrag	Verbindung	$\lambda_{\max,abs.} / nm^{a}$ (ε / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	$\lambda_{ ext{max,em.}} / \operatorname{nm}^{ ext{b}}$ $(\mathbf{\Phi}_{ ext{F}}^{ ext{c}})$	Stokes-Verschiebung ^d $\Delta \tilde{v} / cm^{-1}$
1	8a	319 (51900) 433 (10600)	533 (17 %)	3900
2	8b	316 (87800) 421 (23200)	524 (16 %)	4700
3	8c	324 (15000) 435 (5000)	531 (31 %)	4200

a) Aufgenommen in CH₂Cl₂, c(8) = 10⁵ M bei T = 293 K; b) aufgenommen in CH₂Cl₂, c(8) = 10⁷ M bei T = 293 K; c) Quantenausbeuten wurden bestimmt gegen Coumarin 153 als Standard ($\Phi_{\rm F}$ = 38 % in EtOH); d) $\Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,abs.}} - \frac{1}{\lambda_{max,abs.}}$

λ_{max,em.}

Diese Messdaten offenbaren sich auch augenscheinlich in der intensiveren Fluoreszenz der phenothiazinylsubstituierten Verbindung **8c** gegenüber ihren Amino-Analoga **8a** und **8b** (siehe Abbildung 3.43). Dabei wird vor allem die intensive Absorption von **8b** sichtbar (Abbildung 3.43, Mitte oben), die sich durch die am stärksten gefärbte Absorptionslösung bemerkbar macht. Im Gegensatz dazu erzeugen die deutlich schwächeren Absorptionen der Verbindungen **8a** und **8c** nur einen entsprechend schwachen Farbeindruck. Umgekehrt dazu ist bei Verbindung **8c** jedoch die Fluoreszenz bedeutend stärker als bei den beiden anderen Verbindungen (Abbildung 3.43, unten rechts), die nur vergleichsweise schwach fluoreszieren.



Abbildung 3.43: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate **8** in Lösung ($c(\mathbf{8}) = 10^{-5}$ M; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

3.4.5. Acidochromiestudie an einem diaminierten *anti,anti-*Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin

Durch Protonierung des arylaminosubstituierten Derivats **8b** konnte ein reversibler halochromer Effekt beobachtet werden. Dabei änderte sich der Farbeindruck der Lösung von Verbindung **8b** durch Zugabe von Trifluoressigsäure von einem hellen Gelb hin zu einem intensiven Blau. Die Fluoreszenz scheint bei Protonierung vollständig verloren zu gehen (Abbildung 3.44).



Abbildung 3.44: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate **8b** und **8b+H**⁺ in Lösung ($c(\mathbf{8b}) = 10^{-1} \text{ M}$; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Basierend auf diesen Beobachtungen wurde eine systematische Protonierungsstudie durchgeführt, in der bei verschiedenen p*H*-Werten Absorptionsspektren aufgezeichnet wurden. Als Protonierungsmittel wurde dabei Trifluoressigsäure verwendet, die als starke organische Säure im Messlösungsmittel Dichlormethan vollständig dissoziiert. Die Spektren zeigten dabei eine deutliche Veränderung der Absorptionsbanden von neutraler zu protonierter Spezies (Abbildung 3.45, rot bzw. violett). Während die Neutralverbindung ihr längstwelliges Absorptionsmaximum bei 421 nm besitzt, liegt dieses nach Protonierung auf 610 nm verschoben vor.



Abbildung 3.45: Absorptionsspektren des dianisylaminosubstituierten BBTTs **8b** bei verschiedenen Konzentrationen von zugesetzter Trifluoressigsäure (gemessen in CH_2Cl_2 , $c(\mathbf{8c}) = 10^{-5}$ M, T = 298 K).

Aufgrund der guten Trennung der Maxima von Neutralverbindung und konjugierter Säure konnte auf die Auswertung durch Differenzspektren verzichtet werden. Durch die direkte Auftragung der jeweiligen Absorptionswerte gegen ihre pH-Werte wurden zwei Titrationskurven erhalten. Da der p*K*s-Wert einer Verbindung am Wendepunkt der Titrationskurve liegt, muss zur Auswertung ein Kurvenfit angewandt werden. Für solch ein logistisches Wachstum (bzw. Zerfall), muss eine logistische Regression angewandt werden, die zu folgender Gleichung für die sinkende Absorption bei λ = 421 nm bei steigendem p*H*-Wert führt (Gl. 4).



Abbildung 3.46: Auftragung der Absorptionswerte des längstwelligen Absorptionsmaximums des dianisylaminosubstituierten BBTTs **8b** (schwarz) sowie des der protonierten Spezies **8c+H**⁺ (rot) gegen den pH-Wert sowie die logistisch gefitteten Ausgleichskurven (gepunktete Linien).

$$f_{421}(pH) = 0.42048 + \frac{0.19781 - 0.42048}{1 + \left(\frac{pH}{1.42304}\right)^{10.04036}}$$
(4)

Da der Wendepunkt als Nulldurchgang der zweiten Ableitung definiert ist, muss Gleichung 4 zwei Mal abgeleitet werden. Dadurch werden Gleichungen 5 und 6 erhalten.

$$f'_{421}(pH) = \frac{77.2264 \text{ p}H^{9.04036}}{(\text{p}H^{10.04036} + 34.5426)^2}$$
(5)

$$f''_{421}(pH) = \frac{24116.1 \text{ p}H^{8.04036} - 852.613 \text{ p}H^{18.0808}}{(\text{p}H^{10.04036} + 34.5426)^3}$$
(6)

Durch Nullsetzen der Gleichung 6 und Auflösen nach p*H* wird schließlich der Punkt erhalten, an dem gilt p*H* = p*K*s (Gl. 7).

$$pK_S^1 = pH = 1.395$$
(7)

Analog kann die Berechnung des Wendepunktes der Kurve durchgeführt werden, die die Zunahme der Absorption bei $\lambda = 610$ nm beschreibt und damit einen zweiten Messpunkt bei der Bestimmung des p*K*s-Wertes liefert (Gl. 8). Kapitel 3 Allgemeiner Teil

$$f_{610}(pH) = 0.05206 + \frac{0.58377 - 0.05206}{1 + \left(\frac{pH}{1.46996}\right)^{7.24364}}$$
(8)

Auch hier wird die Bestimmung der ersten (Gl. 9) sowie zweiten Ableitung notwendig (Gl. 10), um den Nulldurchgang der zweiten Ableitung zu ermitteln.

$$f'_{610}(pH) = -\frac{62.7383 \, \text{p}H^{6.24346}}{(\text{p}H^{7.24364} + 16.2892)^2} \tag{9}$$

$$f''_{610}(pH) = \frac{517.191 \text{ p}H^{12.4873} - 6380.74 \text{ p}H^{5.24364}}{(\text{p}H^{7.24364} + 16.2882)^3}$$
(10)

So kann ebenfalls der zweite pKs-Wert aus der Nullstelle der zweiten Ableitung erhalten werdden (Gl. 11).

$$pK_{S}^{2} = pH = 1.415 \tag{11}$$

Der pKs-Wert errechnet sich schließlich aus dem arithmetischen Mittel der beiden experimentell bestimmten Werte (Gl. 12).

$$pK_S = \frac{pK_S^1 + pK_S^2}{2} = 1.405$$
(12)

Da die Verbindung mit drei Stickstoffatomen und einem elektronenreichen Schwefelatom über drei potenzielle Protonierungsregionen verfügt, wurden mittels DFT-Berechnungen die Energien der drei möglichen Protonierungsprodukte abgeschätzt. Dabei wurde deutlich, dass das Produkt mit der niedrigsten Gesamtenergie und damit mit der größten thermodynamischen Stabilität am zentralen Thiazin-Ring protoniert ist (vgl. Abbildung 3.47, **8b**+^γH⁺). Diese Vermutung wird auch durch die direkten Konjugationspfade der beiden Aminosubstituenten auf diesem Atom gestützt, wodurch die Elektronendichte hier erheblich vergrößert wird.



Abbildung 3.47: Übersicht über die drei möglichen Protonierungspositionen des dianisylaminosubstituierten BBTTs **8c** sowie die quantenchemisch berechneten Gesamtenergien der jeweiligen protonierten Spezies (berechnet durch Gaussian09⁸⁷ mit B3LYP/6-31G⁸⁸⁻⁸⁹ und PCM⁹⁰ mit Dichlormethan als Lösungsmittel).

Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass es unter den gewählten Bedingungen auch zu einer Redox-Reaktion kommt, in der die Säureprotonen als Oxidationsmittel wirkenkönnen. Durch Aufnahme von Elektronen aus Verbindung **8b** würden diese zu Wasserstoffradikalen reduziert und nach Rekombination als Wasserstoffgas ausgasen. Die Reduktion zurück zur Neutralverbindung wäre mit Triethylamin als Reduktionsmittel denkbar, welches nach Abstraktion eines weiteren Wasserstoffradikals zum entsprechenden Iminiumsalz reagieren würde.

3.4.6. Quantenchemische Betrachtungen

Zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur und der photophysikalischen Beobachtungen der Substanzen 8 wurden (TD)DFT-Berechnungen durchgeführt. Unter Verwendung von Gaussian09⁸⁷ mit dem B3LYP-Funktional⁸⁸ und *Pople*'s 6-31G-Basissatz⁸⁹ wurden die Geometrieoptimierungen durchgeführt, während die Berechnungen der Lösungsgeometrien sowie der angeregten Zustände zusätzlich unter Verwendung des Modells des polarisierbaren Kontinuums (PCM)⁹⁰ durchgeführt wurden. Dazu wurde Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, um so die Bedingungen der photophysikalischen Messungen abzubilden. Die Rechnungsergebnisse sagen eine gewinkelte Struktur der BBTT-Gerüste voraus, wie sie auch für die (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7 vorhergesagt wurde (Tabelle 3.24). Dabei betragen die Faltungswinkel α der BBTT-Ebenen zueinander zwischen 144° und 147°. Dies entspricht den

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Faltungswinkeln, die für Substanzklasse **6** abgeschätzt wurden (vgl. Tabelle 3.19). Auch die Torsionswinkel θ entsprechen den für die Verbindungen **6** bestimmten Werten.

Tabelle 3.24: Zusammenfassung der berechneten charakteristischen Winkel der Lösungsgeometrien der diaminosubstituierten BBTTs **8** (berechnet durch Gaussian09⁸⁷ mit B3LYP/6-31G⁸⁸⁻⁸⁹ und PCM⁹⁰ mit Dichlormethan als Lösungsmittel).



Eintrag	Verbindung	Faltungswinkel $lpha$	Torsionswinkel $ heta$
1	8a	144.5°	89.0°
2	8b	144.7°	87.4°
3	8c	147.2°	88.6°

Die quantenchemisch abgeschätzten Absorptionsmaxima liegen in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Dabei geht hervor, dass die längstwelligen Absorptionsmaxima aus den jeweiligen HOMO-LUMO-Übergängen herrühren. Die beobachteten intensiven Absorptionsbanden bei rund 320 nm (siehe Abbildung 3.42) stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Sie werden als π - π *-Banden den Übergängen der HOMO-Energieniveaus in höhere unbesetzte Orbitale wie die des LUMO+4 (**8a**) oder LUMO+6 (**8c**) zugesprochen. Die sehr gering berechneten Oszillatorstärken entsprechen dabei allerdings nicht den experimentell bestimmten intensiven Absorptionsbanden.

Tabelle3.25:GemesseneAbsorptionsmaximaderVerbindungen8sowiedurch(TD)DFT-Rechnungen(B3LYP/6-31G)bestimmteAbsorptionsmaximavon8mitPCMundDichlormethanalsLösungsmittel.



Ein- trag	Verbin- dung	λ _{max,abs.} / nm ^[a] (ε/ Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ max,ber. / nm	dominierende Beiträge	Oszillator- stärke <i>f</i>
1	8a	319 (51900) 433 (10600)	327 424	HOMO→LUMO+4 (78 %) HOMO→LUMO (95 %)	0.0175 0.7534
2	8b	316 (87800) 421 (23200)	322 428	HOMO→LUMO+6 (50 %) HOMO→LUMO (94 %)	0.0041 0.7328
3	8c	324 (15000) 435 (5000)	329 409	HOMO→LUMO+2 (48 %) HOMO→LUMO (91 %)	0.0168 0.3209

a) Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c(8) = 10^{-5}$ M bei T = 298 K.

Die Gestalt und energetische Lage der Grenzorbitale sind in Abbildung 3.48 gezeigt. Gut sichtbar ist, dass trotz des sehr elektronenreichen Phenothiazinsubstituenten, die Verbindung 8c die niedrigste vorausgesagte HOMO-Orbitalenergie besitzt. Damit stellt dieses substituierte BBTT das energetisch stabilste Derivat dar. Das höchstenergetische Derivat wird hier mit 8b berechnet. Dies steht im Einklang mit den elektrochemisch bestimmten Oxidationspotentialen, die auf den höchsten Elektronenreichtum in Verbindung 8b hinweisen. Verbindung 8c besitzt dagegen das höchste Oxidationspotential, welches zu 8a um 150 mV und zu 8b sogar um 230 mV anodisch verschoben anliegt. Das für Verbindung 8b aus den elektrochemischen Messwerten abgeleitete HOMO-Energieniveau *E*HOMO von -4.464 eV wird von den Rechnungsergebnissen gut wiedergegeben ($E_{HOMO,calcd.}$ (**8b**) = -4.588 eV). Die berechneten Grenzorbitale offenbaren eine ähnliche Elektronenverteilung wie sie bereits für die (hetero)arylsubstituierten BBTTs 8 vorausgesagt wurde. Da hier ausschließlich als Donoren wirkende

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Aminosubstituenten in das System eingeführt wurden, werden hier keinerlei *Push-Pull*-Effekte beobachtet. Die Elektronendichte verteilt sich in den HOMOs fast vollständig auf dem zentralen Thiazinring, mit nur geringen Anteilen auf den Aminosubstituenten. Im LUMO geht dieser Anteil sogar vollständig verloren, während gleichzeitig die Elektronendichte vom Thiazinring auf dem gesamten Rest des BBTT-Gerüsts verteilt wird (Abbildung 3.48).



Abbildung 3.48: Khon-Sham-FMOs der drei diaminosubstituierten BBTTs **8** (berechnet durch Gaussian09⁸⁷ mit B3LYP/6-31G⁸⁸⁻⁸⁹ und PCM⁹⁰ mit Dichlormethan als Lösungsmittel).

3.4.7. Fazit

Ausgehend von einem dibromierten BBTT **6d** konnten in einer sehr effizienten Umsetzung durch eine *Buchwald-Hartwig*-Aminierung drei verschiedene diaminierte Derivate **8** hergestellt werden. Die erhaltenen Verbindungen präsentierten sich als gut handhabbare Feststoffe mit sehr niedrigen Oxidationspotentialen von bis zu –284 mV (vs. Fc/Fc⁺ = 0 mV). Zusätzlich absorbieren alle drei Beispiele mit mittleren bis starken Absorptionen von \mathcal{E} = 5000–23200 L·mol⁻¹·cm⁻¹ in einem Bereich um $\lambda_{max,abs.}$ = 430 nm und fluoreszieren mit merklichen Quantenausbeuten von Φ_{F} = 16–31 % in einem Bereich um $\lambda_{max,em.}$ = 530 nm. Des Weiteren konnte durch Protonierungsexperimente eine sehr starke Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums des Beispiels **8b** auf bis zu 610 nm erreicht werden. Die sehr niedrigen Oxidationspotentiale machen eine Anwendung als Lochtransportmaterialien denkbar. Dafür sind jedoch dicht gepackte kristalline Strukturen notwendig. Das Kristallisationsverhalten der Verbindungen sollte daher zeitnah untersucht werden. Wie die photophysikalischen Eigenschaften zeigen, relaxieren die Verbindungen durch intensive Fluoreszenz. Möglicherweise deutet dies im Zusammenspiel mit den möglichen Lochtransporteigenschaften auf die Eignung als Emittermaterialien in OLED-Anwendungen hin. Hierfür würden jedoch auch die auf die niedrigen Potentiale abgestimmten Arbeitsterme der Lochinjektoren benötigt. Die starke Verschiebung der Absorptionsmaxima durch Protonierung lässt darüber hinaus auf einen möglichen Einsatz der Verbindungen in der Sensorik schließen. Sollte es sich hierbei allerdings um eine Redox-Reaktion mit den Säureprotonen handeln, so wäre eine Anwendung zur photokatalytischen Hydrolyse denkbar. Vor allem der mehrstufig oxidierbare Vertreter **8c** erlaubt außerdem mit seinen sechs sequenziellen Oxidationspotentialen interessante Ausblicke in Richtung von Batteriematerialien, die auf eine hohe Dichte reversibel übertragbarer Elektronen angewiesen sind.

3.5. Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-3-9-dicarbaldehyde und -Merocyanine

3.5.1. Synthesen von Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-3-9-dicarbaldehyden

Durch die in den zuvor behandelten Kapiteln beschriebenen signifikanten Einflüsse starker Akzeptorsubstituenten auf das elektronische System wurden Synthesen von Donor-Akzeptor-Systemen angestrebt, die mit bedeutend stärkeren Akzeptorsubstituenten als den bisher eingeführten, dekoriert sein sollten. Dies ist vor allem daher interessant, da *Meyer* im Jahr 2014 bereits Phenothiazin-Merocyanin-Farbstoffe synthetisiert und zum Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) untersucht hat.⁹⁹ *Meyer* ist dabei von unsymmetrischen Bromphenothiazin-Carbaldehyden ausgegangen. Diese Synthese sollte möglichst imitiert werden. Da mit der Verbindung **6d** bereits ein dibromiertes Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, wurde die Synthese des unsymmetrischen Halo-Carbaldehyden **117** durch einfachen Brom-Lithium-Austausch, gefolgt von der *Beauvault*-Reaktion der lithiierten Spezies mit DMF versucht. Hierbei wurde das Produkt jedoch nur in schlechter Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukte entstanden außerdem das symmetrische Reaktionsprodukt **9a** sowie das Dehalogenierungsprodukt **23d**.



Schema 3.56: Versuchte Synthese des einseitig carbaldehydsubstituierten BBTTs 9a, wobei jedoch überwiegend die Nebenprodukte 9a und 117 entstanden.

Ein alternativer Ansatz zur Synthese solcher unsymmetrischer Verbindungen wurde von *Muschelknautz* publiziert und geht von der Dilithiierung einer Dibromverbindung mit

anschließender sequenzieller Reaktion der beiden Lithiumorganylgruppen mit unterschiedlichen Elektrophilen aus. Ein Beispiel der von *Muschelknautz* durchgeführten Synthesen ist in Schema 3.57 gezeigt.¹⁰⁰



Schema 3.57: Synthese des unsymmetrisch iod- und carbaldehydsubstituierten Phenothiazins 119 nach Muschelknautz.

Durch die große strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen **118** und **6d** wurden diese Synthesebedingungen analog übertragen. Diese Reaktion lieferte jedoch kein Produkt. Von der Vielzahl an erhaltenen Nebenprodukten dominierten die Produkte aus Dehalogenierung und doppelter Iodierung sowie der einfache Carbaldehyd (Schema 3.58).



Schema 3.58: Versuchte Übertragung der Muschelknautz'schen Synthesebedingungen auf die Synthese des unsymmetrisch iod- und carbaldehydsubstituierten BBTTs **120**.

Darüber hinaus schlugen weitere durchgeführte Versuche zur spezifischen Synthese der unsymmetrisch halo-/carbaldehydsubstituierten Verbindung **119** ebenso fehl. Da aus den Umsetzungen in Kapitel 3.3.2 Synthesebedingugen hervorgingen, mit denen quantitativ die Bromsubstituenten an Verbindung **6d** im Rahmen einer Brom-Lithium-Austauschreaktion adressiert werden konnten, wurde entschieden, diese Bedingungen zur Synthese der symmetrischen Dicarbaldehyden zu verwenden. Dazu wurde anstelle von Trimethylborat als Borylierungsmittel DMF als Reagens der *Beauvault*-Aldehydsynthese zur Reaktionsmischung gegeben. Hierdurch konnte der Dialdehyd **9a** in einer exzellenten Ausbeute von 96 % erhalten werden (Schema 3.59).



Schema 3.59: Synthese des symmetrisch dicarbaldehydsubstituierten BBTTs 9a durch Bouveault-Reaktion.

Weil unter anderem aus *Meyers* Arbeiten bekannt ist, dass solche Donor-Akzeptor-Systeme aus kondensierten Aromaten mit erhöhtem Substitutionsgrad dazu neigen, an Löslichkeit einzubüßen, wurde die Synthese einer Verbindung mit einer löslichkeitsfördernden Gruppe durchgeführt. Dazu wurde sich der schwalbenschwanzsubstituierten Verbindung **6c** als Startmaterial bedient. Mit einer guten Ausbeute von 68 % konnte auch hier das gewünschte Produkt erhalten werden (Schema 3.60).



Schema 3.60: Synthese des symmetrisch dicarbaldehydsubstituierten BBTTs 10a durch Bouveault-Reaktion.

So wurden zwei BBTT-Dicarbaldehyde erhalten, mit denen Kondensationsreaktionen mit *CH*aciden Komponenten zu Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-Merocyaninen durchgeführt werden sollten.

3.5.2. Kondensationsreaktionen zur Synthese von Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-Merocyaninen

Zur Synthese der Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-Merocyaninen durch Kondensationsreaktionen wurde sich der von *Meyer* an Phenothiazinen genutzten Synthesebedingungen bedient.^{31b} Als starke Akzeptoren haben sich hierbei in der Vergangenheit die Ester der Cyanessigsäure bewährt und zu starken Donor-Akzeptor-Konjugaten geführt. Der Vorteil dieser Gruppen liegt darüber hinaus in der einfachen Prozessierung der Produkte zu Solarzellfarbstoffen durch Esterspaltung und Kupplung der Säurefunktionalität an Titandioxid als Elektrodenmaterial. Mit Methylcyanoacetat als Akzeptorkomponente konnte die *Knoevenagel*-Kondensation durchgeführt werden. Das in Lösung tiefblaue und im Feststoff mattschwarze Produkt konnte mit einer guten Ausbeute von 60 % erhalten werden (Schema 3.61).



Schema 3.61: Synthese des Bis-Cyanacrylsäureakzeptor-substituierten BBTTs 9b.

Das Produkt weist jedoch eine äußerst geringe Löslichkeit auf, was die vollständige analytische Charakterisierung deutlich erschwert. Die Kondensationsreaktion mit dem schwalbenschwanzsubstituierten Dicarbaldehyd **10a** sollte daher ein besser lösliches Produkt liefern. Zusätzlich wurde von Methylcyanoacetat als Akzeptorkomponente auf Ethylcyanoacetat ausgewichen, um auch hierdurch die Löslichkeitseigenschaften positiv zu beeinflussen. Durch diese Maßnahmen konnte mit einer Ausbeute von 63 % das Produkt **10b** erhalten werden (Schema 3.62).



Schema 3.62: Synthese des bis-Cyanacrylsäureakzeptor-substituierten BBTTs 10b.

Auch dieses Produkt präsentierte sich als schwarzer amorpher Feststoff mit metallisch-violettem Glanz und einer sehr intensiven blauen Farbe in Dichlormethan. In der Organischen

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Chemie ist eine blaue Färbung in der Regel ein Zeichen frei beweglicher einzelner Elektronen, wie Radikalanionen am Beispiel des Ketyl-Radikalanions. Auch dieses besitzt eine intensive blaue Farbe. Eine elektrisch neutrale organische Verbindung mit solch einer Farbe ist dagegen äußerst ungewöhnlich. Hier allerdings schien eine solche starke Rotverschiebung der Absorptionsbanden auch als Neutralverbindung möglich, daher sollte mit weiteren Akzeptorkomponenten diese weiter erhöht werden. Als weiteres Beispiel wurde *N*-Methylrhodanin verwendet. Hier konnte jedoch kein Produkt erhalten werden. Die Reaktionslösung zeigte die Zersetzung des Startmaterials anstelle der Produktbildung an (Schema 3.63).



Schema 3.63: Versuchte Synthese des bis-N-methylrhodanylsubstituierten BBTTs 10d.

Der Grund für die gescheiterte Reaktion konnte nicht geklärt werden. Eine Vermutung liegt in einer Redox-Reaktion zwischen dem Rhodanin und dem Substrat. Eine erneute Synthese wurde nicht versucht. Um zu einer noch weiteren Reduzierung der HOMO-LUMO-Abstände zu führen und damit zu einer weiteren Rotverschiebung der Absorptionsbanden, musste ein stärkeres Akzeptorfragment eingeführt werden. Mit 2-Dicyanomethyliden-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran (**121c**) wurde ein solcher Baustein gefunden. Die Literatursynthese dieses Bausteins geht von Dimalonitril und 3-Hydroxy-3-methyl-butan-2-on (**122**) aus (Schema 3.64).¹⁰¹



Schema 3.64: In der Literatur beschriebene Synthese des Tricyanofuryl-Akzeptorfragments 121c.¹⁰¹

Mit dieser *CH*-aciden Komponente wurde die abschließende *Knoevenagel*-Kondensation durchgeführt. Die Intention, dabei einen noch stärkeren Einfluss auf die Absorptionsbanden zu erreichen, wurde dabei erfüllt. Mit einer moderaten Ausbeute von 57 % wurde das Produkt erhalten, das sich als tiefschwarzer Feststoff präsentierte, der in Dichlormethan eine intensiv smaragdgrüne Lösung erzeugte (Schema 3.65).



Schema 3.65: Synthese des bis-Tricyanofurylakzeptor-substituierten BBTTs 10c.

Ergänzend zu den Dialdehyden **9a/10a** wurde mit der dicyanosubstituierten Verbindung **9c** deren Stickstoff-Analogon hergestellt. Die Synthese von Nitrilen aus Arylhalogeniden ist über verschiedene Reaktionen möglich. Unter den Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen bietet die *Beller*-Cyanierung den Vorteil, dass die eingesetzte Cyanid-Quelle ungiftig ist und so den Sicherheitsaspekt der Synthese erhöht.¹⁰² Die *Beller*-Cyanierung an Verbindung **6d** führte je-doch nicht zur Bildung des Produktes (Schema 3.66).



Schema 3.66: Versuchte Synthese des dicyanosubstituierten BBTTs 9c durch Beller-Cyanierung.

Die Kupfer-Alternative zur Palladium-katalysierten *Beller*-Cyanierung bildet die *Rosenmund-von-Braun*-Reaktion.¹⁰³ Diese läuft unter Einsatz eines Überschusses an Kupfer(I)cyanids ab, welches sowohl den Sicherheitsaspekt, als auch die Atomökonomie dieser Reaktion deutlich negativer darstellt. Jedoch ist sie der *Beller*-Cyanierung in manchen Situationen mitunter

überlegen. Bei elektronenreichen Arylhalogeniden als Kupplungssubstrat ist die oxidative Addition von Kupfer in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung deutlich schneller als beim Palladium. In diesen Fällen kann die *Rosenmund-von-Braun*-Kupplung zu besseren Ergebnissen führen, weshalb sie für diese Synthese verwendet wurde. Mit einer mäßigen Ausbeute von 39 % konnte schließlich das Produkt **9c** hergestellt werden (Schema 3.67).



Schema 3.67: Synthese des dicyanosubstituierten BBTTs 9c durch Rosenmund-von-Braun-Cyanierung.

3.5.3. Elektrochemische Eigenschaften

Die durch die eingeführten Akzeptoren elektronisch abgereicherten BBTTs wurden cyclovoltammetrisch untersucht, wobei in der Regel erwartungsgemäß die typischen zwei reversiblen Oxidationen beobachtet wurden. Zur besseren Unterscheidung werden hier die *tert*-butylsubstituierten Verbindungen 9 und die schwalbenschwanzsubstituierten Verbindungen 10 getrennt voneinander präsentiert. Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen 9 sind in Abbildung 3.49 dargestellt. Alle zeigen reversible bis quasi-reversible Oxidationen in den Bereichen um 200 und 900 mV.



Abbildung 3.49: Normierte Cyclovoltammogramme der akzeptorsubstituierten BBTTs **9** (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen: E₀ (Fc*/Fc*+) = -552 mV [vs. Ferrocen: E₀ (Fc/Fc+) = 0 mV]).

Es ist gut sichtbar, dass die Oxidationspotentiale der drei Verbindungen entsprechend der Akzeptorstärke ihrer Substituenten anodisch verschoben werden. So liegen die Erstoxidationen zwischen $E_0^{0/+1} = 193$ (**9a**) bzw. 191 mV (**9b**) und weiter verschoben auf 229 mV für das cyanosubstituierte BBTT **9c**. Der gleiche Trend zeigt sich bei den Zweitoxidationen. Hier liegen **9a** und **9b** mit $E_0^{+1/+2} = 858$ (**9a**) und 862 mV (**9b**) jedoch deutlich näher beieinander, während das

Cyanoderivat **9c** mit *E*₀^{+1/+2} = 925 mV um weitere 65 mV anodisch verschoben ist. Der Einfluss der Cyanosubstituenten auf die Oxidationspotentiale ist somit nicht nur stärker als der des Aldehyds, sondern auch als der des Cyanacrylsäuresubstituenten, obwohl dies nicht zu erwarten war. Im Falle dieses cyanoacrylsäuresubstituierten Derivates wäre dem Grunde nach die stärkere Akzeptorwirkung zu erwarten, da hier gleich mehrere Akzeptoren in einem Substituenten vereint sind. Möglicherweise liegt der Grund für dieses Verhalten in der größeren Entfernung der Akzeptorfragente zum BBTT-Gerüst, durch die zusätzliche Vinylgruppe von Verbindung **9b**. Die Messdaten sowie die daraus bestimmtem HOMO-Energien und Semichinonbildungskonstanten sind in Tabelle 3.26 aufgeführt.

Tabelle 3.26: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 8 (Potentiale gegen Fc/Fc⁺ [E₀ = 0 mV]; Semichinon-
bildungskonstante K_{SEM} (K_{SEM} = 10^{\frac{(E_0^{0/+1} - E_0^{+1/+2})}{0.059 V}}; E_{HOMO} = -(E_0^{0/+1} + 4.80 eV)).



a) v = 100 mV/s; b) Extrapolierung der Messwerte bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s auf v = 0 mV/s.

Der Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften mit den unsubstituierten BBTTs **23** zeigt, dass die Oxidationspotentiale der Verbindungen **9** gegenüber ihren Verwandten **23** um bis zu 300 mV anodisch verschoben sind. Dadurch sind Verbindungen mit sehr niedrig liegenden HOMO-Energien von bis zu $E_{HOMO} = -5.029$ eV zugänglich. Diese Werte werden auch für *N*-Arylphenothiazinen erreicht, womit sich die akzeptorsubstituierten BBTTs **9** elektronisch zwischen den *Schneeweis*'schen BBTTs **23** und Phenothiazine einreihen. Trotz sehr starker Akzeptorsubstituenten wird keines der Beispiele jenseits von 230 mV verschoben, da die Potentiale in diesen Bereichen scheinbar ihr Maximum erreichen.

Auch die schwalbenschwanzsubstituierten BBTTs **10** wurden untersucht, dabei wurden vergleichbare CVs erhalten. Diese sind in Abbildung 3.50 dargestellt.



Abbildung 3.50: Normierte Cyclovoltammogramme der akzeptorsubstituierten BBTTs **10** (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen: E₀ (Fc*/Fc*+) = -552 mV [vs. Ferrocen: E₀ (Fc/Fc+) = 0 mV]).

Die CVs der Aldehyde **9a** und **10a** und der Cyanacrylsäureverbindungen **9b** und **10b** können unmittelbar miteinander verglichen werden. Dabei fällt auf, dass die Potentiale der Verbindungen **10** in der Regel rund 20 bis 30 mV niedriger liegen als der *tert*-butylsubstituierten Substanzen **9**. Dies geht auf den Substituenteneffekt der Schwalbenschwanz-Ether-Gruppe zurück, die als π -Donor die Elektronendichten von **10a** und **10b** gegenüber **9a** und **9b** leicht erhöht, die Oxidationspotentiale daher jedoch leicht herabsetzt. Es wird außerdem die gleiche Beobachtung gemacht, dass die Oxidationspotentiale sich verglichen mit den unsubstituierten BBTTs **23** zwar anheben, jedoch auch bei sehr starken Akzeptorsubstituenten (siehe **10c**) das

Kapitel **3** Allgemeiner Teil

Potential bei maximal rund 200 mV zu stagnieren scheint. Die gemessenen sowie daraus bestimmten Kenngrößen für die Derivate **10** sind in Tabelle 3.27 aufgeführt.

Tabelle 3.27: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 10 (Potentiale gegen Fc/Fc+ [E_0 = 0 mV]; Semichinon-
bildungskonstante K_SEM (K_SEM = $10^{\frac{(E_0^{0/+1} \cdot E_0^{+1/+2})}{0.059 \text{ V}}}$; EHOMO = $-(E_0^{0/+1} + 4.80 \text{ eV})$).



a) v = 100 mV/s; b) Extrapolierung der Messwerte bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s auf v = 0 mV/s.
3.5.4. Photophysikalische Eigenschaften

Die bereits erwähnten beeindruckenden photophysikalischen Eigenschaften, wie die ultramarinblaue Lösung von Verbindung **9b/10b** oder die smaragdgrüne Lösung von Derivat **10c** wurden durch spektroskopische Messungen quantifiziert. Dabei wurden die in Abbildung 3.51 und Abbildung 3.53 gezeigten Absorptionsspektren erhalten. Alle Spektren besitzen einen intensiven Absorptionsbereich bei 200 bis 400 nm und eine schwächere längstwellige Absorptionsbande jenseits von 450 nm (Abbildung 3.51).



Abbildung 3.51: Normierte Absorptions- (volle Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der akzeptorsubstituierten BBTTs **9** (aufgenommen in CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(\mathbf{9}) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Emissionsmessungen: $c(\mathbf{9}) = 10^{-7}$ M, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs.}$).

Die cyanosubstituierte Verbindung **9c** zeigt einen Absorptionsbereich mit mehreren intensiven Banden von 200 bis 400 nm, gefolgt von der längstwelligen Absorptionsbande bei $\lambda_{max,abs.}$ = 470 nm, die mit einem Absorptionskoeffizienten von \mathcal{E} = 9000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ eine vergleichbar schwächere Bande darstellt. Dennoch fluoresziert die Verbindung **9c** sehr intensiv mit einem Emissionsmaximum bei 564 nm. Bedingt durch die geringe Absorption und die intensive Emission bedingt kommt eine bemerkenswerte Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi = 40$ %

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

zustande. Ähnlich stark ist die Absorption der längstwelligen Bande von Derivat **9a** mit ε = 12800 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Gegenüber Substanz **9c** ist diese um 1300 cm⁻¹ auf 500 nm verschoben ist. Auch hier ist eine intensive Emission zu beobachten, die bei 605 nm ihr Maximum besitzt. Aufgrund der stärkeren Absorption liegt die Quantenausbeute mit Φ = 31 % jedoch deutlich niedriger. Den größten bathochromen Shift dieser Reihe erfährt jedoch das cyanacrylsäuresubstituierte Derivat **9b**, dessen längstwellige Absorptionsbande bis auf $\lambda_{max,abs.}$ = 576 nm bathochrom verschoben ist. Bedingt durch den sehr starken Donor-Akzeptor-Charakter und das dadurch ausgebildete *Push-Pull*-System kommt es außerdem zu einer dreifach höheren Absorption der längstwelligen Bande von ε = 28600 L·mol⁻¹·cm⁻¹ verglichen mit der cyanosubstituierten Verbindung **9c** bzw. doppelt hohe Absorption verglichen mit dem Dialdehyd **9a**. Verbindung **9b** fluoresziert außerdem im Nahinfrarot-Bereich mit einem Maximum bei 749 nm, jedoch so schwach, dass keine Quantenausbeute über 1 % bestimmt werden konnte.

Tabelle 3.28: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der akzeptorsubstituierten BBTTs 9.



Eintrag	Verbindung	$\lambda_{\max,abs.} / nm^{a}$ ($\mathcal{E} / mol \cdot L^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\lambda_{ ext{max,em.}}$ / nm ^b (${\mathcal{D}}_{ ilde{ ext{F}}}$)	Stokes-Verschiebung ^c $\Delta \tilde{\nu} / cm^{-1}$
1	9a	392 (8200) 500 (12800)	605 (31 %)	3500
2	9b	332 (45100) 576 (28600)	749 (<0.1 %)	4000
3	9с	361 (8200) 470 (9000)	564 (40 %)	3500

a) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, T = 298 K; b) aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, T = 298 K, relative Quantenausbeuten bestimmt gegen Coumarin 6 als Standard (in EtOH, $\Phi_{\text{F}} = 78 \%^{97}$); c) $\Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,abs.}} - \frac{1}{\lambda_{max,abs.}}$

 $\lambda_{max,em}$

Aus den Spektren geht die bedeutend stärkere Beeinflussung der Absoptionsbanden hervor, als sie für die Redoxpotentiale festgestellt worden ist (vgl. Abbildung 3.49 und Abbildung 3.50). Darüber hinaus wird die umgekehrte Tendenz sichtbar, wie stark welcher Substituent die Absorptions- und Emissionsbanden verschiebt. Die für den Grundzustand aussagekräftigen Oxidationspotentiale werden beispielsweise stärker vom Cyanosubstituenten beeinflusst, während der Einfluss im angeregten Zustand am geringsten von diesem Substituenten ausgeht. Am stärksten findet die Einflussnahme hier durch den Cyanacrylsäuresubstituenten statt. Dies macht sich auch im Farbeindruck bemerkbar, der im Falle des cyanosubstituierten Derivats **9c** in Absorption und Emission in einem intensiven Orange liegt. Bei Verbindung **9a** hingegen liegt bereits eine blutrote Farbe vor, während das cyanacrylsäuresubstituierte Derivat **9b** sogar als tiefblaue Lösung die stärkste hier beobachtete bathochrome Verschiebung der Absorption besitzt (Abbildung 3.52).



Abbildung 3.52: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate **9** in Lösung ($c(9) = 10^{-5}$ M; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

Die mit dem Schwalbenschwanzsubstituenten ausgestatteten Merocyanine **10** wurden ebenfalls untersucht. Auch hier wurden vergleichbare Spektren erhalten (Abbildung 3.53). Die Gestalt der Spektren zeigt, dass mit steigender Akzeptorstärke die Intensität der Banden einander angleicht. Dieser Effekt ist bei Verbindung **10b** gut sichtbar und deutlich stärker bei Derivat **10c**. Die längstwellige Absorptionsbande als n- π^* -Übergang nimmt an Intensität gegenüber den π - π^* -Übergängen zu.

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Etwas verschoben gegenüber dem *tert*-butylsubstituierten Dialdehyd **10a** mit 470 nm, besitzt auch der Schwalbenschwanzether-Aldehyd **10a** eine längstwellige Absorptionsbande bei $\lambda_{max,abs.} = 501$ nm. Wie schon bei den elektrochemischen Eigenschaften (Kapitel 3.5.3) beschrieben, lässt sich diese Verschiebung auf den Donorcharakter des Schwalbenschwanz-Ether-Substituenten zurückführen. Diese erhöht die Elektronendichte im BBTT-Gerüst, stärkt den *Push-Pull*-Charakter des Systems und verschiebt so die Absorptionsbande bathochrom. Diese besitzt mit $\varepsilon = 14600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ eine wiederum höhere Absorption als ihr *tert*-Butylanalogon **9a**. Ebenso wie diese fluoresziert **10a** intensiv mit einem Maximum bei 608 nm. Aufgrund der stärkeren Absorption resultiert dies in einer um rund ein Sechstel niedrigeren Quantenausbeute von $\Phi = 26 \%$.



Abbildung 3.53: Normierte Absorptions- (volle Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) der akzeptorsubstituierten BBTTs **10** (aufgenommen in CH₂Cl₂; Absorptionsmessungen: $c(10) = 10^{-5}$ M, T = 298 K; Emissionsmessungen: $c(10) = 10^{-7}$ M, T = 298 K, $\lambda_{exc.} = \lambda_{max,abs.}$).

Fast identisch fällt der Vergleich zwischen der *tert*-butylsubstituierten Verbindung **9b** und dem schwalbenschwanzsubstituierten Derivat **10b** aus. Ebenso wie **9b** besitzt auch **10b** eine sehr intensive längstwellige Absorptionsbande bei $\lambda_{max,abs.} = 574$ nm, mit einer gleich starken Absorption von $\varepsilon = 31200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ sowie einer Emissionsbande bei $\lambda_{max,em.} = 747$ nm. Die beiden Moleküle zeigen in diesem Bereich annähernd keine Unterschiede. Das beeindruckendste Beispiel dieser Reihe stellt im Hinblick auf seine photophysikalischen Eigenschaften die Substanz **10c** dar. Als ungeladenes organisches Molekül mit einer intensiven grünen Farbe gehört dies zu einer sehr seltenen Farbstoffklasse. Seine längstwellige Absorptionsbande bei $\lambda_{max,abs.} = 713$ nm weist mit $\varepsilon = 52900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ eine etwa gleich starke Absorption auf wie seine π - π *-Bande bei 416 nm mit $\varepsilon = 59700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Sie liegt außerdem gegenüber der bromierten Verbindung **6d** ($\lambda_{max,abs.} = 433$ nm) um 9000 cm⁻¹, und gegenüber dem Dialdehyd **10a** um 6000 cm⁻¹ bathochrom verschoben vor. Aufgrund der sehr langwelligen Absorptionsbande konnte keine Fluoreszenz mehr detektiert werden. Wird der zu **10a** und **10b** analoge *Stokes*-Shift von ca. $\Delta \tilde{v} = 3500-4000$ cm⁻¹ zugrunde gelegt, so würde die resultierende Emissionsbande bei ca. 950–1000 nm liegen. Dies wäre außerhalb des mit den technischen Gegebenheiten bestimmbaren Bereichs und damit nicht mehr detektierbar.

Tabelle 3.29: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der akzeptorsubstituierten BBTTs 10.

Akz S N S	
	10a : Akz = O
	10b : Akz = Ethyl-3-cyanoacetyliden 10c : Akz= (Tricyanofuryl)methylen

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{\max,abs.} / nm^{a}$ (ε / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ _{max,em.} / nm ^b (Φ⊧)	Stokes-Verschiebung $^{\circ}$ $\Delta \tilde{\nu} / cm^{-1}$
1	10a	372 (9100) 501 (14600)	608 (26 %)	3500
2	10b	332 (49600) 574 (31200)	747 (<0.1 %)	4000
3	10c	416 (59700) 713 (52900)	-	-

a) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{-5}$ M, T = 298 K; b) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c = 10^{-7}$ M, T = 298 K, relative Quantenausbeuten bestimmt gegen Coumarin 6 als Standard (in EtOH, $\Phi_{\rm F} = 78$ %)⁹⁷; c) $\Delta \tilde{v} = \frac{1}{\lambda_{max,abs.}} - \frac{1}{\lambda_{max,ems.}}$

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

Die äußerst intensive Färbung der Moleküle **10** im Allgemeinen und **10c** in Speziellen ist fotografisch in Abbildung 3.54 gezeigt.



Abbildung 3.54: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate **10** in Lösung ($c(10) = 10^{5}$ M; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

Aus den Schnittpunkten der Absorptions- sowie Emissionsspektren kann außerdem die Energie des Nullpunktsübergangs *E*_{0,0} bestimmt werden, die in erster Näherung dem HOMO-LUMO-

Energieunterschied entspricht. Mit Hilfe dieser Energie und aus den elektrochemisch bestimm-

ten HOMO-Energieniveau Еномо lässt die das LUMO-Energieniveau Ецимо rechnerisch ermitteln.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 3.30 aufgeführt.

Tabelle 3.30: Zusammenfassung der aus den Absorptions- und Emissionsspektren bestimmten Nullpunktübergängsenergien E_{0,0} sowie den durch die elektrochemisch bestimmten HOMO-Energieniveaus E_{HOMO} berechneten LUMO-Energieniveaus E_{LUMO}.



Eintrag	Verbindung	<i>Е</i> номо ^[а] / eV	E _{0,0} [b] / eV	Elumo ^[c] / eV
1	9a	-5.03	2.20	-2.83
2	9b	-5.00	1.87	-3.13



a) Aus den elektrochemischen Messdaten bestimmt; b) aus Schnittpunkt von Absorptions- und Emissionsspektrum bestimmt; c) $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_{0,0}$; d) $E_{0,0}$ aufgrund fehlender Emissionsbande nicht bestimmbar.

3.5.5. Fazit

Zusammenfassend wurde ausgehend von zwei bromierten BBTTs **6** mittels *Beauvalt*-Aldehyd-Synthese und anschließender *Knoevenagel*-Kondensation sowie *Rosenmund-von-Braun*-Cyanierung insgesamt sechs akzeptorsubstituierte BBTTs hergestellt. Die Löslichkeit der großen und polaren Systeme wurde, wo nötig, durch langkettige aliphatische Substituenten gewährleistet.

Die hergestellten Verbindungen zeigen grundsätzlich anodisch gegenüber ihrem Startmaterial verschobene Oxidationspotentiale. Die Potentiale $E_0^{0/+1}$ der Erstoxidationen konnten im Bereich von 142 bis 229 mV bestimmt werden. Die Zweitoxidationspotentiale $E_0^{+1/+2}$ erstrecken sich von 790 bis 925 mV. Darüber hinaus weisen die hergestellten Verbindungen beeindruckende Absorptions- und Emissionseigenschaften auf, die sich je nach Substituenten in substanziellen Quantenausbeuten von bis zu $\Phi_{F} = 40$ % oder enormen bathochromen Verschiebungen der Absorptionsbanden bei Verbindung **10c** bis hin zu $\lambda_{max,abs.} = 713$ nm äußern. Außerdem wurden mit **10c** auch die größten Absorptionen dieser Arbeit mit bis zu $\mathcal{E} =$ 52900 L·mol⁻¹·cm⁻¹ erreicht. Gemeinsam mit der ähnlich intensiven Absorption im Bereich von 400 nm präsentiert sich die beschriebene Verbindung als sehr dunkler, tiefgrüner Farbstoff. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass sich die vorgestellte Struktur grundsätzlich auch zum

Kapitel **3** Allgemeiner Teil

Einsatz in Solarzellen eignet, da hier ein breites Absorptionsspektrum mit großer Absorption notwendig ist. Diese Voraussetzungen werden durch die dargestellten Verbindungen erfüllt. Eine weitergehende Untersuchung dieser und weiterer, möglicherweise unsymmetrischer Beispielverbindungen sollte daher in naher Zukunft erfolgen.

3.6. Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine

3.6.1. Betrachtung von Regioisomeren und Syntheseziel

Wie in Kapitel 3.1 bereits erläutert, führte der topologische Austausch der Benzolringe des Phenothiazins durch Thiophenringe mit den Dithienothiazinen zu einer neuen Stoffklasse und einer kathodischen Verschiebung der Oxidationspotentiale von insgesamt rund 300 mV (**21**, Schema 3.68).³ Diese Verschiebung als Maß der erhöhten Elektronendichte resultierte einerseits aus der größeren Gesamtzahl an Elektronen des Systems, andererseits aus der Ringkontraktion von sechs auf nunmehr fünf Ringatomen der Thieno-Anellanden. Die weitere Benzo-Erweiterung der Dithienothiazine resultierte in den Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen nach *Schneeweis* in ihren drei möglichen Regioisomeren (**22/23**, Schema 3.68).³³ Die logische gedankliche Fortführung dieser Thiazin-Evolution würde einen weiteren topologischen Benzo-Thieno-Austausch bedeuten. Die Produkte dieses Gedankenexperimentes wären die Di(thienothieno)thiazine (**18/126**, Schema 3.68).



Schema 3.68: Fortgeführte Evolution der Thiazine über die Schneeweis'schen BBTTs hinaus zu den durch erneuten Benzo-Thieno-Austausch konzipierten Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen (DTTTs).

Wie aus Schema 3.68 (**124**/**125** und **18**/**126**) und Abbildung 3.55 ersichtlich wird, können nicht nur die Thienothieno-Anellanden der Thienothienothiazine analog zu *Schneeweis*⁴ Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen in drei verschiedenen Regioisomeren basierend auf *syn*- bzw. *anti*-Anellierung vorliegen, sondern auch die Anellanden selbst können als drei Regioisomere basierend auf selbigem Prinzip vorliegen. Dabei können sie die *syn*-verknüpften

Kapitel 3 | Allgemeiner Teil

Thienothiophene mit dem Systemnamen [1,6]-Thiophthene (Abbildung 3.55, rechts) oder die *anti*-verknüpften Analoga mit dem Systemnamen [1,4]-Thiophthene bilden (Abbildung 3.55, links).¹⁰⁴ Außerdem ist der Theorie nach ein drittes Regioisomer für die Bildung anellierter Thiazine qualifiziert, das einen *exo*-verknüpften Thienoanellanden besitzt und den Systemnamen [1,3]-Thiophthen trägt (Abbildung 3.55, Mitte). Da jedoch keine effiziente Synthesemethode existiert, um dieses auch in größeren Mengen herstellen zu können, wurde dieses Regioisomer nicht zur Synthese in Betracht gezogen.



Abbildung 3.55: Übersicht über die drei zur Anellierung an 1,4-Thiazinen denkbaren regioisomeren Thiophthene.

Die aus den vorgestellten Strukturen als Anellanden resultierenden Thiazine würden im Falle der [1,6]-Thiophthene keinen Konjugationsweg aus den äußeren Thieno-Ringen hin zum Thiazin-Ring öffnen. Es würde sich daher eher um elektronisch voneinander getrennte Systeme handeln. Diese Systeme werden im Folgenden als Di[1,6]thiophtheno[1,4]thiazine benannt. Im Gegensatz dazu liegt durch die Struktur der [1,4]-Thiophthene ein 6*π*-Elektronensystem vor, das über das Molekül delokalisiert ist und einen Konjugationspfad zwischen beiden Molekülseiten öffnet. Wie in Abbildung 3.56 deutlich wird, besteht damit in den resultierenden Thiazinen eine elektronische Verbindung von den äußeren Thieno-Ringen bis hin zum zentralen Thiazin-Ring. Im Falle der *anti,anti*-Strukturen ist dabei der Konjugationsweg sogar bis zum Thiazin-Stickstoff geführt, wodurch eine Delokalisierung der Stickstoff-Elektronen bis in die Anellanden ermöglicht wird (Abbildung 3.56, rechts). Dies sollte zu einer Absenkung des HOMO-Energieniveaus gegenüber dem *syn,syn*-Analogon führen. Diese konjugierten Strukturen werden im Folgenden als Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine bezeichnet.



Abbildung 3.56: Konjugationswege mit beteiligten Atomen durch das 1,4-Thiophthen-System im syn,syn-DTTT 18 sowie im anti,anti-DTTT 126.

Um diese qualitative Einschätzung besser untermauern zu können, wurden die vier möglichen symmetrischen Regioisomere quantenchemischen Rechnungen unterzogen, um so die Lage der HOMO-Energieniveaus abzuschätzen. Die Rechnungen erfolgten mit Gaussian09⁸⁷ unter Verwendung des B3LYP-Funktionals⁸⁸ und *Pople*'s 6-31G Basissatz.⁸⁹ Die erhaltenen Grenzorbitale sowie ihre Energien sind in Abbildung 3.57 dargestellt.



Abbildung 3.57: Khon-Sham-FMOs und Orbitalenergien der vier symmetrischen regioisomeren N-Phenyl-DTTTs (berechnet durch Gaussian09⁸⁷ mit B3LYP/6-31G^{88b, 89}).

Aus den Rechnungsergebnissen wird ersichtlich, dass Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine (Abbildung 3.57, links) generell um rund 100–200 meV höherliegende HOMO-Energieniveaus besitzen als die Di[1,6]thiophtheno[1,4]thiazine (rechts). Außerdem liegt das HOMO-Energieniveau des *anti,anti*-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazins (Abbildung 3.57, rechts außen) nochmals um rund 140 meV höher als beim *syn,syn*-Derivat (Abbildung 3.57, Mitte rechts). Da ein erhöhtes HOMO-Energieniveau mit einer erhöhten Elektronendichte und so einem niedrigen Oxidationspotential einhergeht, deuten die Rechnungsergebnisse an, dass die Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine die Strukturen mit der höheren Elektronendichte durch darstellen. Für die Synthese elektronenreicher Heterocyclen stellen sie somit die interessanteren Derivate dar und wurden als Zielstrukturen ausgewählt. Analog zu den bisher erfolgten Synthesen von Pheno-, Dithienound Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen sollte über eine Variation der *N*-Arylsubstituenten eine Einflussnahme auf das System erfolgen, wodurch eine Beurteilung der elektronischen Struktur möglich werden sollte (Abbildung 3.58).



Abbildung 3.58: Zur Synthese ausgewählte 1,4-Thiophthen-anellierte 1,4-Thiazine (DTTTs) 18 und 126.

3.6.2. Retrosynthetische Analyse

Zur Synthese der zwei dargestellten Zielstrukturen musste nun ein praktikabler Syntheseweg gefunden werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten der Zielstrukturen mit bereits bekannten Strukturen wie Dithieno- oder Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen konnten deren bereits bekannte Synthesewege angepasst werden. Das resultierende Retrosyntheseschema ist in Schema 3.69 gezeigt. Die retrosynthetische Analyse würde dabei sowohl im Falle der *syn,syn*-Verbindungen, als auch der *anti,anti*-Verbindungen mit einem Bindungsbruch der *C-N*-Bindungen beginnen (*C-N-discon*). Die Syntheseäquivalente dazu wären ein Anilin, sowie die an den

entsprechenden Positionen bromierten Targetverbindungen **15** und **17**. Im Falle der *anti,anti*-Vorläufer würde dieses aus seinem unbromierten Analogon **16** hergestellt. Dieses ginge schließlich auf ein bromiertes 1,4-Thiophthen **14** zurück. Im Falle der *syn,syn*-Verbindungen wäre die bromierte Targetverbindung **15** direkt aus diesem 1,4-Thiophthen **14** darstellbar, die Synthese entspränge also aus der gleichen Vorläuferverbindung und die Position der Sulfidbrücke legte die Regioisomerie fest. Das bromierte 1,4-Thiophthen **14** seinerseits würde durch einen C-C-*discon* auf einen Aldehyd zurückführen, welcher als Ketal **13** schließlich aus Thiophen (**11**) und dem Disulfid des Aldehyd-Ketals (**12**) darstellbar ist (Schema 3.69).



Schema 3.69: Konzipiertes Retrosyntheseschema der zwei regioisomeren DTTTs 18 und 126.

3.6.3. Synthesen von Startmaterialien und Ausgangsverbindungen

Zur Synthese der DTTTs wurde das zuvor aufgestellte Retrosyntheseschema angewandt. Im ersten Schritt erfolgte die Synthese von Tetrabromthiophen (42), das unter literaturbekannten Synthesebedingungen aus Thiophen und Brom in exzellenter Ausbeute hergestellt wurde.¹⁰⁵ Im Anschluss wurde dieses reduktiv mit Zink in Essigsäure zum 3,4-Dibromthiophen (11) umgesetzt (Schema 3.70).¹⁰⁶



Schema 3.70: Zweistufige Synthese von 3,4-Dibromthiophen (11) ausgehend von Thiophen (41).¹⁰⁵⁻¹⁰⁶

Parallel wurde das Disulfid 12 aus Bromacetaldeyd-Diethylacetal (127) und elementarem Schwefel mit Natriumsulfid hergestellt. In der nach Literaturbedingungen durchgeführten Synthese wurde somit das kommerziell kostenintensive Reaktionsprodukt (Sigma-Aldrich: 18,32 €/mmol) aus günstigen Startmaterialien in einer schnellen Reaktion in größerem Maßstab erhalten.



Schema 3.71: Synthese von 1,2-Bis-(2,2-diethoxyethyl)disulfid (12) ausgehend von Bromacetaldehyd-Diethylacetal (127).¹⁰⁷

Aus diesen Ausgangsverbindungen wurde anschließend das kondensierte 1,4-Thiophthen **14** in zwei Schritten hergestellt. Dazu wurde Dibromthiophen **11** im ersten Schritt lithiiert und mit dem hergestellten Disulfid **12** zum Thienylalkylsulfid **13** umgesetzt. Dieses wurde im zweiten Schritt säurekatalysiert kondensiert, wodurch unter Abspaltung von Ethanol das bromierte Thiophthen **14** erhalten wurde (Schema 3.72). Auch diese Reaktionssequenz wurde leicht abgewandelt der Literatur entnommen.¹⁰⁷



Schema 3.72: Zweistufige Synthese von 3-Brom[1,4]thiophthen (14) ausgehend von 3,4-Dibromthiophen (11) und dem Disulfid 12.¹⁰⁷

Zur Synthese der Dibrom-bis-thiophthenylsulfide **15** und **17** konnte jeweils das bromierte Thiophthen **14** als Startmaterial verwendet werden. Abhängig von den Reaktionsbedingungen 162 sind dabei die verschiedenen Regioisomere zugänglich. Durch Umsetzung von Verbindung **14** mit LDA und anschließender Reaktion mit BPSS konnte das für die *syn,syn*-DTTTs notwendige Startmaterial **15** erhalten werden (Schema 3.73).



Schema 3.73: Schwefelverbrückte Dimerisierung von Verbindung **14** durch Lithiierung mit LDA und nucleophile Substitution an einem Schwefelelektrophil (**15**).

Durch einen Brom-Lithium-Austausch mit *n*-BuLi konnte dagegen die benachbarte Position adressiert und die Vorstufe für das für die *anti,anti*-DTTTs notwendige Startmaterial **17** erhalten werden.¹⁰⁸ Da hierbei die Brom-Funktionalität in der Reaktion genutzt wurde, musste in einem anschließenden Schritt erneut bromiert werden. Die Verbindung **17** wurde so in zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 70 % erhalten (Schema 3.74).



Schema 3.74 Schwefelverbrückte Dimerisierung von Verbindung 14 durch Brom-Lithium-Austausch und nucleophile Substitution an einem Schwefelelektrophil (34),¹⁰⁸ sowie anschließende Bromierung zum dibromierten Derivat 17.

3.6.4. Synthesen von syn, syn-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen

Zur Etablierung der neuen Stoffklasse sollten sowohl die *syn,syn*-DTTTs als auch die *anti-anti-*DTTs hergestellt und charakterisiert werden. Weil die Studien zu *anti,anti-*DTTs von *May* gezeigt haben, dass die Synthesen der *anti,anti-*Derivate oft gehindert werden, wurde zuerst zugunsten der Synthese von *syn,syn-*DTTTs entschieden. In einer ersten Reaktion nach den von *Schneeweis* genutzten Synthesebedingungen für *syn,syn-*BBTTs wurde das Produkt **18b** nur verunreinigt in einer Ausbeute von 24 % erhalten.³³ Daher wurde die Reaktion optimiert, wodurch die Ausbeute nicht nennenswert gesteigert, jedoch die Bildung der Verunreinigung minimiert werden konnte.

Š	$ \begin{array}{c} & Br & S \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ $	1.00 Äq. <i>p</i> -Anisidin (36b) 7.50 mol% Pd(dba) ₂ 15.0 mol% L 3.00 Äq. NaO <i>t</i> -Bu	S S S N S S S S S S S S S S S S S S S S	s s
Eintrag	L	Т	t	Ausbeute
1ª	dcpf	100 °C	16 h	23 %
2 ^a	dcpf	100 °C	40 h	25 %
3ª	dcpf	100 °C	64 h	19 %
4 ^b	XantPhos	100 °C	16 h	15 %
5 ^b	XantPhos	MW, 150 °C	16 h	19 %
б ^ь	BINAP	100 °C	16 h	26 %

 Tabelle 3.31: Optimierungsstudie der cyclisierenden Buchwald-Hartwig-Aminierung zum N-anisylsubstituierten syn, syn-DTTT 18b.

a) Die Reaktion wurde im 1 mmol-Maßstab durchgeführt; b) die Reaktion wurde im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt.

Mit den so erhaltenen Reaktionsbedingungen wurden schließlich durch Einsatz verschiedener Aniline insgesamt fünf Beispiele hergestellt. Dabei haben nur neutrale oder elektronenreichere Aniline zur Produktbildung geführt, während die Reaktion mit elektronenarmen Anilinen kein Produkt gebildet hat. Die verwendeten Aniline sowie die hergestellten Produkte sind in Tabelle 3.32 aufgeführt.







a) Die Reaktion wurde im 1 mmol-Maßstab durchgeführt; b) die Reaktion wurde im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt; kein Umsatz wurde bei der Reaktion von **15** mit p-Aminobenzonitril (**36j**), p-Aminobenzotrifluorid (**36k**) sowie p-Chloranilin (**36l**) festgestellt.

3.6.5. Versuche zur Synthese von *anti,anti*-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen

Nach den erfolgreichen Synthesen der *syn,syn*-DTTTs wurde anschließend auch die Synthese der *anti,anti*-DTTTs untersucht. In der ersten versuchten Synthese wurde auf die Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.2.2 zurückgegriffen, da die verwendeten Startmaterialien eine große strukturelle Ähnlichkeit aufwiesen. In der Reaktion wurde jedoch nicht das Produkt, sondern ein tief dunkelblau gefärbtes Nebenprodukt erhalten, dessen Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.



Schema 3.75: Versuchte cyclisierende Buchwald-Hartwig-Aminierung zum anti,anti-DTTT 126b.

Daher wurde eine ¹⁹F-NMR-Optimierungsstudie durchgeführt, die zeigen sollte, ob und unter welchen Bedingungen sich das erzielte Produkt **126b** bildet. Da die genaue chemische Verschiebung des Produkts in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht bekannt war, wurde der Reaktionsumsatz am Signal des Anilins bemessen und nach signifikanten Signalen Ausschau gehalten. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 3.33 zusammengestellt.

	Br	1.00 Äq. <i>p</i> -Fluoranilin 10.0 mol% Pd(dba 20.0 mol% L 3.00 Äq. Base	(36f) $(a)_2$	S N S	
	S Br	Toluol, <i>T, t</i>			
	17		1	⊢ I26f	
Eintrag	L	Base	Т	t	Umsatz
1	dcpf	NaO <i>t</i> -Bu	100 °C	16 h	-
2	P(<i>t</i> -Bu) ₃ · HBF ₄	NaO <i>t</i> -Bu	100 °C	16 h	-
3	RuPhos	NaOt-Bu	100 °C	16 h	-
4	P(<i>t</i> -Bu)₃ ·HBF₄	NaOt-Bu	MW, 85 °C	16 h	-
5	dppf	NaOt-Bu	20 °C	3 d	-
6	dppf	NaO <i>t</i> -Bu	50 °C	3 d	-
7	dppf	NaOt-Bu	80 °C	3 d	19 %ª
8	dppf	NaO <i>t</i> -Bu	100 °C	3 d	21 %ª
9	dppf	NaO <i>t</i> -Bu	100 °C	16 h	21 % ^b
10 ²	dppf	NaO <i>t</i> -Bu	100 °C	16 h	21 %
11	-	NaOt-Bu	100 °C	16 h	-
12	IPr · HCl ^c	NaOt-Bu	100 °C	16 h	-
13	SPhos	Cs ₂ CO ₃	100 °C	16 h	-
14	BrettPhos	Cs ₂ CO ₃	100 °C	16 h	-
15	RuPhos	Cs ₂ CO ₃	100 °C	16 h	-
16	<i>t</i> -BuXPhos	Cs ₂ CO ₃	100 °C	16 h	-
17	CyJohnPhos	Cs ₂ CO ₃	100 °C	16 h	-
18	BINAP	Cs ₂ CO ₃	100 °C	16 h	-

Tabelle 3.33: Optimierungsstudie der cyclisierenden Buchwald-Hartwig-Aminierung zum N-fluorphenylsubstituier-
ten anti,anti-DTTT **126f**.



a) Reaktionsansätze wurden vereint und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt, dabei konnten jedoch nur Spuren isoliert werden; b) Zugabe des Anilins mittels Spritzenpumpe über 16 h; c) N-Heterocyclisches Carben $IPr \cdot HCI = 1,3$ -Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliumchlorid; die Reaktionen erfolgten im 0.1 mmol-Maßstab.

In den durchgeführten Syntheseversuchen ist es nicht gelungen, das Produkt in einer ausreichenden Ausbeute zu erhalten, mit der anschließend eine analytische Charakterisierung möglich gewesen wäre. Daher wurden die Syntheseversuche zu diesem Thema beendet.

3.6.6. Strukturaufklärung

Als vollständig neue, bisher nicht literaturbekannte Stoffklasse wurden alle hergestellten Derivate mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen zweifelsfrei charakterisiert. Das Derivat **18c** konnte darüber hinaus zu Einkristallen gezogen werden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Anhand dieser Verbindung wird im Folgenden beispielhaft das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum diskutiert und die beobachteten Signale ihren entsprechenden Lokanten zugeordnet. Das ¹H-NMR-Spektrum sowie der zugehörige Lokantensatz ist in Abbildung 3.59 gezeigt. Im Hochfeldbereich des Spektrums ist als einziges aliphatisches Signal das Singulett bei δ 2.49 dem Lokanten 1 zuzuordnen. Alle weiteren Lokanten sind aromatische Protonen und werden daher erst im aromatischen Bereich des Spektrums erwartet. Diese Signale lassen sich in zwei Paare einteilen. Die beiden Protonen des DTTT-Gerüsts 4 und 5, die jeweils ein Dublett bei δ 7.08 und δ 7.19 erzeugen sowie die *p*-Phenylen-Protonen 2 und 3, die als Teil eines AA'BB'-Spinsystems beide je ein Multiplett bilden.



Abbildung 3.59: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **18c** sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d₈, 300 MHz, 298 K). X-Achse wurde angepasst um alle Signale entzerrt darstellen zu können. Es wurden jedoch keine Signale entfernt.

Das ¹³C-NMR-Spektrum liefert dieselben Gruppierungen (Abbildung 3.60). Das einzige aliphatische Signal bei δ 21.5 entstammt aus Lokant 1. Die restlichen Signale sind nur noch mittels ihres DEPT-135-NMR-Spektrums (Abbildung 3.60, oben) in CH- und Cquart-Kerne zu unterteilen. Die Signale bei δ 120.1, 128.0, 130.9 und 132.5 können gruppiert zu den Lokanten 3, 4, 10 und 11 zugeordnet werden. Eine Allokation der Signale zu den einzelnen Lokanten ist nicht möglich.



Abbildung 3.60: ¹³C-NMR-Spektrum (unten, schwarz) und DEPT-135-NMR-Spektrum (oben, grau) von Verbindung **18c** sowie der zugehörige Lokantensatz (THF-d⁸, 75 MHz, 298 K).

Zusätzlich zur NMR-Spektroskopie konnte als Strukturbeweis auch eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Durch die in Abbildung 3.61 gezeigte Kristallstruktur konnte darüber hinaus die mittels NMR-Spektroskopie nicht identifizierte korrekte *syn,anti*-Regioisomerie zweifelsfrei bestätigt werden. Die Analyse deutet auf eine leichte Schmetterlingsstruktur des 1,4-Thiazines hin, während die Thiophthen-Anellanden vollständig planarisiert vorliegen. Die so aufgespannten Ebenen der Anellanden liegen in einem sehr flachen Winkel von 166.3° zueinander vor. Es fällt auf, dass dieser Wert gegenüber den zugrundeliegenden Dithienothiazinen (ca. $\alpha = 130-135^{\circ}$) deutlich aufgeweitet ist.^{30c} Auch die *syn,syn*-BBTTs **22** besitzen mit $\alpha =$ 126–137° deutlich kleine Faltungswinkel.⁴ Nur durch eine *ortho*-Chlorsubstitution der *syn,syn*-DTTs **21** wurde eine Aufweitung auf einen vergleichbaren Winkel erzielt. Dies kann also als eine teilweise Planarisierung charakterisiert werden. Die Stapelung der Moleküle ist in Abbildung 3.61 gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass aufgrund der aufgeweiteten Faltungswinkel eine gute Stapelung der Moleküle möglich ist, wenngleich nicht so effizient wie bei den vollständig planarisierten *anti,anti*-BBTTs **23**. Die Moleküle stapeln sich parallel zueinander auf, 171

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

wobei sich jeweils die *N*-Aryl-Reste orthogonal zu den DTTT-Systemen ausrichten und zueinander stapeln. So entstehen abwechselnd orientierte DTTT-Stapelungen, die miteinander über ihre *N*-Arylsubstituenten verbunden sind. Mit einem Ebenenabstand der Thiophthen-Anellanden von 3.5-4.5 Å bilden die Systeme untereinander ansatzweise π -Stacking aus. Durch die gehemmte Planarisierung werden jedoch keine enganliegenden Schichten gebildet, wodurch auch das π -Stacking gehindert wird.



Abbildung 3.61: Kristallstruktur des p-tolylsubstituierten DTTTs 18c mit teilweiser Planarisierung des Grundkörpers sowie die dazugehörige Kristallpackung.

Auch anhand der Kristallstruktur von **18c** wurde zur Bewertung des Aromatizitätscharakters die Berechnung der Kernunabhängigen Chemischen Verschiebungen (NICS) durchgeführt. Die Rechnungsergebnisse deuten auch in diesem Fall auf eine antiaromatische Struktur hin (vgl. Tabelle 3.34). Im Vergleich mit den für die *anti,anti-*BBTTs **6d** und **7b** erhaltenen Werten wird allerdings sichtbar, dass **18c** nicht im gleichen Maße paratrope Ringströme ausbildet. So werden für die Geisteratome in und über/unter dem zentralen 1,4-Thiazinring chemische Tieffeldverschiebungen berechnet, die nur etwa der Hälfte derer von **6d** entsprechen (vgl. Tabelle 3.5). Auch alle anderen Ringfragmente zeigen weniger starke Tieffeld- bzw. stärker ausgeprägte Hochfeldverschiebungen. Dies deutet auf einen schwächeren antiaromatischen Charakter der Verbindung hin. Die für alle Ringfragmente bestimmten NICS₁₈₀-Werte sind in Tabelle 3.34 aufgeführt. **Tabelle 3.34:** Berechnete kernunabhängige chemische Verschiebungen NICS(-1/0/+1) der jeweiligen Ringfragmente von BBTTs **18c** (berechnet mit Gaussian09 unter Verwendung des B3LYP-Funktionals mit dem 6-311++G(d,p)-Basissatz und der GIAO-Methode).



Ring Nr.	NICS _{iso} (-1) ^a / ppm	NICS _{iso} (0) / ppm	NICS _{iso} (+1) ^b / ppm	Ringstrom	Aromatizität
1	6.00	4.78	3.84	paratrop	antiaromatisch
2	-7.75	-10.47	-6.88	diatrop	aromatisch
3	-7.54	-10.33	-6.76	diatrop	aromatisch
4	-8.82	-11.05	-8.66	diatrop	aromatisch
5	-8.80	-10.85	-8.71	diatrop	aromatisch
6	-9.97	-7.63	-9.62	diatrop	aromatisch

a) NICS_{iso}(-1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms außerhalb des Faltungswinkels; b) NICS_{iso}(+1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms in Inneren des Faltungswinkels.

Da die für den 1,4-Thiazinring bestimmten chemischen Verschiebungen deutlich schwächere Werte besitzen als für die beiden zuvor berechneten *anti,anti*-Systeme **6d** und **7b**, besteht hier die Vermutung, dass es sich tatsächlich überwiegend um Effekte der äußerlich entschirmend wirkenden Magnetfelder der diatropen Ringströme der Thieno-Anellanden handelt. Daher wurde auch für dieses System eine Vergleichsrechnung angestellt, bei der der 1,4-Thiazinring aus dem System entfernt wurde, alle weiteren Koordinaten jedoch unverändert blieben. Die Rechnungsergebnisse zeigen eine ähnlich starke Tieffeldverschiebung des Geisteratoms im Zentrum des 1,4-Thiazinrings wie sie für DTTT **18c** berechnet wurde. Dies würde für die Nichtaromatizität des Ringfragments sprechen (Tabelle 3.35). Nur die Geisteratome mit Abstand zur Ringebene deuten durch ihre stärkere Tieffeldverschiebung auf Antiaromatizität im Thiazinring hin. Die weiteren Ringfragmente folgen diesem Verhalten überwiegend und spiegeln damit das Verhalten der Anellanden von **6d** und **7b** wider (vgl. Tabelle 3.6 und Tabelle 3.15). Hier wird daher eher auf Antiaromatizität hingedeutet.

Tabelle 3.35: Vergleich der NICS-Werte für DTTT **18c** mit den Werten des dimeren 1,4-Thiophthen-Vergleichssystems.



a) NICS_{iso}(-1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms im Inneren des Faltungswinkels, NICS_{iso}(+1): NICS_{iso}-Wert des Geisteratoms außerhalb des Faltungswinkels.

Um die Aussage dieses uneinheitlichen Bildes abschließend zu klären wurde die Einschätzung des Aromatizitätscharakters anhand der *in-plane-* und *out-of-plane-*Beiträge am NICS_{iso}-Wert vorgenommen. Die Kurvenverlaufe der drei Kurven sind in Abbildung 3.62 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Verlauf der NICS_{out-of-plane}-Kurve deutlich im positiven Wertebereich verläuft und erst bei größerem Abstand zur Ringebene leicht negativ wird. Zwar nimmt die Kurve keine vergleichbar großen Werte an wie für **6d** und **7b**, jedoch dominiert sie weiterhin den Verlauf der NICS_{iso}-Kurve. Der positive Verlauf dieser stellt ein hinreichendes Kriterium für die Antiaromatizität des 1,4-Thiazinringes dar. Daher kann auch dieses System als Antiaromat charakterisiert werden, wenngleich mit schwächer ausgeprägtem Charakter als für die *anti,anti*-BBTTs in dieser Arbeit beobachtet.



Abbildung 3.62: NICS-Werte (NICS_{iso}, NICS_{in-plane} und NICS_{out-of-plane}) von 18c in Abhängigkeit zum Abstand des Geisteratoms zur Ringebene des 1,4-Thiazinrings.

3.6.7. Elektrochemische Eigenschaften

Die erhaltenen Redoxsysteme wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die dabei erhaltenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 3.63 gezeigt. Es ist auffällig, dass die CVs der Verbindungen **18b**, **18c**, **18d** und **18e** jeweils zwei reversible Oxidationen mit der Erstoxidation bei je ca. $E_0^{0/+1} = -115$ bis -50 mV und der Zweitoxidation bei ca. $E_0^{+1/+2} = 560$ bis 650 mV aufweisen. Dieses Verhalten entspricht dem der BBTTs, wie es in Kapitel 3.2, 3.3 und 3.5 beschrieben wurde. Im Gegensatz dazu zeigt jedoch **18a** irreversibles Oxidationsverhalten bei der Zweitoxidation im Bereich von $E_0^{+1/+2} = 600$ mV.



Abbildung 3.63: Normierte Cyclovoltammogramme der N-arylsubstituierten DTTTs **18** (aufgenommen in CH₂Cl₂; T = 298 K, Elektrolyt 0.1 M [n-Bu₄][PF₆]; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$; Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, referenziert gegen internen Standard Decamethylferrocen⁸³: E₀ (Fc*/Fc*+) = -552 mV [vs. Ferrocen: E₀ (Fc/Fc+) = 0 mV]).

Die Erstoxidationspotentiale der Substanzen liegen im Bereich von –164 bis –58 mV, wobei das niedrigste Potential erwartungsgemäß bei **18a** vorliegt. Die restlichen Signale folgen einem leichten Trend. So liegen die Oxidationspotentiale der Derivate **18b** und **18c** mit –115 und –108 mV leicht zueinander verschoben vor. Stärker betrifft dieser anodische Shift mit sinkender Substituentendonorstärke **18d** und **18e** mit –91 und –58 mV. Die Zweitoxidationen zeigen uneinheitliches Verhalten mit einer größeren Verschiebung des Potentials von **18a** bei 562 mV zu **18b-d** von rund 20 – 50 mV. Zwischen den Verbindungen **18b-d** finden nur schwache Verschiebungen statt, wobei sich die Potentiale zwischen 580 und 610 mV bewegen und keinem Trend folgen. Die Verbindungen besitzen im Vergleich zu den unsubstituierten BBTTs **23** ähnlich große Seminchinonbildungskonstanten K_{SEM} , von überwiegend $K_{\text{SEM}} = 5 - 7 \cdot 10^{10}$. Nur die Verbindung **18a** mit $K_{\text{SEM}} = 1.37 \cdot 10^{12}$ folgt dieser allgemeinen Beobachtung nicht. Aus den Erstoxidationspotentialen resultieren schließlich die HOMO-Energien der fünf hergestellten Produkte, die sich im Bereich von –4.635 bis –4.742 eV erstrecken (Tabelle 3.36).

Tabelle 3.36: Elektrochemische Messdaten der Verbindungen 18 (Potentiale gegen Fc/Fc+ [E_0 = 0 mV]; Semichinon-bildungskonstante K_SEM (K_SEM = $10^{\frac{(E_0^{0/+1} \cdot E_0^{+1/+2})}{0.059 V}}$; EHOMO = $-(E_0^{0/+1} + 4.80 \text{ eV})$).



Eintrag	Nr.	R	<i>E</i> o ^{0/+1} / mV ^a	<i>Е</i> о ^{0/+1} / mV ^ь	<i>E</i> 0 ^{+1/+2} / mV ^a	<i>Е</i> 0 ^{+1/+2} / mV ^b	Кѕем	<i>Е</i> номо / eV
1 ^c	18a	NMe ₂	-170	-164^{d}	546	562 ^d	$1.37 \cdot 10^{12}$	-4.635
2	18b	OMe	-105	-115	599	584	$5.46 \cdot 10^{10}$	-4.685
3	18c	Me	-105	-108	618	611	$7.25 \cdot 10^{10}$	-4.692
4	18d	Н	-76	-91	516	598	$4.75 \cdot 10^{10}$	-4.709
5	18e	F	-52	-58	646	646	$5.84 \cdot 10^{10}$	-4.742

a) v = 100 mV/s; b) Extrapolierung der Messwerte bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s auf v = 0 mV/s; c) Signale nur über semidifferentielle Dekonvolution auswertbar; d) Mittelwert der Messungen bei v = 100, 250, 500 und 1000 mV/s.

Generell zeigt der Vergleich der DTTTs 18 mit den unsubstituierten BBTTs 22 und 23 eine stärkere Ähnlichkeit zu 23 als zu 22 (Tabelle 3.37).³³ So liegen die ersten Oxidationspotentiale der *syn,syn*-DTTTs gegenüber ihren BBTT-Analoga 22 deutlich verschoben vor und liegen im Bereich der unsubstituierten *anti,anti*-BBTTs 23 nach *Schneeweis*. Auch diesen gegenüber

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

erfahren sie eine merkliche kathodische Verschiebung. Besonders stark zeigt sich diese bei den Derivaten **18a** und **18d**, deren Erstoxidationspotentiale um 69 mV (**18a**) bzw. 79 mV (**18d**) gegenüber ihren *anti,anti-*BBTT-Analoga **23a,d** verschoben sind. Gegenüber den *syn,syn-*BBTTs ist diese Verschiebung besonders stark mit bis zu 187 mV (**18a**) bzw. sogar 284 mV (**18d**). Dies spricht für eine im Allgemeinen deutlich erhöhte Elektronendichte der DTTTs gegenüber den BBTTs. Ein bestimmender Faktor dieser gesteigerten Elektronendichte liegt sicherlich in der kleineren Ausdehnung des Systems, verglichen mit den um ein Atom erweiterten Ringstruktur der BBTTs. Möglicherweise hat auch die erhöhte Anzahl beteiligter Schwefelatome einen Einfluss, da die Polarisierbarkeit und damit ggf. die Stabilisierung des entstehenden Radikalkations mit jedem Schwefel-Ringatom erhöht werden kann. Interessanterweise zeigen auch die Semichinonbildungskonstanten *K*SEM die Analogie eher zu den *anti,anti*-BBTT-Systemen **23** als zu ihren strukturell ähnlicheren *syn,syn*-BBTT-Analoga **22**.

Tabelle 3.37: Vergleich der Oxidationspotentiale der syn, syn-DTTTs 18 mit den Potentialen der syn, syn-BBTTs 22und anti, anti-BBTTs 23.

S	S N R	18a: R = NMe ₂ 18b: R = OMe 18c: R = Me 18d: R = H 18e: R = F	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	22a: R = N 22b: R = C 22c: R = M 22d: R = H 22d: R = H	IMe ₂ DMe Ae	S N S 23a: 23b; R 23c; 23d; 23d;	R = NMe ₂ R = OMe R = Me R = H R = H R = F
Ein- trag	R	<i>E</i> ₀ ^{0/+1} (18) / mVª	<i>E</i> ₀ ^{0/+1} (22) / mV ^{a,c}	<i>E</i> ₀ ^{0/+1} (23) / mV ^{a,c}	Еномо (18) / eV ^ь	Еномо (22) / eV ^{b,c}	Еномо (23) / eV ^{b,c}
1	NMe ₂	-164	23	-95	-4.635	-4.823	-4.705
2	OMe	-115	111	-39	-4.703	-4.911	-4.761
3	Me	-108	149	-37	-4.717	-4.949	-4.763
4	Н	-91	193	-12	-4.711	-4.993	-4.788
5	F	-58	209	12	-4.755	-5.009	-4.812

a) Potentiale gegen Fc/Fc^+ ($E_0 = 0 mV$); b) $E_{HOMO} = -(E_0^{0/+1} + 4.80 eV)$; c) entnommen aus der Literatur.⁴

Durch die sichtbare Beeinflussung der ersten Oxidationspotentiale durch die *N*-Arylsubstituenten wurde durch Auftragung gegen ihre *Hammett*-Parameter σ_p quantifiziert. Diese ist in Abbildung 3.64 gezeigt. Zur Veranschaulichung und als Vergleich wurden außerdem die Potentiale der identisch substituierten *syn,syn*-BBTTs **22** und *anti,anti*-BBTTs **23** aufgetragen. Sehr gut wird dabei die Ähnlichkeit des Verhaltens der DTTTs **18** gegenüber den *anti,anti-*BBTTs **23** deutlich. Nicht nur ist die Stärke des Substituenteneffektes annähernd identisch, wie anhand der identischen Steigungen der Ausgleichsgeraden sichtbar wird, sondern auch die Abweichungen der einzelnen Messpunkte von der jeweiligen Ausgleichsgerade ist in beiden Fällen uniform. Interessanterweise stimmt die Korrelation der Substituentenparameter der DTTTs **18** deutlich besser mit jener der *anti,anti*-BBTTs **23** als der *syn,syn*-BBTTs **22** überein, obwohl diese die näheren Strukturverwandten darstellen.



Abbildung 3.64: Korrelation der ersten Oxidationspotentiale von **18** mit den Hammett-Parametern σ_p sowie zu Vergleichszwecken die Korrelationen der ersten Oxidationspotentiale von **22** und **23**.

In Anbetracht der Beobachtung, dass die Potentiale der *syn,syn*-BBTTs **22** in der Regel rund 100–200 mV höher liegen als die ihrer *anti,anti*-Analoga **23**, sollte auch von den hier präsentierten DTTTs **18** eine nochmals deutliche Verschiebung der Potentiale der *anti,anti*-DTTTs **126** zu erwarten sein. Entsprechend dem Trend der Oxidationspotentiale der *anti,anti*-BBTTs 23 zu ihren *syn,syn*-Derivaten 22 extrapoliert, würden diese bei rund –200 bis –300 mV liegen. Die *anti,anti*-DTTTs 126 würden in ihren Oxidationspotentialen somit den aminosubstituierten *anti,anti*-BBTTs 8 entsprechen und damit beeindruckend niedrige Oxidationspotentiale erwarten lassen.

3.6.8. Photophysikalische Eigenschaften

Als kondensierte aromatische Systeme besitzen auch die Verbindungen **18** nennenswerte Absorptionseigenschaften. Diese wurden durch absorptionsspektrokopische Messungen untersucht. Die dabei erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.65 dargestellt. Die Verbindungen besitzen intensive Absorptionsmaxima im Bereich von 260 nm und weniger intensive längerwellige Maxima bei ca. 340 nm. Diese schließen mit einer sehr breiten Schulterbande bei rund 400 nm ab, die in allen Fällen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Darüber hinaus ist bei keiner der Verbindungen Fluoreszenz detektierbar.



Abbildung 3.65: Normierte Absorptionsspektren der N-arylsubstituierten DTTTs **18** (aufgenommen in CH₂Cl₂, c(**18**) = 10^{-5} M, T = 298 K).

Die Schulterbanden als längstwellige Absorptionsbanden liegen in einem Bereich von 408 bis 420 nm. Da hier keine wirklichen Maxima vorliegen sind die Werte Schätzwerte. Die an den 180 angegebenen Wellenlängen bestimmten Absorptionen liegen mit Absorptionskoeffizienten ε von nur rund durchschnittlich 1400 L·mol⁻¹·cm⁻¹ im sehr niedrigen Bereich. Die ausgeprägten Maxima im Bereich von 340 bis 345 nm sind deutlich intensiver, jedoch sind auch diese mit Absorptionskoeffizienten ε im Bereich um 7000 L·mol⁻¹·cm⁻¹ noch immer nur etwa so intensiv wie die schwächsten Absorptionsbanden der (hetero)arylsubstituierten BBTTs 7 (vgl. Tabelle 3.17). Außerdem ist aufgrund der erhöhten Anregungsenergie nicht davon auszugehen, dass es sich bei den Absorptionsmaxima um $\lambda_{max,abs.} = 340$ nm um HOMO-LUMO-Übergänge handelt.

S S S	s s
R	18a: R = NMe ₂ 18b: R = OMe 18c: R = Me 18d: R = H 18e: R = F

 Tabelle 3.38: Zusammenfassung der photophysikalischen Eigenschaften der N-arylsubstituierten DTTTs 18.

Eintrag	Verbindung	λ _{max,abs.} / nm ^a (ε/ L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ _{max,em.} / nm (Φ⊧)	Stokes-Verschiebung $\Delta \tilde{ u} / cm^{-1}$
1	18a	345 (7500) sh 420 (1600)	-	-
2	18b	340 (7100) sh 414 (1300)	-	-
3	18c	340 (7200) sh 411 (1200)	-	-
4	8d	341 (7200) sh 410 (1400)	-	-
5	18e	340 (7400) sh 408 (1300)	-	-

a) Aufgenommen in CH_2Cl_2 , $c(18) = 10^{-5}$ M bei T = 293 K.

Die geringen Absorptionen der Substanzen erzeugen nahezu nicht wahrnehmbare Farbeindrücke. Alle Beispiele sind in Dichlormethan fast farblose Lösungen, die einen leichten Gelbstich besitzen. Unter UV-Licht ist keine Fluoreszenz erkennbar (siehe Abbildung 3.66).



Abbildung 3.66: Absorption (obere Reihe) und Emission (untere Reihe) der BBTT-Derivate **18** in Lösung ($c(18) = 10^{-5}$ M; Bildparameter obere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/5.6, 1/50 s; Bildparameter untere Reihe: 105 mm, ISO-100, F/22, 10 s; aufgenommen mit Nikon D5200).

3.6.9. Quantenchemische Betrachtungen

Die erhaltenen Strukturen wurden mittels (TD)DFT-Rechnungen theoretisch betrachtet. Dabei wurde zur Optimierung der Geometrien Gaussian09⁸⁷ mit dem B3LYP-Funktional⁸⁸ und *Pople*'s 6-31G-Basissatz⁸⁹ verwendet. Unter Einbezug des PCMs⁹⁰ wurden die in Tabelle 3.39 aufgestellten Lösungsgeometrien erhalten. Alle optimierten Molekülgeometrien weisen auf Faltungswinkel von ca. 146° hin, der sich gegenüber der Festkörperstruktur der Verbindung **18c** um ca. 20° gestaucht präsentiert. Alle *N*-Arylsubstituenten liegen in der *extra*-Konformation vor. Dies steht im Gegensatz zur Kristallstruktur der Verbindung **18c**, in der der *N*-Arylsubstituent eher in *intra*-Konformation zum deutlich stärker planarisierten DTTT-Gerüst steht. Da dies aufgrund der erhöhten sterischen Hinderung energetisch ungünstiger ist und die Lösungsgeometrien nicht auf diese Konformation hinweisen, scheint es sich um Stapelungseffekte zu handeln, die im Festkörper zur stärkeren Planarisierung und Einnahme der *intra*-Konformation führen. Die *N*-Arylsubstituenten liegen um 90° gegenüber der Winkelhalbierenden der gefalteten Ebenen gedreht vor, wodurch die sterische Abstoßung der Substituenten zu den DTTT-Ringen minimiert wird.

Tabelle 3.39: Zusammenfassung der berechneten charakteristischen Winkel der Lösungsgeometrien der N-arylsubstituierten DTTTs **18** (berechnet durch Gaussian09⁸⁷ mit B3LYP/6-31G⁸⁸ und PCM⁹⁰ mit Dichlormethan als Lösungsmittel).



Eintrag	Verbindung	Faltungswinkel $lpha$	Torsionswinkel $ heta_1$
1	18a	147.6°	90.0°
2	18b	146.0°	89.5°
3	18c	146.4°	89.9°
4	18d	145.9°	90.0°
5	18e	146.0°	90.0°

Die berechneten Anregungsenergien der jeweiligen Grundzustandsgeometrien liegen in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Die Feinstruktur der berechneten Absorptionsbanden zeigt, dass die weniger intensiven Schulterbanden um 400 nm den HOMO-LUMO-Übergängen entsprechen, wohingegen die Absorptionsmaxima um 340 nm überwiegend aus HOMO-LUMO+1-Übergängen herrühren (siehe Tabelle 3.40). Die geringe Intensität der HOMO-LUMO-Banden wird von den schwachen Oszillatorstärken gegenüber den deutlich stärkeren Absorptionsmaxima um 340 nm mit ihren 5-6x größeren Oszillatorstärken sehr gut reflektiert. Generell liegen die berechneten Absorptionsbanden um rund 15 nm niedriger als die experimentell bestimmten Werte, korrelieren jedoch ähnlich mit den Substituenten am *N*-Arylrest.

 Tabelle 3.40: Gemessene Absorptionsmaxima der Verbindungen 18 sowie durch (TD)DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G) bestimmte Absorptionsmaxima von 18 mit PCM und Dichlormethan als Lösungsmittel.



Ein- trag	Verbin- dung	$\lambda_{ ext{max,abs.}}$ / nm ^[a] (\mathcal{E} / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ _{max,ber.} / nm	dominierende Beiträge	Oszillator- stärke <i>f</i>
1	18a	345 (7500)	351	HOMO→LUMO+1 (49 %)	0.1639
		sh 420 (1600)	405	HOMO→LUMO (97 %)	0.0332
2	18b	340 (7100)	347	HOMO→LUMO+1 (96 %)	0.1569
		sh 414 (1300)	397	HOMO→LUMO (97 %)	0.0473
	10	340 (7200)	347	HOMO→LUMO+1 (96 %)	0.1559
3	180	sh 411 (1200)	398	HOMO→LUMO (97 %)	0.0463
		341 (7200)	346	HOMO→LUMO+1 (96 %)	0.1546
4	18d	sh 410 (1400)	397	HOMO→LUMO (97 %)	0.0483
5	18e	340 (7400) sh 408 (1300)	344 395	HOMO→LUMO+1 (96 %) HOMO→LUMO (97 %)	0.1540 0.0514

a) Aufgenommen in CH₂Cl₂, $c(18) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ bei T = 298 K.

Wie in Abbildung 3.67 veranschaulicht, besitzen die Grenzorbitale der Verbindungen **18** eine prinzipiell von ihrem Substituenten unbeeindruckte Gestalt (Abbildung 3.67). Alle Derivate besitzen im HOMO die größte Elektronendichteverteilung auf ihrem zentralen Thiazinring. Dies steht im Einklang mit den zuvor betrachteten BBTTs (vgl. Kapitel 3.3.6). Außerdem zeigt sich eine erhöhte Dichteverteilung in ihren den Thiazinring flankierenden Thiophthen-Anellanden. Da ein direkter Konjugationsweg vom zentralen Thiazinring nicht besteht, spricht dies für eine erhöhte Elektronendichte der Anellanden selbst. Diese erklärt die gegenüber den *syn,syn*-BBTTs **18** festgestellten niedrigeren Oxidationspotentiale (siehe Kapitel 3.6.7). Wie aus den Grenzorbitalen ebenfalls ersichtlich wird, besitzen alle Beispiele sowohl im HOMO als auch im LUMO
jeweils Koeffizientendichte auf den Schwefelatomen der Thiophthen-Anellanden, womit die fehlende Fluoreszenz gut erklärt werden kann. Durch den Schweratomeffekt der Schwefelatome wird an dieser Stelle die Spin-Bahn-Kopplung erhöht und so die Fluoreszenz zugunsten strahlungsloser Relaxationswege gelöscht.



Abbildung 3.67: Khon-Sham-FMOs der N-arylsubstituierten DTTTs 18 (berechnet durch Gaussian09 mit B3LYP/6-31G und PCM mit Dichlormethan als Lösungsmittel).

3.6.10. Fazit

Mittels einer neuen sieben- bzw. achtstufigen Syntheseroute konnte ausgehend von kostengünstigen und gut verfügbaren Startmaterialien ein effizienter Zugang zur neuen Stoffklasse der Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine geschaffen werden. Durch die teilweise konvergente Synthesestrategie konnten unter Verwendung verschiedener Aniline eine Gruppe von fünf neuen *syn,syn*-DTTTs hergestellt und charakterisiert werden. Die dabei erhaltenen Verbindungen stehen in Tradition zu ihren Vorgängern der Pheno-, Dithieno und Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen und setzen die kathodische Verschiebung der Oxidationspotentiale durch Ringkontraktion und Erhöhung der Elektronendichte konsequent fort. Die gegenüber den vergleichbaren *syn,syn*-BBTTs **22** um bis zu 280 mV herabgesetzten Potentiale (bzw. 3 bis 30 mV gegenüber ihren *syn,syn*-DTT-Analoga **21**) kehren die Aufwärtsbewegung der Oxidationspotentiale von DTTs zu

Kapitel 3 Allgemeiner Teil

BBTTs um. Vergleichbar zu den DTTs präsentieren sich die vorgestellten Strukturen im Hinblick auf ihr photophysikalisches Verhalten. Den von *Dostert* berichteten Absorptionsbanden um $\lambda_{max,abs.} = 320$ nm liegen längerwellige Schulterbanden der HOMO-LUMO-Übergänge um 420 nm vorgelagert. Diese Absorptionsbanden sind mit Absorptionen von durchschnittlich nur $\varepsilon = 1400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ jedoch äußerst schwach. Darüber hinaus geht, wie bei den *syn,syn*-DTTs **21** und *syn,syn*-BBTTs **22** von den *syn,syn*-DTTTs **18** keine detektierbare Fluoreszenz aus.

Durch die terminalen Thiophenringe des DTTT-Gerüsts, bieten die Verbindungen **18** weiterhin die Möglichkeit zur Funktionalisierung durch *α*-Lithiierung. Durch Substitution mit geeigneten Gruppen könnte das elektronische System so moduliert werden, dass die Absorptionen der Verbindungen deutlich gesteigert werden und Fluoreszenz wieder auftritt. Bezüglich der Funktionalisierbarkeit sind die hier präsentierten Verbindungen ihren in Lithiierungsreaktionen eher inerten BBTT-Analoga daher deutlich überlegen.

Da die *anti,anti*-BBTTs **23** ihren *syn,syn*-Derivate **22** in allen Disziplinen deutlich überlegen waren, bleibt von einem ähnlichen Vergleich zwischen den hier präsentierten *syn,syn*-DTTTs **18** und den synthetisch bisher nicht zugänglichen *anti,anti*-DTTTs **126** auszugehen. Vor allem vor dem Hintergrund, dass die hier präsentierten *syn,syn*-DTTTs **18** ihre *syn,syn*-BBTT-Verwandten **22** in elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften übertreffen und teilweise sogar vergleichbare Eigenschaften wie die bisher maßgebenden *anti,anti*-BBTTs **23** besitzen, lassen sich überragende Eigenschaften der *anti,anti*-DTTTs **126** vorausahnen. Erweiterte Syntheseanstrengungen in diesem Bereich sind daher unabdingbar und sollten in naher Zukunft erfolgen, um zeitnah die Exploration der Stoffeigenschaften und ihre daraus ableitbaren Anwendungsmöglichkeiten zu ermöglichen.

4. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es auf zwei Weisen neue thiazinbasierte Heteropentacene zu synthetisieren sowie zu funktionalisieren und ihre Stoffeigenschaften zu untersuchen. Dabei wurde im ersten Teil der Arbeit die bereits etablierte Stoffklasse der anti, anti-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine durch die Synthese bromierter Ableger als Bausteine für sich anschließende Funktionalisierungsreaktionen um eine Vielzahl weiterer zugänglicher Strukturmotive ergänzt. So gelang es, einen effizienten synthetischen Zugang über fünf Schritte zu schaffen und damit anschließende Funktionalisierungen zu ermöglichen, wodurch eine Gesamtzahl von 28 Beispielen der 3,9-disubstituierten anti, anti-Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine erhalten wurden. Einige davon bewiesen bemerkenswert niedrige Oxidationspotentiale (8), andere qualifizierten sich durch enorme Absorptionen mit Rotverschiebungen bis an den Nahinfrarotbereich (10), wiederum andere beeindruckten mit starken Emissionen und Quantenausbeuten von bis zu $\Phi_{\rm F}$ = 50 % (7). Durch ihre niedrigen Oxidationspotentiale bietet sich für die dianisylaminosubstituierte Verbindung 8b ein möglicher Anwendungsfall als Lochtransportmaterial dar. Kombiniert mit den intensiven Emissionen dieser Verbindungen böten sich daher Untersuchungen für den Einsatz als OLED-Lochtransport- oder -emittermaterialien an. Die starken rotverschobenen Absorptionen der akzeptorsubstituierten Derivate 10 hingegen und die daraus resultierende starke Absorption über den gesamten sichtbaren Bereich könnten die Möglichkeit eröffnen, als DSSC-Farbstoffe oder Farbstofffragmente in zukünftigen Anwendungen der Organischen Photovoltaik zu dienen.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte mit den *syn,syn*-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen **18** eine zweite vollständig neue Substanzklasse etabliert werden. Hier wurde sowohl der synthetische Zugang über eine neue konvergente sieben- (bzw. acht-)stufige Syntheseroute eröffnet, als auch eine Gruppe von fünf neuen Substanzen der *syn,syn*-DTTTs erhalten sowie die Syntheseroute zu den *anti,anti*-DTTTs eröffnet. Die hier präsentierte bisher unbekannte Stoffgruppe **18** führt die Evolution der 1,4-Thiazine fort und überzeugte mit deutlich niedrigeren Oxidationspotentialen und längerwelligen Absorptionen als ihre direkten Vorfahren der *syn,syn*-BBTTs

Kapitel 4 | Fazit und Ausblick

und *syn,syn*-DTTs, bei gleichzeitiger strukturbedingter weiterer Funktionalisierbarkeit. Außerdem zeigte ein Derivat eine deutlich planarisierte Kristallstruktur mit gut aufgestapelten Molekülen, welche gemeinsam mit der erhöhten Elektronendichte der Systeme auf die Möglichkeit hindeutet, als OFET-Material dienen zu können.

Es konnte gezeigt werden, dass die hergestellten thiazinbasierten *S,N*-Heteropentacene ihren Vorgängermaterialien in vielerlei Hinsicht deutlich überlegen sind. Die präsentierten Moleküle erweitern den Kenntnisstand erheblich und bieten Ansatzpunkte für jedes der drei großen Themen der Organischen Elektronik. Um die Stoffeigenschaften und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen weiter beurteilen und systematisch entschlüsseln zu können, sind weitere Erschließungen von Strukturen unabdingbar.

So zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit die durchgängige Konjugation der π -Elektronen des BBTT-Kerns in die neu eingeführten Substituenten. Dabei wurden jedoch nur wenige Funktionalisierungen durchgeführt. Zusätzlich zu den präsentierten Arylierungs- (7) und Aminierungsprodukten (8), wären die Synthesen und Charakterisierungen der Produkte von *Sonogashira*- sowie *Heck*-Reaktionen äußerst interessant, da die entsprechenden Produkte keine sterische Hinderung und damit auch keine Verdrillung ihrer Substituenten mehr besitzen sollten (Schema 4.1). Die resultierenden Produkte sollten daher eine verbesserte Konjugation mit dem BBTT-Kern aufweisen und dadurch auch verbesserte Korrelationen der Substituenteneffekte zeigen.



Schema 4.1: Fortführung der Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch Synthese alkinylierter und vinylierter BBTTs durch Sonogashira- und Heck-Kupplungen (blau).

Die *anti,anti*-BBTTs stellen eine thieno-expandierte Variante zu Phenothiazinen und damit ein ihnen gegenüber erweitertes π -System dar. Aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeit sind Untersuchungen zu BBTT-Analoga der von *Meyer* hergestellten Phenothiazin-Merocyanine für DSSC-Anwendungen geboten (Abbildung 4.1).



Abbildung 4.1: DSSC-Farbstoff nach Meyer (30, IPCE = 3.9 %) sowie dazu analoges BBTT-Derivat 127.

Da hierfür eine unsymmetrische Donor-Akzeptor-Zielstruktur notwendig ist, bedürfte es hierzu eines geeigneten unsymmetrischen Startmaterials, das für beide Substitutionsmuster geeignet adressierbar wäre. Die dabei für symmetrisch Cyanacrylsäureakzeptor-substituierte BBTTs erhaltene Rotverschiebung der Absorptionsmaxima auf bis zu 610 nm und die daraus resultierende verstärkte Absorption im sichtbaren Bereich sollte sich auch hier widerspiegeln und zur Effizienzsteigerung beitragen. Als denkbare Startmaterialien kämen dazu halogenierte BBTT-Aldehyde wie Verbindung **128** infrage, die über eine Kreuzkupplungsreaktion und anschließende *Knoevenagel*-Kondensation zu den oben gezeigten Verbindungen umsetzbar wären (Abbildung 4.2).



128: R = PhOSw

Abbildung 4.2: Unsymmetrisch iod- und carbaldehydsubstituiertes BBTT 128 zur Synthese von Donor-Akzeptor-DSSC-Farbstoffen.

Im Bereich der Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazine **18** liegt ein großes Feld der Synthese und Charakterisierung offen vor, welches durch diese Arbeit zugänglich gemacht und bereits eröffnet wurde. Dies betrifft die *syn,syn*-DTTTs, deren Stoffbibliothek bisher auf fünf Beispiele mit nur mäßig elektronisch variierten Substituenten beschränkt ist. Hier bedarf es ausgedehnter Fortführung durch Synthese von Derivaten mit einem breit aufgestellten Substituentenprofil (Schema 4.2).



Schema 4.2: Synthese weiterer Derivate der N-arylsubstituierten syn,syn-DTTTs zur Vervollständigung der Substanzbibliothek und zur umfassenden Charakterisierung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Darüber hinaus wurde die Funktionalisierbarkeit der terminalen Thieno-Anellanden thematisiert. Diese sollte analog zu den Arbeiten von *Dostert* untersucht und eine Substanzbibliothek aufgebaut werden (Schema 4.3, Mitte). Gegebenenfalls sind so auch oligo- oder polymere Strukturen, analog zu DTTT-Oligomeren nach *Nau* denkbar (Schema 4.3, rechts).¹⁰⁹



Schema 4.3: Nutzung der guten Funktionalisierbarkeit der terminalen Thienylgruppe zur Synthese von für die Organische Elektronik interessanten Verbindungen auf Mono- oder Polymerbasis.

Darüber hinaus präsentiert sich die analoge Situation für die bisher nicht synthetisierten *anti,anti*-DTTTs **126**. Hier besteht der wichtigste Schritt der nahen Zukunft darin, eine effiziente Synthese für diese Strukturen zu schaffen. Der Grundstein wurde mit der Synthese des Startmaterials **17** bereits gelegt. Nun gilt es, die Synthese zu optimieren und eine Substanzbibliothek aufzubauen (Schema 4.4).



Schema 4.4: Synthese von N-arylsubstituierten anti,anti-DTTTs 126.

Bei erfolgreicher Synthese stünde dann ein erhebliches Gebiet an weiterer synthetischer Forschung zur Verfügung, womit ein kontinuierlicher Beitrag zum Fortschritt in der Organik geleistet werden könnte.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Synthesebedingungen und Analytik

5.1.1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders beschrieben, in ausgeheizten und mehrfach am Hochvakuum evakuierten und mit Stickstoff gefluteten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Dabei wurde sich der *Schlenk*-Technik bedient, um eine stetige Schutzgasatmosphäre zu gewährleisten. Getrocknete Lösungsmittel wurden von einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH* (Garching, DE), Modell MB-SPS-800, getrocknet und direkt eingesetzt. Toluol und DMF wurden mit Calciumhydrid getrocknet und mit Molekularsieb (Porengröße 4 Å) gelagert. Reaktanden, die nicht selbst hergestellt wurden, wurden von den Firmen *Acros Organics* (Geel, BE), *Sigma-Aldrich* (St. Louis, US), *Alfa Aesar* (Haverhill, US), *Merck KGaA* (Darmstadt, DE), *ABCR* (Karlsruhe, DE), *bld Pharmatech Ltd.* (Shanghai, CN) sowie *Fluorochem* (Hadfield, UK) bezogen und ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Reaktionskontrollen erfolgten mittels Dünnschichtchromatographie auf kieselgelbeschichteten Aluminiumplatten *F254* der Firma *Merck KGaA* (Darmstadt, DE), die einen Fluoreszenzfarbstoff enthielten. Die Detektion erfolgte mittels Ultraviolettlicht der Wellenlängen 254 nm und 365 nm. Säulenchromatographische Reinigungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre mittels Flashtechnik bei einem statischen Überdruck von 1.5 bar an Kieselgel 60 (Körnungsgröße 0.040-0.063 mm) der Firma *Macherey-Nagel* (Düren, DE). Säulenchromatographische Reinigungen von Thiazinen erfolgten zusätzlich an zuvor mit 2 % NEt₃ desaktiviertem Kieselgel.

5.1.2. Analytische Methoden

NMR-Spektren wurden auf Geräten der Firma *Bruker* (Billerica, US), Bauarten Avance III – 300, Avance DRX – 500 sowie Avance III – 600 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, als Referenz wurde das jeweilige Lösungsmittel gelockt, die Referenzwerte entstammen der Literatur.¹¹⁰ Bei der Durchführung von ¹⁹F-NMR-Spektroskopie wurde als Standard 1,3,5-Trifluorbenzol (PhF₃, δ -107.62 ppm (Toluol-*d*₈) sowie δ -107.67 ppm (THF-*d*₈)) verwendet. Dieses wurde seinerseits gegen CFCl₃ (δ 0.00 ppm) vermessen. Die Signalmultiplizitäten sind abgekürzt als s: Singulett, bs: breites Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, p: Pentett, dd: Dublett eines Dubletts, dt: Dublett eines Tripletts, ddd: Dublett eines Dubletts eines Dubletts sowie m: Multiplett angegeben. Die Zuordnungen der ¹³*C*-Signale zu primären (CH₃), sekundären (CH₂), tertiären (CH) sowie quarternären (C_{quart}) Kohlenstoffkernen erfolgte unter Zuhilfenahme von DEPT-135-NMR-Spektroskopie.

Die Durchführung massenspektrometrischer Messungen erfolgte auf einem *Finnigan MAT* TSQ 7000 für EI-Massenspektren, einem *Bruker Daltonics* UltrafleXtreme MALDI-TOF/TOF für MALDI-Massenspektren, einem *Thermo Quest* Finnigan LCQ Deca für ESI-Massenspektren sowie *Bruker Daltonics* UHR-QTOF maXis 4G für hochaufgelöste ESI-Massenspektren.

IR-Spektren wurden als Filmmessungen auf einem *Shimadzu* IRAffinity-1 angefertigt. Die Intensität der Banden wurden als s für starke Banden (strong), m für mittelstarke Banden (medium) sowie mit w für schwache Banden (weak) abgekürzt.

Die Aufnahme von UV/Vis-Absorptionsspektren erfolgte auf einem *Perkin Elmer* UV/VIS/NIR Lambda 19 Spektrometer, die Aufnahme der Fluoreszenzspektren auf einem *Hitachi* F7000 Fluoreszenzspektrometer. Dabei wurden Lösungsmittel der Reinheitsgrade "HPLC grade" oder "p.a." verwendet.

Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten in einer Messzelle von 3 mL Volumen, als Lösungsmittel wurde getrocknetes DCM verwendet. Es kam eine Dreielektroden-Anordnung zur Anwendung, bestehend aus Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode. Als Referenzelektrode wurde eine feste Ag/AgCl-Elektrode in einer gepufferten KCl-Lösung, als Arbeitselektrode ein eingefasster Platindraht sowie als Gegenelektrode eine Platinelektrode verwendet. Als Leitsalz wurde im Hochvakuum getrocknetes [*n*-Bu₄N]⁺[PF₆]⁻ verwendet. Die Elektrolytlösung wurde auf *c* = 0.1 M eingestellt. Die Auswertung der Oxidationspotentiale erfolgte gegen einen Standard. Dazu wurde Decamethylferrocen (DMFc) verwendet, das seinerseits gegen Ferrocen (Fc) als Standard vermessen wurde. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die angegebenen unkorrigierten Schmelzpunkte wurden mittels *Büchi* Melting Point B-540 bestimmt.

Die Durchführung von Elementaranalysen erfolgte am Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf auf einem *Perkin Elmer* 2400 CHNS/O Series II System.

5.2. Synthesen von Vorstufen zu 3,9-disubstituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen

5.2.1. Synthese von Schwefeldichlorid

In einem 1 L Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurde 200 g (6.25 mol, 1.00 Äq.) fein gemörserter Schwefel vorgelegt und durch langsames Einleiten von elementarem Chlor zur Reaktion gebracht. Nach Verflüssigung des Schwefels wurde zur dann orangen Flüssigkeit eine Spatelspitze Eisenpulver gegeben, bevor anschließend weiter Chlor eingeleitet wurde, bis kein Verbrauch mehr feststellbar war. Die erhaltene tief-dunkelrote Flüssigkeit wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 2 mL Phosphortrichlorid versetzt und anschließend in einen, mit 4-5 Tropfen Phosphortrichlorid versetzten, Kolben destilliert (T= 62–68 °C).

Es wurden 341 g (3.31 mol, 53 %) als dunkelrote Flüssigkeit erhalten.

Aufgrund der geringen Haltbarkeit des Produktes, bedingt durch die hohe Reaktivität, wurde es ohne Charakterisierung direkt in der Folgereaktion eingesetzt und erst als Folgeprodukt mittels analytischer Methoden charakterisiert.

5.2.2. Synthese von Bis(phenylsulfonyl)sulfid (34)¹⁰⁹



In einem 1 L Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 82.2 g (500 mmol, 2.00 Äq.) Natriumbenzolsulfinat vorgelegt und in 600 mL absolutiertem Diethylether suspendiert. Anschließend wurden langsam 25.7 g (250 mmol, 1.00 Äq.) frisch destilliertes Schwefeldichlorid zugetropft und die sich dabei selbst erhitzende Reaktionslösung zum Rückfluss gekühlt. Nach vollständiger Zugabe wurde 2 h lang zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit dest. Wasser versetzt und das Produkt abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mehrere Male mit dest. Wasser gewaschen und 16 h lang bei 60 °C getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend aus Aceton umkristallisiert.

Es wurden 61.9 g (197 mmol, 79 %) als farblose Kristalle erhalten.

Smp.: 125–127 °C (Lit.: 128 °C).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ7.52 – 7.64 (m, 4 H), 7.65 – 7.76 (m, 2 H), 7.96 – 8.07 (m, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ128.2 (CH), 129.5 (CH), 134.6 (CH), 144.5 (C_{quart.}).

5.2.3. Synthese von 2,3,6-Tribrombenzo[b]thiophen (2)⁷¹



In einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 49.1 g (366 mmol, 1.00 Äq.) Benzo[*b*]thiophen (1) und 145 g (1.65 mol, 4.50 Äq.) Kaliumacetat vorgelegt und mit 490 mL trockenem Dichlormethan versetzt. Unter starkem Rühren wurden dann 84.5 mL (264 g, 1.65 mol, 4.50 Äq.) elementares Brom zugetropft. Das Brom wurde dabei so schnell zugegeben, dass die zunehmend viskoser werdende Suspension durch Zugabe des Broms am Sieden gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde die nun wieder weniger viskose Suspension weitere 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von gesättigter wässr. Natriumsulfitlösung entfärbt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und in Dichlormethan gelöst. Die Phasen des Filtrats wurden getrennt, die organischen Phasen vereinigt und die wässr. Phase 3x mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus Ethylacetat umkristallisiert.

Es wurden 96.1 g (259 mmol, 71 %) als hellbraune Kristalle erhalten.

*R*_f: 0.54 (*n*-Hexan).

Smp.: 120–122 °C (Lit.: 121–122 °C).

¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.53 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.60 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1 H), 7.87 (dd, ⁴*J* = 1.7 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 111.7 (Cquart.), 114.9 (Cquart.), 119.9 (Cquart.), 124.5 (CH), 124.6 (CH₃), 129.2 (CH₃), 136.5 (Cquart.), 140.2 (Cquart.).

MS (EI): 374 ([C₈H₃⁸¹Br₃S]⁺, 38), 372 ([C₈H₃⁷⁹Br⁸¹Br₂S]⁺, 100), 370 ([C₈H₃⁷⁹Br₂⁸¹BrS]⁺, 98), 368 ([C₈H₃⁷⁹Br₃S]⁺, 34), 293 ([C₈H₃⁸¹Br₂S]⁺, 15), 291 ([C₈H₃⁷⁹Br⁸¹BrS]⁺, 31), 289 ([C₈H₃⁷⁹Br₂S]⁺, 15), 212 ([C₈H₃⁸¹BrS]⁺, 41), 210 ([C₈H₃⁷⁹BrS]⁺, 42), 131 ([C₈H₃S]⁺, 36), 106 (23), 105 (31), 106 (23), 105 (31), 106 (23), 105 (31), 93 (17), 87 (33), 86 (17), 85 (11), 84 (12), 69 (11), 65 (14), 61 (11).

EA ber. für C₈H₃Br₃S (370.88): C 25.91, H 0.82, S 8.64. Gef.: C 25.65, H 0.95, S 8.73.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3080 (w), 3062 (w), 2953 (w), 1489 (m), 1384 (m), 1371 (m), 1311 (m), 1292 (m), 1192 (m), 1087 (m), 1053 (m), 1026 (w), 985 (m), 891 (s), 860 (m), 800 (s), 785 (m), 773 (m), 732 (m).

5.2.4. Synthese von 3,6-Dibrombenzo[*b*]thiophen (3)



In einem ausgeheizten und sekurierten 500 mL Zweihalskolben mit Schliffolive und Septum wurden 37.1 g (100 mmol, 1.00 Äq.) 2,3,6-Tribrombenzo[*b*]thiophen (**2**) vorgelegt und erneut sekuriert. Dieses wurde in 300 mL trockenem THF gelöst und mittels Aceton/Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Unter starkem Rühren wurden anschließend 66.2 mL (100 mmol, 1.05 Äq.) einer 1.52 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugegeben, wodurch sich die Lösung intensiv gelb färbte. Die Lösung wurde 30 min lang bei -78 °C gerührt und anschließend mit 32 mL (1.00 mol, 10.0 Äq.) Methanol versetzt. Nach 5 min wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/THF = 10/1).

Es wurden 28.6 g (98 mmol, 98 %) als farbloser Feststoff erhalten.

*R*_f: 0.51 (*n*-Hexan).

Smp.: 81–83 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.41 (s, 1 H), 7.57 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.69 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1 H), 8.00 (dd, ⁴*J* = 1.7 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 107.7 (Cquart.), 119.7 (Cquart.), 124.1 (CH₃), 124.4 (CH₃), 125.3 (CH), 128.7 (CH), 136.6 (Cquart.), 140.1 (Cquart.).

MS (EI): 294 ($[C_8H_4^{81}Br_2S]^+$, 48), 292 ($[C_8H_4^{79}Br^{81}BrS]^+$, 100), 290 ($[C_8H_4^{79}Br_2S]^+$, 51), 213 ($[C_8H_4^{81}BrS]^+$, 13), 211 ($[C_8H_4^{79}BrS]^+$, 13), 132 ($[C_8H_4S]^+$, 56), 93 (11), 87 (12), 82 (10), 66 (15).

EA ber. für C₈H₄Br₂S (291.99): C 32.91, 1.38, S 10.98. Gef.: C 33.18, H 1.58, S 11.24.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3101 (w), 3055 (w), 2954 (w), 1585 (m), 1533 (m), 1485 (m), 1446 (m), 1431 (m), 1382 (m), 1315 (m), 1295 (m), 1276 (m), 1197 (m), 1149 (m), 1132 (m), 1080 (m), 1064 (m), 1047 (m), 954 (w), 927 (s), 858 (s), 839 (w), 800 (s), 765 (s), 746 (m), 727 (m), 704 (m), 690 (m).

5.2.5. Synthese von Bis(6-brombenzo[b]thiophen-3-yl)sulfan (4)



In einem ausgeheizten und sekurierten 500 mL Zweihalskolben wurden 23.4 g (80.0 mmol, 1.00 Äq.) 3,6-Dibrombenzo[*b*]thiophen (**3**) vorgelegt und erneut sekuriert. Dieses wurde in 320 mL trockenem Diethylether gelöst und mittels Aceton/Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt, wodurch eine milchig trübe Suspension entstand. Unter starkem Rühren wurden anschließend 52.6 mL (80.0 mmol, 1.05 Äq.) einer 1.52 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugegeben und 2 h lang bei -78 °C gerührt, bevor 12.6 g (40.0 mmol, 0.50 Äq.) Bis(phenylsulfonyl)sulfid (**34**) zugegeben wurden. Die Reaktionslösung wurde daraufhin weiter gerührt und über die Zeit von 16 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde dest. Wasser zugegeben, die Feststoffe abfiltriert und der Filterkuchen mit etwas Ethylacetat gewaschen. Die wässr. Phase wurde 3x mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat = 10/1).

Es wurden 14.5 g (31.8 mmol, 80 %) als brauner wachsartiger Feststoff erhalten.

*R*_f: 0.25 (*n*-Hexan).

Smp.: 116–118 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.30 (s, 2 H), 7.50 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.73 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 8.00 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 119.4 (Cquart.), 123.8 (CH), 125.0 (Cquart.), 125.7 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 137.1 (Cquart.), 141.6 (Cquart.).

MS (EI): 459 ([¹²C₁₅¹³CH₈⁸¹Br₂S₃]⁺, 11), 458 ([C₁₆H₈⁸¹Br₂S₃]⁺, 57), 457 ([¹²C₁₅¹³CH₈⁷⁹Br⁸¹BrS₃]⁺, 26), 456 ([C₁₆H₈⁷⁹BrS₃]⁺, 100), 455 ([¹²C₁₅¹³CH₈⁷⁹Br₂S₃]⁺, 16), 454 ([C₁₆H₈⁷⁹Br₂S₃]⁺, 48), 377 ([C₁₆H₈⁸¹BrS₃]⁺, 32), 376 ([¹²C₁₅¹³CH₈⁷⁹BrS₃]⁺, 27), 375 ([C₁₆H₈⁷⁹BrS₃]⁺, 28), 374 (19), 344 (12), 342 (10), 298 (13), 297 (15), 296 ([C₁₆H₈S₃]⁺,74), 295 (12), 264 (16), 251 (14), 201 (14), 199 (14), 164 ([C₈H₄S₂]⁺, 16), 148 (40), 132 ([C₈H₄S]⁺, 31), 120 (35), 119 (15), 93 (13), 88 (12), 87 (12), 82 (14), 69 (15).

EA ber. für C₁₂H₆Br₂S₃ (456.23): C 42.12, H 1.77, S 21.08. Gef.: C 42.41, H 1.74, S 21.23.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3089 (w), 3064 (w), 3010 (w), 2953 (w), 1577 (m), 1539 (m), 1436 (m), 1381 (m), 1363 (w), 1303 (m), 1246 (m), 1132 (m), 1080 (m), 1051 (m), 954 (m), 920 (w), 862 (m), 827 (m), 806 (s), 790 (s), 775 (s), 742 (m), 709 (m), 690 (w), 615 (m).

5.2.6. Synthese von Bis(2,6-dibrombenzo[b]thiophen-3-yl)sulfan(5)



In einem 250 mL Rundkolben wurden 13.7 g (30.0 mmol, 1.00 Äq.) Bis(6-brombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (4) vorgelegt und in 75 mL DMF gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und vor Lichteinstrahlung geschützt. Anschließend wurden 21.4 g (120 mmol, 4.00 Äq.) NBS in fünf gleichen Portionen in der Dunkelheit zugegeben und die Reaktionslösung 90 min lang bei 0 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde dest. Wasser sowie wässr. Natriumsulfitlösung zugegeben und die entstandene Suspension filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit dest. Wasser gewaschen und an vermindertem Druck getrocknet. Das leicht orange Rohprodukt wurde mit 50 mL Diethylether gewaschen und erneut getrocknet.

Es wurden 17.5 g (28.5 mmol, 94 %) als farbloser Feststoff erhalten.

Rf: 0.45 (n-Hexan).

Smp.: 232–234 °C.

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ 7.42 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.60 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.84 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 119.6 (Cquart.), 122.1 (Cquart.), 124.0 (CH), 124.6 (Cquart.), 124.7 (CH), 129.1 (CH), 137.8 (Cquart.), 140.6 (Cquart.).

MS (EI): 616 ($[C_{16}H_6^{79}Br^{81}Br_3S_3]^+$, 12), 614 ($[C_{16}H_6^{79}Br_2^{81}Br_2S_3]^+$, 15), 457 (11), 456 ($[C_{16}H_6^{81}Br_2S_3]^+$, 52), 455 (21), 454 ($[C_{16}H_6^{79}Br^{81}BrS_3]^+$, 100), 452 ($[C_{16}H_6^{79}Br_2S_3]^+$, 43), 376 (31), 375 (23), 374 (33), 373 (18), 295 (15), 294 (36), 250 (20), 249 (13), 244 (17), 242 (16), 228

(26), 227 (45), 226 (19), 212 (11), 200 (10), 188 (29), 187 (23), 163 (22), 148 (13), 147 (49), 131 (20), 125 (13), 119 (37), 93 (15), 87 (19), 69 (14).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3074 (w), 2985 (w), 2931 (w), 2808 (w), 1575 (m), 1435 (m), 1369 (m), 1234 (m), 1134 (s), 1087 (s), 1051 (m), 995 (m), 906 (s), 858 (s), 812 (s), 789 (s), 638 (m).



5.2.7. Synthese von 4-(2-Decyl-1-tetradecoxy)anilin (36c)

In einem 500 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 7.56 g (50.0 mmol, 1.00 Äq.) *p*-Acetaminophenol in 250 mL Aceton gelöst. Anschließend wurden 10.4 g (150 mmol, 3.00 Äq.) Kaliumcarbonat, 415 mg (2.50 mmol, 5.00 mol%) Kaliumiodid und 25.0 g (60.0 mmol, 1.20 Äq.) 11-(Brommethyl)tricosan hinzugegeben und die Reaktionsmischung 48 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständiger Reaktion wurde die Reaktionsmischung filtriert, das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt und 100 mL konz. Salzsäure zugegeben. Die Mischung wurde für weitere 21 h lang auf 110 °C erhitzt. Anschließend wurde durch Zugabe von Natronlauge neutralisiert und 3x mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 10/1).

Es wurden 14.5 g (32.5 mmol, 65 %) als dunkelbraunes Öl erhalten.

 R_{f} : 0.59 (*n*-Hexan/THF = 1/1)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.78 – 0.97 (m, 6 H), 1.12 – 1.53 (m, 40 H), 1.72 (t, ³*J* = 5.6 Hz, 1 H), 3.40 (bs, 2 H), 3.75 (d, ³*J* = 5.7 Hz, 2 H), 6.60 – 6.68 (m, 2 H), 6.70 – 6.78 (m, 2 H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.3 (CH), 22.9 (CH₂), 27.0 (CH₂), 29.51 (CH₂), 29.52 (CH₂), 29.80 (CH₂), 29.83 (CH₂), 29.85 (CH₂), 30.2 (CH₂), 31.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 38.2 (CH₃), 71.8 (CH₂), 115.8 (CH), 116.5 (CH), 139.8 (C_{quart.}), 152.8 (C_{quart.}).

MS (EI): 445 ([C₃₀H₅₅NO]⁺, 5), 109 (C₆H₆NO]⁺, 100).

5.3. Synthesen von 3,9-disubstituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen

5.3.1. Allgemeine Synthesevorschrift AV1 zur Synthese von 3,9dibromierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen 6

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenk-Rohr mit Druckdeckel wurden 1.00 Äq. Bis(2,6-dibrombenzo[*b*]thiophen-3-yl)sulfan (5), 3.00 mol% Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), 5.00 mol% BINAP und 3.00 Äq. Natrium-*tert*-butoxid vorgelegt und erneut sekuriert. Anschließend wurden 4 mL/mmol trockenes Toluol sowie 1.00 Äq. Anilin **36** zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 min lang entgast und anschließend 16 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit dest. Wasser versetzt und 3x mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit Eluentengemischen aus *n*-Hexan und THF bzw. *n*-Hexan und DCM.

Eintrag	Anilin 36		Ansatzgröße	Produkt 6
1	362	NH ₂	1.00 mmol	6a
	136 mg 1.00 mmol			248 mg
				0.421 mmol
				42 %

 Tabelle 5.1: Experimentelle Details zur Synthese von 3,9-dibromierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen 6.

Eintrag	Anilin 36		Ansatzgröße	Produkt 6
2	36b 123 mg 1.00 mmol	NH ₂	1.00 mmol	6b 224 mg 0.389 mmol 39 %
3	36c 4.45 g 10.0 mmol	NH ₂ O C ₁₂ H ₂₅ C ₁₀ H ₂₁	10.0 mmol	6c 3.96 g 4.41 mmol 44 %
4	36d 1.49 g 15.0 mmol	NH ₂	15.0 mmol	6d 8.65 g 14.4 mmol 96 %
5	36e 93.1 mg 1.00 mmol	NH ₂	1.00 mmol	6e 106 mg 0.195 mmol 20 %
6	36f 111 mg 1.00 mmol	NH ₂	1.00 mmol	6f 237 mg 0.423 mmol 42 %

5.3.1.1. Synthese von N-(4-Dimethylaminophenyl)bis(6-brombenzo[b]thieno)[2,3-





Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV1** aus 614 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **5**, 288 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid, 17.3 mg (0.030 mmol, 3.00 mol%) Pd(dba)₂, 31.1 mg (0.050 mmol, 5.00 mol%) BINAP und 136 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 4-Dimethylaminoanilin (**36a**) in 4 mL trockenem Toluol. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃). Das erhaltene leuchtend orange Rohprodukt wurde aus ca. 4 mL Toluol umkristallisiert. Nach Filtration wurden die Kristalle fein zerstoßen am Hochvakuum bei 60 °C getrocknet.

Es wurden 248 mg (0.421 mmol, 42 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.32 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 248–250 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 3.04 (s, 6 H), 6.81 – 6.90 (m, 2 H), 7.16 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁵*J* = 0.5 Hz, 2 H), 7.37 – 7.45 (m, 2 H), 7.48 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.76 (dd, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁵*J* = 0.5 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 40.5 (CH₃), 98.3 (Cquart.), 113.8 (CH), 116.6 (Cquart.), 121.2 (CH),
126.2 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 131.4 (Cquart.), 136.1 (Cquart.), 136.4 (Cquart.), 144.9 (Cquart.),
152.5 (Cquart.).

MS (EI): 591 ($[{}^{13}C^{12}C_{23}H_{16}{}^{81}Br_{2}N_{2}S_{3}]^{+}$, 13), 590 ($[{}^{12}C_{24}H_{16}{}^{81}Br_{2}N_{2}S_{3}]^{+}$, 49), 589 ($[{}^{13}C^{12}C_{23}H_{16}{}^{79}Br^{81}BrN_{2}S_{3}]^{+}$, 100), 586 ($[{}^{12}C_{24}H_{16}{}^{79}Br_{2}N_{2}S_{3}]^{+}$, 100), 100 ($[{}^{12}C_{24}H_{16}{}^{79}Br_{2}N_{2}S_{3}]^{+}$, 100), 100 ([

42), 555 (19), 470 ([C₁₆H₆⁸¹Br₂NS₃]⁺, 19), 468 ([C₁₆H₆⁷⁹Br⁸¹BrNS₃]⁺, 36), 466 ([C₁₆H₆⁷⁹Br₂NS₃]⁺, 18), 389 ([C₁₆H₆B⁷⁹BrNS₃]⁺, 24), 388 (10), 387 ([C₁₆H₆B⁷⁹BrNS₃]⁺, 22), 363 (11), 361 (12), 308 ([C₁₆H₆NS₃]⁺, 14), 295 (11), 294 (21), 255 (11), 233 (11), 146 (13), 145 (21), 134 (11), 119 (19), 118 (11), 104 (14), 77 (15).

EA ber. für C₂₄H₁₆Br₂N₂S₃ (588.39): C 48.99, H 2.74, N 4.76, S 16.35. Gef.: 48.73, H 2.67, N 4.55, S 16.41.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2891 (w), 2808 (w), 1604 (m), 1585 (w), 1560 (m), 1544 (m), 1517 (m), 1502 (s), 1440 (m), 1369 (w), 1344 (w), 1305 (m), 1271 (m), 1232 (m), 1190 (m), 1161 (m), 1132 (w), 1083 (m), 1066 (w), 1049 (m), 1012 (w), 989 (w), 947 (m), 929 (w), 852 (m), 815 (m), 798 (s), 771 (m), 734 (w), 715 (m), 692 (w).

5.3.1.2. Synthese von *N*-(*p*-Anisyl)bis(6-brombenzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**6b**)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV1** aus 614 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **5**, 288 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid, 17.3 mg (0.030 mmol, 3.00 mol%) Pd(dba)₂, 31.1 mg (0.050 mmol, 5.00 mol%) BINAP und 123 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 4-Anisidin (**36b**) in 4 mL trockenem Toluol. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃). Das erhaltene leuchtend orange Rohprodukt wurde aus ca. 4 mL Toluol umkristallisiert. Nach Filtration wurden die Kristalle fein zerstoßen am Hochvakuum bei 60 °C getrocknet.

Es wurden 224 mg (0.389 mmol, 39 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.35 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 263–265 °C.

¹**H-NMR** (600 MHz, THF-*d*₈) δ 3.88 (s, 3 H), 7.10 – 7.16 (m, 2 H), 7.17 – 7.21 (m, 2 H), 7.49 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.54 – 7.60 (m, 2 H), 7.78 – 7.81 (m, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈) δ56.1 (CH₃), 99.0 (Cquart.), 116.6 (CH), 116.9 (Cquart.), 121.3 (CH),
125.5 (CH), 129.5 (CH), 131.1 (CH), 135.7 (Cquart.), 136.0 (Cquart.), 136.2 (Cquart.), 144.0 (Cquart.),
162.1 (Cquart.).

MS (EI): 578 ($[{}^{13}C^{12}C_{22}H_{13}{}^{81}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 13), 577 ($[{}^{12}C_{23}H_{13}{}^{81}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 48), 576 ($[{}^{13}C^{12}C_{22}H_{13}{}^{79}Br^{81}BrNOS_{3}]^{+}$, 12), 575 ($[{}^{12}C_{23}H_{13}{}^{79}Br^{81}BrNOS_{3}]^{+}$, 100), 573 ($[{}^{12}C_{23}H_{13}{}^{79}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 41), 496 ($[C_{23}H_{13}{}^{81}BrNOS_{3}]^{+}$, 14), 484 (13), 470 ($[C_{16}H_{6}{}^{81}Br_{2}NS_{3}]^{+}$, 26), 468

 $([C_{16}H_6^{79}Br^{81}BrNS_3]^+, 49), 466 ([C_{16}H_6^{79}Br_2NS_3]^+, 23), 389 ([^{12}C_{16}H_6^{81}BrNS_3]^+, 27), 388 ([^{13}C^{12}C_{15}H_6^{79}BrNS_3]^+, 12), 387 ([^{12}C_{16}H_6^{79}BrNS_3]^+, 25), 361 (10), 345 (12), 308 (14), 307 (12), 289 (15), 288 (22), 264 (11), 151 (13), 119 (11), 92 (15), 91 (11), 77 (11).$

EA ber. für C₂₃H₁₃Br₂NOS₃ (575.35): C 48.01, H 2.28, N 2.43, S 16.72. Gef.: C 48.27, H 2.27, N 2.41, S 16.95.

IR: ṽ [cm⁻¹] 3066 (w), 3005 (w), 2960 (w), 2933 (w), 1564 (m), 1544 (m), 1504 (s), 1440 (s), 1382 (w), 1344 (w), 1286 (m), 1242 (s), 1180 (m), 1159 (m), 1136 (w), 1103 (w), 1080 (w), 1051 (m), 1028 (m), 1010 (w), 993 (w), 950 (m), 937 (w), 906 (w), 840 (m), 794 (s), 769 (m), 732 (m), 692 (w), 657 (m).

5.3.1.3. Synthese von *N*-(4-((2-Decyl-1-tetradecoxy)phenyl))bis(6-brombenzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**6c**)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV1** aus 6.14 g (10.0 mmol, 1.00 Äq.) **5**, 2.88 g (30.0 mmol, 3.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid, 173 mg (0.300 mmol, 3.00 mol%) Pd(dba)₂, 311 mg (0.500 mmol, 5.00 mol%) BINAP und 4.45 g (10.0 mmol, 1.00 Äq.) 4-(2-Decyl-1-tetradecoxy)anilin (**36c**) in 40 mL trockenem Toluol. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 100/1 + 2 % NEt₃). Das erhaltene gelbe amorphe Rohprodukt wurde mit wenigen mL Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet.

Es wurden 3.96 g (4.41 mmol, 44 %) als leuchtend gelber Feststoff erhalten.

*R*_f: 0.18 (*n*-Hexan).

Smp.: 91–93 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 0.78 – 0.97 (m, 6 H), 1.18 – 1.63 (m, 40 H), 1.84 (d, ³*J* = 6.2 Hz, 1 H), 3.97 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.09 – 7.17 (m, 2 H), 7.19 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.50 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.52 – 7.60 (m, 2 H), 7.79 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 14.6 (CH), 23.7 (CH₂), 28.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.80 (CH₂), 30.84 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.5 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.3 (CH₃), 72.1 (CH₂), 99.0 (C_{quart.}), 116.9 (C_{quart.}), 117.1 (CH), 121.3 (CH), 125.4 (CH), 129.5 (CH), 131.1 (CH), 135.6 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 136.2 (C_{quart.}), 144.0 (C_{quart.}), 161.7 (C_{quart.}). MS (EI): 901 ([${}^{12}C_{44}{}^{13}C_{2}H_{59}{}^{81}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 11), 900 ([${}^{12}C_{45}{}^{13}CH_{59}{}^{81}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 27), 899 ([${}^{C_{46}H_{59}81}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 62), 898 ([${}^{12}C_{45}{}^{13}CH_{59}{}^{79}Br^{81}BrNOS_{3}]^{+}$, 47), 897 ([${}^{C_{46}H_{59}{}^{79}}Br^{81}BrNOS_{3}]^{+}$, 100), 896 ([${}^{12}C_{45}{}^{13}CH_{59}{}^{79}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 23), 895 ([${}^{C_{46}H_{59}{}^{79}}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 41), 563 ([${}^{12}C_{20}{}^{13}C_{2}H_{10}{}^{81}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 16), 562 ([${}^{12}C_{21}{}^{13}CH_{10}{}^{81}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 13), 561 ([${}^{C_{22}H_{10}{}^{81}}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 30), 560 ([${}^{12}C_{21}{}^{13}CH_{10}{}^{79}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 12), 559 ([${}^{C_{22}H_{10}{}^{79}}Br_{2}NOS_{3}]^{+}$, 15), 470 ([${}^{C_{16}H_{6}{}^{81}}Br_{2}NS_{3}]^{+}$, 17), 468 ([${}^{C_{16}H_{6}{}^{79}}Br^{81}BrNS_{3}]^{+}$, 33), 466 ([${}^{C_{16}H_{6}{}^{79}}Br_{2}NS_{3}]^{+}$, 15), 109 (17), 97 (16), 85 (31), 83 (20), 82 (10), 71 (47), 69 (24), 57 (79), 56 (16), 55 (35).

EA ber. für C₄₆H₅₉Br₂NOS₃ (897.97): C 61.53, H 6.62, N 1.56, S 10.71. Gef.: C 61.63, H 6.41, N 1.59, S 10.47.

IR: ṽ [cm⁻¹] 2953 (m), 2916 (s), 2850 (s), 1606 (w), 1581 (m), 1564 (m), 1544 (m), 1506 (s), 1471 (m), 1446 (s), 1390 (m), 1379 (m), 1340 (m), 1276 (m), 1246 (s), 1232 (s), 1168 (m), 1132 (w), 1101 (w), 1083 (m), 1051 (m), 1012 (m), 948 (m), 931 (m), 852 (m), 837 (m), 798 (s), 769 (s), 748 (m), 721 (m).

5.3.1.4. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-brombenzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-





Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV1** aus 9.21 g (15.0 mmol, 1.00 Äq.) **5**, 4.32 g (45.0 mmol, 3.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid, 259 mg (0.450 mmol, 3.00 mol%) Pd(dba)₂, 467 mg (0.450 mmol, 5.00 mol%) BINAP und 1.49 g (10.0 mmol, 1.00 Äq.) 4-*tert*-Butylanilin (**36d**) in 60 mL trockenem Toluol. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃). Das erhaltene braune amorphe Rohprodukt wurde in wenig DCM aufgenommen und durch Zugabe von 100 mL Aceton ausgefällt. Nach Filtration wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Es wurden 8.65 g (14.4 mmol, 96 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_f : 0.28 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 50/1).

Smp.: 284–286 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈) δ 1.40 (s, 9 H), 7.20 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H), 7.49 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.55 - 7.62 (m, 2 H), 7.63 - 7.69 (m, 2 H), 7.78 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈) δ31.7 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 99.0 (Cquart.), 117.0 (Cquart.), 121.3 (CH),
125.5 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 136.0 (Cquart.), 136.1 (Cquart.), 140.6 (Cquart.),
143.5 (Cquart.), 154.4 (Cquart.).

MS (EI): 604 ($[C_{25}^{13}CH_{19}^{81}Br_2NS_3]^+$, 15), 603 ($[C_{26}H_{19}^{81}Br_2NS_3]^+$, 50), 602 ($[C_{25}^{13}CH_{19}^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 29), 601 ($[C_{26}H_{19}^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 100), 599 ($[C_{26}H_{19}Br_2NS_3]^+$, 40), 470 214

 $([C_{16}H_6^{81}Br_2NS_3]^+, 25), 468 ([C_{16}H_6^{79}Br^{81}BrNS_3]^+, 48), 466 ([C_{16}H_6^{79}Br_2NS_3]^+, 22), 456 ([C_{16}H_6^{81}Br_2S_3]^+, 42), 455 ([C_{15}^{13}CH_6^{79}Br^{81}BrS_3]^+, 14), 454 ([C_{16}H_6^{79}Br^{81}BrS_3]^+, 74), 452 ([C_{16}H_6^{79}Br_2S_3]^+, 35), 389 ([C_{18}H_{16}^{81}BrNS_2]^+, 19), 387 ([C_{18}H_{16}^{79}BrNS_2]^+, 17), 375 ([C_{18}H_{16}^{81}BrS_2]^+, 19), 373 ([C_{18}H_{16}^{79}BrS_2]^+, 17), 310 (10), 295 ([C_{17}^{13}CH_{16}S_2, 12), 294 ([C_{18}H_{16}S_2, 36), 280 (11), 250 (20), 249 (15), 228 (11), 227 (17), 188 (12), 186 (15), 147 ([C_{10}H_{13}N]^+, 22), 135 (16), 125 (13), 119 (19), 117 (13), 93 (11), 91 (12), 86 (10), 84 (13), 69 (11), 57 (10), 49 (13).$

EA ber. für C₂₆H₁₉Br₂NS₃ (601.43): C 51.92, H 3.18, N 2.33, S 15.99. Gef.: 51.63, H 3.28, N 2.17, S 16.17.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3103 (w), 3034 (w), 2985 (w), 2960 (m), 2900 (m), 2868 (w), 1564 (m), 1541 (m), 1508 (s), 1436 (s), 1406 (w), 1394 (m), 1361 (w), 1340 (w), 1307 (m), 1271 (s), 1234 (s), 1201 (w), 1188 (w), 1163 (w), 1130 (w), 1109 (w), 1082 (m), 1049 (m), 1018 (m), 997 (w), 950 (m), 943 (m), 896 (w), 844 (m), 825 (w), 792 (s), 773 (s), 738 (m), 628 (w).

5.3.1.5. Synthese von N-Phenyl-bis(6-brombenzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV1** aus 614 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **5**, 288 g (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid, 17.3 mg (0.030 mmol, 3.00 mol%) Pd(dba)₂, 31.1 mg (0.050 mmol, 5.00 mol%) BINAP und 93.1 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) Anilin (**36e**) in 4 mL trockenem Toluol. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃). Das erhaltene orange amorphe Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Es wurden 106 mg (0.195 mmol, 20 %) als leuchtend gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.42 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 261–263 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 7.22 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.51 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.55 - 7.71 (m, 5 H), 7.81 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 99.9 (Cquart.), 117.2 (Cquart.), 121.4 (CH), 125.5 (CH), 128.5 (Cquart.), 129.56 (CH), 129.61 (CH), 131.0 (Cquart.), 131.1 (CH), 131.7 (CH), 136.0 (Cquart.), 143.2 (Cquart.).

MS (EI): 548 ($[^{13}C^{12}C_{21}H_{11}^{81}Br_2NS_3]^+$, 12), 547 ($[^{12}C_{22}H_{11}^{81}Br_2NS_3]^+$, 50), 546 ($[^{13}C^{12}C_{21}H_{11}^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 22), 545 ($[C_{22}H_{11}^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 100), 543 ($[C_{22}H_{11}^{79}Br_2NS_3]^+$, 44), 471 (10), 470 ($[C_{16}H_6^{81}Br_2NS_3]^+$, 43), 469 ($[^{13}C^{12}C_{15}H_6^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 20), 468 ($[C_{16}H_6^{79}Br^{81}BrNS_3]^+$, 94), 466 ($[C_{16}H_6^{79}Br_2NS_3]^+$, 56), 464 (12), 390 (10), 389 (35), 388 (17), 387 (34), 345 (12),

309 (12), 308 (20), 307 (16), 273 (18), 264 (14), 220 (12), 151 (15), 119 (17), 77 (22), 69 (14), 51 (17).

EA ber. für C₂₂H₁₁Br₂NS₃ (545.33): C 48.46, H 2.03, N 2.57, S 17.64. Gef.: C 48.66, H 1.78, N 2.53, S 17.61.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2852 (w), 1564 (m), 1546 (m), 1508 (m), 1485 (m), 1448 (m), 1396 (w), 1386 (w), 1340 (w), 1309 (w), 1288 (m), 1267 (m), 1234 (m), 1205 (w), 1192 (w), 1153 (w), 1136 (w), 1082 (w), 1070 (w), 1049 (w), 1022 (w), 950 (m), 923 (w), 854 (m), 792 (s), 759 (m), 705 (m), 686 (m).

5.3.1.6. Synthese von N-(4Fluorphenyl))bis(6-brombenzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-





Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV1** aus 614 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **5**, 288 g (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid, 17.3 mg (0.030 mmol, 3.00 mol%) Pd(dba)₂, 31.1 mg (0.050 mmol, 5.00 mol%) BINAP und 111 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) 4-Fluoranilin (**36f**) in 4 mL trockenem Toluol. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃). Das erhaltene orange amorphe Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Es wurden 237 mg (0.423 mmol, 42 %) als leuchtend gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.54 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 230–232 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 7.22 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.38 (dd, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, ³*J*_{HF} = 8.3 Hz, 2 H), 7.51 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.74 (dd, ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, ⁴*J*_{HF} = 4.8 Hz, 2 H), 7.83 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H).

¹³**C-NMR** (75 MHz, THF-*d*₈) δ 99.9 (Cquart.), 117.2 (Cquart.), 118.6 (d, ²/_{CF} = 23.3 Hz, CH), 121.5 (CH), 125.6 (CH), 129.6 (CH), 132.2 (d, ³/_{CF} = 9.4 Hz, CH), 136.0 (Cquart.), 136.1 (Cquart.), 139.3 (Cquart.), 143.1 (Cquart.), 164.2 (d, ¹/_{CF} = 249.5 Hz, Cquart.).

¹⁹**F-NMR** (282 MHz, THF- d_8) δ -110.1.

MS (EI): 566 ([$^{13}C^{12}C_{21}H_{10}^{81}Br_{2}FNS_{3}$]⁺, 13), 565 ([$^{12}C_{22}H_{10}^{81}Br_{2}FNS_{3}$]⁺, 51), 564 ([$^{13}C^{12}C_{21}H_{10}^{79}Br^{81}BrFNS_{3}$]⁺, 22), 563 ([$^{12}C_{22}H_{10}^{79}Br^{81}BrFNS_{3}$]⁺, 100), 561 ([$^{12}C_{22}H_{10}^{79}Br_{2}FNS_{3}$]⁺,

43), 484 ([C₂₂H₁₀⁸¹BrFNS₃]⁺, 17), 482 ([C₂₂H₁₀⁷⁹BrFNS₃]⁺, 12), 470 ([C₁₆H₆⁸¹Br₂FNS₃]⁺, 38), 468 ([C₁₆H₆⁷⁹Br⁸¹BrFNS₃]⁺, 68), 466 ([C₁₆H₆⁸¹Br₂FNS₃]⁺, 29), 456 (16), 454 (29), 452 (16), 389 ([C₁₆H₆⁷⁹BrNS₃]⁺, 32), 388 (15), 387 ([C₁₆H₆⁸¹BrNS₃]⁺, 27), 345 (11), 343 (11), 308 (19), 307 (14), 294 (12), 283 (25), 282 (34), 281 (12), 264 (13), 250 (12), 220 (12), 188 (13), 151 (16), 147 (12), 121 (12), 119 (23), 95 ([C₆H₄F]⁺, 21), 93 (12), 91 (13), 75 (21), 69 (23).

EA ber. für C₂₂H₁₀Br₂FNS₃ (563.32): C 46.91, H 1.91, N 2.49, S 17.07. Gef.: C 47.10, H 1.70, N 2.47, S 17.20.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3064 (w), 1564 (w), 1541 (m), 1502 (s), 1442 (m), 1392 (w), 1382 (w), 1276 (m), 1232 (m), 1213 (m), 1149 (m), 1130 (w), 1083 (w), 1049 (w), 1014 (m), 952 (w), 939 (w), 842 (m), 823 (w), 794 (s), 769 (m), 657 (m), 603 (w).

5.3.2. Allgemeine Synthesevorschrift **AV2** zur Synthese von 3,9di(hetero)arylsubstituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (**7**)

In einem ausgeheizten und sekurierten 20 mL Schlenk-Rohr mit Druckdeckel wurden 301 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) 6d vorgelegt und erneut sekuriert. Anschließend wurde in 2 mL absolutiertem THF gelöst und 139 mg (1.20 mmol, 2.40 Äq.) TMEDA zugegeben. Die nicht vollständig gelösten Bestandteile wurden durch kurzes Erwärmen gelöst und danach die Lösung unter starkem Rühren mittels Aceton/Trockeneisbades schnell auf -78 °C abgekühlt. Zur so erhaltenen trüben Lösung wurden 1.20 mmol (2.40 Äq.) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (c = 1.52 M) zugegeben. Nach 15 min bei -78 °C wurden 125 mg (1.20 mmol, 2.40 Äq.) Trimethylborat zugegeben und weitere 5 min lang gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Zur bräunlich-dunklen Lösung, in der sich größere Schwebeteilchen befanden, wurden anschließend 28.9 mg (25.0 µmol, 5.00 mol%) Pd(PPh₃)₄, 207 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) K₂CO₃, 139 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) "Bu₄NCl, 1.50 mmol (3.00 Äq.) des Arylbromids 116 sowie 2 mL dest. Wasser zugegeben und das Gefäß verschlossen. Die Reaktionslösung wurde 16 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit DCM verdünnt, mit Wasser versetzt und die wässr. Phase 3x mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit Eluenten aus n-Hexan und DCM mit 2 % NEt3 unter Stickstoffatmosphäre.

Eintrag	Arylbromid 116		Produkt 7
1	116-	Br	7a
	300 mg 1.50 mmol		101 mg
			0.148 mmol
			30 %

Tabelle 5.2: Experimentelle Details zur Synthese von 3,9-di(hetero)arylsubstituierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazi-nen 7.
Eintrag	Arylbror	nid 116	Produkt 7
2	116b 281 mg 1.50 mmol	Br	7b 204 mg 0.311 mmol 62 %
3	116c 320 mg 1.50 mmol	Br	7c 315 mg 0.445 mmol 89 %
4	116d 236 mg 1.50 mmol	Br	7d 267 mg 0.450 mmol 90 %
5	116e 263 mg 1.50 mmol	Br	7e 295 mg 0.467 mmol 93 %
6	116f 287 mg 1.50 mmol	Br	7f 334 mg 0.498 mmol 99 %
7	116g 338 mg 1.50 mmol	Br CF ₃	7g 334 mg 0.457 mmol 91 %

Eintrag	Arylbromid 116		Produkt 7
8	116h 393 mg 1.50 mmol		7h 75.2 mg 0.105 mmol 21 %
9	116i 273 mg 1.50 mmol	Br	7i 257 mg 0.397 mmol 79 %
10	116j 303 mg 1.50 mmol	Br N ⁺ O ⁻	7j 239 mg 0.348 mmol 70 %
11	116k 544 mg 1.50 mmol	S N N	7k 272 mg 0.270 mmol 54 %

5.3.2.1. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis(6-(4-dimethylaminophenyl)benzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**7a**)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 300 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116a**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 101 mg (0.148 mmol, 30 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.23 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 308–310 °C.

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.41 (s, 9 H), 2.96 (s, 12 H), 6.73 – 6.84 (m, 4 H), 7.32 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.44 – 7.55 (m, 4 H), 7.55 – 7.69 (m, 6 H), 7.78 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H).

¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈) δ 31.8 (CH₃), 35.8 (C_{quart}), 40.7 (CH₃), 99.8 (C_{quart}), 113.7 (CH),
119.7 (CH), 120.2 (CH), 120.3 (C_{quart}), 124.6 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 151.2 (C_{quart}), 153.6 (C_{quart}).

MS (ESI) ber. für C₄₂H₃₉N₃S₃: 681.2; Gef.: 681.4.

EA ber. für C₄₂H₃₉N₃S₃ (681.98): C 73.97, H 5.76, N 6.16, S 14.10. Gef.: C 73.71, H 5.65, N 6.01, S 14.26.

IR: ν̃ [cm⁻¹] 2959 (w), 2947 (w), 2897 (w), 2860 (w), 2805 (w), 1613 (m), 1593 (w), 1555 (m), 1522 (m), 1508 (s), 1479 (m), 1460 (s), 1443 (m), 1429 (w), 1412 (w), 1397 (w), 1358 (m), 1269 (m), 1242 (m), 1233 (m), 1204 (m), 1188 (w), 1167 (m), 1128 (w), 1109 (w), 1067

(m), 1055 (w), 1018 (w), 945 (m), 885 (w), 864 (w), 847 (w), 826 (m), 808 (s), 781 (w), 740 (w), 700 (w).

5.3.2.2. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-(4-methoxy-

phenyl)benzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7b)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 281 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116b**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 204 mg (0.311 mmol, 62 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten. Eine Umkristallisation aus Toluol lieferte orange blockförmige Kristalle.

 R_{f} : 0.24 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 302–304 °C.

¹**H-NMR** (600 MHz, THF-*d*₈) δ 1.41 (s, 9 H), 3.80 (s, 6 H), 6.94 – 6.99 (m, 4 H), 7.35 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.54 – 7.59 (m, 4 H), 7.59 – 7.68 (m, 6 H), 7.82 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-*d*₈) δ 31.8 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 55.6 (CH₃), 99.7 (Cquart.), 115.2 (CH),
120.3 (CH), 120.4 (CH), 125.0 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (Cquart.), 134.2 (Cquart.), 136.0 (Cquart.), 137.3 (Cquart.), 141.2 (Cquart.), 142.5 (Cquart.), 153.8 (Cquart.), 160.5 (Cquart.).

MS (EI): 657 ([¹²C₃₈¹³C₂H₃₃NO₂S₃]⁺, 22), 656 ([¹²C₃₉¹³CH₃₃NO₂S₃]⁺, 43), 655 ([C₄₀H₃₃NO₂S₃]⁺, 100), 625 ([C₃₉H₃₁OS₃]⁺, 15), 549 ([C₃₃H₂₇NOS₃]⁺, 19), 522 ([C₃₀H₂₀NO₂S₃]⁺, 20), 479 (14), 329 (12), 328 (26).

EA ber. für C₄₀H₃₃NO₂S₃ (655.89): C 73.25, H 5.07, N 2.14, S 14.66. Gef.: C 73.52, H 5.10, N 2.17, S 14.69.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3053 (w), 3030 (w), 2999 (w), 2954 (m), 2931 (w), 2900 (w), 2866 (w), 2833 (w), 1886 (w), 1608 (m), 1555 (m), 1541 (m), 1508 (s), 1460 (s), 1437 (m), 1420 (m), 1397 (m), 1356 (m), 1289 (m), 1271 (s), 1252 (s), 1182 (s), 1113 (m), 1067 (m), 1038 (m), 1020 (m), 945 (m), 924 (m), 872 (m), 833 (s), 808 (s), 789 (m), 764 (m), 731 (m), 700 (m), 656 (m), 613 (m).

5.3.2.3. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-(4-tert-bu-

tylphenyl)benzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7c)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 320 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116c**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 315 mg (0.445 mmol, 89 %) als leuchtend gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.47 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 214–216 °C.

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.35 (s, 18 H), 1.42 (s, 9 H), 7.37 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 2 H), 7.46 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.53 – 7.71 (m, 10 H), 7.86 (dd, ⁴*J* = 1.7 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 31.79 (CH₃), 31.85 (CH₃), 35.3 (Cquart.), 35.8 (Cquart.), 99.6 (Cquart.),
120.3 (CH), 120.7 (CH), 125.3 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 135.3 (Cquart.), 136.3 (Cquart.), 137.4 (Cquart.), 137.7 (Cquart.), 139.0 (Cquart.), 141.0 (Cquart.), 142.8 (Cquart.),
150.9 (Cquart.).

MS (EI): 709 ([¹²C₄₄¹³C₂H₄₅NS₃]⁺, 24), 708 ([¹²C₄₅¹³CH₄₅NS₃]⁺, 43), 707 ([C₄₆H₄₅NS₃]⁺, 100), 575 ([¹²C₃₅¹³CH₃₁NS₃]⁺, 19), 574 ([C₃₆H₃₂NS₃]⁺, 16), 561 (11), 560 (29), 545 (14), 346 (13), 325 (14), 311 (22), 57 (13).

HRMS (ESI) ber. für [C₄₆H₄₅NS₃]⁺: 707.2714. Gef.: 707.2708.

Kapitel **5** Experimenteller Teil

EA ber. für C₄₆H₄₅NS₃ (708.05): C 78.03, H 6.41, N 1.98, S 13.58. Gef.: C 77.81, H 6.18, N 1.89, S 13.33.

IR: 2956 (m), 2902 (w), 2864 (w), 1506 (s), 1456 (s), 1269 (s), 1234 (s), 837 (m), 806 (s).

5.3.2.4. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis(6-phenylbenzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (7d)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 236 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116d**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 267 mg (0.450 mmol, 90 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.45 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 296–298 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.41 (s, 9 H), 7.24 – 7.31 (m, 2 H), 7.36 – 7.44 (m, 6 H), 7.56 – 7.73 (m, 10 H), 7.88 (dd, ⁴*J* = 1.7 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₈) δ 31.8 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 99.6 (Cquart.), 120.3 (CH), 121.0 (CH),
125.4 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 135.3 (Cquart.), 136.5 (Cquart.), 137.4 (Cquart.), 141.1 (Cquart.), 141.9 (Cquart.), 143.0 (Cquart.), 154.0 (Cquart.).

MS (EI): 597 ([¹³C₂¹²C₃₆H₂₉NS₃]⁺, 20), 596 ([¹³C¹²C₃₇H₂₉NS₃]⁺, 42), 595 ([C₃₈H₂₉NS₃]⁺, 100), 519 ([C₃₈H₁₇NS]⁺, 14), 463 ([¹³C¹²C₂₇H₁₆NS₃]⁺, 17), 462 ([C₂₈H₁₆NS₃]⁺, 62), 404 (19), 310 (11), 298 (22), 294 (13), 219 (13), 135 (14), 129 (22), 91 (10).

EA ber. für C₃₈H₂₉NS₃ (595.84): C 76.60, H 4.91, N 2.35, S 16.14. Gef.: C 76.50, H 4.90, N 2.26, S 16.01.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3053 (w), 3024 (w), 2961 (w), 2868 (w), 1597 (w), 1557 (m), 1541 (m), 1505 (s), 1489 (m), 1460 (s), 1445 (m), 1398 (m), 1354 (w), 1339 (w), 1290 (m), 1265 (m), 1240 (m), 1186 (w), 1140 (w), 1111 (w), 1063 (w), 1017 (m), 999 (w), 945 (w), 914 (w), 878 (m), 845 (m), 824 (m), 758 (s), 729 (m), 692 (s), 679 (m), 667 (m).

5.3.2.5. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-(4-fluorphenyl)benzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7e)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 263 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116e**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 295 mg (0.467 mmol, 93 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.44 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 301–303 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.41 (s, 9 H), 7.09 – 7.21 (m, 4 H), 7.38 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 2 H), 7.55 – 7.73 (m, 10 H), 7.86 (dd, ⁴*J* = 1.7 Hz, ⁵*J* = 0.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 31.8 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 99.6 (Cquart.), 116.5 (d, ²*J* = 21.5 Hz, CH), 120.4 (CH), 120.9 (CH), 125.3 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (d, ³*J* = 8.0 Hz, CH), 138.2 (d, ⁴*J* = 3.2 Hz, Cquart.), 135.4 (Cquart.), 136.4 (Cquart.), 136.5 (Cquart.), 141.1 (Cquart.), 143.1 (Cquart.), 154.0 (Cquart.), 163.6 (d, ¹*J* = 245.5 Hz, Cquart.).

¹⁹**F-NMR** (282 MHz, THF- d_8) δ -116.25.

MS (EI): 633 ([¹³C₂¹²C₃₆H₂₇F₂NS₃]⁺, 20), 632 ([¹³C¹²C₃₇H₂₇F₂NS₃]⁺, 42), 631 ([C₃₈H₂₇F₂NS₃]⁺, 100), 538 ([¹³C¹²C₃₁H₂₃FNS₃]⁺, 11), 537 ([C₃₂H₂₃FNS₃]⁺, 29), 499 (19), 498 (61), 404 (22), 316 (23), 294 (11), 90 (11).

EA ber. für C₃₈H₂₇F₂NS₃ (631.82): C 72.24, H 4.31, N 2.22, S 15.22. Gef.: C 72.02, H 4.42, N 2.15, S 14.96.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2967 (w), 2901 (w), 2866 (w), 1541 (m), 1512 (s), 1501 (m), 1460 (s), 1418 (m), 1393 (m), 1364 (w), 1269 (m), 1238 (m), 1188 (w), 1159 (m), 1098 (m), 1067 (w), 1011 (w), 957 (w), 837 (s), 810 (s), 795 (m), 768 (m), 752 (m), 729 (m), 679 (w), 654 (m), 611 (m).

5.3.2.6. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis(6-(4-chlorphenyl)benzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**7f**)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 287 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116f**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 334 mg (0.498 mmol, 99 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.38 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 257–259 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.41 (s, 9 H), 7.34 – 7.47 (m, 6 H), 7.57 – 7.72 (m, 10 H), 7.89 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₈) δ 31.8 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 99.6 (Cquart.), 120.4 (CH), 121.0 (CH), 125.3 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 134.0 (Cquart.), 135.4 (Cquart.), 136.0 (Cquart.), 136.8 (Cquart.), 140.5 (Cquart.), 141.0 (Cquart.), 143.3 (Cquart.), 154.1 (Cquart.).

MS (EI): 667 ([¹²C₃₆¹³C₂H₂₇Cl₂NS₃]⁺, 22), 666 ([¹²C₃₇¹³CH₂₇Cl₂NS₃]⁺, 36), 665 ([C₃₈H₂₇Cl₂NS₃]⁺, 74), 664 ([C₃₈H₂₆Cl₂NS₃]⁺, 52), 663 ([C₃₈H₂₅Cl₂NS₃]⁺, 100), 534 (13), 533 (19), 532 (51), 531 (27), 530 (67), 498 (12), 332 (18), 332 (18), 118 (12), 117 (18), 115 (14), 91 (16), 90 (19), 77 (10).

EA ber. für C₃₈H₂₇Cl₂NS₃ (664.72): C 68.66, H 4.09, N 2.11, S 14.47. Gef.: C 68.84, H 4.33, N 2.01, S 14.36.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2963 (w), 2930 (w), 2901 (w), 2866 (w), 1557 (m), 1541 (m), 1508 (s), 1460 (s), 1414 (m), 1389 (m), 1364 (m), 1354 (w), 1310 (m), 1292 (m), 1271 (m), 1238 (m), 1202 (w), 1184 (w), 1167 (w), 1107 (m), 1094 (m), 1067 (m), 1049 (w), 1009 (m), 993 (w), 943 (m), 872 (w), 806 (s), 782 (m), 747 (m), 720 (m), 698 (w), 638 (w).

5.3.2.1. Synthese von *N*-(4-Trifluormethylphenyl)bis(6-(4-chlorphenyl)benzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**7**g)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 338 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116g**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 334 mg (0.457 mmol, 91 %) als leuchtend oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.61 (*n*-Hexan/CH₂Cl₂ = 5/1).

Smp.: 273-275 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (500 MHz, THF-*d*₈) δ 1.42 (s, 9 H), 7.42 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.59 - 7.65 (m, 2 H), 7.65 - 7.70 (m, 2 H), 7.70 - 7.76 (m, 6 H), 7.84 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4 H), 7.96 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, THF-*d*₈) δ 31.8 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 99.8 (Cquart.), 120.5 (CH), 121.5 (CH), 125.7 (q, ¹/_{CF} = 270.8 Hz, Cquart.), 125.5 (CH), 126.7 (q, ³/_{CF} = 3.8 Hz, CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (q, ²/_{CF} = 32.2 Hz, Cquart.), 135.5 (Cquart.), 135.7 (Cquart.), 137.3 (Cquart.), 141.0 (Cquart.), 143.8 (Cquart.), 145.7 (Cquart.), 154.3 (Cquart.).

¹⁹**F-NMR** (282 MHz, THF- d_8) δ -62.3.

MS (EI): 733 ([${}^{13}C_{2}{}^{12}C_{38}H_{27}F_6NS_3$]⁺, 20), 732 ([${}^{13}C_{2}{}^{12}C_{39}H_{27}F_6NS_3$]⁺, 40), 731 ([$C_{40}H_{27}F_6NS_3$]⁺, 100), 599 ([${}^{13}C_{2}{}^{12}C_{29}H_{14}F_6NS_3$]⁺, 17), 598 ([$C_{30}H_{14}F_6NS_3$]⁺, 52), 587 ([$C_{33}H_{24}F_3NS_3$]⁺, 27), 454 ([$C_{23}H_{11}F_3NS_3$]⁺, 19), 367 (11), 366 (28), 344 (12).

EA ber. für C₄₀H₂₇F₆NS₃ (731.83): C 65.65, H 3.72, N 1.91, S 13.41. Gef.: C 65.72, H 4.00, N 1.81, S 13.19.

IR: ṽ [cm⁻¹] 3034 (w), 2956 (w), 2866 (w), 1614 (m), 1556 (w), 1543 (w), 1504 (w), 1462 (m), 1394 (w), 1328 (m), 1294 (m), 1273 (m), 1232 (m), 1166 (m), 1116 (s), 1107 (s), 1074 (m), 1060 (m), 1014 (m), 995 (w), 983 (w), 968 (w), 954 (w), 947 (w), 920 (w), 879 (w), 869 (w), 839 (m), 806 (s), 785 (w), 763 (w), 744 (w), 729 (w), 702 (w), 690 (w), 623 (w).

5.3.2.1. Synthese von *N*-(4-Methylcarboxyphenyl)bis(6-(4-chlorphenyl)benzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**7h**)



Die Synthese erfolgte abweichend von Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 393 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116h** unter Verwendung von 1.24 g (1.50 mmol, 3.00 Äq.) Cs₂CO₃, mit Verzicht auf den Zusatz von Wasser als Kosolvens und (*n*-Bu)₄NCl als Phasentransferkatalysator. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: DCM + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 75.2 mg (0.105 mmol, 21 %) als leuchtend roter Feststoff erhalten.

Rf: 0.38 (DCM).

Smp.: 257–259 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 373 K) δ 1.41 (s, 5 H), 3.90 (s, 3 H), 7.45 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.69 (q, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.83 (dd, ³*J* = 11.9, 8.2 Hz, 3 H), 8.04 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 8.17 (s, 1 H).^a

¹³**C-NMR** (151 MHz, DMSO-*d*₆, 373 K) δ 30.6 (CH₃), 51.1 (CH₃), 118.6 (CH), 123.9 (CH), 126.0 (CH), 126.6 (CH), 129.0 (CH).^a

MS (EI): 713 ([¹³C₂¹²C₄₀H₃₃NO₄S₃]⁺, 25), 712 ([¹³C¹²C₄₁H₃₃NO₄S₃]⁺, 44), 711 ([C₄₂H₃₃NO₄S₃]⁺, 100), 579 ([¹³C¹²C₃₁H₂₀NO₄S₃]⁺, 18), 578 ([C₃₂H₂₀NO₄S₃]⁺, 52), 519 ([C₃₀H₁₇NO₂S₃]⁺, 14), 357 (11), 356 (26), 341 (16), 340 (43), 273 (16), 272 (18), 207 (22), 135 (28), 91 (50), 57 (52), 55 (55).

EA ber. für C₄₂H₃₃NO₄S₃ (711.91): C 70.86, H 4.67, N 1.97, S 13.51. Gef: C 71.09, H 4.71, N 1.95, S 13.51.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3649 (w), 2987 (w), 2964 (w), 2951 (w), 2900 (w), 2870 (w), 1716 (s), 1681 (w), 1606 (m), 1554 (w), 1541 (w), 1504 (s), 1460 (m), 1433 (m), 1415 (w), 1394 (w), 1365 (w), 1278 (s), 1238 (s), 1182 (m), 1103 (m), 1082 (w), 1066 (m), 1014 (m), 964 (w), 947 (w), 900 (w), 850 (m), 812 (m), 765 (s), 731 (w), 698 (m).

Anmerkungen:

a) Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte auch bei 100 °C kein qualitativ hochwertiges NMR-Spektrum erhalten werden. In den angegebenen Spektren liegen durch die hohe Temperatur außerdem Signale überlagert und mit erhöhter Linienbreite vor. Daher sind nicht alle zu erwartenden Signale gefunden worden. 5.3.2.2. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-(4-cyanophe-

nyl)benzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7i)



Die Synthese erfolgte abweichend von Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 273 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116i** unter Verwendung von 1.24 g (1.50 mmol, 3.00 Äq.) Cs₂CO₃, mit Verzicht auf den Zusatz von Wasser als Kosolvens und (*n*-Bu)₄NCl als Phasentransferkatalysator. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 1/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 257 mg (0.397 mmol, 79 %) als tiefroter Feststoff erhalten. Eine Umkristallisation aus Toluol lieferte dunkelrote, nadelförmige Kristalle.

 R_{f} : 0.19 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 365-367 °C.

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈) δ 1.42 (s, 9 H), 7.40 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.61 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.67 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.74 (m, 6 H), 7.82 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 4 H), 7.95 (s, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-d₈) δ 31.8 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 99.8 (Cquart.), 112.0 (Cquart.), 119.2 (Cquart.), 120.6 (CH), 121.5 (CH), 125.5 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 133.6 (CH), 135.1 (Cquart.), 135.4 (Cquart.), 137.4 (Cquart.), 140.6 (Cquart.), 144.0 (Cquart.), 145.9 (Cquart.), 154.2 (Cquart.).

MS (EI): 647 ([${}^{13}C_{2}{}^{12}C_{38}H_{27}N_{3}S_{3}$]⁺, 23), 646 ([${}^{13}C^{12}C_{39}H_{27}N_{3}S_{3}$]⁺, 45), 645 ([$C_{40}H_{27}N_{3}S_{3}$]⁺, 100), 514 ([${}^{13}C_{2}{}^{12}C_{28}H_{14}N_{3}S_{3}$]⁺, 15), 513 ([${}^{13}C^{12}C_{29}H_{14}N_{3}S_{3}$]⁺, 28), 512 ([$C_{30}H_{14}N_{3}S_{3}$]⁺, 84), 480 (17), 90 (14).

EA ber. für C₄₀H₂₇N₃S₃ (645.86): C 74.39, H 4.21, N 6.51, S 14.89. Gef.: C 74.12, H 4.32, N 6.43, S 15.06.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2961 (w), 2901 (w), 2222 (m), 1605 (m), 1591 (w), 1497 (s), 1460 (s), 1412 (m), 1391 (m), 1364 (m), 1341 (w), 1314 (m), 1292 (m), 1271 (m), 1236 (m), 1204 (m), 1179 (m), 1169 (m), 1152 (m), 1109 (m), 1094 (m), 1067 (m), 1044 (m), 1013 (m), 955 (m), 872 (m), 841 (m), 806 (s), 783 (m), 774 (m), 735 (m), 687 (m), 658 (m).

5.3.2.3. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-(4-nitrophenyl)benzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7j)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 303 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116j**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = $1/1 \rightarrow$ DCM + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 239 mg (0.348 mmol, 70 %) als schwarzer Feststoff erhalten. Eine Umkristallisation aus Toluol lieferte dunkelviolette, schwarz schimmernde, nadelförmige Kristalle.

 R_{f} : 0.23 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 360-362 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.43 (s, 9 H), 7.45 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.61 – 7.67 (m, 2 H), 7.67 – 7.74 (m, 2 H), 7.82 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.87 – 7.97 (m, 4 H), 8.06 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 8.24 – 8.35 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₈) δ 31.8 (CH₃), 35.9 (Cquart.), 99.6 (Cquart.), 120.6 (CH), 121.8 (CH),
125.0 (CH), 125.7 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 134.7 (Cquart.), 135.5 (Cquart.), 137.7 (Cquart.), 140.7 (Cquart.), 144.3 (Cquart.), 148.0 (Cquart.), 148.1 (Cquart.), 154.5 (Cquart.).

MS (EI): 687 ([¹²C₃₆¹³C₂H₂₇N₃O₄S₃]⁺, 18), 686 ([¹²C₃₇¹³CH₂₇N₃O₄S₃]⁺, 40), 685 ([C₃₈H₂₇N₃O₄S₃]⁺, 97), 639 ([C₃₈H₂₇N₂O₂S₃]⁺, 13), 552 ([C₂₈H₁₄N₃O₄S₃]⁺, 19), 506 ([C₂₈H₁₄N₂O₂S₃]⁺, 17), 460 (15), 459 (11), 458 (11), 310 (12), 281 (16), 209 (15), 208 (22), 207 (100), 191 (17), 147 (10), 135 (20), 133 (14), 96 (10), 91 (14), 73 (13).

Kapitel **5** Experimenteller Teil

HRMS (ESI) ber. für [C₃₈H₂₇N₃O₄S₃]⁺: 685.1158. Gef.: 685.1150.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2959 (w), 2901 (w), 2866 (w), 2835 (w), 1591 (m), 1541 (m), 1505 (s), 1493 (s), 1456 (s), 1418 (m), 1395 (m), 1333 (s), 1312 (m), 1292 (m), 1271 (m), 1236 (m), 1194 (m), 1169 (m), 1144 (w), 1107 (m), 1067 (m), 1045 (w), 1018 (m), 995 (w), 970 (w), 937 (w), 891 (w), 850 (s), 818 (m), 802 (m), 777 (m), 752 (s), 729 (m), 692 (m), 667 (m).

5.3.2.4. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis(6-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzo[*b*]-thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**7**k)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV2** aus 544 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) **116k**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-He-xan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Es wurden 272 mg (0.270 mmol, 54 %) als dunkeloranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.31 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 140–142 °C (Zers.).

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 0.81 – 0.94 (m, 6 H), 1.31 (q, ³*J* = 3.5 Hz, 8 H), 1.41 (s, 9 H), 1.43 – 1.56 (m, 4 H), 1.76 – 1.91 (m, 4 H), 3.91 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 4 H), 6.87 (ddd, ³*J* = 7.4 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2 H), 6.91 – 7.03 (m, 4 H), 7.04 – 7.18 (m, 4 H), 7.34 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.43 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 4 H), 7.55 – 7.70 (m, 6 H), 7.83 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ14.5 (CH₃), 23.7 (CH₂), 27.6 (CH₂), 28.0 (CH₂), 31.8 (CH₃), 32.6 (CH₂), 35.8 (C_{quart.}), 48.1 (CH₂), 99.7 (C_{quart.}), 116.5 (CH), 116.7 (CH), 120.25 (CH), 120.30 (CH), 123.2 (CH), 124.8 (CH), 125.7 (C_{quart.}), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 135.4 (C_{quart.}), 136.0 (C_{quart.}), 136.2 (C_{quart.}), 136.4 (C_{quart.}), 141.2 (C_{quart.}), 142.7 (C_{quart.}), 145.6 (C_{quart.}), 146.3 (C_{quart.}), 153.9 (C_{quart.}).

MS (EI): 1006 ([¹³C¹²C₆₁H₅₉N₃S₅]⁺, 1), 1005 ([C₆₂H₅₉N₃S₅]⁺, 1), 564 (14), 563 (38), 562 (100), 491 (10), 479 (13), 478 (35), 477 (69), 448 (16), 447 (58), 376 (16), 363 (18), 362 (41), 344 (12), 331 (13), 330 (16), 238 (10), 134 (11), 78 (12).

EA ber. für C₆₂H₅₉N₃S₅ (1006.48): C 73.99, H 5.91, N 4.18, S 15.93. Gef.: C 73.77, H 5.94, N
4.04, S 16.11.

IR: 2951 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1598 (w), 1556 (w), 1537 (w), 1504 (m), 1452 (s), 1413 (w), 1361 (w), 1332 (w), 1311 (w), 1247 (m), 1234 (m), 1193 (w), 1161 (w), 1132 (w), 1105 (w), 1070 (w), 1039 (w), 1018 (w), 954 (w), 866 (w), 846 (w), 804 (m), 785 (w), 744 (m), 725 (w), 705 (w), 680 (w), 653 (w), 603 (w).

5.3.3. Allgemeine Synthesevorschrift **AV3** zur Synthese von 3,9diaminierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen (**8**)

In einem ausgeheizten und sekurierten 10 mL Schlenk-Rohr mit Druckdeckel wurden 4.43 mg (25.0 µmol, 5.00 mol%) PdCl₂ und 13.9 mg (25.0 µmol, 5.00 mol%) dppf vorgelegt, erneut sekuriert und in 1 mL trockenem Toluol suspendiert. Die Mischung wurde 30 min lang bei 80 °C gerührt. Zum so erzeugten PdCl₂dppf-Präkatalysator wurden anschließend 301 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) **6d**, 1.25 mmol (2.50 Äq.) des Amins **24**, 240 mg (2.50 mmol, 5.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid und 14.5 mg (50.0 µmol, 10.0 mol%) P(*t*-Bu₃) · HBF₄ zugegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser versetzt, mit DCM verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde 3x mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1 + 2 % NEt₃) unter Stickstoffatmosphäre.

Eintrag		Amin	Produkt 8
1	24a 212 mg 1.25 mmol	N H	8a 351 mg 0.451 mmol 90 %
2	24d 287 mg 1.25 mmol		8b 283 mg 0.315 mmol 63 %

Tabelle 5.3: Experimentelle Details zur Synthese von 3,9-diaminierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen 8.

Eintrag	Amin		Produkt 8
	10 <i>4</i>		8c
3	249 mg 1.25 mmol	S N H	376 mg
			0.449 mmol
			90 %

5.3.3.1. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis(6-(*N*,*N*-diphenylamino)benzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8a**)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV3** aus 212 mg (1.25 mmol, 2.50 Äq.) **24a**.

Es wurden 351 mg (0.451 mmol, 90 %) als gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.56 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 329–331 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.36 (s, 9 H), 6.95 (ddd, ³*J* = 7.2, ³*J* = 7.2, ⁴*J* = 1.2 Hz, 4 H), 6.99 - 7.07 (m, 8 H), 7.13 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.16 - 7.25 (m, 10 H), 7.30 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.49 - 7.55 (m, 2 H), 7.55 - 7.63 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ31.7 (CH₃), 35.7 (C_{quart.}), 100.1 (C_{quart.}), 104.2 (C_{quart.}), 119.0 (CH),
120.8 (CH), 123.5 (CH), 124.2 (CH), 124.7 (CH), 125.0 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (C_{quart.}), 130.2 (CH), 133.2 (C_{quart.}), 135.8 (C_{quart.}), 145.1 (C_{quart.}), 149.1 (C_{quart.}), 153.6 (C_{quart.}).

MS (EI): 780 ($[{}^{12}C_{48}{}^{13}C_{2}H_{39}N_{3}S_{3}]^{+}$, 24), 779 ($[{}^{12}C_{49}{}^{13}CH_{39}N_{3}S_{3}]^{+}$, 44), 777 ($[C_{50}H_{39}N_{3}S_{3}]^{+}$, 100), 646 ($[{}^{12}C_{38}{}^{13}C_{2}H_{26}N_{3}S_{3}]^{+}$, 15), 645 ($[{}^{12}C_{39}{}^{13}CH_{26}N_{3}S_{3}]^{+}$, 30), 644 ($[C_{40}H_{26}N_{3}S_{3}]^{+}$, 76), 390 (20), 389 (50), 323 (25), 322 (25), 270 (14), 168 ($[C_{38}H_{29}N_{2}S_{3}]^{+}$, 12), 77 ($[C_{6}H_{5}]^{+}$, 11).

EA ber. für C₅₀H₃₉N₃S₃ (778.06): C 77.19, H 5.05, N 5.40, S 12.36. Gef.: C 76.92, H 5.08, N 5.14, S 12.22.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3061 (w), 2960 (w), 2929 (w), 2864 (w), 1585 (m), 1544 (m), 1514 (m), 1489 (s), 1446 (s), 1408 (m), 1325 (m), 1311 (m), 1271 (s), 1234 (m), 1168 (m), 1157 (w), 1109 (w), 1056 (m), 1020 (w), 958 (m), 881 (w), 812 (m), 748 (s), 725 (m), 692 (s), 640 (s).

5.3.3.2. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-(N,N-di-(p-ani-

syl)amino)benzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (8b)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV3** aus 287 mg (1.25 mmol, 2.50 Äq.) **24d**.

Es wurden 283 mg (0.315 mmol, 63 %) als gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.14 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 197–199 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.35 (s, 9 H), 3.73 (s, 12 H), 6.74 – 6.87 (m, 8 H), 6.91 – 7.07 (m, 10 H), 7.07 – 7.16 (m, 4 H), 7.49 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.56 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 31.8 (CH₃), 35.7 (C_{quart.}), 55.7 (CH₃), 115.6 (CH), 120.5 (CH), 121.5 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 142.4 (C_{quart.}), 146.4 (C_{quart.}), 153.1 (C_{quart.}), 157.1 (C_{quart.}).

MS (EI): 898 ([¹²C₅₃¹³CH₄₇N₃O₄S₃]⁺, 14), 897 ([C₅₄H₄₇N₃O₄S₃]⁺, 28), 750 ([C₅₄H₄₄N₃O]⁺, 15), 539 (16), 538 ([¹³C¹²C₂₉H₂₀N₂O₂S₃]⁺, 40), 537 ([C₃₀H₂₀N₂O₂S₃]⁺, 44), 523 (10), 522 (13), 509 (19), 508 (55), 507 (12), 493 (20), 449 (12), 393 (16), 378 (11), 375 (12), 254 (10), 247 (24), 246 (14), 240 (13), 239 (11), 225 (12), 207 (10), 191 (43), 177 (14), 176 (100), 159 (12), 149 (17), 148 (37), 144 (38), 136 (16), 135 (11), 134 (40), 117 (12), 116 (28), 115 (14), 106 (12), 77 (11).

EA ber. für C₅₄H₄₇N₃O₄S₃ (898.17): C 72.21, H 5.27, N 4.68, S 10.71. Gef.: C 71.92, H 5.15, N 4.50, S 10.74.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3840 (w), 3038 (w), 2953 (w), 2899 (w), 2866 (w), 2828 (w), 1595 (w), 1541 (w), 1501 (s), 1460 (s), 1441 (m), 1420 (m), 1406 (w), 1339 (w), 1302 (w), 1271 (m), 1236 (s), 1173 (m), 1152 (w), 1126 (w), 1105 (m), 1059 (m), 1030 (m), 999 (w), 959 (m), 916 (w), 837 (w), 806 (m), 779 (m), 644 (m), 633 (w).

5.3.3.3. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis(6-(10*H*-phenothiazin-10yl)benzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**8c**)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV3** aus 249 mg (1.25 mmol, 2.50 Äq.) **19***H*.

Es wurden 376 mg (0.449 mmol, 90 %) als gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.31 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 287–289 °C.

¹H-NMR (500 MHz, THF- d_8) δ 1.40 (s, 9 H), 6.20 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 4 H), 6.72 - 6.84 (m, 8 H), 6.96 (dd, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 4 H), 7.45 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H), 7.57 - 7.66 (m, 4 H), 7.66 - 7.71 (m, 2 H), 7.72 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (126 MHz, THF-*d*₈) δ 31.7 (CH₃), 35.8 (C_{quart.}), 100.0 (C_{quart.}), 117.1 (CH), 121.3 (C_{quart.}), 122.1 (CH), 123.4 (CH), 125.7 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 136.3 (C_{quart.}), 137.1 (C_{quart.}), 137.5 (C_{quart.}), 141.0 (C_{quart.}), 144.2 (C_{quart.}), 145.7 (C_{quart.}), 154.5 (C_{quart.}).

MS (EI): 840 ([¹³C₂¹²C₄₈H₃₅N₃S₅]⁺, 13), 839 ([¹³C¹²C₄₉H₃₅N₃S₅]⁺, 23), 838 ([C₅₀H₃₅N₃S₅]⁺, 42), 704 (15), 690 (18), 640 (17), 508 (19), 507 (23), 506 (14), 478 (21), 419 (1), 308 (12), 200 ([¹³C₂¹²C₁₀H₈NS]⁺, 13), 199 ([¹³C¹²C₁₁H₈NS]⁺, 60),198 ([C₁₂H₈NS]⁺, 100), 171 (3), 167 (33), 166 (24), 54 (19), 127 (10), 105 (15), 77 (11). EA ber. für C₅₀H₃₅N₃S₅ (838.15): C 71.65, H 4.21, N 5.01, S 19.13. Gef.: C 71.38, H 4.43, N 4.74, S 18.96.

IR: 3053 (w), 2985 (w), 2958 (w), 2900 (w), 2866 (w), 2823 (w), 1548 (w), 1508 (m), 1483 (m), 1460 (s), 1440 (s), 1404 (m), 1363 (w), 1352 (w), 1305 (m), 1280 (m), 1257 (m), 1236 (m), 1186 (w), 1159 (w), 1126 (w), 1105 (w), 1082 (m), 1056 (m), 1043 (m), 1018 (w), 995

(w), 963 (w), 921 (m), 879 (w), 842 (w), 810 (w), 771 (w), 740 (s), 707 (m), 663 (m), 634 (m).

5.3.4. Allgemeine Synthesevorschrift AV4

In einem ausgeheizten und sekurierten 10 mL Schlenk-Rohr mit Druckdeckel wurden 1.00 Äq. **6d** vorgelegt und erneut sekuriert. Anschließend wurde der Feststoff in 8 mL/mmol absolutiertem THF gelöst und 2.40 Äq. TMEDA zugegeben. Die nicht vollständig gelösten Bestandteile wurden durch kurzes Erwärmen gelöst und danach die Lösung unter starkem Rühren mittels Aceton/Trockeneisbades schnell auf -78 °C abgekühlt. Zur so erhaltenen trüben Lösung wurden 2.40 Äq. einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (c = 1.52 M) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min lang bei -78 °C gerührt. Dann wurden 2.50 Äq. des Elektrophils **112** zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren über die Zeit von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach vollständiger Reaktion wurde das Rohprodukt an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 5/1 + 2 % NEt₃).

Eintrag	Elektr	Elektrophil 112	
1ª	1126		6d-Cl
	284 mm		139 mg
	284 mg		0.368 mmol
	1.20 mmol		74 %
2 ^b	112a 67.7 mg 0.240 mmol	II	6d-I
			55.3 mg
			79.5 µmol
			80 %

Tabelle 5.4: Experimentelle Details zur Synthese von 3,9-dihalogenierten Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinen 6d-X.

a) Reaktion wurde im 0.5 mmol-Maßstab durchgeführt; b) Reaktion wurde im 0.1 mmol-Maßstab durchgeführt.

5.3.4.1. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-chlorbenzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-





Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV4** aus 301 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) **6d**, 139 mg (1.20 mmol, 2.40 Äq.) TMEDA, 1.20 mmol (2.40 Äq.) *n*-Butyllithium sowie 284 mg (1.20 mmol, 2.40 Äq.) Hexachlorethan (**112b**) als Elektrophil in 4 mL getrocknetem THF. Nach vollständiger Reaktion wurde das Rohprodukt an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 5/1 + 2 % NEt₃).

Es wurden 139 mg (0.368 mmol, 74 %) als oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.55 (*n*-Hexan/THF = 5/1)

Smp.: 273–275 °C

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈) δ 1.40 (s, 9 H), 7.26 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.36 (dd, ³*J* = 8.5, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.55 - 7.61 (m, 2 H), 7.62 - 7.68 (m, 4 H).

¹³C-NMR (151 MHz, THF-d₈) δ 31.7 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 99.3 (Cquart.), 121.1 (CH), 122.6 (CH),
126.8 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (Cquart.), 135.6 (Cquart.), 135.8 (Cquart.), 140.6 (Cquart.),
143.4 (Cquart.), 154.3 (Cquart.).

MS (EI): 515 ($[C_{26}H_{19}{}^{37}Cl_{2}NS_{3}]^{+}$, 19), 514 ($[^{13}C^{12}C_{25}H_{19}{}^{35}Cl^{37}CINS_{3}]^{+}$, 22), 513 ($[^{12}C_{26}H_{19}{}^{35}Cl^{37}CINS_{3}]^{+}$, 70), 512 ($[^{13}C^{12}C_{25}H_{19}{}^{35}Cl_{2}NS_{3}]^{+}$, 27), 511 ($[^{12}C_{26}H_{19}{}^{35}Cl_{2}NS_{3}]^{+}$, 100), 478 ($[C_{26}H_{19}{}^{37}CINS_{3}]^{+}$, 10), 477 ($[C_{26}H_{19}{}^{35}CINS_{3}]^{+}$, 11), 420 (11), 382 ($[^{12}C_{16}H_{6}{}^{37}Cl_{2}NS_{3}]^{+}$, 15), 381 ($[^{13}C^{12}C_{15}H_{6}{}^{35}Cl^{37}CINS_{3}]^{+}$, 13), 380 ($[^{12}C_{16}H_{6}{}^{35}Cl^{37}CINS_{3}]^{+}$, 60), 379 ($[^{13}C^{12}C_{15}H_{6}{}^{35}Cl_{2}NS_{3}]^{+}$, 17),

378 ([¹²C₁₆H₆³⁵Cl₂NS₃]⁺, 83), 348 (12), 346 (19), 344 (13), 267 (10), 257 (14), 256 (13), 235 (14), 234 (16).

EA ber. für C₂₆H₁₉Cl₂NS₃ (512.53): C 60.93, H 3.74, N 2.73, S 18.77. Gef.: C 61.19, H 3.76, N 2.71, S 19.05.

IR: ṽ [cm⁻¹] 3035 (w), 2962 (m), 2900 (w9, 2866 (w), 2787 (w), 1589 (w), 1566 (m), 1544 (m), 1508 (s), 1448 (s), 1440 (m), 1398 (m), 1388 (m), 1379 (m), 1361 (m), 1342 (w), 1273 (s), 1232 (s), 1201 (m), 1184 (m), 1165 (w), 1132 (m), 1099 (m), 1051 (m), 1018 (m), 999 (w), 952 (m), 943 (m), 923 (w), 885 (w), 846 (m), 790 (s), 775 (m), 715 (m), 698 (w), 655 (w).

5.3.4.2. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-iodbenzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-





Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV4** aus 60.1 mg (0.100 mmol, 1.00 Äq.) **6d**, 27.9 mg (0.240 mmol, 2.40 Äq.) TMEDA, 0.240 mmol (2.40 Äq.) *n*-Butyllithium sowie 67.7 mg (0.240 mmol, 2.40 Äq.) 1,2-Diiodethan (**112a**) als Elektrophil in 0.8 mL getrocknetem THF. Nach vollständiger Reaktion wurde das Rohprodukt an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/THF = 5/1 + 2 % NEt₃).

Es wurden 55.3 mg (79.5 µmol, 80 %) als oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.58 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 298-300 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.40 (s, 9H), 7.08 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H), 7.53 – 7.62 (m, 2H), 7.62 – 7.72 (m, 4H), 7.95 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 31.7 (CH₃), 35.8 (Cquart.), 87.0 (Cquart.), 99.5 (Cquart.), 121.6 (CH),
128.5 (CH), 129.1 (CH), 131.3 (CH), 135.1 (CH), 136.3 (Cquart.), 136.5 (Cquart.), 140.6 (Cquart.),
143.4 (Cquart.), 154.3 (Cquart.).

MS (EI): 695 ($[C_{26}H_{19}I_2NS_3]^+$, 18), 569 ($[C_{26}H_{20}INS_3]^+$, 11), 443 ($[C_{26}H_{21}NS_3]^+$ 17), 310 ($[C_{16}H_8NS_3]^+$, 14), 128 (43), 127 (21), 72 (10), 58 (100).

EA ber. für C₂₆H₁₉I₂NS₃ (695.43): C 44.91, H 2.75, N 2.01, S 13.83. Gef.: C 45.06, H 2.67, N 2.03, S 13.94.
IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2985 (m), 2958 (m), 2900 (m), 2866 (w), 1558 (m), 1537 (m), 1504 (s), 1436 (s), 1307 (m), 1294 (m), 1273 (s), 1236 (s), 1186 (w), 1163 (w), 1107 (w), 1053 (m), 1045 (m), 1018 (m), 997 (w), 945 (m), 844 (m), 790 (s), 765 (m).

5.3.5. Allgemeine Synthesevorschrift **AV5** zur Synthese von Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-3,9-dicarbaldehyden (**9a/10a**)

In einem ausgeheizten und sekurierten Schlenk-Rohr mit Druckdeckel wurden 1.00 Äq. des BBTT **6** vorgelegt und erneut sekuriert. Anschließend wurde der Feststoff in 0.8 mL absolutiertem THF gelöst und 2.40 Äq. TMEDA zugegeben. Die nicht vollständig gelösten Bestandteile wurden durch kurzes Erwärmen gelöst und danach die Lösung unter starkem Rühren mittels Aceton/Trockeneisbades schnell auf -78 °C abgekühlt. Zur so erhaltenen trüben Lösung wurden 2.40 Äq. einer Lösung von *n*-Butyllithium (*c* = 1.53 M) in Hexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 min lang bei -78 °C gerührt. Dann wurden 10.0 Äq. DMF zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene ockerbraune Suspension wurde anschließend mit verdünnter Essigsäure leicht sauer gestellt, woraufhin die Farbe schlagartig nach blutrot umschlug. Nach Neutralisation mit gesättigter wässr. Natriumcarbonatlösung wurde mit Dichlormethan bis zur vollständigen Lösung verdünnt, und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/CH₂Cl₂ = 2/1).

Eintrag		BBTT 6	Produkt 9a/10a
1	6d 601 mg 1.00 mmol	Br	9a 482 mg 0.964 mmol 96 %

Tabelle 5.5: Experimentelle Details zur Synthese von Bis[1]benzothieno[1,4]thiazinyl-3,9-dicarbaldehyden **9a**/**10a**.

Eintrag		BBTT 6	Produkt 9a/10a
2	6c 2.69 g 3.00 mmol	$\begin{array}{c} Br \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $	10a 1.64 g 2.05 mmol 68 %

5.3.5.1. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-formylbenzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-

```
e][1,4]thiazin (9a)
```



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV5** aus 601 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **6d**.

Es wurden 482 mg (0.964 mmol, 96 %) als dunkelroter Feststoff erhalten.

 $R_{f}: 0.38 (CH_2CI_2).$

Smp.: 308–310 °C.

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈): δ 1.42 (s, 9 H), 7.42 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.59 – 7.68 (m, 2 H), 7.68 – 7.77 (m, 2 H), 7.88 (dd, ³*J* = 8.3, ³*J* = 1.4 Hz, 2 H), 8.14 (d, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 9.94 (s, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈): δ 31.7 (CH₃), 35.9 (Cquart.), 100.1 (Cquart.), 120.2 (CH), 125.2 (CH),
127.0 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 133.5 (Cquart.), 134.5 (Cquart.), 140.0 (Cquart.), 141.4 (Cquart.),
147.5 (Cquart.), 155.0 (Cquart.), 190.8 (CH).

MS (EI): 501 ([¹³C₂¹²C₂₆H₂₁NO₂S₃]⁺, 16), 500 ([¹³C¹²C₂₇H₂₁NO₂S₃]⁺, 26), 499 ([C₂₈H₂₁NO₂S₃]⁺, 100), 366 (44), 338 (11), 337 (11), 228 (12), 91 (14).

EA ber. für C₂₈H₂₁NO₂S₃ (499.66): C 67.31, H 4.24, N 2.80, S 19.25. Gef.: C 67.05, H 4.05, N 2.60, S 19.23.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3120 (w), 2962 (w), 2900 (w), 2866 (w), 2806 (w), 1680 (s), 1591 (m), 1533 (m), 1485 (s), 1452 (s), 1408 (m), 1354 (m), 1296 (s), 1274 (s), 1274 (m), 1259 (m), 1184 (s), 1151 (m), 1105 (m), 1049 (m), 1020 (m), 945 (w), 866 (m), 802 (s), 786 (m), 738 (m), 725 (w).

5.3.5.2. Synthese von N-(4-tert-Butylphenyl)bis(6-formylbenzo[b]thieno)[2,3-b:3',2'-





Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV5** aus 2.69 g (3.00 mmol, 1.00 Äq.) **6c**.

Es wurden 1.64 g (2.05 mmol, 68 %) als dunkelrotes Wachs erhalten.

 R_{f} : 0.41 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 140–142 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF- d_8) δ 0.83 – 0.95 (m, 6 H), 1.18 – 1.61 (m, 40 H), 1.86 (d, ³*J* = 6.6 Hz, 1 H), 4.00 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.12 – 7.24 (m, 2 H), 7.41 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.57 – 7.68 (m, 2 H), 7.89 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 8.15 (d, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 9.95 (s, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 14.6 (CH₃), 23.7 (CH₂), 28.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.8 (CH₂), 30.8 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.5 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.0 (CH), 72.2 (CH₂), 77.3 (CH), 99.8 (C_{quart.}), 117.3 (CH), 120.2 (CH), 125.2 (CH), 127.0 (CH), 131.1 (CH), 133.4 (C_{quart.}), 134.5 (C_{quart.}), 135.0 (C_{quart.}), 141.5 (C_{quart.}), 148.0 (C_{quart.}), 162.1 (C_{quart.}), 190.8 (CH).

MS (EI): 798 ([${}^{13}C_{2}{}^{12}C_{46}H_{61}NO_{3}S_{3}$]⁺, 23), 797 ([${}^{13}C_{12}C_{47}H_{61}NO_{3}S_{3}$]⁺, 45), 796 ([$C_{48}H_{61}NO_{3}S_{3}$]⁺, 100), 460 ([${}^{13}C_{12}C_{23}H_{13}NO_{3}S_{3}$]⁺, 11), 459 ([$C_{24}H_{13}NO_{3}S_{3}$]⁺, 46), 366 (34), 71 (12), 57 (26), 55 (14).

EA ber. für C₄₈H₆₁NO₃S₃ (796.20): C 72.41, H 7.72, N 1.76, S 12.08. Gef.: C 72.53, H 7.82, N 1.71, S 12.00. 262 IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2922 (w), 2850 (w), 2814 (w), 2225 (w), 1529 (w), 1506 (w), 1481 (m), 1456 (m), 1411 (w), 1371 (w), 1323 (w), 1301 (m), 1278 (m), 1247 (m), 1192 (s), 1161 (m), 1128 (m), 1105 (m), 954 (w), 866 (w).

5.3.6. Allgemeine Synthesevorschrift **AV6** zur Synthese von Bis[1]benzothieno[1,4]thiazin-Merocyaninen (**9/10**)

In einem ausgeheizten und sekurierten 20 mL Schlenk-Rohr mit Druckdeckel wurden 0.500 mmol, 1.00 Äq.) **9a/10a** vorgelegt und erneut sekuriert. Anschließend wurde der Feststoff in 3 mL 1,4-Dioxan und 1 mL Eisessig gelöst und 77.1 mg (1.00 mmol, 2.00 Äq.) Ammoniumacetat sowie 1.50 mmol der Akzeptorkomponente **121** zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang bei 95 °C gerührt. Nach vollständiger Reaktion wurde mit dest. Wasser und Dichlormethan verdünnt, die Phasen getrennt und die wässr. Phase drei mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: CH₂Cl₂/*n*-Hexan = 2/1).

Eintrag	Aldehyd	Akzeptorkomp	Produkt 9/10	
1	9a 249 mg 0.500 mmol	O CN	121a 149 mg 1.50 mmol	9b 199 mg 0.301 mmol 60 %
2	10a 398 mg 0.500 mmol	O CN	121b 170 mg 1.50 mmol	10b 310 mg 0.314 mmol 63 %

	Tabelle 5.6: Experimentelle	Details zur Synthese	von Bis[1]benzothie	eno[1,4]thiaz	zinyl-Merocya	ninen 9/10
--	-----------------------------	----------------------	---------------------	---------------	---------------	-------------------

Eintrag	Aldehyd	Akzeptorkom	Produkt 9/10	
3	10a 398 mg 0.500 mmol		121c 298 mg 1.50 mmol	10c 330 mg 0.285 mmol 57 %

5.3.6.1. Synthese des Bis-cyanacrylsäureakzeptor-substituierten Bisbenzo[b]thi-

eno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazins 9b



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV6** aus 249 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) **9a**.

Es wurden 199 mg (0.301 mmol, 60 %) als schwarzer Feststoff erhalten.

 $R_{f}: 0.76 (CH_2CI_2)$

Smp.: 363–365 °C (Zers.).

¹H-NMR (600 MHz, Toluene- d_8 , 363 K) δ 1.23 (s, 9 H), 3.46 (s, 6 H), 7.12 (d, ³/ = 9.0 Hz, 4 H), 7.22 (d, ³/ = 8.0 Hz, 2 H), 7.37 (d, ³/ = 7.9 Hz, 2 H), 7.72 (d, ³/ = 8.6 Hz, 2 H), 7.80 (s, 2 H), 7.96 (s, 2 H).

¹³C-NMR (151 MHz, Toluene-*d*₈, 373 K) δ 31.3 (CH₃), 52.4 (CH₃), 120.0 (CH), 153.6 (CH).^a

MS (MALDI–TOF): *m*/*z* ber. für C₃₆H₂₇N₃O₄S₃: 661.116. Gef.: 661.179.

EA ber. für C₃₆H₂₇N₃O₄S₃ (661.81): C 65.34, H 4.11, N 6.35, S 14.53. Gef.: C 65.20, H 4.27, N 6.29, S 14.27.

IR: ṽ [cm⁻¹] 3034 (w), 2953 (w), 2883 (w), 2713 (w), 2220 (w), 1730 (m), 1602 (m), 1581 (m), 1529 (m), 1508 (w), 1481 (s), 1456 (s), 1433 (m), 1411 (s), 1365 (w), 1298 (m), 1271 (s), 1188 (s), 1161 (m), 1107 (w), 1093 (m), 1058 (w), 1018 (w), 958 (w), 947 (w), 877 (w), 846 (w), 802 (m), 786 (w), 756 (m), 729 (w), 609 (m).

Anmerkungen:

a) Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte auch bei 100 °C kein qualitativ hochwertiges ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden. In den angegebenen Spektren liegen durch die hohe Temperatur außerdem Signale überlagert und mit erhöhter Linienbreite vor. Daher sind nicht alle zu erwartenden Signale gefunden worden. 5.3.6.2. Synthese des Bis-cyanacrylsäureakzeptor-substituierten Bisbenzo[b]thieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazins **10b**



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV6** aus 398 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) **10a**.

Es wurden 310 mg (0.314 mmol, 63 %) als bläulich schwarzer Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.64 (THF/*n*-Hexan = 2/1)

Smp.: 248–250 °C

¹H-NMR (600 MHz, THF-*d*₈) δ 0.89 (td, ³*J* = 6.8 Hz, ⁴*J* = 3.3 Hz, 6 H), 1.27 – 1.39 (m, 38 H), 1.45 (q, ³*J* = 6.7 Hz, 6 H), 1.51 – 1.60 (m, 2 H), 1.85 (dt, ³*J* = 12.1 Hz, ³*J* = 5.9 Hz, 1 H), 4.00 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 2 H), 4.30 (q, ³*J* = 7.1 Hz, 4 H), 7.16 – 7.22 (m, 2 H), 7.38 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 7.61 – 7.67 (m, 2 H), 8.12 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2 H), 8.26 (s, 2 H), 8.30 (s, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 14.6 (CH₃), 23.7 (CH₂), 28.0 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.8 (CH₂), 30.9 (CH₂), 31.2 (CH₂), 32.5 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.3 (CH₃), 63.0 (CH₂), 72.2 (CH₂), 100.4 (C_{quart.}), 101.7 (C_{quart.}), 116.7 (C_{quart.}), 117.4 (CH), 120.3 (CH), 126.4 (CH), 127.8 (C_{quart.}), 128.9 (CH), 131.0 (CH), 134.5 (C_{quart.}), 134.8 (C_{quart.}), 140.6 (C_{quart.}), 148.0 (C_{quart.}), 154.3 (CH), 162.2 (C_{quart.}), 163.4 (C_{quart.}).

MS (EI): 988 ([¹³C₂¹²C₅₆H₇₁N₃O₅S₃]⁺, 27), 987 ([¹³C¹²C₅₇H₇₁N₃O₅S₃]⁺, 55), 986 ([C₅₈H₇₁N₃O₅S₃]⁺, 100), 649 ([C₃₄H₂₂N₃O₅S₃]⁺, 15), 621 (21), 593 (22), 500 (13), 364 (17), 135 (18), 111 (10), 268 109 (20), 97 (15), 85 (22), 83 (16), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 33), 69 (23), 57 ([C₄H₉]⁺, 71), 56 (19), 55 (37), 45 (10).

EA ber. für C₅₈H₇₁N₃O₅S₃ (986.40): C 70.62, H 7.26, N 4.26, S 9.75. Gef.: C 70.87, H 7.23, N 4.27, S 9.54.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2920 (m), 2850 (m), 2218 (w), 1718 (m), 1602 (w), 1577 (m), 1525 (w), 1504 (w), 1481 (m), 1467 (m), 1444 (s), 1413 (m), 1363 (m), 1298 (m), 1269 (s), 1247 (s), 1190 (s), 1161 (m), 1095 (m), 1058 (w), 1012 (m), 964 (w), 952 (w), 943 (w), 920 (w), 877 (w), 840 (w), 810 (m), 800 (w), 758 (m), 742 (w), 719 (w), 636 (w), 609 (m).

5.3.6.3. Synthese des Bis-(tricyanofuryl)akzeptor-substituierten Bisbenzo[*b*]thieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazins **10c**



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV6** aus 398 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) **10a**.

Es wurden 330 mg (0.285 mmol, 57 %) als grünlich schwarzer Feststoff erhalten.

 $R_f: 0.27 (CH_2CI_2).$

Smp.: 278–280 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈, 353 K) δ 0.89 (dd, ³*J* = 6.5, ⁴*J* = 5.7 Hz, 6 H), 1.21 – 1.59 (m, 41 H), 1.79 (s, 12 H), 4.00 (d, ³*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.10 – 7.21 (m, 4 H), 7.36 (d, ³*J* = 9.3 Hz, 2 H), 7.60 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.82 (d, ³*J* = 9.4 Hz, 2 H), 7.88 (d, ³*J* = 15.9 Hz, 2 H), 8.03 (s, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈, 353 K) δ14.3 (CH₃), 23.5 (CH₂), 26.1 (CH), 27.9 (CH₂), 30.3 (CH₂),
30.58 (CH₂), 30.63 (CH₂), 31.0 (CH₂), 32.5 (CH₂), 32.8 (CH₂), 39.2 (CH), 72.5 (CH₂), 114.9 (CH),
117.3 (CH), 120.4 (CH), 124.5 (CH), 126.8 (CH), 130.8 (CH), 147.4 (CH).^a

MS (ESI) *m*/*z* ber. für C₇₀H₇₅N₇O₃S₃: 1157.51. Gef.: 1157.50.

EA ber. für C₇₀H₇₅N₇O₃S₃ (1158.60): C 72.75, H 6.53, N 8.46, S 8.30. Gef.: C 72.58, H 6.32, N 8.28, S 8.13.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2920 (w), 2850 (w), 2789 (w), 2723 (w), 2222 (m), 1602 (w), 1560 (s), 1521 (s), 1500 (m), 1477 (m), 1433 (s), 1419 (s), 1396 (s), 1367 (m), 1348 (m), 1298 (m), 1278 (s), 1247 (s), 1207 (s), 1165 (s), 1151 (m), 1107 (m), 1055 (m), 1012 (m), 970 (w), 950 (w), 914 (w), 867 (w), 825 (m), 802 (m), 723 (m), 653 (m).

Anmerkungen:

a) Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte auch bei 80 °C kein qualitativ hochwertiges ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden. Im angegebenen Spektrum liegen durch die hohe Temperatur außerdem Signale überlagert und mit erhöhter Linienbreite vor. Daher sind nicht alle zu erwartenden Signale gefunden worden. 5.3.1. Synthese von *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)bis(6-cyanobenzo[*b*]thieno)[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**9c**)



In einem ausgeheizten und sekurierten 10 mL *Schlenk*-Rohr wurden 301 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) **6d** sowie 134 mg (1.50 mmol, 3.00 Äq.) Kupfer(I)cyanid vorgelegt und erneut sekuriert. Anschließend wurden 2.5 mL getrocknetes DMF hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h lang auf 160 °C erhitzt. Nach vollständiger Reaktion wurde mit dest. Wasser und Dichlormethan verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase 3x mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und an vermindertem Druck von Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/Dichlormethan = 2/1).

Es wurden 95.6 mg (0.193 mmol, 39 %) als dunkelroter Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.24 (*n*-Hexan/THF = 5/1).

Smp.: 229–231 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 1.41 (s, 9 H), 7.40 (dd, ³*J* = 8.3, ⁵*J* = 0.6 Hz, 2 H), 7.56 - 7.77 (m, 6 H), 8.02 (dd, ⁴*J* = 1.5, ⁵*J* = 0.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 31.7 (CH₃), 35.9 (C_{quart.}), 99.9 (C_{quart.}), 107.4 (C_{quart.}), 119.6 (C_{quart.}), 120.5 (CH), 127.3 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 134.4 (C_{quart.}), 139.8 (C_{quart.}), 139.9 (C_{quart.}), 147.3 (C_{quart.}), 155.2 (C_{quart.}).

MS (EI) m/z: 495 ([$^{13}C_{2}^{12}C_{26}H_{19}N_{3}S_{3}$]⁺, 16), 494 ([$^{13}C^{12}C_{27}H_{19}N_{3}S_{3}$]⁺, 33), 493 ([$C_{28}H_{19}N_{3}S_{3}$]⁺, 100), 478 ([$C_{27}H_{16}N_{3}S_{3}$]⁺, 15), 463 ([$C_{26}H_{13}N_{3}S_{3}$]⁺, 12), 361 ([$^{13}CC_{17}H_{6}N_{3}S_{3}$]⁺, 15), 360 ([$C_{18}H_{6}N_{3}S_{3}$]⁺, 62), 333 (11), 328 (16), 225 (14).

EA ber. für C₂₈H₁₉N₃S₃ (493.66): C 68.13, H 3.88, N 8.51, S 19.48. Gef.: C 68.21, H 3.87, N 8.23, S 19.34.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2964 (w), 2866 (w), 2220 (m), 1593 (m), 1550 (m), 1537 (m), 1489 (s), 1452 (s), 1404 (m), 1363 (m), 1334 (w), 1292 (m), 1274 (m), 1251 (m), 1190 (m), 1161 (w), 1132 (w), 1107 (w), 1060 (w), 1024 (w), 991 (w), 894 (w), 864 (w), 844 (w), 804 (m), 783 (w), 756 (w), 729 (w), 665 (w), 605 (w).

5.4. Synthesen von Vorstufen zu Di[1,4]thiophtheno-[1,4]thiazinen

5.4.1. Synthese von Bis-(2,2-diethoxyeth-1-yl)disulfid (12)¹⁰⁷



In einem 1 L Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Stopfen und Septum wurden 31.2 g (400 mmol, 1.00 Äq., eingesetzt als 50-52 g in 60-62 % technischer Reinheit) Natriumsulfid vorgelegt und mit 400 mL Ethanol überschichtet. Unter Rühren wurden 16.0 g (500 mmol, 1.25 Äq.) Schwefel zugegeben und 10 min lang gerührt, bevor 3.98 g (24.0 mmol, 6.00 mol%) Kaliumiodid sowie 98.5 g (500 mmol, 1.25 Äq.) Bromacetaldehyd-Diethylacetal zugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das trüb-schwarze, übelriechende Gemisch filtriert, der Filterkuchen mit dest. Wasser gewaschen und das Filtrat mit weiterem dest. Wasser versetzt. Die Mischung wurde 3x mit je 200 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten wässr. Phasen mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte destillativ (Tv = 132-135 °C, p = 2.8 · 10⁻¹ mbar).

Es wurden 54.6 g (183 mmol, 46 %) als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.22 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 12 H), 2.96 (d, ³*J* = 5.6 Hz, 2 H), 3.56 (dq, ³*J* = 9.3, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 3.68 (dq, ³*J* = 9.4, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 4.70 (t, ³*J* = 5.5 Hz, 8 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ15.4 (CH₃), 43.4 (CH₂), 62.2 (CH₂), 101.8 (CH).

MS (EI): 298 ([C₁₂H₂₆O₄S₂]⁺, 3), 135 ([C₅H₁₁O₂S]⁺, 11), 103 ([C₅H₁₁O₂]⁺, 100), 75 ([C₂H₃OS]⁺, 45), 47 (30).

5.4.2. Synthese von 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (42)¹⁰⁵



In einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter sowie Gasausleitung in ein Natronlaugebad wurden 39.7 mL (42.1 g, 500 mmol, 1.00 Äq.) Thiophen (41) mit 20 mL Chloroform gemischt. Danach wurde langsam 115 mL (360 g, 2.25 mol, 4.50 Äq.) elementares Brom hinzugetropft und die sich dabei erwärmende Reaktionslösung zum Rückfluss gekühlt. Nach beendeter Zugabe wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde die erstarrte Reaktionslösung weitere 2 h lang zum Rückfluss erhitzt, wodurch sie wieder flüssig wurde. Nach beendeter Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer Lösung aus 20 g Kaliumhydroxid mit 100 mL Ethanol versetzt, wodurch sich das Gemisch entfärbte und größere Mengen eines farblosen Feststoffes ausfielen. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Chloroform/Ethanol (1/1) umkristallisiert.

Es wurden 178 g (444 mmol, 89 %) als farbloser Feststoff erhalten.

 R_f : 0.81 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 5/1).

Smp.: 114–116 °C (Lit.: 116–118 °C).¹¹¹

¹³**C-NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 110.4 (Cquart.), 117.1 (Cquart.).

MS (EI): 404 ($[C_{4^{81}}Br_{4}S]^{+}$, 13), 402 ($[C_{4^{79}}Br^{81}Br_{3}S]^{+}$, 54), 400 ($[C_{4^{79}}Br_{2^{81}}Br_{2}S]^{+}$, 84), 398 ($[C_{4^{79}}Br_{3^{81}}BrS]^{+}$, 55), 396 ($[C_{4^{79}}Br_{4}S]^{+}$, 14), 323 ($[C_{4^{81}}Br_{3}S]^{+}$, 18), 321 ($[C_{4^{79}}Br^{81}Br_{2}S]^{+}$, 53), 319 ($[C_{4^{79}}Br_{2^{81}}BrS]^{+}$, 51), 317 ($[C_{4^{79}}Br_{3}S]^{+}$, 18), 242 ($[C_{4^{81}}Br_{2}S]^{+}$, 36), 240 ($[C_{4^{79}}Br^{81}BrS]^{+}$, 71), 238 ($[C_{4^{79}}Br_{2}S]^{+}$, 37), 196 (14), 162 (11), 161 ($[C_{4^{81}}BrS]^{+}$, 100), 160 (18), 159 ($[C_{4^{79}}BrS]^{+}$, 93), 125 (26), 123 (26), 12 (11), 117 (27), 115 (29), 93 (15), 91 (16), 81 (47), 80 ($[C_{4S}]^{+}$, 91), 79 (47), 68 (12).

5.4.3. Synthese von 3,4-Dibromthiophen (11)¹⁰⁶



In einem 500 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 175 g (440 mmol, 1.00 Äq.) 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**42**) vorgelegt und mit 280 mL Eisessig sowie 140 mL dest. Wasser überschichtet. Unter starkem Rühren wurden 86.3 g (1.32 mol, 3.00 Äq.) Zinkpulver zugegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung langsam, später schneller, erwärmte. Die sich bis zum Sieden selbst erhitzende Reaktionslösung wurde gekühlt, woraufhin die Wärmeentwicklung abebbte. Anschließend wurde die Reaktionslösung 3 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das nun zweiphasige System mit viel Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wässr. Phase so oft mit je 100 mL DCM extrahiert, bis die Lösung nicht mehr unter UV-Licht absorbierte. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässr. Natriumcarbonatlösung gewaschen bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen war. Danach wurde mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte destillativ (T₀ = 60-62 °C, $p = 2.7 \cdot 10^{-1}$ mbar).

Es wurden 50.6 g (209 mmol, 48 %) als farbloses Öl erhalten.

 R_{f} : 0.57 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 5/1).

¹**H-NMR** (500 MHz, CDCl₃) δ 7.31 (s, 2 H).

¹³**C-NMR** (126 MHz, CDCl₃) δ 114.2 (C_{quart.}), 123.9 (CH).

MS (EI): 244 ($[C_4H_2^{81}Br_2S]^+$, 52), 242 ($[C_4H_2^{79}Br^{81}BrS]^+$, 100), 240 ($[C_4H_2^{79}Br_2S]^+$, 50), 163 ($[C_4H_2^{81}BrS]^+$, 30), 161 ($[C_4H_2^{79}BrS]^+$, 29), 82 ($[C_4H_2S]^+$, 38), 81 (19).

5.4.4. Synthese von 3-Brom-4-((2,2-diethoxyeth-1-yl)thio)thiophen (13)¹⁰⁷



In einem ausgeheizten und sekurierten 1 L Zweihalskolben wurden 18.1 g (75.0 mmol, 1.00 Äq.) 3,4-Dibromthiophen (**11**) vorgelegt und in 450 mL trockenem Diethylether gelöst. Nachdem die Lösung mittels Aceton/Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt wurde, wurden 75.0 mmol (1.00 Äq.) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (c = 1.52 M) zugegeben und die erhaltene klare Lösung 30 min lang bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 24.6 g (82.5 mmol, 1.10 Äq.) **12** zugegeben und das Reaktionsgemisch noch weitere 30 min lang bei -78 °C gerührt, bevor das Kältebad entfernt und für weitere 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung mit dest. Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurden 3x mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt. Das aliphatische Nebenprodukt wurde destillativ entfernt (T₀ = 90-100 °C, *p* = 4.6 · 10⁻¹ mbar), das Produkt verblieb im Rückstand.

Es wurden 22.5 g (72.3 mmol, 96 %) als braunes Öl erhalten.

 R_f : 0.47 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 5/1).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.20 (t, ³/ = 7.1 Hz, 6 H), 3.06 (d, ³/ = 5.6 Hz, 2 H), 3.60 (ddq, ³/ = 36.8, ³/ = 9.3, ³/ = 7.0 Hz, 4 H), 4.66 (t, ³/ = 5.6 Hz, 1 H), 7.25 (d, ³/ = 3.4 Hz, 1 H), 7.31 (d, ³/ = 3.4 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 15.4 (CH₃), 38.1 (CH₂), 62.2 (CH₂), 101.8 (CH), 114.6 (C_{quart.}), 123.9 (CH), 124.8 (CH), 132.9 (C_{quart.}).

MS (EI): 312 ($[C_{10}H_{15}^{81}BrO_{2}S_{2}]^{+}$, 1), 310 ($[C_{10}H_{15}^{79}BrO_{2}S_{2}]^{+}$, 1), 267 ($[C_{8}H_{10}^{81}BrO_{2}S_{2}]^{+}$, 3), 265 ($[C_{8}H_{10}^{79}BrO_{2}S_{2}]^{+}$, 3), 252 ($[C_{6}H_{5}^{81}BrO_{2}S_{2}]^{+}$, 2), 250 ($[C_{6}H_{5}^{79}BrO_{2}S_{2}]^{+}$, 2), 221 ($[C_{6}H_{5}^{81}BrS_{2}]^{+}$, 4), 219 ($[C_{6}H_{5}^{79}BrS_{2}]^{+}$, 4), 103 ($[C_{5}H_{11}O_{2}]^{+}$, 100), 75 ($[C_{2}H_{3}OS]^{+}$, 44), 47 (38).

5.4.5. Synthese von 3-Bromthieno[3,2-b]thiophen $(14)^{107}$



In einem 1 L Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Stopfen wurden 22.5 g (72.3 mmol, 1.00 Äq.) **13** vorgelegt und in 350 mL trockenem Diethylether gelöst. Zur Lösung wurden 16.9 g (entspricht 79.5 mmol der Monomereinheiten, 1.10 Äq.) *Amberlyst 15*[®] (hydrogen form, dry) gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel abdekantiert, der Rückstand mit 200 mL Diethylether versetzt und weitere 30 min lang zum Rückfluss erhitzt (Extraktion von in der Polymermatrix verbliebenem Produkt). Anschließend wurden die organischen Phasen vereinigt und mit gesättigter wässr. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Es wurde 3x mit je 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan).

Es wurden 10.5 g (47.9 mmol, 66 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

 R_f : 0.50 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 50/1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.27 – 7.31 (m, 2 H), 7.44 (dd, ³/ = 5.2, ⁵/ = 1.5 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ102.6 (Cquart.), 120.5 (CH), 124.3 (CH), 128.4 (CH), 138.8 (Cquart.),
 140.9 (Cquart.).

MS (EI): 220 ([C₆H₃⁸¹BrS₂]⁺, 96), 218 ([C₆H₃⁷⁹BrS₂]⁺, 87), 139 ([C₆H₃S₂]⁺, 100), 95 (44), 93 (27), 80 (17), 70 (21), 69 (97), 68 (13), 61 (12), 45 (16).

EA ber. für C₆H₃BrS₂ (219.11): C 32.89, H 1.38, S 29.26. Gef.: C 33.16, H 1.59, S 29.17.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 2953 (w), 2926 (w), 1556 (w), 1479 (w), 1446 (w), 1421 (m), 1350 (m), 1327 (m), 1280 (w), 1220 (w), 1186 (m), 1087 (m), 935 (m), 893 (m), 866 (w), 850 (w), 813 (m), 785 (w), 744 (w), 696 (s), 667 (w), 638 (s), 617 (w).

5.4.6. Synthese von Bis(3-bromthieno[3,2-b]thiophen-2-yl)sulfan(15)



In einem ausgeheizten und sekurierten 100 mL Schlenk-Rohr wurden zur Präparation einer LDA-Lösung 2.92 g (28.9 mmol, 1.10 Äq.) Diisopropylamin vorgelegt und in 25 mL trockenem Diethylether gelöst. Anschließend wurde mittels Eis/Wasserbades auf 0 °C abgekühlt und 17.3 mL (26.3 mmol, 1.00 Äq.) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (c = 1.52 M) zugegeben. Die Lösung wurde 30 min lang bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 5.76 g (26.3 mmol, 1.00 Äq.) 3-Bromthieno[3,2-b]thiophen (14), gelöst in weiteren 25 mL trockenem Diethylether, zugegeben. Die fast farblose Lösung wurde 30 min lang bei 0 °C gerührt, danach mittels Aceton/Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Danach wurden 4.13 g (13.2 mmol, 0.500 Äq.) Bis(phenylsulfonyl)sulfid (34) zugegeben und die Reaktionsmischung über die Zeit von 16 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit dest. Wasser versetzt, die ausgefallenen Bestandteile durch Zugabe von DCM gelöst und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde 3x mit je 50 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1).

Es wurden 6.38 g (13.6 mmol, 68 %) als farbloser Feststoff erhalten.

 R_f : 0.31 (*n*-Hexan/Ethylacetat = 5/1).

Smp.: 157-159 °C.

¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.12 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 2 H), 7.38 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 111.0 (Cquart.), 120.4 (CH), 129.0 (CH), 130.7 (Cquart.), 139.9 (Cquart.), 140.5 (Cquart.).

MS (EI): 470 ([$C_{12}H_{4}^{81}Br_{2}S_{5}$]⁺, 7), 468 ([$C_{12}H_{4}^{79}Br^{81}BrS_{5}$]⁺, 11), 466 ([$C_{12}H_{4}^{79}Br_{2}S_{5}$]⁺, 5), 310 ([$C_{12}H_{4}^{32}S_{4}^{34}S$]⁺, 21), 309 ([$^{13}C^{12}C_{11}H_{4}^{32}S_{5}$]⁺, 16), 308 ([$^{12}C_{12}H_{4}^{32}S_{5}$]⁺, 100), 264 (11), 170 (18), 154 (14), 94 (11), 93 (14), 69 (14), 57 (10).

HRMS (ESI) ber. für [C12H5Br2S5]⁺: 466.7356. Gef.: 466.7349.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3101 (w), 3080 (w), 2958 (w), 2935 (w), 2872 (w), 2816 (w), 2731 (w), 2426 (w), 2362 (w), 2268 (w), 1735 (w), 1718 (w), 1654 (w), 1517 (w), 1471 (m), 1448 (w), 1423 (w), 1413 (w), 1371 (w), 1342 (m), 1315 (m), 1282 (w), 1249 (w), 1224 (w), 1203 (w), 1184 (m), 1165 (w), 1122 (w), 1105 (w), 1085 (m), 1062 (w), 1035 (w), 1024 (w), 1010 (w), 993 (w), 974 (w), 964 (w), 929 (w), 906 (m), 871 (m), 856 (m), 812 (w), 786 (m), 763 (w), 740 (w), 707 (s), 680 (w), 667 (w), 642 (m), 626 (w).

5.4.7. Synthese von Bis(thieno[3,2-b]thiophen-3-yl)sulfan $(16)^{108}$



In einem ausgeheizten und sekurierten 100 mL Schlenk-Rohr wurden 4.38 g (20.0 mmol, 1.00 Äq.) 3-Bromthieno[3,2-*b*]thiophen (14) vorgelegt und in 80 mL trockenem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde mittels Aceton/Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt, bevor 13.2 mL (20.0 mmol, 1.00 Äq.) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (c = 1.52 M) zugegeben wurden. Die fast farblose Lösung wurde 1 h lang bei -78 °C gerührt, anschließend wurden 3.14 g (10.0 mmol, 0.500 Äq.) Bis(phenylsulfonyl)sulfid (34) zugegeben und die Reaktionsmischung über die Zeit von 16 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit dest. Wasser versetzt, die ausgefallenen Bestandteile durch Zugabe von DCM gelöst und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde 3x mit je 50 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 10/1).

Es wurden 2.64 g (8.50 mmol, 85 %) als zartrosafarbener Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.37 (*n*-Hexan/THF = 50/1).

Smp.: 73–75 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.20 (d, ³*J* = 5.2 Hz, 2 H), 7.32 (dd, ³*J* = 5.2 Hz, ⁵*J* = 1.5 Hz, 2 H), 7.51 (d, ⁵*J* = 1.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ119.9 (CH), 121.2 (Cquart.), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 139.2 (Cquart.),
 141.4 (Cquart.).

MS (EI): 312 ([C₁₂H₆³⁴S³²S₅]⁺, 20), 311 ([¹³C¹²C₁₁H₆S₅]⁺, 16), 310 ([C₁₂H₆S₅]⁺, 100), 278 (19), 277 (41), 265 (46), 246 (19), 234 (12), 233 (40), 171 ([C₆H₃S₃]⁺, 12), 127 (35), 95 (20), 69 (31).

EA ber. für C₁₂H₆S₅ (310.48): C 46.42, H 1.95, S 51.63. Gef.: C 46.55, H 1.89, S 51.90.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3091 (w), 3070 (w), 2989 (w), 2972 (w), 2900 (w), 2883 (w), 1475 (m), 1342 (m), 1327 (m), 1300 (w), 1217 (w), 1188 (m), 1149 (m), 1078 (m), 1056 (m), 1022 (m), 966 (m), 898 (m), 875 (m), 864 (m), 821 (m), 785 (m), 761 (m), 742 (m), 715 (s), 704 (s), 653 (s), 644 (s).

5.4.8. Synthese von Bis(2-bromthieno[3,2-b]thiophen-3-yl)sulfan(17)



In einem 100 mL Rundkolben wurden 2.64 g (8.50 mmol, 1.00 Äq.) **16** vorgelegt und in 51 mL (6 mL/mmol) DMF gelöst. Dann wurde mittels Eis/Wasserbades auf 0 °C abgekühlt und unter Lichtausschluss 3.03 g (17.0 mmol, 2.00 Äq.) NBS in fünf gleich großen Portionen zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 100 mL dest. Wasser zugegeben und der dabei ausfallende Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wurde in DCM gelöst und mit dest. Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde 3x mit je 50 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel an vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent: *n*-Hexan/DCM = 2/1).

Es wurden 3.27 g (6.98 mmol, 82 %) als farbloser Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.40 (*n*-Hexan/CH₂Cl₂ = 10/1).

Smp.: 143–145 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.12 (d, ³/ = 5.3 Hz, 2 H), 7.32 (d, ³/ = 5.3 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 117.8 (Cquart.), 119.4 (CH), 121.3 (Cquart.), 127.7 (CH), 136.9 (Cquart.), 140.1 (Cquart.).

MS (EI): 468 ([C₁₂H₄⁷⁹Br⁸¹BrS₅]⁺, 9), 310 (23), 309 (18), 308 ([C₁₂H₄S₅]⁺, 100), 264 (10), 170 (18), 154 (24), 93 (14).

EA ber. für C₁₂H₄Br₂S₅ (468.27): C 30.78, H 0.86, S 34.23. Gef.: C 30.99, H 0.81, S 34.10.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3107 (w), 3082 (w), 2989 (w), 2972 (w), 2900 (w), 2885 (w), 1471 (w), 1427 (m), 1413 (w), 1336 (m), 1311 (w), 1232 (w), 1186 (m), 1080 (m), 1053 (w), 1016 (m), 902 (m), 883 (m), 862 (w), 788 (m), 713 (s), 698 (m), 651 (s), 642 (s), 621 (m).

5.5. Synthesen von *syn,syn*-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen

5.5.1. Allgemeine Synthesevorschrift AV7 zur Synthese von N-arylsubstituierten syn,syn-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen (18)

In einem ausgeheizten und sekurierten 10 mL Schlenk-Rohr wurden 468 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **15**, 43.1 mg (0.075 mmol, 7.50 mol%) Pd(dba)₂, 93 mg (0.150 mmol, 15.0 mol%) BINAP, 288 mg (3.00 mmol, 3.00 Äq.) Natrium-*tert*-butoxid sowie, wenn als Feststoff vorliegend, 1.00 mmol (1.00 Äq.) des Anilins **36** vorgelegt und erneut sekuriert. Anschließend wurden 6 mL trockenes Toluol und, wenn als Flüssigkeit vorliegend, das Anilin **36** zugegeben und 5 min lang entgast. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 16 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit Ethylacetat verdünnt, mit Wasser versetzt und die wässr. Phase 3x mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und an Celite[®] adsorbiert. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit Eluenten aus *n*-Hexan und Aceton unter Stickstoffatmosphäre.

Eintrag	Anilin 36		Produkt 18
	260	NH ₂	18a
1	136 mg 1.00 mmol		113 mg
			0.255 mmol
		N	26 %

 Tabelle 5.7: Experimentelle Details zur Synthese von syn, syn-Di[1,4]thiophtheno[1,4]thiazinen 18.

Eintrag	Anilin 36		Produkt 18
2	36b 61.6 mg 0.500 mmol 36i 107 mg	NH ₂ O NH ₂	18b 55.0 mg 0.128 mmol 26 % 18c 176 mg
4	1.00 mmol 36e 93.1 mg 1.00 mmol	NH ₂	0.426 mmol 43 % 18d 93.8 mg 0.235 mmol
5	36f 111 mg 1.00 mmol	NH ₂	24 % 18e 179 mg 0.428 mmol 43 %

5.5.1.1. Synthese von N-(4-Dimethylaminophenyl)di[1,4]thiophtheno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (18a)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV7** aus 136 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **36a**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kiesel (Eluent: *n*-He-xan/Aceton = 15/1).

Es wurden 113 mg (0.255 mmol, 26 %) als oranger Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.43 (*n*-Hexan/Aceton = 2/1).

Smp.: 203–205 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 3.05 (s, 6 H), 6.74 – 6.86 (m, 2 H), 7.04 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.15 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.35 – 7.46 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 40.6 (CH₃), 102.3 (Cquart.), 112.6 (CH), 119.9 (CH), 128.1 (CH), 130.1 (Cquart.), 131.8 (Cquart.), 133.9 (CH), 136.8 (Cquart.), 136.9 (Cquart.), 152.4 (Cquart.).

MS (EI): 444 ([C₂₀H₁₄N₂³⁴S³²S₄]⁺, 27), 443 ([¹³C¹²C₁₉H₁₄N₂S₅]⁺, 25), 442 ([C₂₀H₁₄N₂S₅]⁺, 100), 409 (19), 398 ([C₁₈H₈NS₅]⁺, 10), 366 (11), 322 ([C₁₂H₄NS₅]⁺, 14), 308 (11), 290 (46), 252 (13), 221 (18), 202 (14), 182 (13), 152 (74), 120 ([C₈H₁₀N]⁺, 12), 119 (15), 118 (10), 105 (10), 104 (13), 93 (12), 91 (12), 77 (13).

EA ber. für C₂₀H₁₄N₂S₅ (442.65): C 54.27, H 3.19, N 6.33, S 36.21. Gef.: C 54.51, H 3.38, N
6.13, S 36.02.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3082 (w), 2854 (w), 2800 (w), 1602 (w), 1514 (m), 1483 (m), 1456 (m), 1442 (w), 1421 (w), 1352 (m), 1327 (w), 1282 (m), 1228 (w), 1209 (w), 1186 (m), 1165 (w), 1145

(w), 1120 (w), 1058 (w), 1037 (w), 991 (m), 945 (w), 902 (m), 877 (w), 827 (m), 788 (m), 758 (m), 711 (s), 638 (w).

5.5.1.2. Synthese von *N*-(4-Methoxyphenyl)di[1,4]thiophtheno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (18b)



Die Synthese erfolgte abweichend der Allgemeinen Synthesevorschrift **AV7** im 0.5 mmol-Maßstab aus 61.6 mg (0.500 mmol, 1.00 Äq.) **36b**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kiesel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 5/1).

Es wurden 55.0 mg (0.128 mmol, 26 %) als gelber Feststoff erhalten. Eine Umkristallisation aus Benzol lieferte gelbe nadelförmige Kristalle.

 R_{f} : 0.46 (*n*-Hexan/Aceton = 2/1).

Smp.: 193–195 °C (Zers.).

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 3.89 (s, 3 H), 6.99 – 7.12 (m, 4 H), 7.18 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.51 – 7.60 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 56.0 (CH₃), 103.4 (Cquart.), 115.3 (CH), 120.1 (CH), 128.0 (CH),
131.7 (Cquart.), 134.4 (Cquart.), 134.6 (Cquart.), 136.3 (Cquart.), 137.2 (CH), 162.0 (Cquart.).

MS (EI): 431 ([C₁₉H₁₁NO³⁴S³²S₄]⁺, 24), 430 ([¹³C¹²C₁₈H₁₁NOS₅]⁺, 27), 429 ([C₁₉H₁₁NOS₅]⁺, 100), 398 ([¹³C¹²C₁₈H₈NS₅]⁺, 11), 397 ([C₁₈H₈NS₅]⁺, 17), 354 (13), 353 (11), 324 ([C₁₂H₄N³⁴S³²S₄]⁺, 11), 322 ([C₁₂H₄NS₅]⁺, 55), 308 (11), 290 (40), 215 (23), 202 (10), 92 (11).

EA ber. für C19H11NOS5 (429.60): C 53.12, H 2.58, N 3.26, S 37.31. Gef.: C 52.85, H 2.60, N 3.26, S 37.09.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3080 (w), 3062 (w), 2964 (w), 2893 (w), 2835 (w), 1604 (w), 1543 (w), 1496 (s), 1462 (m), 1431 (m), 1415 (w), 1367 (m), 1338 (w), 1242 (m), 1234 (m), 1184 (m), 1165

(m), 1103 (w), 1080 (m), 1056 (w), 1037 (m), 1028 (m), 1006 (w), 983 (m), 939 (w), 906 (m), 842 (m), 786 (m), 759 (m), 725 (m), 707 (s), 692 (s), 646 (m), 609 (m).
5.5.1.3. Synthese von *N*-(*p*-Tolyl)di[1,4]thiophtheno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (18c)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV7** aus 107 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **36i**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kiesel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 10/1).

Es wurden 176 mg (0.426 mmol, 43 %) als oranger Feststoff erhalten. Eine Umkristallisation aus Benzol lieferte orange quaderförmige Kristalle.

 R_{f} : 0.45 (*n*-Hexan/Aceton = 2/1).

Smp.: 174–176 °C (Zers.).

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 2.47 (s, 3 H), 7.08 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.19 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.31 – 7.38 (m, 2 H), 7.46 – 7.58 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ21.5 (CH₃), 105.0 (Cquart.), 120.1 (CH), 128.0 (CH), 130.9 (CH),
131.8 (Cquart.), 132.5 (CH), 136.2 (Cquart.), 137.4 (Cquart.), 139.6 (Cquart.), 140.6 (Cquart.).

MS (EI): 310 ([C₁₂H₄³⁴S³²S₄]⁺, 22), 309 ([¹³C¹²C₁₁H₄S₅]⁺, 20), 308 ([C₁₂H₄S₅]⁺, 100), 154 (12), 93 (11), 78 (11).

EA ber. für C19H11NS5 (413.60): C 55.18, H 2.68, N 3.39, S 38.76. Gef.: C 55.32, H 2.67, N 3.12, S 38.77.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3091 (w), 3018 (w), 2962 (w), 2914 (w), 2856 (w), 1504 (m), 1489 (m), 1456 (m), 1427 (m), 1365 (m), 1338 (m), 1317 (w), 1273 (m), 1193 (w), 1155 (m), 1099 (w), 1080 (w), 1037 (w), 1016 (m), 993 (m), 962 (w), 906 (m), 860 (m), 785 (m), 752 (m), 702 (s), 675 (m), 638 (m).

5.5.1.4. Synthese von N-Phenyldi[1,4]thiophtheno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (18d)



Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV7** aus 93.1 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **36e**.

Es wurden 93.8 mg (0.235 mmol, 24 %) als gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.46 (*n*-Hexan/Aceton = 2/1).

Smp.: 193–195 °C (Zers.).

¹**H-NMR** (300 MHz, THF-*d*₈) δ 7.10 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.22 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.47 – 7.56 (m, 3 H), 7.56 – 7.68 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 106.9 (C_{quart.}), 120.2 (CH), 128.0 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (CH),
131.9 (CH), 132.0 (C_{quart.}), 136.1 (C_{quart.}), 137.7 (C_{quart.}), 142.4 (C_{quart.}).

MS (EI): 401 ([C₁₈H₉N³²S³⁴S₄]⁺, 23), 400 ([¹³C¹²C₁₇H₉NS₅]⁺, 23), 399 ([C₁₈H₉NS₅]⁺, 100), 367 (32), 366 (14), 324 ([C₁₂H₄N³²S³⁴S₄]⁺, 15), 323 ([¹³C¹²C₁₁H₄NS₅]⁺, 17), 322 ([C₁₂H₄NS₅]⁺, 74), 290 (37), 202 (15), 200 (14), 182 (12), 93 (14), 51 (26), 41 (77).

EA ber. für C₁₈H₉NS₅ (399.58): C 54.11, H 2.27, N 3.51, S 40.12. Gef.: C 54.34, H 2.24, N 3.47, S 39.96.

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3103 (w), 2989 (m), 2972 (m), 2900 (m), 2881 (m), 21593 (m), 1575 (m), 1481 (m), 1448 (m), 1429 (m), 1361 (m), 1338 (m), 1300 (w), 1249 (s), 1224 (m), 1213 (m), 1188 (m), 1151 (w), 1126 (w), 1101 (m), 1078 (s), 1053 (m), 1028 (m), 1010 (m), 983 (m), 945 (w), 902 (m), 875 (m), 856 (m), 810 (m), 783 (m), 748 (s), 709 (m), 702 (m), 686 (s), 667 (s), 611 (m).

5.5.1.5. Synthese von N-(4-Fluorphenyl)di[1,4]thiophtheno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin





Die Synthese erfolgte gemäß Allgemeiner Synthesevorschrift **AV7** aus 111 mg (1.00 mmol, 1.00 Äq.) **36f**. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kiesel (Eluent: *n*-Hexan/Aceton = 15/1).

Es wurden 179 mg (0.428 mmol, 43 %) als gelber Feststoff erhalten.

 R_{f} : 0.48 (*n*-Hexan/Aceton = 2/1).

Smp.: 150–152 °C (Zers.).

¹H-NMR (300 MHz, THF- d_8) δ 7.10 (d, ³J = 5.3 Hz, 2 H), 7.23 (d, ³J = 5.3 Hz, 2 H), 7.24 – 7.33 (m, 2 H), 7.61 – 7.76 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 105.5 (C_{quart.}), 117.2 (d, ²/_{CF} = 23.0 Hz, CH), 120.3 (CH), 128.0 (CH), 131.6 (C_{quart.}), 134.9 (d, ³/_{CF} = 9.2 Hz, CH), 135.8 (C_{quart.}), 137.6 (C_{quart.}), 138.5 (d, ⁴/_{CF} = 3.0 Hz, C_{quart.}), 164.3 (d, ¹/_{CF} = 247.6 Hz, C_{quart.}).

¹⁹**F-NMR** (282 MHz, THF- d_8) δ -111.8.

MS (EI): 419 ([C₁₈H₈FN³⁴S³²S₄]⁺, 22), 418 ([¹³C¹²C₁₇H₈FNS₅]⁺, 24), 417 ([C₁₈H₈FNS₅]⁺, 100), 385 (28), 384 (14), 324 ([C₁₂H₄FN³⁴S³²S₄]⁺, 13), 323 ([¹³C¹²C₁₁H₄FNS₅]⁺, 11), 322 ([C₁₂H₄FNS₅]⁺, 55), 310 (14), 308 (29), 290 (29), 245 (12), 208 (23), 202 (13), 182 (10), 170 (12), 95 ([C₆H₄F]⁺, 25), 93 (20), 69 (13).

EA ber. für C₁₈H₈FNS₅ (417.58): C 51.78, H 1.93, N 3.35, S 38.39. Gef.: C 51.98, H 2.03, N 3.19, S 38.11.

296

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] 3645 (w), 3064 (w), 2924 (w), 2920 (w), 2632 (w), 1886 (w), 1595 (w), 1544 (w), 1498 (s), 1467 (m), 1456 (w), 1431 (m), 1367 (m), 1338 (w), 1286 (w), 1269 (w), 1230 (w), 1211 (m), 1190 (w), 1145 (m), 1116 (w), 1083 (m), 1031 (w), 987 (m), 937 (w), 904 (m), 848 (m), 821 (m), 788 (m), 758 (m), 731 (m), 696 (s), 642 (m), 632 (m).

Kapitel 6 Molekülverzeichnis

6. Molekülverzeichnis

Strukturen bezeichnet mit Namenskürzel "HB-#" wurden selbst synthetisiert. Strukturen bezeichnet mit Namenskürzel "KM-#" wurden von der Bachelorstudentin *Kausar Mohammad* im Rahmen ihrer Bachelorarbeit synthetisiert. Nicht mit Namenskürzel bezeichnete Substanzen wurden käuflich erworben oder dem Bestandsmaterial entnommen.









Kapitel **6** Molekülverzeichnis







304



305





7. Anhang

7.1. Studien zur Synthese von Di-1H-indolothiazinen

Basierend auf Kapitel 3 stellt sich die Frage, wie eine weitere Vergrößerung des π -Systems eine Veränderung des Oxidationspotentials verursacht. Es ist bekannt, dass Thiophene, verglichen mit Pyrrolen/Indolen, nur einen recht geringen aromatischen Charakter besitzen. Dies wird maßgeblich dadurch verursacht, dass Schwefelatome ihren freien Elektronenpaare nur schlecht für eine Delokalisation bereitstellen. Daher erwuchs der Gedanke, dass eine Substitution des Schwefelfragments der Dithieno- bzw. Dibenzothienothiazine durch ein Stickstofffragment zu weitaus interessanteren Verbindungen führen könnte. Die Produkte diesen Gedankenexperiments lägen in den Dipyrrolo- (**129**) bzw. Diindolothiazinen (**130**, Schema 7.1).



Schema 7.1: Schematische Darstellung der Strukturen Pyrrol- und Indol-anellierter 1,4-Thiazine.

Aufgrund der Eigenschaften von Indolen sehr leicht Oxidationsreaktionen einzugehen, wird daher vermutet, dass die Verbindungen selbst auch leicht oxidierbar, gemäß dem Verhalten der zuvor beschriebenen verwandten Stoffklassen allerdings auch wieder reduzierbar sein sollten. Dies macht sie für Anwendungen interessant, insbesondere in Einsatzfeldern wie Molekularer Elektronik, organischen Solarzellen, aber auch organischen Batterien, oder auch als OLED-Farbstoffe. In der Literatur sind ähnliche Verbindungen jedoch bisher unbekannt. Zu Pyrroloder Indol-anellierten Thiazinen gibt es derzeit keine literaturbekannten Verbindungen. Die Synthese solcher Verbindungen stellt daher einen deutlichen Mehrwert dar. Aufgrund der prognostizierten erhöhten Oxidierbarkeit von Dipyrrolothiazinen wurde zugunsten der der Stabilität und Handhabbarkeit zunächst der Fokus auf die Recherche und Synthese von Diindolothiazinen gesetzt. Analog zu den Dithienothiazinen (DTT) oder Dibenzothienothiazinen (DBTT) sind auch hier drei verschiedene Regioisomere denkbar (Abbildung 7.1).



Abbildung 7.1: Mögliche Regioisomere von 1H-Indol-anellierten 1,4-Thiazinen (DITs).

Die zur Synthese der DTTs bzw. DBTTs analogen Vorstufenverbindungen sind größtenteils literaturbekannt. Wird zur Synthese eine Methylschutzgruppe für die Indol-Stickstoffe gewählt, kann ausgehend von 1-Methylindol die 2,3-dibromierte Spezies **134** in guten Ausbeuten hergestellt werden.¹¹²



Schema 7.2: Literaturbekannte Synthese von 2,3-Dibrom-1-methylindol (134) aus 1-Methyl-1H-indol (133).

Anstelle der von *Dostert* durchgeführten Lithiierung durch Deprotonierung mit LDA und anschließendes Abfangen des Lithiumorganyls mit einem Schwefelelektrophil, wäre hier ein direkter Brom-Lithium-Austausch möglich, ohne den Umweg über LDA zu gehen. Aber auch iodierte Spezies, die in anschließenden Kreuzkupplungen generell besser reagieren als Bromide, können hergestellt werden. Bei Verwendung von elektronenziehenden Sulfonylschutzgruppen wie Tosyl oder Mesyl können die Produkte ausgehend von 1*H*-Indol in Ein-Topf-Reaktionen hergestellt werden.



Schema 7.3: Schematische Darstellung der Synthese verschiedener N-sulfonylierter 3-Iodindole.

Kapitel 7 Anhang

Die Umsetzung dieser Verbindungen wäre anschließend wieder über den etablierten Weg nach *Dostert* denkbar, in dem erst mit LDA deprotoniert, anschließend mit einem Schwefelelektrophil abgefangen wird. Eine vergleichbare Reaktion wurde 1992 von *Gribble et al.* Vorgestellt und geht von 1-Benzolsulfonyl-3-iod-1*H*-indol aus (Schema 7.4).¹¹³



Schema 7.4: Literaturbekannte Synthese von 1-Benzolsulfonyl-3-iod-2-phenylthio-1H-indol (139).

7.1.1. Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der Forschung auf dem Gebiet der Diindolothiazine stand die Entscheidung, welche Verbindungsklasse als erste in den Fokus der Syntheseversuche genommen werden sollte. Dazu wurden die Lagen der Energieniveaus der drei möglichen Regioisomere quantenchemisch abgeschätzt. Dabei wurden sämtliche *N*-Substituenten zu Methylgruppen vereinfacht.



Abbildung 7.2: Errechnete HOMO/LUMO-Energieniveaus der drei möglichen Regioisomere. Berechnungen wurden durchgeführt mit Gaussian09⁸⁷, unter Verwendung des CAM-B3LYP/6-311++G-Funktionals^{88, 114}.

Aus den Berechnungen ging hervor, dass das in Abbildung 7.2 mit *"anti,anti"* bezeichnete Isomer **140** die höchste HOMO-Energie besitzt , dies spricht somit für das niedrigste Oxidationspotential. Daher wurde die *"anti,anti"*-Struktur als Zielstruktur für die ersten Diindolothiazine verwendet. Dazu wurde die etablierte Syntheseroute für Dithienothiazine als Vorbild genommen und in einen entsprechenden Syntheseplan für die projektierten Verbindungen umgewandelt (Schema 7.5).



Schema 7.5: Konzipiertes Retrosyntheseschema N-arylsubstituierter DITs 143.

Im ersten Schritt der Syntheseversuche wurde das 2,3-dibromierte Methylindol **134** hergestellt. Dabei wurde sich der literaturbekannten Vorschrift von *Hung et al.* bedient (Schema 7.6).¹¹²



Schema 7.6: Synthese von 2,3-Dibrom-1-methyl-1H-lindol (134).

Das gewünschte Produkt konnte in einer guten Ausbeute von 83 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Über längere Lagerung bei Raumtemperatur und Luftatmosphäre zeigte sich eine langsame Zersetzung. Das so hergestellte Produkt wurde anschließend in mehreren Syntheseansätzen zur Sulfidspezies 144 umzusetzen versucht. Dabei stellte sich diese jedoch als schwer zu isolieren heraus, beim Entfernen des Lösungsmittels zersetzte sich das erhaltene Produkt rapide und wurde unbrauchbar. In einer maximalen Ausbeute von 22 % konnte das Produkt erhalten werden.



Schema 7.7: Schwefelverbrückte Dimerisierung von 134 durch Brom-Lithium-Austausch und nucleophile Substitution an einem Schwefelelektrophil (34).

Mit dieser Verbindung wurde anschließend die erste Umsetzung zu Diindolothiazinen versucht. Hier konnte allerdings kein Umsatz erzielt werden. Dünnschichtchromatographisch war kein Umsatz sichtbar, lediglich die eingesetzten Startmaterialien wurden gefunden.



Schema 7.8: Versuchte Synthese eines N-4-Fluorphenyl-N',N"-methyl-substituierten anti,anti-DIT 143.

Da fehlgeschlagene palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen oftmals mit dem falschen Katalysatorsystem in Verbindung stehen, wurden im Anschluss daran verschiedene andere Liganden versucht. Dabei wurde bewusst breit gestreut versucht, um ein System zu erhalten, das Umsatz zeigte und damit dieses anschließend präzise zu optimiert werden kann. Eine Übersicht der getesteten Katalysatorsysteme ist in Tabelle 7.1 gezeigt.

Tabelle 7.1: Ex	plorationsstudie	der Syr	nthese von	anti,anti-DITs	5 143f.
	1			,	

Br N	7.50 mol% 15.0 mol% 3.00 Äq. Nac 1.20 Äq. 3 Toluol, 100 °c	[Pd] 6 L Df-Bu 36f C, 3 d	S N N H H H H H H H H H H H H H H H H H H
Eintrag	[Pd]	Ligand L	Umsatz
1	Pd(dba)2	dppf	-
2	Pd(dba)2	XantPhos	-
3	Pd₂(dba)₃	XPhos	-
4	Pd₂(dba)₃	SPhos	-
5	PdCl ₂	dppf	-
6	Pd(OAc) ₂	BINAP	-

Da die versuchten Synthesen zu keinen Produktbildungen führten, wurde das Startmaterial reflektiert. Es ist bekannt, dass *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen mit elektronenreichen

Kapitel 7 Anhang

Arylhaliden deutlich schlechter ablaufen als mit solchen, die elektronenarm sind. Eine *N*-Schutzgruppe, die Elektronendichte aus dem Indol entfernt wäre daher als vorteilhaft denkbar. Zudem sind Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen mit Aryliodiden meist schneller und milder zu führen als mit -bromiden. Ein Wechsel vom Bromid zum Iodid wäre also hier ebenfalls möglicherweise vorteilhaft. Als Startmaterial für dieses Substrat wurde daher 1-Tosyl-3-iodindol **137** gewählt, welches in einer einfachen Reaktion ausgehend von 1*H*-Indolhergestellt wurde (Schema 7.9).¹¹⁵



Schema 7.9: Synthese von 3-Iod-1-tosyl-1H-indol (137).

Ausgehend von diesem Startmaterial wurde dann die Bildung des Thioether-Substrates **143** durchgeführt (Schema 7.10).



Schema 7.10: Schwefelverbrückte Dimerisierung von 137 durch Lithiierung mit LDA und nucleophile Substitution an einem Schwefelelektrophil (34).

Diese Reaktion wurde aufgrund der nur dürftigen Ausbeute im Anschluss einer laufenden Optimierung unterzogen. Dabei konnte die Ausbeute durch Variation der verwendeten Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen von 18 % auf zuletzt 62 % gesteigert werden.

	$ \begin{array}{c} $	LDA LM, -78 °C, 2 h 0.48 Äq. 34 PhMe, T, 16 h	$ \begin{array}{c} $	
Eintrag	Lösungsmittel	Äq. LDA	т	Ausbeute
1	Toluol	1.00	-78 °C	18 %
2	Toluol	5.00	-78 °C	18 %
3	DEE	1.00	-78 °C	23 %
4	DEE	1.00	0 °C	56 %
5	DME	1.00	0 °C	6 %
6	THF	1.00	0 °C	13 %
7 ª	DEE	1.00	0 °C	62 %

Tabelle 7.2: Optimierungsstudie der Schwefelverbrückten Dimerisierung zu 143.

a) Ansatz wurde analog zu Eintrag 4 durchgeführt, jedoch im 10 mmol Maßstab durchgeführt

Mit dem so hergestellten Produkt **143** wurden nun Versuche zur cyclisierenden *Buchwald-Hartwig*-Aminierung durchgeführt. Dabei wurden die Synthesen mit *p*-Fluoranilin durchgeführt, um nach erfolgter erstmaliger Synthese eine schnelle Reaktionsoptimierung durch ¹⁹*F*-NMR-Spektroskopie möglich zu machen. Auch nach mehreren Versuchen konnte das gewünschte Produkt **144** jedoch nicht erhalten werden.

Kapitel 7 Anhang

		-S 143	[Pd] L 3.00 Äq. Bas <i>p</i> -Fluoranilin (3 y Toluol, T, t	[Pd] L Ts Ts N + C Pd = 0 $1 + C Pd = 0$ $1 + C Pd = 0$ $3.00 Åq. Base P - Fluoranilin (36f) + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P + C P +$			
Eintrag	Äq. 36f	[Pd]	L	Base	Т	t	Umsatz
1	1.15	Pd(dba)2	BINAP	NaOt-Bu	110 °C	24 h	-
2	1.00	Pd(dba)2	Р(<i>t</i>-Ви) з	NaOt-Bu	100 °C	3 d	-
3	1.00	Pd2(dba)3	dppf	NaOt-Bu	100 °C	3 d	-
4	1.00	Pd₂(dba)₃	BINAP	NaOt-Bu	100 °C	3 d	-
5	1.00	Pd2(dba)3	XantPhos	NaOt-Bu	100 °C	3 d	-
6	1.00	Pd2(dba)3	BINAP	Cs ₂ CO ₃	100 °C	3 d	-

Tabelle7.3:ReaktionsbedingungenderversuchtencyclisierendenBuchwald-Hartwig-AminierungenzumDiindolothiazin144.

Auch hier konnte keine Produktbildung beobachtet werden, es schien also ein strukturelles Problem bei den versuchten Synthesen zu geben. Da das selbst und in geringen Mengen hergestellte Substrat nicht in erfolglosen Kupplungsversuchen verbraucht werden sollte, wurde entschieden, die zugrundeliegende Reaktion der Palladium-katalysierten Aminierung von 3-Haloindolen zu untersuchen und mit einer ggf. erfolgten Problemlösung zur Synthese von Diindolothiazinen zurückzukehren.

7.2. Studien zur Palladium-katalysierten Aminierung von 3-Haloindolen

Um systematische Fehler bei der Reaktionsdurchführung zu vermeiden sowie das Vorhandensein von Wasser oder Sauerstoff auszuschließen, wurden die folgenden Reaktionen in der Glovebox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Um die zugrundeliegende Reaktion der 316 Palladium-katalysierten Aminierung von 3-Haloindolen zu untersuchen, wurde mit 1-Tosyl-3iodindol **137** als Elektrophil sowie *p*-Toluidin **36i** als Nucleophil Syntheseversuche unternommen.

			7.50 mol% [Pd]	Ts	, Ts	
			3.00 Äq. Base 0.42 Äq. <i>p</i> -Toluidin (36	ii)		
		Ts Ts	LM, 100 °C, 3 d	→ _/		
		137				
					145	
Eintrag	[Pd]	mol% L	L	Base	LM	Umsatz
1	Pd(dba)2	15.0	P(t-Bu)₃	Cs ₂ CO ₃	DME	-
2	Pd(dba)2	15.0	P(t-Bu) ₃	Cs ₂ CO ₃	1,4-Dioxan	-
3	Pd(dba)2	15.0	Р(<i>t-</i>Ви) з	Cs ₂ CO ₃	DMF	Dehalogenierung
4	Pd(dba)2	15.0	Р(<i>t</i>-Ви) з	Cs ₂ CO ₃	<i>t-</i> BuOH	-
5	Pd(dba)2	15.0	Р(<i>t</i>-Ви) з	NaO <i>t-</i> Bu	Toluol	-
6	Pd(dba)2	15.0	SPhos	NaO <i>t-</i> Bu	Toluol	-
7	Pd(dba)2	15.0	t-BuDavePhos	NaO <i>t-</i> Bu	Toluol	-
8	Pd(dba)2	15.0	dppf	NaO <i>t-</i> Bu	Toluol	-
9	Pd(dba)2	15.0	dcpf	NaO <i>t-</i> Bu	Toluol	-
10	Pd(OAc) ₂	15.0	P(t-Bu)₃	Cs ₂ CO ₃	Toluol	-
11	Pd(dba)2	15.0	SPhos	Cs ₂ CO ₃	Toluol	-
10	Pd(dba)2	15.0	t-BuDavePhos	Cs ₂ CO ₃	Toluol	-
13	Pd(dba)2	15.0	dppf	Cs ₂ CO ₃	Toluol	-
14	Pd(dba)2	15.0	dcpf	Cs ₂ CO ₃	Toluol	-
15	Pd(dba)2	15.0	P(<i>t</i> -Bu)₃	NaOt-Bu	1,4-Dioxan	-

 Tabelle 7.4: Explorationsstudie zur Synthese des Bis-(1H-Indol-3-yl)-substituierten Toluidins 145 durch Buchwald-Hartwig-Aminierung.



Jeweils farblich markiert: Einträge 1-4: Screening der Lösungsmittel; Einträge 5-14: Ligandenscreening bei Verwendung von Natrium-tert-butoxid oder Cäsiumcarbonat in Toluol; Einträge 15-24: Ligandenscreening bei Verwendung von Natrium-tert-butoxid oder Cäsiumcarbonat in Dioxan.

Die offenkundig großen Probleme bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung von 3-Haloindolen konnten nicht gelöst werden. Ein Erklärungsansatz besteht darin, dass die *Buchwald-Hartwig-*Kupplung mit bei sehr elektronenreichen Arylhalogeniden nur sehr schlecht funktioniert, dagegen umso besser mit elektronenarmen Halogeniden. Auch mit elektronisch angereicherten A-ryliodiden verläuft dagegen in guten Ausbeuten die kupferkatalysierte *Ullmann-*Kupplung (/*Ull-mann-Goldberg-*Kupplung, Schema 7.11).¹¹⁶

Ar-X + H-Nu $\xrightarrow{[Cu]}$ Ar-Nu X = Br, I Nu = OR, NR₁R₂, SR

Schema 7.11: Allgemeines Reaktionsschema der Ullmann-Kupplung von Aryhalogeniden mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelnucleophilen. Daher wurde dieser Reaktionstyp zur Darstellung der Diindolothiazine in Betracht gezogen. Entsprechend der zuvor versuchten Testsystem-Synthese sollte auch hier die Synthese anhand des Iodindols **137** optimiert werden. Es wurden auch bei diesem Reaktionstyp verschiedene Bedingungen getestet, jedoch konnte auch hier keine nutzbare Reaktion festgestellt werden.

Tabelle 7.5: Explorationsstudie zur Synthese des Bis-(1H-Indol-3-yl)-substituierten Toluidins 145 durch Ullmann-Aminierung.

		N N Ts 137	3.00 0.42 Äq. r Ll	Cul L Äq. Base Þ-Toluidin (36i X M, T, t)	Ts N	Ts N 145	
Eintrag	mol% Cul	mol% L	L	Base	т	t	LM	Umsatz
1^{a}	10.0	20.0	TMEDA	NaOt-Bu	100 °C	16 h	Toluol	-
2 ª	20.0	20.0	DMEDA	K ₂ CO ₃	100 °C	21 h	Dioxan	-
3	20.0	-	-	Cs ₂ CO ₃	100 °C	24 h	DMF	-
4	10.0	20.0	Phen	K ₂ CO ₃	130 °C	48 h	DMSO	-
5	10.0	20.0	<i>L</i> -Prolin	K ₂ CO ₃	130 °C	48 h	DMSO	-
6	5.00	5.00	Phen	KO <i>t-</i> Bu	135 °C	3 d	Toluol	Siehe Schema 7.12
7	5.00	5.00	Phen	KO <i>t</i> -Bu	160 °C	5 d	Toluol	-
8	5.00	5.00	Ру	KO <i>t</i> -Bu	135 °C	5 d	Toluol	-
9	5.00	5.00	TMEDA	KO <i>t</i> -Bu	135 °C	5 d	Toluol	-
10	5.00	5.00	PPh₃	KO <i>t-</i> Bu	135 °C	5 d	Toluol	-
11	5.00	5.00	DPPP	KO <i>t</i> -Bu	135 °C	5 d	Toluol	-

a) Synthese wurde mit p-Fluoranilin (36f) durchgeführt.

In der nach den Reaktionsbedingungen von Tabelle 7.5, Eintrag 6 durchgeführten Synthese wurde das erwünschte Produkt nicht erhalten. Jedoch wurde mit einer Ausbeute von 5 % ein Kapitel 7 Anhang

CH-Aktivierungsprodukt erhalten, das vermutlich durch Radikaleffekte des Kalium-Kations erzeugt wurde.



Schema 7.12: Unerwartete Nebenreaktion zum Nebenprodukt 146.

Die tiefroten Kristalle konnten massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch nicht ausgewertet werden, eine Kristallstrukturanalyse hat jedoch die in Schema 7.12 gezeigte Struktur geliefert.

Nach allen durchgeführten Versuchen wurden keine Reaktionsbedingungen erhalten, die zur Synthese von Diindolothiazinen oder 3-Aminoindolen geführt hätten. Daher wurden die Syntheseversuche an dieser Stelle eingestellt und die Aminierung von 3-Haloindolen nicht weiterverfolgt.

7.3. NMR-Spektren

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **3**, **4**, **5**, **6c**, **6d**, **7**, und **8** sind bereits im Rahmen einer eigenständigen Veröffentlichung publiziert worden.¹ Die NMR-Spektren der bisher nicht veröffentlichten Verbindungen dieser Arbeit sind im Folgenden aufgeführt.



Abbildung 7.3: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 6a (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.4: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 6a (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.5: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 6b (THF-d₈, 600 MHz, 298 K).



Abbildung 7.6: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 6b (THF-d₈, 151 MHz, 298 K).



Abbildung 7.7: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 6e (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.8: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 6e (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.9: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 6f (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.10: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 6f (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.11: ¹⁹F-NMR-Spektrum von Verbindung 6f (THF-d₈, 282 MHz, 298 K).



Abbildung 7.12: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 6d-Cl (THF-d₈, 600 MHz, 298 K).



Abbildung 7.13: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 6d-Cl (THF-d₈, 151 MHz, 298 K).



Abbildung 7.14: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **9a** (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.15: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 9a (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.16: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **9b** (THF-d₈, 600 MHz, 363 K).



Abbildung 7.17: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 9b (THF-d₈, 151 MHz, 373 K).


Abbildung 7.18: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **9c** (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.19: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 9c (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.20: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 10a (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.21: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 10a (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.22: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 10b (THF-d₈, 600 MHz, 298 K).



Abbildung 7.23: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 10b (THF-d₈, 151 MHz, 298 K).



Abbildung 7.24: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 10b (THF-d₈, 600 MHz, 353 K).



Abbildung 7.25: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 10b (THF-d₈, 151 MHz, 353 K).



Abbildung 7.26: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 12 (CDCl₃, 500 MHz, 298 K).



Abbildung 7.27: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 12 (CDCl₃, 126 MHz, 298 K).



Abbildung 7.29: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 42 (CDCl₃, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.30: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 11 (CDCl₃, 500 MHz, 298 K).



Abbildung 7.31: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 11 (CDCl₃, 126 MHz, 298 K).





Abbildung 7.32: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 13 (CDCl₃, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.33: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 13 (CDCl₃, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.34: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 14 (CDCl₃, 500 MHz, 298 K).



Abbildung 7.35: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 14 (CDCl₃, 126 MHz, 298 K).

Kapitel 7 Anhang



Abbildung 7.36: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 15 (CDCl₃, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.37: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 15 (CDCI₃, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.38: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 16 (CDCl₃, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.39: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 16 (CDCl₃, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.40: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 17 (CDCl₃, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.41: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 17 (CDCl₃, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.42: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 18a (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.43: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 18a (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.44: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 18b (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.45: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 18b (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.46: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 18c (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.47: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 18c (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.48: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 18d (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.49: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 18d (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.50: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 18e (THF-d₈, 300 MHz, 298 K).



Abbildung 7.51: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 18e (THF-d₈, 75 MHz, 298 K).



Abbildung 7.52: ¹⁹F-NMR-Spektrum von Verbindung 18e (THF-d₈, 282 MHz, 298 K).

7.4. Kristallstrukturdaten

	6d	7 b ^a	18c
CCDC-Nr.	2054531	- (Unveröffentlichte Er- gebnisse)	- (Unveröffentlichte Er- gebnisse)
Formula	$C_{26}H_{19}Br_2NS_3$	C40H33NO2S3	$C_{19}H_{11}NS_5$
Mr	601.42	655.85	413.59
Cryst. size, mm ³	$0.2 \times 0.1 \times 0.01$	-	$0.60\times0.29\times0.24$
Crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	C2/c	P-1	P21/c
<i>a,</i> Å	13.306 (3)	8.7590 (7)	10.8072 (5)
<i>b</i> , Å	12.020 (2)	19.2527 (17)	16.6258 (5)
<i>c</i> , Å	30.650 (6)	22.230 (2)	10.3402 (5)
<i>V</i> , Å ³	4824.2 (17)	3308.8 (5)	1758.45 (14)
Z	8	4	4
D _{calc} , g•cm ⁻³	1.656	1.317	1.562
μ(Cu <i>K</i> _α), mm¹	3.64		0.66
т, к	293	293	293
<i>λ,</i> Å	0.71073	0.71073	0.71073
$ heta_{ ext{max}}$, deg	25	26	26.7
Completeness, %			
Measured / indep. refl.	17799 / 4242	27339 / 12862	20931/4027
Observed unique refl.	3248	8098	2702
Rint	0.111	0.121	0.053
Ref. parameters / restaints	292 / 0	829 / 0	
$R_1[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.082	0.118	0.046

 Tabelle 7.6: Kristallstrukturdaten f

 Verbindungen 6d, 7b und 18c.

Kapitel 7 Anhang

	6d	7b ^a	18c
wR(F ²)	0.118	0.221	0.117
Flack-Parson parameter	-	-	-
S (GooF, all refl.)	1.67	1.36	1.03
$\Delta ho_{min/max}$, e•Å ⁻³	-0.54 / -0.57	-0.34 / 0.43	-0.27 / 0.30

a) Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

8. Literaturverzeichnis

- 1. H. R. V. Berens, K. Mohammad, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, 3,9-Disubstituted *anti-anti* Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines Low Oxidation Potentials and Enhanced Emission by Extending the π -Conjugation, J. Org. Chem. **2021**, Manuskript eingereicht. DOI: noch nicht vergeben.
- 2. H. R. V. Berens, T. J. J. Müller, *S,N*-Heteropentacenes Syntheses of Electron-rich Anellated Pentacycles, *Org. Mater.* **2021**, *Manuskript akzeptiert*. DOI: noch nicht vergeben.
- 3. C. Dostert, Dithienothiazine Synthese, Struktur und elektronische Eigenschaften einer neuen Klasse an elektronenreichen Heterocyclen, Dissertation, *Heinrich-Heine-Universität*, Düsseldorf, **2013**.
- A. P. W. Schneeweis, S. T. Hauer, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, Bis[1]benzothieno[1,4]thiazines: Planarity, Enhanced Redox Activity and Luminescence by Thieno-Expansion of Phenothiazine, *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 14, 3582-3590. DOI: 10.1002/chem.201805085.
- 5. A. F. Franchini, F. Auxilia, P. M. Galimberti, M. A. Piga, S. Castaldi, A. Porro, COVID 19 and Spanish flu pandemics: All it changes, nothing changes, *Acta Biomed.* **2020**, *91*, 2, 245-250. DOI: 10.23750/abm.v91i2.9625.
- 6. World Meteorological Organization. Australia suffers devastating fires after hottest, driest year on record. <u>https://public.wmo.int/en/media/news/australia-suffers-</u><u>devastating-fires-after-hottest-driest-year-record</u> (abgerufen am 03.02.2021, 11:59 h).
- Parlament of Australia. 2019-20 Australian Bushfires Frequently Asked Questions: A Quick Guide.
 <u>https://www.aph.gov.au/About_Parliament/Parliamentary_Departments/Parliamentary_Library/pubs/rp/rp1920/Quick_Guides/AustralianBushfires</u> (abgerufen am 03.021.2021, 12:21 h).
- G. J. van Oldenborgh, F. Krikken, S. Lewis, N. J. Leach, F. Lehner, K. R. Saunders, M. van Weele, K. Haustein, S. Li, D. Wallom, S. Sparrow, J. Arrighi, R. P. Singh, M. K. van Aalst, S. Y. Philip, R. Vautard, F. E. L. Otto, Attribution of the Australian bushfire risk to anthropogenic climate change, *Nat. Hazards Earth Syst. Sci. Discuss.* 2020, 2020, 1-46. DOI: 10.5194/nhess-2020-69.
- 9. R. Schneider, Welternährung sichern im Klimawandel, J. Verbr. Lebensm. 2009, 4, 1, 39-43. DOI: 10.1007/s00003-009-0429-x.
- 10. United Nations Framework Convention on Climate Change. The Paris Agreement. <u>https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf</u> (abgerufen am 03.02.2021, 12:38 h).

- a) F.-W. Gerstengarbe, H. Welzer, Zwei Grad mehr in Deutschland: Wie der Klimawandel unseren Alltag verändern wird. S. Fischer Verlag: Frankfurt, 2013. ISBN: 978-3596189106; b) Global monitoring Laboratory. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide: Global Monthly Mean CO2. <u>https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/</u> (abgerufen am 04.02.2021, 11:04 h).
- 12. Zeit Online. Bundestag besiegelt den Atomausstieg. <u>https://www.zeit.de/politik/deutschland/2011-06/beschluss-atomausstieg-bundestag</u> (abgerufen am 04.02.2021).
- 13. M. Frondel, T. Thomas, Dekarbonisierung bis zum Jahr 2050? Klimapolitische Maßnahmen und Energieprognosen für Deutschland, Österreich und die Schweiz, *Zeitschrift für Energiewirtschaft* **2020**, *44*, 3, 195-221. DOI: 10.1007/s12398-020-00283-9.
- M. A. Green In Green energy visions: Personal views on the future of photovoltaics, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 11.-18.05.2003; Osaka, Japan, 2003.
- K. Stierstadt, Der Energiebedarf. In: Unser Klima und das Energieproblem: Wie unser Energiebedarf klimaschonend gedeckt werden kann, Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, 2020, pp 15-21. ISBN: 978-3-658-31029-5.
- a) L. Grandell, M. Höök, Assessing Rare Metal Availability Challenges for Solar Energy Technologies, *Sustainability* 2015, 7, 9. DOI: 10.3390/su70911818; b) E. K. Atibu, N. Devarajan, A. Laffite, G. Giuliani, J. A. Salumu, R. C. Muteb, C. K. Mulaji, J.-P. Otamonga, V. Elongo, P. T. Mpiana, J. Poté, Assessment of trace metal and rare earth elements contamination in rivers around abandoned and active mine areas. The case of Lubumbashi River and Tshamilemba Canal, Katanga, Democratic Republic of the Congo, *Geochemistry* 2016, *76*, 3, 353-362. DOI: 10.1016/j.chemer.2016.08.004.
- K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, The future of organic photovoltaics, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 1, 78-90. DOI: 10.1039/C4CS00227J.
- 18. A. R. Chakhmouradian, F. Wall, Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More), *Elements* **2012**, *8*, 5, 333-340. DOI: 10.2113/gselements.8.5.333.
- A. Zvezdin, E. Di Mauro, D. Rho, C. Santato, M. Khalil, En route toward sustainable organic electronics, *MRS Energy & Sustainability* 2020, 7, E16. DOI: 10.1557/mre.2020.16.
- 20. P. P. Manousiadis, K. Yoshida, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, Organic semiconductors for visible light communications, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2020**, *378*, 2169, 20190186. DOI: 10.1098/rsta.2019.0186.
- C. Liao, M. Zhang, M. Y. Yao, T. Hua, L. Li, F. Yan, Flexible Organic Electronics in Biology: Materials and Devices, *Adv. Mater.* 2015, *27*, 46, 7493-7527. DOI: 10.1002/adma.201402625.

- a) E. Huitema, The Future of Displays Is Foldable, *Information Display* 2012, 28, 2-3, 6-10. DOI: 10.1002/j.2637-496X.2012.tb00470.x; b) Patentschrift: E. L. Breedlove, C. A. Leatherdale, L. A. Z. Pekurovsky, Peihui, Foldable OLED Device with Compatible Flexural Stiffness of Layers. US 10,147,772 B2, 2018; c) E. G. Jeong, J. H. Kwon, K. S. Kang, S. Y. Jeong, K. C. Choi, A review of highly reliable flexible encapsulation technologies towards rollable and foldable OLEDs, *J. Inf. Disp.* 2020, 21, 1, 19-32. DOI: 10.1080/15980316.2019.1688694.
- 23. a) H. Li, W. Shi, J. Song, H.-J. Jang, J. Dailey, J. Yu, H. E. Katz, Chemical and Biomolecule Sensing with Organic Field-Effect Transistors, Chem. Rev. 2019, 119, 1, 3-35. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00016; b) H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. Y. Lin, A. Dodabalapur, A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility, Nature 2000, 404, 6777, 478-481. DOI: 10.1038/35006603; c) F. Würthner, Kunststoff-Transistoren werden reif für Massenanwendungen in der Mikroelektronik, Angew. Chem. 2001, 113, 6, 1069-1071. 10.1002/1521-3757(20010316)113:6<1069::AID-ANGE10690>3.0.CO;2-9; DOI: Plastic Transistors Reach Maturity for Mass Applications in Microelectronics, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 6, 1037-1039. DOI: 10.1002/1521-3773(20010316)40:6<1037::Aid-anie10370>3.0.Co;2-h; d) A. Shinji, N. Jun-ichi, F. Eiichi, T. Hirokazu, I. Youji, T. Shizuo, Y. Yoshiro, Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Heterocyclic Oligomers Containing a Thiazolothiazole Unit, Chem. Lett. 2004, 33, 9, 1170-1171. DOI: 10.1246/cl.2004.1170; e) T. K. An, S. H. Jang, S.-O. Kim, J. Jang, J. Hwang, H. Cha, Y. R. Noh, S. B. Yoon, Y. J. Yoon, L. H. Kim, D. S. Chung, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, S.-G. Lee, C. E. Park, Synthesis and Transistor Properties of Asymmetric Oligothiophenes: Relationship between Molecular Structure and Device Performance, Chem. Eur. J. 2013, 19, 42, 14052-14060. DOI: 10.1002/chem.201302588; f) F. Garnier, Thin-film transistors based on organic conjugated semiconductors, Chem. Phys. 1998, 227, 1, 253-262. DOI: 10.1016/S0301-0104(97)00308-X.
- a) D. J. Pinner, R. H. Friend, N. Tessler, Analysis of the turn-off dynamics in polymer light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 2000, *76*, 9, 1137-1139. DOI: 10.1063/1.125962; b) O. Inganäs, M. Berggren, M. R. Andersson, G. Gustafsson, T. Hjertberg, O. Wennerström, P. Dyreklev, M. Granström, Thiophene polymers in light emitting diodes: Making multicolour devices, *Synth. Met.* 1995, *71*, 1, 2121-2124. DOI: 10.1016/0379-6779(94)03194-B; c) D. Chen, S.-J. Su, Y. Cao, Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage, *J. Mater. Chem. C* 2014, *2*, 45, 9565-9578. DOI: 10.1039/C4TC01941E; d) N. Senthil Kumar, J. Arul Clement, A. K. Mohanakrishnan, Synthesis and characterization of benzo[c]thiophene analogs tethered with dibenzo-heterocycles as potential OLEDs, *Tetrahedron* 2009, *65*, 4, 822-830. DOI: 10.1016/j.tet.2008.11.044.
- a) L. Ding, M. Jonforsen, L. S. Roman, M. R. Andersson, O. Inganäs, Photovoltaic cells with a conjugated polyelectrolyte, *Synth. Met.* 2000, 110, 2, 133-140. DOI: 10.1016/S0379-6779(99)00284-2; b) M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux,

M. R. Andersson, R. H. Friend, Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes, *Nature* **1998**, *395*, 6699, 257-260. DOI: 10.1038/26183; c) A. M. Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. van Duren, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with Pendant Fullerenes, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 27, 6714-6715. DOI: 10.1021/ja015614y.

- a) P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, Molecular Design and Ordering Effects in π-Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 50, 20009-20029. DOI: 10.1021/ja2073643; b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors, Chem. Rev. 2011, 111, 8, 4833-4856. DOI: 10.1021/cr100142w; c) M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, C. K. Luscombe, Synthesis and Characterization of Thiophene-Containing Naphthalene Diimide n-Type Copolymers for OFET Applications, Macromolecules 2010, 43, 15, 6348-6352. DOI: 10.1021/ma100997g.
- a) Y. Wang, L. Sun, C. Wang, F. Yang, X. Ren, X. Zhang, H. Dong, W. Hu, Organic crystalline materials in flexible electronics, *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48, 6, 1492-1530. DOI: 10.1039/C8CS00406D; b) D. Chen, D. Zhu, G. Lin, M. Du, D. Shi, Q. Peng, L. Jiang, Z. Liu, G. Zhang, D. Zhang, New fused conjugated molecules with fused thiophene and pyran units for organic electronic materials, *RSC Adv.* 2020, 10, 21, 12378-12383. DOI: 10.1039/D0RA01984D.
- a) M. N. Bellido, On the polarizability of the sulfur atom, *Chem. Phys. Lett.* 1985, *122*, 6, 562-566. DOI: 10.1016/0009-2614(85)87270-5; b) P. T. van Duijnen, M. Swart, Molecular and Atomic Polarizabilities: Thole's Model Revisited, *J. Phys. Chem. A* 1998, *102*, 14, 2399-2407. DOI: 10.1021/jp980221f; c) C. F. Bernasconi, K. W. Kittredge, Carbanion Stabilization by Adjacent Sulfur: Polarizability, Resonance, or Negative Hyperconjugation? Experimental Distinction Based on Intrinsic Rate Constants of Proton Transfer from (Phenylthio)nitromethane and 1-Nitro-2-phenylethane, *J. Org. Chem.* 1998, *63*, *6*, 1944-1953. DOI: 10.1021/jo9719463.
- 29. F. R. Cordell, J. E. Boggs, Structure and degree of aromatic character in furan, pyrrole, and thiophene, *J. Mol. Struct.* **1981**, *85*, 1, 163-178. DOI: 10.1016/0166-1280(81)85059-2.
- a) L. May, T. J. J. Müller, Electron-Rich Phenothiazine Congeners and Beyond: Synthesis and Electronic Properties of Isomeric Dithieno[1,4]thiazines, *Chem. Eur. J.* 2020, *26*, 53, 12111-12118. DOI: 10.1002/chem.202000137; b) L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines, *Org. Chem. Front.* 2020, *7*, 10, 1206-1217. DOI: 10.1039/D0Q000182A; c) C. Dostert, C. Wanstrath, W. Frank, T. J. J. Müller, 4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazines synthesis and electronic properties of a novel class of electron rich redox systems, *Chem. Commun.* 2012, *48*, 58, 7271-7273. DOI: 10.1039/C2CC32731G.
- a) L. Miu, S. Yan, H. Yao, Q. Chen, J. Zhang, Z. Wang, P. Cai, T. Hu, S. Ding, J. Chen, M. Liang, S. Yang, Insight into the positional effect of bulky rigid substituents in organic sensitizers on the performance of dye-sensitized solar cells, *Dyes Pigm.* 2019, 168, 1-352

11. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.04.048; b) 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*, 8, 3704-3715. DOI: 10.1021/jo202608w; c) I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, M. S. Khan, Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review, Synth. Met. **2019**, *257*, 116189. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.116189.

- a) A. Vogt, F. Henne, C. Wetzel, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, Synthesis and characterization of S,N-heterotetracenes, *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, *16*, 2636-2644.
 DOI: 10.3762/bjoc.16.214; b) C. Wetzel, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, K. Walzer, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, Development of strongly absorbing S,N-heterohexacene-based donor materials for efficient vacuum-processed organic solar cells, *J. Mater. Chem. C* 2016, *4*, 17, 3715-3725. DOI: 10.1039/C5TC03539B.
- 33. A. Schneeweis, Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine Der Weg zum antiaromatischen anellierten 1,4-Thiazin, Dissertation, *Heinrich-Heine-Universität*, Düsseldorf, **2019**.
- a) S. P. Tiwari, J. Kim, K. A. Knauer, D. K. Hwang, L. E. Polander, S. Barlow, S. R. Marder, 34. B. Kippelen, Complementary-like inverters based on an ambipolar solution-processed molecular bis(naphthalene diimide)-dithienopyrrole derivative, Org. Electron. 2012, 13, 7, 1166-1170. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.03.029; b) H.-I. Lu, C.-W. Lu, Y.-C. Lee, H.-W. Lin, L.-Y. Lin, F. Lin, J.-H. Chang, C.-I. Wu, K.-T. Wong, New Molecular Donors with Dithienopyrrole as the Electron-Donating Group for Efficient Small-Molecule Organic Solar Cells, Chem. Mater. 2014, 26, 15, 4361-4367. DOI: 10.1021/cm5018147; c) M. R. Busireddy, V. N. R. Mantena, N. R. Chereddy, B. Shanigaram, B. Kotamarthi, S. Biswas, G. D. Sharma, J. R. Vaidya, Dithienopyrrole-benzodithiophene based donor materials for small molecular BHJSCs: Impact of side chain and annealing treatment on photovoltaic properties, Org. Electron. 2016, 37, 312-325. their DOI: 10.1016/j.orgel.2016.07.003.
- a) 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, 49, 8619-8624. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01848-2;
 b) K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, Phenothiazinophanes: Synthesis, Structure, and Intramolecular Electronic Communication, *Org. Lett.* 2008, 10, 13, 2797-2800. DOI: 10.1021/ol800920d; c) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, Synthesis and Electronic Properties of Monodisperse Oligophenothiazines, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 8, 2602-2614. DOI: 10.1002/chem.200701341.
- 36. J. McDowell, The crystal and molecular structure of phenothiazine, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 1, 5-10. DOI: 10.1107/S0567740876002215.
- 37. 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*, 24, 4737-4743. DOI: 10.1021/jp990399h.

- 38. T. Meyer, Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen: Diversitätsorientierte Ein-Topf-Synthese und Optimierung der elektronischen Eigenschaften, Dissertation, *Heinrich-Heine-Universität*, Düsseldorf, **2014**.
- 39. A. Bernthsen, Zur Kenntniss des Methylenblau und verwandter Farbstoffe, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1883**, *16*, *2*, 2896-2904. DOI: 10.1002/cber.188301602249.
- 40. S. P. Massie, P. K. Kadaba, Ring Derivatives of Phenothiazine. The Synthesis of 1-Substituted Phenothiazines by Thionation, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 3, 347-348. DOI: 10.1021/jo01109a022.
- 41. R. L. Mital, S. K. Jain, Synthesis of some 5-substituted 2-aminobenzenethiols and their conversion into phenothiazines via Smiles rearrangement, *J. Chem. Soc. C: Org.* **1969**, 16, 2148-2150. DOI: 10.1039/J39690002148.
- 42. M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, Synthesis, Electronic, and Electro-Optical Properties of Emissive Solvatochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 36, 9984-9998. DOI: 10.1002/chem.201100592.
- 43. E. A. Onoabedje, S. A. Egu, M. A. Ezeokonkwo, U. C. Okoro, Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine & phenoxazine polycycles, *J. Mol. Struct.* 2019, *1175*, 956-962. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.08.064.
- 44. a) C. J. Grol, J. S. Faber, Dithieno-1,4-thiazines. Part I, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1970**, 89, 1, 68-73. DOI: 10.1002/recl.19700890110; b) C. J. Grol, Synthesis of dithieno[2,3-b:3',2'-e]-8H-thiopyran-8-thione and dithieno[2,3-b:3',2'-e]-8H-thiopyran-8-one, *Tetrahedron* **1974**, 30, 19, 3621-3625. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97045-0.
- 45. R. Dorel, C. P. Grugel, A. M. Haydl, The Buchwald–Hartwig Amination After 25 Years, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 48, 17276-17287. DOI: 10.1002/ange.201904795; The Buchwald–Hartwig Amination After 25 Years, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 48, 17118-17129. DOI: 10.1002/anie.201904795.
- 46. C. Dostert, D. Czajkowski, T. J. J. Müller, 2,6-Difunctionalization of N-Substituted Dithienothiazines via Dilithiation, *Synlett* **2014**, *25*, 03, 371-374. DOI: 10.1055/s-0033-1340307.
- 47. L. May, T. J. J. Müller, Widely Electronically Tunable 2,6-Disubstituted Dithieno[1,4]thiazines—Electron-Rich Fluorophores Up to Intense NIR Emission, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 57, 12978-12986. DOI: 10.1002/chem.202000859.
- 48. L. May, Dithienothiazin als starker Donor in funktionellen Chromophoren Diversitätsorientierte Synthese und physikalisch-organische Charakterisierung, Dissertation, *Heinrich-Heine-Universität*, Düsseldorf, **2020**.
- 49. a) S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, Thiophenes. Elsevier: Amsterdam, 2004. ISBN: 0080519229; b) L. May, S. Daniel, T. J. J. Müller, Diversity-oriented approach to functional thiophene dyes by Suzuki coupling-lithiation one-pot sequences, Org. Chem. Front. 2020, 7, 2, 329-339. DOI: 10.1039/C9Q001318K.

- 50. C. Schmuck, D. Rupprecht, The synthesis of highly functionalized pyrroles: a challenge in regioselectivity and chemical reactivity, *Synthesis* **2007**, *2007*, 20, 3095-3110. DOI: 10.1055/s-2007-990783.
- a) S. Förtsch, A. Vogt, P. Bäuerle, New methods for the synthesis of 4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole, *J. Phys. Org. Chem.* 2017, *30*, 9, e3743. DOI: 10.1002/poc.3743; b) G. Li, D. Li, R. Ma, T. Liu, Z. Luo, G. Cui, L. Tong, M. Zhang, Z. Wang, F. Liu, L. Xu, H. Yan, B. Tang, Efficient modulation of end groups for the asymmetric small molecule acceptors enabling organic solar cells with over 15% efficiency, *J. Mater. Chem. A* 2020, *8*, 12, 5927-5935. DOI: 10.1039/D0TA01032D.
- 52. J. I. G. Cadogan, M. J. Todd, On the mechanism of reductive cyclisation of nitrocompounds by tervalent organophosphorus compounds, *Chem. Commun.* **1967**, 4, 178-179. DOI: 10.1039/C19670000178.
- 53. Patentschrift: T. Kamada, C. Kuraray, K. Mitsudo, S. Suga, T. Sugioka, M. Tsuruta, Univ. Okayama Nat. Univ. Corp., J. Yoshimoto, Samsung Display Co. Ltd., Organic compound and organic light emitting diode device including the same. KR20150039459A, **2015**.
- C.-L. Chung, C.-H. Chen, C.-H. Tsai, K.-T. Wong, Novel organic dyes containing Nbridged oligothiophene coplanar cores for dye-sensitized solar cells, *Org. Electron.* 2015, 18, 8-16. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.01.005.
- 55. Z. Wang, M. Liang, Y. Tan, L. Ouyang, Z. Sun, S. Xue, Organic dyes containing dithieno[2,3-d:2',3'-d']thieno[3,2-b:3',2'-b']dipyrrole core for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9, 4865-4874. DOI: 10.1039/c4ta06705c.
- 56. E. Brier, C. Wetzel, M. Bauer, E. Mena-Osteritz, M. Wunderlin, P. Bäuerle, S,N-Heteroacenes Up to a Tridecamer, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 17, 7007-7023. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01652.
- 57. M. Schnürch, M. Spina, A. F. Khan, M. D. Mihovilovic, P. Stanetty, Halogen dance reactions A review, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 7, 1046-1057. DOI: 10.1039/B607701N.
- 58. Patentschrift: H. C. Ahn, Y. J. Cho, B. O. Kim, S. M. Kim, H. J. Kwon, Rohm and Haas Electronic Materials Korea Ltd., Novel organic electroluminescent compounds and organic electroluminescent device using the same. WO2011/132865A1, **2011**.
- 59. Patentschrift: L. Zhiyang, R. Xueyan, X. Qifeng, L. Beijing Dingcai Technology Co., An organic electroluminescence material and its application. CN110950887A, **2020**.
- 60. Patentschrift: S. Ding, B. Yang, Y. Wang, Z. Wang, Y. Luo, P. Cai, J. Chen, B. Yan, Y. Gao, Huayin Institute of Technology, A hole transport material based on CN111138454A, **2017**.
- Patentschrift: D. Chen, J. Chen, Z. Wang, Huayin Institute of Technology, An organic dye based on Tetrathienopyrrole and its Synthesis and Application. CN106433187A, 2017.

- 62. X. Chen, H. Liu, L. Xia, T. Hayat, A. Alsaedi, Z. Tan, A pentacyclic S,N-heteroacene based electron acceptor with strong near-infrared absorption for efficient organic solar cells, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 49, 7057-7060. DOI: 10.1039/c9cc03536b.
- 63. J. J. Li, Bouveault Aldehyde Synthesis. In: Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications Fifth Edition, 5 ed.; Springer International Publishing: Cham, **2014**, pp 72-73. ISBN: 978-3-319-03979-4.
- 64. R. M. W. Wolfe, E. W. Culver, S. C. Rasmussen, Synthesis and Characterization of Bis[1]benzothieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles: Quantitative Effects of Benzannulation on Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrroles, *Molecules* 2018, 23, 9. DOI: 10.3390/molecules23092279.
- a) Patentschrift: T. Mori, T. Oyama, K. Takeda, T. Yasuda, Kyocera Corp., Compound, composition, and organic semiconductor device. JP2017210449A, 2017; b) L. Alessandrini, D. Braga, A. Jaafari, L. Miozzo, S. Mora, L. Silvestri, S. Tavazzi, A. Yassar, Optical Properties of Dibenzo[d,d']thieno[3,2-b;4,5-b']dithiophene Monocrystals: The Effect of Intermolecular Interactions, *J. Phys. Chem. A* 2011, *15*, 225-231. DOI: 10.1021/jp1052826; c) Patentschrift: L.-H. Chen, M.-C. Chen, Y.-C. Liang, J.-Y. Yan, X. Zhang, Industrial Technology Research Institute, Organic semiconductor compounds. US2012/0012819A1, 2012.
- I. H. Jung, J.-H. Kim, S. Y. Nam, C. Lee, D.-H. Hwang, S. C. Yoon, Development of New Photovoltaic Conjugated Polymers Based on Di(1-benzothieno)[3,2-b:2',3'-d]pyrrole: Benzene Ring Extension Strategy for Improving Open-Circuit Voltage, *Macromolecules* 2015, 48, 15, 5213-5221. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01129.
- 67. H. Wu, Z. Huang, T. Hua, C. Liao, H. Meier, H. Tang, L. Wang, D. Cao, Metal-free organic dyes with di(1-benzothieno)[3,2-b:2',3'-d]pyrrole as a donor for efficient dye-sensitized solar cells: Effect of mono- and bi-anchors on photovoltaic performance, *Dyes Pigm.* 2019, 165, 103-111. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.02.003.
- 68. W. Mu, S. Sun, J. Zhang, M. Jiao, W. Wang, Y. Liu, X. Sun, L. Jiang, B. Chen, T. Qi, Advantage of arch-shaped structure on transistor performances over linear-shaped structure in dibenzothienopyrrole semiconductors, *Org. Electron.* **2018**, *61*, 78-86. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.06.044.
- 69. E. Knoevenagel, Über die Katalytischen Wirkungen des Jods, J. Prakt. Chem. 1914, 89, 1, 1-50. DOI: 10.1002/prac.19130890101.
- 70. Patentschrift: J. Lee, L. Samsung Display Co., Condensed cyclic compound and organic light-emitting device comprising the same. US2016/0308144A1, **2016**.
- 71. S.-M. T. Toguem, I. Malik, M. Hussain, J. Iqbal, A. Villinger, P. Langer, Synthesis of functionalized benzothiophenes and dibenzothiophenes by twofold Heck and subsequent 6π -electrocyclization reactions of 2,3-dibromothiophenes and 2,3-dibromobenzothiophenes, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1, 160-173. DOI: 10.1016/j.tet.2012.10.050.

- 72. M. Teunnissen, Synthese ausgewählter disubstituierter Bis[1]benzothieno[1,4]thiazine, *Heinrich-Heine-Universität*, Düsseldorf, **2019**.
- 73. M. Córdoba, R. R. Castillo, M. L. Izquierdo, J. Alvarez-Builla, Pd-catalyzed reactions on pyridinium N-heteroarylaminides. Step-by-step synthesis of 3,5-unsymmetrically disubstituted 2-aminopyridines, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 14, 2624-2632. DOI: 10.1016/j.tet.2010.02.036.
- 74. C. C. Price, The Alkylation of Aromatic Compounds by the Friedel-Crafts Method. In: Organic Reactions, pp 1-82. ISBN: 0471264180..
- 75. B. K. Saha, S. A. Rather, A. Saha, Interhalogen Interactions in the Light of Geometrical Correction, Cryst. Growth Des. 2016, 16, 6, 3059-3062. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00338.
- 76. Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion, *Chem. Rev.* 2005, *105*, 10, 3842-3888. DOI: 10.1021/cr030088+.
- A. Stanger, Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity, *J. Org. Chem.* 2006, 71, 3, 883-893. DOI: 10.1021/jo051746o.
- 78. G. Merino, T. Heine, G. Seifert, The Induced Magnetic Field in Cyclic Molecules, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 17, 4367-4371. DOI: 10.1002/chem.200400457.
- 79. J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, Aromaticity and Ring Currents, *Chem. Rev.* 2001, 101, 5, 1349-1384. DOI: 10.1021/cr990323h.
- 80. P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 26, 6317-6318. DOI: 10.1021/ja960582d.
- 81. A. Stanger, Can Substituted Cyclopentadiene Become Aromatic or Antiaromatic?, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 10, 2745-2751. DOI: 10.1002/chem.200501090.
- 82. H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best?, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5, 863-866. DOI: 10.1021/ol0529546.
- I. Noviandri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, L. Phillips, The decamethylferrocenium/decamethylferrocene redox couple: A superior redox standard to the ferrocenium/ferrocene redox couple for studying solvent effects on the thermodynamics of electron transfer, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 32, 6713-6722. DOI: 10.1021/jp991381+.
- 84. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 2, 165-195. DOI: 10.1021/cr00002a004.

- 85. A. M. Brouwer, Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 12, 2213-2228. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-31.
- 86. J. C. Koziar, D. O. Cowan, Photochemical heavy-atom effects, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 9, 334-341. DOI: 10.1021/ar50129a003.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01, Wallingford, CT 2009..
- a) A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 1988, *38*, *6*, 3098-3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 1988, *37*, *2*, 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 5, 2257-2261. DOI: 10.1063/1.1677527.
- 90. G. Scalmani, M. J. Frisch, Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 11, 114110. DOI: 10.1063/1.3359469.
- a) N. Miyaura, A. Suzuki, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.* 1995, 95, 7, 2457-2483. DOI: 10.1021/cr00039a007; b) A. Suzuki, Kreuzkupplungen von Organoboranen: ein einfacher Weg zum Aufbau von C-C-Bindungen (Nobel-Aufsatz), *Angew. Chem. 123*, 30, 6854-6869. DOI: 10.1002/ange.201101379; Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 30, 6722-6737. DOI: 10.1002/anie.201101379.
- 92. C. Cordovilla, C. Bartolomé, J. M. Martínez-Ilarduya, P. Espinet, The Stille Reaction, 38 Years Later, ACS Catalysis **2015**, *5*, 5, 3040-3053. DOI: 10.1021/acscatal.5b00448.
- 93. A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of

alkynylzinc reagents with alkenyl halides, *ChemCommun* **1977**, 19, 683-684. DOI: 10.1039/C39770000683.

- B. O. A. Tasch, L. Bensch, D. Antovic, T. J. J. Müller, Masuda borylation-Suzuki coupling (MBSC) sequence of vinylhalides and its application in a one-pot synthesis of 3,4-biarylpyrazoles, Org. Biomol. Chem. 2013, 11, 36, 6113-6118. DOI: 10.1039/C3OB41249K.
- 95. H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Capto-dative Substituenteneffekte bei der Synthese mit Radikalen und Radikophilen, *Angew. Chem.* 1979, *91*, 12, 982-997. DOI: 10.1002/ange.19790911206; Capto-dative Substituent Effects in Syntheses with Radicals and Radicophiles [New synthetic methods (32)], *Angew. Chem. Int. Ed.* 1979, *18*, 12, 917-932. DOI: 10.1002/anie.197909171.
- 96. P. Gund, Guanidine, trimethylenemethane, and "Y-delocalization." Can acyclic compounds have "aromatic" stability?, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 2, 100. DOI: 10.1021/ed049p100.
- 97. G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp-pumped dye lasers, *Opt. Commun.* **1975**, *13*, *3*, 222-225. DOI: 10.1016/0030-4018(75)90085-1.
- 98. Patentschrift: F. Zhiwei, H. Baoyuan, Y. Wenqing, L. Yongli, W. Qing, Triarylated amine compound with tetrahydroxy active sites and preparation method thereof CN108503553 (A), **2018**.
- 99. T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. Muller, Phenothiazinyl rhodanylidene merocyanines for dye-sensitized solar cells, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8, 3704-3715. DOI: 10.1021/jo202608w.
- C. Muschelknautz, M. Sailer, T. J. J. Müller, Sequential Electrophilic Trapping Reactions for the Desymmetrization of Dilithio(hetero)arenes, *Synlett* 2008, 2008, 06, 845-848. DOI: 10.1055/s-2008-1042911.
- 101. B. Zhao, G. Xie, H. Wang, C. Han, H. Xu, Simply Structured Near-Infrared Emitters with a Multicyano Linear Acceptor for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4, 1010-1017. DOI: 10.1002/chem.201805201.
- a) M. Sundermeier, A. Zapf, M. Beller, Ein praktikables Verfahren zur Palladiumkatalysierten Cyanierung von Arylhalogeniden, *Angew. Chem.* 2003, *115*, 14, 1700-1703. DOI: 10.1002/ange.200250778; b) T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, Potassium hexacyanoferrate(ii)—a new cyanating agent for the palladium-catalyzed cyanation of aryl halides, *Chem. Commun.* 2004, 12, 1388-1389. DOI: 10.1039/B400562G.
- 103. C. F. Koelsch, A. G. Whitney, The Rosenmund-von Braun Nitrile Synthesis, *J. Org. Chem.* **1941**, *06*, 6, 795-803. DOI: 10.1021/jo01206a002.
- N. Trinajstić, Z. Majerski, Notizen: Reactivity of Thiophthenes; A Theoretical Study, Z. Naturforsch. A 1967, 22, 1475-1476. DOI: zfn.mpdl.mpg.de/data/Reihe_A/22/ZNA-1967-22a-1475_n.pdf.

- 105. K. Velauthamurty, S. J. Higgins, R. M. G. Rajapakse, H. M. N. Bandara, M. Shimomura, Synthesis and characterization of monomeric and polymeric Cu(II) complexes of 3,4ethylenedioxythiophene-functionalized with cyclam ligand, *Electrochim. Acta* 2010, 56, 1, 326-332. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.075.
- 106. Y.-J. Xue, F.-Y. Cao, P.-K. Huang, Y.-C. Su, Y.-J. Cheng, Isomeric effect of fluorene-based fused-ring electron acceptors to achieve high-efficiency organic solar cells, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 10, 5315-5322. DOI: 10.1039/C9TA14040A.
- 107. J. T. Henssler, A. J. Matzger, Facile and Scalable Synthesis of the Fused-Ring Heterocycles Thieno[3,2-b]thiophene and Thieno[3,2-b]furan, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 14, 3144-3147. DOI: 10.1021/ol9010745.
- 108. K. Xiao, Y. Liu, T. Qi, W. Zhang, F. Wang, J. Gao, W. Qiu, Y. Ma, G. Cui, S. Chen, X. Zhan, G. Yu, J. Qin, W. Hu, D. Zhu, A Highly π-Stacked Organic Semiconductor for Field-Effect Transistors Based on Linearly Condensed Pentathienoacene, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 38, 13281-13286. DOI: 10.1021/ja052816b.
- 109. J. Nau, Synthese und elektronische Eigenschaften von Oligo- und Polydithienothiazinen, Dissertation, *Heinrich-Heine-Universität*, Düsseldorf, **2019**.
- G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, Organomet. 2010, 29, 9, 2176-2179. DOI: 10.1021/om100106e.
- A. Honciuc, R. M. Metzger, A. Gong, C. W. Spangler, Elastic and Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of a New Rectifying Monolayer, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 26, 8310-8319. DOI: 10.1021/ja068729g.
- 112. T. Q. Hung, S. Hancker, A. Villinger, S. Lochbrunner, T. T. Dang, A. Friedrich, W. Breitsprecher, P. Langer, Novel synthesis of 5-methyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indoles by Pd-catalyzed C–C and two-fold C–N coupling reactions, *Org. Biomol. Chem.* 2015, 13, 2, 583-591. DOI: 10.1039/C4OB01723D.
- 113. S. C. Conway, G. W. Gribble, Approaches to the Generation of 2,3-Indolyne, *Heterocycles* **1992**, *34*, 11, 2095-2108.
- 114. A. D. McLean, G. S. Chandler, Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations.
 I. Second row atoms, Z=11-18, J. Chem. Phys. 1980, 72, 10, 5639-5648. DOI: 10.1063/1.438980.
- 115. G. Sommer, Masuda-Borylierung-Suzuki-Kupplung als effizientes Werkzeug zum Aufbau von Wirk- und Effektstoffen, Dissertation, *Heinrich-Heine-Universität*, Düsseldorf, **2018**.
- H. B. Goodbrand, N.-X. Hu, Ligand-Accelerated Catalysis of the Ullmann Condensation: Application to Hole Conducting Triarylamines, J. Org. Chem. 1999, 64, 2, 670-674. DOI: 10.1021/jo981804o.