

***Heck-Reaktion* als Basis diversitätsorientierter  
Multikomponentensynthesen - Ein-Topf-  
Verfahren für Pyrazole und Merocyanine**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Vorgelegt von

**Marvin Stephan**

aus Düsseldorf

Düsseldorf, September 2021



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

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

Berichtersteller:

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

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2021

Ich versichere eidesstattlich, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Düsseldorf, den 07.09.2021

---

Marvin Stephan

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2016 bis September 2021 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. *T. J. J. Müller* angefertigt.



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

## Publikationen

- (1) M. Stephan, J. Panther, F. Wilbert, P. Ozog, T. J. J. Müller, *Heck Reactions of Acrolein or Enones and Aryl Bromides – Synthesis of 3-Aryl Propenals or Propenones and Consecutive Application in Multicomponent Pyrazole Syntheses*. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 14, 2086-2092, 10.1002/ejoc.202000066.
- (2) M. Stephan, B. Stute, E. von Lieres, Thomas J. J. Müller, „*Bayesian Optimization of a Heck-Knoevenagel Sequence for the Synthesis of DSSC active Phenothiazine-based Merocyanines*“ (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

## Posterpräsentationen auf Fachtagungen

- (1) *Synthesis and Functionalization of Nitrogen Heterocycles by Heck-based Multicomponent Sequence Reactions*, M. Stephan, F. Wilbert, J. Panther, T. J. J. Müller, *7th International Conference on Multicomponent Reactions and Related Chemistry*, **2018**, Düsseldorf, Deutschland.
- (2) *Heck-based Multicomponent Reactions for the Synthesis and Functionalization of Nitrogen Heterocycles*, M. Stephan, F. Wilbert, J. Panther, T. J. J. Müller, *26th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress*, **2017**, Regensburg, Deutschland.

## Betreute Bachelorarbeiten

Zwei Bachelorarbeiten wurden basierend auf den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Promotionsstudien von mir thematisch konzipiert und betreut. Die Betreuung belief sich jeweils auf die Anleitung zum praktischen Arbeiten und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse. Diese Ergebnisse wurden daher zum Teil in dieser Arbeit übernommen und sind untenstehend kenntlich gemacht.

- (1) F. Cerit, *Synthese neuartiger 7-donorsubstituierter 3-Bromphenothiazine*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2018**.
- (2) F. Wilbert, *Ein-Topf-Synthese von Diarylpyrazolen über  $\beta,\beta$ -diarylsubstituierte Enone*, Heinrich Heine, Universität, **2016**.

## Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.3 (Ein-Topf-Sequenz zu Synthese der Pyrazole) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (M. Stephan, J. Panther, F. Wilbert, P. Ozog, T. J. J. Müller, *Heck Reactions of Acrolein or Enones and Aryl Bromides – Synthesis of 3-Aryl Propenals or Propenones and Consecutive Application in Multicomponent Pyrazole Syntheses*. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 14, 2086-2092, 10.1002/ejoc.202000066). Prof. Dr. Thomas J. J. Müller hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische Ausarbeitung der Optimierung der Heck-Kupplung, so wie die Beispiele der Zimtaldehyd-Derivate wurden von Dr. Jesco Panther durchgeführt. Die synthetische Ausarbeitung der 3(,5)-Pyrazole sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die synthetischen Arbeiten wurden von Fabio Wilbert unter meiner Anleitung im Rahmen einer Bachelorarbeit unterstützt (Synthese der Verbindung **5**). Die folgenden Schemata, Tabellen und Abbildungen sind inhaltlich bereits in englischer Sprache veröffentlicht und wurden für die Verwendung in dieser Arbeit teilweise erheblich verändert und in die deutsche Sprache übersetzt:

Schemata 1, 2, 25, 26, 27

Tabellen 1, 2, 3, 4, 6

Die statistische Auswertung der Optimierungsstudien (Kapitel 3.4.1.1, 3.4.2.1.1; Abbildung) wurden von Dr. Lars Freier und Birgit Stute aus der Arbeitsgruppe IBG-1: Biotechnologie in Jülich durchgeführt:

Abbildungen 1, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33

## Danksagung

Der größte Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. *Thomas J. J. Müller* für die Möglichkeit, den Traum einer Promotion verwirklichen zu können. Der wissenschaftliche Diskurs mit ihm war stets hilfreich und führte mit dem kreativen Freiraum, den er mir einräumte, zur Entwicklung eines Doktor-würdigen Wissenschaftlers.

PD Dr. *Klaus Schaper* gebührt der Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens. Darüber hinaus war seine Hilfsbereitschaft in allen Bereichen über alle Maße groß, dass man von mehr als einem offenen Ohr sprechen könnte.

Die Maschinerie einer akademischen Arbeitsgruppe benötigt für den reibungslosen Ablauf seine Zahnräder, so wäre auch der Laboralltag ohne das Wirken von Dr. *Bernhard Mayer*, Dr. *Stefan Beutner*, *Heidi Webers*, *Anja Beineke*, *Dagmar Riedel*, *Dagmar Koschel* und *Eric Schönstein* langsam zum Stocken oder Erliegen gekommen.

Als eine gerne genutzte Analytik gilt ein großer Dank *Maria Beuer* und *Mohanad Aian* für das Vermessen meiner 2345 NMR-Spektren. Auch bei außergewöhnlichen Problemen und Wünschen konnte mir stets geholfen werden. *Gaby Zerta* danke ich für das Vermessen der Elementaranalysen. Für das Vermessen der Massenspektrometrie bedanke ich mich bei Dr. *Peter Tommes* und *Ralf Bürgel*.

Bei meinen Bachelorstudenten *Fabio Wilbert* und *Fatih Cerit* bedanke ich mich für ihr Engagement. Ich hoffe, dass sie genau so viel von mir gelernt haben, wie ich von ihnen.

Bei allen ehemaligen und aktuellen Doktoranden, Master- und Bachelorstudenten aus der Arbeitsgruppe *Müller* bedanke ich mich für die angenehme und kollegiale Atmosphäre während meiner Zeit. Insbesondere *Kai U. Ries*, *Laura Mayer*, *Lukas Biesen*, *Marco Kruppa*, *Laura N. Kloeters*, *Simone T. Hauer*, Dr. *Jonas S. Niedballa* und Dr. *Patrik J. Niesobski* danke ich für die Gesellschaft außerhalb der Arbeitszeit und den vielen amüsanten Stunden. Unter den Ehemaligen sticht Dr. *Jesco B. R. Panther* als Grundsteinbereiter dieser Arbeit hervor. Ich bin froh, dass wir immer noch fachlichen und privaten Austausch pflegen. Die Hilfsbereitschaft war immer sehr hoch, so dass man jeden um Hilfe bitten konnte und für einen 5 Minuten oder auch mal ein ganzer Tag geopfert wurde.

Bei meinen Labor- und Leidenspartnern Dr. *Lisa Glißmann*, *Philippe M. B. Mayer*, *Tobias Wilcke*, *Fabio Wilbert* und *Sven Daniel* bedanke mich für die schöne Laboratmosphäre und das geteilte Interesse an neuer Musik für das Labor.

Ich danke Dr. *Bernhard Mayer*, *Laura Mayer* und Dr. *Henning Berens* für die produktiven Diskurse und Anteilnahme bei Problemen mit den DFT-Rechnungen.

Auch wenn einige Namen doppelt fallen, möchte ich mich bei *Lukas Biesen*, *Marco Kruppa*, *Larissa K. E. Hinz*, *Miriam F. C. Hinz*, *Rita Hinz* und Dr. *Jesco B. R. Panther* für die Korrekturen meiner Skripte und dieser Arbeit bedanken.

Natürlich möchte ich mich auch bei meiner Freundin *Larissa K. E. Hinz*, meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mir abseits der akademischen Karriere Unterstützung und Rückhalt geboten haben.

# Inhaltsverzeichnis

1.. Zusammenfassung .....	1
2.. Einleitung und Aufgabenstellung .....	5
3.. Allgemeiner Teil .....	10
3.1. Literaturübersicht .....	10
3.1.1. Übergangsmetallkatalyse .....	10
3.1.1.1 <i>Negishi</i> -Kupplung .....	10
3.1.1.2 <i>Suzuki</i> -Kupplung .....	11
3.1.1.3 <i>Heck</i> -Kupplung .....	12
3.1.2. Knoevenagel-Kondensation .....	15
3.1.3. Pyrazole .....	16
3.1.4. Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC) .....	18
3.1.5. Phenothiazine .....	25
3.1.6. Merocyanine .....	30
3.2. Methoden .....	35
3.2.1. Statistische Versuchsplanung (DoE) .....	35
3.2.2. Cyclovoltammetrie <sup>[116]</sup> .....	39
3.2.3. Absorptionsspektroskopie <sup>[118]</sup> .....	41
3.2.4. Fluoreszenzspektroskopie <sup>[119]</sup> .....	42
3.3. Ein-Topf-Sequenz zu Synthese der Pyrazole <b>3</b> und <b>5</b> .....	44
3.3.1. 3,5-substituierte 1 <i>H</i> -Pyrazole <b>3</b> .....	44
3.3.2. 3,4-Aryl-substituierte 1 <i>H</i> -Pyrazole <b>5</b> .....	51
3.4. Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von Merocyaninen <b>9</b> .....	55
3.4.1. Phenothiazin-Zimtaldehyde <b>7</b> .....	55
3.4.1.1 Optimierung der <i>Heck</i> -Kupplung zur Synthese von Phenothiazin-basierten Zimtaldehyden <b>7</b> .....	55
3.4.1.2 Strukturaufklärung des Zimtaldehyds <b>7c</b> .....	60
3.4.2. Synthese von Merocyaninen <b>9</b> .....	63
3.4.2.1 Phenothiazin-basierte Merocyanine <b>9</b> dargestellt aus 3-Bromphenothiazinen <b>6</b> .....	63
3.4.2.1.1 Optimierung der <i>Knoevenagel</i> -Kondensation an Phenothiazinaldehyd <b>9a</b> .....	63
3.4.2.1.2 Synthese der Donor-Präkusoren .....	73
3.4.2.1.3 Synthese Donor-substituierter 3-Bromphenothiazine <b>6</b> .....	78

3.4.2.2 Phenothiazin-basierte Merocyanine <b>9</b> dargestellt aus Phenothiazinbromiden <b>6</b> .....	86
3.4.2.3 Phenothiazin-basierte Merocyanine <b>9</b> dargestellt aus 3-Iodphenothiazinen <b>12</b> .....	88
3.4.2.3.1 Optimierung der <i>Heck</i> -Kupplung ausgehend von 3-Iodphenothiazin <b>12a</b> .....	88
3.4.2.3.2 Synthese von 3-Iodphenothiazinen <b>12</b> .....	90
3.4.2.3.3 Phenothiazin-basierte Merocyanine <b>9</b> dargestellt aus den Phenothiaziniodiden <b>12</b> .....	91
3.4.2.4 Strukturaufklärung der Merocyaninester <b>9</b> .....	93
3.4.2.5 Zusammenfassung der Synthesen von Merocyaninestern <b>9</b> .....	97
3.4.2.6 Synthese Julolidin-basierter Farbstoffe <b>7d</b> und <b>9j</b> .....	99
3.4.3. Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften.....	100
3.4.3.1 Cyclovoltammetrie.....	100
3.4.3.2 Absorptions- und Emissionseigenschaften.....	105
3.4.4. Phenothiazin-Merocyaninsäure <b>13</b> basierte Solarzellen.....	113
4.. Zusammenfassung und Ausblick.....	119
5.. Experimenteller Teil.....	122
5.1. Angaben zur Analytik.....	122
5.2. Eduktsynthesen.....	125
5.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 1-Arylenonen <b>2c-f</b> <sup>[124]</sup> .....	125
5.2.2. Synthese von Oct-1-en-3-on ( <b>2h</b> ) <sup>[185]</sup> .....	129
5.2.3. Synthese von 4-Iod- <i>N,N</i> -dimethylanilin ( <b>10b</b> ) <sup>[151]</sup> .....	130
5.2.4. Optimierung und Analytik der <i>Buchwald-Hartwig</i> -Kupplung zur Synthese von Donor <b>1k</b> .....	130
5.2.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift und Analytik der <i>Buchwald-Hartwig</i> -Kupplung zur Synthese von Donor <b>1k</b> .....	132
5.2.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 4-Bromjulolidin ( <b>1l</b> und <b>1l-HCl</b> ) <sup>[186]</sup> .....	133
5.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 9-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-julolidin ( <b>11f</b> ).....	134
5.4. Pyrazolsynthesen.....	136
5.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 3-Aryl-1 <i>H</i> -Pyrazole ( <b>3</b> ).....	136
5.4.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 3,4-Diaryl-1 <i>H</i> -Pyrazole ( <b>5</b> ) <sup>[129]</sup> .....	150

5.5. Phenothiazinsynthesen .....	156
5.5.1. Merocyanin-Präkusoren .....	156
5.5.1.1 N-Alkylierung von Phenothiazin <b>6a</b> und <b>6c</b> <sup>[176]</sup> .....	156
5.5.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 3-Brom-7-iod-10 <i>H</i> -phenothiazin <b>6f</b> .....	158
5.5.2. Donor-substituierte Präkusoren .....	159
5.5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 7-Donor-3-Bromphenothiazine <b>6</b> mittels <i>Negishi</i> - Kupplung ausgehend von 3,7-Dibromphenothiazin <b>6e</b> .....	159
5.5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 7-Donor-3-Bromphenothiazine <b>6</b> mittels <i>Negishi</i> - Kupplung ausgehend von 3-Iodphenothiazin <b>6f</b> .....	160
5.5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 7-Donor-3-Bromphenothiazine <b>6</b> mittels <i>Suzuki</i> - Kupplung .....	162
5.5.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des 7-Donor-3-Bromphenothiazines <b>6i</b> mittels Brom- Lithium-Austausch-Borylierung- <i>Suzuki</i> Sequenz (BLEBS) .....	164
5.6.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen <b>12</b> .....	172
5.7. Merocyaninsynthesen .....	179
5.7.1. Zimtaldehyde .....	179
5.7.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Zimtaldehyden <b>7</b> .....	179
5.7.1.2 Sensitivitätsanalyse der <i>Heck</i> -Kupplung von 3- Bromphenothiazin <b>6d</b> mit Acrolein ( <b>2a</b> ) .....	180
5.7.1.3 Konventionelle Optimierung der <i>Heck</i> -Kupplung von 3- Bromphenothiazin <b>6d</b> mit Acrolein ( <b>2a</b> ) .....	181
5.7.1.4 Optimierung der <i>Heck</i> -Kupplung von 3-Iodphenothiazin <b>12a</b> mit Acrolein ( <b>2a</b> ) .....	182
5.7.1.5 Synthese und Analytik von ( <i>E</i> )-3-(2,3,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> - pyrido[3,2,1- <i>ij</i> ]chinolin-9-yl)acrylaldehyd ( <b>7d</b> ) .....	184
5.7.2. Ethylcyanoacetat-basierte Merocyanine <b>9</b> .....	186
5.7.2.1 Reaktionsbedingungen zur DoE-gestützten Optimierung der Synthese des Merocyanins <b>9a</b> .....	186
5.7.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der Merocyanine <b>9</b> ausgehend von Bromiden <b>6</b> .....	189

5.7.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der Merocyanine <b>9</b> ausgehend von Iodiden <b>12</b> .....	192
5.7.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Merocyanin <b>9i</b> .....	204
5.7.2.5 Synthese und Analytik von Ethyl(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i> )-2-cyano-5-(2,3,6,7- tetrahydro-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrido[3,2,1- <i>ij</i> ]chinolin-9-yl)penta-2,4- dienoat ( <b>9j</b> ) .....	206
5.7.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Verseifung der Merocyanine <b>13</b> .....	207
5.8. Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC) <sup>[16, 75, 91, 193]</sup> .....	210
6.. Anhang .....	213
6.1. NMR-Spektren .....	213
6.1.1. Arylbromide <b>1</b> .....	213
6.1.2. Phenothiazinbromide <b>6</b> .....	217
6.1.3. Zimtaldehyde <b>7</b> .....	234
6.1.4. Merocyaninester <b>9</b> .....	239
6.1.5. Ethyl( <i>E</i> )-2-cyano-5,5-bis(10-(2-decyltetradecyl)-10 <i>H</i> - phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat ( <b>9j</b> ) .....	257
6.1.6. Bororganyle <b>11</b> .....	259
6.1.7. Phenothiaziniodide <b>12</b> .....	261
6.2. Kristallographischen Daten .....	273
6.3. <i>Hammett</i> -Korrelation .....	274
6.4. Quantenchemische Rechnungen .....	278
6.4.1. Zimtaldehyde <b>7</b> .....	278
6.4.2. Merocyaninester <b>9</b> .....	279
6.4.3. Bororganyle <b>11</b> .....	291
6.4.4. Fluorene (Ausblick) .....	292
6.5. Technische Zeichnungen .....	298
6.5.1. Abstandsrampe für die DSSCs .....	298
6.5.2. Klammern für die DSSCs mit Blende .....	298
7.. Molekülverzeichnis .....	299
8.. Literaturverzeichnis .....	314

## Abkürzungsverzeichnis

Acc	Acceptor-Substituent
ugs	umgangssprachlich
Alk	Alkyl (Substituent)
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl (Substituent)
B3LYP	Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee, Yang</i> und <i>Parr</i>
BLEBS	Brom-Lithium-Austausch-Suzuki Ein-Topfreaktion (engl. <u>B</u> romine- <u>L</u> ithium- <u>E</u> xchange- <u>B</u> orylation- <u>S</u> uzuki)
C <sub>14,10</sub>	2-Decyltetradecanyl <i>aka</i> Schwalbenschwanz
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	verzerrungsfreie Verstärkung durch Polarisationstransfer (engl. <i>distortionless enhancement by polarization transfer</i> )
Do	Donor-Substituent
DoE	Statistische Versuchsplanung (engl. <i>design of experiments</i> )
DSSC	Farbstoffsolarzelle (engl. <i>dye sensitized solar cell</i> )
EDG	elektronenschiebende Gruppe (engl. <i>electron donating group</i> )
ESI	Elektronensprayionisation
EWG	elektronenziehende Gruppe (engl. <i>electron withdrawing group</i> )
GPR	Gaussian Process Regression
Hex	Hexyl (Substituent)
HR	hochaufgelöst (engl. <i>high resolution</i> )
IPCE	wellenlängenabhängige Photon zu Elektron Umwandlungseffizienz (engl. Incident Photon-to-Current Efficiency)
MALDI	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung (engl. <i>matrix-assisted laser desorption/ionisation</i> )
MCR	Multikomponentenreaktion (engl. multicomponent reaction)
MPP	<i>Maximal Power Point</i>
OVAT	Eine Variable auf einmal (Engl. <i>one variable at a time</i> ), Methode zur Optimierung
PBE0	Hybridfunktional nach <i>Perdew, Burke</i> und <i>Ernzerhof</i> (als PBE1PBE in Gaussian09 implementiert)
PLA	Polymilchsäure (engl. Polylactide)
RSM	Reaktionsoberflächenmethode (engl. <i>Response Surface Methodology</i> )
Smp.	Schmelzpunkt(-Bereich)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
Ts	Tosyl (Substituent)
UV	ultraviolettes Licht (190 - 380 nm)
vis	sichtbares Licht (380 - 800 nm, engl. visible)
NHE	Wasserstoffelektrode

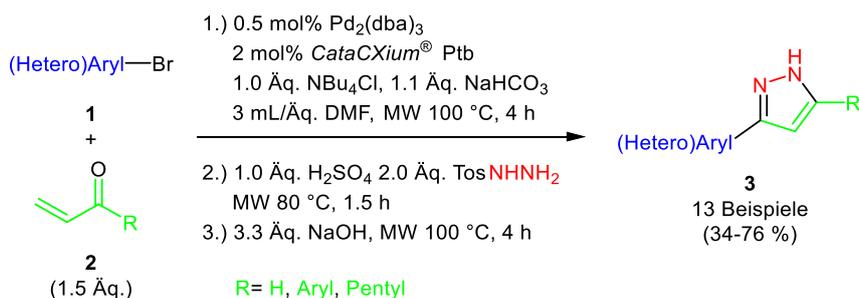
## Abkürzungsverzeichnis

# 1. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der *Heck*-Kupplung in Ein-Topf-Sequenzen zur Synthese von Pyrazolen **3** und **5**, sowie Merocyaninen **9**, wobei die Merocyanin-Farbstoffe hinsichtlich ihrer elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht und ihre Anwendbarkeit in DSSC-Devices geprüft wurde. Hieraus ergibt sich folgende Gliederung der Themenbereiche:

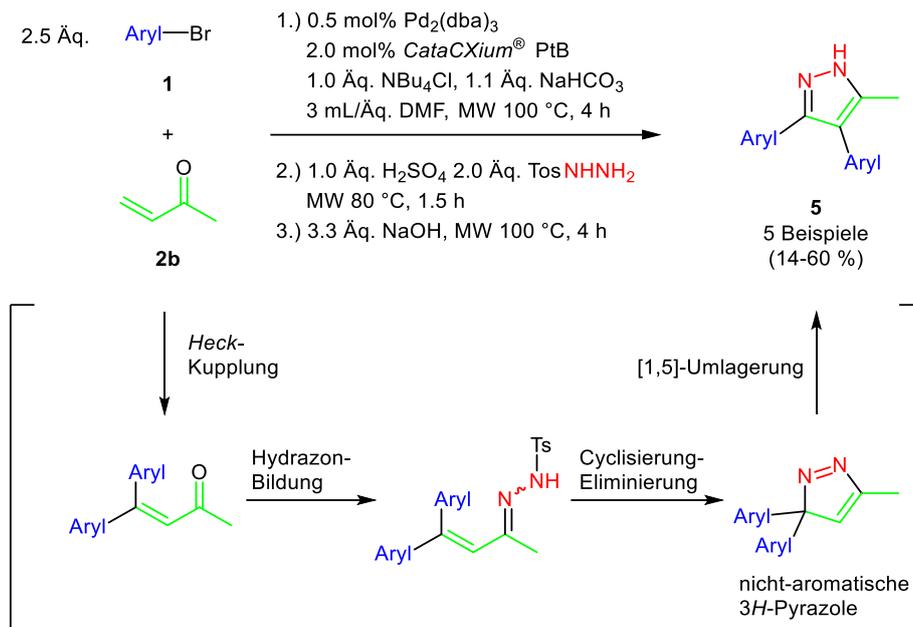
- Anwendung der *Heck*-Cyclokondensations-Sequenz unter Verwendung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen **2** zur Synthese von 3(,5)-substituierten Pyrazolen **3**.
- Modifizierung der *Heck*-Cyclokondensations-Sequenz zur effizienten Synthese von 3,4-Diarylpyrazolen **5**.
- Etablierung einer diversitätsorientierten und effizienten Methode zur Synthese von Merocyaninen **9** mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung (DoE).
- Anwendung dieser Methoden zur Synthese der Chromophore **9** und Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften.

Zunächst wurden die substituierten Carbonylverbindungen **2** durch  $\alpha$ -Methylierung von Aceto-Verbindungen **4** oder Oxidation von Octen-3-ol synthetisiert. Diese Carbonylverbindungen **2** ermöglichten es die Diversität der *Heck*-Cyclokondensations-Sequenz anhand von 13 Beispielen zu zeigen (Schema 1).



Schema 1: Palladium-katalysierte *Heck*-Kupplung zur Bildung von 3(,5)-substituierten Pyrazolen **3**.

Durch die Änderung des Arylbromids-zu-Carbonyl-Verhältnisses von 1:1.5 auf 2.5:1 konnte die initiale Reaktion der Pyrazol-Ein-Topf-Synthese um eine *pseudo*-Dreikomponenten-*Heck*-Reaktion erweitert werden. Die hierdurch biarylierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung durchläuft während der Cyclokondensation eine [1,2]-Umlagerung eines aromatischen Restes, wodurch Aromatizität gewonnen und das 3,4-substituierte 1*H*-Pyrazol **5** erhalten wird. Nach einer Optimierung der Cyclokondensationsbedingungen konnten fünf Beispiele dargestellt werden (Schema 2).



Schema 2: Reaktionsbedingungen für die Ein-Topf-Synthese von 3,4-Biarylpyrazolen **5**.

Die Heck-Kupplung ermöglicht die Synthese von Zimtaldehyd-Derivaten, welche aufgrund ihrer reaktiven Aldehydfunktion ein gutes Intermediat zur Synthese von Merocyaninen bilden. Mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung auf Basis eines Gaussian-Process-Regression-Modells (GPR) und Expected Improvements wurden die Reaktionsbedingungen für eine Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz am Beispiel von alkyliertem 3-Bromphenothiazin **6d** und Acrolein (**2a**) optimiert (Abb. 1).

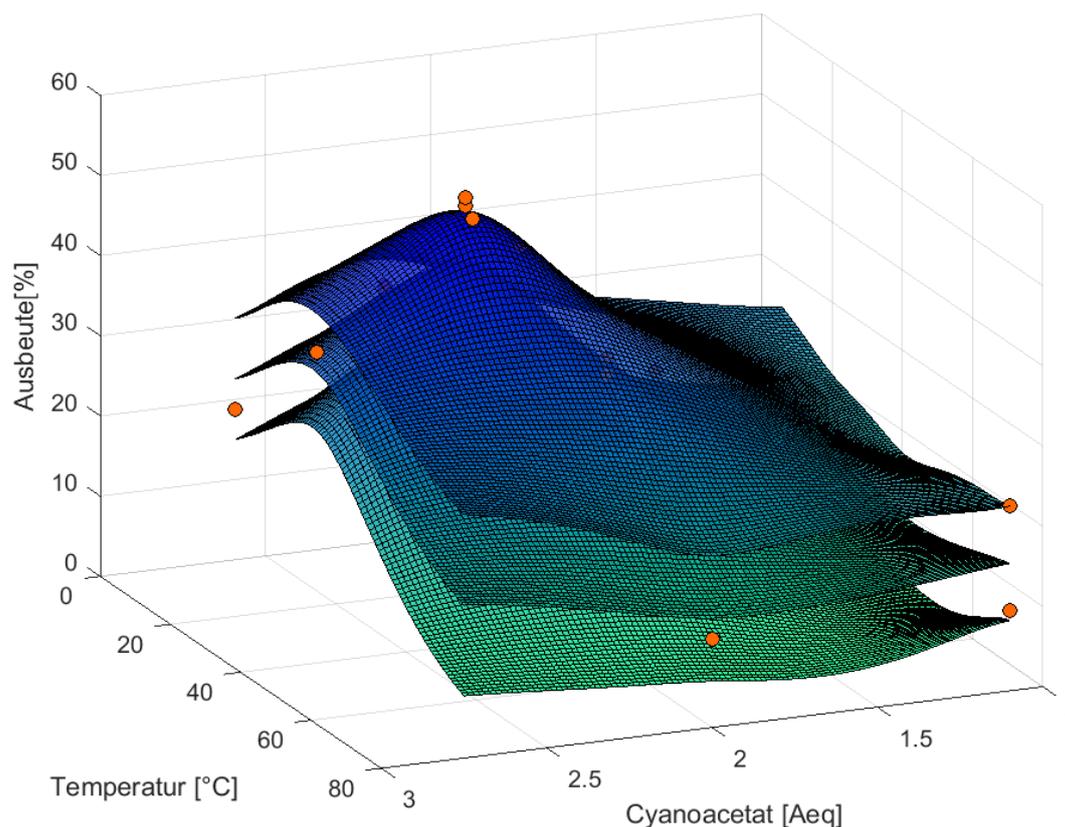
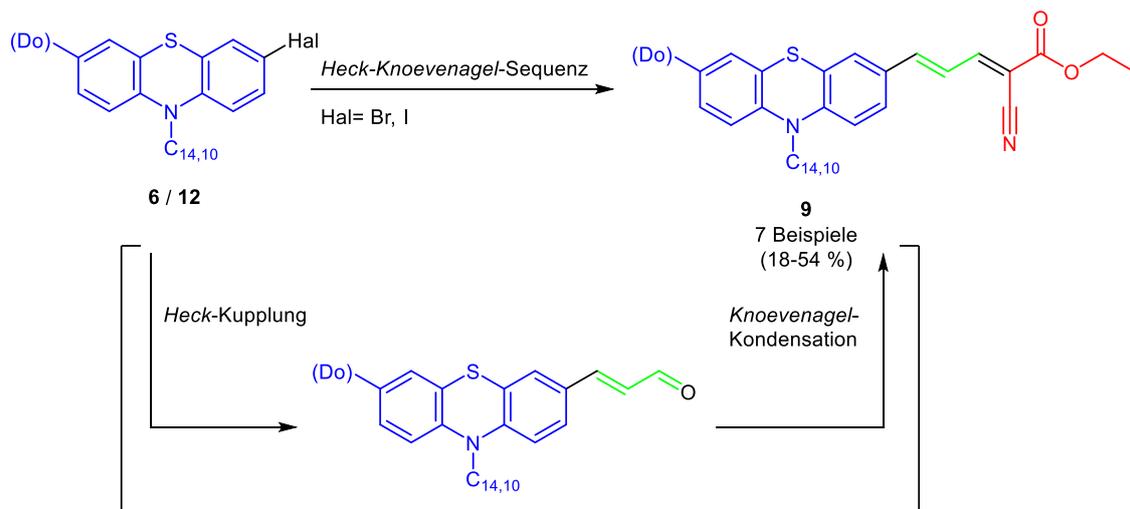


Abb. 1: GPR-Modell der Ausbeute abhängig von Menge des Nucleophils **8** und der Reaktionstemperatur ( $t = 28$  Minuten) inklusive der Messpunkte (orangene Punkte). Die mittlere Ebene zeigt die Modellvorhersage. Die obere und untere Ebene zeigt das Konfidenzintervall (67 %).

Mittels *Negishi*-, *Suzuki*- und BLEBS-Reaktionen konnten unterschiedlichste Donor-substituierte Phenothiazinbromide **6** erhalten werden. Durch eine Brom-Lithium-Austausch-Reaktion an **6** mit Iod als Elektrophil zum Abfangen des Lithiumorganyls konnten die Phenothiaziniodide **12** hergestellt werden. Diese Donor-substituierten Phenothiazinhalogenide ergaben über eine Zimtaldehyd-Zwischenstufe nach der *Heck-Knoevenagel*-Ein-Topf-Sequenz (Schema 4) zehn neuartige tief bathochrom verschobene Cyanessigsäureester-basierte Merocyanin-Derivate (bis zu  $\lambda_{\max} = 511$  nm).



Schema 3: Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz ausgehend von 3-Bromphenothiazin **6** oder 3-Iodphenothiazin **12** zur Synthese von Phenothiazin-basierten Merocyaninen **9**.

Diese funktionellen (Phenothiazin-basierten) Merocyanine **9** fanden Einsatz in organischen metallfreien farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) und zeigten vielversprechende Gesamteffizienzen ( $\eta = 0.04\text{-}4.39$ ). Der beste Chromophor erreichte 93 % der Performance klassischer *Grätzel*-Zellfarbstoffe auf Basis von Ruthenium-Tripyridyl-Komplexen. Diese Resultate wurden mittels photophysikalischer und elektrochemischer Charakterisierungen und DFT Rechnungen begründet.

## 2. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Chemieindustrie entsprang dem Begehren des Handwerks nach Bleichmitteln in großen Mengen zum Entfärben von Kleidung. Im 18. Jahrhundert öffneten die ersten Manufakturen zur Synthese von Schwefelsäure und chlorhaltiger Bleichmittel und ließen somit den Wirtschaftszweig der Chemie sprießen.<sup>[1]</sup> Seitdem sind chemische Produkte nicht mehr aus dem Alltag weg zu denken. Das stetige Verlangen nach chemischen Waren zeigt sich im ständig steigenden Jahresumsatz der Chemieunternehmen (Abb. 2). In den vergangenen Jahren, 1994 bis 2019, ist die chemische Industrie mit einem durchschnittlichen jährlichen Wachstum von 5.5 % um 2 % stärker gewachsen als das weltweite Bruttoinlandsprodukt.<sup>[2]</sup>

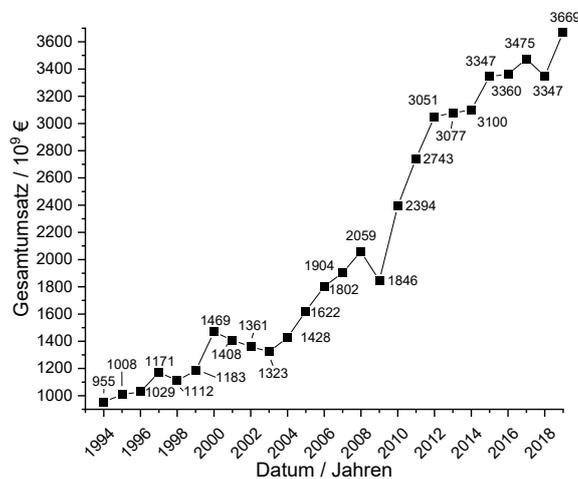


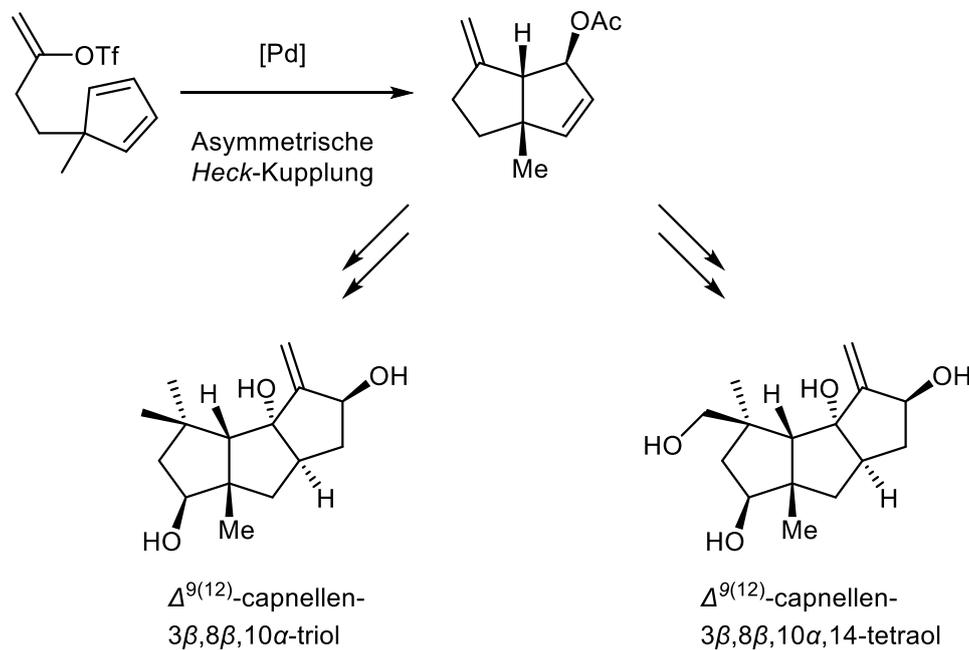
Abb. 2: Gesamtumsatz der Chemieindustrie weltweit in den Jahren 1994-2019.<sup>[2b]</sup>

In den letzten 200 Jahren seit Beginn der „chemischen Industrialisierung“ haben Produkte der chemischen Gewerbe Einzug in jeden Bereich des Lebens gefunden, sei es Ernährung,<sup>[3]</sup> Energieversorgung,<sup>[4]</sup> Mobilität<sup>[5]</sup> oder Sport.<sup>[6]</sup> Sowohl Unternehmen als auch Forschungsgruppen suchen täglich nach neuen, komplexeren chemischen Verbindungen, wodurch der Anspruch sowohl an die Synthesewege als auch an die Startmaterialien beständig steigt. Die Aspekte der Effizienz, des Zeitaufwands und der Profitabilität standen schon lange im Fokus der Syntheseplanenden, doch wurden über die letzten Jahrzehnte mit steigendem wissenschaftsethischem Bewusstsein weitere Gesichtspunkte hinzugefügt. Die moderne Synthese muss den Forderungen der Nachhaltigkeit, des Arbeits-, Klima- und Umweltschutzes gerecht werden.<sup>[7]</sup>

Der Wissenschaftler steht nun vor der Herausforderung, die Forschung voranzutreiben und stetig neue Verbindungen zur Bekämpfung von Schädlingen, Krankheiten oder dem

andauernden technischen Wettrüsten zu finden. Auf dem Weg zu diesen Zielen müssen die negativen Folgen für die Umwelt und Menschheit minimiert werden.

Katalyse ist eins der großen Stichwörter zur Bewältigung dieser vielen Bürden. Sie führt zur Senkung der Aktivierungsenergie und beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch mildere Bedingungen benötigt werden und die Reaktanden effizienter umgewandelt werden. Durch geeignete Katalysatorsysteme ist es möglich, selektiv unterschiedliche Funktionalitäten entsprechend ihren Reaktivitäten zu adressieren. Über geschickt gewählte aufbauende Reaktionen kann die Komplexität von anfänglich simplen Molekülen stetig erhöht werden, um so Zielmoleküle nach Wunsch maßzuschneidern (Schema 4).<sup>[8]</sup>



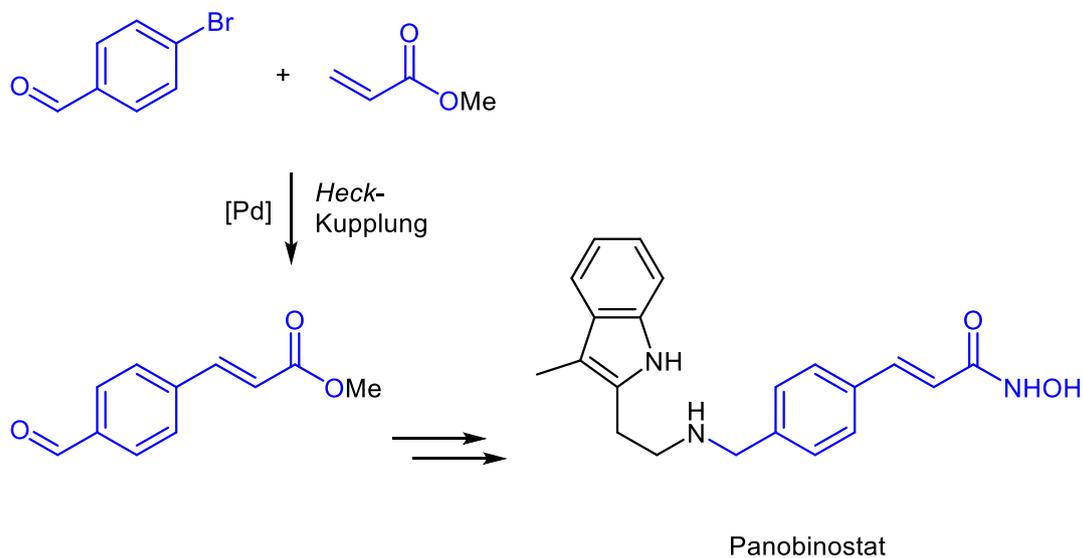
Schema 4: Palladium-katalysierte Heck-Kupplung zur Bildung des Grundgerüsts in der Totalsynthese von Capnellen-Derivaten nach Shibasaki.<sup>[9]</sup>

Das Feld der homogenen Katalyse in der Organischen Chemie ist groß, doch sticht die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung besonders heraus. Der große Durchbruch für C-C-Knüpfungsreaktionen kam durch die Entdeckung der Übergangsmetallkatalyse. Mit ihr taten sich neue Reaktionspfade auf, die bisher nicht möglich waren und das bei wenig entstehendem Abfall und deutlich milderen Reaktionsbedingungen. Ihre Relevanz für die Menschheit wurde 2010 verdeutlicht, als der Nobelpreis für Chemie für die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung an *Richard F. Heck*, *Ei-ichi Negishi* und *Akira Suzuki* für ihre Forschung überreicht wurde.<sup>[10]</sup> Diese Synthesen wurden als besonders qualifiziert erachtet, das steigende Bedürfnis nach neuen, immer komplexeren Verbindungen zu befriedigen. Bereits vorherige Nobelpreise wurden aus ähnlichen Gründen für Reaktionen zum Aufbau von Kohlenstoffgerüsten verliehen: Die *Grignard*-Reaktion (Chemie-Nobelpreis 1912), die *Diels-*

*Alder*-Reaktion (Chemie-Nobelpreis 1950), die *Wittig*-Reaktion (Chemie-Nobelpreis 1979) und die Olefinmetathese (Chemie-Nobelpreis 2005).

Alle drei 2010 ausgezeichneten Reaktionen ermöglichen die C-C-Bindungsknüpfung ausgehend von teils unterschiedlichen Substraten und ergeben charakteristische Substitutionsmuster. Besonders sticht die *Heck*-Kupplung heraus. Sie ermöglicht die Bildung einer neuen Bindung zwischen einem Abgangsgruppen-substituierten Aromaten und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, meist Vinylverbindungen.

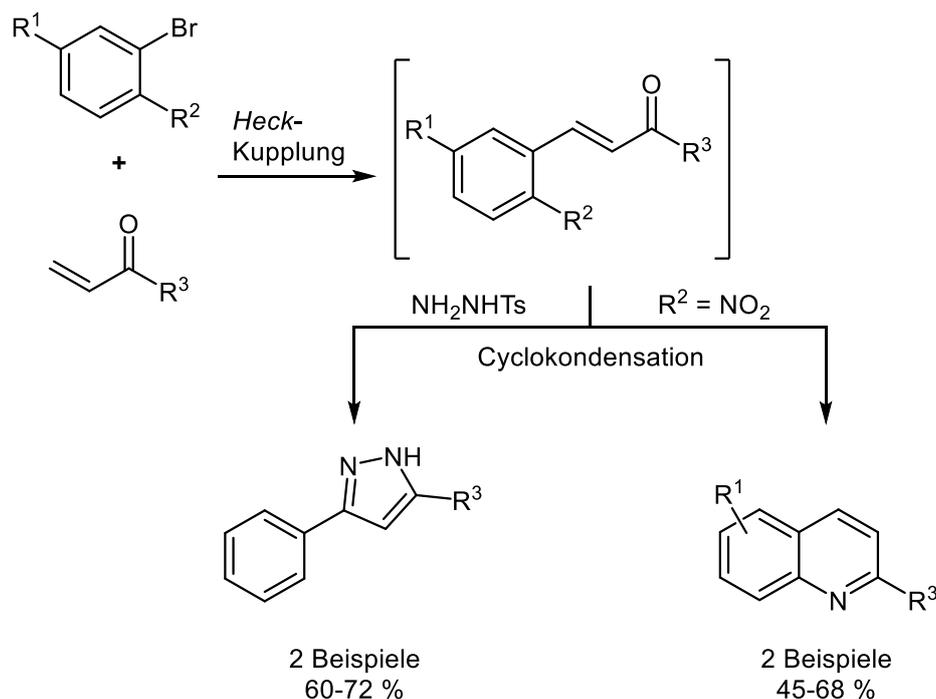
Mit Hilfe der Palladium-katalysierten *Heck*-Kupplung ist es möglich, Grundgerüste für Wirkstoffe gegen viele Volkskrankheiten, wie z.B. Plasmazellmyelom (ugs.: Knochenmarkkrebs), zu bilden (*Schema 5*).<sup>[11]</sup>



*Schema 5: Heck-Kupplung als Grundstein zur Synthese des pan-HDAC Inhibitors Panobinostat.*<sup>[12]</sup>

Neben der Katalyse ist die Multikomponentenreaktion (MCR) ein weiteres Werkzeug des modernen Chemikers um der wachsenden Forderungen an die Syntheseführung Herr zu werden.<sup>[13]</sup> Bei diesem Konzept werden drei oder mehr Reaktionskomponenten in einem Reaktionsgefäß zur Reaktion gebracht, wobei nur das Endprodukt isoliert wird. Die Zwischenprodukte werden nicht isoliert. Bei Betrachtung des Arbeits- und Zeitaufwandes einer mehrstufigen Reaktion fällt auf, dass je nach Rüstzeit der Reaktion die Ausführungszeit der Isolierung von Verbindungen einen Löwenanteil der Arbeitskraft, Zeit und Ressourcen kostet, sowie die Hauptquelle für Abfälle ist. Die Reduzierung der präparativen Schritte auf die Isolierung des Endprodukts hat ebenfalls einen positiven Effekt auf die Effizienz der Synthese. Bei jedem Aufarbeitungsschritt kommt es zu Ausbeuteverlusten. Fallen diese Schritte weg, kann der nachfolgende Reaktionsschritt mit mehr Substanz erfolgen, wodurch am Ende der Multikomponentenreaktion größere Produktmengen erhalten werden können als bei einer klassischen stufenweisen Reaktionsführung.

In seiner Arbeit optimierte *Panther* die *Heck*-Kupplung durch geschickte Wahl eines untypischen, aber simplen, Ligandensystems (CataCXium® PtB) und durch Verwendung von Mikrowellen-gestützter Reaktionsführung, wodurch er Arylbromide **1** für die direkte Kupplung mit dem sehr reaktiven ungeschützten C3-Baustein Acrolein (**2a**) zugänglich machte. Durch Variation der Bromid- und Carbonyl-Komponenten erzielte *Panther* eine hohe Diversität an Zimtaldehyden. Diese Reaktionsbedingungen konnten im Sinne einer Multikomponenten-Reaktion für die Generierung von Chinolinen und Pyrazolen eingesetzt werden (Schema 6).<sup>[14]</sup>



Schema 6: Ein-Topf-Sequenzen nach Panther zur Synthese von Pyrazolen und Chinolinen.<sup>[14]</sup>

Auf Basis dieser Ein-Topf-Sequenz für die Synthese von Pyrazolen konnten während meiner Masterarbeit der Cyclokondensationsschritt optimiert und einige Beispiele erhalten werden. Die Variation des Aromaten gelang besonders gut. Auf der Seite der α,β-ungesättigten Carbonyl-Komponente führten nur zwei Derivate zu den gewünschten Produkten.<sup>[15]</sup> Diese Reaktion sollte basierend auf den Ergebnissen meiner Masterarbeit weitergeführt und das Spektrum an verwendeten Vinylverbindungen um 1-Arylone und 1-Alkylone erweitert werden.

Zimtaldehyde sind durch ihre Carbonylfunktionalität besonders interessante Bausteine. Meyer zeigt in seiner Arbeit die Synthese von Phenothiazin-basierten Photosensibilisatoren für Farbstoffsolarzellen mit beachtlichen Effizienzen.<sup>[16]</sup> Hierbei nutzte er die Reaktivität von elektronenreichen Benzaldehyd-Derivaten im Ein-Topf-Verfahren um Donor-Akzeptor-Verbindungen zu generieren. Die *Heck*-Kupplung nach *Panther* würde eine Synthese ähnlicher Merocyanin-Farbstoffe im Ein-Topf-Verfahren ermöglichen, wobei das Donor-

Akzeptor-Konjugat um einen Dimethin-Spacer verlängert wäre. Aufgrund der Methin-Regel (50 nm/Methin)<sup>[17]</sup> sollte sich das Absorptionsspektrum der Merocyanine nach *Meyer* durch ein verlängertes Rückgrat bathochrom verschieben. Die rotverschobenere Absorption sollte zur Steigerung der Effizienz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) führen.

Nach der Einführung von komplexeren 1-substituierten Enonen in die *Heck*-Cyclokondensations-Sequenz für die Synthese von 3,5-substituierten 1*H*-Prazolen sollte eine *Heck*-Kondensations-Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von Phenothiazin-basierten Merocyaninfarbstoffen etabliert werden. Dies umfasste die Eruierung des Katalysatorsystems für die Kondensationsreaktion an Phenothiazin-basierten Zimtaldehyden sowie die substratspezifische Optimierung der einzelnen Reaktionsschritte. Anschließend sollten die neuartigen Phenothiazin-Merocyanine vollständig charakterisiert sowie hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht und ihre Anwendbarkeit in selbstgefertigten DSSC-Devices getestet werden.

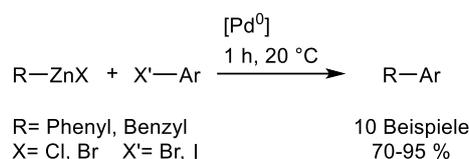
## 3. Allgemeiner Teil

### 3.1. Literaturübersicht

#### 3.1.1. Übergangsmetallkatalyse

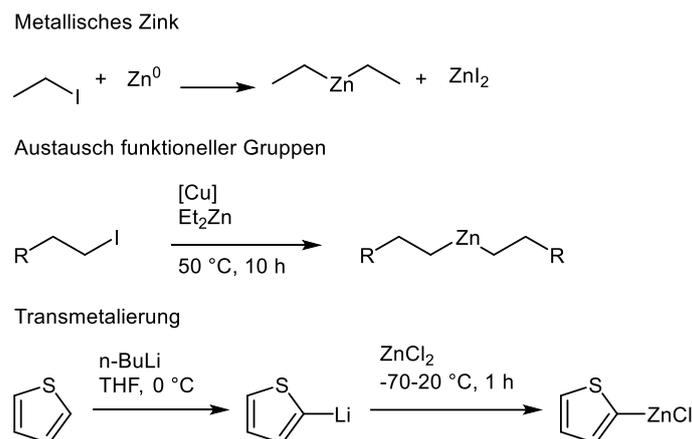
##### 3.1.1.1 Negishi-Kupplung

Den Anfang der Übergangsmetall-katalysierten unsymmetrischen Biaryle machte 1977 *Ei-ichi Negishi*. Hierfür ließ er *in situ* generiertes Aryl- und Benzylzink mit Arylhalogeniden unter Nickel- oder Palladiumkatalyse reagieren. Durch Reduktion der Aryl- bzw. Benzylhalogenide mit Butyllithium und Abfangen der Lithiumspezies mit Zinksalz, konnte das Zinkorganyl erhalten werden. Diese reaktive Zinkspezies ermöglicht eine schnelle basenfreie Reaktionsführung bei 20 °C von 1 h mit guten bis zu sehr guten Ausbeuten (Schema 7). Palladiumkatalysatoren waren den Nickelvertretern hinsichtlich der Ausbeute überlegen, da die verwendeten Nickelkomplexe deutlich oxidationsempfindlicher sind.<sup>[18]</sup>



Schema 7: Synthese asymmetrischer Biaryle durch Negishi.<sup>[18]</sup>

Das Substratspektrum konnte in den letzten 40 Jahren auf eine Vielzahl von Alkyl- und Arylhalogenide sowie verschiedenste Zinkorganyle erweitert werden.<sup>[19]</sup> Zusätzlich werden viele funktionelle Gruppen, wie ungeschützte Phenole, Amine oder Amide in der *Negishi*-Kupplung, toleriert.<sup>[20]</sup> Organische Halogenide können auf unterschiedlichen Wegen in ihre Zinkanaloga transformiert werden und ermöglichen somit ein breites Spektrum an funktionellen Gruppen und einen schnellen Zugang (Schema 8).<sup>[21]</sup>

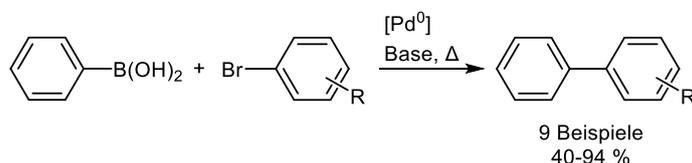


Schema 8: Auswahl einiger Methoden zur Erzeugung von Organozinkverbindungen.<sup>[22]</sup>

Zwar sind Zinkorganyle weniger reaktiv als die analogen metallorganischen Reagenzien, wie Grignard- oder Organolithium-Verbindungen, doch müssen die Reaktionsbedingungen weiterhin in trockenen Lösungsmitteln und unter Inertgasatmosphäre stattfinden. Organozink-Verbindungen sind labil gegenüber protischen Lösungsmitteln. Wird der Ausschluss von Wasser oder Sauerstoff bei der Durchführung der Kreuzkupplung nicht eingehalten, kommt es zur Protodemetallierung bzw. zur Bildung des symmetrischen Bisaryls durch oxidative Homokupplung.<sup>[23]</sup> Dies ist eine große Limitierung gegenüber der *Suzuki*-Kupplung.

### 3.1.1.2 Suzuki-Kupplung

Die 1981 von *Suzuki* beschriebene basenvermittelte Umsetzung von Arylhalogeniden und aromatischen Bororganyle unter Zuhilfenahme von Pd(0)-Komplexen führte ebenfalls zu Biarylsystemen (Schema 9).<sup>[24]</sup> Durch Verwendung eines Bororganyles und eines Halogenids sind die Polaritäten der zu knüpfenden Kohlenstoffatome bereits passend vorgegeben und benötigen nur noch eine Zusammenführung über den Katalysezyklus unter Abspaltung der Fluchtgruppen.

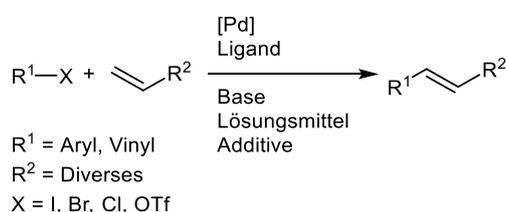


Schema 9: Reaktionsführung nach Suzuki von 1981.<sup>[24]</sup>

Seitdem wurden die Reaktionsbedingungen weiter an die unterschiedlichsten Bedürfnisse angepasst und das ursprüngliche Substratspektrum von sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffzentren auf sp- und sp<sup>3</sup>-hybridisierte Zentren ausgedehnt. Durch die Wahl des Katalysatorsystems sind sogar Reaktionen in Wasser und unter Luftatmosphäre möglich geworden.<sup>[25]</sup>

### 3.1.1.3 Heck-Kupplung

Anders als die vorhergegangenen Kreuzkupplungen bedient die *Heck*-Kupplung ein anderes Substitutionsmuster. 1972 beschrieben *Heck* die stöchiometrische Kupplungsreaktion zwischen einer Aryl-Palladium-Chlor Spezies und Alkenen. Erst durch die Zugabe einer Base konnte die katalytisch aktive Spezies regeneriert werden, wodurch die organometallische Palladiumspezies *in situ* gebildet wurde.<sup>[26]</sup> Zur selben Zeit berichtete *Mizoroki* die Kupplung von Alkenen mit Iodbenzol,<sup>[27]</sup> weshalb die *Heck*-Reaktion auch *Mizoroki-Heck*-Reaktion genannt wird. Doch folgten von der Gruppe um *Mizoroki* keine mechanistischen Vorschläge und nur kleinere synthetische Beiträge. Kurz danach postulierte *Heck* den bis heute anerkannten Mechanismus.<sup>[26]</sup> Unter Zuhilfenahme von Phosphorliganden wurde das Substratspektrum auf Aryl- und Vinylbromide erweitert.<sup>[28]</sup> Ab diesem Zeitpunkt stieg das Interesse an der *Heck*-Reaktion, was zu einer Reihe von weiteren Publikationen zur Verbesserung und Weiterentwicklung führte. Besonders in den Bereichen der mechanistischen Aufklärung, verbesserten Selektivität, alternativen Ligandensystemen, zur Synthese von (Hetero)Cyclen, des asymmetrischen Aufbaus von Kohlenstoffgerüsten und Ein-Topf- sowie Dominoreaktionen konnten große Fortschritte erzielt werden.<sup>[29]</sup> Besonders *Fu* konnte durch gezielte Entwicklung spezieller Liganden die Kupplung von Arylchloriden mit Olefinen bei 20 °C erzielen, wodurch die *Heck*-Reaktion nicht mehr aus dem Standardrepertoire des organischen Chemikers wegzudenken ist (Schema 10).<sup>[30]</sup>



Schema 10: Allgemeine Reaktionsbedingungen der Heck-Kupplung.

Die mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeiten der *Heck*-Kupplung sind ausführlich in der Literatur beschrieben.<sup>[31]</sup> Im Fall von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen werden die korrespondierenden Zimtaldehyd- oder Chalkon-Derivate erhalten. Diese ungesättigten Verbindungen besitzen wegen ihrer Carbonylfunktionalität und des *Michael*-Systems eine hohe und vielfältige Reaktivität. Dies eröffnet eine große Auswahl an Folgereaktionen zur Generierung neuer, komplexer Substanzklassen aus einfachen und zugänglichen Startmaterialien.

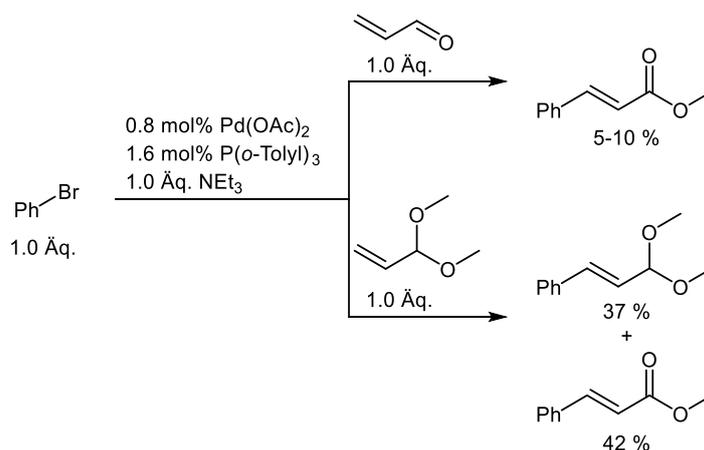
Die gängigste Synthese von 3-Arylenonen und 3-Arylenalen gelingt über die *Claisen-Schmidt*-Kondensation von Benzaldehyden mit aliphatischen Carbonylverbindungen mit zwei  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatomen (Schema 11). Die Carbonylgruppe des resultierenden Zimtaldehyds weist in der Regel eine *trans*-Konfiguration zum größten Substituenten, meist

dem Aromaten, auf. Diese Konfiguration beruht auf der sterischen Orientierung der Substituenten im intermediären Enolat-Ion. Die Kondensation kann in Anwesenheit von starken Basen oder Säuren stattfinden.<sup>[32]</sup> Die Hauptnachteile dieser Synthesemethode sind die anfallenden Nebenprodukte durch Homokondensation der aliphatischen Carbonylverbindungen sowie die harschen Reaktionsbedingungen. Zusätzlich eignet sich die *Claisen-Schmidt-Kondensation* nur für die Kondensation von aktivierten Carbonylverbindungen, da es sonst zu einem Ausbeuteverlust kommt.<sup>[33]</sup>



Schema 11: Synthese von 3-Arylenonen oder 3-Arylenalen mittels Claisen-Schmidt-Kondensation.

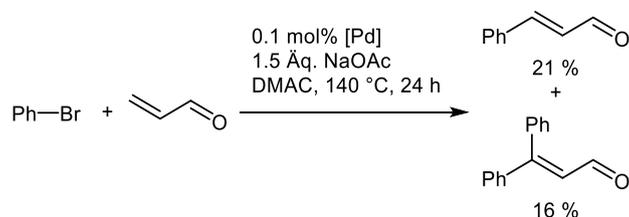
Chalkone lassen sich unter anderem auf einem sehr ähnlichen Reaktionspfad aufbauen, wobei es sich bei der CH-aciden Verbindung um Acetophenon-Derivate handelt.<sup>[34]</sup> Schon *Heck* versuchte sich an der Synthese von Zimtaldehyden, doch konnte er nur 5-10 % der gewünschten Verbindung isolieren (Schema 12, oben). Die geringe Ausbeute wurde auf die Polymerisation des reaktiven Acroleins zurückgeführt.<sup>[35]</sup> Durch Verwendung des Acetal geschützten Acroleins konnte ein höherer Umsatz beobachtet werden. Doch handelte es sich bei der isolierten Substanz nicht nur um das erwartete Produkt, sondern auch um ein Gemisch aus gewünschtem Zimtacetal und dem homologen Zimtsäureester (Schema 12, unten).



Schema 12: Zimtaldehyd-Synthesen nach Heck.<sup>[35]</sup>

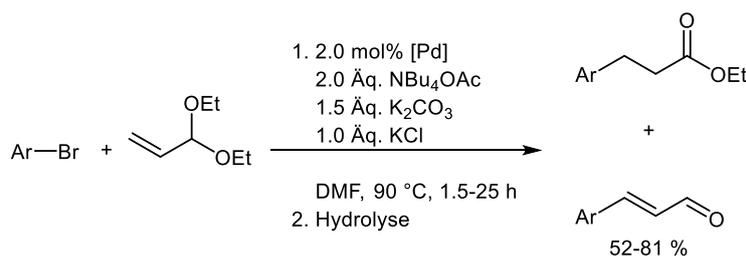
*Jeffery* griff bei ihrer Synthese der Zimtaldehyde auf Aryliodide als Halogenid zurück und konnte über Ausbeuten von bis zu 90 % berichten. Die Substrate beschränkten sich jedoch auf drei Beispiele. Des Weiteren geschah die Reaktion über 2.5 Tage, dafür konnte die Polymerisation von Acrolein (**2a**) durch eine niedrige Reaktionstemperatur von 20 °C unterbunden werden.<sup>[36]</sup>

2003 berichtete *Djakovitch* von Bedingungen für eine *Heck*-Kupplung von Arylbromiden mit Acrolein. Doch waren diese Bedingungen begleitet von geringen Ausbeuten, einem kleinen Substratspektrum, unvollständigem Reaktionsumsatz und einer erheblichen Menge an Nebenprodukt. Hierbei handelte es sich größtenteils um 3,3-Diphenylacrylaldehyd, welches durch die erneute *Heck*-Kupplung des Produkts entsteht (Schema 13).<sup>[37]</sup>



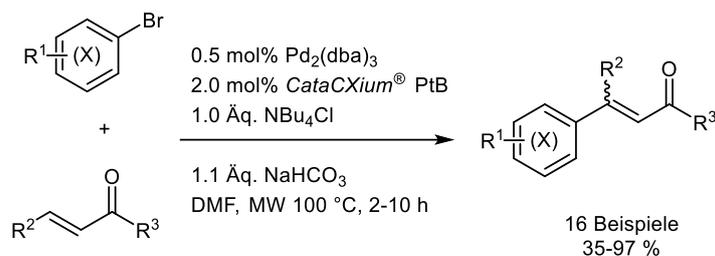
Schema 13: Zimtaldehyd-Synthesen nach *Djakovitch*.<sup>[37]</sup>

Durch den Einsatz verschiedener Salze konnte *Cacchi* eine deutliche Ausbeutesteigerung für aromatische Enale erreichen, doch konnte das Acroleinacetal nach der *Heck*-Kupplung nicht selektiv entschützt werden, wodurch das Potential der Synthese nicht vollständig ausgeschöpft werden konnte (Schema 14). Die Vinyl-Komponente wurde nicht variiert.<sup>[38]</sup>



Schema 14: Zimtaldehyd-Synthesen nach *Cacchi*.<sup>[38]</sup>

*Panther* aus dem Arbeitskreis *Müller* fand in einem Ligandenscreening *CataCXium*<sup>®</sup> PtB als geeigneten Liganden zur Kupplung von Allylalkoholen oder Acroleinen mit Arylbromiden. Hierbei zeigten sich Phasentransferkatalysatoren wie nach *Jeffery* als besonders produktiv. Das von *Djakovitch* berichtete Nebenprodukt konnte durch Anpassung der Lösungsmittelmenge unterdrückt werden oder wurde durch Änderung der Eduktverhältnisse gezielt erhalten. Die Wahl der Bromide reichte über einen großen Bereich des induktiven und mesomeren Spektrums, unterschiedlicher sterischer Einflüsse, Heterocyclen und weiterer funktioneller Gruppen für Anschlussreaktionen. Die Bandbreite an  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Komponenten konnte auf fünf Substrate erweitert werden (Schema 15). Um die hohe Modularität und Strapazierfähigkeit der etablierten *Heck*-Reaktionsbedingungen zu zeigen, wurde nach der C-C-Bindungsknüpfung eine Funktionalisierung der ungesättigten Carbonylverbindung im Ein-Topf-Verfahren angeschlossen, wodurch sowohl Pyrazole als auch Chinoline erhalten werden konnten.<sup>[14]</sup>

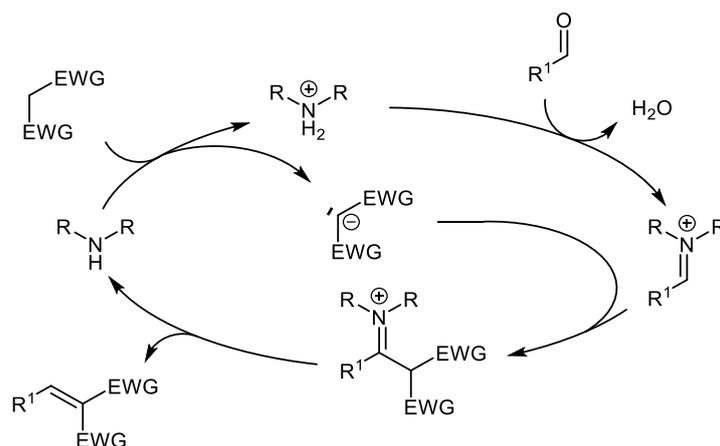


Schema 15: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Zimtaldehyden nach Panther.<sup>[14]</sup>

### 3.1.2. Knoevenagel-Kondensation

Die meisten Katalysereaktionen lassen sich in drei Kategorien einteilen: Metall-, Bio- und Organokatalyse. In der Metallkatalyse haben sich besonders Pd-,<sup>[10]</sup> Rh-<sup>[39]</sup> und Ru-Komplexe<sup>[40]</sup> als allseits einsetzbar gezeigt, diese sind aber nur begrenzt verfügbar und teuer. Die Biokatalyse schaffte es in den letzten Jahren, sich immer weiter in Laboren und der Industrie heimisch zu finden. Enzyme sind sehr gut wasserlöslich, aber in organischen Lösungsmitteln häufig nicht stabil und verlieren an Aktivität.<sup>[41]</sup> Des Weiteren ist ihre Toleranz gegenüber abweichenden Substraten, Temperatur und pH-Werten sehr gering.<sup>[42]</sup>

*Emil Knoevenagel* entdeckte 1896 einen Spezialfall der Aldolreaktion. Durch die Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit CH-aciden Carbonylverbindungen konnte er ungesättigte Kondensationsprodukte erhalten. Erst handelte es sich bei der *Knoevenagel*-Reaktion oder auch *Knoevenagel*-Kondensation um eine Basen-induzierte Reaktion. Schnell erkannte *Knoevenagel*, dass die Zugabe primärer und sekundärer Amine oder ihrer Salze durch Ausbildung von Iminium- und Enamin-Zwischenstufen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führte. Das zugesetzte Amin übernahm dabei zwei Rollen. Einerseits verhielt es sich als Base um die CH-acide Spezies zu deprotonieren. Andererseits führte es durch Bildung der Iminiumion-Zwischenstufe zur Steigerung der Elektrophilie des Carbonylfragments. Die anschließende Kondensation vom Nucleophil mit dem Iminiumion unter Abspaltung des Amin-katalysators ergab das gewünschte Produkt (Schema 16).



Schema 16: Katalysezyklus der Knoevenagel-Kondensation.

Einige Jahre später wendete *Kuhn* das Prinzip der Amin-katalysierten Synthese auf die Aldolkondensation zur Synthese ungesättigter farbiger Fettsäuren an und ebnete den Weg für die moderne Organokatalyse.<sup>[43]</sup> Für die asymmetrische Katalyse zeigen sich besondere Vorzüge, da chirale Amine, z.B. die Aminosäure Prolin, asymmetrische Reaktionsverläufe der Aldol-,<sup>[44]</sup> *Mannich*-,<sup>[45]</sup> und *Michael*-Reaktion<sup>[46]</sup> ermöglichen. Darüber hinaus sind Aminosäuren kommerziell gut verfügbar.

### 3.1.3. Pyrazole

Pyrazole sind fünfgliedrige Heterocyclen, welche zwei Stickstoffe in 1- und 2-Position besitzen. Von den drei Tautomeren dominiert das *1H*-Tautomer die Literaturlandschaft, da es sich um den einzig aromatischen Vertreter handelt (Abb. 3).

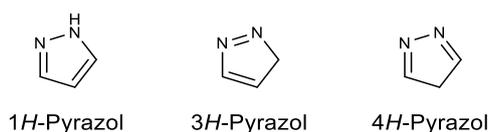


Abb. 3: Tautomere Formen von Pyrazol.

*1H*-Pyrazole haben in den letzten Jahrzehnten immer wieder positive Eigenschaften in vielen Anwendungsbereichen gezeigt, wodurch sie ein beliebtes Strukturmotiv in der Organischen Chemie wurden. Durch ihre starke Absorption im UV-Bereich und ihrer hohen Stabilität finden sie Anwendung, etwa als UV-Absorber.<sup>[47]</sup> Großtechnische Anwendung finden sie in Waschmitteln als optische Aufheller,<sup>[48]</sup> in Polystyrolen als UV-Stabilisatoren,<sup>[49]</sup> als Fluoreszenzsensoren<sup>[50]</sup> sowie in Arzneimitteln (Abb. 4).<sup>[51]</sup> Biologisch und pharmazeutische Derivate zeigten analgetische,<sup>[52]</sup> antipsychotische,<sup>[53]</sup> antiinflammatorische<sup>[54]</sup> und anticancerogene<sup>[54]</sup> Wirkung.

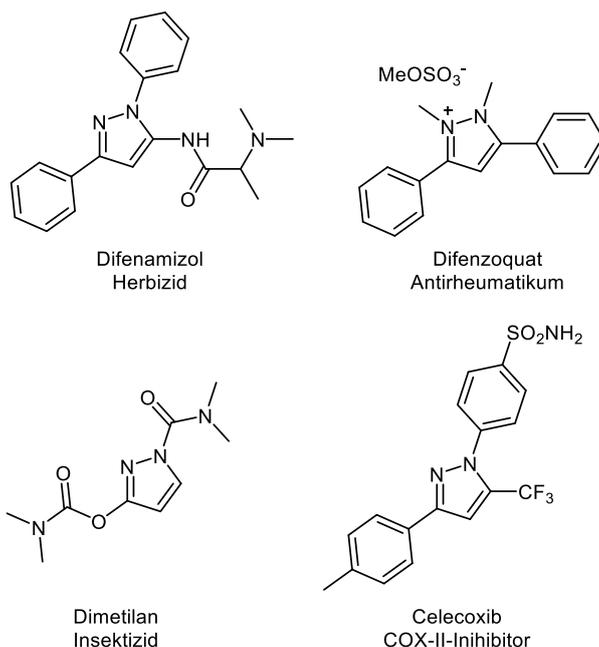
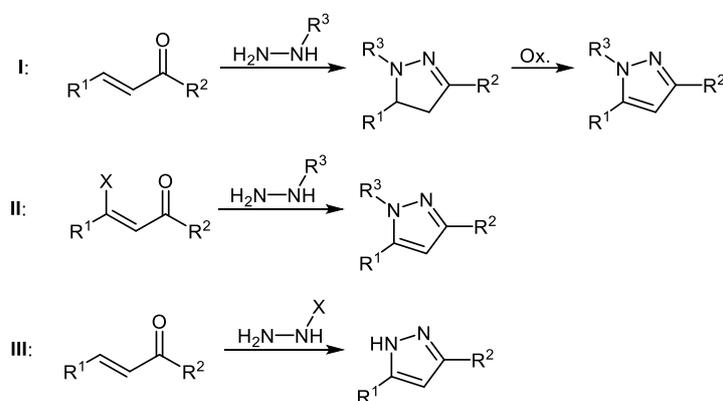


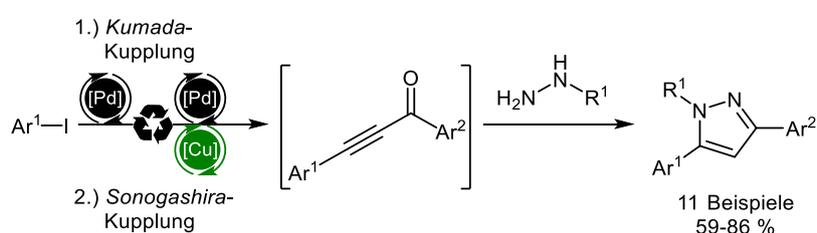
Abb. 4: Biologisch und pharmazeutisch aktive Pyrazolderivate.

Die klassische Synthese von 1*H*-Pyrazolen beruht auf der Kondensation von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Hydrazinderivaten. Je nach Reaktivitätsunterschied der CO-Funktionalitäten kommt es bei unsymmetrischen Dicarbonylverbindungen zur Bildung von Regioisomeren. Regioselektive Syntheserouten gehen von Alkinonen oder Enonen aus. Bei der Synthese mittels Alkinonen kann die Isomerie des Produktes mit dem Substituenten des Hydrazins gesteuert werden. Die Cyclokondensationsreaktion startet mit dem Angriff des Hydrazins an der reaktivere *Michael*-Position des Alkinons. Bei Alkyl-substituierten Hydrazinen dominiert die Nucleophilie des alkylierten Stickstoffs, wobei sich die Reaktivität bei Arylhydrazinen umkehrt. Durch die Verwendung von Enonen in der Synthese werden zunächst die entsprechenden Dihydropyrazole erhalten, welche anschließend durch Oxidation (Schema 17-I) oder durch Eliminierung einer Abgangsgruppe am Enon (Schema 17-II) oder Hydrazin (Schema 17-III) aromatisieren.<sup>[55]</sup>



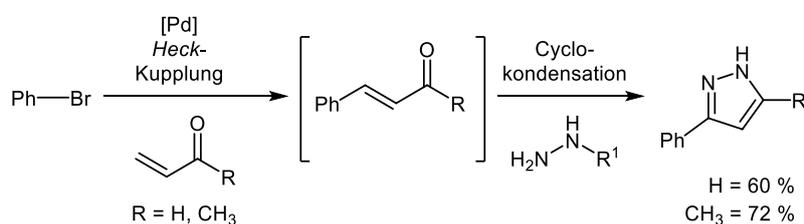
Schema 17: Reaktionspfade für (1,3,5-substituierte Pyrazole aus Alkenonen.

Im Arbeitskreis Müller wurden bereits Ein-Topf-Synthesen für 1H-Pyrazole ausgehend von Alkinonen (Willy,<sup>[56]</sup> Denißen,<sup>[57]</sup> Götzinger<sup>[58]</sup>) und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen (Tasch,<sup>[25d]</sup> Levi,<sup>[59]</sup> Panther<sup>[60]</sup>) etabliert. Über eine sequenzielle Palladium-katalysierte Kumada-Sonogashira-Cyclokondensationsequenz konnte beispielsweise Götzinger durch Variation der Aryliodide, Säurechloride und substituierten Hydrazine ein breites Spektrum an 1,3,4-substituierten 1H-Pyrazolen darstellen.<sup>[58]</sup> Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die systematische Synthese und Untersuchung von Donor-Akzeptor-substituierten Pyrazolen gelegt. Bei den darauffolgenden photophysikalischen Untersuchungen konnten außergewöhnlich große Stokes-Verschiebungen von bis zu  $14100\text{ cm}^{-1}$  sowie eine außergewöhnlich starke Emissionssolvatochromie mit einer Änderung des Dipolmoments vom Grund- in den angeregten Zustand von 46 D beobachtet werden. Die Ergebnisse wurden mithilfe von quantenchemischen Rechnungen untermauert.



Schema 18: Etablierte dreistufige Vierkomponentensynthese von Pyrazolen nach Götzinger.<sup>[58]</sup>

Panther konnte in seiner Arbeit über die Etablierung einer Palladium-katalysierten Heck-Kupplung Zimtaldehyde ausgehend von ungeschützten  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen und Arylbromiden schnell und diversitätsorientiert zugänglich machen. Um die Vielseitigkeit seiner Synthese darzustellen, schloss er unter anderem eine Cyclokondensation in einer Ein-Topf-Sequenz mit Tosylhydrazin an und konnte so 3,(5)-substituierte 1H-Pyrazole erhalten (Schema 19).<sup>[14]</sup>



Schema 19: Dreikomponenten Ein-Topf-Synthese für die Synthese von 3-Phenyl-1H-Pyrazolen nach Panther.<sup>[14]</sup>

### 3.1.4. Farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC)

Nach einer Übersicht über die effizientesten Werkzeuge in der Organischen Chemie und ihrer Einsatzbereiche und Limitierungen muss nun ein Ziel auserkoren werden, das die Aufwendung von Zeit und Ressourcen legitimiert. Dieses Ziel soll nicht nur dem reinen Forscherdrang Genüge tun, sondern auch bei Erfolg die Gesellschaft weiterbringen. Bis heute ist die

Menschheit als dissipatives System stets abhängig von externen Energiequellen, egal ob es sich um Nahrung, Gas und Kohle zum Heizen oder Strom für Kommunikation, Fortbewegung oder Unterhaltung handelt. Der Löwenanteil des Energieverbrauches wird durch nichtnachwachsende Rohstoffe gedeckt.<sup>[61]</sup> Um eine langfristige Lösung des Energieproblems zu finden und den Planeten den nachfolgenden Generationen nicht verwüstet zu hinterlassen, ist der Fokus der Forschung auf Anwendung erneuerbarer Energiequellen gewandert. Wind-, Wasserkraft, Geothermie, Biomasseverwertung und Solarenergie sind ins Rampenlicht getreten. Jede Energiequelle hat ihre charakteristischen Stärken und Schwächen. Die Solarenergie sticht aus den Anwärtern besonders heraus, da sie die direkteste Methode zur Stromgewinnung darstellt, die uns die Natur jeden Tag in Form der Photosynthese in jeder einzelnen Pflanze eindrucksvoll zeigt. Daher scheint die Nutzung der Sonnenenergie mit Photovoltaik die derzeit vernünftige Antwort auf das Energieproblem im großen Maßstab zu sein.

1839 entdeckte *Becquerel* den Photoeffekt, wodurch es dem Menschen auf direktem Wege möglich wurde, Photonen in elektrischen Strom zu wandeln.<sup>[62]</sup> Für eine kommerzielle Anwendung müssen die Eigenschaften der Solarzelle dem Lichtspektrum der Sonne, welches nach dem Durchdringen der Atmosphäre übrigbleibt, angepasst werden. In einer anorganischen Solarzelle stellt der Halbleiter die photoaktive Spezies dar. Die Bandlücke, die energetische Differenz zwischen Valenzband und Leitungsband, beschreibt das untere Limit für die nutzbare Photonenenergie. Alle Photonen mit einer Energie größer oder gleich der Bandlücke können absorbiert werden und dienen zur Gewinnung von Photostrom. Durch Photoanregung eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Durch p- und n-dotierte Halbleiterschichten können sich die Ladungen entlang eines Potentialfeldes trennen und entsprechend zur Anode bzw. Katode wandern. Die entstehende Potentialdifferenz kann für einen Stromfluss genutzt werden (Abb. 5).<sup>[63]</sup>

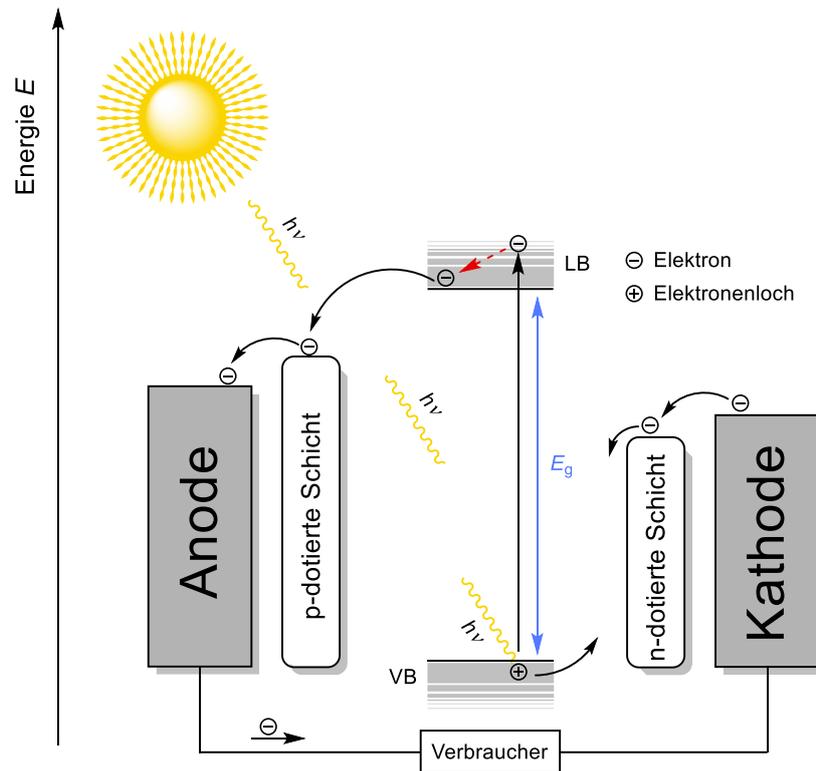


Abb. 5: Schematische Funktionsweise einer halbleiterbasierten Solarzelle: Durch Absorption eines Photons ( $h\nu$ ), dessen Energie größer der Bandlücke  $E_g$  ist, wird ein Elektron aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) angeregt. Das Elektronen-Loch-Paar wandert entsprechend ihrer Ladung zu den n- bzw. p-dotierten Schichten. Die Potentialdifferenz kann nun genutzt werden, um einen Verbraucher zu betreiben. Die relative Lage der Elektronen dient nur zum Verständnis der Potentialdifferenz.

Unter Berücksichtigung des verfügbaren Lichtspektrums der Sonne, sowie der niedrigen Bandlücke folgen mehr Photoumwandlungen. Andererseits korreliert die Zellspannung mit der Größe der Bandlücke, wodurch die Leistung der Zelle mit sinkender Energiedifferenz fällt. *Shockley* und *Queisser* befassten sich mit diesem Problem. Sie nahmen an, dass das Sonnenlichtspektrum dem eines schwarzen Strahlers gleicht und berechneten, dass unter idealen Bedingungen mit einer Bandlücke von 1.1 eV die maximale Photoumwandlungseffizienz (PCE) von ca. 30 % erreicht werden kann.<sup>[64]</sup> Die PCE oder auch Gesamteffizienz  $\eta$  wird durch den Quotienten von tatsächlich erreichter maximalen Nutzleistung  $P_{max}$  der Zelle und der Eingangs-Strahlungsleistung  $P_{in}$  der externen Lichtquelle bestimmt. Die maximale Nutzleistung setzt sich aus dem Produkt des Stromflusses  $J_{max}$  und der Spannung  $U_{max}$ , welche durch die Zelle produziert wird, zusammen (Gleichung 1). Bei  $I_L$  handelt es sich um die Bestrahlungsstärke der Lichtquelle.<sup>[65]</sup>

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \cdot 100 \% = \frac{J_{max} \cdot U_{max}}{I_L} \cdot 100 \% = \frac{J_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF}{I_L} \cdot 100 \%$$

Gleichung 1: Formel zur Berechnung der Photoumwandlungseffizienz (PCE) bzw. Gesamteffizienz ( $\eta$ ).

Die maximale theoretische Leistung der Solarzelle errechnet sich durch ihre Grenzparameter, Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$ , Stromfluss bei vernachlässigbarem Widerstand ( $\Omega \rightarrow 0$ ), Leerlaufspannung  $U_{oc}$  und Spannung ohne Verbraucher ( $\Omega \rightarrow \infty$ ). Durch eine Vielzahl an unerwünschten Rekombinationsprozessen der Ladungsträger ist die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  substanziell reduziert. Ein weiterer konkurrierender Effekt, welcher dem Photostrom entgegenarbeitet, ist die Dunkelstromdichte. Sie fließt ohne Belichtung der Zelle in entgegengesetzter Richtung aufgrund des Diodenverhaltens der Solarzelle. Deswegen entspricht die  $UI$ -Kennlinie nicht einer Kastenform, sondern es kommt bei steigendem Widerstand zu einem Spannungsabfall, was zu einem Leistungsabfall ab einer bestimmten Last führt (Abb. 6). Das Maximum der Leistungsdichte, dem Produkt aus Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  und Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , entspricht einem Punkt auf der  $UI$ -Kennlinie (*Maximal Power Point*, MPP).<sup>[66]</sup>

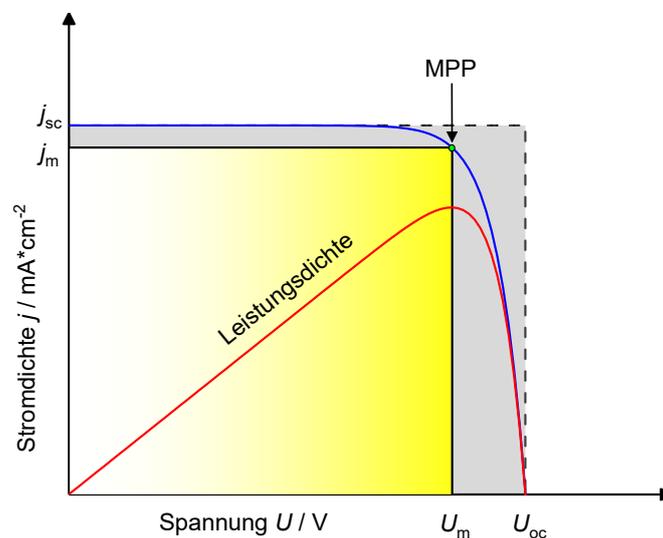


Abb. 6: Typische Strom-Spannungs-Kurve ( $UI$ -Kennlinie) einer beleuchteten Solarzelle.

Der Füllfaktor  $FF$  ist der Quotient der realen (gelber Kasten, Abb. 6) und theoretischen (grauer Kasten, Abb. 6) Leistung einer Solarzelle. Er ist eine dimensionslose Größe und gibt den Grad der Abweichung von einem idealen Strom-Spannungs-Verlauf ( $FF = 1$ ) an (*Gleichung 2*).

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot U_{oc}} = \frac{J_{max} \cdot U_{max}}{J_{sc} \cdot U_{oc}}$$

*Gleichung 2: Formel zur Berechnung des Füllfaktors ( $FF$ ).*

Für die Standardbedingungen der Kenngrößen werden eine Einstrahlstärke von  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ , eine Temperatur von  $25 \text{ °C}$  und ein sogenanntes AM 1.5G-Strahlenspektrum verwendet, welches dem Sonnenspektrum nach dem Durchlauf einer 1.5-fachen Atmosphärenhöhe und einem Sonnenzenitwinkel von  $48.2^\circ$  entspricht.<sup>[67]</sup> Für eine weitere Charakterisierung von Solarzellen wird die Effizienz der Stromgewinnung in Abhängigkeit der

Wellenlänge bestimmt. Das Verhältnis von Anzahl der erzeugten Elektronen  $N_e$  zu der Anzahl der eintreffenden Photonen  $N_p$  ergibt die Effizienz der Photonen-Elektronen-Umwandlung (IPCE, *Incident Photon-to-Current Efficiency*; Gleichung 3).

$$IPCE = \frac{N_e}{N_p} \cdot 100 \%$$

*Gleichung 3: Definition der Wellenlängenabhängigen Photon zu Elektron Umwandlungseffizienz (IPCE).*

Die Stromstärke  $J$  ergibt sich aus der Anzahl der Elektronen mit der Elementarladung  $e$  bzw. der Ladungswanderung  $Q$  pro Zeit  $t$  (Gleichung 4).

$$J = \frac{Q}{t} = \frac{N_e \cdot e}{t} \leftrightarrow N_e = \frac{J \cdot t}{e}$$

*Gleichung 4: Umstellen der Formel für Stromstärke  $J$  nach Anzahl der erzeugten Elektronen  $N_e$ .*

Damit ergibt sich für die IPCE die folgende Beziehung (Gleichung 5):

$$IPCE = \frac{N_e}{J_p} = \frac{h \cdot c \cdot t \cdot J}{e \cdot I_L \cdot t \cdot \lambda} = \frac{1240 \cdot J}{I_L \cdot \lambda}$$

*Gleichung 5: Formel zur Berechnung der Effizienz der Photonen-Elektronen-Umwandlung (IPCE).*

Aufgrund der stetig wachsenden Nachfrage an Solarzellen – durchschnittliche jährliche Wachstumsrate von 36.8% zwischen 2010 und 2018<sup>[68]</sup> – sowie der Verringerung der energetischen Rücklaufzeit auf 1-2 Jahre in Zentraleuropa<sup>[69]</sup> hat sich die Forschung intensiv mit ihrer Optimierung und Verbesserung beschäftigt. 95 % der im Handel erhältlichen Photovoltaik-Module basieren derzeit auf Silizium-Wafern.<sup>[70]</sup> Diese werden in zwei Typen unterschieden. Der erste Typ besteht aus monokristallinen Siliziumsolarzellen. Wie der Name nahelegt, wird ein monokristalliner Ingot für die Produktion benötigt. Mittels *Czochralski*-Verfahren ist es möglich, mit Hilfe eines Impfkristalls mit definierter Kristallorientierung einen 30 x 200 cm großen Einkristall aus hochreiner Siliziumschmelze zu gewinnen.<sup>[71]</sup> Dieses Verfahren ist sehr aufwändig und energieintensiv, aber durch moderne Messtechnik äußerst zuverlässig. Der Wirkungsgrad monokristalliner Siliziumsolarzellen liegt bei  $\eta = 19.5 \%$ .<sup>[72]</sup> Die deutlich schnellere und kostengünstigere Variante besteht aus polykristallinen Siliziumsolarzellen. Hierfür wird flüssiges Silizium direkt in eine Graphitform gegeben, wobei sich während des Erstarrens viele unterschiedlich orientierte Kristallisationskeime bilden, was zu einem reduzierten Wirkungsgrad von  $\eta = 18.3 \%$  in der Solarzelle führt.<sup>[72]</sup> Obwohl Siliziumsolarzellen eine gute Leistung erbringen, ist ihre Produktion teuer und ihr Anwendungsbereich ist durch ihre starre Form begrenzt.<sup>[73]</sup> Die Entdeckung der Stromerzeugung durch beleuchtete organische Farbstoffe in elektrochemischen Zellen eröffnete neue Pfade zur Energiegewinnung. 1991 baute *Grätzel* als führender Pionier auf

diesem Feld die erste farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC) mit Hilfe einer  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelschicht und eines darauf adsorbierten Ruthenium-Polypyridylkomplexes als Lichtabsorber.<sup>[74]</sup> Die *Grätzel-Zelle* erzeugt Strom nicht durch den photoelektrischen Effekt, wie es bei den Silizium-Solarzellen der Fall ist, sondern Licht wird von einer dünnen Farbstoffschicht absorbiert, welche auf einem nanokristallinen Halbleiter immobilisiert an der Anode ist. Durch Anregung überträgt der Photosensibilisator ein Elektron auf den Halbleiter und von dort auf die Anode. Anschließend wird der oxidierte Farbstoff mittels eines geeigneten Redox-Paares reduziert, welches wiederum an der Kathode regeneriert wird. Schließlich führt eine Verbindung zwischen den beiden Elektroden zu einem elektrischen Strom (Abb. 7).

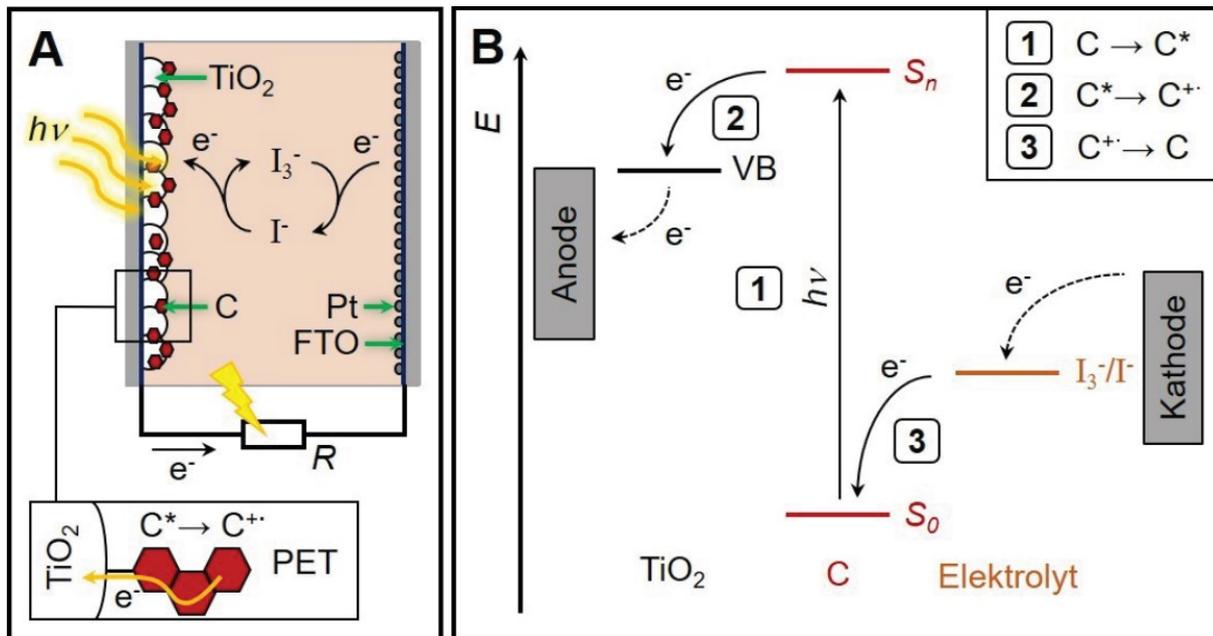


Abb. 7: A) Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer DSSC. Der photoinduzierte Elektronentransfer PET vom elektronisch angeregten Chromophor  $C^*$  auf das  $\text{TiO}_2$  ist vergrößert dargestellt. B) Skizze des Energieniveaus und Elektronentransfer: 1. Lichtabsorption; 2. PET in das Valenzband VB von  $\text{TiO}_2$ ; 3. Reduktion des Chromophors C durch den Elektrolyten.<sup>[75]</sup>

In diesem Aufbau der DSSC sind die Eigenschaften des Farbstoffs von Bedeutung. Die effizientesten Farbstoffe bilden die Klasse der Bipyridin-Ruthenium(II)-Komplexe und sind unter dem Namen **N3**, **N719** und **N749** (Black Dye) erhältlich (Abb. 8).<sup>[76]</sup> Unter Laborbedingungen konnte ein Gesamtleistungsumwandlungswirkungsgrad ( $\eta$ ) von 11% erreicht werden.<sup>[77]</sup>

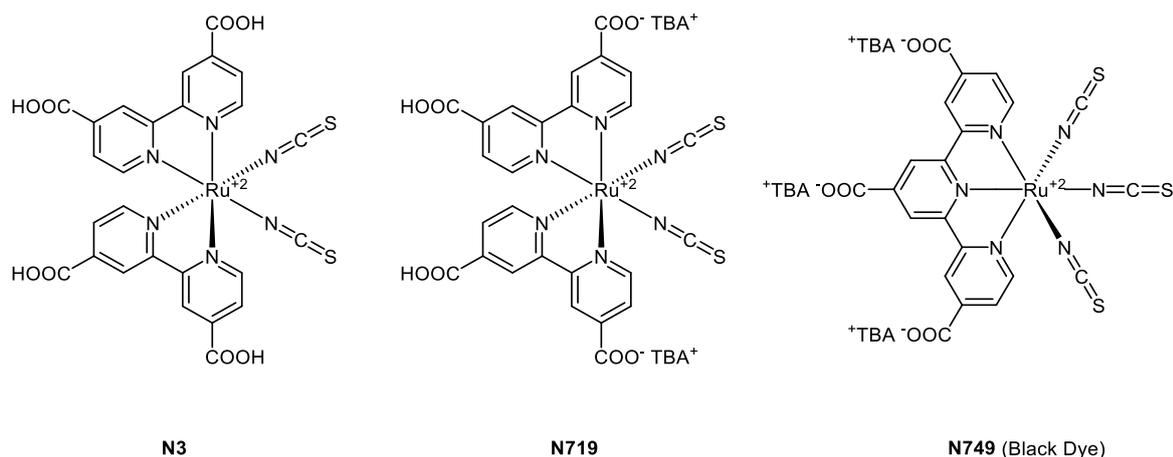


Abb. 8: Kommerziell erhältliche Ruthenium-basierte Pyridinfarbstoffe für die Anwendung in DSSCs (TBA = tetra-*n*-butylammonium).

Das Hauptproblem dieser Metallkomplexfarbstoffe ist die Seltenheit von Ruthenium in Erzen. Daraus folgen umweltschädliche Extraktion und Abtrennung von anderen Platinmetallen,<sup>[78]</sup> eine aufwändige Synthese und Trennung der Komplexe, sowie ein relativ geringer Absorptionskoeffizient für Chromophore.<sup>[79]</sup> Deswegen sind organische Farbstoffe als Photosensibilisatoren auf der ganzen Welt in den Fokus der Forschungsgruppen gerückt. Ihre Stärken setzen genau bei den Schwächen der Ruthenium-Komplexe an. Die metallfreien Farbstoffe haben deutlich geringere Materialkosten. Eine Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen wäre denkbar, wodurch eine deutliche Entlastung der Umwelt bei ihrer Produktion anfällt. Zuletzt ist es in der Organischen Chemie möglich, eine große Bandbreite an Funktionalitäten und Substitutionsmustern in die Farbstoffe einzubringen, was die Synthese eines maßgeschneiderten Moleküls ermöglicht. Hier beginnt der Ansatz des Synthesechemikers: Zuerst ist die passende Grundstruktur zu finden, um diese anschließend anzupassen.<sup>[80]</sup> Die ersten Strukturen mit vielversprechenden Ergebnissen kamen aus der Forschungsgruppe von *Hara*. Die Klasse der Polymethinfarbstoffe zeigte sich in vielen folgenden Arbeiten als Strukturmotiv. Als Donor-Einheit dominierten *N*-alkylierte Aniline. Der Akzeptor besteht in den meisten Fällen aus einer an das  $\pi$ -System kondensierten Cyanessigsäure (Abb. 9). Diese Polymethinfarbstoffe ergaben in einer Flüssigelektrolytzelle einen Gesamtwirkungsgrad von  $\eta = 6.8\%$ .<sup>[81]</sup> Thiophene und im Besonderen ihre Oligo- bzw. Polymere besitzen als Klasse der funktionellen konjugierten Materialien gut untersuchte Polarisierbarkeit und präzise einstellbare spektroskopische sowie elektrochemische Eigenschaften. Sie fanden schnell einen Verwendungszweck in organischen Halbleitern und wurden bezüglich ihrer Anwendbarkeit in Photosensibilisatoren als  $\pi$ -Brücke zwischen Akzeptor und Donor verwendet. In einer späteren Generation der Anilinpolymethine ersetzte *Hara* die *N*-alkylierten Aniline durch Cumarin-Derivate und die Polyenlinker durch

Oligothiophene. Die Akzeptoreinheit blieb unverändert, wodurch eine Effizienz von  $\eta = 8.2\%$  erreicht wurde – ein Wert, der mit dem Standard-**N719**-Sensibilisator vergleichbar ist.<sup>[82]</sup>

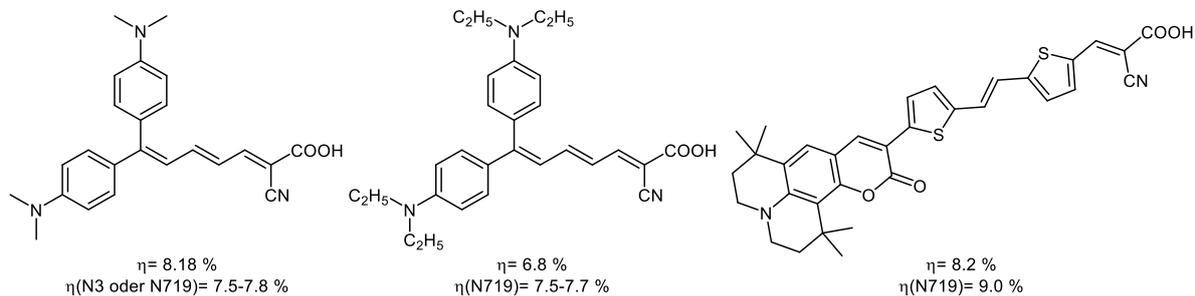


Abb. 9: Die ersten metallfreien organischen DSSC-Farbstoffe mit einem Gesamtwirkungsgrad, der vergleichbar mit Ruthenium-Komplex **N719** ist.<sup>[81-82]</sup>

Auf Basis der vielen diversen Funktionalisierungsmöglichkeiten von organischen Farbstoffen wurden während der folgenden Jahre viele weitere Strukturelemente vollständig organischer DSSCs getestet, wobei einige Farbstoff-Grundgerüste ausfindig gemacht wurden, die gleiche Effizienzen wie die Rutheniumkomplexe erreichen. Leider tendierten die organischen Sensibilisatoren aufgrund ihrer stäbchenförmigen Struktur zur Bildung von Aggregaten auf der Halbleiteroberfläche. Dies führte zu unproduktiven Verlustreaktionen durch intermolekulare Rekombinationsprozesse und somit zu geringerer Gesamteffizienz des DSSC-Devices.<sup>[83]</sup>

### 3.1.5. Phenothiazine

Um einer Aggregation vorzubeugen, wurden unterschiedliche Bemühungen unternommen, die Aggregation der Chromophore aufgrund ihrer Stäbchenform zu umgehen. Denkbar wäre es, einen elektronenreichen nicht-planaren Polycyclus als Donor-Substituenten zu verwenden.

Bei 10*H*-Phenothiazin handelt es sich um einen sehr elektronenreichen, tricyclischen Heterocyclus aus der Untergruppe der 1,4-Thiazine. Der zentrale schwefel- und stickstoffhaltige Thiazinring ist beidseitig von zwei Benzolringen anelliert. Infolge der  $sp^3$ -hybridisierten Heteroatome des Ringsystems und der dadurch bedingten 16 aromatischen  $\pi$ -Elektronen liegt Phenothiazin im elektronischen Grundzustand nicht planar vor. Der Faltungswinkel von  $158.5^\circ$  verhindert  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im neutralen Grundzustand, womit eine Aggregation vermindert wird (Abb. 10). Die Ähnlichkeit der Geometrie des Phenothiazins mit Vertretern aus der Insektenwelt führte zu dem Spitznamen „Schmetterlingsstruktur“.

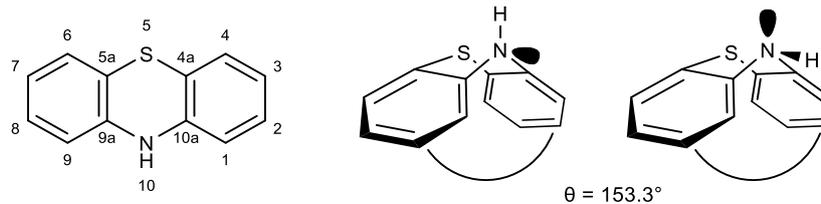


Abb. 10: 10H-Phenothiazin. Links: Systematische Nummerierung nach IUPAC; Faltungswinkel und Konformationen der Schmetterlingsstruktur mit einem Faltwinkel  $\theta$  von 153.3°: Mitte: H-extra, Links: H-intra.

Bei Oxidation oder elektronischer Anregung kommt es zu einer Planarisierung des tricyclischen Phenothiazins, wodurch das Kation oder der angeregte Zustand durch Delokalisierung eine Stabilisierung erfährt.<sup>[84]</sup> Die hohe Elektronendichte des Phenothiazins beruht auf den freien Elektronenpaaren der Heteroatome des Thiazinrings. Die Verbrückung der zwei Benzoeinheiten über das elektronenreiche Schwefelatom verleiht dem Heterocyclus einen stärkeren Donorcharakter und ebenfalls ein niedrigeres Oxidationspotential im Vergleich zu seinen Verwandten Diphenylamin und Carbazol.<sup>[85]</sup> Der Einsatz von Phenothiazinpolymeren als Kathodenmaterial in organischen Lithium-Ionen-Batterien ergab eine hohe Lebensdauer der Batterie mit herausragender Kapazitätserhaltung.<sup>[86]</sup>

Phenothiazin verdankt der Eigenschaft, gut funktionalisierbar zu sein und der daraus folgenden Variabilität seiner elektronischen und optischen Eigenschaften die Verwendung als vielseitigen Synthesebaustein in der Entwicklung elektrooptischer Materialien. Yasuda zeigte, dass wenig dekorierte *N*-Arylphenothiazine hohe externe Elektrolumineszenz (11 %) in nicht dotierten OLEDs erreichen (Abb. 11).<sup>[87]</sup>

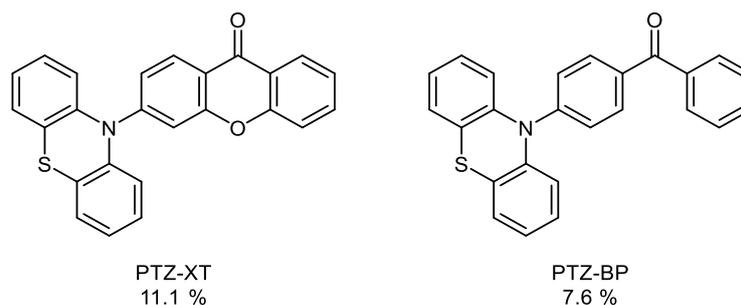


Abb. 11: Phenothiazin-basierte OLED-Emitter.<sup>[87]</sup>

Die elektronischen Eigenschaften machen Phenothiazin zu einer hervorragenden Donor- oder  $\pi$ -konjugierten Brücken-Einheit.<sup>[88]</sup> Diese Funktionalitäten werden deshalb auf der Suche nach metall-freien organischen Solarzellenfarbstoffen genutzt. Chromophore bestehen in der Regel aus bis zu drei Einheiten. Zwingend notwendig sind die Donor- und Akzeptoreinheiten, wobei der Donor im Gegensatz zum Akzeptor eine höhere Elektronendichte aufweisen muss. Je nach Aufbau des Chromophors werden Donor und Akzeptor über einen konjugierten Linker verbunden. Phenothiazin kann sowohl Donor- als auch Linkerfunktionalität einnehmen. Es

konnten bereits beachtliche Effizienzen mit Phenothiazin-basierten Solarzellen erreicht werden. Für den Einsatz in DSSCs werden Phenothiazine typischerweise in 3,7- und/oder 10-Position substituiert. Substituenten am Amin können beispielsweise über *Buchwald-Hartwig*-Kupplung erhalten werden. Die beiden *para*-Positionen der Anilin-Einheiten bieten sich für Reaktionen im Sinne eines nucleophilen Angriffes für elektronenziehende Substituenten oder das Einführen neuer Abgangsgruppen an. *Zhu* zeigten in ihrer Syntheseroute die gängigsten Funktionalisierungsreaktionen der 3 und 7 Position. Ausgehend vom unsubstituierten 10*H*-Phenothiazin wurde im ersten Reaktionsschritt das Stickstoffatom in 10-Position des Thiazinrings adressiert. Dies erfolgte über eine Alkylierung mit 1-Bromhexan (Abb. 12, (a), 85 %) oder Arylierung mittels Kupfer-katalysierter *Ullmann*-Kupplung mit Arylbromiden (Abb. 12, (b), 62-71 %). Anschließend wurde ein Aldehyd über eine *Vilsmeier-Haack*-Formylierung in 3-Position eingeführt (Abb. 12, (c), 55-70 %). Durch die Desaktivierung des einen Benzolfragments und Blockieren der 3-Position wird nach der Behandlung mit *N*-Bromsuccinimid selektiv das 10-Bromphenothiazin erhalten (Abb. 12, (d), 87-91 %). Die Bromfunktionalität ermöglicht die Einführung elektronenreicher Substituenten mittels *Suzuki*-Kupplung, wodurch eine Arylierung von *N,N*-Diphenylanilin mit 66-72 % Ausbeute gelang (Abb. 12, (e)). Nachdem das Diarylamin als Donor eingebracht wurde, konnte im letzten Schritt die Kondensation des Aldehydes mit Cyanessigsäure angeschlossen werden, um den fertigen Photosensibilisator mit befriedigenden bis guten Ausbeuten zu erhalten (Abb. 12, (f), 59-71 %). Die Farbstoffe erreichten unter Laborbedingungen eine Effizienz von bis zu  $\eta = 8.00$  %. Durch die Cosensibilisierung mit Squarainfarbstoffen konnte eine 33 %ige Effizienzsteigerung auf  $\eta = 9.84$  % erreicht werden.<sup>[89]</sup>

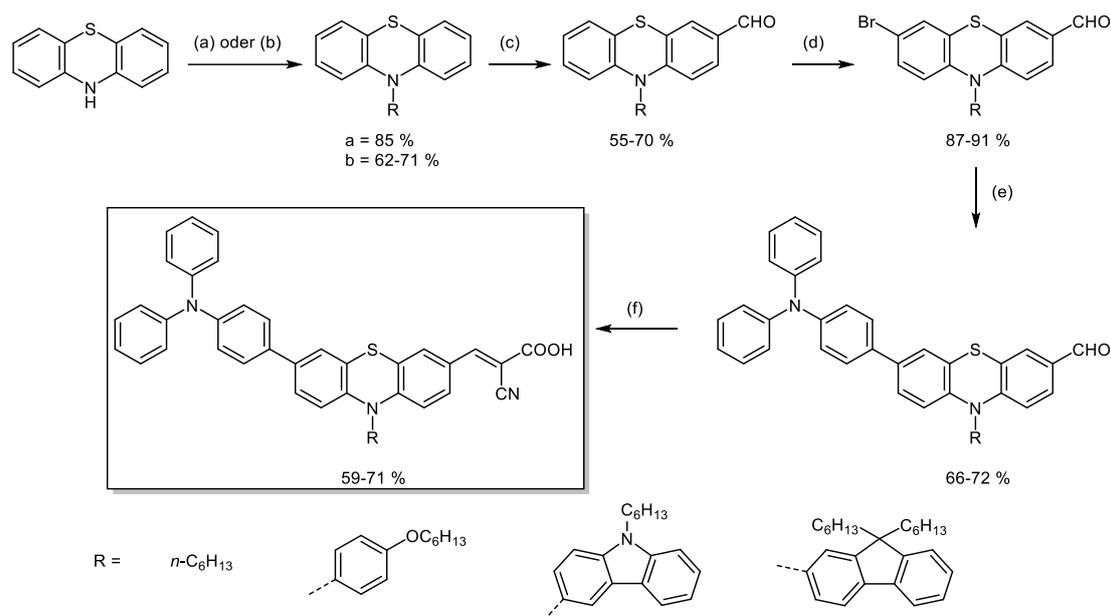


Abb. 12: Die Syntheseroute 3-dimensional sperriger Donor-substituierter Phenothiazinmerocyaninen nach Zhu: (a) KOH,  $\text{BrC}_6\text{H}_{13}$ , DMSO,  $\sim 20^\circ\text{C}$ , über Nacht; (b) Cu,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 18-Krone-6, RBr, *o*-Dichlorbenzol, über Nacht; (c) DMF,  $\text{POCl}_3$ , Dichlorethan, Reflux, über Nacht; (d) NBS, THF,  $0^\circ\text{C}$ ;  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 4-(Diphenylamin)phenylboronsäure,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF, Reflux, über Nacht; (f) Cyanessigsäure,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $120^\circ\text{C}$ , über Nacht.<sup>[89]</sup>

Einige Phenothiazinfarbstoffe (Abb. 13) erzielten im Vergleich zum handelsüblichen Farbstoff **N719** unter identischen Herstellungs- und Testbedingungen höhere Wirkungsgrade in DSSCs.<sup>[90]</sup> Struktur motive, welche sich stets durchsetzen, waren die Cyanessigsäure als Akzeptor und Anker-Einheit, sowie lange und verzweigte aliphatische Ketten.

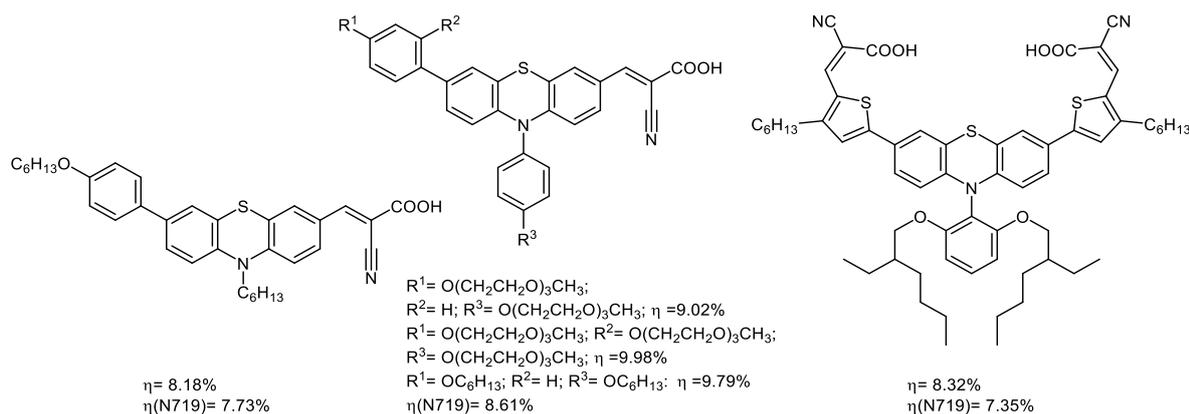
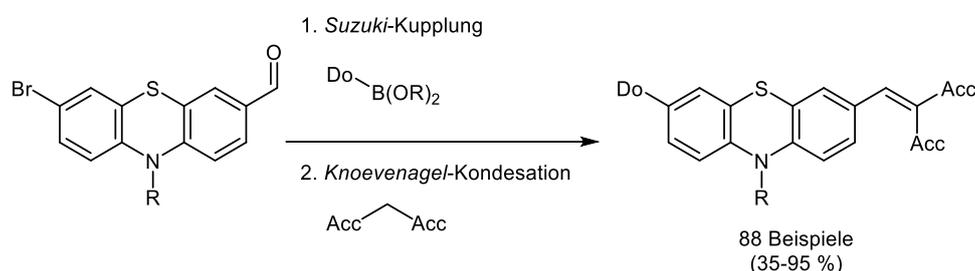


Abb. 13: Phenothiazin-basierte Merocyaninfarbstoffe mit höheren Wirkungsgraden als der Rutheniumkomplex **N719**.<sup>[90a-c]</sup>

Meyer aus der Arbeitsgruppe von Müller konnte eine diversitätsorientierte Kupplungs-Kondensations-Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung von push-pull-Chromophoren etablieren.<sup>[16]</sup> Hierfür wurden erst 7-Bromphenothiazin-3-carbaldehyde mittels *Suzuki*-Kupplung mit Arylboronsäuren/-säureestern in 7-Position dekoriert, um dann mittels *Knoevenagel*-

Kondensation die Carbonylgruppe in einen stärker koordinierenden Akzeptor zu transformieren (Schema 20). Im Zuge seiner Arbeit hat Meyer 88 Beispiele mit befriedigenden bis ausgezeichneten Ausbeuten pro Bindungsknüpfung erhalten.



Schema 20: Suzuki-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von Phenothiazin-basierten DSSC-Chromophoren.<sup>[16]</sup>

Die Chromophore wurden hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften charakterisiert und auf Anwendbarkeit in farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht. Hierbei konnten die Chromophore Effizienzen von bis zu  $\eta/\eta_{N3} = 93\%$  im Vergleich zum Ruthenium-Polypyridylkomplex **N3**<sup>[77]</sup> erreichen (Abb. 14).<sup>[16]</sup> Als Löslichkeitsvermittelnde Gruppe entschied sich Meyer für N-alkyliertes 2-Decyl-tetradecanyl.

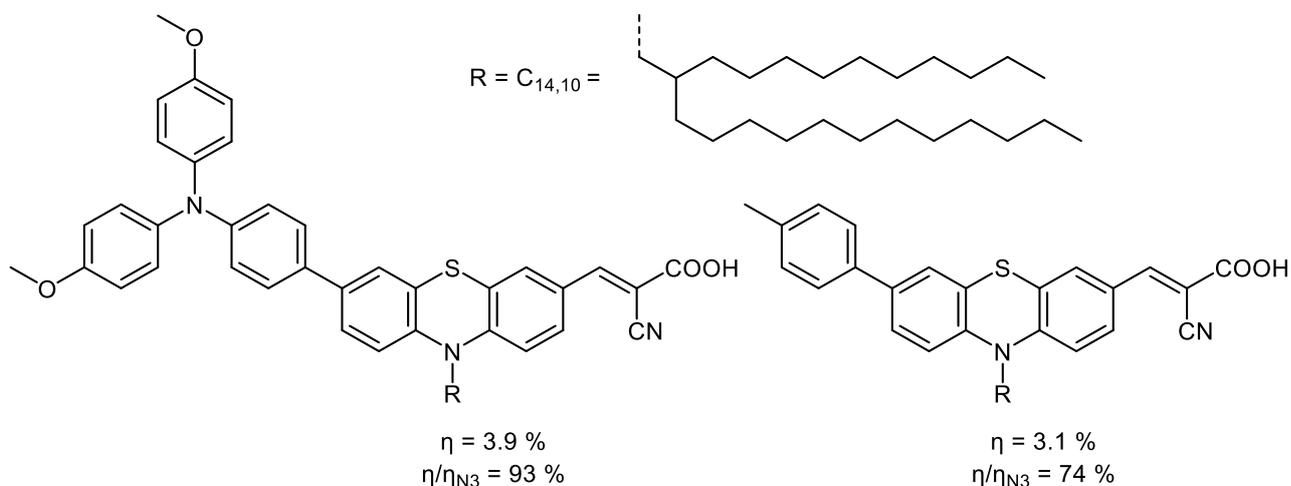


Abb. 14: Ausgewählte Phenothiazin-basierte Merocyaninfarbstoffe nach Meyer mit ihren absoluten ( $\eta$ ) und relativen ( $\eta/\eta_{N3}$ ) Gesamteffizienzen.<sup>[16, 91]</sup>

Für ähnliche Strukturelemente entschied sich Levi in ihrer Arbeit zur Weiterentwicklung von Phenothiazin-basierten Sensibilisatoren nach Meyer, wobei sie das Strukturmotiv hinsichtlich einer N-Benzilyerung des Phenothiazins abwandelte. Durch die Einführung eines elektronenreichen, nicht mit dem Merocyanin konjugierten Aromaten sollte nach der Photooxidation des Chromophorsystems eine intramolekulare Regeneration durch den Benzylrest erfolgen. Diese Regeneration sollte schneller und effizienter stattfinden als bei der intermolekularen Reduktion mit dem Elektrolyten. Der zweite oxidierte Aromat sollte danach

vom Elektrolytsystem der Solarzelle regeneriert werden (Abb. 15). Ein Tolyly-substituiertes Diphenothiazinyl-Merocyanin erreichte eine Gesamteffizienz von  $\eta = 3.7\%$  ( $\eta/\eta_{N3} = 90\%$ ).

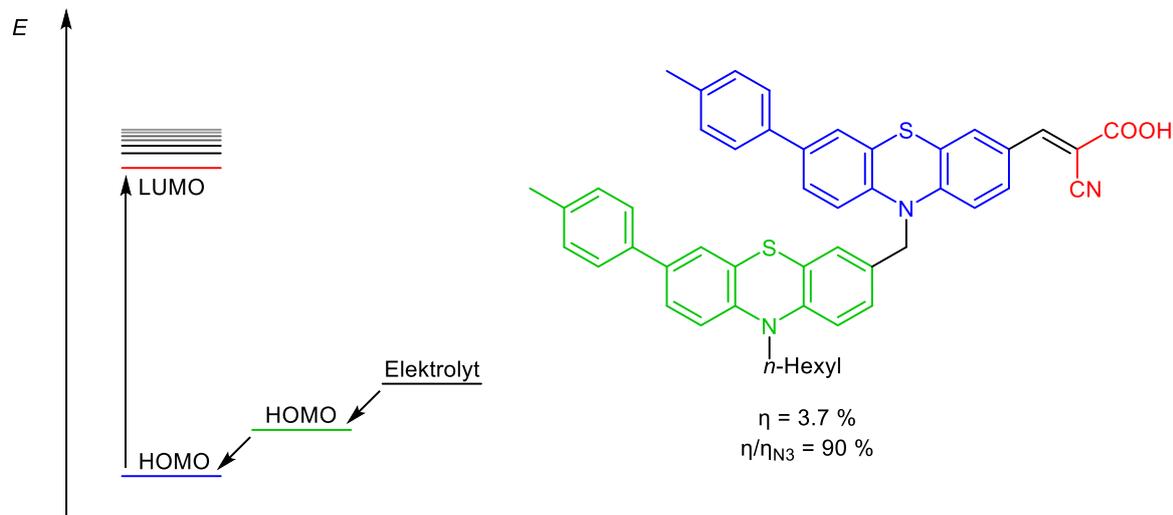


Abb. 15: Schematisches Energiediagramm der stufenweisen Reduktion des Diphenothiazin-Merocyanins (I.) und beispielhaftem Strukturmotiv nach Levi.<sup>[92]</sup>

### 3.1.6. Merocyanine

Klassische Merocyanine<sup>[93]</sup> sind ungeladene unsymmetrische Polymethinfarbstoffe, bestehend aus zwei Teilen, dem Stickstoff-Donor und einem Sauerstoff-Akzeptor, welche durch eine (Poly-)Ethylenbrücke verbunden sind. Die terminalen Gruppen sowie die Polymethinbrückenlänge haben starke Auswirkungen auf die Eigenschaften des Chromophors. Die klassische Definition der Merocyanine kann der strukturellen Vielfalt ihrer Endgruppen nicht gerecht werden, wodurch die Verbindungsklasse der Merocyanine häufiger als „Polyene mit Donor- und Akzeptor-Substituenten“ beschrieben wird.<sup>[94]</sup> Da Merocyanine als Polyene mit konjugierten Heteroatomen definiert werden, wird daraus geschlossen, dass Merocyanine im Kontrast zu gewöhnlichen Polyenen eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen im konjugierten  $\pi$ -System besitzen. Abhängig davon, ob die Elektronenziehenden oder Elektronen-schiebenden funktionellen Endgruppen das benachbarte Kohlenstoffatom einbeziehen, können auch Merocyanine mit geradzahigen Kohlenstoffatomen im konjugierten  $\pi$ -System erhalten werden (Abb. 16).<sup>[95]</sup> Zusätzlich ist eine Zuordnung auf Basis der Methinbrückenlänge zulässig, namentlich Mono-, Di-, Tetra- oder Hexamethinmerocyanine.<sup>[95]</sup>

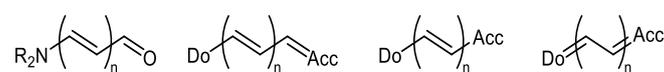


Abb. 16: Mögliche Substitutionsmuster der push-pull-Polyene in Abhängigkeit der Endgruppen.

Die photophysikalischen, photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Merocyanine, sowie Sensibilisierung physikochemischer Prozesse, Dipoländerung bei Anregung und intensive Solvatochromie lassen sich mithilfe ihrer Endgruppen als auch durch die Polymethinkette variieren. Infolge dieser Eigenschaften waren sie der Grundstein für die Polaritätsskala.<sup>[96]</sup> Außerdem finden sie Anwendung als Ionensensoren,<sup>[97]</sup> Farbstoffe für organisch sensibilisierte Solarzellen (DSSC), in der nichtlinearen Optik (NLO)<sup>[98]</sup> und photodynamischen Krebstherapie.<sup>[99]</sup> Die bekanntesten Vertreter dieser Stoffklasse sind *Brooker's Merocyanin*,<sup>[100]</sup> welches eine ausgeprägte Solvatochromie zeigt, und das medizinisch relevante MC 540.<sup>[101]</sup>

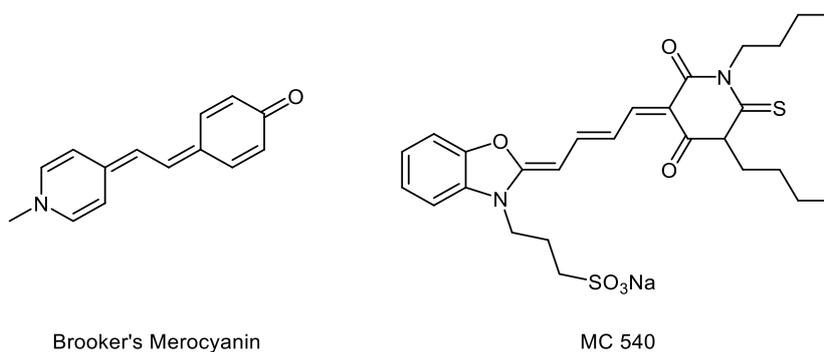
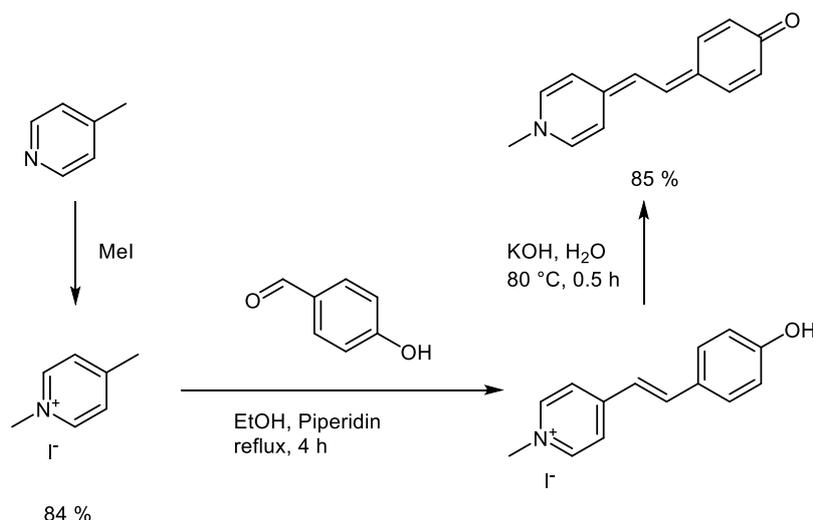


Abb. 17: Strukturen der bekanntesten Merocyanine, *Brooker's Merocyanin* (l.) und MC 540 (r.).

*Brooker's Merocyanin* (MOED) wird infolge seiner sehr ausgeprägten Solvatochromie und simplen Synthese gerne als Anschauungsbeispiel während des Studiums verwendet. Der klassische Syntheseweg, wie bei vielen Di-, Tri-, oder Polymethinmerocyaninen, führt über eine Kondensation. Im Fall von MOED wird zuerst die CH-acide Spezies aus 4-Methylpyridin durch *N*-Alkylierung mit Methyljodid gebildet. In einer zweiten Reaktion kann die aktivierte *o*-Methylgruppe des 1,4-Dimethylpyridinium-iodids die Carbonylgruppe des 4-Hydroxybenzaldehyd nucleophil angreifen und unter Abspaltung von Wasser den Farbstoffvorläufer bilden. Beim Aufkochen in wässriger KOH-Lösung wird durch Deprotonierung der Phenol-Funktionalität der Farbstoff gebildet (Schema 21).<sup>[102]</sup>

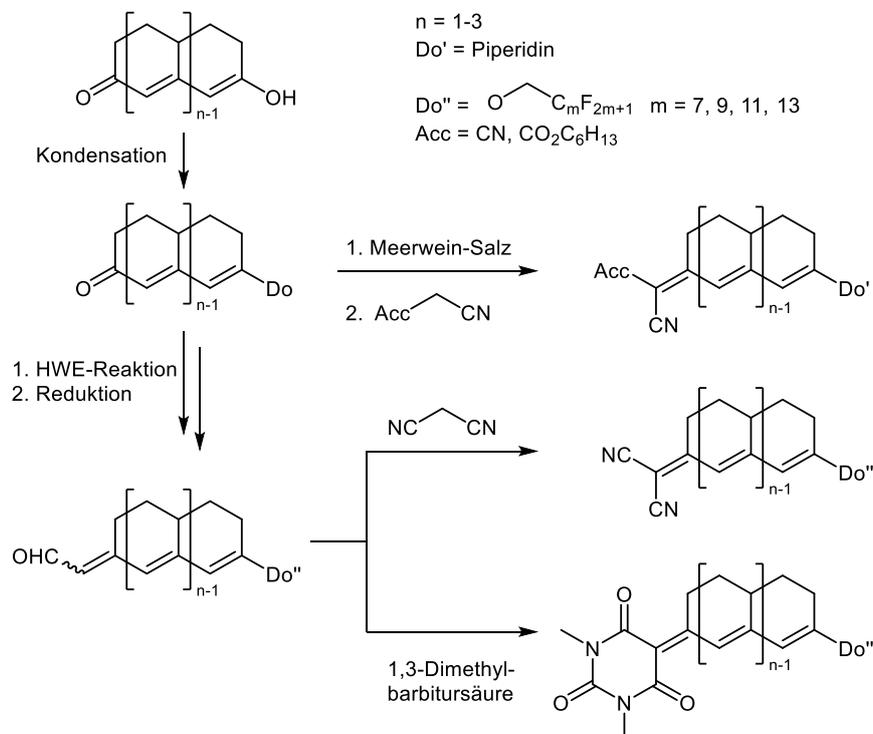


Schema 21: Syntheseroute für Brooker's Merocyanin nach Langhals.<sup>[102]</sup>

Für den Bereich der nichtlinearen Optik werden Verbindungen mit beträchtlichem intermolekularem Ladungsübergang benötigt. Merocyanine, ermöglichen es wegen ihrer starken Dipoländerung bei Anregung, rein organische nichtlineare optische Medien zu produzieren, um die klassischen anorganischen Kristalle abzulösen.<sup>[103]</sup> Vielversprechende Verbindungen in diesem Bereich wurden von der Forschungsgruppe *Laschat* publiziert. Der Fokus der Arbeiten lag auf rigidisierten Merocyaninen. Das Methinrückgrat bildeten Cyclohexen und seine polycyclischen Homologen. Für die Synthese wurden 3-Hydroxycyclohexenon, 7-Hydroxy-tetrahydronaphthalenon und 7-Hydroxyhexylhydroanthracenon verwendet, um von Tetra- bis zu Octomethinmerocyaninen zu variieren. Zuerst wurde die Donor-Funktionalität durch Substitution der Hydroxy-Gruppe erzeugt. Die Auswahl der Donor-Einheit beschränkte sich hierbei auf Piperidin und langkettige polyfluorierte Alkohole, wobei je nach Keton andere Reaktionsbedingungen verwendet wurden. Für die Piperidin-Derivate wurden Hydroxyketone mit Piperidin umgesetzt. Anschließend kam es zur Kondensation von Cyanessigsäurehexylester oder Malonsäuredinitril mittels *Meerwein*-Salz (Schema 22). Die Piperidin-substituierten Merocyanine zeigten bei der photophysikalischen Untersuchung, dass die Ester-Derivate wie erwartet eine Absorption im Bereich von 297–437 nm zeigten, was mit der Abschätzung über ihre  $\pi$ -Systemlänge übereinstimmt. Wobei die Dicyanomercyanine ein deutlich stärker bathochrom verschobenes Spektrum im Bereich von 401–600 nm vorwiesen.<sup>[104]</sup>

*Laschat* publizierte 2018 die Synthese von flüssigkristallinen Merocyaninen mit starren Methineinheiten (Schema 22). Zu diesem Zweck wurde Piperidin durch langkettige fluorierte Alkohole ersetzt. Nach der Ester-Gruppe wurde die Akzeptor-Einheit eingeführt. Erst wurde die Keton-Funktionalität durch eine *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion (HWE-Reaktion) zum Nitril und anschließend durch Reduktion zum Aldehyd umgesetzt. Aus diesem Aldehyd

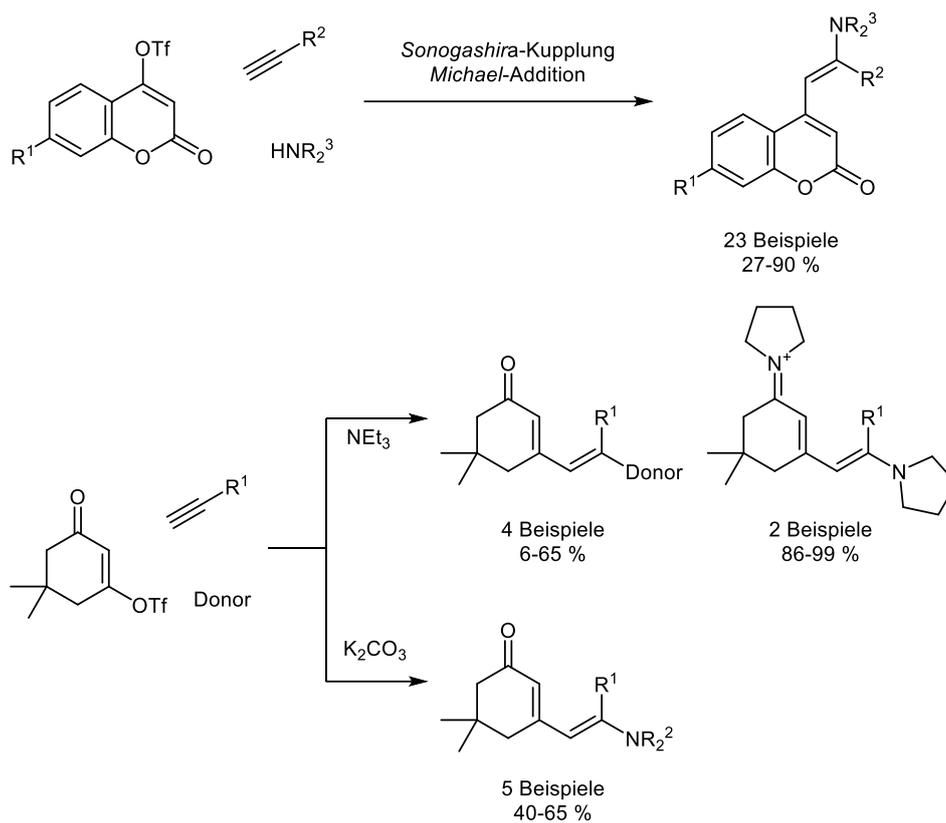
wurde durch Kondensation mit Malonsäuredinitril oder 1,3-Dimethylbarbitursäure das gewünschte Merocyanin erhalten. Die Farbstoffe konnten über 5 Reaktionsschritte mit einer Gesamtausbeute von 1.4–6.6 % (34–51 % durchschnittliche Ausbeute pro Reaktionsschritt) erhalten werden.



Schema 22: Syntheseroute für starre Merocyanine nach Laschat.<sup>[104-105]</sup>

Die flüssigkristallinen Merocyanine zeigten in der Fluoreszenz- und UV/VIS-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und in DFT-Rechnungen, dass Absorptions-, Emissionsmaximum und LUMO-Energie ausschließlich durch die Größe des Chromophors und der Akzeptorstärke beeinflusst werden. Die perfluorierte Seitenkette hatte keinen großen Einfluss auf das Chromophorensystem und führte im Vergleich zu seinen nicht fluorierten Derivaten nur zu einer geringen Änderung des Absorptionsmaximums.<sup>[105-106]</sup>

In der Arbeitsgruppe Müller wurden ebenfalls neuartige Merocyanine synthetisiert sowie photophysikalisch und elektrochemisch charakterisiert, wobei der Syntheseansatz im Sinne einer Ein-Topf-Synthese stattfand. Papadopoulos konnte durch eine Kupplungs-Additionssequenz 23 Merocyanine erhalten. In einer Multikomponentenreaktion bestehend aus einer *Sonogashira*-Kupplung und anschließender *Michael*-Addition wurden Cumarin- und Dimedontriflate umgesetzt (Schema 23). Die Klasse der Dimedonmerocyanine zeigt eine besonders intensive Absorption mit Extinktionskoeffizienten bis zu  $98000 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin-Donor konnte das Absorptionsmaximum weit in den roten Bereich bis hin zu 549 nm verschoben werden.<sup>[107]</sup>



Schema 23: Sonogashira-Michael-Sequenz für Cumarin- und Dimedon-basierte Merocyanine nach Papadopoulos.<sup>[107]</sup>

## 3.2. Methoden

### 3.2.1. Statistische Versuchsplanung (DoE)

Die Entwicklung neuer Synthesemethoden ist ein kostenintensiver Faktor der meisten Forschungsprojekte. Experimente sind oft mit aufwendigen Apparaturen, Messungen, Zeit, Ressourcen und Arbeitskraft verbunden. Die effiziente Nutzung von Zeit und Geld ist von zentralem Interesse und verlangt nach vorrausschauender Planung. Das Verfahren der statistischen Versuchsplanung (DoE; engl. *design of experiments*) ist ein mathematischer Ansatz zur Reaktionsoptimierung. Mit DoE ist ein besseres Verständnis der Experimente bei gleichbleibender Versuchsanzahl oder Zeit- und Ressourcenersparnis durch verringerte Versuchsanzahl möglich.

In der akademischen Chemie gilt, dass bei Optimierungen darauf zu achten ist, dass bei jedem neuen Experiment nur eine Variable verändert wird (one variable at a time; OVAT). Diese Vorgehensweise minimiert die Komplexität der zu interpretierenden Ergebnisse. Eine Auswertung ist einfach nachzuvollziehen und der Einfluss der beobachteten Parameter kann bei linearem Verhalten auf die einzelnen Variablen heruntergebrochen werden. Dies ist eine valide Methode, solange die Anzahl der Variablen und Messpunkte überschaubar ist sowie keine Wechselwirkung zwischen den Variablen besteht. Nach den Experimenten kommt es bei der Interpretation der Ergebnisse oft zu Fehlern, da durch Erwartungshaltung und Annahmen die Sicht verzerrt ist.<sup>[108]</sup> Diese Herangehensweise führt oft zu dem Trugschluss die „optimalen“ Bedingungen gefunden zu haben (Abb. 18).

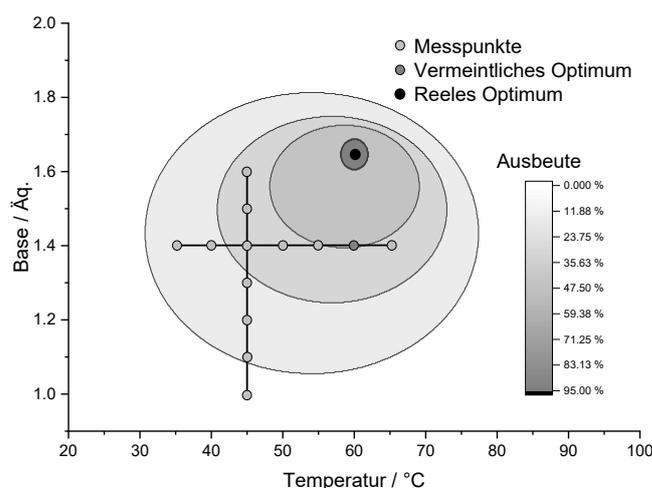


Abb. 18: Optimierung durch die OVAT-Methode.

In einem Gedankenexperiment soll eine Reaktion hinsichtlich ihrer Basenmenge und Reaktionstemperatur optimiert werden. Als Optimierungsverfahren fiel die Entscheidung für

die OVAT-Methode. Startbedingungen sind  $T = 45 \text{ °C}$  und 1.0 Äq. Base. Erst wurde die Basenmenge erhöht, bis die Ausbeute nicht mehr stieg (1.4 Äq.). Anschließend wurde die Reaktionstemperatur bei gleichbleibender Basenmenge variiert und ein Maximum identifiziert ( $60 \text{ °C}$ ). Aufgrund der Wechselwirkungen der beiden Faktoren konnte das globale Ausbeutemaximum nicht gefunden werden (Abb. 18). Dies ist eine Folge davon, dass nicht der gesamte Reaktionsraum erforscht und zu keinem Zeitpunkt die Kombination von Temperatur und Basenmenge berücksichtigt wurde.

Die Durchführung einer statistischen Versuchsplanung teilt sich in sechs Phasen auf:<sup>[109]</sup>

1. Für ein einwandfreies Experiment ist eine gute Kommunikation zwischen dem Experimentator und dem Analytiker von Nöten. Beide benötigen Einblick und Verständnis für die Disziplin des jeweils anderen, damit angemessene aussagekräftige Annahmen getroffen werden können. Die Planungsphase selbst besteht aus fünf Schritten.
  - 1) Identifizierung der (unabhängigen) Variablen, welche beobachtet werden sollen, z.B. Ausbeute, Reinheit oder Kosten.
  - 2) Auswahl passender messbarer Größen der Ausgangsvariablen z.B. Gewicht, Absorption, Emission.
  - 3) Ermittlung von veränderlichen Faktoren, welche voraussichtlich einen Einfluss auf das System haben, z.B. Temperatur, Zeit, Äquivalente.
  - 4) Bestimmung der Anzahl und Schrittgröße der Werte für jeden Faktor, z.B. zwei Messungen mit  $10 \text{ °K}$  unterschied.
  - 5) Erkennen von Synergien und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Faktoren.
2. Nach der Planung des Experiments kommt die Entwurfsphase, in welcher entschieden wird, welche DoE-Methode angewandt werden soll. Unterschieden wird zwischen vollfaktorieller und teilfaktorieller Versuchsplanung. Bei vollfaktoriellen Versuchsplänen werden alle Messwerte von jedem veränderlichen Faktor miteinander kombiniert und die Versuche durchgeführt. Je nach Anzahl der Faktoren und Messwerte pro Faktor wird eine große Anzahl an Versuchen benötigt (Gleichung 6).

$$n_{\text{Versuche}} = n_{\text{Faktor}}^{n_{\text{Messwerte}}}$$

*Gleichung 6: Benötigte Versuche in Abhängigkeit von Faktoranzahl und Messpunktanzahl.*

Bei Änderung von drei Parametern mit je zwei Messwerten werden acht Experimente benötigt, um den beobachteten Raum vollständig abzudecken. Erhöht sich die Parameteranzahl auf vier, werden schon 16 Messungen benötigt. Da die Experimente Zeit und Ressourcen beanspruchen und diese je nach Anzahl der Messungen nicht aufgebracht werden können oder wollen, muss ein Kompromiss zwischen

Arbeitsaufwand und Aussagekraft gemacht werden. In einem teilfaktoriellen Versuchsplan wird eine Teilmenge des vollfaktoriellen Versuchsplans analysiert (Abb. 19), wodurch nur einfache Korrelationen und Wechselwirkungen erkennbar sind. Wechselwirkungen höherer Ordnung können nicht aufgeschlüsselt werden. Häufig sehen Versuchsleiter Effekte höherer Ordnung als vernachlässigbar an, um im Gegenzug mit einer geringeren Anzahl an Versuchen Einblicke in die Experimente zu bekommen.

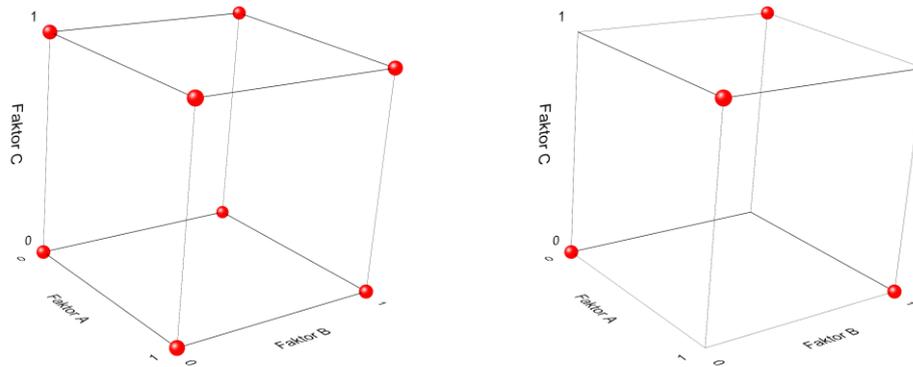


Abb. 19: Vergleich von zweistufiger vollfaktorieller Versuchsplan (l.) und teilfaktorieller Versuchsplan mit  $\frac{1}{2}$ -Fraktion (r.).

3. Die Durchführung der Experimente muss unter reproduzierbaren und deterministischen Bedingungen stattfinden. Die Reihenfolge der Versuche soll zufällig geschehen, um eine Verzerrung der Ergebnisse durch systematische Fehler und Erwartungshaltungen zu verhindern.
4. Manchmal scheinen die Schlussfolgerungen anhand der Ergebnisse offensichtlich. Dies kann täuschen, denn die Ergebnisse können nicht so eindeutig sein, wie sie auf den ersten Blick scheinen. Ist ein beobachteter Unterschied ein wirklicher Unterschied oder wird er durch Hintergrundrauschen verursacht? Um diese Unterscheidung zu treffen, wird ein Hypothesentest durchlaufen. Durch Angaben der Messwertstreuung und Signifikanz können aussagekräftige Schlüsse gezogen werden. Die Wahl einer geeigneten Methodik ist eine Grundvoraussetzung für die richtige Analyse des Experiments.<sup>[110]</sup> Bei dem sogenannten Kriging handelt es sich um ein empirisches Schätzverfahren und war der Grundstein für die *Bayes-Optimierung*.<sup>[111]</sup> Sie baut auf experimentellen Informationen auf, nicht aber auf mechanistischem Wissen und hat sich in der Prozessoptimierung bereits bewährt.<sup>[112]</sup> Die Eingangs- und Ausgangsgrößen werden als Gaußprozess beschrieben und der stochastische Ansatz erlaubt neben der Interpolation auch die Anwendung von statistischen Verfahren wie Hypothesentests. Dies ermöglicht eine Vorhersage möglicher Extrema zwischen den Messpunkten, dem *Expected Improvement*, womit durch geringem zusätzlichem

experimentellem Aufwand Maxima ausfindig gemacht werden können (Abb. 20, Schwarze Quadrate).<sup>[113]</sup>

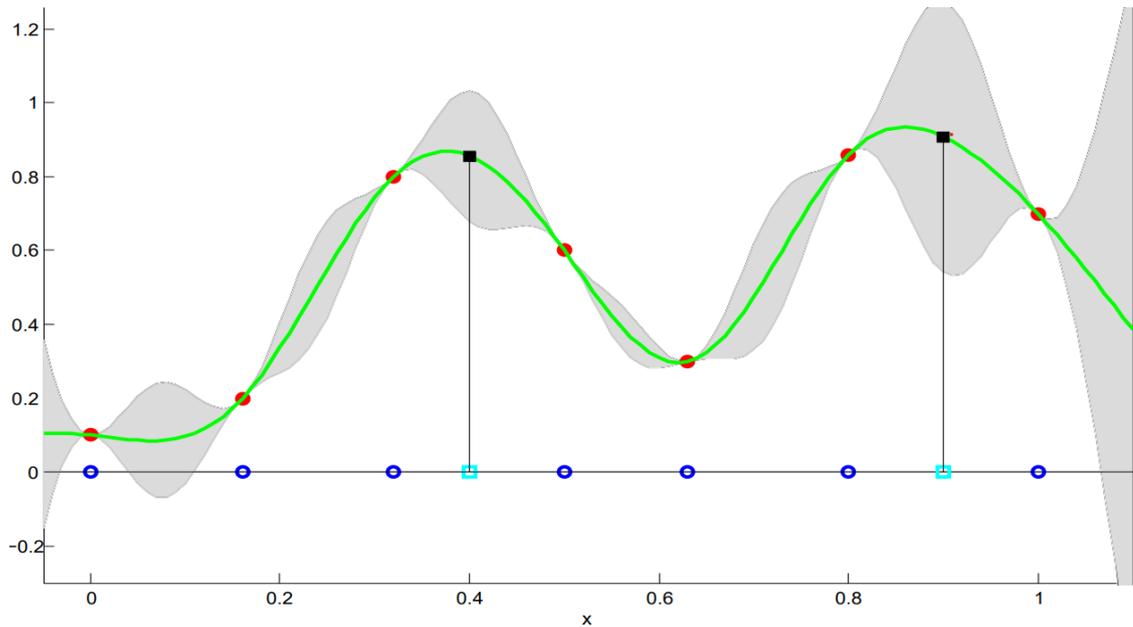


Abb. 20: Eindimensionales Beispiel einer Bayes-Interpolation: Die blauen Kreise markieren die Werte für den Faktor und die roten Punkte stehen für die Messwerte. Die grüne Kurve ist die Regressionskurve. Die besten unverzerrten Vorhersagen (grau) wurden mit Hilfe der Gaußschen-Feld-Theorie entlang der grünen Kurve dargestellt.<sup>[114]</sup>

Die Reaktionsoberflächenmethode (RSM; engl. *Response Surface Methodology*) ermöglicht die Darstellung der beobachteten Variablen in Abhängigkeit der Faktoren in einem Konturdiagramm (Abb. 21).<sup>[115]</sup>

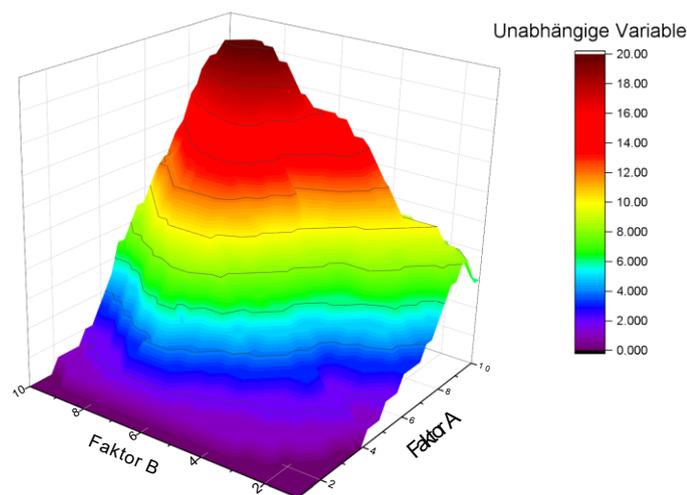


Abb. 21: Beispielhafte Response Surface Darstellung

5. Sobald die Schlussfolgerung aus der Analyse bereitsteht, können nun die relevanten Faktoren auf ihren Einfluss auf das Experiment verifiziert werden. Hierbei stellt sich heraus, wie gut das Modell eine Voraussage über das Experiment machen kann. Bei größeren Abweichungen können Rückschlüsse auf die Schwächen des Modells gemacht werden, oder die in Punkt 1 geschlossenen Annahmen stellen sich als falsch

heraus. Auch ist es möglich, dass bei einem teilfaktoriellen Versuchsplan die besten Parameter ausgelassen wurden. Rückschlüsse auf Reaktionskinetik oder -mechanismus können in Spezialfällen gezogen werden.

6. Zum Schluss soll nun eine Bewertung hinsichtlich der Sinnigkeit der Ergebnisse folgen. Der Kosten-Nutzen-Faktor spielt eine besondere Rolle. So können Ausbeuten vieler Reaktionen durch lange Reaktionszeiten verbessert werden, doch ist der Ausbeutegewinn je nach Verfügbarkeit der Reaktanden ab einer bestimmten Reaktionszeit nicht mehr zu rechtfertigen. Eine kurze Reaktion ist trotz geringerer Ausbeute dem Optimum zu favorisieren.

### 3.2.2. Cyclovoltammetrie<sup>[116]</sup>

Cyclovoltammetrische Messungen gestatten die elektrochemische Charakterisierung von Verbindungen und ermöglichen einen Einblick in die Thermodynamik und Kinetik ihrer Redoxprozesse an Elektrodenoberflächen.<sup>[116c]</sup>

Der Aufbau besteht aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Auf der Oberfläche der Arbeitselektrode finden die Redoxreaktionen des beobachteten Systems statt. Ihre Oberfläche ist bekannt, da der Betrag des Stromflusses abhängig von ihrer Größe ist. Der gemessene Strom fließt zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, wobei die Messung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode stattfindet.<sup>[116b]</sup> Da die klassischen organischen Lösungsmittel sehr geringe Konduktivitäten aufweisen, wird Leitsalz für einen verbesserten Ladungstransport verwendet. Bei der Wahl des Lösungsmittels und des Leitsalzes ist darauf zu achten, dass sie sich in dem zu beobachteten Spannungsbereich inert verhalten. Im Falle der Leitsalze haben sich besonders Tetraalkylammonium-Salze wie Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat, welches in allen Messungen der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, bewährt. Während der Messung wird das Potential zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode in Form einer oszillierenden Dreiecksspannung mit einer variablen Vorschubsgeschwindigkeit von 5 bis 1000 mVs<sup>-1</sup> geändert.<sup>[116a, 116b]</sup> Für eine graphische Darstellung wird in der Regel der Strom als Funktion der Spannung aufgetragen (Abb. 22), wobei bis zu drei Grenzfälle für den heterogenen Ladungstransfer zu beobachten sind.

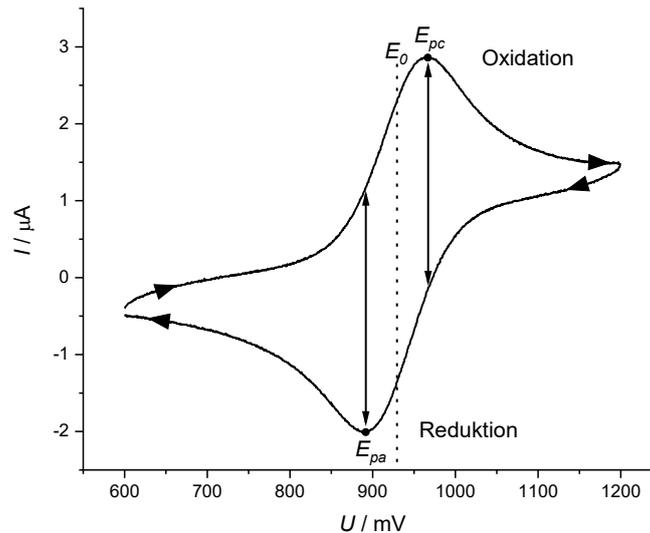


Abb. 22: Cyclovoltammogramm eines quasireversiblen Elektronentransfers.  $E_{pc}$ : kathodisches Spitzenpotential,  $E_{pa}$ : anodisches Spitzenpotential  $E_0$ : Halbstufenpotential.

Es wird zwischen reversiblen, quasireversiblen und irreversiblen Elektronentransfer unterschieden. Der reversible Elektronentransfer hat die höchste Reaktionsgeschwindigkeit, so dass sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Der zeitbestimmende Schritt dieser Reaktion ist der Massentransport zwischen den beiden Elektroden. Bei reversiblen Verlauf beträgt die Differenz der beiden Strompeaks ( $\Delta E_p$ ) ca. 59 mV und das Halbstufenpotential  $E_0$  ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel der anodischen und kathodischen Peakpotentiale  $E_{pa}$  und  $E_{pc}$  (Gleichung 7).

$$E_0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Gleichung 7: Bestimmung des Halbstufenpotentials.

Der quasireversible Elektronentransfer ist vom heterogenen Ladungstransfer abhängig. Dies äußert sich während des Experiments bei Veränderung der Vorschubgeschwindigkeit in der Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen.  $\Delta E_p$  entspricht mehr als 59 mV. Der irreversible Elektronentransfer verläuft extrem langsam ab oder es schließen sich Folgereaktionen an, wodurch die Rückreaktion nicht in gleicher Quantität stattfinden kann wie die Hinreaktion. Daher entstehen bei irreversiblen Redoxreaktionen zwei Peakpotentiale mit unterschiedlichen Integralen. Im Extremfall kann nur ein Peakpotential detektiert werden. An der Elektrodenoberfläche können nicht nur Einelektronenübertragungen sondern auch Mehrelektronenübertragungen stattfinden. Die Mehrelektronenübertragungen werden in drei Kategorien unterschieden. Beträgt die Potentialdifferenz  $\Delta E_p$  mehr als 150 mV, können zwei separate Einelektronenübergänge analysiert werden. Ab einer geringeren Potentialdifferenz ( $\Delta E_p < 100$  mV) kommt es durch Überlagerung der Signale zu einem einzigen Peak, wodurch der detektierte Strom auf das 2.41-fache im Vergleich zu Einelektronenübergängen steigt.

Sinkt die Potentialdifferenz noch weiter ab ( $\Delta E_p < 28 \text{ mV}$ ), ist der nachfolgende Elektronenübergang begünstigt und es kommt zu einem noch höheren Strom (2.82-fach) als bei Einelektronenübertragungen. Die Wasserstoffelektrode (NHE) dient in der Elektrochemie als Nullpunktsreferenz ( $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ ;  $0 \text{ mV}$ ), doch ist ihre Anwendbarkeit in organischen Lösungsmitteln sehr beschränkt. Deswegen wurde auf eine Silber-Silberchlorid-Elektrode zurück gegriffen ( $E^{0/+1} \text{ vs. NHE} = 200 \text{ mV} + E^{0/+1} \text{ vs. Ag/AgCl}$ ) wurde das Redoxsystem Ferrocen/Ferrocenium ( $E_0^{0/+1} = -450 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$  in Dichlormethan) als interne Referenz verwendet.<sup>[117]</sup>

### 3.2.3. Absorptionsspektroskopie<sup>[118]</sup>

Zur photophysikalischen Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Chromophore wurde ein Zweistrahlenspektrometer (Lambda 19, PerkinElmer) verwendet. Das Gerät verwendet zwei Lichtquellen, eine Deuteriumlampe zum Abdecken des UV-Bereiches (190-380 nm) und eine Halogenlampe für das sichtbare Licht (380-800 nm). Der Monochromator ermöglicht eine stufenlose Selektion der gewünschten Wellenlänge und eine Bestrahlung der Referenz (Küvette mit Lösungsmittel) und der Probe (Küvette mit gelöstem Chromophor) mit parallel ausgerichtetem Licht (Abb. 23).

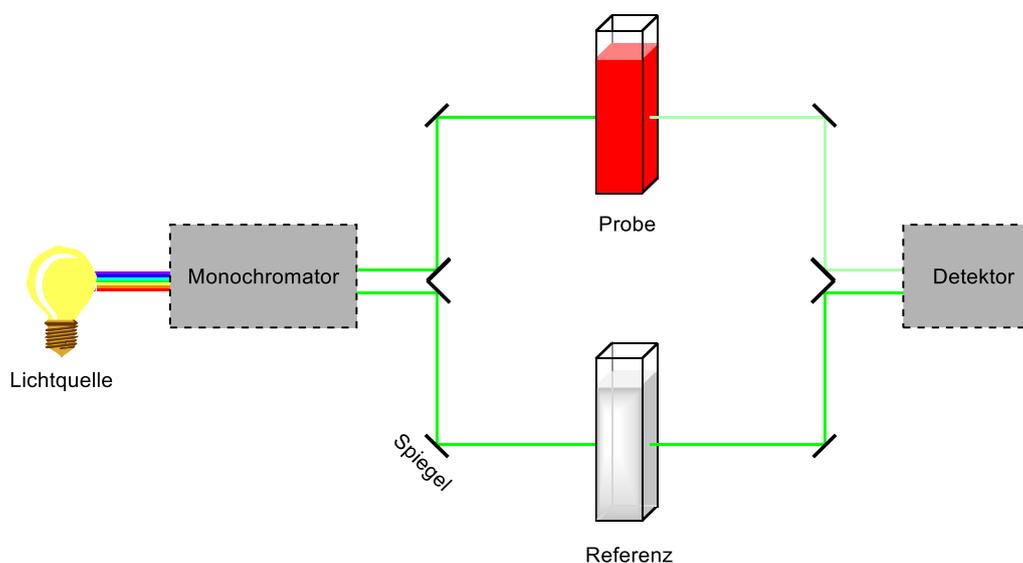


Abb. 23: Auf den Strahlengang reduzierte schematische Funktionsweise eines UV/Vis-Spektrometers.

Die Energie des Lichts im Bereich von 190 bis 800 nm (UV/Vis) entspricht einer Energie von 6.53-1.55 eV. Laut Molekülorbitaltheorie entspricht dies den Energiedifferenzen von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen oder nichtbindenden  $n$ -Orbitalen mit antibindenden  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen. Die Absorption dieser definierten Energie ermöglicht die Anregung der entsprechenden Elektronen in ihre nicht bindende Orbitale. Mit der Größe und Komplexität des Chromophors steigt die Anzahl der möglichen Anregungsübergänge. Bei Chromophoren in Lösung kommt es zu leicht unterschiedlichen statistisch verteilten Zuständen, wodurch die einzelnen

Schwingungsübergänge breite Banden ergeben. Hieraus lassen sich Annahmen zur elektronischen Struktur der Moleküle und eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung ableiten. Durch die Absorption des Lichts wird seine Intensität bis zur vollständigen Auslöschung abgeschwächt, wobei die Abschwächung mit der Konzentration des Chromophors in Lösung  $c$ , der Weglänge des Lichts durch die Chromophorenlösung  $l$  und dem wellenlängenabhängigen substanzcharakteristischen Extinktionskoeffizienten  $E_\lambda$  einhergeht. Dieser Zusammenhang wird durch das *Lambert-Beer'sche* Gesetz beschrieben (Gleichung 8).

$$A_\lambda = E_\lambda = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = l \cdot c \cdot \varepsilon_\lambda$$

*Gleichung 8: Lambert-Beer'sches Gesetz;  $A_\lambda$ : wellenlängenabhängige Absorbanz,  $E_\lambda$ : wellenlängenabhängige Extinktion,  $I_0$ : initiale Intensität,  $I_1$ : transmittierte Intensität,  $l$ : Schichtdicke,  $c$ : Chromophorenkonzentration,  $\varepsilon_\lambda$ : Extinktionskoeffizient.*

Durch Messung der Absorption bei unterschiedlichen bekannten Konzentrationen der Probe und gleichbleibender Schichtdicke (1 cm) kann eine Gerade durch die Messpunkte gelegt werden, wobei die Steigung der Geraden dem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_\lambda$  entspricht und die Richtigkeit des *Lambert-Beer'schen* Gesetzes für den Chromophor in diesem Konzentrationsbereich dargelegt wurde.

### 3.2.4. Fluoreszenzspektroskopie<sup>[119]</sup>

Der Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers unterscheidet sich zu dem eines Absorptionsspektrometers in der Lage des Detektors. Dieser ist in einem Winkel von  $90^\circ$  zum eingestrahlteten Licht positioniert, um nicht die Anregungswellenlänge aufzunehmen (Abb. 24). Zusätzlich muss bei der Probenvorbereitung eine geringere Verdünnung als bei der Absorptionsspektroskopie gewählt werden, um Aggregationseffekte und Reabsorption zu vermeiden. Für die Fluoreszenzmessungen in dieser Arbeit wurden die Chromophore mit dem Fluoreszenzspektrometer Hitachi F7000, dessen Lichtquelle eine Xenonlampe ist, gemessen.

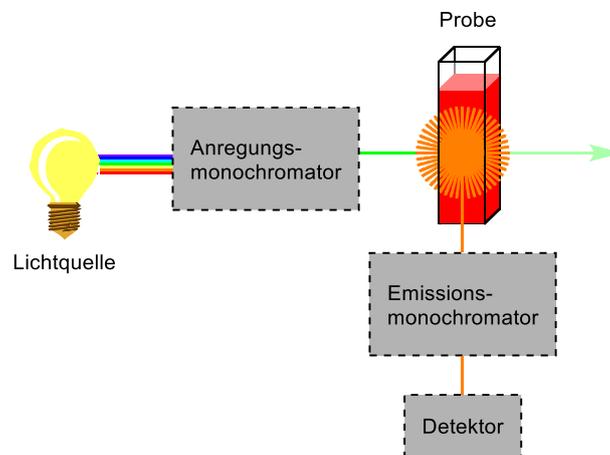


Abb. 24: Auf den Strahlengang reduzierte schematische Funktionsweise eines Fluoreszenzspektrometers.

Nach der elektrischen Anregung eines Moleküls gibt es einige Pfade zur Relaxation zurück in den Grundzustand  $S_0$ . Relaxiert das Molekül aus dem  $S_1$ -Zustand durch Emission von elektromagnetischer Strahlung, wird von Fluoreszenz gesprochen. Abgesehen von der Fluoreszenz sind auch andere Wege in den Grundzustand möglich, z.B. Phosphoreszenz, bei Emission aus dem  $T_1$ -Zustand oder strahlungslose Relaxation, bei der die Energie beispielsweise in Wärme übergeht. Die typische Fluoreszenzlebensdauer eines organischen Moleküls beträgt bei 20 °C  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  Sekunden. Die Stokes-Verschiebung lässt Rückschlüsse auf strukturelle Einflüsse von Grund- und angeregtem Zustand schließen. Sie wird aus der Differenz der energetischen Lage des Absorptionsmaximums ( $\lambda_{max,abs}$ ) und des Emissionsmaximums ( $\lambda_{max,em}$ ) berechnet (Gleichung 9).

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{max,abs}} - \frac{1}{\lambda_{max,em}}$$

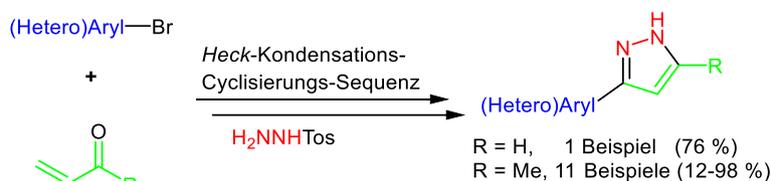
Gleichung 9: Berechnung der Stokes-Verschiebung aus Absorptionsmaximum ( $\lambda_{max,abs}$ ) und Emissionsmaximum ( $\lambda_{max,em}$ ).

Nach der *Kasha*-Regel emittieren Moleküle meistens aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand. Besitzt ein Chromophor eine große Stokes-Verschiebung, bedeutet dies, dass der Grundzustand und der angeregte Zustand große Unterschiede in der (elektronischen) Struktur aufweisen. Dies geht häufig mit einer Geometrieänderung bzw. *Charge Transfer* während der Anregung einher.<sup>[120]</sup>

### 3.3. Ein-Topf-Sequenz zu Synthese der Pyrazole 3 und 5

#### 3.3.1. 3,5-substituierte 1H-Pyrazole 3

Die im Rahmen meiner Masterarbeit etablierte *Heck*-Kondensations-Cyclisierungs-Sequenz ermöglichte zuvor die Darstellung von zwölf 3-Arylpyrazol-Derivaten. Um die Anwendbarkeit der Sequenz und ihre Toleranz für Heteroaromaten sowie sterische und elektronische Einflüsse zu zeigen, wurde ein besonderes Augenmerk auf die Variation der Arylbromid-Komponente gelegt. Es wurden einige  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen mit Methyl-Substituenten an  $\alpha$ ,  $\beta$  und/oder  $\gamma$ -Position verwendet, doch wurden nur zwei der sechs eingesetzten Carbonylverbindungen das entsprechende Pyrazol (Schema 24). In den anderen vier Fällen wurde schon während der *Heck*-Kupplung eine niedrige Ausbeute des Zwischenproduktes beobachtet werden.



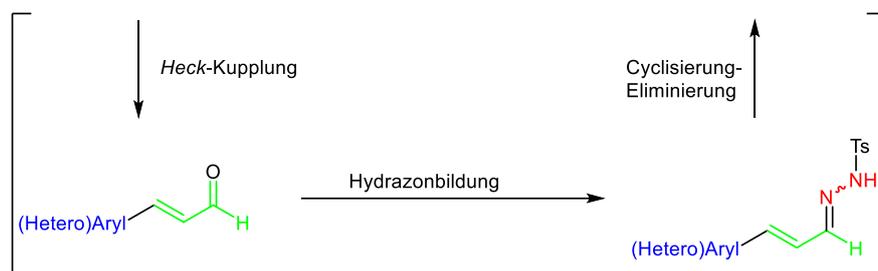
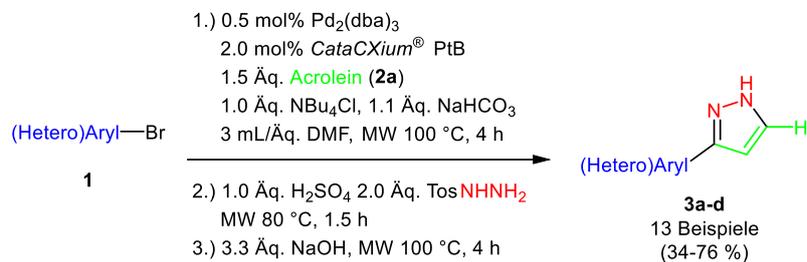
Schema 24: In der Masterarbeit etablierte *Heck*-Kondensations-Cyclisierungs-Sequenz zur Synthese von 3-Arylpiperazolen.<sup>[15]</sup>

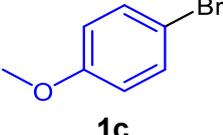
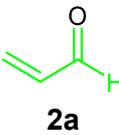
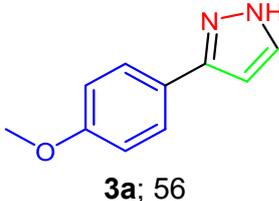
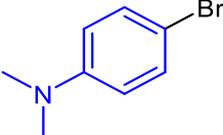
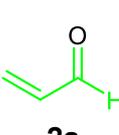
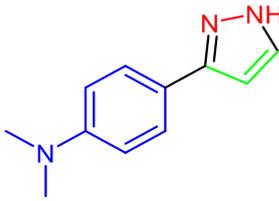
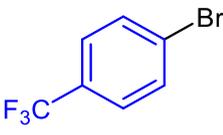
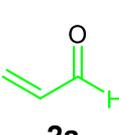
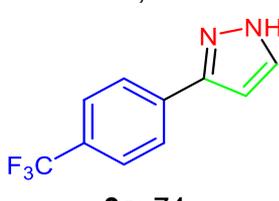
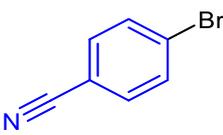
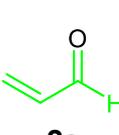
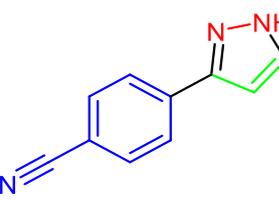
Um die Diversität der *Heck*-Kondensations-Cyclisierungs-Sequenz hinsichtlich der Produkte zu zeigen, sollten weitere Pyrazol-Derivate **3** synthetisiert werden. Da mit Methylvinylketon als Alken-Komponente bereits gezeigt werden konnte, dass die Sequenz Heteroaromaten, sterisch anspruchsvolle Gruppen sowie reaktive funktionelle Gruppen toleriert, wurde die Variation der Aromaten für weitere Beispiele auf die elektronische Bandbreite der Substituenten reduziert. Zur Vervollständigung wurden durch die Kupplung von Acrolein (**2a**) vier weitere Pyrazole **3a-d** mit Ausbeuten von 41-74 % synthetisiert (Tabelle 1). Die Wahl des Alkens zeigte großen Einfluss auf die Ausbeute, so ergaben die Pyrazole **3a-d** grundsätzlich geringere Ausbeuten mit einem Unterschied von 11-41 % im Vergleich zu den 5-Methyl-Derivaten, welche aus Methylvinylketon (**2b**) erhalten wurden. Da Acrolein (**2a**) einen geringeren Siedepunkt als **2b** besitzt, kommt es zu geringeren effektiven Konzentrationen in Lösung.<sup>[15, 60]</sup>

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Pyrazole **3** konnte nur ein einziger Signalsatz beobachtet werden. Dies deutet auf eine schnelle *NH*-Tautomerie in Lösung oder ein einzelnes dominantes Tautomer hin. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnte das Signal für das stickstoffständige Proton als ein breites Signal beobachtet werden, was auf eine Mobilität der

Protonen schließen lässt. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde die Dominanz von 3-Aryl-1*H*-Pyrazolen gegenüber 5-Aryl-1*H*-Pyrazolen angenommen.<sup>[121]</sup>

Tabelle 1: Mittels Ein-Topf-Synthese dargestellte 3-Aryl-substituierte Pyrazole **3a-d**.

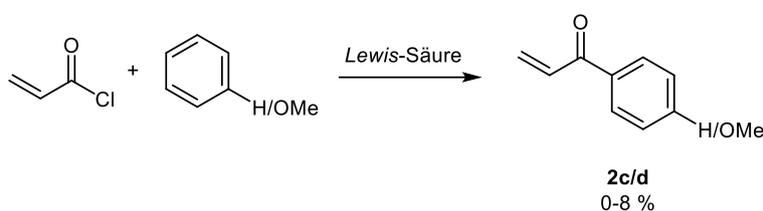


Eintrag	(Hetero)Aryl-bromid <b>1</b>	$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung <b>2</b>	3-Aryl-substituierte Pyrazole <b>3</b> %
1	 <b>1c</b>	 <b>2a</b>	 <b>3a</b> ; 56
2	 <b>1d</b>	 <b>2a</b>	 <b>3b</b> ; 45
3	 <b>1e</b>	 <b>2a</b>	 <b>3c</b> ; 74
4	 <b>1f</b>	 <b>2a</b>	 <b>3d</b> ; 41

Weitere Vinyl-Komponenten konnten nicht kommerziell erhalten werden, weswegen nach einer Synthese von 1-Arylenonen **2** für Labormaßstäbe gesucht wurde.

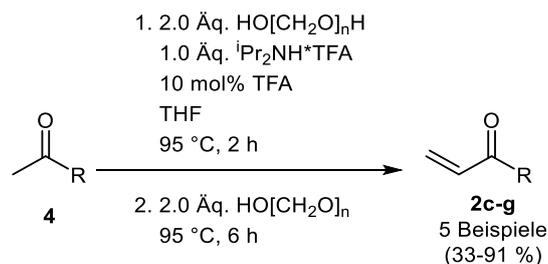
Die *Friedel-Crafts*-Acylierung mit Acrylsäurechlorid sollte unterschiedliche aromatische Substrate ermöglichen. Diese elektrophile Substitutionsreaktion hat sich als Standard-Handwerkzeug für die Acylierung von Aromaten bewährt.<sup>[122]</sup> Die Versuche, mit den literaturbekannten Reaktionsbedingungen die Arylenone **2** zu erhalten, erbrachten eine geringe Ausbeute des Arylenons **2c** von 8 % (Tabelle 2, Eintrag 2).<sup>[123]</sup> Eine lösungsmittelfreie Synthese von Acryl **2d** mit ZnO war erfolglos (Tabelle 2, Eintrag 4). Die *Friedel-Crafts*-Acylierung stellte sich somit als nicht zielführend dar. Aus diesem Grund wurde nach einer anderen Syntheseroute gesucht.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen der *Friedel-Crafts*-Acylierung für Arylenone **2**.



Eintrag	Aromaten	Lewis-Säure	Solvent	Zeit	Temperatur	Ausbeute
1	1.8 Äq. Benzol	1.8 Äq. AlCl <sub>3</sub>	1 ml DCM	1.5 h	0 °C	-
2	1.8 Äq. Benzol	1.8 Äq. AlCl <sub>3</sub>	1 ml DCM	2.0 h	0 °C	8 %
3	1.0 Äq. Benzol	1.8 Äq. AlCl <sub>3</sub>	-	0.5 h	0 °C	-
4	1.0 Äq. Anisol	0.5 Äq. ZnO	-	0.5 h	RT	-

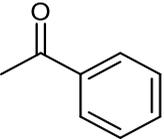
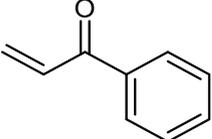
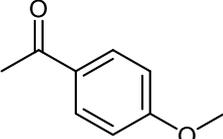
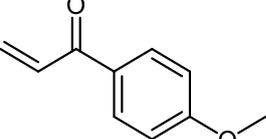
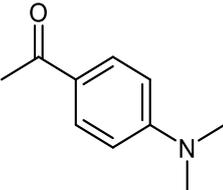
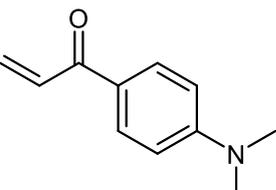
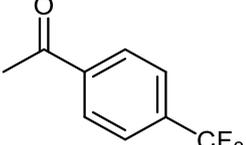
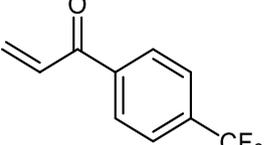
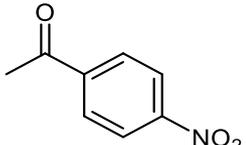
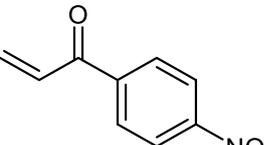
In einer Veröffentlichung von 2010 konnte *Connell* ein breites Spektrum an Carbonylverbindungen durch Aldolkondensation in die entsprechenden Enone umsetzen.<sup>[124]</sup> Hierfür wurden die Acetophenone mit *in situ* generiertem Formaldehyd in Anwesenheit von Diisopropylamin und Trifluoressigsäure in THF für 8 h erhitzt (Schema 25). Unter Verwendung dieser Vorschrift konnte beobachtet werden, dass die flüssigen Derivate der Produkte **2** nach der säulenchromatographischen Reinigung beim Entfernen des Lösungsmittels einen farblosen harten Feststoff bildeten. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ergaben sich neben den Produkt Signalen stark verbreiterte Peaks. Zusammen mit massenspektroskopischen Messungen konnten die breiten Signale Oligomeren zugeordnet werden. Um einer langsamen Polymerisation der Produkte **2** bei der Trocknung entgegenzuwirken, wurde eine geringe Menge DMF (2-5 µL/mmol) zur Stabilisierung hinzugegeben. Als Stabilisator der Wahl wurde DMF gewählt, da dies ebenfalls das Lösungsmittel für die *Heck*-Kupplung darstellt. Es konnte auch nach mehreren Tagen keine Polymerisation beobachtet werden, was eine gute Handhabung ermöglichte.



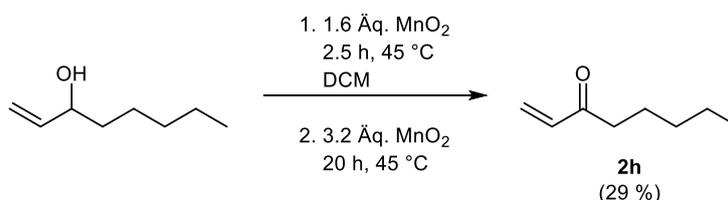
*Schema 25:  $\alpha$ -Methylierung der Aceto-Verbindungen **4** via Mannich-artiger Reaktion.*

Die  $\alpha$ -Methylierung der Acetophenone **4** nach *Connell* ermöglichte die Synthese von fünf 1-Arylenonen **2** mit unterschiedlichen *para*-Substituenten in mäßigen bis zu sehr guten Ausbeuten (Tabelle 3).

*Tabelle 3: Synthetisierte 1-Arylenone **2c-g**.*

Eintrag	Acetophenone <b>4</b>	Ausbeute <b>2c-f</b> mg; %
1	 <b>4a</b>	 <b>2c; 71</b>
2	 <b>4b</b>	 <b>2d; 62</b>
3	 <b>4c</b>	 <b>2e; 91</b>
3	 <b>4d</b>	 <b>2f; 47</b>
5	 <b>4e</b>	 <b>2g; 33</b>

Um zu zeigen, dass 5-Alkylpyrazole ebenfalls über die *Heck*-Cyclocondensations-Sequenz möglich sind, wurde sich für die Synthese von Octen-3-on (**2h**) entschieden. Durch selektive Oxidation von Octen-3-ol durch aktiviertes Mangan(IV)oxid<sup>[125]</sup> konnte die entsprechende ungesättigte aliphatische Carbonylverbindung **2h** mit einer Ausbeute von 29 % erhalten werden (Schema 26). Die sechs synthetisierten 1-substituierten Enone **2** konnten über <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden.

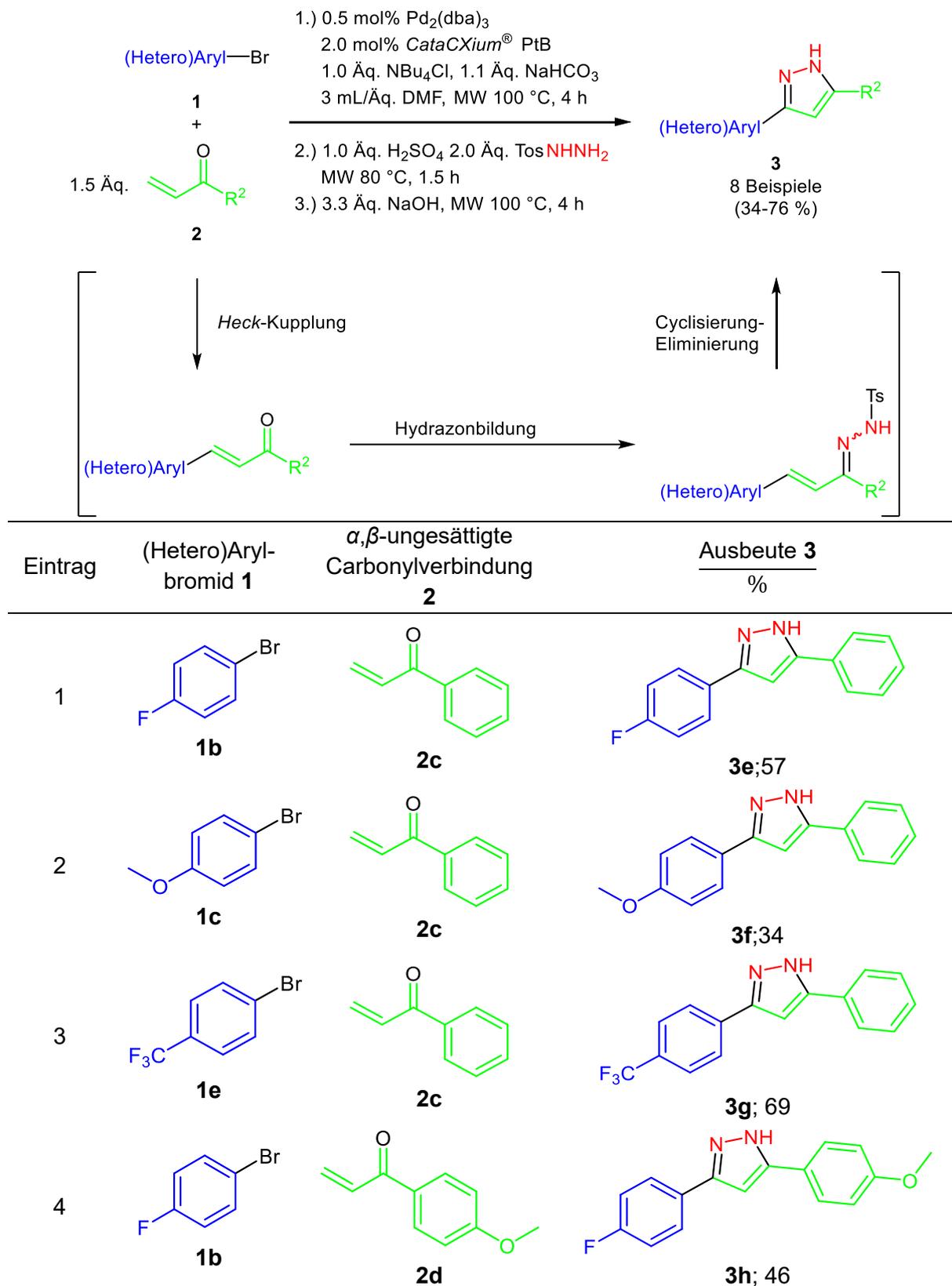


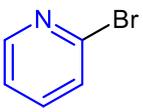
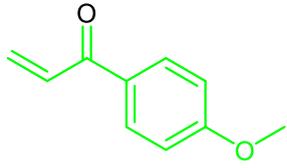
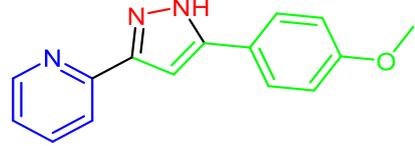
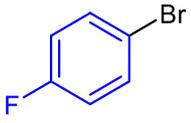
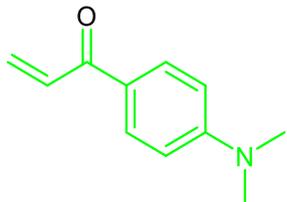
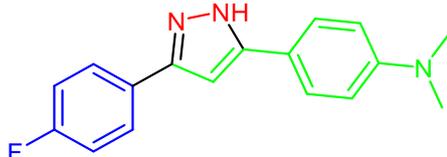
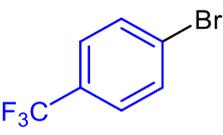
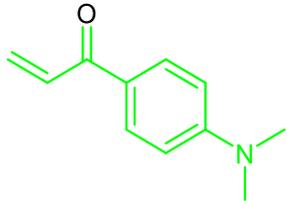
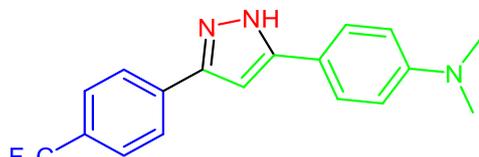
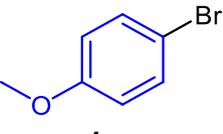
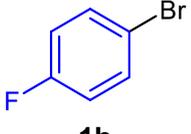
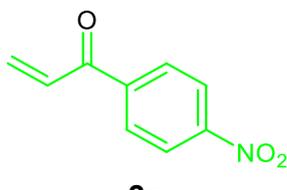
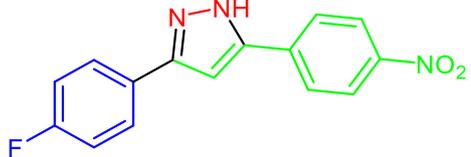
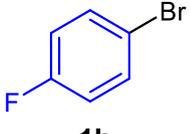
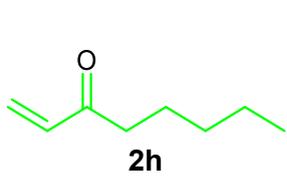
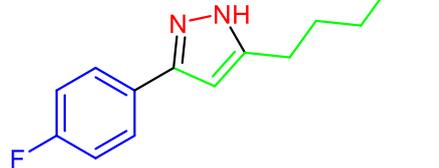
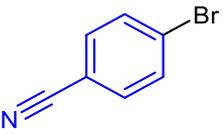
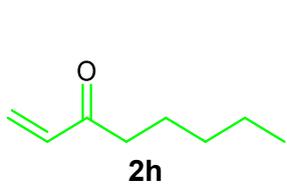
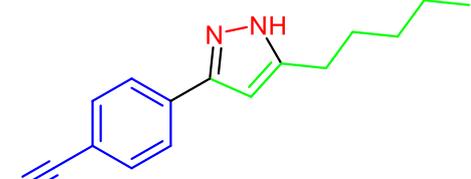
Schema 26: Oxidation von Octen-3-ol zum Octen-3-on (**2h**)

Mit Hilfe der sechs synthetisierten 1-substituierten Enone **2** konnte über die *Heck*-Kondensations-Cyclisierungs-Sequenz die Bibliothek bisher erhaltener Pyrazole **3** um acht Beispiele erweitert werden (Tabelle 4). Die Ausbeuten der isolierten Pyrazole **3** lagen im Bereich von 34-76 %. Die Donor-substituierten Arylenone **2d** und **2e** (Tabelle 4, Eintrag 4-7) und das langkettige Alkylenon **2h** ergaben geringere Ausbeuten im Vergleich zum Phenyl-Derivat **2c** (Tabelle 4, Eintrag 1-3). Diese Beobachtung deckt sich mit dem mechanistischen Model der *Heck*-Kupplung und experimentellen Beobachtungen mit anderen vinylischen Substraten. Elektronenärmere Vinylverbindungen weisen aufgrund einer bevorzugten oxidativen Addition höhere Reaktionskonstanten vor.<sup>[126]</sup> Nach der Reaktionssequenz mit den elektronenarmen Arylenonen konnten keine Pyrazole erhalten werden (Tabelle 4, Eintrag 8 und 9). Diese Ergebnisse sind auf den ersten Blick kontraintuitiv, da der elektronenziehende Charakter der Trifluormethyl- und Nitro-Gruppe eine Produktbildung fördern sollte. Das Problem liegt in der Reaktivität des gebildeten Chalkons. Der -I und -M-Effekt der beiden Funktionalitäten auf der Seite der Carbonylgruppe führt zu einer erhöhten Elektrophilie des Chalkons, wodurch die Kondensation des Ketons mit dem Amin des Hydrazins nicht mehr der bevorzugte Reaktionspfad ist. Es kommt durch eine *Michael*-Addition zum Verlust des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Systems, wodurch keines der Pyrazole **3l** bzw. **3m** erhalten werden konnte.<sup>[127]</sup> Alternativ wäre nach der Kondensation eine *Retro-Mannich*-Reaktion denkbar, wodurch es zu keiner Produktbildung kommen würde.<sup>[128]</sup> Durch die Variation des Arylbromides **1** war es möglich vier Aromaten mit elektronen-neutralem bis ziehenden Charakter einzubringen. Die Ausbeute sank mit steigendem elektronenziehendem Charakter des *para*-Substituenten. Der Einsatz von 2-Brompyridin (**1g**) führte zu keinem Produkt (Tabelle 4, Eintrag 5). Durch Reaktionskontrolle konnte bereits nach der *Heck*-Kupplung ein geringer Umsatz ermittelt werden. Die molekulare Zusammensetzung wurde durch Verbrennungsanalysen oder hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt und ihre Struktur

konnte eindeutig anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Wie für die Pyrazole **3** (Kapitel 3.3.1) konnte nur ein Signalsatz beobachtet werden, was auf eine einseitige Tautomerenverteilung bzw. rasche Tautomerisierung hindeutet.<sup>[121]</sup>

Tabelle 4: In der Ein-Topf-Synthese dargestellte 3,5-substituierte Pyrazole **3e-o**.



Eintrag	(Hetero)Arylbromid <b>1</b>	$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung <b>2</b>	Ausbeute <b>3</b> %
5	 <b>1g</b>	 <b>2d</b>	 <b>3i; 0</b>
6	 <b>1b</b>	 <b>2e</b>	 <b>3j; 38</b>
7	 <b>1e</b>	 <b>2e</b>	 <b>3k; 53</b>
8	 <b>1c</b>	 <b>2f</b>	 <b>3l; 0</b>
9	 <b>1b</b>	 <b>2g</b>	 <b>3m; 0</b>
10	 <b>1b</b>	 <b>2h</b>	 <b>3n; 45</b>
11	 <b>1f</b>	 <b>2h</b>	 <b>3o; 74</b>

Die 3,5-substituierten 1*H*-Pyrazole **3** konnten als farblose Feststoffe erhalten werden, wobei die alkylierten Derivate erst nach einigen Stunden kristallisierten.

### 3.3.2. 3,4-Aryl-substituierte 1H-Pyrazole 5

Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich des Verhältnisses von Acrolein (**2a**) und der Arylbromidkomponente, sowie der Anpassung der Reaktionszeit, war es *Panther* möglich eine *pseudo*-Dreikomponenten-*Heck*-Reaktion durchzuführen. Durch Änderung des Arylbromid-zu-Acrolein-Verhältnisses von 1:1.5 auf 2.5:1 konnte 3,3-Diphenylacrylaldehyd mit einer Ausbeute von 95 % erhalten werden.<sup>[14]</sup> Diese Reaktionsbedingungen konnten bereits in der Masterarbeit implementiert werden, wodurch die *Heck*-Kondensations-Ein-Topf-Sequenz das 3,4-Arylpyrazol **5b** (44 %) ergab.<sup>[15]</sup>

Nach dem Cyclisierungs-Eliminierungsschritt entsteht zunächst das nicht-aromatische 3,3-biarylierte 3H-Pyrazol. Die reaktive Zwischenstufe erlangt unter protischen Bedingungen durch [1,2]-Umlagerung Aromatizität und die 3,4-substituierten 1H-Pyrazole können isoliert werden.<sup>[129]</sup>

Da die *Heck*-Reaktion mit sehr guten Ausbeuten verläuft und die Bildung des Hydrazons über Reaktionskontrolle quantitativ verläuft, wurde der Cyclisierungsschritt hinsichtlich der Reaktionsbedingungen untersucht (Schema 27).



Schema 27: Optimierung der Basenmenge, Temperatur und Zeit für die Synthese vom 3,4-Biaryl-substituierten 1H-Pyrazol **5b**.

Im Vergleich zu der Cyclisierung zu den Monoarylpyrazolen **3** (Kapitel 3.3.1) erfährt das Stickstoff-Nucleophil durch den zweiten Aromaten eine höhere sterische Barriere. Diese kann durch Erhöhung der eingebrachten Energie überwunden werden. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur zeigt bei 110 °C eine Ausbeutesteigerung auf 53 % (Tabelle 5, Eintrag 2). Mehr Energieeintrag führt zu einer erhöhten Bildung von Nebenprodukten und zu geringeren Ausbeuten (Tabelle 5, Eintrag 3 und 4).

Des Weiteren wurde bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C und einer Basenmenge von 3.3 Äq. der Einfluss der Reaktionszeit untersucht. Hierfür wurden die Synthese 4-7 h mit einem Inkrement von 1 h durchgeführt (Tabelle 5, Eintrag 3-5). Eine Reaktionszeit von 6 h ergab die höchste Ausbeute (Tabelle 5, Eintrag 6).

Anschließend wurde ausgehend von den initialen Reaktionsbedingungen (Tabelle 5, Eintrag 1) die Basenmenge untersucht (Tabelle 5, Eintrag 9-10). Eine geringe Steigerung der NaOH-Menge (3.5 Äq.) stellte sich hierbei als optimal heraus (Tabelle 5, Eintrag 8).

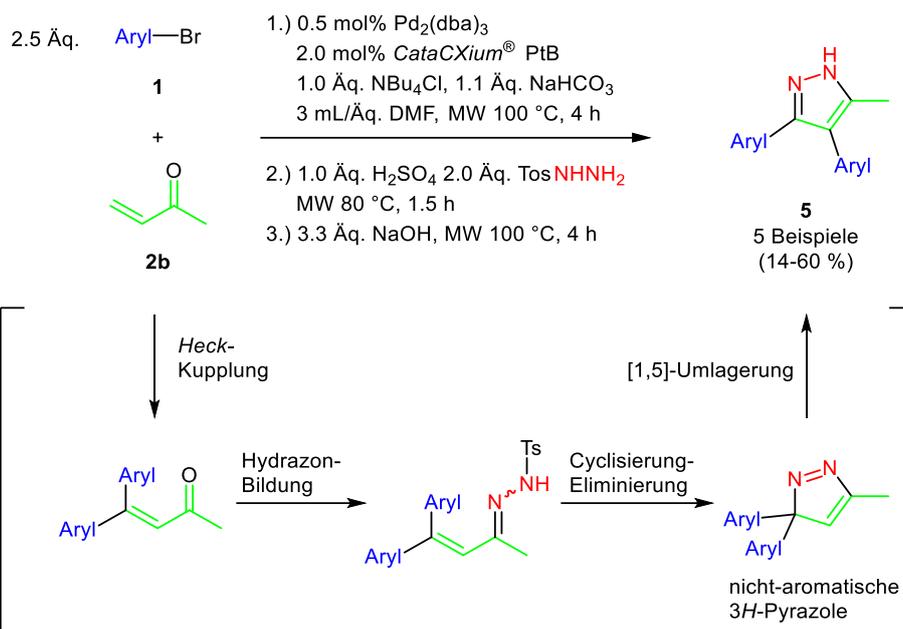
Tabelle 5: Experimentelle Daten für die Optimierung der Cyclisierung am Beispiel von 3,4-Biaryl-substituierten 1H-Pyrazole **5b**.<sup>[130]</sup>

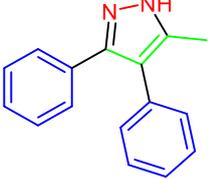
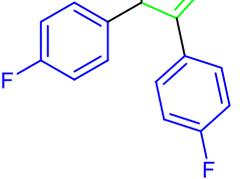
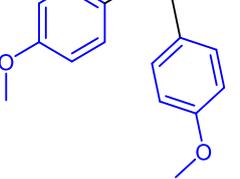
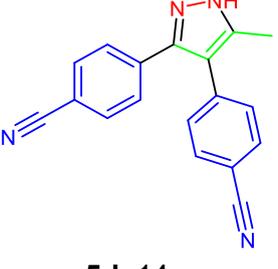
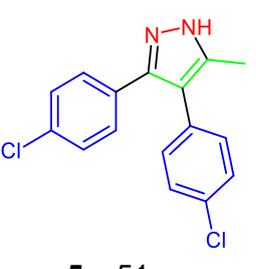
Eintrag	Temperatur °C	Zeit h	Base Äq.	Ausbeute <sup>a</sup> <b>5b</b> %
1	100	4	3.3	44
2	110	4	3.3	53
3	120	4	3.3	45
4	140	4	3.3	46
5	100	5	3.3	52
6	100	6	3.3	57
7	100	7	3.3	51
8	100	4	3.5	59
9	100	4	4.0	41
10	100	4	4.5	29
11	110	6	3.5	61 <sup>b</sup>
<u>12</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>3.5</u>	<u>60</u>

<sup>a</sup> Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie, <sup>b</sup> Verunreinigt nach säulenchromatographischer Reinigung.

Nachdem die Reaktionsparameter optimiert wurden, sollte nun eine Kombination der einzelnen optimalen Parameter erfolgen. Eine Reaktionsführung bei 110 °C für 6 h mit 3.5 Äq. Base führte zu einer Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie von 61 % (Tabelle 5, Eintrag 11). Die säulenchromatographische Reinigung erwies sich durch eine große Menge an Nebenprodukten als besonders ressourcen- und zeitaufwändig. Während der Optimierung der Reaktionstemperatur konnten bereits beobachtet werden, dass es bei höheren Temperaturen zu unerwünschten Reaktionen sowie der Zersetzung des Lösungsmittels kommt. Eine Cyclisierung bei der initialen Reaktionstemperatur von 100 °C ergab das Pyrazol **5b** mit derselben Ausbeute, wobei das Produkt ohne Verunreinigungen erhalten werden konnte (Tabelle 5, Eintrag 12).

Mit diesen Bedingungen konnte die Pyrazol-Bibliothek um ein zusätzliches Kapitel erweitert werden. Durch Variation der Bromid-Komponente **1** war es möglich, fünf 3,4-Aryl-substituierte 1H-Pyrazole **5** zu erhalten (Tabelle 6). Die Ausbeuten lagen im Bereich von 14 bis 60 %. In dieser Ein-Topf-Synthese werden vier neuen Bindungen ausgebildet, was einer durchschnittlichen Ausbeute pro Bindungsknüpfung von 61 bis 88 % entspricht.

Tabelle 6: Angepasste Reaktionsbedingungen für die Synthese von 3,4-Aryl-substituierten 1H-Pyrazolen **5**.<sup>[130]</sup>

Eintrag	Ausbeute <b>5</b> %	Eintrag	Ausbeute <b>5</b> %	Eintrag	Ausbeute <b>5</b> %
1	 <b>5a</b> ; 50	2	 <b>5b</b> ; 60	3	 <b>5c</b> ; 47
4	 <b>5d</b> ; 14	5	 <b>5e</b> ; 51		

Elektronenschiebende (Tabelle 6, Eintrag 2 und 5), elektronenneutrale (Tabelle 6, Eintrag 1) und leicht elektronenziehende (Tabelle 6, Eintrag 3) *para*-substituierte Arylbromide **1** erreichten sehr ähnliche Ausbeuten. Die Verbindungen **5a**, **5c**, und **5e** konnten mit einer Ausbeute von ca. 50 % isoliert werden. Nur das 4-Bromfluorbenzol ergab eine höhere Ausbeute von 60 %. Erst durch Verwendung von besonders elektronenarmen Aromaten kam es zu Ausbeuteeinbußen. Das Dinitril **5d** wurde mit einer Ausbeute von 17 % erhalten.

Diese Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein. 3,3-Aryl-3*H*-Pyrazole mit elektronenreichem Aren durchlaufen schnellere Carbokation-Umlagerungen als elektronenarme Aryl- oder Alkylderivate.<sup>[129c]</sup>

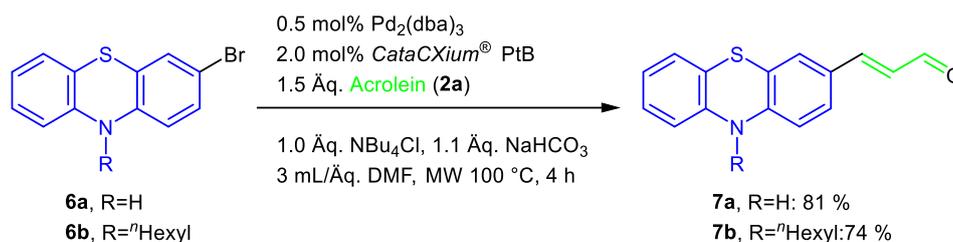
Die 3,4-Aryl-substituierten 1*H*-Pyrazole **5** konnten als farblose Feststoffe erhalten werden. Ihre molekulare Zusammensetzung konnten mittels Verbrennungsanalysen oder hochauflösender Massenspektrometrie bestätigt und ihre Struktur konnte eindeutig anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

### 3.4. Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von Merocyaninen 9

#### 3.4.1. Phenothiazin-Zimtaldehyde 7

##### 3.4.1.1 Optimierung der Heck-Kupplung zur Synthese von Phenothiazin-basierten Zimtaldehyden 7

Eine bekannte Limitierung der Heck-Kupplung ist, dass elektronenreiche Arylbromide nur schlecht oder sehr langsam zur Reaktion gebracht werden können. Zusätzlich kommt es bei heteroatomhaltigen Substraten zu konkurrierenden Komplexbildungen von Heteroatomen mit dem Ligandensystem, wodurch die effektive Katalysatorbeladung sinkt. Dies konnte sowohl bei der Heck-Reaktion zur Darstellung von Zimtaldehyden als auch bei der Heck-Ein-Topf-Synthese für 3,(4,)5-substituierte Pyrazole beobachtet werden.<sup>[60]</sup> Für eine erfolgreiche Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung von DSSC-fähigen Farbstoffen muss die Ausbeute jedes einzelnen Schritts optimiert werden. Die Reaktionsbedingungen des Heck-Schrittes aus der Pyrazol-Synthese (Kapitel 3.3.1) ergaben unter Verwendung von 3-Brom-10H-phenothiazin (**6a**) das entsprechende Zimtaldehyd **7a** in 81 % Ausbeute (Schema 28). Da sich die Nucleophile, somit auch die +I/+M-Effekte, als auch die Polarität von Stickstoff-Atomen mit der Alkylierung ändern, wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen das N-hexylierte 3-Bromphenothiazin **6b** eingesetzt. Die Verbindung **7b** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer geringeren Ausbeute von 74 % erhalten werden (Schema 28). Die Alkylierung des Substrates scheint somit einen negativen Effekt auf die Heck-Reaktion zu haben.

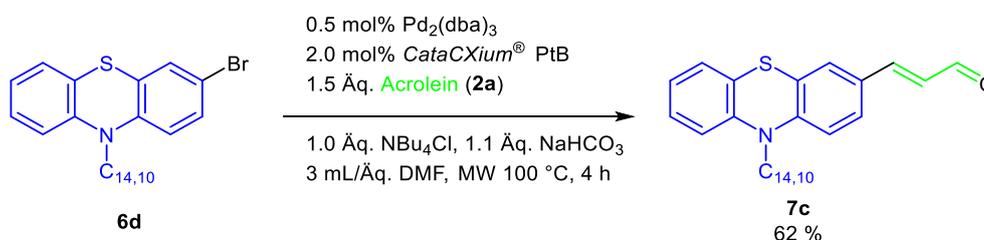


Schema 28: Heck-Kupplung von 3-Brom-10H-phenothiazin (**6a**) und 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin (**6b**).

Da Merocyanine einen stark polaren Charakter besitzen, werden für die anschließende Aufreinigung und Anwendung in DSSC-Devices löslichkeitsvermittelnde funktionelle Gruppen in den Chromophor eingebracht. Hierbei haben sich besonders lange und verzweigte Alkylgruppen, wie der sogenannte Schwabenschwanz (C<sub>14,10</sub>), als praktikabel erwiesen.<sup>[91, 131]</sup> Als Produkt der Guebert-Kondensation in der Oleochemie ist der Alkohol des Schwabenschwanz kommerziell kostengünstig zu erwerben.<sup>[132]</sup> Durch Substitution der Hydroxy-Gruppe mit N-Bromsuccinimid kann das Alkylbromid erhalten werden. Dieses kann

im Anschluss zur Alkylierung von 10*H*-Phenothiazinen **6a** zum Schwalbenschwanz-substituierten Phenothiazin **6d** verwendet werden.<sup>[16]</sup>

Die Verwendung von Arylbromid **6d** unter den bekannten *Heck*-Bedingungen ergibt den Zimtaldehyd **7c** in einer Ausbeute von 62 % (Schema 29). Der negative Einfluss längerer Alkylketten ist somit deutlich erkennbar.



Schema 29: Synthese von Phenothiazinacrylaldehyd **7c**.

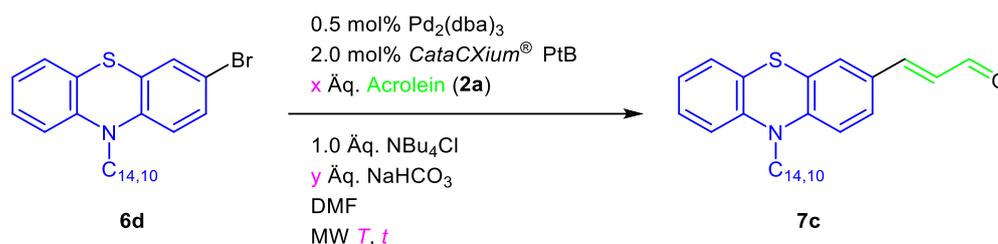
Die der *Heck*-Kupplung für diese Art von Heteroarylbromiden sollten nun durch eine Optimierung angepasst werden. *Panther* zeigte durch ausgiebige Lösungsmittel- und Ligandenstudien, dass DMF als Lösungsmittel mit *CataCXium*<sup>®</sup> PtB als Ligand unter *Jeffery*-Bedingungen zu einer selektiven und schnellen Umsetzung von (Hetero)Arylbromiden führt.<sup>[14, 19c]</sup>

Um die Reaktionsparameter zu bestimmen, welche einen relevanten Einfluss auf die Ausbeute von **7c** bei den bisher verwendeten Reaktionsbedingungen besitzen, wurde in Kooperation mit *L. Freier* aus der Arbeitsgruppe von *Lieres* eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Das mathematische Modell hinter dieser Analysemethode wurde bereits zur Maximierung des Produkttiters (grün fluoreszierendes Protein (GFP)) von *Corynebacterium glutamicum* durch systematische Variation der Zusammensetzung des CgXII-Minimalmediums angewendet.<sup>[133]</sup>

Elektronenreiche Arylbromide wie **6d** können unter Palladium-Katalyse teils nur schwer zur Reaktion gebracht werden, da sie infolge einer stärkeren Kohlenstoff-Halogen-Bindung schlechter in den Katalysezyklus Einsatz finden als elektronenärmere Substrate. Aus der vorangegangenen Untersuchung (Schema 29) konnte dieses Verhalten bestätigt werden, da das Edukt **6d** nach Ablauf der Reaktionszeit nicht vollständig umgesetzt wurde. Für einen besseren Reaktionsumsatz empfiehlt sich nach *Arrhenius* eine Verlängerung der Reaktionszeit oder eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. Zusätzlich kann das chemische Gleichgewicht durch Zugabe eines Überschusses einer Reaktionskomponente in Richtung Produkt verschoben werden. Im Fall der *Heck*-Kupplung werden zwei Substrate zur Reaktion gebracht und Acrolein (**2a**), als kostengünstige Grundchemikalie, bietet sich an im Überschuss zugegeben zu werden. Da Acrolein (**2a**) als besonders gesundheitsschädlich gilt und in Folge seiner hohen Reaktivität zur Polymerisation neigt, wäre eine Verminderung des Acroleinüberschusses wünschenswert. Deswegen soll die Auswirkung der Acroleinmenge auf

die Heck-Kupplung in beiden Richtungen untersucht werden. Eine verminderte Reaktionstemperatur bei längerer Reaktionszeit könnte Nebenreaktionen des Acroleins **2a** entgegenwirken. Natriumhydrogencarbonat wird zur Regenerierung der Pd(0)-Spezies benötigt und ein Überschuss beschleunigt diese Prozesse. Unter den momentanen Reaktionsbedingungen wird NaHCO<sub>3</sub> mit einem geringen Überschuss eingesetzt und befindet sich mit 0.1 Äq. knapp über der Mindestmenge. Zusätzliche Mengen an NaHCO<sub>3</sub> könnten zu einer beschleunigten Regeneration des Pd-Katalysators führen, was zu einer besseren Kupplung verhelfen könnte. Aus diesen Überlegungen ergeben sich die Parameter Acroleinmenge, Basenmenge, Temperatur und Reaktionszeit für die Sensitivitätsanalyse (Tabelle 7). Als Grundlage der Analyse wurde eine teilfaktorielle Versuchsaufstellung mit den bisher verwendeten Reaktionsbedingungen (Schema 29) als Startwert angewandt (Tabelle 7, Eintrag 1-3).

Tabelle 7: Reaktionsbindungen und Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse der Heck-Kupplung an Phenothiazin **6d**.



Eintrag	T °C	t h	Acrolein ( <b>2a</b> )	NaHCO <sub>3</sub>	Ausbeute <b>7c</b> <sup>a</sup>
			Äq.	Äq.	%
1	100	4	1.5	1.1	62
2	100	4	1.5	1.1	68
3	100	4	1.5	1.1	62
4	90	3	1.5	1.1	2
5	110	3	1.1	1.5	44
6	90	5	1.1	1.5	3
7	110	5	1.1	1.1	22
8	90	3	1.9	1.5	69
9	110	3	1.9	1.1	55
10	90	5	1.9	1.1	60
11	110	5	1.9	1.5	67

<sup>a</sup> Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, Standard: Dibenzylether.

Über die Sensitivitätsanalyse lässt sich nun abschätzen, ob und in welchem Maße die ausgewählten Parameter pro Inkrement die Ausbeute des Aldehyds **7c** nach der Heck-Reaktion beeinflussen (Abb. 25). Die Temperatur zeigt einen signifikanten positiven Einfluss von 0.1 pro 10 °C auf die Ausbeute. Die Reaktionszeit zeigt nur einen sehr kleinen negativen, aber nicht signifikanten Einfluss. Somit kann die Reaktionszeit, ohne relevante Änderung auf die Ausbeute zu haben, von 4 h auf 3 h reduziert werden. Die größte Wirkung zeigte sich bei der zugegebenen Menge an Acrolein **2a**. Mit einem Koeffizienten von 0.33 würde die Ausbeute durch Zugabe von 1.9 Äq. Acrolein **2a** im Bereich von ca. 85 % liegen. Bei den

Optimierungsversuchen konnte jedoch nur eine maximale Ausbeute von 69 % (Tabelle 7, Eintrag 8-11) erreicht werden, was der Ausbeute der Ausgangsbedingungen entspricht (Tabelle 7, Eintrag 1-3). Die beobachtete Sensitivität der *Heck*-Reaktion gegenüber der Menge an Acrolein (**2a**) ist im besonderen Maße erst durch Reduktion der Äquivalente (Tabelle 7, Eintrag 5-7) zu erkennen. Dies ist auf die Symmetrie des mathematischen Modells, auf dem die Sensitivitätsanalyse beruht, zurückzuführen. In dem verwendeten Modell wurde die Annahme getroffen, dass sich die Änderung der Steigerung eines Parameters genauso verhält wie eine Senkung um denselben Betrag nur mit einem anderen Vorzeichen des Koeffizienten. Trotzdem zeigte sich, dass die *Heck*-Reaktion einen deutlichen Acroleinüberschuss benötigt und eine Erhöhung des Überschusses keinen negativen Effekt auf die Ausbeute zeigt. Da die initiale Basenmenge mit 1.1 Äquivalenten  $\text{NaHCO}_3$  bereits knapp über dem stöchiometrischen Minimum ist, erschien eine Reduktion auf 1.0 Äquivalenten nicht zielführend. Somit blieb für diesen Parameter nur noch eine Verschiebung zu höheren Parametern, weshalb der Versuchsplan nur zwei Messpunkte (1.1 und 1.5 Äq.) vorsah. Mit einem Koeffizienten von 0.08 ist der Parameter Basenmenge signifikant, wodurch Reaktionsbedingungen entsprechend zu größeren Äquivalenten an  $\text{NaHCO}_3$  verändert wurden.

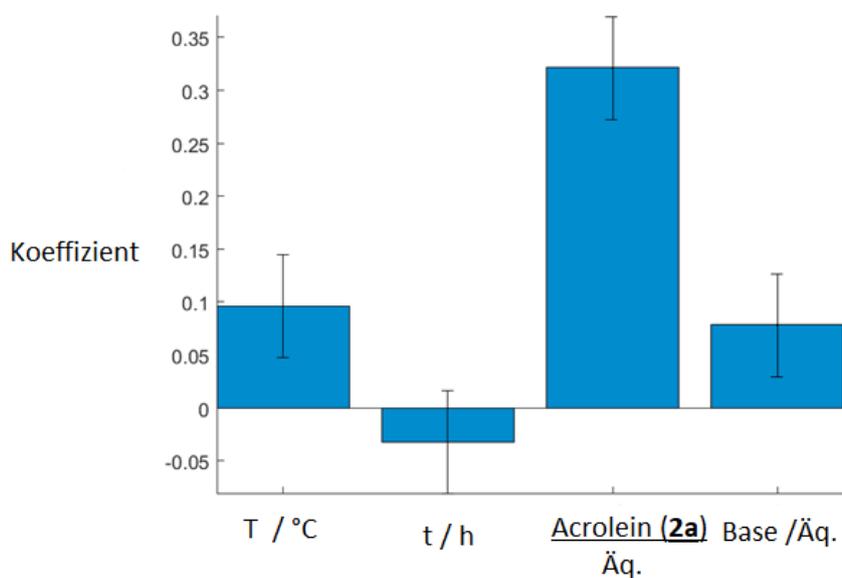
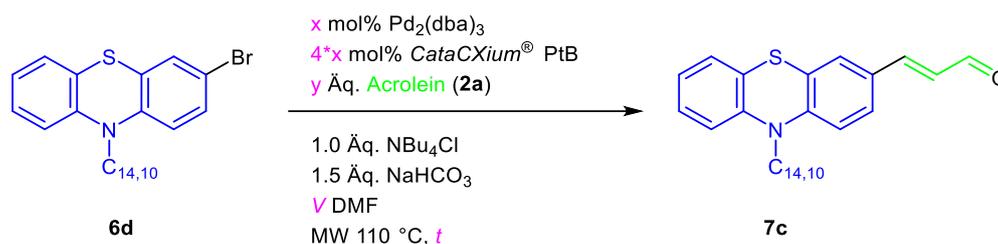


Abb. 25: Auswirkung der Parameter Temperatur, Zeit, Acroleinmenge (**2a**) und Basenmenge auf die *Heck*-Kupplung von 3-Bromphenothiazin **6d** in Prozent.

Basierend auf der Sensitivitätsanalyse ergeben sich nun die neuen Reaktionsbedingungen für die *Heck*-Kupplung mit  $>1.5$  Äq. Acrolein (**2a**), 1.5 Äq. Base bei  $110\text{ °C}$  für 3 h im Mikrowellenreaktor. Durch die neuen Reaktionsbedingungen nach der Analyse konnte zwar die Ausbeute nicht gesteigert werden, doch war es möglich die Reaktionszeit von 4 auf 3 h durch eine erhöhte Reaktionszeit und ein Überschuss an Base zu verringern.

Nach den Reaktionen für die Sensitivitätsanalyse konnte ein Palladium-Spiegel am Rand des Mikrowellengefäßes beobachtet werden. Daraus folgt, dass das Katalysatorsystem entweder beim Abkühlen der Reaktion nach der Reaktionszeit irreversibel zerfällt oder dass der Zerfall schon während der Reaktion stattfindet, wodurch die *Heck*-Kupplung mit der Zeit zum Erliegen kommt. Dies würde auch erklären, warum die Ausbeuten aus der Sensitivitätsanalyse 70 % nicht überschritten haben. Mit den Reaktionsbedingungen aus der Analyse ergab sich eine Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie von 55 % (Tabelle 8, Eintrag 1). Der Palladiumspiegel bildete sich nur im oberen Bereich des Reaktionsgefäßes auf Höhe der Grenzfläche zwischen Lösungsmittel und Gasphase aus. In diesem Bereich schwankt der Füllstand des Reaktionsgefäßes durch Rühren. Ein Zerfall des Katalysators während der Reaktion wurde vermutet, weshalb die Pd-Beladung verdoppelt wurde. Die Menge an Acrolein (**2a**) wurde ebenfalls erhöht, da sich kein negativer Effekt durch eine hohe Acroleinkonzentration in der Sensitivitätsanalyse ergab. Nach einer Reaktionszeit von zweimal 3 h konnte eine Ausbeute von 80 % im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und 62 % Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie ermittelt werden (Tabelle 8, Eintrag 2). Weitere Zugabe von Katalysatorsystem (Tabelle 8, Eintrag 3) oder Acrolein (**2a**) (Tabelle 8, Eintrag 4) hatten keinen signifikanten Effekt. Da eine Polymerisation der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Komponente **2a** denkbar wäre, wurde nach der Hälfte der Reaktionszeit eine weitere Portion hinzugegeben, doch führte es zu keiner erhöhten Ausbeute (Tabelle 8, Eintrag 5). Erst durch eine zweite Zugabe an Katalysatorsystem und Acrolein (**2a**) erfuhr die Reaktion eine deutliche Ausbeutesteigerung auf über 90 % im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und 80 % nach der Isolierung (Tabelle 8, Eintrag 7 und 8). Die Reduktion an **2a** und Pd-Katalysator auf die initiale Menge zeigte sich als unzureichend (Tabelle 8, Eintrag 9). Wie auch von *Panther* bereits berichtet wurde, konnte zusätzlich das doppelt gekuppelte Produkt beobachtet werden.<sup>[14]</sup> Um die Bildung dieses Produktes zu verhindern, wurde die Konzentration der Reaktionslösung durch eine größere Volumenzugabe an DMF verringert. Dies führte dazu, dass ab einem Reaktionsvolumen von 3 ml DMF keine doppelte *Heck*-Kupplung mehr beobachtet wurde (Tabelle 8, ab Eintrag 8).

Tabelle 8: Reaktionsbedingungen zur konventionellen Optimierung der Heck-Kupplung am Beispiel **7c**.

Eintrag	$t$ h	DMF mL/mmol	Acrolein ( <b>2a</b> ) Äq.	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub> %	Ausbeute <sup>a</sup> <b>7c</b>
					%
1	3	3	1.50	0.5	55
2	2·3	6	3.00	1.0	62/80 <sup>b</sup>
3	3	6	7.50	1.0	63
4	3	6	3.00	2.0	65
5	2·1.5	6	2·3.00	1.0	53
6	2·1.5	9	2·3.00	2·1.0	83
7	2·1.5	9	2·3.00	2·1.0	80/90 <sup>b</sup>
8	2·1.5	9	2·3.00	2·1.0	81/>99 <sup>b</sup>
9	2·1.5	9	2·1.50	2·0.5	76

<sup>a</sup> Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie, <sup>b</sup> Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, Standard:

Dibenzylether.

Aus dieser Optimierung ergaben sich die Reaktionsbedingungen für den ersten Schritt der Ein-Topf-Sequenz für Phenothiazin-basierte Solarzellenfarbstoffe.

### 3.4.1.2 Strukturaufklärung des Zimtaldehyds **7c**

Die Struktur des Phenothiazin-basierten Zimtaldehyds **7c** wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Die Summenformel wurde durch die Kombination von Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt.

Ein Großteil der Masse des 10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazins **7c** ist dem Alkylrest zuzuordnen. Die 49 Protonen des Schwabenschwanzes lassen sich in vier Signalsätze aufteilen. Die beiden endständigen Methylgruppen 1 und 1' besitzen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung, wodurch ihre Signale überlagern. Zusammen ergeben die zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen 1 und 1' ein Triplet vom Dublett mit einem Integral von 6 H bei  $\delta$  0.88 (Abb. 26, roter Kasten). Die CH<sub>2</sub>-Gruppen 2 des Schwabenschwanzes ergeben ein breites Multipllett (40 H) im Bereich von  $\delta$  1.51-1.19. Leicht tieffeldverschoben bei  $\delta$  2.01 ist das Signal des Protons des tertiären Kohlenstoffs der Verzweigungsposition der Kette 3 (Abb. 26, roter Kasten). Das Signal von 3 wird anteilig vom unvollständig deuterierten Lösungsmittel (Aceton-d<sub>5</sub>) überlagert. Die Multiplizität des Signals lässt durch die Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal ein Quintett vermuten. Das letzte Signal, CH<sub>2</sub>-Gruppe 4, des Schwabenschwanzes ist durch das benachbarte Stickstoffatom stärker entschirmt als der restliche Aliphat. Das charakteristische Dublett der Protonen 4 treten als Dublett bei  $\delta$  3.92 auf (Abb. 26).

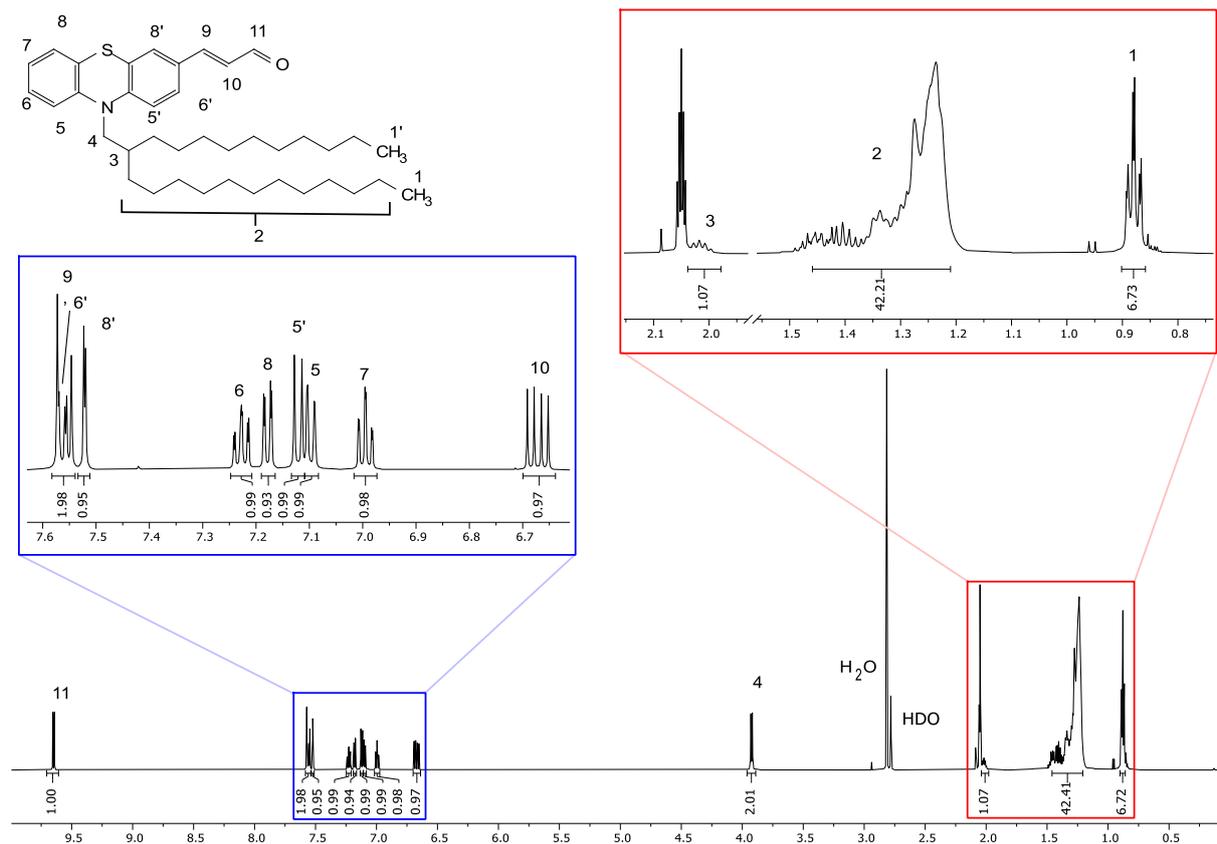


Abb. 26: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des alkylierten Zimtaldehyds **7c** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C) mit Vergrößerung des aromatischen (blau) und aliphatischen (rot) Bereichs und Lokantensatz von **7c**.

Für die einfachere Charakterisierung wird nun zuerst die charakteristische  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Funktionalität des Zimtaldehyds **7c** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zugeordnet. Das Aldehydproton **11** ist im Vergleich zu allen anderen Protonen mit  $\delta$  9.65 am stärksten tieffeldverschoben und spaltet mit einer Kopplung von  ${}^3J_{H-H} = 7.7$  Hz zu einem Dublett auf. Mit dieser Kopplungskonstante können nun die weiteren vinylichen Protonen **9** und **10** identifiziert werden. Das Methin-Proton **10** ergibt im aromatischen Bereich bei  $\delta$  6.67 ein für Zimtaldehyde typischen Signalsatz als Dublett vom Dublett mit Kopplungskonstanten von  ${}^3J_{H-H} = 15.8$  und  ${}^3J_{H-H} = 7.7$  Hz (Abb. 26, blauer Kasten). Durch NOESY-NMR-Spektrum konnte die *E*-Konfiguration des Zimtaldehyds **7c** festgestellt werden. Diese Beobachtung deckt sich mit dem postulierten Mechanismus der Heck-Kupplung.<sup>[26]</sup> Die auffällig starke Aufspaltung erleichtert eine Identifizierung des Protons **9**. Dieses Methin-Proton ist durch seine 3-Position zum Aldehyd stärker entschirmt als sein Kopplungspartner **10**, wodurch es zu Überlagerung mit Signalen des Phenothiazinkerns kommt. Durch das auftretende scharfe Signal kann das Proton **10** als Dublett mit einer Kopplung  ${}^3J_{H-H} = 15.8$  Hz bei  $\delta$  7.56 beobachtet werden.

Der Phenothiazinkern (Abb. 26, blauer Kasten) kann in zwei Teile gliedert werden: der Akzeptor-substituierte Benzol-Ring und der unsubstituierte Benzol-Ring, welcher im weiteren Verlauf der Arbeit mit Donor-Substituenten versehen wird. Chemisch und elektronisch

unterscheiden sich die beiden Benzol-Ringe durch den Elektronenzug der gekoppelten Carbonyl-Funktionalität. Die akzeptorseitigen Protonen des Aromaten erfahren eine stärkere Entschirmung, wodurch ihre Signale tieffeldverschoben sind im Vergleich zu den Protonen des unsubstituierten Benzol-Rings. Die Protonen 6' und 8' erfahren eine stärkere Entschirmung, da sie in 2-Position zur elektronenziehenden Gruppe stehen. Proton 8' erfährt durch den anellierten Thiazin-Ring und die Zimtaldehyd-Funktionalität zu beiden Seiten nur eine *Long-Range*-Kopplung mit Proton 6'. Ein Dublett mit einer geringen Kopplungskonstante von  ${}^4J_{H-H} = 2.0$  Hz wird bei einer Verschiebung von  $\delta 7.52$  erhalten. Der passende Kopplungspartner kann mit einer leichten Tieffeldverschiebung bei  $\delta 7.56$  erhalten werden. Das Signal von 6' überlagert leicht mit dem Signal von Proton 9, trotzdem ist eine Zuordnung über die Kopplungskonstanten möglich. Die größere Kopplung ( ${}^3J_{H-H} = 8.5$  Hz) anellierten von 6' kommt durch die vicinale Kopplung mit dem Nachbarn 5'. Da das Proton 5' nur einen Kopplungspartner besitzt, ist die Zuordnung unkompliziert ( $\delta 7.12$ ,  ${}^3J_{H-H} = 8.5$  Hz), obwohl der Signalsatz 5' nicht vollständig basisliniengetrennt ist. Der akzeptorseitige Benzol-Ring konnte im NMR-Spektrum (Abb. 26) vollständig zugeordnet werden.

Der unsubstituierte Benzol-Ring beinhaltet vier Protonen. Diese Protonen besitzen 1-2 vicinale und 1-2 Fernkopplungen, wodurch Signale verbreitet und komplexer zuzuordnen sind. Die übersichtlicheren Signale sind auf die Protonen 5 und 8 zurückzuführen, welche jeweils ein Dublett vom Dublett mit Aufspaltungen von ca.  ${}^3J_{H-H} = 8$  bzw.  ${}^4J_{H-H} = 2$  Hz bilden sollten. Die beiden recht ähnlichen Protonen 5 und 8 wurde über NOESY-NMR-Spektrum zugeordnet. Dadurch wurde das Signal bei  $\delta 7.10$  ( ${}^3J_{H-H} = 8.3$  Hz,  ${}^4J_{H-H} = 1.2$  Hz) 5 und das Signal bei  $\delta 7.18$  ( ${}^3J_{H-H} = 7.6$  Hz,  ${}^4J_{H-H} = 1.6$  Hz) 8 zugeordnet. Durch Kreuzkombination der vicinalen Kopplungen und der *Long-Range*-Kopplungen der Protonen 5 und 8 war es möglich, die letzten beiden Signale (6 =  $\delta 7.23$ ; 7 =  $\delta 6.99$ ) zuzuordnen. Die Integrale der Signale stimmten sehr gut mit den Vorhersagen überein.

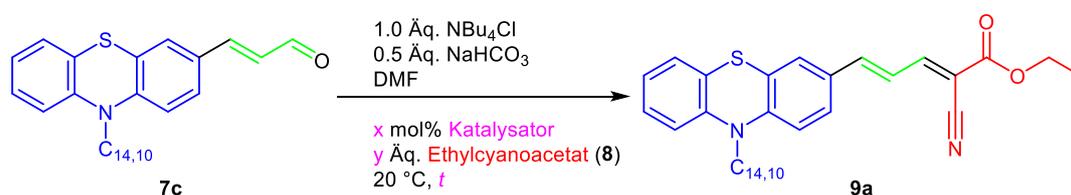
Das  ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum zeigt im aliphatischen Bereich zwischen  $\delta 14.5$  und  $52.2$  die Kohlenstoffkerne des Schwalbenschwanzes. Das  $\text{CH}_3$ -Signal bei  $\delta 14.5$  kann den beiden Methylgruppen zugeordnet werden. Das Signal der stickstoffgebundenen Methylengruppe liegt bei  $\delta 52.2$ . Mit Hilfe des DEPT135-Spektrums war es möglich die restlichen Methylengruppen ( $\delta 23.5 - 32.8$ ) und die Methingruppe ( $\delta 35.5$ ) des Schwalbenschwanzes zu identifizieren. Die Methin-Gruppen und quartären Kohlenstoffe des Phenothiazinkerns sowie die Methin-Gruppe  $\alpha$ -ständig zum Aldehyd weisen eine Verschiebung von  $\delta 117.4$  bis  $149.5$  auf. Das Carbonylkohlenstoff und das Phenothiazin-gebundene Methinylkohlenstoff ergeben tieffeldverschobene Signale bei einer Verschiebung von  $\delta 193.8$  und  $152.5$ .

### 3.4.2. Synthese von Merocyaninen 9

#### 3.4.2.1 Phenothiazin-basierte Merocyanine 9 dargestellt aus 3-Bromphenothiazinen 6

##### 3.4.2.1.1 Optimierung der *Knoevenagel*-Kondensation an Phenothiazinaldehyd 9a

Da nach der Optimierung die *Heck*-Kupplung zur Generierung des Zimtaldehyds **7c** mit sehr guten Ausbeuten aus dem Phenothiazinbromid **6d** möglich ist, soll nun der Aldehyd **7c** in einer *Knoevenagel*-Kondensation mit einem CH-aciden Nucleophil zu dem Solarzellenfarbstoff **9a** umgesetzt werden. Wie in vorangegangenen Arbeiten aus dem Arbeitskreis Müller<sup>[16, 75, 91, 134]</sup> gezeigt wurde, konnten Merocyanine aus anellierten Thiazinen gewonnen und charakterisiert werden. Da sich die *Knoevenagel*-Reaktion in einer Sequenz an die *Heck*-Reaktion anschließen soll, sind die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel (DMF), Phasentransferkatalysator (NBu<sub>4</sub>Cl) und Spuren von Base (NaHCO<sub>3</sub>) vorgegeben. Als Nucleophil wurde Ethylcyanoacetat (**8**) gewählt; da Merocyanine mit diesem Substitutionsmuster am häufigsten hohe Wirkungsgrade in DSSCs (bis zu  $\eta = 8.2\%$ ) erreichen konnten.<sup>[82]</sup> Durch Verwendung der freien Säure sollten Isolierung und Charakterisierung zu einer nicht-trivialen Aufgabe werden. Um eine anschließende Derivatisierung nach der Kondensation zu umgehen, wurde direkt auf den Ethylester zurückgegriffen (Schema 30).



Schema 30: Beispielreaktion für das Katalysatorenscreeing der *Knoevenagel*-Kondensation von Aldehyd **7c** zu Merocyanin **9a**.

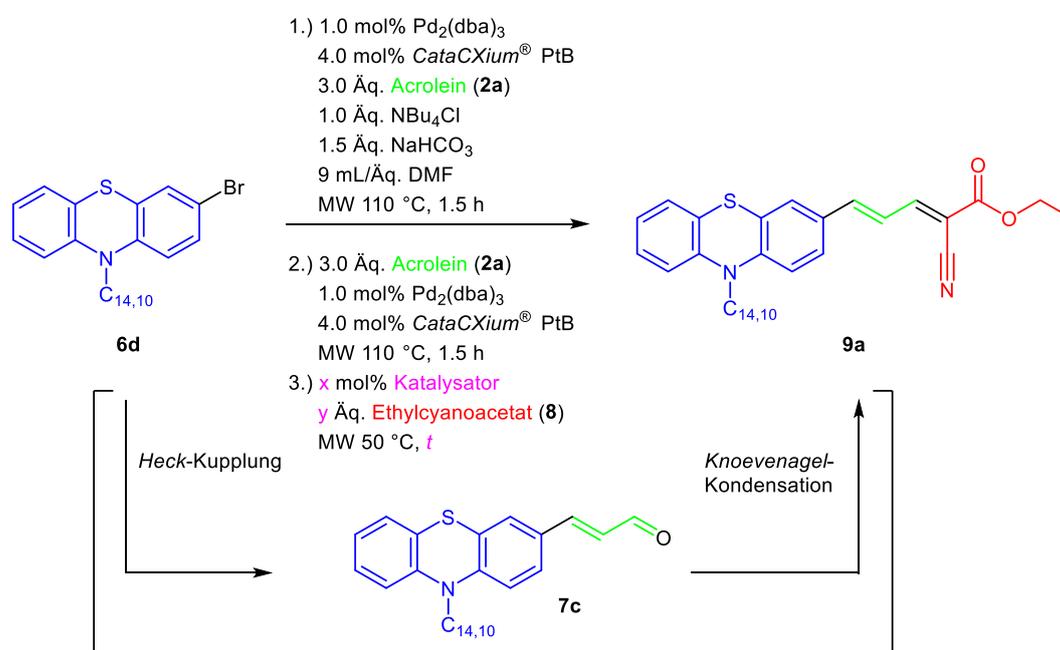
Ausgehend von diesen vorgegeben Bedingungen sollte nun durch Zugabe von Phasentransferkatalysator und nicht stöchiometrischen Mengen an Base eine *Knoevenagel*-Kondensation im Ein-Topf-Verfahren simuliert werden. Als erstes wurden die literaturbekannten Katalysatorsysteme Ammoniumacetat,<sup>[16, 75]</sup> Piperidin<sup>[16]</sup> und *L*-Tryptophan<sup>[135]</sup> bei einer Raumtemperatur von 20 °C untersucht werden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Ergebnisse des Organokatalysatorscreenings.

Eintrag	Katalysator	Kat.	t	Nucleophil <b>8</b> <b>7c</b> <b>9a</b>		
		mol%	h	Äq.	%	%
1	NH <sub>4</sub> OAc	100	5.0	1.1	17	30
2	Piperidin	100	6.0	1.1	1	16
3	<i>L</i> -Tryptophan	30	0.50	1.1	74	0

Das Screening ergab für alle drei Versuche durch einen intensiven roten Farbumschlag der Reaktionslösung augenscheinlich positive Ergebnisse (DC-Kontrolle). Jedoch konnte nur von Eintrag 1 und 2 das Produkt **9a** nach Chromatographie isoliert werden. Im Fall des Ammoniumacetats (Tabelle 9, Eintrag 1) konnte die Verbindung **9a** in 30 % und das Edukt **7c** zu 17 % gewonnen werden. Bei Piperidin (Tabelle 9, Eintrag 2) konnten 16 % Produkt **9a** und bei *L*-Tryptophan (Tabelle 9, Eintrag 3) 0 % isoliert werden. Auffällig war bei der Chromatographie des Versuches mit Ammoniumacetat eine signifikante Menge an nicht charakterisierbaren Nebenprodukten im Vergleich zu den beiden anderen Aminen. Das Edukt **7c** konnte bei der Katalyse mit Piperidin nur zu 1 % zurückgewonnen werden. Bei der Aminosäure (Eintrag 3) wiederum konnte ein Großteil (74 %) reisoliert werden. In allen Fällen konnte ein Umsatz durch die intensive Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, weshalb das Katalysatorscreening in eine *Heck-Knoevenagel*-Ein-Topf-Sequenz (Schema 31) übertragen wurde.

Da eine geringe Produktbildung mit *L*-Tryptophan stattgefunden hat, scheint die Energiebarriere für die Kondensation für dieses System höher zu sein. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur sollte im nächsten Schritt zeigen, wie selektiv die Kondensation mit *L*-Tryptophan abläuft. Außerdem sollte eine erhöhte Energie des Systems bei den anderen Katalysatoren zu einer kürzeren Reaktionszeit führen.



Schema 31: Erweitertes Katalysatorscreening für die Knoevenagel-Kondensation in einer Heck-Knoevenagel-Sequenz im Ein-Topf-Verfahren.

Aufgrund der mannigfaltigen Parameter des Systems ist es schwierig die Reaktivität oder Selektivität von Katalysatoren in einem angeschlossenen Reaktionsschritt im Ein-Topf-Verfahren zu antizipieren. Eine empirische Herangehensweise wurde gewählt. Da der

Mechanismus der *Knoevenagel*-Kondensation maßgeblich von der Art des Amins bestimmt wird,<sup>[136]</sup> wurde die Substanzbibliothek um primär, sekundär, offene und cyclische Amine sowie ihre Aminosäuren ergänzt (Tabelle 10), um sowohl unterschiedliche Reaktivitäten als auch unterschiedliche Reaktionspfade zu testen, da für eine ausgedehnte DoE-gestützte Optimierung der optimale Katalysatortyp *a priori* feststehen muss.

Tabelle 10: Ergebnisse des Katalysatorscreening in der Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz.

Eintrag	Katalysator	Kat. mol%	t h	<b>8</b> Äq.	<b>7c</b> %	<b>9a</b> %
1	NH <sub>4</sub> OAc	60	0.5	2	25	16
2	Benzylamin	30	0.5	2	41	9
3	N <sup>1</sup> ,N <sup>1</sup> -Diethylethan-1,2-diamin	30	1.5	2	53	9
4	Diethylamin	30	0.5	2	0	0
5	Piperidin	20	0.5	2	35	19
6	Morpholin	30	0.5	2	23	0
7	L-Lysin	30	0.5	2	57	5
8	L-Prolin	30	0.5	2	1	7
<u>9</u>	<u>L-Tryptophan</u>	<u>30</u>	<u>0.5</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>37</u>
10	L-Tryptophan	100	0.5	2	0	32
11	L-Tryptophan	30	1.5	1.1	24	14

Ammoniumacetat ist der einzige Katalysator, für den zwei Aldehyde unabhömmlich sind, um die katalytisch aktive Spezies zu formen. Hierbei kondensiert Ammoniak mit der Carbonylgruppe zum Iminiumderivat. Dieses Iminiumderivat dimerisiert und durch Kondensation eines dritten Zimtaldehyds entsteht die doppelte *Schiff*sche-Base, welche nun für den nucleophilen Angriff des Ethylcyanoacetats (**8**) bereit steht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C bei nur 0.5 h Reaktionszeit ergab eine verminderte Ausbeute von 16 % (Tabelle 10, Eintrag 1). Gemäß der Dünnschichtchromatographie verringert die höhere Reaktionstemperatur die Selektivität der Reaktion. Die Menge an entstandenen Nebenprodukten nahm zu, was zu einer aufwändigeren Isolierung des Produkts **9a** führte. Dadurch eignet sich Ammoniumacetat als Katalysator nur bedingt für die Ein-Topf-Synthese, da die Reaktionsführung auch hinsichtlich der Gewinnung der Substanz im Nachfolgeschritt betrachtet werden muss.

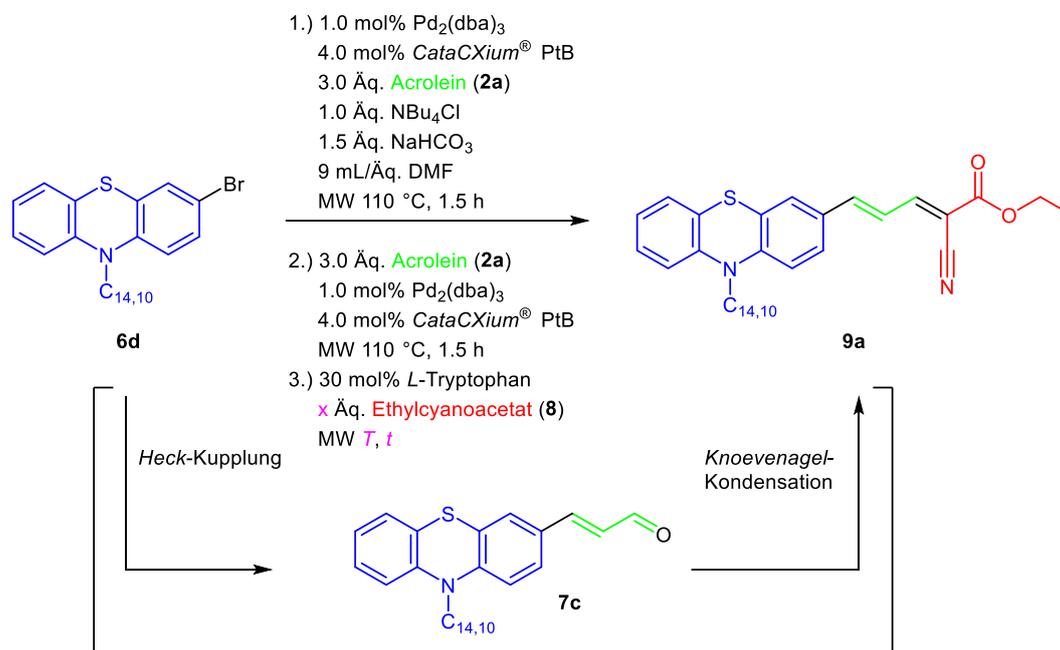
Mechanistisch unterscheiden sich die primären Amine nur im Folgeschritt der Kondensation zum Ketimin zu ihren unsubstituierten Analoga. Die generierte *Schiff*sche Base ermöglicht den direkten Eintritt in den Katalysezyklus. Benzylamin (Tabelle 10, Eintrag 2) und N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Diethylethan-1,2-diamin (Tabelle 10, Eintrag 3) lieferten das Produkt **9a** mit einer Ausbeute von 9 %. Auch hier waren die säulenchromatographischen Reinigungen durch diverse entstandene Nebenprodukte aufwändig.

Im vorgeschlagenen Mechanismus für sekundäre Amine erfährt die Carbonylgruppe einen konsekutiven Angriff zweier Aminkatalysatoren unter Abspaltung von Wasser, was zu einem stabilen Intermediat führt. Die CH-acide Komponente kann durch das Diamin deprotoniert werden und durch Verdrängen desamins in einen nucleophilen Angriff die C-C-Bindung bilden. Durch weitere intramolekulare Schritte wird die zweite Amin-Komponente frei und das Produkt kann erhalten werden.

Diethylamin (Tabelle 10, Eintrag 4) als unverzweigtes, sekundäres Amin und Morpholin (Tabelle 10, Eintrag 6) als cyclisches Analogon ergaben einen hohen Umsatz des Zimtaldehydes **7c**, führten jedoch zu keiner Ausbeute. Nach der Reaktion mit Piperidin konnten 19 % des Merocyanins **9a** isoliert werden. Für die Aminosäuren wurden ein bifunktionseller (*L*-Lysin), ein cyclischer (*L*-Prolin) und ein aromatischer (*L*-Tryptophan) Vertreter gewählt. Die beiden aliphatischen Katalysatoren besaßen eine geringe Löslichkeit in DMF und ließen sich auch bei 50 °C nicht vollständig in Lösung bringen. Diese Beobachtung spiegelte sich in der geringen Ausbeute von 5 % (Tabelle 10, Eintrag 7) und 7 % (Tabelle 10, Eintrag 8) wider. *L*-Tryptophan zeigte die bisher höchste Ausbeute von 37 % (Tabelle 10, Eintrag 9). Bei stöchiometrischer Katalysatorbeladung (Eintrag 10) oder längerer Reaktionszeit (Tabelle 10, Eintrag 11) konnte nur eine leicht niedrigere Ausbeute erhalten werden. *L*-Tryptophan wurde somit als der beste Katalysator identifiziert.

Im nächsten Schritt sollte nun eine *Bayes*-Optimierung der *Knoevenagel*-Kondensation im Ein-Topf-Verfahren am Beispiel von Merocyanin **9a** angewandt werden. Durch die Änderung der chemischen Verschiebung des Aldehydprotons ist eine Ausbeutebestimmung über <sup>1</sup>H-NMR durch Überlagerung mit dem Signal des Formyl-Protons des Dimethylformamids nicht mehr möglich. Es wird die Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie als Messwert herangezogen. Die Äquivalente an **8**, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit wurden als wichtigste Parameter für die *Knoevenagel*-Kondensation angenommen (Schema 32). Das Verfahren zur Planung von Experimenten zur Prozessoptimierung wurde in der Literatur beschrieben und basiert auf Gaussian Process Regression (GPR) und Expected Improvement.<sup>[133]</sup> Um erste Daten für die GPR zu gewinnen, wurden die Reaktionsbedingungen nach einem vollfaktoriellen Versuchsplan mit zusätzlichen Referenzpunkten in der Mitte des zu beobachtenden Raums gewählt. Da die Zugabe von **8** 1.0 Äq. nicht unterschreiten darf und von einem leichten Überschuss ausgegangen werden kann, wurde die untere Grenze des zu beobachteten Raumes auf 1.1 Äq. gesetzt. Die vorangegangenen Reaktionen zeigten, dass sich eine Temperaturerhöhung positiv auf die Kondensation auswirkt. In der Literatur werden Reaktionszeiten über 0.5 h verwendet,<sup>[16, 75, 135]</sup> wodurch der Reaktionsraum hinsichtlich längerer Zeiten untersucht werden soll. Die

vollständige Aufstellung der Reaktionsbedingungen wird im experimentellen Teil (Kapitel 5.7.2.1) ausführlich aufgeführt.



Schema 32: Optimierung der Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz durch Variation von Menge des Nucleophils, Temperatur und Zeit.

Die Sensitivitätsanalyse zeigt einen starken signifikanten positiven Einfluss durch eine erhöhte Zugabe von Ethylcyanoacetat (**8**), sowie einen signifikant negativen Einfluss bei erhöhter Temperatur (Abb. 27). Die Wechselwirkung zwischen erhöhter Menge Nucleophil **8** und höherer Reaktionstemperatur führte zu einem starken signifikanten Ausbeuteverlust. Aus chemischer Sicht ist die Wechselwirkung nicht verwunderlich, da das Zwischenprodukt **7c** und Produkt **9a** reaktive Funktionalitäten wie Carbonyl-, Ester-, Cyanogruppe und *Michael*-System aufweisen. Ein höherer Energieeintrag ermöglicht Konkurrenzreaktionen, welche durch eine erhöhte Ethylcyanoacetat-Konzentration zusätzlich durch Verschiebung des chemischen Gleichgewichts vermehrt stattfinden.

Die Reaktionszeit besitzt nur einen kleinen, aber nicht signifikanten, negativen Einfluss auf die Ausbeute des Merocyanins **9a**. Aufgrund von Rüstzeiten der Reaktionsdurchführung und Vorbereitung der Chromatographie erschien eine Reaktionszeit unter 0.5 h als nicht zielführend.

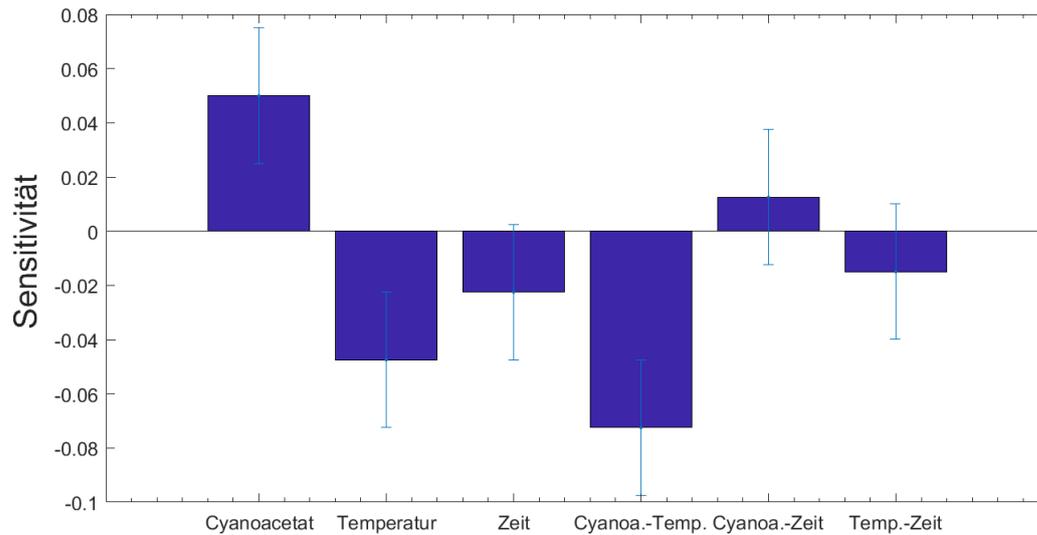


Abb. 27: Sensitivitätsanalyse der Knoevenagel-Kondensation hinsichtlich Ethylcyanoacetat (8), Temperatur und Zeit, sowie der Wechselwirkungen untereinander.

Für den nächsten Schritt wurde sich für einen vollfaktoriellen Versuchsplan für die beiden nicht fixierten Input-Parameter mit den Grenzen 2.0 bis 2.3 Äq. Ethylcyanoacetat (8) und 40 bis 50 °C entschieden. Aus den weiteren Versuchen ergab sich das folgende GPR-Modell (Abb. 28). Die Annahmen erwiesen sich als richtig, doch scheint das Optimum noch außerhalb des Beobachtungsraumes zu liegen. Die Parameter wurden zu tieferen Temperaturen und größerer Konzentration verschoben.

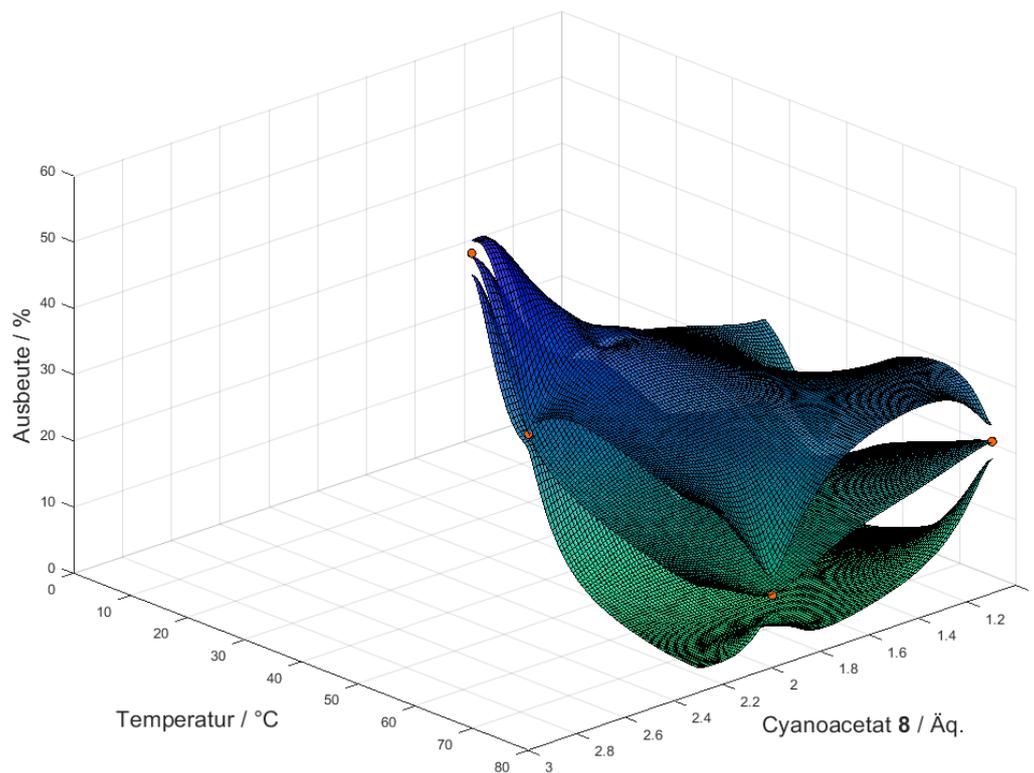


Abb. 28: Graphische Darstellung des GPR-Modells bei einer Reaktionszeit von 0.5 h nach der zweiten Runde an Experimenten inklusive der Messpunkte (orangene Punkte). Die mittlere Ebene zeigt die Modellvorhersage. Die obere und untere Ebene zeigt das Konfidenzintervall (67 %).

In der apparativen Wissenschaft ist es nicht selten, dass Experimente nicht nach Plan verlaufen, was zu einem zusätzlichen Zeit- und Ressourcenaufwand führt. Hier ist der Vorteil des GPR-Modells zu erkennen. Versuche, welche durch technische Fehler des Mikrowellenreaktors (kürzere Reaktionszeit) oder Ablesefehlern des Experimentators (geringere Konzentration) zurückzuführen waren, konnten, obwohl sie nicht geplant waren, zur Optimierung des Modells herangezogen werden (Abb. 33). Der beobachtete Bereich der Reaktionstemperatur erwies sich als ausreichend, doch schien die Menge an Ethylcyanoacetat (**8**) noch nicht zu genügen.

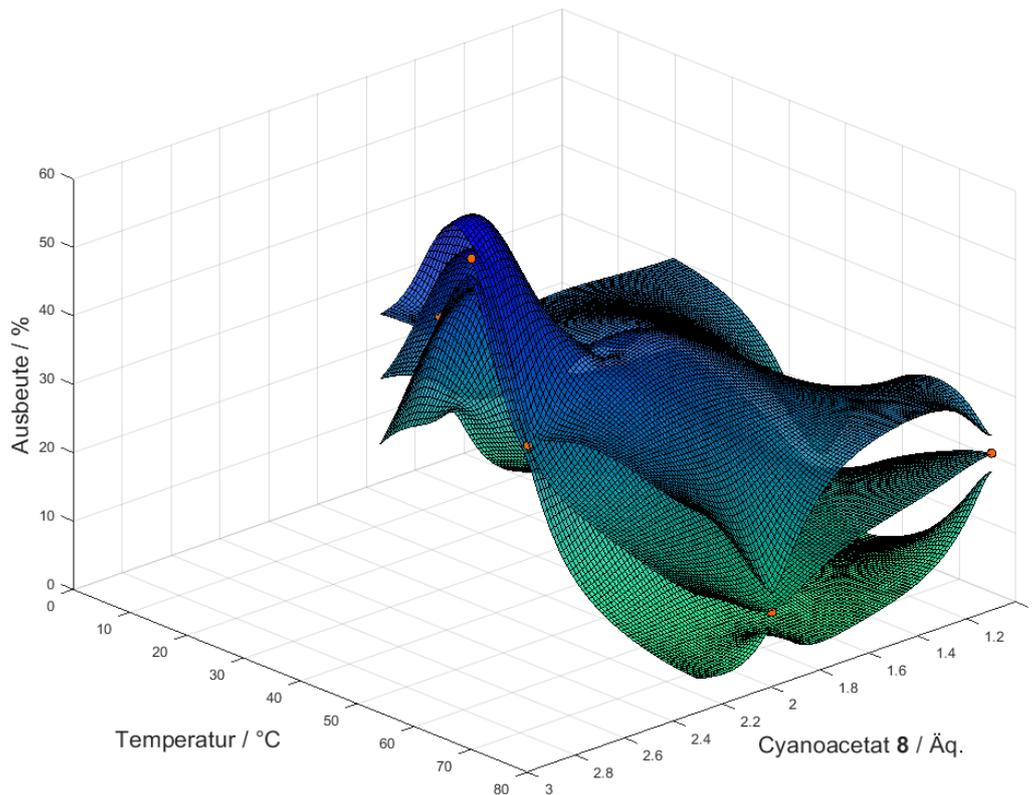


Abb. 29: Graphische Darstellung des GPR-Modells bei einer Reaktionszeit von 0.5 h nach der dritten Runde an Experimenten inklusive der Messpunkte (orangene Punkte). Die mittlere Ebene zeigt die Modellvorhersage. Die obere und untere Ebene zeigt das Konfidenzintervall (67 %).

Da sich das Optimum sehr nah am Beobachtungsraum vermuten ließ, wurde zunächst der äußerste Eckpunkt des geplanten vergrößerten Betrachtungsbereiches vermessen. Dies ermöglichte die Aussage, ob sich das auf den Rechnungen basierte Optimum in oder außerhalb des beobachteten Bereiches vermuten lässt.

Die Ausbeute am Eckpunkt ergab sich als niedriger als das bisherige Optimum, wodurch der Beobachtungsraum beibehalten wurde. Die geplanten Messungen in den Eckpunkten des beobachteten Bereiches und dem sich aus dem bisherigen Modell ergebende Optimalpunkt wurden gemessen (Abb. 30).

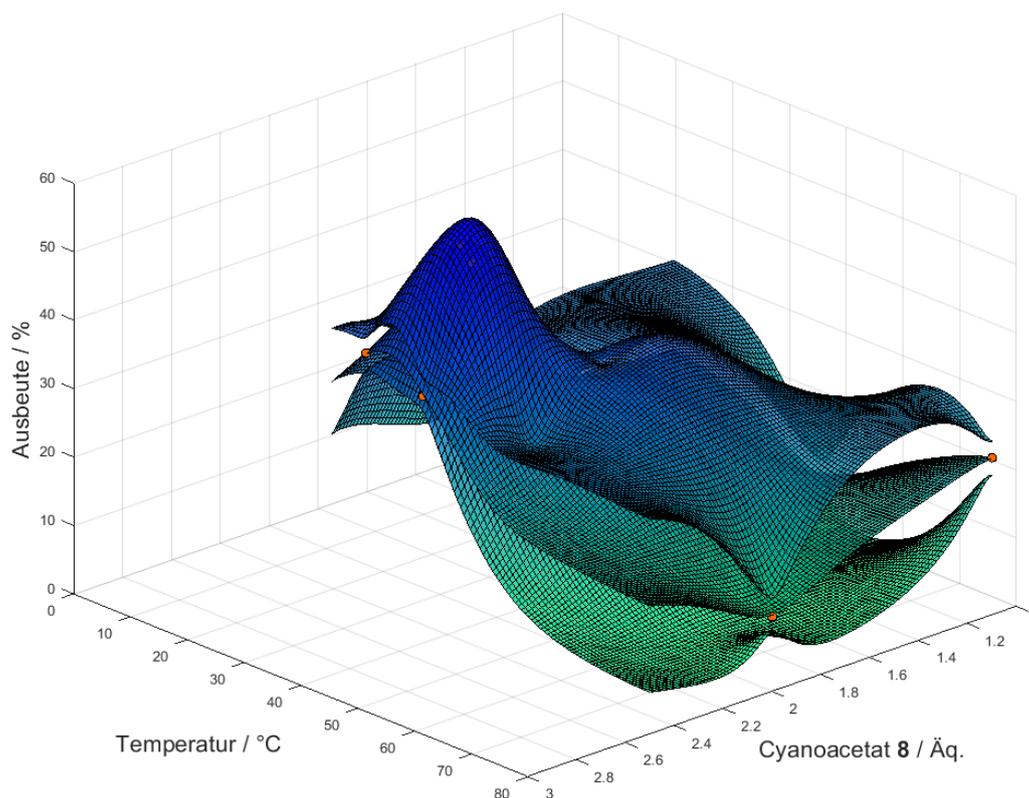


Abb. 30: Graphische Darstellung des GPR-Modells bei einer Reaktionszeit von 0.5 h nach der vierten Runde an Experimenten inklusive der Messpunkte (orangene Punkte). Die mittlere Ebene zeigt die Modellvorhersage. Die obere und untere Ebene zeigt das Konfidenzintervall (67 %).

Da sich das Optimum nun im beobachteten Bereich befand, wurden weitere Messungen auf Basis des Expected Improvement geplant. Die Messpunkte wurden so gewählt, dass die ungenauen Bereiche validiert werden konnten. Hierfür wurde die Reaktionszeit wieder mit in die Betrachtung einbezogen.

Obwohl die Versuche zu einer größeren Genauigkeit des Modells und zu kleineren Fehlerbalken führen sollten, konnte durch einige Experimente das genaue Gegenteil beobachtet werden. Die Ergebnisse schienen nicht in das Modell zu passen. Die Größe des Messfehlers war auf den Versuchsaufbau und die Experimentführung zurückzuführen und nicht genau bekannt. Zusätzlich zu den inhärenten Schwankungen der Reaktion musste jede Reaktion mehrere Reinigungsschritte, wie wässrige Aufreinigung und Säulenchromatographie, durchlaufen, bis das Produkt **9a** erhalten wurde. Eine größere Schwankung der Messgröße ist die Folge. Der Messfehler konnte nicht durch die Mehrfachmessung ein und desselben Experiments ermittelt werden, wodurch eine größere Anzahl an Anschlussreaktionen durchgeführt wurde, welche aus dem Expected Improvement hervorgingen. Die Optimierung wurde beendet, nachdem keine zielführende konvergente Verbesserung des Modells durch weitere Versuche zu beobachten war. Für das endgültige

Modell (Abb. 31) wurden zwei Messpunkte nicht berücksichtigt, da sie besonders stark vom Trend abwichen.

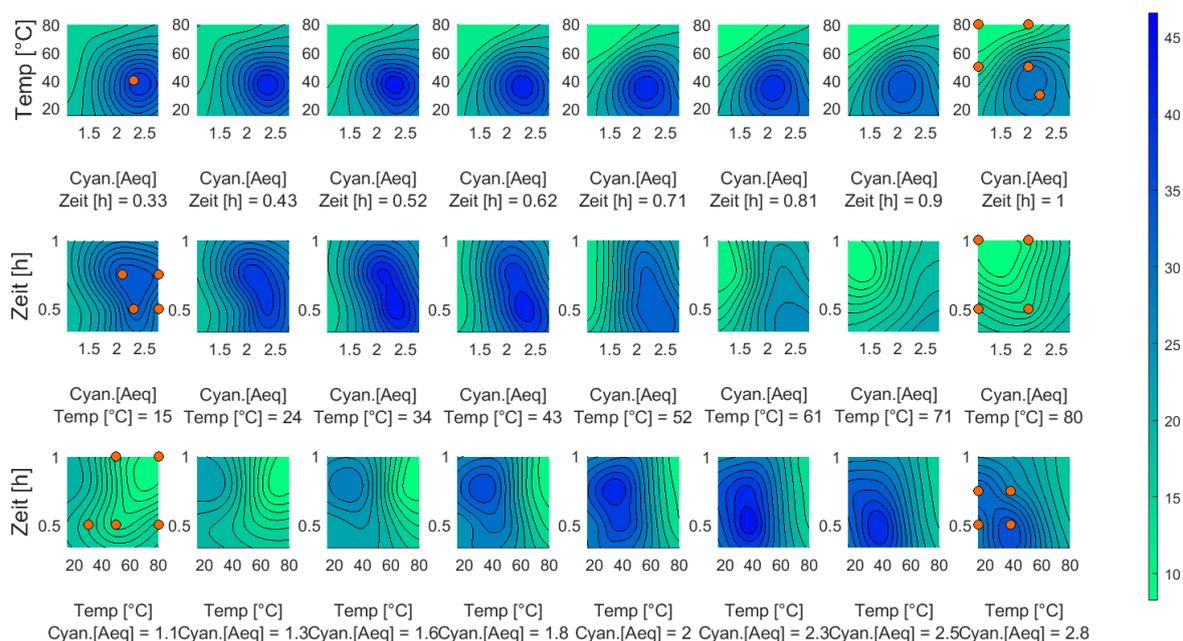


Abb. 31: Graphische Darstellung der GPR- und Expected Improvement-gestützten Verfahrensoptimierung inklusive der Messpunkte (orangene Punkte).

Zum Abschluss wurde das erhaltene Modell einem Signifikanztest (Z-Test) unterzogen. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 % kann signifikant ausgeschlossen werden, dass sich das Optimum im blauen Bereich befindet (Abb. 32). Ein großer roter Bereich lässt auf ein flaches Optimum schließen. Die Abhängigkeit der Ausbeute von den Parametern in diesem Bereich fällt gering aus. Wie bereits bei der anfänglichen Sensitivitätsanalyse erwähnt, ist eine Abhängigkeit des Optimumsbereiches von Reaktionszeit und Äquivalenten an Ethylcyanoacetat (**8**) (Abb. 32; unten links; rot) zu erkennen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich von der Konzentration von **8** abhängt, wird bei einer geringeren Konzentration eine längere Reaktionszeit benötigt. Eine variable Anpassung der Reaktionsbedingungen in diesem Bereich ist denkbar. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich das exakte Optimum für die *Knoevenagel*-Kondensation bei 2.3 Äq. Ethylcyanoacetat (**8**), 39 °C und 28 Minuten Reaktionszeit befindet. Eine Anwendung dieser Reaktionsbedingungen führten zu einer Ausbeute des Merocyanines **9a** von 54 %.

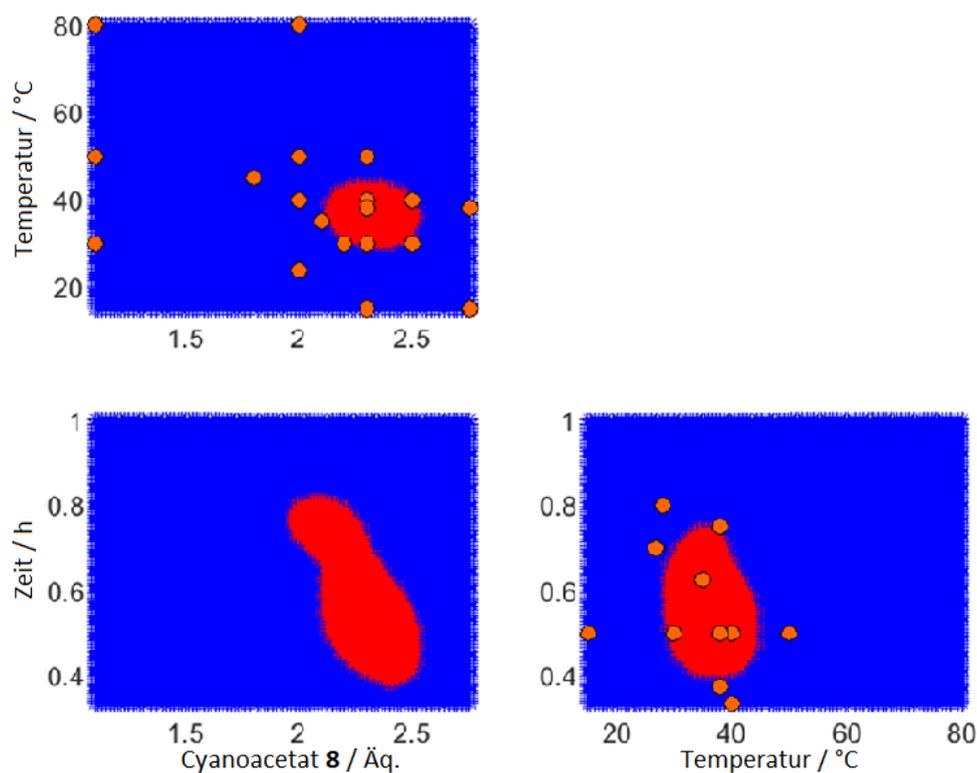


Abb. 32: Signifikanztest (Konfidenzintervall  $\alpha = 0.8$ ) des Optimums (Output: Ausbeute **9a**) für die Heck-Knoevenagel-Sequenz inklusive der Messpunkte (orangene Punkte) (blau: negativ; rot: positiv).<sup>[137]</sup>

### 3.4.2.1.2 Synthese der Donor-Präkusoren

#### 3.4.2.1.2.1 Synthese von Triarylamin (1k)

Die Effizienz einer Farbstoff-sensibilisierten Solarzelle wird stark von der Donor-Funktionalität bestimmt. Häufige Donor-Struktur motive in funktionellen Chromophoren sind Triarylamine.<sup>[138]</sup> Ihre prominentesten Vertreter sind Diphenylamin oder Bis-4-phenoxyethylanilin, welche bereits in DSSCs mit Wirkungsgraden von 7.7 %<sup>[89]</sup> und 10.3 %<sup>[139]</sup> eingesetzt werden konnten (Abb. 33).

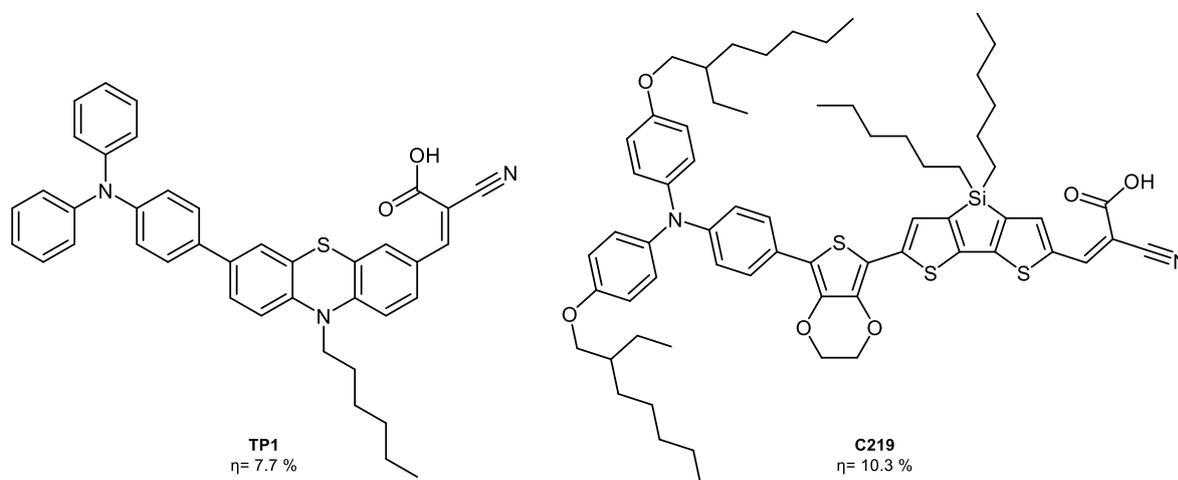
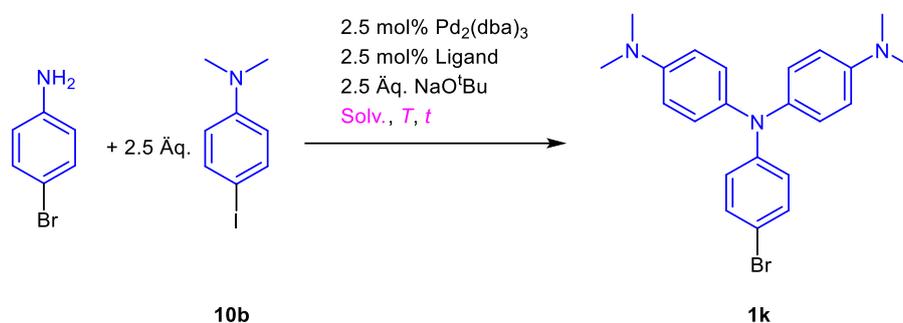


Abb. 33: Struktur der Triarylaminfarbstoffe **TP1**<sup>[89]</sup> und **C219**<sup>[139]</sup>.

Der nächste logische Schritt ist nun die Erhöhung der Donorstärke des Triarylamins und die Untersuchung dieser auf die Einsetzbarkeit als Solarzellenfarbstoffe. Dies soll durch den Austausch der Ether-Funktionalität durch Dimethylamin geschehen.

Um diesen neuartigen Triarylaminendonator zugänglich zu machen, wird ein Bromid in 4-Position benötigt. Aus retrosynthetischen Gesichtspunkten sollte das Zielmolekül **1k** durch eine zweifache Arylierung von 4-Bromanilin mit 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin (**10b**) erhalten werden. Da der Arbeitskreis Müller bereits in früheren Arbeiten<sup>[140]</sup> gute Ergebnisse bei der Funktionalisierung von Aminen mittels *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zeigen konnte, wurden diese Bedingungen für die Synthese übernommen und sollten für das neuartige Triaryl-System **1k** angepasst werden (Schema 33).



Schema 33: Pseudo-Dreikomponenten-Buchwald-Hartwig-Kupplung von *p*-Bromanilin mit 4-Iod-dimethylanilin **10b**.

Bei der *N*-Arylierung von Phenothiazin wurde von Mayer beobachtet, dass sich sowohl *sPhos* als auch *Fu*-Salz als Liganden für die Palladium-katalysierte *Buchwald-Hartwig*-Kupplung eignen. Es wurden die beiden Liganden an dem obigen System (Schema 33) getestet. Nach der Reaktionszeit von 24 h bei 120 °C in 1,4-Dioxan konnte bei beiden Reaktionen nach der chromatografischen Reinigung kein Produkt **1k** erhalten werden (Tabelle 11, Eintrag 1 und 2). Doch konnte über Dünnschichtchromatographie ein für Triarylamine charakteristischer blauer Spot bei der Katalyse mit *Fu*-Salz erkannt werden (Tabelle 11, Eintrag 2). Da die Ausbeute zu gering für die gravimetrische Bestimmung war, wurde die Reaktionszeit verlängert sowie die Temperatur erhöht. Eine Synthese bei 195 °C über 96 h führte zu keinem Produkt (Tabelle 11, Eintrag 3). Wurde nur die Reaktionszeit auf 4 Tage verlängert konnte das Produkt **1k** in einer Ausbeute von 18 % erhalten werden (Tabelle 11, Eintrag 4). Für eine selektivere Synthese wurden tiefere Temperaturen bei verlängerter Reaktionszeit untersucht (Tabelle 11, Eintrag 5-12). Bei 20 °C konnte nach 24 h das Produkt **1k** mit einer Ausbeute von 38 % erhalten werden. Beobachtungen zeigten, dass das Triarylamin (**10b**) nicht lagerbar ist und unter Luftatmosphäre sowie bei 20 °C nach einigen Tagen zerfällt. Nach dieser Beobachtung wurde davon abgesehen, eine Verlängerung der Reaktionszeit zu testen.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Buchwald-Hartwig-Kupplung zu Diarylbromanilin **1k**.

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	T °C	t d	Ausbeute <b>1k</b> %
1	SPhos	1,4-Dioxan	120	1	0
2	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	120	1	qualitativ
3	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	195	4	0
4	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	120	4	18
5	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	100	1	21
6	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	90	1	19
7	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	80	1	25
8	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	60	1	30
9	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	50	1	33
10	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	40	1	33
11	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	30	1	21
12	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	20	1	38
13	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	20	1	32/37 <sup>a</sup>
14	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	36	1	0/20 <sup>a</sup>
15	[('Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	30	3	7/57 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ausbeute des einfach gekuppelten Zwischenprodukts

Abschließend sollte der Einfluss des Lösungsmittels untersucht werden. Bei einem Wechsel des Lösungsmittels zu Diethylether konnte die Bildung des einfach gekuppelten Zwischenprodukts beobachtet und dieses isoliert werden. Die Anpassung der Reaktionsbedingungen (Eintrag 14 und 15) führte zu nicht höherer Ausbeute, aber zu Verunreinigungen des Produktes, weshalb 1,4-Dioxan als Lösungsmittel beibehalten wurde.

Nach der Optimierung konnte das Produkt **1k** in 38 % Ausbeute erhalten werden und eindeutig mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, EI- und HR-Massenspektrometrie identifiziert werden. Triarylamin **1k** stellte sich sowohl im Feststoff als auch in Lösung als nicht stabil dar. Nach 2-3 Tagen Lagerung unter Schutzgasatmosphäre bei 3 °C konnten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bereits zusätzliche Signale durch Zersetzungsprodukte erkannt werden. Eine Umsetzung zum Hydrochlorid führte zur Zersetzung. Aus diesem Grund wurden weitere Reaktionen mit dem am Vortag hergestellten und isolierten Produkt nach Reinheitsbestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durchgeführt.

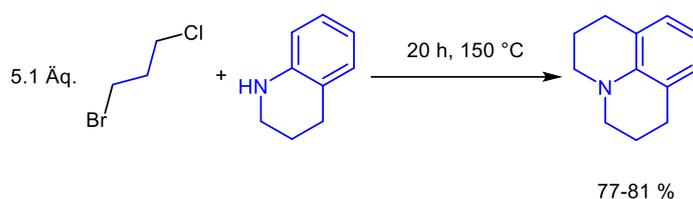
#### 3.4.2.1.2.2 Synthese von 4-Bromjulolidin (**1l** und **1l-HCl**)

Aus dem Leitmotiv des Anilins lässt sich ein weiterer elektronenreicher Donor, Julolidin, erhalten. Im Fall des *N,N*-Dimethylanilins ist es dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes möglich, sich aus der Konjugationsebene des aromatischen  $\pi$ -System zu drehen. Wird die

Rotation des Stickstoffes verhindert, so ist das Elektronenpaar zu einer Konjugation mit dem  $\pi$ -System des Aromaten gezwungen und die Elektronendichte und somit auch die Donorstärke des Aromaten stark erhöht. Durch Alkylierung von Anilin durch zwei *ortho*-ständige Propylgruppen, welche ebenfalls beide an die Aminogruppe gebunden sind, wird die Rotationsfreiheit des Stickstoffs eingeschränkt und es kommt zur anhaltenden Konjugation des freien Elektronenpaares mit dem Aromaten.

Das erste Mal wurde über Julolidin 1892 von *Pinkus* bei der Reaktion von Trimethylenchlorbromid mit aromatischen Aminen und Amiden berichtet.<sup>[141]</sup> Seitdem genießt dieser Tricyclus durch seine besondere Struktur in vielen Bereichen der Naturwissenschaften ein steigendes Interesse. Durch die hohe Elektronendichte bildet es in Kombination mit elektronenziehenden Substituenten intensive Farben aus. Diese fluoreszenten Farbstoffe werden in der Chemosensorik als molekulare Rotoren und in DSSCs eingesetzt.<sup>[80a, 142]</sup>

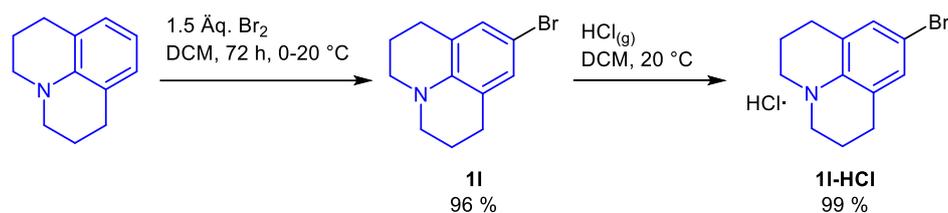
*Glass* und *Weissberger* zeigten einen direkten Zugang zu Julolidin durch die Reaktion von 1,2,3,4-Hydrochinolin in 1-Brom-3-chlorpropan bei 150 °C mit Ausbeuten von 77-81 % (Schema 34).<sup>[143]</sup>



Schema 34: Lösungsmittelfreie Cyclisierung von Tetrahydrochinolin mit Brom-3-chloropropan zu Julolidin nach *Glass* und *Weissberger*.<sup>[143]</sup>

Die Edukte für die Synthese von *Glass* und *Weissberger* sind kommerziell erhältlich und die simple Reaktionsführung prädestiniert sie als Einstiegsreaktion zur Synthese neuartiger Donor-substituierter Phenothiazine. Für eine C-C-Bindungsknüpfung zwischen aromatischen Systemen mittels Übergangsmetallkatalyse greift ein Großteil der Reaktionen auf Bromide oder Boronsäuren zurück.

Da es sich beim Julolidin um ein besonders elektronenreiches  $\pi$ -System handelt, stellt die elektrophile aromatische Substitution den nächsten logischen Schritt dar. Durch eine direkte Bromierung des Aromaten konnte die Verbindung **11** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Wie in der Veröffentlichung von *Glass* und *Weissberger*, wurde nach wenigen Tagen eine Rotfärbung der beiden Julolidin-Derivate beobachtet. Da es sich bei dem Zerfallsprozess vermutlich um eine Oxidation handelt, wurde das Julolidinbromid **11** in *n*-Hexan gelöst und durch Einleiten von wasserfreiem HCl-Gas in das Hydrochlorid **11-HCl** überführt und bei 3 °C gelagert (Schema 35).

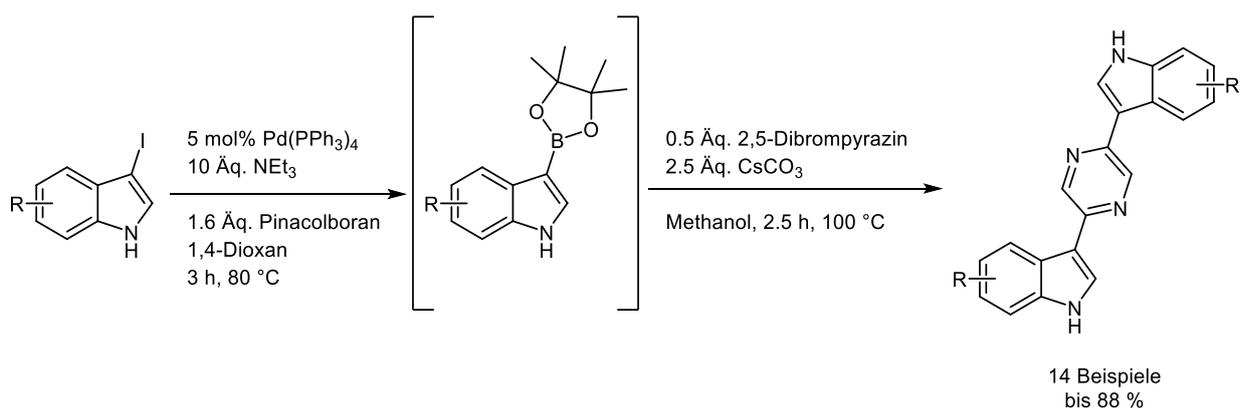


Schema 35: Bromierung von Julolidin in 9-Position zum Arylbromid **11** und Fällung als lagerstabilen Hydrochloridsalz **11-HCl**.

Das organische Salz **11-HCl** sollte in den weiteren C-C-Knüpfungsreaktionen wie *Heck*- oder *Negishi*-Kupplung trotz seiner Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch die basischen Reaktionsbedingungen *in situ* deprotoniert werden und für die Reaktion zur Verfügung stehen.

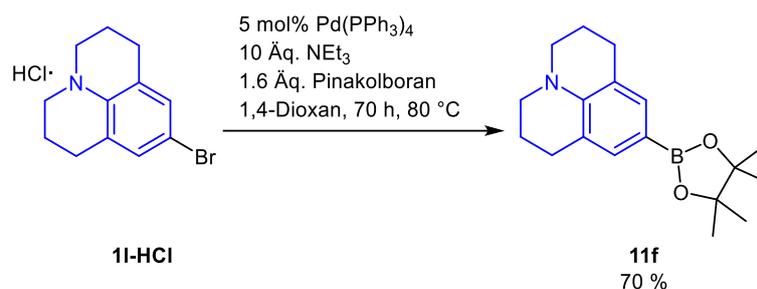
### 3.4.2.1.2.3 Synthese von Julolidinpinakolboran (**11f**)

In der Arbeitsgruppe *Müller* ist die *Masuda*-Borylierung<sup>[144]</sup> eine gängige Methode, die Zugang zu Boronsäuren und ihren Estern ermöglicht (Schema 36).<sup>[25d, 145]</sup>



Schema 36: *Masuda*-Borylierung Suzuki-Kupplung von Indolen nach *Sommer*.<sup>[145a]</sup>

Die Reaktionsbedingungen für die *Masuda*-Borylierung wurden von *Sommer* aufgegriffen und am Julolidinsystem **11-HCl** getestet. Nach einer Reaktionszeit von 4 h konnte das Produkt **11f** mit einer Ausbeute von 36 % erhalten werden. Im Unterschied zu den Systemen von *Sommer* handelt es sich hier um einen deutlich elektronenreicheren Aromaten und um ein Bromid, welches nicht so reaktiv ist wie ein Iodid. Eine Überführung von Verbindung **11-HCl** oder **11** in ein Iodid würde einen weiteren Reaktionsschritt in die Synthese der Donor-substituierter Phenothiazine einfügen. Stattdessen wurde die Reaktionszeit der *Masuda*-Borylierung deutlich erhöht und nach 70 h bei 80 °C konnte der Pinakolboranester **11f** in 70 % erhalten werden (Schema 37).



Schema 37: Masuda-Borylierung zur Synthese von Bororganyl **11f**.

Das Bororganyl **11f** konnte nach der Chromatographie an Silica als grüliches Öl erhalten werden, welches innerhalb einer Woche farblose Kristalle bildete. Die Kristalle wurden röntgenspektroskopisch untersucht<sup>1</sup> und konnten eindeutig der Verbindung **11f** zugeordnet werden. Auffällig an der Molekülstruktur ist die Koplanarität des Pinakolborans und des Anilins (Abb. 34). Dies lässt auf eine große mesomere Wechselwirkung zwischen dem leeren Orbital des Bors und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs schließen.

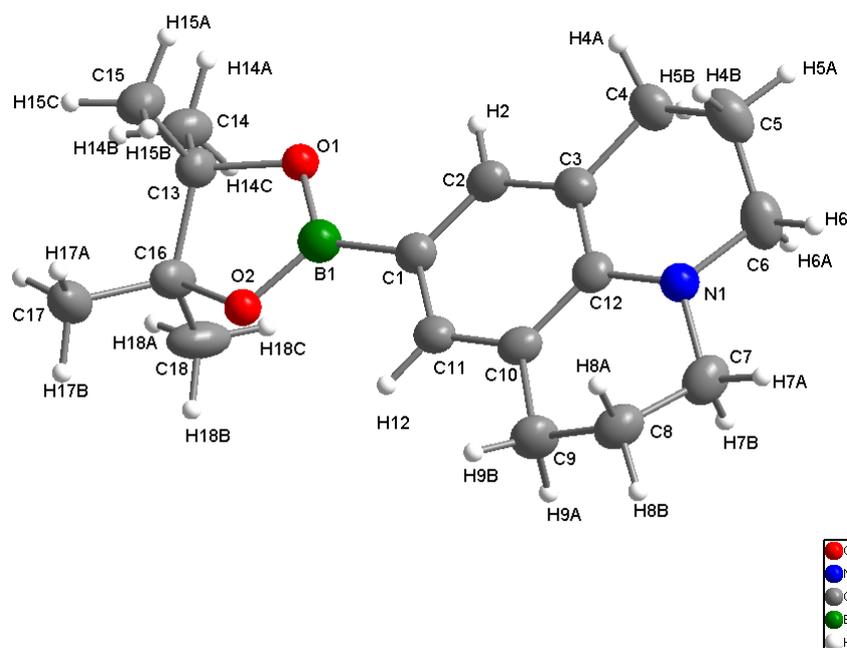


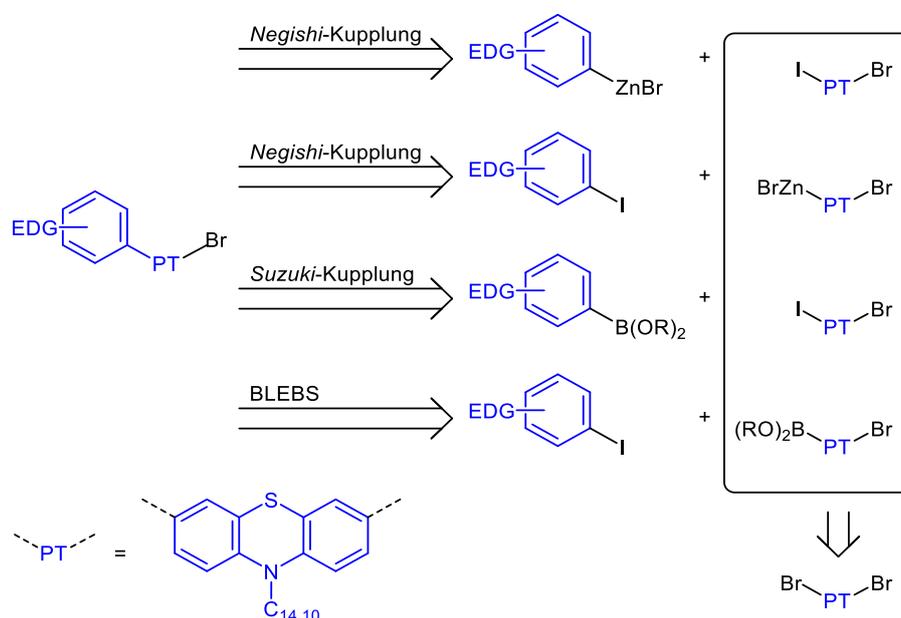
Abb. 34: Einkristallröntgenstrukturanalyse von Bororganyl **11f**.<sup>1</sup>

### 3.4.2.1.3 Synthese Donor-substituierter 3-Bromphenothiazine **6**

Für die spätere Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der DSSC-Farbstoffe werden unterschiedliche elektronenreiche aromatische Substituenten in 7-Position des Phenothiazins benötigt. Mit einem retrosynthetischen Schnitt zwischen aromatischem Donor und Phenothiazin ergeben sich zwei Möglichkeiten für die beiden Synthonpaare. Sowohl

<sup>1</sup> Die Kristallstrukturanalyse wurde von *Dr. Mahsa Armaghan* aus dem Arbeitskreis Material- und Strukturforschung von *Prof. Frank* durchgeführt und ausgewertet.

elektrophiles als auch nucleophiles Syntheton kann auf beide Funktionalitäten verteilt werden. Für die Bindungsknüpfung zweier Aromaten kann auf unterschiedliche Werkzeuge des Organischen Chemikers zurückgegriffen werden. *Negishi*- und *Suzuki*-Kupplung ermöglichen dieses Strukturmuster, ausgehend von einfach zugänglichen Ausgangsmaterialien (Schema 38). Die BLEBS-Sequenz (Bromine-Lithium-Exchange-Borylation-Suzuki) wurde durch *Franz* etabliert. In dieser Ein-Topf-Sequenz kommt es durch Zugabe von *n*-Butyllithium zum Brom-Lithium-Austausch an einem aromatischen Bromid. Das *in situ* gebildete Lithiumorganyl wird durch Borester abgefangen und kann anschließend durch Zugabe von Palladiumkatalysator, Base und Arylhalogenid in einer *Suzuki*-Reaktion gekuppelt werden.<sup>[146]</sup> Diese Vorschrift ermöglicht eine deutlich direktere Synthese Donor-substituierter Phenothiazine als das klassische Synthesekonzept.

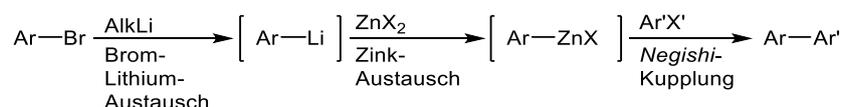


Schema 38: Retrosynthetisches Konzept für die Synthese von 7-Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6**.

Für spätere Farbstoffsynthesen wird für die *Heck*-Kupplung Donor-substituiertes 3-Bromphenothiazin benötigt. Da sowohl *Negishi*- als auch *Suzuki*-Kupplung bromierte Aromaten adressieren, soll in den folgenden Synthesen auf aromatische Iodide zurückgegriffen werden. Die Kohlenstoff-Iod-Bindung ist deutlich reaktiver als ihr bromiertes Pendant. Eine selektive Reaktionsführung verringert die Entstehung von dem Nebenprodukt Zweifach-Donor-substituiertes Phenothiazin und ermöglicht mildere und kürzere Reaktionszeiten. *Sailer* beschrieb eine elegante Transformation von alkyliertem 3,7-Dibromphenothiazin zu 3-Brom-7-iodphenothiazin. Dies gelang ihm durch Monolithierung mit 1.1 Äq. *n*-Butyllithium bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durch Zugabe von elementarem Iod konnte das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung in ausgezeichneten Ausbeuten von 85 % erhalten werden.<sup>[147]</sup> Durch diese Vorschrift ist 3-Iodphenothiazin **6f** im Labormaßstab schnell und in guter Quantität verfügbar.

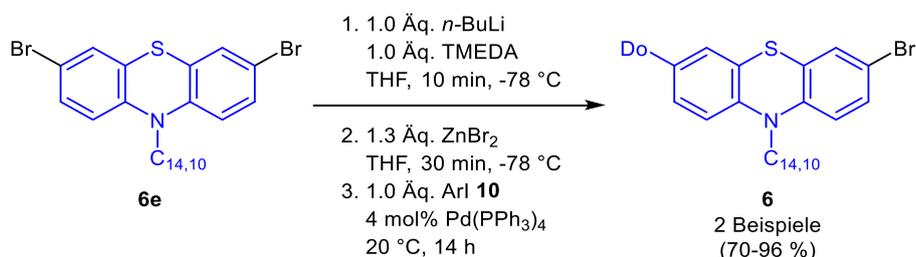
### 3.4.2.1.3.1 Negishi-Kupplung mittels 3-Bromphenothiazin **6e** zur Synthese von 7-Donor-3-Bromphenothiazinen **6**

Die *Negishi*-Kupplung ermöglicht die Synthese von unsymmetrischen Biarylen durch die Reaktion von Zinkorganyle mit Arylbromiden. Die zur Kupplung benötigten Zinkorganylspezies sind durch Umsatz von Lithiumorganyle mit Zinkchlorid erhältlich. Durch die thermodynamisch kontrollierte Behandlung von Arylbromiden mit Alkylolithium erfolgt ein Brom-Lithium-Austausch zum gewünschten Aryllithium. Die Kompatibilität dieser Transferreaktionen mit den aus der Literatur bekannten *Negishi*-Bedingungen ermöglicht eine Lithiierung-Lithium-Zink-Austausch-*Negishi*-Kreuzkupplungs-Sequenz (Schema 44).<sup>[148]</sup>



Schema 39: Lithiierung-Lithium-Zink-Austausch-Negishi-Kreuzkupplungs-Ein-Topf-Reaktion zur Synthese von unsymmetrischen Biarylen.

Aus den retrosynthetischen Überlegungen (Schema 38) ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Synthonpaare. Die Lithiierungs-Austausch-Reaktion kann sowohl Phenothiazin- als auch Donorseitig stattfinden. Die Wahl, an welchem Aromaten die Austauschreaktion stattfinden soll, wird über die Verfügbarkeit des Gegenstücks definiert. Einige Aryliodide **10** sind kommerziell erhältlich oder im Labormaßstab leicht zugänglich.<sup>[149]</sup> Für den einfachen Brom-Lithium-Austausch wird 3,7-Dibromphenothiazin **6e** in THF gelöst, mit 1.0 Äq. des Deaggregations-Additives TMEDA versetzt und auf -78 °C gekühlt. Durch langsame Zugabe von 1.0 Äq. *n*-Butyllithium färbt sich die Lösung gelblich, das Lithiumorganyl wird gebildet. Durch Zugabe von 1.3 Äq. in THF gelöstem getrockneten Zinkbromid kommt es zur Transmetallierung. Das Katalysatorsystem Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und die Iod-Verbindungen **10** werden der Reaktionslösung hinzugefügt. Die Kreuzkupplung findet anschließend bei ca. 20 °C innerhalb von 14 h statt (Schema 40).

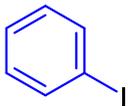
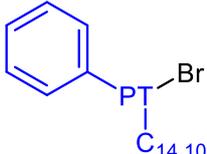
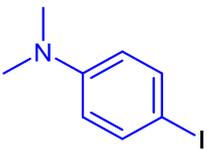
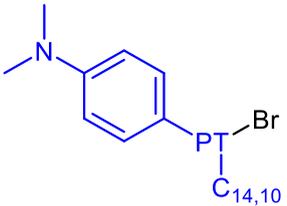


Schema 40: Reaktionsbedingungen für die *Negishi*-Kupplung Donor-substituierter 3-Bromphenothiazine **6** aus 3,7-Dibromphenothiazin **6e**.

Über diese Syntheseroute konnten zwei Beispiele Donor-substituierter Phenothiazine **6** in guten und ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden. Die Kupplung mit 4-Iodbenzol (**10a**)

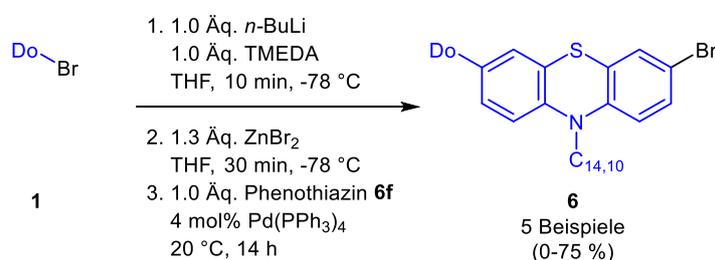
ergab 96 % Ausbeute, wobei die Reaktion mit 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin (**10b**) nur 70 % ergab (Tabelle 12). Diese Ergebnisse decken sich mit der Literatur, da elektronenreiche Iodide zu geringeren Ausbeuten als ihre elektronenärmeren Vertreter neigen.<sup>[148]</sup>

Tabelle 12: Ausbeuten der Negishi-Kupplung Donor-substituierter 3-Bromphenothiazine **6** aus 3,7-Dibromphenothiazin **6e**.

Eintrag	Aryliodid <b>10</b>	Ausbeute 3-Bromphenothiazin <b>6</b>
		%
1	 <b>10a</b>	 <b>6g</b> ; 96 <sup>[150]</sup>
2	 <b>10b</b>	 <b>6j</b> ; 70 <sup>[150]</sup>

### 3.4.2.1.3.2 Negishi-Kupplung mittels 3-Iodphenothiazin **6f** zur Synthese von 7-Donor-3-Bromphenothiazinen **6**

Nicht alle Donoren sind als Aryliodide erwerblich oder sind synthetisch zugänglich. Dies trifft besonders auf die Anilin-basierten Donoren, wie die Klasse der Diarylaniline (Kapitel 3.4.2.1.2.1) und das elektronenreiche Julolidin (Kapitel 3.4.2.1.2.2), zu. Aus diesem Grund soll, umgekehrt zur Synthese aus Kapitel 3.4.2.1.3.1, an ihnen der Brom-Lithium-Zink-Austausch stattfinden. Die Reaktionsbedingungen und der Syntheseablauf wurden analog zu Kapitel 3.4.2.1.3.1 durchgeführt. Bei der variierten Komponente handelte es sich in diesem Fall um die Arylbromide **1**, wodurch das 3-Iodphenothiazin **6f** unverändert bleibt (Schema 41).

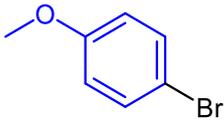
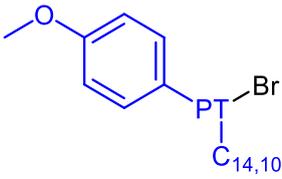
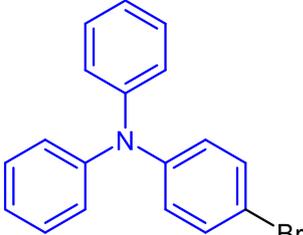
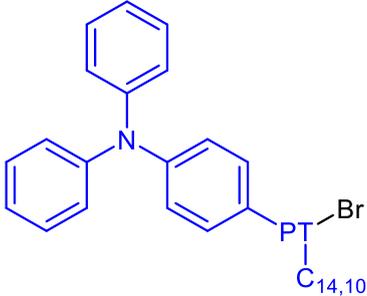


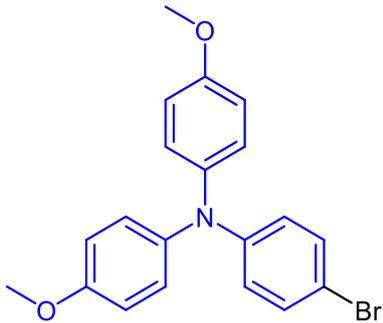
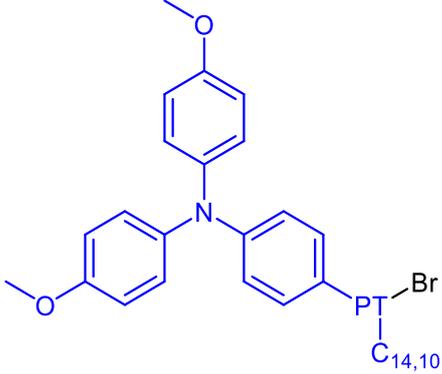
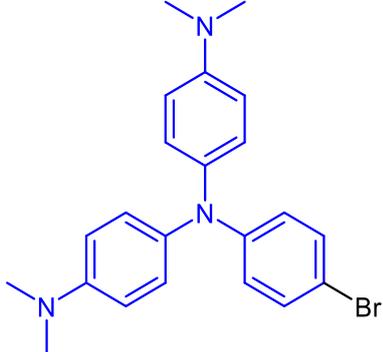
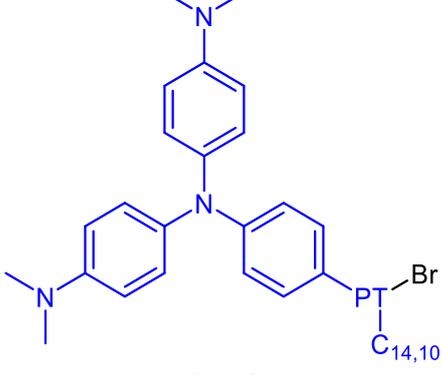
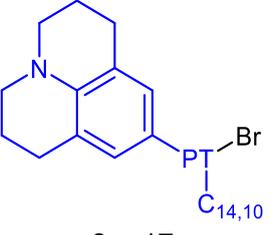
Schema 41: Reaktionsbedingungen für die Negishi-Kupplung Donor-substituierter 3-Bromphenothiazine **6** aus 3-Brom-7-iod-phenothiazin **6f**.

Auf diese Weise war es möglich, vier Beispiele der Donor-substituierten Phenothiazine **6** in schlechter bis guter Ausbeute zu erhalten. Die Negishi-Kupplung mit den Bromiden **1c**, **1j** und

**1k** (Tabelle 12, Eintrag 1-3) ergab moderate bis gute Ausbeuten von 67-75 %. Das Beispiel **6k** stellte bei der Chromatographie eine besondere Herausforderung dar, da sich der  $R_f$ -Wert von dem des Edukts **6f** wenig unterscheidet. Dies begründet die leicht verringerte Ausbeute im Vergleich zu Verbindung **6i** und **6l**. Bei der Synthese von 3-Bromphenothiazin **6n** handelte es sich bei dem Donorpräkursor **11-HCl** um ein Hydrochlorid. Die freie Base wurde durch Zugabe eines weiteren Äquivalents *n*-Butyllithium *in situ* generiert und unterlief die *Negishi*-Kupplung mit einer Ausbeute von 17 % (Tabelle 12, Eintrag 5). Die Verbindung **6n** zeigte starke Labilität gegenüber protischen Bedingungen, was bei einer Chromatographie über Kieselgel zu Ausbeuteeinbußen führte. Die Zugabe von Triethylamin zum Laufmittel verhinderte eine Zersetzung während der Isolierung. Ausschließlich die Reaktion mit dem in Kapitel 3.4.2.1.2.1 synthetisierten Donor **1k** stellte sich als nicht möglich dar (Tabelle 12, Eintrag 4). Das elektronenreiche Dimethylamin-substituierte Phenothiazin **1k** zeigte bei dem ersten Reaktionsschritt während des Brom-Lithium-Austauschs augenscheinlich ein anderes Verhalten. Bei der Zugabe von *n*-Butyllithium färbte sich die Reaktionslösung, abweichend von den anderen Beispielen nicht gelblich, sondern bräunlich trüb. Nach Beendigung der *Negishi*-Kupplung konnte keine augenscheinliche Veränderung erkannt werden. Eine Reaktionskontrolle über Dünnschichtchromatographie zeigte eine vollständige Umsetzung der Donor-Komponente **1k**, aber keine Produktbildung. Eine Wiederholung der Reaktion mit einer anderen Edukt-Charge zeigte das gleiche Ergebnis.

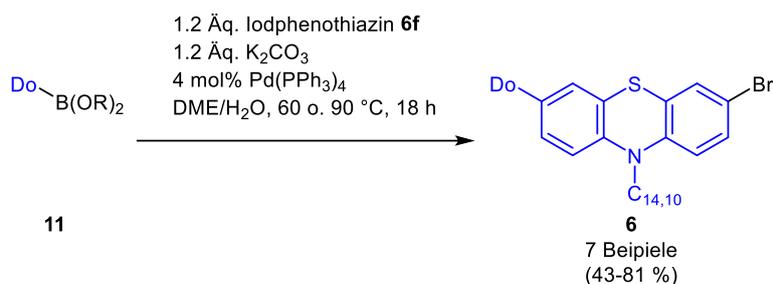
Tabelle 13: *Negishi*-Kupplung mit 3-Iodphenothiazin **6f** zur Synthese Donor-substituierter Phenothiazinbromide **6**.

Eintrag	Arylbromide <b>1</b>	Ausbeute 7-Bromphenothiazin <b>6</b> %
1	 <b>1c</b>	 <b>6i</b> ; 75 <sup>[150]</sup>
2	 <b>1i</b>	 <b>6k</b> ; 67 <sup>[150]</sup>

Eintrag	Arylbromide <b>1</b>	Ausbeute 7-Bromphenothiazin <b>6</b>
		%
3	 <p><b>1j</b></p>	 <p><b>6l; 74</b><sup>[150]</sup></p>
4	 <p><b>1k</b></p>	 <p><b>6m; 0</b></p>
5	 <p><b>1l-HCl</b></p>	 <p><b>6n; 17</b></p>

### 3.4.2.1.3.3 Suzuki-Kupplung zur Synthese von 7-Donor-3-Bromphenothiazinen **6**

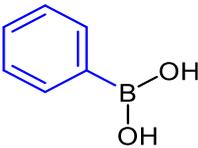
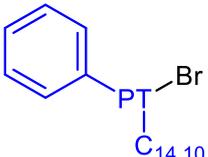
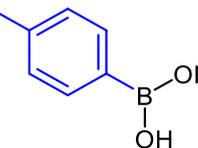
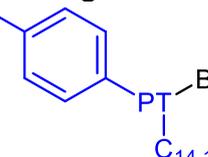
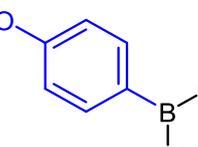
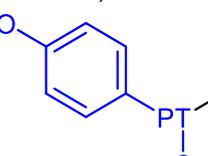
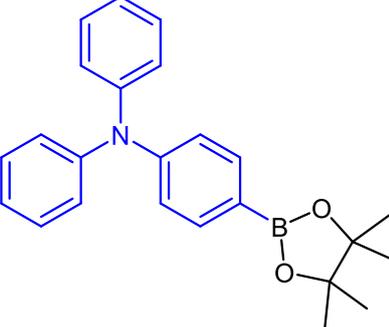
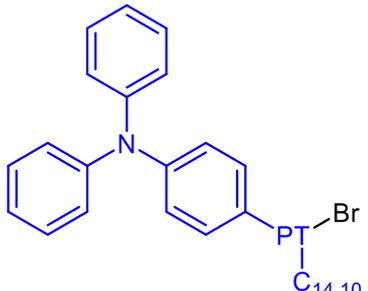
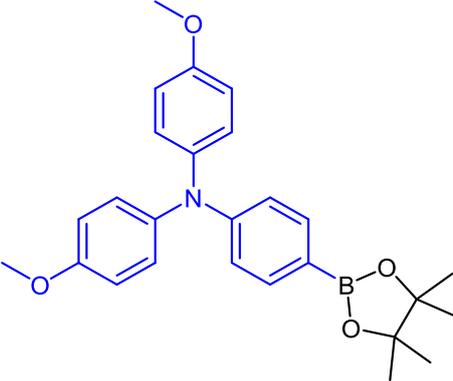
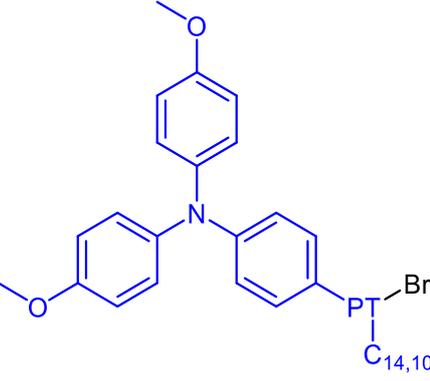
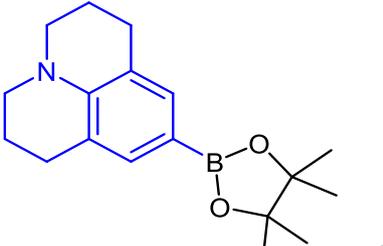
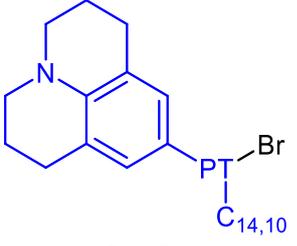
Die Dekorierung von 3-Brom-7-iod-phenothiazinen mit elektronenreichen Aromaten durch selektive Substitution der Iod-Funktionalität mittels *Suzuki*-Kupplung stellte *Sailer* beeindruckend in seiner Arbeit dar. Der Fokus der Arbeit lag in der Synthese linearer Oligophenothiazine, wodurch sich das Substratspektrum auf die Phenothiazin-basierten Borsäureester beschränkt.<sup>[147]</sup> Diese Reaktionsbedingungen wurden in folgenden Arbeiten adaptiert und ermöglichten die Synthese vieler weiterer elektronenreicher Oligoheteroaryle.<sup>[91, 151]</sup> Elektronreiche Arylboronsäuren sollten eine ähnliche Reaktivität und Polarität wie alkylierte Phenothiazinboronsäureester besitzen, wodurch sich die *Suzuki*-Kupplung unter *Sailer*-Bedingungen für die Synthese der gewünschten Donor-substituierten Phenothiazine **6** anbietet. Mit Hilfe dieser Bedingungen war es möglich, sieben Donor-substituierte Phenothiazine **6** zu erhalten (Schema 42).



Schema 42: Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Kupplung Donor-substituierter 3-Bromphenothiazine **6** aus 3-Boronsäuren **11** und Brom-7-iod-phenothiazin **6f**.

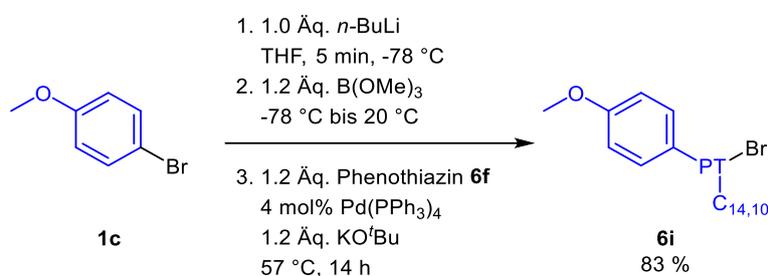
Die Produkte **6**, welche aus der die *Suzuki*-Kupplung hervorgegangen sind, konnten in befriedigender bis guter Ausbeute erhalten werden. Die Reaktionen mit Boronsäuren **11a** und **11c** zeigte anfänglich keine Unterscheidung hinsichtlich Brom- und Iod-Substituent, wodurch das zweifache *Suzuki*-Produkt vermehrt gebildet wurde. Nach einer kurzen Optimierung der Reaktionstemperatur zeigte sich eine bessere Selektivität der Reaktion bei 60 °C (Tabelle 14, Eintrag 1 und 3) und Molekül **6g** und **6i** konnten beide mit 58 % isoliert werden. Die Synthese von **6h** über die Boronsäure **11b** ergab die beste Ausbeute (68 %) bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C. Die Diarylanilin-substituierten Phenothiazine **6k** und **6l** konnten mit sehr ähnlichen Ausbeuten von 43 % und 46 % erhalten werden (Tabelle 14, Eintrag 4 und 5). Die Ausbeuten der *Suzuki*-Kupplung im Vergleich zu denen der beiden *Negishi*-Reaktionen (Kapitel 3.4.2.1.3.1 und 3.4.2.1.3.2) fallen niedriger aus. Einzig das Phenothiazin **6n** konnte unter *Suzuki*-Bedingungen mit höheren und zufriedenstellenden Ausbeuten von 81 % isoliert werden (Tabelle 14, Eintrag 6). Die niedrigen Ausbeuten lassen sich mit den Reaktivitäten der Boronsäuren plausibilisieren. Die oxidative Addition der Halogenspezies verläuft bevorzugt bei elektronenarmen Arylhalogeniden ab. Phenothiazine hingegen sind elektronenreich, wodurch dieser Schritt der Katalyse benachteiligt abläuft. Bei Betrachtung der Reaktivität der Boronsäuren ist ein umgekehrtes Verhalten zu beobachten. Elektronenschiebende Substituenten führen zu einer erhöhten Elektronendichte am Boratom. Vor dem Transmetallierungsschritt im Katalysezyklus wird das Boronat durch ein Nucleophil, meist die Base, durch Addition aktiviert. Das nun elektronenreiche, aktivierte Bororganyl überträgt den organischen Rest umso einfacher, desto mehr Elektronendichte auf dem Bor vereinigt ist. Im Falle des Boronesters **11f** handelt es sich um einen besonders elektronenschiebenden Rest, welcher bevorzugt den Katalysezyklus durchläuft.

Tabelle 14: Synthetisierte Donor-substituierter Phenothiazine **6** mittels Suzuki-Kupplung.

Eintrag	Bororganyl <b>11</b>	T °C	Ausbeute 3-Bromphenothiazin <b>6</b> %
1	 <b>11a</b>	60	 <b>6g</b> ; 58
2	 <b>11b</b>	90	 <b>6h</b> ; 68
3	 <b>11c</b>	60	 <b>6i</b> ; 58
4	 <b>11d</b>	90	 <b>6k</b> ; 43
5	 <b>11e</b>	90	 <b>6l</b> ; 46
6	 <b>11f</b>	90	 <b>6n</b> ; 81

### 3.4.2.1.3.4 Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-*Suzuki*-Sequenz (BLEBS) zur Synthese von 7-Donor-3-Bromphenothiazin **6i**

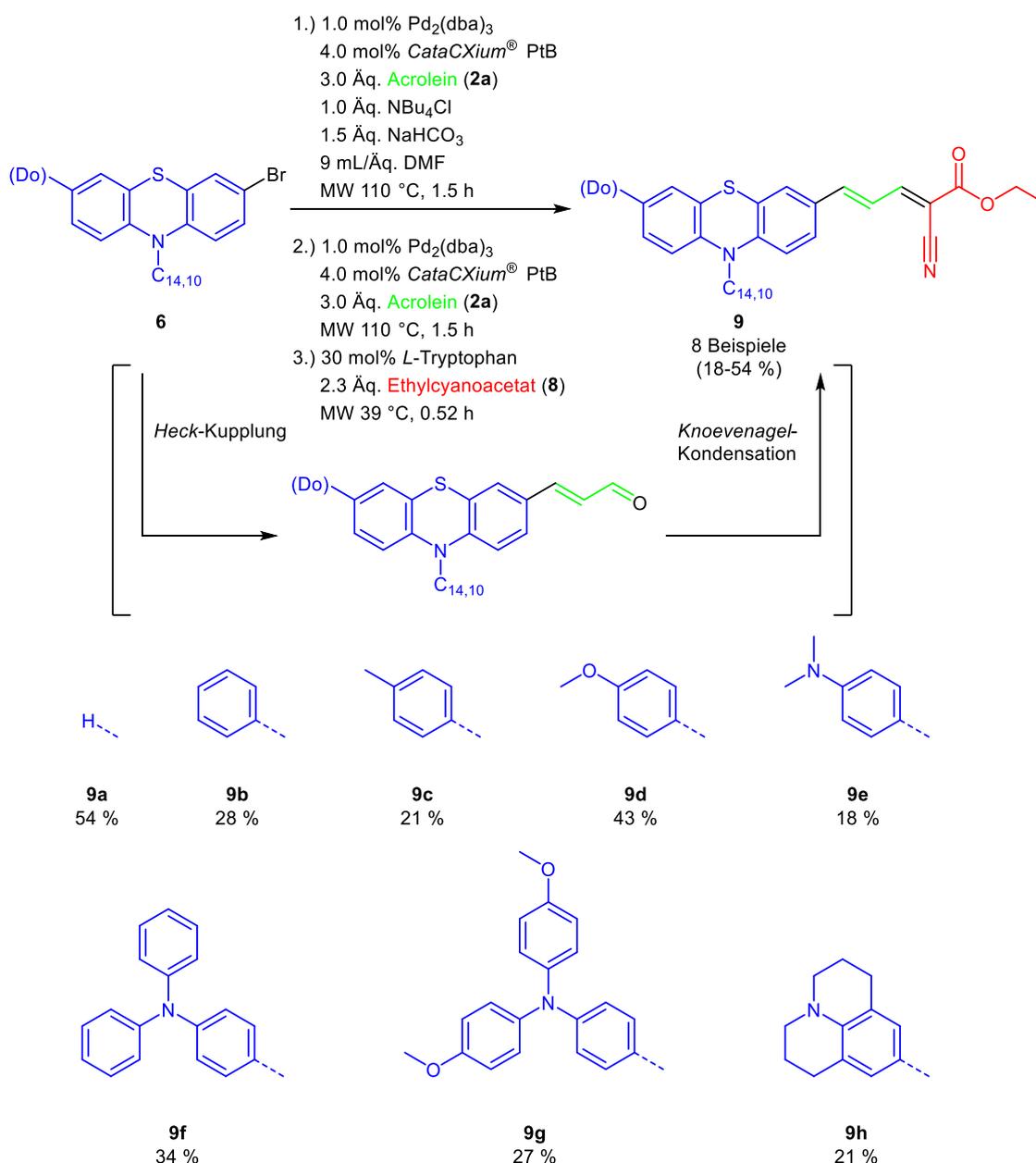
Der retrosynthetische Schnitt für die Zuordnung der funktionellen Gruppen, welche für die BLEBS-Sequenz benötigt werden, wurde an die *Negishi*-Kupplung aus Kapitel 3.4.2.1.3.2. angelehnt. Beispielhaft wurde die Ein-Topf-Reaktion mit 4-Bromanisol **1c** durchgeführt und ergab 7-Donorphenothiazin **6i** in einer Ausbeute von 83 % (Schema 43). Dies ist eine leicht höhere Ausbeute als unter *Negishi*-Bedingungen, doch besitzen beide Reaktionen ähnliche Nachteile. So muss das Bromid tolerant hinsichtlich der Behandlung mit einer Lithiumorganylspezies sein, dies ist bei den Donoren **1k** und **1l** der Fall gewesen. Mit Ausnahme von Bromphenothiazin **6m** konnten alle Phenothiazine **6** in zufriedenstellenden oder ausreichenden Ausbeuten erhalten werden, wodurch keine weiteren Beispiele über den BLEBS-Ein-Topf hergestellt wurden.



Schema 43: BLEBS-Sequenz zur Synthese von 7-Donor-Phenothiazin **6i**.

### 3.4.2.2 Phenothiazin-basierte Merocyanine **9** dargestellt aus Phenothiazinbromiden **6**

Auf die über *Negishi*- (Kapitel 3.4.2.1.3.1 und 3.4.2.1.3.2) und *Suzuki*-Reaktion (Kapitel 3.4.2.1.3.3) bzw. BLEBS-Sequenz (Kapitel 3.4.2.1.3.4) erhaltenen 7-Donor-substituierten 7-Bromphenothiazinen **6** werden nun die optimierten Reaktionsbedingungen der *Heck-Knoevenagel*-Ein-Topf-Sequenz (Kapitel 3.4.2) angewandt, um sie zu ihren entsprechenden Phenothiazin-basierten Merocyaninen **9** zu transformieren (Schema 44).



Schema 44: Optimierte Bedingungen für die Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von Merocyaninen **9** aus 3-Bromphthalazin **6**.

Die zweistufige Ein-Topf-Synthese ergab neun Verbindungen **9** mit Ausbeuten im Bereich von 18-54 %. Während der Säulenchromatographie über Kieselgel zeigten die substituierten Merocyanine **9** mit steigender Donorstärke stärkere Anfälligkeit gegenüber protischem Milieu im Vergleich zu **9a**, welches als Beispiel für die Optimierung diente. Der Zersetzung während der Chromatographie konnte durch Zugabe von Triethylamin zum Eluenten entgegengewirkt werden, wobei sie nicht vollständig unterbunden werden konnte. Hohe Flussraten und daraus resultierende kurze Retentionszeiten haben sich in diesem Zusammenhang bewährt. Alle Ausbeuten der Donor-substituierten Merocyanine blieben unter dem der Anfangsverbindung **9a**. Die Ausbeuten legen den Rückschluss nahe, dass der Anisylsubstituent durch seinen leichten -I-Effekt einen positiven Einfluss auf die Reaktionen hat, wodurch Merocyanin **9d** die

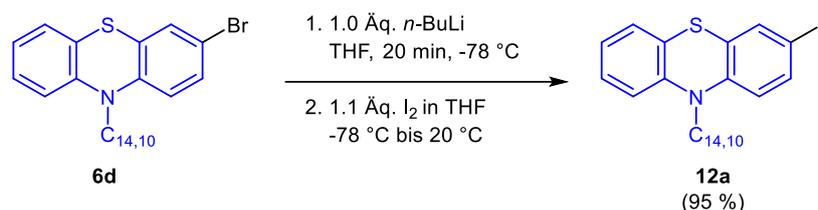
höchste Ausbeute unter den Donor-substituierten Merocyaninen **9** besitzt. Die Donoren mit einem elektronenschiebenden Substituenten (**9c**, **9e** und **9h**) zeigten ähnlich niedrige Ausbeuten um 20 %. Bei diesen Vertretern konnte ein besonders schneller Zerfall während der Chromatographie beobachtet werden, wodurch der Chromophor **9h** in nicht ausreichender Reinheit für eine weitere photophysikalische Charakterisierung erhalten wurde. Die Phenyl- und Triarylamin-substituierten Derivate (**9b**, **9f** und **9g**) ergaben eine durchschnittliche Ausbeute für diese Synthese mit Ausbeuten um 30 %. Die Triaryl-substituierten Merocyanine zeigten trotz ihres elektronendonierenden Charakters eine unerwartet hohe Stabilität gegenüber Kieselgel. Dies lässt eine sterische Abschirmung des elektronenreichen Phenothiazinkerns durch die frei rotierenden Aromaten nahelegen, was eine Protolyse durch die Hydroxy-Gruppen der stationären Phase verlangsamt. Dieses Phänomen soll in der späteren Anwendung im DSSC-Device eine Aggregation und daraus folgende mögliche unproduktive Verlustreaktionen durch intermolekulare Rekombinationsprozesse verhindern.

### 3.4.2.3 Phenothiazin-basierte Merocyanine **9** dargestellt aus 3-Iodphenothiazinen **12**

#### 3.4.2.3.1 Optimierung der Heck-Kupplung ausgehend von 3-Iodphenothiazin **12a**

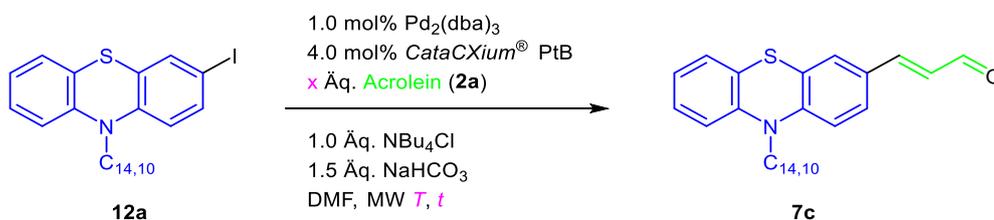
Aus der Optimierung der Heck-Kupplung an 3-Bromphenothiazin **6d** (Kapitel 3.4.2) zeigte sich, dass eine zweite Zugabe von Acrolein (**2a**) und Katalysatorsystem nach der halben Reaktionszeit nicht durch Änderung der Reaktionsbedingungen umgangen werden kann. Nach der Heck-Kupplung wurde während der Optimierung in manchen Fällen ein Palladiumspiegel am Rand des Reaktionsgefäßes beobachtet. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies in Anwesenheit von *N*-alkylierten Phenothiazinbromiden **6** nicht stabil in Lösung vorliegen kann, nach Aggregation ausfällt und somit nicht mehr dem Katalysezyklus zur Verfügung steht. Solch ein Phänomen konnte in vorangegangenen Arbeiten<sup>[14-15, 60]</sup> auch unter Verwendung eines breiten Spektrums an (Hetero)Arylbromiden nicht beobachtet werden. Die oxidative Addition beeinflusst maßgeblich die Reaktionsgeschwindigkeit der Heck-Kupplung und verhält sich reziprok zur Bindungsstärke zwischen Halogenid und Kohlenstoff. Schwache Hal-C-Bindungen ermöglichen eine schnellere oxidative Addition. Elektronenziehende Substituenten verursachen eine Destabilisierung der Hal-C-Bindung, doch ist das Einbringen einer elektronenziehenden Gruppe in die bromierten Verbindungen **6** nicht zielführend, da dies zu einer Stabilisierung des HOMO-Niveaus des gewünschten Chromophors führt. Die daraus resultierende hypsochrome Verschiebung verringert die Effizienz im DSSC-Device. Alternativ ist eine reaktivere Abgangsgruppe denkbar. In Kapitel 3.4.2.1.3 zeigte sich bereits die bessere Adressierbarkeit der Iod-Kohlenstoff-Bindung in Phenothiazinen am Beispiel der Verbindung **6f**. Ihre Synthese gelang schnell, selektiv und mit sehr guter Ausbeute. Des Weiteren konnte die Ansatzgröße stufenlos skaliert werden.<sup>[147]</sup> Der Brom-Lithium-Iod-Austausch mit *n*-

Butyllithium an Bromid **6d** ergab das 3-Iodphenothiazin **12a** in ausgezeichneter Ausbeute (Schema 45).



Schema 45: Brom-Lithium-Iod-Austausch an Phenothiazin **6d**.

Analog zu den bisherigen Optimierungen wird die Reaktion vom unsubstituierten Phenothiazin **12a** zum Zimtaldehyd **7c** als Modellsystem herbeigezogen (Schema 46). Start der Optimierung bildeten die endgültigen Reaktionsbedingungen aus Kapitel 3.4, wobei auf die weitere Zugabe von Acrolein (**2a**) und Katalysatorsystem verzichtet wird.



Schema 46: Optimierung der Heck-Kupplung von 3-Iodphenothiazin **12a** zur Synthese von Phenothiazinylacrylaldehyd **7c**.

Da Iodide deutlich reaktiver sind als ihre Bromidanaloga, wurde die erste Kupplung bei 90 °C für 20 min durchgeführt und ergab 75 % des Aldehyds **7c** (Tabelle 34; Eintrag 1). Die Reduktion der Acroleinmenge auf den ursprünglichen Wert für die Heck-Kupplung aus Kapitel 3.3 führte zu geringeren Ausbeuten (40 %; Tabelle 34; Eintrag 2). Um hohe Ausbeute für die substituierten Derivate des Merocyanins **9** zu gewährleisten, wurde die Reaktionszeit deutlich erhöht. Bei der Kupplung mit einer sechsfachen Reaktionszeit konnte keine Ausbeutesteigerung verzeichnet werden (Tabelle 34; Eintrag 3). Es konnten ebenfalls keine Nebenprodukte beobachtet werden. Deswegen wurde eine erhöhte Reaktionszeit beibehalten, um später weniger reaktive Derivate einsetzen zu können. Eine Steigerung der Temperatur auf den für 3-Bromphenothiazin **6d** optimierten Wert ergab eine nahezu quantitative Ausbeute von 98 % (Tabelle 34; Eintrag 4).

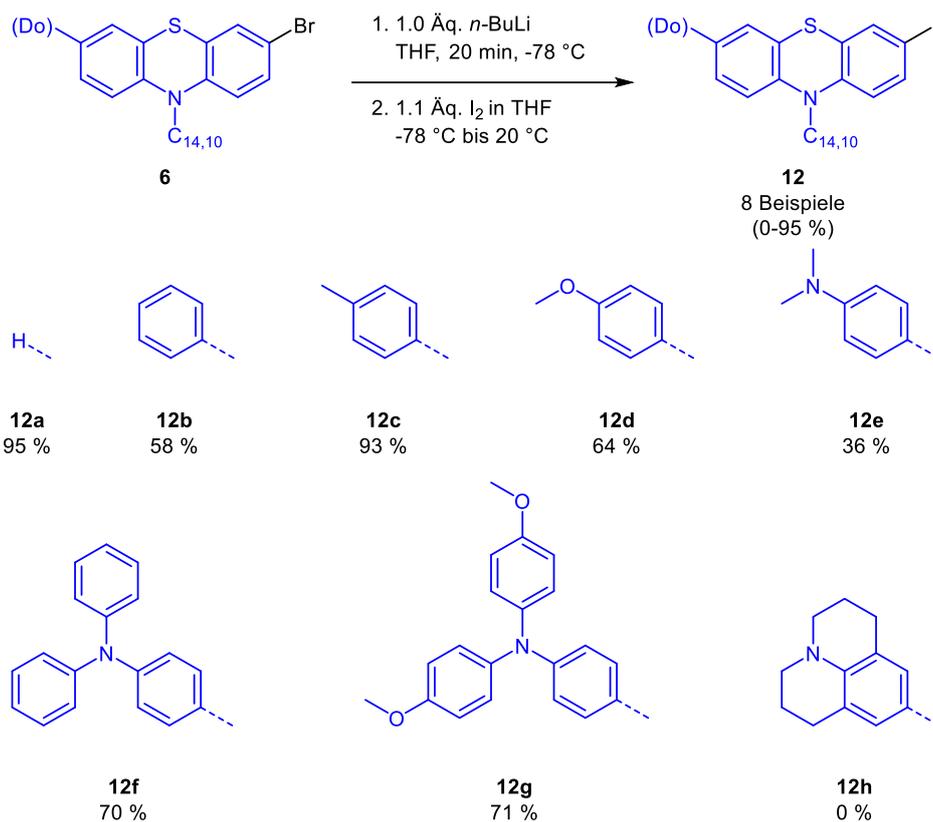
Tabelle 15: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten zur Optimierung von Verbindung **7c** ausgehend von 3-Iodphenothiazin **12a**.

Eintrag	Acrolein ( <b>2a</b> )	T	t	Ausbeute <b>7c</b>
	Äq.	°C	h	%
1	3.0	90	0.33	75
2	1.5	90	0.33	40
3	3.0	90	2.0	72
4	3.0	110	1.5	98

Durch den Wechsel von Bromid auf Iodid konnten die Reaktionsbedingungen der *Heck*-Kupplung deutlich verbessert werden. Die Kupplung erfolgt nun in der Hälfte der Zeit (1.5 h) im Vergleich zu der *Heck*-Kupplung mit Bromphenothiazin **6d**, benötigt die halbe Menge an Katalysatorbeladung und Acrolein (**2a**), außerdem ist keine zweite Zugabe dieser Substanzen notwendig im Vergleich zu der *Heck*-Kupplung mit Bromphenothiazin. Des Weiteren konnte die Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie des Produkts **7c** erhöht werden.

### 3.4.2.3.2 Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12**

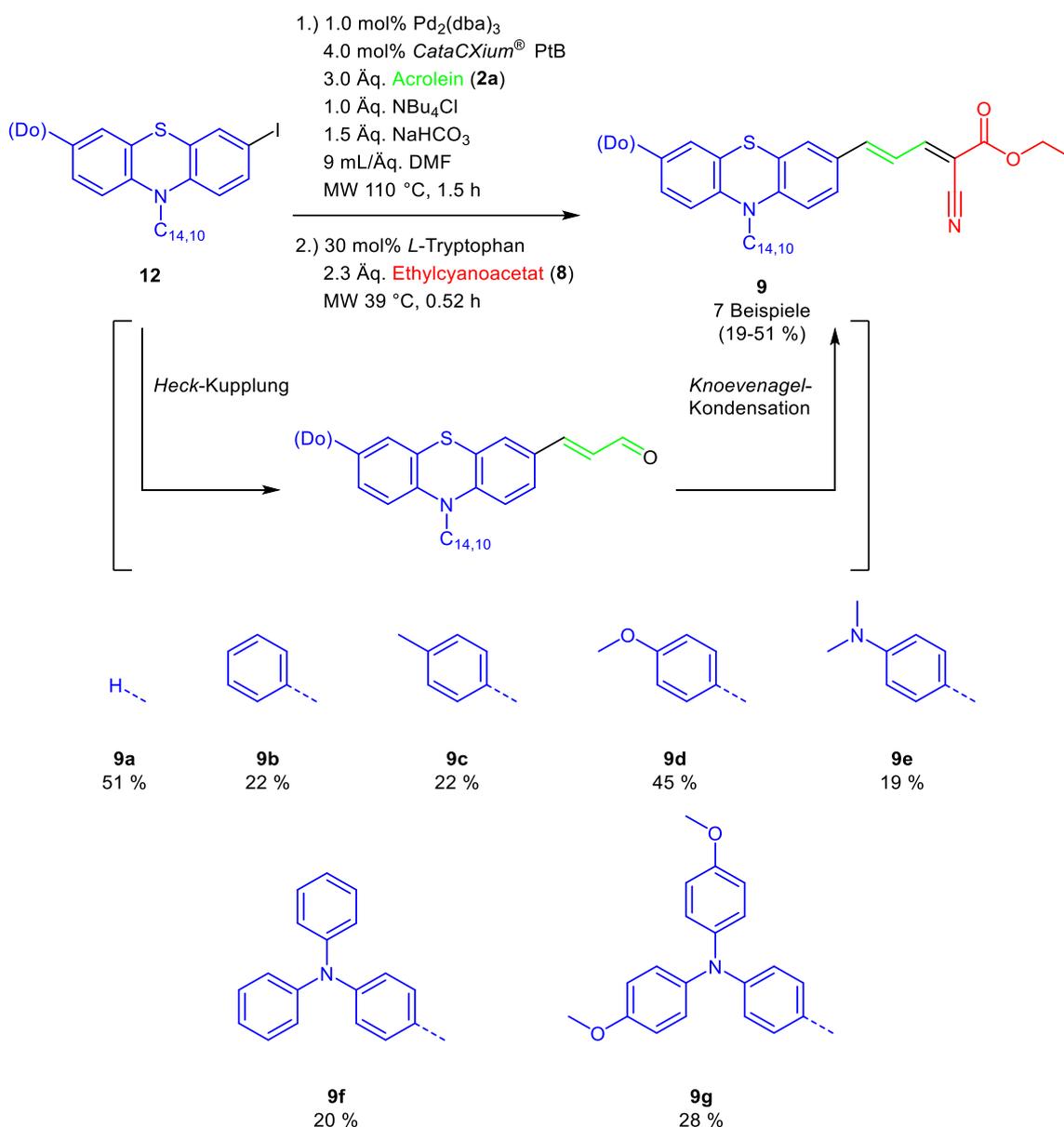
Die synthetisierten 3-Bromphenothiazine **6** wurden einem Brom-Lithium-Iod-Austausch unterzogen (Schema 47). Die 3-Iodphenothiazine **12** konnten zu großen Teilen in guten bis ausgezeichneten Ausbeute erhalten werden. Die Austauschreaktion der Verbindungen **12a** und **12c** verlief mit Ausbeuten über 90 %. Die Iodide **12b**, **12d**, **12f** und **12g** konnten mit Ausbeuten im Bereich von 60-70 % erhalten werden. Bei diesen Derivaten konnte ein unvollständiger Umsatz des Bromids **6** beobachtet werden. Die Trennung der Iodide **12** von ihren Edukten **6** stellte sich aufgrund des geringen Polaritätsunterschiedes als besonders zeitaufwändig dar. Bei den beschriebenen Beispielen wurde bei der Zugabe von *n*-Butyllithium eine charakteristische Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Die Reaktionslösung von **12e** und **h** färbte sich im ersten Schritt nach Zugabe des Lithiumorganyls bräunlich und nach der Reaktion konnten **12e** mit 36 % Ausbeute und **12h** gar nicht erhalten werden. Es wurde eine Vielzahl an Nebenprodukten erhalten, wobei die Edukte vollständig umgesetzt wurden. Auch eine Wiederholung der Reaktion mit neuer Edukt-Charge ergab keine besseren Ausbeuten.



Schema 47: Ausbeuten und Strukturen der 3-Iodphenothiazine **12**.

### 3.4.2.3.3 Phenothiazin-basierte Merocyanine **9** dargestellt aus den Phenothiaziniodiden **12**

Nach der Optimierung der *Heck*-Kupplung an 3-Iodphenothiazin **12a** und Transformation der Donor-substituierten Bromphenothiazine **6** zu ihren Iodanaloga **12**, werden nun die 3-Iodphenothiazine **12** zusammen mit den neu gefundenen *Heck*-Bedingungen in der *Heck-Knoevenagel*-Ein-Topf-Sequenz eingesetzt (Schema 48). Die Merocyanine konnten in Ausbeuten von 19-51 % erhalten werden.

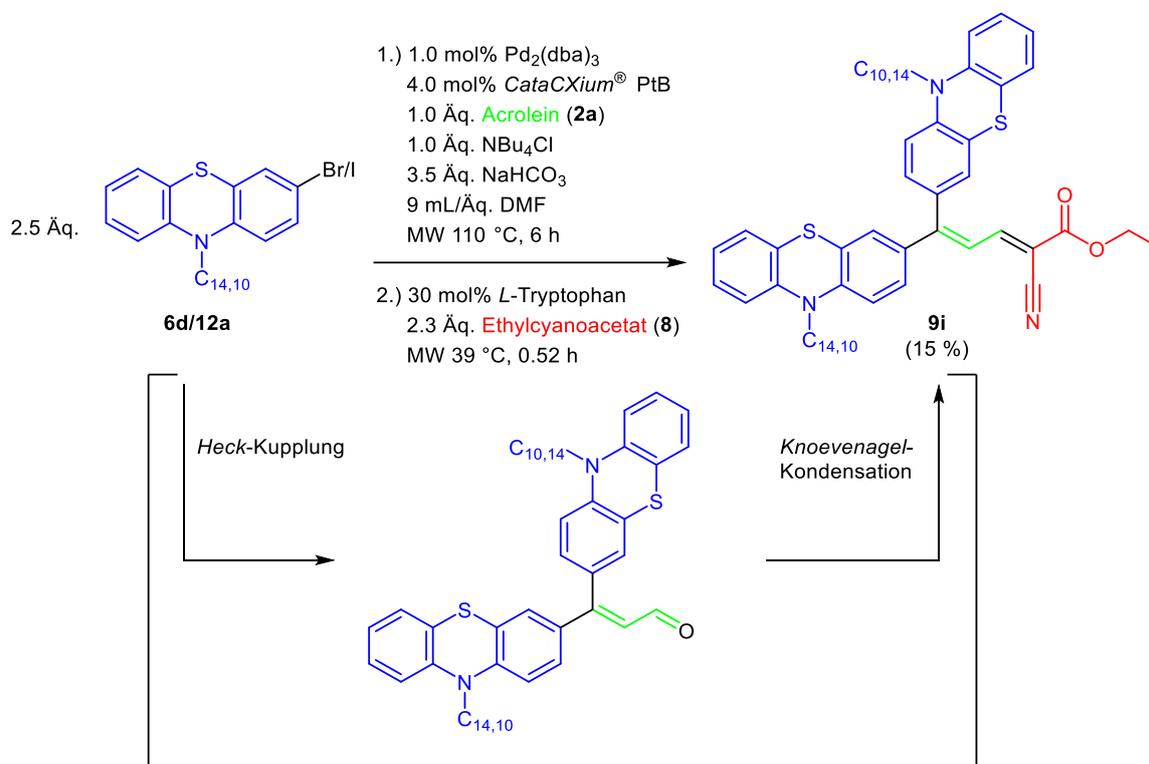


Schema 48: Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz ausgehend von 3-Iodphenothiazin **12** zur Synthese von Phenothiazin-basierten Merocyaninen **9**.

Bei der Synthese der 3,4-Arylpyrazole **5** angewandt und während der Optimierung der Heck-Kupplung für die Ein-Topf-Sequenz (Kapitel 3.4.1) unterbunden, ist die konsekutive *pseudo*-Drei-Komponenten-Arylierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen Möglichkeit und Fluch zugleich. *Arakawa* zeigte schon früh Interesse an den Eigenschaften von  $\Omega$ -Diaryl-Chromophoren und untersuchte sie hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.<sup>[81b]</sup> Weitere Forschungsgruppen banden dieses Strukturmuster in ihre DSSC-Chromophore ein. Diese Photosensibilisatoren erreichten hohe Gesamteffizienzen von bis zu  $\eta = 6.8$  %.<sup>[152]</sup>

Im Kapitel 3.3.2 wurde die *pseudo*-Drei-Komponenten-Heck-Kupplung zur Ein-Topf-Synthese von 3,4-Diarylpyrazolen **5** optimiert und zur Veranschaulichung ihrer Diversität für einige

Derivate angewendet. Entsprechend dieser Vorschrift wurden die Bedingungen der *Heck*-Kupplung in der *Heck-Knoevenagel*-Sequenz angepasst. Da es sich bei den verwendeten Arylhalogeniden um besonders elektronenreiche Vertreter handelt, wurde die Reaktionszeit auf 6 h erhöht (Schema 49).



Schema 49: Modifizierte Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von Merocyanin **9i**.

Am Ende der Reaktion konnte das Diphenothiazin-substituierte Merocyanin **9i** als schwach viskoses rotes Öl in 15 % Ausbeute erhalten werden. Die Wahl des Phenothiazinhalogenids, **6d** oder **12a**, hatte keine Auswirkung auf die Ausbeute der Verbindung **9i**. Phenothiazine und ihre entsprechenden Derivate zeigten bereits eine Labilität innerhalb protischen Milieus. Das Einführen einer zweiten Phenothiazin-Einheit in die Merocyanin-Farbstoffe **9** erschwerte die chromatographische Isolierung. Selbst unter Zuhilfenahme von Triethylamin zur Deprotonierung der Hydroxy-Endgruppen des Kieselgels konnte eine Zersetzung der Verbindung **9i** während des Trennvorgangs beobachtet werden. Auch hier erwies sich eine hohe Flussrate als besonders effizient.

#### 3.4.2.4 Strukturaufklärung der Merocyaninester **9**

Meyer berichtete in seiner Arbeit, dass die Strukturaufklärung (NMR-Spektroskopie) seiner Photosensibilisatoren als freie Säure durch Aggregationseffekte stark erschwert wurde. Aus diesem Grund wird auf die Strukturaufklärung der freien Merocyaninsäuren verzichtet, stattdessen wird der Strukturbeweis an den Merocyaninestern **9** vollzogen. An

Merocyaninester **9a** soll die Struktur der Merocyanine **9** sinnvoll nachvollzogen werden. Die Summenformel wurde durch die Kombination aus Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9a** lässt sich analog zu seiner Zimtaldehyd-Vorstufe einteilen. Der aliphatische Teil des Spektrums (Abb. 35, roter Kasten) wird durch Signale des Schwabenschwanzes dominiert.

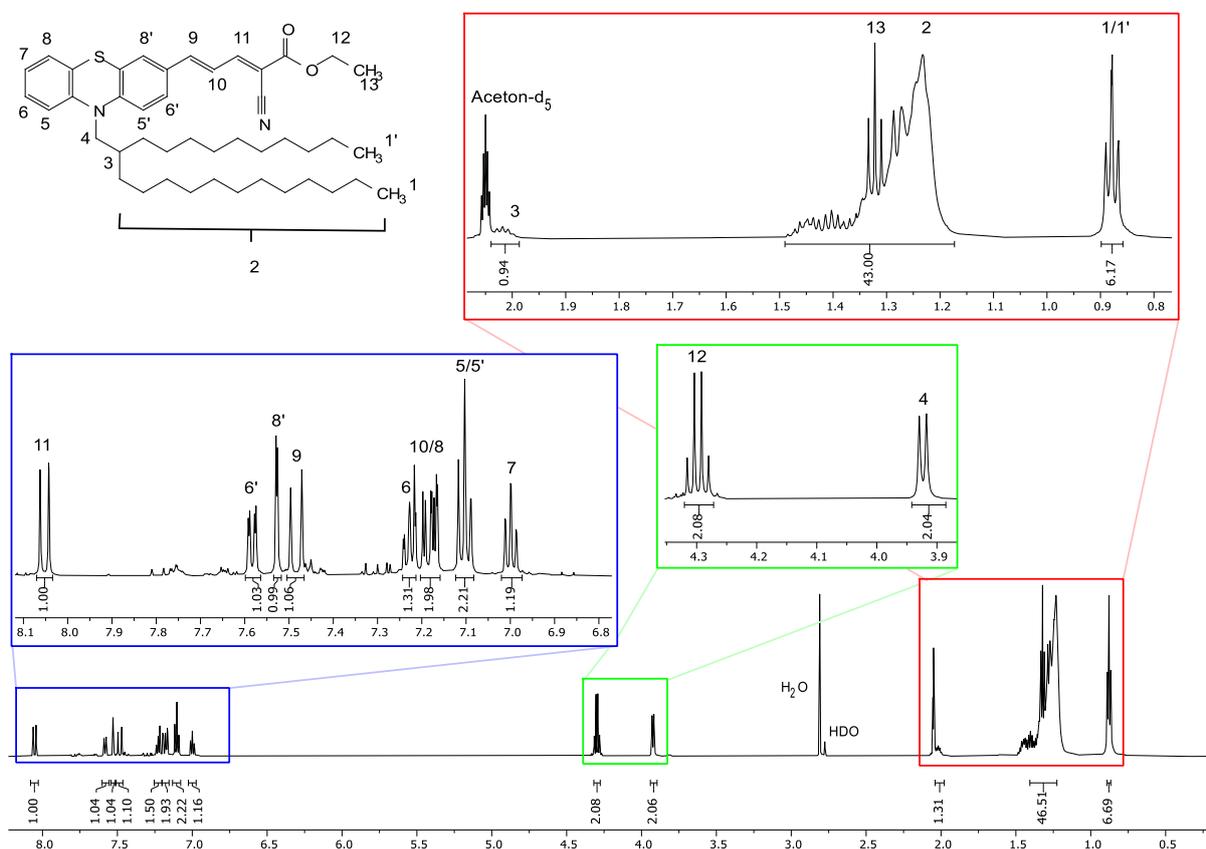


Abb. 35:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Phenothiazin-basierten Merocyaninesters **9a** (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 25 °C) mit Vergrößerung des aromatischen (blau), Heteroatom-substituierten aliphatischen (grün) und aliphatischen (rot) Bereichs.

Die Protonen der Methyl-Gruppen **1** und **1'** des verzweigten Aromaten zeigen ein breites Triplet mit einem Integral von 6 bei  $\delta$  0.88. Das breite Multiplett der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Schwabenschwanzes wird durch die Signale der Methylgruppe des Säureesters überlagert. Die Methylprotonen des Ethylesters weisen eine typische Kopplung von  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz auf. Das Integral des Multipletts stimmt mit der Anzahl der 20  $\text{CH}_2$ -Gruppen inklusive der  $\text{CH}_3$ -Gruppe überein. Tieffeldverschobener in der Vergrößerung des aliphatischen Bereichs in der Nähe des Lösungsmittelpeaks (Abb. 35, roter Kasten) liegt das Signal des Protons des tertiären Kohlenstoffs der Verzweigungsposition der Kette **3**. Im Bereich von  $\delta$  3.9 – 4.4 lassen sich die Heteroatom-gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen charakterisieren. Schwabenschwanz-Protonen **4** ergeben ein Dublett mit der gleichen Verschiebung und Kopplungskonstante ( $\delta$  3.92,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz) wie im Spektrum der Zwischenstufe **7c** (Kapitel 3.4.1.2, Abb. 26). Leicht

tieffeldverschobener mit einem Integral von zwei Protonen ist die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Ethylesters zu finden ( $\delta$  4.30). Das Signal bildet ein Quartett. Mit einer Kopplungskonstante von  ${}^3J_{H-H} = 7.1$  Hz ist die schwalbenschwanzüberlagerte Methylgruppe als Kopplungspartner zuzuordnen. Beim Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Merocyanin **9a** und Aldehyd **7c** sind im aromatischen Bereich die größten Änderungen zu erkennen. Das Dublett der ehemaligen Aldehydfunktionalität 11 erfährt eine Änderung der chemischen Verschiebung von  $\Delta\delta$  1.60 und liegt nun bei  $\delta$  8.05 (Abb. 35, roter Kasten). Die Verschiebung ins Hochfeld deckt sich mit den Erwartungen für Protonen in 1-Positionen zu elektronenziehenden Gruppen in Polyenen. Die Kopplungskonstante der Methin-Gruppe 11 hat sich nach der Kondensation mit Ethylcyanoacetat (**8**) ebenfalls verändert. Die auf  ${}^3J_{H-H} = 11.6$  Hz gestiegene Aufspaltung des Signals deutet auf eine Einschränkung der Rotation um die Bindung zwischen 10 und 11 hin. Die *trans*-Konfiguration konnte über NOESY-NMR-Spektrum bestimmt werden.

Die aromatischen und vinyllischen Protonen des Aldehyds **7c** wurden bereits in Kapitel 3.4.1.2 zugeordnet. Für eine übersichtlichere und schnellere Zuordnung der Protonen-Peaks im Bereich von  $\delta$  7.70 – 6.60 wurden in Abb. 36 diese Bereiche der beiden Akzeptor-substituierten Phenothiazine **7c** (Abb. 36, oben) und **9a** (Abb. 36, unten) verglichen. Durch die ähnlichen Verschiebungen, Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten der Phenylprotonen (Abb. 36, Rechtecke) war in den meisten Fällen eine schnelle Zuordnung möglich. Die Änderung der Akzeptor-Gruppe führte zu einer Trennung der Signale im Bereich von  $\delta$  7.60-7.45. Das Vinylproton 10 erfuhr durch die Ethylcyanoacetatfunktionalität eine Verschiebung zu tieferem Feld, wodurch es zu Überlagerung von Signalen mit den am Aromaten gebundenen Protonen des Phenothiazinkernes kommt. Das Dublett von Proton 5' und das Dublett vom Dublett von 5 laufen teils zusammen und überlagern, trotzdem sind die Kopplungskonstanten bestimm- und die Peaks zuordbar (Abb. 36, Purpurnes Rechteck).

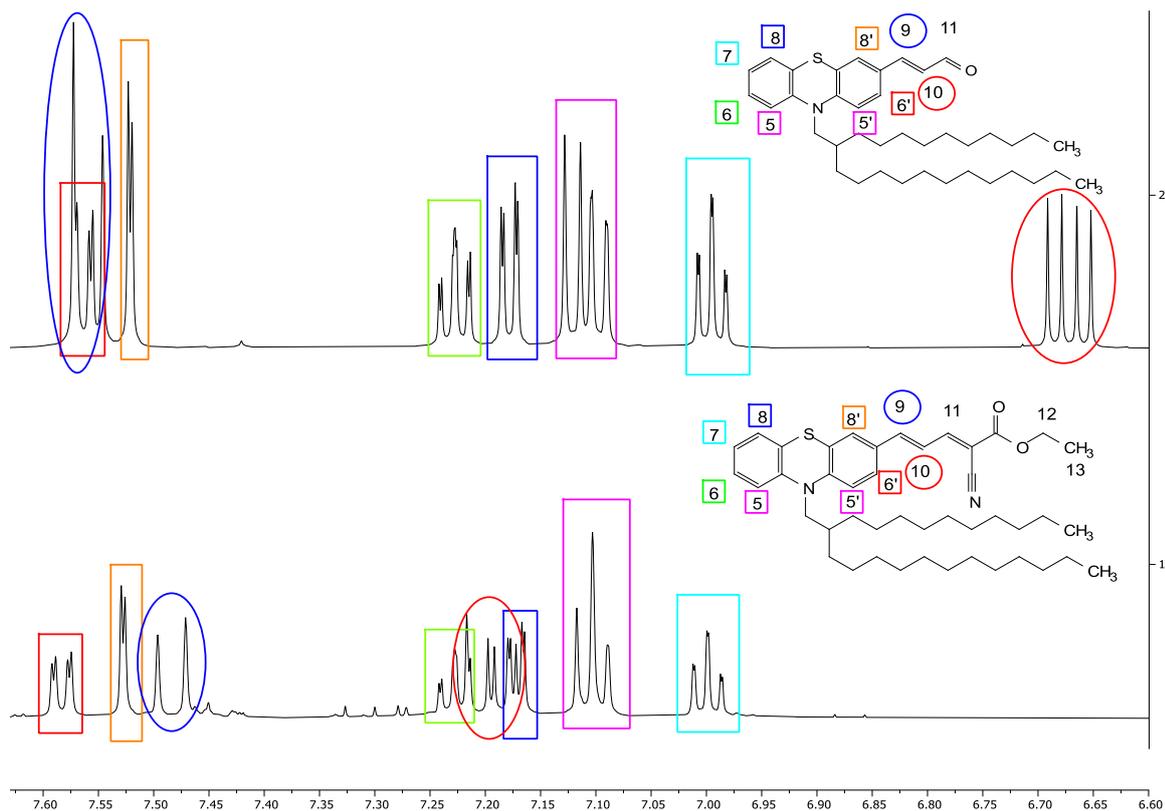


Abb. 36: Vergleich des aromatischen Bereiches der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C) von Zimtaldehyd **7c** (oben) und Merocyaninester **9a** (unten). Die ähnlichen Protonen der funktionellen Gruppen beider Verbindungen wurden mit derselben Farbe versehen (Rechtecke = aromatische Protonen; Kreise = Methin-Protonen).

Aus der vorausgegangen Strukturaufklärung des Zimtaldehyds **7c** und 2D-NMR-Spektroskopie werden die überlagerten Signale im Bereich von  $\delta$  7.25-7.15 untersucht und den entsprechenden noch nicht charakterisierten Protonen zugeordnet. Für die Signale der Benzolprotonen **6** und **8** ergaben sich wie erwartet vicinale Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{H-H}} = 7-8$  Hz und  $^4J_{\text{H-H}} = 1-2$  Hz für die Fernkopplung. Unter dieser Annahme können die Signale dieser Protonen im Multiplett gefunden und genauer bestimmt werden (Abb. 37). Bei Vergrößerung des Bereiches ist oberflächlich betrachtet ein Multiplett mit einem Integral von drei und definierter Struktur zu erkennen. Die tieffeldverschobenen Signale in diesem Bereich zeigen zwei Dubletts mit geringer Aufspaltung ( $J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz). Ihr Abstand entspricht dem zu erwartenden Wert von  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz (Abb. 37, blaues Rechteck) und kann anhand der Multiplizität dem Proton **8** zugeordnet werden. Im Vergleich zu Proton **8** ist ein entschirmters Signal mit einer komplizierteren Struktur zu finden. Auf den ersten Blick scheint unter dem Multiplett ein Triplet vom Dublett zu stecken, doch handelt sich um ein Dublett vom Dublett vom Dublett mit zwei ähnlichen Kopplungen ( $\delta$  7.23,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz) und steht für Proton **6** (Abb. 37, grünes Rechteck). Nach Eliminierung der phenylischen

Protonen ist es nun möglich, die restlichen Ausschläge im Spektrum zu isolieren. Es lässt sich ein Dublett vom Dublett mit Vinyl-typischer Aufspaltung analysieren ( $\delta$  7.19,  $^3J_{H-H} = 15.1$  Hz,  $^3J_{H-H} = 11.6$  Hz; Abb. 37, roter Kreis).

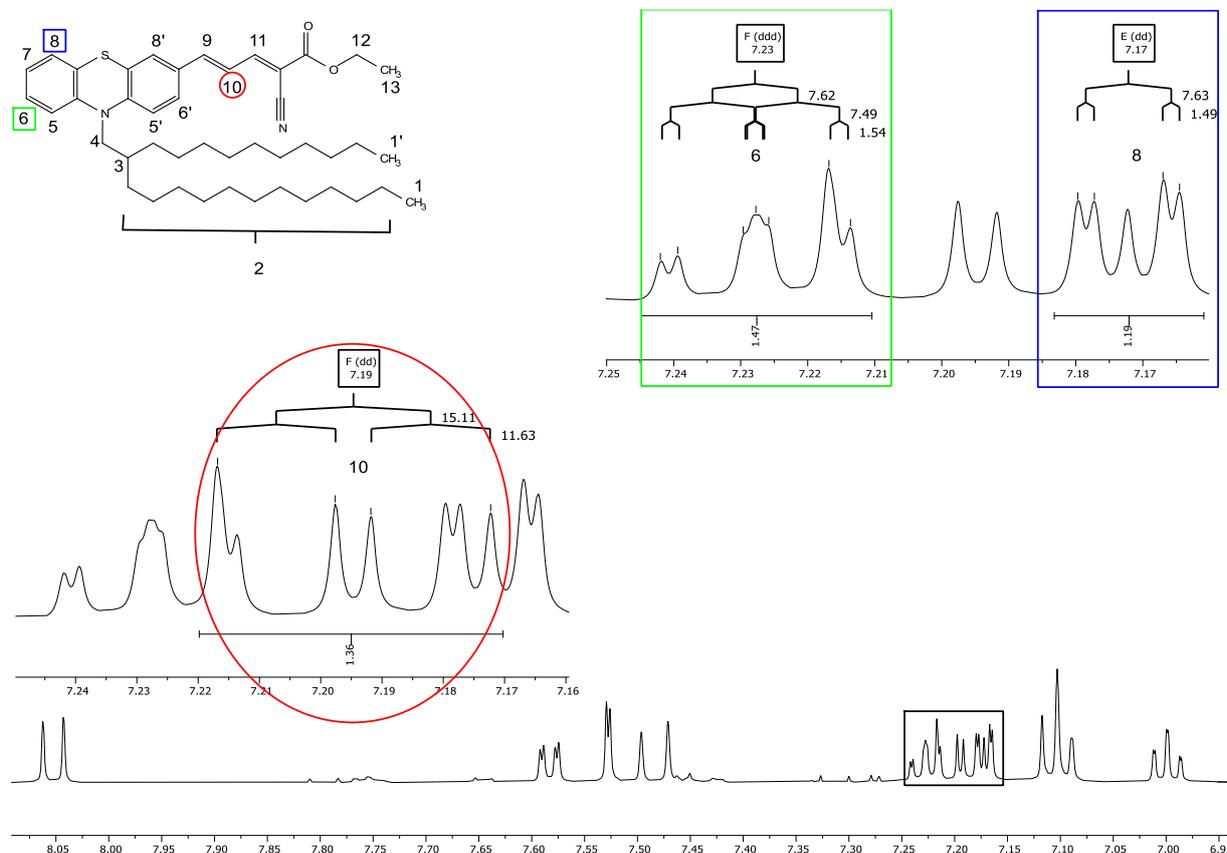


Abb. 37: Zuordnung der überlagerten Signale im Bereich von  $\delta$  7.25-7.15 ( $^1\text{H-NMR-Spektren}$ ; 600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C) anhand von Kopplung und Multiplizität von Merocyanin **9a**.

Im aliphatischen Bereich des  $^{13}\text{C-NMR-Spektroms}$  ergaben sich im Vergleich zum Zimtaldehyd **7c** zwei neue Signale für die Ethyl-Gruppe des Esters mit einem  $\text{CH}_3$ -Signal bei  $\delta$  13.6 und einem  $\text{CH}_2$ -Signal bei  $\delta$  61.6. Die restlichen Signale für den Schwanz bleiben unverändert. Im Gegensatz dazu ist im aromatischen Bereich eine Tieffeldverschiebung aller Kohlenstoffkerne von bis zu  $\Delta\delta$  2.6 zu erkennen. Das Signal für den Aldehydkohlenstoff ist nicht mehr vorhanden, dafür sind drei quartäre Kohlenstoffsignale bei  $\delta$  102.5, 114.4 und 162.2 für die Cyanacrylat-Gruppe hinzugekommen.

### 3.4.2.5 Zusammenfassung der Synthesen von Merocyaninestern **9**

Es war möglich über zwei diversitätsorientierte Ein-Topf-Verfahren 8 Beispiele der Phenothiazin-basierter Merocyanine **9** zu erhalten. Die initiale Synthese-Route verwendet Brom-substituierte Phenothiazine **6** um im Sinne einer Multikomponentenreaktion erst das Acrylaldehyd zu bilden und anschließend *in situ* mittels *Knovenagel-Kondensation* zum Merocyanin **9** umzusetzen. Die Reaktionsbedingungen der *Heck-Kupplung* zeigten die

Aggregation bzw. Desaktivierung des Katalysatorsystems. Um leicht verfügbare 3-Bromphenothiazine **6** in der Synthese einsetzen zu können, ist eine zweite Zugabe von Katalysator und Acrolein (**2a**) trotz ausgiebiger Optimierungsstudie unabdingbar.

Erst durch Wechsel des Edukts auf die iodierten Spezies **12** konnte auf die zusätzliche Zugabe von Katalysatorsystem und Acrolein (**2a**) verzichtet werden. Darüber hinaus war es möglich die Reaktionszeit der Heck-Kupplung zu halbieren. Zwar hatte die Verwendung von Iodiden aus synthetischer Sicht Vorteile, doch müssen diese erst durch eine Brom-Lithium-Iod-Austauschreaktion hergestellt werden. Abhängig vom Donor-Substituenten gelang dies in ausgezeichneter bis zu keiner Ausbeute. Die Substitution an Phenothiazinen mit starken Donoren, wie in Verbindung **12e** oder **12h** führte hauptsächlich zu Nebenprodukten.

Durch Gegenüberstellung der Ausbeuten aus den beiden Synthesewegen sind nahezu identische Ausbeuten zu beobachten (Tabelle 16). Ausschließlich das Merocyanin **9f** ist über die Synthese *via* Bromphenothiazin besser zugänglich. Das Julolidin-basierte Merocyanin **9h** konnte nur über das bromierte Edukt **6n** synthetisch erhalten werden, da kein Brom-Lithium-Iod-Austauschreaktion am Phenothiazin **6n** vollzogen werden konnte.

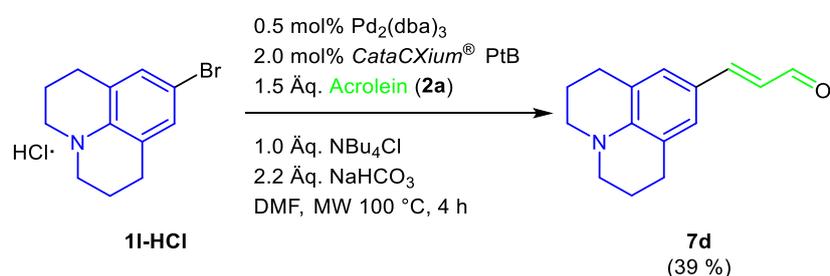
Tabelle 16: Vergleich der Heck-Knoevenagel-Sequenz zur Synthese von Merocyaninen **9** aus den Edukten **6** (Brom) oder **12** (Iod).

Abgangs- gruppe	<b>9a</b>	<b>9b</b>	<b>9c</b>	<b>9d</b>	<b>9e</b>	<b>9f</b>	<b>9g</b>	<b>9h</b>
Brom	54 %	28 %	21 %	43 %	18 %	34 %	27 %	21 %
Iod	51 %	22 %	22 %	45 %	19 %	20 %	28 %	-

Das unsubstituierte Merocyanin **9a** konnte mit der höchsten Ausbeute von bis zu 54 % erhalten werden, kurz gefolgt vom Anisyl-substituierten Merocyanin **9d** mit 45 % Ausbeute. Die weiteren Beispiele ergaben Ausbeuten nach Isolierung durch Säulenchromatographie im Bereich von 20-30 %. Die Menge und Reinheit der erhaltenen Produkte ermöglicht eine Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften und Performanz in DSSCs.

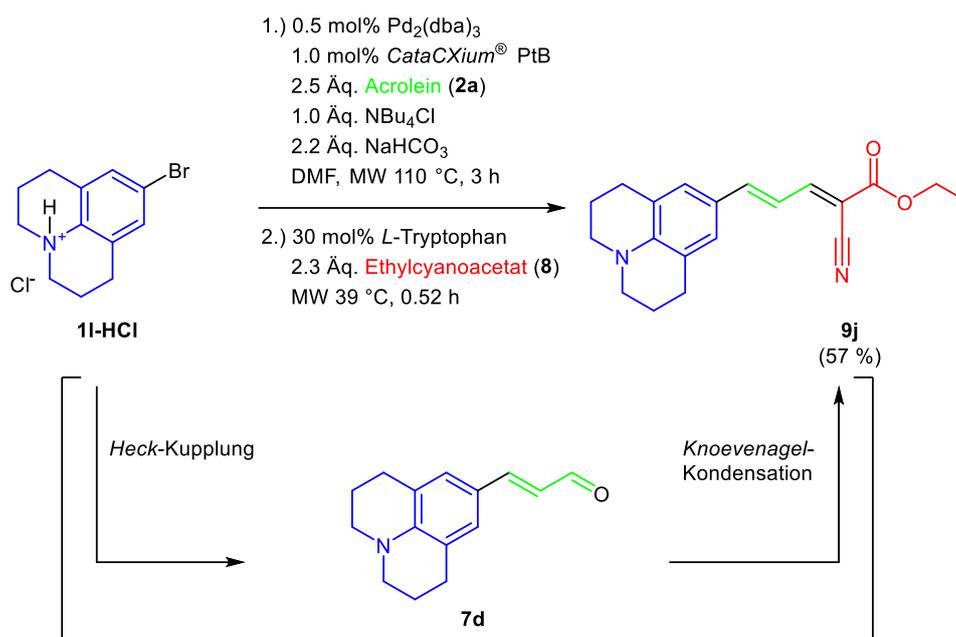
### 3.4.2.6 Synthese Julolidin-basierter Farbstoffe **7d** und **9j**

Julolidin-basierte Polyenfarbstoffe sind seit fast 30 Jahren bekannt. Durch den starken Donorcharakter des Julolidin bilden sich bereits mit konjugierten schwach elektronenziehenden funktionellen Gruppen absorptionstarke Chromophore aus.<sup>[153]</sup> In der Forschung werden sie für Anwendungen in den Bereichen Elektro-Optik,<sup>[154]</sup> LED,<sup>[155]</sup> DSSC<sup>[156]</sup> oder Photokatalyse verwendet.<sup>[157]</sup> Die Synthese des Polyen-Rückgrads wird auch hier von stufenweisen Aufbaureaktionen und atomunökonomischen oder geschützten Edukten dominiert. Da während der Donorsynthese das handhabbare 4-Bromjulolidin-Hydrochlorid (**11-HCl**) zugänglich wurde und es bereits unter *Masuda*-Borylierungs- und *Negishi*-Bedingungen zur Reaktion gebracht wurde, soll **11-HCl** in *Heck*-Kupplung und *Heck-Knoevenagel*-Sequenz als Edukt eingehen. Für die Synthese des Zimtaldehyds **7d** wurden die *Heck*-Reaktionsbedingungen nach *Panther* verwendet (Schema 50). Die Basenmenge wurde angepasst, um das Hydrochlorid zu neutralisieren. Die Carbonylverbindung **7d** konnte mit einer Ausbeute von 39 % in Form von orangen Kristallen isoliert werden. Die Ausbeute liegt damit unter den Erwartungen. *Panther* zeigte bereits, dass elektronenreiche Zimtaldehyde über diese Synthese in guten Ausbeuten (>69 %) möglich sind,<sup>[60]</sup> wobei die verwendeten Bromide einen geringeren +I/+M-Effekt verweisen als **11-HCl**.



Schema 50: Reaktionsbedingungen für Zimtaldehyd **7d**.

In Anbetracht der niedrigen Ausbeute des Zimtaldehyds **7d** wurde bei der Synthese des Julolidin-basierten Merocyanins **9j** die erhöhte Reaktionstemperatur für die *Heck*-Kupplung in der *Heck-Knoevenagel*-Sequenz aus der Optimierung an Bromphenothiazinen beibehalten (Schema 51). Diese Reaktion ergab nach säulenchromatographischer Reinigung dunkelrote Kristalle in einer Ausbeute von 57 %. Zimtaldehyd **7d** und Merocyanin **9j** sollen hinsichtlich ihrer elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften zusammen mit den Phenothiazin-basierten Merocyaninen untersucht werden. Zusätzlich soll die Anwendbarkeit des verseiften Merocyanins **9j** in DSSC-Devices als Photosensibilisator getestet werden.



Schema 51: Reaktionsbedingungen der Ein-Topf-Sequenz für Merocyanin **9j**.

### 3.4.3. Elektrochemische und photophysikalische Eigenschaften

Mit Hilfe von cyclovoltametrischen Experimenten sowie Absorptions- und Emissionsmessungen sollen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Chromophore hinsichtlich des verlängerten Methin-Rückgrads und der Donoren untersucht werden. Des Weiteren fanden die Merocyanine Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen.

#### 3.4.3.1 Cyclovoltammetrie

Alle Chromophore zeigten in ihren Cyclovoltammogrammen quasireversible Oxidationsvorgänge im Spannungsbereich des verwendeten Lösungsmittels Dichlormethan. Die zweiten Halbstufenpotentiale lagen in der Regel am anodischen Rand des Lösungsmittelfensters. Die Ausschläge der Cyclovoltammogramme lagen daher nahe dem Spannungsumkehrpunkt und wurden zur besseren Auswertung mit Hilfe von Dekonvolution bestimmt. Die irreversible Reduktion des Phenothiazinaldehyds **7c** im Bereich von 133 mV kann nur detektiert werden, wenn die zweite Oxidation voran gegangen ist (Abb. 38). Wird das Cyclovoltammogramm nur in einem Bereich von 0.0-1.2 V betrachtet kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Somit muss es sich hier um die Reduktion des Folgeprodukts handeln, welches infolge der 2. Oxidation entsteht.

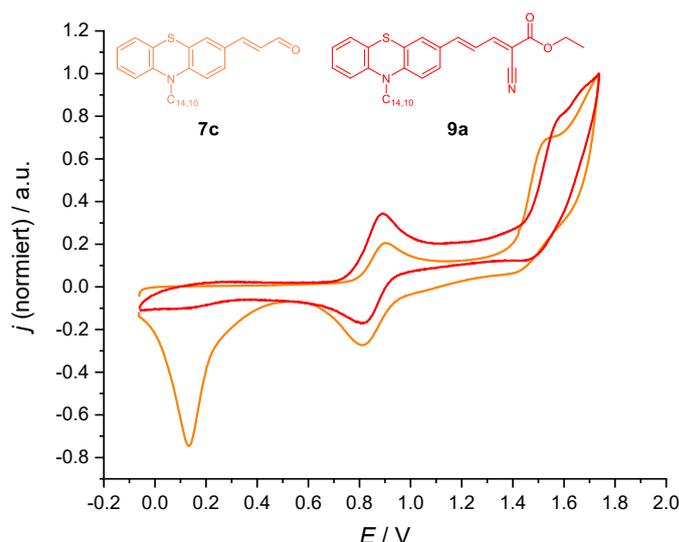


Abb. 38: Cyclovoltammogramme von Zimtaldehyd **7c** und Merocyanin **9a** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , Elektrolyt:  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode).

Der Vergleich von Zimtaldehyd **7c** und dem entsprechenden Merocyanin **9a** zeigt eine deutliche anodische Verschiebung des 1. Oxidationspotentials um 122 mV (Tabelle 17). Die Kondensation von Ethylcyanoacetat (**8**) zeigte eine deutlich geringere anodische Verschiebung der zweiten Oxidation (45 mV). Werden die Potentiale der 1. Oxidation der Phenothiazin-basierten Merocyanine **9** untereinander verglichen, ist eine Tendenz des Oxidationspotentials abhängig vom Substituenten erkennbar. Die 1. Oxidationspotentiale liegen im Bereich von 898 bis 683 mV und sinken anscheinend mit der Donorenstärke. Die 2. Oxidationspotentiale liegen in einem größeren Bereich von 1638 bis 873 mV, wobei die Diarylanilin-Derivate **9f** und **9g** mindestens 516 mV kathodischer verschoben sind als die anderen Chromophore **9**.

Tabelle 17: Mittels Cyclovoltammetrie ermittelte Potentiale der 1. und 2. Oxidationen von den Chromophoren **7** und **9**.

	$E_0^{0/+1^a}$ mV	$E_0^{+1/+2^a}$ mV	$E_{\text{HOMO}}^b$ eV	$K_{\text{SEM}}^c$
<b>7c</b>	724	1517	-5.551	$2.56 \cdot 10^{13}$
<b>9a</b>	846	1562	-5.549	$1.28 \cdot 10^{12}$
<b>9b</b>	828	1476	-5.507	$9.06 \cdot 10^{10}$
<b>9c</b>	792	1446	-5.483	$1.14 \cdot 10^{11}$
<b>9d</b>	787	1389	-5.437	$1.51 \cdot 10^{10}$
<b>9e</b>	888	1638	-5.156	$4.81 \cdot 10^{12}$
<b>9f</b>	742	963	-5.225	$1.16 \cdot 10^{16}$
<b>9g</b>	683	873	-4.985	$7.09 \cdot 10^{12}$
<b>9i</b>	891	1627	-5.512	$2.79 \cdot 10^{12}$
<b>7d</b>	882	-	-5.230	-
<b>9j</b>	898	-	-5.266	-

a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , Elektrolyt:  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen  $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]/[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$ ; b) PBE0/6-31G\*\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; c) berechnet mit Gleichung 10 (siehe unten).

Mit steigender Donorstärke kommt es zu einer kathodischen Verschiebung. Die Korrelation der Substituenten-Effekte mit dem *Hammett*-Parameter  $\sigma_p^0$  erzielt keine lineare Abhängigkeit ( $R^2 = 0.04$ ).<sup>[140a, 158]</sup> Durch Nichtberücksichtigung der Dimethylanilin-substituierten Verbindung **9e** konnte das Bestimmtheitsmaß ( $R^2 = 0.85$ , Abb. 39) verbessert werden. Die schlechte Korrelation von Dimethylamino-Gruppen wurde bereits von *Hammett* beobachtet und führte zu der Bestimmung der  $\sigma_p^+$ - und  $\sigma_p^-$ -Werte. Die Merocyanine **9**, welche einen Donor mit nur einem Aromaten besitzen, wurden ihrer Donorstärke aufsteigend sortiert (Tabelle 17, **9c-f**). Mit steigender Donorstärke ist eine Absenkung des 1. Oxidationspotentials zu erkennen, wobei das Potential des Dimethylamino-substituierten Derivats **9e** das, am stärksten kathodisch verschobene Potential unter den Donor-substituierten Farbstoffen aufweist. Hieraus ergibt sich die Annahme, dass die Elektronendichte besonders gut durch Mesomerie über das ganze Molekül verteilt wird. Die daraus folgende Stabilisierung verhindert eine leichte Oxidation. Bei der Auftragung ist deutlich zu sehen, dass die Farbstoffe mit den Anilin-basierten Donoren (Dianisylanilin **9g** und besonders mit Diphenylanilin **9f**) eine stärkere anodische Oxidation als die anderen Derivate besitzen. Eine Auftragung gegen  $\sigma_p^+$  und  $\sigma_p^-$  zeigt in beiden Fällen eine Senkung des 1. Oxidationsübergangs mit sinkendem  $\sigma_p$ -Wert. Die Korrelationen gegen  $\sigma_p^+$  und  $\sigma_p^-$  ergaben gute  $R^2$ -Werte, konnten aber infolge der fehlenden Parameter für diese Substituenten nur gegen drei Beispiele aufgetragen werden (Abb. 39).

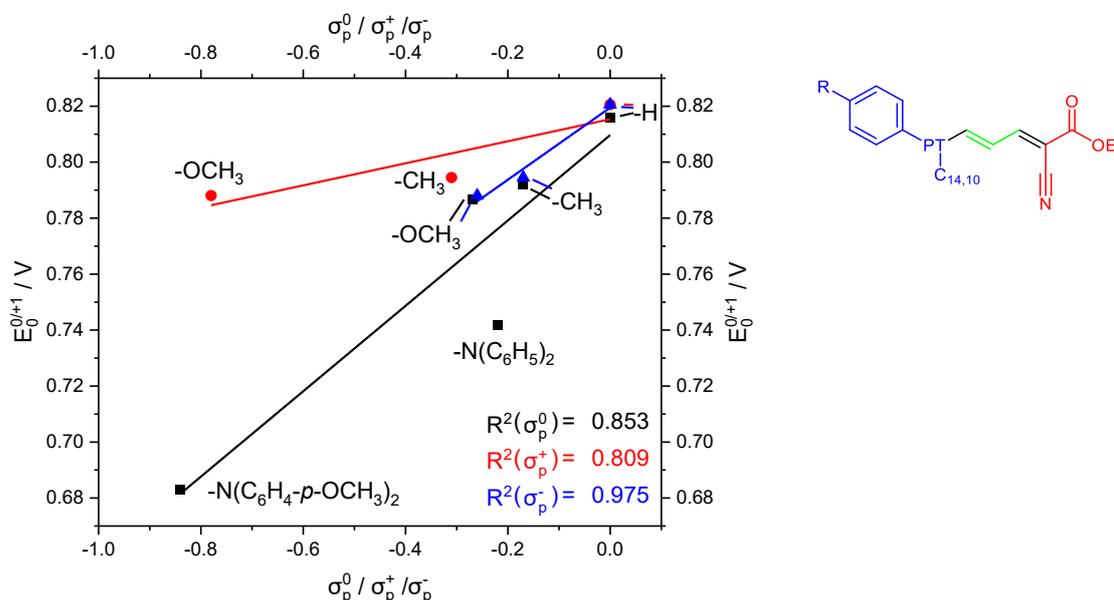


Abb. 39: Auftragung des 1. Redoxpotentials  $E_0^{0/+1}$  der Merocyanine **9a**, **9b**, **9c**, **9d**, **9f** und **9g** gegen die Hammett-Parameter inklusive linearem Fit:  $\sigma_p^0$  ( $E_0^{0/+1} = 153 \text{ mV} \cdot \sigma_p^0 + 810 \text{ mV}$ ),  $\sigma_p^+$  ( $E_0^{0/+1} = 39 \text{ mV} \cdot \sigma_p^+ + 815 \text{ mV}$ ) und  $\sigma_p^-$  ( $E_0^{0/+1} = 129 \text{ mV} \cdot \sigma_p^- + 819 \text{ mV}$ ).

Bei dem 2. Oxidationspotential ist ein ähnliches Phänomen zu beobachten. Verbindung **9e** besitzt mit 1638 mV die stärkste kathodische Verschiebung. Die Ausbildung des Dikations ist

weniger bevorzugt als bei anderen Donoren. Die Dimethylamino-Gruppe muss die elektronischen Eigenschaften des Merocyanins **9e** so stark beeinflussen, dass eine Oxidation gehemmt wird. Deswegen wird Merocyanin **9e** für die Korrelation nicht berücksichtigt.

Alle drei Korrelationen des 2. Oxidationspotentials  $E_0^{+1/+2}$  gegen die *Hammett*-Parameter  $\sigma_p$  zeigen eine Erniedrigung der Energie des Dikations (Abb. 40) mit steigender Donorenstärke. Die Steigung der linearen Regressionen ist je nach Parameter deutlich größer als bei der Bildung des einfachen Kations (Abb. 39). Eine *Hammett*-Korrelation von  $\sigma_p^0$  ohne Berücksichtigung der aminhaltigen Merocyanine führt zu einer unzureichenden linearen Regression ( $E_0^{0/+1} = 685 \text{ mV} \cdot \sigma_p^0 + 1435 \text{ mV}$ ). Dies dient aufgrund des kleinen Datensatzes nur als Abschätzung, zeigt aber, dass der Einfluss der Anilin-basierten Donoren auf die elektrochemischen Eigenschaften der Merocyanine **9** nicht auf reine induktive oder mesomere Effekte zurückzuführen ist.

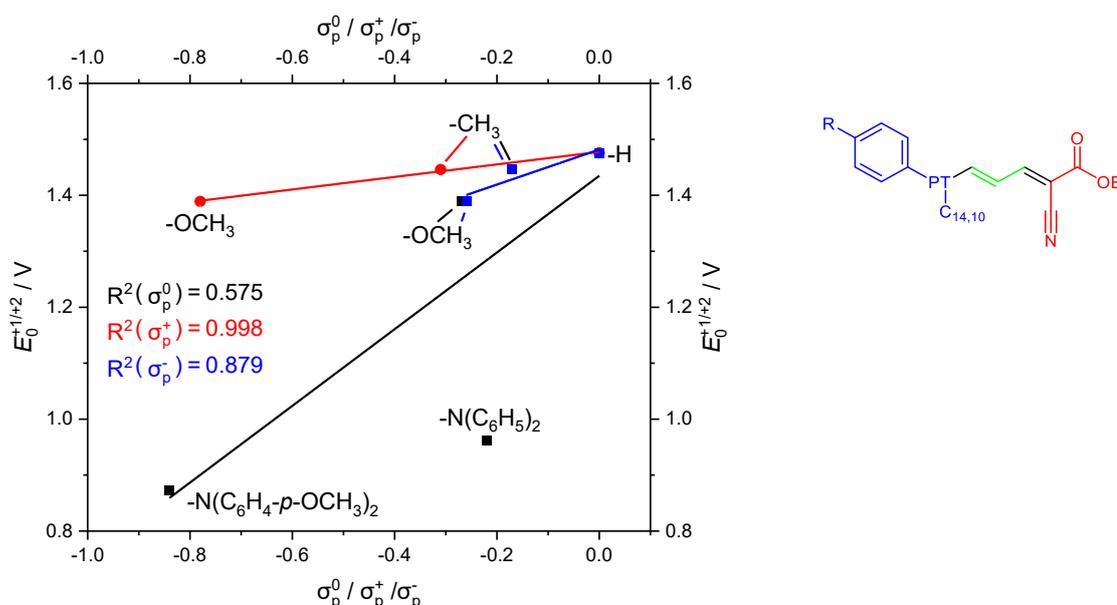


Abb. 40: Auftragung des 2. Redoxpotentials  $E_0^{+1/+2}$  der Merocyanine **9a**, **9b**, **9c**, **9d**, **9f** und **9g** gegen die Hammett-Parameter inklusive linearem Fit:  $\sigma_p^0$  ( $E_0^{+1/+2} = 685 \text{ mV} \cdot \sigma_p^0 + 1435 \text{ mV}$ ),  $\sigma_p^+$  ( $E_0^{+1/+2} = 112 \text{ mV} \cdot \sigma_p^+ + 1478 \text{ mV}$ ) und  $\sigma_p^-$  ( $E_0^{+1/+2} = 313 \text{ mV} \cdot \sigma_p^- + 1482 \text{ mV}$ ).

Die Eigenschaften der Substituenten und ihrer entsprechenden +I- und +M-Effekte diktieren maßgeblich die Stabilität des gebildeten Dikations. Der stabilisierende Effekt kommt bei den Diarylanilin-basierten Merocyaninen **8g** und **8f** besonders zu tragen. Der substituierte Chromophor **8g** erfährt eine energetische Absenkung des 2. Oxidationspotentials von 689 mV im Vergleich zum unsubstituierten Chromophor **9a**. Dies spiegelt sich in den höheren Semichinonbildungskonstanten  $K_{\text{SEM}}$  (Gleichung 10) für Verbindung **8g** und **8f** wider. Alle Merocyanine besaßen ein Oxidationspotential über 600 mV, wodurch sie den Grenzwert von

500 mV überschreiten. Dies ist die Grundlage für eine hohe Gesamteffizienz im DSSC-Device.<sup>[159]</sup>

Über  $K_{SEM}$  lässt sich die Stabilität von Radikalkationen charakterisieren. Für die Regeneration des Photosensibilisators in DSSC-Devices sind stabile Kationen relevant, da dies eine zuverlässige Reduktion durch den Elektrolyten ermöglicht, wodurch eine höhere Langzeitstabilität ermöglicht wird. Der Diphenylanilin-substituierte Farbstoff **9f** weist einen um mindestens  $10^3$  höheren  $K_{SEM}$ -Wert als jedes andere Derivat auf. Diese Beobachtung deckt sich mit denen aus Untersuchungen von Diphenylanilin-basierten Chromophoren in DSSC-Devices, da sie hier bereits gute Eigenschaften und hohe Effizienzen zeigten.<sup>[16, 89, 138a, 160]</sup>

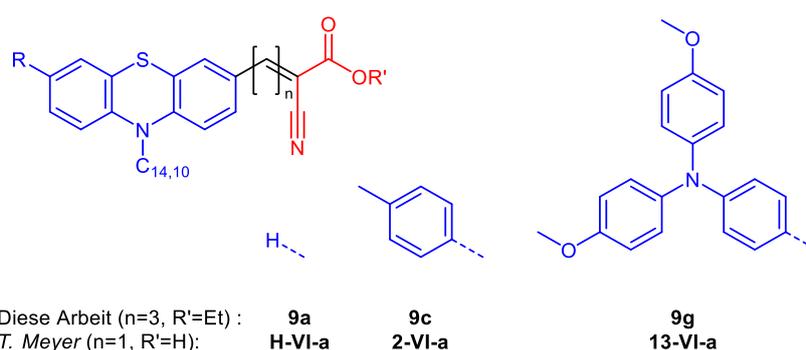
$$K_{SEM} = 10^{(E_0^{+1/+2} - E_0^{0/+1}) \frac{F}{2.303RT}}$$

Gleichung 10: Formel zur Berechnung der Semichinonbildungskonstante ( $K_{SEM}$ ).

Auch bei den 2. Oxidationspotentialen zeigen die Anilin-basierten Merocyanine ein durch *Hammett*-Parameter nicht linear beschreibbares Verhalten.

Die elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter Verbindungen **9** können denen der Phenothiazin-Merocyanine von *T. Meyer* gegenübergestellt werden, um den Einfluss der zusätzlichen Doppelbindung zwischen Akzeptor und Donor deutlich zu machen (Tabelle 18). Chromophor **8a** erfährt durch die Erweiterung des  $\pi$ -System eine Stabilisierung des Übergangs  $0 \rightarrow +1$  von  $\Delta E_0^{0/+1} = 104$  mV. Dies lässt sich auf das erweiterte aromatische System und die daraus folgende mesomere Stabilisierung des Kations zurückführen.

Tabelle 18: Vergleich der Oxidationspotentiale der Merocyanine **9** mit den Chromophoren von *T. Meyer*.<sup>[91]</sup>



	$E_0^{0/+1}$ mV	$E_0^{+1/+2}$ mV		$E_0^{0/+1}$ mV	$E_0^{+1/+2}$ mV
<b>9a</b>	846	1562	<b>H-VI-a</b>	950	-
<b>9c</b>	792	1446	<b>2-VI-a</b>	900	1540
<b>9g</b>	683	873	<b>13-VI-a</b>	650	960

$CH_2Cl_2$ ,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 293$  K,  $v = 100$  mV  $s^{-1}$ , Elektrolyt:  $[Bu_4N][PF_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode, referenziert gegen  $[Cp^*_2Fe]/[Cp^*_2Fe]^+$

Die TolyI-Systeme **8c** und **2-VI-a** zeigen ebenfalls eine leichtere Oxidierbarkeit durch eine Verlängerung der Methinbrücke von  $\Delta E_0^{0/+1} = 108$  mV und  $\Delta E_0^{+1/+2} = 94$  mV. Die zusätzliche Doppelbindung zeigt bei den Dianisylanilin-Chromophoren **8g/13-VI-a** sowohl einen stabilisierenden als auch destabilisierenden Effekt. Die erste Abstraktion eines Elektrons ist durch eine Spannungserhöhung von  $\Delta E_0^{0/+1} = 33$  mV durch das verlängerte  $\pi$ -System erschwert. Sobald der Phenothiazinkern durch Oxidation planarisiert, ist kein Unterschied zu dem nicht verlängerten  $\pi$ -System ( $\Delta E_0^{+1/+2} = 87$  mV) zu erkennen. Zusätzliche Freiheitsgrade durch die verlängerte  $\pi$ -Brücke führen zu einer Rotation der funktionellen Gruppen aus der für eine Mesomerie benötigten Ebene. Die Verdrillung der ansonsten planaren Donor-Akzeptor-Ebene könnte zu einer erschwerten 1. Oxidation führen. Sobald das Kation gebildet wurde, führt es zu einer Planarisierung und der stabilisierende Effekt des elektronenreichen Anilin-Donors kommt unabhängig von der Länge der  $\pi$ -Brücke zum Tragen.<sup>[161]</sup>

Der Julolidinaldehyd **7d** zeigte ein 1. Oxidationspotential mit 882 mV, welches im Vergleich zum Potential von Phenothazinaldehyd **7c** um 148 mV anodisch verschoben liegt (Tabelle 17). Das Oxidationspotential liegt somit im gleichen Bereich wie die Merocyanine **9**. Das Einbringen des Ethylcyanoacetat-Akzeptors (**8**) führte nur zu einer geringen Steigerung von  $E_0^{0/+1}$  auf 898 mV.

### 3.4.3.2 Absorptions- und Emissionseigenschaften

Die photophysikalischen Eigenschaften der Merocyaninester **9** wurden mittels UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie in Dichlormethan untersucht. Außerdem wurden die Zimtaldehyde **7c** und **7d** mit ihren Kondensationsprodukten **9a** und **9j** verglichen.

In den vorangegangenen Kapiteln (3.4.1 und 3.4.2) wurden zwei Unterarten der Farbstoffe **9** erhalten. Die Phenothiazin-basierten Chromophore machen den Großteil des Molekül-Portfolios aus. Alle Farbstoffe **9** wurden in einer Ein-Topf-Reaktion vom Halogenid über eine Zimtaldehyd-Zwischenstufe hin zum Merocyanin **9** dargestellt. Im Falle der Merocyanine **9a** und **9j** wurden die Zimtaldehyd-Zwischenstufen **7c** und **7d** isoliert, um den Einfluss des Cyanoacetat-Akzeptors auf das Chromophorensystem zu untersuchen. Der Phenothiazin-basierte Zimtaldehyd **7c** (grüne Linie, Abb. 41) zeigt im UV/VIS-Absorptionsspektrum Absorptionsbanden bei 304 nm und 405 nm. Der Absorptionskoeffizient der kürzerwelliger Bande beträgt ca. das 1.7-fache der längswelligen Bande. Im Vergleich dazu zeigt der Julolidin-basierte Zimtaldehyd **7d** (grüne gestrichelte Linie, Abb. 41) auch zwei Banden (260 nm und 412 nm), doch dominiert die längstwellige Bande mit einer 3-fach stärkeren Absorbanz (Tabelle 19). Bei den Zimtaldehyden **7c** und **7d** handelt es sich um ein intensiv oranges Öl bzw. Feststoff. Der Farbeindruck der Substanzen wird somit durch die Absorption bei ca. 400 nm hervorgerufen. Die dominante Absorptionsbande bei 304 nm der Substanz **7c** kann

dem aromatischen Phenothiazinkern zugeordnet werden.<sup>[162]</sup> Auffällig ist, dass sich die längstwellige Absorptionsbande der beiden Zimtaldehyde **7c** und **7d** trotz starker struktureller und elektronischer Unterschiede der Donorkomponente nur um  $\Delta\tilde{\nu} = 400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta E = 0.05 \text{ eV}$ ) unterscheiden, wobei der Julolidin-basierte Zimtaldehyd **7d** zu größeren Wellenlängen verschoben ist.

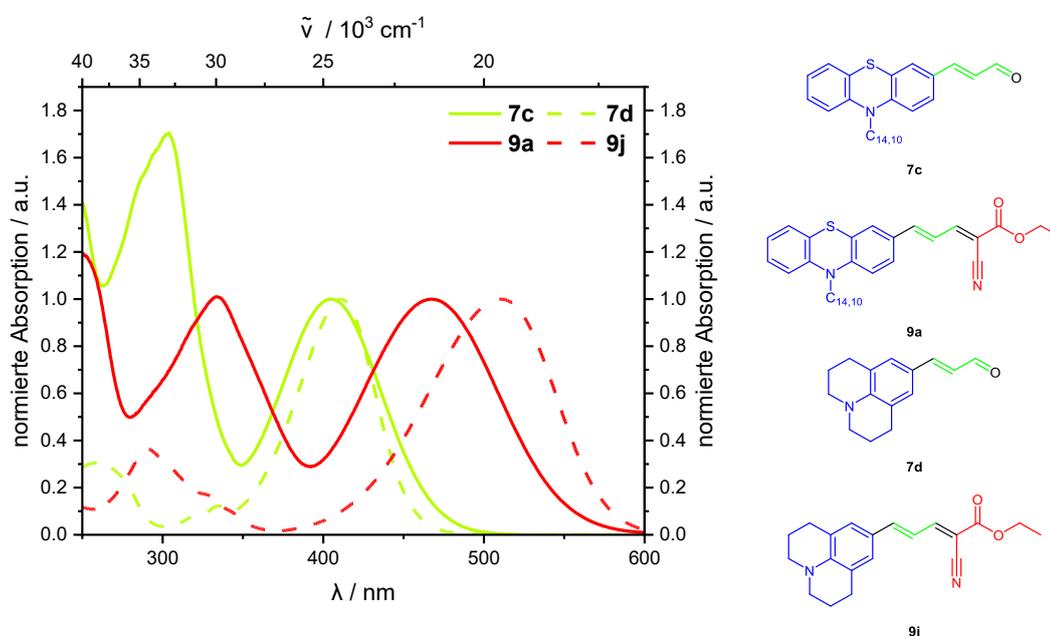


Abb. 41: Vergleich der UV/VIS-Absorptionsspektren der Zimtaldehyde **7c** und **7d** mit ihren Kondensationsprodukten **9a** und **9j** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

Sobald die Zimtaldehyde **7** zu ihren entsprechenden Merocyaninestern **9** umgesetzt wurden, zeigen die bathochromsten Absorptionen deutlich größere Unterschiede zwischen den beiden Donor-Typen. Der Unterschied zwischen **9a** und **9j** beträgt  $\Delta\tilde{\nu} = 1900 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta E = 0.23 \text{ eV}$ ), wobei das Julolidin-basierte Merocyanin **9j** wieder zu größeren Wellenlängen verschoben ist als das Phenothiazin-basierte Merocyanin **9a**. Durch den Akzeptor-Wechsel tritt bei den Phenothiazin-Chromophoren ein bathochromer Shift von  $\Delta\tilde{\nu} = 3200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta E = 0.40 \text{ eV}$ ) auf, wodurch sich der dominante Übergang zu 300-600 nm verschiebt (rote Linie, Abb. 41). Auch die kürzerwelligen Banden erfahren eine bathochrome Verschiebung. Das gleiche Phänomen ist bei den Julolidin-Farbstoffen zu beobachten, wobei die Verschiebung des dominanten Übergangs mit  $\Delta\tilde{\nu} = 4700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta E = 0.58 \text{ eV}$ ) deutlich größer ausfällt (rot gestrichelte Linie, Abb. 41). Die Cyanoacetat-Gruppe führt zu einer energetischen Absenkung des LUMOs, wodurch der HOMO-LUMO-Übergang zu geringeren Energien und somit zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Dies hat zur Folge, dass sich die Energiedifferenzen der einzelnen optischen Übergänge untereinander verringert und sie im UV/VIS-Absorptionsspektrum näher rücken. Überlagerung energetisch ähnlicher Übergänge, so wie die Ausbildung eines größeren Dipolmoments, führen zu breiteren Banden in den gemessenen Spektren. In den Spektren der Merocyanine **9a** und **9j** konnte dieses Phänomen beobachtet

werden und durch DFT-Rechnungen bestätigt werden. Da die längstwelligen Absorptionsbanden der Zimtaldehyde **7c** und **7d** geringere Energieunterschiede ( $\Delta\tilde{\nu} = 600 \text{ cm}^{-1}$ ) aufweisen als die Absorptionsbande der Merocyanine **9a** und **9j** ( $\Delta\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) besitzen, lässt sich vermuten, dass die Aldehydgruppe als Akzeptor-Funktionalität ihren maximalen Effekt auf den Farbeindruck der Chromophore erreicht hat. Durch Kondensation von Ethylcyanoacetat (**8**) an das  $\pi$ -System ist zu erkennen, dass das Absorptionsspektrum durch ein Wechselspiel von Donor-Akzeptor-Einheit bestimmt wird. Eine deutliche Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes ist zu beobachten.

Bei den Merocyaninestern **9** handelt es sich entweder um ein dunkelrotes Öl (alkylierte Phenothiazine) oder dunkelrote bis schwarze Kristalle (Julolidin-Donor). Die Phenothiazin-Farbstoffe **9** wurden in 7-Position mit unterschiedlichen aromatischen Donor-Substituenten dekoriert. Die UV/VIS-Absorptionsspektren der Phenothiazin-basierten Merocyaninester **9** wurden in Abb. 42 veranschaulicht. Im ultravioletten Spektrum fallen Verbindungen **9e**, **9f**, **9g** und **9i** auf, da ihre Absorptionsbanden in diesem Bereich deutlich höhere Absorptionskoeffizienten im Vergleich zu ihren längstwelligen Banden aufweisen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Befunden, dass diese Chromophore eine größere Anzahl an Aromaten außerhalb des Push-Pull-Systems besitzen.

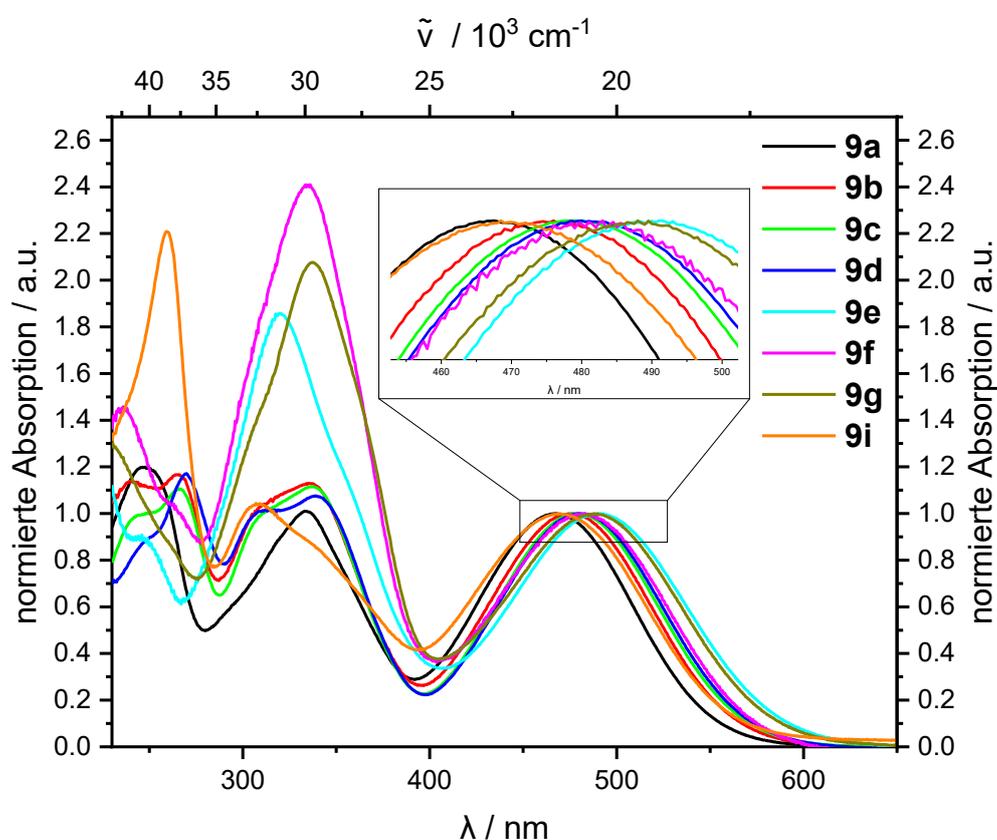


Abb. 42: UV/VIS-Absorptionsspektren der Phenothiazin-basierten Merocyaninester **9**, sowie Vergrößerung des längstwelligen Absorptionsmaxima ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

Die längstwelligsten Absorptionsbanden der Phenothiazin-Chromophore **9** reichen von 466-491 nm (Kasten, Abb. 42). Elektronenreiche Substituenten scheinen zu einer rotverschobenen Absorption zu führen, wobei die bathochrome Verschiebung durch den *N,N*-Dimethylanilin-Donor in Verbindung **9e** am stärksten ausfällt. Wie zu erwarten, zeigt der unsubstituierte Chromophor **9a** das blauverschobenste längstwellige Absorptionsmaximum. Die Absorptionsbande bei 450-500 nm scheint somit sensitiv gegenüber der Art des Donors zu sein. Damit konnte eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung aufgestellt werden. Die lineare Regression der Korrelation der längstwelligsten Absorptionsmaxima mit den *Hammett*-Parametern führt für  $\sigma_p^0$  ( $R^2 = 0.91$ ) und  $\sigma_p^+$  ( $R^2 = 0.96$ ) zu einem zufriedenstellenden Fit (Abb. 43). Die gute Übereinstimmung von  $\sigma_p^0$  weist auf einen wesentlichen Einfluss der Resonanz hin. Jedoch wird die Absorption etwas besser von dem Parameter  $\sigma_p^+$  beschrieben, was sich aus einer relevanten Stabilisierung der positiven Ladung nach der Anregung aus dem Grundzustand ergibt. Beide Parameter können auf ein erweitertes  $\pi$ -System und eine entsprechende Planarisierung des Chromophors zurückgeführt werden.

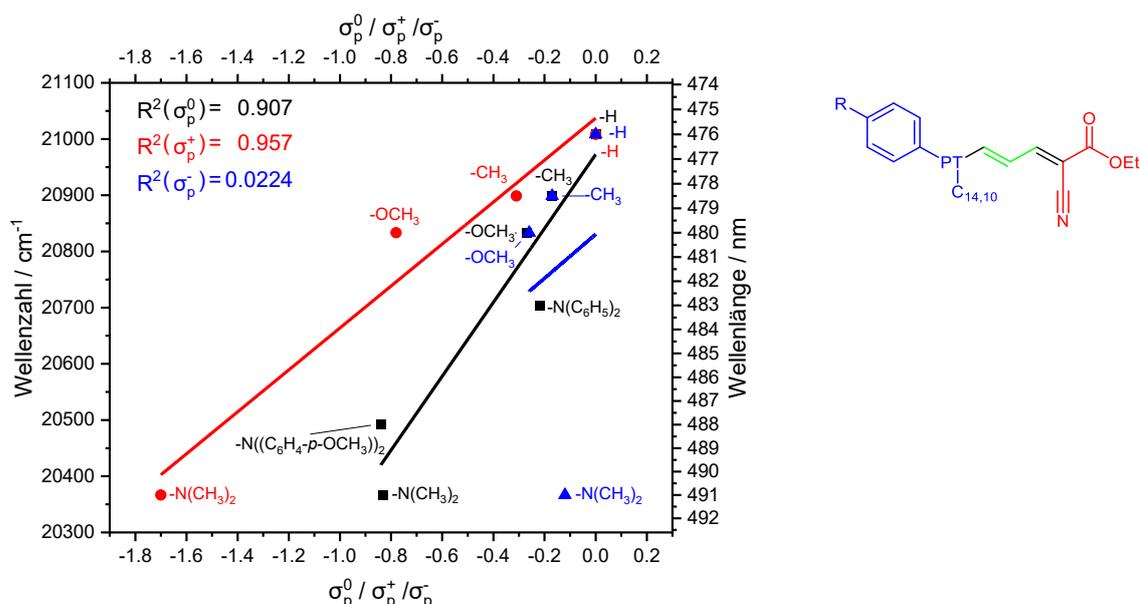
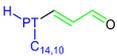
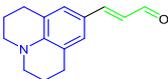
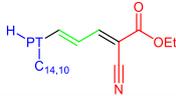
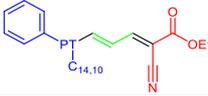
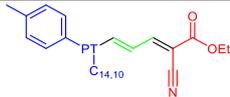
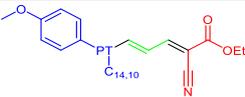
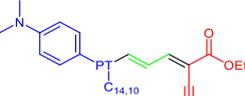
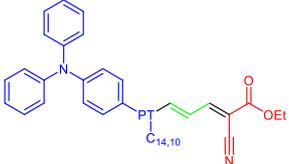
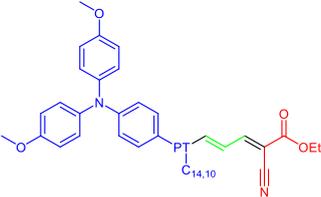


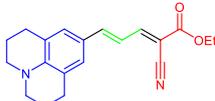
Abb. 43: Auftragung der Wellenzahl bzw. Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der Merocyanine **9a**, **9b**, **9c**, **9d**, **9e**, **9f** und **9g** gegen die *Hammett*-Parameter inklusive linearem Fit:  $\sigma_p^0$  ( $\tilde{\nu} = 658 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^0 + 20973 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\sigma_p^+$  ( $\tilde{\nu} = 373 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 21037 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\sigma_p^-$  ( $\tilde{\nu} = 391 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 20830 \text{ cm}^{-1}$ ).

Aus dieser Auftragung (Abb. 43) lässt sich ähnlich zu der *Hammett*-Korrelation der Oxidationspotentiale (Kapitel 3.4.3.1) erkennen, dass die bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums der Anilin-Derivate **9e**, **9f** und **9g** nicht ausschließlich auf ihrem Substituenten-Effekt beruht.

Alle Phenothiazin-basierten Merocyanin-Farbstoffe **9** zeigen Fluoreszenz im Spektralbereich von 650 bis 780 nm. Dies führt zu leicht größeren Stokes-Verschiebungen von 6500 bis 8200  $\text{cm}^{-1}$  (Tabelle 19) als für Phenothiazin-basierte Merocyanine typisch.<sup>[91]</sup> Dieser beträchtliche Energieunterschied zwischen photonischer Anregung und dem Desaktivierungsprozess durch Fluoreszenz resultiert aus einer starken Geometrieänderung durch Planarisierung des tricyclischen Heterocyclus sowie der großen Dipoldifferenz beim Übergang vom elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) in den angeregten Zustand ( $S_1$ ).<sup>[163]</sup> Die Fluoreszenz der meisten Fluorophore bewegt sich in einem engen Bereich von 750 bis 760 nm ( $\Delta E = 21.7 \text{ meV}$ ). Etwas blauverschobener zeigten die Diarylanilin-substituierten Fluorophore **9f** und **9g** ihre Emissionsmaxima bei 730 bzw. 734 nm. Mit einer Fluoreszenz von 658 nm zeigte das Molekül **9e** die kürzestwellige Emission von allen Phenothiazin-Merocyaninen.

Tabelle 19: Photophysikalische Daten der Chromophore **7** und **9**.

	Struktur	$\lambda_{\text{abs}} (\epsilon)^a$	$\lambda_{\text{max,em}}^b$	$\Delta\tilde{\nu}^a$
		nm ( $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	nm	$\text{cm}^{-1}$
<b>7c</b>		304 (13)	615	8400
		405 (7)		
<b>7d</b>		260 (12)	534	8200
		335 (5)		
		412 (37)		
<b>9a</b>		248 (22)	757	7800
		333 (19)		
		466 (18)		
<b>9b</b>		265 (24)	754	7700
		335 (23)		
		475 (20)		
<b>9c</b>		266 (27)	760	7700
		337 (27)		
		479 (24)		
<b>9d</b>		270 (26)	763	6500
		338 (24)		
		480 (23)		
<b>9e</b>		319 (18)	658	7100
		491 (10)		
<b>9f</b>		237 (13)	734	4800
		335 (20)		
		482 (8)		
<b>9g</b>		337 (51)	730	8200
		488 (25)		

Struktur	$\lambda_{\text{abs}} (\epsilon)^a$	$\lambda_{\text{max,em}}^b$	$\Delta\tilde{\nu}^a$
	nm ( $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	nm	$\text{cm}^{-1}$
 <b>9i</b>	260 (56)	761	2400
	309 (26)		
	469 (25)		
 <b>9j</b>	291 (14)	584	8400
	511 (39)		

a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ; b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-6} \text{ M}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , Anregung bei  $\lambda_{\text{max,abs}}$ .

Zur Untermauerung der Absorptions- und Emissionseigenschaften wurden DFT-Rechnungen unter der Verwendung des PBE0-Funktional oder B3LYP-Funktional und den Basissätzen 6-31G\* oder 6-31G\*\* mit Hilfe der Software GAUSSIAN09 berechnet und die Koeffizientendichteverteilung bzw. energetischen Übergänge der HOMOs und LUMOs wurde mittels polarizable continuum model (PCM) mit Dichlormethan als Lösungsmittel bestimmt.<sup>[164]</sup> Die berechneten optischen Übergänge stehen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren (Tabelle 20). Bei den längstwelligsten Absorptionsbanden dominieren laut DFT-Berechnungen in den meisten Fällen die HOMO-LUMO-Übergänge.

Tabelle 20: Vergleich der gemessenen und simulierten UV/VIS-Absorptionen der Chromophore 7 und 9.

	$\lambda_{\text{exp}} (\epsilon)^a$	$\lambda_{\text{ber}}^b$	Oszillatorstärke <sup>b</sup>	Dominanteste Übergänge <sup>b</sup>
	nm ( $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	nm	f	
<b>7c</b>	304 (13)	304	0.6280	HOMO → LUMO+1 (63%)
	-	317	0.2199	HOMO-1 → LUMO (70%)
	-	348	0.0017	HOMO-3 → LUMO (91%)
	405 (7)	423	0.4737	HOMO → LUMO (98 %)
<b>7d</b>	248	267	0.1439	HOMO-1 → LUMO (46 %)
	-	291	0.0187	HOMO → LUMO+1 (60 %)
	333	337	0.0001	HOMO-2 → LUMO (71 %)
	466	392	1.1860	HOMO → LUMO (100 %)
<b>9a</b>	248 (22)	277	0.1480	HOMO → LUMO+3 (40 %)
	-	278	0.0551	HOMO → LUMO+3 (40 %)
	-	283	0.0002	HOMO-5 → LUMO (95 %)
	-	291	0.0299	HOMO → LUMO+2 (72 %)
	-	314	0.0027	HOMO → LUMO+1 (66 %)
	333 (19)	325	0.2037	HOMO-2 → LUMO (67 %)
	-	369	0.8279	HOMO-1 → LUMO (98 %)
466 (18)	511	0.8594	HOMO → LUMO (99 %)	
<b>9b</b>	265 (24)	257	0.4804	HOMO-2 → LUMO+1 (66 %)
	335 (23)	368	0.8827	HOMO-1 → LUMO (56 %)
	475 (20)	522	0.9114	HOMO → LUMO (98 %)
<b>9c</b>	266 (27)	260	0.5244	HOMO-1 → LUMO+1 (43 %)
	-	298	0.4589	HOMO → LUMO+2 (43 %)
	337 (27)	368	0.8739	HOMO-3 → LUMO (96 %)
	479 (24)	525	0.9090	HOMO → LUMO (98 %)
<b>9d</b>	270 (26)	270	0.5516	HOMO-1 → LUMO+1 (53 %)
	-	294	0.3152	HOMO → LUMO+2 (42 %)
	-	305	0.2563	HOMO-3 → LUMO (76 %)
	338 (24)	369	0.8965	HOMO-2 → LUMO (97 %)
	480 (23)	530	0.8913	HOMO → LUMO (98 %)

	$\lambda_{exp} (\epsilon)^a$ nm ( $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\lambda_{ber}^b$ nm	Oszillatorstärke <sup>b</sup> f	Dominanteste Übergänge <sup>b</sup>
<b>9e</b>	-	306	0.6564	HOMO → LUMO+2 (93 %)
	319	321	0.2874	HOMO-3 → LUMO (92 %)
	-	370	0.9272	HOMO-2 → LUMO (97 %)
	491	463	0.3096	HOMO-1 → LUMO (86 %)
	-	567	0.6671	HOMO → LUMO (50 %)
<b>9f</b>	337 (51)	342	0.2510	HOMO-1 → LUMO+1 (77%)
	-	352	0.2326	HOMO → LUMO+1 (57%)
	-	365	1.2133	HOMO-4 → LUMO (50%)
	488 (25)	488	0.5651	HOMO-1 → LUMO (94%)
	-	581	0.2766	HOMO → LUMO (96%)
<b>9g</b>	337 (51)	342	0.2510	HOMO-1 → LUMO+1 (77 %)
	-	352	0.2326	HOMO → LUMO+1 (57 %)
	-	365	1.2133	HOMO-4 → LUMO (50 %)
	488 (25)	488	0.5651	HOMO-1 → LUMO (94 %)
	-	581	0.2766	HOMO → LUMO (96 %)
<b>9i</b>	260 (56)	358	0.1275	HOMO-3 → LUMO (93 %)
	309 (26)	369	0.5226	HOMO-2 → LUMO (95 %)
	469 (25)	502	0.4831	HOMO → LUMO (66 %)
	-	513	0.2095	HOMO-1 → LUMO (66 %)
<b>9j</b>	291 (14)	282	0.1529	HOMO → LUMO+1 (83 %)
	-	298	0.1612	HOMO-1 → LUMO (94 %)
	511 (39)	489	1.6587	HOMO → LUMO (100 %)

a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ; b) PBE0/6-31G\*\*, PCM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Bei den Chromophoren **9e**, **9f** und **9g** ist auch hier ein Unterschied im Vergleich zu den restlichen Farbstoffen zu erkennen, denn ihre längstwellige dominante Absorptionsbande wurde dem Übergang HOMO-1→LUMO zugeordnet. Dass die Bande des HOMO-LUMO-Überganges experimentell nicht detektiert werden konnten, lässt sich mit einer gewichteten Überlagerung der Übergänge ähnlicher Energien begründen. Das andersgeartete Verhalten der Anilin-basierten Chromophore **9e**, **9f** und **9g** hinsichtlich elektrochemischer und photo-physikalischer Natur lässt sich mit den Grenzorbitalen erklären (Abb. 44). Bei einem Vergleich von Molekül **9b** als einfachstes Donor-substituiertes Farbstoffderivat mit **9e**, welches die deutlichsten Unterschiede zu den obigen Korrelationen zeigt, wird ein Unterschied in der Koeffizientendichte im HOMO deutlich. Bei Phenothiazin **9b** konzentriert sich die Koeffizientendichte auf den Phenothiazin-Grundkörper. Bei Chromphor **9e** ist die Koeffizientendichte im HOMO auf dem Benzidin-Teil des Farbstoffes lokalisiert. Im LUMO ist die Koeffizientendichteverteilung zwischen den beiden Donor-substituierten Phenothiazinen identisch und liegt in beiden Fällen auf dem Akzeptor. Im Fall der anderen Anilin-substituierten Farbstoffe **9f** und **9g** wird eine ähnliche Dichteverteilung wie in **9e** beobachtet. Die elektronische Umgebung der stickstoffhaltigen Substituenten und den übrigen Donoren ähnelt sich nicht. Dies konnte bereits, während der cyclovoltammetrischen Untersuchungen, erkannt werden. Diese Beobachtung führt zu dem Schluss, dass sich das Chromophorensystem der Anilin-substituierten Merocyanine von dem der restlichen Farbstoffe maßgeblich unterscheidet. Somit können sie als zwei unterschiedliche Unterarten aus der Klasse der

Merocyanine betrachtet werden, wodurch auch ihre Eigenschaften nicht direkt verglichen werden können.

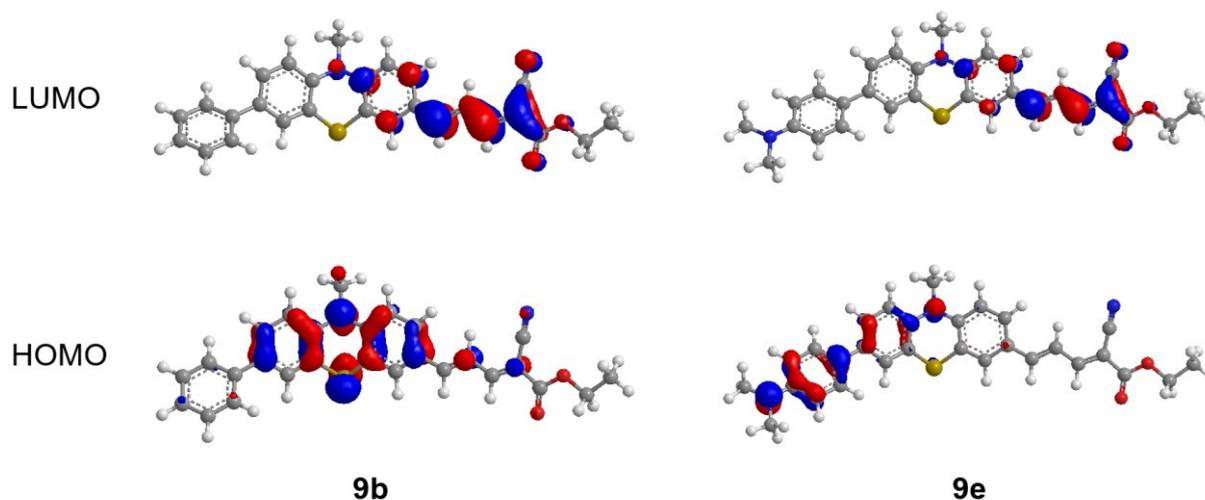


Abb. 44: Grenzorbitale (HOMO und LUMO) der Merocyaninester **9b** und **9e** (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Isoflächenwert bei 0.04 a.u.).

Um die Validität der Methin-Regel<sup>[17]</sup> (50 nm/Methin-Einheit) für die Phenothiazin-basierten Merocyanine zu testen, werden die UV/VIS-Absorptionen mit den Analoga von Meyer verglichen.<sup>[88d, 91]</sup> Das längstwellige Absorptionsmaximum müsste sich somit um 100 nm bathochrom verschoben haben. Aus Tabelle 21 lassen sich jedoch nur bathochrome Verschiebungen von bis zu 27 nm erkennen. Die Tendenz der Methin-Regel ist somit richtig, doch die quantitative Vorhersage des Spektrums ist mit ihr im Fall der Phenothiazin-basierten Merocyanine nicht möglich. Im Emissionsspektrum zeigt die zusätzliche Doppelbindung deutlich stärkere Einflüsse auf die photophysikalischen Eigenschaften. Die Fluoreszenz erfährt eine Rotverschiebung um 2500-3000 cm<sup>-1</sup>, daraus ergibt sich ein Unterschied in der Stokes-Verschiebung von 1800-2100 cm<sup>-1</sup>. Hieraus lässt sich eine größere Geometrieänderung vom Grund- zum angeregten Zustand ableiten. Phenothiazine und ihre Derivate sind wegen ihres schmetterlingartigen Grundzustandes für große Stokes-Verschiebungen bekannt, doch scheint die zusätzliche Ethylenbrücke dem Chromophorensystem im angeregten Zustand zusätzliche Freiheitsgrade zu ermöglichen, wodurch sich die beiden relaxierten Zustände noch weiter voneinander unterscheiden.

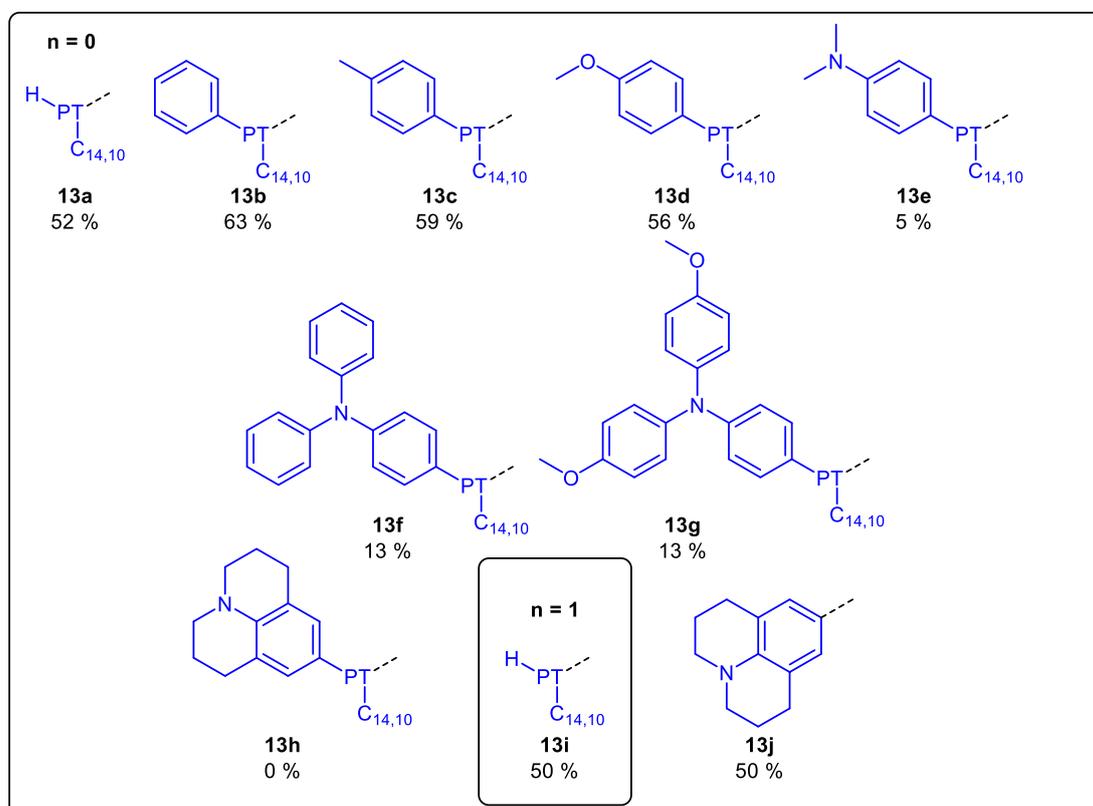
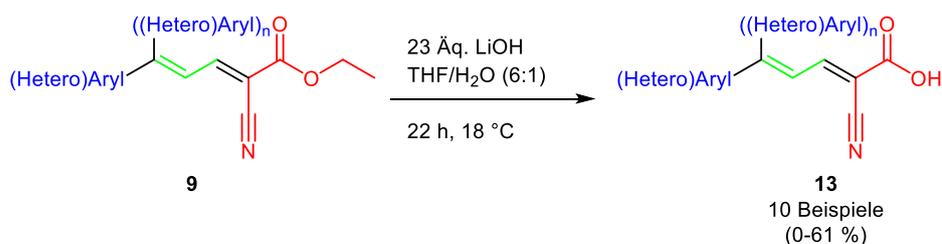
Tabelle 21: Vergleich der UV/VIS-Absorptionen und Emission ausgewählter Chromophore **9** mit den DSSC-Chromophoren von Meyer.<sup>[88d, 91]</sup>

	$\lambda_{abs} (\epsilon)^a$ nm (10 <sup>3</sup> L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max,em}^b$ nm	$\Delta\tilde{\nu}^a$ cm <sup>-1</sup>
<b>9a</b>	248 (22)	757	8249
	333 (19)		
	466 (18)		
<b>H-VI-a</b>	316 (16)	621	6100
	451 (12)		

<b>9c</b>	266 (27)	760	7719
	337 (27)		
	479 (24)		
	268 (21)		
<b>2-VI-a</b>	303 (25)	618	5900
	452 (12)		
	237 (13)		
<b>9f</b>	335 (20)	734	7122
	482 (8)		
	322 (40)		
<b>13-VI-a</b>	467 (15)	620	5300

### 3.4.4. Phenothiazin-Merocyaninsäure **13** basierte Solarzellen

Nach der strukturellen Aufklärung und Charakterisierung der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften der Merocyaninester **9** erfolgt die Anwendung der Farbstoffe in DSSC-Devices. Durch eine Verseifung des Ethylesters der Photosensibilisatoren **9** wurde die Carboxylsäuregruppe entschützt, welche die Verankerung an die Titandioxid-Oberfläche ermöglicht (Schema 52).



Schema 52: Verseifung der Merocyaninester **9** zu ihren Carbonsäuren **13**.

Die Ausbeute der Verseifung lag in den meisten Fällen im Bereich von 50-60 %. Die Gruppe der Anilin-substituierten Farbstoffe zeigte zwar einen vollständigen Umsatz nach der Verseifung, doch konnte über Dünnschichtchromatographie eine Vielzahl von Nebenprodukten festgestellt werden, was eine starke Ausbeuteeinbuße zufolge hat. Der Zersetzungsprozess lässt sich auf die Empfindlichkeit von elektronenreichen Phenothiazinen gegenüber Protonen zurückführen, da eine saure Aufarbeitung nach der Verseifung erfolgte, um das Carboxylat in die Carbonsäure zu überführen. Nach der Verseifung konnten neun neuartige Farbstoffsensibilisatoren **13** erhalten werden. Diese sollen zusammen mit dem literaturbekannten Ruthenium-Komplex **N3** in farbstoffsensibilisierten Solarzellen hinsichtlich Photon-zu-Elektron-Umwandlung untersucht und verglichen werden (Tabelle 22).

Unter den in Kapitel 5.8 beschriebenen Bedingungen erreichte **N3** mit einem Füllfaktor von 0.42, einen *MPP* von 4698  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , eine Leerlaufspannung  $U_{oc}$  von 716 mV und eine Kurzschlussstromdichte  $j_{sc}$  von 15.45  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Daraus lässt sich ein Wirkungsgrad von  $\eta = 4.70\%$  errechnen. Der donorfrem Phenothiazin-Farbstoff **13a** erreicht ungeachtet seiner minimalistischen Struktur bereits einen guten Wirkungsgrad von  $\eta = 4.02\%$ . Trotz eines hohen Füllfaktors ( $FF = 0.61$ ) und guter Leerlaufspannung ( $U_{oc} = 686$  mV) liegt die Leistung ( $MPP = 4016$   $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) nur bei 85 % des Standards. Dies lässt sich auf eine geringe Kurzschlussstromdichte ( $j_{sc} = 9.67$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) zurückführen. Die Donor-substituierten Sensibilisatoren zeigen größtenteils leicht niedrigere Leistungen als die unsubstituierten Sensibilisatoren **13a**. Die Farbstoffe **13b**, **13c**, **13e**, **13f** und **13g** weisen Wirkungsgrade zwischen 3.63 % bis 3.92 % auf. Im Fall von **13b** und **13f** zeigen sich keine relevanten Unterschiede im Vergleich zu **13a**. Der Donor hat in diesen Fällen keinen positiven Einfluss auf die Effizienz der Chromophore im DSSC-Device. Das 4-Methoxyphenyl-Derivat **13d** zeigte sich als besonders effizienter Sensibilisator. Hinsichtlich elektrischer Leistung ( $MPP = 4394$   $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) und Wirkungsgrad ( $\eta = 4.39\%$ ) konnten Werte in der Größenordnung von 93 % des Standards **N3** erreicht werden. Mit der Leerlaufspannung ( $U_{oc} = 774$  mV) konnten die Werte von **N3** mit 58 mV überboten werden. Einzig die Kurzschlussstromdichte ( $j_{sc} = 11.44$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) bleibt mit 4.41  $\text{mA}/\text{cm}^2$  unter dem Wert von **N3**. Durch Relation der Farbstoffsensibilisatoren **13** mit ihren elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften in den DSSC-Devices ist zu sehen, dass Derivat **13d** zwar nicht die längstwelligste Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum besitzt oder das niedrigste Oxidationspotential zeigt, doch performt es in allen Bereichen überdurchschnittlich gut. Die Absorptionskoeffizienten aller drei beobachteten Absorptionsbanden lagen im Bereich von 23 bis  $26 \cdot 10^3 \cdot \text{Lmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und das erste Oxidationspotential lag mit 787 mV etwas anodisch verschobener als die elektronenreichen Arylanilin-Derivate. Die Eigenschaften der Merocyaninester **9** in Lösung und ihrer freien Säuren **13** adsorbiert auf eine  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel unterscheiden sich, doch können sie für eine Erklärung der unterschiedlichen Effizienzen

trotzdem herangezogen werden. Die Leistungskurve zeigt ein stabileren ( $FF_{13d} = 0.52$ ) als beim Standard ( $FF_{N3} = 0.42$ ).

Tabelle 22: DSSC-Charakteristika der Chromophore **13**.<sup>a</sup>

	$\frac{MPP}{\mu W/cm^2}$	$\frac{U_{OC}}{mV}$	$\frac{j_{SC}}{mA/cm^2}$	FF	$\frac{\eta}{\%}$	$\frac{\eta}{\eta_{N3}} \frac{\%}{\%}$
<b>13a</b>	4016	686	9.67	0.61	4.02	86
<b>13b</b>	3863	722	10.46	0.57	3.86	82
<b>13c</b>	3655	696	10.25	0.51	3.66	78
<b>13d</b>	4394	774	11.44	0.52	4.39	93
<b>13e</b>	3419	647	10.69	0.49	3.42	73
<b>13f</b>	3921	692	9.03	0.63	3.92	83
<b>13g</b>	3627	695	9.45	0.55	3.63	77
<b>13i</b>	1626	627	4.29	0.61	1.63	35
<b>13j</b>	41	356	0.27	0.42	0.04	<1
<b>N3</b>	4698	716	15.45	0.42	4.70	100

a) Iod/Triiodid-Elektrolyt, AM 1.5G-Bestrahlung mit  $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $13 \text{ }\mu\text{m}$  Titandioxid-Filmdicke,  $0.78 \text{ cm}^2$  Bestrahlungsfläche.

Da das simple System **13a** vielversprechende Ergebnisse lieferte, könnte das doppelt arylierte Heck-Produkt **13i** durch sein zweifaches aromatisches System sowohl den Verlust des Chromophors durch photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung verhindern und somit die Langlebigkeit verbessern, als auch mehr ultraviolettes Licht sammeln. In Kapitel 3.4.3.2 zeigte der Farbstoff **13i** große Absorptionskoeffizienten im UV/VIS-Spektrum, doch konnte im DSSC-Device nur ein geringer Wirkungsgrad erreicht werden ( $\eta = 1.63 \%$ ). Der zweite Phenothiazin-Rest verhindert effizient die Bildung von Aggregaten, was sich in einem Füllfaktor von 0.61 erkennen lässt. Die Absenkung der Kurzschlussstromdichte auf  $j_{SC} = 4.29 \text{ mA/cm}^2$  lässt auf eine gehinderte Elektroneninjektion ins Leitungsband hindeuten. Zurückführen lässt sich dies einerseits auf die schlechtere Oxidierbarkeit ( $\Delta E = 104 \text{ mV}$  im Vergleich zu **13d**) und andererseits auf die hypsochrom verschobenen Absorptionsbanden. Besonders die zweite längstwellige Absorptionsbande zeigt eine hypsochrom Verschiebung von  $2800 \text{ cm}^{-1}$  zu der entsprechenden Bande von **13d**. Das Lichtspektrum kann somit nicht effizient in Strom umgewandelt werden.

Diarylanilin-substituierte Sensibilisatoren zeigten in der Literatur bereits gute Effizienzen in DSSC-Devices.<sup>[89, 139]</sup> Im Fall der Merocyanine **13f** und **13g** konnten Wirkungsgrade von  $\eta = 3.92$  bzw.  $3.63 \%$  erreicht werden. Der Füllfaktor des Chromophors **13f** ( $FF = 0.63$ ) verdeutlicht die herausragende sterische Abschirmung durch die zusätzlichen rotierbaren Aromaten, wodurch unproduktive Verlustreaktionen durch intermolekulare Rekombinationsprozesse

verhindert werden, doch konnten nur Effizienzen von 83 bzw. 77 % im Vergleich zu **N3** detektiert werden. Ein Hinweis für die niedrigere Gesamteffizienz lässt sich aus dem UV/Vis-Spektrum entnehmen. Im Vergleich zu den anderen Merocyaninen fehlt den Anilin-substituierten Chromophoren **13e**, **13f** und **13g** eine Absorptionsbande bei 250 bis 300 nm. Da die entsprechenden Banden stark hypsochrom verschoben ( $>237$  nm) sind, kann die Energie des Lichtspektrums in diesem Bereich nur unzureichend in Strom umgewandelt werden. Der kleinste Vertreter der Merocyanine **13j** zeigte einen Füllfaktor, der dem Ruthenium-Farbstoff **N3** entspricht, doch ist seine Fotoströmerzeugung  $<1$  % des Standards (Tabelle 22). Die Leerlaufspannung ( $U_{oc} = 41$  mV) und Kurzschlussstromdichte ( $j_{sc} = 0.27$  mA/cm<sup>2</sup>) sind ebenfalls sehr gering. Um das Strukturelement des Julolidins in DSSC-Devices zu realisieren, werden komplexere Chromophore mit ausgedehnteren  $\pi$ -Systemen und sterisch anspruchsvollen Gruppen benötigt, um unproduktive Verlustreaktionen durch intermolekulare Rekombinationsprozesse zu verhindern.<sup>[82]</sup> Mit Hilfe der UI-Kennlinie lassen sich die Unterschiede der photo-elektronischen Eigenschaften zwischen den Phenothiazin-Sensibilisatoren und dem Standard verdeutlichen (Abb. 45). So ist zu erkennen, dass die in dieser Arbeit hergestellten Merocyanine weniger Leistungsumwandlung besitzen als der Ruthenium-Farbstoff. Dafür besitzen die Merocyanine ein kastenförmigeres und somit besseres Profil der UI-Kennlinie. Ihre Stromdichte fällt erst bei höheren Spannungen ab als bei **N3**. Dies spiegelt sich in den höheren Füllfaktoren wider (Tabelle 22). Im Fall von Chromophor **13d** ist das Spannungsspektrum sogar breiter als das von dem Standard **N3**.

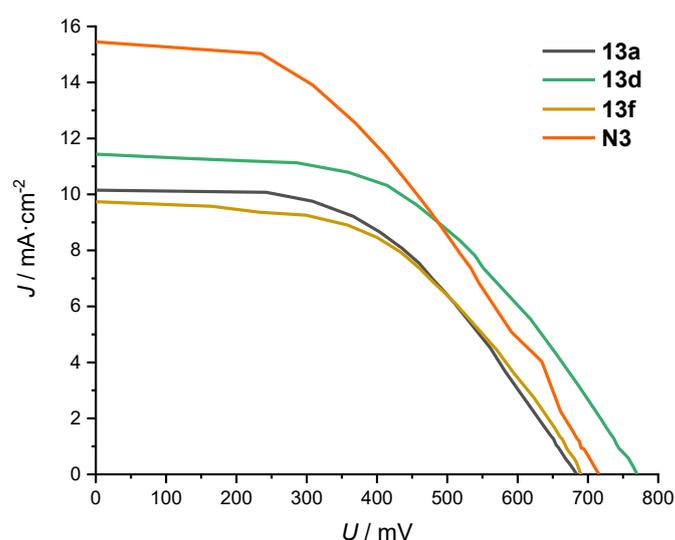


Abb. 45: Vergleich der UI-Kennlinien der DSSC-Farbstoffe **13a**, **13d**, **13f** und **N3** (Iod/Triiodid-Elektrolyt, AM 1.5G-Bestrahlung mit  $100$  mW·cm<sup>-2</sup>).

Die ICPE-Messung von DSSC-Farbstoff **13d** zeigt, dass der Photostrom ab 700 nm zum Erliegen kommt. Im Gegensatz dazu bleibt bei **N3** die Photo-Elektronen-Umwandlung erst bei

800 nm aus (Abb. 46). Dies in Kombination mit geringeren IPCE-Werten erklärt die Diskrepanz der Photoströme. Die Verbreiterung des ICPE-Spektrums von **13d** im Vergleich zum Absorptionsspektrum (Kapitel 3.4.3.2; Abb. 42; **9c**) lässt sich mit der Adsorption an die TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und der daraus folgenden Aggregatbildung erklären.<sup>[165]</sup>

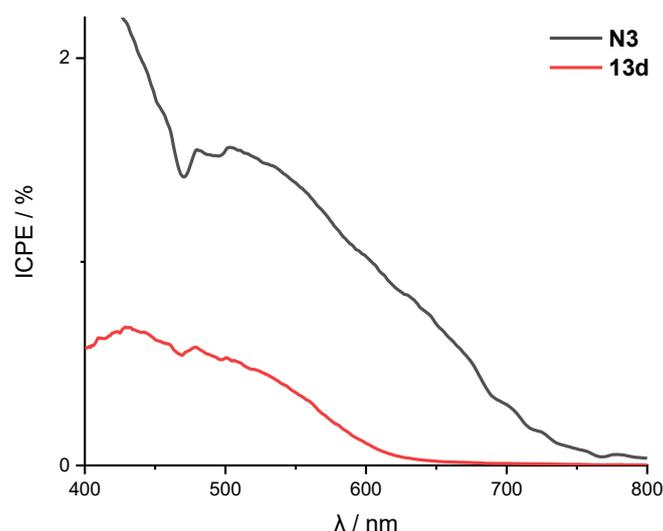


Abb. 46: IPCE-Kurven von **13d** und **N3**.

Die Phenothiazin-Merocyaninanaloge nach Meyer können nun auch mit den entsprechenden Derivaten dieser Arbeit verglichen werden, um eine Übersicht über den Einfluss der verlängerten Methin-Brücke zwischen Donor und Akzeptor auf das Verhalten in DSSC-Devices zu erhalten.<sup>[88d, 91]</sup> Um eine bessere Vergleichbarkeit der unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführten Messungen zu erhalten, werden die photophysikalischen Eigenschaften im Verhältnis zu den verglichenen **N3**-Messungen gesetzt (Tabelle 23).

Die *p*-Tosyl-Derivate **13c** und **2-VI-a** weisen sehr ähnliche Eigenschaften auf, wobei der verlängerte Chromophor **13c** etwas höhere Werte im Bereich MPP,  $j_{SC}$ , FF und  $\eta$  erreicht. Es ist zu erkennen, dass die Separierung vom Donor-Akzeptor-Konjugat bei gleichzeitiger Steigerung der  $\pi$ -Elektronenanzahl positive Auswirkungen auf die Performanz im Device hat.

Die *N,N*-Diphenylanilin-substituierten Farbstoffen **13g** und **13-VI-a** zeigen ein umgekehrtes Verhalten. Die Verlängerung des Chromophorensystems um zwei Methin-Gruppen führt zu einer geringeren Gesamteffizienz. Zwar erfahren MPP und FF im Vergleich zum kleineren System **13-VI-a** eine Steigerung, doch überwiegt der Verlust in der Kategorie Leerlaufspannung, wodurch eine um 16 Prozentpunkte schlechtere relative Gesamteffizienz erreicht wird.

Tabelle 23: Vergleich der photo-elektronischen Eigenschaften ausgewählter Sensibilisatoren mit Verbindungen von Meyer in Relation zu **N3**.<sup>[88d, 91]</sup>

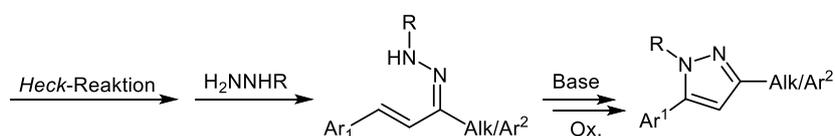
	Absolute Werte					Relative Werte zu <b>N3</b> <sup>a</sup>				
	$\frac{MPP}{\mu\text{W}/\text{cm}^2}$	$\frac{U_{OC}}{\text{mV}}$	$\frac{j_{SC}}{\text{mA}/\text{cm}^2}$	FF	$\frac{\eta}{\%}$	$\frac{MPP}{\%}$	$\frac{U_{OC}}{\%}$	$\frac{j_{SC}}{\%}$	$\frac{FF}{\%}$	$\frac{\eta}{\%}$
<b>13c</b>	3655	696	10.25	0.51	3.66	78	97	66	121	78
<b>2-VI-a</b>	3073	777	7.19	0.55	3.10	74	104	63	112	74
<b>13g</b>	3627	695	9.45	0.55	3.63	77	97	61	131	77
<b>13-VI-a</b>	3046	785	6.93	0.56	3.90	73	105	61	114	93
<b>13d</b>	4394	774	11.44	0.52	4.39	94	108	74	124	93

a) <sup>a</sup> Iod/Triiodid-Elektrolyt, AM 1.5G-Bestrahlung mit 100 mW·cm<sup>-2</sup>, 13 µm Titandioxid-Filmstärke, 0.78 cm<sup>2</sup> Bestrahlungsfläche.<sup>[88d, 91]</sup>

Die direkten Derivate, im Vergleich zu denen aus Meyers Arbeit, erreichten nicht die Device-Effizienzen von Ruthenium-Standard **N3**, doch zeigte der 4-Methoxyphenyl-substituierte Sensibilisator **13d** einen PCE-Wert von 93 % ( $\eta = 4.39\%$ ) im Vergleich zu **N3**. Hinsichtlich  $U_{OC}$ ,  $j_{SC}$  und FF konnten die Eigenschaften der Klasse von Donor-substituierten Merocyaninen verbessert werden.

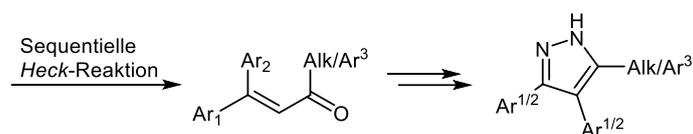
## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich weitere Pyrazole aus der *Heck*-Cyclokondensations-Sequenz zu erhalten, hierfür wurden unter anderem unterschiedliche 1-Arylenone **2c-f** sowie Octen-3-on **2h** synthetisiert und der Sequenz unterzogen, um die entsprechenden 3,5-substituierten Pyrazole **3** in Ausbeuten von 34 bis 76 % zu erhalten. Durch geschickte Wahl der Carbonyl- und Bromid-Spezies können vielversprechende bioaktive Funktionalitäten kombiniert werden, um mögliche Medikamente zu erhalten.<sup>[166]</sup> Eine weitere Funktionalisierung durch Substituierung am *NH*-Pyrazolkerns könnte in Betracht gezogen werden. Auch könnte vom Tosylhydrazin zu einem substituierten Hydrazin gewechselt werden, die anschließende Cyclisierung zum Pyrazol würde dann unter oxidativen Bedingungen erfolgen (Schema 53).<sup>[55a]</sup>



Schema 53: Implementierung einer oxidativen Aromatisierung in den Ein-Topf für 1,3,5-substituierte Pyrazole.

Zusätzlich war es möglich, die Pyrazol-Ein-Topf-Sequenz durch einen Überschuss an Arylbromid um eine *pseudo*-Dreikomponenten-*Heck*-Reaktion zu erweitern. Hieraus ergaben sich fünf 3,4-Diarylpyrazole mit niedrigeren bis guten Ausbeuten. Durch eine sequenzielle Zugabe zwei unterschiedlicher Arylbromide könnte eine richtige Dreikomponenten-*Heck*-Reaktion geschaffen werden. Durch Wahl von elektronisch unterschiedlichen Aromaten könnte eine selektive [1,2]-Umlagerung erzwungen werden. *Riedl* untersuchte bereits das Verhalten der Substituenten in der [1,2]-Umlagerung.<sup>[129c]</sup> Diese Methode würde Zugang zu 3,4,5-Triarylpyrazolen im Ein-Topf-Verfahren ermöglichen (Schema 54).

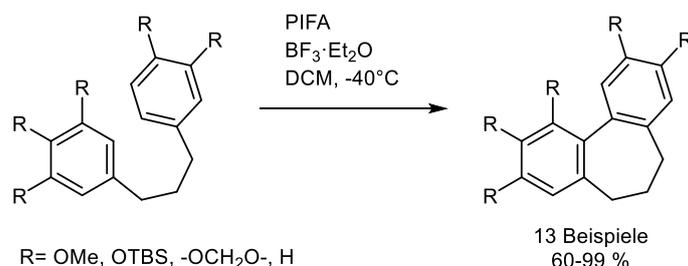


Schema 54: Mögliche Ein-Topf-Synthese von 3,4,5-substituierten Pyrazolen.

Mit Hilfe von Sensitivitätsanalyse und *Bayes*-Optimierung auf der Basis von GPR und Expected Improvement konnten Ein-Topf-Methoden zur Herstellung von Phenothiazin-basierten Merocyaninestern **9** optimiert werden. Die Sensitivitätsanalyse des *Heck*-Kupplungsschrittes ermöglichte eine Verkürzung der Reaktionszeit bei höherer Temperatur. Der aus der Literatur bekannte benötigte Überschuss an Acrolein (**2a**) wurde über die Analyse noch einmal verdeutlicht. Die Optimierungen ließen eine schnelle Identifizierung der wichtigen Parameter zu und ermöglichte eine ressourcen- und zeitschonende Optimierung der *Heck*-

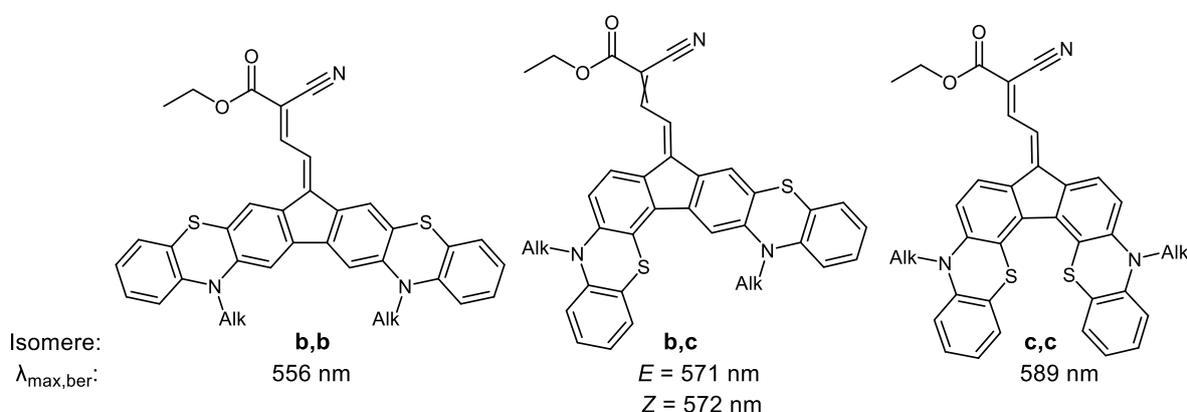
*Knoevenagel*-Kondensation. Mit dieser Reaktionssequenz konnten neun Beispiel der Verbindungsklasse **9** mit Ausbeuten zwischen 18-54 % im Ein-Topf-Verfahren erhalten werden.

Damit Donor-substituierte Phenothiazinsubstrate für die Ein-Topf-Synthese zur Verfügung stehen, wurden neue Syntheserouten für eine Reihe von teils neuartigen elektronenreichen Arylbromiden und Arylboronaten etabliert. Dadurch gelang es Donor-substituierte Phenothiazine zu erhalten, die in einer Ein-Topf-Synthese zu Merocyaninen umgesetzt wurden. Diese Chromophore **9** wurden elektrochemischen und photophysikalischen Untersuchungen unterzogen und hinsichtlich ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht. Es konnten gute Korrelationen der *Hammett*-Parameter der Donorsubstituenten mit den beiden ersten Oxidationsübergängen sowie den Absorptionsbanden im UV/VIS-Spektrum erhalten werden. Die Messergebnisse sowie Abweichungen von der Korrelation konnten mit DFT-Rechnungen untermauert werden. Nach der basischen Esterspaltung der Merocyanine **9** konnten die DSSC aktiven Sensibilisatoren **13** erhalten werden. Dabei konnte eine Effizienz von  $\eta = 4.39\%$  ( $\eta/\eta_{\mathbf{N3}} = 93\%$ ) bei einer Kurzschlussstromdichte  $j_{SC} = 11.44 \text{ mA/cm}^2$  und einer Leerlaufspannung  $U_{OC} = 774 \text{ mV}$  erreicht werden. Die Leerlaufspannung des Merocyanins **13d** überstieg die des Ruthenium-Farbstoffes **N3** um 58 mV. Trotz einer geringeren Kurzschlussstromdichte konnte eine vergleichbare Effizienz gemessen werden. Um ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung zu erhalten, wäre eine Erweiterung des Donor-Spektrums hinsichtlich sterisch anspruchsvoller Gruppen denkbar, um Aggregatbildung zu verhindern.<sup>[167]</sup> Darüber hinaus würden sich elektrochemische und photophysikalische Untersuchungen des an  $\text{TiO}_2$ -adsorbierten Chromophors anbieten, um das Verhalten im DSSC-Device besser nachzuvollziehen. *Kita* entwickelte eine Methode zur oxidativen C-C-Bindungsknüpfung zweier Aromaten durch Verwendung von hypervalenten Iod-Spezies.<sup>[168]</sup> Anhand unterschiedlichster Beispiele wurde die Anwendbarkeit der Methode gezeigt. Die intramolekulare Kupplung zweier alkylverbrückter elektronenreicher Aromaten wäre eine elegante Lösung (Schema 55).<sup>[169]</sup>



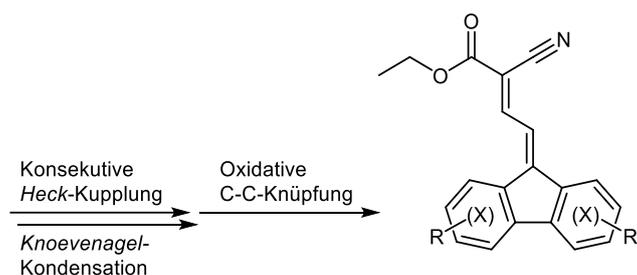
Schema 55: Intramolekulare oxidative C-C-Bindungsknüpfung elektronenreicher Aromaten nach *Kita* (PIFA = Phenyliod(III)bis(trifluoracetat)).<sup>[169]</sup>

Diese Anellierungsreaktion würde eine weitere Strukturoptimierung der Merocyanin-Chromophore dieser Arbeit hinsichtlich ihres Einsatzes als Sensibilisatoren Titandioxid-basierter Solarzellen ermöglichen. Aus einem diarylierten Merocyanin wie Verbindung **9i** würde eine Fluoren-Einheit ausgebildet werden können. Fluorene zeigten bereits positive Auswirkungen auf die Eigenschaften von Photosensibilisatoren in Solarzellen.<sup>[85a, 170]</sup> DFT-Rechnungen (s. Anhang: Kapitel 6.4.4) ergaben, dass es je nach gebildetem Fluorenyliden-Isomer zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten hinreichend oszillatorstarken Bande zu Wellenlängen von 556 bis 589 nm ( $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber}} = 1500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  gegen **9i**) kommt. Zusätzlich verhindert die Geometrie durch die doppelte Schmetterlingsstruktur der beiden Benzo-anellierten Phenothiazine ein  $\pi$ -Stacking der Chromophore, wodurch Spannungsverlust durch Rekombination verhindert wird.



Schema 56: Isomere der Phenothiazin-basierten Fluorenmerocyanine und ihrer berechneten maximalen Absorptionsbande mit ausreichender Oszillatorstärke (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Im Zusammenspiel mit einer konsekutiven *Heck*-Kupplung ermöglicht dies die Kombination von unterschiedlichen Donor-substituierten Phenothiazinen oder Verknüpfung von Phenothiazinen mit anderen Aromaten. Durch die hohe Toleranz der *Heck*-Reaktion hinsichtlich unterschiedlicher Funktionalitäten der Aromaten, welche mit unterschiedlichen positiven Eigenschaften die Photoumwandlung verbessern und unproduktive Verlustreaktionen unterbinden, könnten maßgeschneiderte Fluoren-basierte Merocyanin-Sensibilisatoren erhalten werden.



Schema 57: Konsekutive *Heck*-Kupplung zur Synthese unsymmetrisch-substituierter Fluorene mit Akzeptorfunktionalität.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Angaben zur Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Stickstoffatmosphäre sowie unter Verwendung der Septum- und Spritzentechnik durchgeführt. Mikrowellenreaktionen wurden in dem Single Mode Mikrowellenreaktor „Discover Labmate“ der Firma *CEM* (Kamp-Lintfort) in einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenrohr mit Schnappdeckel durchgeführt. Dabei wurde nicht unter Schutzgas gearbeitet. Das Lösungsmittel wurde jedoch vor Verschluss mit Stickstoff überschichtet und über Molsieb 4 Å der Firma *Carl-Roth* GmbH gelagert.

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von *Sigma-Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Fluka*, *Merck*, *Acros Organics*, *AppliChem*, *Fluorochem*, *Grüssing*, *VWR* oder *ABCR* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die eingesetzten Lösungsmittel Dichlormethan, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran wurden mit einer „*MB-SPS-800*“ Lösungsmitteltrochnungsanlage der Firma *Braun* getrocknet.

Die Synthese des Ligand *CataCXium*<sup>®</sup> PtB wurde nach einer variierten Standardvorschrift<sup>[171]</sup> durchgeführt: Die *N*-Phenylierung zum *N*-Phenylpyrrol erfolgte hierbei nach einer anderen Vorschrift,<sup>[172]</sup> die darauffolgende Substitution des *N*-Phenylpyrrols am Pyrrolring mit dem Phosphanrest wieder nach Standardvorschrift. Die Reinigung erfolgte durch sublimatorische Entfernung des nicht umgesetzten *N*-Phenylpyrrols am Kugelrohrföfen GKR 50 und anschließender säulenchromatographischer Reinigung und Umkristallisation.

Die Synthese von 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**6a**) und 3,7-Dibrom-10*H*-phenothiazin (**6c**) erfolgte nach einer Standardvorschrift.<sup>[173]</sup>

Die Rohprodukte wurden an Celite<sup>®</sup> 545 (Korngröße 0.02-0.1 mm) der Firma *Merck Serono* KGaA (Darmstadt) adsorbiert. Die säulenchromatographische Trennungen wurden auf dem Säulenchromatographieroboter SP4 der Firma *Biotage* (Uppsala, Schweden) auf sphärischen Kieselgelsäulen der Firma *Interchim* Typ Puriflash PF-50SIHP-JP/80G durchgeführt.

Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatographie qualitativ bei allen Reaktionen verfolgt. Verwendet wurden Aluminiumfertigungsfolien F<sub>254</sub> (Kieselgel 60) der Firma *Merck Serono* KGaA (Darmstadt). Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt und in wässriger Kaliumpermanganatlösung entwickelt. Als Eluent für die Säulenchromatographie und die Dünnschichtchromatographie wurden verschiedene Mischungen aus *n*-Hexan/Ethylacetat verwendet.

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, DEPT-135-, ROESY-, COESY- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden auf den Geräten *Bruker Avance III-600* sowie *Bruker Avance III-300* aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$  7.3,  $\delta_{\text{C}}$  77.2), Aceton ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta_{\text{H}}$  2.05,  $\delta_{\text{C}}$  29.84, 206.26), Tetrahydrofuran (THF- $d_8$   $\delta_{\text{H}}$  1.72, 3.58,  $\delta_{\text{C}}$  25.31, 67.21) oder Deuteriumoxid ( $\text{D}_2\text{O}$   $\delta_{\text{H}}$  4.79). Die Lösungsmittelsignale dienten als Standard, war dies wegen überlagernden Signalen oder in  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren nicht möglich, wurde das Signal von zugesetztem Tetramethylsilan (TMS  $\delta_{\text{H}}$  0,  $\delta_{\text{C}}$  0) beziehungsweise Trichlorfluormethan ( $\text{CCl}_3\text{F}$   $\delta_{\text{F}}$  0) verwendet. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; dd: Dublett eines Dubletts und m: Multiplett. Die Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne, Methin-, Methylen- und Methylgruppen wurde anhand von DEPT-135-Spektren vorgenommen. Bei der Beschreibung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit  $\text{CH}_3$ , sekundäre Kohlenstoffkerne mit  $\text{CH}_2$ , tertiäre Kohlenstoffkerne mit  $\text{CH}$  und quartäre Kohlenstoffkerne mit  $\text{C}_{\text{quart}}$  bezeichnet.

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem *Büchi Melting Point B- 545* bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden mit einem *Perkin Elmer Series II Analyser 2400* (1) oder einem *Vario Micro Cube* (2) im Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die Massenspektren wurden auf folgenden Geräten gemessen:

EI-Massenspektren: Finnigan MAT 8200; GC-Massenspektren: Thermo Finnigan Trace DSQ; MALDI-Massenspektren: Bruker-Ultraflex MS; ESI-HR-Massenspektren: UHR-QTOF maXis 4G Bruker Daltonics.

Die IR-Spektren wurden mit einem *Shimadzu IRAffinity-1* aufgenommen. Dabei wurden die erhaltenen Feststoffe und Öle als solche aufgetragen und vermessen. Die Intensitäten der Banden wurden als stark, mittel und schwach charakterisiert und sind mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

Quantenchemische Rechnungen wurden auf dem HPC-Cluster Ivybridge des Zentrums für Informations- und Medientechnologie (ZIM) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Mit dem auf dem Cluster verfügbaren Modul Gaussian 09 und unter Verwendung der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) wurden die Berechnungen ausgeführt. Nach der geometrischen Optimierung einer Struktur im Grundzustand in der Gasphase oder in Anwesenheit eines selbstkonsistenten Lösungsmittel-Reaktionsfelds (SCRf) erfolgte stets eine Frequenzanalyse zur Auffindung negativer Frequenzen.

UV/VIS-Spektren wurden unter Verwendung hochreiner Lösungsmittel (Reinheitsgrad: HPLC oder UVASOL) bei 20 °C auf einem UV/VIS/NIR Lambda 19 Spektrometer (Perkin Elmer)

aufgenommen. Für die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten wurden fünf Absorptionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Auftragung Extinktion gegen Konzentration wurde gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes bei der gewählten Wellenlänge der Extinktionskoeffizient ermittelt.

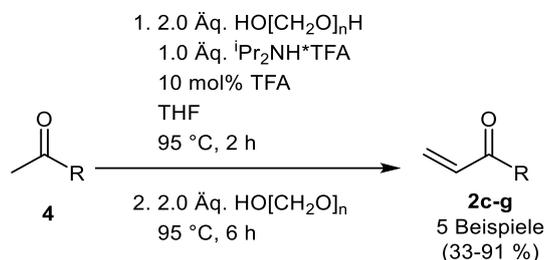
Cyclovoltammogramme (EG&G Princeton Applied Research Model 263A Potentiostat, Software PowerSuite Revision 2.12.1.) wurden unter Argon-Atmosphäre in trockenem Dichlormethan bei 20 °C in einer 4 mL Messzelle aufgenommen. Als Elektrolyt wurde Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorphosphat (0.1 M, 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) verwendet. Für jede redoxaktive Verbindung wurden Cyclovoltammogramme bei den Vorschubgeschwindigkeiten  $v = 100, 250, 500$  und  $1000$  mV/s aufgenommen. Die Dreielektrodenanordnung setzt sich aus einer Arbeitselektrode mit einer 2 mm Platinscheibe, einem Platindraht als Gegenelektrode sowie einer Ag/AgCl (3.0 M NaCl-Lösung) Referenzelektrode zusammen. Als interner Redoxstandard wurde Ferrocen zu jeder Messung hinzugefügt. Das Referenzpotential von Ferrocen wurde vorab durch Messungen mit dem von der IUPAC<sup>[174]</sup> empfohlenen Redoxstandard Ferrocen bestimmt ( $E_0^{0/+1}(\text{Ferrocen}) = 450$  mV).<sup>[117, 175]</sup> Falls eine Auswertung der Cyclovoltammogramme durch ein direktes Ablesen der Peakpotentiale zu ungenau war, wurde mithilfe des Condecon Programms eine Convolution-Dekonvolution durchgeführt, wodurch eine exaktere Bestimmung der Peakpotentiale möglich war.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Material- und Strukturforchung der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf von Prof. *Walter Frank* durchgeführt. Die Kristallauswahl, die Datensammlung, Strukturlösungen und die Verfeinerungen erfolgte durch Dr. *Mahsa Armaghan*. Die Einkristalle wurden mit einem APEX-II-CCD von Bruker oder einem Oxford Excalibur E vermessen.

Alle 3D-gedruckten Teile wurden aus PLA-Filament auf einem modifizierten Anycubic I3 MEGA 3D-Drucker gedruckt. Die Modelle wurden mit Hilfe von Fusion 360 (Autodesk GmbH) animiert und mit Ultimaker Cura (Ultimaker B.V.) in die STL-Datei überführt.

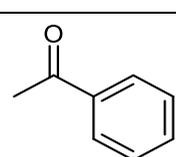
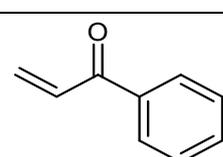
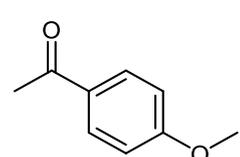
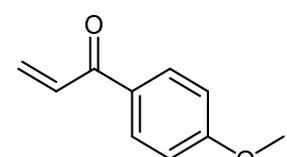
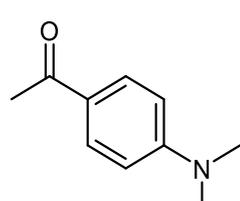
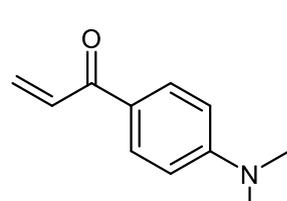
## 5.2. Eduktsynthesen

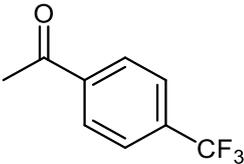
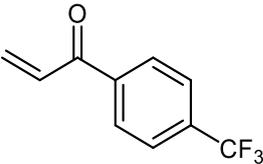
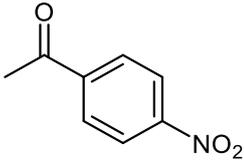
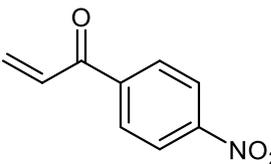
### 5.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 1-Arylenonen **2c-f**<sup>[124]</sup>

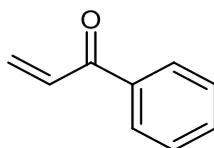


In einem 25 mL Rohr mit Schraubdeckel wurden 5.00 mmol der Acetophenonverbindung **3**, 1.1 g (5.00 mmol) <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>TFA, 57 mg (10 mol%) TFA, 300 mg (10.0 mol) Paraformaldehyd und 5 mL trockenes THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 95 °C für 2 h refluxiert. Danach wurden 300 mg (10.0 mol) Paraformaldehyd hinzugegeben und für 6 h bei 95 °C refluxiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat). Zur Lagerung wurden die flüssigen Produkte mit 10 µL DMF versetzt.

Tabelle 24: Synthetisierte 1-Arylenone **2c-f**.

Eintrag	Acetophenon <b>4</b> mg; mmol	Ausbeute <b>2c-f</b> mg; %
1	 <b>4a</b> 601; 5.00	 <b>2c</b> 469; 71
2	 <b>4b</b> 751; 5.00	 <b>2d</b> 410; 62
3	 <b>4c</b> 816; 5.00	 <b>2e</b> 800; 91

Eintrag	Acetophenon <b>4</b> mg; mmol	Ausbeute <b>2c-f</b> mg; %
3	 <b>4d</b> 941; 5.00	 <b>2f</b> 470; 47
5	 <b>4e</b> 826; 5.00	 <b>2g</b> 295; 33

1-Phenylprop-2-en-1-on (**2c**)<sup>[176]</sup>C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O

132.16

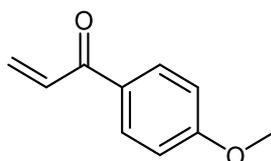
MS 176

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-Arylenonen **2** (Kapitel 5.2.1) ergab die Reaktion die Verbindung **2c** (469 mg, 3.55 mmol, 71 %) als farblose Flüssigkeit.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.21.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.95 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.3, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 2 H), 7.58 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1 H), 7.48 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.8, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 2 H), 7.16 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 17.1, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 10.6 Hz, 1 H), 6.44 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 17.1, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 1 H), 5.93 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 10.6, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.6 Hz, 1 H).<sup>[177]</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 191.2 (C<sub>quart.</sub>), 137.4 (C<sub>quart.</sub>), 133.1 (CH), 132.5 (CH), 130.3 (CH<sub>2</sub>), 128.8 (CH), 128.8 (CH).

1-(4-Methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (**2d**)<sup>[178]</sup>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

132.19

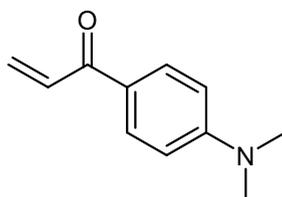
MS 183

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-Arylenonen **2** (Kapitel 5.2.1) ergab die Reaktion die Verbindung **2d** (410 mg, 3.10 mmol, 62 %) als farblose Flüssigkeit.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.43.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.9 Hz, 2 H), 7.17 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 17.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.5 Hz, 1 H), 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.9 Hz, 2 H), 6.42 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 17.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 1 H), 5.86 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 1 H), 3.87 (s, 3 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 189.4 (C<sub>quart.</sub>), 163.7 (C<sub>quart.</sub>), 132.3 (CH), 131.1 (CH), 130.3 (C<sub>quart.</sub>), 129.4 (CH), 114.0 (CH<sub>2</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>).

1-(4-(Dimethylamino)phenyl)prop-2-en-1-on (**2e**)<sup>[179]</sup>C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO

175.23

MS 216

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-Arylenonen **2** (Kapitel 5.2.1) ergab die Reaktion die Verbindung **2e** (800 mg, 4.57 mmol, 91 %) als gelben Feststoff.

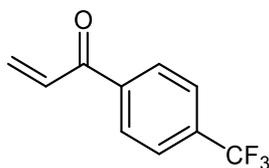
R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.48.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.1 Hz, 2 H), 7.21 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.5 Hz, 1 H), 6.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 2 H), 6.40 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 17.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 5.79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 3.08 (s, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 188.3 (C<sub>quart.</sub>), 153.5 (C<sub>quart.</sub>), 132.3 (CH), 131.0 (CH), 127.7 (CH<sub>2</sub>), 125.1 (C<sub>quart.</sub>), 110.8 (CH), 40.0 (CH<sub>3</sub>).

**EI-MS (70 eV,  $m/z$  (%)):** 175 ( $[M]^+$ , 67), 149 ( $([M-C_2H_2]^+$ , 18), 148 ( $([M-C_2H_3]^+$ , 100).

1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)prop-2-en-1-on (**2f**)<sup>[180]</sup>



$C_{10}H_7F_3O$

200.16

MS 219

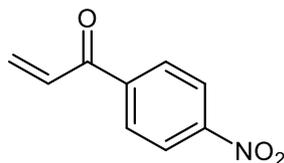
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-Arylenonen **2** (Kapitel 5.2.1) ergab die Reaktion die Verbindung **2f** (470 mg, 2.4 mmol, 47 %) als farblose Flüssigkeit.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 1:1): 0.36.

**$^1H$ -NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 8.04 – 8.02 (m, 2 H), 7.75 (dt,  $^3J_{H-H}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 0.7 Hz, 2 H), 7.13 (dd,  $^2J_{H-H}$  = 17.2 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 10.6 Hz, 1 H), 6.50 – 6.43 (m, 1 H), 6.02 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 10.6 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.4 Hz, 1 H).

**$^{19}F$ -NMR (565 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  -63.6 (3 F.).

1-(4-Nitrophenyl)prop-2-en-1-on (**2g**)<sup>[181]</sup>



$C_9H_7NO_3$

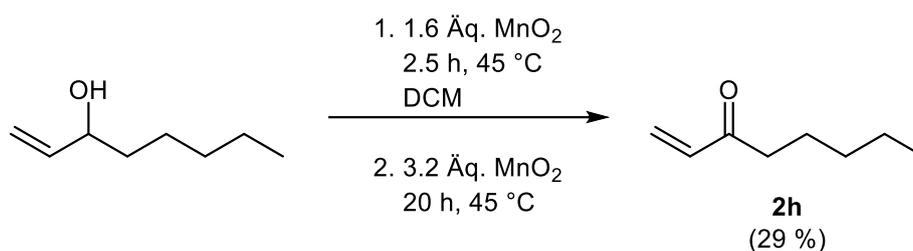
177.16

MS 182

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-Arylenonen **2** (Kapitel 5.2.1) ergab die Reaktion die Verbindung **2g** (295 mg, 1.67 mmol, 33 %) als beigen Feststoff.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.14.

**$^1H$ -NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 8.34 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.8 Hz, 2 H), 8.08 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.13 (dd,  $^2J_{H-H}$  = 17.2 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 10.6 Hz, 1 H), 6.49 (dd,  $^2J_{H-H}$  = 17.2 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 1.3 Hz, 1 H), 6.07 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 10.6 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.3 Hz, 1 H).

5.2.2. Synthese von Oct-1-en-3-on (**2h**)<sup>[182]</sup>C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O

126.20

MS 201

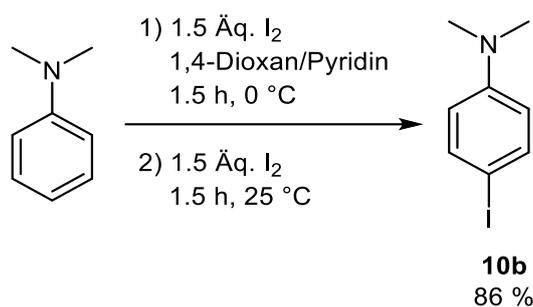
In einem 25 mL Rohr mit Schraubdeckel wurden 1.2 g (9.5 mmol) Oct-1-en-3-ol, 1.4 g (16.1 mmol) aktiviertes MnO<sub>2</sub> und 10 mL trockenes Dichlormethan vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 45 °C erhitzt und für 2.5 h gerührt. Danach wurden 2.4 g (27.6 mmol) aktiviertes MnO<sub>2</sub> hinzugegeben und für weitere 6 h bei 45 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde über eine Kieselgelfritte filtriert. Der Mutterkuchen wurde mit 3x50 mL Ethylacetat gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (n-Hexan/Ethylacetat), wobei das Produkt mit einer Ausbeute von 29 % (408 g, 3.19 mmol) in Form einer farblosen Flüssigkeit gewonnen werden konnte. Zur Lagerung wurde das Produkt mit 10 µL DMF versetzt.

R<sub>f</sub> (n-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.59.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.35 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 17.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.6 Hz, 1 H), 6.23 (s, 1 H), 5.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.6 Hz, 1 H), 2.58 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 2 H), 1.63 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2 H), 1.37 – 1.26 (m, 4 H), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 3 H).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 201.2 (C<sub>quart</sub>), 136.6 (CH), 127.9 (CH<sub>2</sub>), 39.6 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>).

### 5.2.3. Synthese von 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin (**10b**)<sup>[149]</sup>

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>I<sub>N</sub>

247.08

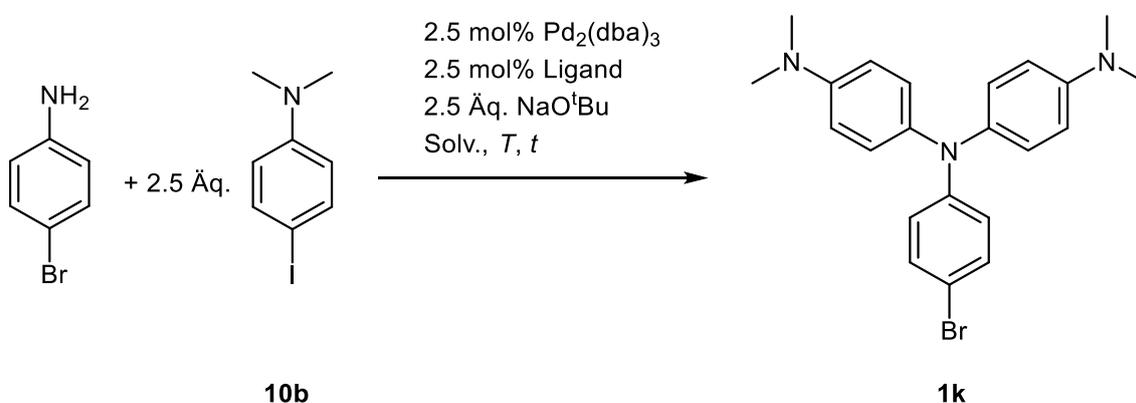
MS 481

In einem 250 mL Rundkolben wurden 4.84 g (40.0 mmol) *N,N*-Dimethylanilin, 75 mL 1,4-Dioxan und 100 mL Pyridin vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden 15.2 g (60.0 mmol) Iod hinzugegeben und bei 0 °C gerührt. Nach 1.5 h langem Rühren wurde eine zweite Portion Iod (15.2 g, 60.0 mmol) dazugegeben und das Eisbad entfernt. Nach 1.5 h Rühren wurde die Reaktionslösung in 700 mL einer wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung (44 mmol/L) unter starkem Rühren getropft. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan), wobei das Produkt **10b** mit einer Ausbeute von 86 % (8.50 g, 34.4 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden konnte.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan): 0.54.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.2 Hz, 2 H), 6.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 2 H), 2.92 (s, 6 H).

### 5.2.4. Optimierung und Analytik der *Buchwald-Hartwig*-Kupplung zur Synthese von Donor **1k**

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>BrN<sub>3</sub>

410.36

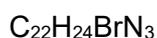
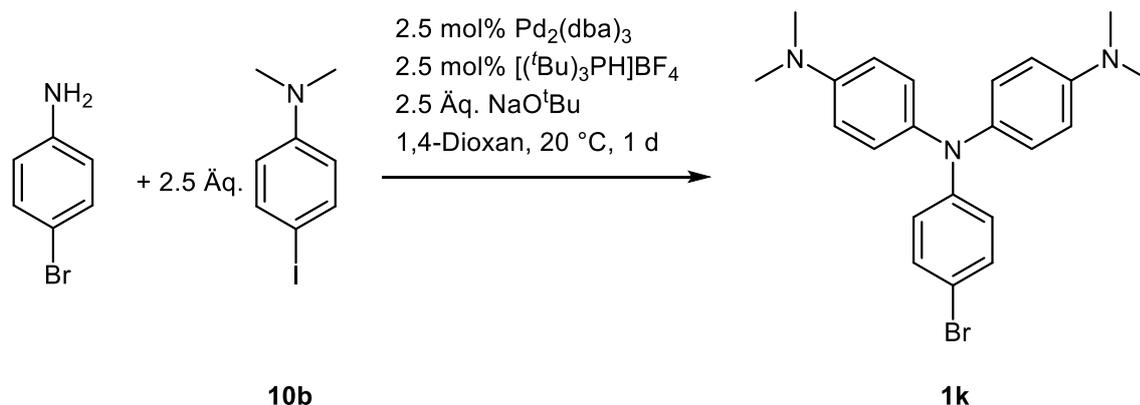
In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr wurden 86 mg (0.50 mmol) 4-Bromanilin, 309 mg (1.25 mmol) 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin (**10b**), 120 mg (1.25 mmol) Natrium-*tert*-butanolat, 14 mg (5.0 mol%) Pd(dba)<sub>2</sub> und Ligand (5.0 mol%) vorgelegt und für 45 min im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden 3 mL Lösungsmittel hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für eine bestimmte Zeit und Temperatur umgesetzt (Tabelle 35). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:0 bis 3:1).

Tabelle 25: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Buchwald-Hartwig-Kupplung zu Diarylbromanilin **1k**.

Eintrag	Versuchsnr.	Katalysator	Lösungsmittel	$\frac{m(\text{Lig.})}{\text{mg}}$	$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{t}{\text{d}}$	$\frac{\text{Ausbeute } \mathbf{1k}}{\% ; \text{mg}}$
1	469	SPhos	1,4-Dioxan	10	120	1	0; 0
2	470	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	120	1	qualitativ
3	478	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	195	4	0; 0
4	501	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	120	4	18; 37
5	505	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	100	1	21; 43
6	507	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	90	1	19; 39
7	506	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	80	1	25; 51
8	509	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	60	1	30; 62
9	517	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	50	1	33; 68
10	518	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	40	1	33; 68
11	519	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	30	1	21; 44
12	520	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	1,4-Dioxan	7	20	1	38; 77
13	521	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	7	20	1	32/37 <sup>a</sup> ; 65/54 <sup>a</sup>
14	523	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	7	36	1	0/20 <sup>a</sup> ; 0/29 <sup>a</sup>
15	529	[( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> O	7	30	3	7/57 <sup>a</sup> ; 14/84 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ausbeute des einfach gekuppelten Zwischenprodukts

### 5.2.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift und Analytik der Buchwald-Hartwig-Kupplung zur Synthese von Donor 1k



410.36

In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr wurden 86 mg (0.50 mmol) 4-Bromanilin, 309 mg (1.25 mmol) 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin (**10b**), 120 mg (1.25 mmol) Natrium-*tert*-butanolat, 14 mg (5.0 mol%) Pd(dba)<sub>2</sub> und 7 mg [(*t*Bu)<sub>3</sub>PH]BF<sub>4</sub> (5.0 mol%) vorgelegt und für 45 min im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden 3 mL 1,4-Dioxan hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde für einen Tag bei 20 °C umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 1:0 bis 3:1).

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.22.<sup>b</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 2 H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 4 H), 6.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 4 H), 6.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.0 Hz, 2 H), 2.76 (s, 12 H).<sup>b</sup>

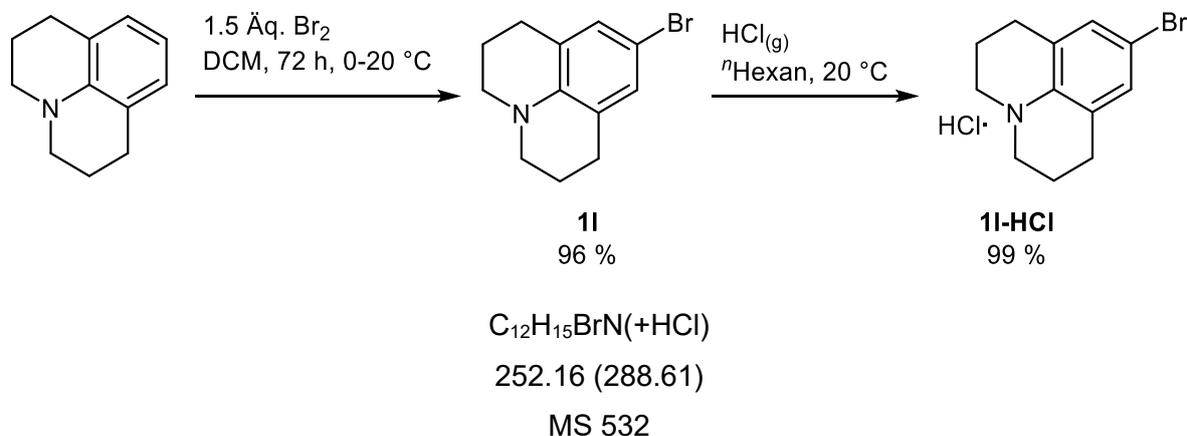
**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 121.4 (C<sub>quart</sub>), 120.5 (2 C<sub>quart</sub>), 108.9 (2 C<sub>quart</sub>), 103.7 (2 CH), 99.4 (4 CH), 91.8 (2 CH), 85.9 (4 CH), 81.9 (C<sub>quart</sub>), 12.4 (4 CH<sub>3</sub>).<sup>b</sup>

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 412 (22), 411 ([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 97), 410 (28), 409 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>, 100), 396 ([C<sub>21</sub>H<sub>21</sub><sup>81</sup>BrN<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 27), 395 ([C<sub>21</sub>H<sub>22</sub><sup>79</sup>BrN<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 15), 394 ([C<sub>21</sub>H<sub>21</sub><sup>79</sup>BrN<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 31), 331 ([C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 31), 254 ([C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 31), 241 ([C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 11), 240 ([C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 35), 205 (21), 204 (31), 203 (10), 167 ([C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 18), 166 ([C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 165 ([C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 10), 122 ([C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>,

<sup>b</sup> Analytik wurde mit Versuch MS 509 und 520 vermessen.

117), 121 ( $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}]^+$ , 14).<sup>b</sup> **HRMS (ESI):**  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{22}\text{H}_{24}^{79}\text{BrN}_3]^+$ : 409.1154; gemessen: 409.1153.<sup>b</sup>

### 5.2.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 4-Bromjulolidin (**11** und **11-HCl**)<sup>[183]</sup>



In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr mit Septum wurden 12.5 g (72.2 mmol) Julolidin<sup>[143]</sup> in 50 mL Dichlormethan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 6 mL (117 mmol) Br<sub>2</sub> über eine Spritze innerhalb von 45 min hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde 72 h lang langsam auf 20 °C erwärmt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Suspension mit 200 mL Ethylacetat und 200 mL einer 2 %igen wässrigen Natriumhydroxid-Lösung versetzt und 1 h lang gerührt. Die wässrige Phase wurde entfernt und das organische Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels *n*-Hexan über ein Seesand-stabilisiertes Silica-Pad abgenutscht und gewaschen bis kein Produkt mehr im anfallenden Filtrat per Dünnschichtchromatographie nachzuweisen war. Nach diesem Schritt entsprach die Ausbeute des Produkts **11** 96 % (17.7 g, 70.0 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes. Das Produkt wurde in *n*-Hexan nochmals gelöst oder das Filtrat wurde weiterverwendet. In die Produktlösung wurde wasserfreies Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis das Produkt vollständig als Hydrochlorid aus der Lösung ausgefallen ist. Nach Filtration und Trocknung des Niederschlags im Hochvakuum wurde das Produkt **11-HCl** mit einer Gesamtausbeute von 96 % (17.5 g, 69.3 mmol) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.76.<sup>c</sup>

**Smp:** 220-223 °C (Zersetzung)<sup>d</sup>; Lit: 216 °C (Zersetzung).<sup>[184]</sup>

<sup>c</sup> Freie Base

<sup>d</sup> HCl-Salz

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O):**  $\delta$  = 7.40 (s, 1 H), 3.61 - 3.58 (m, 2 H), 3.04 - 2.96 (m, 2 H), 2.23 (qd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.9 Hz, 2 H).<sup>d</sup>

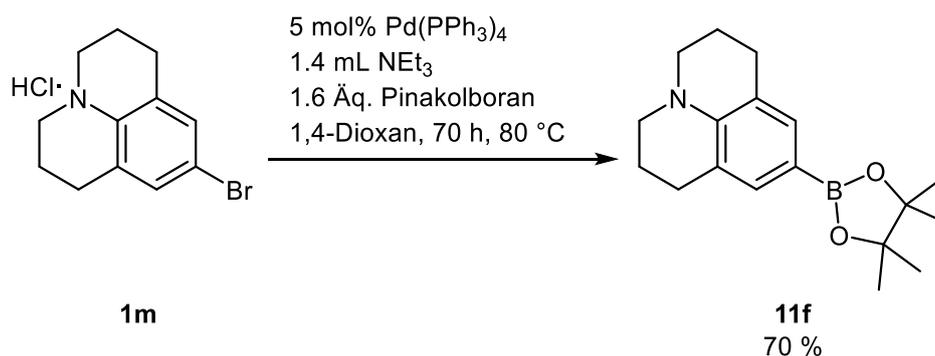
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 130.94 (2 CH), 53.04 (2 CH<sub>2</sub>), 24.73 (2 CH<sub>2</sub>), 19.23 (2 CH<sub>2</sub>).<sup>d</sup>

**ESI (m/z (%)):** 254, 253 ([<sup>81</sup>Br-M]<sup>+</sup>), 252, 251 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>).<sup>d</sup>

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3017 (w), 2984 (w), 2967 (w), 2943 (w), 2866 (w), 2536 (w), 2355 (m), 2286 (m), 2239 (m), 1680 (w), 1574 (w), 1479 (m), 1468 (m), 1433 (m), 1420 (w), 1398 (m), 1254 (m), 1175 (m), 1159 (s), 1096 (m), 1069 (m), 1013 (m), 922 (s), 820 (s), 656 (m).

**EA: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrClN (288.61)** berechnet: C 49.94, H 5.24, N 4.84; gefunden: C 50.00, H 5.05, N 4.72.

### 5.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 9-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-julolidin (11f)



In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr wurden 288 mg (1.0 mmol) 4-Bromjulolidinhydrochlorid (**11-HCl**) und 58 mg (5.0 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> vorgelegt und für 45 min im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden 5 mL 1,4-Dioxan hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde 30 min lang mit N<sub>2</sub> entgast. Anschließend wurden 1.4 mL (10.0 mmol) Triethylamin und 0.23 mL (1.6 mmol) Pinacolboran hinzugegeben und bei 80 °C für 70 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden unter starkem Rühren langsam 10 mL dest. Wasser sowie 10 mL Dichlormethan hinzugegeben und mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt

(Eluent: Dichlormethan), wobei das Produkt **11f** mit einer Ausbeute von 70 % (202 mg, 0.70 mmol) in Form von rosa Öl gewonnen werden konnte.

**R<sub>f</sub>** (DCM): 0.71.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 6.95 (s, 2 H), 3.09 – 2.98 (m, 4 H), 2.54 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 4 H), 1.81 – 1.71 (m, 4 H), 1.13 (s, 12 H).<sup>[185]</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 146.1 (C<sub>quart</sub>), 134.6 (2 CH), 120.6 (3 C<sub>quart</sub>), 83.5 (2 C<sub>quart</sub>), 50.5 (2 CH<sub>2</sub>), 28.3 (2 CH<sub>2</sub>), 25.2 (4 CH<sub>3</sub>), 22.7 (2 CH<sub>2</sub>).<sup>[185]</sup>

**EI-MS (70 eV, m/z (%)):** 300 (19), 299 ([M]<sup>+</sup>, 100), 298 ([M-H]<sup>+</sup>, 57), 199 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>, 13), 198 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O]<sup>+</sup>, 25), 173 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>BO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 172 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>BO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 170 ([M-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>BO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 16), 144 ([C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>, 13).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2970 (w), 2936 (w), 2839 (w), 1605 (m), 1510 (w), 1416 (m), 1416 (m), 1356 (s), 1342 (m), 1310 (s), 1271 (m), 1233 (m), 1200 (s), 1180 (m), 1165 (m), 1142 (s), 1109 (w), 1063 (w), 1051 (w), 968 (m), 905 (w), 893 (w), 868 (w), 853 (w), 739 (w), 683 (m), 667 (w).

**UV/VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) = 301 (10).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\max}$  [nm]: 606.

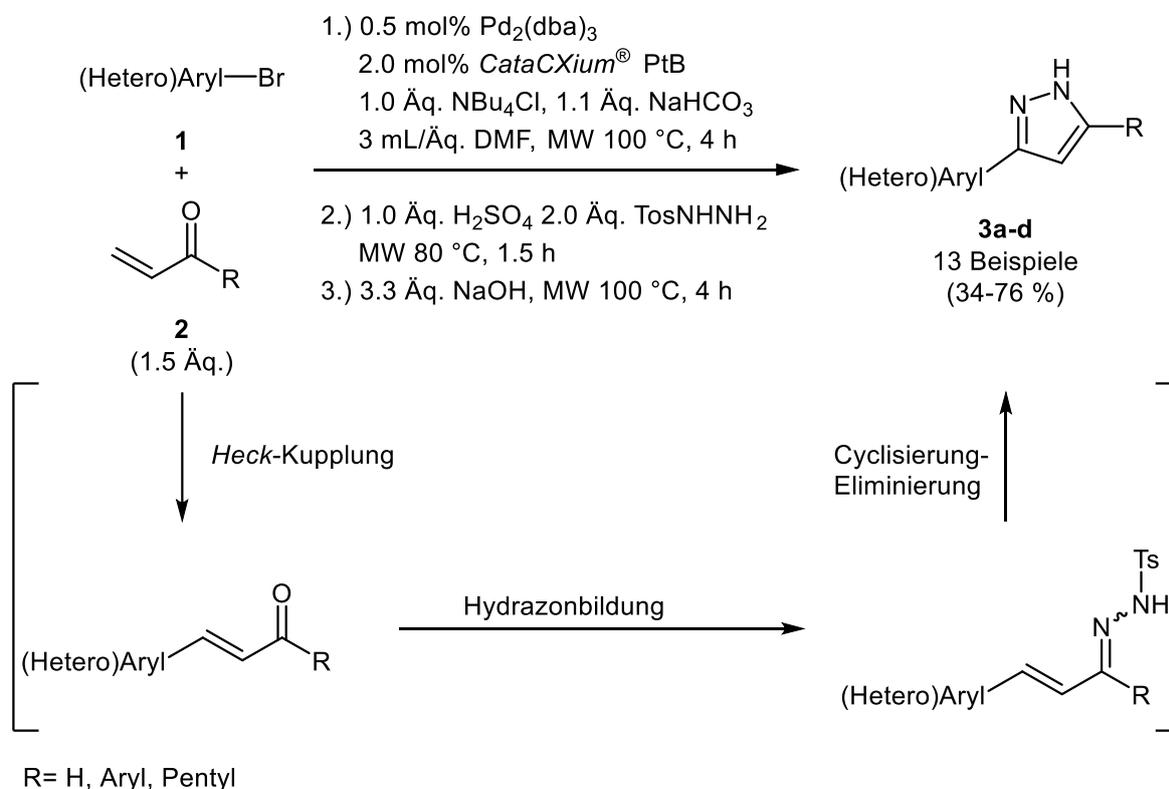
**Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 16721.

**EA:** C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>BNO<sub>2</sub> (299.22) berechnet: C 72.25, H 8.76, N 4.68; gefunden: C 72.10, H 8.66, N 4.47.

**E<sub>0</sub><sup>0/+1</sup>** = 674 mV.

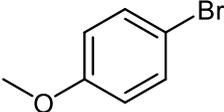
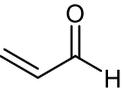
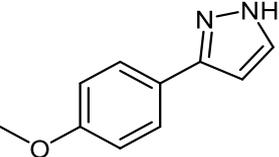
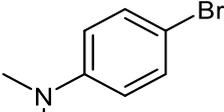
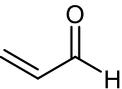
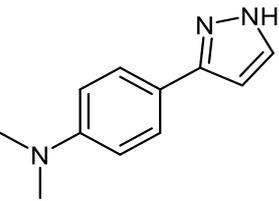
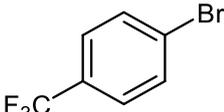
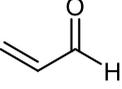
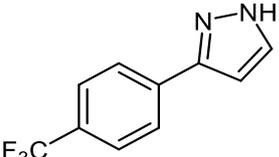
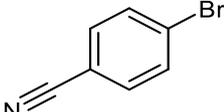
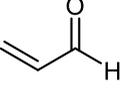
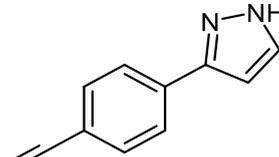
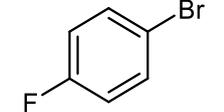
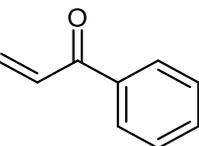
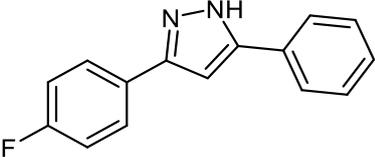
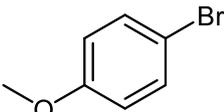
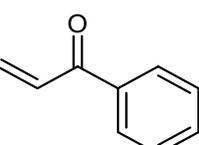
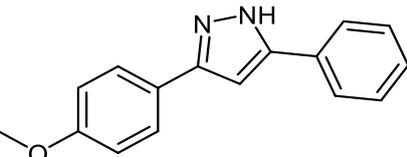
## 5.4. Pyrazolsynthesen

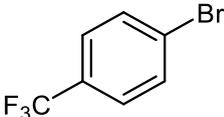
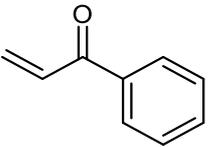
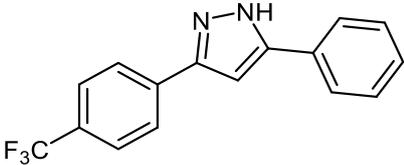
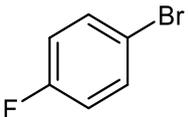
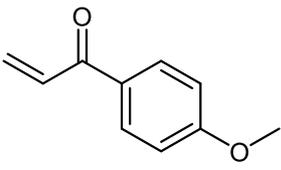
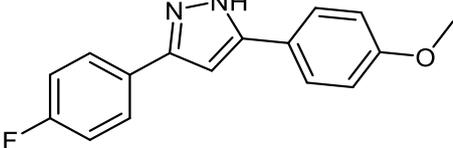
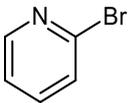
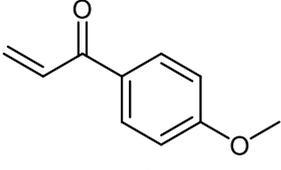
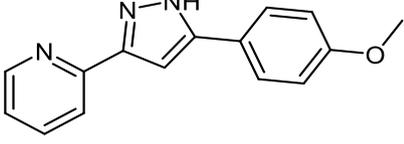
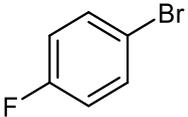
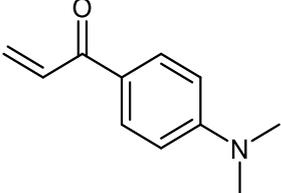
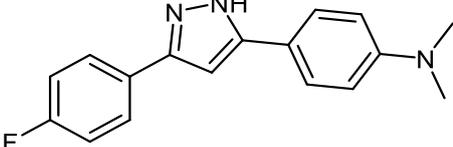
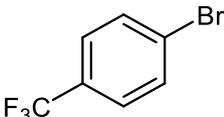
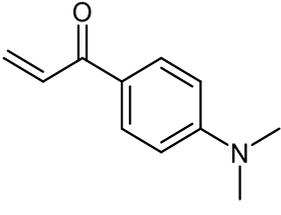
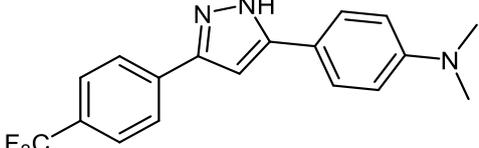
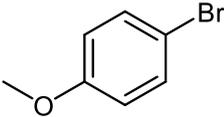
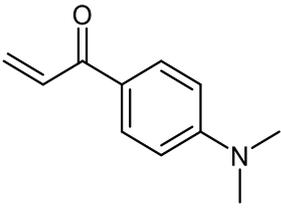
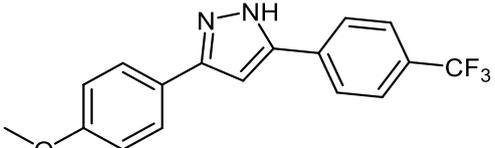
### 5.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 3-Aryl-1H-Pyrazole (3)

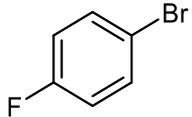
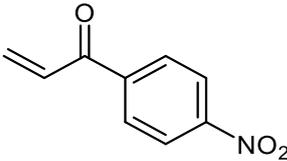
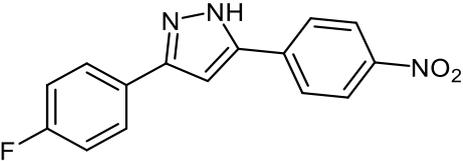
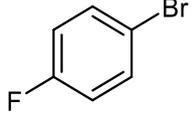
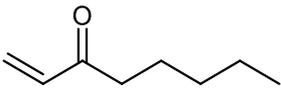
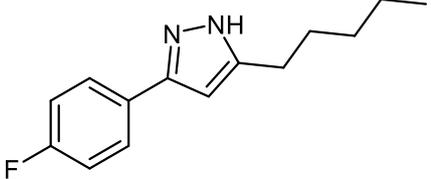
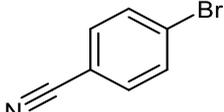
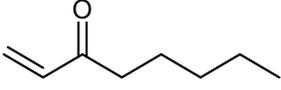
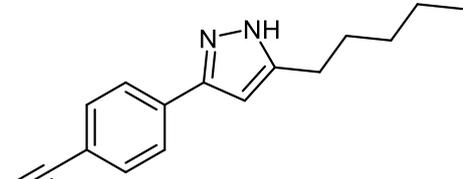


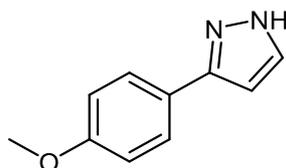
In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 5 mg (0.50 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und 6 mg (2.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 287 mg (1.00 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, 1.00 mmol Arylbromid **1**, 1.50 mmol Enon **2**, 92 mg (1.10 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 100 °C 4 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Daraufhin wurden 372 mg (2.00 mmol) Tosylhydrazid und 103 mg (1.00 mmol) 95 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben und bei 80 °C 1.5 h lang im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Danach wurden 132 mg (3.30 mmol) NaOH zur Reaktionslösung gegeben und nochmals bei 100 °C 4 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat).

Tabelle 26: In der Ein-Topf-Synthese dargestellte 3-Arylpyrazole 3.

Eintrag	(Hertero)Arylbromid <b>1</b> mg; mmol	$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung <b>2</b> mg; mmol	Ausbeute <b>3</b> mg; %
1	 <b>1c</b> 187; 1.00	 <b>2a</b> 84; 1.50	 <b>3a</b> 98; 56
2	 <b>1d</b> 200; 1.00	 <b>2a</b> 84; 1.50	 <b>3b</b> 84; 45
3	 <b>1e</b> 225; 1.00	 <b>2a</b> 84; 1.50	 <b>3c</b> 157; 74
4	 <b>1f</b> 182; 1.00	 <b>2a</b> 84; 1.50	 <b>3d</b> 69; 41
5	 <b>1b</b> 175; 1.00	 <b>2c</b> 198; 1.50	 <b>3e</b> 157; 57
6	 <b>1c</b> 187; 1.00	 <b>2c</b> 198; 1.50	 <b>3f</b> 95; 34

Eintrag	(Hertero)Arylbromid <b>1</b> mg; mmol	$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung <b>2</b> mg; mmol	Ausbeute <b>3</b> mg; %
7	 <b>1e</b> 225; 1.00	 <b>2c</b> 198; 1.50	 <b>3g</b> 199; 69
8	 <b>1b</b> 175; 1.00	 <b>2d</b> 243; 1.50	 <b>3h</b> 123; 46
9	 <b>1g</b> 156; 1.00	 <b>2d</b> 243; 1.50	 <b>3i</b> 0; 0
10	 <b>1b</b> 175; 1.00	 <b>2e</b> 263; 1.50	 <b>3j</b> 107; 38
11	 <b>1e</b> 225; 1.00	 <b>2e</b> 263; 1.50	 <b>3k</b> 176; 53
12	 <b>1c</b> 187; 1.00	 <b>2f</b> 300; 1.50	 <b>3l</b> 0; 0

Eintrag	(Hertero)Arylbromid <b>1</b> mg; mmol	$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung <b>2</b> mg; mmol	Ausbeute <b>3</b> mg; %
13	 <b>1b</b> 175; 1.00	 <b>2g</b> 266; 1.50	 <b>3m</b> 0; 0
14	 <b>1b</b> 175; 1.00	 <b>2h</b> 189; 1.50	 <b>3n</b> 177; 45
15	 <b>1f</b> 182; 1.00	 <b>2h</b> 189; 1.50	 <b>3o</b> 177; 74

3-(4-Fluorophenyl)-1*H*-pyrazol (**3a**)C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O

174.20

MS 260

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3a** (98 mg, 0.56 mmol, 56 %) als farblosen Feststoff.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/EtOAc = 2:1): 0.11.

Smp: 127-128 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 6.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 3.83 (s, 3 H).

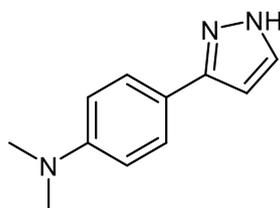
**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 159.5$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 148.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.1 (CH), 124.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 114.2 (CH), 102.1 (CH), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ).

**EI-MS (70 eV,  $m/z$  (%)):** 174 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 159 ( $[[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 45), 131 ( $[[\text{M}-\text{CH}_3\text{N}_2]^+$ , 26).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3113 (w), 3048 (w), 2999 (w), 2965 (w), 2839 (w), 2679 (w), 1611 (w), 1526 (w), 1508 (m), 1472 (w), 1452 (m), 1439 (m), 1354 (w), 1275 (m), 1250 (s), 1182 (m), 1113 (w), 1055 (w), 1028 (m), 953 (m), 935 (m), 897 (m), 854 (m), 831 (s), 808 (w), 795 (m), 773 (s), 613 (m).

**EA:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  (174.2) berechnet: C 68.95, H 5.75, N 16.08; gefunden: C 69.09, H 5.92, N 16.19.

*N,N*-Dimethyl-4-(1*H*-pyrazol-3-yl)anilin (**3b**)



$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$

187.25

MS 263

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3b** (84 mg, 0.45 mmol, 45 %) als farblosen Feststoff.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 2:1): 0.18.

**Smp.:** 110-113 °C

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 10.39$  (s, 1 H), 7.59 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz, 2 H), 7.58 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 1 H), 6.74 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz, 2 H), 6.47 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$  Hz, 1 H), 2.98 (s, 6 H).

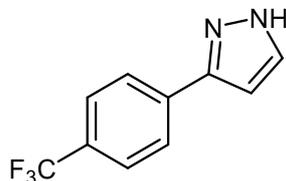
**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 150.4$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.7 (2 CH), 119.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 112.5 (3 CH), 101.4 (CH), 100.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 40.5 (2  $\text{CH}_3$ ).

**EI-MS (70 eV,  $m/z$  (%)):** 187 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 172 ( $[[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 12).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3136 (w), 3032 (w), 2891 (m), 2855 (w), 2812 (w), 1614 (s), 1516 (s), 1481 (m), 1456 (m), 1440 (s), 1358 (s), 1310 (w), 1275 (w), 1227 (m), 1202 (m), 1171 (m), 1092 (m), 1082 (m), 1063 (m), 1047 (m), 945 (m), 928 (s), 818 (s), 764 (s), 727 (m), 694 (w), 662 (w).

**EA:**  $C_{11}H_{13}N_3$  (187.25) berechnet: C 70.56, H 7.00, N 22.44; gefunden: C 70.44, H 7.12, N 22.73.

3-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-1*H*-pyrazol (**3c**)



$C_{10}H_7F_3N_2$

212.18

MS 258

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3c** (157 mg, 0.74 mmol, 74 %) als farblosen Feststoff.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 2:1): 0.08.

**Smp.:** 158-160 °C (lit: 162 °C).<sup>[59]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 12.27 (s, 1 H), 7.84 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.61 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.6 Hz, 2 H), 7.60 (d,  $^3J_{H-H}$  = 2.4 Hz, 1 H), 6.65 (d,  $^3J_{H-H}$  = 2.3 Hz, 1 H).

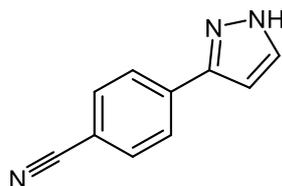
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 148.9 (C<sub>quart</sub>), 135.9 (C<sub>quart</sub>), 132.3 (CH), 129.9 (q,  $J_{F-C}$  = 32.5 Hz, C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 125.8 (q,  $J_{F-C}$  = 3.8 Hz, CH), 124.1 (q,  $J_{F-C}$  = 271.9 Hz, C<sub>quart</sub>), 103.5 (CH).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -63.1.

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 212 ([M]<sup>+</sup>, 100), 185 ([M-CHN]<sup>+</sup>, 12), 145 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 12).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3125 (w), 3032 (w), 2959 (w), 2922 (w), 2922 (w), 2860 (w), 1620 (m), 1468 (w), 1414 (w), 1321 (s), 1275 (s), 1182 (s), 1109 (s), 1096 (s), 1063 (s), 1051 (s), 1013 (w), 957 (m), 928 (m), 881 (w), 841 (s), 770 (s), 741 (m), 692 (m), 673 (m), 615 (w).

**EA:**  $C_{10}H_7N_3F_2$  (212.18) berechnet: C 56.61, H 3.33, N 13.20; gefunden: C 56.66, H 3.48, N 12.94.

4-(1*H*-Pyrazol-3-yl)benzonnitril (**3d**) $C_{10}H_7N_3$ 

169.18

MS 256

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3d** (69 mg, 0.41 mmol, 41 %) als farblosen Feststoff.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 2:1): 0.10.

**Smp:** 144-145 °C (lit: 143 °C).<sup>[59]</sup>

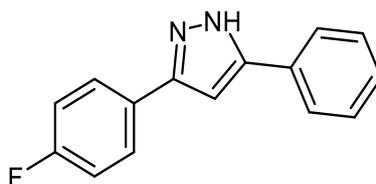
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 11.17 (s, 1 H), 7.90 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.5 Hz, 2 H), 7.69 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.65 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 2.4 Hz, 1 H), 6.70 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 2.4 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 149.2 (C<sub>quart.</sub>), 137.2 (C<sub>quart.</sub>), 132.6 (2 CH), 131.3 (2 CH), 126.2 (CH), 118.9 (C<sub>quart.</sub>), 111.2 (C<sub>quart.</sub>), 103.5 (CH)

**EI-MS (70 eV,  $m/z$  (%)):** 169 ([M]<sup>+</sup>, 100), 142 (([M-CHN]<sup>+</sup>, 15), 115 (([M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 10)

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3279 (w), 3146 (w), 3129 (w), 2968 (w), 2991 (w), 2222 (m), 1609 (m), 1537 (w), 1504 (w), 1462 (m), 1445 (w), 1412 (m), 1339 (w), 1300 (w), 1277 (w), 1175 (m), 1119 (m), 1105 (m), 1072 (w), 1043 (s), 947 (w), 928 (w), 845 (s), 773 (s), 750 (s), 731 (m), 644 (m), 608 (s).

**EA: C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>** (169.18) berechnet: C 70.99, H 4.17, N 24.84; gefunden: C 71.19, H 4.22, N 25.03.

3-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazol (**3e**)<sup>[186]</sup>C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub>

238.26

MS 198

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3e** (157 mg, 0.66 mmol, 66 %) als farblosen Feststoff.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.42.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.50 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz, 2 H), 8.46 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 2 H), 8.21 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2 H), 8.14 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 1 H), 7.88 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 2 H), 7.57 (s, 1 H), 5.69 (s, 1 H).

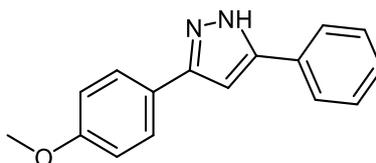
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 163.0 (d, *J*<sub>F-C</sub> = 248.2 Hz, C<sub>quart.</sub>), 130.7 (C<sub>quart.</sub>), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (C<sub>quart.</sub>), 127.9 (C<sub>quart.</sub>), 127.6 (d, *J*<sub>F-C</sub> = 8.4 Hz, C<sub>quart.</sub>), 125.7 (CH), 118.6 (C<sub>quart.</sub>), 116.0 (d, *J*<sub>F-C</sub> = 21.5 Hz, CH), 100.3 (C<sub>quart.</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -113.9.

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 238 ([M]<sup>+</sup>, 100), 209 ([M-N<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 17).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3686 (w), 3090 (w), 3647 (w), 3229 (w), 2990 (m), 2972 (m), 2901 (m), 1888 (w), 1605 (w), 1530 (w), 1501 (m), 1495 (m), 1472 (m), 1449 (m), 1435 (m), 1406 (w), 1385 (w), 1296 (w), 1265 (w), 1229 (m), 1179 (m), 1155 (m), 1053 (s), 1028 (m), 1015 (w), 966 (s), 955 (w), 905 (w), 833 (s), 797 (s), 689 (s).

**EA:** C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>FN<sub>2</sub> (238.3) berechnet: C 75.62, H 4.65, N 11.76; gefunden: C 75.56, H 4.80, N 11.68.

3-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazol (**3f**)<sup>[186]</sup>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O

280.30

MS 215

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3f** (95 mg, 34 mg, 34 %) als farblosen Feststoff.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1): 0.08.

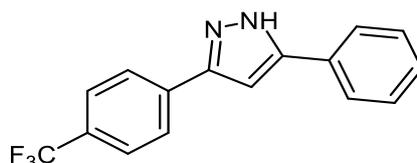
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 2 H), 7.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 7.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2 H), 7.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 1 H), 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 6.73 (s, 1 H), 3.82 (s, 3 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 159.7 (C<sub>quart.</sub>), 131.6 (C<sub>quart.</sub>), 128.8 (CH), 128.1 (CH), 126.9 (CH), 125.8 (CH), 123.9 (C<sub>quart.</sub>), 115.8 (C<sub>quart.</sub>), 114.3 (CH), 99.5 (C<sub>quart.</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>).

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 251 (18), 250 ([M]<sup>+</sup>, 100), 235 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 47), 207 ([M+CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 26), 178 (18).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3109 (w), 3061 (w), 3001 (w), 2932 (w), 2901 (w), 2862 (w), 2833 (w), 1614 (w), 1574 (w), 1533 (w), 1508 (m), 1456 (m), 1438 (w), 1418 (w), 1400 (w), 1300 (w), 1273 (w), 1252 (s), 1175 (m), 1117 (w), 1074 (w), 1055 (w), 1028 (m), 968 (m), 916 (w), 868 (w), 831 (s), 797 (m), 760 (s), 689 (s).

**EA: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O** (280.3) berechnet: C 76.78, H 5.64, N 11.19; gefunden: C 76.49, H 5.70, N 11.00.

5-Phenyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1*H*-pyrazol (**3g**)<sup>[187]</sup> $C_{16}H_{11}F_3N_2$ 

288.27

MS 214

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3g** (199 mg, 0.69 mmol, 69 %) als farblosen Feststoff.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1): 0.22.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 12.78 (s, 1 H), 8.12 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.1 Hz, 2 H), 7.88 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 7.6 Hz, 2 H), 7.78 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.48 (t, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 7.7 Hz, 2 H), 7.38 (t, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 7.5 Hz, 1 H), 7.26 (s, 1 H).

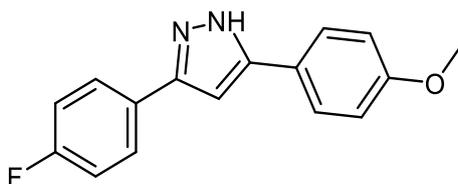
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 128.9 (CH), 128.7 (q,  $J_{F-C}$  = 33.4 Hz, C<sub>quart.</sub>), 128.2 (CH), 125.7 (CH), 125.62 (C<sub>quart.</sub>), 125.3 (CH), 124.6 (q,  $J_{F-C}$  = 271.1 Hz, C<sub>quart.</sub>), 120.8 (C<sub>quart.</sub>), 100.3 (CH).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = -61.9.

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 289 (17), 288 ([M]<sup>+</sup>, 100), 259 ([M-N<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 14).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3231 (w), 3032 (w), 1620 (w), 1495 (w), 1481 (w), 1435 (w), 1325 (s), 1300 (m), 1267 (w), 1236 (w), 1190 (w), 1165 (m), 1152 (m), 1107 (s), 1090 (s), 1067 (s), 1053 (m), 1016 (m), 968 (m), 907 (w), 843 (s), 802 (s), 764 (s), 743 (m), 677 (m), 652 (m).

**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (288.3) berechnet: C 66.66, H 3.85, N 9.72; gefunden: C 66.41, H 3.83, N 9.51.

3-(4-Fluorphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrazol (**3h**)<sup>[188]</sup> $C_{16}H_{13}FN_2O$ 

268.29

MS 188

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1H-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3h** (123 mg, 0.46 mmol, 46 %) als farblosen Feststoff.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.11.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.65 (dd, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.8 Hz,  $J_{H-F}$  = 5.3 Hz, 2 H), 7.56 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.8 Hz, 2 H), 7.02 (t, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.7 Hz, 2 H), 6.86 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.8 Hz, 2 H), 6.65 (s, 1 H), 3.81 (s, 1 H).

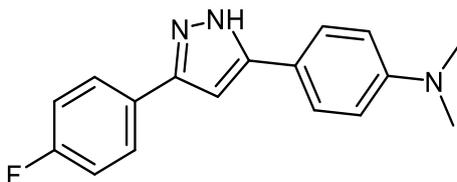
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 162.6 (d,  $J_{F-C}$  = 247.1 Hz, C<sub>quart</sub>), 159.7 (C<sub>quart</sub>), 149.0 (C<sub>quart</sub>), 147.5 (C<sub>quart</sub>), 128.1 (C<sub>quart</sub>), 127.3 (d,  $J_{F-C}$  = 8.1 Hz, CH), 126.9 (CH), 123.2 (C<sub>quart</sub>), 115.7 (d,  $J_{F-C}$  = 21.7 Hz, CH), 114.3 (CH), 99.3 (CH), 55.3 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -114.4.

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 269 (18), 268 ([M]<sup>+</sup>, 100), 253 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 44), 268 ([M-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 12), 268 ([C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>FO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 28), 196 (16).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3221 (w), 3065 (w), 3032 (w), 2999 (w), 2968 (w), 2941 (w), 2839 (w), 1888 (w), 1614 (w), 1573 (w), 1530 (w), 1504 (m), 1449 (m), 1287 (w), 1248 (m), 1217 (m), 1171 (m), 1153 (m), 1113 (w), 1088 (w), 1053 (w), 1032 (m), 1013 (w), 968 (s), 957 (w), 831 (s), 812 (m), 787 (s), 746 (w), 640 (m).

**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>FN<sub>2</sub>O (268.3) berechnet: C 71.63, H 4.88, N 10.44; gefunden: C 71.91, H 5.15, N 10.41.

4-(3-(4-Fluorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl)-N,N-dimethylanilin (**3j**)C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>FN<sub>2</sub>O

281.33

MS 210

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1H-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3j** (107 mg, 0.38 mmol 38 %) als farblosen Feststoff.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 2:1): 0.13.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz, 2 H), 7.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 7.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 6.59 (s, 1 H), 2.93 (s, 6 H).

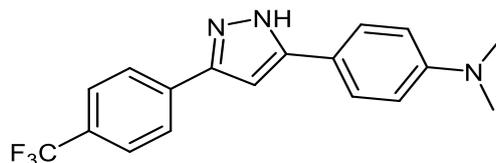
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 162.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 246.9 Hz, C<sub>quart</sub>), 150.6 (C<sub>quart</sub>), 128.9 (C<sub>quart</sub>), 127.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 8.0 Hz, CH), 126.5 (CH), 118.0 (C<sub>quart</sub>), 115.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 21.7 Hz, CH), 112.4 (CH), 98.7 (CH), 40.4 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -114.7.

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 282 (19), 281 ([M]<sup>+</sup>, 100), 280 ([M-H]<sup>+</sup>, 55), 140 (27).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3231 (w), 2980 (w), 2901 (w), 2860 (w), 2808 (w), 1614 (m), 1504 (m), 1479 (m), 1447 (m), 1348 (m), 1271 (w), 1219 (m), 1206 (m), 1155 (m), 1123 (w), 1096 (m), 1084 (m), 1055 (m), 1009 (w), 966 (m), 945 (m), 837 (m), 818 (m), 785 (s), 737 (m).

**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>FN<sub>2</sub>O (281.3) berechnet: C 72.58, H 5.73, N 14.94; gefunden: C 72.77, H 5.81, N 14.81.

*N,N*-Dimethyl-4-(3-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1*H*-pyrazol-5-yl)anilin (**3k**) $C_{18}H_{16}F_3N_3$ 

331.34

MS 218

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1*H*-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3k** (176 mg, 0.53 mmol 53 %) als farblosen Feststoff.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1): 0.08.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 12.48 (s, 1 H), 8.11 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.75 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.1 Hz, 2 H), 7.69 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.8 Hz, 2 H), 6.82 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.8 Hz, 2 H), 2.99 (s, 6 H).

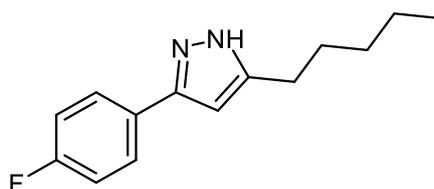
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 151.68 (C<sub>quart</sub>), 138.7 (C<sub>quart</sub>), 129.5 (q,  $J_{F-C}$  = 31.8 Hz, C<sub>quart</sub>), 127.2 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (q,  $J_{F-C}$  = 3.9 Hz, CH), 125.7 (q,  $J_{F-C}$  = 270.8 Hz, C<sub>quart</sub>), 119.1 (C<sub>quart</sub>), 113.4 (CH), 113.1 (C<sub>quart</sub>), 113.0 (C<sub>quart</sub>), 99.4 (CH), 40.5 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -61.9.

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 332 (16), 331 ([M]<sup>+</sup>, 100), 330 ([M-H]<sup>+</sup>, 54), 165 (27).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3231 (w), 2897 (w), 2857 (w), 2804 (w), 1618 (m), 1537 (w), 1512 (m), 1483 (w), 1449 (w), 1431 (w), 1348 (w), 1323 (m), 1221 (w), 1153 (m), 1105 (s), 1088 (m), 1065 (m), 1055 (m), 1016 (m), 968 (m), 947 (w), 843 (m), 818 (m), 789 (s), 743 (m).

**EA:** C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (331.3) berechnet: C 65.25, H 4.87, N 12.68; gefunden: C 65.28, H 4.82, N 12.52.

3-(4-Fluorphenyl)-5-pentyl-1H-pyrazol (**3n**)C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>FN<sub>2</sub>

232.30

MS 202

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1H-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3n** (150 mg, 0.45 mmol, 45 %) als farblosen Feststoff.

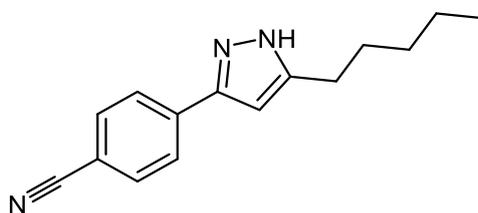
R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 8.14 (s, 1 H), 7.70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, J<sub>H-F</sub> = 5.5 Hz, 2 H), 7.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 6.31 (s, 1 H), 2.61 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 2 H), 1.65 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2 H), 1.36 - 1.27 (m, 4 H), 0.89 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 3 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 162.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 246.6 Hz, C<sub>quart</sub>), 149.9 (C<sub>quart</sub>), 147.3 (C<sub>quart</sub>), 129.20 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.3 Hz, C<sub>quart</sub>), 127.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 8.0 Hz, CH), 115.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 21.5 Hz, CH), 100.8 (CH), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = -115.0.

**HRMS (ESI):** *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>FN<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>: 233.1449; gefunden: 233.1449.

4-(5-Pentyl-1H-pyrazol-3-yl)benzonnitril (**3o**)C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>

239.32

MS 217

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von substituierten 1H-Pyrazolen **3** (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **3o** (177 mg, 0.74 mmol, 74 %) als farblosen Feststoff.

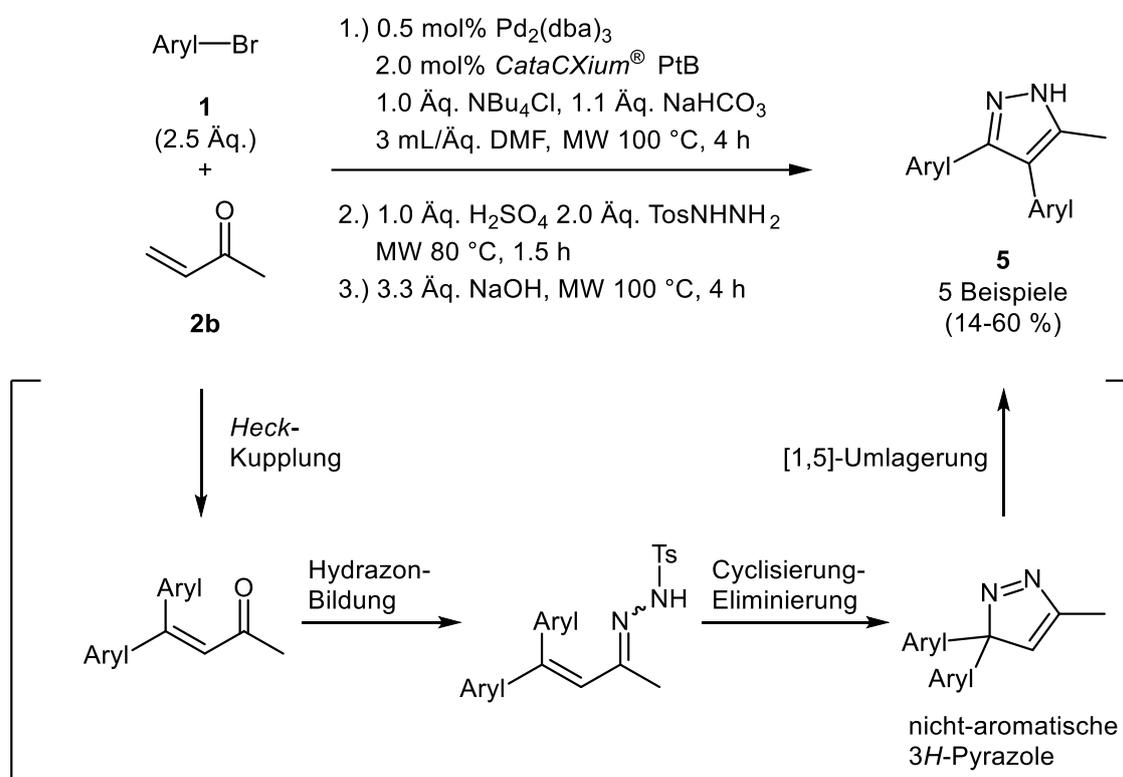
$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 4:1): 0.10.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.86 (d,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 8.4 Hz, 2 H), 7.66 (d,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 8.4 Hz, 2 H), 6.42 (s, 1 H), 2.64 (t,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 7.6 Hz, 2 H), 1.65 (p,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 7.0 Hz, 2 H), 1.35 – 1.29 (m, 4 H), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H-H}}$  = 6.9 Hz, 3 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 149.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.75 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 132.5 (CH), 126.0 (CH), 119.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 110.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 101.6 (CH), 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{CH}_2$ ), 22.4 ( $\text{CH}_2$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**HRMS (ESI):**  $m/z$  [ $\text{M}$ ] $^+$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3+\text{H}^+$ : 240.1495; gefunden: 240.1494.

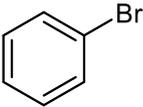
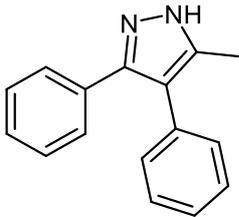
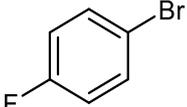
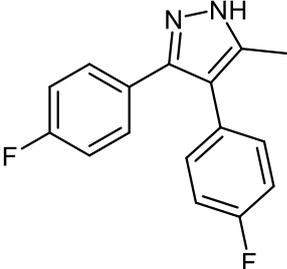
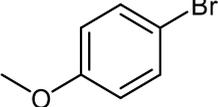
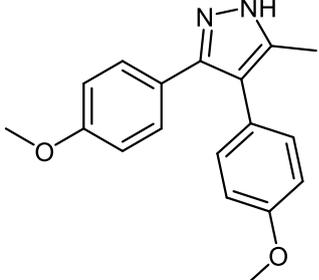
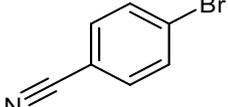
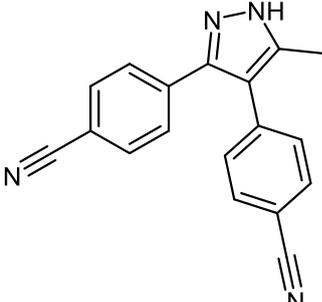
#### 5.4.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 3,4-Diaryl-1H-Pyrazole (**5**)<sup>[130]</sup>

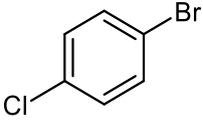
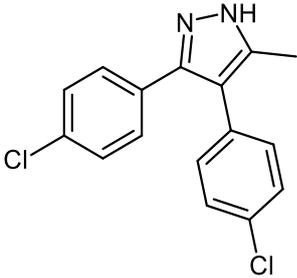


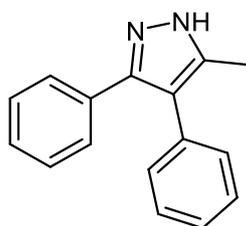
In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 5 mg (0.50 mol%)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  und 6 mg (2.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 287 mg (1.00 mmol)  $\text{NBu}_4\text{Cl}$ , 2.50 mmol Arylbromid **1**, 70 mg (1.00 mmol) Methylvinylketon **2b**, 185 mg (2.20 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 100 °C 4 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Daraufhin wurden 372 mg (2.00 mmol) Tosylhydrazid und 103 mg (1.00 mmol) 95 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben und bei 80 °C 1.5 h lang im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Danach wurden 132 mg (3.30 mmol)  $\text{NaOH}$  zur Reaktionslösung gegeben und nochmals bei 100 °C 4 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die

Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat).

Tabelle 27: In der Ein-Topf-Synthese dargestellte 3,4-Diarylpyrazole **5**.

Eintrag	Arylbromid <b>1</b> mg; Äq.	Ausbeute <b>5</b> mg; %
1	 <b>1a</b> 393; 2.50	 <b>5a</b> 116; 50
2	 <b>1b</b> 438; 2.50	 <b>5b</b> 162; 60
3	 <b>1c</b> 468; 2.50	 <b>5c</b> 138; 47
4	 <b>1f</b> 182; 2.50	 <b>5d</b> 42; 14

Eintrag	Arylbromid <b>1</b> mg; Äq.	Ausbeute <b>5</b> mg; %
5	 <b>1h</b> 175; 2.50	 <b>5e</b> 82; 51

5-Methyl-3,4-diphenyl-1H-pyrazol (**5a**)

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>  
234.30

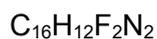
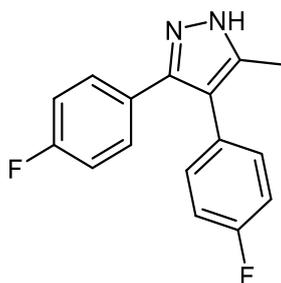
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3,4-Diarylpyrazolen (Kapitel 5.4.2) ergab die Reaktion die Verbindung **5a** (116 mg, 0.50 mmol, 50 %) als farblosen Feststoff.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.1.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.40 – 7.35 (m, 2 H), 7.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 3 H), 7.28 – 7.24 (m, 2 H), 7.24 – 7.21 (m, 2 H), 7.21 – 7.17 (m, 1 H), 2.18 (s, 3 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 146.2 (C<sub>quart.</sub>), 142.0 (C<sub>quart.</sub>), 133.6 (C<sub>quart.</sub>), 130.0 (CH), 129.6 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (C<sub>quart.</sub>), 118.0 (C<sub>quart.</sub>), 10.9 (CH<sub>3</sub>).

**EI-MS (m/z (%)):** 235 (17), 234 ([M]<sup>+</sup>, 100), 233 ([M-H]<sup>+</sup>, 74), 219 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 20), 218 ([M-CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 12), 165 ([M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>, 23).

3,4-Bis(4-fluorphenyl)-5-methyl-1*H*-pyrazol (**5b**)

270.28

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3,4-Diarylpyrazolen (Kapitel 5.4.2) ergab die Reaktion die Verbindung **5b** (162 mg, 0.60 mmol, 60 %) als farblosen Feststoff.

**Smp.:** 176 °C

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc) = 3:1): 0.12.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 7.33 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H-F</sub> = 5.5 Hz, 2 H), 7.14 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H-F</sub> = 6.0 Hz, 2 H), 7.04 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 2 H), 6.95 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 2.24 (s, 3 H).

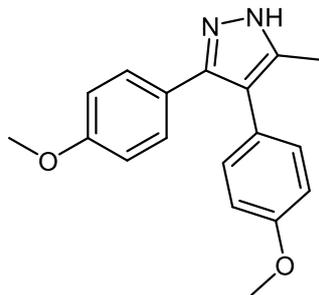
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 163.0 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 100.4 Hz, C<sub>quart.</sub>), 161.3 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 98.7 Hz, C<sub>quart.</sub>), 146.1 (C<sub>quart.</sub>), 141.2 (C<sub>quart.</sub>), 131.5 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 8.0 Hz, CH), 129.7 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 8.2 Hz, CH), 129.2 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 3.3 Hz, C<sub>quart.</sub>), 128.2 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 2.9 Hz, C<sub>quart.</sub>), 117.0 (C<sub>quart.</sub>), 115.6 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 15.6 Hz, CH), 115.4 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub> = 15.8 Hz, CH), 10.74 (CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-NMR (565 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  -114.12, -115.99.

**EI-MS (*m/z* (%)):** 271 (17), 270 ([M]<sup>+</sup>, 100), 269 ([M-H]<sup>+</sup>, 51), 201 (14).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2953 (w), 2924 (w), 2854 (w), 1579 (w), 1519 (s), 1489 (w), 1456 (m), 1442 (m), 1425 (w), 1263 (w), 1222 (s), 1166 (w), 1157 (m), 1111 (w), 1089 (w), 975 (w), 873 (w), 833 (s), 813 (s), 750 (m), 705 (w), 619 (m).

**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (270.3) berechnet: C 71.10, H 4.48, N 10.36; gefunden: C 70.86, H 4.54, N 10.07.

3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-5-methyl-1*H*-pyrazol (**5c**)

294.35

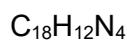
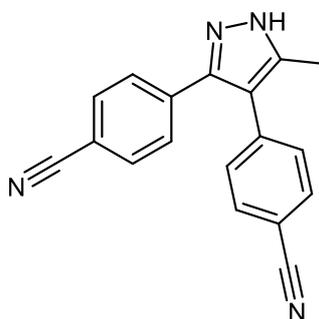
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3,4-Diarylpyrazolen (Kapitel 5.4.2) ergab die Reaktion die Verbindung **5c** (138 mg, 0.47 mmol, 47 %) als farblosen Feststoff.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 2:1): 0.1.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.30 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz, 2 H), 7.12 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz, 2 H), 6.88 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz, 2 H), 6.78 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 2 H), 3.82 (s, 2 H), 3.77 (s, 6 H), 2.23 (s, 3 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 159.2 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 158.3 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 145.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 142.7 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 131.1 (CH), 128.96 (CH), 126.0 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 124.5 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 117.1 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 113.9 (CH), 113.8 (CH), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 11.3 ( $\text{CH}_3$ ).

**HRMS (ESI):**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$ : 295.1441; gemessen: 295.1437.

3,4-Bis(4-cyano-phenyl)-5-methyl-1*H*-pyrazol (**5d**)

284.32

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3,4-Diarylpyrazolen (Kapitel 5.4.2) ergab die Reaktion die Verbindung **5d** (42 mg, 0.14 mmol, 14 %) als leicht gelblichen Feststoff.

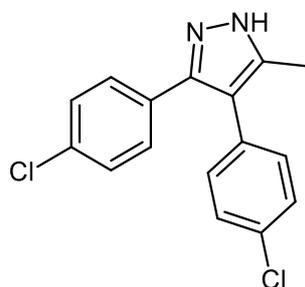
**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 2:1): 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.61 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.2 Hz, 8.4 Hz, 2 H), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 10.8 Hz, 8.1 Hz, 2 H), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, 2 H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 2 H), 2.26 (s, 3 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 138.12 (C<sub>quart</sub>), 137.00 (C<sub>quart</sub>), 132.67 (CH), 132.49 (CH), 132.06 (C<sub>quart</sub>), 130.58 (CH), 129.10 (C<sub>quart</sub>), 128.54 (CH), 127.06 (C<sub>quart</sub>), 118.81 (C<sub>quart</sub>), 118.75 (C<sub>quart</sub>), 111.72 (C<sub>quart</sub>), 110.98 (C<sub>quart</sub>), 10.65 (CH<sub>3</sub>)

**HRMS (ESI):** *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>: 285.1135; gemessen: 285.1131.

3,4-Bis(4-chlorphenyl)-5-methyl-1*H*-pyrazol (**5e**)



C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

303.19

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3,4-Diarylpyrazolen (Kapitel 5.4.2) ergab die Reaktion die Verbindung **5e** (155 mg, 0.51 mmol, 51 %) als farblosen Feststoff.

**Smp.:** 172 °C.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.13.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 2 H), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 2 H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 2 H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 2 H), 2.23 (s, 3 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 141.1 (C<sub>quart.</sub>), 133.9 (C<sub>quart.</sub>), 132.8 (C<sub>quart.</sub>), 131.7 (C<sub>quart.</sub>), 131.2 (CH), 130.6 (C<sub>quart.</sub>), 129.1 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 116.9 (C<sub>quart.</sub>), 10.8 (CH<sub>3</sub>).

**EI-MS (*m/z* (%)):** 306 (11), 305 (15), 304 ([<sup>37</sup>C-M]<sup>+</sup>, 64), 302 ([<sup>35</sup>Cl-M]<sup>+</sup>, 100), 301 ([<sup>35</sup>Cl-M-H]<sup>+</sup>, 39), 268 (14), 267 ([M-Cl]<sup>+</sup>, 28), 263 ([M-ClH]<sup>+</sup>, 33), 115 ([M-Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 15).

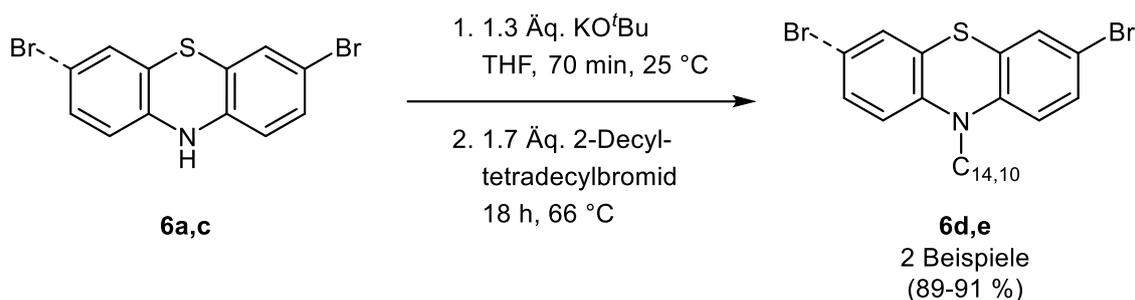
**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3274 (w), 3041 (w), 3026 (w), 2922 (w), 2852 (w), 2827 (w), 2804 (w), 2789 (w), 1502 (m), 1483 (m), 1437 (m), 1419 (w), 1396 (w), 1278 (w), 1261 (w), 1172 (w), 1113 (w), 1092 (s), 1013 (m), 993 (w), 972 (m), 829 (s), 790 (w), 762 (m), 741 (m), 692 (m).

**EA:** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (303.2) berechnet: C 63.39, H 3.99, N 9.24; gefunden: C 63.12, H 3.78, N 8.94.

## 5.5. Phenothiazinsynthesen

### 5.5.1. Merocyanin-Präkusoren

#### 5.5.1.1 *N*-Alkylierung von Phenothiazin **6a** und **6c**<sup>[173]</sup>



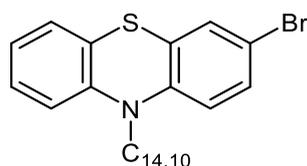
C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>BrNS

614.82

MS 313

12.52 g (45.2 mmol) Phenothiazin **6a** oder 16.1 g (45.2 mmol) Phenothiazin **6c** und 5.73 g (51.1 mmol) Kalium-*tert*-butanolat wurden unter Argonatmosphäre in einem Schlenkrohr vorgelegt, in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und bei 20 °C für 70 min gerührt. Zu der Reaktionslösung wurden im Schutzgasgegenstrom 31.9 g (76.4 mmol) 2-Decyl-tetradecylbromid hinzugegeben. Es wurde auf 66 °C erhitzt und 18 h lang unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C abgekühlt, anschließend über ein Seesand-stabilisiertes Silica-Pad filtriert und mit THF gewaschen, bis kein Produkt mehr im anfallenden Filtrat per Dünnschichtchromatographie nachzuweisen war. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan).

#### 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin **6d**



C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>BrNS

614.82

MS 313

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *N*-Alkylierung von 10*H*-Phenothiazin (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **6d** (25.29 g, 41.1 mmol, 91%) als farbloses Öl.

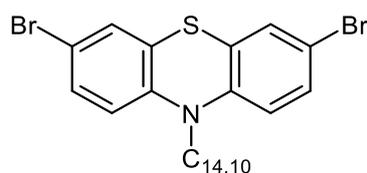
$R_f$  (*n*-Hexan): 0.82.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 7.31$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H), 7.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H), 7.21 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 1 H), 7.15 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 1 H), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz, 1 H), 6.96 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.0$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.1$  Hz, 1 H), 6.95 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz, 1 H), 3.82 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 2 H), 1.98 (hept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 1 H), 1.47 - 1.19 (m, 40 H), 0.89 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 146.5$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 131.1 (CH), 130.3 (CH), 129.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 125.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 123.9 (CH), 118.8 (CH), 117.6 (CH), 115.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 52.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 (CH), 32.9 (2  $\text{CH}_2$ ), 32.3 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.9 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 (4  $\text{CH}_2$ ), 30.4 (2  $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.6 (2  $\text{CH}_2$ ), 14.7 (2  $\text{CH}_3$ ).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 613 ( $[\text{}^{79}\text{Br-M}]^+$ ).

3,7-Dibrom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin **6e**



$\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{Br}_2\text{NS}$

693.71

MS 355

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *N*-Alkylierung von 10*H*-Phenothiazin (Kapitel 5.4.1) ergab die Reaktion die Verbindung **6e** (27.91 g, 40.2 mmol, 89%) als farbloses Öl.

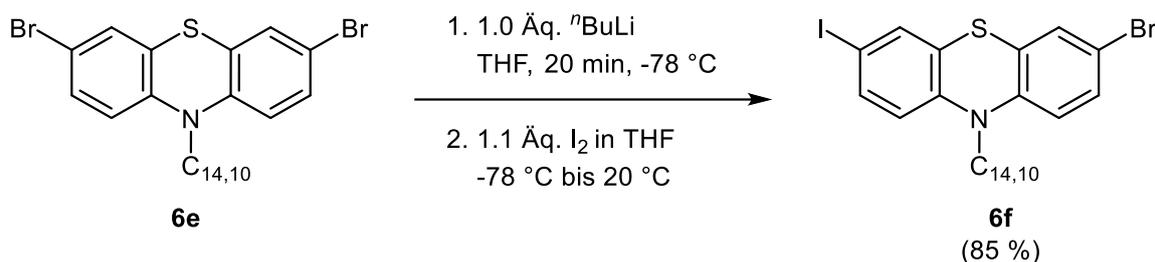
$R_f$  (*n*-Hexan): 0.90.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 7.34$  (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 2 H), 7.29 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 2 H), 6.99 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz, 2 H), 3.81 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 2 H), 1.96 (hept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz, 1 H), 1.47 - 1.17 (m, 40 H), 0.89 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 0.9$  Hz, 6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 145.76$  (2  $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 131.23 (2 CH), 130.27 (2 CH), 128.01 (2  $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 118.88 (2 CH), 115.23 (2  $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 52.3 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 (CH), 32.9 (2  $\text{CH}_2$ ), 32.3 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.9 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 (3  $\text{CH}_2$ ), 30.4 (2  $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 23.6 (2  $\text{CH}_2$ ), 14.4 (2  $\text{CH}_3$ ).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 691 ( $[\text{}^{79}\text{Br}^{79}\text{Br-M}]^+$ ).

### 5.5.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 3-Brom-7-iod-10*H*-phenothiazin **6f**



In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr mit Septum wurden 6.30 g (9.10 mmol) Phenothiazin **6e** in 60 mL THF gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Zur Lösung wurden 5.7 mL (1.6 M in *n*-Hexan, 9.10 mmol) *n*-Butyllithium mittels Spritze über 10 min hinzuge tropft. Nach 20 min wurde eine über Molsieb (3 Å) getrocknete Lösung aus 2.5 g Iod (10.0 mmol) und 20 mL THF mittels einer Spritze langsam innerhalb von 15 min hinzuge tropft. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Reaktionsmischung auf  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt, mit 200 mL wässriger Natriumthiosulfat-Lösung (1.0 M) versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan), wobei das Produkt mit einer Ausbeute von 85 % (5.7 g, 7.7 mmol) in Form eines gelblichen Öls gewonnen werden konnte.

$R_f$  (*n*-Hexan): 0.85.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 7.52 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.1\text{ Hz}$ , 1 H), 7.46 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1 H), 7.34 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.4\text{ Hz}$ , 1 H), 7.30 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3\text{ Hz}$ , 1 H), 6.99 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7\text{ Hz}$ , 1 H), 6.87 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6\text{ Hz}$ , 1 H), 3.88 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 2 H) 1.96 (p,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$ , 1 H), 1.46 – 1.20 (m, 40 H), 0.89 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.4\text{ Hz}$ , 6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 146.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.3 (CH), 136.0 (CH), 131.2 (CH), 130.3 (CH), 128.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 119.3 (CH), 118.9 (CH), 115.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 85.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 (CH), 32.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.6 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 (4  $\text{CH}_2$ ), 30.3 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.1 (5  $\text{CH}_2$ ), 26.7 (2  $\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 14.4 (2  $\text{CH}_3$ ).

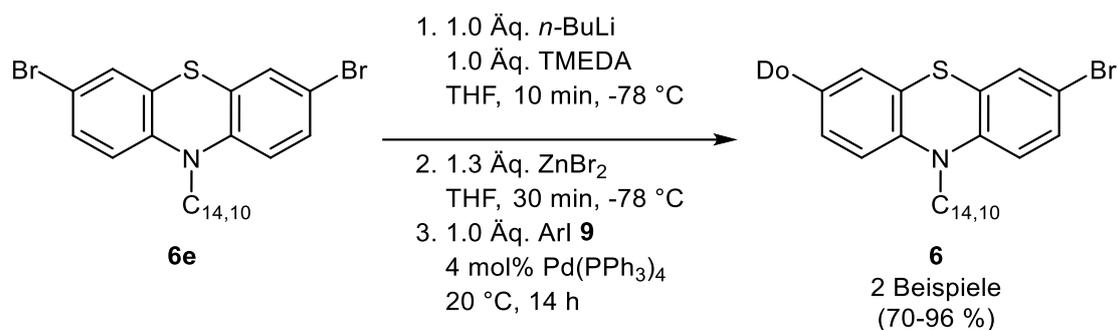
**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 739 ( $[\text{}^{79}\text{Br-M}]^+$ ), 741 ( $[\text{}^{81}\text{Br-M}]^+$ ).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2920 (m), 2851 (m), 1479 (w), 1452 (s), 1410 (w), 1379 (w), 1329 (w), 1290 (w), 1248 (m), 1229 (w), 1157 (w), 1146 (w), 1109 (w), 1080 (w), 1070 (w), 1036 (w), 930 (w), 870 (w), 806 (m), 746 (w), 719 (w), 627 (w).

**EA: C<sub>36</sub>H<sub>55</sub>BrINS** (740.71) berechnet: C 58.38, H 7.48, N 1.89, S 4.33; gefunden: C 58.34, H 7.25, N 1.84, S 4.06.

### 5.5.2. Donor-substituierte Präkusoren

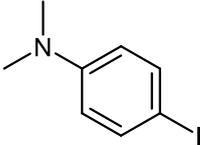
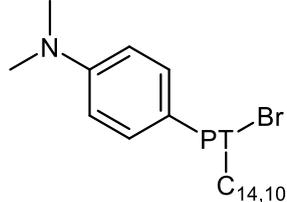
#### 5.5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 7-Donor-3-Bromphenothiazine **6** mittels *Negishi*-Kupplung ausgehend von 3,7-Dibromphenothiazin **6e**



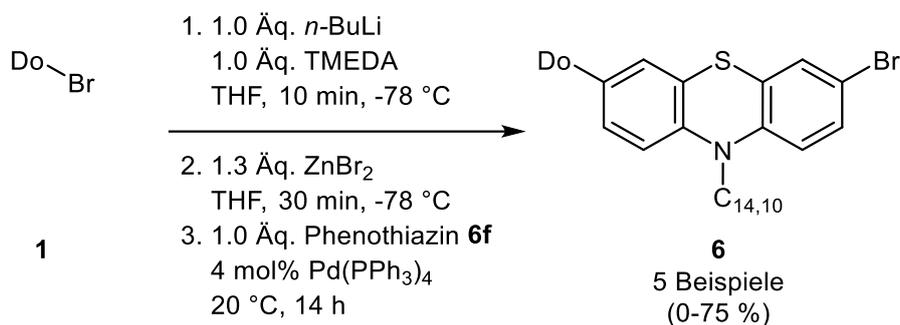
In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr mit Septum wurden 694 mg (1.0 mmol) 3,7-Dibromphenothiazin **6e** und 15 mL (1.00 mmol) TMEDA in 6 mL trockenem THF gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Zur Lösung wurden 0.63 mL (1.6 M in *n*-Hexan, 1.00 mmol) *n*-Butyllithium mittels Spritze über 10 min hinzuge tropft. In der Zwischenzeit wurde in einem inerten Schlenkkolben 300 mg (1.30 mmol) getrocknetes Zinkbromid in 2 mL trockenem THF gelöst, welches nach 30 min zum Lithiumorganyl hinzugegeben wurde. Nach weiteren 30 min wurden 46 mg (4.0 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Aryliodid **10** (1.00 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 20 °C erwärmt und für 14 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von dest. Wasser (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat).

Tabelle 28: *Negishi*-Kupplung mit 3,7-Dibromphenothiazin **6e** zur Synthese von Donor-substituierter Phenothiazinbromide **6**.

Eintrag	Aryliodid <b>10</b> mg	Ausbeute 3-Bromphenothiazin <b>6</b> mg; %
1	 <b>10a</b> 204	 <b>6g</b> 661; 96 <sup>[150]</sup>

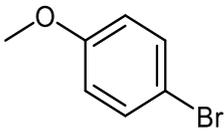
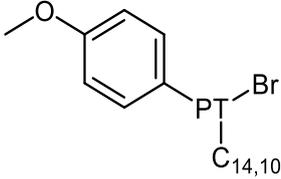
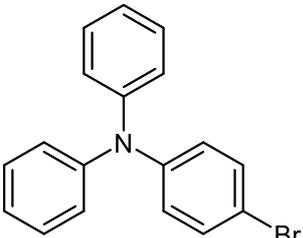
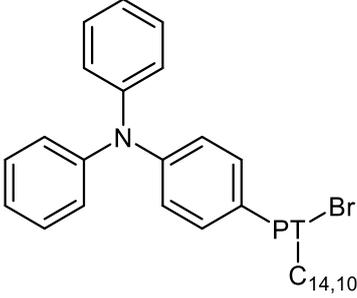
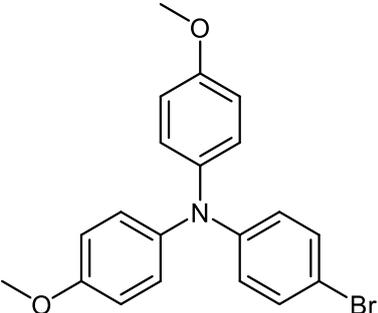
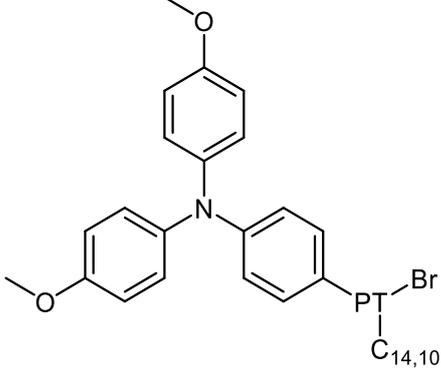
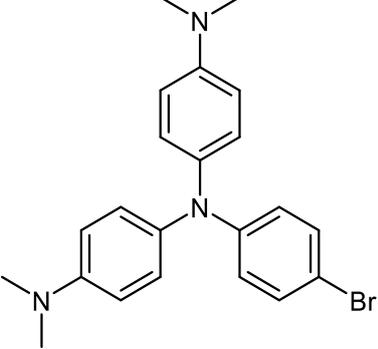
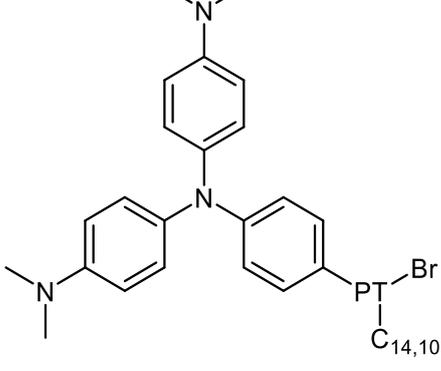
Eintrag	Aryliodid <b>10</b>	Ausbeute 3-Bromphenothiazin <b>6</b>
	mg	mg; %
2	 <b>10b</b> 247	 <b>6j</b> ; 517; 70 <sup>[150]</sup>

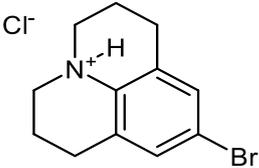
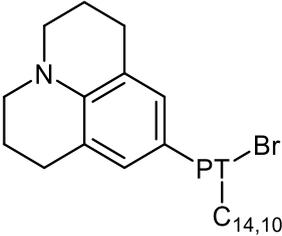
### 5.5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 7-Donor-3-Bromphenothiazine **6** mittels Negishi-Kupplung ausgehend von 3-Iodphenothiazin **6f**



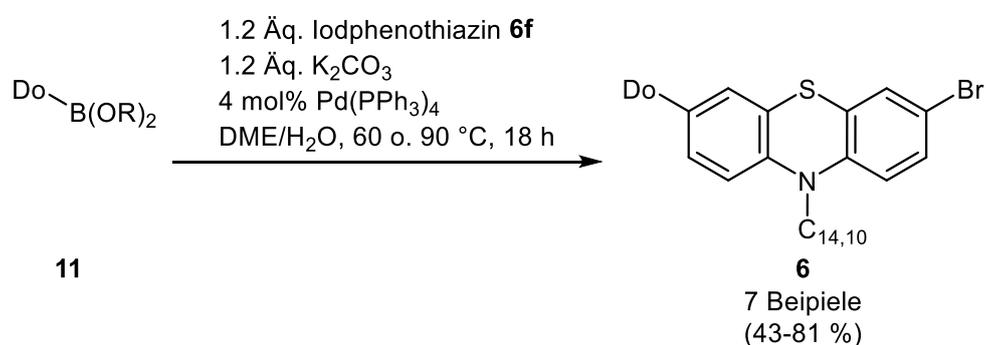
In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr mit Septum wurden Arylbromid **1** (1.00 mmol) und 0.15 mL (1.00 mmol) TMEDA in 6 mL trockenem THF gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Zur Lösung wurden 0.63 mL (1.6 M in *n*-Hexan, 1.00 mmol) *n*-Butyllithium mittels Spritze über 10 min hinzuge tropft. In der Zwischenzeit wurde in einem inerten Schlenkkolben 300 mg (1.30 mmol) getrocknetes Zinkbromid in 2 mL trockenem THF gelöst, welches nach 30 min zum Lithiumorganyl hinzugegeben wurde. Nach weiteren 30 min wurden 46 mg (4.0 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 740 mg (1.00 mmol) 3-Brom-10(2-decyl-tetradecyl)-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6f**) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 20 °C gebracht und für 14 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von dest. Wasser (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat).

Tabelle 29: Negishi-Kupplung mit 3-Iodphenothiazin **6f** zur Synthese von Donor-substituierten Phenothiazinbromiden **6**.

Eintrag	Arylbromide <b>1</b>	Ausbeute 7-Bromphenothiazin <b>6</b>
	mg	mg; %
1	 <b>1c</b> 187	 <b>6i</b> 541; 75 <sup>[150]</sup>
2	 <b>1i</b> 324	 <b>6k</b> 573; 67 <sup>[150]</sup>
3	 <b>1j</b> 384	 <b>6l</b> 675; 74 <sup>[150]</sup>
4	 <b>1k</b> 410	 <b>6m</b> 0; 0

Eintrag	Arylbromide <b>1</b>	Ausbeute 7-Bromphenothiazin <b>6</b>
	mg	mg; %
5	 <p><b>11-HCl</b> 289</p>	 <p><b>6n</b> 134; 17<sup>e</sup></p>

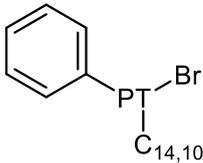
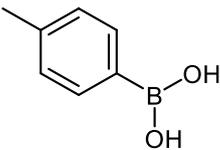
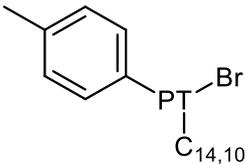
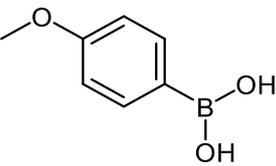
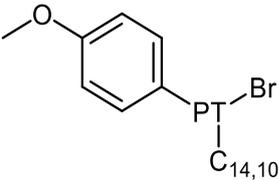
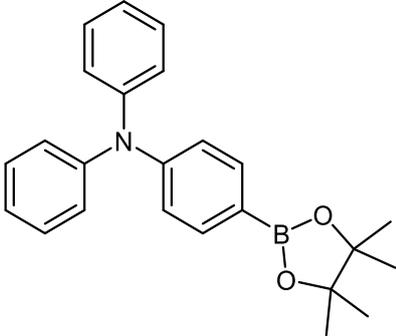
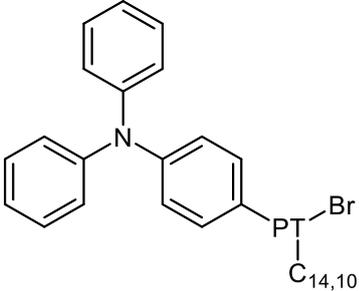
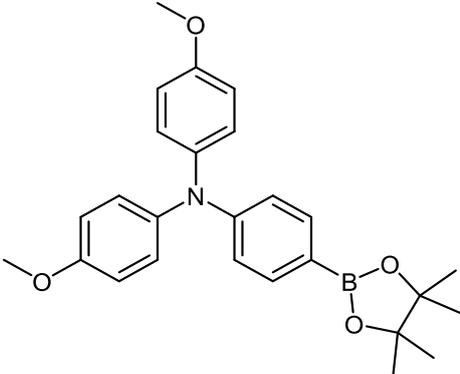
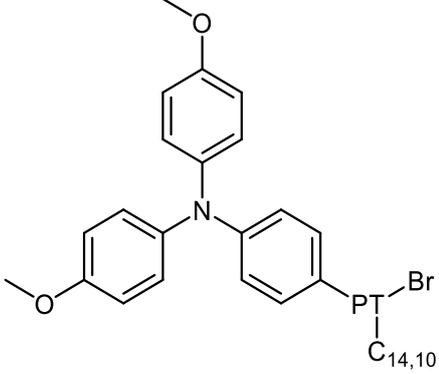
### 5.5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der 7-Donor-3-Bromphenothiazine **6** mittels *Suzuki*-Kupplung

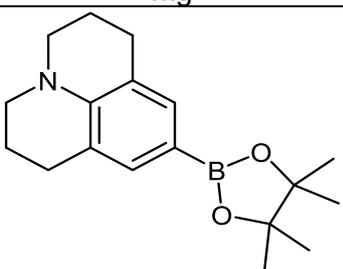
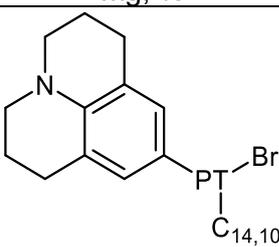


In einem 25 mL Schlenkrohr mit Septum wurden 1.00 mmol Arylboronsäure **11**, 1067 mg (1.20 mmol) 3-Brom-10-(2-decyl-tetradecyl)-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6f**) und 135 mg (1.20 mmol) Kalium-*tert*-butanolat im Vakuum für 20 min getrocknet. Daraufhin wurden 5.4 mL DME und 2.7 mL dest. Wasser hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde 30 min lang mit N<sub>2</sub> entgast. Danach wurden 46 mg (4.0 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> hinzugegeben und für 18 h bei 60 oder 90 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von dest. Wasser (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt.

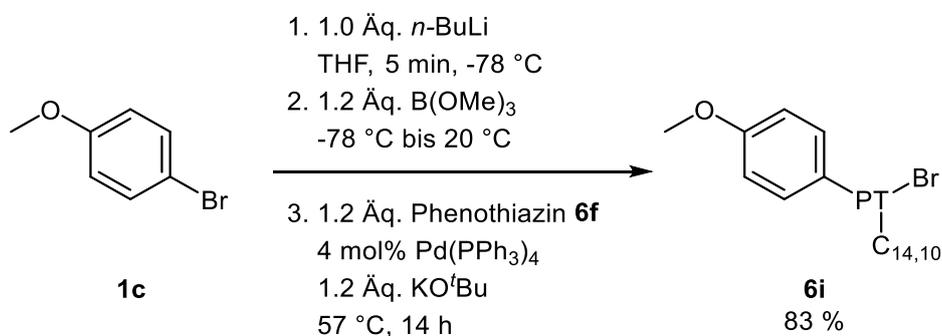
<sup>e</sup> 1.26 mL (1.6 M in *n*-Hexan, 2.00 mmol) *n*-Buthyllithium

Tabelle 30: Suzuki-Kupplung mit 3-Iodphenothiazin **6f** zur Synthese von Donor-substituierten Phenothiazinbromiden **6**.

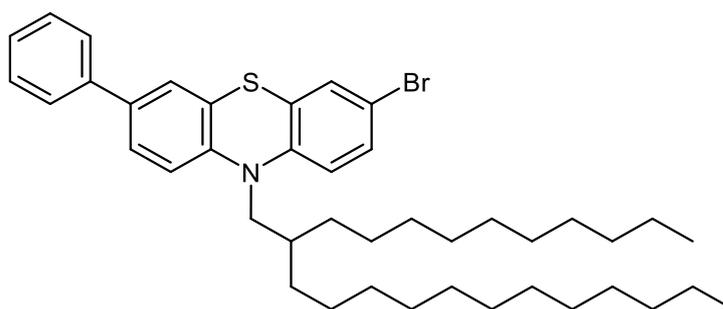
Eintrag	Bororganyl <b>11</b> mg	T °C	Ausbeute 3-Bromphenothiazin <b>6</b> mg; %
1	 <b>11a</b> 122	60	 <b>6g</b> 401, 58
2	 <b>11b</b> 136	90	 <b>6h</b> 480; 68
3	 <b>11c</b> 152	60	 <b>6i</b> 418; 58
5	 <b>11d</b> 371	90	 <b>6k</b> 369; 43
6	 <b>11e</b> 431	90	 <b>6l</b> 422; 46

Eintrag	Bororganyl <b>11</b>	T °C	Ausbeute 3-Bromphenothiazin <b>6</b>
	mg		mg; %
7	 <b>11f</b> 299	90	 <b>6n</b> 637; 81

#### 5.5.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese des 7-Donor-3-Bromphenothiazines **6i** mittels Brom-Lithium-Austausch-Borylierung-Suzuki Sequenz (BLEBS)



In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr mit Septum wurden 187 mg (1.00 mmol) 1-Brom-4-methoxybenzol (**1c**) und 16 mL (1.00 mmol) TMEDA in 6 mL trockenem THF gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Zur Lösung wurden 1.00 Äq. (1.6 M in *n*-Hexan, 0.63 mL, 1.00 mmol) *n*-Butyllithium mittels Spritze über 10 min hinzugegropft. Danach wurden langsam 0.14 mL (1.20 mmol) Borsäuretrimethylester hinzugegropft und das Aceton/Trockeneisbad wurde entfernt. Anschließend wurden bei 20 °C 46 mg (4.0 mol%) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 889 mg (1.20 mmol) 3-Brom-10-(2-decyl-tetradecyl)-7-iod-10*H*-phenothiazin (**6f**) und 135 mg (1.20 mmol) Kalium-*tert*-butanolat hinzugegeben und bei 57 °C 14 h lang zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von dest. Wasser (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat 250:1), wobei das Produkt **6i** mit einer Ausbeute von 83 % (601 mg, 0.83 mmol) in Form von farblosem Öl gewonnen werden konnte.

3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-phenyl-10*H*-phenothiazin (**6g**)C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>BrNS

690.91

MS 714

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6** ergaben die Reaktionen die Verbindung **6g** (661 mg, 96 %, *Negishi*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.1 oder 401 mg, 58 %, *Suzuki*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.3) als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.15.

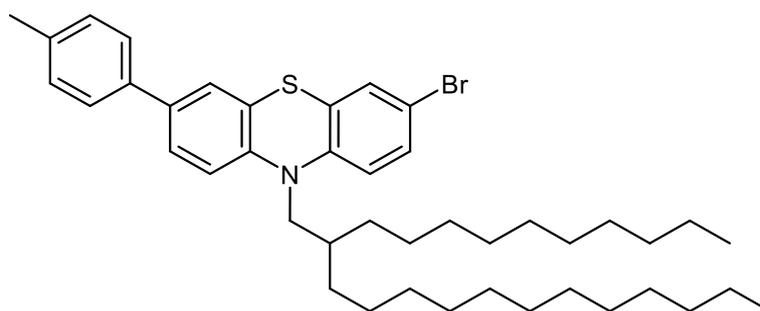
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 7.61 – 7.63 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.3 Hz, 2 H), 7.51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.44 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, 1 H), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.4 Hz, 1 H), 7.32 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 1 H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 1 H), 7.00 (d<sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.00 – 2.03 (m, 1 H), 1.20 – 1.50 (m, 40 H), 0.87 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4.3 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 146.0 (C<sub>quart</sub>), 145.6 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 136.6 (C<sub>quart</sub>), 131.0 (CH), 130.2 (CH), 129.7 (2 CH), 128.6 (C<sub>quart</sub>), 128.0 (C<sub>quart</sub>), 127.2 (CH), 127.0 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (2 CH), 118.7 (CH), 117.7 (CH), 114.9 (C<sub>quart</sub>), 51.3 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 31.2 (2 CH<sub>2</sub>), 29.7 (2 CH<sub>2</sub>), 29.5 (4 CH<sub>2</sub>), 29.4 (2 CH<sub>2</sub>), 29.2 (4 CH<sub>2</sub>), 25.9 (2 CH<sub>2</sub>), 22.5 (2CH<sub>2</sub>), 13.50 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 689 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3059 (w), 3028 (w), 2951 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1601 (w), 1483 (w), 1456 (s), 1418 (w), 1391 (w), 1377 (w), 1329 (w), 1298 (w), 1250 (m), 1231 (w), 1219 (w), 1177 (w), 1161 (w), 1148 (w), 1109 (w), 1082 (w), 1051 (w), 1024 (w), 882 (w), 868 (w), 804 (m), 758 (s), 731 (w), 721 (w), 696 (m), 638 (w), 625 (w).

**EA: C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>BrNS (690.91)** berechnet: C 73.01, H 8.75, N 2.03, S 4.64; gefunden: C 72.82, H 8.73, N 1.91, S 4.60.

3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (**6h**)C<sub>43</sub>H<sub>62</sub>BrNS

704.94

MS 566

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6** ergab die Reaktion die Verbindung **6h** (480 mg, 68 %, *Suzuki*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.3) als farbloses Öl.

$R_f$  (*n*-Hexan): 0.14.

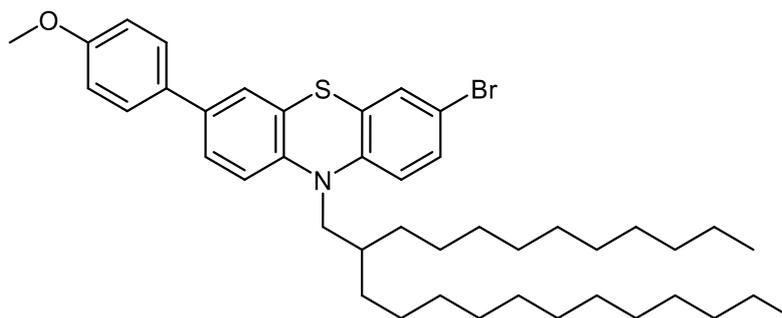
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 7.52 – 7.44 (m, 3 H), 7.41 (d, <sup>4</sup> $J_{H-H}$  = 2.1 Hz, 1 H), 7.35 – 7.28 (m, 2 H), 7.23 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.0 Hz, 2 H), 7.09 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.5 Hz, 1 H), 6.97 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 8.5 Hz, 1 H), 3.85 (d, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 2.34 (s, 3 H), 1.99 (q, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 6.1 Hz, 1 H), 1.50 – 1.18 (m, 40 H), 0.87 (td, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 6.8, <sup>3</sup> $J_{H-H}$  = 2.3 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 146.0 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>), 137.6 (C<sub>quart</sub>), 137.5 (C<sub>quart</sub>), 136.5 (C<sub>quart</sub>), 130.9 (CH), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 128.5 (C<sub>quart</sub>), 127.0 (CH), 126.7 (CH), 126.1 (CH), 126.0 (C<sub>quart</sub>), 118.6 (CH), 117.6 (CH), 114.8 (C<sub>quart</sub>), 52.2 (CH<sub>2</sub>), 35.2 (CH), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 32.1 (2 CH<sub>2</sub>), 30.6 (2 CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (4 CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (4 CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 14.4 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 703 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2920 (m), 2851 (m), 1601 (w), 1491 (w), 1456 (s), 1389 (w), 1377 (w), 1335 (w), 1267 (w), 1250 (m), 1159 (w), 883 (w), 868 (w), 806 (s), 758 (w), 719 (w).

**EA: C<sub>43</sub>H<sub>62</sub>BrNS (704.9) berechnet:** C 73.26, H 8.87, N 1.99, S 4.55; gefunden: C 73.52, H 8.74, N 1.91, S 4.46.

3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**6i**)C<sub>43</sub>H<sub>62</sub>BrNOS

720.94

MS 455

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6** ergaben die Reaktionen die Verbindung **6i** (541 mg, 75 %, *Negishi*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.2 oder 418 mg, 58 %, *Suzuki*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.3 oder 601 mg, 83 %, BLEBS, Kapitel 5.5.2.4) als farbloses Öl.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan): 0.08.

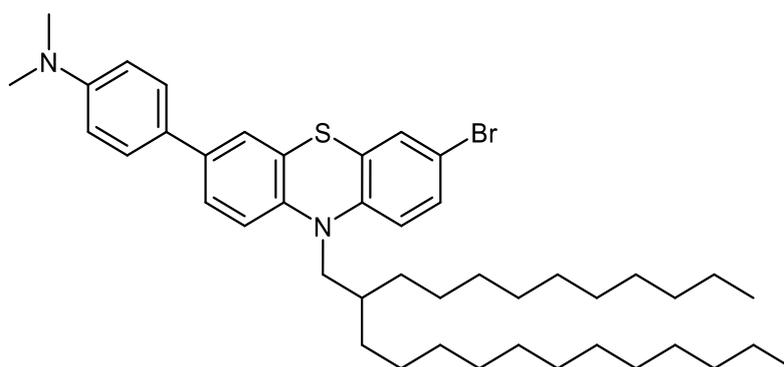
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.39 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 1 H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 1 H), 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 1 H), 6.97 – 7.01 (m, 3 H), 3.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2 H), 3.83 (d, J<sub>H-H</sub> = 1.0 Hz, 3 H), 2.00 – 2.03 (m, 1 H), 1.20 – 1.49 (m, 40 H), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.8 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 160.4 (C<sub>quart</sub>), 146.3 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 136.6 (C<sub>quart</sub>), 133.1 (C<sub>quart</sub>), 131.1 (CH), 130.3 (CH), 128.4 (2 CH), 126.7 (CH), 126.2 (C<sub>quart</sub>), 126.1 (CH), 118.8 (CH), 117.8 (CH), 115.3 (2 CH), 114.9 (C<sub>quart</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH<sub>2</sub>), 35.3 (CH), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (2 CH<sub>2</sub>), 30.6 (2 CH<sub>2</sub>), 30.4 (4 CH<sub>2</sub>), 30.3 (2 CH<sub>2</sub>), 30.1 (4 CH<sub>2</sub>), 26.8 (2 CH<sub>2</sub>), 23.4 (2 CH<sub>2</sub>), 14.4 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 719 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>).

**IR**  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1609 (w), 1518 (w), 1491 (m), 1456 (s), 1441 (m), 1391 (w), 1377 (w), 1335 (w), 1308 (w), 1290 (w), 1246 (m), 1179 (m), 1161 (w), 1109 (w), 1082 (w), 1051 (w), 1028 (w), 999 (w), 930 (w), 882 (w), 868 (w), 833 (w), 806 (m), 787 (w), 756 (w), 737 (w), 720 (w), 694 (w), 638 (w).

**EA:** C<sub>43</sub>H<sub>62</sub>BrNOS (720.94) berechnet: C 71.64, H 8.67, N 1.94 S 4.45; gefunden: C 71.93, H 8.41, N 1.84, S 4.34.

4-(7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**6j**)C<sub>44</sub>H<sub>65</sub>BrN<sub>2</sub>S

733.98

MS 556

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6** ergab die Reaktion die Verbindung **6j** (514 mg, 70 %, *Negishi*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.1) als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.15.

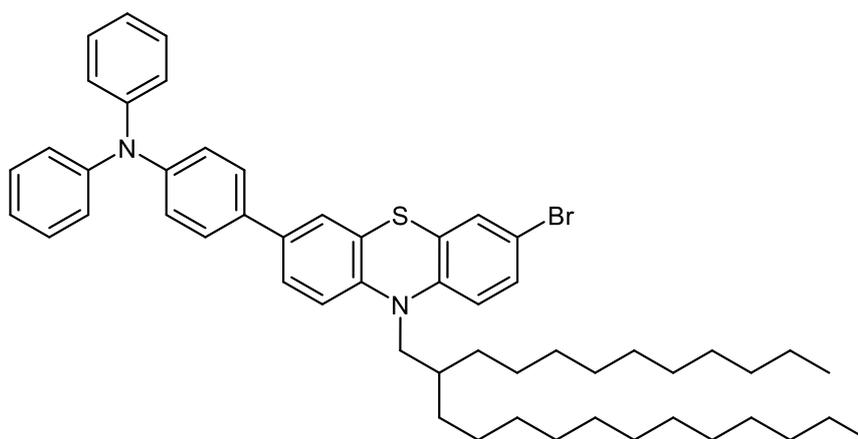
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 7.45 – 7.48 (m, 2 H), 7.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.32 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 1 H), 7.30 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 1 H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 1 H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 6.78 – 6.81 (m, 2 H), 3.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.97 (s, 6H), 1.99 – 2.03 (m, 1 H), 1.18 – 1.48 (m, 40 H), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.2 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 151.1 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 137.2 (C<sub>quart</sub>), 131.0 (CH), 130.3 (CH), 128.8 (C<sub>quart</sub>), 128.4 (C<sub>quart</sub>), 127.8 (2 CH), 126.1 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 125.5 (CH), 118.7 (CH), 117.8 (CH), 114.7 (C<sub>quart</sub>), 113.8 (2 CH), 52.3 (CH<sub>2</sub>), 40.6 (2 CH<sub>3</sub>), 35.3 (CH), 32.7 (2 CH<sub>2</sub>), 32.1 (2 CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (2 CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (3 CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (3 CH<sub>2</sub>), 26.8 (2 CH<sub>2</sub>), 23.4 (2 CH<sub>2</sub>), 14.4 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 732 ([<sup>79</sup>Br-M]<sup>+</sup>).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 2953 (w), 2920 (m), 2851 (m), 1609 (w), 1518 (w), 1491 (m), 1456 (s), 1441 (m), 1391 (w), 1377 (w), 1335 (w), 1308 (w), 1290 (w), 1246 (m), 1179 (m), 1161 (w), 1109 (w), 1082 (w), 1051 (w), 1028 (w), 999 (w), 930 (w), 882 (w), 868 (w), 833 (w), 806 (m), 787 (w), 756 (w), 737 (w), 720 (w), 694 (w), 638 (w).

**EA:** C<sub>44</sub>H<sub>65</sub>BrN<sub>2</sub>S (733.98) berechnet: C 72.00, H 8.93, N 3.82 S 4.73; gefunden: C 72.29, H 8.87, N 3.74 S 4.43.

4-(7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-diphenylanilin (**6k**)C<sub>54</sub>H<sub>69</sub>BrN<sub>2</sub>S

858.12

MS 540

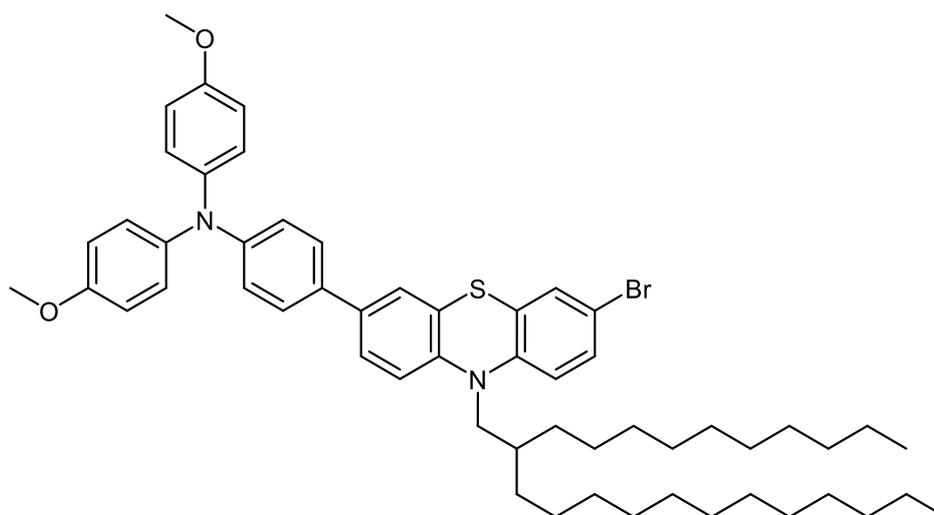
Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6** ergaben die Reaktionen die Verbindung **6k** (541 mg, 75 %, *Negishi*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.2 oder 369 mg, 43 %, *Suzuki*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.3) als farbloses Öl.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.20.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 7.54 – 7.57 (m, 2 H), 7.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.44 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.29 – 7.33 (m, 4 H), 7.33 – 7.35 (m, 1 H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 1 H), 7.08 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.3 Hz, 7 H), 7.03 – 7.05 (m, 2 H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 1 H), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.2 Hz, 1 H), 1.18 – 1.50 (m, 40 H), 0.87 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.7 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 148.6 (2 C<sub>quart</sub>), 148.0 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 136.1 (C<sub>quart</sub>), 134.6 (C<sub>quart</sub>), 131.0 (CH), 130.3 (4 CH), 130.2 (CH), 128.0 (2 CH), 126.5 (CH), 125.8 (CH), 125.2 (4 CH), 124.9 (CH, C<sub>quart</sub>), 124.6 (2 CH), 124.0 (2 CH), 123.7 (C<sub>quart</sub>), 118.7 (CH), 117.7 (CH), 117.9 (C<sub>quart</sub>), 114.8 (C<sub>quart</sub>), 52.2 (CH<sub>2</sub>), 35.2 (CH), 32.7 (2 CH<sub>2</sub>), 32.1 (2 CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (4 CH<sub>2</sub>), 30.3 (2 CH<sub>2</sub>), 30.1 (4 CH<sub>2</sub>), 26.8 (2 CH<sub>2</sub>), 23.4 (2 CH<sub>2</sub>), 14.4 (2 CH<sub>3</sub>).

**HRMS (ESI):** *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>54</sub>H<sub>69</sub>BrN<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>: 856.4359; gemessen: 856.4359.

4-(7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (**6I**)

$$\text{C}_{56}\text{H}_{73}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$$

918.18

MS 542

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6** ergaben die Reaktionen die Verbindung **6I** (675 mg, 74 %, *Negishi*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.2 oder 369 mg, 43 %, *Suzuki*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.3) als farbloses Öl.

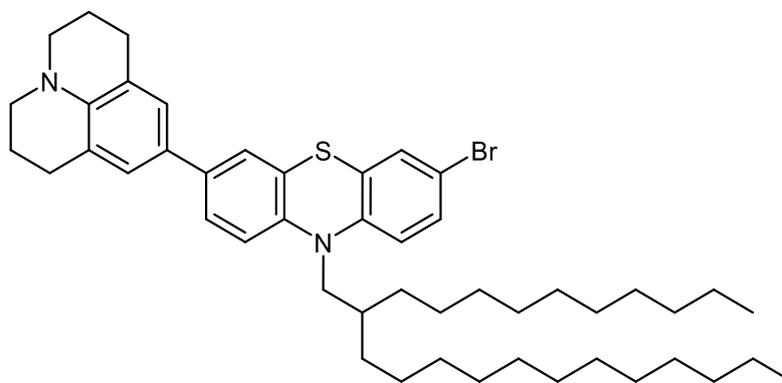
$R_f$  (*n*-Hexan): 0.09.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 7.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$  Hz, 2 H), 7.39 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.1$  Hz, 1 H), 7.33 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H), 7.31 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 1 H), 7.09 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$  Hz, 1 H), 7.07 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$  Hz, 4 H), 7.03 – 7.00 (m, 1 H), 6.99 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz, 1 H), 6.91 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz, 4 H), 6.90 – 6.88 (m, 2 H), 3.86 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 2 H), 3.79 (s, 6 H), 2.01 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 1 H), 1.49 – 1.18 (m, 40 H), 0.87 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.3$  Hz, 6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 157.3 (2  $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 149.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 141.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 132.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.9 (CH), 130.1 (CH), 128.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.6 (6 CH), 126.2 (CH), 126.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 125.6 (CH), 121.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.1 (2 CH), 118.6 (CH), 117.7 (CH), 115.7 (4 CH), 114.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 (CH), 32.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.40 (4  $\text{CH}_2$ ), 30.3 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.1 (6  $\text{CH}_2$ ), 26.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 14.4 (2  $\text{CH}_3$ ).

**HRMS (ESI):**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  berechnet für  $[\text{C}_{56}\text{H}_{73}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}]^+$ : 916.4571; gemessen: 916.4571.

3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)-10*H*-phenothiazin (**6n**)



$C_{48}H_{69}BrN_2S$

786.06

MS 564

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Donor-substituierten 3-Bromphenothiazinen **6** ergaben die Reaktionen die Verbindung **6n** (134 mg, 17 %, *Negishi*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.2 oder 637 mg, 81 %, *Suzuki*-Kupplung, Kapitel 5.5.2.3) als farbloses Öl.

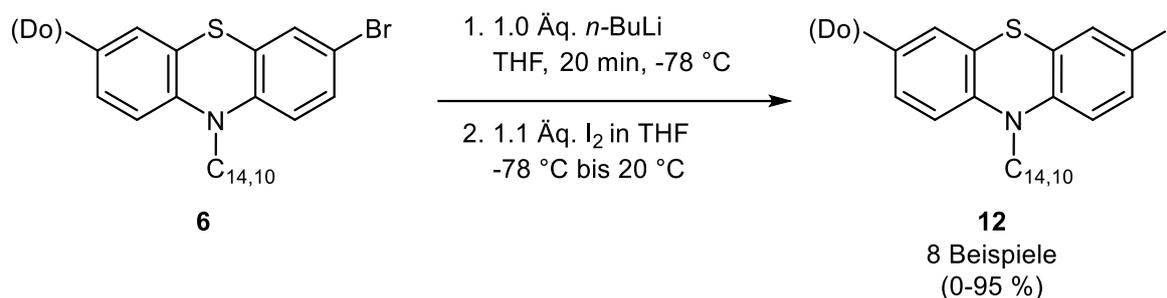
$R_f$  (*n*-Hexan/Triethylamin 100:1): 0.37.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 7.23 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.6 Hz, 1 H), 7.21 – 7.18 (m, 1 H), 7.16 (d,  $^3J_{H-H}$  = 10.9 Hz, 2 H), 6.88 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.5 Hz, 1 H), 6.86 (s, 2 H), 6.82 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.6 Hz, 1 H), 3.69 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 3.02 (t,  $^3J_{H-H}$  = 5.7 Hz, 4 H), 2.63 (t,  $^3J_{H-H}$  = 6.6 Hz, 4 H), 1.87 (p,  $^3J_{H-H}$  = 6.6 Hz, 1 H), 1.81 (p,  $^3J_{H-H}$  = 6.2 Hz, 4 H), 1.34 – 1.04 (m, 40 H), 0.75 (td,  $^3J_{H-H}$  = 7.0 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 2.6 Hz, 6 H).

**$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 146.5 ( $C_{quart}$ ), 144.0 ( $C_{quart}$ ), 143.4 ( $C_{quart}$ ), 137.6 ( $C_{quart}$ ), 131.0 (CH), 130.2 (CH), 128.9 ( $C_{quart}$ ), 127.6 ( $C_{quart}$ ), 125.9 ( $C_{quart}$ ), 125.7 (3 CH), 125.2 (CH), 122.6 (2  $C_{quart}$ ), 118.6 (CH), 117.7 (CH), 114.7 ( $C_{quart}$ ), 52.3 ( $CH_2$ ), 50.8 (2  $CH_2$ ), 35.4 (CH), 32.9 ( $CH_2$ ), 32.3 ( $CH_2$ ), 32.2 ( $CH_2$ ), 30.8 (2  $CH_2$ ), 30.6 (3  $CH_2$ ), 30.5 (2  $CH_2$ ), 30.3 (6  $CH_2$ ), 28.7 (2  $CH_2$ ), 27.0 (2  $CH_2$ ), 23.0 (3  $CH_2$ ), 14.6 (2  $CH_3$ ).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 784 ( $[M]^+$ ).

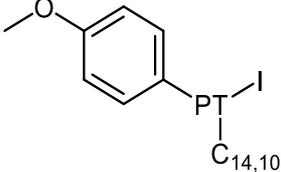
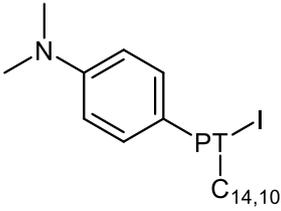
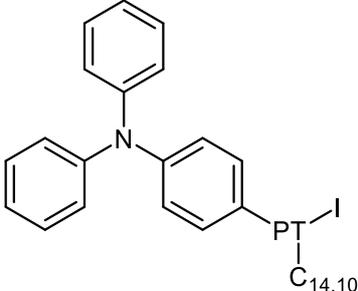
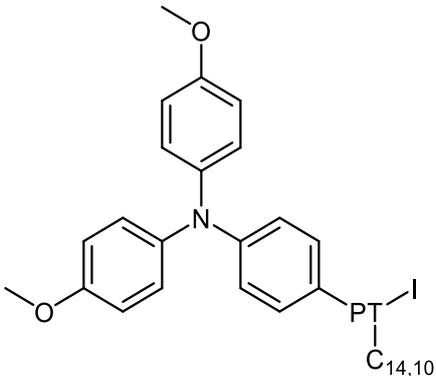
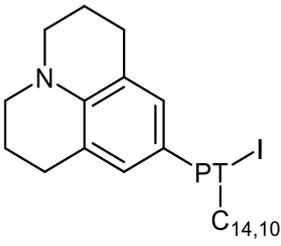
### 5.6.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12**

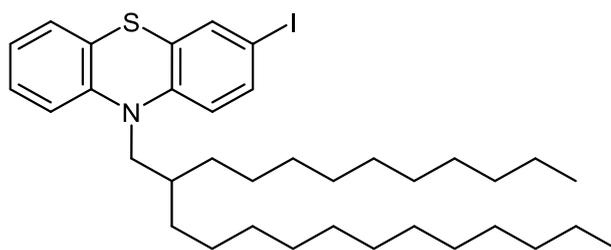


In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr mit Septum wurde Phenothiazin **6** in 5 mL/mmol THF gelöst und mittels eines Aceton-Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Zur Lösung wurden 1.0 Äq. *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) mittels Spritze über 10 min hinzuge tropft. Nach 20 min wurde die über Molsieb (3 Å) getrocknete Lösung aus 1.1 Äq. Iod (10.0 mmol) in 2 mL/mmol THF mittels einer Spritze langsam 15 min lang hinzuge tropft. Nach weiteren 30 min Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 20 °C erwärmt, mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung (1.0 M) versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan).

Tabelle 31: Ansatzgrößen für die 3-Iodphenothiazine **12**.

Eintrag	Phenothiazinbromid <b>6</b> mmol; mg	Iod mmol; mg	Ausbeute 3-Iodphenothiazin <b>12</b> mg; %
1	1.00; 613	1.10; 279	 <b>12a</b> 629; 95
2	3.20; 2182	3.50; 882	 <b>12b</b> 1346; 58
3	1.30; 905	1.40; 357	 <b>12c</b> 894; 93

Eintrag	Phenothiazinbromid <b>6</b> mmol; mg	Iod mmol; mg	Ausbeute 3-Iodphenothiazin <b>12</b> mg; %
4	0.840; 608	0.930; 235	 <b>12d</b> 413; 64
5	0.840; 616	0.920; 235	 <b>12e</b> 233; 36
6	0.840; 704	0.920; 235	 <b>12f</b> 630; 70
7	0.710; 650	0.780; 198	 <b>12g</b> 488; 71
8	0.910; 714	1.00; 254	 <b>12h</b> 0; 0

10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-10H-phenothiazin (**12a**)C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>INS

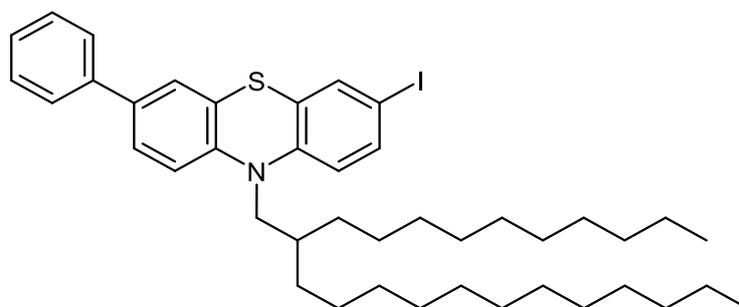
661.82

MS 441

Nach der allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.6.1.1) ergab die Reaktion die Verbindung **12a** (629 mg, 95 %) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 7.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 7.25 – 7.21 (m, 1 H), 7.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.2 Hz, 1 H), 6.98 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.2 Hz, 1 H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 3.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.00 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 1 H), 1.50 – 1.21 (m, 40 H), 0.90 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 0.9 Hz, 6 H).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 737 ([M]<sup>+</sup>).

10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-7-phenyl-10H-phenothiazin (**12b**)C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>INS

737.91

MS 524

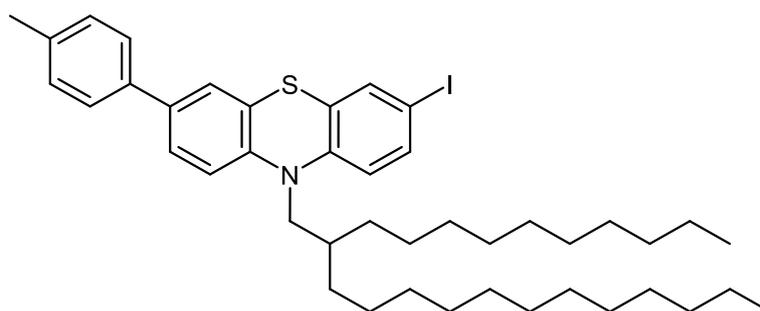
Nach der allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.6.1.1) ergab die Reaktion die Verbindung **12b** (1346 mg, 58 %) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 7.60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 2 H), 7.49 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.5 Hz, 2 H), 7.44 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 7.45 - 7.39 (m, 3 H), 7.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 1 H), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 1 H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 3.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.01 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.4 Hz, 1 H), 1.48 - 1.18 (m, 40 H), 0.87 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.9 Hz, 6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 146.7$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),  $145.7$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),  $140.6$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),  $137.1$  (CH),  $136.7$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),  $136.1$  (CH),  $129.9$  (2 CH),  $128.9$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),  $128.1$  (CH),  $127.3$  (2 CH),  $127.1$  (CH),  $126.5$  (CH),  $126.3$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),  $119.2$  (CH),  $117.8$  (CH),  $84.9$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ),  $52.2$  ( $\text{CH}_2$ ),  $35.4$  (CH),  $32.9$  (2  $\text{CH}_2$ ),  $32.3$  (2  $\text{CH}_2$ ),  $30.8$  (2  $\text{CH}_2$ ),  $30.6$  (4  $\text{CH}_2$ ),  $30.5$  (2  $\text{CH}_2$ ),  $30.3$  (4  $\text{CH}_2$ ),  $27.0$  (2  $\text{CH}_2$ ),  $23.6$  (2  $\text{CH}_2$ ),  $14.6$  (2  $\text{CH}_3$ ).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 737 ( $[\text{M}]^+$ ).

10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (**12c**)



$\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{INS}$

751.94

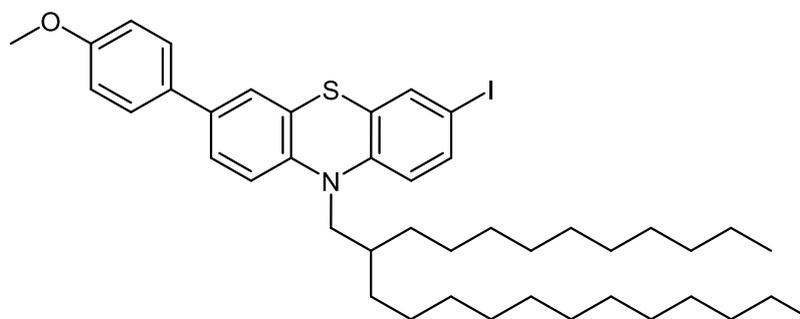
MS 568

Nach der allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.6.1.1) ergab die Reaktion die Verbindung **12c** (894 mg, 93 %) als farbloses Öl.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 7.53 - 7.46$  (m, 5 H),  $7.41$  (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$  Hz, 1 H),  $7.24$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 2 H),  $7.11$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz, 1 H),  $6.88$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$  Hz, 1 H),  $3.86$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 2 H),  $2.35$  (s, 3 H),  $2.01$  (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 13.4$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 1 H),  $1.50 - 1.17$  (m, 40 H),  $0.88$  (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$  Hz, 6 H).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 751 ( $[\text{M}]^+$ ).

10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (**12d**)



$\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{INOS}$

767.94

MS 522

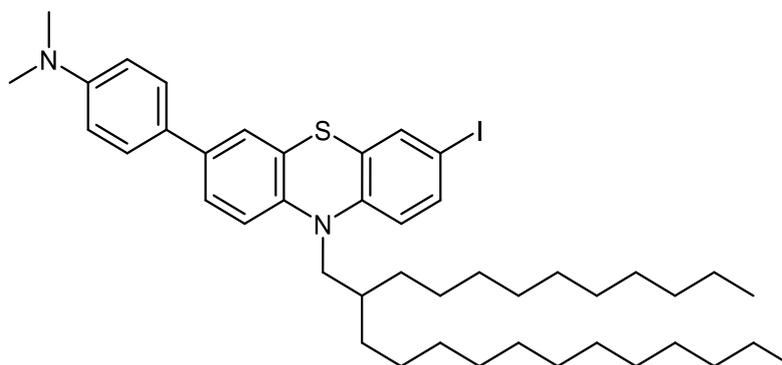
Nach der allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.6.1.1) ergab die Reaktion die Verbindung **12d** (413 mg, 64 %) als farbloses Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 7.49 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.44 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 1 H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 3.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 5 H), 2.00 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.3 Hz, 1 H), 1.49 - 1.18 (m, 40 H), 0.87 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.4 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 160.3 (C<sub>quart</sub>), 146.8 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 137.1 (CH), 136.4 (C<sub>quart</sub>), 136.0 (CH), 133.0 (C<sub>quart</sub>), 128.9 (C<sub>quart</sub>), 128.3 (CH), 126.5 (CH), 126.2 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 119.1 (CH), 117.7 (CH), 115.2 (CH), 84.7 (C<sub>quart</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (CH<sub>2</sub>), 35.4 (CH), 32.8 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (2 CH<sub>2</sub>), 30.8 (2 CH<sub>2</sub>), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 30.5 (4 CH<sub>2</sub>), 30.3 (2 CH<sub>2</sub>), 30.2 (2 CH<sub>2</sub>), 26.9 (2 CH<sub>2</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, m/z):** 767 ([M]<sup>+</sup>).

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-iod-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**12e**)



C<sub>44</sub>H<sub>65</sub>IN<sub>2</sub>S

780.98

MS 527

Nach der allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.6.1.1) ergab die Reaktion die Verbindung **12e** (223 mg, 27 %) als braunes Öl.

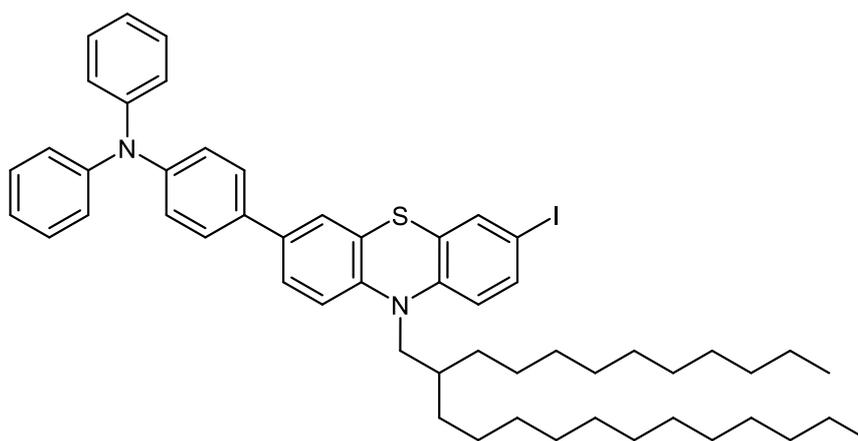
**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 7.35 - 7.28 (m, 4 H), 7.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.21 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 6.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 1 H), 6.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 6.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 3.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 2.82 (s, 6 H), 1.87 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 1 H), 1.36 - 1.05 (m, 40 H), 0.74 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.7 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 151.1 (C<sub>quart</sub>), 147.0 (C<sub>quart</sub>), 144.3 (C<sub>quart</sub>), 137.1 (C<sub>quart</sub>), 137.0 (CH), 136.0 (CH), 129.0 (C<sub>quart</sub>), 128.3 (C<sub>quart</sub>), 127.8 (2 CH), 126.1 (C<sub>quart</sub>), 125.9 (CH), 125.4 (CH), 119.1 (CH), 117.7 (CH), 117.5 (CH), 113.7 (2 CH), 84.5 (C<sub>quart</sub>), 52.2 (CH<sub>2</sub>), 40.7

(CH<sub>3</sub>), 35.4 (CH), 32.9 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 30.8 (3 CH<sub>2</sub>), 30.6 (4 CH<sub>2</sub>), 30.5 (2 CH<sub>2</sub>), 30.3 (2 CH<sub>2</sub>), 27.0 (2 CH<sub>2</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>), 14.6 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 780 ([M]<sup>+</sup>).

4-(7-Iod-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-diphenylanilin (**12f**)



C<sub>54</sub>H<sub>69</sub>IN<sub>2</sub>S

905.12

MS 547

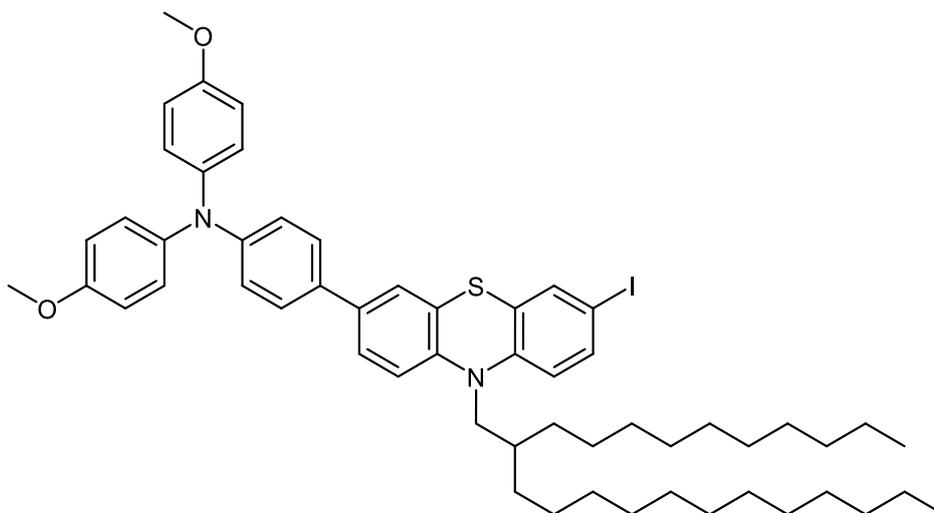
Nach der allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.6.1.1) ergab die Reaktion die Verbindung **12f** (630 mg, 70 %) als gelbliches Öl.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.43.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 7.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2 H), 7.50 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.47 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.45 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 7.41 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4 H), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.3 Hz, 6 H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.9 Hz, 3 H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 3.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.01 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, 1 H), 1.49 – 1.18 (m, 40 H), 0.87 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 148.6 (2 C<sub>quart</sub>), 147.9 (C<sub>quart</sub>), 146.6 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 137.0 (CH), 136.0 (CH), 135.9 (C<sub>quart</sub>), 134.5 (C<sub>quart</sub>), 130.3 (4 CH), 128.7 (C<sub>quart</sub>), 128.0 (2 CH), 126.4 (CH), 126.2 (C<sub>quart</sub>), 125.8 (CH), 125.2 (4 CH, C<sub>quart</sub>), 124.6 (2 CH), 124.0 (2 CH), 119.1 (CH), 117.7 (CH), 52.1 (CH<sub>2</sub>), 35.2 (CH), 32.7 (2 CH<sub>2</sub>), 32.1 (2 CH<sub>2</sub>), 30.6 (2 CH<sub>2</sub>), 30.4 (4 CH<sub>2</sub>), 30.3 (2 CH<sub>2</sub>), 30.1 (3 CH<sub>2</sub>), 26.8 (2 CH<sub>2</sub>), 23.4 (2 CH<sub>2</sub>), 14.4 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 904 ([M]<sup>+</sup>).

4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-iod-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (**12g**)

$$\text{C}_{56}\text{H}_{73}\text{IN}_2\text{O}_2\text{S}$$

$$965.18$$

$$\text{MS } 528$$

Nach der allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.6.1.1) ergab die Reaktion die Verbindung **12g** (488 mg, 71 %) als gelbliches Öl.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 7.46 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.42 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.40 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 1 H), 7.39 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 7.34 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1 H), 7.04 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.9 Hz, 4 H), 7.01 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 6.89 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.9 Hz, 4 H), 6.87 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 6.79 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 8.6 Hz, 1 H), 3.79 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 3.77 (s, 9 H), 1.99 (p, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 1 H), 1.47 – 1.18 (m, 40 H), 0.87 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 2.3 Hz, 6 H).

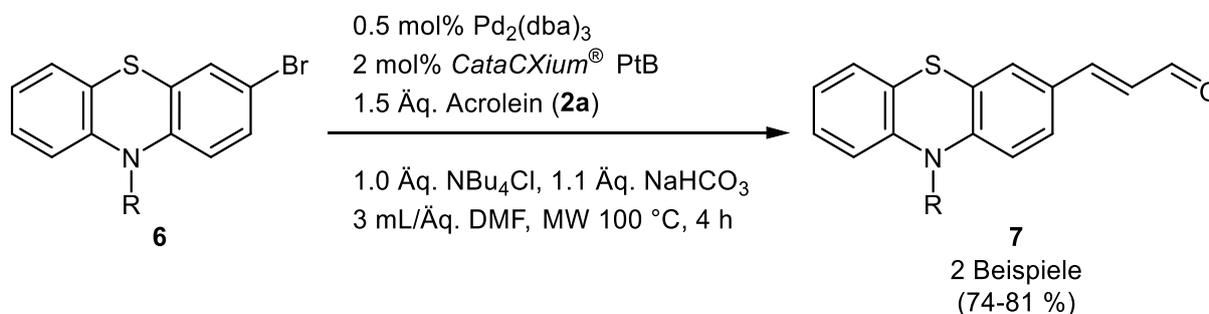
**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 157.3 (2 C<sub>quart</sub>), 144.8 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (2 C<sub>quart</sub>), 137.1 (CH), 136.5 (C<sub>quart</sub>), 136.1 (CH), 132.3 (C<sub>quart</sub>), 129.9 (CH), 129.1 (C<sub>quart</sub>), 128.9 (C<sub>quart</sub>), 127.8 (C<sub>quart</sub>), 127.8 (6 CH), 127.7 (CH), 127.5 (CH), 126.2 (C<sub>quart</sub>), 121.3 (2 CH), 117.7 (CH), 115.8 (4 CH), 101.0 (C<sub>quart</sub>), 55.9 (2 CH<sub>3</sub>), 52.2 (CH<sub>2</sub>), 35.4 (CH), 32.9 (2 CH<sub>2</sub>), 32.3 (2 CH<sub>2</sub>), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 30.8 (2 CH<sub>2</sub>), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (3 CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (2 CH<sub>2</sub>), 23.6 (2 CH<sub>2</sub>), 14.6 (2 CH<sub>3</sub>). k

**EI-MS (70 eV, *m/z* (%)):** 964 ([M]<sup>+</sup>, 100).

## 5.7. Merocyaninsynthesen

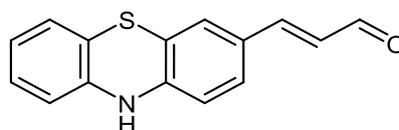
### 5.7.1. Zimtaldehyde

#### 5.7.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Zimtaldehyden **7**



In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 5 mg (0.50 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und 6 mg (2.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 287 mg (1.00 mmol) NBU<sub>4</sub>Cl, 1.00 mmol Phenothiazin **6a** oder **6b**, 84 mg (1.50 mmol) Acrolein **2a**, 185 mg (2.20 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 100 °C 4 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton).

(*E*)-3-(10-Phenothiazin-3-yl)acrylaldehyd (**7a**)



C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NOS

253.32

MS 203

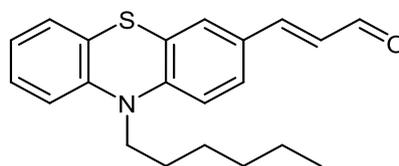
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Zimtaldehyden **7** (Kapitel 5.6) ergab die Reaktion die Verbindung **7a** (204 mg, 81 %) als orangenen Feststoff.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/Aceton = 3:1): 0.20.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO): δ = 9.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 1H), 8.24 (s, 1H), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.8 Hz, 1H), 7.34 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 1H), 7.30 (t, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, 1H), 7.00 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 1H), 6.94 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-</sub>

$\delta$  = 1.4 Hz, 1 H), 6.82 (tt,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.2 Hz, 1 H), 6.73 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 2.4 Hz, 1 H), 6.71 (ddd,  $^3J_{H-H}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 2.2 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.3 Hz, 1 H), 6.59 (ddd,  $^3J_{H-H}$  = 15.8 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 0.6 Hz, 1 H). **MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 253 ( $[M]^+$ ).

()-3-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)acrylaldehyd (**7b**)<sup>[60]</sup>



C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NOS

337.48

MS 205

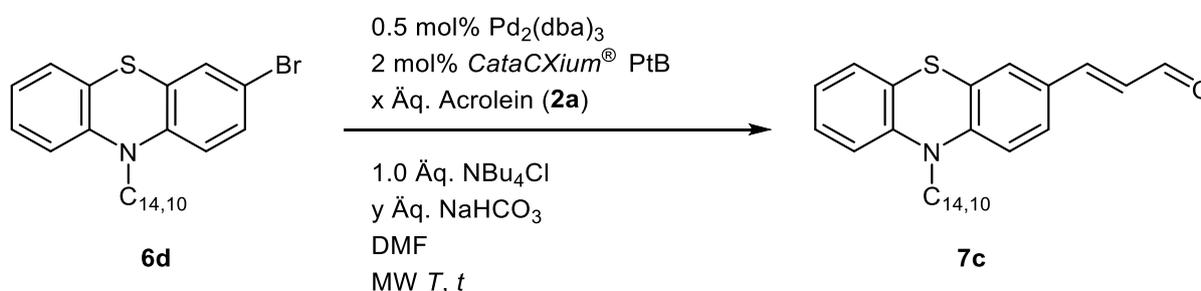
Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Synthese von Zimtaldehyden **7** (Kapitel 5.6) ergab die Reaktion die Verbindung **7b** (374 mg, 74 %) als orangenen Feststoff.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Aceton = 3:1): 0.57.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):**  $\delta$  = 9.63 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.33 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 8.5 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 2.1 Hz, 1 H), 7.32 (d,  $^3J_{H-H}$  = 15.7 Hz, 1 H), 7.29 (d,  $^4J_{H-H}$  = 2.1 Hz, 1 H), 7.16 (ddd,  $^3J_{H-H}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 7.3 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 1.5 Hz, 1 H), 7.11 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.5 Hz, 1 H), 6.94 (td,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.1 Hz, 1 H), 6.87 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.2 Hz, 1 H), 6.84 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.5 Hz, 1 H), 6.57 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 15.8 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 7.7, 1 H), 3.86 (t,  $^3J_{H-H}$  = 7.3 Hz, 2 H), 1.80 (p,  $^3J_{H-H}$  = 7.4 Hz, 2 H), 1.43 (p,  $^3J_{H-H}$  = 7.3 Hz, 2 H), 1.31 (dq,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 3.6 Hz, 4 H), 0.89 – 0.85 (m, 3 H).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 337 ( $[M]^+$ ).

### 5.7.1.2 Sensitivitätsanalyse der Heck-Kupplung von 3-Bromphenothiazin **6d** mit Acrolein (**2a**)



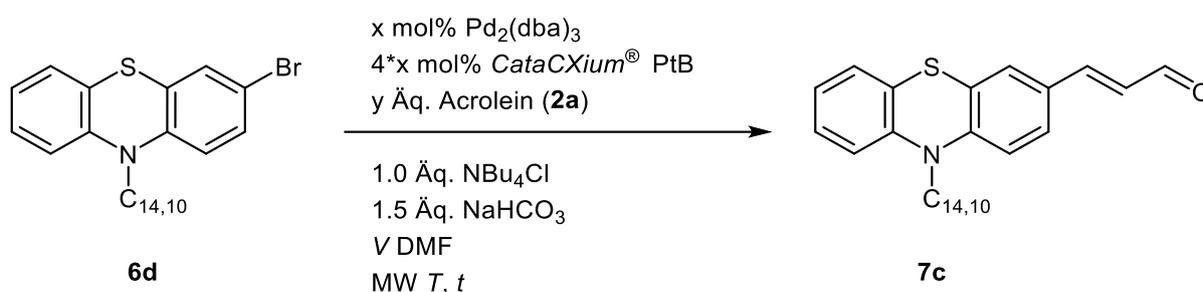
Für die Optimierungsreaktionen wurde eine Stammlösung aus 4.94 g (8.00 mmol) 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**6d**), 24 ml DMF und 248 mg Dibenzylether vorbereitet. Aus dieser Stammlösung wurden unter starkem Rühren 1.17 g (205 mg (0.33 mmol) 3-Brom-

10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**6d**), 1 mL DMF, 17 mg (0.083 mmol) Dibenzylether) in ein dickwandiges 10 mL Mikrowellenröhrchen vorgelegt. Danach wurden 2 mg (0.50 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 2 mg (2 mol%) CataCXium® PtB, 110 mg (0.33 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, Acrolein (**2a**) und NaHCO<sub>3</sub> hinzugegeben. Die Suspension wird für einige Minuten stark durchmengt und im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach der Reaktionszeit wurden 0.3 mL der Reaktionslösung mit ca. 6 mL Aceton-D<sub>6</sub> über eine kurze Kieselgelfritte (ca. 4x15 mm) in ein NMR-Röhrchen gespült und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen.

Tabelle 32: Optimierungstabelle für die Heck-Kupplung zu Verbindung **7c**.

Eintrag	Versuchsnr.	T °C	t h	Acrolein ( <b>2a</b> )	Base	Ausbeute <b>7c</b>
				mg; mmol	mg; mmol	%
1	MS 232	100	4	28; 0.50	32; 0.37	62
2	MS 238	100	4	28; 0.50	32; 0.37	68
3	MS 241	100	4	28; 0.50	32; 0.37	62
4	MS239	90	3	21; 0.37	32; 0.37	2
5	MS233	110	3	21; 0.37	43; 0.50	44
6	MS 235	90	5	21; 0.37	43; 0.50	3
7	MS 237	110	5	21; 0.37	32; 0.37	22
8	MS 240	90	3	37; 0.63	43; 0.50	69
9	MS 236	110	3	37; 0.63	32; 0.37	55
10	MS 243	90	5	37; 0.63	32; 0.37	60
11	MS 234	110	5	37; 0.63	43; 0.50	67

### 5.7.1.3 Konventionelle Optimierung der Heck-Kupplung von 3-Bromphenothiazin **6d** mit Acrolein (**2a**)



Für die Optimierungsreaktionen wurde eine Stammlösung aus 4.94 g (8.00 mmol) 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**6d**), 24 ml DMF und 248 mg Dibenzylether vorbereitet. Aus dieser Stammlösung wurden unter starkem Rühren 1.17 g (205 mg, 0.33 mmol) 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin (**6d**), 1 mL DMF, 17 mg (0.083 mmol) Dibenzylether) in ein dickwandiges 10 mL Mikrowellenröhrchen vorgelegt. Danach wurden 2 mg (0.50 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 2 mg (2 mol%) CataCXium® PtB, 110 mg (0.33 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, Acrolein (**2a**) und 42 mg (0.50 mmol) NaHCO<sub>3</sub> hinzugegeben. Die Suspension wird für einige Minuten stark durchmengt und im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach der Reaktionszeit wurden zu manchen Reaktionslösungen Acrolein (**2a**) und/oder Katalysator hinzugegeben und im

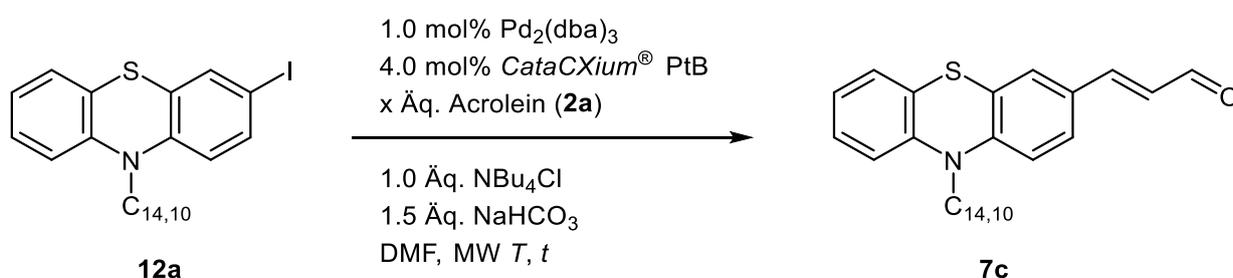
Mikrowellenreaktor ein zweites Mal umgesetzt. Zur Kontrolle des Umsatzes wurden 0.3 mL der Reaktionslösung mit ca. 6 mL Aceton-D<sub>6</sub> über eine kurze Kieselgelfritte (ca. 4x15 mm) in ein NMR-Röhrchen gespült und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen. Anschließend wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton 1000:8).

Tabelle 33: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Heck-Kupplung am Beispiel **7c**.

Eintrag	Versuchsnr.	t h	DMF	DMF	Acrolein ( <b>2a</b> )	Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub>	Ausbeute <sup>a</sup> <b>7c</b>
			mL/mmol	mL	Äq.; mmol; mg	mol%; mg	%
1	MS 246	3	3	1	1.50; 0.50; 28	0.5; 1.5	55
2	MS 248	2·3	6	2	3.00; 1.00; 56	1.0; 3.1	62/80 <sup>b</sup>
3	MS 267	3	6	2	7.50; 2.50; 420	1.0; 3.1	63
4	MS 268	3	6	2	3.00; 1.00; 56	2.0; 6.1	65
5	MS 269	2·1.5	6	2	2·(3.00; 1.00; 56)	1.0; 3.1	53
6	MS 271/273	2·1.5	9	3	2·(3.00; 1.00; 56)	2·(1.0; 3.1)	83
7	MS 272	2·1.5	9	3	2·(3.00; 1.00; 56)	2·(1.0; 3.1)	80/90 <sup>b</sup>
8	MS 276	2·1.5	9	3	2·(3.00; 1.00; 56)	2·(1.0; 3.1)	81/>99 <sup>b</sup>
9	MS 274	2·1.5	9	3	2·(1.50; 1.00; 28)	2·(0.5; 1.5)	76

<sup>a</sup> Ausbeute nach Isolierung durch Säulenchromatographie, <sup>b</sup> Bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, Standard: Dibenzylether.

#### 5.7.1.4 Optimierung der Heck-Kupplung von 3-Iodphenothiazin **12a** mit Acrolein (**2a**).

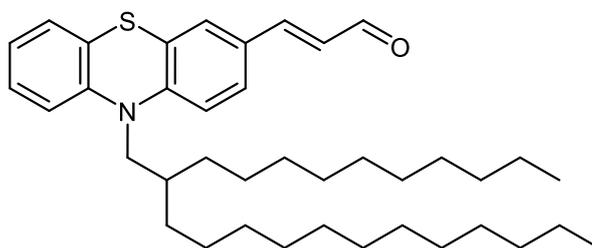


In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 3 mg (1.0 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 4 mg (4.0 mol%) CataCXium® PtB, 93 mg (0.33 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, 220 mg (0.33 mmol) Phenothiazin **12a**, Acrolein (**2a**), 42 mg (0.50 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wird im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton 1000:8).

Tabelle 34: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Verbindung **7c** ausgehend von 3-Iodphenothiazin **12a**.

Eintrag	Versuchsnr.	Acrolein ( <b>2a</b> )	T	t	Ausbeute <b>12a</b>
		Äq.; mg	°C	h	%; mg
1	MS 452	3.0; 56	90	0.33	75; 148
2	MS 459	1.5; 28	90	0.33	40; 79
3	MS 462	3.0; 56	90	2.0	72; 142
4	MS 465	3.0; 56	110	1.5	98; 194

(*E*)-3-(10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)acrylaldehyd (**7c**)



C<sub>39</sub>H<sub>59</sub>NOS

589.97

MS 244/273

Nach der Optimierung der Heck-Kupplung von 3-Bromphenothiazin **6e** (Kapitel 5.7.1.3) bzw. 3-Iodphenothiazin **12a** mit Acrolein (**2a**) (Kapite 5.7.1.4) ergab die Reaktion die Verbindung **7c** (177 mg, 81 %, ausgehend von **6e** bzw. 214 mg, 98 %, ausgehend von **12a**) als oranges Öl.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.42.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 9.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 1 H), 7.59 – 7.53 (m, 2 H), 7.52 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 7.23 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H), 7.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 1 H), 7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 1 H), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.1 Hz, 1 H), 6.99 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.1 Hz, 1 H), 6.67 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 1 H), 3.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.01 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.0 Hz, 1 H), 1.51 - 1.19 (m, 40 H), 0.88 (td, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 193.8 (CH), 152.5 (CH), 149.5 (C<sub>quart</sub>), 145.8 (C<sub>quart</sub>), 130.0 (C<sub>quart</sub>), 129.6 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.0 (C<sub>quart</sub>), 125.7 (C<sub>quart</sub>), 124.2 (CH), 117.8 (CH), 117.4 (CH), 52.4 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (CH), 32.8 (2 CH<sub>2</sub>), 32.2 (2 CH<sub>2</sub>), 30.8 (2 CH<sub>2</sub>), 30.7 (2 CH<sub>2</sub>), 30.5 (4 CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (3 CH<sub>2</sub>), 26.9 (2 CH<sub>2</sub>), 23.5 (2 CH<sub>2</sub>), 14.5 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 589 ([M]<sup>+</sup>).

**IR**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2953 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2725 (w), 1674 (m), 1618 (w), 1597 (m), 1574 (m), 1553 (w), 1456 (s), 1445 (m), 1410 (w), 1379 (w), 1339 (w), 1242 (m), 1200 (w), 1119 (s), 1040 (w), 1003 (w), 966 (w), 928 (w), 881 (w), 806 (m), 745 (s), 719 (m).

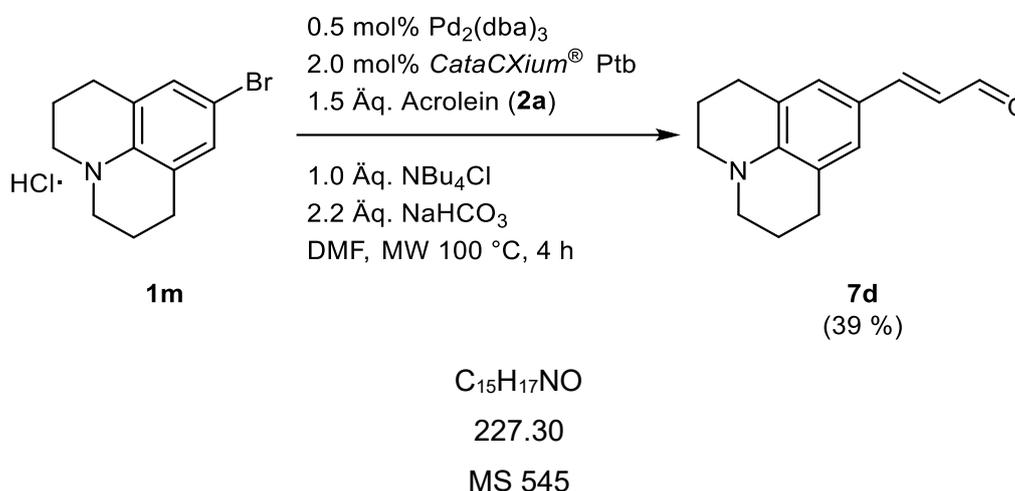
**UV/VIS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) = 304 (13), 405 (7).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm]: 615. **Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 8431.

**EA:**  $\text{C}_{39}\text{H}_{59}\text{NOS}$  (589.97) berechnet: C 79.40, H 10.08, N 2.37, S 5.43, gefunden: C 79.58, H 10.43, N 2.13, S 5.20.

$E_0^{0/+1}$  = 724 mV;  $E_0^{+1/+2}$  = 1517 mV.

### 5.7.1.5 Synthese und Analytik von (*E*)-3-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)acrylaldehyd (**7d**)



In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 5 mg (0.50 mol%)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  und 6 mg (2.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 287 mg (1.00 mmol)  $\text{NBu}_4\text{Cl}$ , 288 mg (1.00 mmol) 4-Bromjulolidinhydrochlorid (**1-HCl**), 84 mg (1.50 mmol) Acrolein (**2a**), 184 mg (2.20 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 100 °C 4 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat), wobei das Produkt mit einer Ausbeute von 39 % (88 mg, 0.39 mmol) in Form von gelben Kristallen gewonnen werden konnte.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.10.

**Smp:** 127-128 °C (lit: 125-127 °C).<sup>[189]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 9.52$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 1 H), 7.36 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.6$  Hz, 1 H), 7.08 (s, 2 H), 6.43 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.6$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 1 H), 3.35 – 3.11 (m, 4 H), 2.72 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz, 4 H), 1.92 (dq,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Hz, 4 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 193.3$  (CH), 155.0 (CH), 146.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.1 (CH), 123.6 (CH), 121.9 (2  $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 50.6 (2  $\text{CH}_2$ ), 28.4 (2  $\text{CH}_2$ ), 22.4 (2  $\text{CH}_2$ ).

**EI-MS (70 eV,  $m/z$  (%)):** 228 (16), 227 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 226 ( $[\text{M-H}]^+$ , 38), 199 ( $[\text{M-CO}]^+$ , 23), 198 ( $[\text{M-CHO}]^+$ , 31), 196 (10), 186 ( $[\text{M-C}_3\text{H}_5]^+$ , 17), 173 ( $[\text{M-C}_3\text{H}_2\text{O}]^+$ , 62), 172 ( $[\text{M-C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$ , 38), 171 ( $[\text{M-C}_3\text{H}_6\text{N}]^+$ , 14), 170 ( $[\text{M-C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$ , 25), 168 (12), 167 (12), 154 (14), 128 ( $[\text{C}_9\text{H}_4\text{O}]^+$ , 11), 125 ( $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$ , 16), 83 ( $[\text{C}_5\text{H}'\text{N}]^+$ , 10).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2967 (w), 2932 (w), 2851 (w), 2822 (w), 2245 (w), 1651 (s), 1638 (m), 1582 (s), 1566 (m), 1522 (s), 1466 (w), 1431 (m), 1395 (m), 1315 (s), 1283 (m), 1248 (w), 1206 (m), 1192 (m), 1167 (w), 1123 (s), 1074 (m), 1044 (m), 1013 (m), 966 (s), 895 (m), 880 (m), 866 (w), 835 (s), 745 (m), 727 (w), 638 (m).

**UV/VIS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]) = 260 (12), 335 (5), 412 (37).

**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm]: 534.

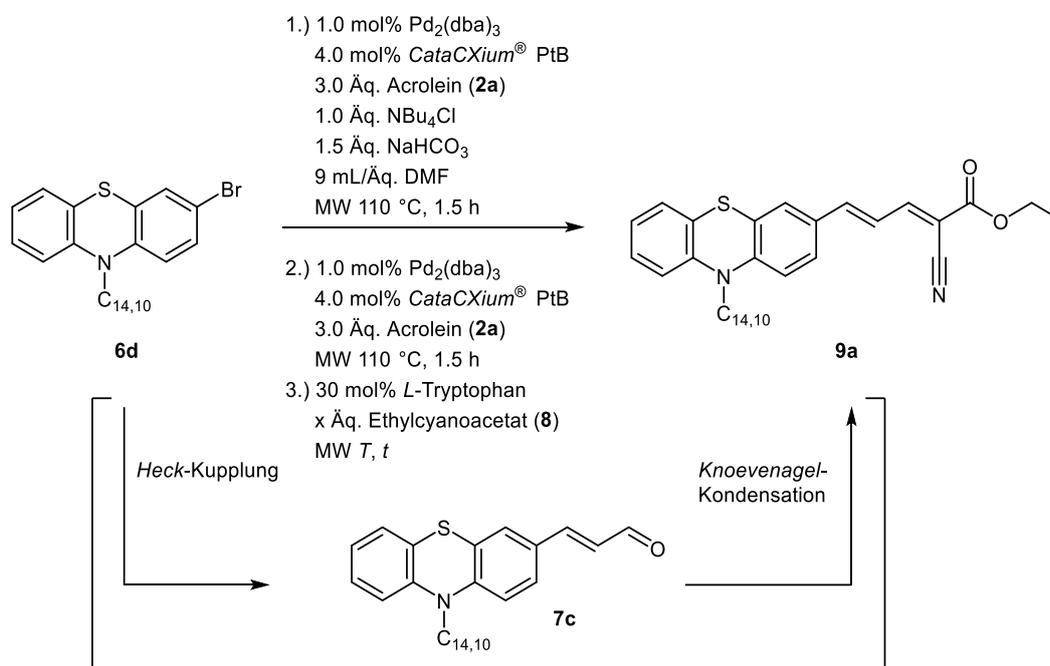
**Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 5545.

**EA:  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$**  (227.3) berechnet: C 79.26, H 7.54, N 6.16; gefunden: C 79.54, H 7.28, N 6.09.

**$E_0^{0/+1}$**  = 882 mV.

## 5.7.2. Ethylcyanoacetat-basierte Merocyanine 9

### 5.7.2.1 Reaktionsbedingungen zur DoE-gestützten Optimierung der Synthese des Merocyanins 9a



In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 3 mg (1.0 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 4 mg (4.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 93 mg (0.33 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, 205 mg (0.33 mmol) Phenthiazin **6d**, 56 mg (1.00 mol) Acrolein (**2a**), 42 mg (0.50 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 110 °C 1.5 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Danach wurden 3 mg (1.0 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 4 mg (2.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB und 56 mg (1.00 mol) Acrolein (**2a**) zu der Reaktionslösung hinzugegeben und bei 110 °C 1.5 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Im Anschluss wurden 20 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan und Ethylcyanoacetat (**8**) hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Reaktionszeiten im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Aceton 1000:8).

Für das endgültige Modell wurden zwei Messungen (Tabelle 35; Eintrag 54 und 55), die sehr stark von dem Trend abwichen, außen vorgelassen.

Tabelle 35: Input-Matrix und Reaktionsbedingungen für die DoE-gestützte Optimierung der Knoevenagel-Kondensation im Ein-Topf-Verfahren für Verbindung 9a.

Eintrag	Input1	Input2	Input3	Cyanoacetat 8	T	t	Ausbeute 9a
				Äq.; mg	°C	h	mg;%
<u>1. Runde an Experimenten</u>							
1	-1	-1	-1	1.10; 41	50	0.500	23; 10
2	-1	-1	1	1.10; 41	50	1.00	25; 11
3	-1	1	-1	1.10; 41	80	0.500	53; 23
4	1	-1	-1	2.00; 75	50	0.500	84; 37
5	-1	1	1	1.10; 41	80	1.00	18; 8
6	1	-1	1	2.00; 75	50	1.00	75; 33
7	1	1	-1	2.00; 75	80	0.500	25; 11
8	1	1	1	2.00; 75	80	1.00	25; 11
9	1	1	1	2.00; 75	80	1.00	16; 7
10	1	1	1	2.00; 75	80	1.00	21; 9
11	0	0	0	1.55; 58	65	0.750	18; 8
<u>2. Runde an Experimenten</u>							
12	0.56	-1.33	-1	1.80; 68	45	0.500	75; 33
13	1.67	-1.67	-1	2.30; 87	40	0.500	121; 53
14	1.67	-1	-1	2.30; 87	50	0.500	66; 29
15	1	-1.67	-1	2.00; 75	40	0.500	66; 29
16	1	-1	-1	2.00; 75	50	0.500	80; 35
<u>3. Runde an Experimenten</u>							
17	1.67	-1.67	-1.67	2.30; 87	40	0.330	105; 46
18	1.44	-2.33	-1	2.20; 83	30	0.500	91; 40
19	1.44	-2.33	1	2.20; 83	30	1.00	62; 27
20	1.22	-2	0	2.10; 79	35	0.500	107; 47
21	1	-2.73	-1	2.00; 75	24	0.500	55; 24
<u>4. Runde an Experimenten</u>							
22	2.11	-2.33	-1	2.50; 94	30	0.500	89; 39
23	1.67	-1.80	-1	2.30; 87	38	0.500	126; 55
24	1.22	-2.67	0	2.10; 79	25	0.750	100; 44
25	1.67	-2.33	-1	2.30; 87	30	0.500	94; 41
26	2.11	-1.67	-1	2.50; 94	40	0.500	82; 36
27	1.67	-2	-0.5	2.30; 87	35	0.625	105; 46
<u>5. Runde an Experimenten</u>							
29	1.30	-2.1	0	2.15; 81	34	0.750	100; 44
30	1.67	-1.8	-1	2.30; 87	38	0.500	123; 54
31	1.44	-2	-0.32	2.20; 83	35	0.670	119; 52
32	1.67	-1.8	0	2.30; 87	38	0.750	100; 44
33	1.67	-1.8	-1.5	2.30; 87	38	0.375	87; 38
34	2	-1.8	-1.5	2.45; 92	38	0.375	94; 41
35	1.22	-1.8	-1.5	2.10; 79	38	0.375	59; 26
36	1.67	-2.53	-0.2	2.30; 87	27	0.700	82; 36
37	2	-1.8	-0.3	2.45; 92	38	0.675	87; 38
38	1	-2.333	-1.5	2.00; 75	30	0.375	87; 38
39	1	-1.8	0	2.00; 75	38	0.750	105; 46
40	1.67	-2.47	0	2.30; 87	28	0.800	80; 35
41	-1.0	-2.33	-1	1.10; 41	30	0.500	37; 16
42	2.1	-1.8	-1.5	2.495; 94	38	0.375	98; 43
43	-1	1	-1	1.10; 41	80	0.500	23; 10
44	1	-2.73	-1	2.00; 75	24	0.500	66; 29
45	1.22	-2	0	2.10; 79	35	0.750	119; 52
46	1.33	-1.8	-0.333	2.15; 81	38	0.667	80; 35

Eintrag	Input1	Input2	Input3	Cyanoacetat <b>8</b>	T	t	Ausbeute <b>9a</b>
				Äq.; mg	°C	h	mg;%
47	1.22	-1.93	-0.32	2.10; 79	36	0.670	78; 34
48	2.67	-1.8	-1	2.75; 104	38	0.500	87; 38
49	2.67	-1.8	0	2.75; 104	38	0.750	53; 23
50	2.67	-3.33	0	2.75; 104	15	0.750	84; 37
51	2.67	-3.33	-1	2.75; 104	15	0.500	55; 24
52	1.67	-3.33	-1	2.30; 87	15	0.500	84; 37
53	1.22	-3.33	0	2.10; 79	15	0.750	78; 34
Nicht verwendet							
54	1.22	-2.67	0	2.10; 79	25	0.750	100; 44
55	2	-1.8	-1.5	2.45; 92	38	0.375	66; 29

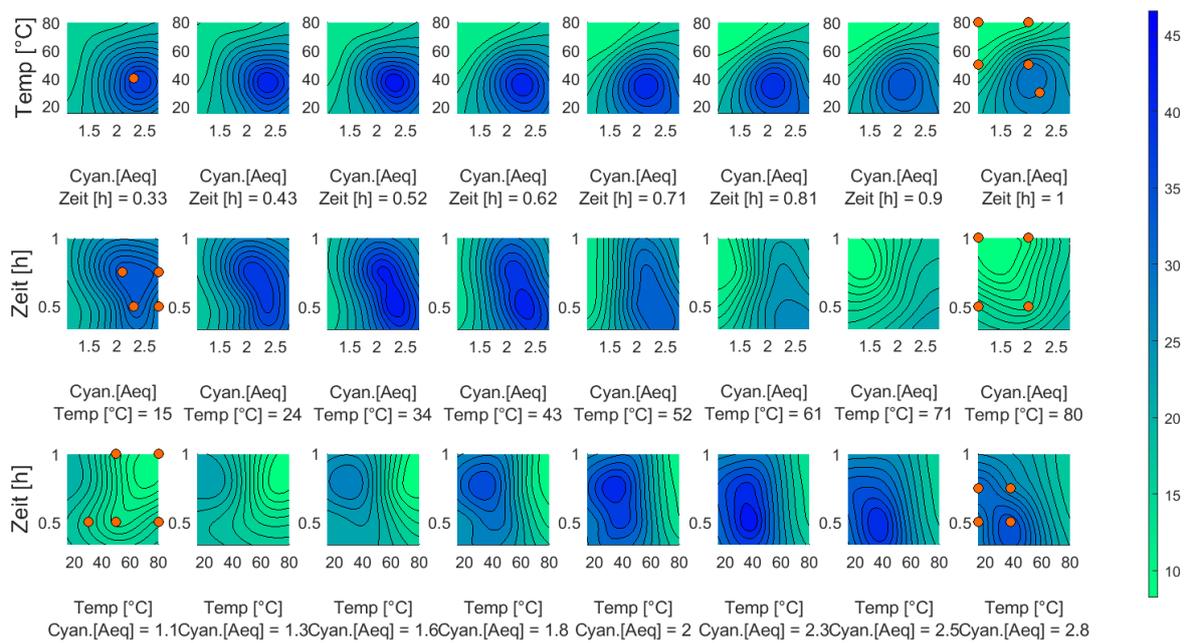
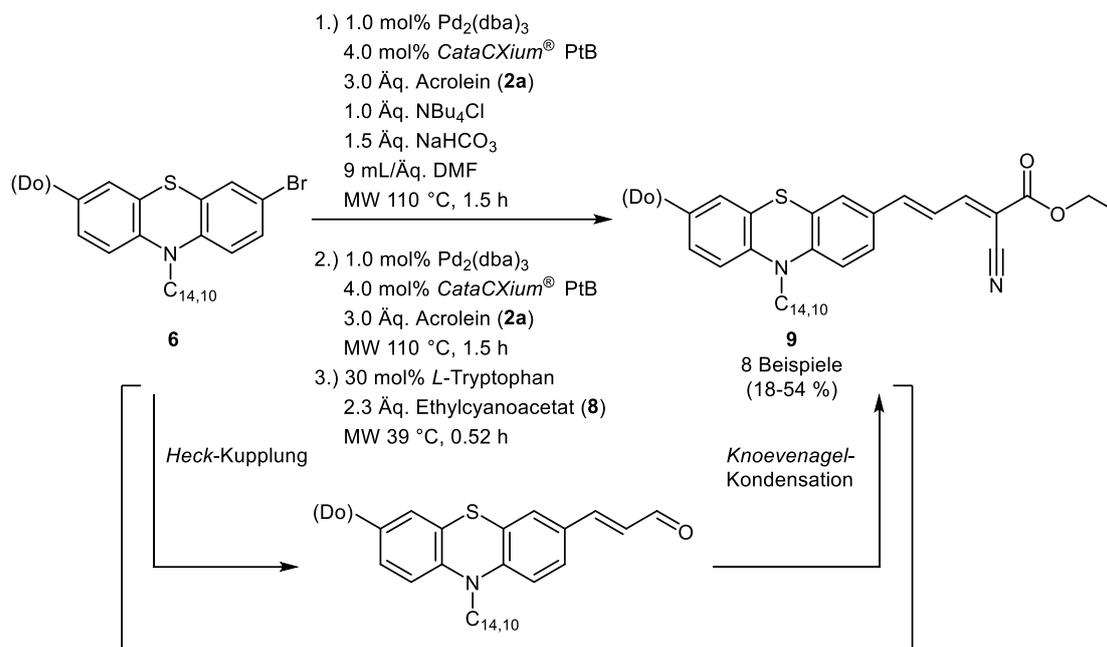


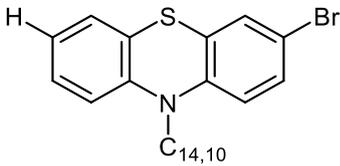
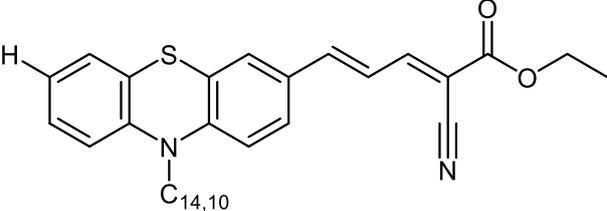
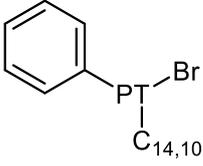
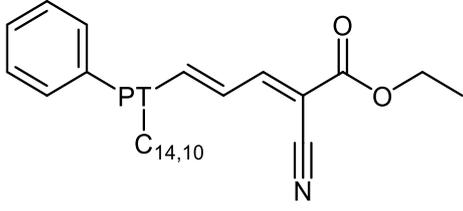
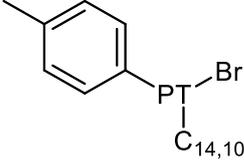
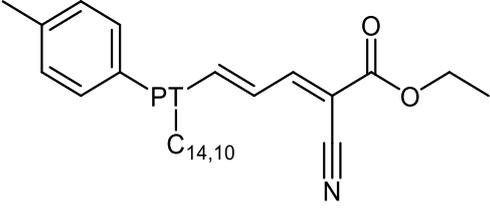
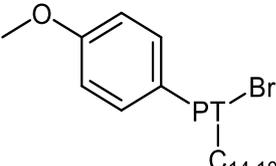
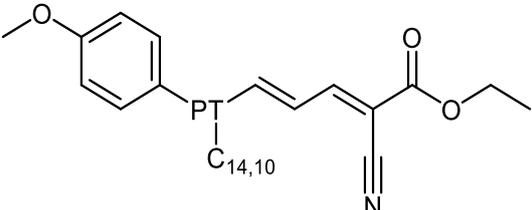
Abb. 47: Graphische Darstellung der GPR- und Expected Improvement-gestützten Verfahrensoptimierung.

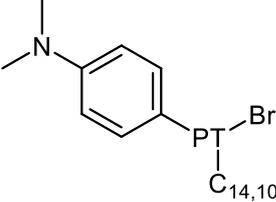
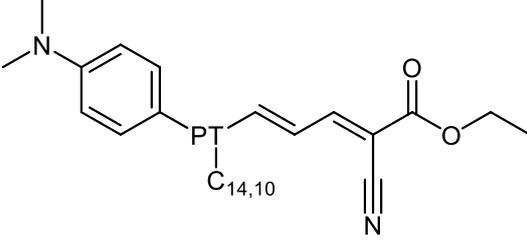
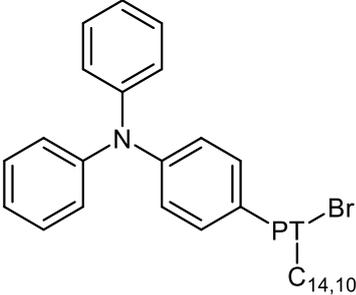
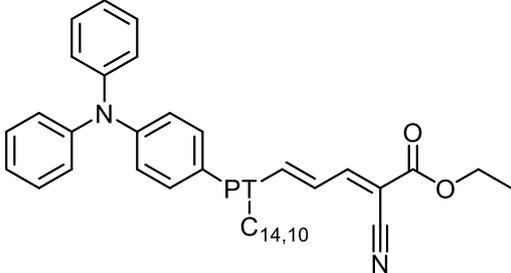
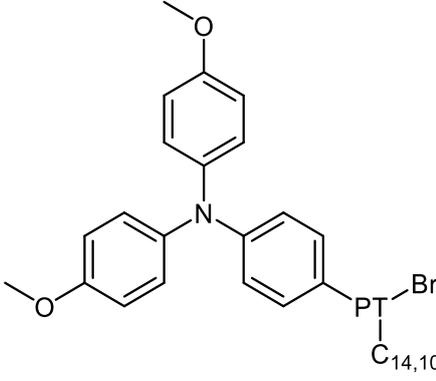
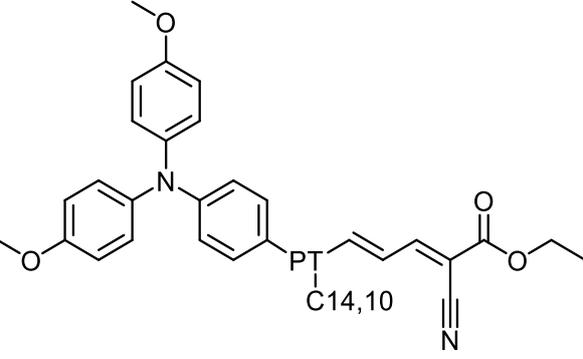
### 5.7.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der Merocyanine **9** ausgehend von Bromiden **6**

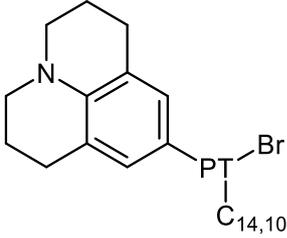
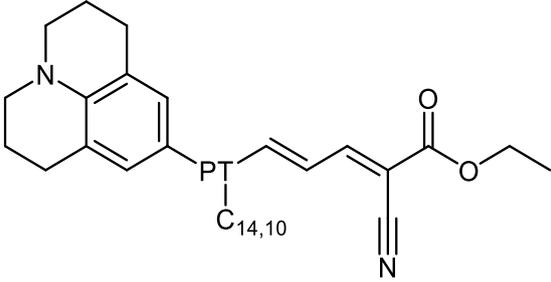


In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 3 mg (1.0 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 4 mg (4.0 mol%) CataCXium® PtB, 96 mg (0.330 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, 0.330 mmol Phenothiazinbromid **6**, 28 mg (0.50 mmol) Acrolein (**2a**), 42 mg (0.50 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 110 °C 1.5 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Anschließend wurden 3 mg (1.0 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 4 mg (4.0 mol%) CataCXium® PtB, 96 mg und 28 mg (0.50 mmol) Acrolein (**2a**) hinzugegeben und bei 110 °C für 1.5 h zur Reaktion gebracht. Daraufhin wurden 20 mg (30 mol%) L-Tryptophan und 87 mg (0.77 mmol) Ethylcyanoacetat (**8**) hinzugegeben und die Reaktionslösung bei 39 °C für 0.52 h im Mikrowellenreaktor gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat/*N,N*-Diethylethanamin= 100:2:2). Um Spuren des Zwischenproduktes **7** zu entfernen, wurde das Rohprodukt in 10 mL eines Ethanol-Dichlormethan-Gemisches (5:1) gelöst, mit 62 mg (0.33 mol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid versetzt und bei 20 °C für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat/*N,N*-Diethylethanamin= 100:2:2)

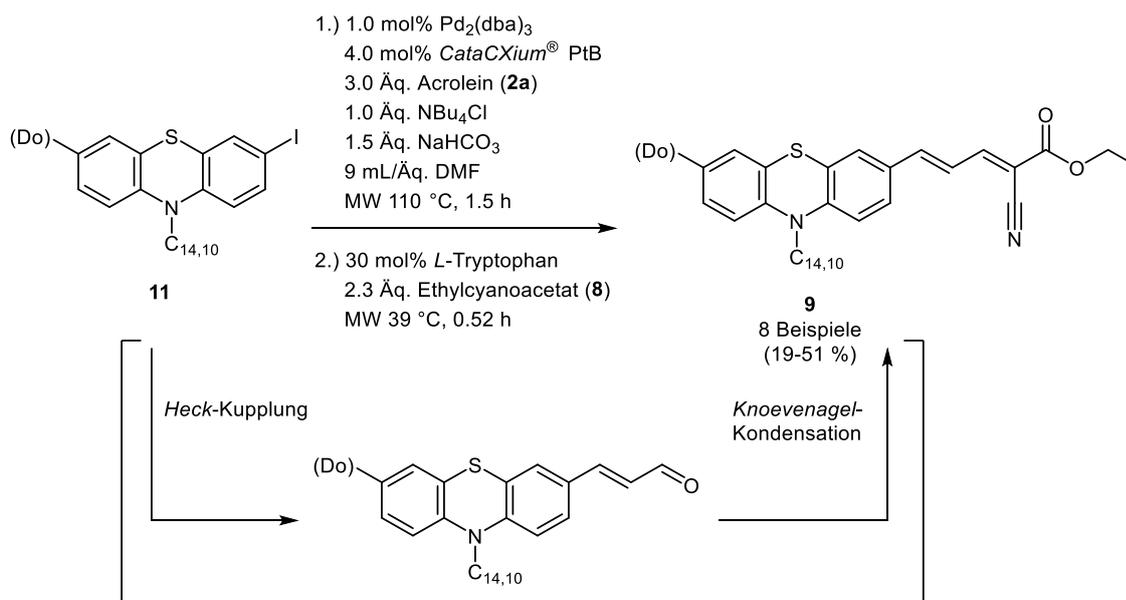
Tabelle 36: Phenothiazin-basierte Produkte **9** der Heck-Knoevenagel-Ein-Topf-Synthese.

Eintrag	Bromphenothiazin <b>6</b> mg; mmol	Merocyanin <b>9</b> mg; %
1	 <p data-bbox="533 591 564 622"><b>6d</b></p> <p data-bbox="488 645 609 676">205; 0.33</p>	 <p data-bbox="1075 591 1107 622"><b>9a</b></p> <p data-bbox="1043 645 1139 676">MS417</p> <p data-bbox="1043 698 1139 730">124; 54</p>
2	 <p data-bbox="533 938 564 969"><b>6g</b></p> <p data-bbox="488 992 609 1023">230; 0.33</p>	 <p data-bbox="1075 983 1107 1014"><b>9b</b></p> <p data-bbox="1043 1037 1139 1068">MS720</p> <p data-bbox="1043 1090 1139 1122">71; 28</p>
3	 <p data-bbox="533 1319 564 1350"><b>6h</b></p> <p data-bbox="488 1373 609 1404">235; 0.33</p>	 <p data-bbox="1075 1364 1107 1395"><b>9c</b></p> <p data-bbox="1043 1417 1139 1449">MS718</p> <p data-bbox="1043 1471 1139 1503">55; 21</p>
4	 <p data-bbox="533 1722 564 1753"><b>6i</b></p> <p data-bbox="488 1776 609 1807">240; 0.33</p>	 <p data-bbox="1075 1753 1107 1785"><b>9d</b></p> <p data-bbox="1043 1807 1139 1839">MS719</p> <p data-bbox="1043 1861 1139 1892">113; 43</p>

Eintrag	Bromphenothiazin <b>6</b> mg; mmol	Merocyanin <b>9</b> mg; %
5	 <p data-bbox="539 510 564 542"><b>6j</b></p> <p data-bbox="488 562 612 593">245; 0.33</p>	 <p data-bbox="1070 546 1107 577"><b>9e</b></p> <p data-bbox="1042 598 1134 629">MS559</p> <p data-bbox="1046 647 1129 678">48; 18</p>
6	 <p data-bbox="533 1019 569 1050"><b>6k</b></p> <p data-bbox="488 1070 612 1102">286; 0.33</p>	 <p data-bbox="1074 1001 1110 1032"><b>9f</b></p> <p data-bbox="1042 1052 1134 1084">MS704</p> <p data-bbox="1042 1102 1134 1133">105; 34</p>
7	 <p data-bbox="536 1552 572 1583"><b>6l</b></p> <p data-bbox="488 1603 612 1635">306; 0.33</p>	 <p data-bbox="1070 1529 1107 1561"><b>9g</b></p> <p data-bbox="1042 1581 1134 1612">MS543</p> <p data-bbox="1046 1630 1129 1662">90; 27</p>

Eintrag	Bromphenothiazin <b>6</b>	Merocyanin <b>9</b>
	mg; mmol	mg; %
8	 <p><b>6n</b> 262; 0.33</p>	 <p><b>9h</b> MS587 60; 21</p>

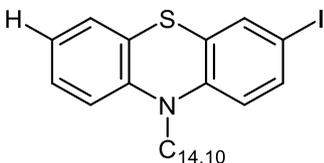
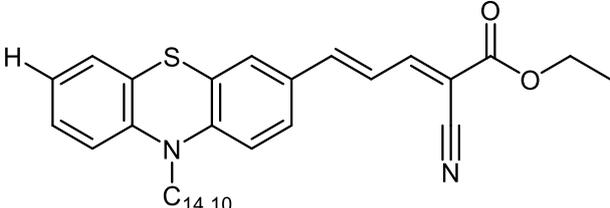
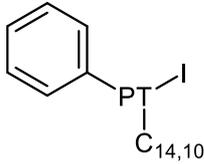
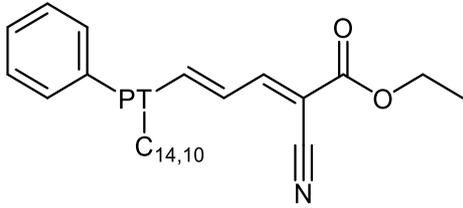
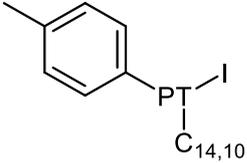
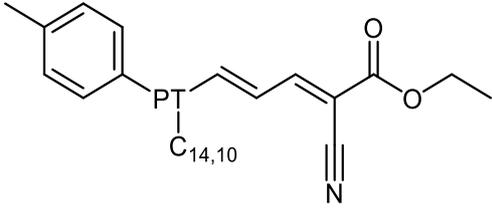
### 5.7.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese der Merocyanine **9** ausgehend von Iodiden **12**

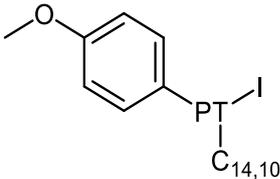
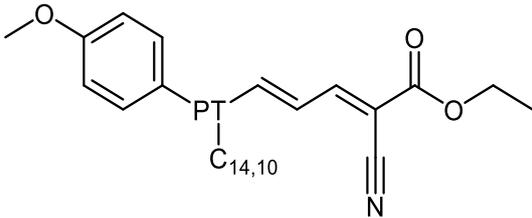
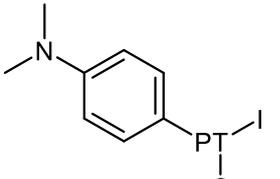
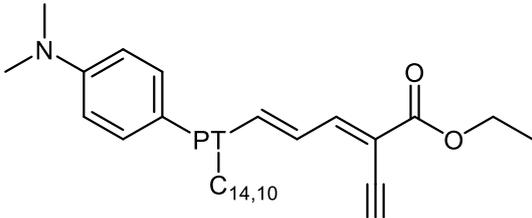
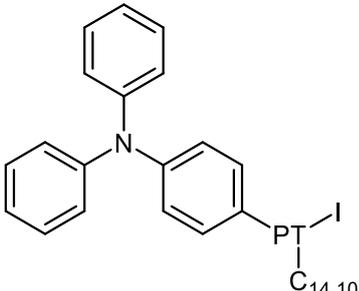
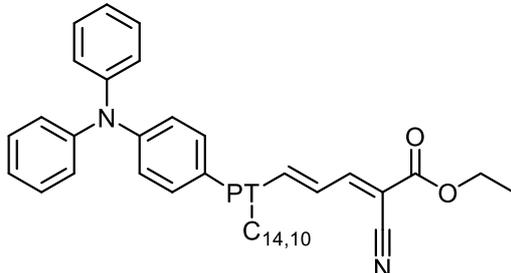
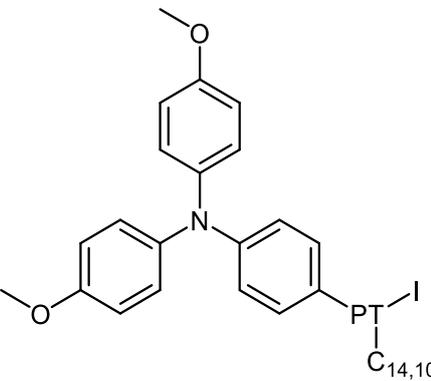
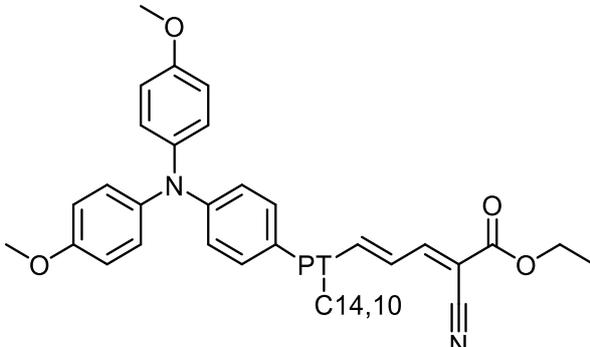


In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 3 mg (1.0 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 4 mg (4.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 96 mg (0.33 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, 0.330 mmol 3-Iodphenothiazin **12**, 28 mg (0.50 mmol) Acrolein (**2a**), 42 mg (0.50 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 110 °C 1.5 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Daraufhin wurden 20 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan und 87 mg (0.77 mmol) Ethylcyanoacetat (**8**) hinzugegeben und die Reaktionslösung bei 39 °C für 0.52 h im Mikrowellenreaktor gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der

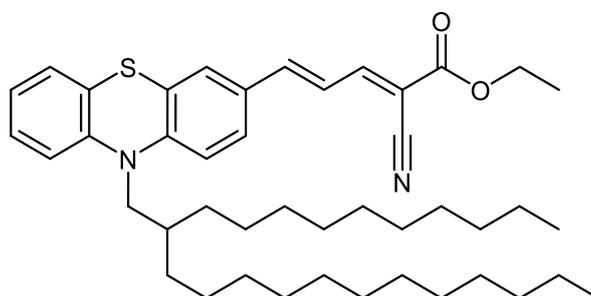
Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat/*N,N*-Diethylethanamin= 100:2:2). Um Spuren des Zwischenproduktes **7** zu entfernen, wurde das Rohprodukt in 10 mL eines Ethanol-Dichlormethan-Gemisches (5:1) gelöst, mit 62 mg (0.33 mol) *p*-Toluolsulfonhydrazid versetzt und bei 20 °C für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/Ethylacetat/*N,N*-Diethylethanamin= 100:2:2).

Tabelle 37: Ausgehend von 3-Iodphenothiazinen **12** synthetisierte Donor-substituierte Phenothiazin-basierte Merocyanine **9**.

Eintrag	3-Iodphenothiazin <b>12</b> mg; mmol	Merocyanin <b>9</b> mg;%
1	 <p><b>12a</b> 221; 0.33</p>	 <p><b>9a</b> MS467 117; 51</p>
2	 <p><b>12b</b> 246; 0.33</p>	 <p><b>9b</b> MS535 56; 22</p>
3	 <p><b>12c</b> 251; 0.33</p>	 <p><b>9c</b> MS569 57; 22</p>

Eintrag	3-Iodphenothiazin <b>12</b>	Merocyanin <b>9</b>
	mg; mmol	mg;%
4	 <p><b>12d</b> 256; 0.33</p>	 <p><b>9d</b> MS719 119; 45</p>
5	 <p><b>12e</b> 260; 0.33</p>	 <p><b>9e</b> MS536 51; 19</p>
6	 <p><b>12f</b> 302; 0.33</p>	 <p><b>9f</b> MS552 62; 20</p>
7	 <p><b>12g</b> 322; 0.33</p>	 <p><b>9g</b> MS710 92; 28</p>

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9a**)



$C_{44}H_{64}N_2O_2S$

685.07

MS 417/500

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9a** 124 mg (54 %, ausgehend von **6**) bzw. 117 mg (51 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.28.

**$^1H$ -NMR (600 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 8.05 (d,  $^3J_{H-H}$  = 11.6 Hz, 1 H), 7.58 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 8.5 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 2.1 Hz, 1 H), 7.53 (d,  $^4J_{H-H}$  = 2.0 Hz, 1 H), 7.49 (d,  $^3J_{H-H}$  = 15.2 Hz, 1 H), 7.23 (ddd,  $^3J_{H-H}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.8 Hz, 2 H), 7.19 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 15.1 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 11.6 Hz, 1 H), 7.17 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.7 Hz, 1 H), 7.13 – 7.08 (m, 2 H), 7.00 (td,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 1.2 Hz, 1 H), 4.30 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 3.92 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.2 Hz, 2 H), 2.04 (m, 1 H), 1.51 – 1.13 (m, 43 H), 0.88 (t,  $^3J_{H-H}$  = 6.8 Hz, 6 H).

**$^{13}C$ -NMR (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 162.2 ( $C_{quart}$ ), 155.4 (CH), 148.6 ( $C_{quart}$ ), 148.4 (CH), 144.6 ( $C_{quart}$ ), 129.6 ( $C_{quart}$ ), 128.7 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 126.0 ( $C_{quart}$ ), 124.6 ( $C_{quart}$ ), 123.3 (CH), 120.9 (CH), 116.8 (CH), 116.5 (CH), 114.4 ( $C_{quart}$ ), 102.5 ( $C_{quart}$ ), 61.7 ( $CH_2$ ), 51.4 ( $CH_2$ ), 34.5 (CH), 31.8 ( $CH_2$ ), 31.1 (2  $CH_2$ ), 29.7 (2  $CH_2$ ), 29.6 ( $CH_2$ ), 29.5 (3  $CH_2$ ), 29.4 (2  $CH_2$ ), 29.2 (5  $CH_2$ ), 25.9 (2  $CH_2$ ), 22.5 (2  $CH_2$ ), 13.6 ( $CH_3$ ), 13.5 (2  $CH_3$ ).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 684 ( $[M]^+$ ).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]:** 2920 (w), 2853 (w), 2218 (w), 1716 (w), 1607 (w), 1595 (w), 1560 (s), 1491 (w), 1458 (m), 1443 (w), 1389 (w), 1368 (w), 1342 (w), 1317 (w), 1292 (w), 1269 (m), 1246 (m), 1159 (m), 1134 (w), 1076 (m), 1022 (w), 980 (w), 880 (w), 810 (w), 762 (m), 747 (m), 714 (w).

**UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 L mol^{-1} cm^{-1}$ ]):** 248 (22), 333 (19), 466 (18).

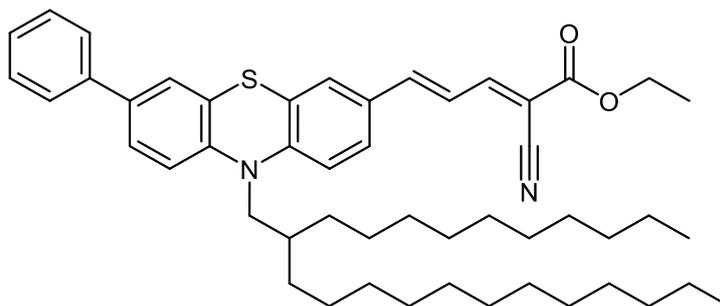
**Fluoreszenz ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm]:** 757.

**Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 8249.

**EA:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (685.07) berechnet: C 77.14, H 9.42, N 4.09, S 4.68; gefunden: C 77.20, H 9.57, N 3.80, S 4.50.

$E_0^{0/+1}$  = 846 mV;  $E_0^{+1/+2}$  = 1562 mV.

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-phenyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9b**)



$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

761.17

MS 720/535

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9b** 71 mg (28 %, ausgehend von **6**) bzw. 56 mg (22 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.24.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 8.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$  Hz, 1 H), 7.61 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$  Hz, 2 H), 7.55 (dd,  $^4J_{\text{H-H}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.1$  Hz, 1 H), 7.52 – 7.44 (m, 3 H), 7.44 – 7.39 (m, 3 H), 7.36 – 7.28 (m, 1 H), 7.18 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$  Hz, 1 H), 7.11 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$  Hz, 1 H), 7.06 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$  Hz, 1 H), 4.30 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 2 H), 3.90 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 2 H), 2.03 – 1.96 (m, 1 H), 1.48 – 1.14 (m, 43 H), 0.87 (td,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $J_{\text{H-H}} = 3.4$  Hz, 6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 163.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 156.2 (CH), 149.2 (CH), 149.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.7 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 140.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.7 (2 CH), 129.6 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (CH), 127.1 (2 CH), 126.8 (CH), 126.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.3 (CH), 125.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.7 (CH), 117.9 (CH), 117.3 (CH), 115.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 103.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 62.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 (CH), 32.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 (2  $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 (5  $\text{CH}_2$ ), 30.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1 (6  $\text{CH}_2$ ), 26.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ), 14.4 (2  $\text{CH}_3$ ).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 761 ( $[\text{M}]^+$ ).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3057 (w), 3026 (w), 2953 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2725 (w), 2220 (w), 1717 (m), 1676 (m), 1599 (m), 1562 (s), 1506 (w), 1464 (s), 1395 (w), 1368 (w), 1342 (w), 1271 (s), 1246 (s), 1161 (s), 1076 (s), 1018 (w), 980 (m), 932 (w), 881 (w), 860 (w), 841 (w), 814 (w), 760 (s), 737 (w), 719 (w), 696 (m), 613 (w).

**UV/VIS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 265 (24), 335 (23), 475 (20).

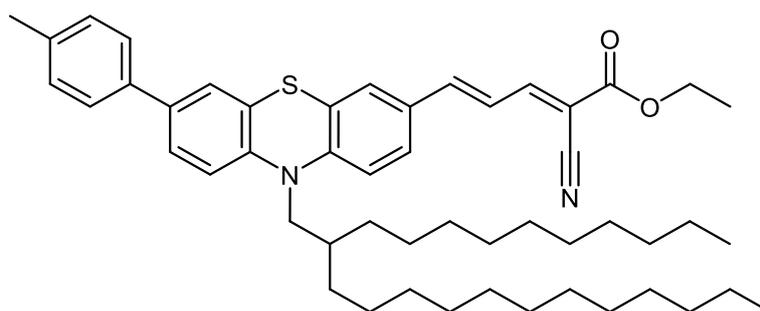
**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm]: 754.

**Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 7790.

**EA:**  $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (761.17) berechnet: C 78.90, H 9.01, N 3.68, S 4.21; gefunden: C 78.72, H 8.91, N 3.51, S 4.08.

$E_0^{0/+1}$  = 828 mV;  $E_0^{+1/+2}$  = 1476 mV.

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9c**)



$\text{C}_{51}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

775.19

MS 718/569

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9c** 55 mg (21 %, ausgehend von **6**) bzw. 57 mg (22 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 3:1): 0.24.

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 8.04 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.8 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.54 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.1 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.49 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.50 – 7.44 (m, 2 H), 7.43 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.2 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.39 (d,  $^4J_{\text{H-H}} = 2.1 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.18 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 15.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.07 (dd,  $J = 19.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.5 \text{ Hz}$ , 2 H), 4.30 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 2 H), 3.89 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2 \text{ Hz}$ , 2 H), 2.35 (s, 3 H), 2.02 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 12.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3 \text{ Hz}$ , 1 H), 1.47 – 1.17 (m, 43 H), 0.87 (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta$  = 163.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 156.2 (CH), 149.2 (CH), 149.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 136.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.4 (2 CH), 130.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 129.6 (CH), 128.1 (CH), 127.0 (CH), 126.6 (CH), 126.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.1 (CH), 125.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.7 (CH), 117.9 (CH), 117.3 (CH), 115.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 103.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 62.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 (CH), 32.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5, ( $\text{CH}_3$ ) 14.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 775 ( $[\text{M}]^+$ ).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 3688 (w), 2922 (s), 2853 (m), 2220 (w), 1721 (m), 1599 (m), 1562 (s), 1495 (w), 1464 (s), 1408 (w), 1393 (w), 1368 (m), 1342 (m), 1271 (s), 1246 (s), 1161 (s), 1161 (s), 1076 (s), 1016 (w), 980 (m), 932 (w), 883 (w), 839 (w), 806 (s), 762 (m), 721 (w), 696 (w).

**UV/VIS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 266 (27), 337 (27), 479 (24).

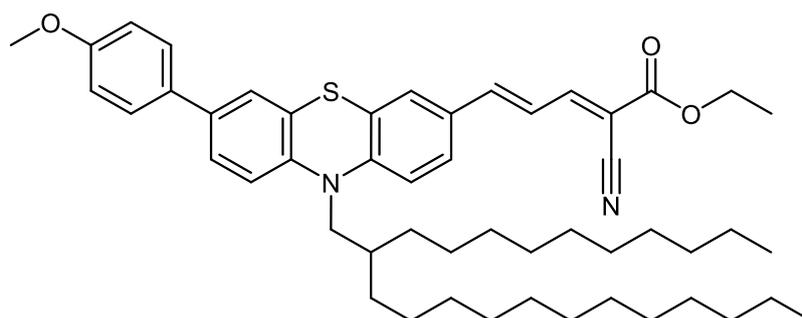
**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm]: 760.

**Stokes Shift  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 7719.

**EA:**  $\text{C}_{51}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (775.19) berechnet: C 79.02, H 9.10, N 3.61, S 4.14; gefunden: C 78.72, H 8.89, N 3.32, S 4.11.

$E_0^{0/+1}$  = 792 mV;  $E_0^{+1/+2}$  = 1446 mV.

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9d**)



$\text{C}_{51}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

791.19

MS 719/534

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9d** 113 mg (43 %, ausgehend von **6**) bzw. 119 mg (45 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.24.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 8.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.6 Hz, 1 H), 7.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 3 H), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.0 Hz, 1 H), 7.46 – 7.39 (m, 2 H), 7.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.6 Hz, 1 H), 7.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 2 H), 6.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.8 Hz, 2 H), 4.30 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 3.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 3.82 (s, 3 H), 2.03 – 1.95 (m, 1 H), 1.52 – 1.09 (m, 43 H), 0.87 (hept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.4 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 163.0 (C<sub>quart</sub>), 160.2 (C<sub>quart</sub>), 156.3 (CH), 149.2 (CH, C<sub>quart</sub>), 143.8 (C<sub>quart</sub>), 136.7 (C<sub>quart</sub>), 132.7 (C<sub>quart</sub>), 130.3 (C<sub>quart</sub>), 129.6 (CH), 128.2 (2 CH), 128.1 (CH), 126.5 (C<sub>quart</sub>), 126.3 (CH), 125.8 (CH, C<sub>quart</sub>), 121.6 (CH), 117.9 (CH), 117.2 (CH), 115.3 (CH), 115.1 (2 CH), 103.3 (C<sub>quart</sub>), 62.5 (CH<sub>2</sub>), 55.6 (CH), 52.2 (CH<sub>2</sub>), 35.4 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 32.0 (2 CH<sub>2</sub>), 30.6 (2 CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (5 CH<sub>2</sub>), 30.2 (2 CH<sub>2</sub>), 30.1 (4 CH<sub>2</sub>), 26.8 (2 CH<sub>2</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>), 14.4 (2 CH<sub>3</sub>).

**MALDI-MS (DIT, *m/z*):** 791 ([M]<sup>+</sup>).

**IR  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]:** 3034 (w), 2953 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2725 (w), 2221 (w), 1717 (m), 1590 (w), 1562 (s), 1520 (w), 1495 (m), 1562 (s), 1520 (w), 1495 (w), 1462 (s), 1443 (m), 1408 (w), 1393 (w), 1368 (w), 1342 (m), 1242 (s), 1161 (s), 1076 (s), 1049 (m), 1040 (m), 1028 (m), 980 (m), 932 (w), 883 (w), 833 (m), 813 (m), 762 (m), 720 (w), 696 (w), 667 (w), 640 (w).

**UV/VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> [nm] (ε [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) = 270 (26), 338 (24), 480 (23).

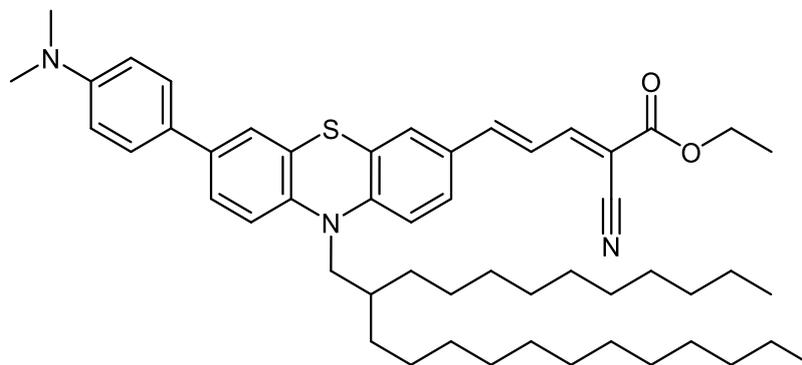
**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> [nm]: 763.

**Stokes Shift** Δ $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 7727.

**EA:** C<sub>51</sub>H<sub>70</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (791.19) berechnet: C 77.42, H 8.92, N 3.45, S 4.05; gefunden: C 77.40, H 9.04, N 3.40, S 3.82.

**E<sub>0</sub><sup>0/+1</sup>** = 787 mV; **E<sub>0</sub><sup>+1/+2</sup>** = 1389 mV.

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-(dimethylamin)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9e**)



C<sub>51</sub>H<sub>73</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S

804.24

MS 559/536

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9e** 48 mg (18 %, ausgehend von **6**) bzw. 51 mg (19 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

R<sub>f</sub> (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.29.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 8.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.6 Hz, 1 H), 7.56 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.9 Hz, 1 H), 7.50 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.8 Hz, 1 H), 7.49 – 7.44 (m, 3 H), 7.42 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 2.1 Hz, 1 H), 7.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.9 Hz, 1 H), 7.18 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.7 Hz, 1 H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.5 Hz, 2 H), 6.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 2 H), 4.30 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 3.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2 H), 2.97 (s, 6 H), 2.04 (p, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.6 Hz, 1 H), 1.48 – 1.18 (m, 43 H), 0.87 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):** δ = 163.3 (C<sub>quart</sub>), 156.5 (CH), 151.2 (C<sub>quart</sub>), 149.6 (C<sub>quart</sub>), 149.5 (CH), 143.3 (C<sub>quart</sub>), 137.5 (C<sub>quart</sub>), 130.4 (C<sub>quart</sub>), 129.8 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (C<sub>quart</sub>), 127.8 (2 CH), 126.7 (C<sub>quart</sub>), 125.9 (CH, C<sub>quart</sub>), 125.4 (CH), 121.8 (CH), 118.1 (CH), 117.4 (CH), 115.5 (C<sub>quart</sub>), 113.7 (2 CH), 103.4 (C<sub>quart</sub>), 62.7 (CH<sub>2</sub>), 52.4 (CH<sub>2</sub>), 40.7 (2 CH<sub>3</sub>), 35.6 (CH), 32.9 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (2 CH<sub>2</sub>), 30.8 (2 CH<sub>2</sub>), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (4 CH<sub>2</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (3 CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (2 CH<sub>3</sub>).

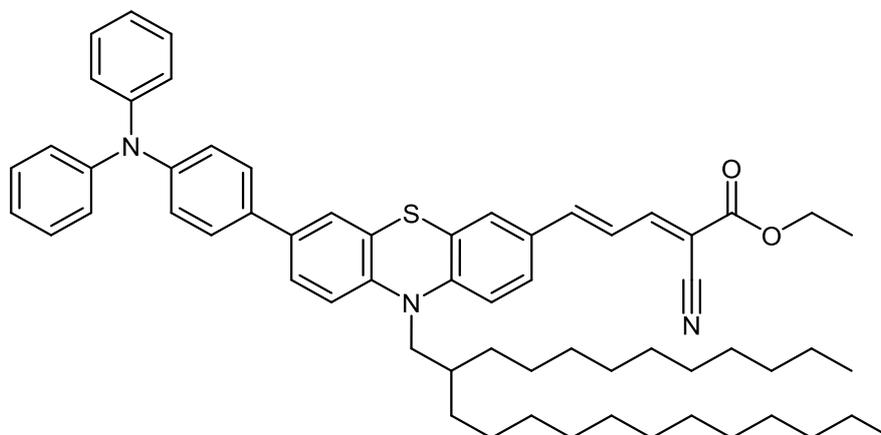
**UV/VIS** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> [nm] (ε [10<sup>3</sup> L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]) = 319 (18), 491 (10).

**Fluoreszenz** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> [nm]: 658. **Stokes Shift** Δν̄ [cm<sup>-1</sup>]: 14476.

**HRMS (ESI):** *m/z* [M]<sup>+</sup> berechnet für [C<sub>51</sub>H<sub>73</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>: 803.5418; gemessen: 803.5412.

E<sub>0</sub><sup>0/+1</sup> = 888 mV; E<sub>0</sub><sup>+1/+2</sup> = 1638 mV.

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-(diphenylamino)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9f**)



$C_{62}H_{77}N_3O_2S$

928.38

MS 704/552

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9f** 105 mg (34 %, ausgehend von **6**) bzw. 61 mg (20 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc = 19:1): 0.34.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 8.04 (d,  $^3J_{H-H}$  = 11.7 Hz, 1 H), 7.61 – 7.39 (m, 6 H), 7.40 (d,  $^4J_{H-H}$  2.1 Hz, 1 H), 7.30 (ddt,  $^3J_{H-H}$  = 9.3 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.9 Hz, 4 H), 7.18 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 15.2 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 11.7 Hz, 1 H), 7.12 – 7.02 (m, 10 H), 4.30 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 3.92 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 2.03 (q,  $^3J_{H-H}$  = 12.8 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 10.7 Hz, 1 H), 1.50 – 1.13 (m, 43 H), 0.86 (td,  $^3J_{H-H}$  = 6.8 Hz,  $J_{H-H}$  = 2.0 Hz, 6 H).

**$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 163.1 ( $C_{quart}$ ), 156.3 (CH), 149.3 (CH), 149.2 ( $C_{quart}$ ), 148.5 (2  $C_{quart}$ ), 148.0 ( $C_{quart}$ ), 144.1 ( $C_{quart}$ ), 136.4, 134.3, 130.4, 130.3 (5 CH), 129.6 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (2 CH), 126.5, 126.4 (CH), 125.9, 125.8 (CH), 125.2 (4 CH), 124.5 (2 CH), 124.0 (CH), 121.7 (CH), 117.9 (CH), 117.3 (CH), 115.3 (CH), 103.4 (CH), 62.5 ( $CH_2$ ), 52.2 ( $CH_2$ ), 35.4 (CH), 32.7 (2  $CH_2$ ), 32.0 (2  $CH_2$ ), 30.6 (2  $CH_2$ ), 30.5 ( $CH_2$ ), 30.4 (4  $CH_2$ ), 30.3 ( $CH_2$ ), 30.1 (4  $CH_2$ ), 26.8 (2  $CH_2$ ), 23.4 (2  $CH_2$ ), 14.5 ( $CH_3$ ), 14.4 (2  $CH_3$ ).

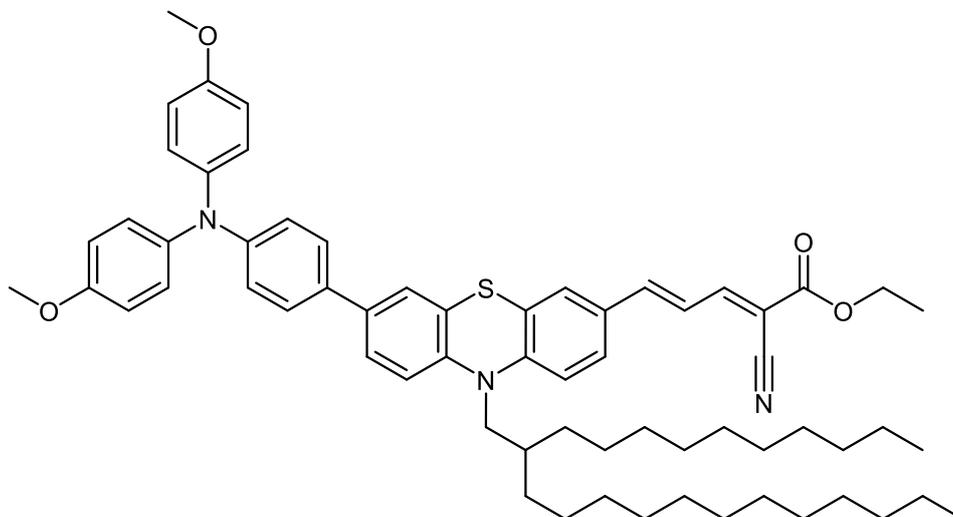
**UV/VIS** ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3$  L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]) = 237 (13), 335 (20), 482 (8).

**Fluoreszenz** ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm]: 734. **Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 7123.

**HRMS (ESI):**  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  berechnet für [ $C_{62}H_{77}N_3O_2S$ ] $^+$ : 927.5731; gemessen: 927.5727.

$E_0^{0/+1}$  = 742 mV;  $E_0^{+1/+2}$  = 963 mV.

Ethyl(2*E*,4*E*)-5-(7-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-cyanopenta-2,4-dienoat (**9g**)



$C_{64}H_{81}N_3O_4S$

988.43

MS 710/534

Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9g** 90 mg (27 %, ausgehend von **6**) bzw. 92 mg (28 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

$R_f$  (*n*-Hexan/ $NEt_3$  = 97:3): 0.22.

**$^1H$ -NMR (600 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 8.04 (d,  $^3J_{H-H}$  = 11.5 Hz, 1 H), 7.54 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 8.5 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 2.1 Hz, 1 H), 7.48 (d,  $^4J_{H-H}$  = 2.0 Hz, 1 H), 7.46 – 7.40 (m, 4 H), 7.36 (d,  $^4J_{H-H}$  = 2.2 Hz, 1 H), 7.17 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 15.2 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 11.7 Hz, 1 H), 7.08 – 7.02 (m, 6 H), 6.89 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 9.0 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 2.7 Hz, 6 H), 4.29 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 3.89 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 3.78 (s, 6 H), 2.04 – 1.99 (m, 1 H), 1.47 – 1.14 (m, 43 H), 0.86 (td,  $^3J_{H-H}$  = 7.0 Hz,  $J_{H-H}$  = 4.4 Hz, 6 H).

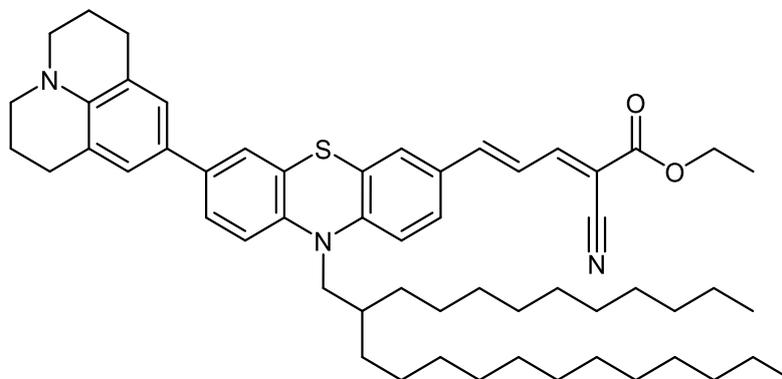
**$^{13}C$ -NMR (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta$  = 163.1 ( $C_{quart}$ ), 157.3 (2  $C_{quart}$ ), 156.2 (CH), 149.4 ( $C_{quart}$ ), 149.2 (CH,  $C_{quart}$ ), 143.8 ( $C_{quart}$ ), 141.6 (2  $C_{quart}$ ), 136.9 ( $C_{quart}$ ), 132.1 ( $C_{quart}$ ), 130.4 ( $C_{quart}$ ), 129.6 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (6 CH), 126.6 ( $C_{quart}$ ), 126.2 (CH), 126.0 ( $C_{quart}$ ), 125.7 (CH), 121.8 (CH), 121.2 (2 CH), 118.0 (CH), 117.3 (CH), 115.7 (4 CH), 115.3 ( $C_{quart}$ ), 103.5 ( $C_{quart}$ ), 62.6 ( $CH_2$ ), 55.8 (2  $CH_3$ ), 52.4 ( $CH_2$ ), 35.6 ( $CH_2$ ), 32.7 (CH), 32.2 (2  $CH_2$ ), 30.7 (3  $CH_2$ ), 30.5 (2  $CH_2$ ), 30.4 (3  $CH_2$ ), 30.2 (6  $CH_2$ ), 26.9 (2  $CH_2$ ), 23.4 ( $CH_2$ ), 14.5 (3  $CH_3$ ).

**UV/VIS** ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3$  L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]) = 337 (51), 488 (25). **Fluoreszenz** ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm]: 730. **Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 6793.

**HRMS (ESI):**  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  berechnet für  $[C_{64}H_{81}N_3O_4S]^+$ : 987.5948; gemessen: 987.5944.

$E_0^{0/+1} = 683 \text{ mV}$ ;  $E_0^{+1/+2} = 873 \text{ mV}$ .

Ethyl-(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9h**)



$C_{56}H_{77}N_3O_2S$

856.31

MS 709/587

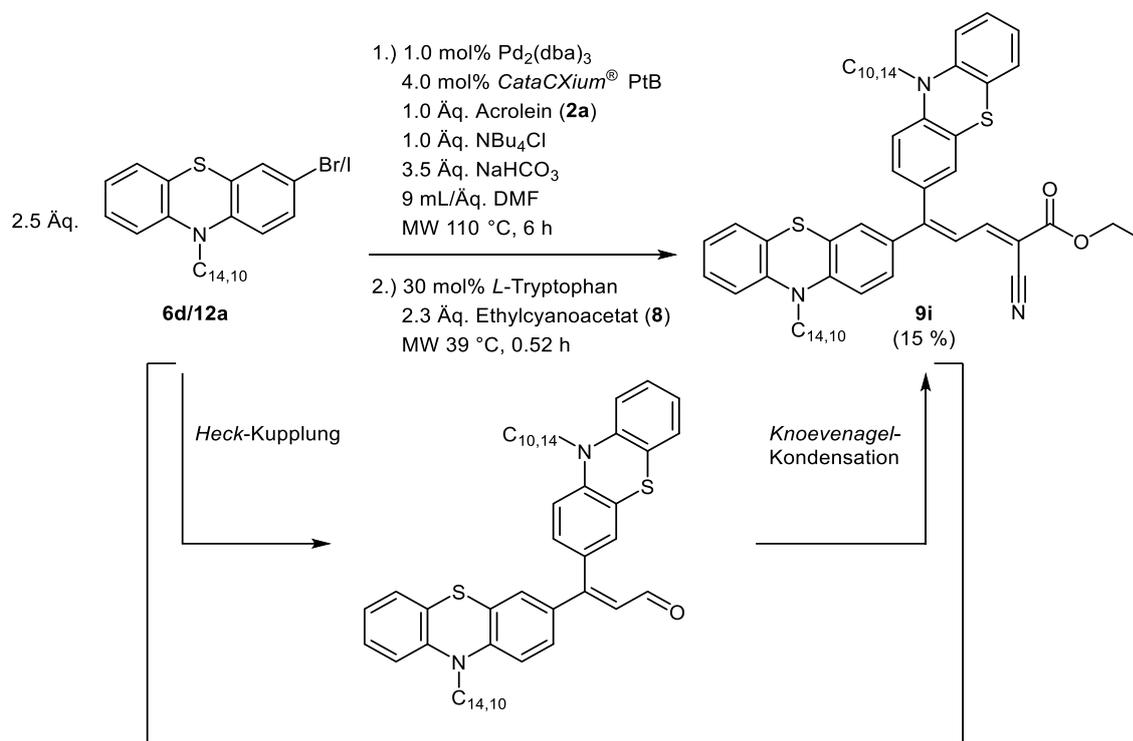
Nach den allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Synthese von Merocyaninen ausgehend von 3-Bromphenothiazinen **6** (Kapitel 5.5.2.2) bzw. 3-Iodphenothiazinen **12** (Kapitel 5.7.2.3) ergab die Reaktion die Verbindung **9h** 60 mg (21 %, ausgehend von **6**) bzw. 61 mg (21 %, ausgehend von **12**) als rotes Öl.

$R_f$  (*n*-Hexan/ $NEt_3 = 97:3$ ): 0.12.

**$^1H$ -NMR (600 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta = 8.06$  (d,  $^3J_{H-H} = 11.7$  Hz, 1 H), 7.59 (dd,  $^3J_{H-H} = 8.6$  Hz,  $^3J_{H-H} = 2.1$  Hz, 1 H), 7.55 (d,  $^4J_{H-H} = 2.0$  Hz, 1 H), 7.49 (d,  $^3J_{H-H} = 15.2$  Hz, 1 H), 7.38 (dd,  $^3J_{H-H} = 8.5$  Hz,  $^4J_{H-H} = 2.2$  Hz, 1 H), 7.32 (d,  $^4J_{H-H} = 2.1$  Hz, 1 H), 7.20 (dd,  $^3J_{H-H} = 15.1$  Hz,  $^3J_{H-H} = 11.7$  Hz, 1 H), 7.11 (d,  $^3J_{H-H} = 8.5$  Hz, 1 H), 7.07 (d,  $^3J_{H-H} = 8.5$  Hz, 1 H), 7.00 (s, 2H), 4.30 (q,  $^3J_{H-H} = 7.2$  Hz, 2 H), 3.93 (d,  $^3J_{H-H} = 7.2$  Hz, 2 H), 3.18 – 3.15 (m, 4 H), 2.78 – 2.75 (m, 4 H), 1.95 (p,  $^3J_{H-H} = 6.4$  Hz, 5 H), 1.49 – 1.16 (m, 40 H), 0.87 (td,  $^3J_{H-H} = 7.0$  Hz,  $^3J_{H-H} = 4.3$  Hz, 9 H).

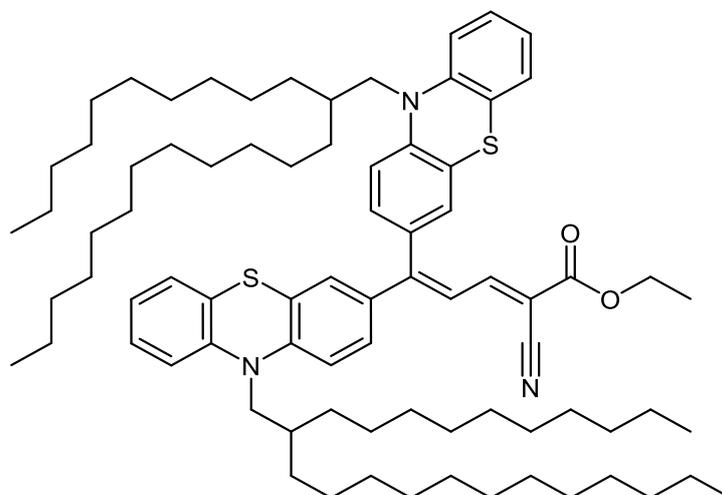
**$^{13}C$ -NMR (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ):**  $\delta = 163.1$  ( $C_{quart}$ ), 156.4 (CH), 152.1 ( $C_{quart}$ ), 149.6 ( $C_{quart}$ ), 149.4 (CH), 143.3 ( $C_{quart}$ ), 142.9 ( $C_{quart}$ ), 137.9 ( $C_{quart}$ ), 130.2 ( $C_{quart}$ ), 129.7 (CH), 128.1 (CH), 127.3 ( $C_{quart}$ ), 126.6 ( $C_{quart}$ ), 125.6 ( $C_{quart}$ ), 125.5 (2 CH), 125.0 (CH), 122.4 (2  $C_{quart}$ ), 121.6 (CH), 117.9 (CH), 117.2 (CH), 103.2 ( $C_{quart}$ ), 62.5 ( $CH_2$ ), 52.2 ( $CH_2$ ), 50.6 (2  $CH_2$ ), 35.5 (CH), 32.7 ( $CH_2$ ), 32.0 (2  $CH_2$ ), 30.6 (2  $CH_2$ ), 30.5 ( $CH_2$ ), 30.4 ( $CH_2$ ), 30.4 (2  $CH_2$ ), 30.3 ( $CH_2$ ), 30.1 (2  $CH_2$ ), 28.5 (2  $CH_2$ ), 26.8 ( $CH_2$ ), 26.7 ( $CH_2$ ), 23.4 ( $CH_2$ ), 22.9 (2  $CH_2$ ), 14.5 ( $CH_3$ ), 14.4 (2  $CH_3$ ). **MALDI-MS (DIT,  $m/z$ ):** 856.6 ( $[M+H]^+$ ).

### 5.7.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Synthese von Merocyanin **9i**



In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 512 mg (0.83 mmol) Phenothiazinbromid **6b** oder 552 mg (0.83 mmol) Phenothiaziniodid **12a**, 3 mg (1.0 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 4 mg (4.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 96 mg (0.33 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, 19 mg (0.33 mmol) Acrolein (**2a**), 97 mg (1.2 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 110 °C 6 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Darauf wurden 20 mg (30 mol%) *L*-Tryptophan und 87 mg (0.77 mmol) Ethylcyanoacetat (**8**) hinzugegeben und die Reaktionslösung bei 39 °C für 0.52 h im Mikrowellenreaktor gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Ethylacetat zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/ *N,N*-Diethylethanamin= 100:2). Um Spuren des Zwischenproduktes **7** zu entfernen, wurde das Rohprodukt in 10 mL eines Ethanol-Dichlormethan-Gemisches (5:1) gelöst, mit 62 mg (0.33 mol) *p*-Toluolsulfonhydrazid versetzt und bei 20 °C für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: *n*-Hexan/*N,N*-Diethylethanamin= 100:2), wobei das Produkt mit einer Ausbeute von 15 % (61 mg, 0.05 mmol) in Form von rotem Öl gewonnen werden konnte.

Ethyl(*E*)-2-cyano-5,5-bis(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (**9i**)



$C_{80}H_{119}N_3O_3S_2$

1218.97

MS 544/577

$R_f$  (*n*-Hexan/ $Et_3N$  = 100:2): 0.38.

**$^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):**  $\delta$  = 7.75 (d,  $^3J_{H-H}$  = 12.1 Hz, 1 H), 7.15 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 8.6 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 2.2 Hz, 1 H), 7.12 – 7.07 (m, 3 H), 7.01 (d,  $^3J_{H-H}$  = 8.4 Hz, 2 H), 6.99 (dd,  $^3J_{H-H}$  = 4.4 Hz,  $^4J_{H-H}$  = 1.6 Hz, 2 H), 6.98 – 6.93 (m, 3 H), 6.93 – 6.90 (m, 2 H), 6.85 (t,  $^3J_{H-H}$  = 7.5 Hz, 2 H), 4.09 (q,  $^3J_{H-H}$  = 7.1 Hz, 2 H), 3.80 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.2 Hz, 2 H), 3.76 (d,  $^3J_{H-H}$  = 7.2 Hz, 2 H), 1.88 (q,  $^3J_{H-H}$  = 6.2 Hz, 2 H), 1.35 – 1.07 (m, 80 H), 0.74 (dtd,  $^3J_{H-H}$  = 7.2 Hz,  $^3J_{H-H}$  = 4.6 Hz,  $J_{H-H}$  = 2.4 Hz, 15 H).

**$^{13}C$ -NMR (151 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):**  $\delta$  = 163.2 ( $C_{quart}$ ), 158.4 ( $C_{quart}$ ), 153.3 (CH), 148.6 ( $C_{quart}$ ), 148.0 ( $C_{quart}$ ), 145.3 ( $C_{quart}$ ), 145.1 ( $C_{quart}$ ), 134.7 ( $C_{quart}$ ), 132.0 ( $C_{quart}$ ), 130.8 (CH), 129.9 (CH), 129.3 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (2 CH), 127.8 (2 CH), 126.3 ( $C_{quart}$ ), 126.2 ( $C_{quart}$ ), 125.5 ( $C_{quart}$ ), 125.4 ( $C_{quart}$ ), 123.4 (CH), 123.3 (CH), 120.5 (CH), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 116.1 (CH), 115.8 (CH), 115.6 ( $C_{quart}$ ), 103.3 ( $C_{quart}$ ), 62.3 ( $CH_2$ ), 52.1 (2  $CH_2$ ), 35.1 (2  $CH_2$ ), 32.4 (2  $CH_2$ ), 32.0 ( $CH_2$ ), 31.9 ( $CH_2$ ), 30.4 (4  $CH_2$ ), 30.1 (12  $CH_2$ ), 30.0 (8  $CH_2$ ), 29.9 (4  $CH_2$ ), 29.8 (5  $CH_2$ ), 26.7 (2  $CH_2$ ), 26.6 (2  $CH_2$ ), 14.4 (1  $CH_2$ ), 14.3 (3  $CH_2$ ).

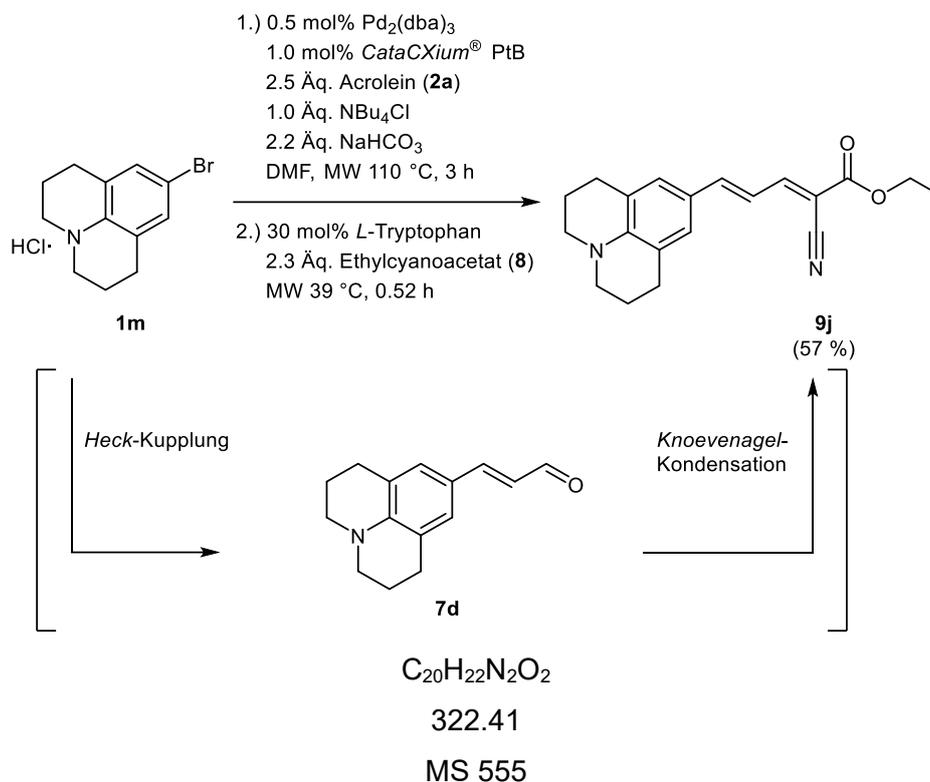
**UV/VIS** ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3$  L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ]) = 260 (56), 309 (26), 469 (25).

**Fluoreszenz** ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{max}$  [nm]: 761. **Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]: 8181.

**HRMS (ESI):**  $m/z$  [M] $^+$  berechnet für  $[C_{80}H_{119}N_3O_3S_2]^+$ : 1217.8738; gemessen: 1217.8713.

$E_0^{0/+1}$  = 891 mV;  $E_0^{+1/+2}$  = 1627 mV.

### 5.7.2.5 Synthèse und Analytik von Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)penta-2,4-dienoat (9j)



In einem dickwandigen 10 mL Mikrowellenröhrchen wurden 5 mg (0.50 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und 6 mg (2.0 mol%) *CataCXium*<sup>®</sup> PtB, 287 mg (1.0 mmol) NBu<sub>4</sub>Cl, 288 mg (1.0 mmol) 4-Bromjulolidinhydrochlorid (**11-HCl**), 140 mg (2.5 mmol) Acrolein (**2a**), 184 mg (2.2 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 3 mL DMF vorgelegt. Die Suspension wurde bei 100 °C 3 h lang im Mikrowellenreaktor umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 10 mL Dichlormethan zugegeben und mit gesättigter Natriumchloridlösung (3 x 10 mL) gewaschen. Die Kochsalzlösung wurde hiernach ebenfalls mit Dichlormethan (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde an Celite<sup>®</sup> adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan). Das Rohprodukt wurde in 2 mL Dichlormethan gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Nach 72 h wurden die Kristalle abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen, wobei das Produkt mit einer Ausbeute von 57 % (185 mg, 0.57 mmol) in Form von roten Kristallen gewonnen werden konnte.

R<sub>f</sub> (DCM): 0.47.

Smp: 194-195 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.8 Hz, 1 H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.8 Hz, 1 H), 7.05 (s, 2 H), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 11.8 Hz, 1 H), 4.30 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 3.28

(dd,  $^3J_{H-H} = 6.6$  Hz,  $^3J_{H-H} = 4.9$  Hz, 4 H), 2.73 (t,  $^3J_{H-H} = 6.3$  Hz, 4 H), 1.99 – 1.91 (m, 4 H), 1.35 (t,  $^3J_{H-H} = 7.1$  Hz, 3 H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):**  $\delta = 163.7$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 156.7 (CH), 150.8 (CH), 146.1 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.6 (2 CH), 121.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.1 (CH), 116.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 100.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 97.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 61.6 (CH), 50.0 (2 CH), 27.6 (2 CH), 21.4 (2 CH), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ).

**EI-MS (70 eV,  $m/z$  (%)):** 323 (22), 322 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 294 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ , 17), ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 20), 250 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]^+$ , 11), 249 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]^+$ , 51), 248 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$ , 15), 247 ( $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2]^+$ , 15), 222 ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}]^+$ , 19), 221 ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}]^+$ , 91), 219 (13), 206 (13), 205 (15), 192 (16).

**IR  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:** 2934 (w), 2901 (w), 2891 (w), 2845 (w), 2824 (w), 2201 (w), 1692 (w), 1533 (m), 1522 (s), 1503 (m), 1445 (m), 1433 (m), 1420 (w), 1315 (m), 1287 (m), 1254 (s), 1184 (m), 1144 (s), 1119 (s), 1078 (s), 1067 (s), 1047 (m), 1028 (m), 1005 (s), 991 (m), 939 (m), 901 (m), 874 (m), 843 (m), 762 (s), 746 (m), 696 (m).

**UV/VIS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]) = 291 (14), 511 (39).

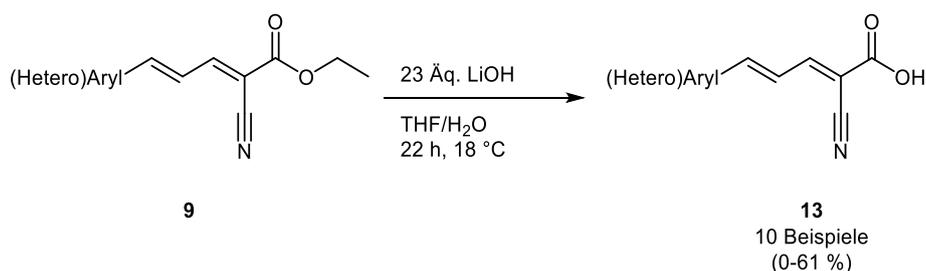
**Fluoreszenz** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  [nm]: 584.

**Stokes Shift**  $\Delta\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2446.

**EA:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (322.41) berechnet: C 74.51, H 6.88, N 8.69; gefunden: C 74.31, H 6.95, N 8.59.

$E_0^{0/+1} = 898$  mV.

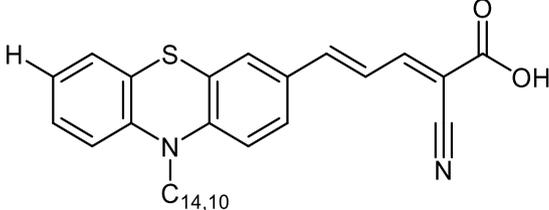
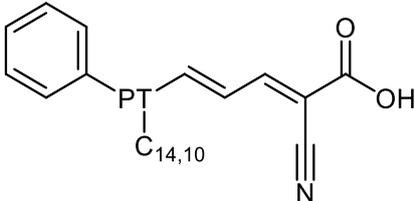
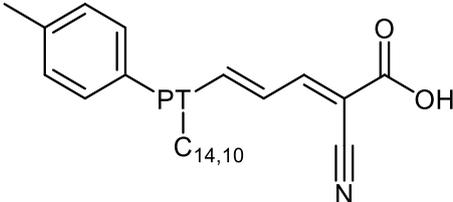
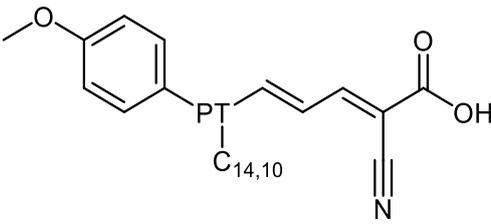
### 5.7.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift und experimentelle Daten zur Verseifung der Merocyanine 13

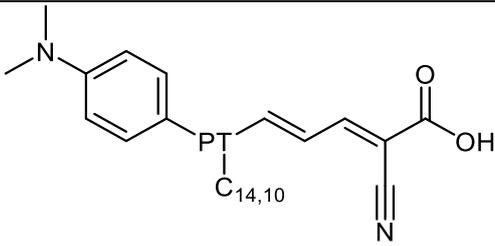
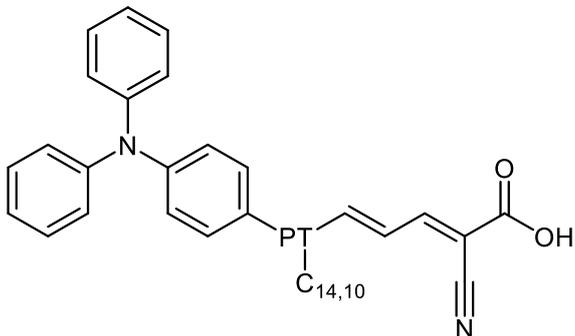
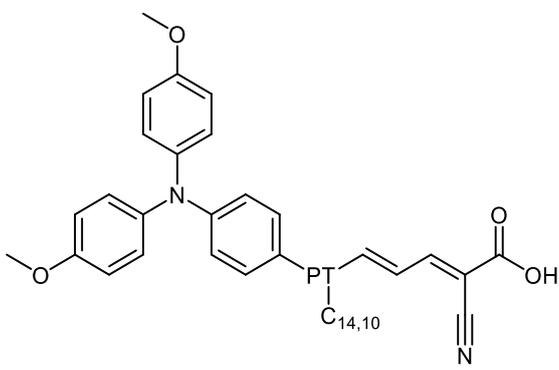


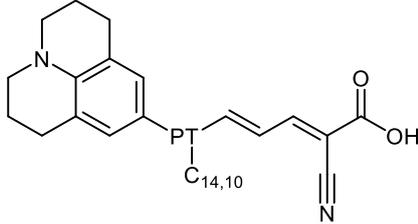
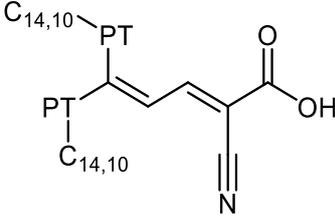
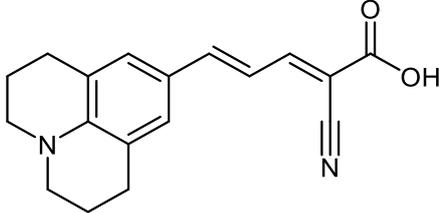
In einem sekurierten 25 mL Schlenkrohr wurde das Merocyanin **10** in 70 mL/mmol eines Tetrahydrofuran-Wasser-Gemisches (6:1) gelöst und 30 min lang mit  $\text{N}_2$  entgast. Anschließend wurden 23 Äq.  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben und für 18 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert ( $\text{pH} < 3$ ) und dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der

Rückstand wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Dichlormethan/Methanol = 10:1).

Tabelle 38: Reaktionsbedingungen der Verseifung für die freie Merocyaninsäure **13**.

Eintrag	LiOH mg; mmol	Ausbeute <b>13</b> mg;%	HRMS (ESI) m/z
1	23; 0.540	 <b>13a</b> MS723 8; 52	Berechnet für $[C_{42}H_{60}N_2O_2S]^+$ : 656.4375; gemessen: 656.4373.
2	46; 1.10	 <b>13b</b> MS724 22; 63	Berechnet für $[C_{48}H_{64}N_2O_2S]^+$ : 732.4688; gemessen: 732.4689.
3	29; 0.680	 <b>13c</b> MS728 13; 59	Berechnet für $[C_{49}H_{66}N_2O_2S]^+$ : 746.4845; gemessen: 746.4840.
4	138; 3.30	 <b>13d</b> MS719 61; 56	Berechnet für $[C_{49}H_{66}N_2O_3S]^+$ : 762.4794; gemessen: 762.4792.

Eintrag	LiOH mg; mmol	Ausbeute <b>13</b> mg;%	HRMS (ESI) <i>m/z</i>
5	16, 0.370	 <b>13e</b> MS727 5; 40	Berechnet für $[\text{C}_{50}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}]^+$ : 775.5110; gemessen: 775.5107.
6	24, 0.570	 <b>13f</b> MS729 13; 58	Berechnet für $[\text{C}_{60}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}]^+$ : 899.5423; gemessen: 899.5422.
7	20, 0.470	 <b>13g</b> MS726 13; 67	Berechnet für $[\text{C}_{62}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}]^+$ : 959.5635; gemessen: 959.5636.

Eintrag	LiOH mg; mmol	Ausbeute <b>13</b> mg;%	HRMS (ESI) m/z
45, 1.10		 <p><b>13h</b> MS732 0; 0</p>	-
166, 3.90		 <p><b>13i</b> MS730 103; 50</p>	Berechnet für $[C_{78}H_{115}N_3O_2S_2]^+$ : 1189.8431; gemessen: 1189.8435.
147, 3.50		 <p><b>13j</b> MS731 15; 34</p>	Berechnet für $[C_{18}H_{18}N_2O_2]^+$ : 294.1368; gemessen: 294.1367.

### 5.8. Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSC)<sup>[16, 75, 91, 134]</sup>

Die Messungen der farbstoffsensibilisierten Solarzellen wurden mit Devices durchgeführt, die nach den Methoden von Meyer<sup>[91]</sup> und May<sup>[134]</sup> präpariert wurden. Als Referenz wurde der kommerziell erhältliche Rutheniumkomplex **N3** verwendet.<sup>[16, 75]</sup>

Zum Aufbau der DSSCs wurden mit fluordotiertem Zinnoxid (FTO,  $R = 10 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) einseitig beschichtete Aluminiumsilicat-Glasplatten (2x5 cm, Solaronix) genutzt. Die FTO-Beschichtung gewährleistet eine leitfähige und transparente Oberfläche. Für die Photoanode wurde auf die FTO-beschichteten Glasplatten eine zusätzliche Schicht aus TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln aufgetragen. Die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (P25, Evonik, Anatas-Modifikation) wurden wie folgt vorbereitet:

5.00 g (62.6 mmol)  $\text{TiO}_2$ -Nanopulver wurde in 100 mL Salpetersäure (1 N) suspendiert und 24 h lang bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, was das oberflächlich protonierte  $\text{TiO}_2$ -Nanopulver ergab. Danach wurden das  $\text{TiO}_2$ -Nanopulver, 2.55 mL (25.0 mmol) Acetylaceton und 1.17 mL (1.92 mmol) Octoxinol 9 (Triton® X-100, Thermo Fisher Scientific) in 25.0 mL destilliertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde kontinuierlich gerührt, um eine Akkumulation der Nanopartikel zu verhindern.

Für die Beschichtung wurden 0.5 mL der  $\text{TiO}_2$ -Suspension mit etwa 14 mg Polyethylenoxid (PEO) versetzt und mit Hilfe von Mörser und Pistill vermischt, bis eine homogene fadenziehende Paste erhalten wurde. Um eine einheitliche Schichtdicke zu gewährleisten, wurde mit Hilfe eines 11  $\mu\text{m}$  dickem, lösungsmittelfreiem Klebeband (Magic Tape, Scotch 3M) ein Fenster (etwa 4 mm entlang der langen Kanten und etwa 6 mm entlang der kurzen Kanten) auf die FTO-beschichtete Seite der Glasplatte abgeklebt. Die  $\text{TiO}_2$ -Paste wurde auf die kurze Seite appliziert und mit einem Objektträger der Länge nach gleichmäßig verteilt. Zuerst wurde bei 80 °C 10 min lang im Trockenschrank getrocknet, um nach Entfernung des aufgeklebten Rahmens weitere 30 min bei 450 °C im Muffelofen zu sintern. Bei diesen Temperaturen wurden alle organischen Bestandteile und Lösungsmittelreste entfernt und die charakteristische mesoporöse Struktur der  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu erhalten. Es kann die charakteristische mesoporöse Struktur des Titandioxids erhalten werden. Nach langsamen Abkühlen auf dem verwendeten Metallgitter wurden die Photoanoden für 12 h vollständig in einer Lösung des zu untersuchenden Chromophors (0.3 mM Rutheniumfarbstoff **N3** in Ethanol, 0.2 mM Merocyanin-Chromophore in Dichlormethan) getaucht. Vor der weiteren Verwendung wurden die Anoden mit Hilfe einiger Milliliter des entsprechenden Lösungsmittels von nicht adsorbiertem Farbstoff befreit.

Für die Photokathode wurde ebenfalls eine FTO-beschichtete Aluminiumsilicat-Glasplatte verwendet. Auf die FTO-beschichtete Seite wurde mit einem Pinsel die Platin-Nanopartikel-Suspension (Platisol T, Solaronix) verteilt. Die Platte wurde erst bei ca. 20 °C 10 min lang getrocknet und anschließend bei 450 °C 10 min lang erhitzt. Für den literaturbekannten Iodid/Triiodid-Elektrolyten wurden 1.10 g (2.98 mmol) Tetrabutylammoniumiodid, 66.0 mg (0.500 mmol) Lithiumiodid, 64.0 mg (0.250 mmol) Iod und 370  $\mu\text{L}$  (2.46 mmol) 4-<sup>1</sup>Butylpyridin in 5.00 mL Acetonitril gelöst.<sup>[190]</sup> Für das einheitliche Zusammenbauen der DSSC-Einzelteile wurden eine Abstandsrampe (Abb. 48, links) und zwei Befestigungsklammern (Abb. 48, rechts) zur Stabilisierung der fertigen DSSCs mit Blende 3D-gedruckt.

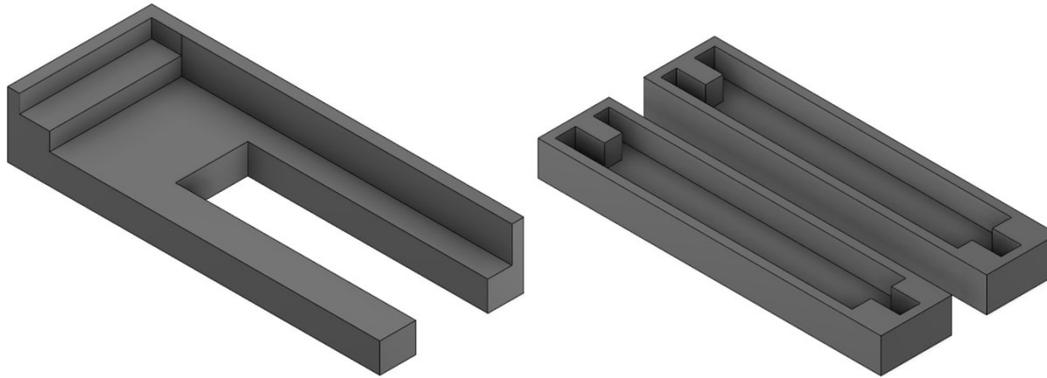


Abb. 48: 3D-Modelle der Abstandsrampe (l.) für einen reproduzierbaren Versatz (5 mm) und der Befestigungsklammern für die Solarzelle sowie Blende (r.).

Aus den vorbereiteten Photoelektroden konnte die DSSC kombiniert werden. Die Anode wurde mit der unbeschichteten Seite auf die Rampe gelegt und mittig mit 2–3 Tropfen des Elektrolyten benetzt. Die platinbeschichtete Seite der Photokathode wurde mit Hilfe der Abstandsrampe mit einem definierten Versatz (5 mm) auf die Anode gelegt. Die fertige DSSC inklusive Blende ( $1 \text{ cm}^2$ ) wurde in die 3D-gedruckte Halterung gesteckt, um ein Verreiben der Chromophor-TiO<sub>2</sub>-Schicht durch Scherbewegung zu verhindern. Das Device wurde für die Bestimmung der Gesamteffizienz  $\eta$  und des Füllfaktors FF in dem Strahlengang einer 150 W Xenon-Lampe (LOT-QuantumDesign GmbH), deren Emissionsspektrum mit Hilfe eines AM 1.5G Filters dem Sonnenlichtspektrum an der Erdoberfläche angeglichen wurde, fixiert und mit einer Strahlungsleistung von  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  (1 Sonne) bestrahlt. Es wurden die Strom-Spannungskurven aufgenommen, aus denen die Kurzschlussstromdichten  $j_{SC}$  und die Leerlaufspannungen  $U_{OC}$  ausgelesen wurden. Die Photostromdichten und die Spannungen wurden während der Bestrahlung aufgezeichnet (Voltcraft VC-820). Durch die Änderung des elektrischen Widerstands  $R$  („Mini Resistance Box“, RD1000, Monacor) wurden pro Chromophor drei Strom-Spannungsmessungen hintereinander vorgenommen. Für die Bestimmung der wellenlängenabhängigen Photon-zu-Elektron-Umwandlungseffizienz (IPCE) wurden die DSSCs mittels einer 75 W Xenon-Lampe (LOT-QuantumDesign GmbH) mit einem Gittermonochromator (MB3, Zeiss, Spaltgröße 1 mm) bestrahlt. Der Spektralbereich (300–800 nm) der IPCE-Messungen wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0.33 \text{ nms}^{-1}$  abgefahren und die gleichspannungsverstärkte Photospannung mit einem digitalen Multimeter (Voltcraft VC-820) aufgezeichnet. Mittels Ohmschen Gesetzes wurde der Photostrom errechnet. Die wellenlängenabhängige Strahlungsleistung der Lampe musste bei der Darstellung des IPCE-Spektrums beachtet werden.

## 6. Anhang

### 6.1. NMR-Spektren

#### 6.1.1. Arylbromide 1

##### 6.1.1.1 *N*<sup>1</sup>-(4-Bromphenyl)-*N*<sup>1</sup>-(4-(dimethylamino)phenyl)-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-dimethylphenyl-1,4-diamin (**1k**)

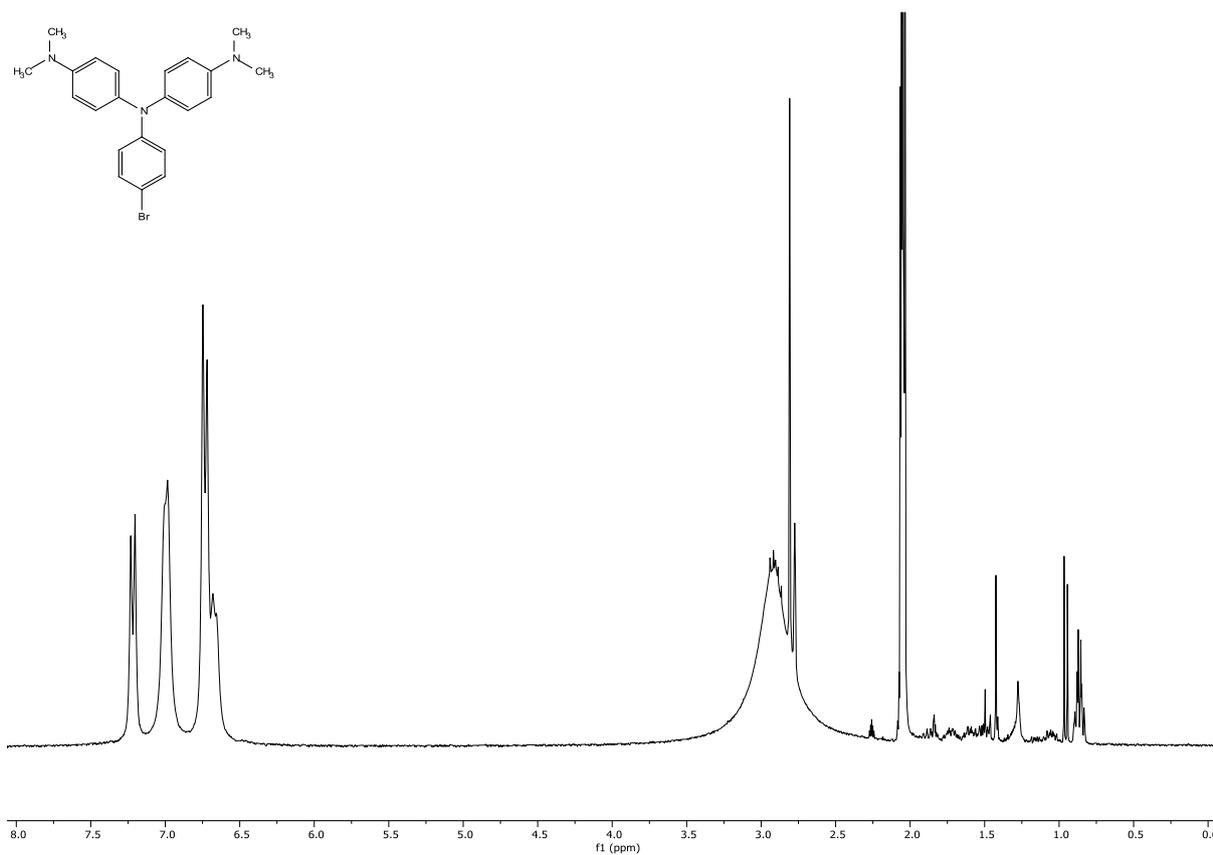


Abb. 49: <sup>1</sup>H-NMR von **1k** (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

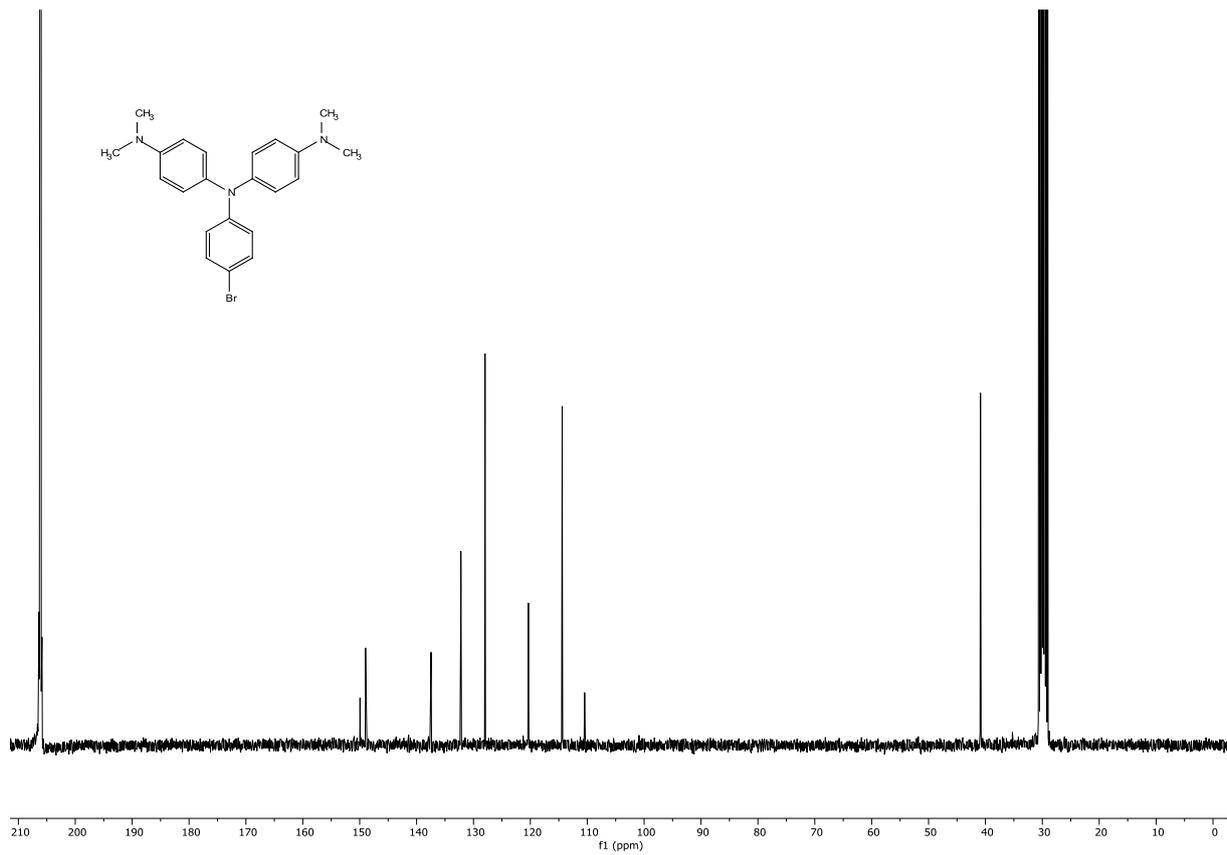


Abb. 50:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **1k** (76 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

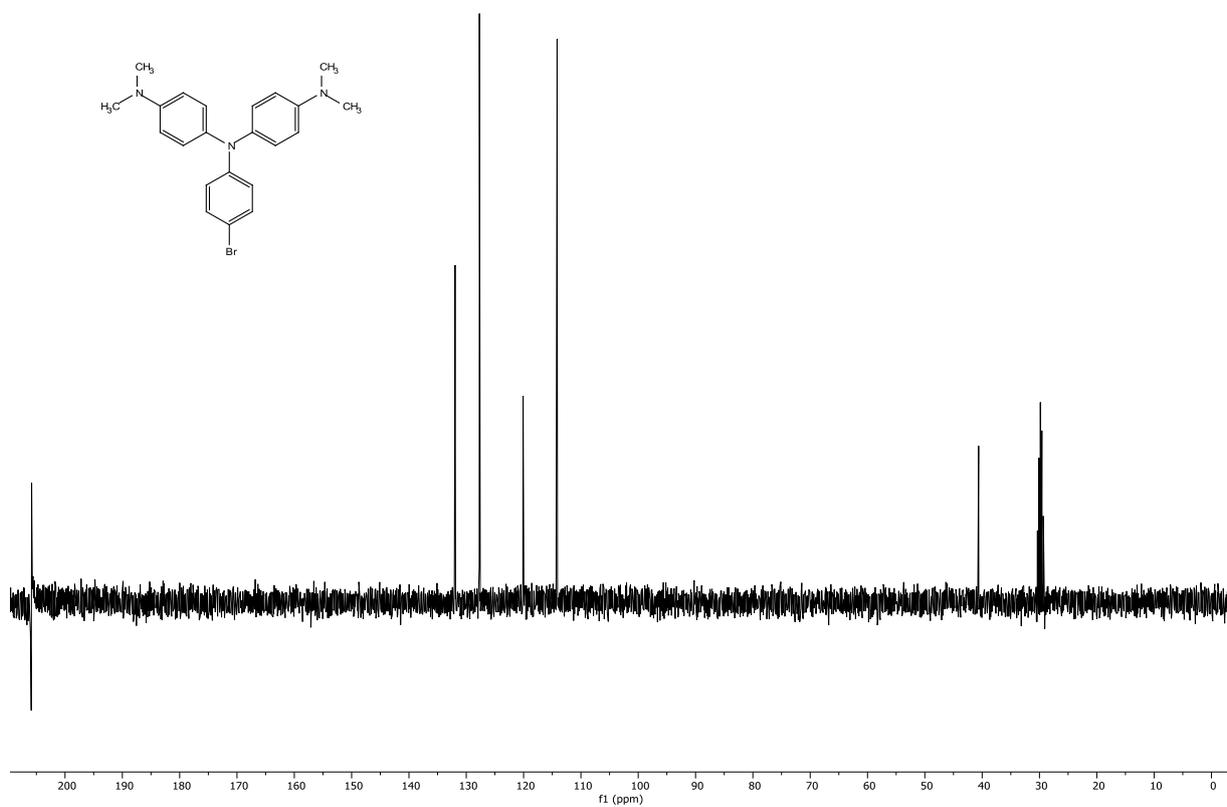


Abb. 51: DEPT-135-Spektrum von **1k** (76 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

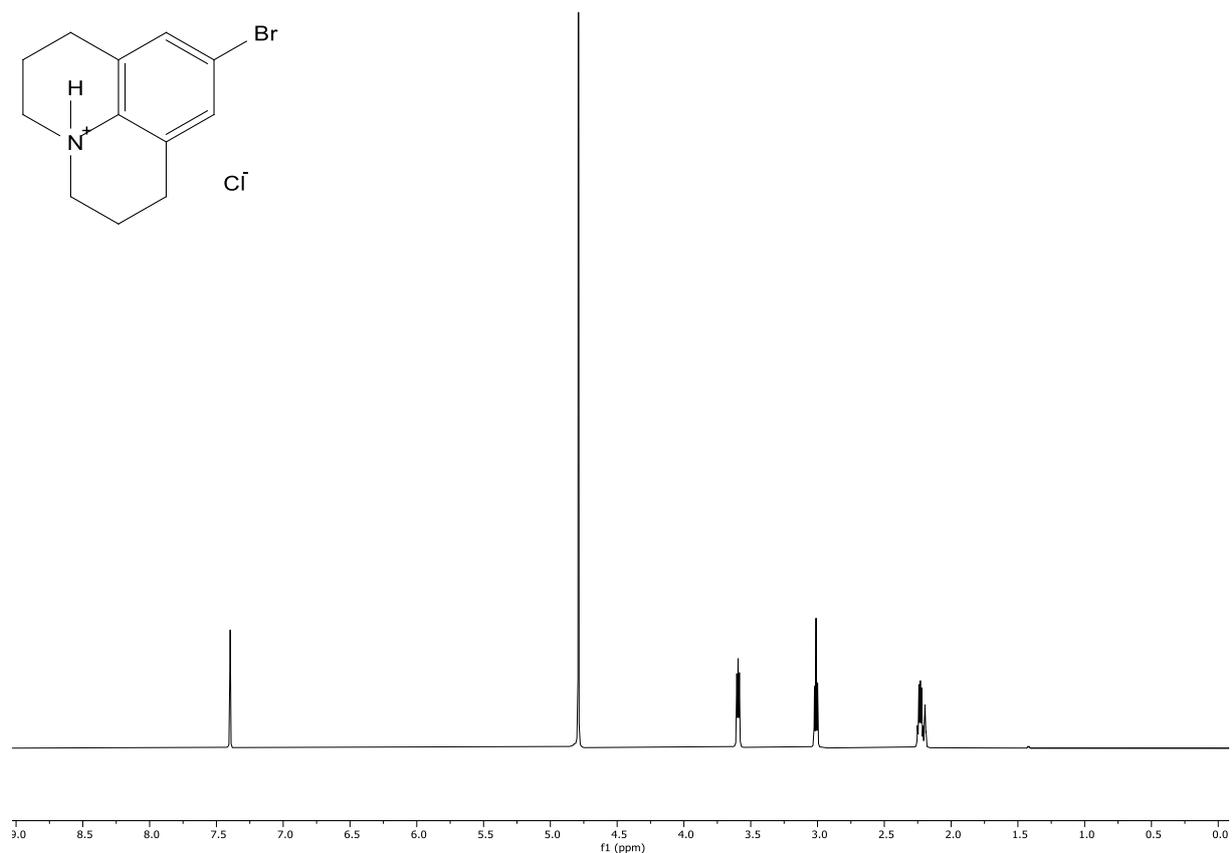
**6.1.1.2 9-Brom-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-pyrido[3,2-*ij*]chinolin-4-iumchlorid (1I-HCl)**

Abb. 52:  $^1\text{H-NMR}$  von **1I-HCl** (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 25 °C).

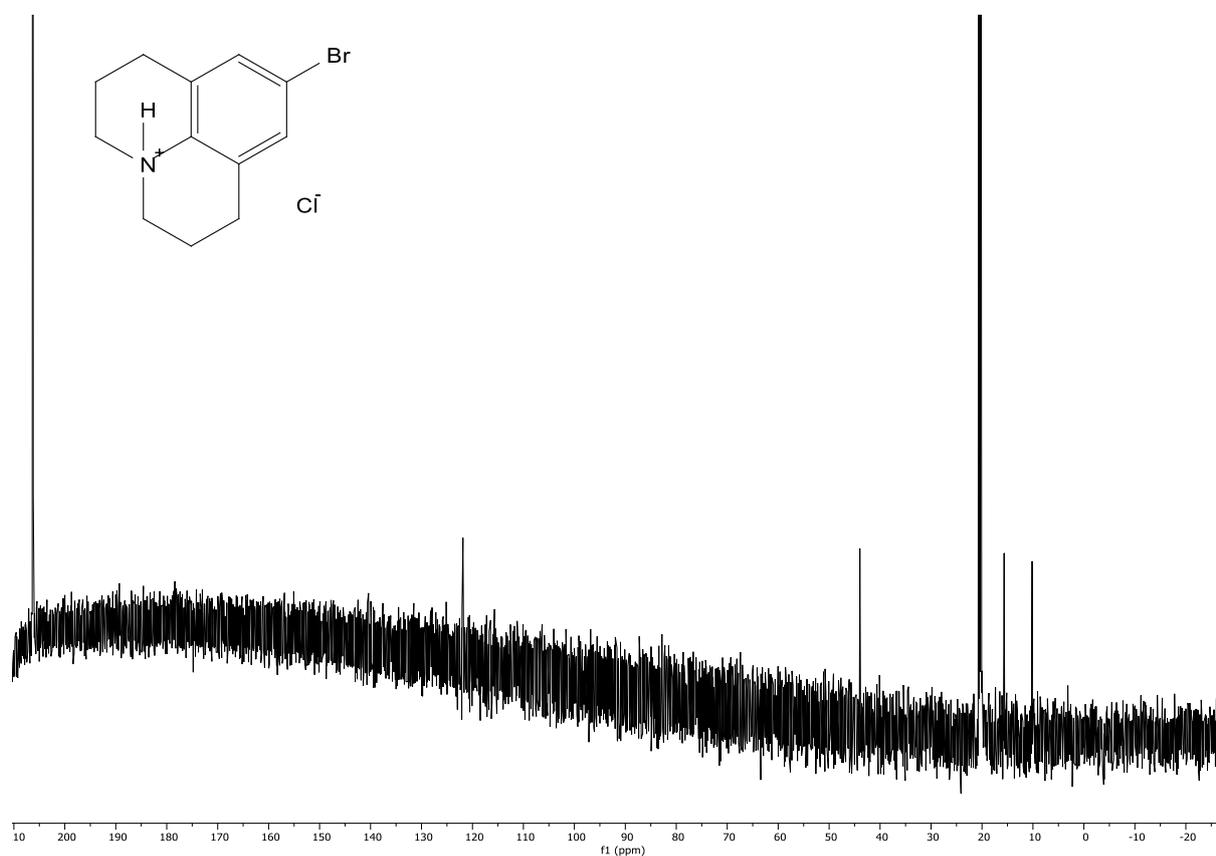


Abb. 53:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **1I-HCl** (76 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

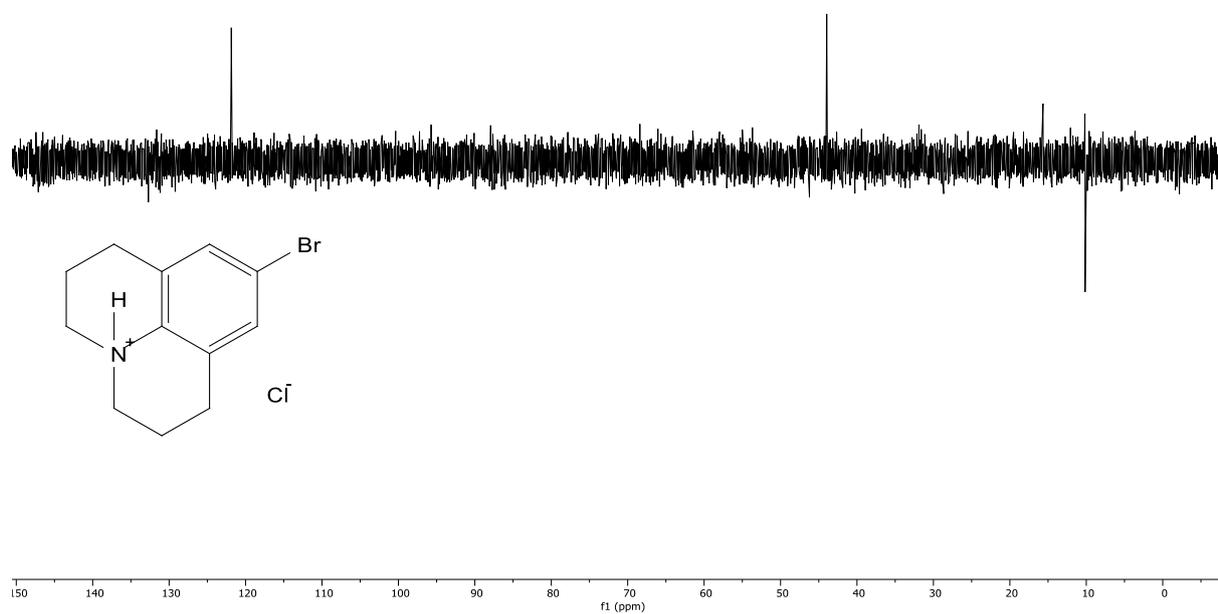


Abb. 54: DEPT-135-Spektrum von **11-HCl** (76 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

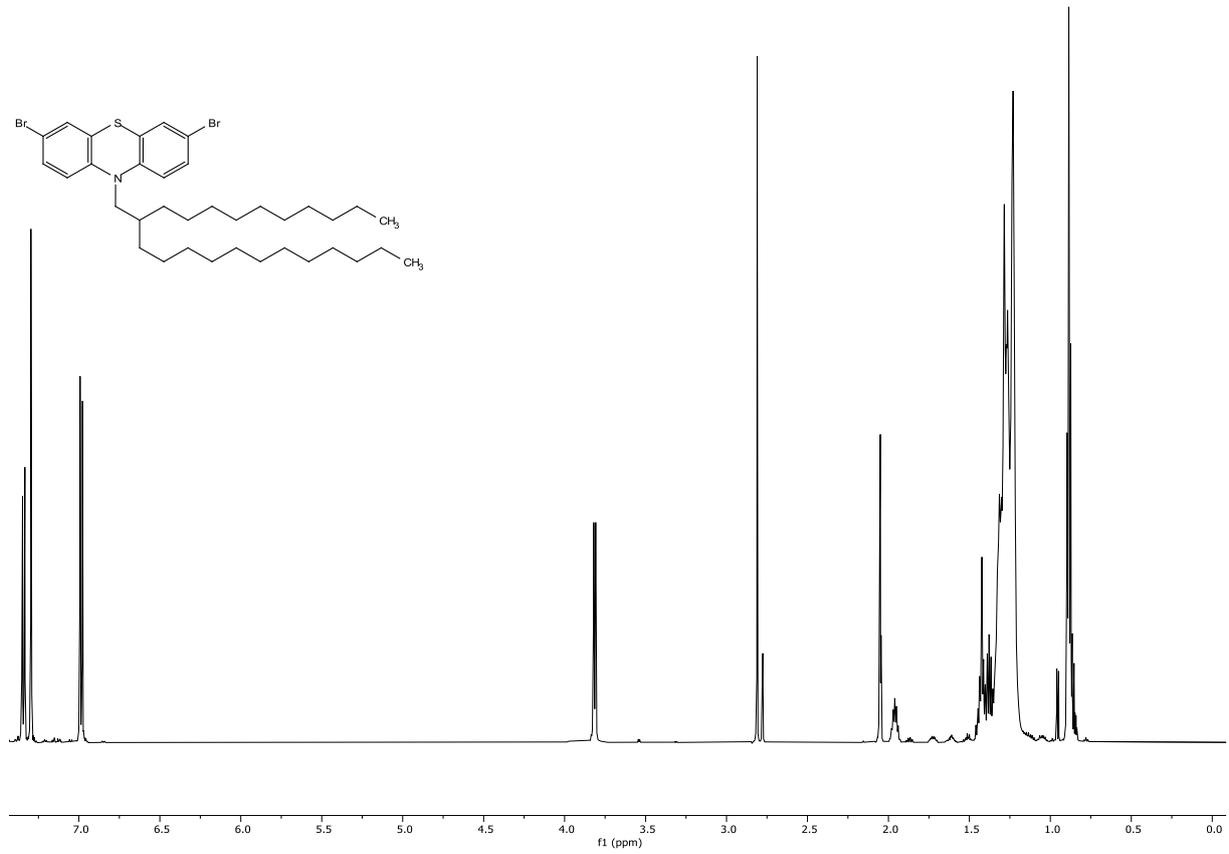
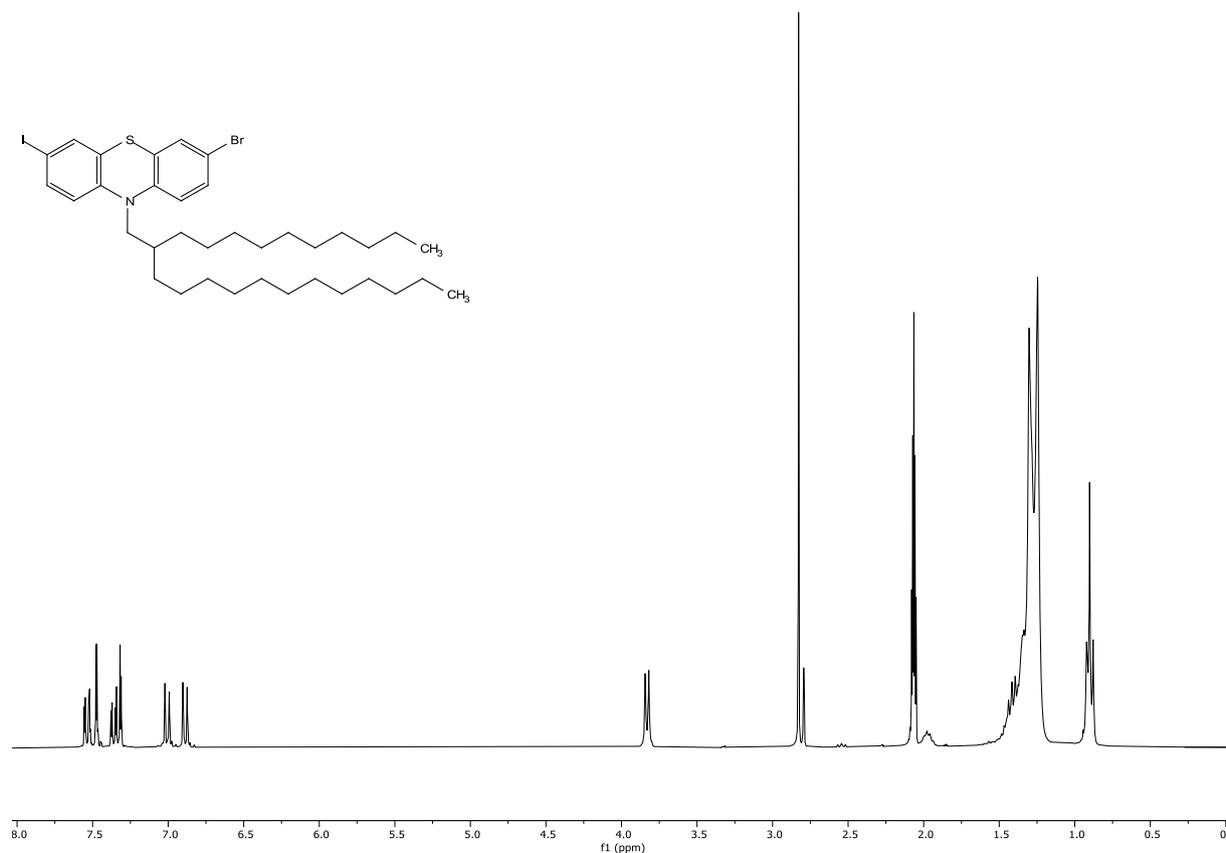
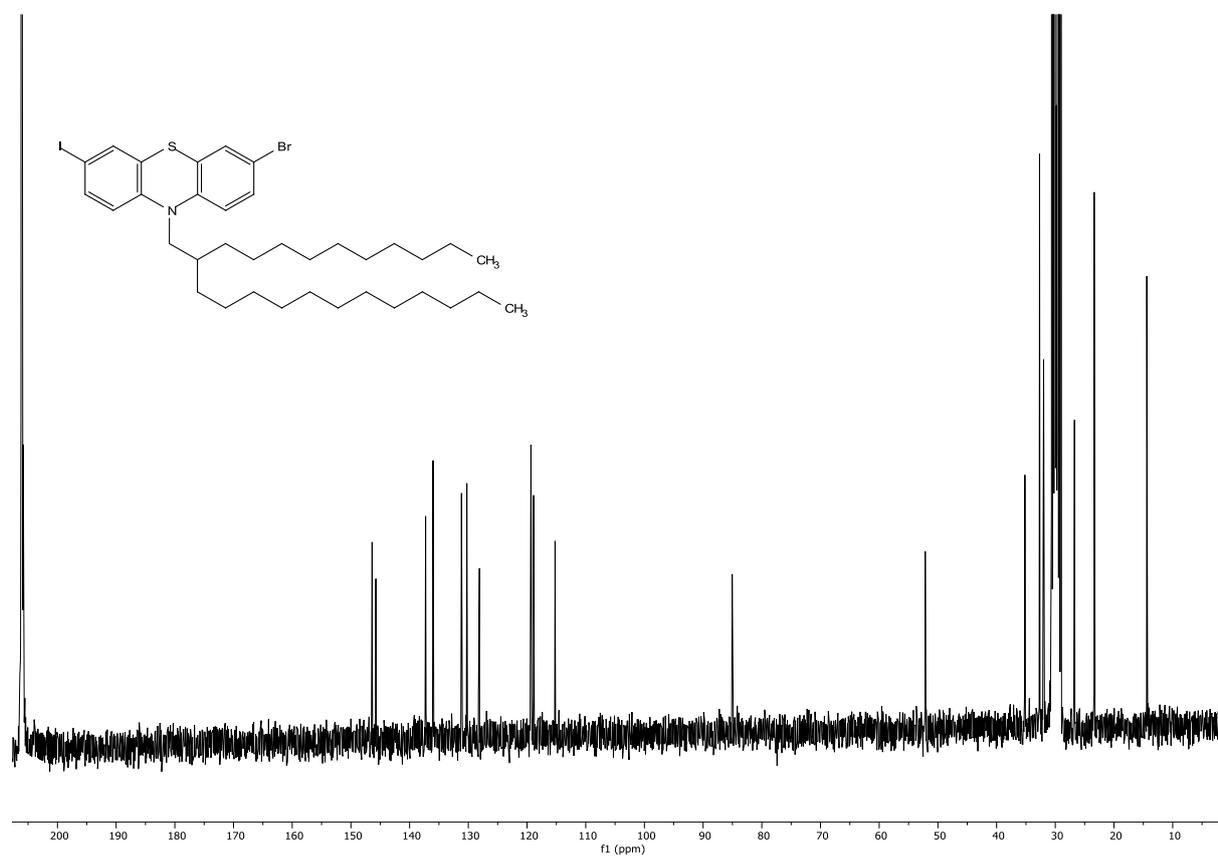
**6.1.2. Phenothiazinbromide 6****6.1.2.1 3,7-Dibrom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin (6e)**

Abb. 55: <sup>1</sup>H-NMR von **6e** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

## 6.1.2.2 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-iod-10H-phenothiazin (6f)

Abb. 56: <sup>1</sup>H-NMR von **6f** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).Abb. 57: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **6f** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

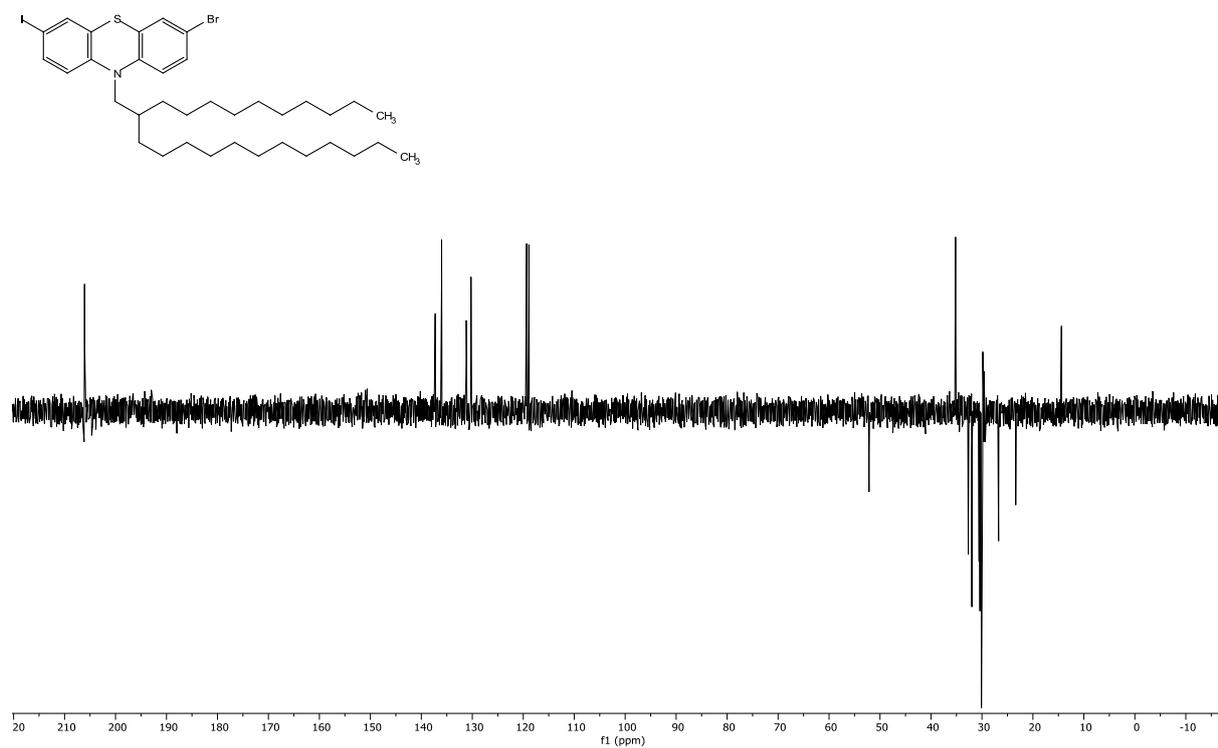
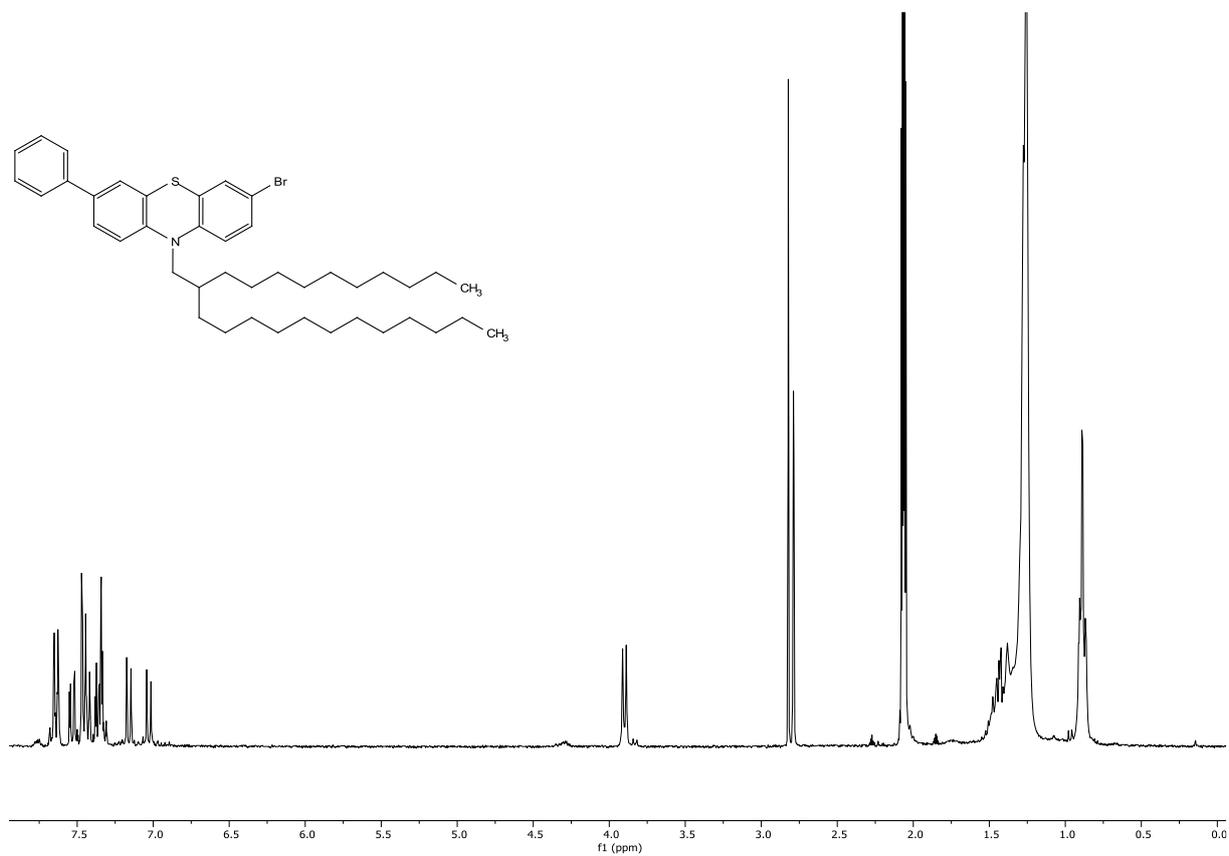
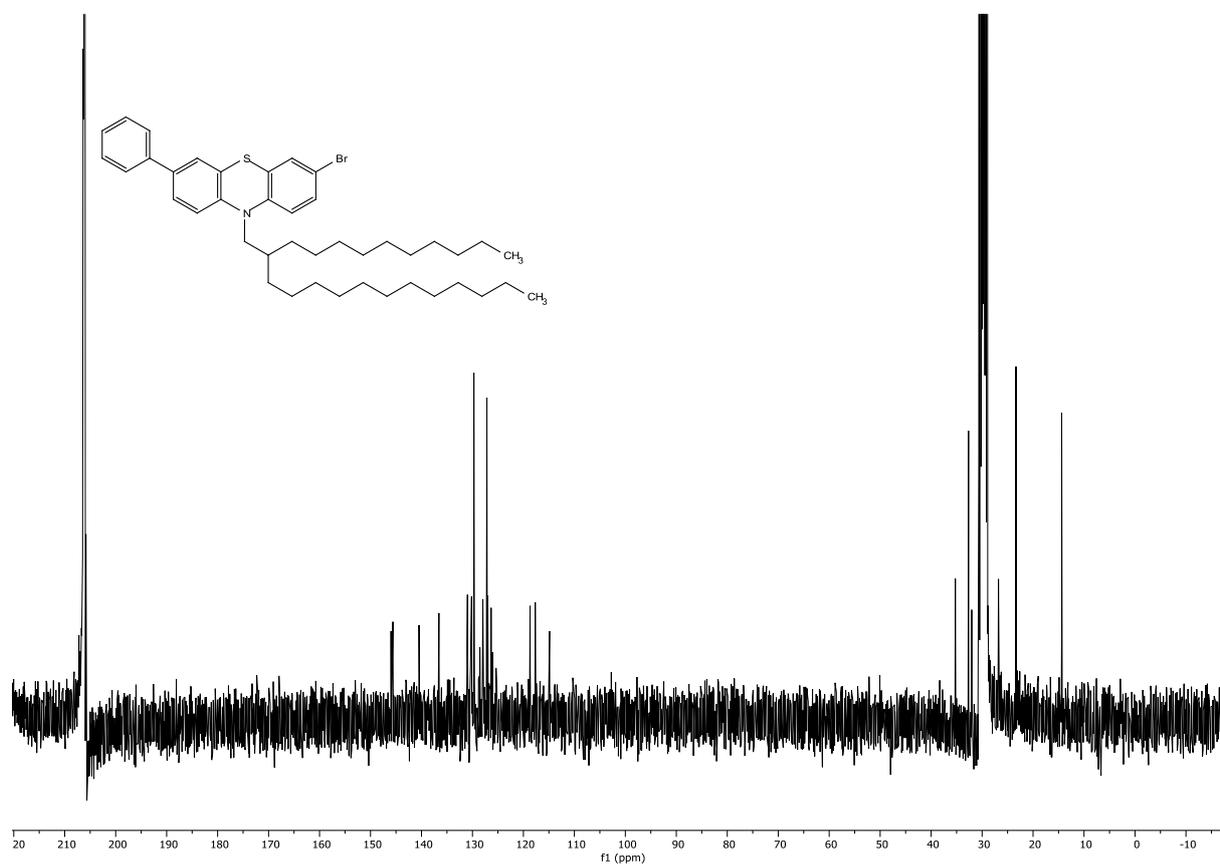


Abb. 58: DEPT-135-Spektrum von **6f** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

## 6.1.2.3 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-phenyl-10H-phenothiazin (6g)

Abb. 59: <sup>1</sup>H-NMR von **6g** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).Abb. 60: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **6g** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

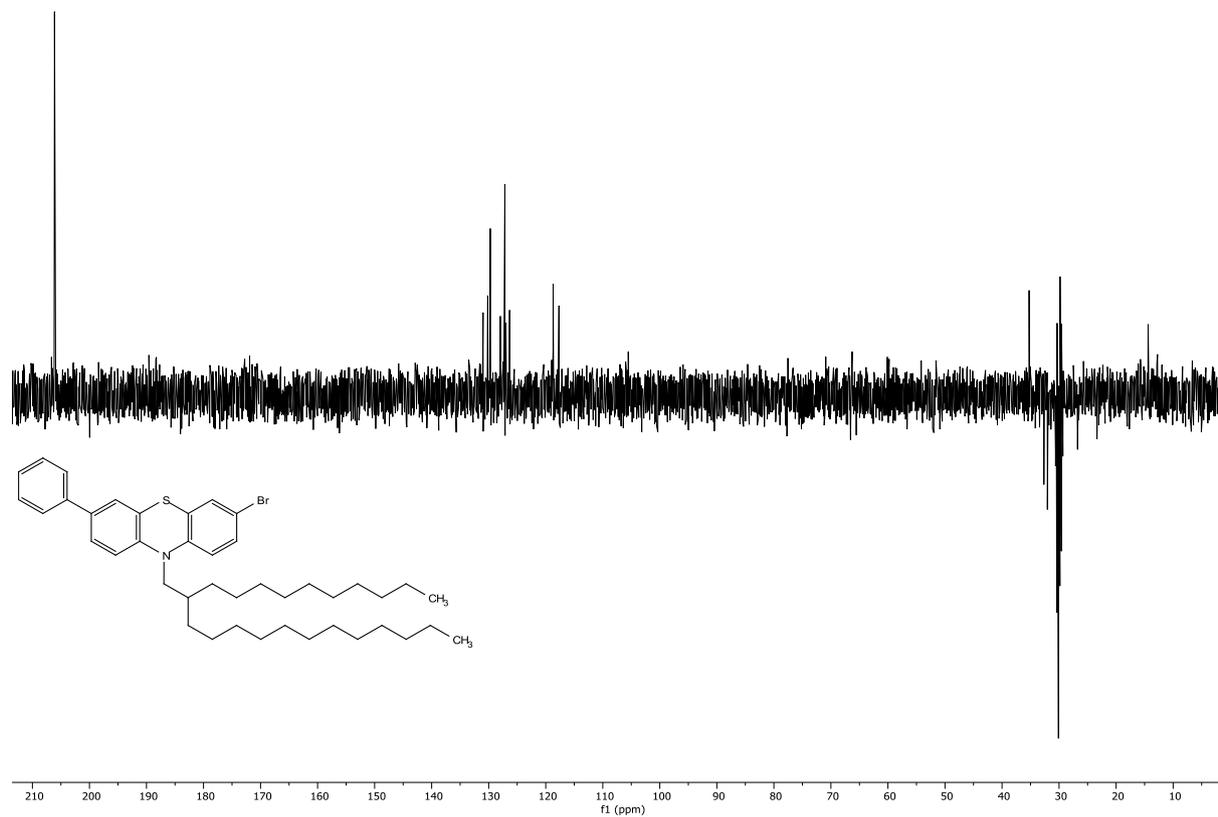


Abb. 61: DEPT-135-Spektrum von **6g** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

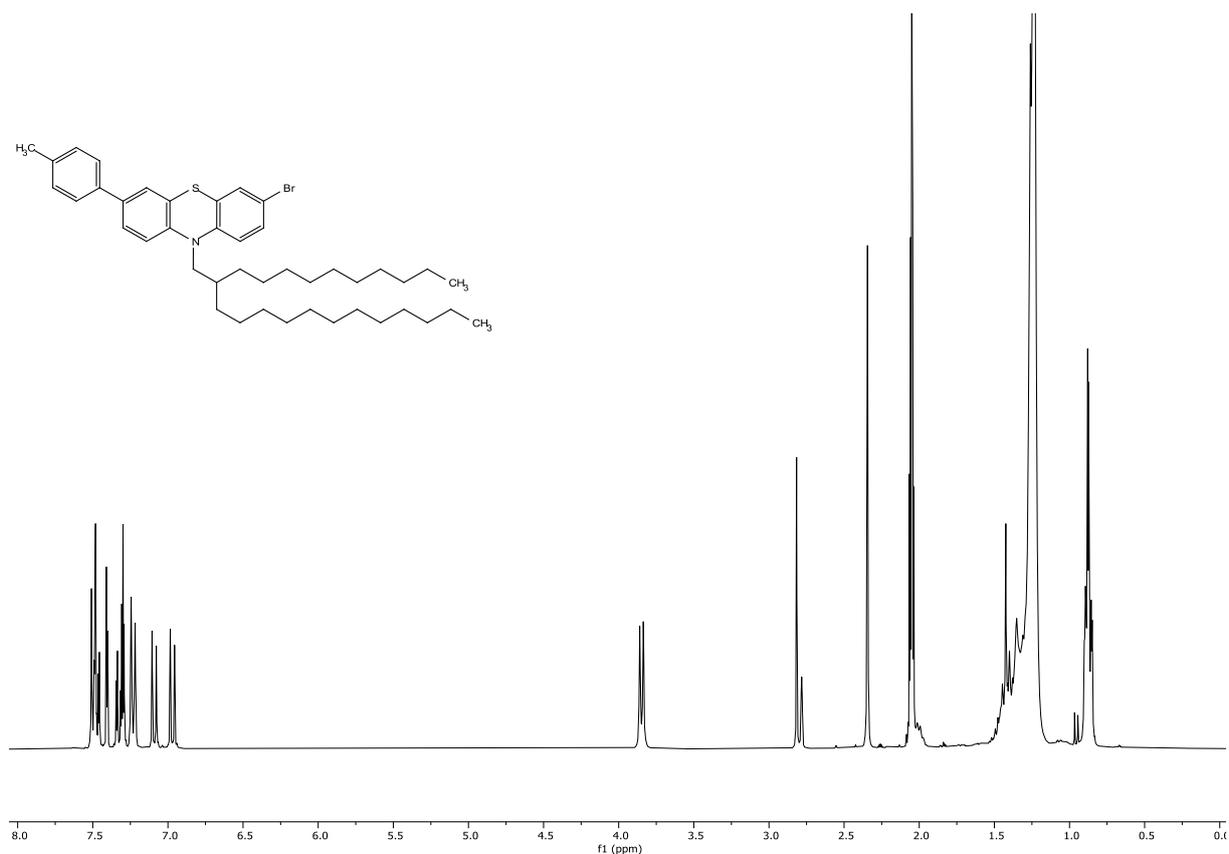
**6.1.2.4 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin (6h)**

Abb. 62: <sup>1</sup>H-NMR von **6h** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

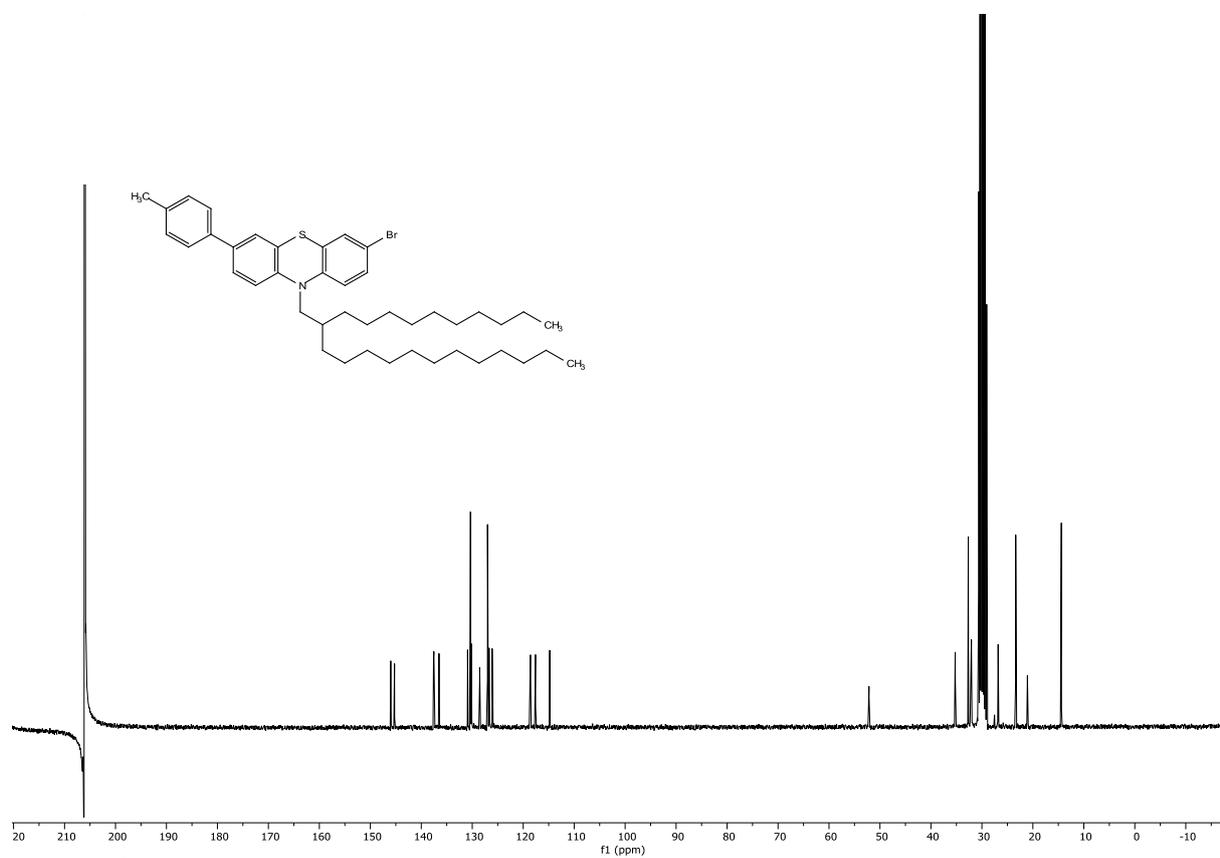


Abb. 63: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **6h** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

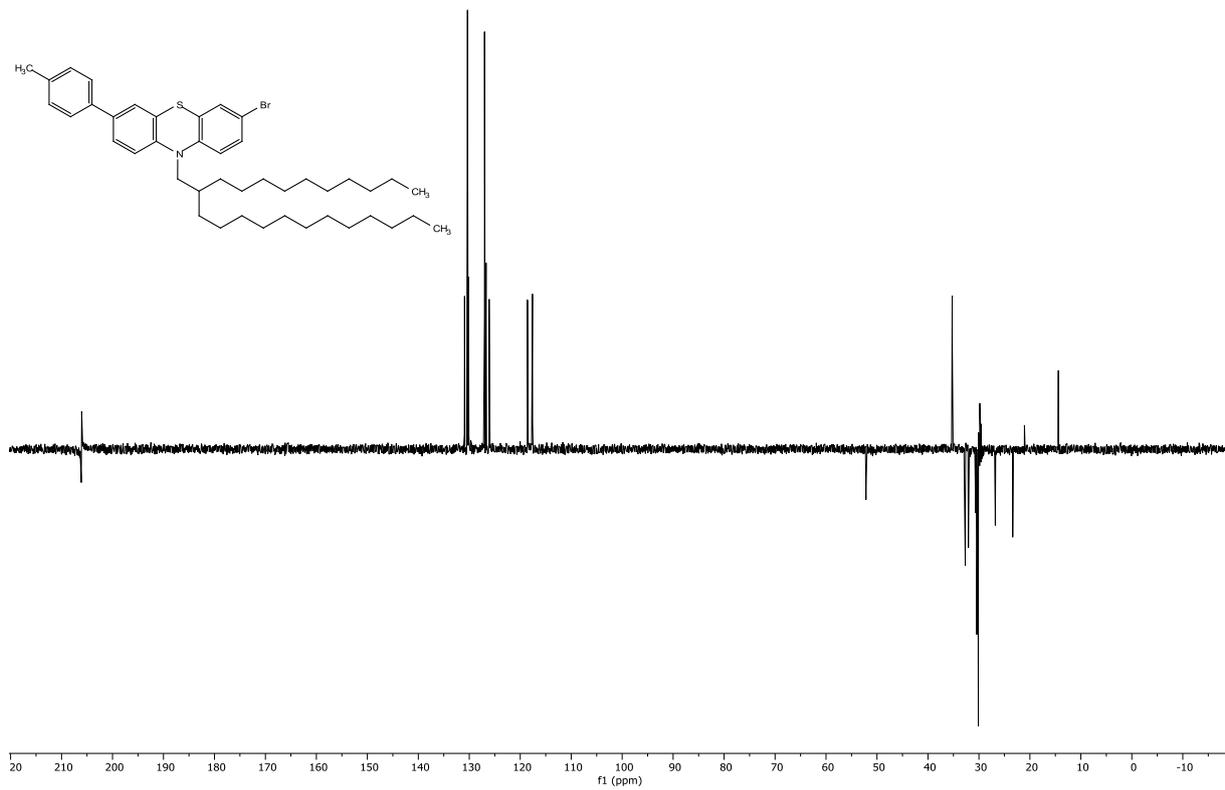


Abb. 64: DEPT-135-Spektrum von **6h** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

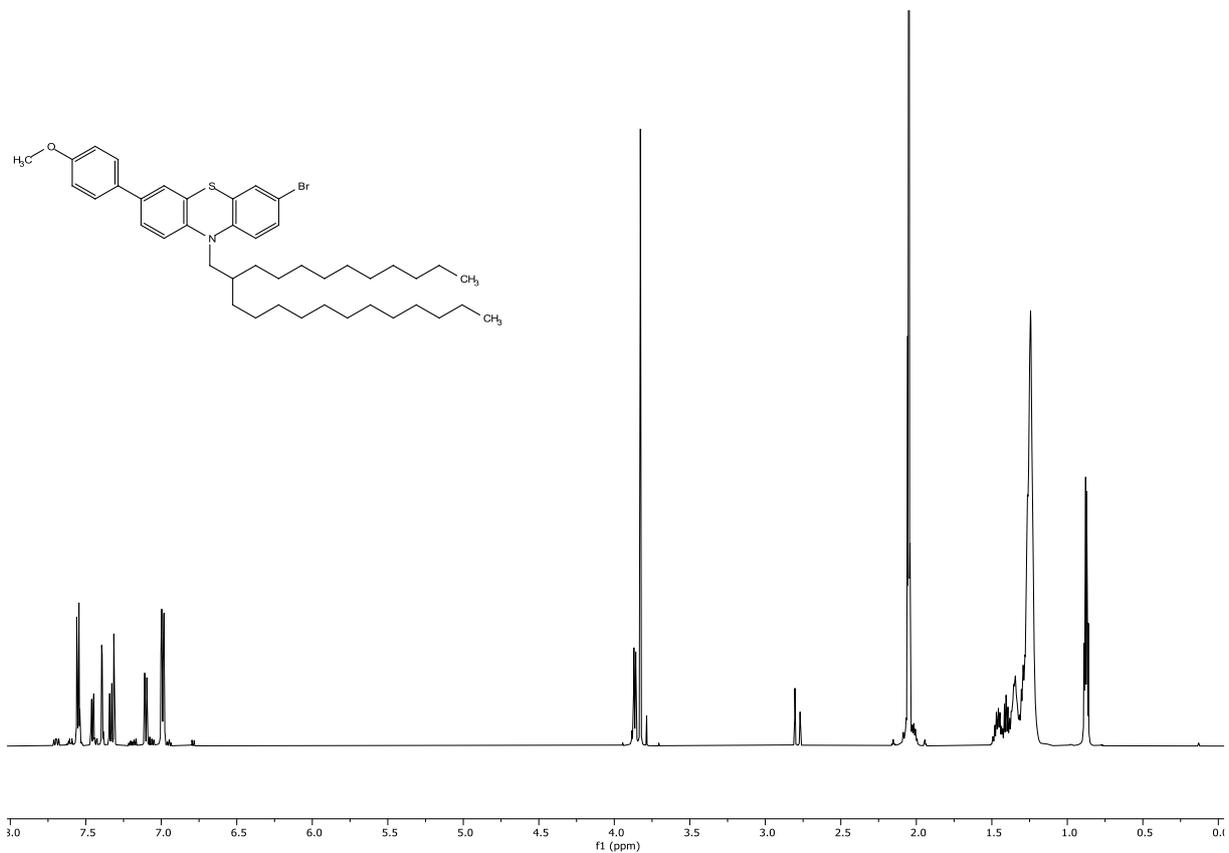
**6.1.2.5 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (6i)**

Abb. 65: <sup>1</sup>H-NMR von **6i** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

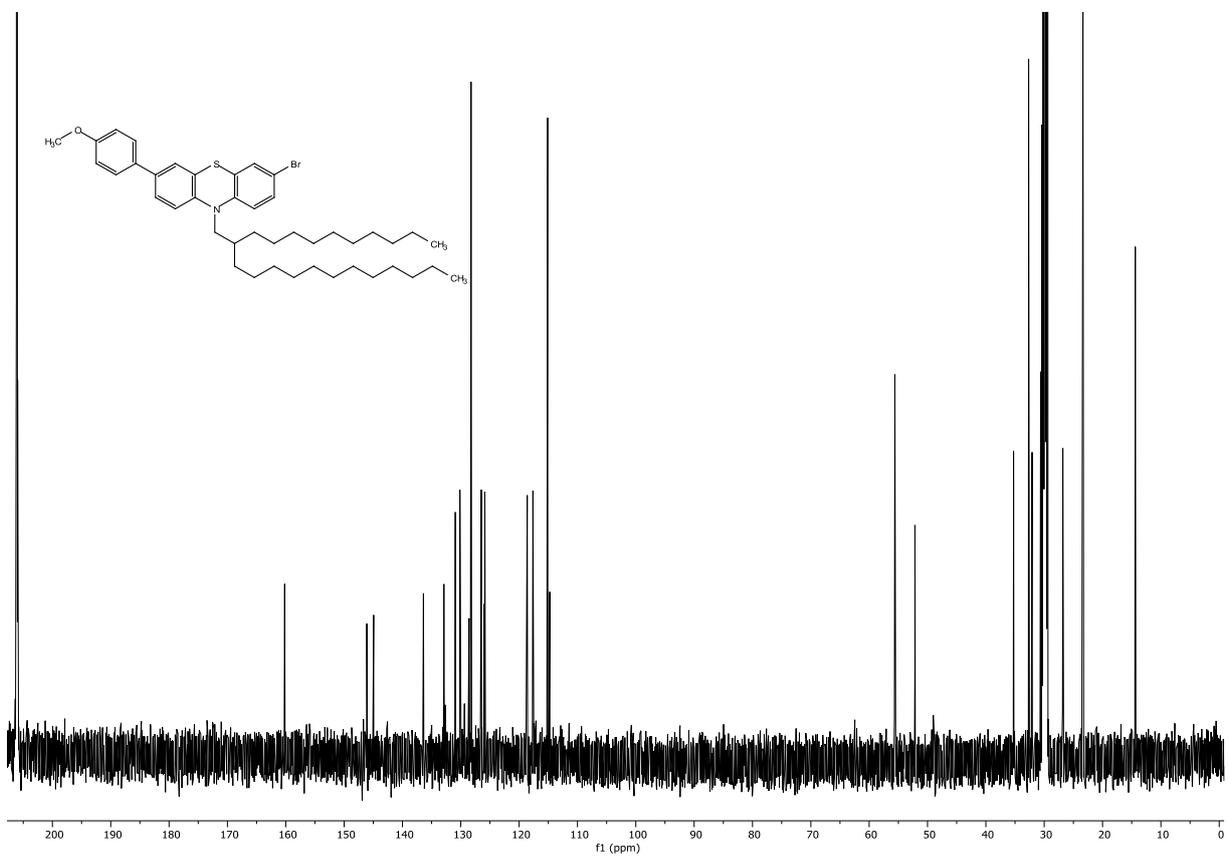


Abb. 66: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **6i** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

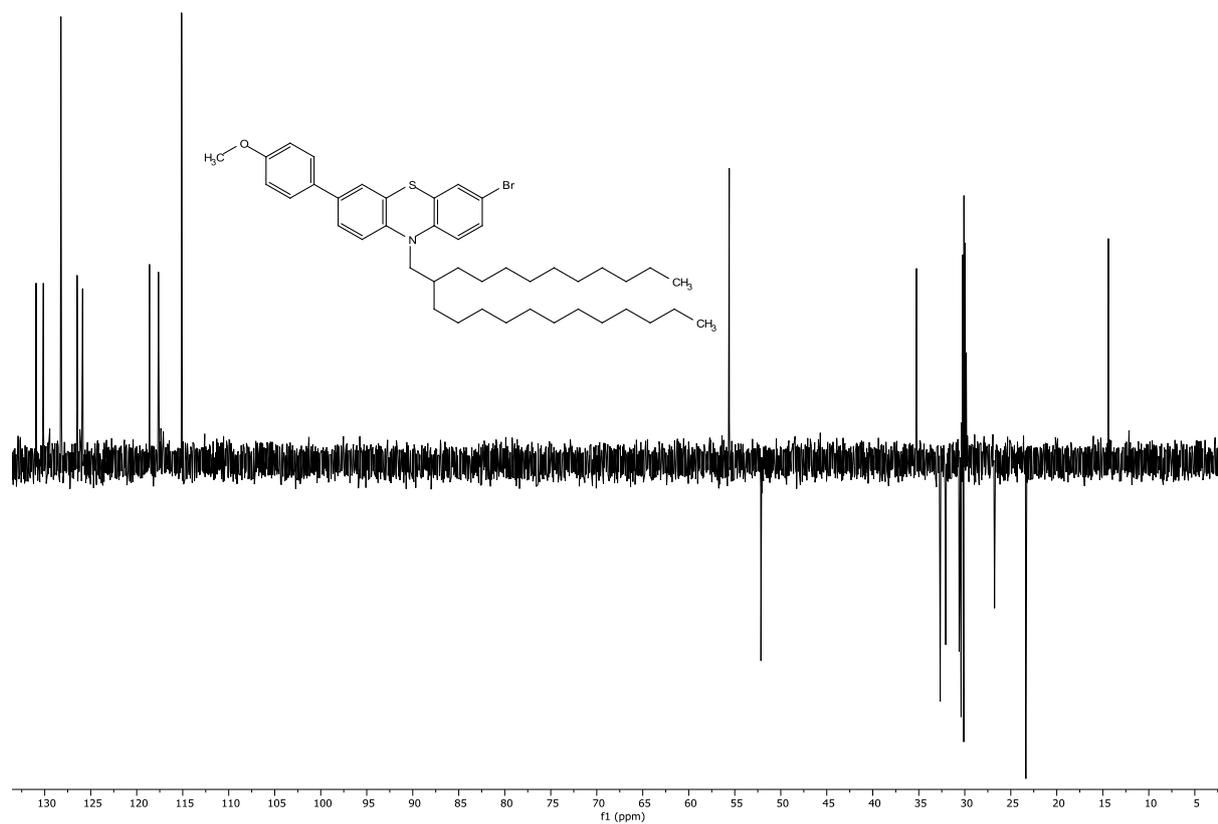
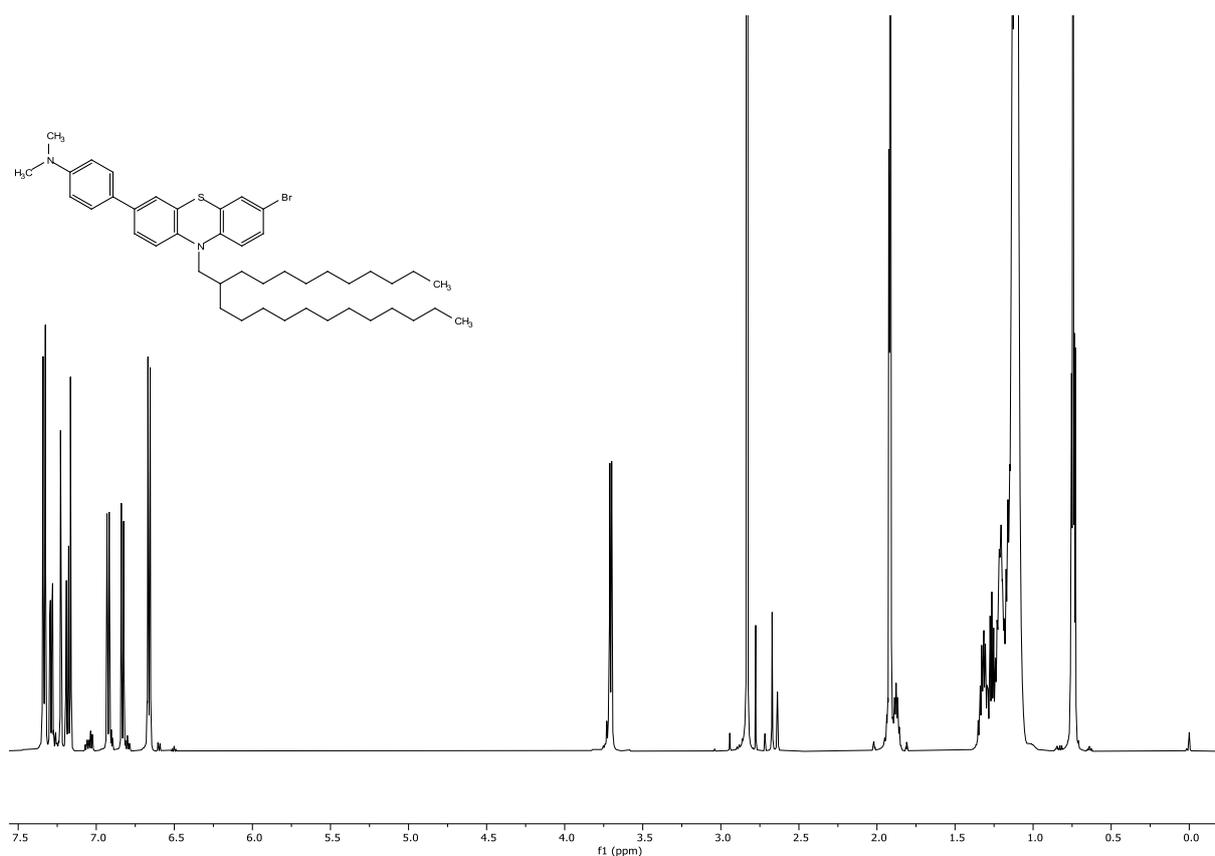
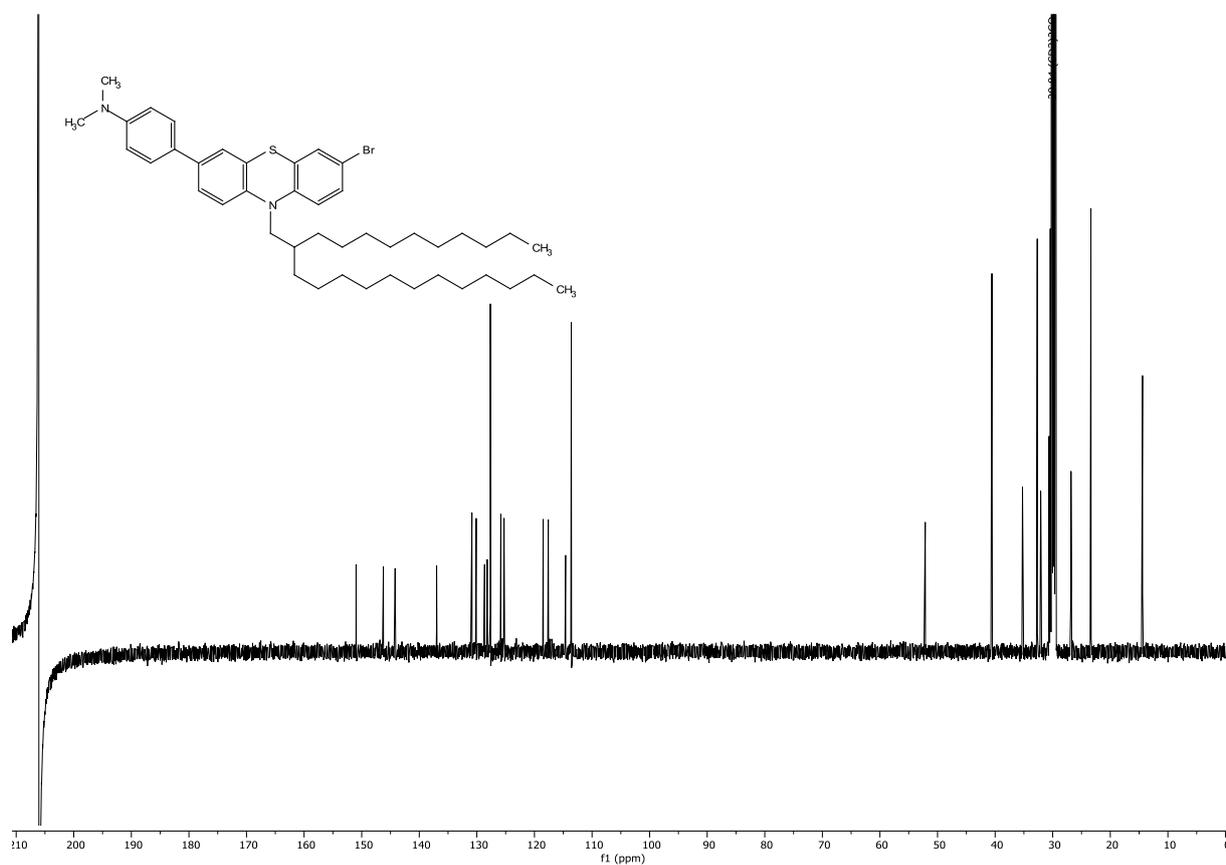
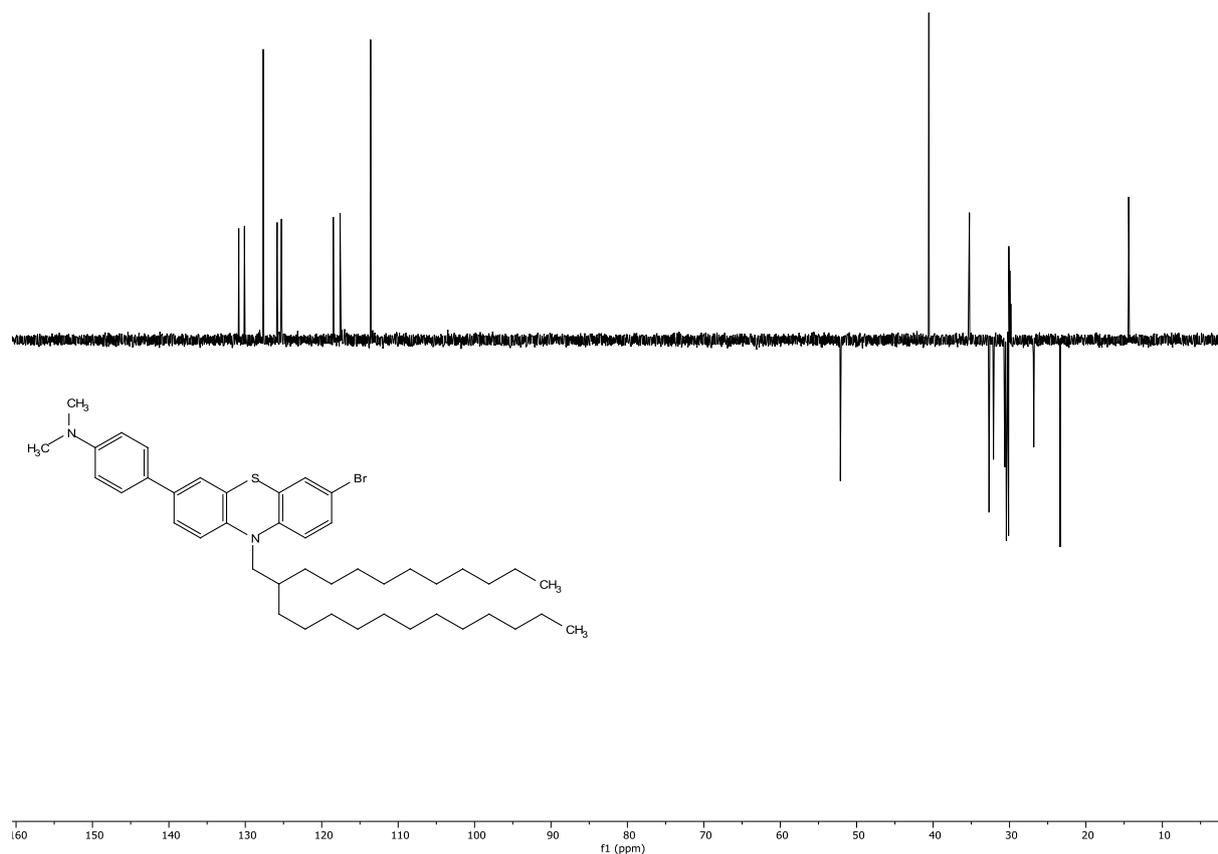


Abb. 67: DEPT-135-Spektrum von **6i** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

## 6.1.2.6 4-(7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-dimethylanilin (6j)

Abb. 68:  $^1\text{H-NMR}$  von **6j** (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).Abb. 69:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **6j** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).



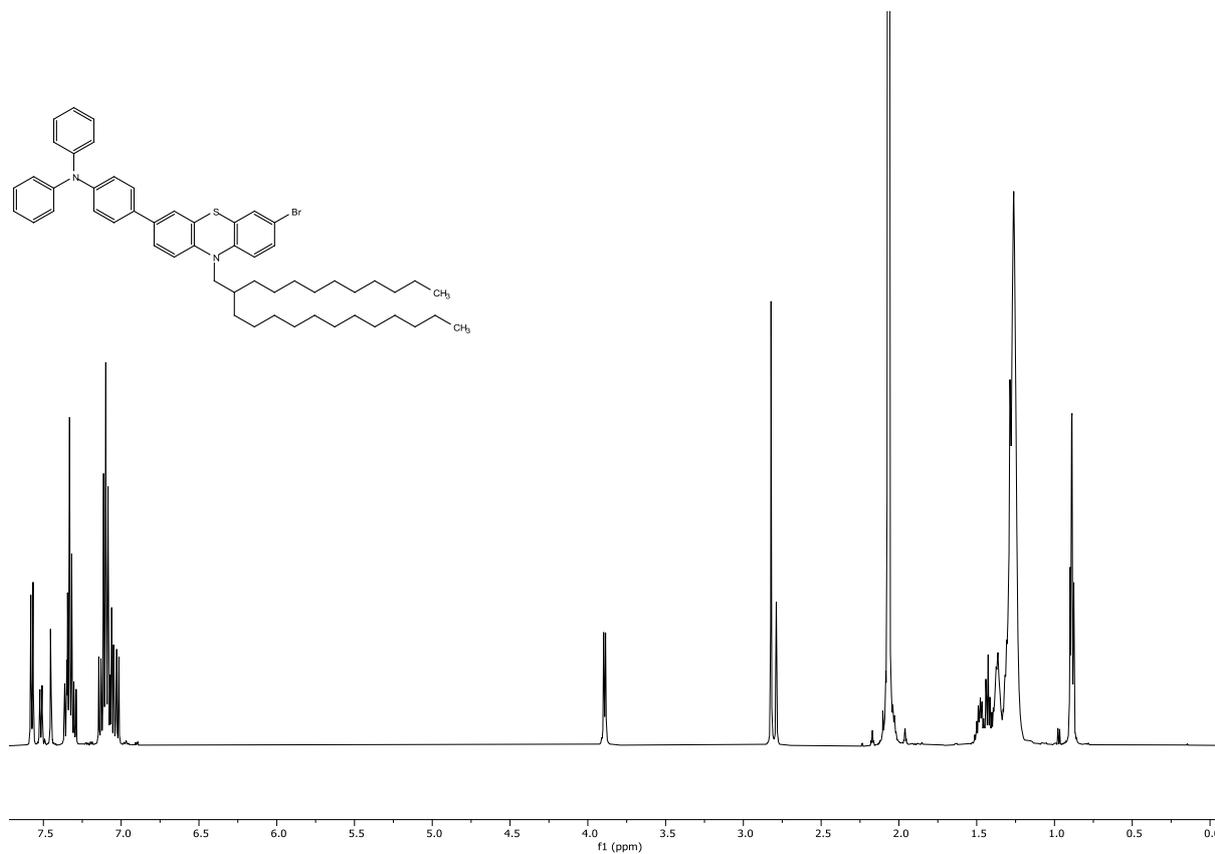
**6.1.2.7 4-(7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-diphenylanilin (6k)**

Abb. 71: <sup>1</sup>H-NMR von **6k** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

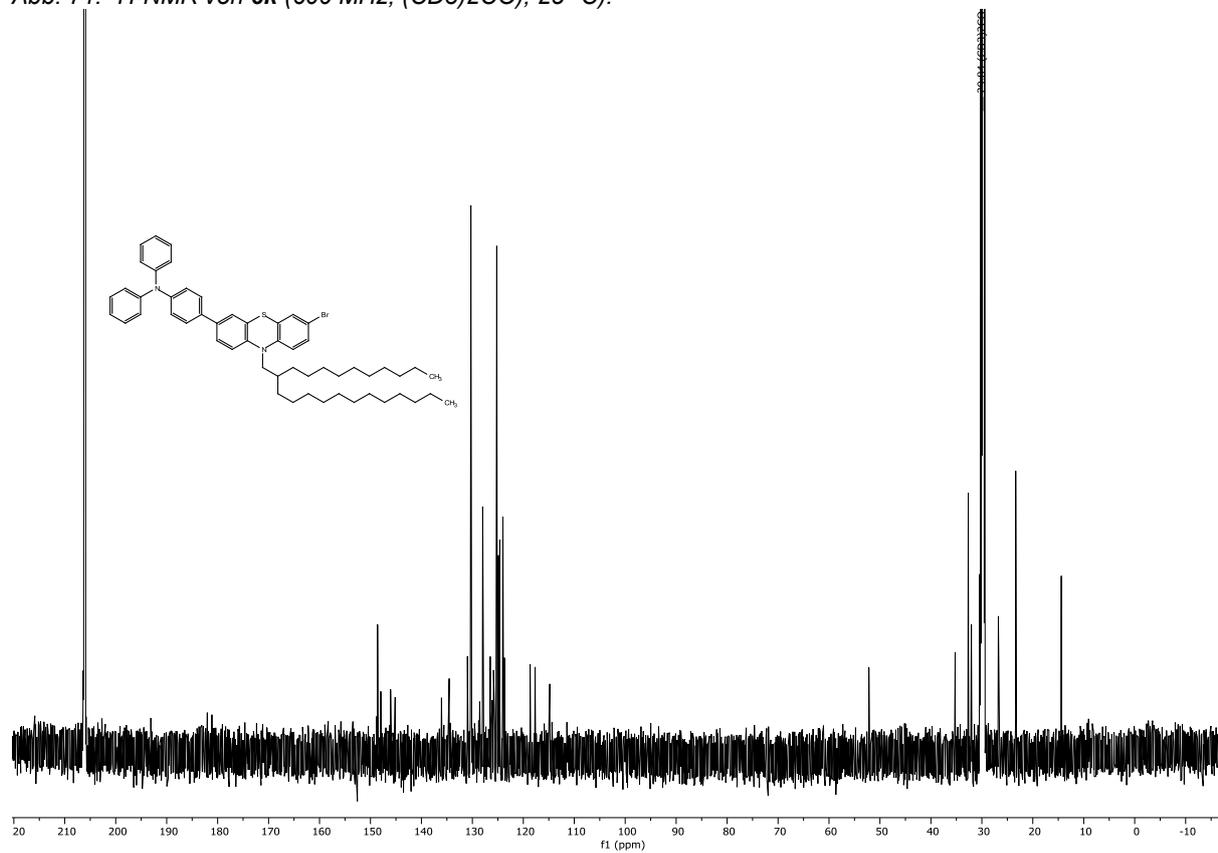


Abb. 72: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **6k** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

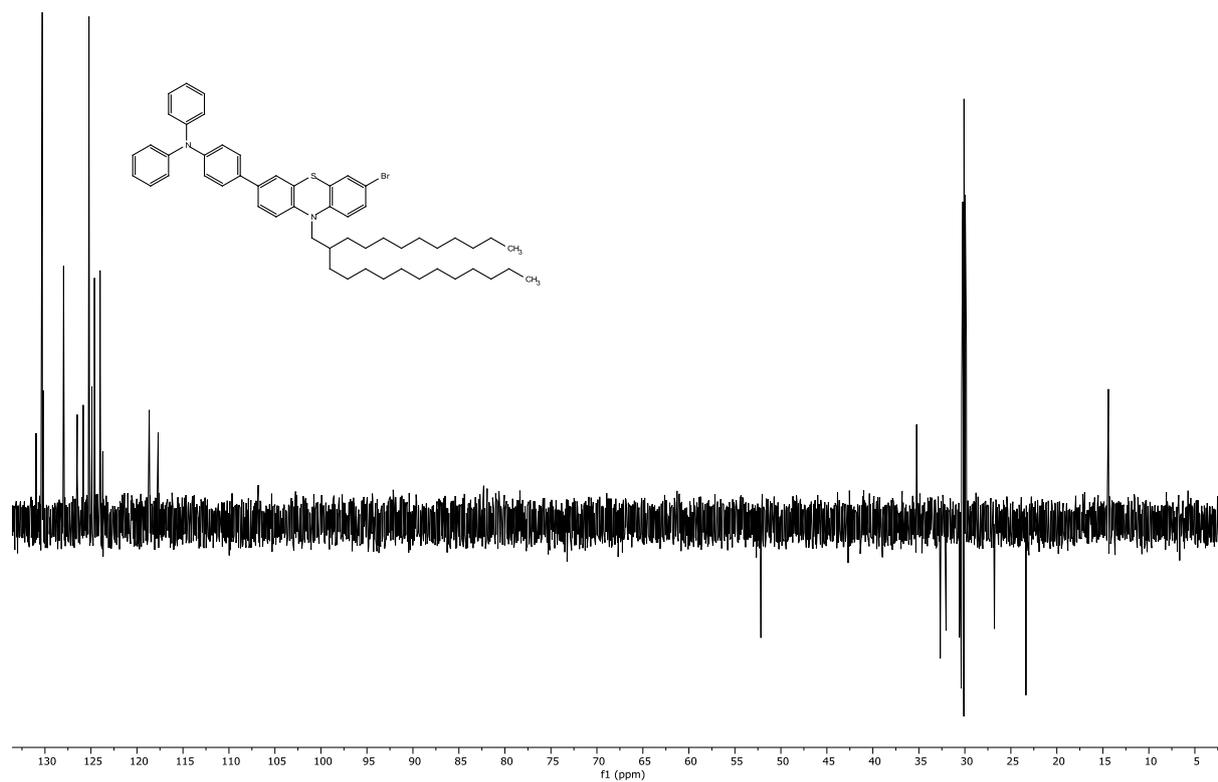


Abb. 73: DEPT-135-Spektrum von **6k** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

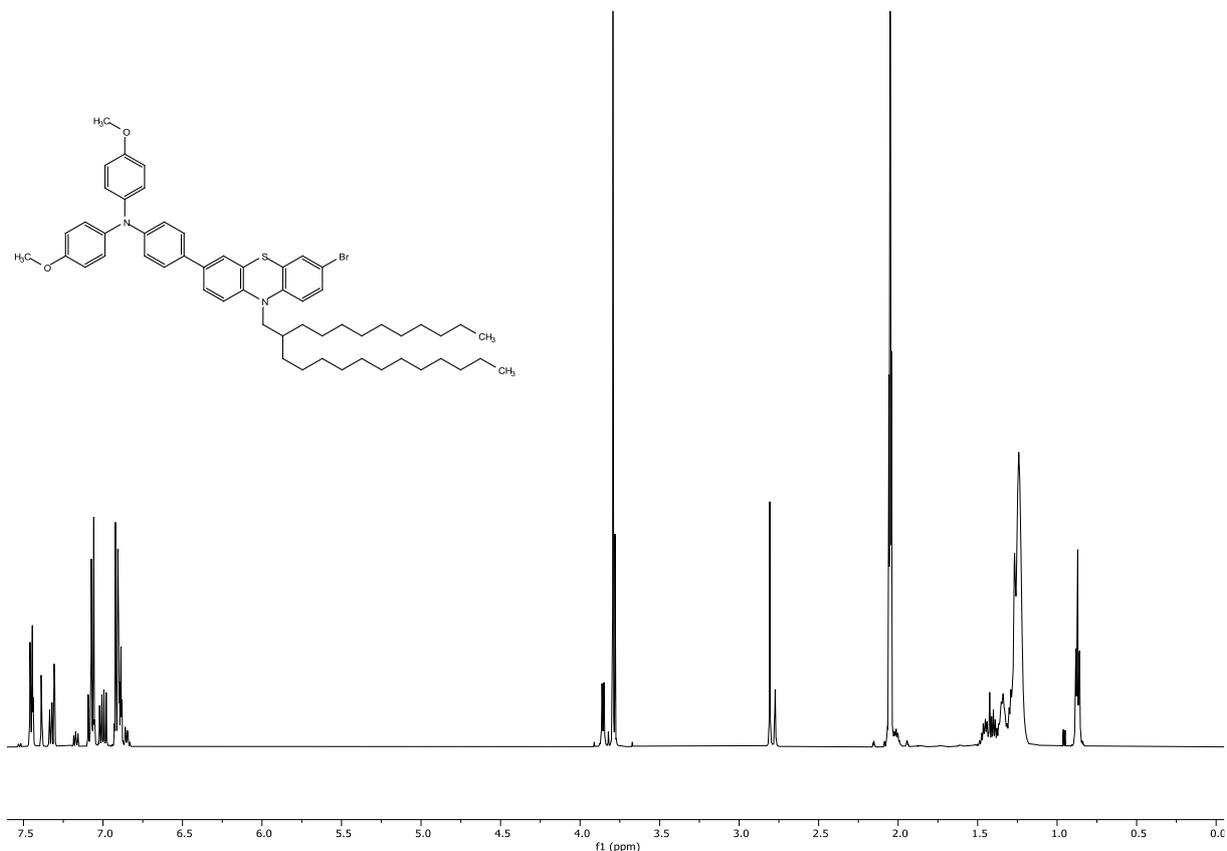
**6.1.2.8 4-(7-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)anilin (6I)**

Abb. 74: <sup>1</sup>H-NMR von 6I (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

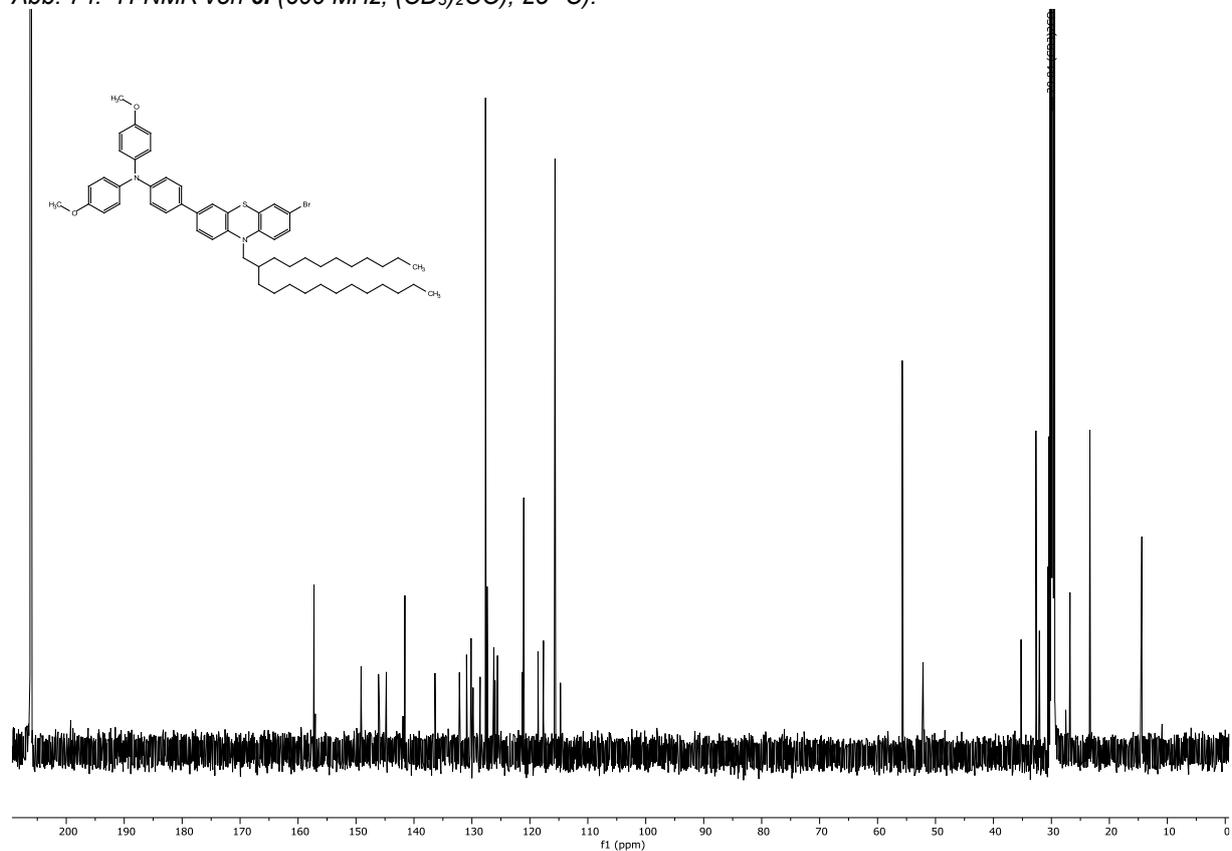


Abb. 75: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von 6I (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

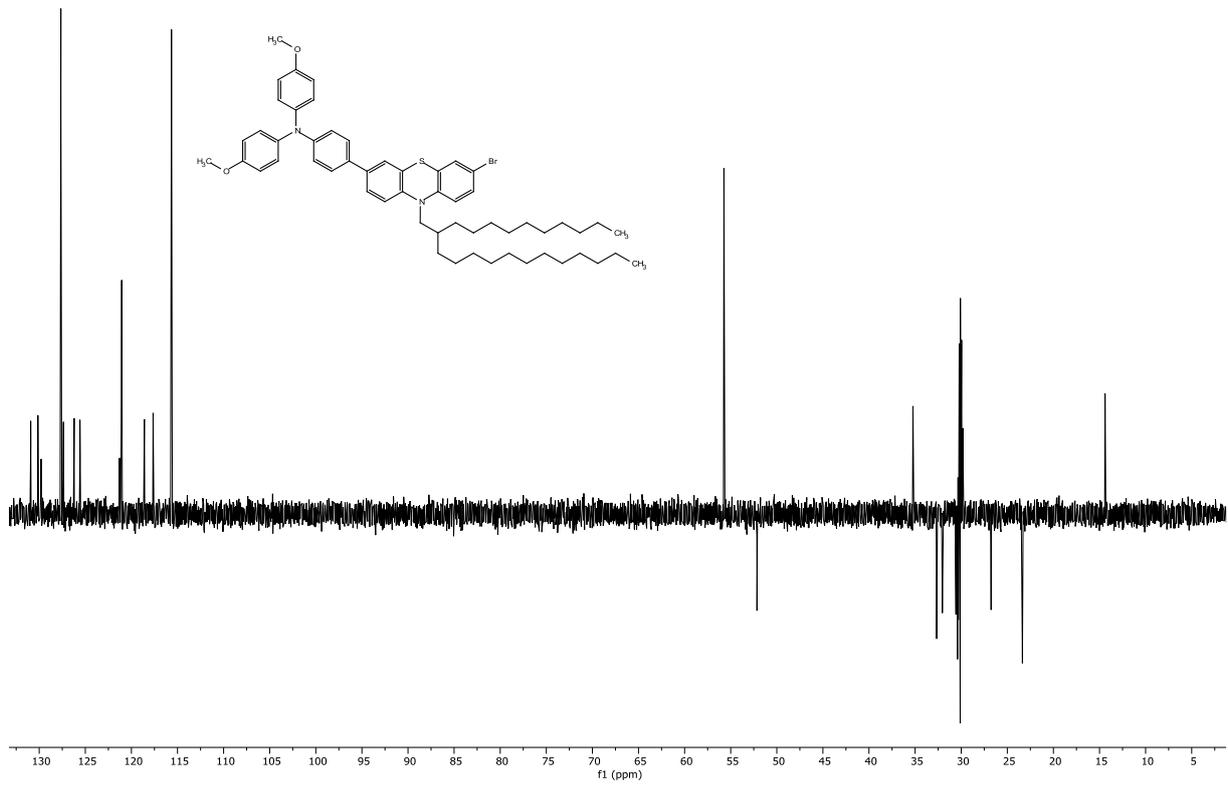


Abb. 76: DEPT-135-Spektrum von **6I** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

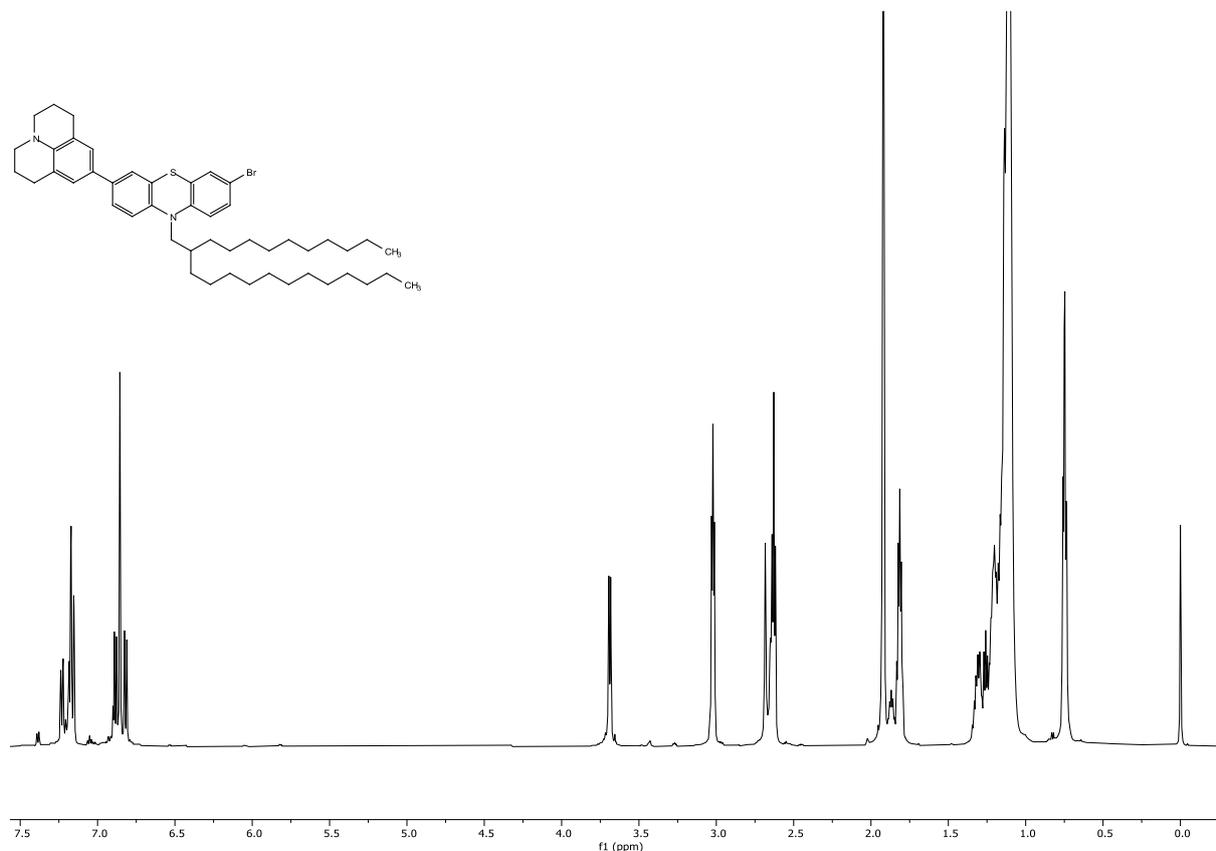
**6.1.2.9 3-Brom-10-(2-decyltetradecyl)-7-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2-*ij*]chinolin-9-yl)-10*H*-phenothiazin (6n)**

Abb. 77: <sup>1</sup>H-NMR von **6n** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

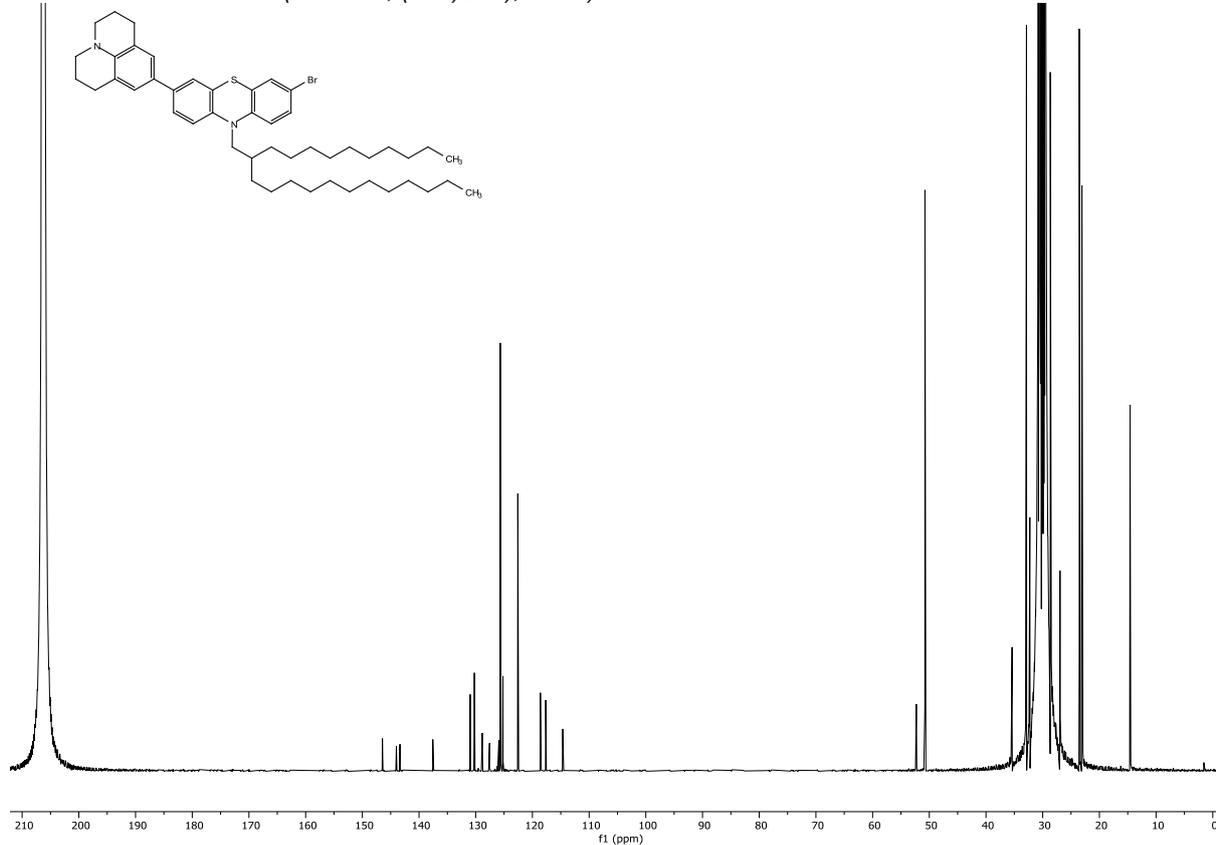


Abb. 78: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **6n** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

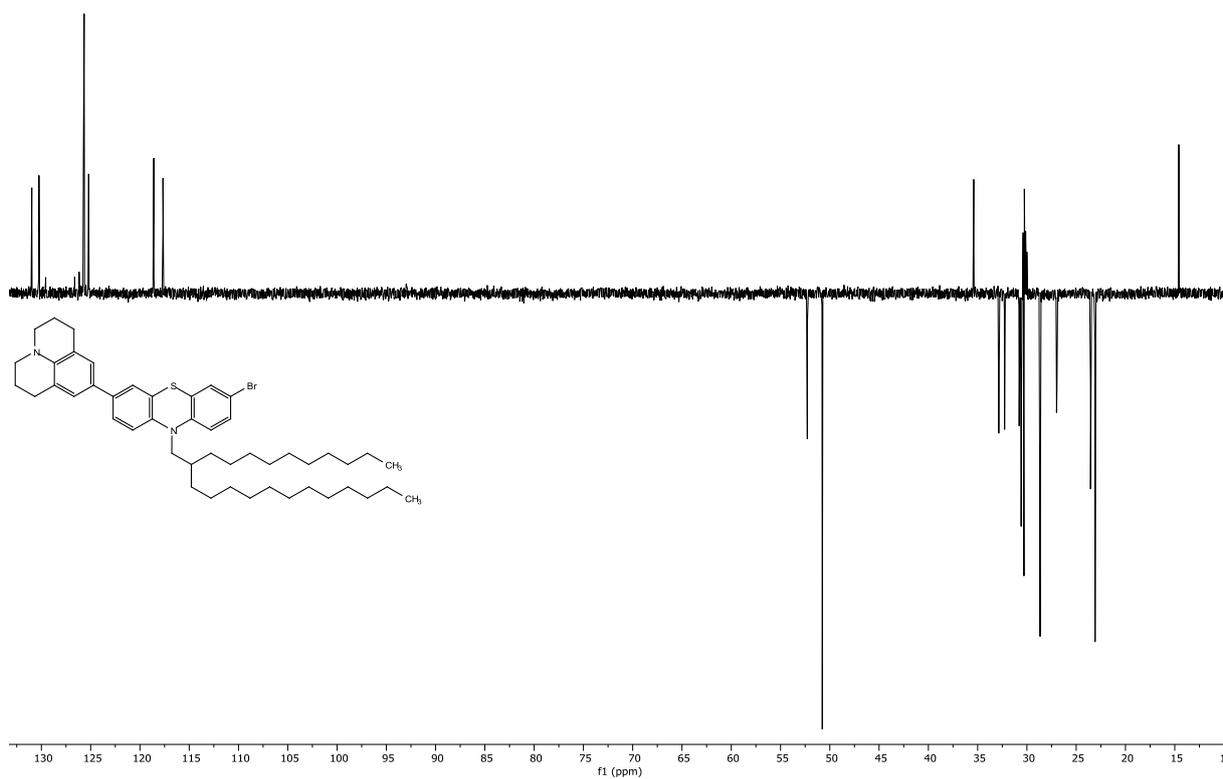


Abb. 79: DEPT-135-Spektrum von **6n** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

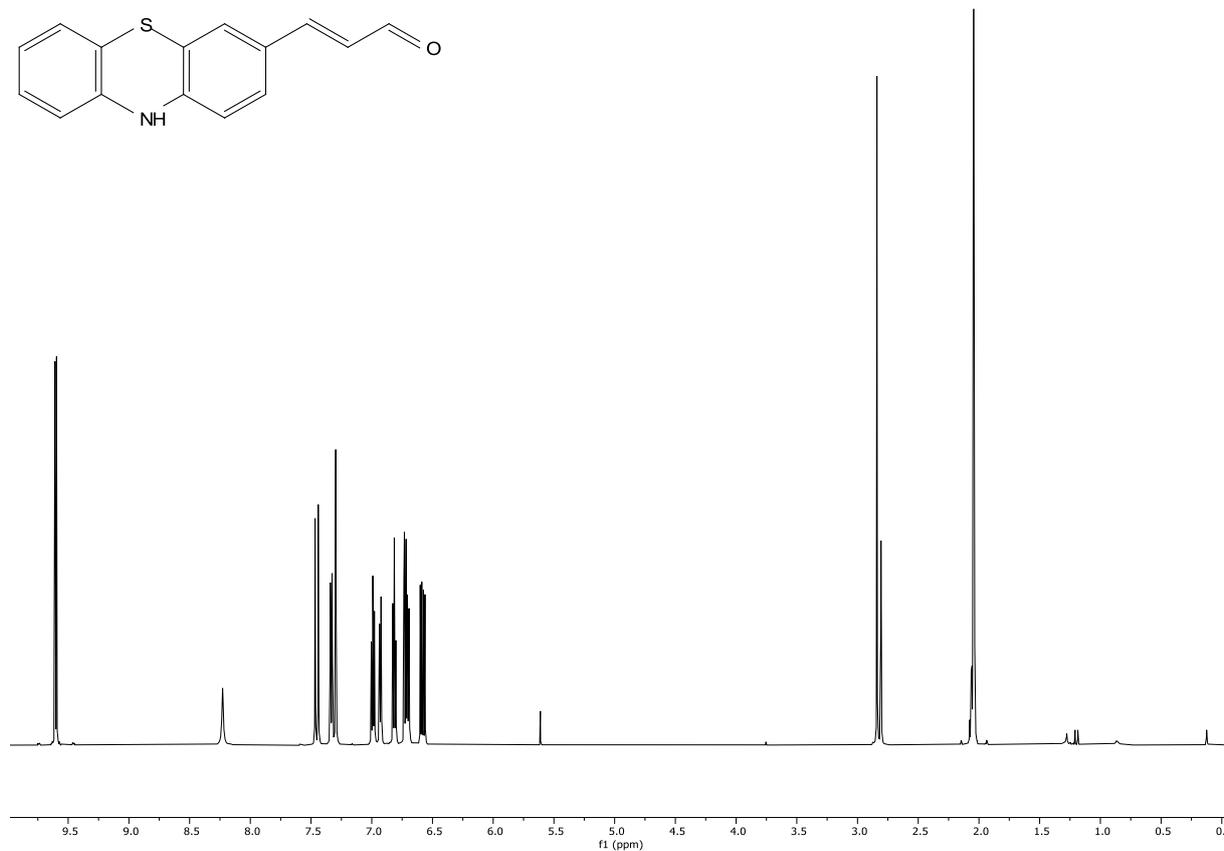
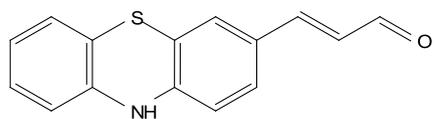
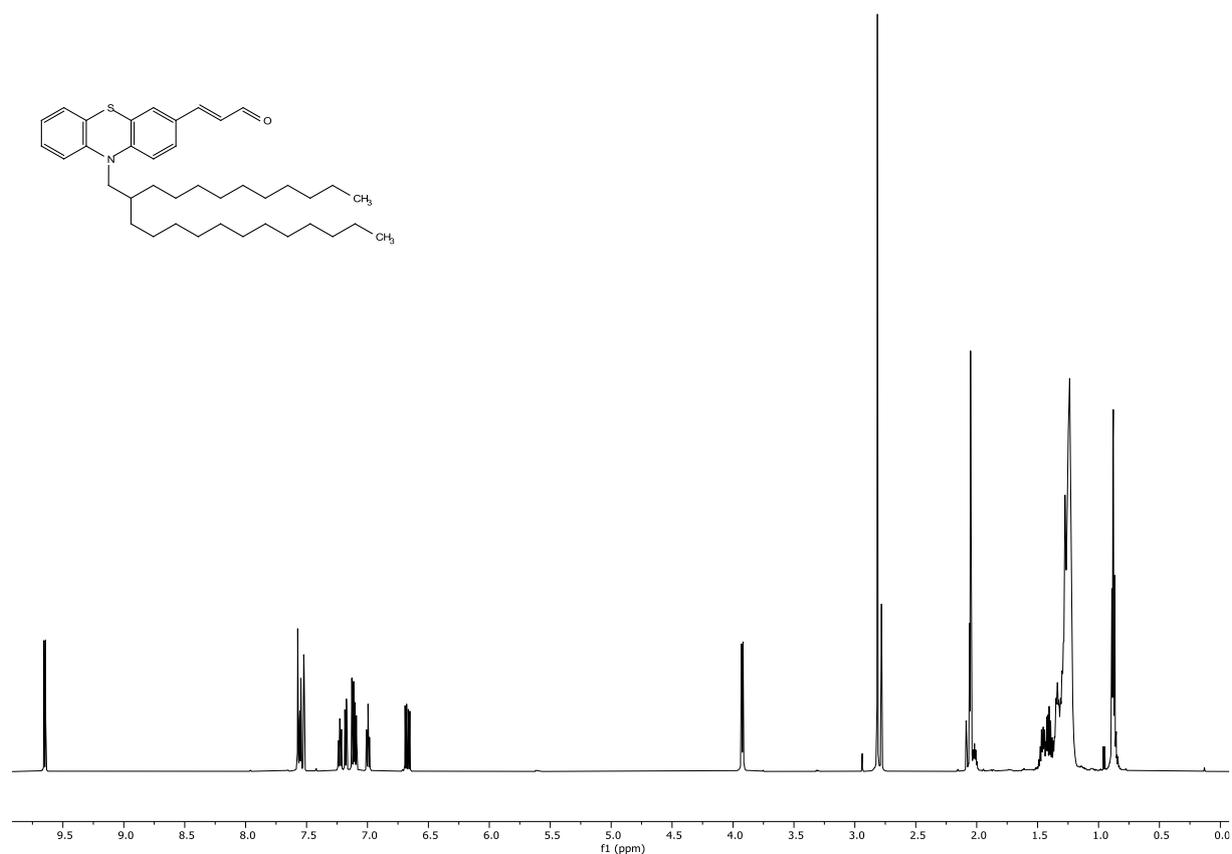
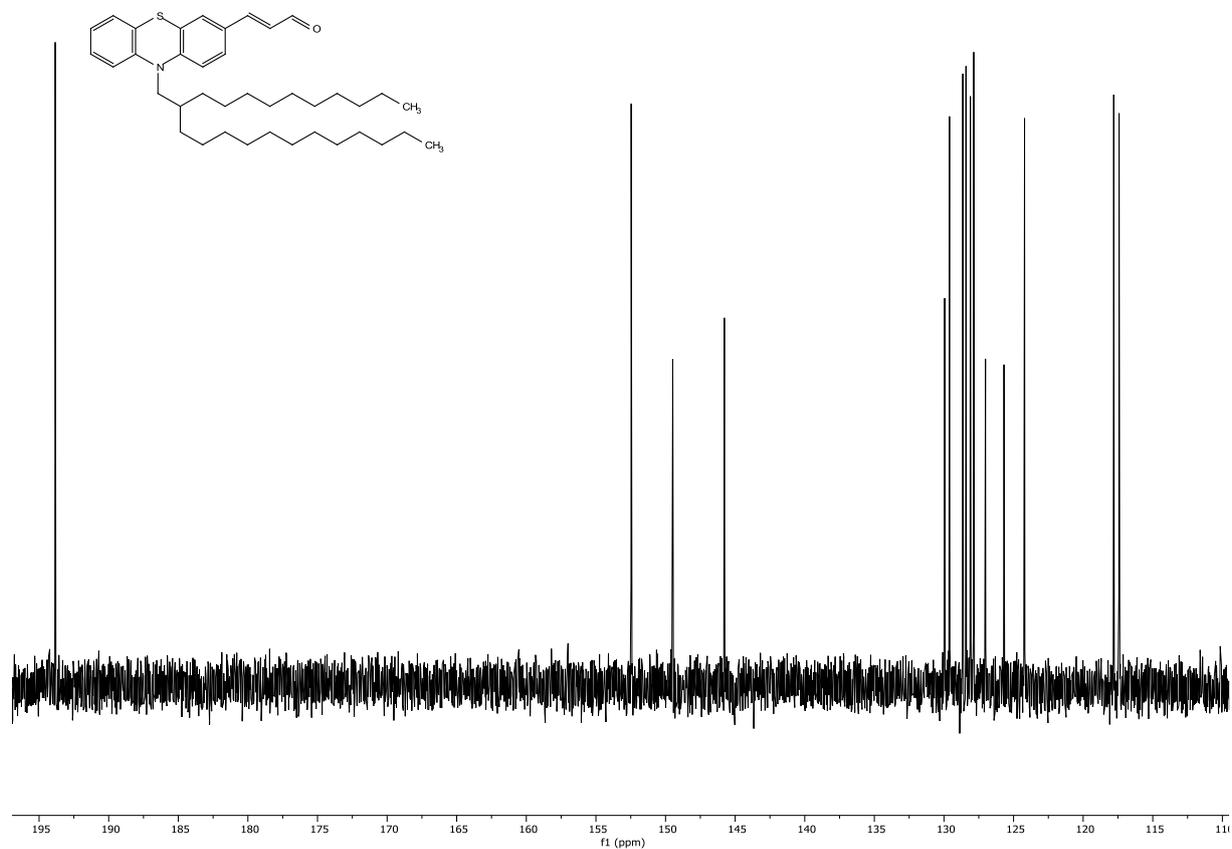
**6.1.3. Zimtaldehyde 7****6.1.3.1 (E)-3-(10-Phenothiazin-3-yl)acrylaldehyd (7a)**

Abb. 80:  $^1\text{H-NMR}$  von **7a** (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

## 6.1.3.2 (E)-3-(10-(2-Decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)acrylaldehyd (7c)

Abb. 81: <sup>1</sup>H-NMR von 7c (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).Abb. 82: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von 7c (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

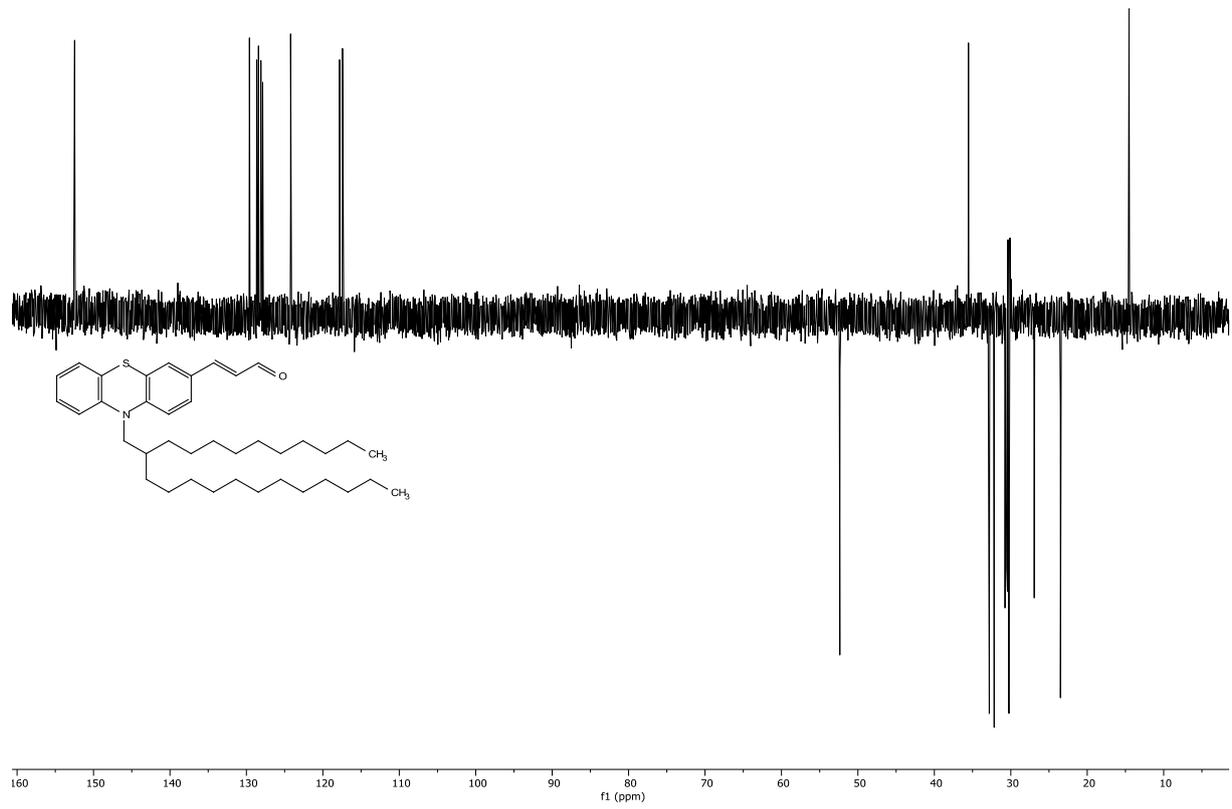


Abb. 83: DEPT-135-Spektrum von **7c** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

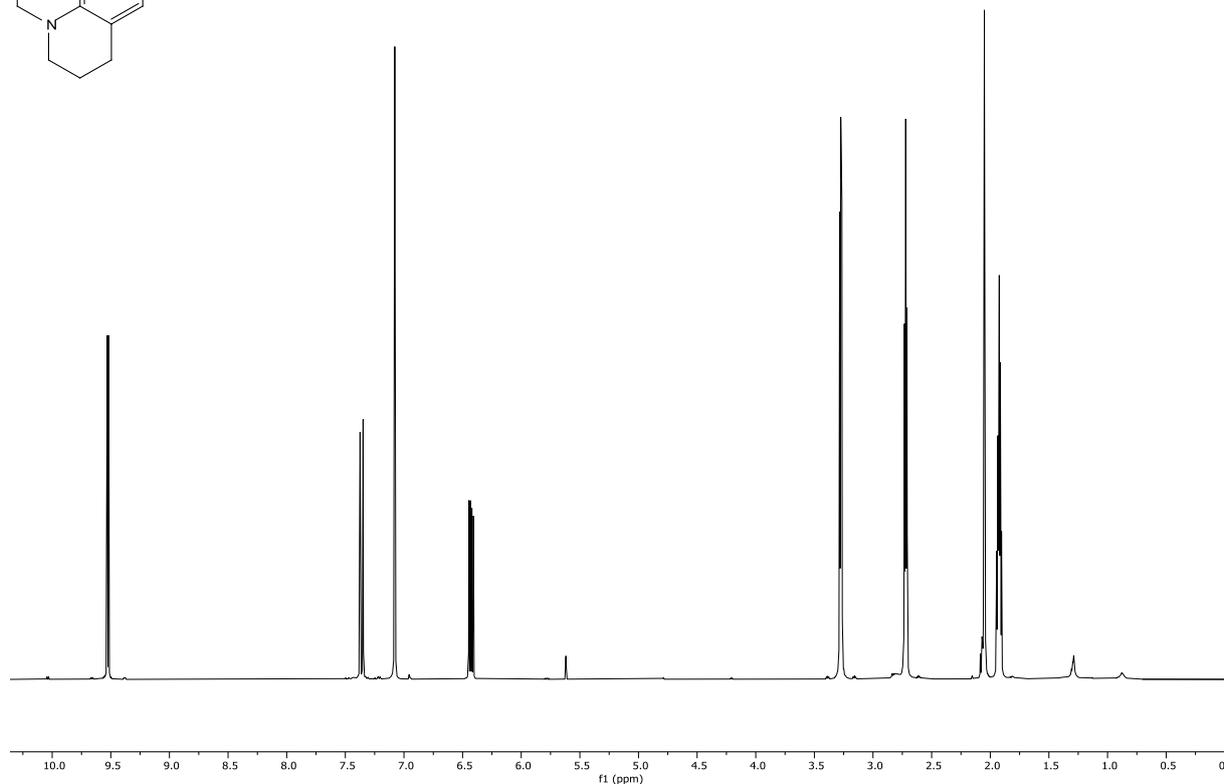
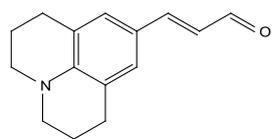
**6.1.3.3 (E)-3-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)acrylaldehyd (7d)**

Abb. 84:  $^1\text{H}$ -NMR von **7d** (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

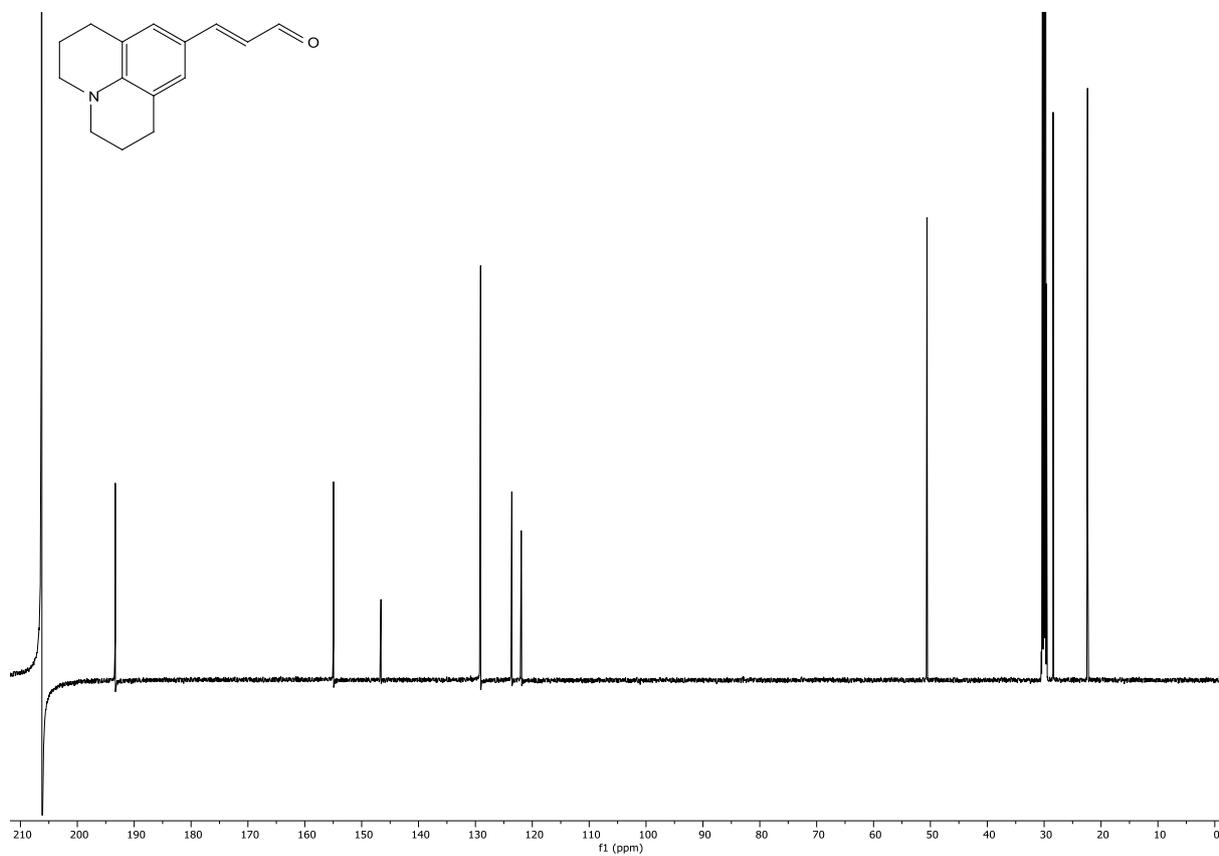


Abb. 85:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **7d** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

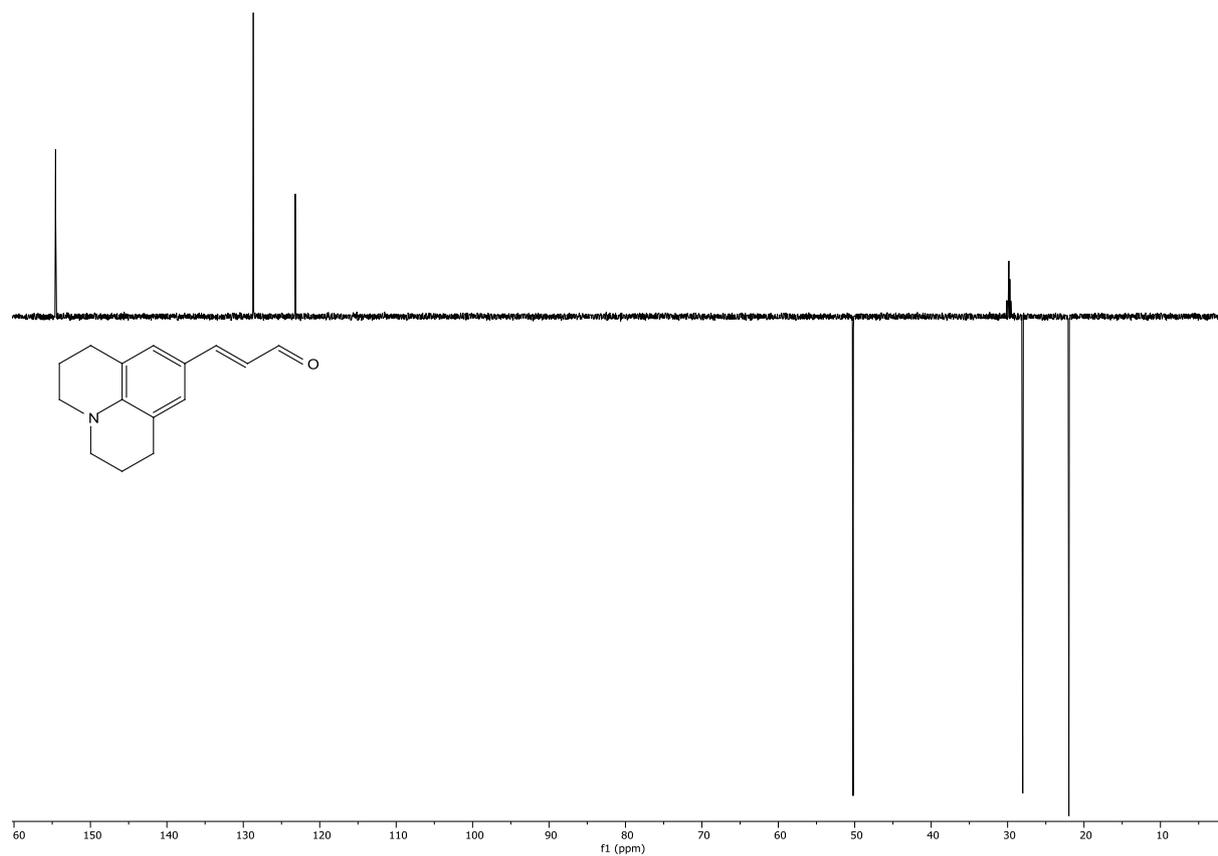


Abb. 86: DEPT-135-Spektrum von **7d** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

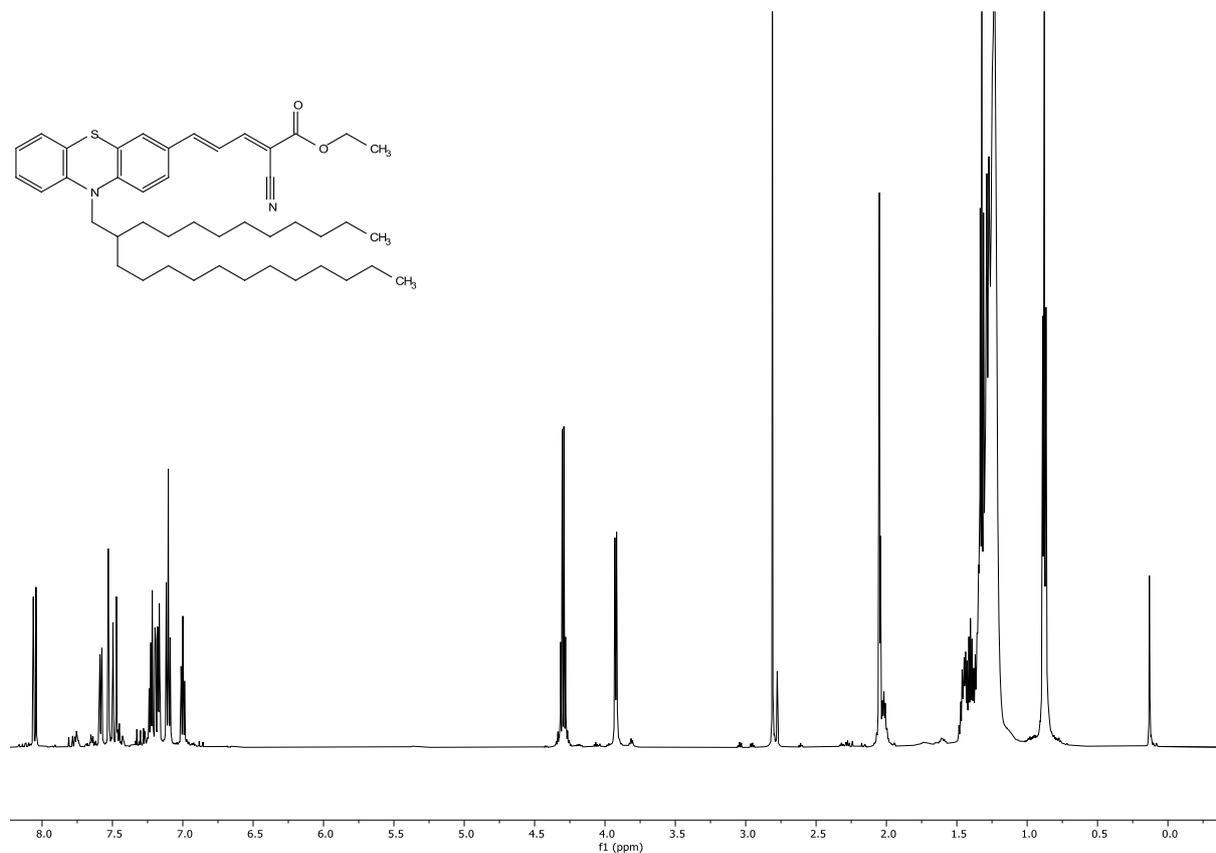
**6.1.4. Merocyaninester 9****6.1.4.1 Ethyl(2E,4E)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9a)**

Abb. 87: <sup>1</sup>H-NMR von 9a (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

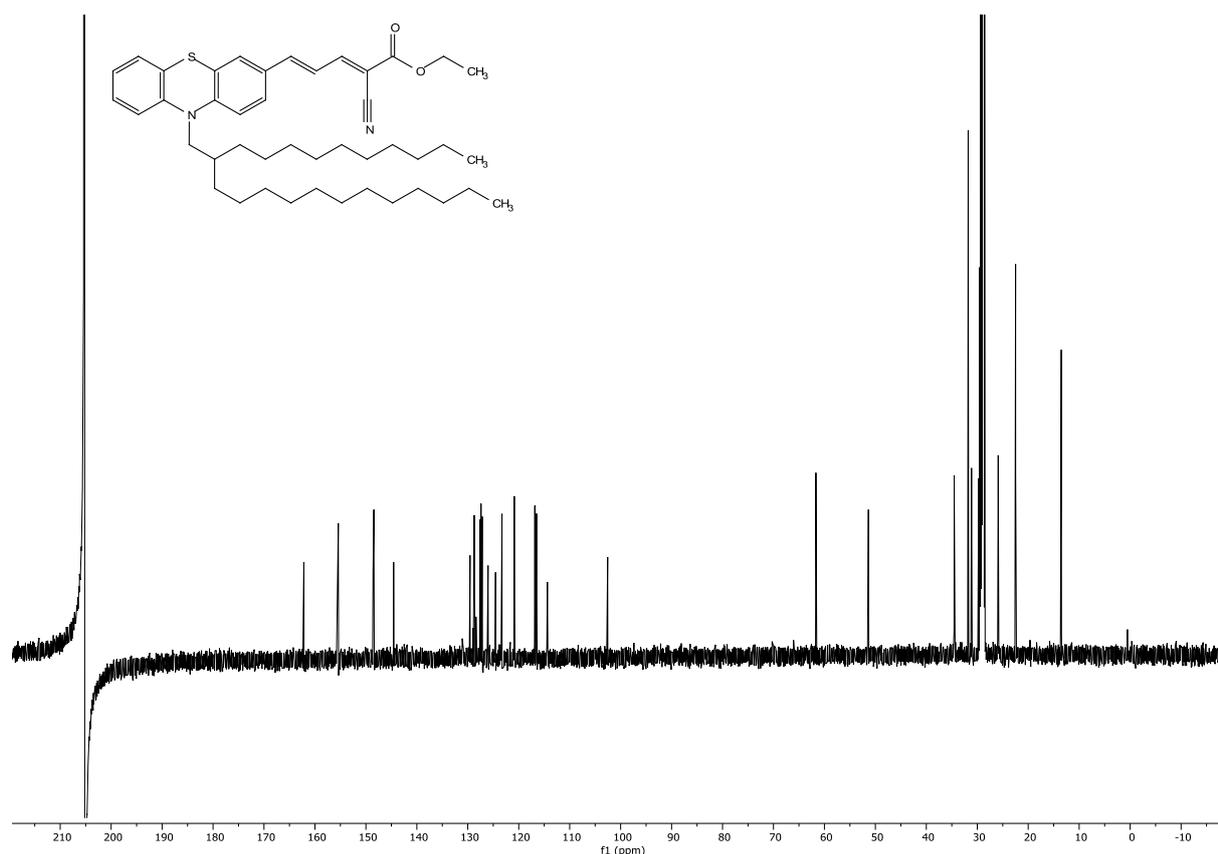


Abb. 88:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **9a** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 25 °C).

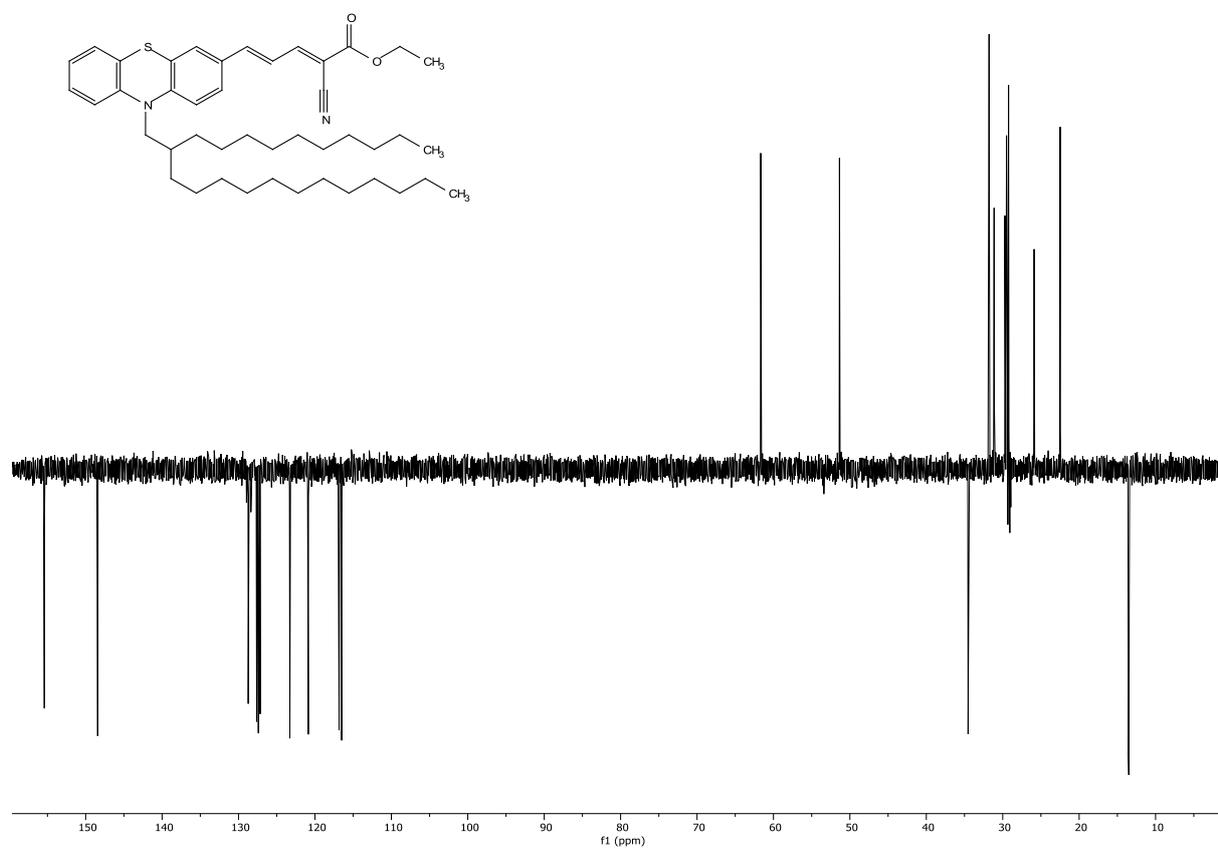


Abb. 89: DEPT-135-Spektrum von **9a** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 25 °C).

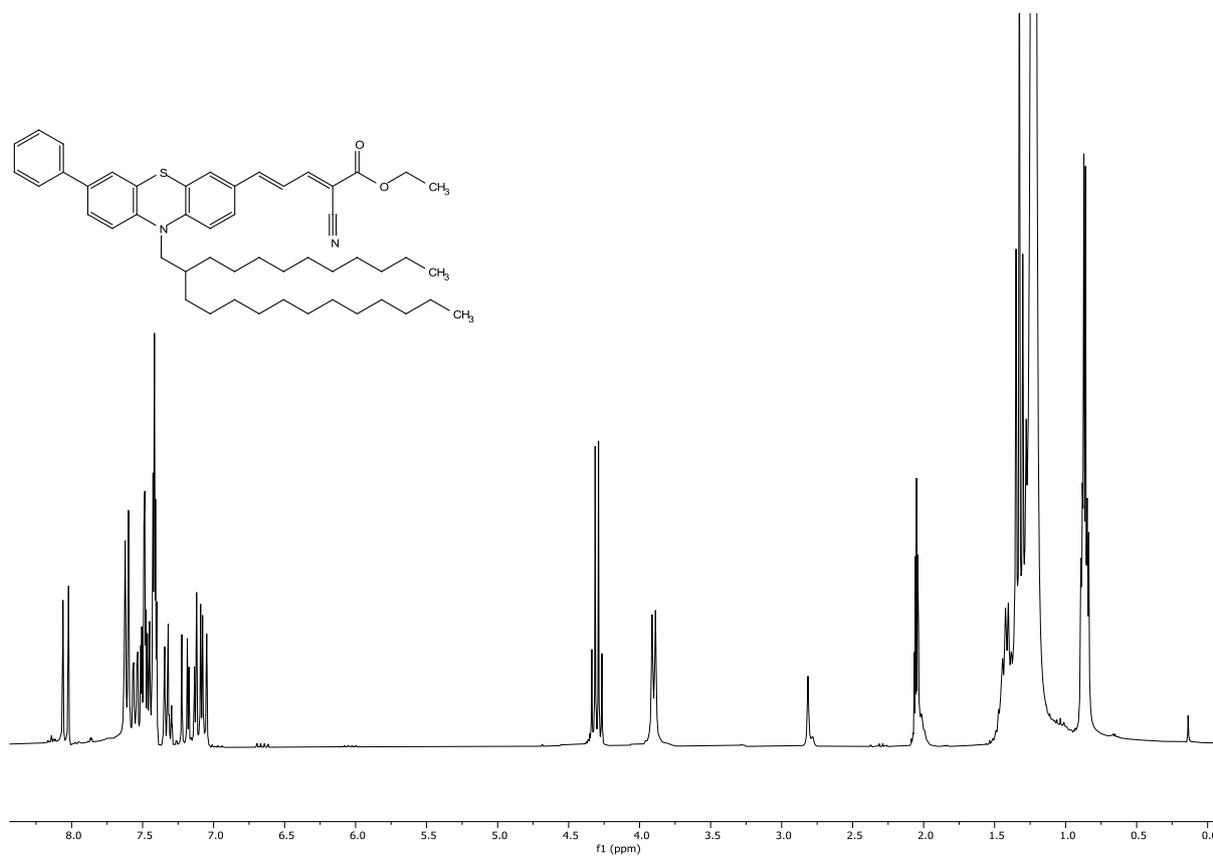
**6.1.4.2 Ethyl(2E,4E)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-phenyl-10H-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9b)**

Abb. 90: <sup>1</sup>H-NMR von **9b** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

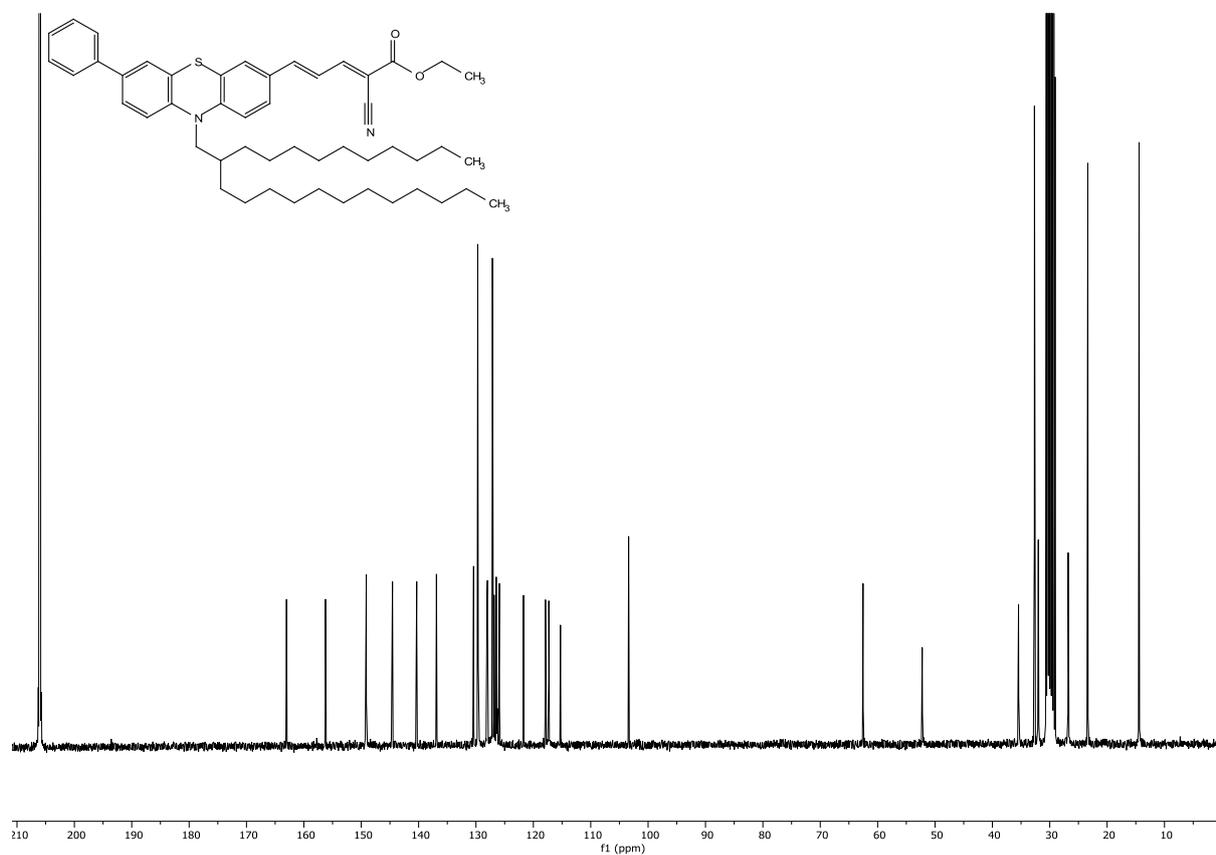


Abb. 91: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **9b** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

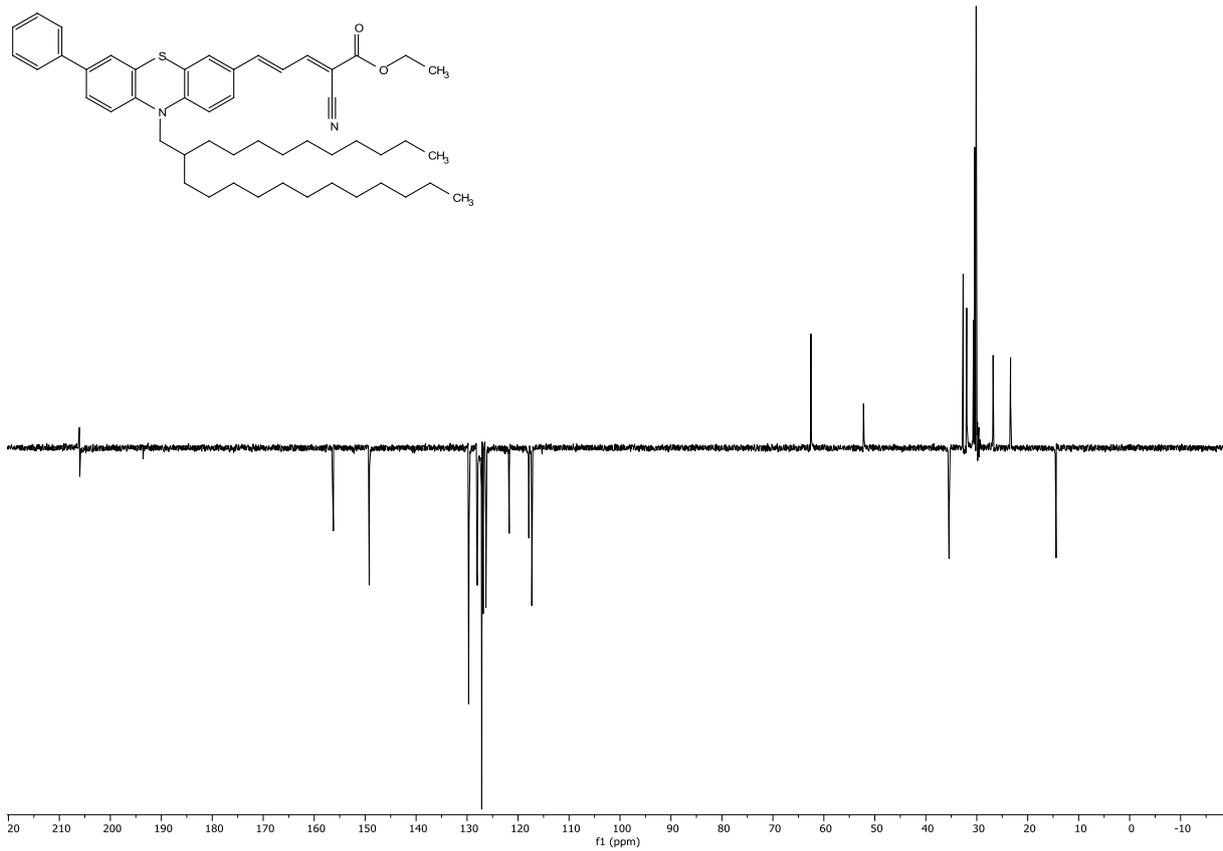


Abb. 92: DEPT-135-Spektrum von **9b** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ), 25 °C).

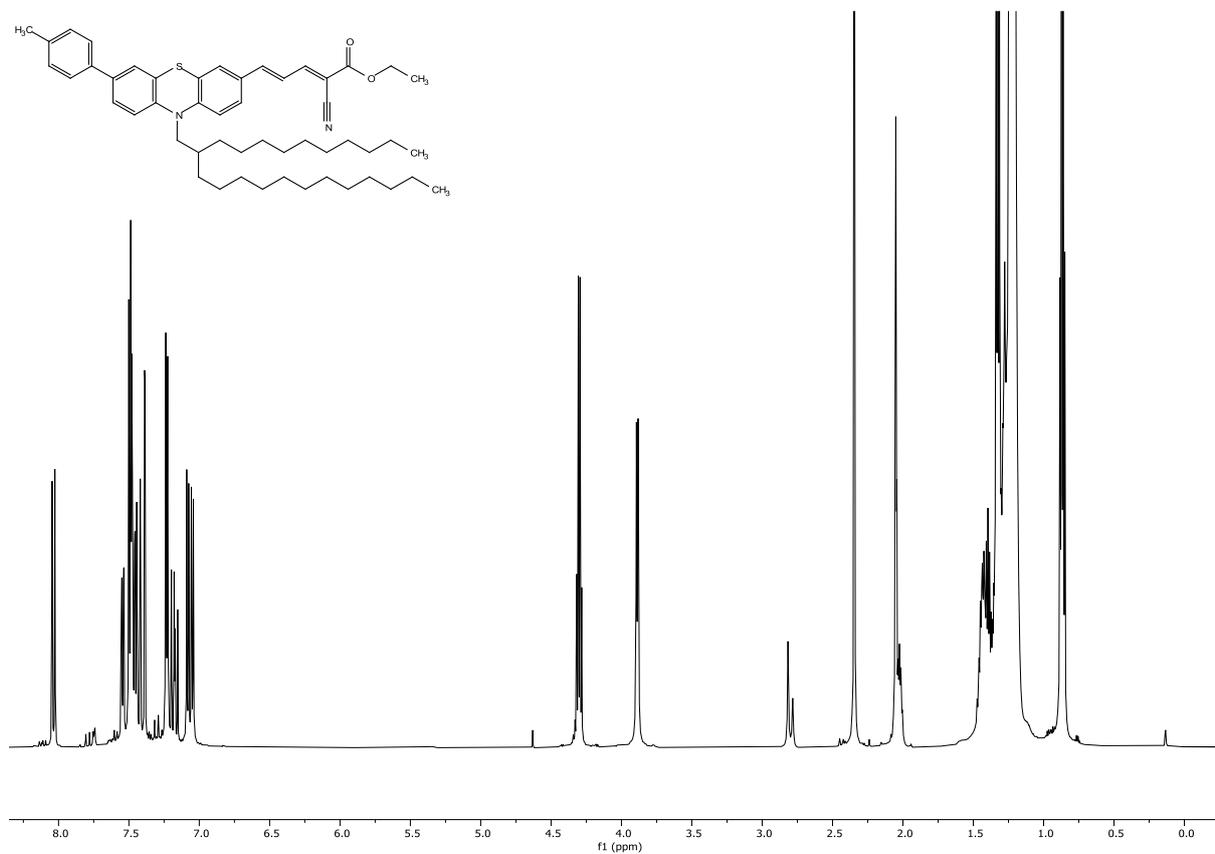
**6.1.4.3 Ethyl(2E,4E)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(p-tolyl)-10H-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9c)**

Abb. 93: <sup>1</sup>H-NMR von 9c (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

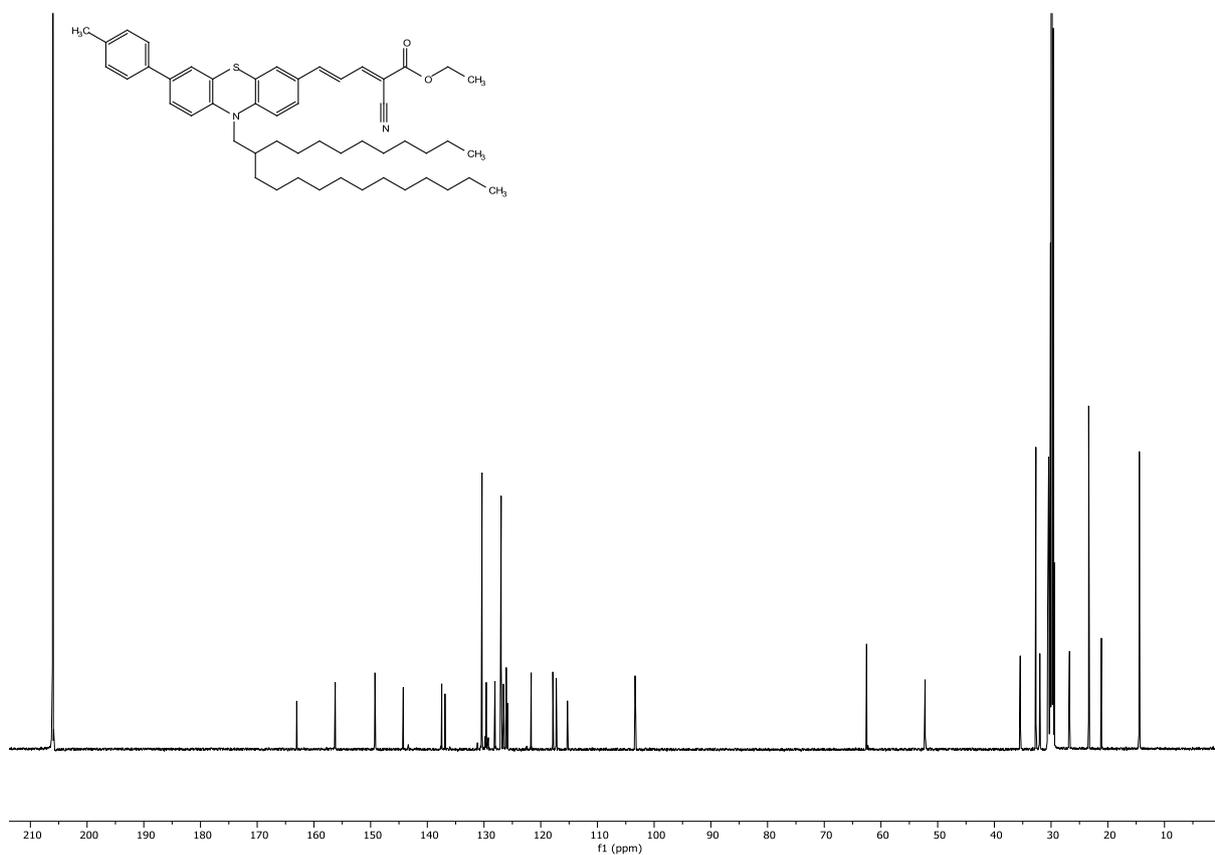


Abb. 94: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von 9c (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

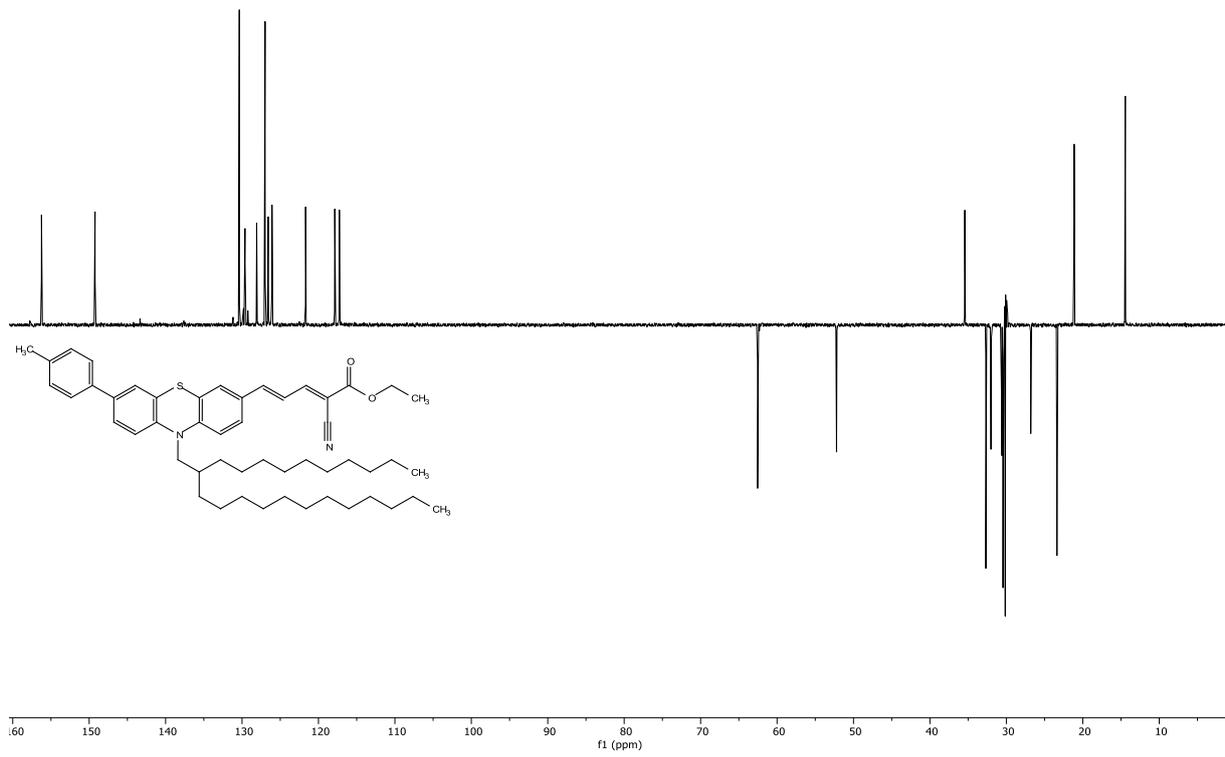


Abb. 95: DEPT-135-Spektrum von **9c** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ), 25 °C).

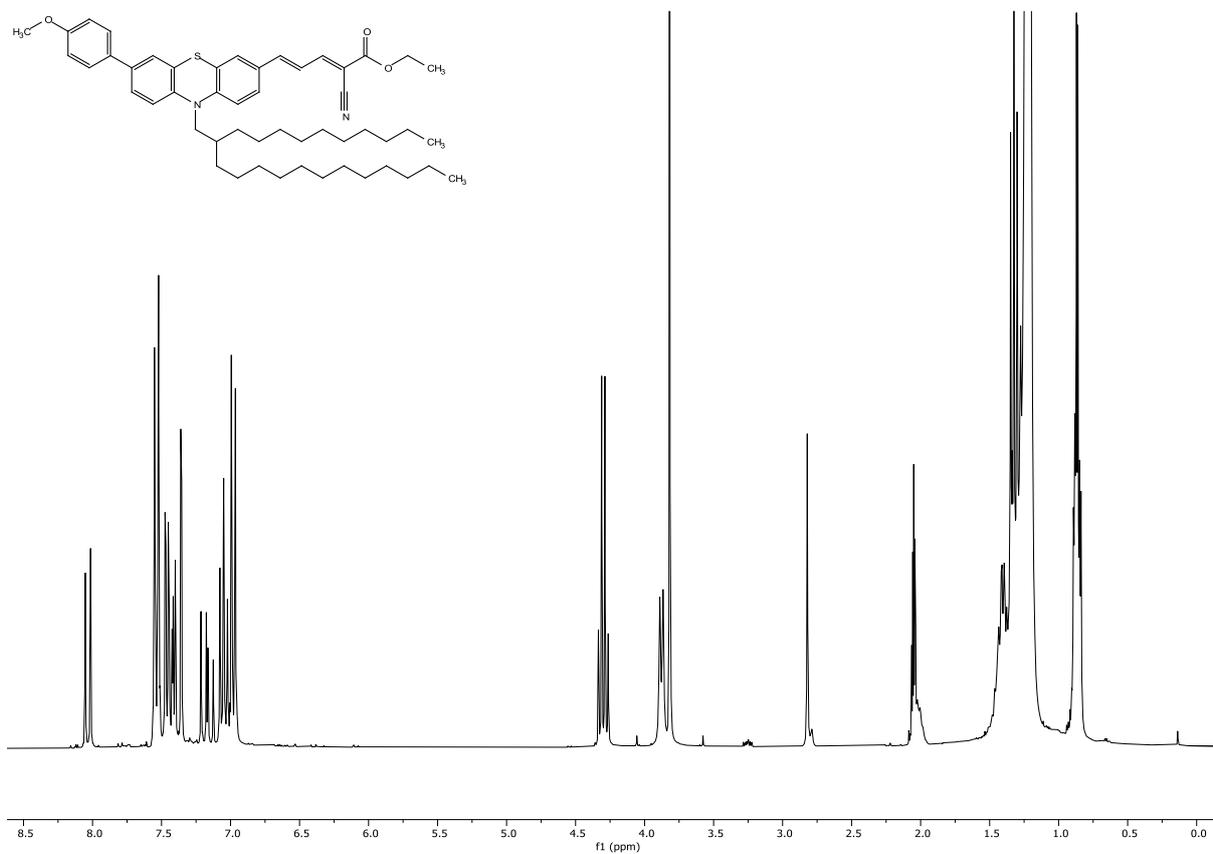
**6.1.4.4 Ethyl(2E,4E)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9d)**

Abb. 96:  $^1\text{H-NMR}$  von **9d** (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

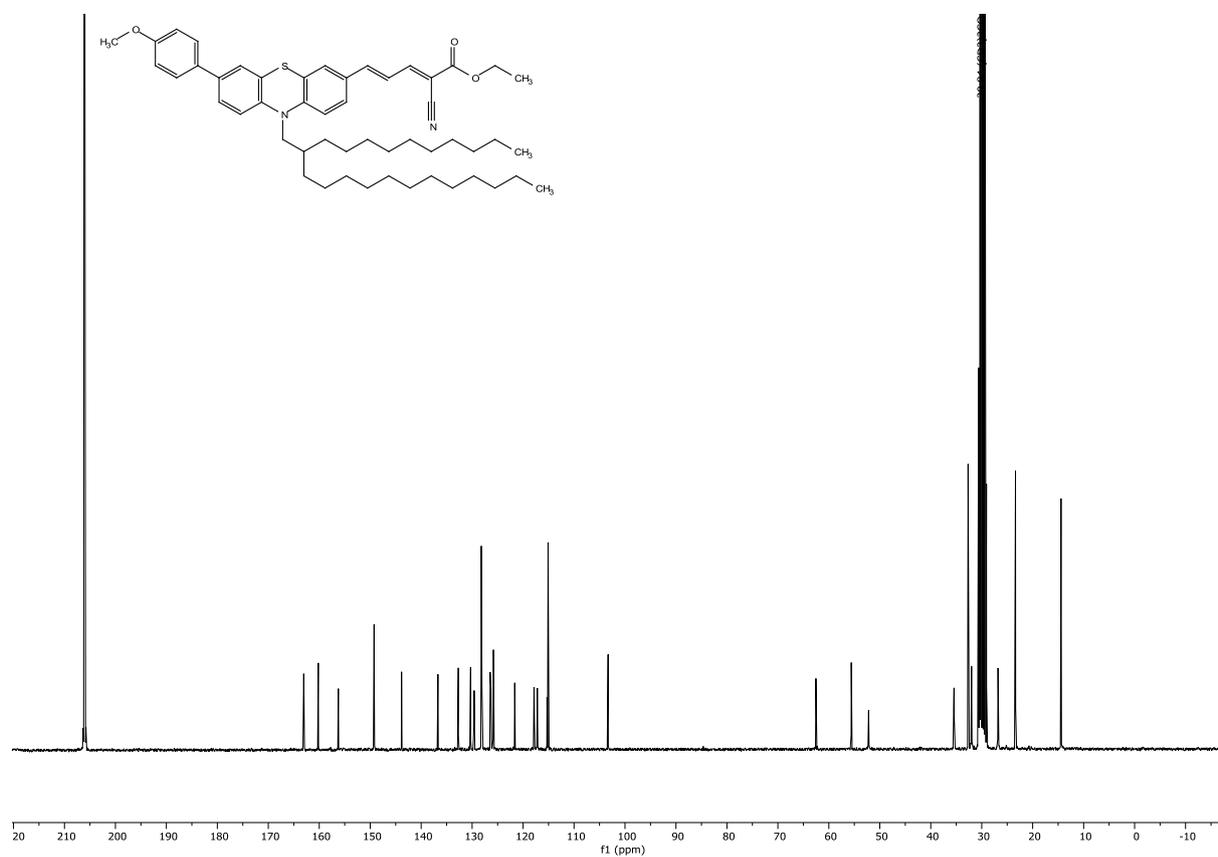


Abb. 97:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **9d** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

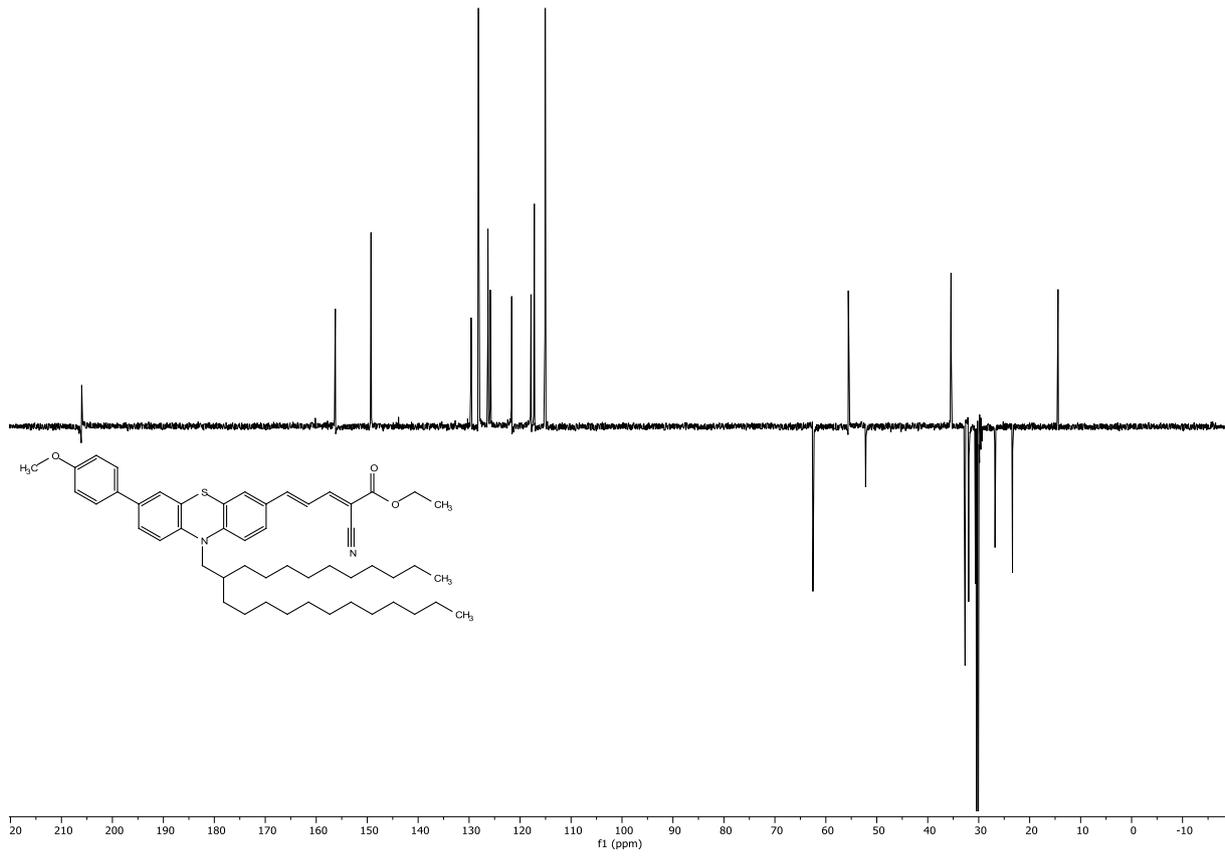


Abb. 98: DEPT-135-Spektrum von **9d** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ ), 25 °C).

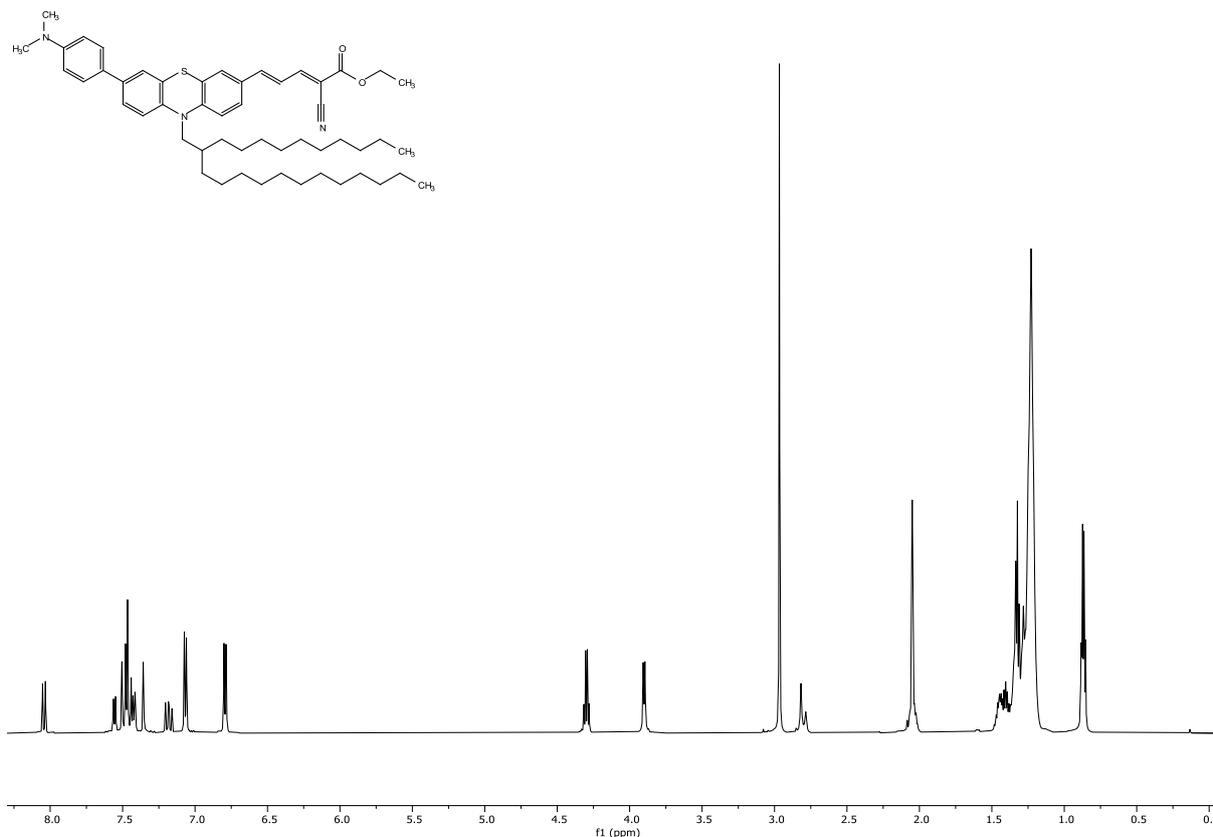
**6.1.4.5 Ethyl(2E,4E)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-(dimethylamin)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9e)**

Abb. 99: <sup>1</sup>H-NMR von 9e (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

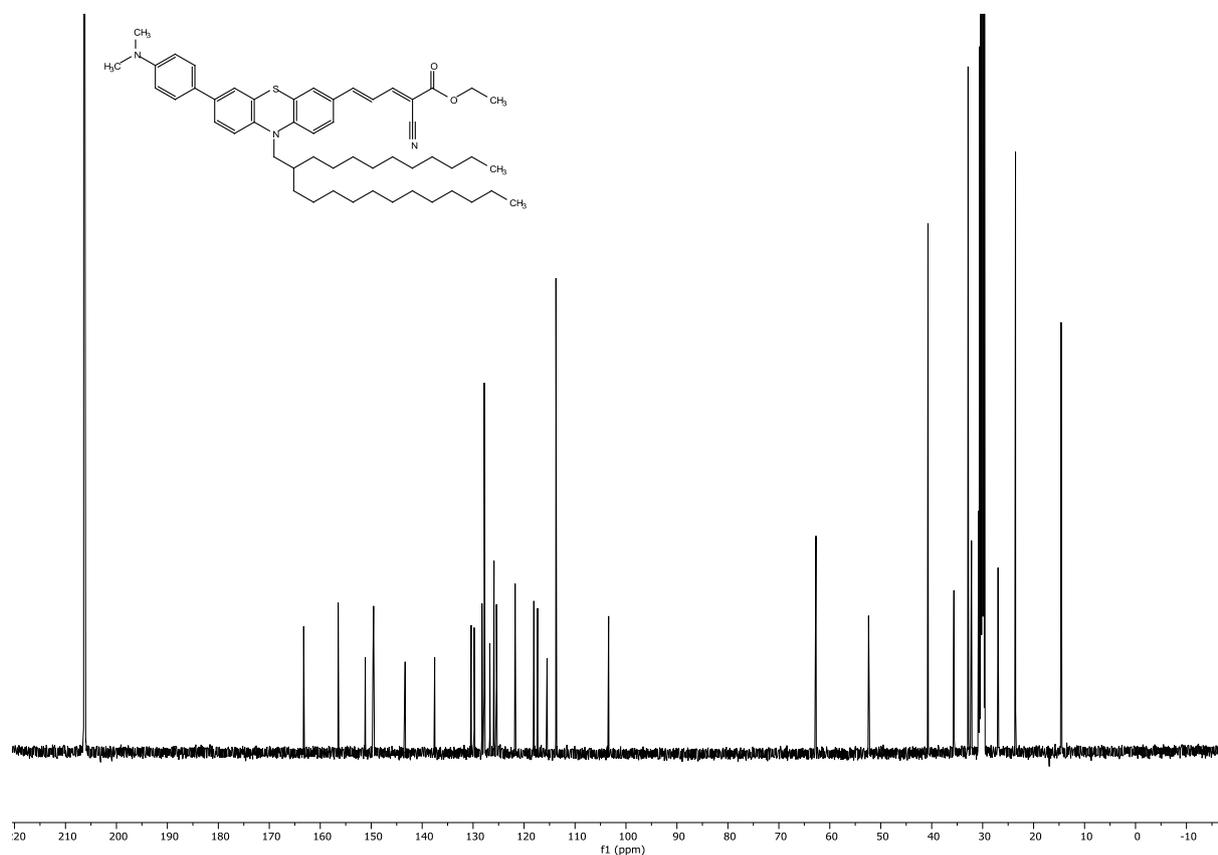


Abb. 100: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von 9e (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

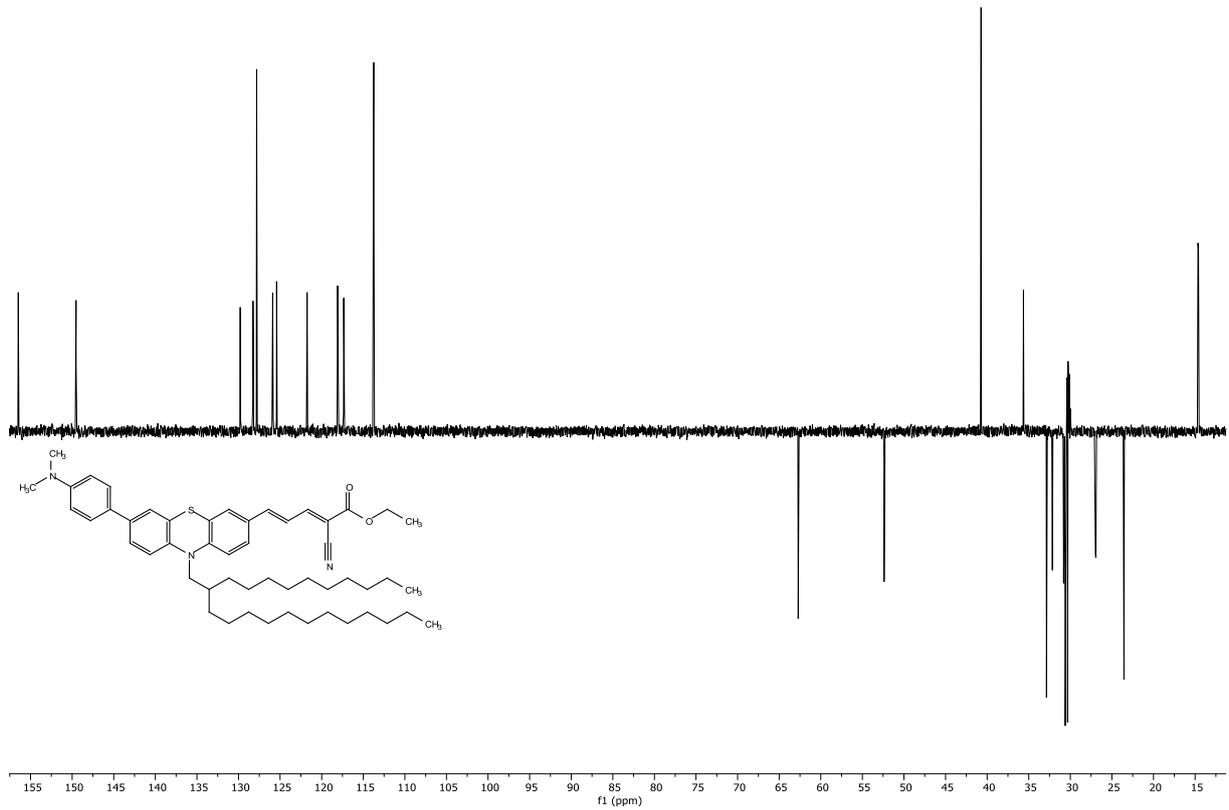


Abb. 101: DEPT-135-Spektrum von **9e** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 25 °C).

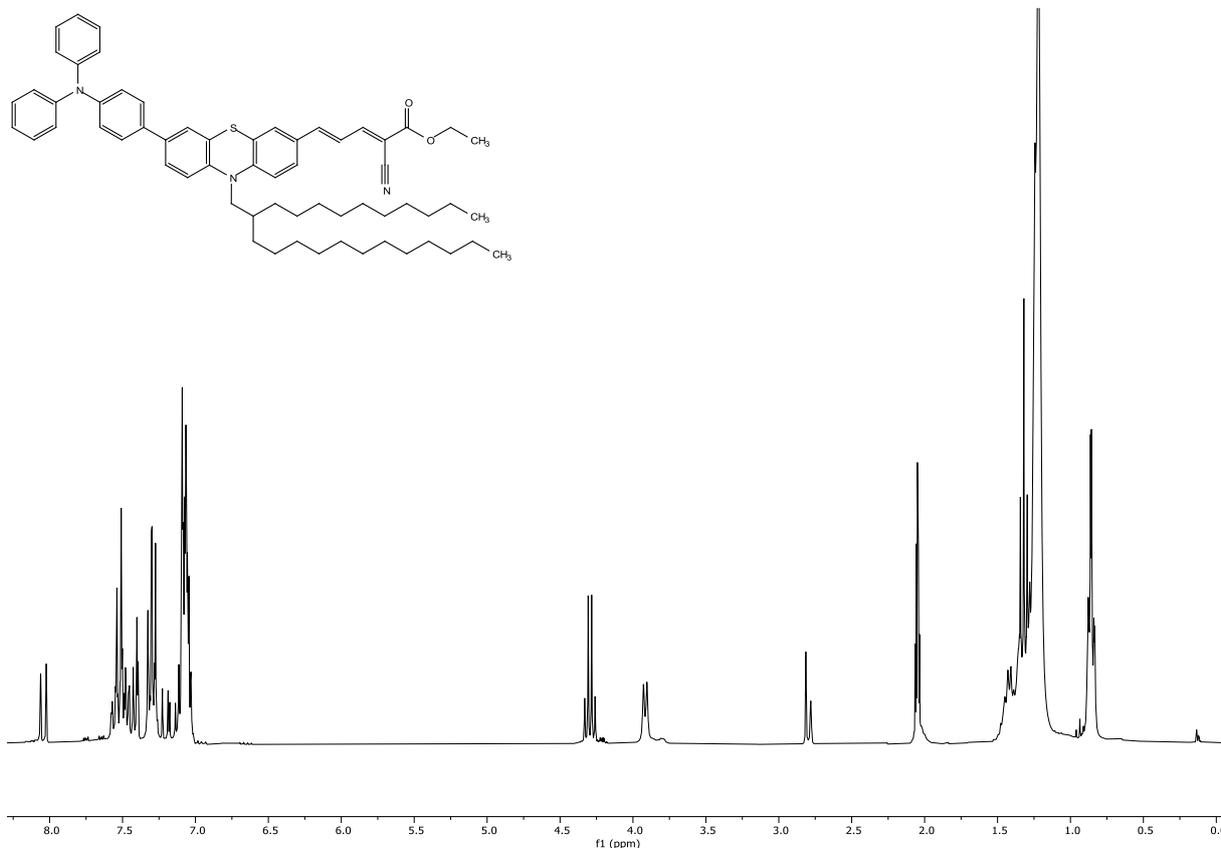
**6.1.4.6 Ethyl(2E,4E)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-(diphenylamino)phenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9f)**

Abb. 102: <sup>1</sup>H-NMR von 9f (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

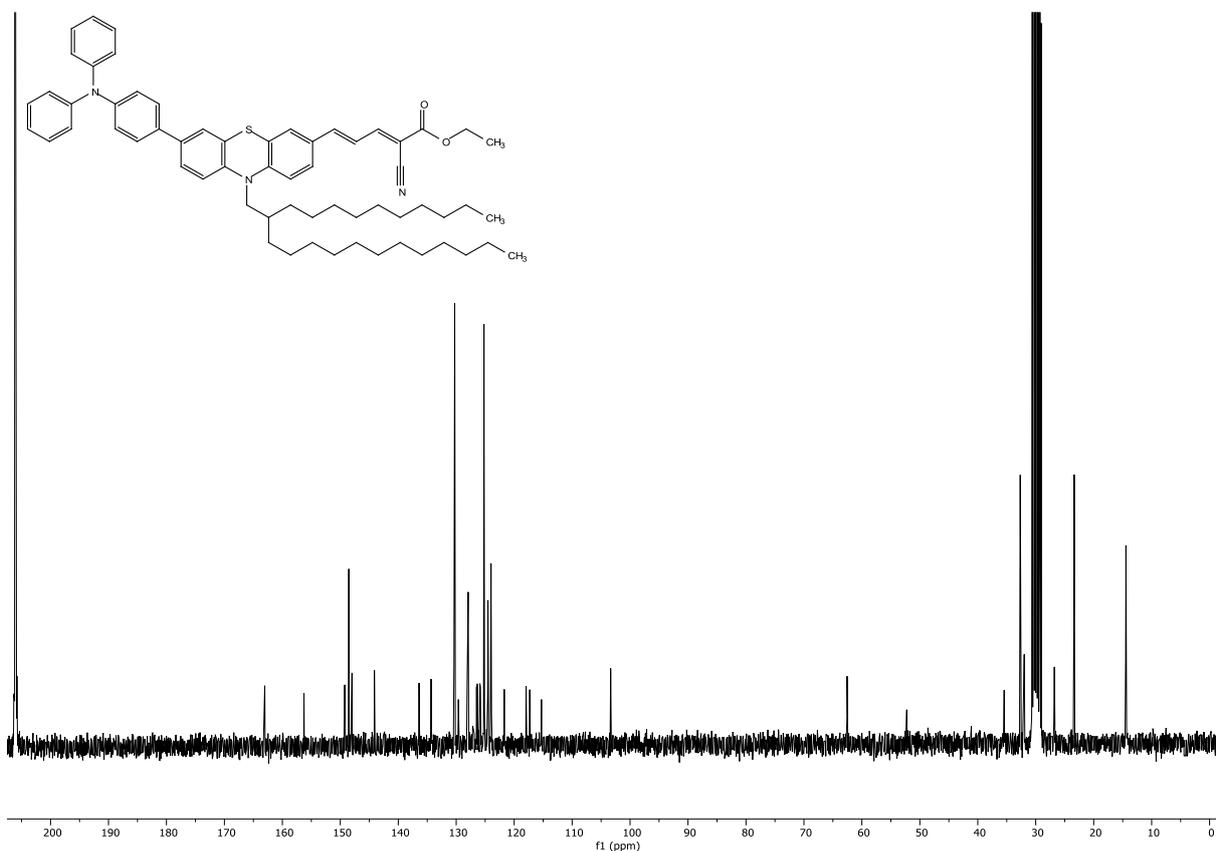


Abb. 103: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von 9f (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

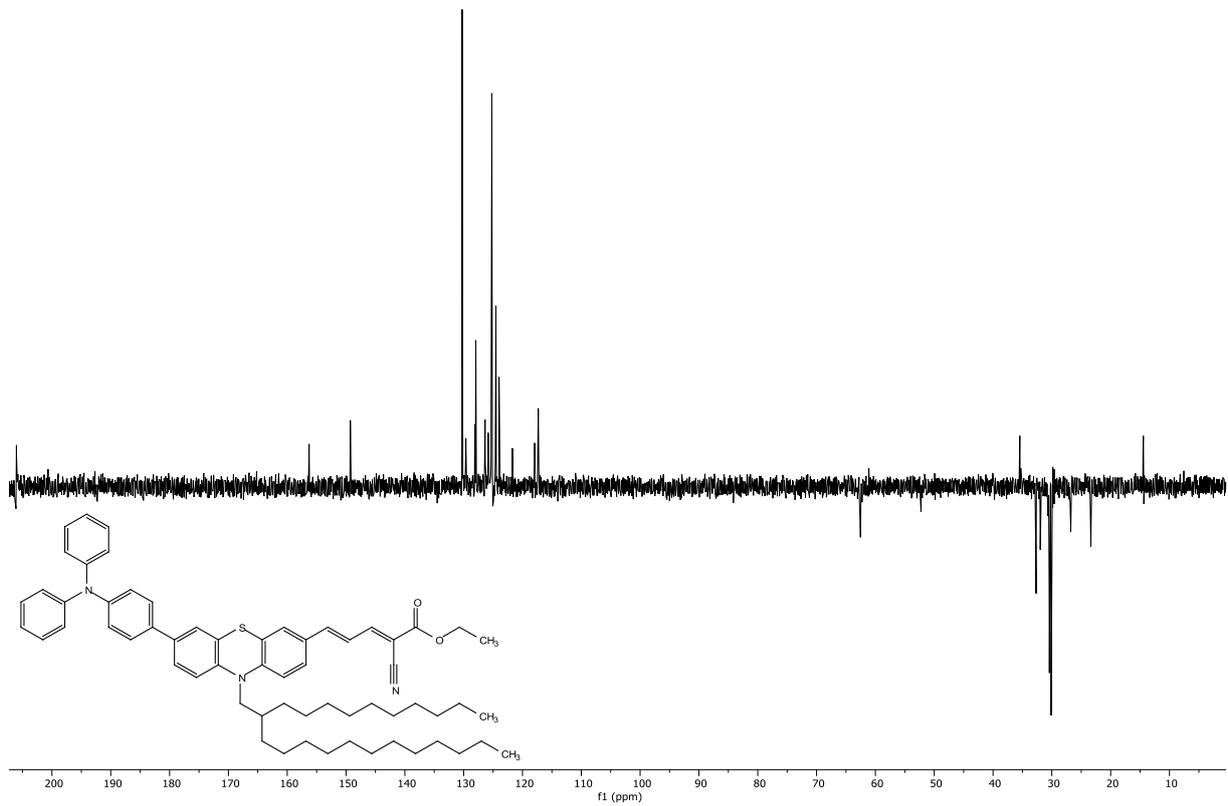


Abb. 104: DEPT-135-Spektrum von **9f** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

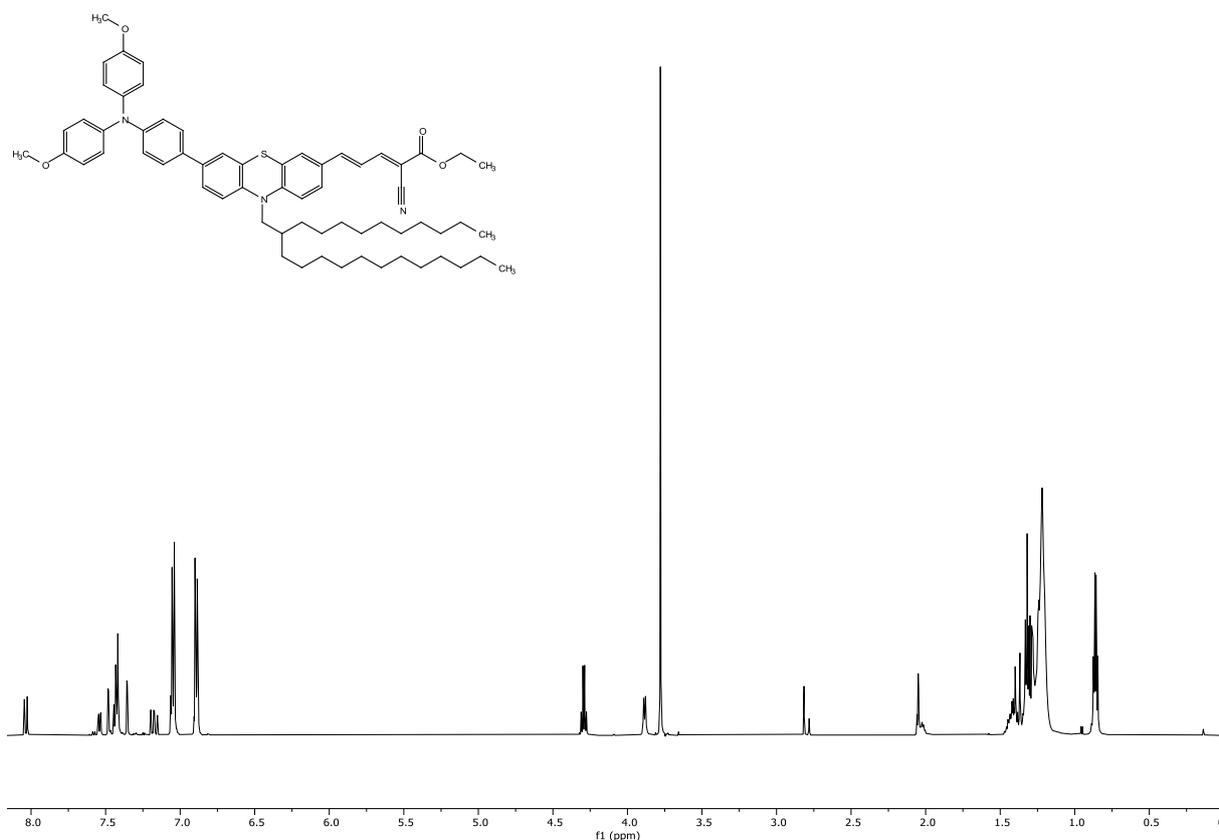
**6.1.4.7 Ethyl(2E,4E)-5-(7-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-2-cyanopenta-2,4-dienoat (9g)**

Abb. 105: <sup>1</sup>H-NMR von **9g** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

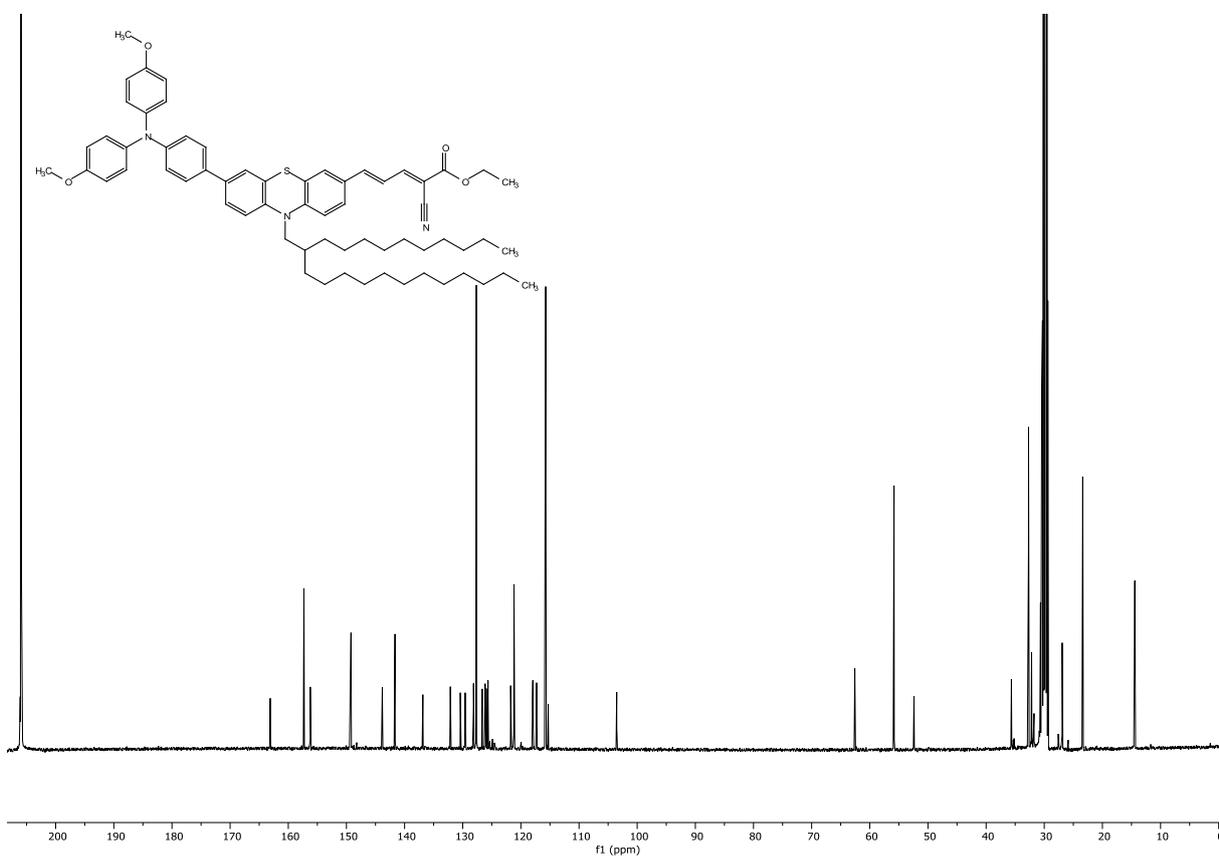


Abb. 106: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **9g** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

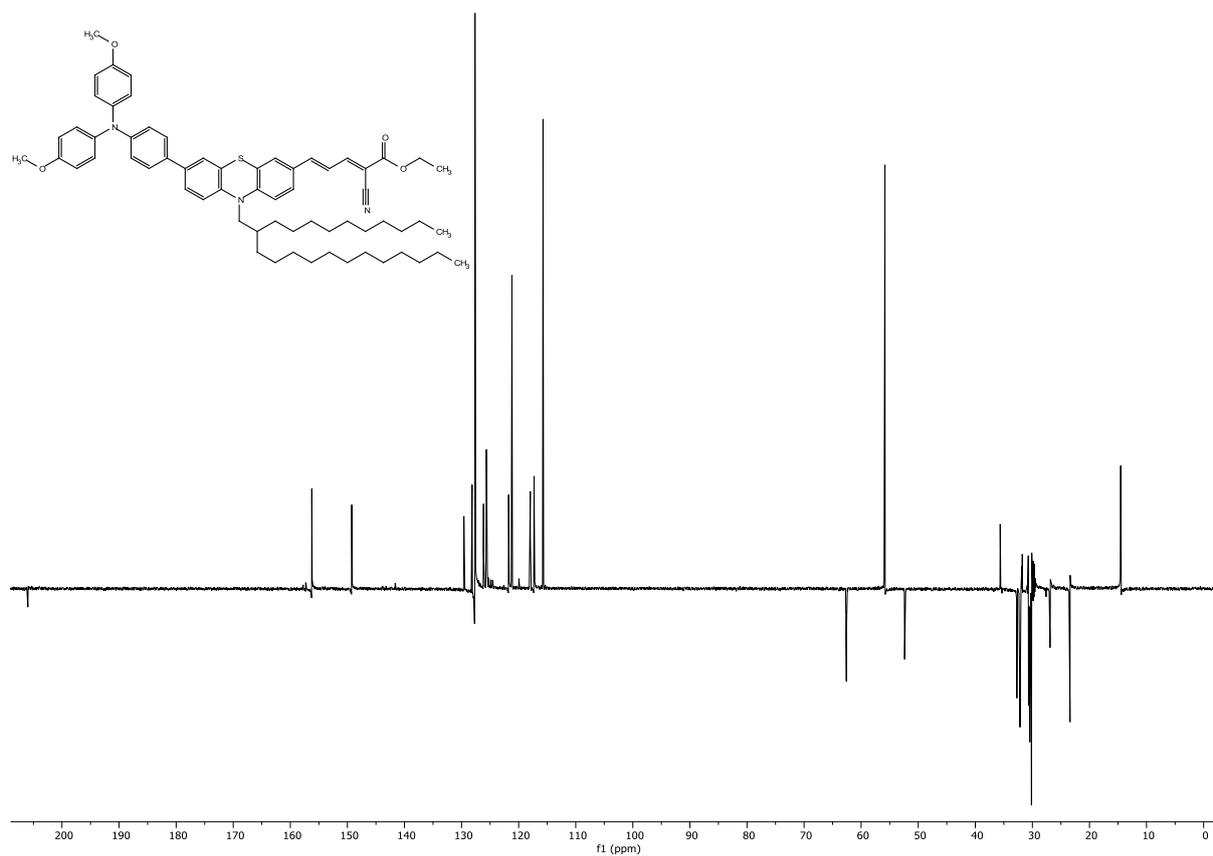


Abb. 107: DEPT-135-Spektrum von **9g** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

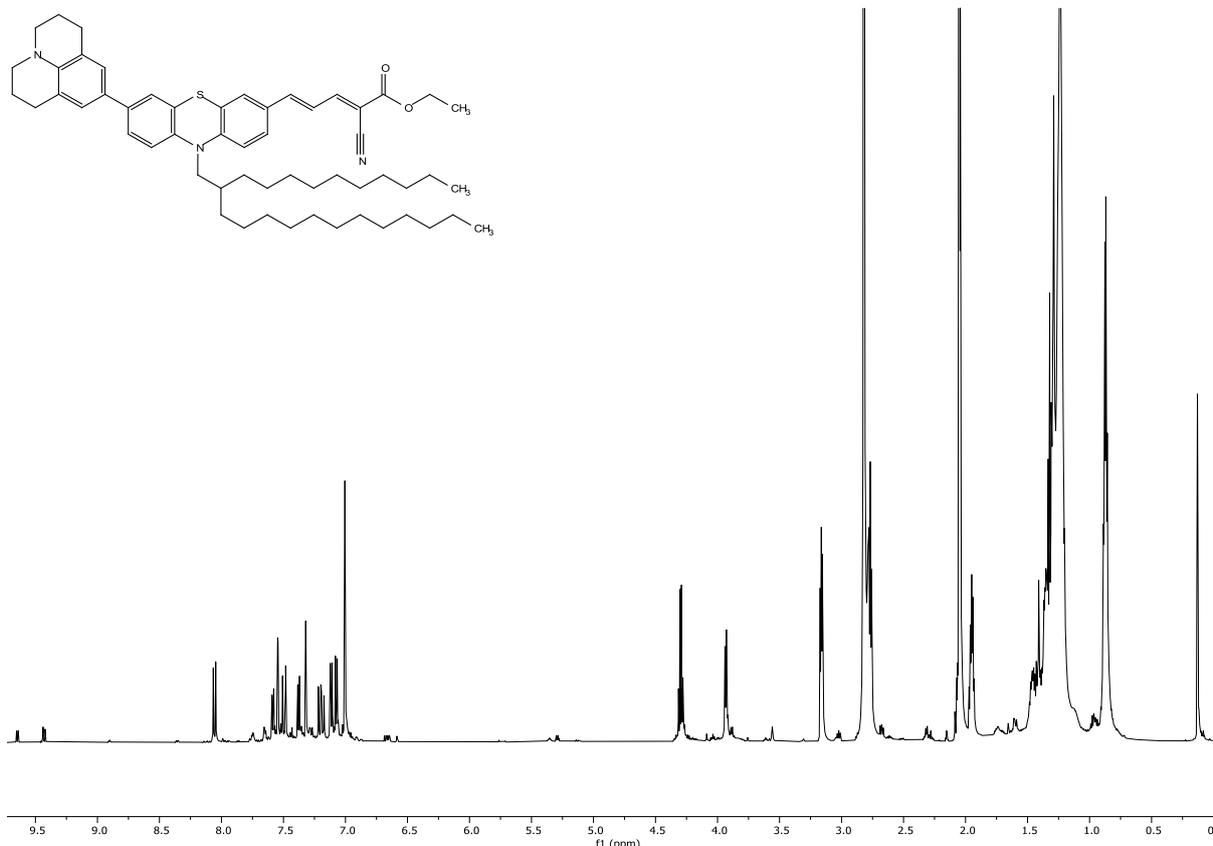
**6.1.4.8 Ethyl-(2E,4E)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-10H-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9h)**

Abb. 108: <sup>1</sup>H-NMR von 9h (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

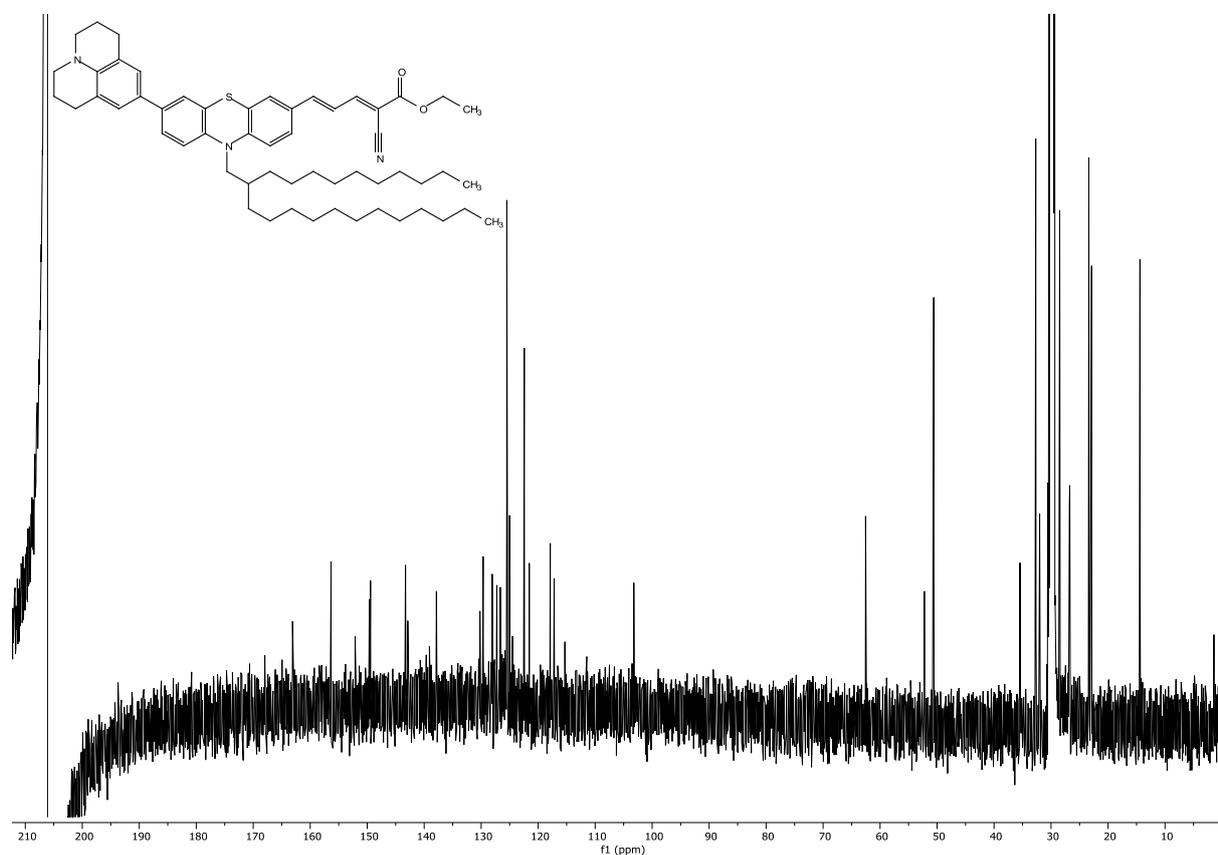


Abb. 109: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von 9h (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

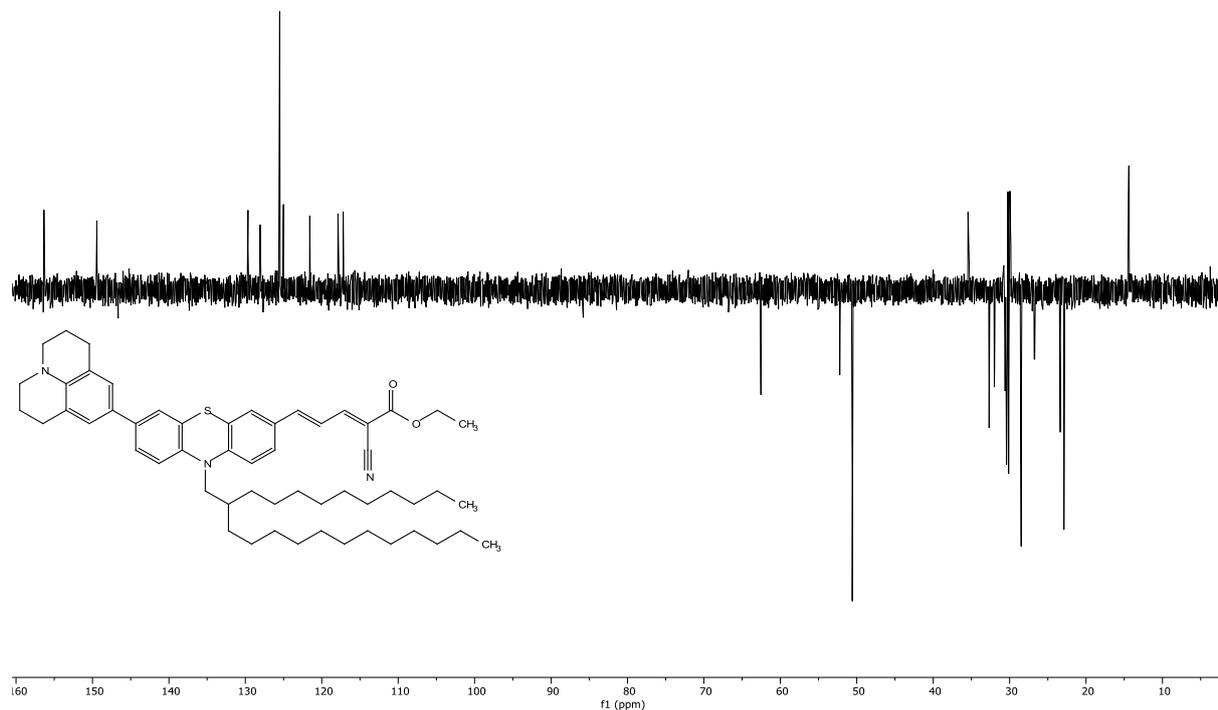


Abb. 110: DEPT-135-Spektrum von **9h** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

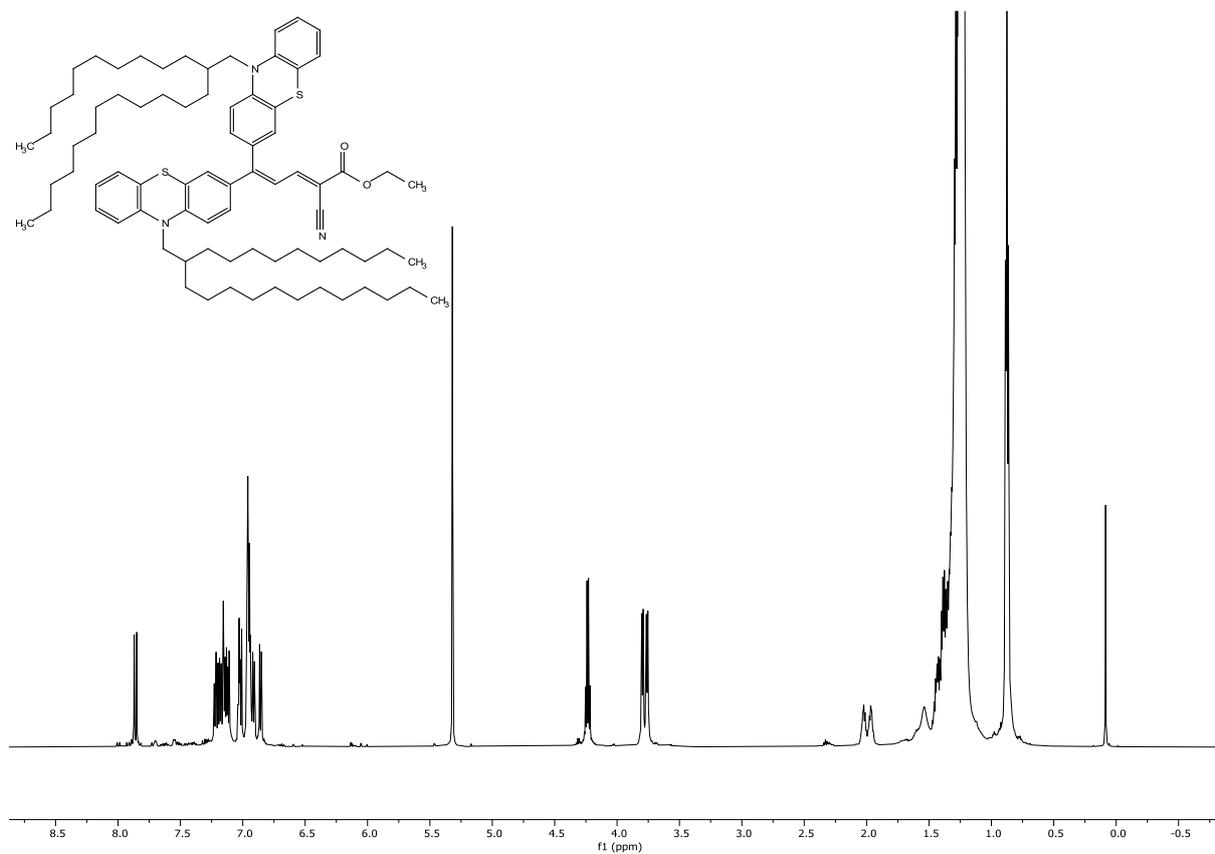
**6.1.4.9 Ethyl-(*E*)-2-cyano-5,5-bis(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9i)**

Abb. 111: <sup>1</sup>H-NMR von 9i (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

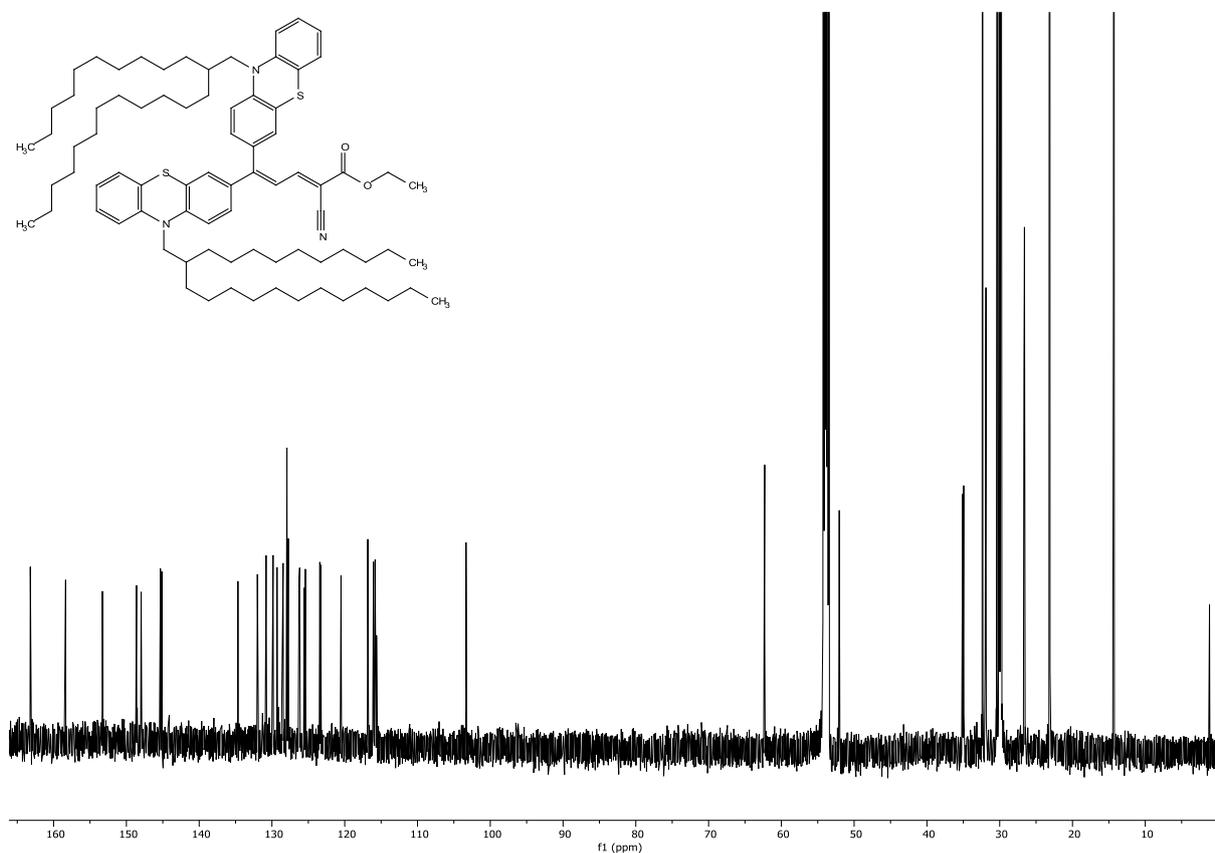
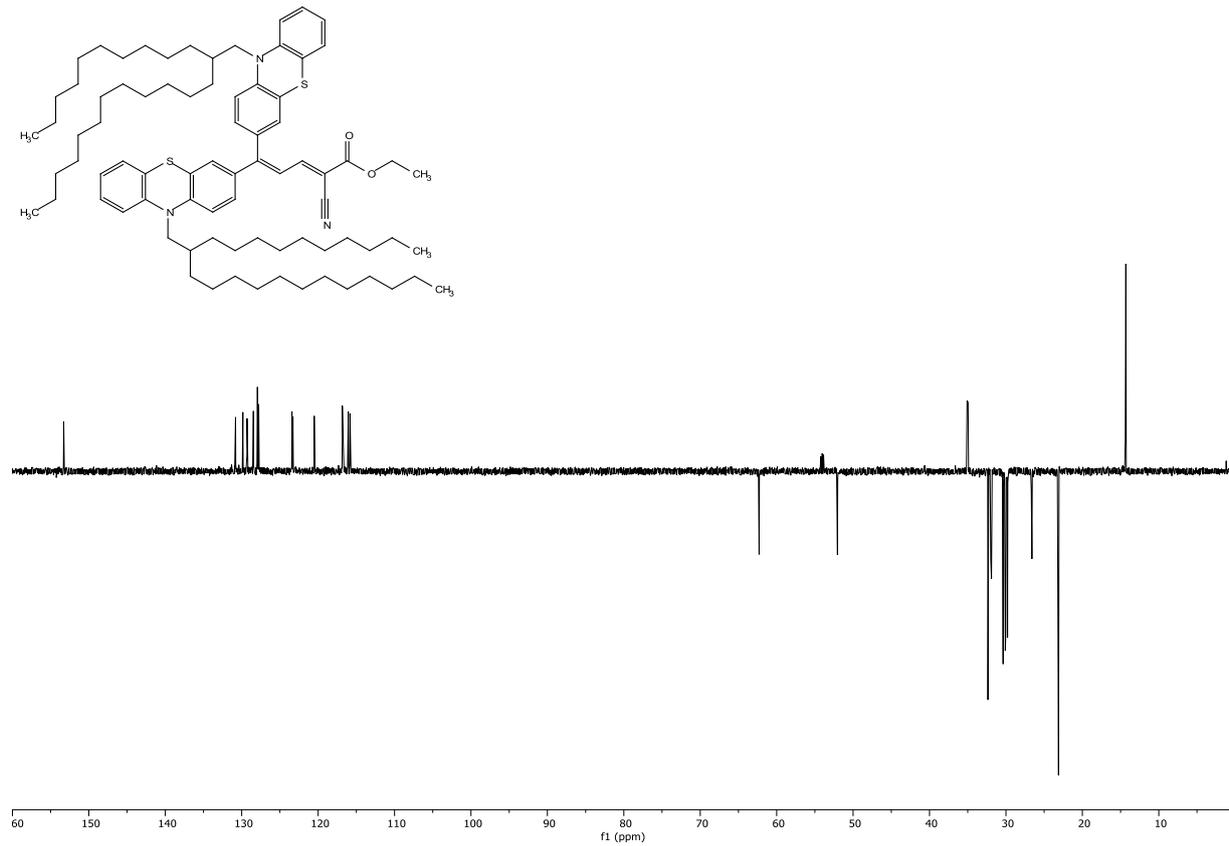


Abb. 112: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von 9i (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).



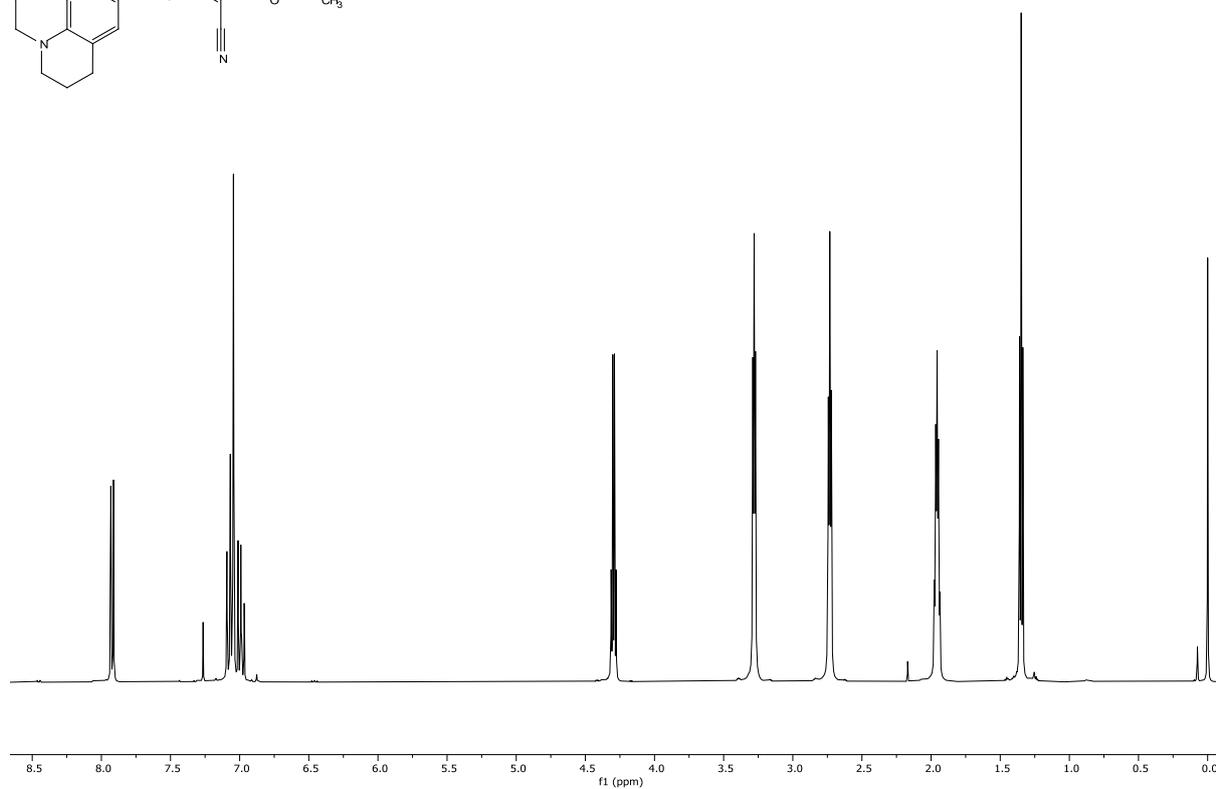
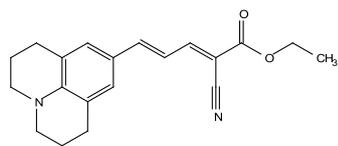
**6.1.5. Ethyl(*E*)-2-cyano-5,5-bis(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat (9j)**

Abb. 114:  $^1\text{H-NMR}$  von **9j** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

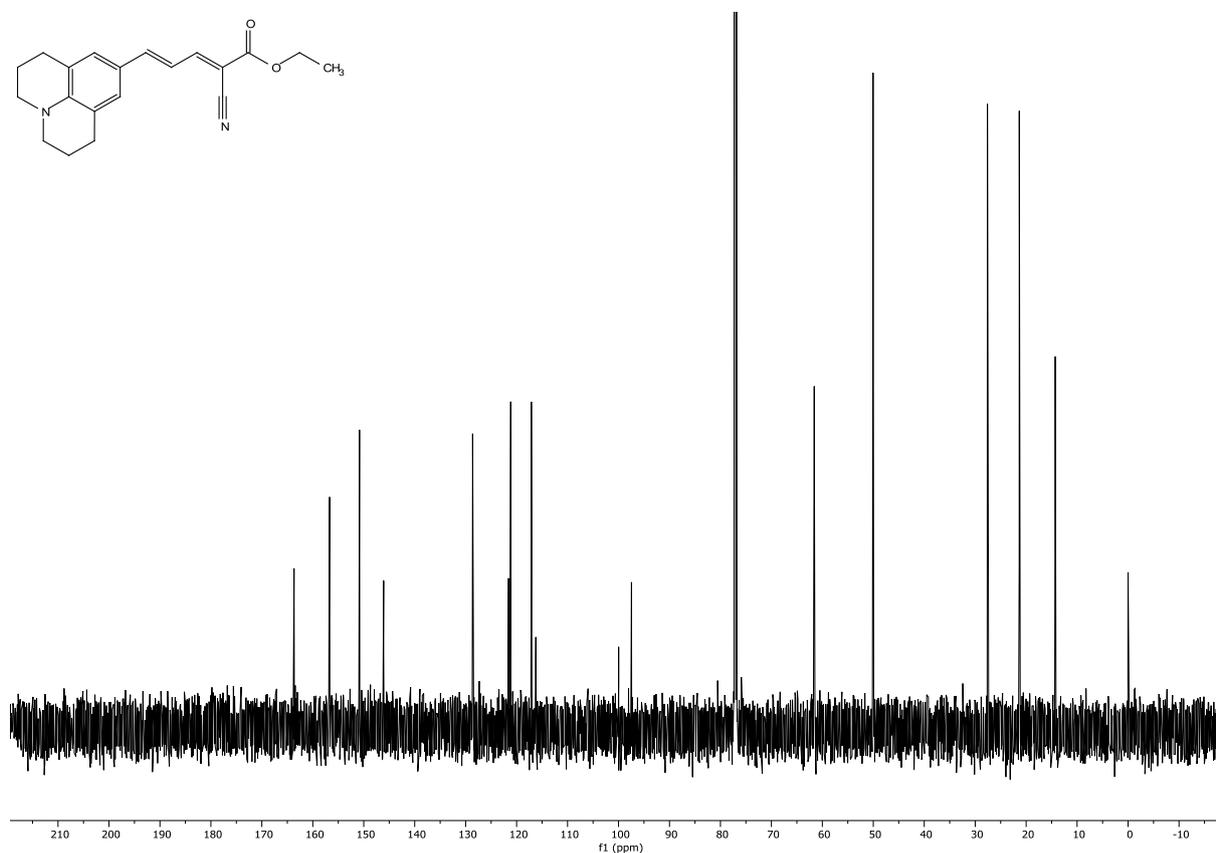
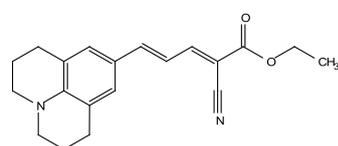


Abb. 115:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **9j** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

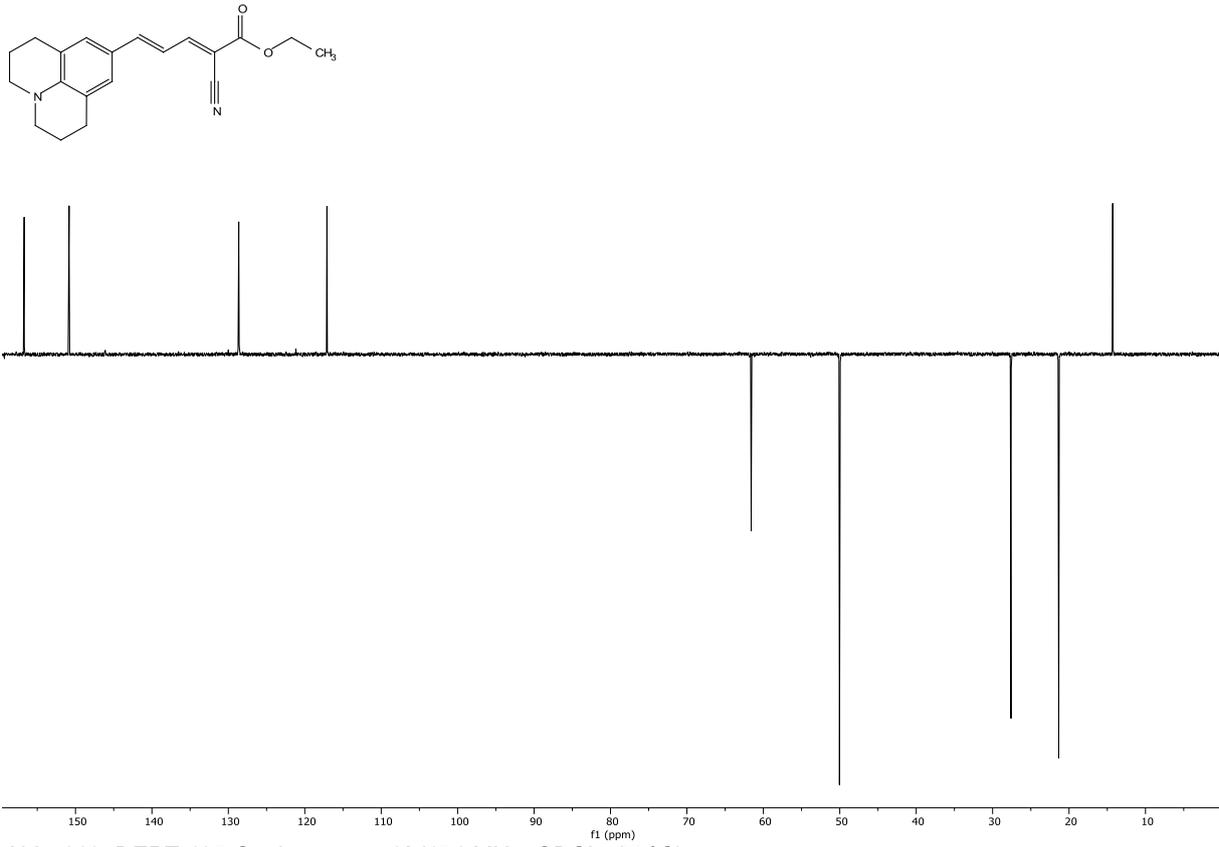


Abb. 116: DEPT-135-Spektrum von **9j** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).

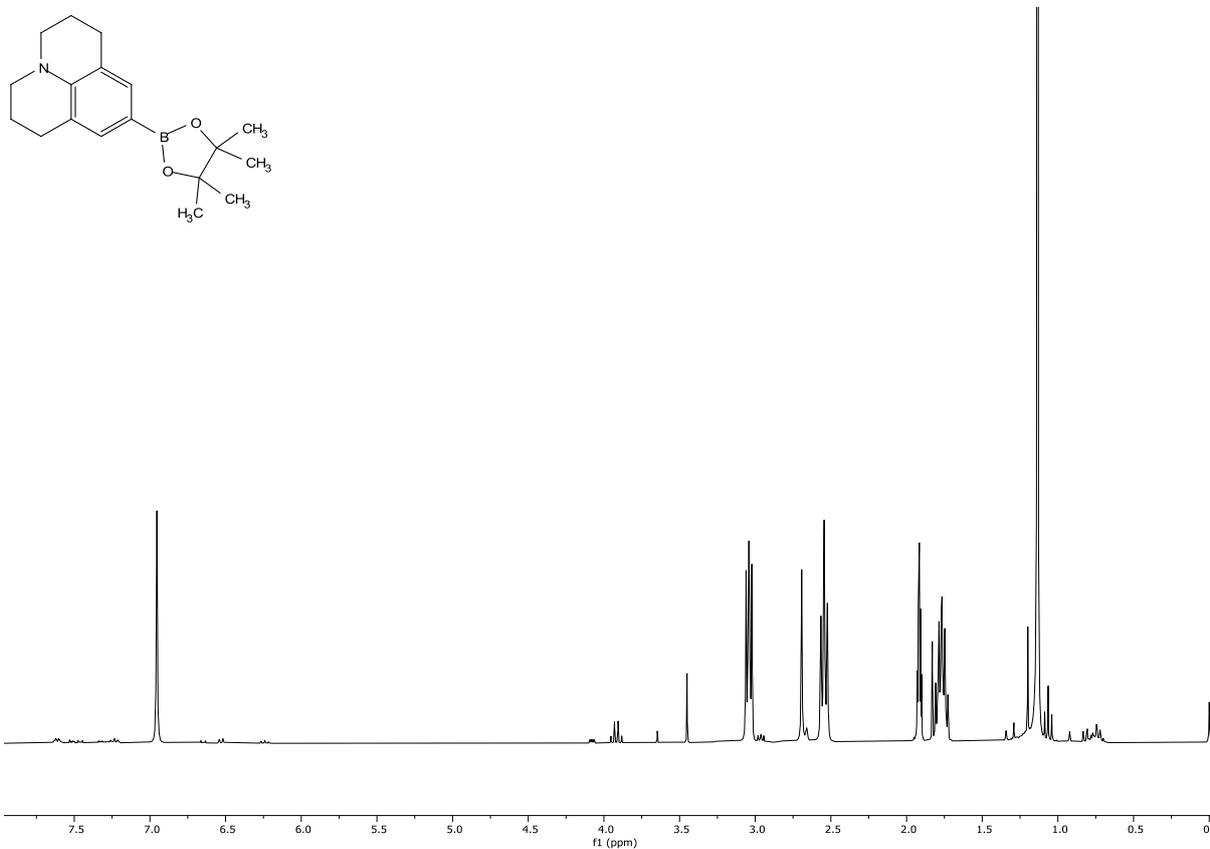
**6.1.6. Bororganyle 11****6.1.6.1 9-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-julolidin (11f)**

Abb. 117: <sup>1</sup>H-NMR von **11f** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).

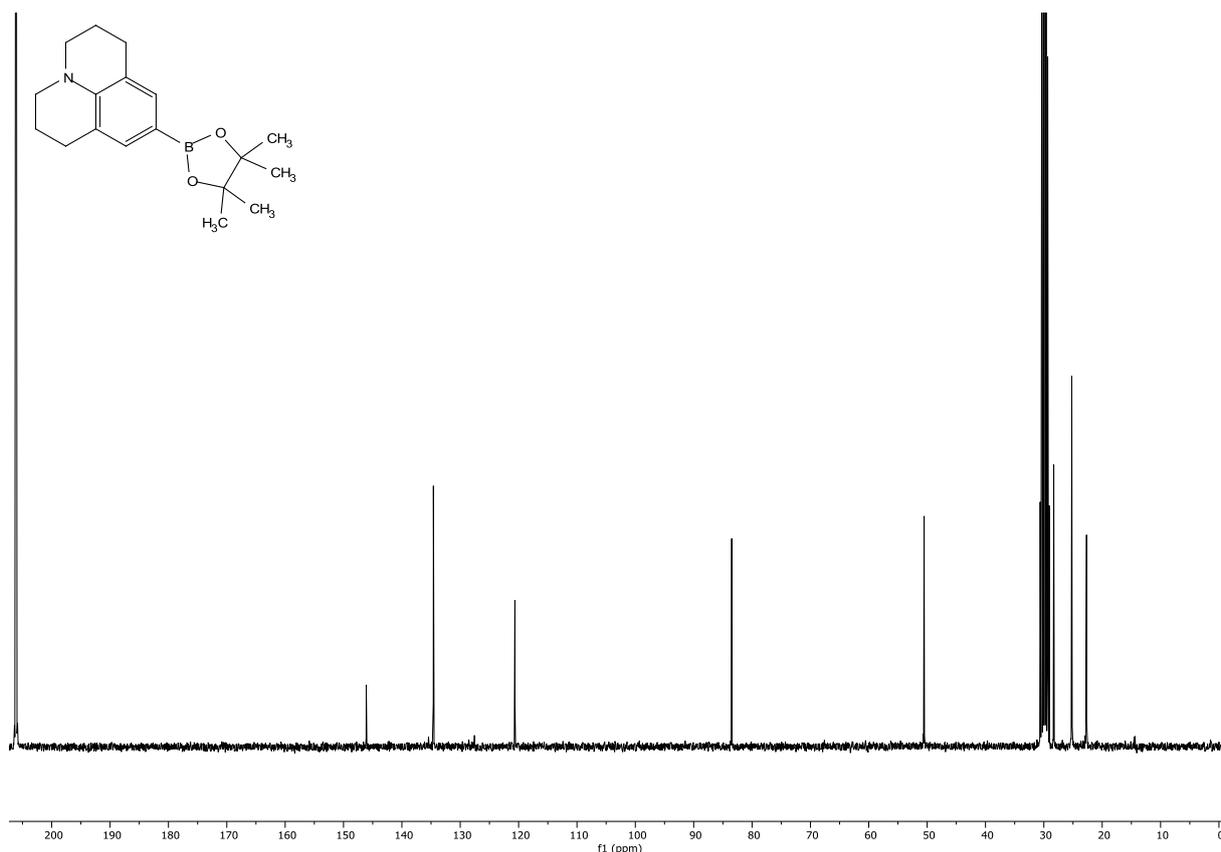


Abb. 118:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **11f** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

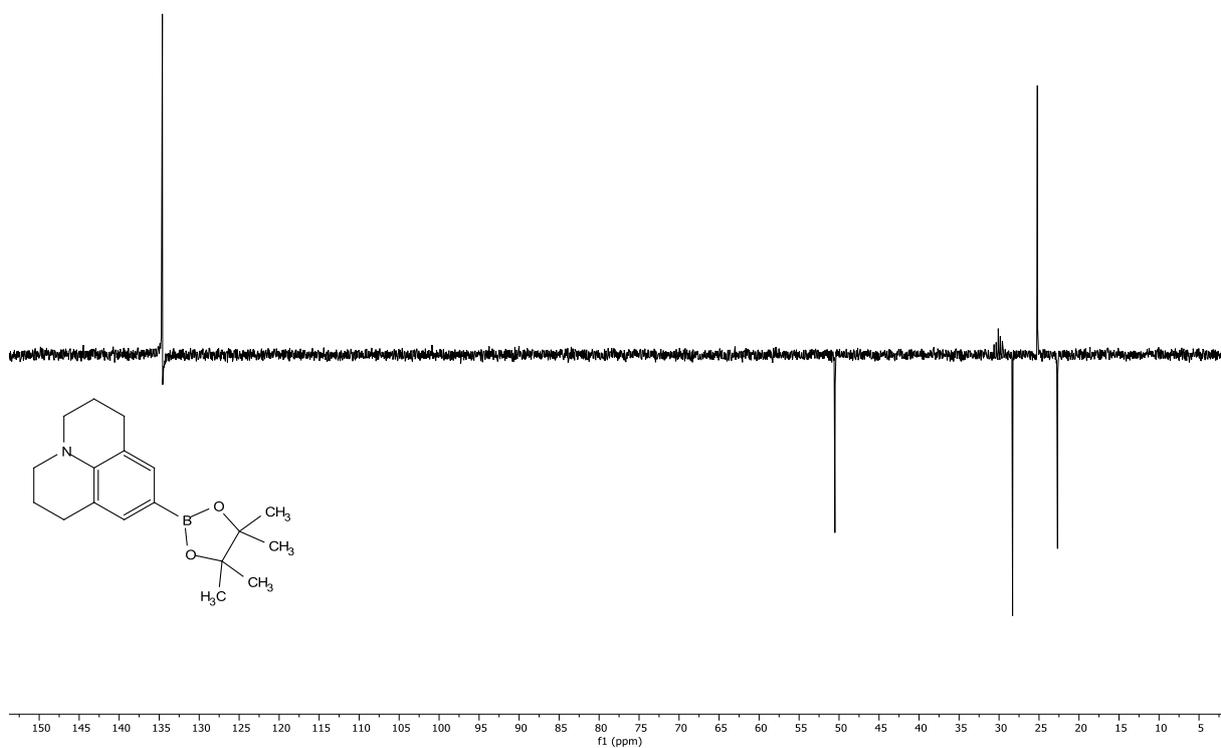


Abb. 119: DEPT-135-Spektrum von **11f** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

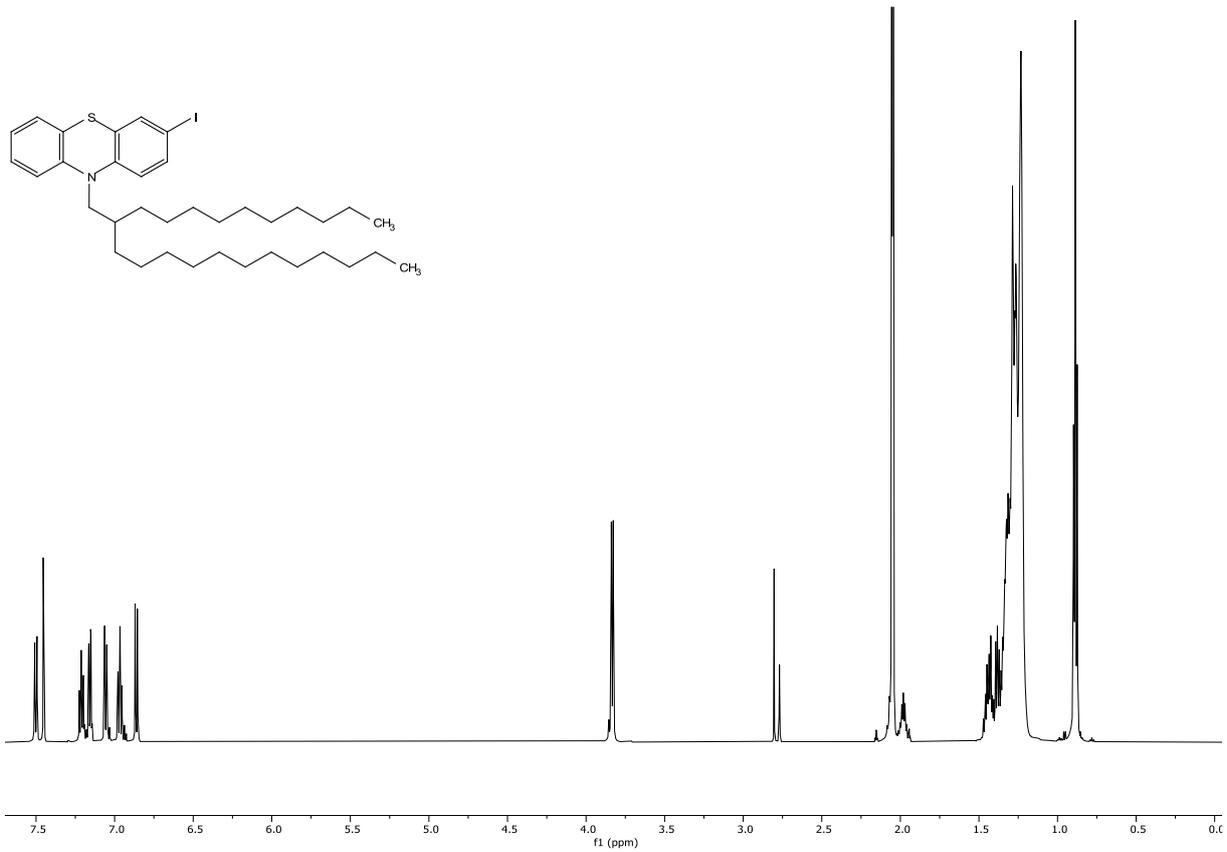
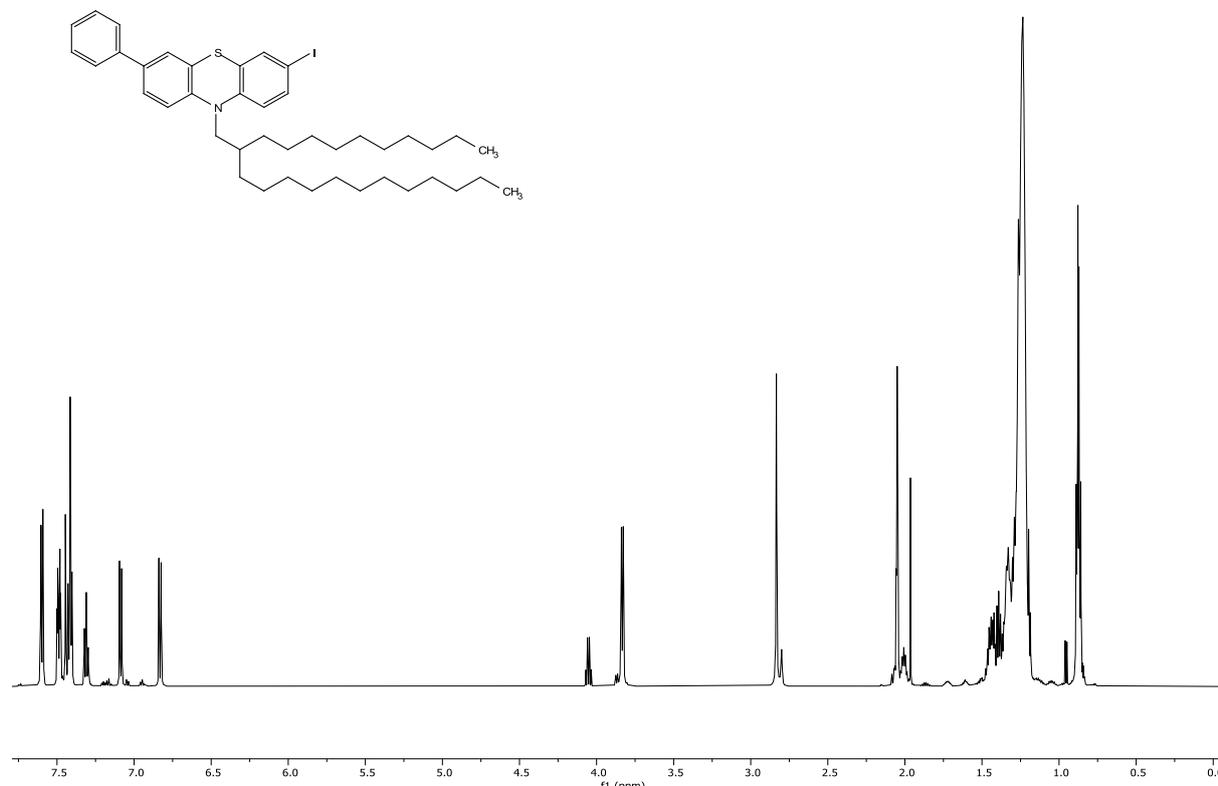
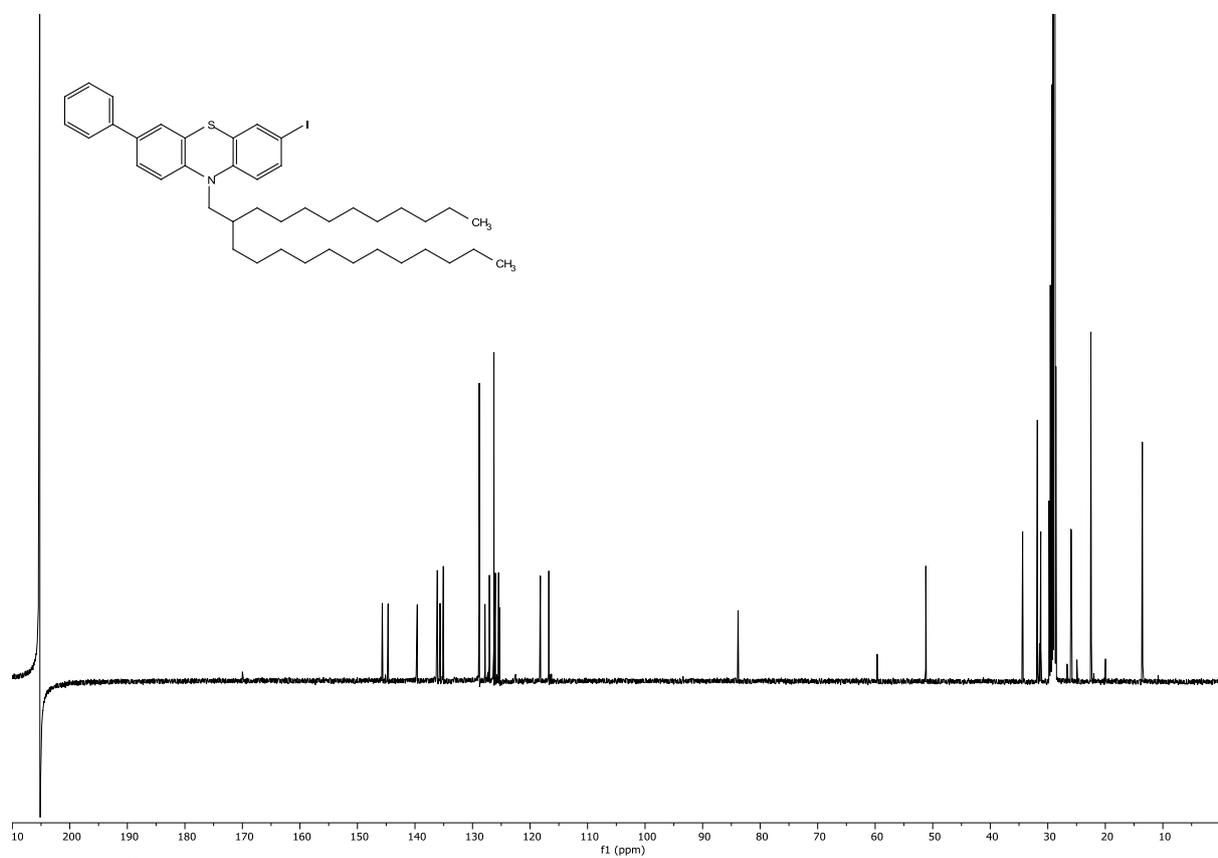
**6.1.7. Phenothiaziniodide 12****6.1.7.1 10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-10H-phenothiazin (12a)**

Abb. 120: <sup>1</sup>H-NMR von (12a) (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

## 6.1.7.2 10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-7-phenyl-10H-phenothiazin (12b)

Abb. 121: <sup>1</sup>H-NMR von **12b** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).Abb. 122: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **12b** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

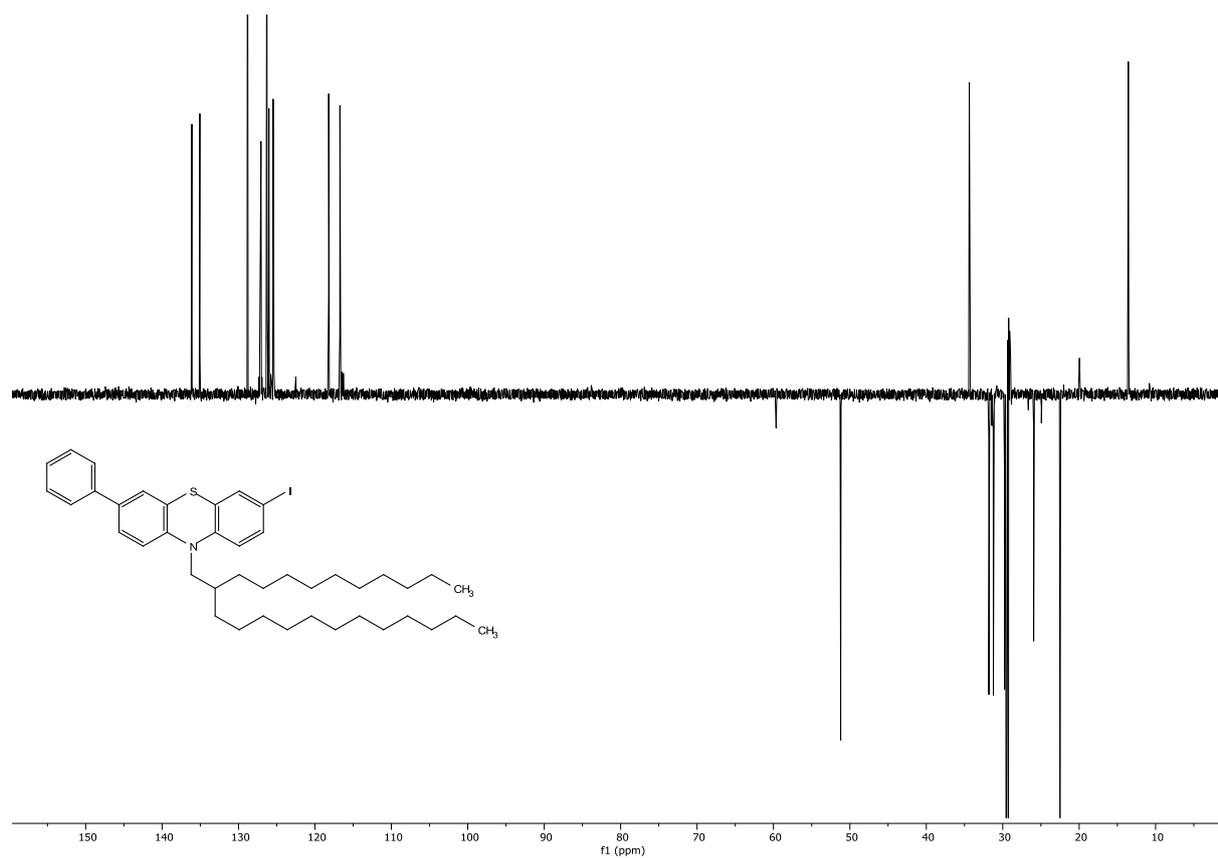


Abb. 123: DEPT-135-Spektrum von **12b** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

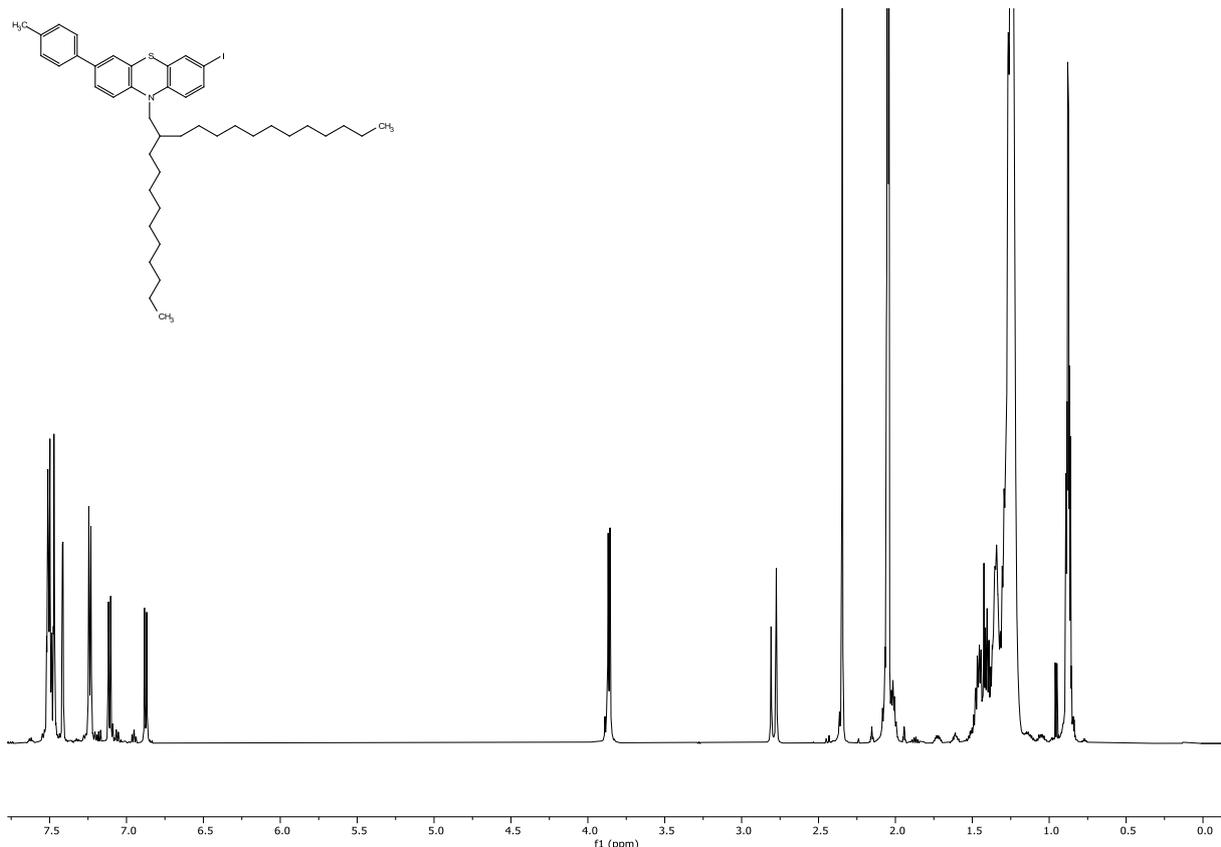
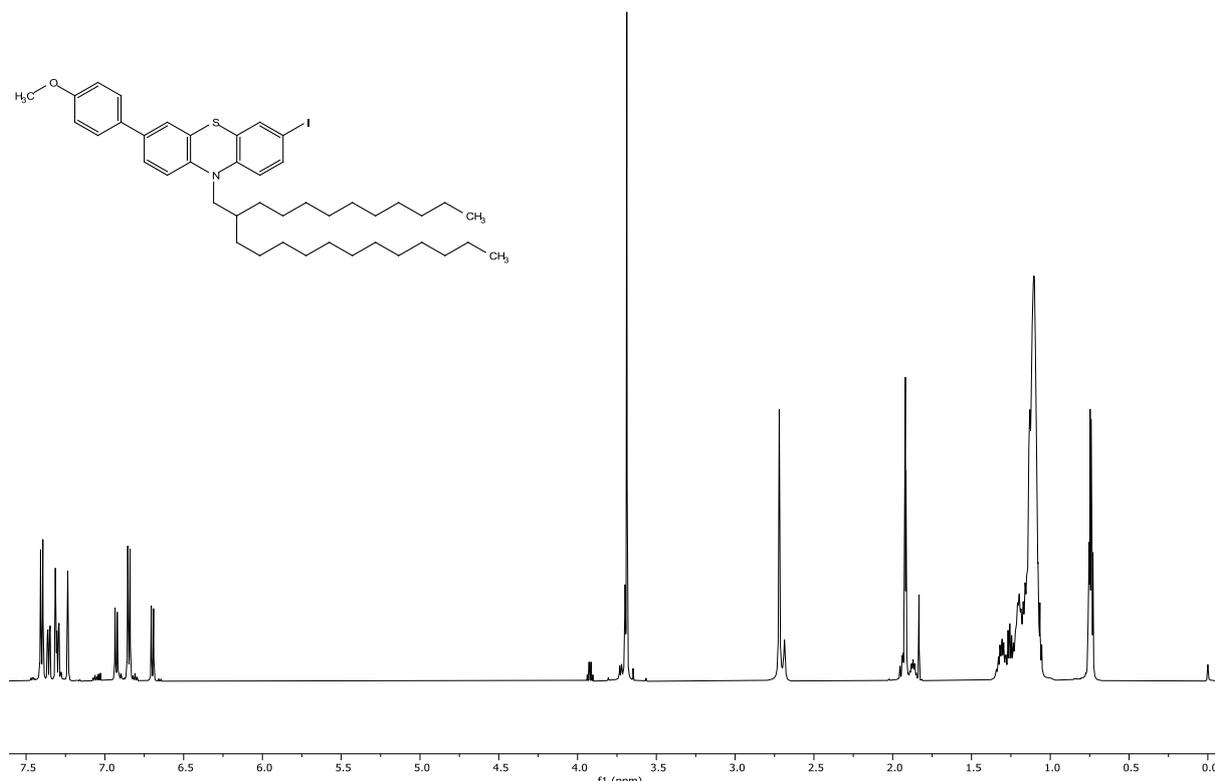
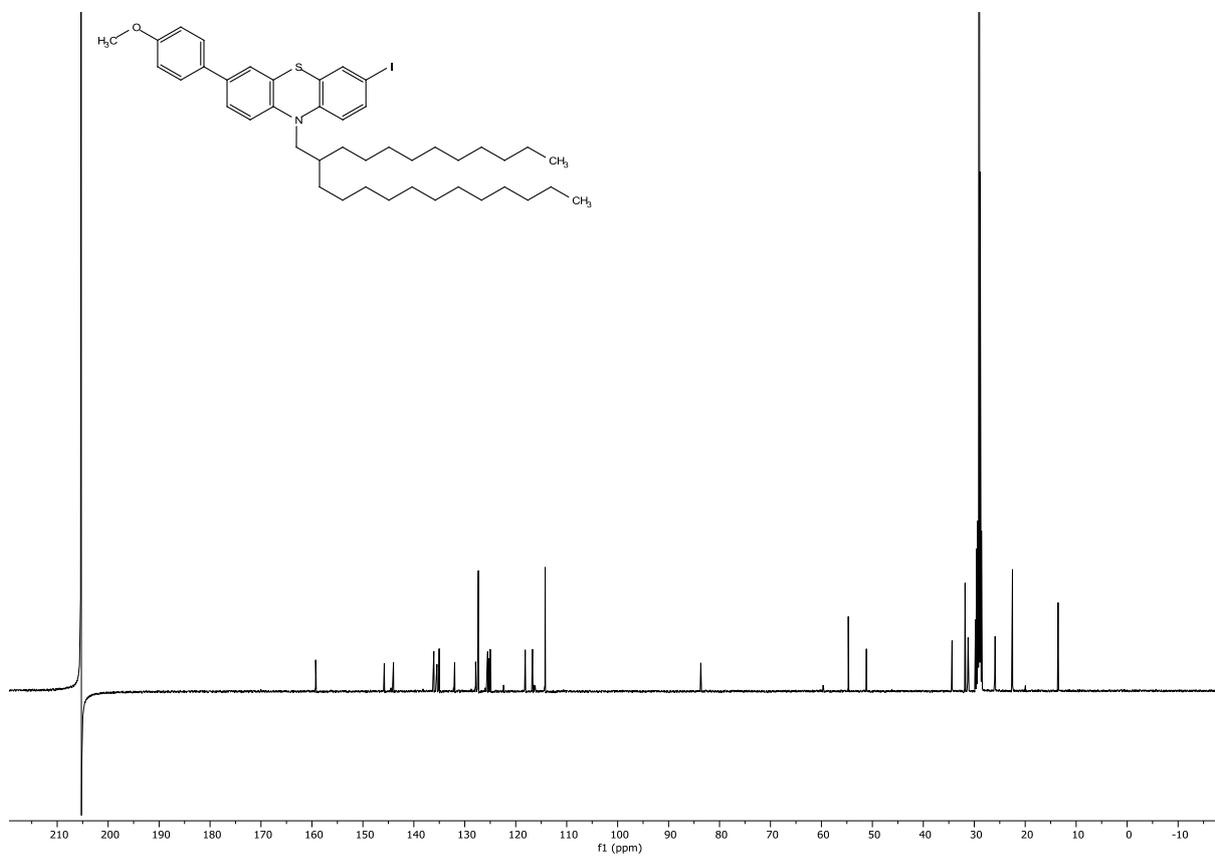
**6.1.7.3 10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-7-(*p*-tolyl)-10H-phenothiazin (12c)**

Abb. 124: <sup>1</sup>H-NMR von **12c** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

## 6.1.7.4 10-(2-Decyltetradecyl)-3-iod-7-(4-methoxyphenyl)-10H-phenothiazin (12d)

Abb. 125:  $^1\text{H-NMR}$  von **12d** (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).Abb. 126:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **12d** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

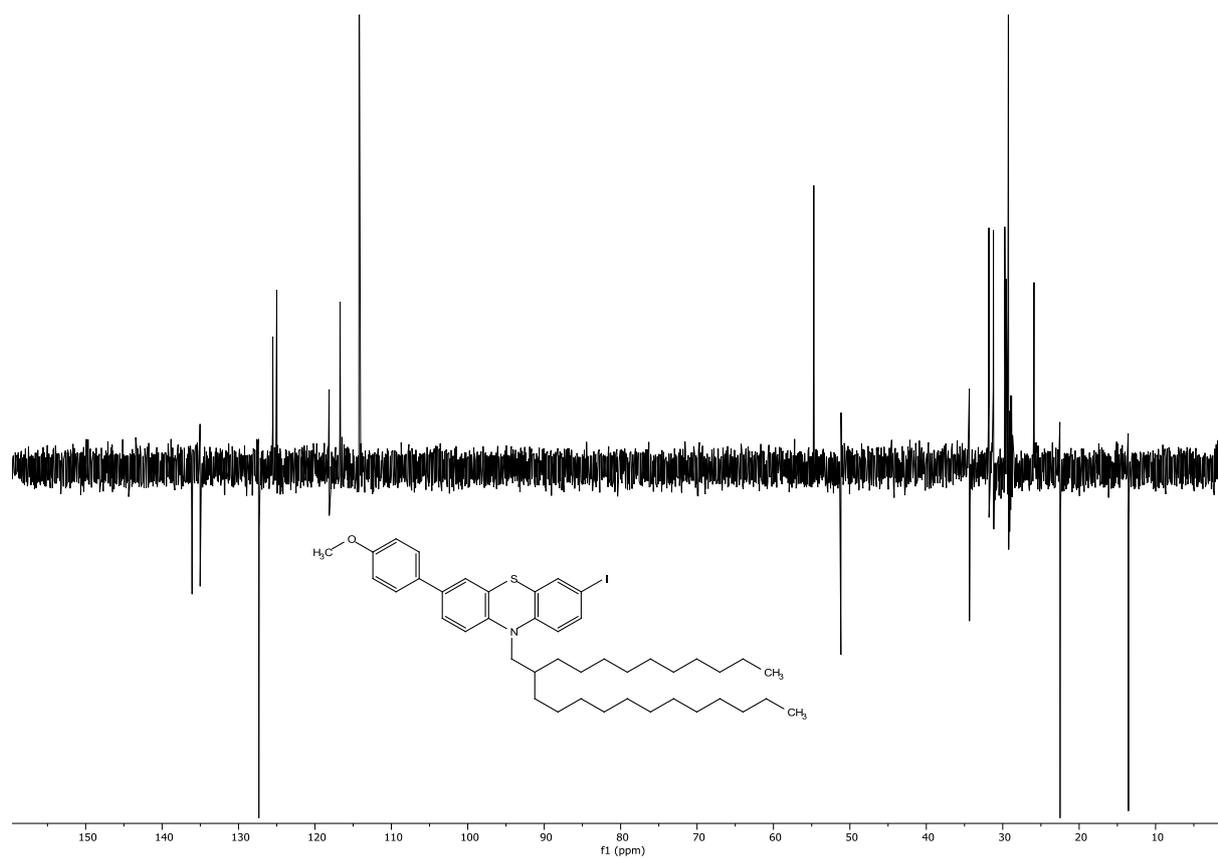


Abb. 127: DEPT-135-Spektrum von **12d** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

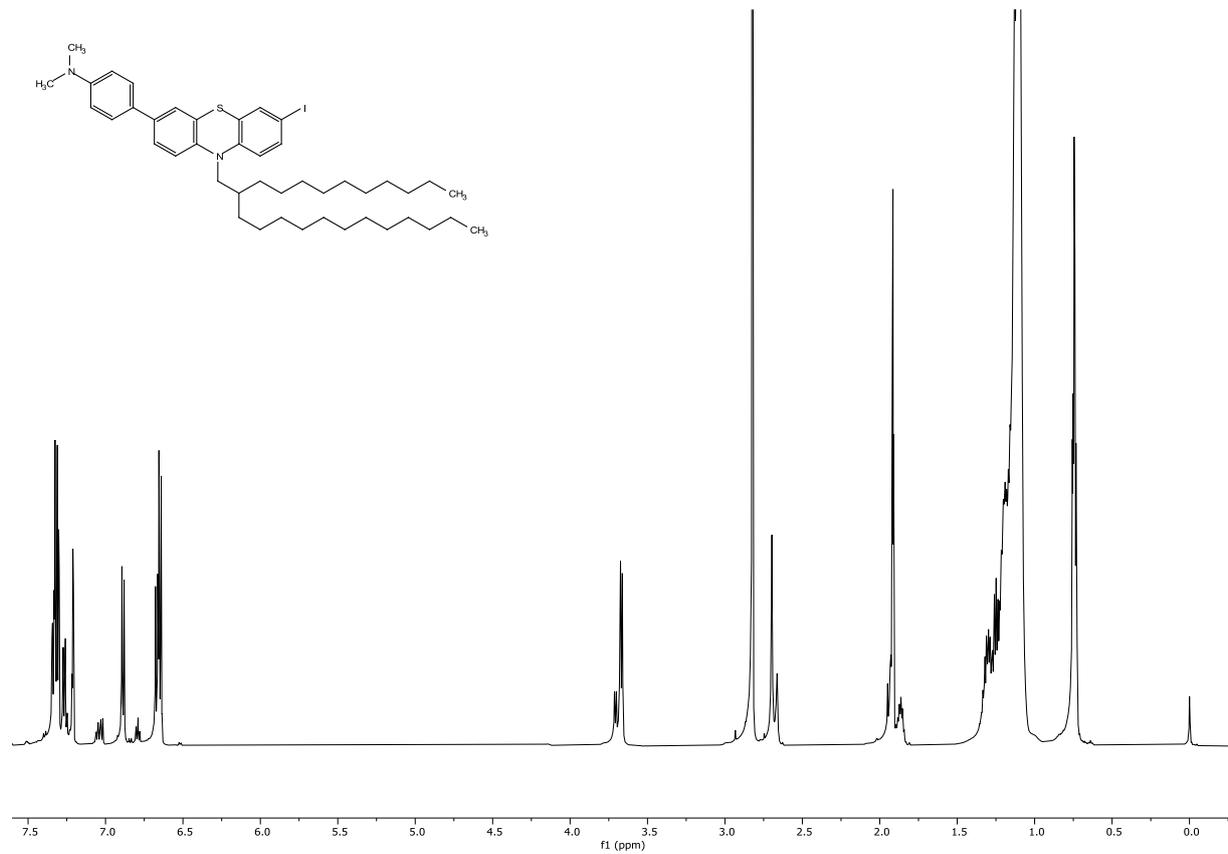
**6.1.7.5 4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-iod-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N,N*-dimethylanilin (12e)**

Abb. 128:  $^1\text{H-NMR}$  von **12e** (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ), 25 °C).

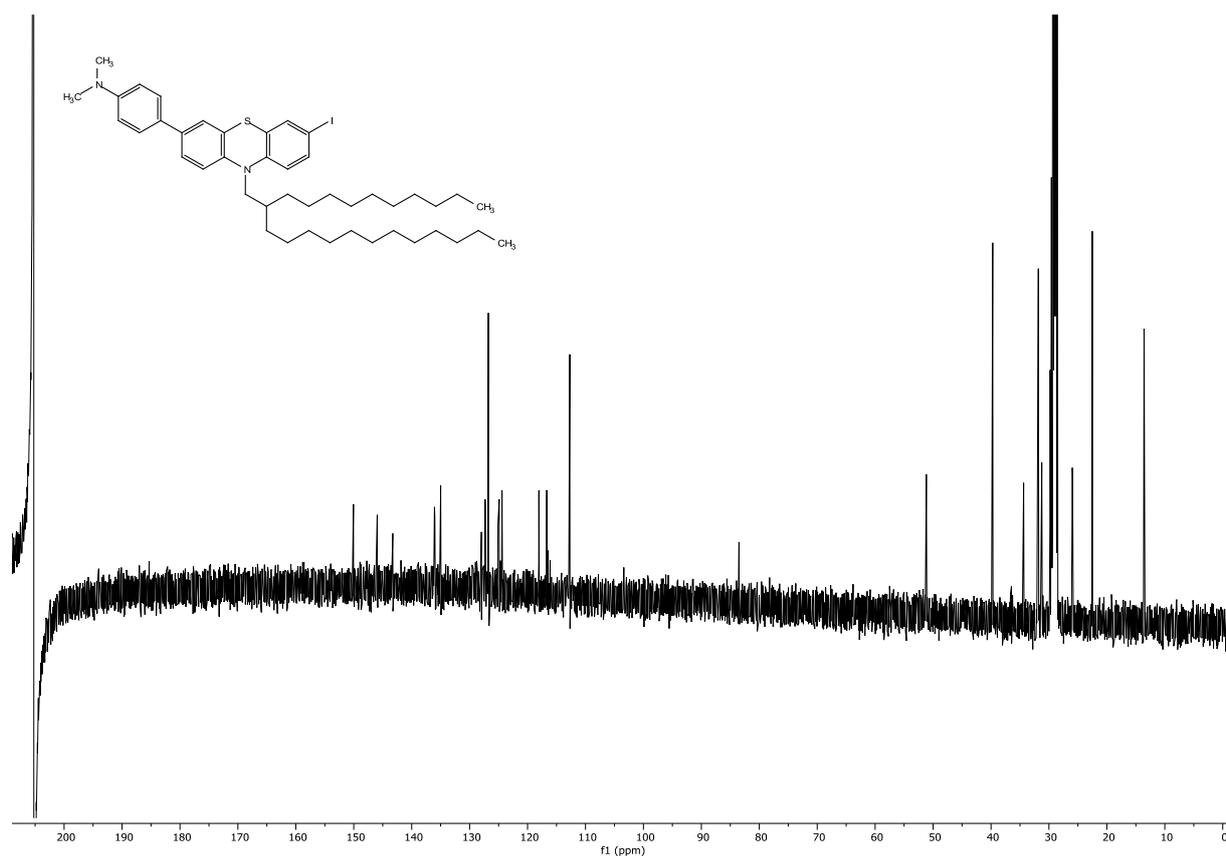


Abb. 129:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **12e** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

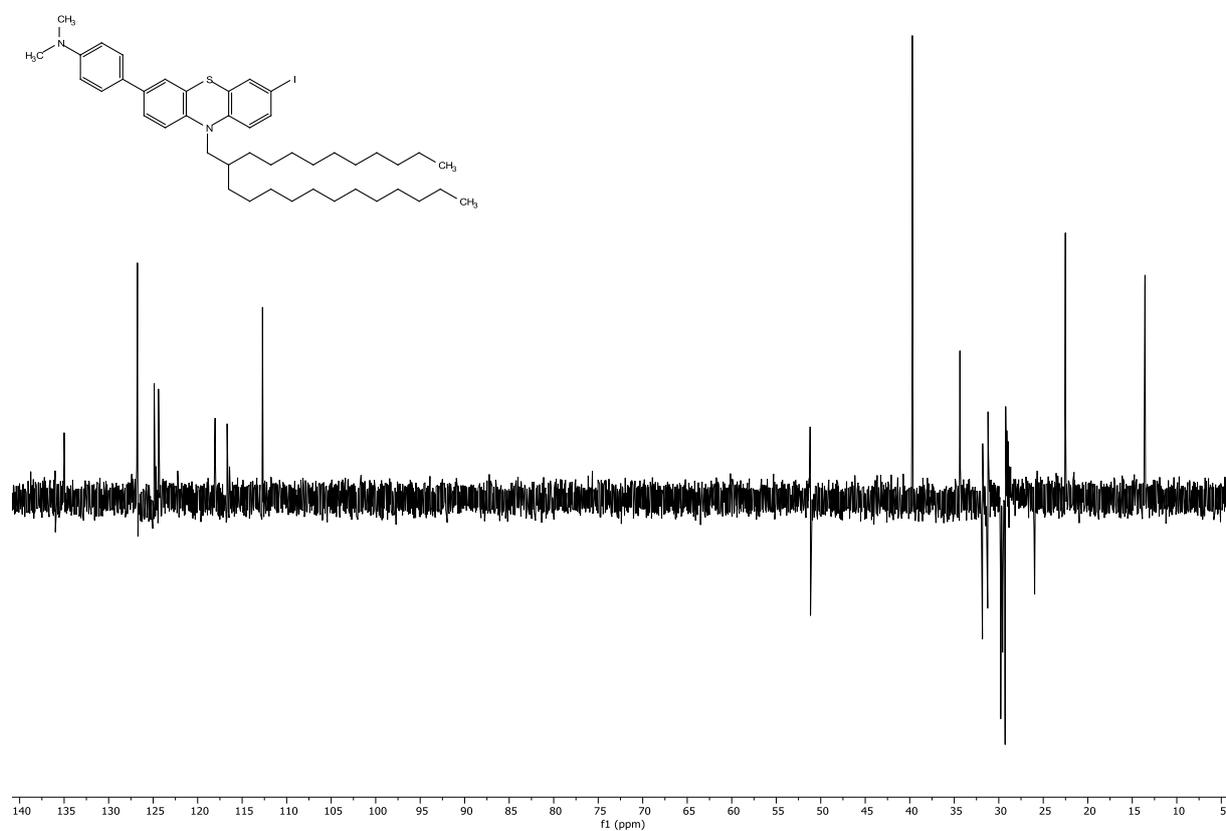


Abb. 130: DEPT-135-Spektrum von **12e** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

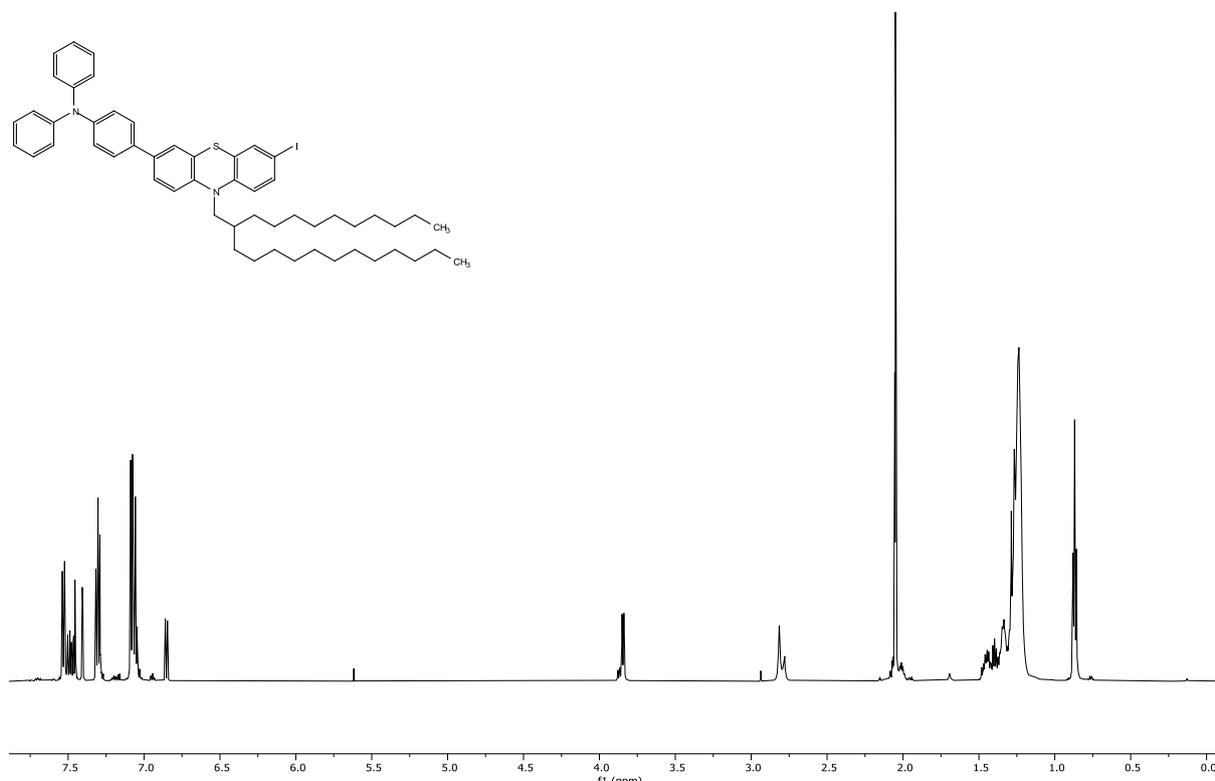
**6.1.7.6 4-(7-Iod-10-(2-decyltetradecyl)-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-diphenylanilin (12f)**

Abb. 131: <sup>1</sup>H-NMR von **12f** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

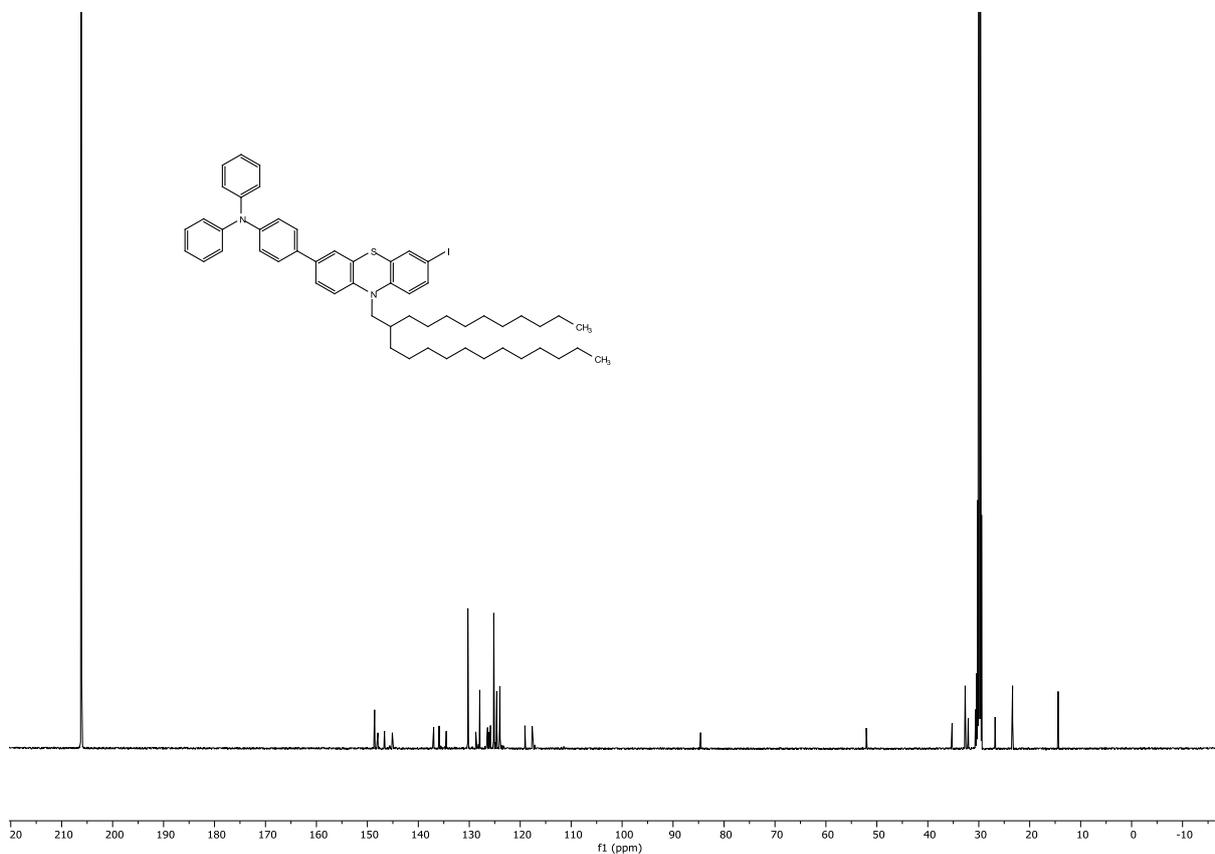


Abb. 132: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **12f** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 25 °C).

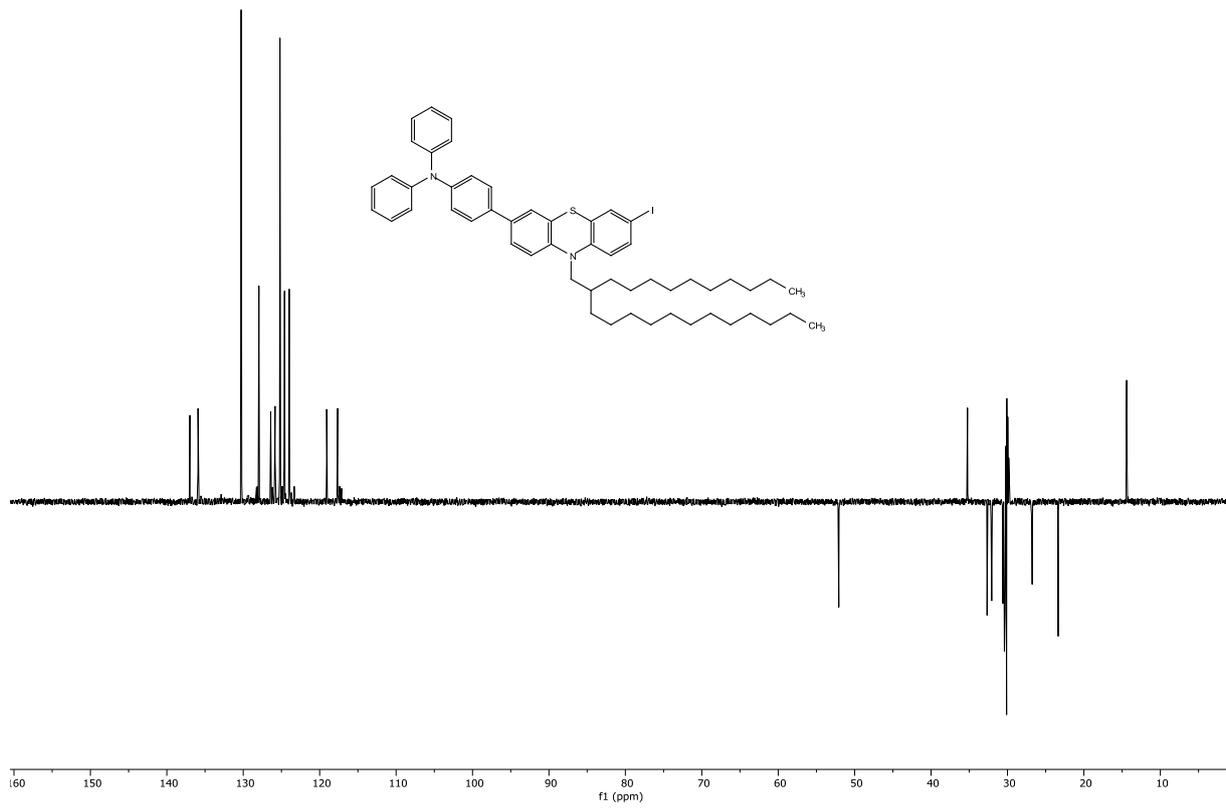


Abb. 133: DEPT-135-Spektrum von **12f** (151 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , 25 °C).

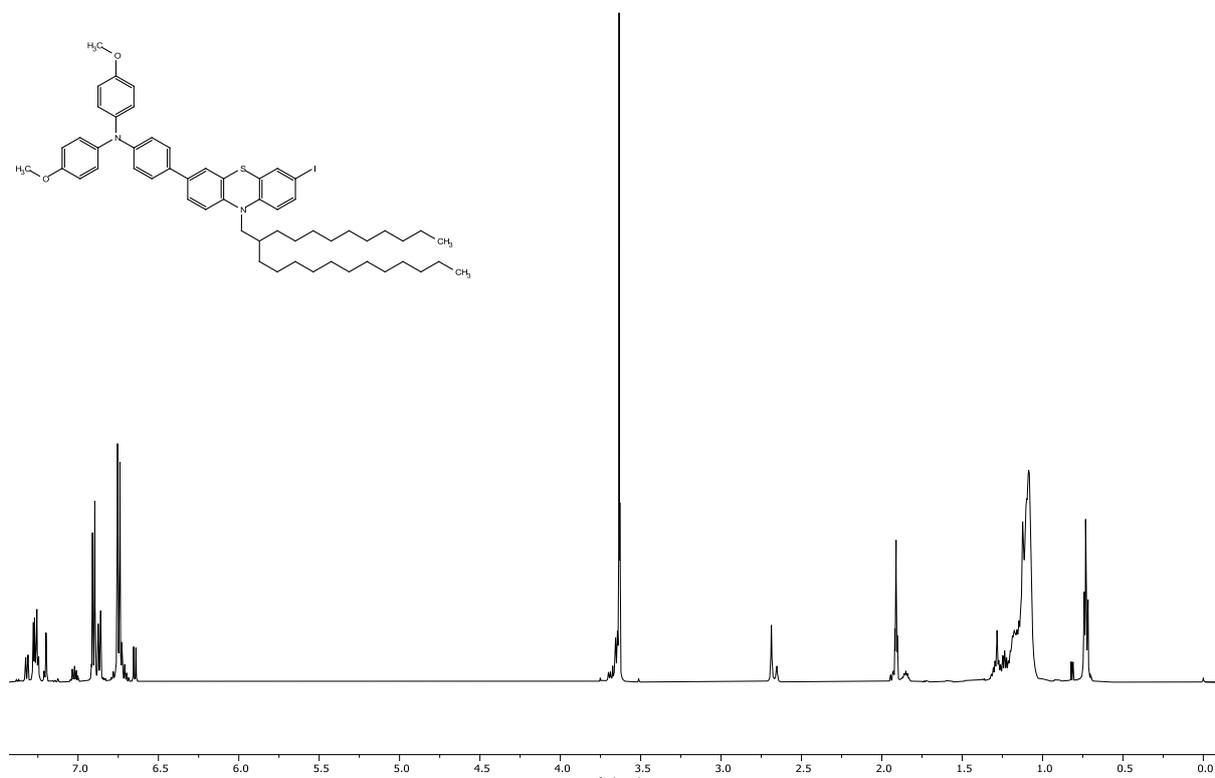
**6.1.7.7 4-(10-(2-Decyltetradecyl)-7-iod-10H-phenothiazin-3-yl)-N,N-bis(4-methoxyphenyl)anilin (12g)**

Abb. 134: <sup>1</sup>H-NMR von **12g** (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

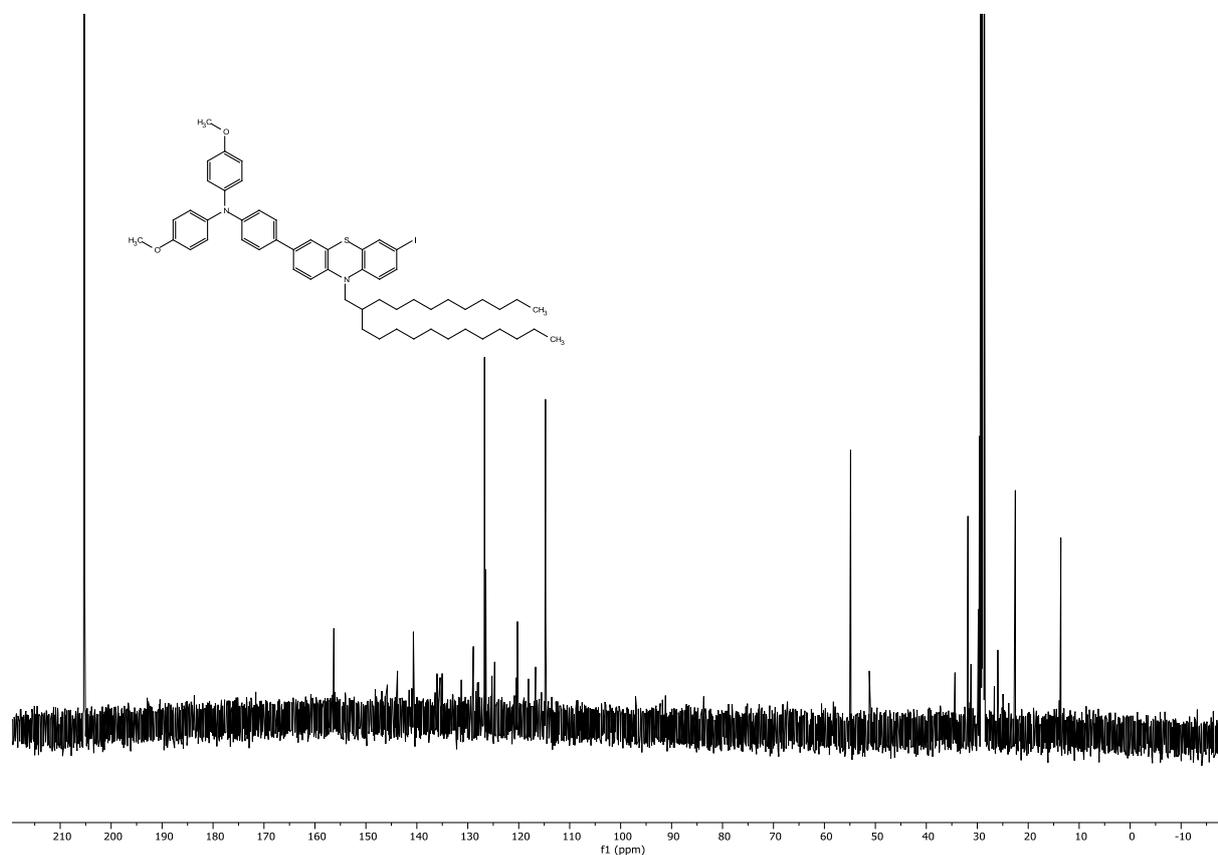


Abb. 135: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR von **12g** (151 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C).

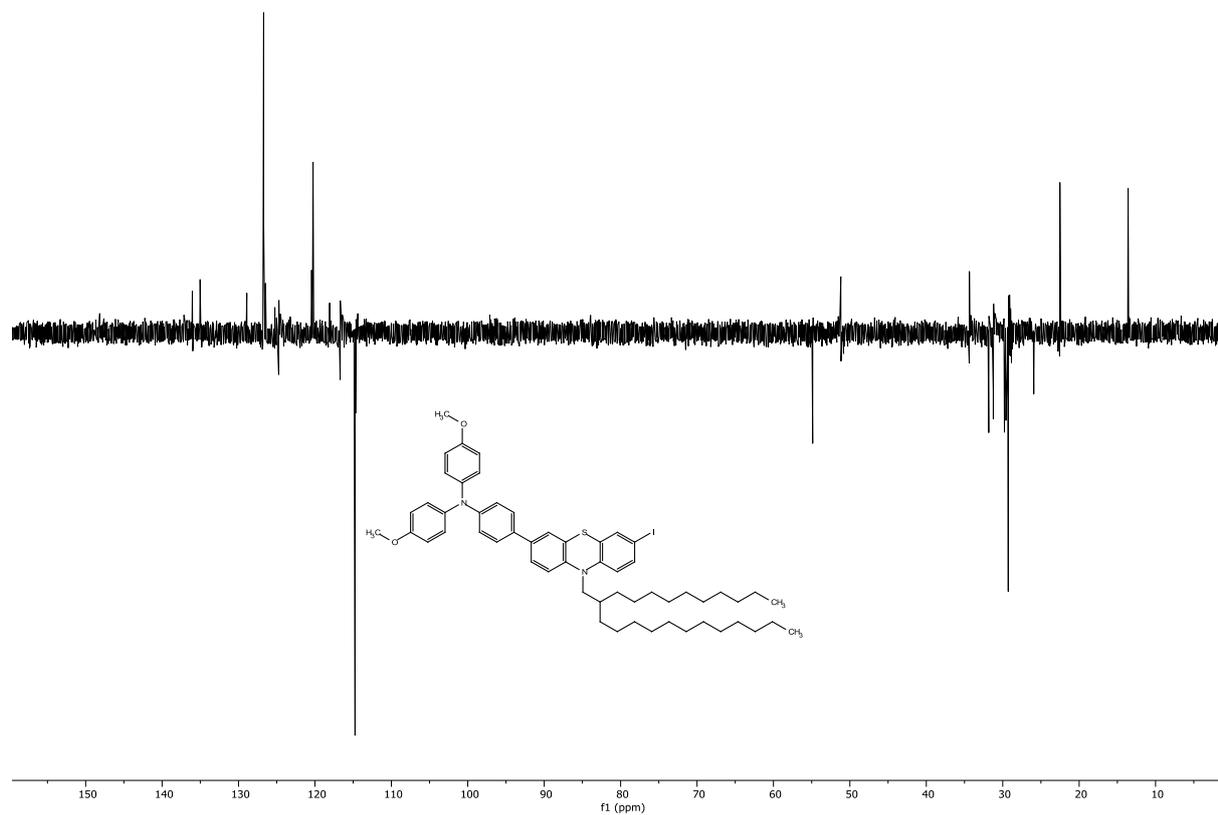


Abb. 136: DEPT-135-Spektrum von **12g** (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 25 °C).

## 6.2. Kristallographischen Daten

Tabelle 39: Kristallographischen Daten von 11f.

Empirische Formel	$C_{18}H_{26}BNO_2$
Molare Masse [g/mol]	299.21
Messtemperatur $T$ , [K]	140
Wellenlänge $\lambda$ [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_{1/c}$
$a$ [Å]	21.0660(11)
$b$ [Å]	12.0597(7)
$c$ [Å]	22.0971(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	113.192(4)
$\gamma$ [°]	90
Volumen der Zelle $V$ [Å <sup>3</sup> ]	5160.11
Zahl der Formeleinheiten $Z$	12
$D_{\text{calcd}}$ , [g cm <sup>-3</sup> ]	1.609
$F(000)$	1944
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.07
Kristallgröße, [mm <sup>3</sup> ]	0.2×0.2×0.2
$\theta$ Bereich [°]	2.41-22.62
Beobachtete Reflexe	10568
$R_{\text{int}}$	10567, 0.085
$R_1$ [ $F_2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.067, 0.208
$wR_2$ ( $F^2$ , all refl.)	0.125, 0.168
$S$ ( $Goof$ , all refl.)	1.06

### 6.3. Hammett-Korrelation

Tabelle 40: Verwendete Hammett-Parameter<sup>[140a, 158]</sup>

$p$ -RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\sigma_p^0$	$\sigma_p^+$	$\sigma_p^-$	$\frac{E_{HOMO}^a}{\text{eV}}$	$\frac{E_0^{0/+1}}{V}$	$\frac{E_0^{+1/+2}}{V}$	$\frac{\lambda_{max,em}^b}{\text{nm}}$
H	0.0	0.0	0.0	-5.483	0.81600	1.47567	21008
CH <sub>3</sub>	-0.17	-0.31	-0.17	-5.157	0.79217	1.44600	20899
OCH <sub>3</sub>	-0.27	-0.78	-0.26	-5.508	0.78667	1.38900	20833
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.83	-0.31	-0.12	-5.437	0.88828	1.49424	20367
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0.22			-4.985	0.74178	0.96281	20704
N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.84			-5.622	0.74178	0.87283	20492

a) PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 293$  K

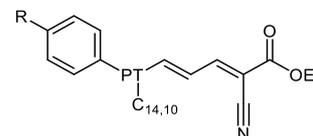
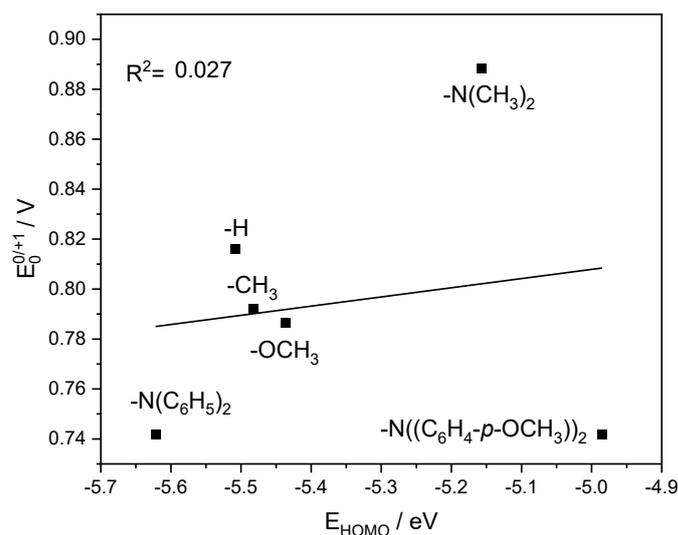


Abb. 137: Lineare Korrelation der HOMO-Energien der Merocyanine **9** (PBE0/6-31G\*\*, PCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit dem ersten Oxidationspotential (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $c = 10^{-5}$  M,  $T = 293$  K,  $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>, Elektrolyt: [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>], Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz und Pt-Gegenelektrode).

#### 1. Oxidation Potential mit -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_p: E_0^{0/+1}[\text{V}] = -0.031 \cdot \sigma_p + 0.783 \quad (R^2 = 0.040)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_{p+}: E_0^{0/+1}[\text{V}] = -0.042 \cdot \sigma_{p+} + 0.792 \quad (R^2 = 0.525)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_p^-: E_0^{0/+1}[\text{V}] = 0.168 \cdot \sigma_p^- + 0.844 \quad (R^2 = 0.525)$$

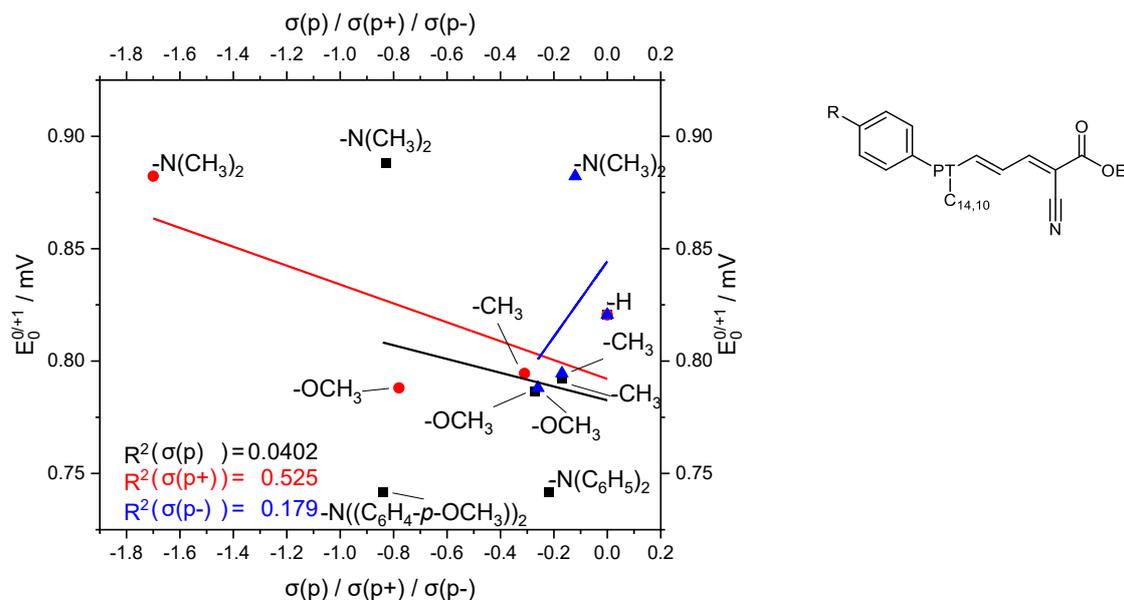


Abb. 138: Lineare Korrelation zwischen erstem Oxidationspotential  $E_0^{0/+1}$  und den Hammett Parametern:  $\sigma_p^0$  ( $E_0^{0/+1} = -0.031 \cdot \sigma_p^0 + 0.783$ ),  $\sigma_p^+$  ( $E_0^{0/+1} = -0.042 \cdot \sigma_p^+ + 0.792$ ) and  $\sigma_p^-$  ( $E_0^{0/+1} = 0.168 \cdot \sigma_p^- + 0.844$ ).

ohne  $-N(CH_3)_2$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_p: E_0^{0/+1}[\text{V}] = 0.153 \cdot \sigma_p^0 + 0.810 \quad (R^2 = 0.853)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_{p^+}: E_0^{0/+1}[\text{V}] = 0.039 \cdot \sigma_p^+ + 0.815 \quad (R^2 = 0.809)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_{p^-}: E_0^{0/+1}[\text{V}] = 0.129 \cdot \sigma_p^- + 0.819 \quad (R^2 = 0.975)$$

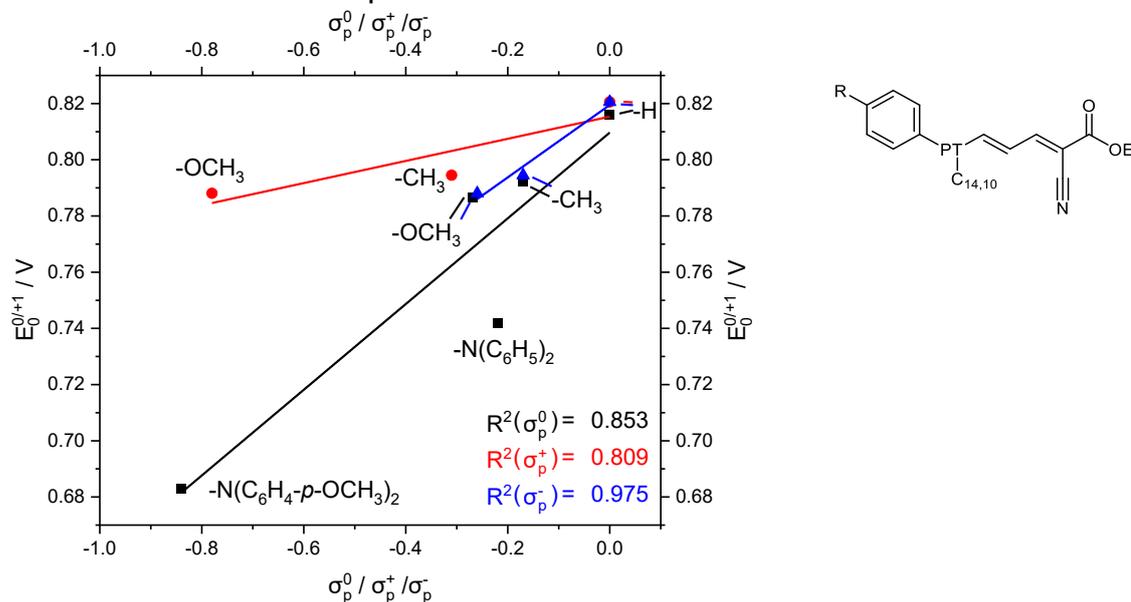


Abb. 139: Lineare Korrelation zwischen erstem Oxidationspotential  $E_0^{0/+1}$  (ohne  $-N(CH_3)_2$ ) und den Hammett Parametern:  $\sigma_p^0$  ( $E_0^{0/+1} = 153 \text{ mV} \cdot \sigma_p^0 + 810 \text{ mV}$ ),  $\sigma_p^+$  ( $E_0^{0/+1} = 39 \text{ mV} \cdot \sigma_p^+ + 815 \text{ mV}$ ) and  $\sigma_p^-$  ( $E_0^{0/+1} = 129 \text{ mV} \cdot \sigma_p^- + 819 \text{ mV}$ ).

## 2. Oxidation Potential

mit  $-N(CH_3)_2$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_p: E_0^{0/+1}[\text{V}] = -0.252 \cdot \sigma_p + 1.371 \quad (R^2 = 0.104)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_{p^+}: E_0^{0/+1}[\text{V}] = -0.014 \cdot \sigma_{p^+} + 1.442 \quad (R^2 = 0.050)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_{p^-}: E_0^{0/+1}[\text{V}] = 0.338 \cdot \sigma_{p^-} + 1.498 \quad (R^2 = 0.0633)$$

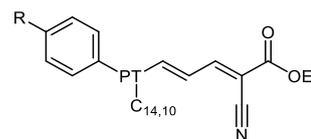
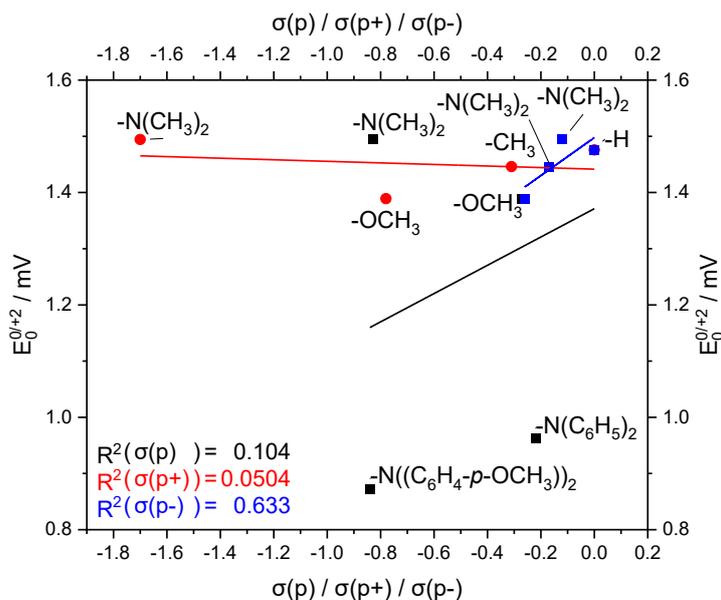


Abb. 140: Lineare Korrelation zwischen zweitem Oxidationspotential  $E_0^{+1/+2}$  und den Hammet Parametern:  $\sigma_p^0 (E_0^{+1/+2} = -0.252 \cdot \sigma_p + 1.371)$ ,  $\sigma_p^+ (E_0^{+1/+2} = -0.014 \cdot \sigma_p + 1.442)$  and  $\sigma_p^- (E_0^{+1/+2} = 0.338 \cdot \sigma_p + 1.498)$  ( $R^2 = 0.0633$ ).

ohne  $-N(CH_3)_2$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_p: E_0^{0/+1} [\text{V}] = 0.685 \cdot \sigma_p^0 + 1.435 \quad (R^2 = 0.575)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_{p^+}: E_0^{0/+1} [\text{V}] = 0.112 \cdot \sigma_{p^+} + 1.478 \quad (R^2 = 0.998)$$

$$E_0^{0/+1} \text{ vs } \sigma_{p^-}: E_0^{0/+1} [\text{V}] = 0.313 \cdot \sigma_{p^-} + 1.482 \quad (R^2 = 0.879)$$

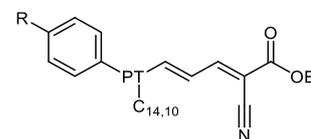
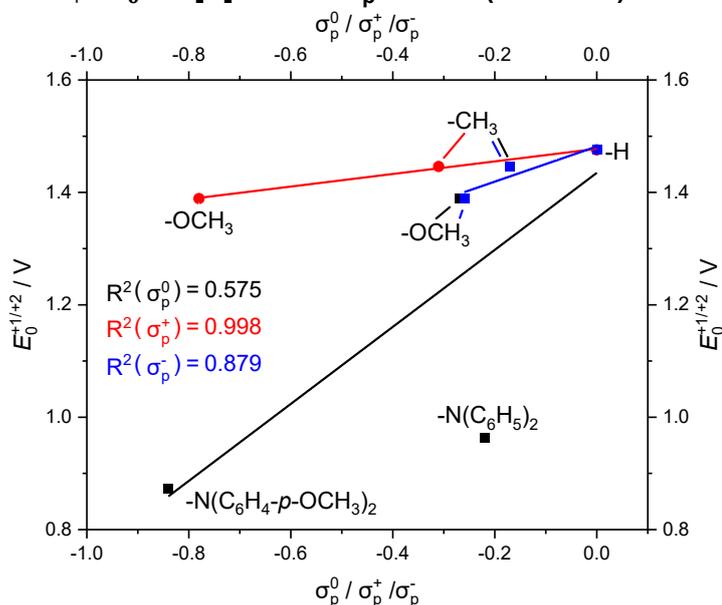


Abb. 141: Lineare Korrelation zwischen zweitem Oxidationspotential  $E_0^{+1/+2}$  (ohne  $-N(CH_3)_2$ ) und den Hammet Parametern:  $\sigma_p^0 (E_0^{+1/+2} = 685 \text{ mV} \cdot \sigma_p^0 + 1435 \text{ mV})$ ,  $\sigma_{p^+} (E_0^{+1/+2} = 112 \text{ mV} \cdot \sigma_{p^+} + 1478 \text{ mV})$  and  $\sigma_{p^-} (E_0^{+1/+2} = 313 \text{ mV} \cdot \sigma_{p^-} + 1482 \text{ mV})$ .

Absorption

$$\lambda_{\text{max,em}} \text{ vs } \sigma_p^0: \lambda_{\text{max,em}} [\text{cm}^{-1}] = 658 \cdot \sigma_p^0 + 20973 \quad (R^2 = 0.907)$$

$$\lambda_{\text{max,em}} \text{ vs } \sigma_{p^+}: \lambda_{\text{max,em}} [\text{cm}^{-1}] = 373 \cdot \sigma_{p^+} + 21037 \quad (R^2 = 0.957)$$

$\lambda_{max,em}$  vs  $\sigma_p^-$ :  $\lambda_{max,em}[\text{cm}^{-1}] = 391 \cdot \sigma_p^- + 20830$  ( $R^2 = 0.022$ )

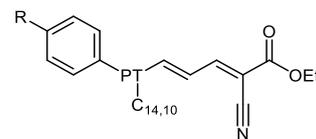
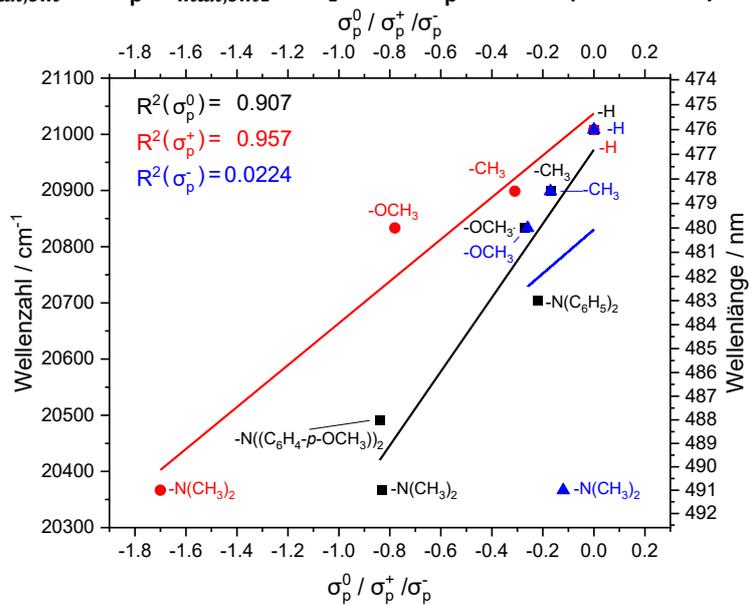


Figure 1: Lineare Korrelation der Wellenzahl oder Wellenlänge der längstwelligen Absorptionsbande  $\lambda_{max,em}$  mit den Hammett Parametern:  $\sigma_p^0$  ( $\tilde{\nu} = 658 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^0 + 20973 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\sigma_p^+$  ( $\tilde{\nu} = 373 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^+ + 21037 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\sigma_p^-$  ( $\tilde{\nu} = 391 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 20830 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 6.4. Quantenchemische Rechnungen

### 6.4.1. Zimtaldehyde 7

(*E*)-3-(10-(2-Decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)acrylaldehyd **7c**

C 0	-4.765665	-1.169484	0.973081
C 0	-4.843851	0.213757	1.084653
C 0	-3.807949	1.022177	0.623098
C 0	-2.685376	0.458955	0.006654
C 0	-2.617698	-0.939318	-0.105339
C 0	-3.638661	-1.743850	0.390585
N 0	-1.637178	1.258844	-0.490744
C 0	-0.318424	0.832770	-0.339203
C 0	0.003854	-0.531899	-0.471037
S 0	-1.256677	-1.667408	-0.971104
C 0	0.725310	1.731715	-0.062096
C 0	2.031942	1.291670	0.060563
C 0	2.356237	-0.068461	-0.057092
C 0	1.308492	-0.969214	-0.310771
C 0	-1.886561	2.676875	-0.666283
C 0	3.706161	-0.582145	0.075260
C 0	4.841398	0.110297	0.313405
C 0	6.108660	-0.593100	0.415977
O 0	7.185851	-0.059461	0.628430
H 0	-5.568771	-1.800914	1.339048
H 0	-5.709807	0.677497	1.547059
H 0	-3.877845	2.096395	0.749643
H 0	-3.552973	-2.822818	0.301567
H 0	0.512190	2.786128	0.068081
H 0	2.807996	2.020883	0.269916
H 0	1.524649	-2.030009	-0.407341
H 0	-2.875613	2.809376	-1.107643
H 0	-1.839169	3.246511	0.271733
H 0	-1.151140	3.084140	-1.362029
H 0	3.801321	-1.664171	-0.032363
H 0	4.863502	1.190064	0.435343
H 0	6.038730	-1.695242	0.283682

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -1144.68980480 A.U. after 14 cycles

Sum of electronic and zero-point Energies=	-1144.438370
Sum of electronic and thermal Energies=	-1144.422514
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1144.421570
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1144.482180

(*E*)-3-(2,3,6,7-Tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)acrylaldehyde **7d**

N 0	-2.673794	0.206333	0.016105
C 0	-1.323179	0.006690	-0.006683
C 0	-0.788425	-1.300799	-0.158939
C 0	-0.427543	1.107270	0.121706
C 0	0.933780	0.886420	0.085823
C 0	1.485020	-0.403091	-0.043934
C 0	0.581975	-1.475493	-0.157745
C 0	2.899869	-0.665020	-0.061612

C 0	3.929617	0.214659	0.037108
C 0	5.292029	-0.264166	-0.000735
O 0	6.293198	0.436574	0.080585
C 0	-3.271355	1.532023	0.026304
C 0	-2.314004	2.599271	-0.470094
C 0	-0.994948	2.491134	0.283025
C 0	-1.732780	-2.462331	-0.302653
C 0	-3.001500	-2.194318	0.495726
C 0	-3.627918	-0.891271	0.034322
H 0	1.592691	1.747147	0.172481
H 0	0.974960	-2.485891	-0.258581
H 0	3.170428	-1.718183	-0.167703
H 0	3.780633	1.285946	0.146477
H 0	5.387643	-1.368079	-0.113996
H 0	-3.614652	1.774861	1.044163
H 0	-4.164552	1.500635	-0.610030
H 0	-2.772213	3.582894	-0.331497
H 0	-2.138452	2.466044	-1.544055
H 0	-1.169832	2.705177	1.347056
H 0	-0.274353	3.234773	-0.071620
H 0	-1.245449	-3.385227	0.027445
H 0	-1.997128	-2.606934	-1.359878
H 0	-2.759139	-2.128955	1.562919
H 0	-3.728490	-3.002478	0.372771
H 0	-4.066029	-1.015407	-0.968362
H 0	-4.448923	-0.609119	0.705275
SCF Done: E(RPBE1PBE) =	-711.016188451	A.U. after	7 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies=		-710.724276	
Sum of electronic and thermal Energies=		-710.709796	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-710.708852	
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-710.766060	

#### 6.4.2. Merocyaninester 9

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat **9a**

C 0	-7.194148	-1.204935	1.231522
C 0	-7.275812	0.179904	1.317928
C 0	-6.277833	0.984294	0.773563
C 0	-5.192353	0.414356	0.099717
C 0	-5.120235	-0.985274	0.015087
C 0	-6.101880	-1.785008	0.591650
N 0	-4.183632	1.212543	-0.477883
C 0	-2.856792	0.800253	-0.413470
C 0	-2.531758	-0.567039	-0.528047
S 0	-3.810002	-1.725751	-0.915135
C 0	-1.802887	1.715689	-0.242620
C 0	-0.487924	1.290110	-0.199946
C 0	-0.159317	-0.072936	-0.296558
C 0	-1.216532	-0.989101	-0.447649
C 0	-4.461162	2.622788	-0.677243
C 0	1.192443	-0.576917	-0.242769
C 0	2.341074	0.139005	-0.104823
C 0	3.602886	-0.513320	-0.063729
C 0	4.825115	0.084092	0.070779
C 0	6.038181	-0.763440	0.093314

O	0	7.148731	-0.034798	0.227795
C	0	8.385057	-0.771945	0.260108
C	0	9.505103	0.227641	0.404738
C	0	4.955439	1.495087	0.189433
N	0	5.032005	2.652572	0.284910
O	0	6.021872	-1.974927	0.000378
H	0	-7.967501	-1.833129	1.661485
H	0	-8.113983	0.648365	1.824556
H	0	-6.347769	2.060492	0.881270
H	0	-6.013325	-2.865085	0.521150
H	0	-2.016157	2.771939	-0.129791
H	0	0.292070	2.033083	-0.069286
H	0	-0.997309	-2.050537	-0.528269
H	0	-5.479417	2.731683	-1.053584
H	0	-4.357322	3.219084	0.239045
H	0	-3.780293	3.016852	-1.433312
H	0	1.288507	-1.659834	-0.321347
H	0	2.321174	1.223141	-0.023324
H	0	3.624694	-1.598876	-0.145657
H	0	8.350564	-1.475622	1.097387
H	0	8.469319	-1.354110	-0.662568
H	0	10.463182	-0.298465	0.432109
H	0	9.519013	0.924067	-0.437775
H	0	9.401153	0.801145	1.329577

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -1467.85465154 A.U. after 14 cycles

Sum of electronic and zero-point Energies= -1467.508449

Sum of electronic and thermal Energies= -1467.484815

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1467.483870

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1467.564368

Ethyl(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-phenyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat **9b**

C	0	5.688976	-0.102889	-0.243123
C	0	5.590919	1.177452	-0.793350
C	0	4.450615	1.953710	-0.623838
C	0	3.373292	1.489038	0.135918
C	0	3.467382	0.204537	0.694127
C	0	4.594770	-0.578750	0.490126
N	0	2.219945	2.268670	0.341711
C	0	0.965900	1.659263	0.361145
C	0	0.808501	0.383786	0.936489
S	0	2.178216	-0.370604	1.759302
C	0	-0.170687	2.284331	-0.176788
C	0	-1.412907	1.676845	-0.125338
C	0	-1.575873	0.401545	0.437403
C	0	-0.431082	-0.232739	0.949918
C	0	2.294818	3.685335	0.057557
C	0	-2.847566	-0.285624	0.508954
C	0	-4.054671	0.163971	0.083018
C	0	-5.232124	-0.628019	0.216173
C	0	-6.486494	-0.271226	-0.180244
C	0	-7.597571	-1.228588	0.040410
O	0	-8.762423	-0.744382	-0.401426
C	0	-9.896198	-1.607592	-0.228179

```

C O   -11.096328  -0.898119  -0.805020
C O   -6.741664   0.987865  -0.794444
N O   -6.902907   2.026804  -1.291932
O O   -7.461180  -2.316326   0.558265
C O    6.896533  -0.933556  -0.432530
C O    6.794922  -2.317122  -0.627086
C O    7.931749  -3.096973  -0.805909
C O    9.193986  -2.509437  -0.796865
C O    9.309375  -1.135252  -0.605680
C O    8.172710  -0.355867  -0.423610
H O    6.403235   1.561979  -1.402710
H O    4.399132   2.923680  -1.105487
H O    4.637792  -1.562662   0.948221
H O   -0.080702   3.254262  -0.652071
H O   -2.264585   2.199041  -0.549166
H O   -0.519241  -1.222848   1.389727
H O    3.247257   4.069441   0.427756
H O    2.212570   3.922905  -1.013160
H O    1.493747   4.199238   0.592417
H O   -2.815223  -1.278009   0.959531
H O   -4.158884   1.145971  -0.372861
H O   -5.151854  -1.613203   0.673433
H O   -9.694760  -2.558584  -0.731855
H O  -10.014993  -1.822306   0.838922
H O  -11.986105  -1.524208  -0.692994
H O  -11.273834   0.049873  -0.290572
H O  -10.951914  -0.689795  -1.868296
H O    5.812796  -2.780272  -0.665858
H O    7.830222  -4.167009  -0.962915
H O   10.081900  -3.118680  -0.937385
H O   10.290039  -0.668396  -0.587365
H O    8.273814   0.711043  -0.244710

```

```

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -1698.64847617  A.U. after 14 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies= -1698.220907
Sum of electronic and thermal Energies= -1698.192487
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1698.191543
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1698.283678

```

Ethyl-(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(*p*-tolyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat **9c**

```

C O    5.329371   0.183269  -0.167361
C O    5.196510   1.437215  -0.771788
C O    4.033288   2.186895  -0.642847
C O    2.962206   1.722166   0.127071
C O    3.091805   0.465619   0.739513
C O    4.243375  -0.292997   0.579081
N O    1.783747   2.475339   0.285478
C O    0.550849   1.832715   0.326743
C O    0.424632   0.574524   0.950624
C O    1.808969  -0.102115   1.818238
C O   -0.602488   2.406639  -0.237409
C O   -1.824986   1.763932  -0.171284
C O   -1.953863   0.503145   0.435902
C O   -0.794720  -0.078849   0.981345

```

```

C O    1.820783  3.882222 -0.068763
C O   -3.200182 -0.220405  0.522567
C O   -4.419493  0.169108  0.061691
C O   -5.558741 -0.665055  0.222328
C O   -6.831657 -0.393052 -0.195571
C O   -7.897791 -1.387401  0.059076
O O   -9.078456 -0.979004 -0.411757
C O  -10.181770 -1.882233 -0.212170
C O  -11.407353 -1.240425 -0.812590
C O   -7.151665  0.818180 -0.868357
N O   -7.384709  1.817999 -1.416809
O O   -7.717121 -2.446130  0.627388
C O   6.562206 -0.618591 -0.312402
C O   6.511742 -2.016010 -0.404129
C O   7.672656 -2.766732 -0.543887
C O   8.929564 -2.156299 -0.597863
C O   8.978919 -0.761907 -0.511479
C O   7.821013 -0.006253 -0.369011
C O  10.184594 -2.973271 -0.719349
H O   6.000946  1.824285 -1.389802
H O   3.959990  3.134968 -1.162991
H O   4.309506 -1.254500  1.080023
H O  -0.539028  3.361845 -0.744747
H O  -2.687713  2.247002 -0.618267
H O  -0.859851 -1.052460  1.460005
H O   2.757814  4.311273  0.289208
H O   1.741131  4.058495 -1.149633
H O   1.001892  4.398269  0.434582
H O  -3.141550 -1.190619  1.015864
H O  -4.551371  1.125299 -0.439011
H O  -5.430543 -1.622229  0.725399
H O  -9.941739 -2.837681 -0.688529
H O -10.295506 -2.063111  0.861030
H O -12.268518 -1.900637 -0.678599
H O -11.627005 -0.285941 -0.327020
H O -11.272441 -1.064103 -1.882990
H O   5.549545 -2.520917 -0.395473
H O   7.600719 -3.848822 -0.624461
H O   9.942193 -0.258576 -0.548539
H O   7.897297  1.074007 -0.279512
H O  10.012178 -3.886447 -1.295898
H O  10.984701 -2.407319 -1.204242
H O  10.552390 -3.277425  0.267969

```

```

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -1737.92055919  A.U. after 14 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies= -1737.465410
Sum of electronic and thermal Energies= -1737.435128
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1737.434183
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1737.530923

```

Ethyl-(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat **9d**

```

C O    4.960303  0.351212 -0.115644
C O    4.802322  1.588116 -0.749286
C O    3.622870  2.315706 -0.640255

```

C 0	2.559086	1.844577	0.135093
C 0	2.712288	0.604358	0.775287
C 0	3.881486	-0.131688	0.637399
N 0	1.363977	2.575931	0.273610
C 0	0.145063	1.905220	0.317190
C 0	0.042575	0.658819	0.968073
S 0	1.435254	0.030644	1.857257
C 0	-1.014276	2.440802	-0.269879
C 0	-2.223325	1.773046	-0.198712
C 0	-2.329264	0.524093	0.436782
C 0	-1.162969	-0.020410	1.003893
C 0	1.370858	3.974195	-0.110691
C 0	-3.561533	-0.224581	0.530305
C 0	-4.784798	0.132499	0.057417
C 0	-5.911517	-0.719633	0.223493
C 0	-7.185238	-0.474490	-0.208346
C 0	-8.237466	-1.482960	0.053573
O 0	-9.421288	-1.097489	-0.431710
C 0	-10.514555	-2.011004	-0.230257
C 0	-11.745636	-1.387643	-0.839271
C 0	-7.519315	0.720884	-0.902239
N 0	-7.779922	1.703284	-1.469203
O 0	-8.044660	-2.530363	0.636589
C 0	6.210334	-0.426016	-0.236517
C 0	6.191609	-1.829346	-0.297036
C 0	7.361240	-2.560428	-0.410663
C 0	8.598706	-1.907333	-0.470557
C 0	8.641241	-0.512532	-0.412804
C 0	7.455173	0.207848	-0.295696
O 0	9.686527	-2.707015	-0.583317
C 0	10.955661	-2.090396	-0.656032
H 0	5.601618	1.977932	-1.372465
H 0	3.530531	3.250801	-1.180785
H 0	3.966727	-1.080727	1.159241
H 0	-0.966230	3.385624	-0.798306
H 0	-3.092293	2.226485	-0.664217
H 0	-1.210146	-0.984751	1.503370
H 0	2.295451	4.433942	0.242164
H 0	1.294378	4.127362	-1.195738
H 0	0.536549	4.483139	0.374838
H 0	-3.484195	-1.184862	1.040399
H 0	-4.934407	1.077590	-0.459426
H 0	-5.771179	-1.666591	0.742035
H 0	-10.263834	-2.968079	-0.698416
H 0	-10.631566	-2.187961	0.843469
H 0	-12.600466	-2.055728	-0.705436
H 0	-11.976869	-0.432197	-0.360763
H 0	-11.607325	-1.215413	-1.910019
H 0	5.240802	-2.354996	-0.278186
H 0	7.342311	-3.644398	-0.466671
H 0	9.584715	0.020209	-0.446201
H 0	7.507984	1.290933	-0.226143
H 0	11.682915	-2.897758	-0.747026
H 0	11.036467	-1.434074	-1.531066
H 0	11.175429	-1.509822	0.248182

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -1813.05117134 A.U. after 14 cycles

Sum of electronic and zero-point Energies= -1812.590645  
 Sum of electronic and thermal Energies= -1812.559676  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1812.558732  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1812.656510

Ethyl-(2*E*,4*E*)-2-Cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-(dimethylamino)phenyl)-10*H*-  
 phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat **9e**

C 0	4.632465	0.622177	-0.101728
C 0	4.431648	1.850090	-0.743051
C 0	3.227796	2.537456	-0.643929
C 0	2.175293	2.035152	0.127567
C 0	2.368138	0.803496	0.771693
C 0	3.563403	0.108359	0.646657
N 0	0.954328	2.727007	0.254929
C 0	-0.241563	2.021325	0.302515
C 0	-0.305415	0.770706	0.951944
C 0	1.103840	0.188049	1.847027
C 0	-1.420632	2.521995	-0.279085
C 0	-2.607550	1.816996	-0.206770
C 0	-2.673711	0.563056	0.424691
C 0	-1.488735	0.054466	0.988397
C 0	0.920614	4.125381	-0.130835
C 0	-3.881344	-0.221613	0.517819
C 0	-5.116218	0.099818	0.044796
C 0	-6.214838	-0.784924	0.212520
C 0	-7.497016	-0.579154	-0.216046
C 0	-8.517820	-1.616755	0.049277
O 0	-9.715224	-1.265853	-0.426314
C 0	-10.778810	-2.212862	-0.215732
C 0	-12.036277	-1.619185	-0.799739
C 0	-7.868554	0.605503	-0.909218
N 0	-8.143894	1.584889	-1.474783
O 0	-8.291445	-2.660064	0.629820
C 0	5.909511	-0.107371	-0.209454
C 0	5.962251	-1.507903	-0.206781
C 0	7.159027	-2.199513	-0.306988
C 0	8.388458	-1.515409	-0.426484
C 0	8.339727	-0.104207	-0.414464
C 0	7.132623	0.568948	-0.313150
N 0	9.578304	-2.192628	-0.555517
C 0	10.823070	-1.460097	-0.501096
C 0	9.606175	-3.625283	-0.364079
H 0	5.217667	2.265280	-1.366544
H 0	3.107849	3.465623	-1.190937
H 0	3.676241	-0.832423	1.177716
H 0	-1.404016	3.468900	-0.805291
H 0	-3.491495	2.244512	-0.668653
H 0	-1.505738	-0.911116	1.487096
H 0	1.831310	4.610391	0.223664
H 0	0.841198	4.273156	-1.216022
H 0	0.071765	4.609741	0.354287
H 0	-3.777009	-1.179682	1.027134
H 0	-5.291371	1.040752	-0.471255
H 0	-6.044662	-1.726938	0.731424

H 0	-10.506874	-3.156818	-0.697969
H 0	-10.872340	-2.400866	0.858142
H 0	-12.868815	-2.313509	-0.657382
H 0	-12.287697	-0.675390	-0.308724
H 0	-11.921481	-1.435001	-1.871154
H 0	5.039729	-2.079661	-0.146596
H 0	7.134378	-3.282885	-0.302734
H 0	9.253764	0.475203	-0.470657
H 0	7.147888	1.655352	-0.282881
H 0	10.874516	-0.708810	-1.297282
H 0	10.973223	-0.947085	0.460578
H 0	11.651844	-2.152639	-0.650231
H 0	9.282120	-3.925159	0.643506
H 0	8.964629	-4.135269	-1.091820
H 0	10.623829	-3.985885	-0.515759
SCF Done:	E(RPBE1PBE) =	-1832.46695643	A.U. after 14 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies=		-1831.966029	
Sum of electronic and thermal Energies=		-1831.933144	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-1831.932200	
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-1832.034479	

Ethyl-(2*E*,4*E*)-2-Cyano-5-(10-(2-decyltetradecyl)-7-(4-(diphenylamino)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat **9f**

C 0	-2.282216	-1.458203	-0.296718
C 0	-1.981776	-2.429153	-1.257845
C 0	-0.717178	-2.998352	-1.346304
C 0	0.295699	-2.638939	-0.451314
C 0	-0.001566	-1.669052	0.519131
C 0	-1.257347	-1.080285	0.581418
N 0	1.578168	-3.215662	-0.515346
C 0	2.701297	-2.437753	-0.254708
C 0	2.656150	-1.430497	0.731054
C 0	1.214504	-1.276577	1.743217
C 0	3.909915	-2.626151	-0.948794
C 0	5.022396	-1.854556	-0.667725
C 0	4.978026	-0.837386	0.301042
C 0	3.762966	-0.638931	0.982180
C 0	1.740971	-4.432886	-1.288633
C 0	6.100934	0.010485	0.624310
C 0	7.345015	-0.016734	0.074518
C 0	8.349809	0.894614	0.497690
C 0	9.629552	0.970754	0.022852
C 0	10.544288	1.990084	0.583509
O 0	11.752660	1.933939	0.018627
C 0	12.717694	2.888494	0.498575
C 0	14.007523	2.640573	-0.242730
C 0	10.099065	0.095609	-0.994952
N 0	10.456815	-0.633483	-1.828729
O 0	10.230983	2.780034	1.452041
C 0	-3.622148	-0.843487	-0.215321
C 0	-3.787496	0.501894	0.142438
C 0	-5.044874	1.082308	0.218454
C 0	-6.193697	0.337737	-0.081200
C 0	-6.039548	-1.006692	-0.445643

```

C O   -4.778752  -1.582397  -0.500758
N O   -7.471288   0.928483  -0.019512
C O   -8.577125   0.187286   0.457044
C O   -7.655639   2.264414  -0.446495
C O   -8.468996   3.136619   0.287415
C O   -8.657095   4.445801  -0.141429
C O   -8.026453   4.912092  -1.293224
C O   -7.209846   4.047936  -2.019940
C O   -7.030607   2.731698  -1.609267
C O   -9.820789   0.282462  -0.179840
C O  -10.909541  -0.437878   0.298480
C O  -10.775064  -1.276028   1.403472
C O   -9.536288  -1.378392   2.033391
C O   -8.446213  -0.647813   1.573814
H O   -2.736437  -2.721814  -1.981519
H O   -0.519319  -3.716089  -2.134026
H O   -1.450197  -0.342954   1.355313
H O    3.975724  -3.377499  -1.726648
H O    5.933344  -2.038249  -1.228055
H O    3.695782   0.137757   1.739453
H O    0.889275  -5.087544  -1.098251
H O    1.814513  -4.252908  -2.369341
H O    2.641923  -4.949786  -0.954864
H O    5.913788   0.755561   1.397597
H O    7.599387  -0.734293  -0.701739
H O    8.099922   1.613674   1.276251
H O   12.329439   3.896487   0.323147
H O   12.831648   2.757451   1.578911
H O   14.766402   3.350845   0.096504
H O   14.376662   1.628347  -0.057857
H O   13.871596   2.770877  -1.319597
H O   -2.915419   1.114133   0.354461
H O   -5.141602   2.125624   0.501185
H O   -6.916083  -1.602847  -0.678369
H O   -4.693624  -2.632955  -0.764022
H O   -8.951173   2.781669   1.192930
H O   -9.291249   5.109582   0.439355
H O   -8.169985   5.937105  -1.620900
H O   -6.717735   4.394372  -2.924293
H O   -6.405075   2.057823  -2.186387
H O   -9.927482   0.923660  -1.049268
H O  -11.867081  -0.352370  -0.207374
H O  -11.625749  -1.842333   1.769880
H O   -9.417459  -2.021158   2.901033
H O   -7.487068  -0.719879   2.077099

```

```

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -2215.51300797  A.U. after 14 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies= -2214.906429
Sum of electronic and thermal Energies= -2214.867381
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2214.866437
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2214.984559

```

Ethyl-(2*E*,4*E*)-5-(7-(4-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)-2-cyanopenta-2,4-dienoat **9g**

```

C O    1.328700  -1.622440   0.487216

```

C 0	1.002607	-2.500749	1.526490
C 0	-0.272198	-3.039655	1.652139
C 0	-1.272370	-2.743038	0.720686
C 0	-0.951263	-1.863856	-0.325240
C 0	0.315436	-1.304849	-0.427950
N 0	-2.565038	-3.292698	0.821602
C 0	-3.673522	-2.523736	0.485495
C 0	-3.604149	-1.601890	-0.579580
S 0	-2.152099	-1.552480	-1.587431
C 0	-4.892188	-2.637536	1.178680
C 0	-5.990720	-1.877653	0.821575
C 0	-5.922053	-0.944635	-0.227226
C 0	-4.696894	-0.819068	-0.907675
C 0	-2.753086	-4.435933	1.695277
C 0	-7.030417	-0.114059	-0.633788
C 0	-8.281337	-0.082321	-0.099443
C 0	-9.271017	0.799158	-0.611410
C 0	-10.556871	0.925894	-0.164277
C 0	-11.452965	1.901597	-0.823627
O 0	-12.670735	1.903679	-0.276139
C 0	-13.618592	2.820779	-0.853292
C 0	-14.918624	2.659536	-0.105952
C 0	-11.050143	0.142917	0.915410
N 0	-11.427577	-0.511075	1.801201
O 0	-11.118708	2.612554	-1.750701
C 0	2.680175	-1.043185	0.360989
C 0	2.878181	0.257125	-0.124332
C 0	4.146160	0.804760	-0.244939
C 0	5.283503	0.072168	0.131167
C 0	5.094418	-1.229259	0.623489
C 0	3.821899	-1.769992	0.726416
N 0	6.566883	0.622948	0.018721
C 0	7.695593	-0.203263	-0.213187
C 0	6.769269	2.021907	0.131419
C 0	7.571511	2.697908	-0.797784
C 0	7.795040	4.059282	-0.680299
C 0	7.205108	4.788109	0.359231
C 0	6.396879	4.125569	1.286008
C 0	6.196650	2.751728	1.173987
C 0	8.866144	-0.028193	0.537193
C 0	9.982381	-0.811887	0.298692
C 0	9.952775	-1.808593	-0.683929
C 0	8.788092	-1.997637	-1.431410
C 0	7.677807	-1.188644	-1.201250
O 0	7.475508	6.117266	0.381188
C 0	6.904690	6.886797	1.420462
O 0	11.091894	-2.530125	-0.832943
C 0	11.104800	-3.541417	-1.820423
H 0	1.745896	-2.742558	2.280164
H 0	-0.487339	-3.682969	2.497565
H 0	0.525907	-0.640923	-1.261436
H 0	-4.977487	-3.320593	2.015344
H 0	-6.910359	-2.003134	1.383737
H 0	-4.610489	-0.108965	-1.725884
H 0	-1.909747	-5.116785	1.571105
H 0	-2.833454	-4.161791	2.755451

H O	-3.658863	-4.966995	1.398836
H O	-6.825818	0.561579	-1.464372
H O	-8.552615	-0.729936	0.730837
H O	-9.003516	1.448397	-1.443641
H O	-13.218596	3.835866	-0.769218
H O	-13.724206	2.590379	-1.917796
H O	-15.664969	3.343373	-0.519251
H O	-15.299078	1.638810	-0.198033
H O	-14.791622	2.889795	0.955151
H O	2.020840	0.863951	-0.402778
H O	4.261005	1.813849	-0.626416
H O	5.954778	-1.820635	0.918657
H O	3.716186	-2.788389	1.090085
H O	8.024688	2.143354	-1.613845
H O	8.418011	4.584980	-1.397188
H O	5.932236	4.660516	2.106306
H O	5.579344	2.241096	1.906933
H O	8.895190	0.735169	1.308730
H O	10.891273	-0.676650	0.876653
H O	8.736633	-2.756136	-2.204142
H O	6.781492	-1.330811	-1.797411
H O	7.238284	7.911927	1.257242
H O	5.808833	6.855444	1.390125
H O	7.246576	6.549362	2.406373
H O	12.095722	-3.994295	-1.777991
H O	10.348597	-4.310147	-1.620127
H O	10.940256	-3.128153	-2.822836

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -2444.31583823 A.U. after 14 cycles

Sum of electronic and zero-point Energies= -2443.643814

Sum of electronic and thermal Energies= -2443.599490

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2443.598546

Sum of electronic and thermal Free Energies= -2443.729621

Ethyl-(*E*)-2-cyano-5,5-bis(10-(2-decyltetradecyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)penta-2,4-dienoat **9i**

C O	7.915646	-1.167890	-2.074813
C O	8.420501	0.032423	-1.577992
C O	7.698012	0.773477	-0.640461
C O	6.466883	0.307025	-0.153841
C O	5.967243	-0.908235	-0.660638
C O	6.676216	-1.626352	-1.623819
N O	5.730422	1.029202	0.818854
C O	4.332066	1.091006	0.726022
C O	3.595362	-0.037900	0.302423
S O	4.452321	-1.573377	0.006058
C O	3.612165	2.252713	1.061357
C O	2.224974	2.282987	0.985534
C O	1.486843	1.166696	0.550985
C O	2.210768	0.006323	0.206346
C O	6.423571	2.067907	1.575994
C O	0.017177	1.207673	0.436342
C O	-0.604557	2.394720	0.110499
C O	-2.004404	2.637608	0.171620
C O	-2.637146	3.801096	-0.197397
C O	-4.105815	3.909631	-0.018594
O O	-4.572254	5.103243	-0.429085
C O	-6.001052	5.317125	-0.297645

C 0	-6.301709	6.710699	-0.813233
C 0	-1.919304	4.903467	-0.745356
N 0	-1.306609	5.790491	-1.189578
O 0	-4.807873	3.025289	0.443280
C 0	-4.136938	-5.984753	-1.928870
C 0	-3.732931	-6.592025	-0.741225
C 0	-3.315387	-5.820470	0.345353
C 0	-3.328133	-4.418639	0.275299
C 0	-3.742829	-3.815277	-0.928078
C 0	-4.123757	-4.591561	-2.022722
N 0	-2.934483	-3.615047	1.374559
C 0	-2.193791	-2.443504	1.146093
C 0	-2.482103	-1.625757	0.032569
S 0	-3.864873	-2.037622	-1.014322
C 0	-1.151218	-2.042151	2.001594
C 0	-0.441973	-0.870096	1.765379
C 0	-0.734605	-0.045800	0.664719
C 0	-1.756590	-0.463815	-0.209262
C 0	-2.851544	-4.241298	2.690907
H 0	8.472155	-1.741646	-2.809542
H 0	9.376614	0.411288	-1.927398
H 0	8.097999	1.719583	-0.294870
H 0	6.260411	-2.554025	-2.006654
H 0	4.136530	3.142787	1.387573
H 0	1.707584	3.187560	1.287925
H 0	1.681184	-0.873154	-0.144423
H 0	7.414963	1.701844	1.849000
H 0	6.534887	3.009528	1.020488
H 0	5.869976	2.265759	2.495828
H 0	0.023682	3.231168	-0.183959
H 0	-2.657091	1.865253	0.567232
H 0	-6.522591	4.544708	-0.870807
H 0	-6.274922	5.199840	0.755251
H 0	-7.375467	6.907973	-0.728029
H 0	-5.764843	7.467722	-0.232873
H 0	-6.015388	6.809990	-1.865037
H 0	-4.454470	-6.583049	-2.777402
H 0	-3.725033	-7.674737	-0.654591
H 0	-2.975569	-6.317619	1.246322
H 0	-4.426328	-4.099312	-2.942594
H 0	-0.882905	-2.651847	2.856043
H 0	0.348057	-0.586350	2.453301
H 0	-1.978958	0.120754	-1.096408
H 0	-3.717440	-4.892051	2.826688
H 0	-1.937821	-4.835351	2.833967
H 0	-2.888532	-3.463732	3.456249
SCF Done: E(RB3LYP) =	-2422.97032966	A.U. after 14 cycles	
Sum of electronic and zero-point Energies=		-2422.438832	
Sum of electronic and thermal Energies=		-2422.403008	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-2422.402064	
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-2422.510465	

Ethyl-(2*E*,4*E*)-2-cyano-5-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)penta-2,4-dienoat **9j**

```

N O   -5.146861  0.305484  0.022889
C O   -3.819768  0.005828 -0.006277
C O   -3.384882 -1.345612 -0.116346
C O   -2.842832  1.043775  0.073979
C O   -1.504909  0.723214  0.030217
C O   -1.050102 -0.610325 -0.062173
C O   -2.033750 -1.619212 -0.126701
C O    0.331119 -0.975576 -0.090507
C O    1.423940 -0.151103 -0.026564
C O    2.733483 -0.674369 -0.065409
C O    3.909561  0.036382 -0.004347
C O    5.188980 -0.690093 -0.057995
O O    6.238103  0.139240  0.020695
C O    7.533750 -0.481175 -0.022319
C O    8.564353  0.611111  0.122706
C O    3.912311  1.451194  0.111520
N O    3.881321  2.611946  0.206705
O O    5.289400 -1.898909 -0.160558
C O   -5.647274  1.672166 -0.001382
C O   -4.623348  2.651226 -0.542231
C O   -3.305755  2.469472  0.198276
C O   -4.414439 -2.438642 -0.204652
C O   -5.651650 -2.044563  0.590598
C O   -6.180942 -0.717323  0.082058
H O   -0.786022  1.537119  0.079108
H O   -1.714808 -2.657772 -0.196213
H O    0.528260 -2.045444 -0.171369
H O    1.303203  0.926393  0.057645
H O    2.854783 -1.753367 -0.151627
H O    7.599542 -1.217342  0.784794
H O    7.636339 -1.017894 -0.970788
H O    9.567071  0.175990  0.094338
H O    8.481847  1.337905 -0.689872
H O    8.444543  1.137545  1.073376
H O   -5.956322  1.966068  1.013393
H O   -6.549690  1.683417 -0.624434
H O   -5.007112  3.668901 -0.426744
H O   -4.474106  2.474971 -1.613850
H O   -3.449775  2.725739  1.257451
H O   -2.537327  3.146891 -0.186550
H O   -3.992486 -3.380497  0.159582
H O   -4.698372 -2.605333 -1.253374
H O   -5.396212 -1.956707  1.652998
H O   -6.438409 -2.799318  0.502691
H O   -6.628499 -0.842385 -0.915782
H O   -6.974762 -0.347789  0.742276

```

```

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -1034.18255271  A.U. after 14 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies= -1033.796080
Sum of electronic and thermal Energies= -1033.773900
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1033.772956
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1033.849613

```

**6.4.3. Bororganyle 11**

9-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin **11f**

N 0	-4.009905	-0.000002	-0.000014
C 0	-2.636386	-0.000000	-0.000005
C 0	-1.916199	-1.219556	-0.084211
C 0	-1.916200	1.219555	0.084204
C 0	-0.530352	1.192441	0.068211
C 0	0.206740	-0.000000	0.000004
C 0	-0.530352	-1.192443	-0.068209
C 0	-4.791387	1.221476	-0.067804
C 0	-3.987323	2.391860	-0.604141
C 0	-2.681494	2.512569	0.170851
C 0	-2.681496	-2.512566	-0.170864
C 0	-3.987315	-2.391859	0.604146
C 0	-4.791389	-1.221477	0.067820
B 0	1.746643	-0.000001	0.000008
O 0	2.511577	1.145394	0.022689
C 0	3.878084	0.738761	0.258226
C 0	3.878083	-0.738762	-0.258223
O 0	2.511577	-1.145395	-0.022683
C 0	4.805796	-1.679051	0.491186
C 0	4.121225	-0.843517	-1.760794
C 0	4.805792	1.679045	-0.491195
C 0	4.121231	0.843526	1.760796
H 0	0.001296	2.141404	0.119781
H 0	0.001297	-2.141406	-0.119777
H 0	-5.192140	1.466805	0.929352
H 0	-5.657145	1.033712	-0.716381
H 0	-4.586100	3.304246	-0.523730
H 0	-3.770662	2.232877	-1.667205
H 0	-2.909148	2.752872	1.219640
H 0	-2.069445	3.336072	-0.211666
H 0	-2.069445	-3.336076	0.211636
H 0	-2.909165	-2.752856	-1.219652
H 0	-3.770638	-2.232876	1.667207
H 0	-4.586092	-3.304246	0.523745
H 0	-5.192175	-1.466817	-0.929321
H 0	-5.657127	-1.033703	0.716421
H 0	4.729856	-2.685313	0.069094
H 0	5.845956	-1.351370	0.397782
H 0	4.551212	-1.734147	1.551432
H 0	5.158348	-0.610502	-2.017985
H 0	3.908206	-1.866287	-2.083864
H 0	3.464032	-0.166993	-2.315105
H 0	4.729852	2.685311	-0.069111
H 0	5.845952	1.351366	-0.397792
H 0	4.551203	1.734130	-1.551440
H 0	5.158355	0.610513	2.017985
H 0	3.908214	1.866300	2.083860
H 0	3.464039	0.167008	2.315115

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -930.728567548 A.U. after 12 cycles  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -930.306984

Sum of electronic and thermal Energies=	-930.286689
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-930.285745
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-930.355077

#### 6.4.4. Fluorene (Ausblick)

Methyl-(E)-2-cyano-4-(5,8-dimethyl-5,8-dihydro-15-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']diphenothiazin-15-ylidene)but-2-enoat **b,b**

6	0	-6.860794	-3.748272	-1.115547
C 0	-5.990486	-4.829604	-1.040245	
C 0	-4.726280	-4.684828	-0.473323	
C 0	-4.323232	-3.456935	0.061683	
C 0	-5.211376	-2.371623	-0.014517	
C 0	-6.458683	-2.512645	-0.614568	
N 0	-3.060100	-3.292311	0.664470	
C 0	-2.346302	-2.111436	0.451407	
C 0	-3.026869	-0.877562	0.403043	
S 0	-4.759498	-0.841281	0.747918	
C 0	-0.952763	-2.118216	0.280537	
C 0	-0.281354	-0.920559	0.101985	
C 0	-0.961337	0.317976	0.064231	
C 0	-2.350079	0.318859	0.183740	
C 0	1.319830	0.711990	-0.285555	
C 0	1.144897	-0.673362	-0.120985	
C 0	2.218712	-1.547345	-0.164972	
C 0	3.506019	-1.042049	-0.413022	
C 0	3.672625	0.349585	-0.591084	
C 0	2.594934	1.224506	-0.502625	
N 0	4.613757	-1.888386	-0.496143	
C 0	5.848497	-1.470793	0.039457	
C 0	6.261796	-0.136817	-0.108026	
S 0	5.260522	0.968381	-1.058055	
C 0	6.687903	-2.355554	0.724165	
C 0	7.916880	-1.925631	1.219494	
C 0	8.315401	-0.601897	1.072868	
C 0	7.473880	0.295864	0.420707	
C 0	-2.321875	-4.483201	1.034886	
C 0	4.382569	-3.311461	-0.643212	
C 0	0.025731	1.389428	-0.150180	
C 0	-0.105308	2.749498	-0.205675	
C 0	-1.289522	3.500356	0.018649	
C 0	-1.387192	4.862022	-0.087417	
C 0	-0.271667	5.659165	-0.472314	
C 0	-2.635881	5.606831	0.181385	
N 0	0.640677	6.309049	-0.785512	
O 0	-2.734955	6.812187	0.094237	
O 0	-3.643437	4.793396	0.530622	
C 0	-4.884767	5.445003	0.807776	
H 0	-7.843125	-3.858122	-1.563473	
H 0	-6.284064	-5.796833	-1.436436	
H 0	-4.052950	-5.534236	-0.453618	

H 0	-7.119525	-1.652563	-0.671166
H 0	-0.406864	-3.054912	0.271017
H 0	-2.940282	1.224719	0.113812
H 0	2.069977	-2.608092	0.001932
H 0	2.768856	2.289205	-0.629335
H 0	6.384182	-3.384932	0.877160
H 0	8.556192	-2.635550	1.735224
H 0	9.269389	-0.264127	1.464706
H 0	7.761620	1.336508	0.302909
H 0	-1.562394	-4.217406	1.772230
H 0	-3.006824	-5.194631	1.499405
H 0	-1.829647	-4.976041	0.184892
H 0	3.582368	-3.470745	-1.368262
H 0	5.288276	-3.778620	-1.033726
H 0	4.109673	-3.810819	0.297096
H 0	0.792941	3.324948	-0.419779
H 0	-2.194862	2.992304	0.324857
H 0	-5.583280	4.651178	1.067265
H 0	-4.775337	6.143313	1.640681
H 0	-5.237347	5.990960	-0.070254

SCF Done: E(RPBE1PBE) =	-2380.37642763	A.U. after 14 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies=		-2379.892397
Sum of electronic and thermal Energies=		-2379.858932
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-2379.857988
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-2379.959771

Methyl-(2*E*,4*E*)-2-cyano-4-(5,15-dimethyl-5,15-dihydro-8*H*-cyclopenta[2,1-*b*:4,3-*c'*]diphenothiazin-8-ylidene)but-2-enoat **E-b,c**

C 0	7.046778	1.054184	1.129910
C 0	7.523497	-0.244496	1.259038
C 0	6.783392	-1.322495	0.781152
C 0	5.562829	-1.113400	0.131316
C 0	5.094059	0.201654	-0.001356
C 0	5.818866	1.271708	0.511329
N 0	4.802512	-2.174698	-0.389515
C 0	3.408277	-2.159620	-0.255169
C 0	2.700916	-0.944794	-0.419338
S 0	3.613292	0.485441	-0.921321
C 0	2.700098	-3.335261	0.024022
C 0	1.312275	-3.334843	0.112441
C 0	0.620472	-2.143998	-0.037781
C 0	1.316692	-0.938715	-0.288022
C 0	-0.966452	-0.436154	-0.189771
C 0	0.314668	0.132829	-0.381664
C 0	0.468383	1.500204	-0.563979
C 0	-0.658542	2.334781	-0.583926
C 0	-1.930325	1.766169	-0.381698
C 0	-2.079348	0.402276	-0.157420
N 0	-0.538239	3.710944	-0.797927
C 0	-1.359527	4.601030	-0.079631
C 0	-2.701712	4.270707	0.166872
S 0	-3.363406	2.786997	-0.529971
C 0	-0.875351	5.820071	0.405127

C 0	-1.714895	6.695697	1.088661
C 0	-3.039702	6.357679	1.332919
C 0	-3.524552	5.132593	0.883398
C 0	5.460943	-3.448468	-0.580511
C 0	0.708414	4.214804	-1.331197
C 0	-0.821822	-1.883613	-0.004113
C 0	-1.745137	-2.878994	0.149387
C 0	-3.159354	-2.758609	0.082160
C 0	-4.035138	-3.788817	0.285007
C 0	-3.570899	-5.094568	0.619086
C 0	-5.502545	-3.630443	0.175194
N 0	-3.135635	-6.138824	0.886680
O 0	-6.298172	-4.524837	0.348225
O 0	-5.851455	-2.369925	-0.140077
C 0	-7.256260	-2.158219	-0.261491
H 0	7.619255	1.893658	1.510868
H 0	8.473982	-0.431097	1.749582
H 0	7.159346	-2.329598	0.922356
H 0	5.422285	2.277269	0.407328
H 0	3.236734	-4.262850	0.182775
H 0	0.793956	-4.267025	0.316021
H 0	1.459217	1.922680	-0.663879
H 0	-3.076784	0.030245	0.043473
H 0	0.163895	6.090565	0.255659
H 0	-1.317334	7.641917	1.442937
H 0	-3.693122	7.035054	1.873143
H 0	-4.553979	4.842770	1.072154
H 0	6.450888	-3.272106	-1.006057
H 0	5.576566	-4.029029	0.346783
H 0	4.886217	-4.042504	-1.293796
H 0	1.049330	3.550490	-2.127715
H 0	0.532934	5.201342	-1.764845
H 0	1.507191	4.297820	-0.579443
H 0	-1.365620	-3.885344	0.313704
H 0	-3.607675	-1.808020	-0.177300
H 0	-7.375595	-1.105807	-0.517120
H 0	-7.674843	-2.793845	-1.045574
H 0	-7.762452	-2.384730	0.680046

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -2380.37532338 A.U. after 15 cycles

Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.417091
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2379.891217
Sum of electronic and thermal Energies=	-2379.857742
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2379.856798
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2379.958536

Methyl-(2*Z*,4*E*)-2-cyano-4-(5,15-dimethyl-5,15-dihydro-8*H*-cyclopenta[2,1-*b*:4,3-*c'*]diphenothiazin-8-ylidene)but-2-enoat **Z-b,c**

C 0	6.961953	0.508717	1.125458
C 0	7.296668	-0.835052	1.252789
C 0	6.449378	-1.827792	0.766885
C 0	5.261247	-1.487669	0.111228
C 0	4.936048	-0.128945	-0.017780
C 0	5.767463	0.858417	0.500999
N 0	4.398469	-2.463870	-0.418298
C 0	3.014637	-2.302858	-0.301559

C 0	2.438493	-1.017423	-0.459715
S 0	3.496642	0.315953	-0.940641
C 0	2.183412	-3.403599	-0.052823
C 0	0.801825	-3.259692	0.010578
C 0	0.239107	-2.000241	-0.130132
C 0	1.061147	-0.869193	-0.347758
C 0	-1.159315	-0.134674	-0.272069
C 0	0.177280	0.303550	-0.434074
C 0	0.475766	1.651355	-0.572560
C 0	-0.557941	2.601751	-0.570815
C 0	-1.884148	2.162846	-0.388840
C 0	-2.177819	0.815717	-0.207488
N 0	-0.289282	3.961064	-0.738540
C 0	-1.021896	4.911949	-0.000706
C 0	-2.393973	4.719497	0.229758
S 0	-3.203085	3.330976	-0.508523
C 0	-0.415676	6.059844	0.520807
C 0	-1.164827	6.999838	1.224728
C 0	-2.521191	6.797834	1.452001
C 0	-3.129546	5.643722	0.964919
C 0	4.921828	-3.803385	-0.601157
C 0	1.015009	4.347149	-1.240402
C 0	-1.168935	-1.593524	-0.130400
C 0	-2.195034	-2.497531	-0.042608
C 0	-3.570986	-2.200155	-0.224049
C 0	-4.659147	-3.026158	-0.074395
C 0	-5.941531	-2.489605	-0.397651
C 0	-4.714022	-4.429649	0.391910
N 0	-6.983057	-2.043841	-0.661735
O 0	-5.747514	-5.061515	0.459553
O 0	-3.517133	-4.926047	0.737278
C 0	-3.529597	-6.279932	1.198646
H 0	7.618780	1.281677	1.510978
H 0	8.219430	-1.123788	1.746604
H 0	6.716641	-2.869547	0.903458
H 0	5.482656	1.901299	0.396846
H 0	2.617828	-4.384293	0.097618
H 0	0.186443	-4.136200	0.188879
H 0	1.505671	1.972218	-0.653085
H 0	-3.208118	0.544871	-0.009374
H 0	0.646898	6.224256	0.383050
H 0	-0.672250	7.888609	1.606995
H 0	-3.104609	7.525795	2.006382
H 0	-4.186184	5.461679	1.138183
H 0	5.931421	-3.734460	-1.009729
H 0	4.959543	-4.389236	0.327683
H 0	4.300101	-4.334802	-1.323850
H 0	1.299518	3.674386	-2.051305
H 0	0.952381	5.357781	-1.647320
H 0	1.802471	4.325715	-0.474243
H 0	-1.936038	-3.534632	0.132873
H 0	-3.811221	-1.202071	-0.576022
H 0	-2.494715	-6.517398	1.439929
H 0	-4.160013	-6.377889	2.085048
H 0	-3.903366	-6.948452	0.420036

SCF Done: E(RPBE1PBE) = -2380.37062708 A.U. after 15 cycles  
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2379.886295  
 Sum of electronic and thermal Energies= -2379.852918  
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2379.851973  
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2379.953490

Methyl-(*E*)-2-cyano-4-(5,11-dimethyl-5,11-dihydro-8*H*-cyclopenta[1,2-*c*:4,3-*c'*]diphenothiazin-8-ylidene)but-2-enoat **c,c**

C 0	-6.245518	-1.934814	0.804841
C 0	-6.056672	-3.298357	0.995542
C 0	-4.860558	-3.906134	0.624639
C 0	-3.841401	-3.159142	0.025295
C 0	-4.037500	-1.782805	-0.159147
C 0	-5.222969	-1.176336	0.242403
N 0	-2.641811	-3.750354	-0.404822
C 0	-1.422615	-3.091837	-0.234404
C 0	-1.370377	-1.675552	-0.314592
S 0	-2.783585	-0.861348	-0.988300
C 0	-0.243657	-3.818745	-0.026209
C 0	0.986380	-3.175448	0.013598
C 0	1.036053	-1.792274	-0.039523
C 0	-0.156357	-1.023139	-0.089748
C 0	1.667218	0.442504	-0.205705
C 0	2.301212	1.664331	-0.382313
C 0	1.570214	2.844063	-0.310563
C 0	0.218945	2.826040	0.052114
C 0	-0.438851	1.581157	0.222027
C 0	0.249672	0.397983	-0.049817
N 0	-0.476808	4.015116	0.272013
C 0	-1.849959	4.107273	-0.012661
C 0	-2.690808	3.022649	0.277069
S 0	-1.993718	1.601800	1.054314
C 0	-2.412485	5.260348	-0.569002
C 0	-3.783704	5.338468	-0.795864
C 0	-4.610998	4.261190	-0.502406
C 0	-4.055310	3.096062	0.018079
C 0	-2.634101	-5.180515	-0.626646
C 0	0.274807	5.246250	0.389142
C 0	2.200438	-0.915144	-0.108745
C 0	3.487180	-1.380513	-0.045759
C 0	4.677365	-0.612488	0.018191
C 0	5.943474	-1.134905	0.018465
C 0	6.157998	-2.538994	-0.094645
C 0	7.156928	-0.300610	0.135155
N 0	6.271532	-3.692558	-0.186734
O 0	8.286646	-0.733859	0.143592
O 0	6.863288	1.011710	0.230678
C 0	8.001422	1.860380	0.351828
H 0	-7.176970	-1.460343	1.096454
H 0	-6.838533	-3.900195	1.448686
H 0	-4.721851	-4.965555	0.809995
H 0	-5.346544	-0.108809	0.088376
H 0	-0.277935	-4.897258	0.064468
H 0	1.893722	-3.767002	0.088311
H 0	3.357593	1.725206	-0.614285
H 0	2.069910	3.784954	-0.504963

H 0	-1.780720	6.101225	-0.833142	
H 0	-4.199886	6.248182	-1.217819	
H 0	-5.679582	4.320593	-0.682204	
H 0	-4.681253	2.239998	0.250344	
H 0	-3.592368	-5.473404	-1.058979	
H 0	-1.849545	-5.427535	-1.344881	
H 0	-2.468336	-5.765428	0.289603	
H 0	1.155145	5.069731	1.010585	
H 0	0.603537	5.652997	-0.578220	
H 0	-0.347215	5.991619	0.887749	
H 0	3.620426	-2.459364	-0.002897	
H 0	4.616594	0.464116	0.117034	
H 0	7.608841	2.874541	0.423369	
H 0	8.577344	1.608888	1.245862	
H 0	8.651793	1.761697	-0.520864	
SCF Done: E(RPBE1PBE) =	-2380.35942378			A.U. after 15 cycles
Sum of electronic and zero-point Energies=				-2379.875474
Sum of electronic and thermal Energies=				-2379.842113
Sum of electronic and thermal Enthalpies=				-2379.841168
Sum of electronic and thermal Free Energies=				-2379.941999

## 6.5. Technische Zeichnungen

### 6.5.1. Abstandsrampe für die DSSCs

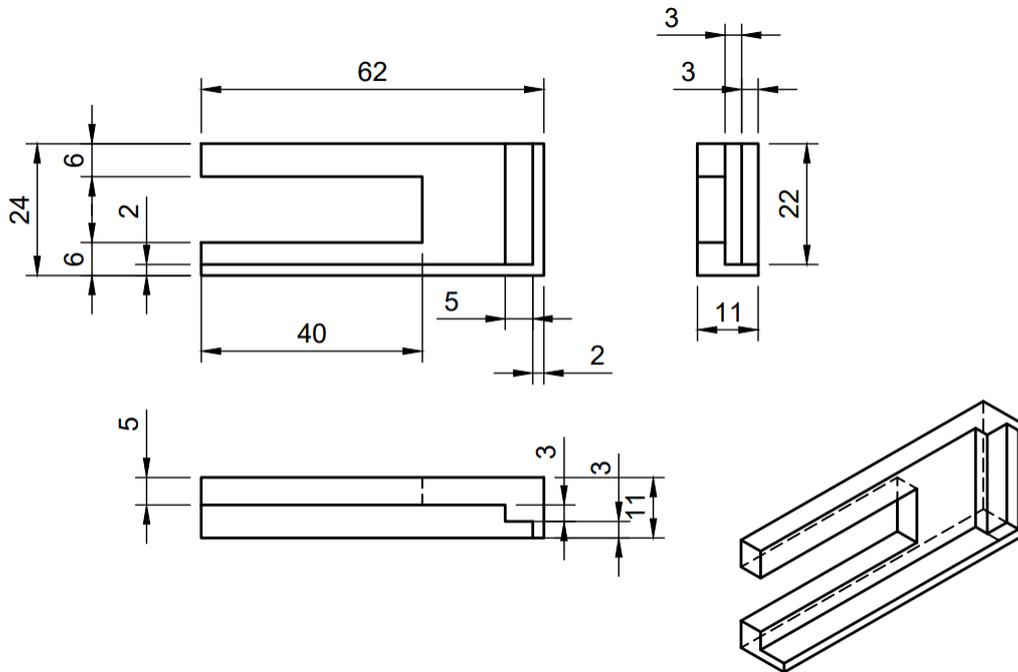


Abb. 142: Technische Zeichnung der modellierten Abstandsrampe mit Abmessungen (in mm).

### 6.5.2. Klammern für die DSSCs mit Blende

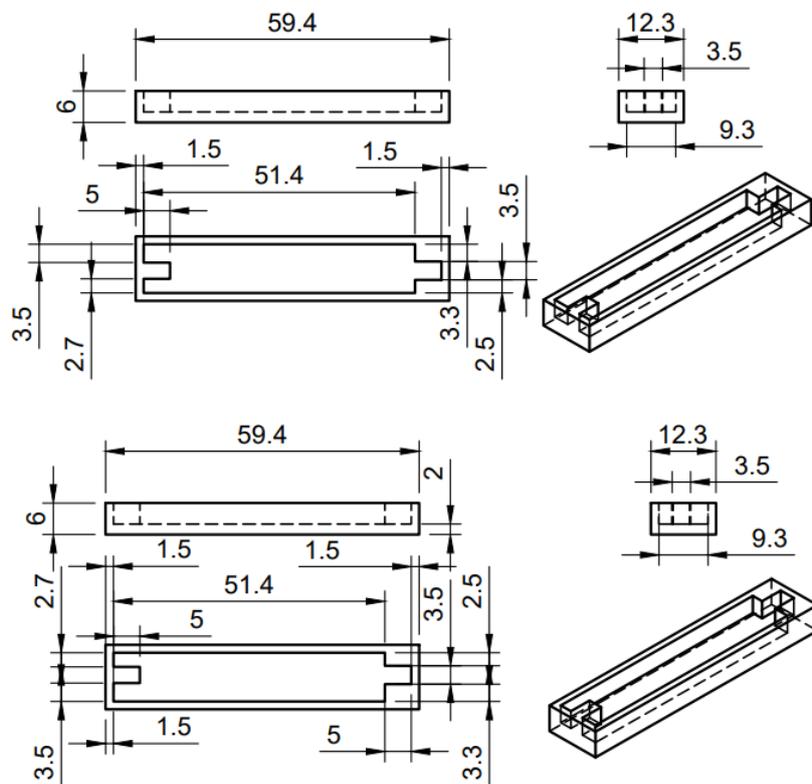
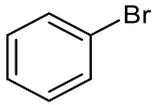
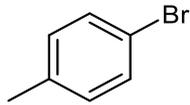
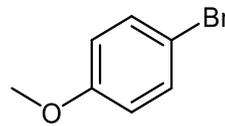
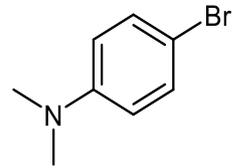
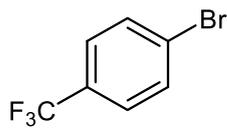
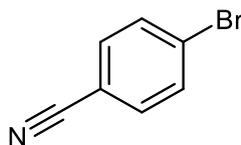
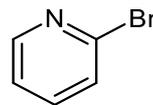
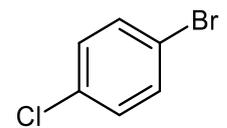
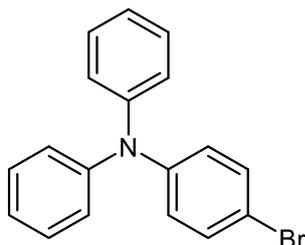
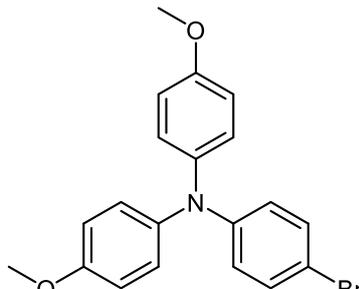
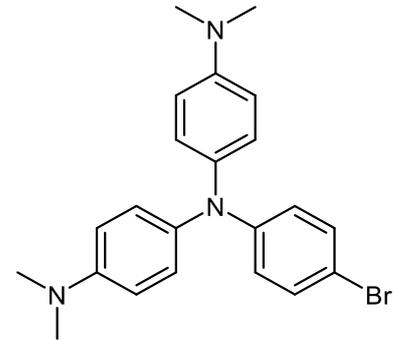
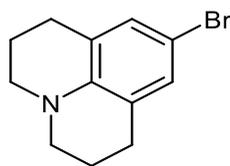


Abb. 143: Technische Zeichnung der modellierten DSSC-Stecker mit Abmessungen (in mm).

## 7. Molekülverzeichnis

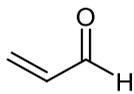
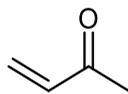
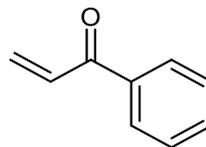
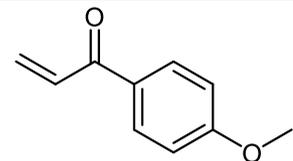
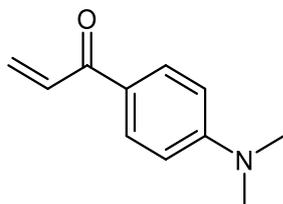
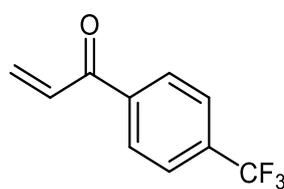
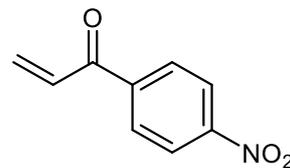
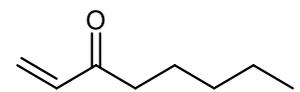
### 7.1. Arylbromide 1

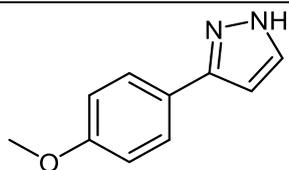
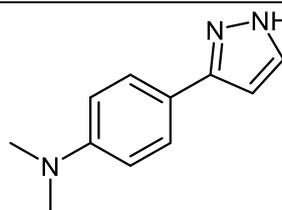
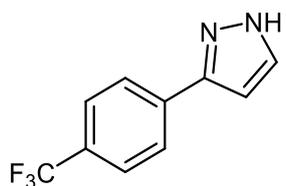
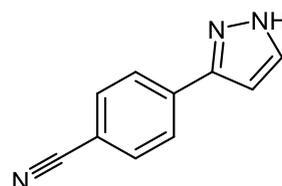
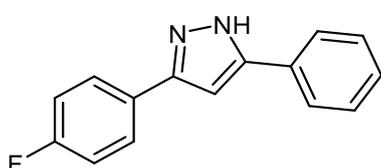
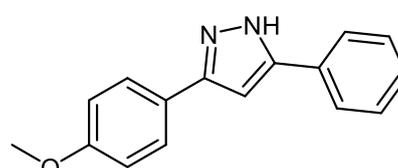
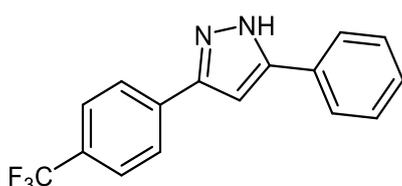
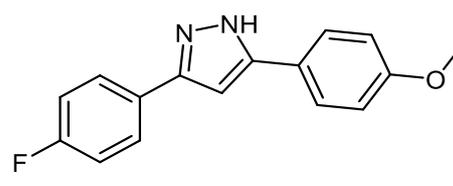
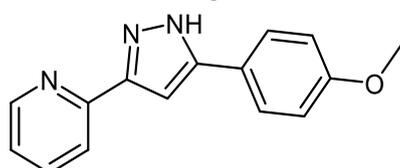
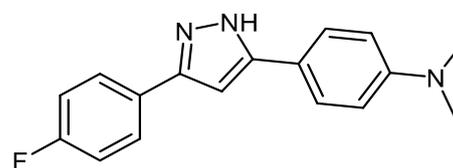
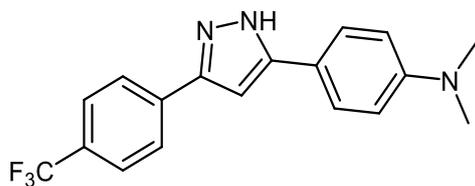
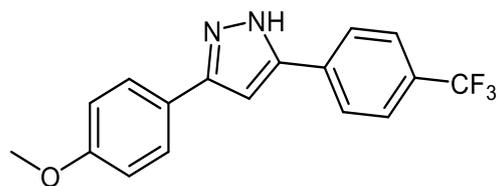
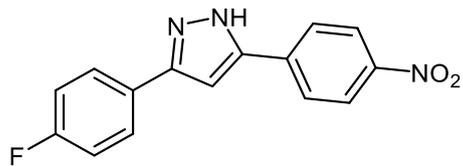
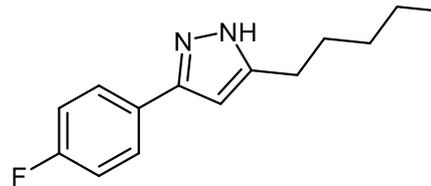
---

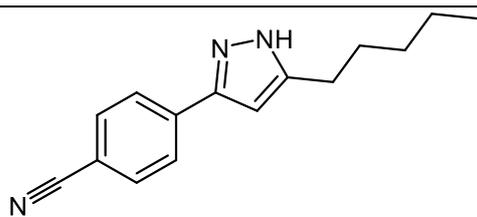
**1a****1b****1c****1d****1e****1f****1g****1h****1i****1j****1k****1l****1l-HCl**

### 7.2. $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen 2

---

**2a****2b****2c****2d****2e****2f****2g****2h**

**7.3. 3(,5)-substituierte 1H-Pyrazole 3****3a****3b****3c****3d****3e****3f****3g****3h****3i****3j****3k****3l****3m****3n**

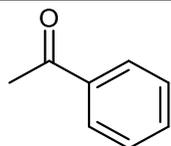


3o

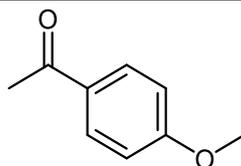
---

#### 7.4. Aceto-Verbindungen 4

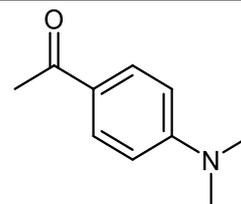
---



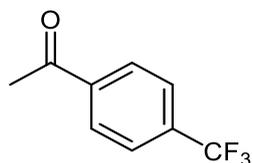
4a



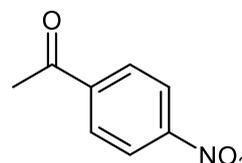
4b



4c



4d

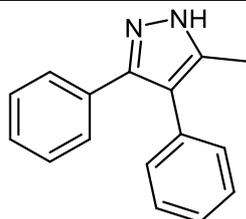


4e

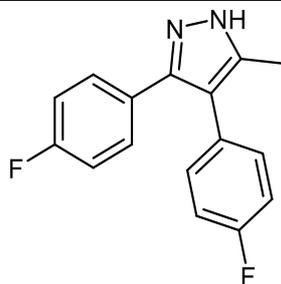
---

#### 7.5. 3,4-Diaryl-1H-pyrazole 5

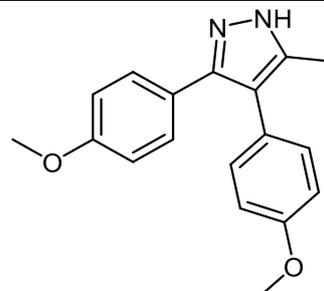
---



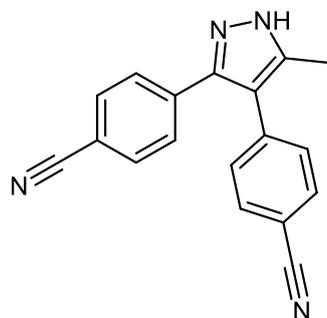
5a



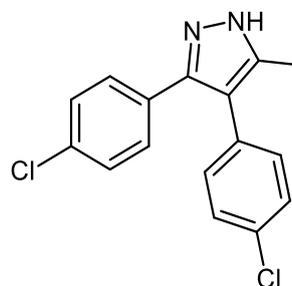
5b



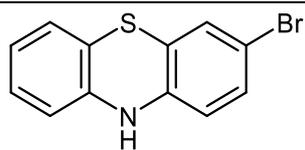
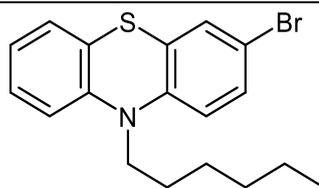
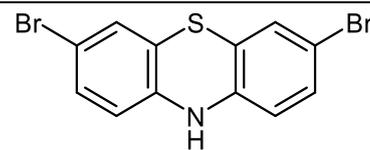
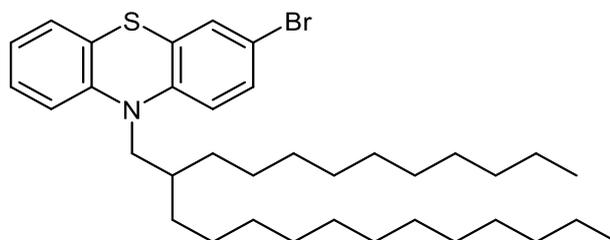
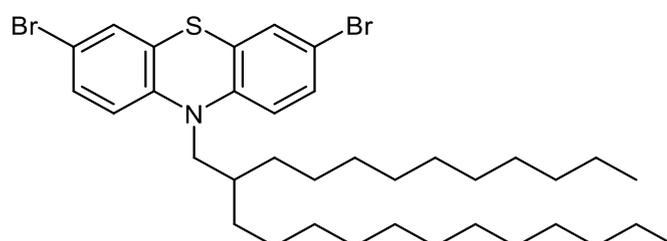
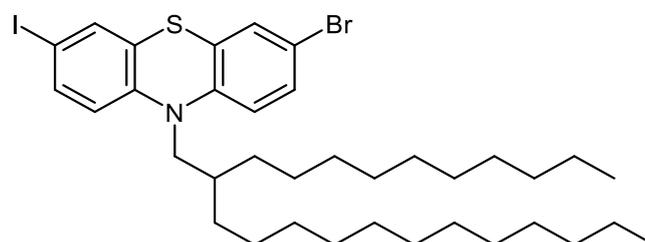
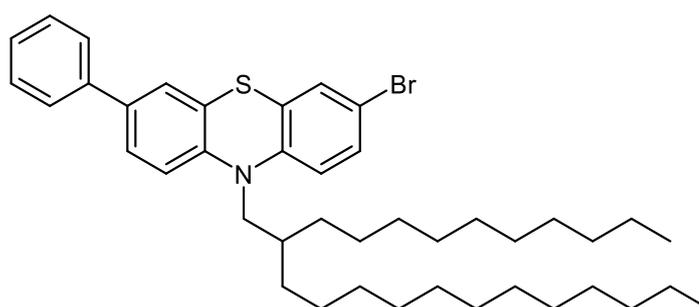
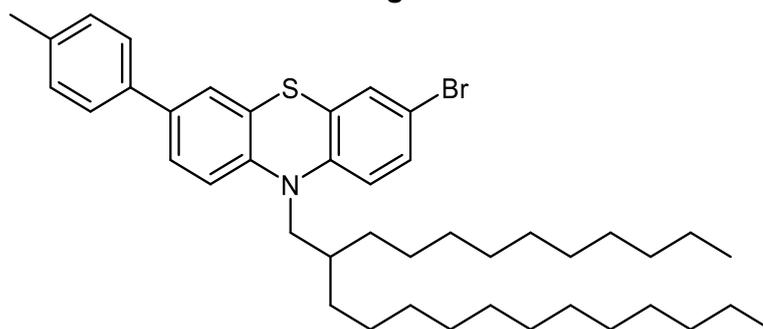
5c

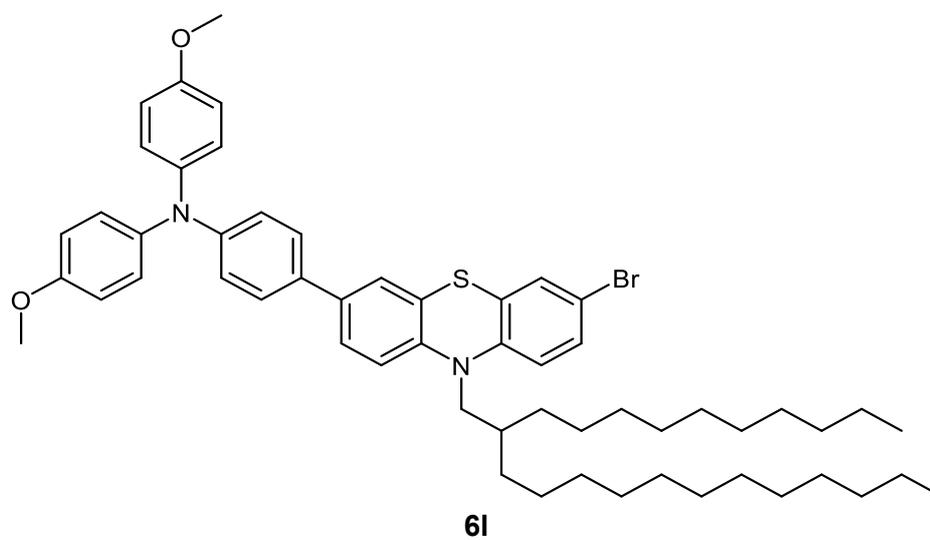
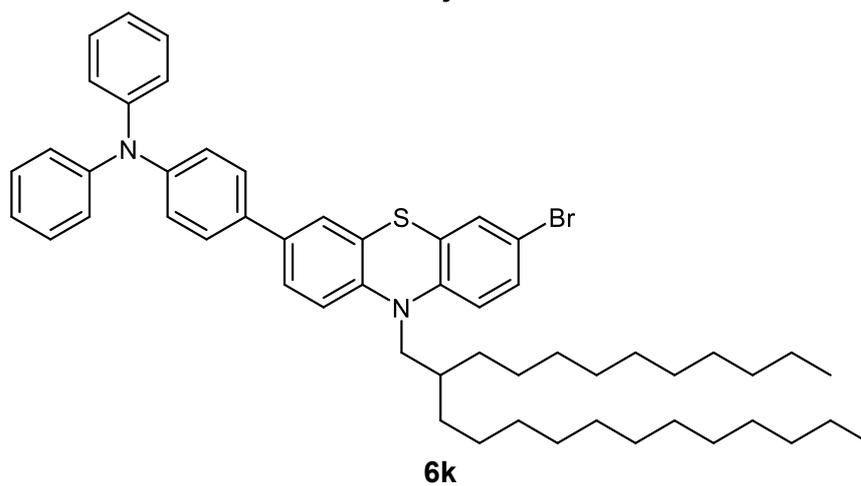
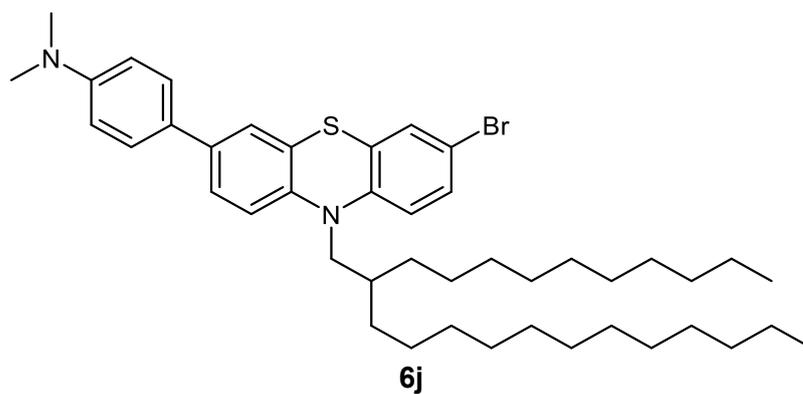
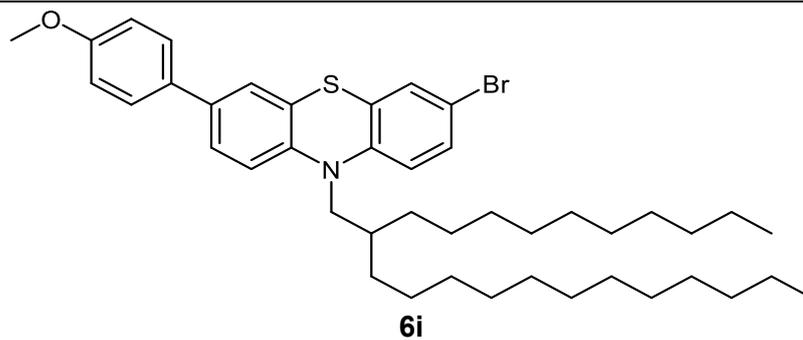


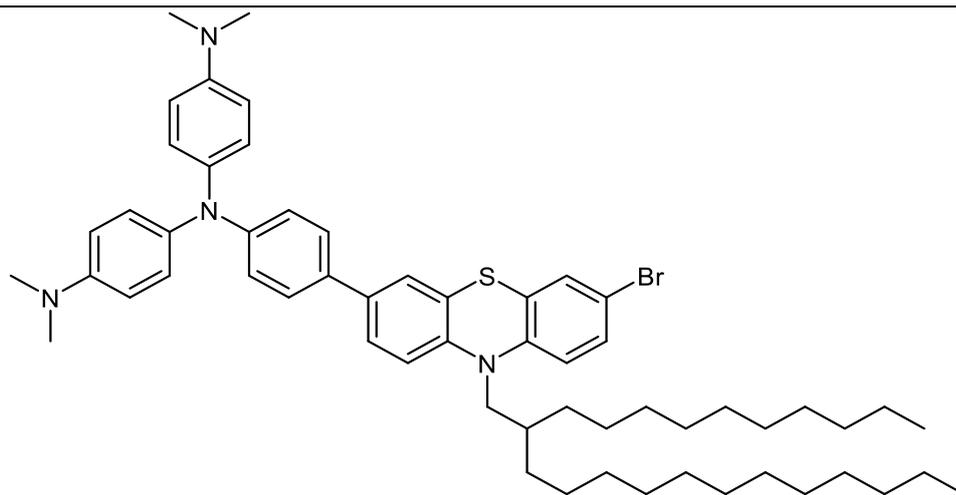
5d



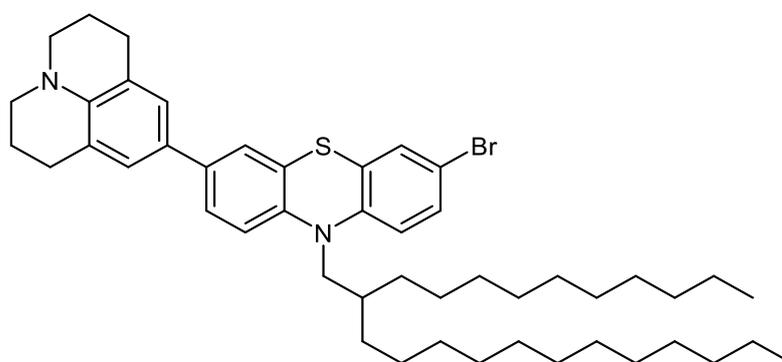
5e

**7.6. Phenothiazinbromide 6****6a****6b****6c****6d****6e****6f****6g****6h**





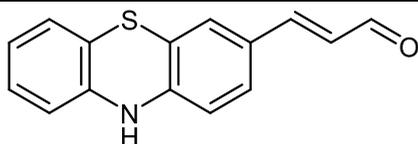
6m



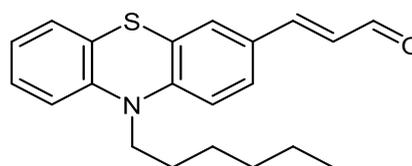
6n

---

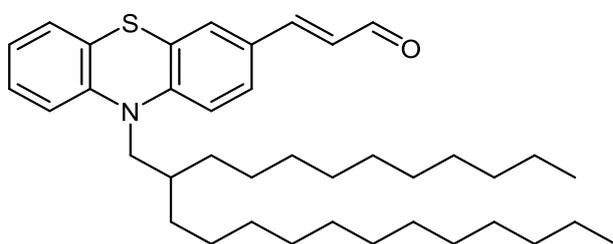
### 7.7. Zimtaldehyde 7



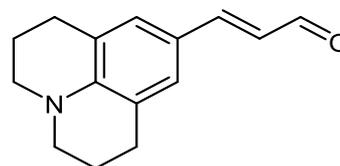
7a



7b



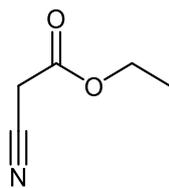
7c



7d

---

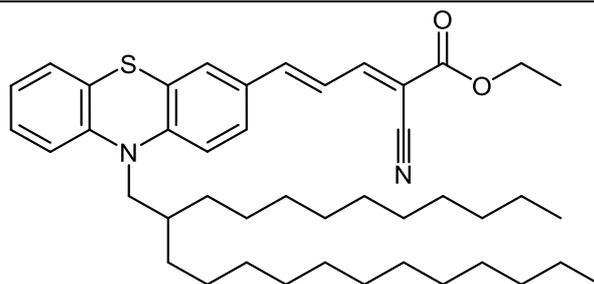
### 7.8. Akzeptor 8



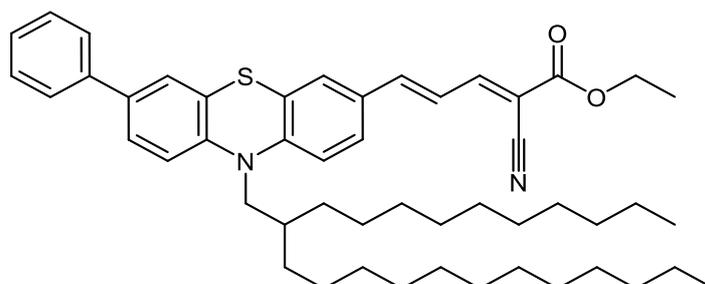
8

### 7.9. Merocyaninester 9

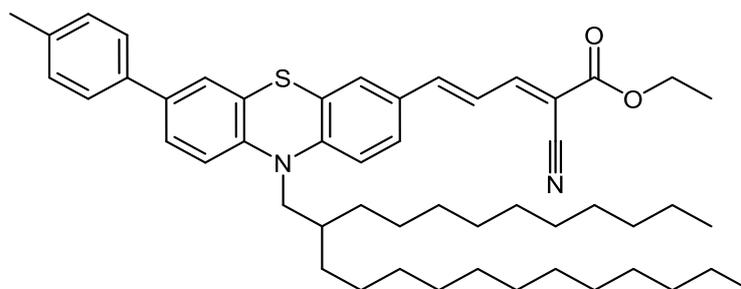
---



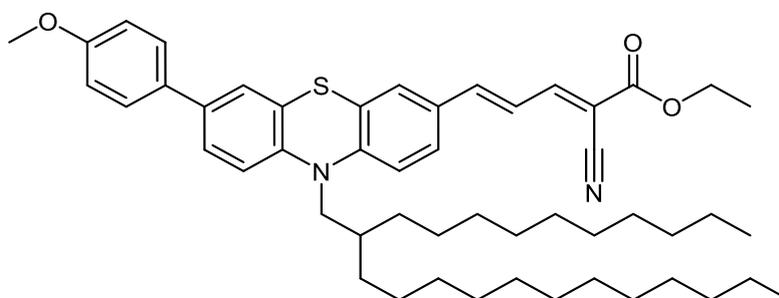
9a



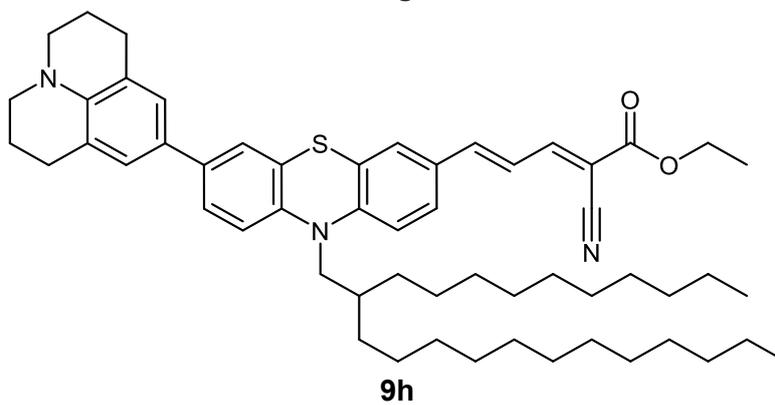
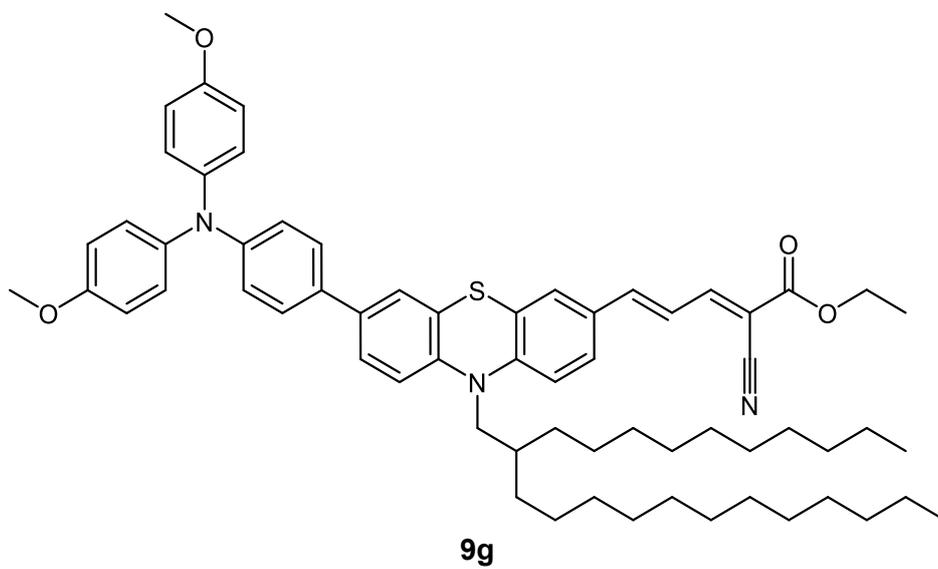
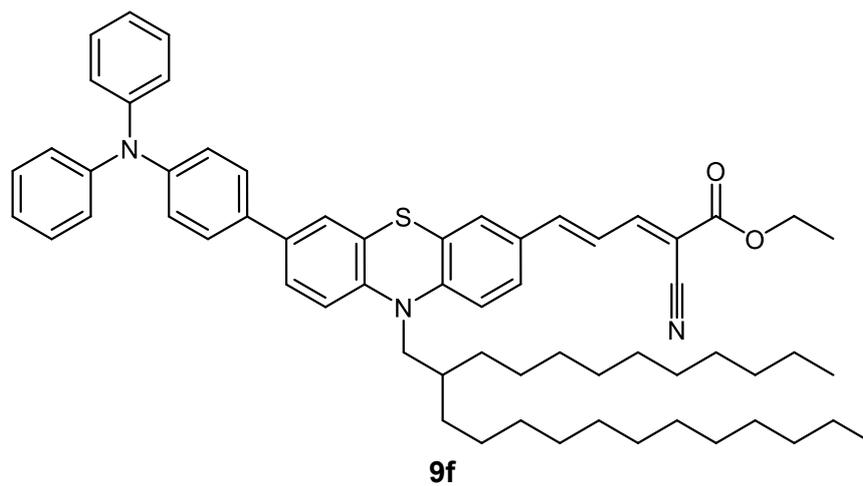
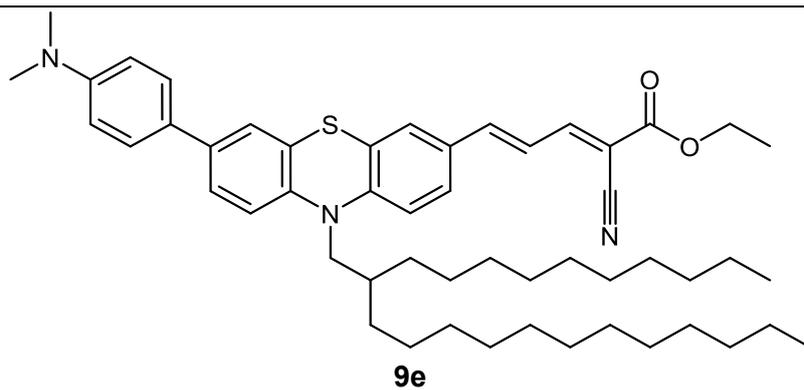
9b

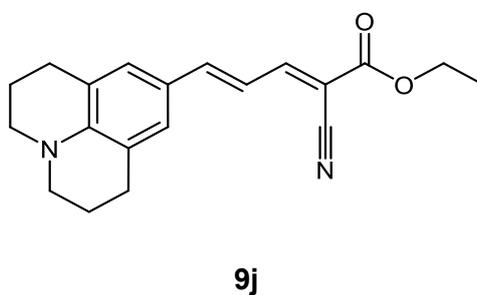
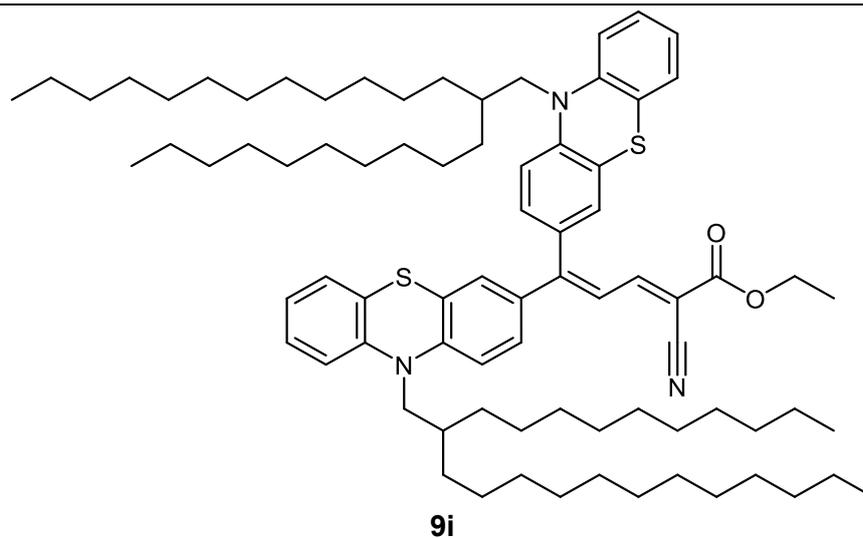


9c

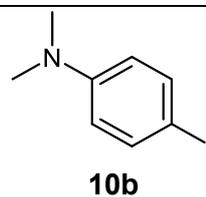
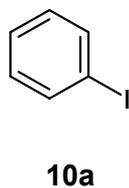


9d

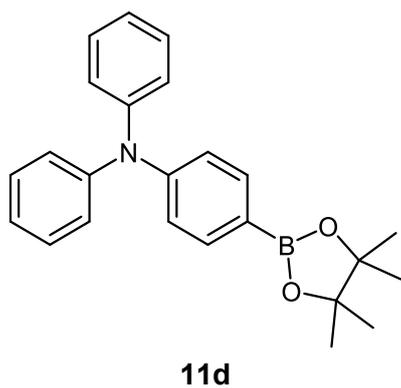
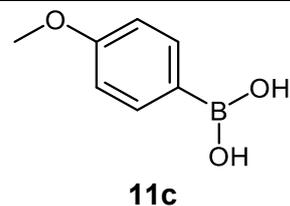
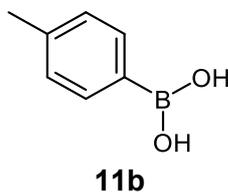
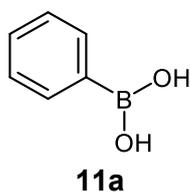




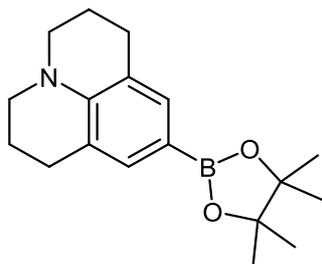
### 7.10. Aryliodide 10



### 7.11. Bororganyle 11



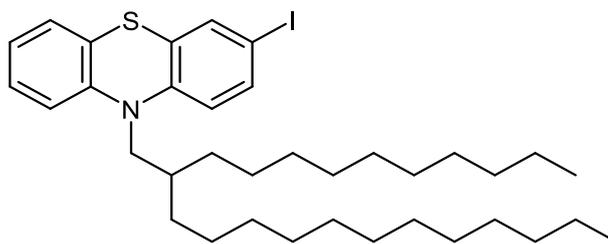
---

**11e****11f**

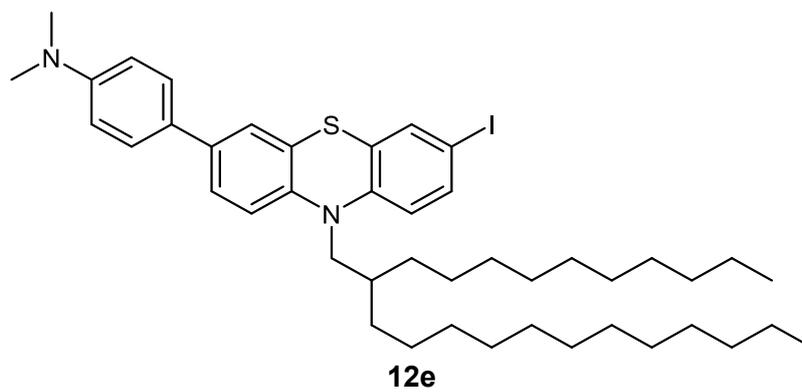
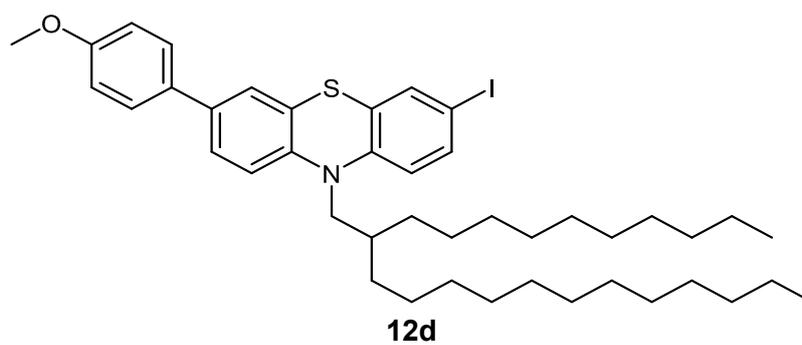
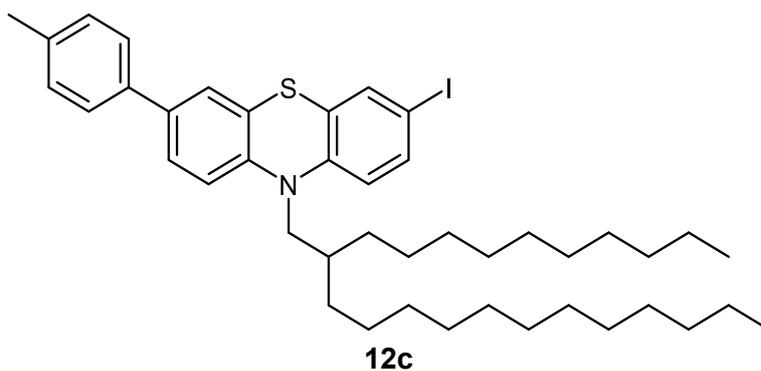
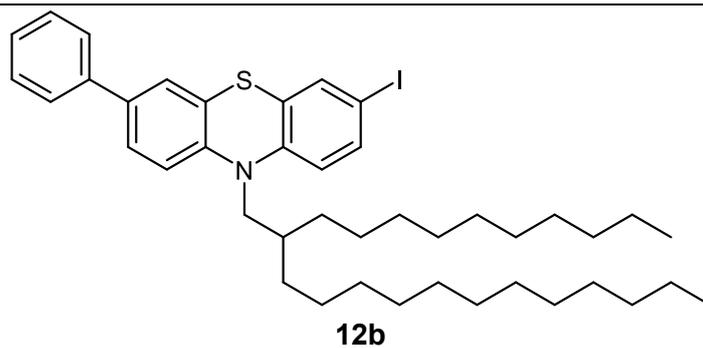
---

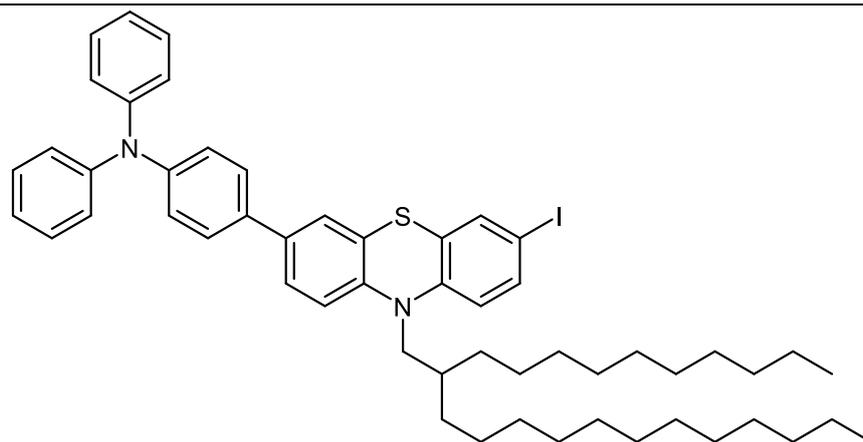
**7.12. Phenothiaziniodide 12**

---

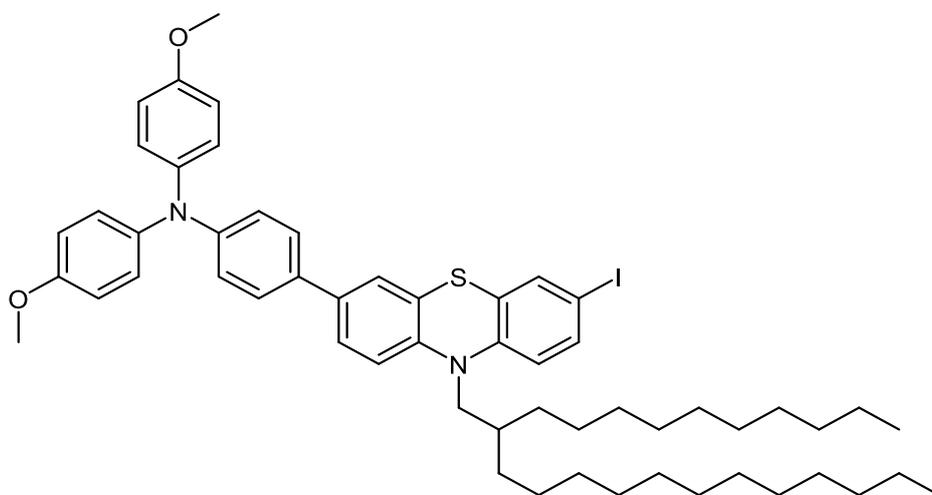
**12a**

---

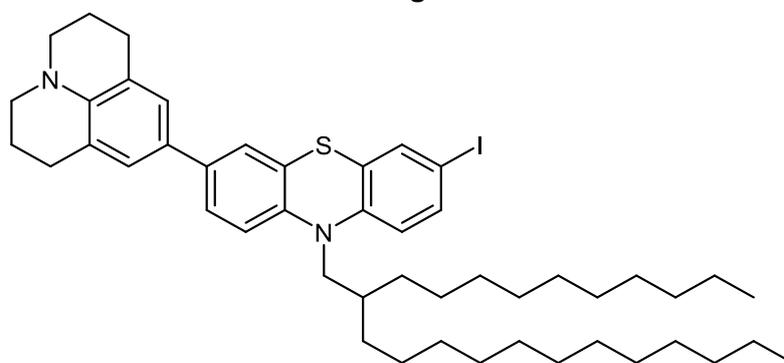




12f



12g

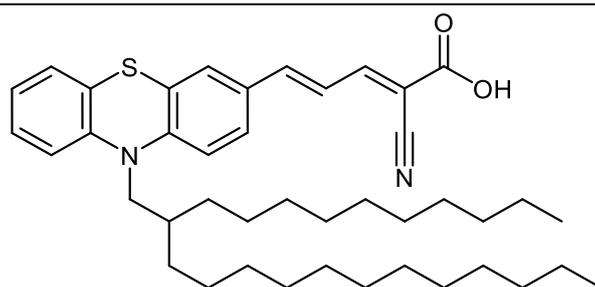


12h

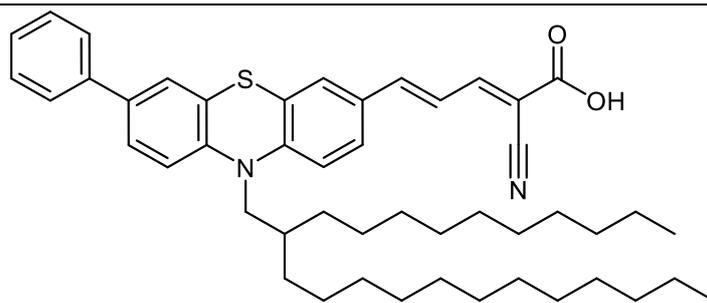
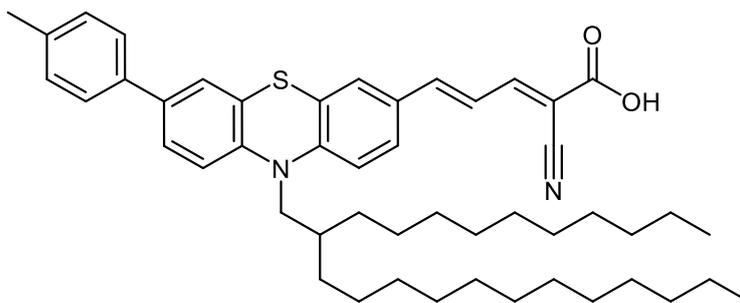
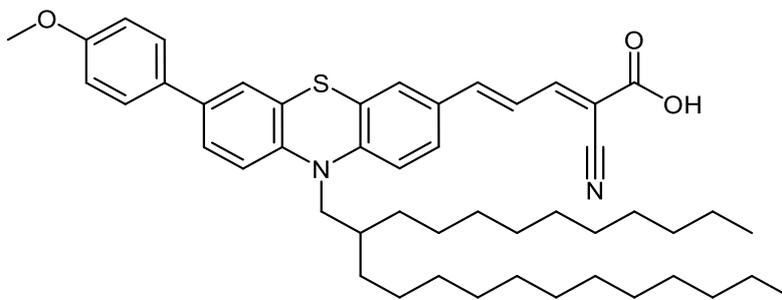
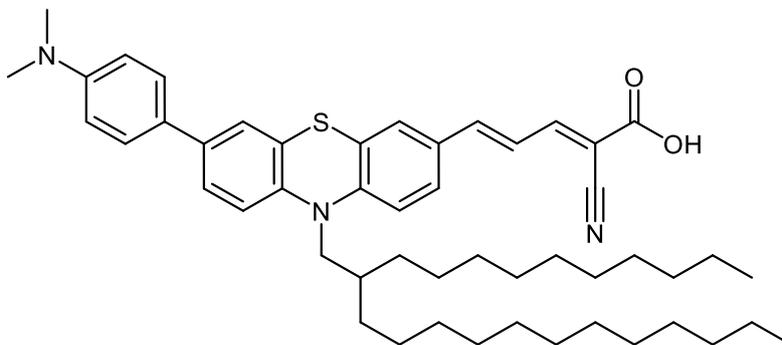
---

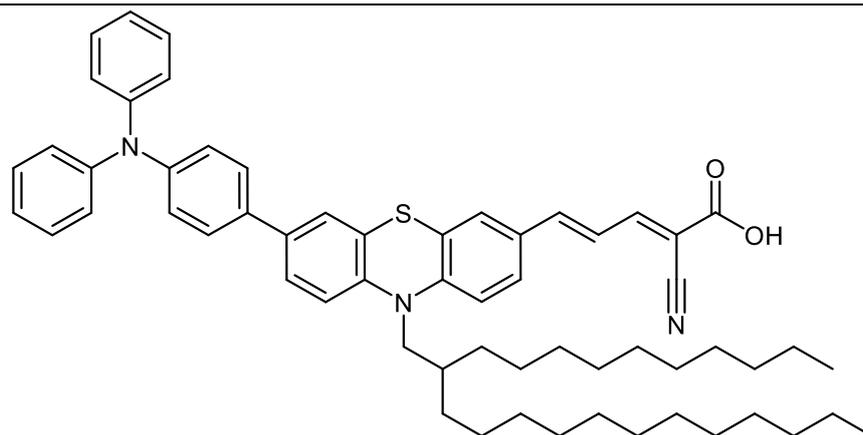
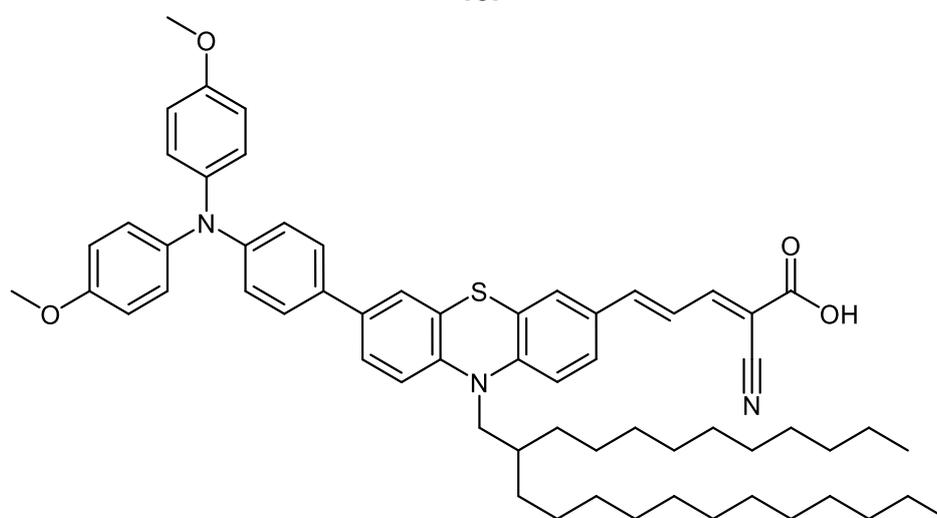
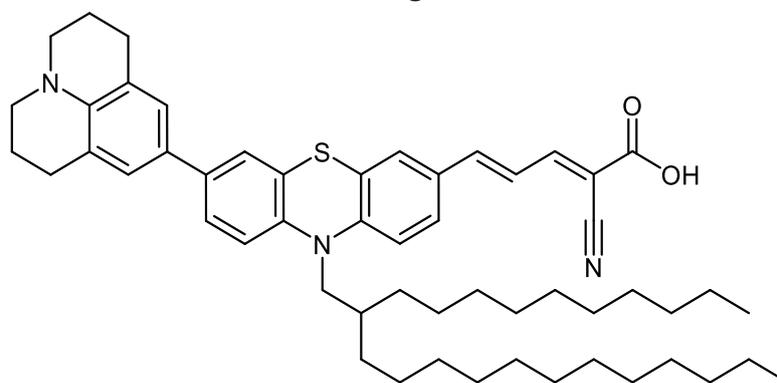
### 7.13. Merocyaninsäuren 13

---

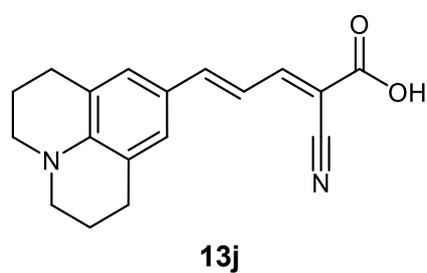
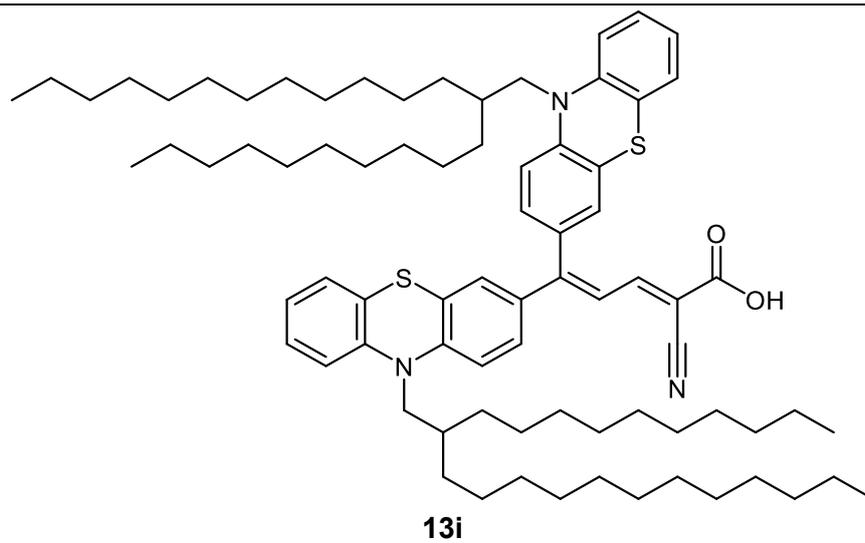


13a

**13b****13c****13d****13e**

**13f****13g****13h**

---



## 8. Literaturverzeichnis

- [1] (a) F. Aftalion, *A history of the international chemical industry*. **1991**; (b) D. M. Kiefer, *Sulfuric acid: Pumping up the volume*. <http://pubsapp.acs.org/subscribe/journals/tcaw/10/i09/html/09chemch.html> *American Chemical Society* **2001**, (aufgerufen 02.03.2021).
- [2] (a) *Wachstum des weltweiten realen Bruttoinlandsprodukts (BIP) von 1980 bis 2022*. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/197039/umfrage/veraenderung-des-weltweiten-bruttoinlandsprodukts/> *Statista GmbH* **2021**, (aufgerufen 02.03.2021); (b) *Umsatz der Chemieindustrie weltweit in den Jahren 1994 bis 2019*. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/237000/umfrage/umsatzentwicklung-auf-dem-globalen-chemiemarkt/#:~:text=Die%20Statistik%20zeigt%20die%20Umsatzentwicklung,rund%203%2C67%20Billionen%20Euro.> *Statista GmbH* **2021**, (aufgerufen 15.02.2021).
- [3] (a) S. Damodaran, K. L. Parkin, O. R. Fennema, *Fennema's food chemistry*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, **2008**; (b) R. W. H. Gerard L. Hasenhuettl, *Food Emulsifiers and Their Applications*, Vol. 2, Springer-Verlag New York, **2008**, 10.1007/978-0-387-75284-6; (c) M. J. Scotter, L. Castle, *Chemical interactions between additives in foodstuffs: a review*. *Food Addit. Contam.* **2004**, *21*, 93-124, 10.1080/02652030310001636912.
- [4] (a) S. Ould Amrouche, D. Rekioua, T. Rekioua, S. Bacha, *Overview of energy storage in renewable energy systems*. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 20914-20927, 10.1016/j.ijhydene.2016.06.243; (b) F. Meng, J. McNeice, S. S. Zadeh, A. Ghahreman, *Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries*. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2021**, *42*, 123-141, 10.1080/08827508.2019.1668387.
- [5] A. Patil, A. Patel, R. Purohit, *An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications*. *Mater. Today: Proc.* **2017**, *4*, 3807-3815, 10.1016/j.matpr.2017.02.278.
- [6] (a) M. Strangwood, *Materials in Sports Equipment (Second Edition)*, Woodhead Publishing, **2019**, 3-35, 10.1016/B978-0-08-102582-6.00001-0; (b) R. Shishoo, *Textiles for Sportswear*, Woodhead Publishing, **2015**, 3-16, 10.1016/B978-1-78242-229-7.00001-1.
- [7] T. J. J. Müller, *Multicomponent reactions*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 960-961, 10.3762/bjoc.7.107.
- [8] (a) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen in der Totalsynthese*, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516 – 4563, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 29, 4442-4489, 10.1002/anie.200500368; (b) A. Fürstner, *Lessons from Natural Product Total Synthesis: Macrocyclization and Postcyclization Strategies*. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 861-874, 10.1021/acs.accounts.0c00759.
- [9] (a) K. Kagechika, M. Shibasaki, *Asymmetric Heck reaction: a catalytic asymmetric synthesis of the key intermediate for .DELTA.9(12)-capnellene-3.beta.,8.beta.,10.alpha.-triol and .DELTA.9(12)-capnellene-3.beta.,8.beta.,10.alpha.,14-tetrol*. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4093-4094, 10.1021/jo00013a004; (b) K. Kagechika, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Asymmetric heck reaction-anion capture process. A catalytic asymmetric synthesis of the key intermediates for the Capnellenols*. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1773-1782, 10.1016/S0040-4020(01)80534-2.
- [10] *Nobel Prize in Chemistry for 2010*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/press-release/> **2010**.
- [11] J. Rayadurgam, S. Sana, M. Sasikumar, Q. Gu, *Palladium catalyzed C–C and C–N bond forming reactions: an update on the synthesis of pharmaceuticals from 2015–2020*. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 384-414, 10.1039/D0QO01146K.

- [12] J. S. Bajwa *Process for making salts of N-hydroxy-3-[4-[[[2-(2-methyl-1h-indol-3-yl)ethyl]amino]methyl]phenyl]-2E-2-propenamido*. Patentnummer US2009187029A1, **2009**.
- [13] (a) N. Isambert, R. Lavilla, *Heterocycles as Key Substrates in Multicomponent Reactions: The Fast Lane towards Molecular Complexity*. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8444-8454, 10.1002/chem.200800473; (b) J. D. Sunderhaus, S. F. Martin, *Applications of Multicomponent Reactions to the Synthesis of Diverse Heterocyclic Scaffolds*. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1300-1308, 10.1002/chem.200802140; (c) B. B. Touré, D. G. Hall, *Natural Product Synthesis Using Multicomponent Reaction Strategies*. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4439-4486, 10.1021/cr800296p.
- [14] J. Panther, T. J. J. Müller, *Three- and Four-Component Syntheses of 3-Arylmethylindoles by Microwave-Assisted One-Pot Heck Isomerization–Fischer Indolization (Alkylation) (HIFI and HIFIA) Sequences*. *Synthesis* **2016**, *48*, 974-986, 10.1055/s-0035-1561349.
- [15] M. Stephan, *Neue Heck-Kondensations-Synthesen im Ein-Topf-Verfahren*, Heinrich-Heinrich-Universität, **2015**.
- [16] T. Meyer, *Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2014**, <http://docserv.uni-duesseldorf.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-33673/Dissertation-Tim%20Meyer-1.pdf>.
- [17] U. R.-G. Siegfried Daehne, Otto S. Wolfbeis, *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*, Vol. 52, Springer Netherlands, **1998**.
- [18] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides*. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823, 10.1021/jo00430a041.
- [19] (a) J. Zhou, G. C. Fu, *Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reactions of Unactivated Alkyl Iodides, Bromides, Chlorides, and Tosylates*. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12527-12530, 10.1021/ja0363258; (b) S. Sase, M. Jaric, A. Metzger, V. Malakhov, P. Knochel, *One-Pot Negishi Cross-Coupling Reactions of In Situ Generated Zinc Reagents with Aryl Chlorides, Bromides, and Triflates*. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7380-7382, 10.1021/jo801063c; (c) D. Haas, J. M. Hammann, R. Greiner, P. Knochel, *Recent Developments in Negishi Cross-Coupling Reactions*. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 1540-1552, 10.1021/acscatal.5b02718.
- [20] (a) G. Manolikakes, M. Schade, C. Hernandez, H. Mayr, P. Knochel, *Negishi Cross-Couplings of Unprotected Phenols, Anilines, and Alcohols*. *Synfacts* **2008**, *2008*, 0971-0971, 10.1055/s-2008-1078619; (b) G. Manolikakes, M. S. Z. Dong, H. Mayr, J. Li, P. Knochel, *Negishi Cross-Couplings Compatible with Unprotected Amide Functions*. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1324-1328, 10.1002/chem.200802349.
- [21] P. Knochel, R. D. Singer, *Preparation and reactions of polyfunctional organozinc reagents in organic synthesis*. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117-2188, 10.1021/cr00022a008.
- [22] (a) E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *71*, 171 ; (b) F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Preparation of Functionalized Dialkylzincs via a Boron–Zinc Exchange. Reactivity and Catalytic Asymmetric Addition to Aldehydes*. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8229-8243, 10.1021/jo961129n; (c) A. B. Koldobskii, N. P. Tsvetkov, O. S. Shilova, E. V. Solodova, V. N. Kalinin, *4-Halogeno-1,1,1-trifluorobut-3-yn-2-one [4+2] cycloadducts and their cross-coupling with organozinc compounds*. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 2271-2275, 10.1007/s11172-009-0317-7.
- [23] Q. Liu, Y. Lan, J. Liu, G. Li, Y.-D. Wu, A. Lei, *Revealing a Second Transmetalation Step in the Negishi Coupling and Its Competition with Reductive Elimination: Improvement in the Interpretation of the Mechanism of Biaryl Syntheses*. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10201-10210, 10.1021/ja903277d.

- [24] N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases*. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519, 10.1080/00397918108063618.
- [25] (a) H. Jong, S. T.-C. Eey, Y. H. Lim, S. Pandey, N. A. B. Iqbal, F. F. Yong, E. G. Robins, C. W. Johannes, *One-Pot Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Treble of Borylation, the Suzuki Reaction and Amination*. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 616-622, 10.1002/adsc.201600708; (b) W. Chen, R. Li, Y. Wu, L.-S. Ding, Y.-C. Chen, *Self-Supported Thiourea-Palladium Complexes: Highly Air-Stable and Recyclable-Catalysts for the Suzuki Reaction in Neat Water*. *Synthesis* **2006**, *2006*, 3058-3062; (c) I. Hoffmann, B. Blumenröder, S. Onodi neé Thumann, S. Dommer, J. Schatz, *Suzuki cross-coupling in aqueous media*. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3844-3857, 10.1039/C5GC00794A; (d) 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*, 6113-6118, 10.1039/C3OB41249K; (e) D. Drießen, F. Stuhldreier, A. Frank, H. Stark, S. Wesselborg, B. Stork, T. J. J. Müller, *Novel meriolin derivatives as rapid apoptosis inducers*. *Biorg. Med. Chem.* **2019**, *27*, 3463-3468, 10.1016/j.bmc.2019.06.029.
- [26] R. F. Heck, J. P. Nolley, *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides*. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322, 10.1021/jo00979a024.
- [27] M. Tsutomu, M. Kunio, O. Atsumu, *Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581-581, 10.1246/bcsj.44.581.
- [28] H. A. Dieck, R. F. Heck, *Organophosphinepalladium complexes as catalysts for vinylic hydrogen substitution reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136, 10.1021/ja00811a029.
- [29] M. Oestreich, *The Mizoroki-Heck Reaction*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2009**.
- [30] (a) A. F. Littke, G. C. Fu, *A Versatile Catalyst for Heck Reactions of Aryl Chlorides and Aryl Bromides under Mild Conditions*. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989-7000, 10.1021/ja010988c; (b) A. F. Littke, G. C. Fu, *Palladiumkatalysierte Kupplungen von Arylchloriden*, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350 - 4386, *Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, *22*, 4176-4211, 10.1002/1521-3773(20021115)41:22<4176::Aid-anie4176>3.0.Co;2-u.
- [31] (a) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis*. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066, 10.1021/cr9903048; (b) S. Jagtap, *Heck Reaction—State of the Art*. *Catalysts* **2017**, *7*, 267.
- [32] W. Uhl, A. Kyriatsoulis, *Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1984**, 30-32, 10.1007/978-3-663-02002-8\_18.
- [33] (a) I. Malina, V. Kampars, B. Turovska, S. Belyakov, *Novel green-yellow-orange-red light emitting donor- $\pi$ -acceptor type dyes based on 1,3-indandione and dimedone moieties*. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 820-830, 10.1016/j.dyepig.2017.01.017; (b) T. Chuprajob, C. Changtam, R. Chokchaisiri, W. Chunglok, N. Sornkaew, A. Suksamrarn, *Synthesis, cytotoxicity against human oral cancer KB cells and structure–activity relationship studies of trienone analogues of curcuminoids*. *Biorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 2839-2844, 10.1016/j.bmcl.2014.04.105; (c) Y. Hayashi, D. Sakamoto, D. Okamura, *One-Pot Synthesis of (S)-Baclofen via Aldol Condensation of Acetaldehyde with Diphenylprolinol Silyl Ether Mediated Asymmetric Michael Reaction as a Key Step*. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4-7, 10.1021/acs.orglett.5b02839.
- [34] A. Rammohan, J. S. Reddy, G. Sravya, C. N. Rao, G. V. Zyryanov, *Chalcone synthesis, properties and medicinal applications: a review*. *Environ. Chem. Lett.* **2020**, *18*, 433-458, 10.1007/s10311-019-00959-w.
- [35] T. C. Zebovitz, R. F. Heck, *Palladium-catalyzed arylation of unsaturated acetals and ketals*. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3907-3909, 10.1021/jo00444a024.
- [36] T. Jeffery, *Palladium-catalysed vinylation of organic halides under solid–liquid phase transfer conditions*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287-1289, 10.1039/C39840001287.

- [37] A. Nejjar, C. Pinel, L. Djakovitch, *Heck Arylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes*. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 612-619, 10.1002/adsc.200202180.
- [38] G. Battistuzzi, S. Cacchi, G. Fabrizi, *An Efficient Palladium-Catalyzed Synthesis of Cinnamaldehydes from Acrolein Diethyl Acetal and Aryl Iodides and Bromides*. *Org. Lett.* **2003**, 5, 777-780, 10.1021/ol034071p.
- [39] W. T. Yongxiang Chi, Xumu Zhang, John M. Brown, Kazuhiro Yoshida, Tamio Hayashi, Gregory C. Fu, Isamu Matsuda, Masaki Fujiwara, Iwao Ojima, Kay M. Brummond, Jamie M. McCabe, Keith Fagnou, David K. Leahy, P. Andrew Evans, Nakcheol Jeong, John E. Robinson, Paul A. Wender, Gabriel G. Gamber, Travis J. Williams, Huw M.L. Davies, Abbas M. Walji, Michael P. Doyle, Douglass F. Taber, Pramod V. Joshi, Christine G. Espino, Justin Du Bois, Frederick G. West, Ruben M. Savizky, David J. Austin, *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*, Wiley-VCH, **2005**, 10.1002/3527604693.
- [40] L. E. R. Vanessa M. Marx, Myles B. Herbert, Robert H. Grubbs, Ekambaram Balaraman, David Milstein, Pamela G. Alsabeh, Dörthe Mellmann, Henrik Junge, Matthias Beller, Pascale Crochet, Victorio Cadierno, Bin Li, Pierre H. Dixneuf, Christian Bruneau, Jesús A. Varela, Carlos González-Rodríguez, Carlos Saá, Sylvie Dérien, Karine Philippot, Pascal Lignier, Bruno Chaudret, Takashi Koike, Munetaka Akita, *Ruthenium in Catalysis*, Springer, **2014**.
- [41] (a) M. N. GUPTA, *Enzyme function in organic solvents*. *Eur. J. Biochem.* **1992**, 203, 25-32, 10.1111/j.1432-1033.1992.tb19823.x; (b) N. A. Kasim, M. Whitehouse, C. Ramachandran, M. Bermejo, H. Lennernäs, A. S. Hussain, H. E. Junginger, S. A. Stavchansky, K. K. Midha, V. P. Shah, G. L. Amidon, *Molecular Properties of WHO Essential Drugs and Provisional Biopharmaceutical Classification*. *Mol. Pharm.* **2004**, 1, 85-96, 10.1021/mp034006h.
- [42] (a) K. S. P. Yip, T. J. Stillman, K. L. Britton, P. J. Artymiuk, P. J. Baker, S. E. Sedelnikova, P. C. Engel, A. Pasquo, R. Chiaraluce, V. Consalvi, R. Scandurra, D. W. Rice, *The structure of Pyrococcus furiosus glutamate dehydrogenase reveals a key role for ion-pair networks in maintaining enzyme stability at extreme temperatures*. *Structure* **1995**, 3, 1147-1158, 10.1016/S0969-2126(01)00251-9; (b) W. T. Frankenberger, J. B. Johanson, *Effect of pH on enzyme stability in soils*. *Soil Biol. Biochem.* **1982**, 14, 433-437, 10.1016/0038-0717(82)90101-8.
- [43] R. Kuhn, M. Hoffer, *Synthese ungesättigter farbiger Fettsäuren (Über konjugierte Doppelbindungen, XIII)*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1930**, 63, 2164-2174, 10.1002/cber.19300630849.
- [44] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2395-2396, 10.1021/ja994280y.
- [45] B. List, *The Direct Catalytic Asymmetric Three-Component Mannich Reaction*. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9336-9337, 10.1021/ja001923x.
- [46] B. List, P. Pojarliev, H. J. Martin, *Efficient Proline-Catalyzed Michael Additions of Unmodified Ketones to Nitro Olefins*. *Org. Lett.* **2001**, 3, 2423-2425, 10.1021/ol015799d.
- [47] (a) S. K. Lanke, N. Sekar, *Pyrazole based NLOphores: Synthesis, photophysical, DFT, TDDFT studies*. *Dyes Pigm.* **2016**, 127, 116-127, 10.1016/j.dyepig.2015.12.026; (b) S. K. Lanke, N. Sekar, *Pyrazole based solid state emissive NLOphores with TICT characteristics: Synthesis, DFT and TDDFT studies*. *Dyes Pigm.* **2016**, 126, 62-75, 10.1016/j.dyepig.2015.11.014.
- [48] X. Wang, W. Li, X.-H. Zhang, D.-Z. Liu, X.-Q. Zhou, *A study on the synthesis and photophysical performances of some pyrazole and triazole fluorescent brightening agents*. *Dyes Pigm.* **2005**, 64, 141-146, 10.1016/j.dyepig.2004.04.010.
- [49] J. Catalan, F. Fabero, R. M. Claramunt, M. D. Santa Maria, M. d. I. C. Foces-Foces, F. Hernandez Cano, M. Martinez-Ripoll, J. Elguero, R. Sastre, *New ultraviolet stabilizers: 3- and 5-(2'-hydroxyphenyl)pyrazoles*. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5039-5048, 10.1021/ja00039a014.

- [50] T. S. Pandian, Y. Choi, V. Srinivasadesikan, M.-C. Lin, J. Kang, *A dihydrogen phosphate selective anion receptor based on acylhydrazone and pyrazole*. *New J. Chem.* **2015**, 39, 650-658, 10.1039/C4NJ01063A.
- [51] (a) *The Chemistry of Heterocycles*, **2003**, 122-184, 10.1002/352760183X.ch5b; (b) P. G. R. Pérez-Fernández, J. Elguero, *A review of recent progress (2002-2012) on the biological activities of pyrazoles*. *Arkivoc* **2014**, II, 233-293.
- [52] A. Gürsoy, Ş. Demirayak, G. Çapan, K. Erol, K. Vural, *Synthesis and preliminary evaluation of new 5-pyrazolinone derivatives as analgesic agents*. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, 35, 359-364, 10.1016/S0223-5234(00)00117-3.
- [53] L. D. Wise, D. E. Butler, H. A. DeWald, D. M. Lustgarten, I. C. Pattison, D. N. Schweiss, L. L. Coughenour, D. A. Downs, T. G. Heffner, T. A. Pugsley, *1,3-Dialkyl-4-(iminoarylmethyl)-1H-pyrazol-5-ols. A series of novel potential antipsychotic agents*. *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 1807-1812, 10.1021/jm00393a021.
- [54] E.-S. A. M. Badawey, I. M. El-Ashmawey, *Nonsteroidal antiinflammatory agents - Part 1: Antiinflammatory, analgesic and antipyretic activity of some new 1-(pyrimidin-2-yl)-3-pyrazolin-5-ones and 2-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5,6,7-hexahydro-3H-indazol-3-ones*. *Eur. J. Med. Chem.* **1998**, 33, 349-361, 10.1016/S0223-5234(98)80002-0.
- [55] (a) A. R. Katritzky, M. Wang, S. Zhang, M. V. Voronkov, P. J. Steel, *Regioselective Synthesis of Polysubstituted Pyrazoles and Isoxazoles*. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6787-6791, 10.1021/jo0101407; (b) K. Y. Lee, J. M. Kim, J. N. Kim, *Regioselective synthesis of 1,3,4,5-tetrasubstituted pyrazoles from Baylis-Hillman adducts*. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6737-6740, 10.1016/S0040-4039(03)01648-4; (c) J. Wen, Y. Fu, R.-Y. Zhang, J. Zhang, S.-Y. Chen, X.-Q. Yu, *A simple and efficient synthesis of pyrazoles in water*. *Tetrahedron* **2011**, 67, 9618-9621, 10.1016/j.tet.2011.09.074.
- [56] B. Willy, T. J. J. Müller, *Rapid One-Pot, Four-Step Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,4,5-Tetrasubstituted Pyrazoles*. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2082-2085, 10.1021/ol2004947.
- [57] M. Denißen, J. Nordmann, J. Dziambor, B. Mayer, W. Frank, T. J. J. Müller, *Sequential palladium catalyzed coupling-cyclocondensation-coupling (C3) four-component synthesis of intensively blue luminescent biarylsubstituted pyrazoles*. *RSC Adv.* **2015**, 5, 33838-33854, 10.1039/C5RA03104D.
- [58] A. C. Götzinger, *Neuartige Synthesen funktioneller  $\pi$ -Systeme auf Basis palladiumkatalysierter Alkinylierungsreaktionen*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2016**.
- [59] L. Levi, C. Boersch, C. F. Gers, E. Merkul, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of 3-(Hetero)Aryl-1H-pyrazoles with Propynal Diethylacetal as a Three-Carbon Building Block*. *Molecules* **2011**, 16, 9340.
- [60] M. Stephan, J. Panther, F. Wilbert, P. Ozog, T. J. J. Müller, *Heck Reactions of Acrolein or Enones and Aryl Bromides – Synthesis of 3-Aryl Propenals or Propenones and Consecutive Application in Multicomponent Pyrazole Syntheses*. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2086-2092, 10.1002/ejoc.202000066.
- [61] (a) B. f. W. u. Energie, *Energiedaten: Gesamtausgabe, Stand: Oktober 2019*. [https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/Energiedaten/energiedaten-gesamt-pdf-grafiken.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=40](https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/Energiedaten/energiedaten-gesamt-pdf-grafiken.pdf?__blob=publicationFile&v=40), (aufgerufen 31.03.2020); (b) E. Commission, *Primary energy consumption*. [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/sdg\\_07\\_10/default/line?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/sdg_07_10/default/line?lang=en), (aufgerufen 31.03.2020).
- [62] E. Becquerel, *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. *Comptes Rendus* **1839**, 9, 561-567.
- [63] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676-677, 10.1063/1.1721711.
- [64] W. Shockley, H. J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 510-519, 10.1063/1.1736034.

- [65] W. J. Potscavage, A. Sharma, B. Kippelen, *Critical Interfaces in Organic Solar Cells and Their Influence on the Open-Circuit Voltage*. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1758-1767, 10.1021/ar900139v.
- [66] (a) M. Löffler-Mang, *Optische Sensorik*, Vieweg+Teubner Verlag, **2012**, 10.1007/978-3-8348-8308-7; (b) B. A. Gregg, M. C. Hanna, *Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation*. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3605-3614, 10.1063/1.1544413.
- [67] U. Rindelhardt, *Photovoltaische Stromversorgung*, Vieweg+Teubner Verlag, **2001**, 10.1007/978-3-322-80044-2.
- [68] F. I. f. S. E. Systems, *Photovoltaics Report*. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>, (aufgerufen 19.11.2020).
- [69] (a) B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *The renaissance of dye-sensitized solar cells*. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 162-169, 10.1038/nphoton.2012.22; (b) N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo, F. C. Krebs, *Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future*. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5117-5132, 10.1039/C1EE02728J.
- [70] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, **2009**.
- [71] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, P. Stallhofer, *Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära*, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5862 – 5877, 10.1002/ange.200300587; *Czochralski's Creative Mistake: A Milestone on the Way to the Gigabit Era*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 46, 5684-5698, 10.1002/anie.200300587.
- [72] *Non-Fossil Energy Development in China*, Academic Press, Oxford, **2019**, 225-240, 10.1016/B978-0-12-813106-0.00007-6.
- [73] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, P. R. Mei, *New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review*. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 418-424, 10.1016/j.solmat.2007.10.003.
- [74] B. O'Regan, M. Graetzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [75] L. May, *Dithienothiazin als starker Donor in funktionellen Chromophoren - Diversitätsorientierte Synthese und physikalisch-organische Charakterisierung*, Heinrich-Heine, **2020**, <https://docserv.uni-duesseldorf.de/servlets/DocumentServlet?id=54294>.
- [76] (a) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells*. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720-10728, 10.1021/ja801942j; (b) M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview*. *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1172-1178, 10.1016/j.solener.2011.01.018.
- [77] (a) M. Grätzel, *Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells*. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798, 10.1021/ar900141y; (b) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Metallfreie organische Farbstoffe für farbstoffsensibilisierte Solarzellen – von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu Designregeln*, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2510 – 2536, 10.1002/ange.200804709; *Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 14, 2474-2499, 10.1002/anie.200804709.
- [78] H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter, E. Drost, H. M. Lüscho, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K. A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter, R. Schiele, J. Coombes, M. Hosford, D. F. Lupton, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2018**, 1-73, 10.1002/9783527306732.a21\_075.pub2.
- [79] (a) J. Gong, S. B. Darling, F. You, *Perovskite photovoltaics: life-cycle assessment of energy and environmental impacts*. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1953-1968, 10.1039/C5EE00615E; (b) M. K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Grätzel, *Synthesis*

- of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells. Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460-1467, 10.1016/j.ccr.2005.03.025.
- [80] (a) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597-606, 10.1021/jp026963x; (b) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336-14341, 10.1021/jp0365965; (c) P. P. Kumavat, P. Sonar, D. S. Dalal, *An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78*, 1262-1287, 10.1016/j.rser.2017.05.011.
- [81] (a) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 246-252, 10.1002/adfm.200400272; (b) K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. Chem. Commun.* **2003**, 252-253, 10.1039/B210384B; (c) T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO<sub>2</sub> Solar Cells. Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806-1812, 10.1021/cm0349708.
- [82] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid. J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224-7230, 10.1021/jp067872t.
- [83] Z. Ning, Y. Fu, H. Tian, *Improvement of dye-sensitized solar cells: what we know and what we need to know. Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1170-1181, 10.1039/C003841E.
- [84] U. Tokiko, I. Masanori, K. Kozo, *Crystal Structure and Related Properties of Phenothiazine Cation Radical-Hexachloroantimonate. Monoclinic(I) Form. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577-582, 10.1246/bcsj.56.577.
- [85] (a) X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Phenothiazine-Based Conjugated Polymers: Synthesis, Electrochemistry, and Light-Emitting Properties. Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999, 10.1021/ma035087y; (b) R. Y. Lai, X. Kong, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *Synthesis, Cyclic Voltammetric Studies, and Electrogenerated Chemiluminescence of a New Phenylquinoline-Biphenothiazine Donor-Acceptor Molecule. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12631-12639, 10.1021/ja036600q; (c) X. Zhang, S. A. Jenekhe, *Electroluminescence of Multicomponent Conjugated Polymers. 1. Roles of Polymer/Polymer Interfaces in Emission Enhancement and Voltage-Tunable Multicolor Emission in Semiconducting Polymer/Polymer Heterojunctions. Macromolecules* **2000**, *33*, 2069-2082, 10.1021/ma991913k.
- [86] F. Otteny, G. Studer, M. Kolek, P. Bieker, M. Winter, B. Esser, *Phenothiazine-Functionalized Poly(norbornene)s as High-Rate Cathode Materials for Organic Batteries. ChemSusChem* **2020**, *13*, 2232-2238, 10.1002/cssc.201903168.
- [87] N. Aizawa, C.-J. Tsou, I. S. Park, T. Yasuda, *Aggregation-induced delayed fluorescence from phenothiazine-containing donor-acceptor molecules for high-efficiency non-doped organic light-emitting diodes. Polym. J.* **2017**, *49*, 197-202, 10.1038/pj.2016.82.
- [88] (a) C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Alkynylated Phenothiazines. Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3534-3548, 10.1002/ejoc.200300250; (b) M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of 3-Acceptor-Substituted and 3,7-Bisacceptor-Substituted Phenothiazines. Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 423-435, 10.1002/ejoc.200500539; (c) S. A. Jenekhe, L. Lu, M. M. Alam, *New Conjugated Polymers with Donor-Acceptor Architectures: Synthesis and Photophysics of Carbazole-Quinoline and Phenothiazine-Quinoline Copolymers and Oligomers Exhibiting Large Intramolecular Charge Transfer. Macromolecules* **2001**, *34*, 7315-7324, 10.1021/ma0100448; (d) T. Meyer, D.

- Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl Rhodanylidene Merocyanines for Dye-Sensitized Solar Cells*. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715, 10.1021/jo202608w.
- [89] Y. Hua, L. T. Lin Lee, C. Zhang, J. Zhao, T. Chen, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, X. Zhu, *Co-sensitization of 3D bulky phenothiazine-cored photosensitizers with planar squaraine dyes for efficient dye-sensitized solar cells*. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13848-13855, 10.1039/C5TA01665G.
- [90] (a) Y. Hua, S. Chang, D. Huang, X. Zhou, X. Zhu, J. Zhao, T. Chen, W.-Y. Wong, W.-K. Wong, *Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance Using Simple Phenothiazine-Based Dyes*. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2146-2153, 10.1021/cm400800h; (b) R. Y.-Y. Lin, F.-L. Wu, C.-T. Li, P.-Y. Chen, K.-C. Ho, J. T. Lin, *High-Performance Aqueous/Organic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Sensitizers Containing Triethylene Oxide Methyl Ether*. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2503-2513, 10.1002/cssc.201500589; (c) W.-I. Hung, Y.-Y. Liao, T.-H. Lee, Y.-C. Ting, J.-S. Ni, W.-S. Kao, J. T. Lin, T.-C. Wei, Y.-S. Yen, *Eugenic metal-free sensitizers with double anchors for high performance dye-sensitized solar cells*. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2152-2155, 10.1039/C4CC09294E; (d) J.-S. Luo, Z.-Q. Wan, C.-Y. Jia, *Recent advances in phenothiazine-based dyes for dye-sensitized solar cells*. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1304-1318, 10.1016/j.ccl.2016.07.002.
- [91] T. Meyer, T. J. J. Müller, *Consecutive Three-Component Synthesis of Donor-Substituted Merocyanines by a One-Pot Suzuki-Knoevenagel Condensation Sequence*. *Organic Materials* **2020**, *02*, 064-070, 10.1055/s-0040-1702148.
- [92] L. Levi, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2015**, [https://docserv.uni-duesseldorf.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-39079/Dissertation\\_Levi.pdf](https://docserv.uni-duesseldorf.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-39079/Dissertation_Levi.pdf).
- [93] A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko, *Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties and applications*. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 141-164, 10.1070/rc2009v078n02abeh003900.
- [94] (a) R. A. Ganeev, R. I. Tugushev, A. A. Ishchenko, N. A. Derevyanko, A. I. Ryasnyansky, T. Usmanov, *Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes*. *Appl. Phys. B* **2003**, *76*, 683-686, 10.1007/s00340-003-1146-2; (b) S. D. G. Bach, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IVB*, Elsevier, Amsterdam, **1997**, 383.
- [95] F. M. Hamer, *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, Interscience, New York, **1964**.
- [96] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim/Germany, 2003, **2003**.
- [97] (a) A. V. Tsukanov, A. D. Dubonosov, V. A. Bren, V. I. Minkin, *Organic chemosensors with crown-ether groups (review)*. *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)* **2008**, *44*, 899-923, 10.1007/s10593-008-0132-3; (b) F.-C. Ho, K.-H. Huang, H.-W. Cheng, Y.-J. Huang, P. Q. Nhien, C.-H. Wu, J. I. Wu, S.-Y. Chen, H.-C. Lin, *FRET processes of bi-fluorophoric sensor material containing tetraphenylethylene donor and optical-switchable merocyanine acceptor for lead ion (Pb<sup>2+</sup>) detection in semi-aqueous media*. *Dyes Pigm.* **2021**, *189*, 109238, 10.1016/j.dyepig.2021.109238.
- [98] (a) A. Saini, C. W. Christenson, T. A. Khattab, R. Wang, R. J. Twieg, K. D. Singer, *Threshold response using modulated continuous wave illumination for multilayer 3D optical data storage*. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 043101, 10.1063/1.4974867; (b) J. P. Tillotson, G. Bogdanov, E. V. Jucov, V. N. Khrustalev, S. Rigin, J. M. Hales, J. W. Perry, T. V. Timofeeva, *Synthesis, structure, linear and nonlinear properties of tricyanofuran-terminated merocyanine dyes*. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1189*, 146-154, 10.1016/j.molstruc.2019.04.001.
- [99] D. L. Traul, F. Sieber, *Inhibitory effects of merocyanine 540-mediated photodynamic therapy on cellular immune functions: A role in the prophylaxis of graft-versus-host disease? Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2015**, *153*, 153-163, 10.1016/j.jphotobiol.2015.09.012.

- [100] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. VanDyke, E. VanLare, G. VanZandt, F. L. White, *Studies in the Cyanine Dye Series. XI.1 The Merocyanines*. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5326-5332, 10.1021/ja01155a095.
- [101] (a) R. S. W. H. H. Günther, F. Sieber, *Sem. Hematol.* **1992**, 88-94; (b) K. S. Gulliya, *Novel Chemotherapeutic Agents, Preactivation in the Treatment of Cancer and Aids*, Springer, **1996**.
- [102] H. Langhals, *Die quantitative Beschreibung der Lösungsmittelpolarität binärer Gemische unter Berücksichtigung verschiedener Polaritätsskalen*. *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2907-2913, 10.1002/cber.19811140821.
- [103] A. A. I. N. A. Davidenko, N. G. Kuvshinskii, *Photonics of Molecular Semiconductor Composites Based on Organic Dyes*. *Naukova Dumka* **2005**.
- [104] K. C. Kreß, T. Fischer, J. Stumpe, W. Frey, M. Raith, O. Beiraghi, S. H. Eichhorn, S. Tussetschläger, S. Laschat, *Influence of Chromophore Length and Acceptor Groups on the Optical Properties of Rigidified Merocyanine Dyes*. *ChemPlusChem* **2014**, 79, 223-232, 10.1002/cplu.201300308.
- [105] J. C. Haenle, Y. Stöckl, R. Forschner, E. Haenle, S. Laschat, *Fluorophobic Effect Promoting Lamellar Self-Assembly of Donor Acceptor Dyes*. *ChemPhysChem* **2018**, 19, 2758-2767, 10.1002/cphc.201800449.
- [106] J. C. Haenle, K. Bruchlos, S. Ludwigs, A. Köhn, S. Laschat, *Rigidified Push–Pull Dyes: Using Chromophore Size, Donor, and Acceptor Units to Tune the Ground State between Neutral and the Cyanine Limit*. *ChemPlusChem* **2017**, 82, 1197-1210, 10.1002/cplu.201700347.
- [107] J. Papadopoulos, *Diversitätsorientierte Multikomponentensynthese und Eigenschaften von Merocyanin- und Cyaninfarbstoffen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2018**, <http://d-nb.info/1160441812/34>.
- [108] R. A. Fisher, *The Design of Experiments*, Vol. 27, Oliver and Boyd, **1935**.
- [109] P. D. Berger, R. E. Maurer, G. B. Celli, *Experimental Design: With Application in Management, Engineering, and the Sciences.*, Springer International Publishing, Cham, **2018**, 23-68, 10.1007/978-3-319-64583-4\_2.
- [110] (a) R. E. S. M. A. Bezerra, E. P. Oliveira, L. S. Villar, and L. A. Escaleira, *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*, Vol. 76, Talanta, **2008**; (b) S. Kikuchi, H. Oda, S. Kiyohara, T. Mizoguchi, *Bayesian optimization for efficient determination of metal oxide grain boundary structures*. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2018**, 532, 24-28, 10.1016/j.physb.2017.03.006.
- [111] (a) D. G. Krige, *A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand*. *J. of the Chem., Metal. and Mining Soc. of South Africa* **1951**, 6, 119–139; (b) J. Močkus, in *Optimization Techniques IFIP Technical Conference Novosibirsk, July 1–7, 1974* (Ed.: G. I. Marchuk), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1975**, pp. 400-404.
- [112] (a) R. M. Maceiczuk, A. J. deMello, *Fast and Reliable Metamodeling of Complex Reaction Spaces Using Universal Kriging*. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 20026-20033, 10.1021/jp506259k; (b) H. Cheng, L. Cheng, Z. Li, Z. Ye, M. Yang, *Method of Hybrid Adaptive Sampling for the Kriging Metamodel and Application in the Hydropurification Process of Industrial Terephthalic Acid*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 19345-19360, 10.1021/acs.iecr.0c03500.
- [113] L. Freier, *Kriging Based Data Analysis and Experimental Design in Biotechnology*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2018**.
- [114] I. Cialenco, G. E. Fasshauer, Q. Ye, *Approximation of stochastic partial differential equations by a kernel-based collocation method*. *Int. J. Comput. Math.* **2012**, 89, 2543-2561, 10.1080/00207160.2012.688111.
- [115] D. M. R. Myers, C. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, 3rd Edition Aufl.*, John Wiley & Son, **2009**.
- [116] (a) B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*. *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 62-67, 10.1002/ciuz.19810150206; (b) J. Heinze, *Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, *Angew. Chem.* **1984**,

- 96, 823-840, 10.1002/ange.19840961104; *Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”*. *New Analytical Methods (25)*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 11, 831-847, 10.1002/anie.198408313; (c) W. V. C. H. Hamann, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [117] R. R. Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements*. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2854-2855, 10.1021/ic50211a080.
- [118] S. G. J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie – Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, Vol. 2.*, Pearson Deutschland, München, **2012**.
- [119] (a) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd Ed.*, **2006**; (b) J. d. P. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [120] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. *Faraday Discuss* **1950**, 9, 14-19, 10.1039/DF9500900014.
- [121] (a) T. Harada, J. M. Rudziński, S. Shinkai, *Relative stabilities of teramethoxycalix[4]arenes: combined NMR spectroscopy and molecular mechanics studies*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 2109-2115, 10.1039/P29920002109; (b) M. Begtrup, G. Boyer, P. Cabildo, C. Cativiela, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. I. García, C. Toiron, P. Vedsø, *<sup>13</sup>C NMR of pyrazoles*. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 107-168, 10.1002/mrc.1260310202.
- [122] (a) M. H. Sarvari, H. Sharghi, *Reactions on a Solid Surface. A Simple, Economical and Efficient Friedel–Crafts Acylation Reaction over Zinc Oxide (ZnO) as a New Catalyst*. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6953-6956, 10.1021/jo0494477; (b) E. K. Raja, D. J. DeSchepper, S. O. N. Lill, D. A. Klumpp, *Friedel-Crafts acylation with amides*. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 5788-5793, 10.1021/jo300922p.
- [123] (a) A. Ianni, S. R. Waldvogel, *Reliable and Versatile Synthesis of 2-Aryl-Substituted Cinnamic Acid Esters*. *Synthesis* **2006**, 2006, 2103-2112; (b) E.-B. Lee, N. Kang, J. Shin, Y.-S. Lee, *Synthesis of 4,4'-Diacryloylphenyl Ether to Conveniently Crosslink Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes via Electron Beam Irradiation*. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, 36, 2944-2947, 10.1002/bkcs.10586; (c) P. E. More, B. P. Bandgar, V. T. Kamble, *Zinc oxide as a regioselective and heterogeneous catalyst for the synthesis of chalcones at room temperature*. *Catal. Commun.* **2012**, 27, 30-32, 10.1016/j.catcom.2012.06.012.
- [124] A. Bugarin, K. D. Jones, B. T. Connell, *Efficient, direct  $\alpha$ -methylenation of carbonyls mediated by diisopropylammonium trifluoroacetate*. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1715-1717, 10.1039/B924577D.
- [125] (a) R. J. Gritter, T. J. Wallace, *The Manganese Dioxide Oxidation of Allylic Alcohols*. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1051-1056, 10.1021/jo01090a006; (b) A. J. Fatiadi, *The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry*. *Synthesis* **1987**, 1987, 85-127.
- [126] (a) D. G. Bachmann, C. C. Wittwer, D. G. Gillingham, *Stereoselective Heck Reactions with Vinyl Sulfoxides, Sulfides and Sulfones*. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 3703-3707, 10.1002/adsc.201300678; (b) Y. Zou, J. Zhou, *Palladium-catalyzed intermolecular Heck reaction of alkyl halides*. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3725-3728, 10.1039/C4CC00297K.
- [127] (a) H. Mayr, S. Lakhdar, B. Maji, A. R. Ofial, *A quantitative approach to nucleophilic organocatalysis*. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1458-1478, 10.3762/bjoc.8.166; (b) D. S. Allgäuer, H. Jangra, H. Asahara, Z. Li, Q. Chen, H. Zipse, A. R. Ofial, H. Mayr, *Quantification and Theoretical Analysis of the Electrophilicities of Michael Acceptors*. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13318-13329, 10.1021/jacs.7b05106.
- [128] P. Chen, P. J. Carroll, S. M. Sieburth, *3-4'-Bipiperidines via Sequential [4 + 4]-[3,3]-Retro-Mannich Reactions*. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4540-4543, 10.1021/ol901743p.
- [129] (a) J. van Alphen, *Pyrazolenines and their rearrangement to form pyrazoles, I\* ): (Pyrazole and pyrazoline derivatives, III)*. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1943**, 62, 485-490, doi:10.1002/recl.19430620712; (b) G. Snatzke, H. Langen, *Synthese und*

- Reaktionen von 3.3-disubstituierten Pyrazoleninen. Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1865-1868, doi:10.1002/cber.19691020611; (c) R. Hüttel, K. Franke, H. Martin, J. Riedl, *Zur Kenntnis der Umlagerung 3.3-disubstituierter Pyrazolenine. Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1433-1446, doi:10.1002/cber.19600930630.
- [130] F. Wilbert, *Ein-Topf-Synthese von Diarylpyrazolen über  $\beta,\beta$ -diarylsubstituierte Enone*, Heinrich Heine Universität, **2016**.
- [131] B. Moll, T. Tichelkamp, S. Wegner, B. Francis, T. J. J. Müller, C. Janiak, *Near-infrared (NIR) surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) study of novel functional phenothiazines for potential use in dye sensitized solar cells (DSSC)*. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 37365-37375, 10.1039/C9RA08675G.
- [132] T. Matsu-ura, S. Sakaguchi, Y. Obora, Y. Ishii, *Guerbet reaction of primary alcohols leading to beta-alkylated dimer alcohols catalyzed by iridium complexes. J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8306-8308, 10.1021/jo061400t.
- [133] (a) L. Freier, J. Hemmerich, K. Schöler, W. Wiechert, M. Oldiges, E. von Lieres, *Framework for Kriging-based iterative experimental analysis and design: Optimization of secretory protein production in Corynebacterium glutamicum. Eng. Life Sci.* **2016**, *16*, 538-549, 10.1002/elsc.201500171; (b) H. Morschett, L. Freier, J. Rohde, W. Wiechert, E. von Lieres, M. Oldiges, *A framework for accelerated phototrophic bioprocess development: integration of parallelized microscale cultivation, laboratory automation and Kriging-assisted experimental design. Biotechnology for Biofuels* **2017**, *10*, 26, 10.1186/s13068-017-0711-6.
- [134] 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*, 329-339, 10.1039/C9QO01318K.
- [135] Y. Hu, Y.-H. He, Z. Guan, *A simple method for the preparation of functionalized trisubstituted alkenes and  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated carbonyl compounds by using natural amino acid L-tryptophan. Catal. Commun.* **2010**, *11*, 656-659, 10.1016/j.catcom.2010.01.016.
- [136] K. van Beurden, S. de Koning, D. Molendijk, J. van Schijndel, *The Knoevenagel reaction: a review of the unfinished treasure map to forming carbon-carbon bonds. Green Chem. Lett. Rev.* **2020**, *13*, 349-364, 10.1080/17518253.2020.1851398.
- [137] P. N. v. B. Stute, Forschungszentrum Jülich, Forschungszentrum Jülich, **2018**.
- [138] (a) S. R. Bobe, A. Gupta, A. Rananaware, A. Bilic, W. Xiang, J. Li, S. V. Bhosale, S. V. Bhosale, R. A. Evans, *Insertion of a naphthalenediimide unit in a metal-free donor-acceptor organic sensitizer for efficiency enhancement of a dye-sensitized solar cell. Dyes Pigm.* **2016**, *134*, 83-90, 10.1016/j.dyepig.2016.06.038; (b) R. Li, X. Lv, D. Shi, D. Zhou, Y. Cheng, G. Zhang, P. Wang, *Dye-Sensitized Solar Cells Based on Organic Sensitizers with Different Conjugated Linkers: Furan, Bifuran, Thiophene, Bithiophene, Selenophene, and Biselenophene. J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7469-7479, 10.1021/jp900972v; (c) M. F. Shah, A. Mirloup, T. H. Chowdhury, A. Sutter, A. S. Hanbazazah, A. Ahmed, J.-J. Lee, M. Abdel-Shakour, N. Leclerc, R. Kaneko, A. Islam, *Cross-conjugated BODIPY pigment for highly efficient dye sensitized solar cells. Sustainable Energy & Fuels* **2020**, *4*, 1908-1914, 10.1039/C9SE01090D.
- [139] W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks. Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1915-1925, 10.1021/cm9036988.
- [140] (a) L. Mayer, L. May, T. J. J. Müller, *The interplay of conformations and electronic properties in N-aryl phenothiazines. Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1206-1217, 10.1039/D0QO00182A; (b) L. Mayer, R. Kohlbecher, T. J. J. Müller, *Concatenating Suzuki Arylation and Buchwald-Hartwig Amination by A Sequentially Pd-Catalyzed One-Pot Process-Consecutive Three-Component Synthesis of C,N-Diarylated Heterocycles. Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15130-15134, 10.1002/chem.202003837.
- [141] G. Pinkus, *Ueber die Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf einige aromatische Amine und Amide. Chem. Ber.* **1892**, *25*, 2798-2806, doi:10.1002/cber.189202502117.

- [142] (a) K. Gavvala, S. Satpathi, P. Hazra, *Ultrafast dynamics of a molecular rotor in chemical and biological nano-cavities*. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72793-72800, 10.1039/C5RA13298C; (b) D. Maity, A. K. Manna, D. Karthigeyan, T. K. Kundu, S. K. Pati, T. Govindaraju, *Visible–Near-Infrared and Fluorescent Copper Sensors Based on Julolidine Conjugates: Selective Detection and Fluorescence Imaging in Living Cells*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11152-11161, 10.1002/chem.201101906; (c) J. O. S. Varejão, E. V. V. Varejão, S. A. Fernandes, *Synthesis and Derivatization of Julolidine: A Powerful Heterocyclic Structure*. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 4273-4310, 10.1002/ejoc.201900398; (d) A. Pallikkara, K. Ramakrishnan, *Efficient charge collection of photoanodes and light absorption of photosensitizers: A review*. *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 1425-1448, 10.1002/er.5941.
- [143] A. W. D. B. Glass, *Julolidine*. *Org. Synth.* **1946**, *26*, 40, 10.15227/orgsyn.026.0040.
- [144] M. Murata, T. Sambommatsu, S. Watanabe, Y. Masuda, *An Efficient Catalyst System for Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides with Pinacolborane*. *Synlett* **2006**, *2006*, 1867-1870.
- [145] (a) G. A. Sommer, L. N. Mataranga-Popa, R. Czerwieńec, T. Hofbeck, H. H. H. Homeier, T. J. J. Müller, H. Yersin, *Design of Conformationally Distorted Donor–Acceptor Dyads Showing Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence*. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3692-3697, 10.1021/acs.jpcllett.8b01511; (b) E. Merkul, E. Schäfer, T. J. J. Müller, *Rapid synthesis of bis(hetero)aryls by one-pot Masuda borylation–Suzuki coupling sequence and its application to concise total syntheses of meridianins A and G*. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3139-3141, 10.1039/C1OB05310H.
- [146] A. W. Franz, *Funktionale (Oligo)Phenothiazine zum Aufbau von Hybridmaterialien und zur Oberflächenmodifikation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2008**, <https://d-nb.info/994999216/34>.
- [147] M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines. A Facile Access to Electrophore Building Blocks*. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7509-7512, 10.1021/jo034555z.
- [148] C. Dostert, T. J. J. Müller, *A one-pot dilithiation–lithium–zinc exchange–Negishi coupling approach to 2,6-di(hetero)aryl substituted dithienothiazines – a novel class of electronically fine-tunable redox systems*. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 481-491, 10.1039/C5QO00046G.
- [149] C. Monnereau, E. Blart, F. Odobel, *A cheap and efficient method for selective para-iodination of aniline derivatives*. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5421-5423, 10.1016/j.tetlet.2005.05.117.
- [150] F. Cerit, *Synthese neuartiger 7-donorsubstituierter 3-Bromphenothiazine*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2018**.
- [151] (a) J. Nau, A. P. W. Schneeweis, T. J. J. Müller, *Dithienothiazine dimers, trimers and polymers – novel electron-rich donors with red-shifted luminescence*. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 621-630, 10.1039/C9QM00591A; (b) L. Bensch, I. Gruber, C. Janiak, T. J. J. Müller, *5-(Hetero)aryl-Substituted 9-Hydroxyphenalenones: Synthesis and Electronic Properties of Multifunctional Donor–Acceptor Conjugates*. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10551-10558, 10.1002/chem.201700553.
- [152] (a) M. J. Im, J. Park, Y.-S. Gal, J. H. Moon, J. Y. Lee, S.-H. Jin, *Synthesis and characterization of Y-shape electron donor–acceptor type organic dyes for dye-sensitized solar cells*. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 319-326, 10.1016/j.matchemphys.2013.01.044; (b) Y.-Q. Yan, Y.-Z. Zhu, J. Han, P.-P. Dai, M. Yan, J.-Y. Zheng, *Fine tuning of the photovoltaic properties of triarylethylene-bridged dyes by altering the position and proportion of phenyl/thienyl groups*. *Dyes Pigm.* **2020**, *183*, 108630, 10.1016/j.dyepig.2020.108630.
- [153] (a) G. Cai, N. Bozhkova, J. Odingo, N. Berova, K. Nakanishi, *Circular dichroism exciton chirality method. New red-shifted chromophores for hydroxyl groups*. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7192-7198, 10.1021/ja00069a016; (b) H. Agnihotri, P. Mahalingavelar, H. Mande, P. Ghalsasi, S. Kanvah, *Amino substituted 4-pyridylbutadienes: Synthesis and fluorescence investigations*. *Dyes Pigm.* **2015**, *123*, 341-348, 10.1016/j.dyepig.2015.08.018.

- [154] (a) M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Large Quadratic Hyperpolarizabilities with Donor–Acceptor Polyenes Exhibiting Optimum Bond Length Alternation: Correlation Between Structure and Hyperpolarizability*. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091-1104, 10.1002/chem.19970030717; (b) H. Zhang, H. Xiao, Z. Chen, F. Liu, F. Huo, S. Bo, L. Qiu, Z. Zhen, *Improved electro-optical property by introducing stronger acceptor to thermal stable chromophores using modified julolidine as donor*. *Dyes Pigm.* **2019**, *167*, 245-254, 10.1016/j.dyepig.2018.05.018.
- [155] P. Minei, G. Iasilli, G. Ruggeri, V. Mattoli, A. Pucci, *Molecular Rotors with Aggregation-Induced Emission (AIE) as Fluorescent Probes for the Control of Polyurethane Synthesis*. *Chemosensors* **2021**, *9*, 3.
- [156] C. Dall'Agnese, K. Komatsu, M. Koshika, D. Morikawa, K. I. Moineau-Chane Ching, S. Mori, *Enhancement of quantum efficiency by co-adsorbing small julolidine dye and bulky triphenylamine dye in dye-sensitized solar cells*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *356*, 403-410, 10.1016/j.jphotochem.2018.01.021.
- [157] J. Ni, A. Taniguchi, S. Ozawa, Y. Hori, Y. Kuninobu, T. Saito, T. C. Saido, T. Tomita, Y. Sohma, M. Kanai, *Near-Infrared Photoactivatable Oxygenation Catalysts of Amyloid Peptide*. *Chem* **2018**, *4*, 807-820, 10.1016/j.chempr.2018.02.008.
- [158] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195, 10.1021/cr00002a004.
- [159] N. R. Armstrong, P. A. Veneman, E. Ratcliff, D. Placencia, M. Brumbach, *Oxide Contacts in Organic Photovoltaics: Characterization and Control of Near-Surface Composition in Indium–Tin Oxide (ITO) Electrodes*. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1748-1757, 10.1021/ar900096f.
- [160] S. Manoharan, S. Anandan, *Cyanovinylyl substituted benzimidazole based (D– $\pi$ –A) organic dyes for fabrication of dye sensitized solar cells*. *Dyes Pigm.* **2014**, *105*, 223-231, 10.1016/j.dyepig.2014.02.010.
- [161] S. Stafström, J. L. Brédas, *Evolution of structure and electronic properties in oxidized polyaniline as a function of the torsion angle between adjacent rings*. *Synth. Met.* **1986**, *14*, 297-308, 10.1016/0379-6779(86)90043-3.
- [162] J. Kandhadi, F. Cheng, H.-H. Wang, A. Ali, L.-L. Wang, H. Wang, H.-Y. Liu, *Corrole-phenothiazine and porphyrin-phenothiazine dyads connected at  $\beta$ -position: Synthesis and photophysical properties*. *Dyes Pigm.* **2017**, *143*, 368-378, 10.1016/j.dyepig.2017.04.062.
- [163] M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H.-G. Kuball, T. J. J. Müller, *Synthesis, Electronic, and Electro-Optical Properties of Emissive Solvatochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes*. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998, 10.1002/chem.201100592.
- [164] (a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Wallingford, CT, **2016**; (b) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements*. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193-2218, 10.1063/1.455064; (c) G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms*. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081-6090, 10.1063/1.460447; (d) C. Adamo, V. Barone, *Toward reliable density functional*

- methods without adjustable parameters: The PBE0 model. J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170, 10.1063/1.478522; (e) A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652, 10.1063/1.464913.
- [165] (a) L. Zhang, J. M. Cole, *Dye aggregation in dye-sensitized solar cells. J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19541-19559, 10.1039/C7TA05632J; (b) D. Liu, R. W. Fessenden, G. L. Hug, P. V. Kamat, *Dye Capped Semiconductor Nanoclusters. Role of Back Electron Transfer in the Photosensitization of SnO<sub>2</sub> Nanocrystallites with Cresyl Violet Aggregates. J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583-2590, 10.1021/jp962695p.
- [166] (a) S. V. Kumar, S. K. Yadav, B. Raghava, B. Saraiyah, H. Ila, K. S. Rangappa, A. Hazra, *Cyclocondensation of Arylhydrazines with 1,3-Bis(het)arylmonothio-1,3-diketones and 1,3-Bis(het)aryl-3-(methylthio)-2-propenones: Synthesis of 1-Aryl-3,5-bis(het)arylpurazoles with Complementary Regioselectivity. J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4960-4973, 10.1021/jo400599e; (b) M. J. Naim, O. Alam, F. Nawaz, M. J. Alam, P. Alam, *Current status of purazole and its biological activities. J. Pharm. Bioallied Sci.* **2016**, *8*, 2-17, 10.4103/0975-7406.171694.
- [167] J. Shi, Z. Chai, C. Zhong, W. Wu, J. Hua, Y. Dong, J. Qin, Q. Li, Z. Li, *New efficient dyes containing tert-butyl in donor for dye-sensitized solar cells. Dyes Pigm.* **2012**, *95*, 244-251, 10.1016/j.dyepig.2012.03.027.
- [168] Y. Kita, T. Dohi, *Pioneering Metal-Free Oxidative Coupling Strategy of Aromatic Compounds Using Hypervalent Iodine Reagents. Chem. Rec.* **2015**, *15*, 886-906, 10.1002/tcr.201500020.
- [169] Y. Kita, M. Gyoten, M. Ohtsubo, H. Tohma, T. Takada, *Non-phenolic oxidative coupling of phenol ether derivatives using phenyliodine(III) bis(trifluoroacetate). Chem. Commun.* **1996**, 1481-1482, 10.1039/CC9960001481.
- [170] (a) A. Saini, K. R. J. Thomas, C.-T. Li, K.-C. Ho, *Organic dyes containing fluorenylidene functionalized phenothiazine donors as sensitizers for dye sensitized solar cells. J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2016**, *27*, 12392-12404, 10.1007/s10854-016-5146-5; (b) K. R. Justin Thomas, A. Baheti, *Fluorene based organic dyes for dye sensitised solar cells: structure–property relationships. Mater. Technol.* **2013**, *28*, 71-87, 10.1179/1753555712Y.0000000036; (c) A. Baheti, P. Tyagi, K. R. J. Thomas, Y.-C. Hsu, J. T. s. Lin, *Simple Triarylamine-Based Dyes Containing Fluorene and Biphenyl Linkers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8541-8547, 10.1021/jp902206g.
- [171] F. Rataboul, A. Zapf, R. Jackstell, S. Harkal, T. Riermeier, A. Monsees, U. Dingerdissen, M. Beller, *New Ligands for a General Palladium-Catalyzed Amination of Aryl and Heteroaryl Chlorides. Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2983-2990, 10.1002/chem.200306026.
- [172] X.-H. Xu, G.-K. Liu, A. Azuma, E. Tokunaga, N. Shibata, *Synthesis of Indole and Biindolyl Triflones: Trifluoromethanesulfonylation of Indoles with Tf<sub>2</sub>O/TTBP (2,4,6-tri-tert-butylpyridine) System. Org. Lett.* **2011**, *13*, 4854-4857, 10.1021/ol201931x.
- [173] M. Sailer, *Elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene: Aufbau und Untersuchung höherer Phenothiazin-Oligomere und -Polymere*, Ruprecht-Karls-Universität **2006**, [http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/6967/1/Dissertation\\_Markus\\_Sailer.pdf](http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/6967/1/Dissertation_Markus_Sailer.pdf).
- [174] (a) J. K. G. Gritzner, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1527-1532, 10.1351/pac198254081527; (b) G. Gritzner, J. Kúta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents: IUPC commission on electrochemistry. Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 869-873, 10.1016/0013-4686(84)80027-4.
- [175] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102, 10.1016/S0020-1693(99)00407-7.
- [176] Q. Jiang, T. Guo, Q. Wang, P. Wu, Z. Yu, *Rhodium(I)-Catalyzed Arylation of  $\beta$ -Chloro Ketones and Related Derivatives through Domino Dehydrochlorination/ Conjugate Addition. Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1874-1880, 10.1002/adsc.201200821.

- [177] M. S. Chen, N. Prabakaran, N. A. Labenz, M. C. White, *Serial Ligand Catalysis: A Highly Selective Allylic C–H Oxidation*. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970-6971, 10.1021/ja0500198.
- [178] F. Carson, S. Agrawal, M. Gustafsson, A. Bartoszewicz, F. Moraga, X. Zou, B. Martín-Matute, *Ruthenium Complexation in an Aluminium Metal–Organic Framework and Its Application in Alcohol Oxidation Catalysis*. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15337-15344, 10.1002/chem.201200885.
- [179] Y. Zhang, B. Liu, X. Wu, R. Li, X. Ning, Y. Liu, Z. Liu, Z. Ge, R. Li, Y. Yin, *New pyridin-3-ylmethyl carbamodithioic esters activate pyruvate kinase M2 and potential anticancer lead compounds*. *Biorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 4815-4823, 10.1016/j.bmc.2015.05.041.
- [180] M. Strohmeier, K. Leach, M. A. Zajac, *Asymmetric Conjugate Addition of Glycine Derivatives under Copper Catalysis*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12543 – 12546, 10.1002/ange.201105258; *Asymmetric Conjugate Addition of Glycine Derivatives under Copper Catalysis*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 51, 12335-12338, 10.1002/anie.201105258.
- [181] G. Pandey, J. Vaitla, *Desulfonylative Methenylation of  $\beta$ -Keto Sulfones*. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4890-4893, 10.1021/acs.orglett.5b02455.
- [182] J. Liu, S. Ma, *Iron-Catalyzed Aerobic Oxidation of Allylic Alcohols: The Issue of C=C Bond Isomerization*. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5150-5153, 10.1021/ol402434x.
- [183] K. Troshin, C. Schindele, H. Mayr, *Electrophilicities of Symmetrically Substituted 1,3-Diarylallyl Cations*. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9391-9408, 10.1021/jo201668w.
- [184] H. Katayama, M. Ohkoshi, K. Kaneko, *Amino-Claisen Rearrangement. IV. Quaternary Amino-Claisen Rearrangement of N-Allyljulolidinium Derivatives*. *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 1770-1779, 10.1248/cpb.32.1770.
- [185] R. Saito, *Non-CRET-Based Green Chemiluminescence of Imidazopyrazinone Modified by 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[*i,j*]quinolizine as a Strong Electron-Donating Unit*. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, *81*, 2831-2840, 10.3987/COM-10-12024.
- [186] H. Zhang, Q. Wei, G. Zhu, J. Qu, B. Wang, *A facile and expeditious approach to substituted 1H-pyrazoles catalyzed by iodine*. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2633-2637, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.05.020>.
- [187] B. Willy, T. J. J. Müller, *Regioselective Three-Component Synthesis of Highly Fluorescent 1,3,5-Trisubstituted Pyrazoles*. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 4157-4168, 10.1002/ejoc.200800444.
- [188] M. Outirite, M. Lebrini, M. Lagrenee, F. Bentiss, *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 503-505.
- [189] B. J. Coe, D. Rusanova, V. D. Joshi, S. Sánchez, J. Vávra, D. Khobragade, L. Severa, I. Císařová, D. Šaman, R. Pohl, K. Clays, G. Depotter, B. S. Brunschwig, F. Teplý, *Helquat Dyes: Helicene-like Push–Pull Systems with Large Second-Order Nonlinear Optical Responses*. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1912-1920, 10.1021/acs.joc.5b02692.
- [190] H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells*. *Chem. Commun.* **2007**, 3741-3743, 10.1039/B707485A.