Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale – eine neue Klasse von Chromophoren mit Emission im Festkörper und im Aggregat

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Lukas Biesen
aus Duisburg

Düsseldorf, Oktober 2022

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

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2022

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 25.10.2022



Lukas Biesen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2019 bis Oktober 2022 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl I: Organische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert (bzw. befinden sich in Vorbereitung) oder in Form von Vorträgen bzw. Postern auf Fachtagungen präsentiert.

Publikationen

(1) L. Biesen, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Solid-State Emissive Aroyl-S,N-Ketene Acetals with Tunable Aggregation-Induced Emission Characteristics. Angew. Chem.* **2020**, *132*, 10123-10127; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 10037-10041. DOI: 10.1002/anie.201916396

(2) L. Biesen, T. J. J. Müller*, Solid-state emissive biphenylene bridged bisaroyl-S,N-ketene acetals as distinct aggregation-induced enhanced emitters and fluorometric probes*, *Aggregate*, **2021**, *2*, 1-6. DOI: 10.1002/agt2.105

(3) L. Biesen, L. May, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Communication of Bichromophore Emission upon Aggregation – Aroyl-S,N-ketene Acetals as Multifunctional Sensor Merocyanines, Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13426-13434. DOI: 10.1002/chem.202102052

(4) L. Biesen, J. Krenzer, N. Nirmalananthan-Budau, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Asymmetrically bridged aroyl-S,N-ketene acetal-based multichromophores with aggregation-induced tunable emission*, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 5374-5381. DOI: 10.1039/D2SC00415A

(5) L. Biesen, D. Woschko, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Solid-State and Aggregate Emission of Aroyl-S,N-Ketene Acetals are Controlled and Tuned by their Substitution Pattern, Chem. Eur. J.* **2022**. DOI: 10.1002/chem.202202579

(6) L. Biesen, Y. Hartmann, T. J. J. Müller, *Solid-State Emissive Alkynylated And Triazole-linked Aroyl-S,N-ketene Acetals with Aggregation-Induced Enhanced Emission Characteristics*, (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

(7) L. Biesen, Y. Hartmann, T. J. J. Müller, *Aroylated Aroyl-S,N-ketene Acetals and Pyrazolo-S,N-ketene Acetals as Red-Shifted Solid-State and Aggregation-Induced Emitters*, (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

(8) L. Biesen, T. J. J. Müller, *Tunable Complexation Behavior Of Aroyl-S,N-ketene Acetals*, (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

(9) L. Biesen, T. J. J. Müller, *Etherfied Aroyl-S,N-ketene Acetals as a Pathway to Aggregation-induced white-light emission*, (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

(10) L. Biesen, T. J. J. Müller, *De Novo Enlarged Aroyl-S,N-ketene Acetals by unsual nucleophilic Triethylamine attack with pronounced AIE-properties* (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

Darüber hinaus erschienen folgende Publikationen (bzw. sind in Vorbereitung), die jedoch nicht direkt Teil der vorliegenden Arbeit sind.

(1) M. Denißen, R. Hannen, D. Itskalov, L. Biesen, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, G. J. Reiss, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer. Chem. Commun*. **2020**, *56*, 7407-7410. DOI: 10.1039/d0cc03451g (**backcover picture**)

(2) L. Biesen, T. J. J. Müller, *Multicomponent and One-pot Syntheses of Quinoxalines. Adv. Synth Catal.,* **2021**, *363*, 980-1006. DOI: 10.1002/adsc.202001219

(3) D. Drießen, L. Biesen, T. J. J. Müller, *Sequentially Catalyzed Three-Component Masuda-Suzuki Sonogashira Synthesis of Fluorescent 2-Alkynyl-4-(7-azaindolyl)pyrimidines: Three Palladium Catalyzed Processes in a One-Pot Fashion. Synlett,* **2021**, *32*, 491-496. DOI: 10.1055/s-0040-1707818

(4) A.-L. Elsner, L. Biesen, T. J. J. Müller, *Pseudo-five-component synthesis of indolone-3-aminopropenylidene merocyanine dimers and their attenuated aggregation-induced emission. Arkivoc,* **2021**, *3*, 0-0. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.419

(5) J. Nau, V. Brüning, L. Biesen, T.-O. Knedel, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Conjugated syn,syn-Dithienothiazine Donor-Acceptor-Donor Dumbbells . Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, 1-11. DOI: 10.1002/ejoc.202101398

(6) L. Biesen, T. J. J. Müller, *Chapter 15: Multicomponent Reactions as Synthetic Design Tools of AIE and Emission Solvatochromic Quinoxalines*, in *Handbook of Aggregation-Induced Emission, Volume 1:Tutorial Lectures and Mechanism Studies*, (Hrsg. Y. Tang, B. Z. Tang), **2022**, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken.

(7) T. Crovetto, L. Biesen. F. Merkt, T. J. J. Müller, R. Riva, *Bright Solid-State Emissive Furo[2,3-c]isoquinoline With Pronounced Aggregation-Induced Emission Characteristics*, (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

(8) J. Krenzer, L. Biesen, T. J. J. Müller, *Communicating Short-Distance Aroyl-S,N-Ketene Acetal Bichromophores with Controllable Emission Properties*, (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

(9) J. Niedballa, L. Biesen, T. J. J. Müller, *Two Step MCR Synthesis Towards Solid-State Emissive 4-Amino-1,2-quinolones*, (vorläufiger Arbeitstitel), Manuskript in Vorbereitung.

Vorträge auf Fachtagungen

(1) *Aggregate Assemble: A Novel Class of Solid-State Emissive Aroyl-S,N-Ketene Acetals With Tunable Aggregation-Induced Emission Characteristics*, L. Biesen, *15th J-NOST Conference for Research Scholars*, **2019**, Delhi, Indien.

(2) *Communication of Biluminophores Upon Aggregation – Aroyl-S,N-ketene Acetals as Multifunctional Sensor Merocyanines* (Poster-Flashvortrag), L. Biesen, *GdCh-Wissenschaftsforum Chemie*, **2021**, Online-Tagung.

Des Weiteren wurden Teile dieser Arbeit bereits im Rahmen diverser Science Slams humoristisch verarbeitet.

Posterpräsentationen auf Fachtagungen

(1) *Aggregation-Induced Emissive Aroyl-S,N-Ketene Acetals With Tunable Solid-State Emission Characteristics*, L. Biesen, T. J. J. Müller, *Central European Conference On Photochemistry,* **2020**, Bad Hofgastein, Österreich.

(2) *Communicating Chromophores – Aroyl-S,N-Ketene Acetal-based Bichromophores with Aggregation-switchable Fluorescence Properties*, L. Biesen, L. May, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *21th Tetrahedron Symposium,* **2021**, Online-Tagung.

(3) *Communication of Biluminophores Upon Aggregation – Aroyl-S,N-ketene Acetals as Multifunctional Sensor Merocyanines*, L. Biesen, L. May, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *GdCh-Wissenschaftsforum Chemie*, **2021**, Online-Tagung.

Betreute Bachelorarbeiten

Drei Bachelorarbeiten wurden basierend auf den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Promotionsstudien von mir 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) D. Wenzel, Bachelorarbeit, *Synthese und photophysikalische Eigenschaften von Aroyl-S,N-Ketenacetal-Dimeren*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2019**.

- Erprobung von Synthesekonzepten zur Synthese der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8**.

(2) J. Krenzer, Bachelorarbeit, *Synthese von festkörperemittierenden Trichromophoren*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.

- Synthese und Untersuchung der Verbindungen **30n**, **31s**, **35i**, **35t** und **35u**.

(3) Y. Hartmann, Bachelorarbeit, *Synthese und photophysikalische Eigenschaften von alkinylierten und aroylierten Aroyl-S,N-Ketenacetalen,* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.

- Synthese und Untersuchung der Verbindungen **37a**, **35c, 35d, 35g-35k, 35o-35q, 38a-38b, 41a, 41b, 41d** und **41e**.

Eigenbeteiligung

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.2 („Erste Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. Biesen, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Solid-State Emissive Aroyl-S,N-Ketene Acetals with Tunable Aggregation-Induced Emission Characteristics. Angew. Chem.* **2020**, *132*, 10123-10127; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 10037-10041. DOI: 10.1002/anie.201916396). *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische, photophysikalische und quantenchemische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die zusätzlichen photophysikalischen Messungen ausgesuchter Chromophore **5c**, **5ab**, **5bh**, **5cd** und **5cr** hinsichtlich ihrer Fluoreszenzlebensdauern, Quantenausbeuten und Aggregationsverhalten ebenso wie die Verkapselungsexperimente und die Untersuchung der Partikel wurden von *Dr. Nithiya Nirmalananthan-Budau* durchgeführt. Die CLSM-Messungen wurden von *Dr. Karin Hoffmann* durchgeführt. *Dr. Ute Resch-Genger* hat das Manuskript überarbeitet. 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 86

Abbildungen 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 45, 46, 47, 48

Tabellen 5, 6, 7, 8

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.2 („Erste Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. Biesen, D. Woschko, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Full Control On Solid-State Emission And Aggregation-Induced Emission Properties of Aroyl-S,N-Ketene Acetals, Chem. Eur. J.* **2022**. DOI: 10.1002/chem.20220257910.1002/chem.202202579. *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische und photophysikalische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die Kristallstrukturen und die Analysen der

Wechselwirkungen wurden von *Dennis Woschko* durchgeführt und von *Prof. Dr. Christoph Janiak* überarbeitet. 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 80, 90, 101

Abbildungen 20, 21, 22, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43

Tabellen 1, 2, 3, 4, 36, 37, 38, 39, 40

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.3 („Zweite Generation der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale: Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. Biesen, T. J. J. Müller*, Solid-state emissive biphenylene bridged bisaroyl-S,N-ketene acetals as distinct aggregation-induced enhanced emitters and fluorometric probes*, *Aggregate*, **2021**, *2*, 1-6. DOI: 10.1002/agt2.105). *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische und photophysikalische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. 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 129, 131, 132

Abbildungen 67, 68, 69, 71, 72, 73

Tabellen 13, 14

Teile der Ergebnisse von Kapitel 3.4 („Dritte Generation der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale: Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. Biesen, L. May, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Communication of Bichromophore Emission upon Aggregation – Aroyl-S,N-ketene Acetals as Multifunctional Sensor Merocyanines, Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13426-13434. DOI: 10.1002/chem.202102052). *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische und photophysikalische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. *Dr. Lars May* führte die quantenchemischen Rechnungen durch. Die zusätzlichen photophysikalischen Messungen der ausgesuchten Chromophore **28h**, **28t** und **28ad** hinsichtlich ihrer Fluoreszenzlebensdauern, Quantenausbeuten und Aggregationsverhalten ebenso wie die Verkapselungsexperimente und die Untersuchung der Partikel wurden von *Dr. Nithiya Nirmalananthan-Budau* durchgeführt. Die CLSM-Messungen wurden von *Dr. Karin Hoffmann* durchgeführt. *Dr. Ute Resch-Genger* hat das Manuskript überarbeitet. Die folgenden Schemata und Tabellen 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 150, 152, 154, 155

Abbildungen 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 92

Tabellen 15, 16, 17, 18

Teile der Ergebnisse aus Kapitel 3.5 („Vierte Generation der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale: Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore“) wurden bereits in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (L. Biesen, J. Krenzer, N. Nirmalananthan-Budau, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *Asymmetrically bridged aroyl-S,N-ketene acetal-based multichromophores with aggregation-induced tunable emission*, *Chem. Sci.*, **2022**, DOI: 10.1039/D2SC00415A). *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* hat das thematische Vorgehen allzeit begleitet und das Konzept für die Veröffentlichung formuliert. Die synthetische und photophysikalische Ausarbeitung sowie die erste Niederschrift des Manuskriptes erfolgten durch mich. Die synthetischen Arbeiten wurden durch *Julius Krenzer* im Rahmen einer Bachelorarbeit unterstützt (Synthese der Verbindungen **35i**, **35t** und **35u**). Die zusätzlichen photophysikalischen Messungen der ausgesuchten Chromophore **35o** und **35u** hinsichtlich ihrer Fluoreszenzlebensdauern, Quantenausbeuten und Aggregationsverhalten ebenso wie die Verkapselungsexperimente und die Untersuchung der Partikel wurden von *Dr. Nithiya Nirmalananthan-Budau* durchgeführt. *Dr. Ute Resch-Genger* hat das Manuskript überarbeitet. 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 177, 178, 181, 182, 183

Abbildungen 99, 100, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116

Tabellen 19, 21, 22

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in den vergangenen Jahren auf meinem Weg zur Promotion begleitet und unterstützt haben. Sollte ich vergessen haben, einen Beitrag zu erwähnen, so bitte ich dies zu entschuldigen.

Mein erster Dank gilt selbstverständlich Herrn *Prof. Dr. Thomas J. J. Müller* für die enge und gute Betreuung, die andauernde Unterstützung und die hochinteressante Aufgabenstellung sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen. Insbesondere die Freiheit, mein Dissertationsprojekt selbstständig mit Leben zu füllen und auszugestalten, weiß ich sehr zu schätzen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens und die zahlreichen Hilfestellungen möchte ich mich bei *PD Dr. Klaus Schaper* bedanken. Darüber hinaus möchte ich ihm danken dafür, dass er Herz und Seele des Arbeitskreises ist, für die allzeitige Hilfestellung bei jeglichen fachlichen Problemen und den beständigen Input an relevanten und irrelevanten Fakten.

Dr. Stefan Beutner möchte ich danken für die konstant reibungslose Organisation aller Praktikums- und Betreuungsdienste sowie bei der Hilfe bei sämtlichen administrativen Problemen. *Dr. Bernhard Mayer* möchte ich danken für die Hilfe bei gerätetechnischen Problemen und die vielen fachlichen Erklärungen.

Ich möchte auch allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern danken, darunter *Heidi Webers, Dagmar Riedl, Dagmar Koschel* und *Eric Schönstein*, die mir eine reibungslose Laborarbeit und Praktikumsbetreuung ermöglicht haben, *Michael Webers* danke ich für die blitzschnelle Reparatur diverser Laborgeräte und Pumpen. Aufgrund der großen Zahl notwendiger Analysen meiner Verbindungen gebührt auch hier vielen Leuten mein Dank: Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich *Maria Beuer* und *Moanad Aian*, für die Aufnahme der IR-Spektren gebührt mein Dank *Dagmar Koschel*. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei *Ralf Bürgel* und *Dr. Peter Tommes* für die massenspektrometrische Untersuchung meiner Proben. Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich *Gabriela Zerta*.

Für die kristallographische Untersuchung ausgewählter Verbindungen möchte ich *Dennis Woschko* und *Prof. Dr. Christoph Janiak* danken.

Für die sehr erfolgreiche und fruchtbare Kooperation während meiner Promotionszeit und die herzliche Aufnahme während meines Messaufenthalts in Berlin und die intensive Untersuchung meiner Chromophore hinsichtlich ihres Aggregations- und Verkapselungsverhaltens möchte ich *Dr. Nithiya Nirmalananthan-Budau*, *Dr. Karin Hoffmann* und *Dr. Ute Resch-Genger* danken.

Meinen Bachelorstudenten *Daniel Wenzel*, *Julius Krenzer* und *Yannic Hartmann* möchte ich für ihr Interesse und ihre engagierte Mitarbeit danken. Hierbei möchte ich vor allem *Julius Krenzer* und *Yannic Hartmann* hervorheben, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeit Außerordentliches weit über alle Anforderungen geleistet haben. An dieser Stelle freut mich insbesondere, dass *Julius Krenzer* das Thema der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale im Arbeitskreis Müller weiterführen wird. Frei nach Meister Yoda bin ich, worüber sie hinauswachsen.

Nicht genug danken kann ich sämtlichen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für wiederholte Denkanstöße, fachliche Unterstützung und ein ausgezeichnetes Arbeitsklima inner- und außerhalb des Labors. Es war mir eine Freude und eine Ehre, mit solch ausgezeichneten Wissenschaftlern zusammenzuarbeiten, es war ohne Frage die mit Abstand beste und lustigste Zeit meines gesamten Studiums. In diesem Zusammenhang möchte ich insbesondere *Philippe Mayer, Kai Ries, Laura Kloeters, Larissa Hinz, Marco Kruppa, Simone Hauer, Laura Mayer*, *Regina Kohlbrecher, Tobias Wilcke, Dr. Marvin Stephan, Dr. Patrik Niesobski, Anita Vissers* und *Dr. Lars May* erwähnen. Ich danke den regelmäßigen abendlichen hochhergehenden Munchkin-Runden, auch wenn nicht alles vergeben und vergessen ist.
Marco Kruppa und *Marvin Stephan*, aber auch allen anderen Teilnehmern der morgendlichen Gesprächsrunden danke ich für die wortreichen und wortlosen Diskussionen. *Dr. Lars May* danke ich bei der Hilfe aller unlösbar scheinender Probleme und bei allen Problemen mit DFT-Rechnungen. Danke auch für all die schönen Stunden abseits der Arbeitszeit und für die vielen Freundschaften, die entstanden sind sowie für den meines Erachtens einzigartigen Zusammenhalt innerhalb des Arbeitskreises. Außerdem gilt mein besonderer Dank der „Lichtschwert“-Truppe, bestehend aus *Philippe Mayer*, *Kai Ries*, *Marco Kruppa* und mir. Euch dreien kann ich gar nicht genug danken. Für alles, die unzähligen Stunden des Un- und Irrsinns und den großen Spaß. Niemand sonst hätte sich so schnell und bereitwillig Lichtschwerter geholt. Ihr seid einfach die Besten.
Das natürliche Habitat eines Chemikers ist sein Labor, daher ist die Laboratmosphäre einer der entscheidenden Faktoren, und da hätte es mich nicht besser treffen können. Ich danke *Laura Kloeters* ganz herzlich, für die offenherzige Aufnahme in ihrem Labor zu Beginn meiner Promotion. Mit dem Vervollständigen der Labor-Crew durch *Marco Kruppa* war die Laborbesetzung perfekt. Ich danke *Laura* und *Marco* für eine hervorragende, äußerst produktive und unterhaltsame Zusammenarbeit im Labor, für hitzige und ausdauernde Diskussionen über Chemie, Politik und den ganzen Rest, für passgenaue musikalische Untermalung und stundenlange Hörspiele von den drei ??? bis hin zu Sherlock Holmes. Ich hätte mir kein besseres Labor wünschen können.

Für die aufmerksame, geduldige und gewissenhafte Korrektur dieser Arbeit möchte ich mich aus tiefstem Herzen bei meiner Korrektur-Division bedanken bestehend aus *Marco Kruppa, Dr. Marvin Stephan, Tobias Wilcke, Kai Ries, Burak Kürsat Börüsah, Larissa Hinz, Regina Kohlbecher, Simone Hauer, Lysander Presser,* meinen Eltern *Hiltrud* und *Manfred Biesen* und meinem Bruder *Andreas Biesen* und seiner Frau *Linda Biesen*.

Danken möchte ich ebenfalls *Kamilla Lewicki*, ohne deren Unterstützung und unermüdliche Arbeit diese Dissertation niemals möglich gewesen wäre.

Mein größter Dank gebührt selbstverständlich meinen Eltern *Manfred* und *Hiltrud Biesen*. Ohne sie wäre weder mein Studium noch eine Promotion noch sonst irgendwas denkbar gewesen. Ihre immer präsente Unterstützung in sämtlichen Belangen war meine Basis, auf die ich mich immer voll umfänglich verlassen konnte, die mir, wo immer es ging, Arbeit abnahmen und beistanden mit Rat und Tat. Gleiches gilt auch für meinen Bruder *Andreas Biesen* und seiner Frau *Linda Biesen*, die mir gleichsam den Rücken freigehalten haben und mir durch die vielen aufmunternden Gespräche immer eine große Hilfe waren. Auch danke ich meiner gesamten Verwandtschaft, die immer ein offenes Ohr hatten und an meiner Promotion Anteil genommen haben.

Ebenfalls danken möchte ich auch all meinen Freund*innen, insbesondere allen Mitgliedern der „Scharaderunde“, die mich auch all die Jahre unterstützt haben und für immens wichtige Ablenkung und Freude jenseits der Chemie gesorgt haben.
Drei meiner Freund*innen, der ehemaligen „Düsseldorfer Connection“, möchte ich an dieser Stelle noch besonders hervorheben. *Lukas Bluhmki* danke ich für die vielen Abende der Diskussionen und dem gemeinsamen Genuss der Filmkunst.
Meiner ehemaligen Mitbewohnerin *Karina Dimenshteyn* danke ich dafür, dass sie die beste Mitbewohnerin war, die man haben konnte. Ich danke ihr von Herzen für ihr Verständnis und ihr offenes Ohr nach langen Labortagen, für die unzähligen gemeinsamen Aktivitäten und Stunden und dafür, dass sie bis heute meinen alltäglichen Wahnsinn und meinen Humor ausgehalten hat und die beste Freundin ist, die man haben kann.
Zu guter Letzt möchte ich meinem Laborkollegen und langjährigsten Freund *Marco Kruppa* danken für 16 Jahre Freundschaft und den ganzen gemeinsamen Weg von Schule übers Studium bis zur Promotion. Ohne ihn wäre der Weg wohl ziemlich anders verlaufen. Als meinem ersten Ansprechpartner in sämtlichen Fragen der Chemie und „Jäger des verlorenen Wasserstoffatoms“ kann ich nicht oft genug danke sagen für die Jahre der Freundschaft, die Unterstützung und die unzähligen gemeinsamen Stunden der sachlichen und unsachlichen Diskussionen.

Meine Promotionszeit war ein wilder, fantastischer Ritt, an dem neben den hier aufgeführten Menschen noch viele weitere ihren Anteil hatten, all denen sei auch an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen.

Meinen Eltern, meinem Bruder, seiner Frau und meinen engsten Freund*innen gewidmet.

„Erleuchtete Wesen sind wir, nicht diese rohe Materie.“

Jedi Meister Yoda in *„Star Wars Episode V: Das Imperium schlägt zurück“*

„Geh nicht gelassen in die gute Nacht.
Brenne, rase, wenn das Dunkel sich legt.
Dem sterbenden Licht trotze, wutentfacht.
Der Weise billigt der Dunkelheit Macht,
weil kein Funken je sein Wort erregt,
Geh nicht gelassen in die gute Nacht.
Dem sterbenden Licht trotze, wutentfacht.“

Dylan Thomas aus dem Gedicht *“Do not go gently into that good night””*

“In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.”

Sir Isaac Newton

“Die Alchemie war ein großartiger Traum, faszinierend und unglaublich, aber noch bevor ihre Zeit abgelaufen war, entsprang ihrem Schoß ein viel prächtigeres Kind – die Chemie. Prächtiger deshalb, weil Fakten anstelle von Phantasien rückten und sich der Bereich menschlicher Möglichkeiten unermesslich erweiterte. Sie hat die Wahrscheinlichkeit zur Möglichkeit werden lassen, und aus dem Ideal ist Wirklichkeit geworden.“

Jack London in „*The Rejuvenation of Major Rathbone*”

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung und Abstract 1

1.1 Zusammenfassung 1

1.2 Abstract 15

2 Einleitung und Aufgabenstellung 28

2.1 Einleitung 28

2.2 Aufgabenstellung 34

3 Allgemeiner Teil 36

3.1 Allgemeiner Kenntnisstand und Literaturübersicht 36

3.1.1 Multikomponentenreaktionen (MCR) 36

3.1.2 Aggregationsinduzierte Emission (AIE) 41

3.1.2.1 Historie[39] 41

3.1.2.2 Prinzipien und Mechanismen[44, 98] 44

3.1.2.3 Beispielsysteme und Synthesen[43, 145] 52

3.1.2.4 Anwendungen[43, 54] 59

3.1.3 Merocyanine[57, 187] 67

3.1.3.1 Struktur und Eigenschaften 67

3.1.3.2 Synthesen 68

3.1.3.3 Anwendungen 73

3.1.4 Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 75

3.1.5 Methoden 81

3.1.5.1 Absorptionsspektroskopie 81

3.1.5.2 Emissionsspektroskopie 82

3.2 Erste Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 84

3.2.1 Edukte 84

3.2.1.1 Strukturaufklärung der Benzothiazoliumsalze **3** 90

3.2.2 Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** 93

3.2.3 Strukturaufklärung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** 111

3.2.3.1 NMR-Spektroskopie 111

3.2.3.2 Kristallstrukturanalyse[240] 117

3.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** 120

3.2.4.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie 120
3.2.4.2 Quantenchemische Rechnungen 136
3.2.4.3 Allgemeines AIE-Verhalten 140
3.2.4.4 Kontrolle der Emissionseigenschaften mittels Substituentenschlüssel 151
3.2.4.5 Polystyrol-Verkapselungsexperimente 167
3.2.4.6 Emissionsverhalten des Dimethylamino-substituierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5a** 170
3.2.5 Synthese der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **6** 185
3.2.6 Photophysikalische Eigenschaften der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **6** 188
3.2.7 Synthese der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **7** 195
3.2.8 Strukturaufklärung der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **7** 199
3.2.9 Photophysikalische Eigenschaften der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **7** 203
3.2.10 Fazit 209
3.3 Zweite Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale: Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale. 211
3.3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht 211
3.3.1.1 *Masuda*-Borylierung 211
3.3.1.2 *Suzuki*-Kupplung 214
3.3.1.3 *Masuda*-Borylierungs-*Suzuki*-Kupplungssequenz (MBSK-Sequenz) 217
3.3.2 Synthese der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** 220
3.3.3 Strukturaufklärung der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** 228
3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** 234
3.3.4.1 Anwendung als Alkoholsensor 246
3.3.5 Fazit 249
3.4 Dritte Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore 250
3.4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht 250
3.4.1.1 Energietransferprozesse 250
3.4.1.2 Bichromophore 253
3.4.2 Edukte 256
3.4.3 Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** 260
3.4.4 Strukturaufklärung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** 271
3.4.5 Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** 277
3.4.5.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie 277
3.4.5.2 AIE- und AIEE-Verhalten 289

3.4.5.3 Anwendung als Alkoholsensor ... 297
3.4.5.4 Polystyrol-Verkapselungsexperimente ... 299
3.4.5.5 Halochromie ... 301
3.4.5.6 Komplexiometrie ... 306
3.4.6 Fazit ... 313
3.5 Vierte Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Multichromophore ... 314
3.5.1 Edukte ... 314
3.5.1.1 Linkermoleküle ... 314
3.5.1.2 Borylierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **32** ... 318
3.5.1.3 Makrocyclische Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **33** ... 324
3.5.1.4 Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Oligomer **34** ... 326
3.5.2 Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Multichromophore **35** ... 330
3.5.3 Strukturaufklärung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Multichromophore **35** ... 341
3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Multichromophore **35** ... 348
3.5.4.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie ... 348
3.5.4.2 AIE- und AIEE-Verhalten ... 356
3.5.4.3 Polystyrol-Verkapselungsexperimente ... 370
3.5.4.4 Komplexiometrie ... 372
3.5.5 Fazit ... 380
3.6 Alkinylierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale ... 382
3.6.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht ... 382
3.6.1.1 *Sonogashira*-Kupplung ... 382
3.6.2 Synthese der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**-**38** ... 383
3.6.3 Strukturaufklärung der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**-**38** ... 392
3.6.4 Photophysikalische Eigenschaften der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**-**38** ... 395
3.6.5 Fazit ... 406
3.7 Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40 ... 407
3.7.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht ... 407
3.7.1.1 Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) ... 407
3.7.2 Synthese der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40** ... 410
3.7.3 Strukturaufklärung der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40** ... 416
3.7.4 Photophysikalische Eigenschaften der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40** ... 420
3.7.5 Fazit ... 427

3.8 Aroylierte-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41 428
3.8.1 Synthese der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41** 428
3.8.2 Strukturaufklärung der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41** 437
3.8.3 Photophysikalische Eigenschaften der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41** 442
3.8.4 Fazit 454
3.9 Anellierte Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45 455
3.9.1 Edukte 455
3.9.2 Synthese der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale **45** 459
3.9.3 Strukturaufklärung der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale **45** 461
3.9.4 Photophysikalische Eigenschaften der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale **45** 465
3.9.5 Fazit 469
3.10 Weiterführende Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Systeme 470
3.10.1 *Heck*-gekuppelte-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **47** 470
3.10.2 Aminierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **49** 476
4 Ausblick 484
5 Anhang 496
5.1 Kristallstrukturdaten 496
5.2 Daten der supramolekularen Wechselwirkungen im Festkörper 501
6 Experimenteller Teil 509
6.1 Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken und Analytik 509
6.2 Synthese von Edukten 513
6.2.1 Synthese der Benzothiazoliumsalze **3** 513
6.2.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS1** 513
6.2.1.2 Spektroskopische Daten 518
6.3 Synthese und analytische Daten der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 5 547
6.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS2** 547
6.3.1.1 Spektroskopische Daten 562
6.4 Synthese und analytische Daten der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 6 673
6.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS3** 673
6.4.1.1 Spektroskopische Daten 676
6.5 Synthese und analytische Daten der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 7 686
6.5.1 (*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(diethylamino)phenyl)ethan-1-on (**7a**). 686

6.5.2 (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(1,4-Phenylen)bis(2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (**7b**) 688

6.5.3 (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(6-(diethylamino)pyridin-2-yl)ethan-1-on (**7c**) 689

6.5.4 (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-(3-(4-brombenzyl)-benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (**7d**) 691

6.5.5 (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(5-(Diethylamino)-1,3-phenylen)bis(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (**7e**) 693

6.5.6 (2*Z*,2'*Z*,2''*Z*)-1,1',1''-(Benzol-1,3,5-triyl)tris(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (**7f**) 695

6.6 Synthese und analytische Daten der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale 8 697

6.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS4** 697

6.6.1.1 Spektroskopische Daten 702

6.6.2 (*Z*)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-Oxo-2-(4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(*p*-tolyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[d]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on (**8u**) 736

6.7 Synthese und analytische Daten der Fluorogene.....738

6.7.1 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (**11a**)[358] 738

6.7.2 Bis(4-(9*H*-carbazol-9yl)phenyl)methanon (**14**)[358] 739

6.7.3 9,9'-((2-(4-Bromphenylethen-1,1-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(9*H*-carbazol)) (**16**)[495] 740

6.7.4 9-(4-Bromphenyl)-9*H*-carbazol (**17**)[496] 741

6.7.5 3-Bromperylen (**19**)[497] 742

6.7.6 2-(4-Bromphenyl)ethen-1,1,2-triyl)tribenzol (**22a**)[498] 743

6.8 Synthese und analytische Daten der Pinakolboronsäureester 27[499] 745

6.8.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS5** 745

6.8.1.1 Spektroskopische Daten 747

6.8.2 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bipyridin (**27f**) 752

6.9 Synthese und analytische Daten der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore 28 753

6.9.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS6** 753

6.9.1.1 Spektroskopische Daten 761

6.10 Synthese und analytische Daten der dibromierten Fluorogene 817

6.10.1 Synthese und analytische Daten der *N*-arylierten 3,7-Dibromphenothiazine **30i** und **30j**[252] 817

6.10.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS7** 817

6.10.1.2 Spektroskopische Daten 819
6.10.2 3,6-Dibrom-9-(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazol (**30k**)[496] 821
6.10.4 Tris(4-bromphenyl)amin (**30n**)[384] 823
6.10.5 1,1,2,2-Tetrakis(4-bromphenyl)ethen (**30o**)[385] 824
6.11 Synthese und analytische Daten der Bis(pinakolboronsäureester) 31[363] 825
6.11.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS8** 825
6.11.1.1 Spektroskopische Daten 828
6.12 Synthese und analytische Daten der Carbazol- und Perylenbispinakolboronsäureester 31m und 31o[499] 838
6.12.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS9** 838
6.12.1.1 Spektroskopische Daten 840
6.12.2 1,3,5-Tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (**31r**)[363] 842
6.12.3 Tris(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)amin (**31s**)[496] 843
6.12.4 1,1,2,2-Tetrakis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethen (**31t**)[501] 845
6.12.5 (*Z*)-2-(3-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethan-1-on (**32a**) .. 847
6.13 Synthese und analytische Daten der monoborylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 32b und c.....849
6.13.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS10** 849
6.13.1.1 Spektroskopische Daten 850
6.13.2 (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethan-1-on (**32d**) 852
6.13.3 Makrocyclische Aroyl-*S,N*-ketenacetale (**33a**-**b**) 854
6.13.4 Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Oligomer (**34**) 857
6.14 Synthese und analytische Daten der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 35 858
6.14.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS11** 858
6.14.1.1 Spektroskopische Daten 863
6.14.2 4-((*Z*)-2-(3-((4''-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-5'-(4-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethyliden)benzo[d]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (**35s**) 898
6.14.3 4,4',4''-((2*Z*,2'*Z*,2''*Z*)-2,2',2''-(((Nitrilotris([1,1'-biphenyl]-4',4-diyl))tris(methylen))-tris(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))tris(acetyl))tribenzonitril (**35t**) 900

6.14.4 4-((*Z*)-2-(3-((4'-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)-benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (**35u**) 902

6.14.5 4-((*Z*)-2-(3-((4'-(1-(4'-(((*Z*)-2-(2-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4'-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (**35v**) 904

6.14.6 (2*Z*,2'*Z*)-2,2'-((((1,10-Phenanthrolin-3,8-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on) (**35w**) 907

6.15 Synthese und analytische Daten der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 37.. 909

6.15.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS12** 909

6.15.1.1 Spektroskopische Daten 915

6.15.2 Allgemeine Synthesevorschrift **AS13** 937

6.15.2.1 Spektroskopische Daten 938

6.15.3 Synthese und spektroskopische Daten der über ein bisalkinyliertes Pyridin verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **38** 941

6.16 Synthese und analytische Daten der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40 944

6.16.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS14** 944

6.16.1.1 Spektroskopische Daten 947

6.17 Synthese und analytische Daten der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41 958

6.17.1 2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (**41a**) 958

6.17.2 Allgemeine Synthesevorschrift **AS15** 960

6.17.2.1 Spektroskopische Daten 961

6.17.3 Allgemeine Synthesevorschrift **AS16** 964

6.17.3.1 Spektroskopische Daten 967

6.18 Ethyl-(*Z*)-3-(2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)propanoat (42) 984

6.19 4-Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (43) 986

6.20 Synthese und analytische Daten der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45 988

6.20.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS17** 988

6.20.1.1 Spektroskopische Daten 989

6.21 Synthese und analytische Daten der *Heck*-gekuppelten-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 47 994

6.21.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS18** 994

6.21.1.1 Spektroskopische Daten 996

6.22 Synthese und analytische Daten der aminierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 49 1000

6.22.1 Allgemeine Synthesevorschrift **AS19** 1000

6.22.1.1 Spektroskopische Daten 1002

7 Molekülverzeichnis 1007

8 NMR-Spektren 1036

8.1 NMR-Spektren der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 6 1036

8.2 NMR-Spektren der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 7 1046

8.3 NMR-Spektren der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 37 1055

8.4 NMR-Spektren der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40 1080

8.5 NMR-Spektren der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41 1091

8.6 NMR-Spektren der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45 1112

8.7 NMR-Spektren der *Heck*-gekuppelten-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 47 1115

8.8 NMR-Spektren der aminierten -Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 49 1117

9 Literaturverzeichnis 1122

Abkürzungsverzeichnis

[ ]	katalytische Menge
a.u.	ohne Einheit (*arbitrary units*)
Abs.	Absorption
Ac	Acetat
Acc	Akzeptor
ACQ	Aggregationsinduziertes Löschen (*aggregation-induced quenching*)
AIDE	Aggregationsinduzierte duale Emission (*aggregation-induced dual emission*)
AIE	Aggregationsinduzierte Emission (*aggregation induced emission*)
AIEE	Aggregationsinduziert-verstärkte Emission (*aggregation-induced enhanced emission*)
ANOVA	Varianzanalyse (*analysis of variance*)
Asc	Ascorbat
ASNK	Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal
Äq.	Äquivalente
B3LYP	Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von *Lee*, *Yang* und *Parr*
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
ber.	Berechnet
BHJ	*Bulk heterojunction*
BODIPY	4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacen
Bu	*n*-Butyl
CataCXium®	Di-(1-adamantyl)phosphan
CataCXium® AHI	Di-(3s,5s,7s)-adamantan-1-yl(butyl)phosphanhydroiodid
CataCXium® PtB	2-(Di-*tert.*-butyl-phospan)-1-phenyl-1*H*-pyrrol
CI	Konische Durchschneidung *(conical intersection)*
CIE	*Commission internationale de l'éclairage*
CLSM	Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie *(confocal laser scanning microscopy)*
COSY	*Correlated Spectroscopy* (2D-NMR-Experiment)
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
CPL	Circular polarisierte Lumineszenz (*circular polarized luminescence*)
CT	Ladungsübertrag (*Charge transfer*)
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en

DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	1,2-Dichlorethan
Dec	*n*-Decyl
DEPT	störungsfreie Verstärkung durch Polarisation (*distorsionless enhancement by polarization transfer*, NMR-Experiment)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Do	Donor
DPEPhos	Bis[(2-diphenylphosphan)phenyl]ether
dppf	1,1‘-Bis(diphenylphosphano)ferrocen
DSSC	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (*dye-sensitized solar cells*)
EA	Elementaranalyse
EDG	Elektronendonierede Gruppe (*electron donating group*)
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation (*Electron Impact Ionization*)
Em.	Emission
ESI	Elektronensprayionisation (*Electron Spray Ionization*)
ESIPT	Intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand (*Excited state intramolecular proton transfer*)
ET	Energietransfer
et al.	Und andere
EWG	Elektronenziehende Gruppe (*electron withdrawing group*)
exc	Anregung (*excitation*)
F	Fluorophor
$F_D(\lambda)$	Emissionsspektrum des Donors
FMO	Grenzorbital (*frontier molecular orbital*)
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
gef.	Gefunden
Hex	*n*-Hexyl
HMBC	*Heteronuclear Multiple Bond Correlation* (2D-NMR-Experiment)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*)

HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (*high resolution mass spectrometry*)
HSQC	*Heteronuclear Single Quantum Coherence* (2D-NMR-Experiment)
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
^{n}J	Kopplungskonstante über n Bindungen
JohnPhos	(2-Biphenylyl)-di-*tert*-butylphosphan
k_{FRET}	Ratenkonstante des Förster-Resonanz-Energietransfer
$k_{R,D}$	Strahlende Ratenkonstante des Donors
K_{SV}	*Stern-Volmer*-Konstante
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*)
m	Substituent in *meta*-Position
M	Molar (Abkürzung für die Einheit mol/L)
MALDI-TOF	*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight* (Massenspektrometrie-Experiment)
MBSK	*Masuda* Borylierungs-*Suzuki* Kupplungs-Sequenz
MCR	Multikomponenten-Reaktion (*Multicomponent Reaction*)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MIC	Minimale Hemm-Konzentration (*Minimum Inhibitory Concentration*)
Mn	Zahlenmittlere molare Masse
MS	Massenspektrometrie
Mw	Gewichtsmittlere molare Masse
MW	Molekulare Masse (*molecular weight*)
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
n	normal (unverzweigte Kohlenstoffkette, chemischer Deskriptor)
n	Brechungsindex
N_A	*Avogadro*-Konstante
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*)
NOESY	*Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy* (2D-NMR-Experiment)
o	Substituent in *ortho*-Position
OLED	Organische Leuchtdioden
ORTEP	*Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*
OSC	Organische Solarzellen
p	Substituent in *para*-Position

PBEh1PBE	Hybridfunktional nach *Perdew*, *Burke* und *Ernzerhof*
PCM	*polarizable continuum model*
PDI	Polydispersitätsindex
Per	Perylen
PES	Potentialhyperfläche (*potential energy surface*)
Ph	Phenyl
PhCarb	Phenylcarbazol
Pin	Pinakol
p*K*s	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
ppm	*Parts per million*
PSD	Partikelgrößenverteilung (*particle-size distribution*)
PSP	Polystyrol-Partikel
PTSA	*para*-Toluolsulfonsäure
quart.	quartär
Q	Löscher (*quencher*)
QY	Quantenausbeute (*quantum yield*)
r	Bindungslänge
R	Rest
r^2	Korrelationskoeffizient
RACI	Eingeschränkter Zugang zur konischen Durchschneidung der Potentialhyperfläche (*Restricted access to conical intersections*)
RADS	Eingeschränkter Zugang zum *Dark State* (*Restricted access to dark state*)
R_f	Retentionsfaktor
RIM	Restriktion der intramolekularen Bewegungen (*Restriction of intramolecular motions*)
RIR	Restriktion der intramolekularen Rotationen (*Restriction of intramolecular rotations*)
RIV	Restriktion der intramolekularen Vibrationen (*Restriction of intramolecular vibrations*)
RT	Raumtemperatur (20 °C)
sh	Schulter (*shoulder*)
Smp.	Schmelzpunkt
STED	Stimulierte Emissionsminderung (*Stimulated emission deleption*)
t	Zeit oder tertiär (chemischer Deskriptor)
T	Temperatur

TADF	Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*thermally acivated delayed fluorescence*)
TBAF	Tetra-*N*-butylammoniumfluorid
TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
tert	tertiär (chemischer Deskriptor)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TICT	Verdrillter intramolekularer Ladungsübertrag (*Twisted intramolecular charge transfer*)
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
Tos	Tosyl
TPE	Tetraphenylethen
TPA	Triphenylamin
TriPECarb	Triphenylethendicarbazol
TTT	Triplett-Triplett-Transfer
UV	Ultraviolette Strahlung (190-380 nm)
Vis	sichtbares Licht (*visible light*) (380-800 nm)
WOLED	Weiß-emittierende Organische Leuchtdioden (*White organic light emitting device*)
XantPhos	(9,9-Dimethyl-9*H*-xanthen-4,5-diyl)bis(diphenylphosphan)
Z-Ave	Intensitätsgewichteter mittlerer hydrodynamische Größe
χ	Molenbruch
δ	Chemischer Verschiebungswert in der NMR-Spektroskopie
Δf	Orientierungspolarisierbarkeit
$\Delta\tilde{\nu}$	*Stokes*-Verschiebung
ε	Molarer Extinktionskoeffizient
ε_0	Permitivitätskonstante ($8.8542 \cdot 10^{-12}$ A s V^{-1} m^{-1})
$\varepsilon_A(\lambda)$	Absorptionsspektrum des Akzeptors
ε_r	Permitivität
Φ_f	Fluoreszenzquantenausbeute
η_{FRET}	FRET-Effizienz
κ	Orientierungsfaktor
λ	Wellenlänge
μ	Übergangsdipolmoment oder Dipolmoment
ν	Frequenz

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
τ	Fluoreszenzlebensdauer

1 Zusammenfassung und Abstract

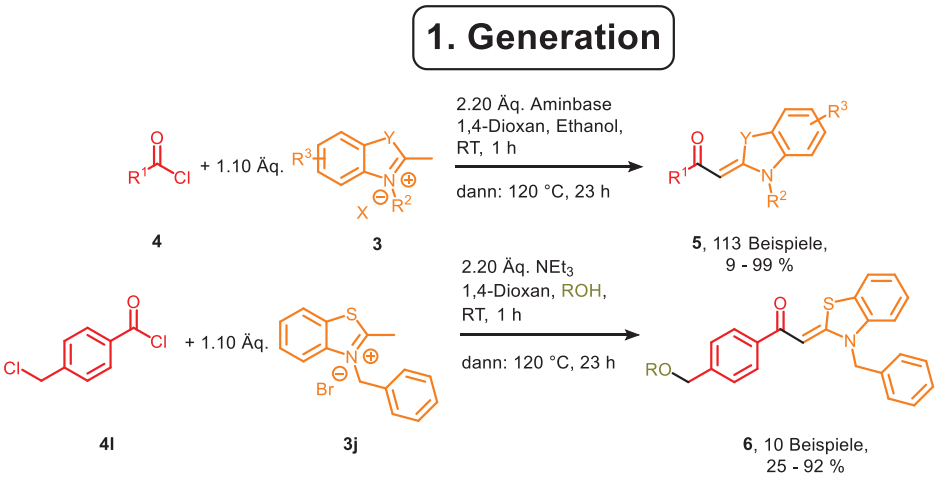
1.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Etablierung und tiefgehenden Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der neuartigen Stoffklasse, der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, als potente und vielfältig einsetzbare AIEgene und deren konsequente systematisch-methodische Weiterentwicklung. Diese Arbeit gliedert sich in insgesamt zehn Themenbereiche, welche sich an den dargestellten Stoffklassen orientieren:

- Etablierung einer umfassenden Substanzbibliothek der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zur vollständigen Kontrolle der photophysikalischen Eigenschaften zu ermöglichen
- Verknüpfung zweier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zur systematischen Untersuchung der Wechselwirkung beider Individualsysteme
- Etablierung einer *Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz zur Generierung neuartiger Bichromophore und die grundlegende Untersuchung der Kommunikationspfade sowie der multiplen Emissionseigenschaften
- Weiterentwicklung der *Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz zum Aufbau verbrückter Multichromophore, um eine Justierung der Emissionskanäle zu ermöglichen
- Implementierung einer *Sonogashira*-Reaktion zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften rigidisierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale
- Konzeption einer *Sonogashira*-Entschützungs-Kupfer-Click-Ein-Topf-Sequenz zur Untersuchung des Einflusses von Triazol-Substituenten und zur Vorbereitung der Anwendung in biologischen Systemen
- Investigation des Einflusses einer sekundären Aroylierung am Methin-Kohlenstoff der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale auf die photophysikalischen und Aggregationseigenschaften
- Konzeptionell-synthetische Überführung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu den Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetalen und Determinierung der veränderten photophysikalischen Eigenschaften
- Methodische Ausweitung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mittels *Heck*-Kupplung und *Buchwald-Hartwig*-Aminierung und vergleichende Analyse der photophysikalischen Eigenschaften zur Vorbereitung fortführender Studien

Die ersten umfassenden Untersuchungen waren den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen vorbehalten, einer neuen Merocyanin-Farbstoffklasse. Diese konnten ausgehend von Benzothiazoliumsalzen **3** und Säurechloriden **4** in einer konzeptionell einfachen,

basenvermittelten Additions-Eliminierungsreaktion dargestellt werden. Es war hiermit möglich, eine sehr große, hochgradig diversifizierte Substanzbibliothek von 113 Derivaten unter Tolerierung einer Vielzahl, auch multipler Substituenten an nahezu sämtlichen freien Positionen des Systems aufzubauen. Die Struktur und Konformation des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals konnten zweifelsfrei mittels Kristallstrukturanalyse belegt werden. Erste systemische Weiterentwicklungen des Systems unter Implementierung einer *Williamson*-Ethersynthese und unter Aufbau erweiterter und Diethylamino-substituierter Derivate konnten zudem durchgeführt werden (Schema 1).



Schema 1: Basenvermittelte Additions-Eliminierungsreaktion zur Darstellung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** und Erweiterung der Sequenz um eine *Williamson*-Ethersynthese zu den veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **6**.

Die neuartigen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zeigen ausgeprägte Emission sowohl im Festkörper als auch im Aggregat, jedoch keine oder lediglich schwache Emission in Lösung. Sowohl die Emissionseigenschaften im Aggregat als auch im Festkörper können mittels geschickter und dezidierter Auswahl der Substituenten am Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper kontrolliert werden, wobei die *para*-Position der Aroyl-Einheit den dominanten Einfluss ausübt. Darüber hinaus konnte der Einfluss jeder Substituentenposition untersucht und in einen Katalog zum rationalen, gezielten Design der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale übergeführt werden. Neben dem Einfluss der Substituenten auf Fluoreszenzfarbe, Emissionsintensität sowie deren Bandenform konnten ebenfalls aggregationsbezogene Aspekte wie Stabilität, Zeitpunkt der Aggregation, Form der Aggregate und viele Weitere determiniert werden. Aggregationsinduzierte Emission (AIE) tritt nur bei *N*-benzylierten Systemen auf, *N*-aliphatisch substituierte Verbindungen fluoreszieren nicht im Aggregat. Ursache für diese systemische Stoffeigenschaft der *N*-Benzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sind *Through-space*-Wechselwirkungen, welche mittels *Hirshfeld*-Oberflächen nachgewiesen werden konnten. Außerdem konnte eine Korrelation der Substituentengröße am Benzylrest mit der Festkörperfluoreszenzquantenausbeute Φ_f gefunden werden, welche ebenfalls durch die

Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Benzylgruppe dem chromophoren π-Systems des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals Bestätigung erfuhr, sodass die durchgeführte Derivatisierung eine passgenaue Feinjustierung der Quantenausbeute ermöglicht. Zusätzlich konnten ausgesuchte Derivate in Polystyrol-Partikeln verkapselt werden, dass in einer signifikanten Erhöhung der Quantenausbeute Φ_f als sowie der Fluoreszenzlebensdauer τ resultiert.

4-Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** offenbart zudem ein reversibles Protonierungsverhalten, Solvatochromie und metallkomplexierendes Verhalten (Abbildung 1). Des Weiteren war es möglich, mit dem Hydroxymethyl-substituierten Derivat **6j** einen aggregationsinduzierten Weißlichtemitter zu erzeugen.

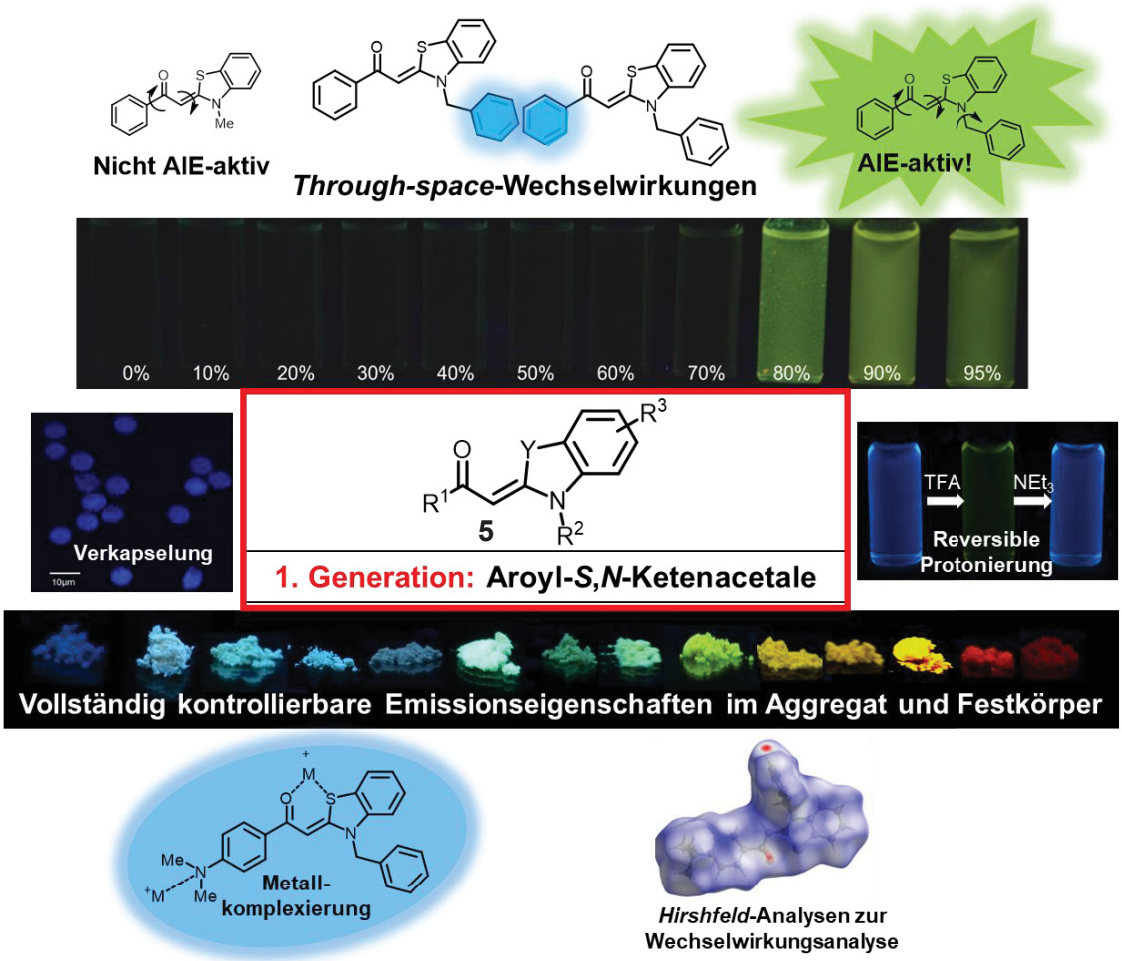
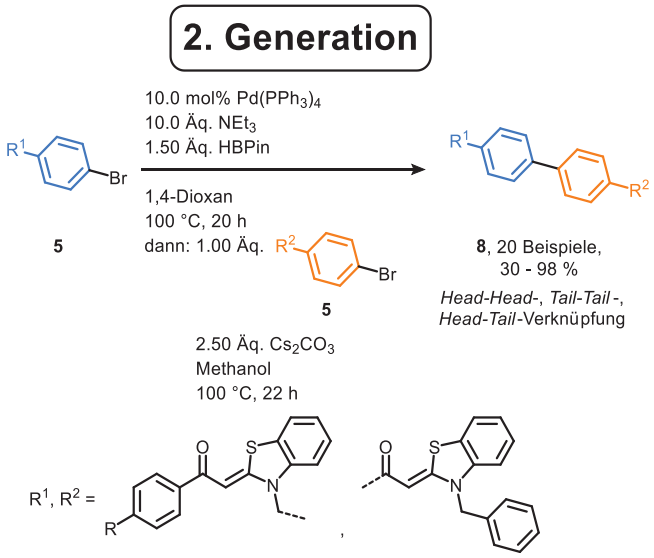


Abbildung 1: Übersicht der untersuchten Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Zur kovalenten Verknüpfung zweier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale konnte die *Masuda*-Borylierungs-*Suzuki*-Kupplungssequenz (MBSK) eingesetzt werden, wodurch die Stoffklasse der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten erschlossen werden konnte. Auch konnte die MBSK-Sequenz genutzt werden, um ein symmetrisches Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8u** darzustellen. Es war möglich, mittels dieser Methodik gelang es, sowohl

symmetrische als auch unsymmetrische Derivate zugänglich zu machen. Des Weiteren konnte die Diversität durch Implementierung sowohl einer *Head-Head*-, einer *Tail-Tail*- und einer *Head-Tail*-Verknüpfung gesteigert werden (Schema 2).



Schema 2: MBSK-Sequenz zur Darstellung der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Die Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** weisen wie ihre Präkursor-Systeme eine über die Wahl des Substituentenschlüssels definierbare Festkörperemission auf. Bemerkenswerterweise konnte durch die kovalente Verknüpfung zweier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und die daraus resultierende Biphenylfunktionalität eine Änderung des Aggregationsemissionsverhaltens vollzogen werden. So werden die Systeme von AIE- in aggregationsinduziert verstärkt emittierenden (AIEE-) Systemen überführt. Durch Anwesenheit von Dimethylamino-Substituenten oder durch die Variation der Konnektivität der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kann zudem die Emission in Lösung verstärkt werden und sogar ein aggregationsinduziertes Löschen (ACQ) der Emission hervorgerufen werden. Die hohe Emissionsfarbvarianz des Methoxy-Fluor-substituierten Derivates **8f** bei Aggregation ermöglichte die Anwendung als AIE-Alkoholsensor (Abbildung 2).

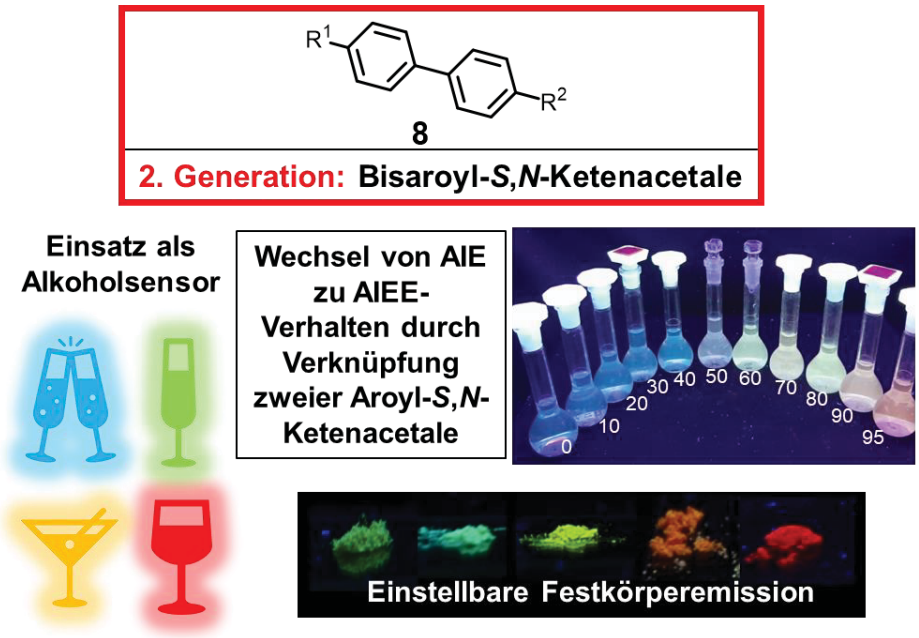
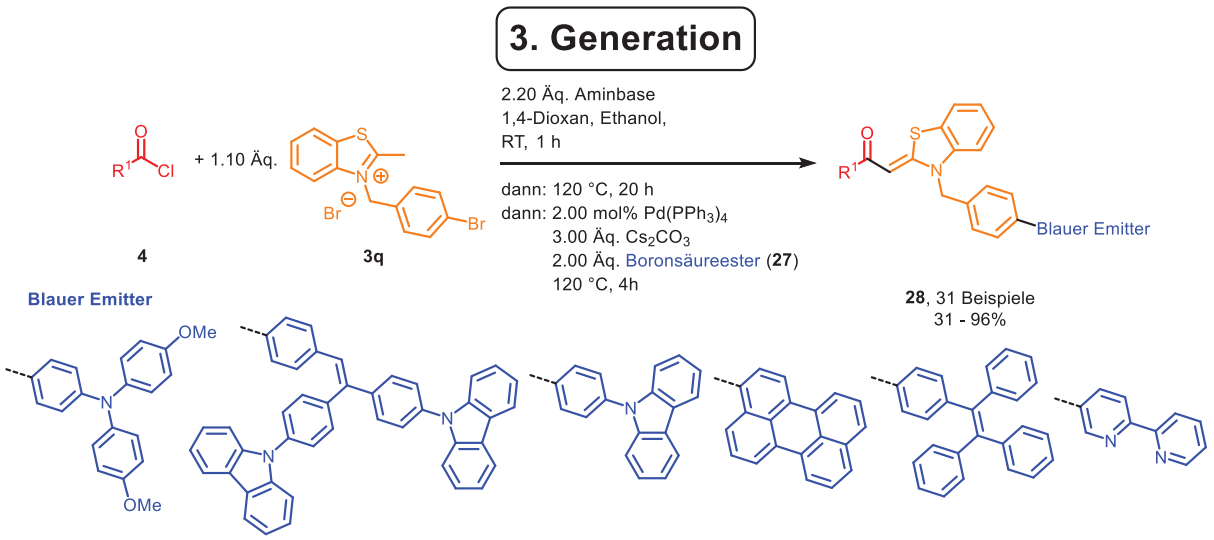


Abbildung 2: Übersicht der untersuchten Eigenschaften der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Die nächste Entwicklungsstufe der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale stellen Bichromophor-Systeme dar, welche ausgehend von Säurechloriden **4** und 4-Brombenzylbenzothiazoliumbromid (**3q**) in einer *De novo* basenvermittelten Additions-Eliminierungs-*Suzuki*-Kupplungs-Ein-Topf-Sequenz 31 Derivate in moderaten bis exzellenten Ausbeuten zugänglich gemacht werden konnten. Diese neuartige Ein-Topf-Sequenz erlaubte zudem den Einsatz einer Vielzahl unterschiedlicher Säurechloride unter Ausnutzung der inhärenten Reaktivität. Als korrespondierende, sekundäre Chromophore kamen sechs verschiedene, blau emissive Chromophore zum Einsatz, welche in einer ausgekoppelten Zwei-Stufen-Sequenz aufgebaut und boryliert wurden. Diese konnten in die Sequenz eingebracht werden konnten, um eine größtmögliche Varianz der bichromophoren Emitterstruktur zu ermöglichen (Schema 3).



Schema 3: Basenvermittelte Additions-Eliminierungs-*Suzuki*-Kupplungs-Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierter Bichromophore **28**.

Aufgrund der hohen Varianz der eingesetzten Sekundäremitter und Säurechloride konnte eine hohe systematisch-methodische Eigenschaftsdiversität der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** erzielt werden. Dies äußerte sich zunächst in einem weiteren Regenbogentuning der Festkörperemissionsfarben, wie es bereits für die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale der ersten und zweiten Generation beobachtet werden konnte. Des Weiteren erlaubt die Derivatisierung des gewählten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörpers und des blau emittierenden Sekundäremitters eine breit gefächerte Diversifizierung der photophysikalischen Eigenschaften, sodass die resultierenden Bichromophore als multifunktionale Werkzeuge angesehen werden können. In Abhängigkeit des gewählten Säurechlorids und Sekundärchromophors konnten ausgeprägte Emissionseigenschaften, zum Teil auch duale Emissionseigenschaften, in Lösung hervorgerufen oder unterdrückt werden. Es konnte erneut ein reversibles Protonierungsverhalten der Farbstoffe festgestellt werden, welches mittels quantenchemischer Rechnungen und NMR-spektroskopischen Studien nachvollzogen werden konnte. Gleichzeitig war es möglich, die respektive Protonierungsstelle zu identifizieren. Aufgrund des zum Teil divergierenden Aggregationsverhaltens der beiden kovalent verknüpften, aber nicht konjugierten Chromophore konnten somit duale Emissionseigenschaften im Aggregat beobachtet werden. Folglich konnten AIE-ON-OFF und ON-ON-Schaltersysteme erhalten werden, bei denen zwischen den Einzelemissionen der beiden Chromophore mittels des Aggregationsgrades geschaltet werden kann. Außerdem konnten sowohl vollständige als auch partielle Energietransferprozesse zwischen blauem Emitter und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal im Aggregat und Festkörper beobachtet werden, was beispielsweise außergewöhnlich lange Fluoreszenzlebenszeiten von $\tau > 13$ ns belegen. Durch selektive Anregung, entweder des blauen Emitters oder des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, konnte auch hier selektiv das gewünschte Emissionsverhalten in Lösung oder im Aggregat direkt adressiert werden. Dies konnte, wie bereits für die Systeme **8**, zur Entwicklung eines Alkoholsensors ausgenutzt werden. Auch bei diesen Systemen konnten durch Verkapselung in Polystyrol-Partikeln die Emissionseigenschaften der Bichromophore verbessert werden. Zuletzt konnte im Fall des Dimethylamino-substituierten Bipyridin-Bichromophors **28af** ein ausgeprägtes Metallkomplexierungsverhalten festgestellt werden, das konstruktiv auf die Fluoreszenz wirkt und eine eindeutige Identifizierung diverser, gering konzentrierter ($>10^{-7}$ M) Metallionen ermöglicht (Abbildung 3).

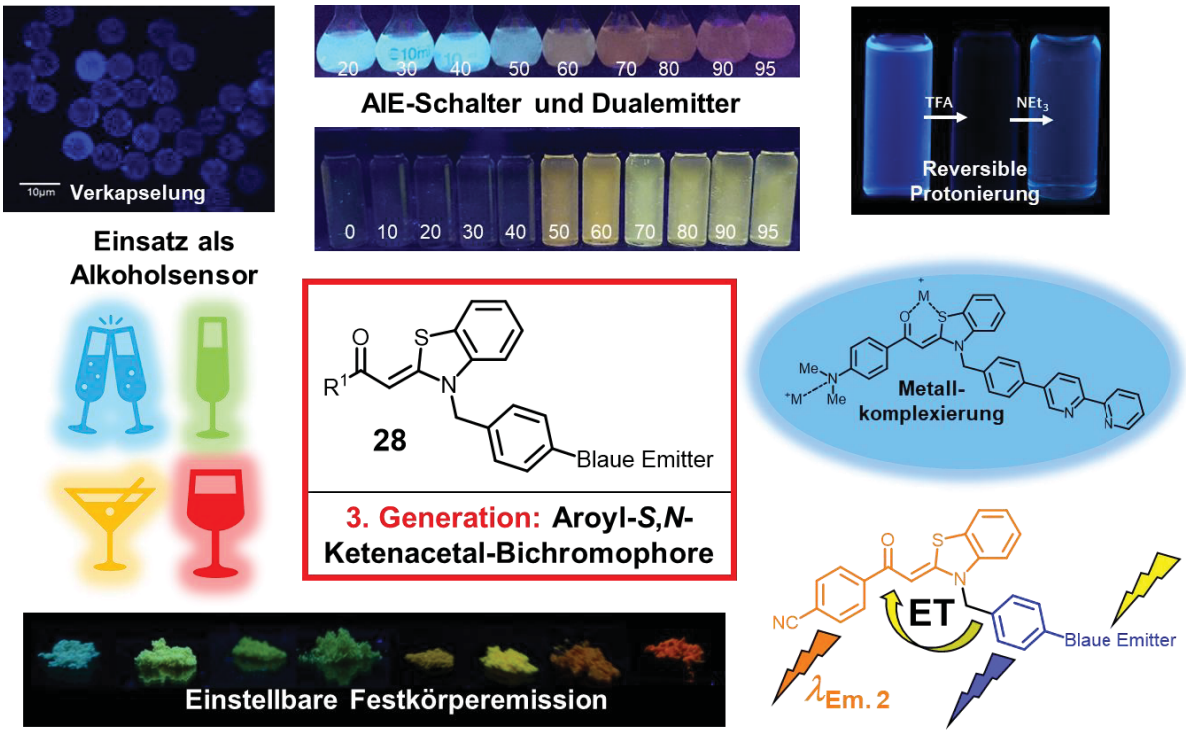
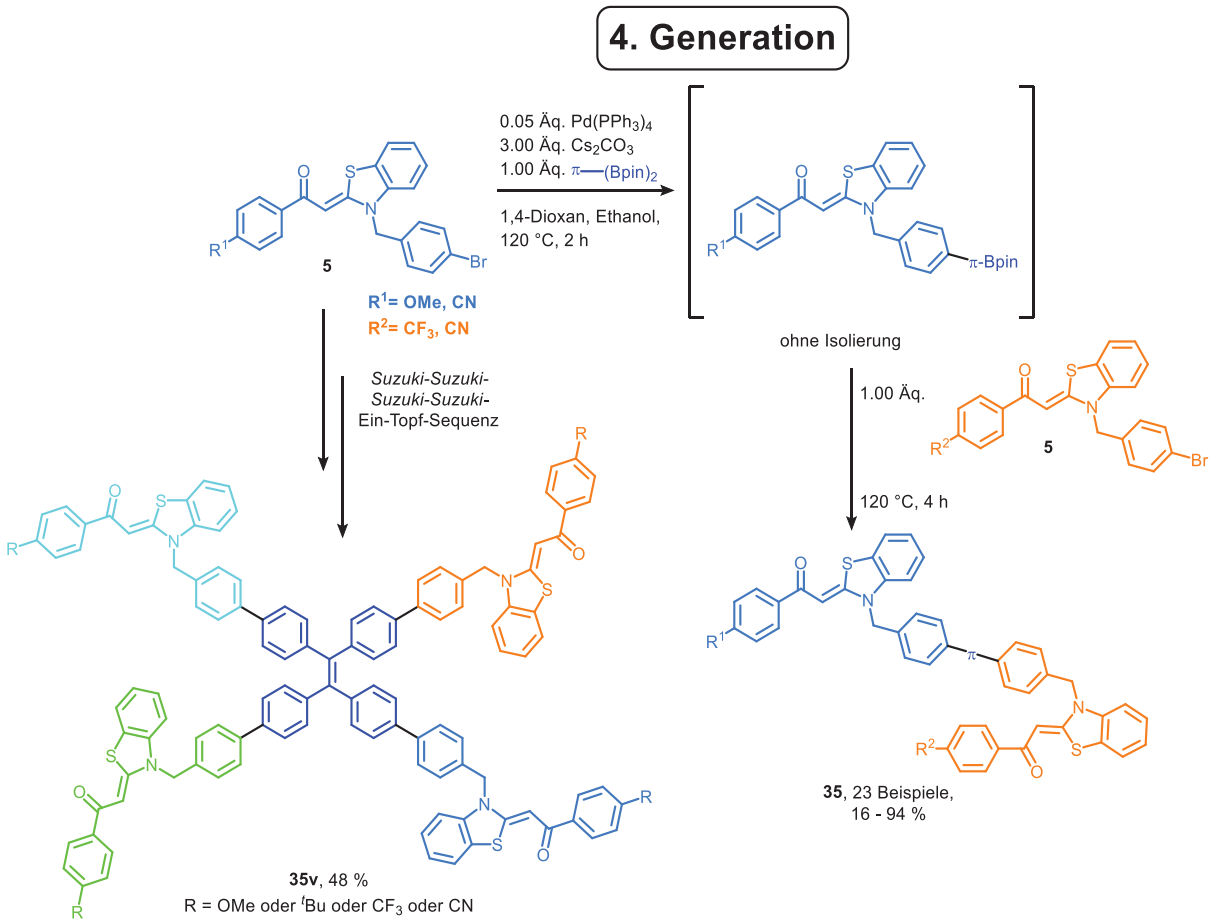


Abbildung 3: Übersicht der untersuchten Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28**.

Um diese Bichromophor-Systeme konsequent weiterzuentwickeln, konnte ausgehend von den *a priori* synthetisierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen eine *Suzuki*-*Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz zu unsymmetrischen verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen etabliert werden. Wie schon bei den Bichromophoren konnten die Linkersysteme über mehrstufige, separierte Prozesse aufgebaut und boryliert werden. Erneut konnte eine große Bandbreite an diversifizierten Linkersystemen von einfachen Phenyllinkern bis hin zu komplexen Farbstoffsystemen in diese Sequenz eingebracht werden. Um eine größtmögliche Bandbreite an Emissionseigenschaften zu ermöglichen, wurden die komplementären Methoxy- und Cyano-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als ideale Kupplungsagenzien identifiziert und in die Reaktionssequenz implementiert. Unter Verwendung von tri- oder sogar tetraborylierten Linkersystemen konnte die Ein-Topf-Sequenz um einen oder zwei weitere *Suzuki*-Kupplungsschritte verlängert werden, wobei weiterhin die unsymmetrischen Derivate unter Ausnutzung der inhärenten Reaktivität der unterschiedlich substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in mäßigen bis exzellenten Ausbeuten selektiv erhalten werden konnten (Schema 4).



Schema 4: Mehrfache *Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **35**.

Die verbrückten Multichromophor-Systeme **35** stellen nicht nur in synthetischer Hinsicht eine konsequente Weiterentwicklung der Bichromophore dar, sondern auch hinsichtlich der observierten Eigenschaften. So ist sowohl die Emissivität in Lösung als auch im Festkörper vollständig abhängig von der Natur des eingesetzten Linkermoleküls, da die eingesetzten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale ein zumeist identisches Substitutionsmuster an der Aroyl-Einheit aufweisen. Vergleichbares gilt für das Emissionsverhalten der verbrückten Systeme **35** bei Aggregation, auch diese ist stark abhängig von der Natur des gewählten Linkers. Emissionsfarbe und -intensität, Aggregatform, Zeitpunkt der Aggregation, Fluoreszenzquantenausbeute und -lebenszeit werden bestimmt durch das Wechselspiel und die Interaktion der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und des Linkers. So determiniert die Hydrophobie des Linkers den Zeitpunkt der Aggregation, wohingegen die Orientierung der Chromophore zueinander die Aggregatform bestimmt. Erneut erlauben die eingesetzten verbrückenden Agenzien die Modulation von auftretenden, vollständigen oder partiellen Energietransfer-prozessen beobachtet werden. Dieses Wechselspiel aus Linker und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal erlaubte die Kontrolle sowohl der zugrundeliegenden Kommunikationspfade als auch des dualen Emissionsverhaltens. Auch die Natur des Emissionsverhaltens bei Aggregation, ob ein

AIE-, AIEE- oder ACQ-Verhalten vorliegt, konnte durch die Kombination von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen und Linker bestimmt werden. Durch Verkapselung der Multichromophore in Polystyrol-Partikeln konnten die Emissionseigenschaften potenziert werden. Der Einsatz eines 1,10-Phenanthrolins als Linker gab Zugang zu einem vielseitig und vielfältig komplexierenden System, welches divergierende Komplexstöchiometrie aufwies und hoch responsiv gegenüber einer Vielzahl unterschiedlicher Metallionen sowohl in der Absorption als auch in der Emission reagiert (Abbildung 4).

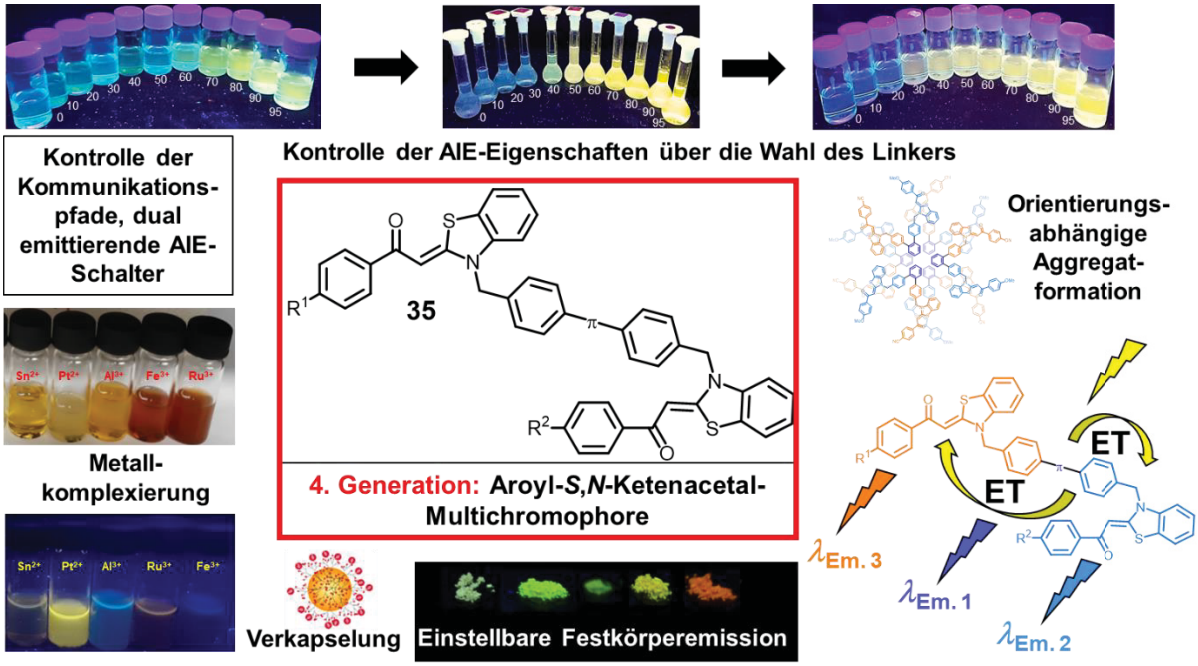
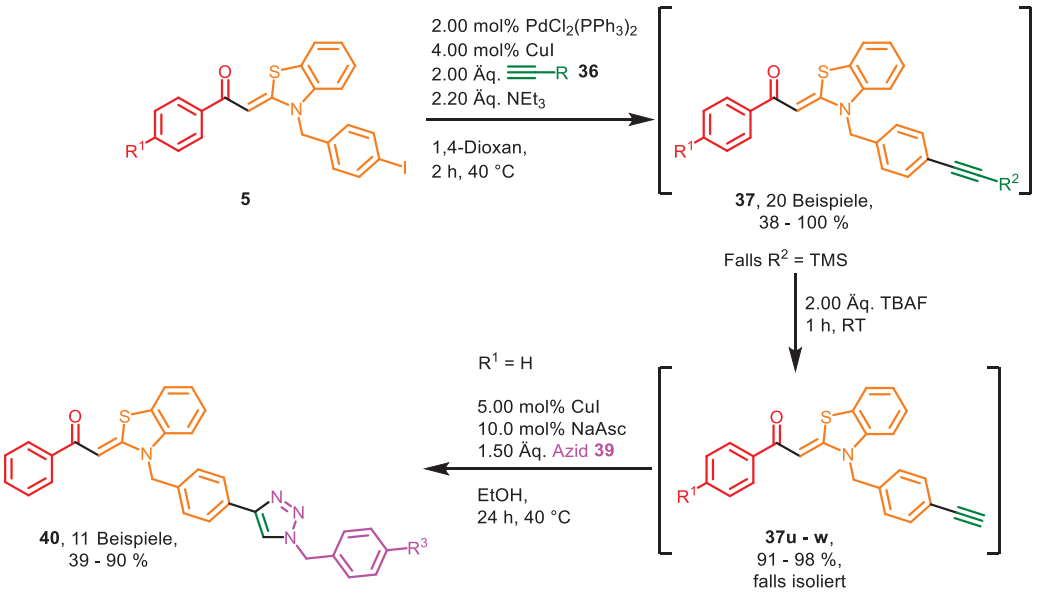


Abbildung 4: Übersicht der untersuchten Eigenschaften der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35**.

Der Zugang zu rigidisierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systemen sollte über die Adaption einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung ermöglicht werden. Zwar konnten diese Systeme aufgrund von Nebenreaktionen nicht mittels einer Ein-Topf-Sequenz startend vom Benzothiazoliumsalz **3** und Säurechlorid **4** erhalten werden, jedoch war es möglich, in einer Einzelschrittreaktion 20 alkinylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in mehrheitlich exzellenten Ausbeuten zu erhalten. Auch dimere und verbrückte Alkine waren somit zugänglich. Bei Einsatz von Trimethylsilylacetylen als Alkin-Komponente konnte mittels einer direkten Entschützung das freie Alkin erhalten werden. In einem fortführenden Ansatz war es möglich, ausgehend vom *a priori* synthetisierten 4-Iodbenzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal, eine neuartige *Sonogashira*-Kupplungs-Entschützungs-Kupfer-Click-Ein-Topf-Sequenz zu etablieren und zu optimieren, welche den Zugang zu einer sich aus 11 Beispielen konstituierenden Substanzbibliothek der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen in mäßigen bis hervorragenden Ausbeuten bietet (Schema 5). Diese Ein-Topf-Sequenz kann als erster Schritt auf dem Weg zu einer Anwendung in biologischen Systemen

angesehen werden, da diese vielfach auf die Methodik der Kupfer-Click-Chemie zur Farbstofffunktionalisierung zurückgreifen.



Schema 5: *Sonogashira*-Reaktion zur Darstellung der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** und *Sonogashira*-Entschützungs-Kupfer-Click-Ein-Topf-Sequenz zur Generierung der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40**.

Der Fokus dieser Systeme lag zweifelsohne auf der Variation der Alkin- und Triazol-Komponente. Daher konnte bei der Untersuchung der inhärenten Festkörperemission nur eine deutlich geringe Bandbreite an Emissionsfarben erschlossen werden. Dennoch zeigte sich erneut ein signifikanter Einfluss der Substituenten am Benzylrest, der in diesem Fall der Alkine und der Triazole, da zum Teil massiv erhöhte Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f von bis zu 0.73 detektiert werden konnten. Die Fluoreszenz in Lösung der Systeme **37** und **40** hängt erneut von der Natur der Alkin- und Triazol-Subsysteme ab, wodurch sich auch ein derivatabhängiger Wechsel von AIE- zu AIEE-Verhalten ergibt. Des Weiteren konnte bei der Untersuchung der Aggregationseigenschaften klare Indizien für die Bildung mizellarer Aggregate bei klarer Polaritäts- und Hydrophobizitätsverteilung des zugrundeliegenden Chromophorsystems gefunden werden (Abbildung 5).

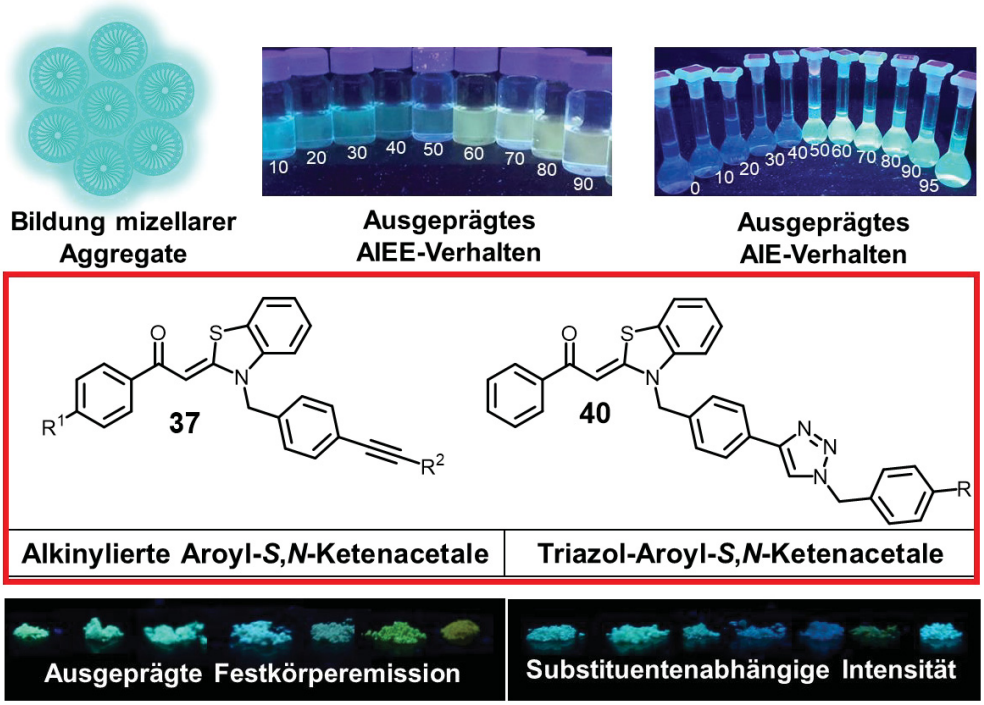
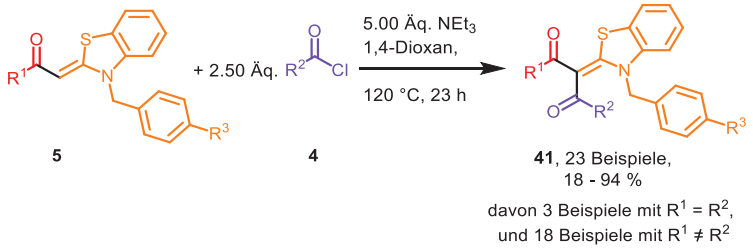


Abbildung 5: Übersicht der untersuchten Eigenschaften der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** und der Triazol- Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40**.

Eine Erkenntnis, die sich aus der avisierten *Sonogashira*-Ein-Topf-Sequenz zu den alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen ergab, war, dass die Methin-Position leicht durch einen Überschuss an Base deprotoniert werden und anschließend als Nucleophil agieren kann. Diese Reaktionsprinzip konnte dahingehend ausgenutzt werden, mittels Zugabe eines deutlichen Überschusses an Base die Stoffklasse der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu erschließen. Hierdurch konnten symmetrische Derivate ausgehend von den respektiven Benzothiazoliumsalzen **3** und Säurechloriden **4**, erhalten werden. Der Aufbau unsymmetrischer Derivate gelang unter Umsetzung eines zuvor dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals mit einem Überschuss eines weiteren Säurechlorids **4**, das die Synthese von 23 Beispielen in mäßigen bis exzellenten Ausbeuten ermöglichte (Schema 6). Durch die Wahl eines *N*-Carboxyethyl-substituierten Benzothiazol-Derivates konnte durch einen intramolekularen nucleophilen Angriffs sogar ein cyclisiertes Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal aufgebaut werden (Schema 7).



Schema 6: Darstellung der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** mittels einer weiteren Additions-Eliminierungsreaktion.

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der aroylierten Systeme **41** offenbarte eine erneut markante Fluoreszenz im Festkörper sowie ausgeprägtes, aggregationsinduziertes Emissionsverhalten. Es zeigte sich, dass eine Aroylierung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu einer massiven, bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führt, ungeachtet der elektronischen Natur der eingesetzten Substituenten am sekundären Aroyl-Rest, sodass gelbe, orange und rote Emissionsfarben im Festkörper und im Aggregat erschlossen werden konnten. Die Aggregation setzte im Fall der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** erst bei deutlich höheren Wassergehalten ein. Dieser Effekt kann der deutlich erhöhten Hydrophilie und Polarität der Systeme zugeschrieben werden. Mittels Verwendung von aliphatisch substituierten Benzoylchloriden kann der Beginn der Aggregation wiederum beeinflusst und zu geringeren Wassergehalten verschoben werden. Außerdem konnte im direkten Vergleich zu den nicht-aroylierten Systemen eine deutliche Erhöhung der Aggregatstabilität um über zwei Wochen ohne Verlust an Emissionsintensität verzeichnet werden (Abbildung 6).

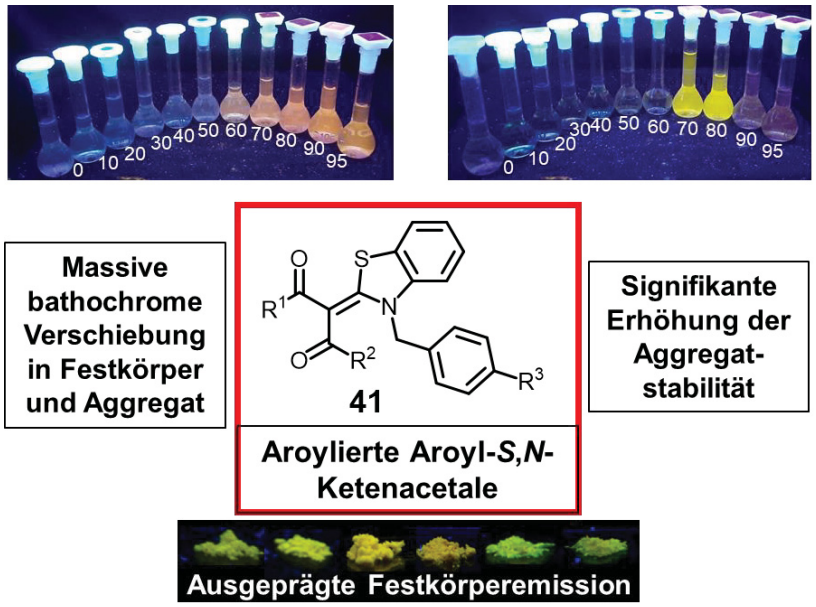
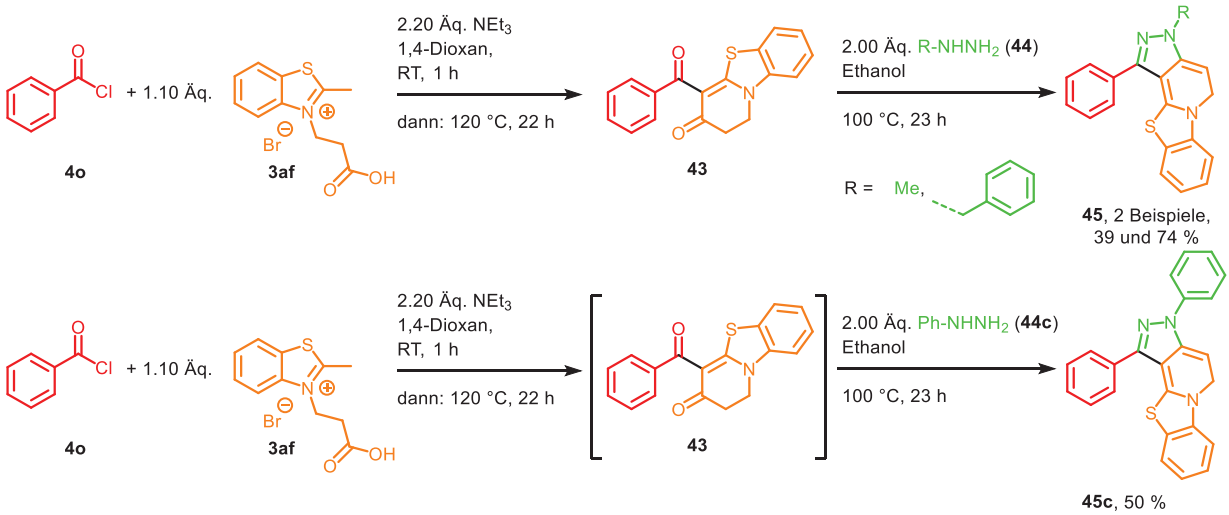


Abbildung 6: Übersicht der untersuchten Eigenschaften der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**.

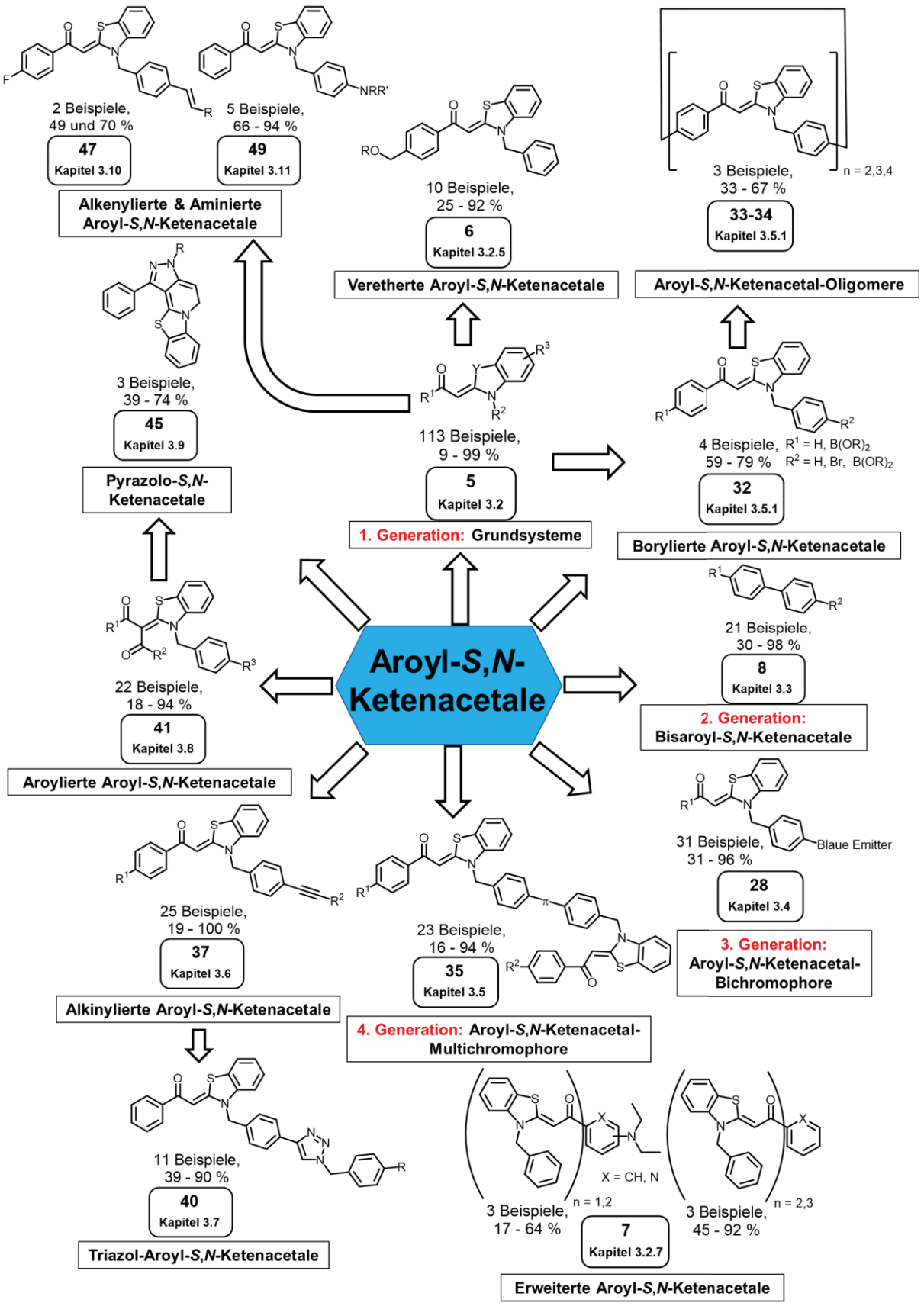
Die intramolekulare Cyclisierung bei Verwendung von Benzoylchlorid **4o** und *N*-Carboxyethyl-Benzothiazoliumbromid **3af** erlaubte die Weiterentwicklung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zur Stoffklasse der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45**, indem das cyclisierte Produkt mit einem Überschuss Hydrazin im Rahmen einer *Knorr*-Pyrazolsynthese umgesetzt wurde. Diese Reaktion konnte sowohl in einer Einzelschritt-Prozedur unter intermediärer Isolierung des cyclisierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **43** durchgeführt werden, sodass ein *N*-methyliertes und ein *N*-benzyliertes Derivat in Ausbeute von 74 und 39 % erhalten werden konnte, als auch im Ein-Topf-Verfahren, mit welchem *N*-Phenyl-Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetal **45c** in einer Ausbeute von 50 % erhalten werden konnte (Schema 7).



Schema 7: Darstellung der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** im Einzelschritt Verfahren und mittels Additions-Eliminierungs-*Knorr*-Pyrazol-Ein-Topf-Synthese.

Insgesamt war es möglich, inklusive der den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen als Edukte dienenden Benzothiazoliumsalze 310 neue, literaturunbekannte Strukturen darzustellen, um somit eine umfassende Substanzbibliothek der hochgradig diversifizierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und den daraus abgeleiteten Strukturen aufzubauen und systematisch zu untersuchen. Nachfolgend sind die synthetisierten Systeme in einem Übersichtsdiagramm dargestellt mit Verweis auf die entsprechenden Kapitel, in welchen die Systeme umfassend präsentiert und diskutiert werden (Schema 8).

Subsummierend kann festgestellt werden, dass es mittels der vorliegenden Arbeit gelungen ist, Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als potente, gänzlich neuartige AIE-aktive Stoffklasse zu etablieren. Es konnten grundlegende Prinzipien des AIE-Verhaltens aufgeklärt und ein Konzept zum Hervorrufen von AIE-Eigenschaften vorgestellt werden. Außerdem konnte eine vollständige Kontrolle über sämtliche Aspekte der photophysikalischen Eigenschaften ausgeübt werden, sodass die Chromophorsysteme jedem aufkommenden Bedarf dezidiert angepasst werden können. Durch systematisch-methodische Weiterentwicklung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale konnten neben diversitätsorientierten, multiplen Ein-Topf-Sequenzen auch Bichromophor- und Multichromophor-Systeme aufgebaut werden, welche sich aufgrund von vielfältigen und vielseitigen Emissionseigenschaften in Lösung, im Festkörper und im Aggregat und aufgrund auftretender dualer Emissions- und Energietransferprozesse als relevante und hochgradig diversifizierte Emitterstrukturen in verschiedensten Anwendungsgebieten einsetzen lassen.



Schema 8: Übersicht aller in dieser Arbeit dargestellter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierter Strukturen.

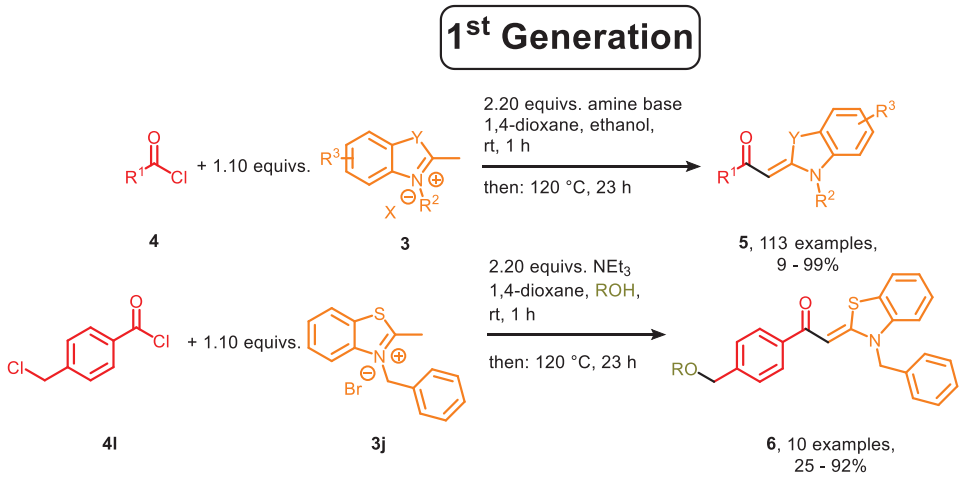
1.2 Abstract

The present work deals with the establishment and in-depth investigation of the photophysical properties of the novel substance class of aroyl-*S*,*N*-ketene acetals as potent and versatile AIEgens and their further consistent systematic-methodical development. Thus, this work is divided into a total of ten topics, which are derived from the respective substance classes:

- Establishment of a comprehensive compound library of aroyl-*S*,*N*-ketene acetals to enable complete control of photophysical properties
- Linking two aroyl-*S*,*N*-ketene acetals to systematically investigate the interaction of both individual systems
- Development of a *Suzuki* one-pot sequence to generate novel bichromophores and to enable fundamental study of communication pathways and multiple emission properties
- Evolution of the *Suzuki* one-pot sequence to build bridged multichromophores to enable tuning of emission channels
- Implementation of a *Sonogashira* reaction to study the photophysical properties of rigidized aroyl-*S*,*N*-ketene acetals
- Design of a *Sonogashira* deprotection copper click one-pot sequence to investigate the influence of triazole substituents and prepare for application in biological systems
- Investigation of the influence of secondary aroylation at the methine carbon of aroyl-*S*,*N*-ketene acetals on photophysical and aggregation properties
- Conceptual-synthetic transition of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals to the pyrazolo-*S*,*N*-ketene acetals and determination of the altered photophysical properties
- Methodical extension of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals by means of *Heck* coupling and *Buchwald-Hartwig* amination and comparative analysis of the photophysical properties in preparation for further studies

The first comprehensive studies were reserved for aroyl-*S*,*N*-ketene acetals, a new merocyanine dye class. These dyes could be prepared starting from benzothiazolium salts **3** and acid chlorides **4** in a conceptually simple, base-mediated addition-elimination reaction. It was thus possible to prepare a very large, highly diversified substance library of 113 derivatives while tolerating a large number of substituents, including multiple substituents, at nearly all free positions of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetal. The system's structure and conformation could be proven beyond doubt by crystal structure analysis. First systemic ongoing developments of the

system by implementing a *Williamson* ether synthesis and by the construction of extended and diethylamino-substituted derivatives could also be carried out (Scheme 1).



Scheme 1: Base-mediated addition-elimination reaction for the synthesis of aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **5** and sequence prolongation via *Williamson*-etherification to etherified aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **6**.

The novel aroyl-*S*,*N*-ketene acetals show pronounced emission in both in the solid and in aggregate state, but only weakly in solution. Both the emission properties in aggregated and in the solid state can be controlled by clever and precise selection of substituents on the aroyl-*S*,*N*-ketene acetal parent, with the *para*-position of the aroyl moiety exerting the dominant influence. The influence of each substituent position could be investigated as well and translated into a catalogue for rationally directed design of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals. In addition to an influence on fluorescence color, it was also possible to determine the influence on emission intensity, band shape, and various aspects of aggregation like stability, timing of aggregation, shape of aggregates, and many others. However, aggregation-induced emission (AIE) occurred only in *N*-benzylated systems; *N*-aliphatic substituted compounds did not fluoresce in aggregated state. This systemic property of *N*-benzyl-aroyl-*S*,*N*-ketene acetals is caused by through-space-interactions, which could be detected by *Hirshfeld* surfaces. Furthermore, a correlation of the substituent size at the benzyl residue with the solid-state fluorescence quantum yield Φ_f was found, which was also confirmed by the analysis of the intermolecular interactions between benzyl functionality and chromophoric π-system of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetal and revealed the fine-tuning of the quantum yield via precise derivatization. In addition, selected derivatives could be encapsulated in polystyrene particles, which led to the significant increase of both Φ_f and fluorescence lifetime τ.

4-Dimethylamino-aroyl-*S*,*N*-ketene acetal **5a** also revealed reversible protonation behavior, solvatochromism and metal complexing behavior (Figure 1). Additionally, it was possible to generate an aggregation-induced white light emitter with hydroxymethyl-substituted derivative **6j**.

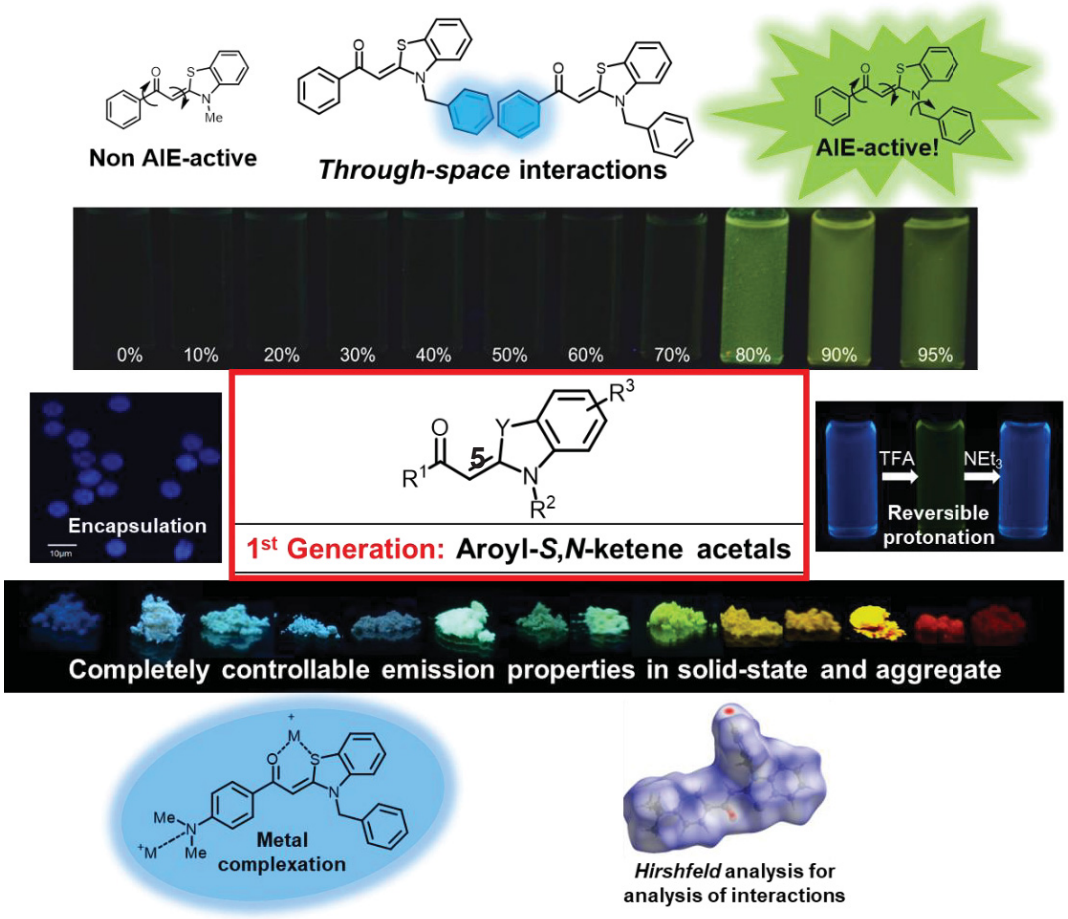
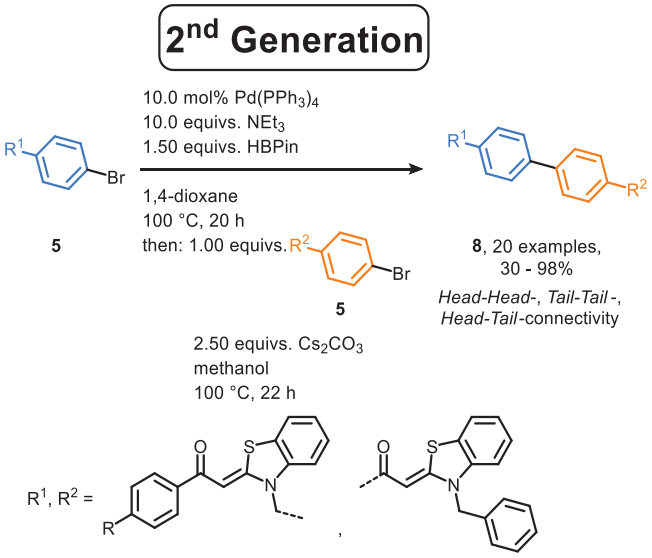


Figure 1: Overview of investigated properties of aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **5**.

For the covalent linkage of two aroyl-*S*,*N*-ketene acetals, the *Masuda* borylation-*Suzuki* arylation sequence (MBSA) could be used, allowing access to the compound class of bisaroyl-*S*,*N*-ketene acetals **8** in moderate to excellent yields. Furthermore, this sequence could be applied to construct a symmetric trisaroyl-*S*,*N*-ketene acetal **8u**. It was possible to access both symmetric and asymmetric derivatives using this methodology. The diversity of the substance library could be increased by implementing a *head-head*, a *tail-tail* and a *head-tail* linkage (Scheme 2).



Scheme 2: MBSA-sequence for the synthesis of bisaroyl-*S*,*N*-ketene acetals **8**.

The bisaroyl-*S*,*N*-ketene acetals **8** exhibit solid-state emission definable by the choice of substituent key, like their precursor systems. Remarkably, the covalent linkage of two aroyl-*S*,*N*-ketene acetals and the resulting biphenyl functionality allowed a change in aggregation emission behavior, thus the systems were converted from AIE to aggregation-induced enhanced emission (AIEE) systems. Moreover, by the presence of dimethylamino substituents or by varying the connectivity of the bisaroyl-*S*,*N*-ketene acetals, the emission in solution can be enhanced and even aggregation-induced quenching (ACQ) can be induced. The high emission color variance of the methoxy-fluoro-substituted derivative **8f** upon aggregation enabled its application as an AIE alcohol sensor (Figure 2).

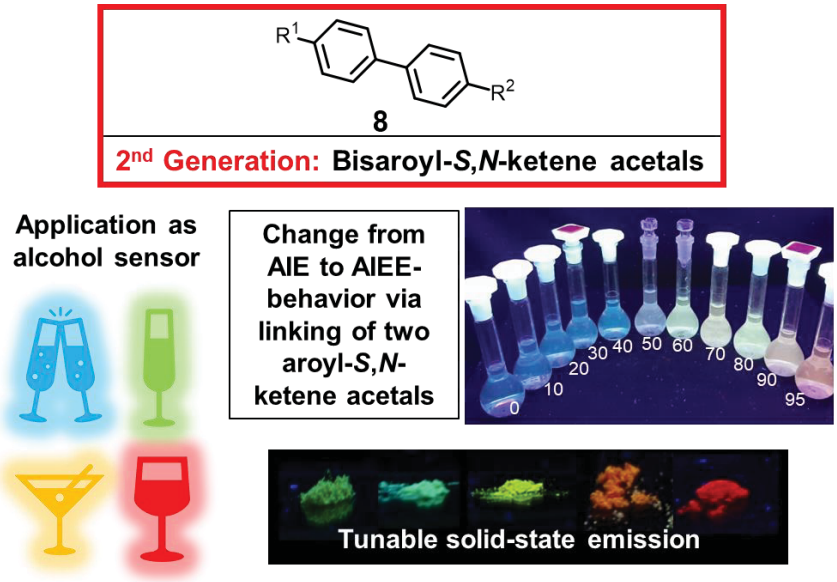
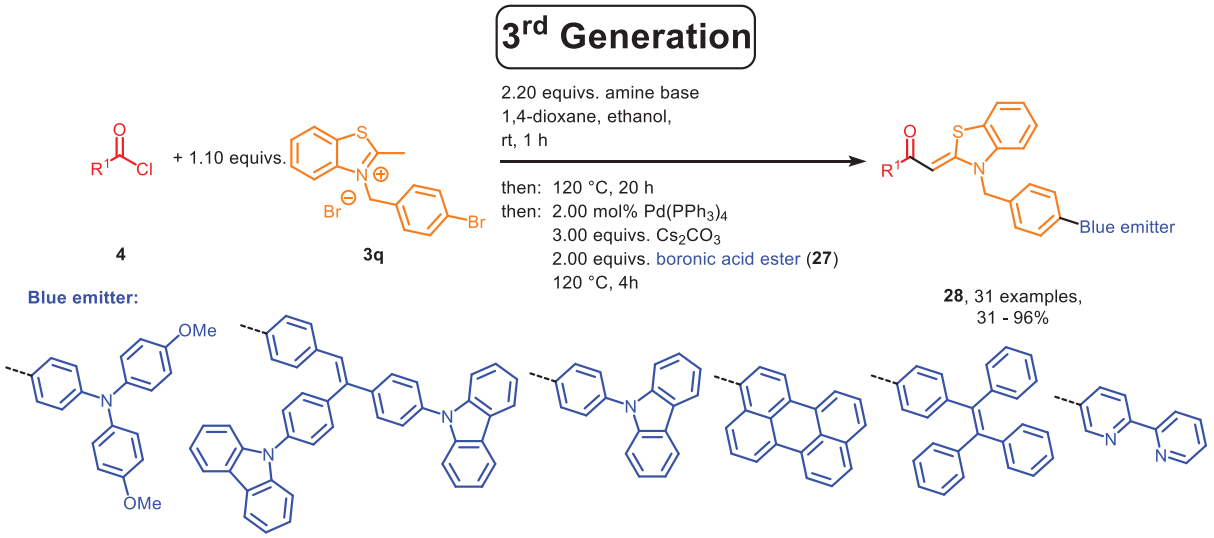


Figure 2: Overview of investigated properties of bisaroyl-*S*,*N*-ketene acetals **8**.

The next stage of development of aroyl-*S*,*N*-ketene acetals is represented by bichromophore systems. Starting from acid chlorides **4** and 4-bromobenzylbenzothiazolium bromide (**3q**) in a

de novo base-mediated addition-elimination *Suzuki* coupling one-pot sequence 31 derivatives could be accessed in moderate to excellent yields. This novel one-pot sequence also allowed the use of a variety of different acid chlorides by exploiting the inherent reactivity. It should be noted here that six different blue emissive chromophores, which were constructed and borylated in a preceding two-step sequence, could be introduced into the sequence as corresponding secondary chromophores to allow the greatest possible variance in bichromophore emitter structure (Scheme 3).



Scheme 3: Synthesis of aroyl-*S*,*N*-ketene acetal-based bichromophores **28** via base-mediated addition-elimination-*Suzuki*-coupling-one-pot-procedure.

Due to the high variance of the secondary emitters and acid chlorides used, a high systematic-methodical property diversity of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetal bichromophores **28** was obtained. This first manifested itself in further rainbow tuning of the solid-state emission colors, as already observed for the first and second generation aroyl-*S*,*N*-ketene acetals. Furthermore, the derivatization of selected aroyl-*S*,*N*-ketene acetal parent and blue emitting secondary emitter allows a broad diversification of photophysical properties, so that the resulting bichromophores can be considered as multifunctional tools. Depending on the selected acid chloride and secondary chromophore, pronounced emission properties, in some cases dual emission properties, could be elicited or suppressed in solution. A reversible protonation behavior of the dyes was again observed, which could be traced by quantum chemical calculations and NMR spectroscopic studies allowing to identify the respective protonation site. Due to the partially divergent aggregation behavior of the two covalently linked but non-conjugated chromophores, dual emission properties could thus be observed in the aggregate. Therefore, AIE-ON-OFF and ON-ON switch systems were obtained, in which it is possible to switch between the individual emissions of the two chromophores by means of the degree of aggregation. In addition, both complete and partial energy transfer processes between blue

emitter and aroyl-*S*,*N*-ketene acetal could be observed in the aggregate and solid state, as evidenced, for example, by exceptionally long fluorescence lifetimes τ of > 13 ns. By selective excitation of either the blue emitter or the aroyl-*S*,*N*-ketene acetal, the desired emission behavior in solution or in the aggregate could be directly addressed here as well, which could be exploited in the context of an alcohol sensor, as it was already the case for systems **8**. Once again, the emission properties of the bichromophores could be improved by encapsulation in polystyrene particles. Finally, in the case of bipyridine bichromophore **28af**, a pronounced metal complexation behavior was observed, which has a constructive effect on the fluorescence and enables a clear identification of various low-concentration (>10^{-7} M) metal ions (Figure 3).

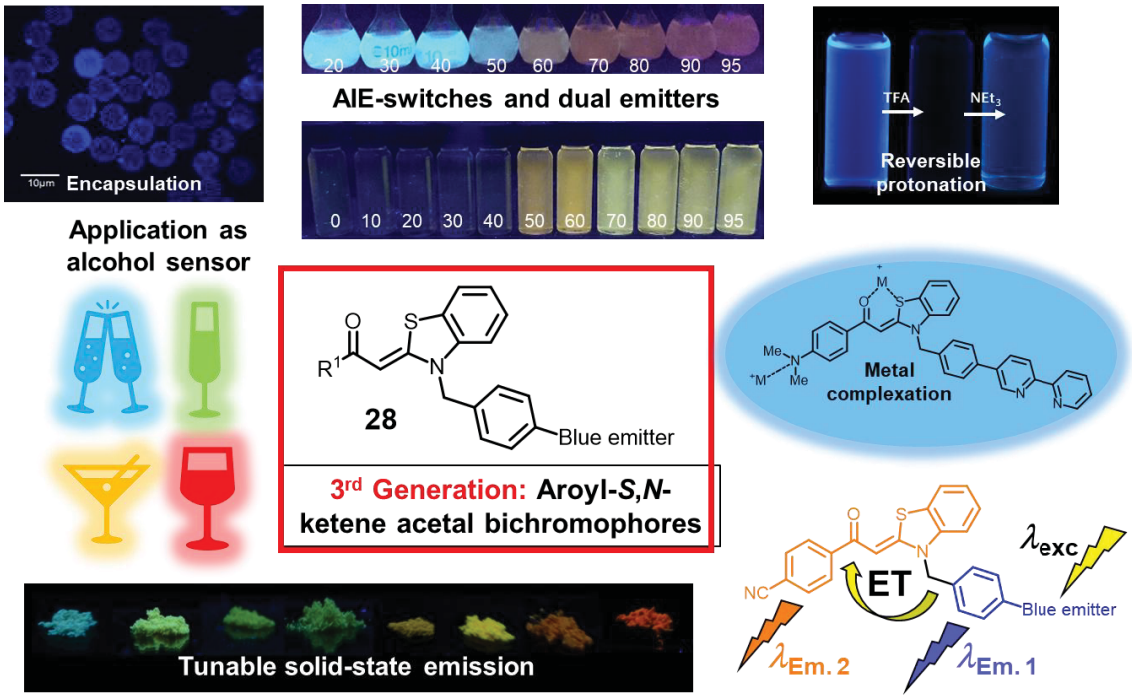
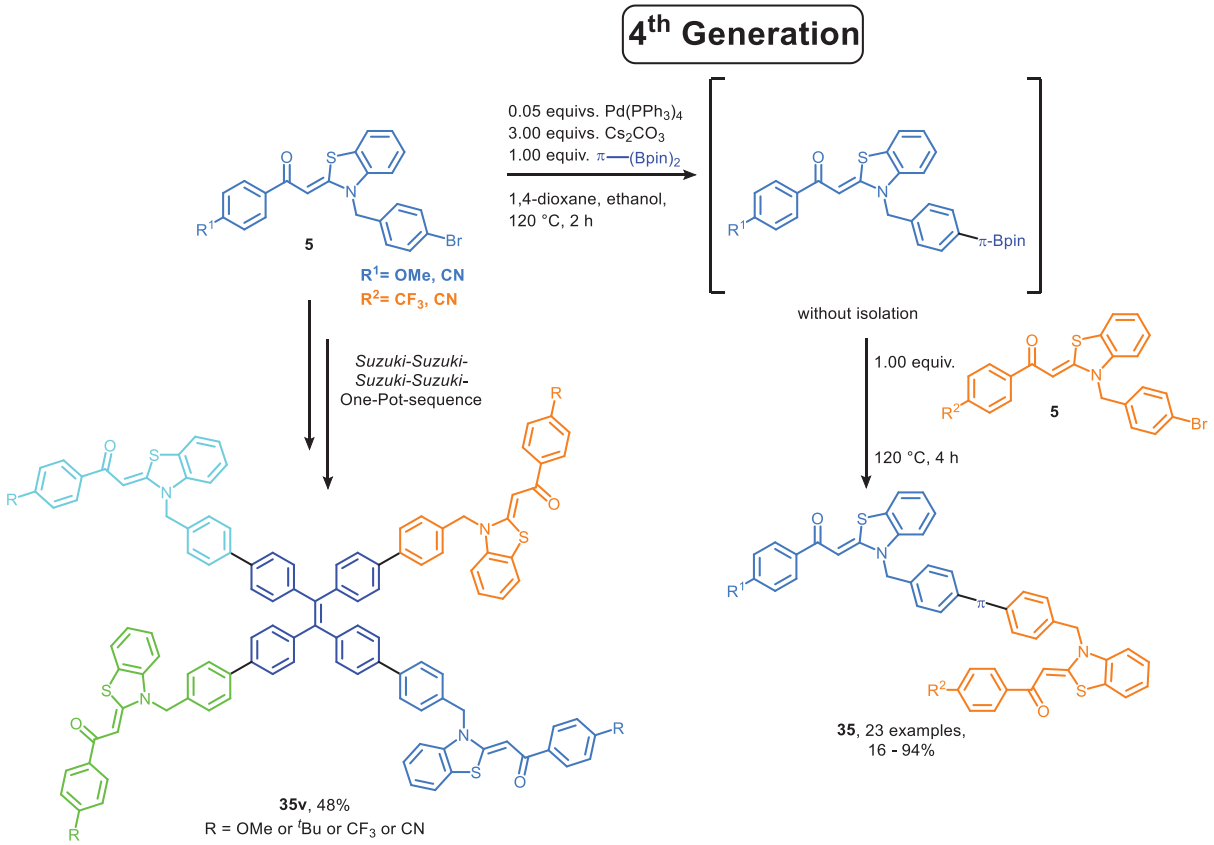


Figure 3: Overview of investigated properties of aroyl-*S*,*N*-ketene acetal-based bichromophores **28**.

To consistently advance these bichromophore systems, a *Suzuki-Suzuki* one-pot sequence to unsymmetrical bridged aroyl-*S*,*N*-ketene acetals could be established starting from the *a priori* synthesized aroyl-*S*,*N*-ketene acetals. As with the bichromophores, the linker systems could be constructed and borylated via multistep, separated processes. Again, a wide range of diversified linker systems from simple phenyl linkers to complex dye systems could be introduced into this sequence. To enable the widest possible range of emission properties, the complementary methoxy- and cyano-substituted aroyl-*S*,*N*-ketene acetals were identified as ideal coupling agents and implemented into the reaction sequence. Using tri- or even tetraborylated linker systems, the one-pot sequence could be extended by one or two additional *Suzuki* coupling steps, and further, the asymmetric derivatives could be selectively

obtained in moderate to excellent yields by taking advantage of the inherent reactivity of the differentially substituted aroyl-*S*,*N*-ketene acetals (Scheme 4).



Scheme 4: Multiple *Suzuki*-one-pot-sequence for the synthesis of bridged aroyl-*S*,*N*-ketene acetal multichromophores **35**.

The bridged multichromophore systems **35** represent a consistent evolution of the bichromophores not only from a synthetic point of view, but also with regard to the observed properties. Thus, the emissivity in solution and in solid-state is completely dependent on the nature of the used linker molecule, since the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals used exhibit a mostly identical substitution pattern. Comparable results apply to the emission behavior of bridged systems **35** upon aggregation; this, too, is strongly dependent on the nature of the chosen linker. Emission color and intensity, aggregation shape, timing of aggregation, fluorescence quantum yield Φ_f and lifetime τ are determined by the interplay and interaction of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals and the linker. Thus, the hydrophobicity of the linker determines the timing of aggregation, whereas the orientation of the chromophores with respect to each other determines the aggregation shape. Again, complete and partial energy transfer processes could be observed based on the bridging agents, this interplay of aroyl-*S*,*N*-ketene acetal and linker moiety allowed control of both the underlying communication pathways and the dual emission behavior. Also, the nature of the emission behavior upon aggregation, whether an AIE, AIEE, or ACQ behavior is present, could be determined by the combination of aroyl-*S*,*N*-

ketene acetals and linkers. Encapsulation of the mutlichromophores in polystyrene particles again potentiated the emission properties. The use of a 1,10-phenanthroline as a linker gave access to a versatile and diverse complexing system that exhibits divergent complex stoichiometry and is highly responsive to a variety of different metal ions in both absorption and emission (Figure 4).

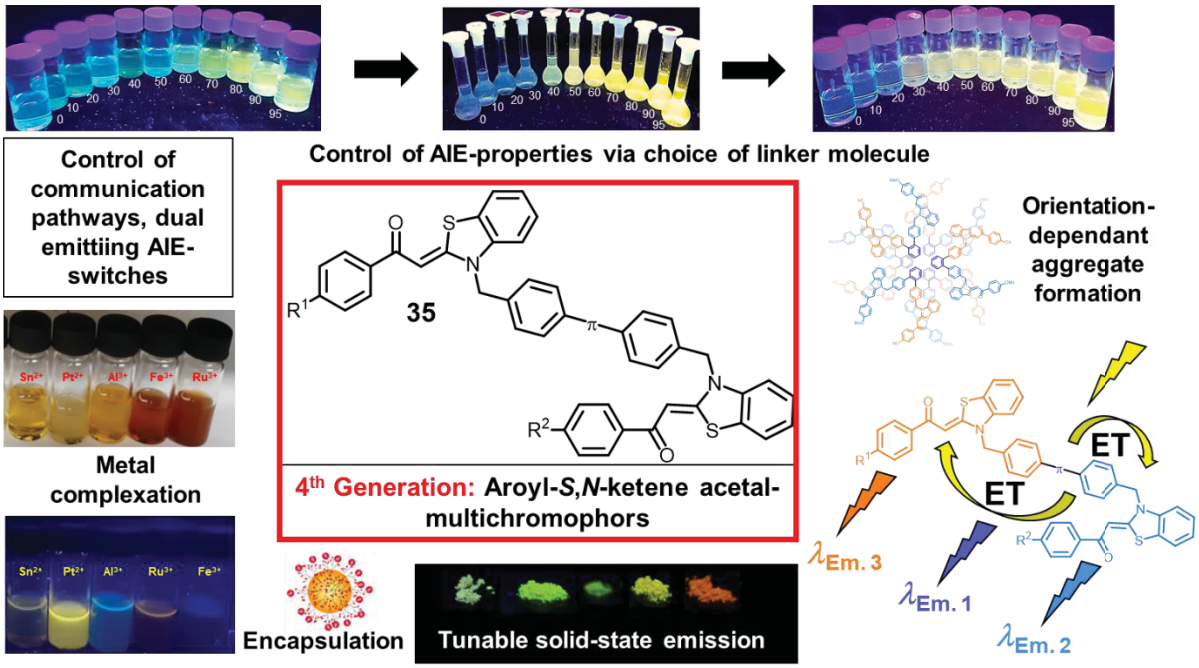
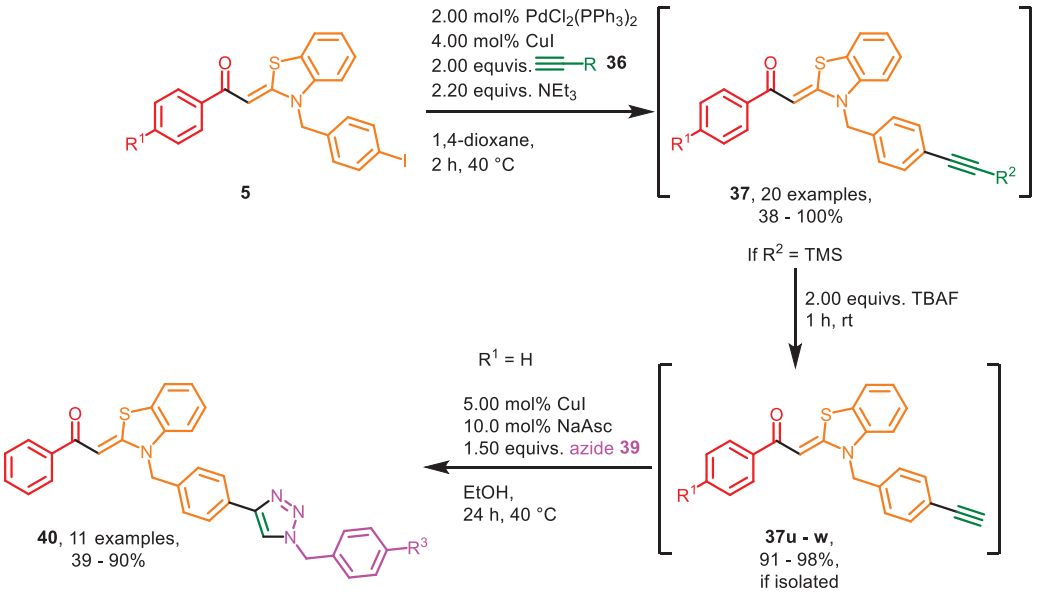


Figure 4: Overview of investigated properties of bridged aroyl-*S*,*N*-ketene acetal multichromophores **35**.

Access to rigidized aroyl-*S*,*N*-ketene acetal systems was to be gained via the adaptation of a *Sonogashira* cross-coupling. Although these systems could not be obtained by means of a one-pot sequence starting from benzothiazolium salts **3** and acid chlorids **4** due to side reactions, it was possible to obtain 20 alkynylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals in a single-step reaction in excellent yields. Dimeric and bridged alkynes were also accessible via this synthetic routine. When trimethylsilyl acetylene was used as the alkyne component, the free alkyne could be obtained by direct deprotection. In a continuing approach, it was possible to establish and optimize a novel *Sonogashira* coupling-deprotection copper click one-pot sequence starting from 4-iodobenzyl aroyl-*S*,*N*-ketene acetal, which provides access to a compound library of triazole aroyl-*S*,*N*-ketene acetals constituted by 11 examples in moderate to excellent yields (Scheme 5). This one-pot sequence can be viewed as a first step toward application in biological systems, many of which rely on copper-click methodology for dye functionalization.



Scheme 5: Synthesis of alkynylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **37** via *Sonogashira* reaction and *Sonogashira*-deprotection-copper-Click-one-pot sequence for the generation of triazol-aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **40**.

The focus of these systems was undoubtedly on the variation of the alkyne and triazole components, so only a significantly narrow range of emission colors could be tapped when investigating the inherent solid-state emission. Nevertheless, a significant influence of the substituents on the benzyl radical, in this case the alkynes and the triazoles, was again evident, since in some cases massively increased fluorescence quantum yields Φ_f of up to 0.73 could be detected. The fluorescence in solution of systems **37** and **40** again depended on the nature of the alkyne and triazole subsystems, thus also resulting in a derivative-dependent change from AIE to AIEE behavior. Furthermore, when investigating the aggregation properties, clear indications for the formation of micellar aggregates could be found with a striking polarity and hydrophobicity distribution of the underlying chromophore system (Figure 5).

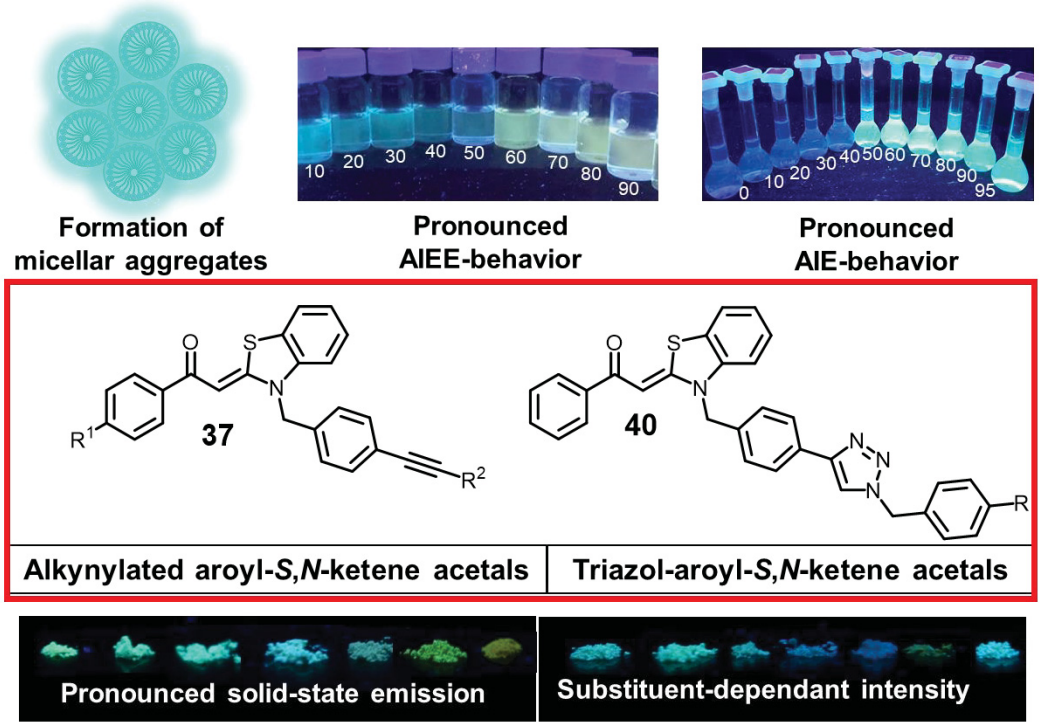
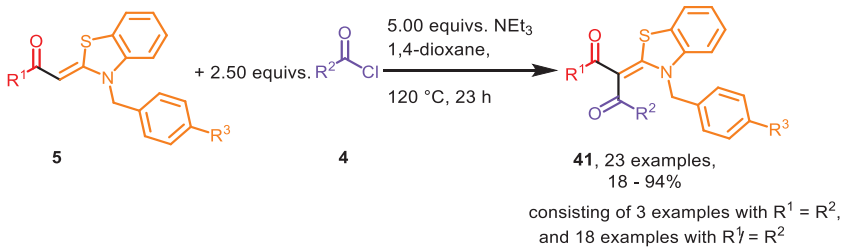


Figure 5: Overview of investigated properties of alkynylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **37** and triazol-aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **40**.

One finding, which emerged from the envisaged *Sonogashira* one-pot sequence to the alkynylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals, was that the methine position can be easily deprotonated by an excess of base and can subsequently act as a nucleophile. This reaction principle could be exploited to open up the substance class of aroylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals by means of addition of a significant excess of base. Symmetrical derivatives could be obtained starting from the respective benzothiazolium salts **3** and acid chlorides **4**. The construction of asymmetrical derivatives succeeded by reacting a previously presented aroyl-*S*,*N*-ketene acetal with an excess of another acid chloride **4**, this allowed the synthesis of 23 examples in moderate to excellent yields (Scheme 6). By choosing an *N*-carboxyethyl-substituted benzothiazolium derivative, it was even possible to build up a cyclized aroyl-*S*,*N*-ketene acetal by an intramolecular nucleophilic attack (Scheme 6).



Scheme 6: Synthesis of aroylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **41** via a secondary addition-elimination reaction.

The investigation of the photophysical properties of the aroylated systems **41** revealed again a striking fluorescence in the solid state as well as pronounced aggregation-induced emission behavior. Aroylation of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals was shown to lead to a massive bathochromic shift of the emission maximum irrespective of the electronic nature of the substituents used on the secondary aroyl residue, so that yellow, orange and red emission colors can thus be developed in the solid and in the aggregated state. In the case of the aroylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **41**, aggregation only occurs at significantly higher water contents, an effect that can be attributed to the significantly increased hydrophilicity and polarity of the systems. By using aliphatic substituted aroyl chlorides, the onset of aggregation can again be influenced and shifted to lower water contents. Furthermore, in direct comparison with the non-aroylated systems, a significant increase in aggregate stability by more than two weeks without loss of emission intensity was recorded (Figure 6).

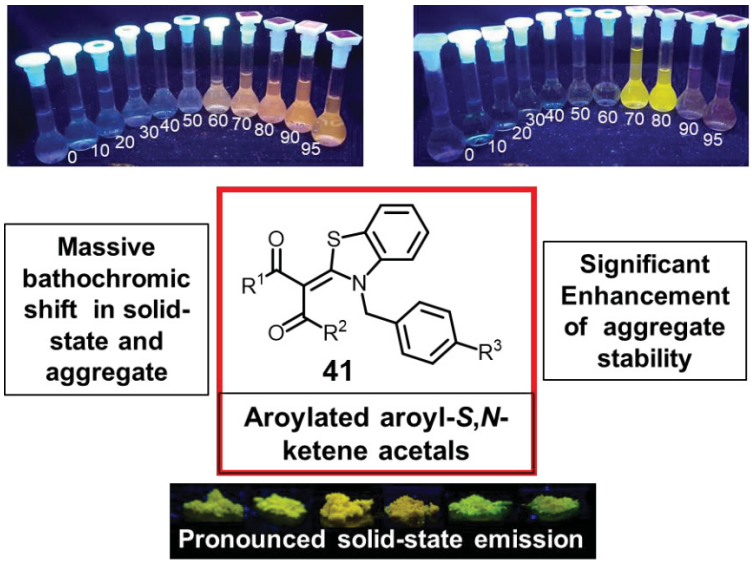
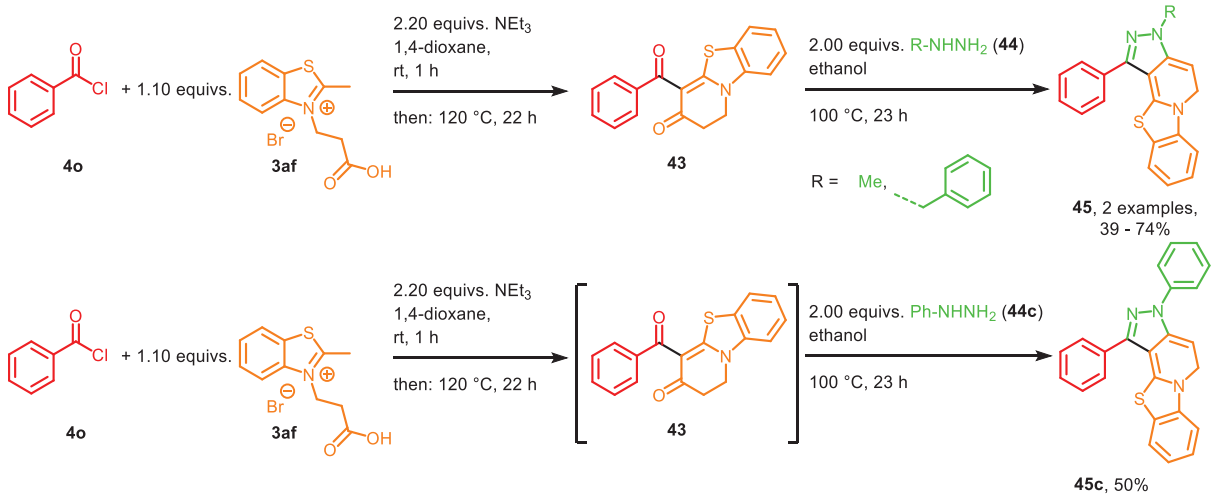


Figure 6: Overview of investigated properties of aroylated aroyl-*S*,*N*-ketene acetals **41**.

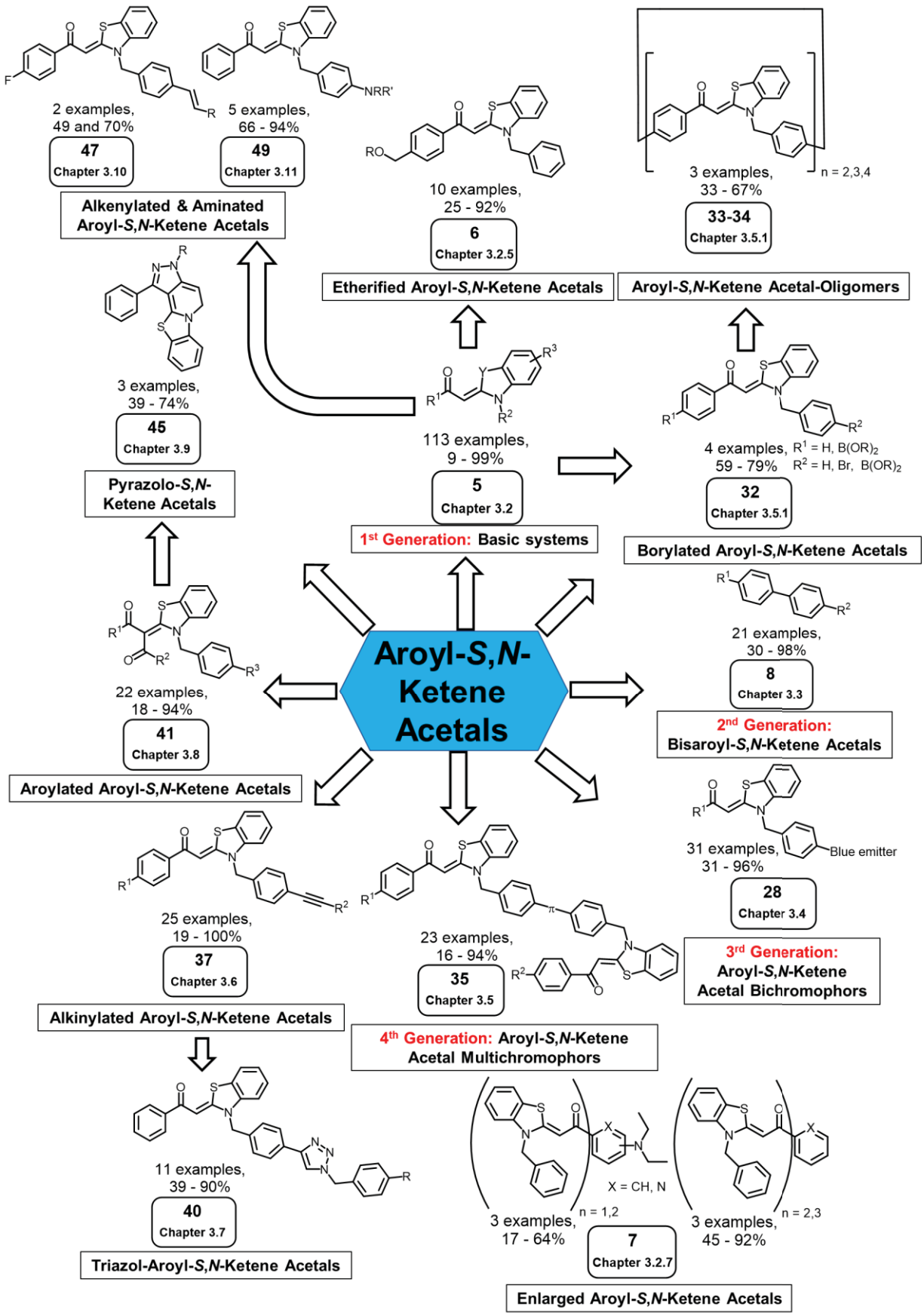
Intramolecular cyclization using benzoyl chloride **4o** and *N*-carboxyethyl benzothiazolium bromide **3af** allowed the further development of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals into the pyrazolo aroyl-*S*,*N*-ketene acetal **45** by reacting the cyclized product with an excess of hydrazine in a *Knorr* pyrazole synthesis. This reaction could be carried out both in a single-step procedure with intermediate isolation of the cyclized aroyl-*S*,*N*-ketene acetal **43**, yielding an *N*-methylated and an *N*-benzylated derivative in yields of 74 and 39%, respectively, and in a one-pot procedure, giving *N*-phenyl-pyrazolo-*S*,*N*-ketene acetal **45c** in a 50% yield (Scheme 7).



Scheme 7: Synthesis of pyrazolo-*S*,*N*-ketene acetals **45** via a single-step procedure and via addition-elimination-*Knorr*-pyrazol-one-pot-synthesis.

In total, including the benzothiazolium salts serving as starting material for the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals, it was possible to present 310 new structures unknown to the literature, thus allowing comprehensive compound library of highly diversified aroyl-*S*,*N*-ketene acetals and the structures derived from them to be built and systematically investigated. Below, the synthesized systems are presented in an overview diagram with reference to the corresponding chapters in which the systems are comprehensively presented and thoroughly discussed (Scheme 8).

In summary, it can be stated that by means of the present work, it has been possible to establish aroyl-*S*,*N*-ketene acetals as a potent, entirely novel AIE-active class of compounds. Basic principles of AIE behavior could be elucidated and a concept for eliciting AIE properties could be presented. In addition, complete control over all aspects of the photophysical properties could be exercised, allowing the chromophore systems to be decisively adapted to any emerging need. Systematic-methodical further development of the aroyl-*S*,*N*-ketene acetals enabled the construction of bichromophore and multichromophore systems, in addition to diversity-oriented multiple one-pot sequences. These dyes can be used as relevant and highly diversified emitter structures in a wide variety of applications due to diverse and versatile emission properties in solution, in the solid state, and in aggregated form, and due to occurring dual emission and energy transfer processes.



Scheme 8: Overview of all synthesized aroyl-*S*,*N*-ketene acetal-based structures over the course of this thesis.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Einleitung

Ein Blick auf die Nachrichtensituation zeichnet ein düsteres Bild der aktuellen Weltlage. Der Krieg in der Ukraine und im Jemen, der wachsende Extremismus, die Pandemie und weitere gesundheitliche Krisen, die auseinanderklaffende Schere zwischen Arm und Reich, die gesellschaftliche Spaltung, Überbevölkerung und viele weitere gemahnen weniger an aktuelle Nachrichten, als an die großen Klassiker der dystopischen Science-Fiction von *Orwells* „1984“[1] und *Kubricks* „Dr. Seltsam“[2] über *Ballards* „High Rise“[3] und *Harrisons* „New York 1999“[4] bis hin zu *Brunners* „Morgenwelt“[5] und *Philip K. Dicks* „Träumen Androiden von elektrischen Schafen?“[6].

Dabei ist in dieser Aufzählung die größte Herausforderung für die Menschheit als Ganzes noch gar nicht genannt: die Umwelt- und Klimakrise. Bereits jetzt sind die Auswirkungen massiv zu spüren, das erhöhte Artensterben[7], Extremwetterphänomene wie die Flut im Ahrtal und die Brände in Australien im Jahr 2021 oder die Rekordhitze in Indien im April 2022, der ansteigende Meeresspiegel oder Fluchtbewegungen ungeahnten Ausmaßes, wobei ganze Landstriche unbewohnbar werden, um nur einige zu nennen.[8] Dass dieser Klimawandel auf das Handeln des Menschen seit dem industriellen Zeitalter zurückzuführen ist, steht außer Frage.[9] Daher ist es auch die Verantwortung des Menschen, auf diese Krise zu reagieren und eine Zeitenwende einzuleiten, um das im Pariser Klimaabkommen 2015 vereinbarte 1,5 °C-Ziel zur Beschränkung der globalen Erwärmung im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter einzuhalten und somit die Auswirkungen des Klimawandels soweit wie es nur möglich ist, abzumildern.[10] Ein elementarer Baustein dafür ist die Senkung des Energieverbrauchs, eine Umkehr hin zu nachhaltigen Energieträgern sowie die simultane drastische Senkung des Ressourcenverbrauchs.[11] Als einer der energieintensivsten Wirtschaftszweige und als Innovationstreiber hinsichtlich neuer Materialien kommt der chemischen Industrie und insbesondere der Organischen Chemie hier eine Schlüsselrolle zu.[12] In Gebieten der Organischen Elektronik, der Analytik, der bildgebenden Verfahren und vielen weiteren rückt der Begriff der Funktionellen Farbstoffen immer weiter in den Fokus und könnte sich als eine der Schlüsseltechnologien als Antwort auf die Klimaproblematik erweisen.[13] Als Funktionelle Farbstoffe werden Solche bezeichnet, deren Anwendungen nicht auf ihren ästhetischen Farbeigenschaften beruhen.[14] *Perkins* zufällige Entdeckung des Farbstoffs Mauvein 1856[15] kann als Meilenstein und Initialzündung für die Chemische Industrie bezeichnet werden[16] und einen ähnlich bahnbrechenden Effekt kann die moderne Funktionelle Organische Farbstoffchemie liefern.[17]

Die Organischen Elektronik bietet eine Vielzahl an molekülbasierten Problemlösungen hinsichtlich der Energieproblematik.[18] Im Rahmen der Organischen Elektronik werden vor

allem konjugierte π-Systeme mit Halbleitereigenschaften eingesetzt. Diese können sowohl aus kleinen Molekülen als auch aus Oligomeren oder Polymeren bestehen.[19] Die herkömmlichen, heute noch dominierenden anorganischen Materialien, zumeist bestehend aus metall- oder siliziumbasierten Bauteilen, benötigen häufig hohe Energiemengen in der Herstellung im Vergleich zur Organischen Elektronik.[20] Im energieintensiven und materialtechnisch aufwendigen *Czochralski*-Verfahren werden Temperaturen von über 1600 °C benötigt,[21] dies entfällt bei den deutlich leichter und kostengünstiger herstellbaren Organischen Bauteilen. Gleichzeitig entfallen bei der Organischen Elektronik der Druck aufgrund der vorherrschenden Rohstoffknappheit, welche im Bereich der metallbasierten Elektronik vorherrschend ist, sowie die häufig katastrophalen Förderbedingungen der Metalle in Ländern der sogenannten Dritten Welt.[22] Neben diesen sozioökologischen und energietechnischen Problemen ergeben sich zusätzlich leistungstechnische Probleme. Gemäß des 1965 aufgestellten *Moore'schen* Gesetzes verdoppelt sich die Transistordichte auf Mikrochips im Zwei-Jahres-Cyclus, was zu einer immer weiter fortschreitenden Miniaturisierung der Elektronik führte.[23] Jedoch ist die bisher eingesetzte Siliziumhalbleitertechnik bald nicht mehr in der Lage, dies noch weiter zu ermöglichen, da sie an ihre physikalische Grenze stößt.[24] Daher bietet auch hier die Organische Elektronik aufgrund ihrer innovativen Vielseitigkeit diverse Lösungsmöglichkeiten, die Verleihung des Nobelpreises an *Heeger, Shirakawa* und *MacDiarmid*[25] unterstreicht die immense Bedeutung dieser Forschung. Als Beispiel sollen hier noch die Organischen Solarzellen (OSC) im Allgemeinen und die farbstoffsensibilisierten Solarzellen (DSSC) im Speziellen erwähnt werden. Zwar sind die herkömmlichen anorganischen Solarzellen aktuell sowohl effizienter als auch langlebiger als OSC und DSSC,[26] jedoch bieten die organischen Vertreter andere Chancen. So können von OSCs sehr dünne Folien im Rolle-zu-Rolle Verfahren hergestellt werden,[27] welche auf einer Vielzahl an Oberflächen appliziert werden können. Des Weiteren können OSC diffuses Licht an Tagen, an denen die Sonne nicht scheint, in elektrische Energie umwandeln, wodurch eine wichtige Lücke der herkömmlichen Solarzellen geschlossen werden kann.[28]

Im Bereich der bildgebenden Technologie hat die Organische Chemie bereits ihren Platz behauptet. So sind in Displays Organische Leuchtdioden (OLED) omnipräsent, da sie eine höhere Bildqualität bei gleichzeitiger Verringerung des Energieverbrauchs in flacheren Geräten bieten.[29] Somit sind biegsame und transparente Displays für eine Vielzahl an Anwendungen problemlos möglich, es konnten beispielsweise OLED-basierte Displaytapeten entwickelt werden für eine deutlich vereinfachte Anwendbarkeit.[30]

Ein weiteres Gebiet, in dem Funktionellen Farbstoffe einen bedeutenden Beitrag geleistet haben, ist die Analytik, Spektroskopie und Sensorik. So wären *Hells* mit dem Nobelpreis ausgezeichnete Arbeiten zur STED-Fluoreszenzmikroskopie ohne sehr spezifische Farbstoffe nicht möglich gewesen.[31] In der Lebensmittelanalytik konnten Funktionelle Farbstoffe

eingesetzt werden, um die Verderblichkeit von Lebensmitteln zu visualisieren[32] oder um alkoholische Getränke wie Whiskey oder Wein hinsichtlich ihres Alters oder ihrer Herkunft zu analysieren.[33] Einen ähnlichen Erfolg konnten Funktionelle Farbstoffe im Bereich der medizinischen Analytik und Diagnostik vorweisen[34], so konnten NIR-Farbstoffe zur Visualisierung von Tumoren Anwendung finden[35] oder auch im Rahmen von photodynamischer oder photothermaler Therapie zur selektiven Generierung von Singulett-Sauerstoff genutzt werden,[36] um nur einige Einsatzgebiete zu nennen.

Es bedarf jedoch nicht nur neuer Farbstoffe, es werden auch neue Konzepte benötigt, da bei konventionellen Farbstoffen häufig anwendungstechnische Probleme auftreten. Eines der größten Probleme ist das aggregationsinduzierte Löschen (ACQ). Dies bedeutet, dass Farbstoffe mit ausgeprägten Fluoreszenzeigenschaften in Lösung ein Löschen dieser Fluoreszenz im Festkörper unterlaufen.[37] Allerdings sind für Anwendungen zumeist gerade die Fluoreszenz im Aggregat und im Festkörper essentiell. Ein Phänomen, welches diese Probleme direkt adressiert, ist die aggregationsinduzierte Emission (AIE).[38] Aggregations-phänomene werden bereits seit Jahrzehnten untersucht,[39] jedoch gab es seit dem Jahr 2001 einen massiven Schub in diesem Forschungsbereich durch die Entdeckung der konstruktiv wirkenden Aggregation im Falle von mehrfach phenylierten Silolen durch *Tang*, wodurch der Begriff AIE geprägt wurde.[40] Hierbei sollte jedoch klargestellt werden, dass es sich bei dem Begriff AIE um eine phänomenologische Beschreibung handelt, es also die Entstehung einer sichtbaren Emission beschreibt, eine Induzierung einer Emission im wörtlichen Sinn ist selbstverständlich nicht möglich. In den vergangenen 20 Jahren kam es zu einem regelrechten Boom der AIE-Forschung, belegt durch die rasant steigende Zahl der Publikationen.[41] Im Jahr 2020 hob die IUPAC die Bedeutung des Phänomens AIE hervor, indem sie AIE als eine der „Top Ten Emerging Technologies in Chemistry“ bezeichnet, welche Gesellschaft, Wirtschaft und Wissenschaft in den nächsten Jahrzehnten prägen wird.[42] So finden AIE-aktive Farbstoffe mittlerweile Anwendung in einer Vielzahl von Bereichen, von medizinischen und forensischen über materialtechnischen und analytischen bis hin zu Anwendungen in Solarzellen oder OLEDs (Abbildung 7).[43]

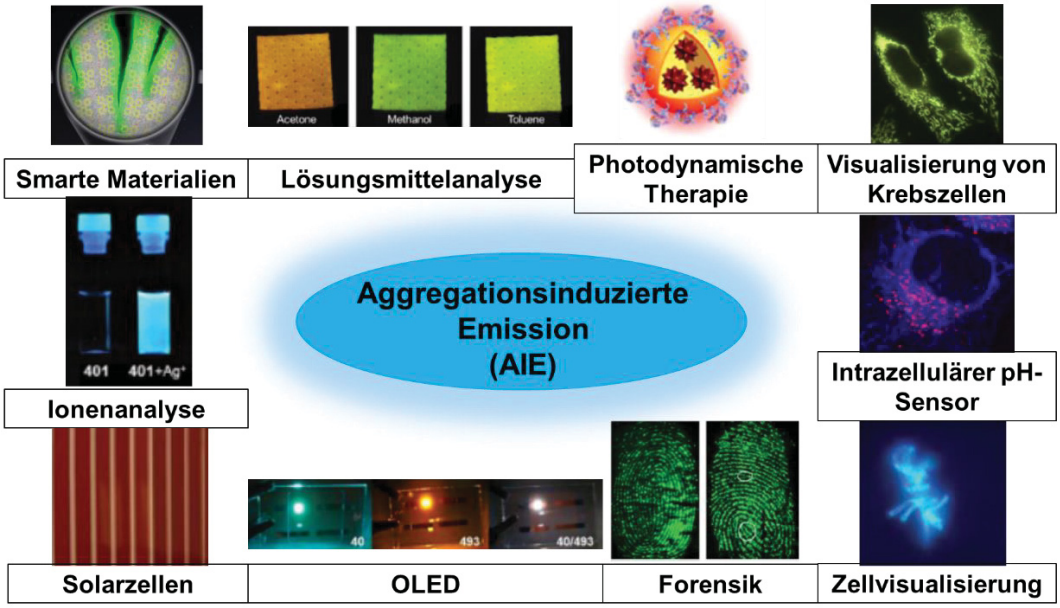


Abbildung 7: Beispielhafte Übersicht über Anwendungsgebiete von AIE-Farbstoffen.[43]

Es werden beständig neue, innovative Anwendungsmöglichkeiten von AIE-Farbstoffen untersucht, dabei ist der genaue Mechanismus hinter AIE noch nicht vollständig aufgeklärt, bislang existieren allerdings diverse Erklärungsansätze.[44] So wird häufig die Restriktion der intramolekularen Bewegungen (RIM), Rotationen (RIR) oder Vibrationen (RIV) angeführt, sodass die einzelnen frei beweglichen, konjugierten, elektronenreichen Substituenten durch äußere Einflüsse wie die Erhöhung der Konzentration oder die Änderung der Umgebung durch Veränderung des Lösungsmittels in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind. Folglich kann die eingestrahlte Energie nicht mehr in Form von Stößen und Bewegungen abgegeben werden, sondern in Form von Strahlung bzw. Fluoreszenz (Abbildung 8).[45]

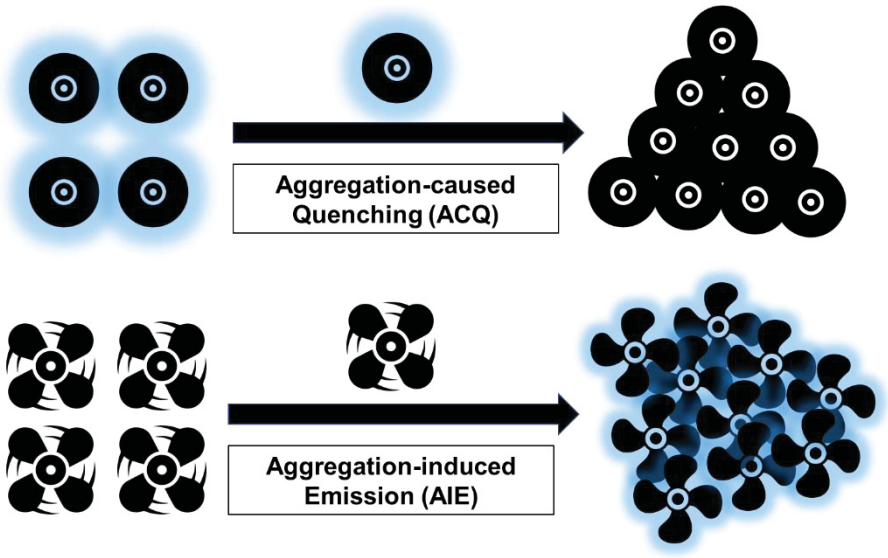
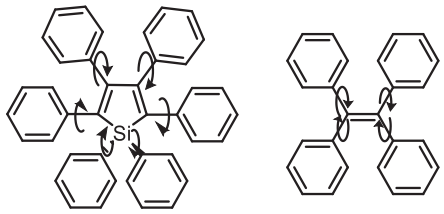


Abbildung 8: Schematische Darstellung von ACQ und AIE.

Neben diesem eher phänomenologischen Erklärungsansatz existieren noch viele Weitere wie beispielsweise der eingeschränkte Zugang zur konischen Durchschneidung der Energiehyperflächen (RACI),[46] ein eingeschränkter Zugang zum „Dark State“ (RADS),[47] Clusterlumineszenz[48], die Einschränkung sogenannter Flip-Flop Bewegungen[49] oder auch konventionellere Erklärungen wie die Bildung von *J*-Aggregaten, die Restriktion eines verdrehten intramolekularen *Charge-Transfer*-Prozesses (TICT), *E*/*Z*-Isomerisierungen oder der intramolekulare Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT).[44]

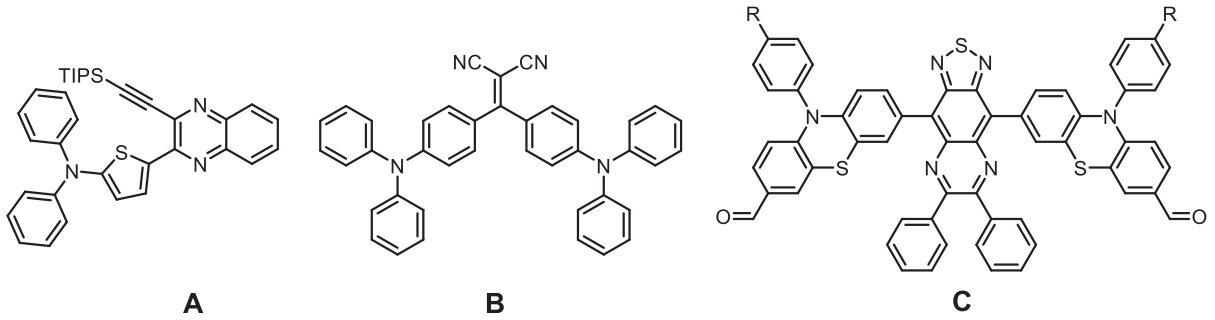
Zwei der am intensivsten untersuchten AIE-Farbstoffe stellen Hexaphenylsilole (HPS) und Tetraphenylethen (TPE) dar (Schema 9).[50]



Schema 9: Struktur und mögliche Rotation von Hexaphenylsilol und Tetraphenylethen.

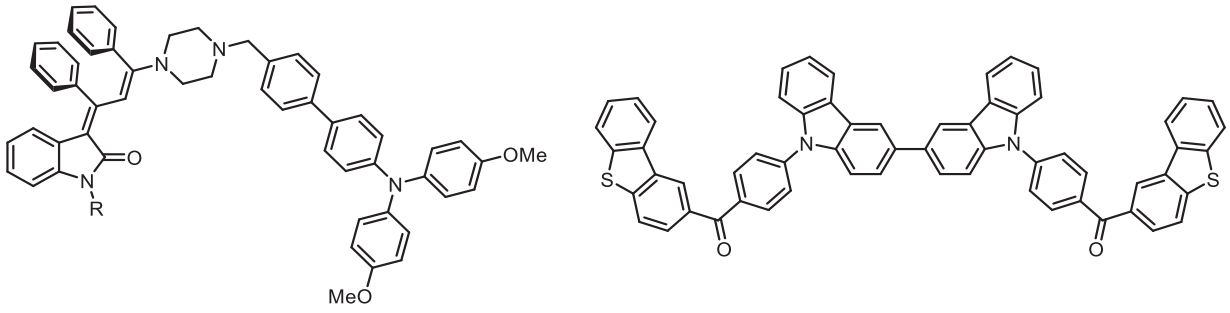
Diese Hauptvertreter der AIE-Farbstoffe zeichnen sich vor allem durch viele frei drehbare Substituenten aus, deren Beweglichkeit durch Aggregation signifikant eingeschränkt wird. Insbesondere Tetraphenylethen-Derivate wurden von *Tang* hinsichtlich ihres explorativen synthetischen Potentials und ihrer Anwendungsmöglichkeiten intensiv untersucht, sodass die Mehrzahl aktueller AIE-Publikationen Tetraphenylethen-Derivate behandeln.[51] Obwohl TPE-Derivate viele faszinierende Eigenschaften aufweisen, welche in verschiedener Art und Weise ausgenutzt werden können, werden zunehmend neuartige AIE-Systeme dargestellt oder von bereits bekannten Farbstoffen AIE-Eigenschaften aufgedeckt. Dies ermöglicht, neuartige Eigenschaften mit AIE-Eigenschaften zu kombinieren und somit Phänomene aufzuklären, die neue Anwendungen erschließen.[52]

Es konnten beispielsweise bei Chromophor-Systemen wie Oxindolon-Merocyaninen, Chinoxalinen (**A**), Triphenylamin-Systemen (**B**), Phenothiazin (**C**)- und Carbazol-Systemen ausgeprägte AIE-Eigenschaften aufgeklärt werden (Schema 10).[52-53] Diese Derivate ermöglichten somit den Zugang zu weiteren Emissionsfarben, welche mit Tetraphenylethen-Derivaten nur mit einem deutlich erhöhten synthetischen Aufwand hätten erzielt werden können, gleichzeitig können zudem noch weitere Eigenschaften jenseits des Aggregationsverhaltens ausgenutzt werden.[54]



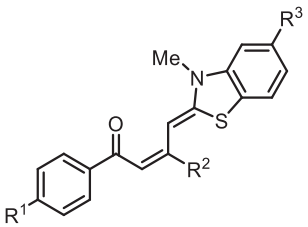
Schema 10: Beispielhafte Strukturen eines Chinoxalin- (**A**), eines Triphenylamin- (**B**) und eines Phenothiazin-basierten AIE-Chromophors (**C**).[52-53]

Die Kombination verschiedener AIE-aktiver und auch nicht-AIE-aktiver Farbstoffe in Form diverser Bichromophor-Systeme ermöglicht eine Multiplizierung der Eigenschaften und deren Anwendungsmöglichkeiten, so können beispielsweise dual emittierende AIE-Bichromophore (AIDE) mit ausgeprägter Weißlicht-Emission (**A**) oder auch TADF-AIE-Systeme (**B**) aufgebaut werden (Schema 11).[55]



Schema 11: Weißlicht-emittierendes Oxindol-Merocyanin-Bichromophor (**A**) und TADF-AIE-aktives Bicarbazol-Benzothiophen-System (**B**).[55]

Vielfach erweisen sich Farbstoffe mit ausgeprägter Emission im Festkörper als Ausgangspunkt für mögliche AIE-Chromophore. So konnte *Muschelknautz* im Jahr 2011 festkörperemissive Merocyanine darstellen und untersuchen (Schema 12).[56]



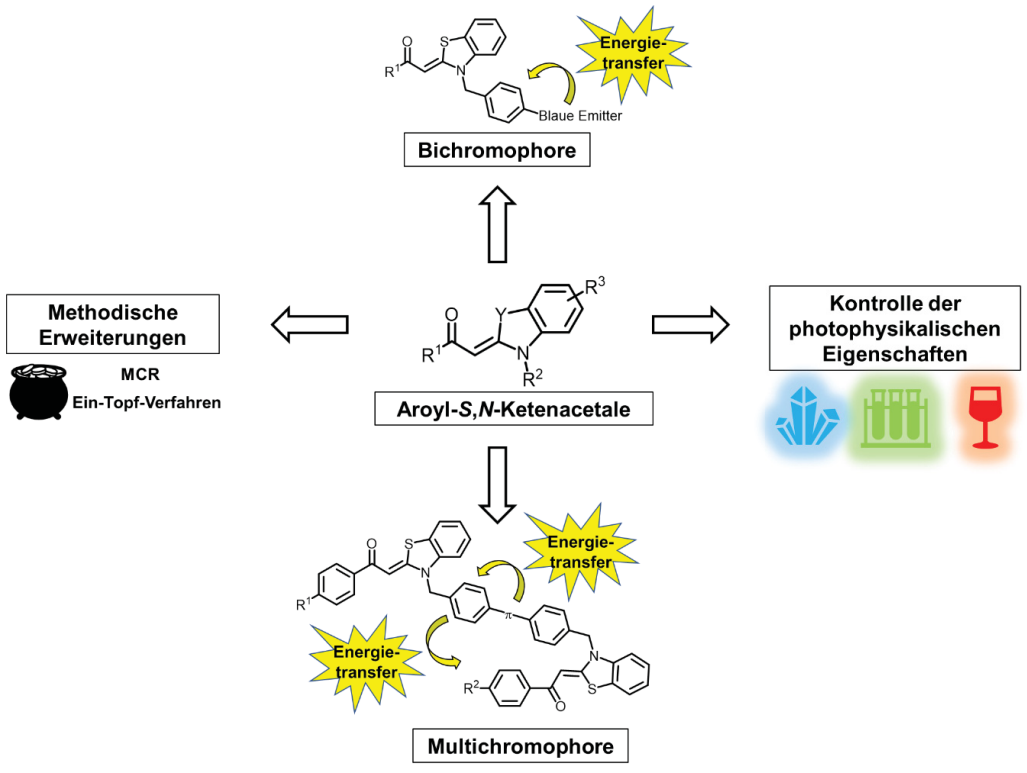
Schema 12: Festkörperemissive Merocyanine nach *Muschelknautz*.[56]

Ausgehend von diesen Merocyanin-Systemen konnte die Stoffklasse der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale als neuartige AIE-Chromophore mit bislang unbekannten AIE-Mechanismen eingeführt und weiterentwickelt werden und somit zur Zielsetzung dieser Arbeit führen.

2.2 Aufgabenstellung

Als eine logische Weiterentwicklung der *Muschelknautz*'schen Merocyanin-Systeme[57] entstanden die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale im Rahmen der dieser Arbeit zugrundeliegenden Masterarbeit.[58] Indem das entsprechende Säurechlorid mit dem jeweiligen Benzothiazoliumsalz zur direkten Reaktion gebracht wurde, ohne dass es zunächst mittels *Sonogashira*-Kupplung unter Anwesenheit eines Alkins zur Alkinon-Bildung kommen konnte, war es möglich, kleine Merocyanine mit ausgeprägtem Dipolmoment zu generieren. Erste Untersuchungen zeigten bereits ein großes Potential dieser Stoffklasse hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften, so konnten sowohl modulare Festkörper- als auch Aggregationsemission festgestellt werden. Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale stellen zwar keine gänzlich neue Stoffklasse dar, allerdings wurden nur ausgesuchte Beispiele bislang dargestellt und photophysikalische Eigenschaften bislang nicht aufgeklärt.[59] Insbesondere benzylierte Systeme sind hervorzuheben, da AIE-Verhalten ausschließlich bei diesen Beispielen beobachtet werden konnte.

Des Weiteren konnten bereits erste Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Triphenylamin-Bichromophore mittels einer neuartigen Ein-Topf-Sequenz generiert werden. Die Analyse der photophysikalischen Eigenschaften zeigte bereits erste vielversprechende Hinweise auf vorhandene intramolekulare Energietransferprozesse.[58] Diese bisherigen Erkenntnisse bilden die Grundlage für alle weiteren Untersuchungen und Weiterentwicklung (Schema 13).



Schema 13: Konzept zur Untersuchung und Weiterentwicklung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale.

Die bislang vorliegenden Untersuchungen deuten auf ein sehr hohes Potential der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale hin, insbesondere hinsichtlich der Einführung und Etablierung einer neuartigen Klasse von AIE-aktiven Chromophoren. Daher besteht das primäre Ziel darin, eine Substanzbibliothek der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale aufzubauen, um eine systematische Untersuchung der Festkörper- und Aggregationsemissionseigenschaften zu ermöglichen. Hierbei soll der Einfluss des Substitutionsmusters auf die photophysikalischen Eigenschaften systematisch untersucht und für die Aufstellung dezidierter Struktur-Eigenschafts-Beziehungen herangezogen werden. Dies soll die vollständige Kontrolle über die photophysikalischen Eigenschaften gewährleisten und ein gezieltes Strukturdesign zur Evaluierung potenzieller Anwendungsmöglichkeiten ermöglichen.

Eine erste Erweiterung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen zu entsprechenden Bichromophoren konnte bereits vorgenommen werden. Es sollen hierzu weitere Bichromophore dargestellt werden unter gleichzeitiger Variation sowohl des blau fluoreszierenden Sekundäremitters als auch der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente. Dies soll die Grundlagen schaffen, um neben den systematischen Untersuchungen der festkörperemissiven und aggregationsinduzierten Eigenschaften auch die modulare Untersuchung der ablaufenden Energietransferprozesse zu gewährleisten. Hierbei wird das Augenmerk auf das Zusammenspiel der photophysikalischen Eigenschaften beider Chromophorsysteme gelegt werden. In analoger Weise sollen Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als weitere Vertreter der Bichromophore implementiert und untersucht werden. In einem nächsten Schritt sollen die Bichromophore zu Multichromophoren erweitert werden. Hierzu sollen Sekundärchromophore als Linkersysteme zwischen zwei oder mehreren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen genutzt werden, um auch hier eine Modulation der Energietransfers und der photophysikalischen und aggregationsinduzierten Eigenschaften zu ermöglichen.

Da es sich bei Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen um weitgehend neue und unerforschte Systeme handelt, sollen die diversitätsorientierten und explorativen Möglichkeiten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale ausgenutzt werden. Die Eigenschaftsuntersuchungen sollen hier im Vordergrund stehen, daher ist die avisierte Effizienz der zu verwendenden Synthese zu betonen. Die zur Darstellung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale durchzuführende Additions-Eliminierungsreaktion soll hierzu um weitere Reaktionsschritte erweitert werden, wobei hier vor allem die Methodik der Multikomponenten- und Ein-Topf-Reaktionen zur Anwendung kommen soll, da diese bei hoher Effizienz die größten explorativen Möglichkeiten bieten.[60]

3 Allgemeiner Teil

3.1 Allgemeiner Kenntnisstand und Literaturübersicht

3.1.1 Multikomponentenreaktionen (MCR)

Die Generierung neuer Stoffe und Materialen mit definierten Eigenschaften ist eine der zentralen Aufgaben eines synthetischen Chemikers. Hierzu werden direkte und effiziente Synthesestrategien und -konzepte benötigt, um schnell und zuverlässig ausgehend von einfach zugänglichen Ausgangsstoffen zu komplexen, diversifizierten und hochfunktionalisierten Produkten zu gelangen. Ein Konzept, welches diese Anforderungen adressiert, ist das Konzept der „Idealen Synthese“. Diese muss ökonomische und ökologische Aspekte vereinen und in einem Schritt aus leicht zugänglichen Edukten einfach und sicher mit einer sehr hohen Ausbeute das gewünschte Produkt in einem ressourcenschonenden und umweltfreundlichen Prozess erzeugen und dabei einer optimierten Atomökonomie und einer intelligenten Ausnutzung der inhärenten Reaktivitätsprinzipien genügen (Abbildung 9).[61]

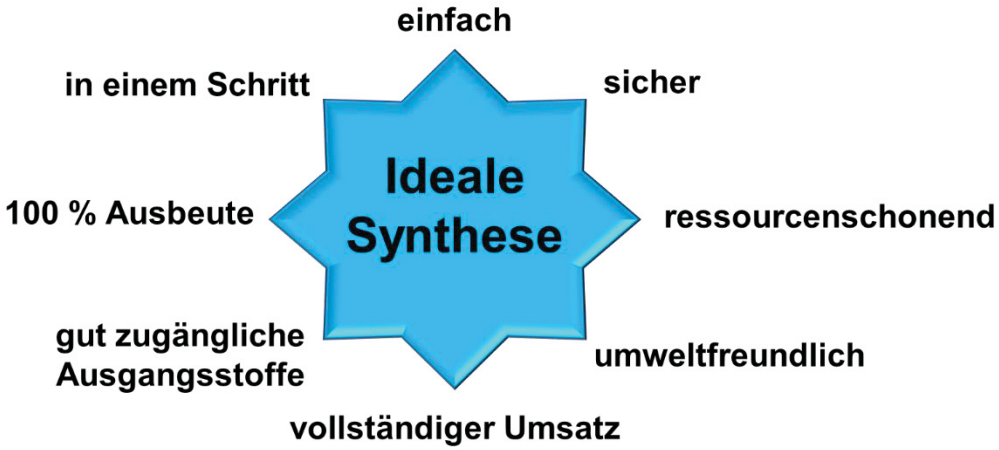


Abbildung 9: Die „Ideale Synthese“.[61a]

Lineare Mehrstufensynthesen, welche die Isolierung der Zwischenprodukte erfordern, können diese Anforderungen nicht erfüllen. Multikomponentenreaktionen (MCR)[62] und sequentielle Reaktionsführungen[63] können sich diesen hohen Anforderungen annähern, da im Gegensatz zur stufenweisen Bindungsknüpfung Intermediate im Falle multipler Bindungsbildungen nicht isoliert werden müssen. Die inhärenten Vorteile von MCRs sind neben einer hohen Diversität und leichter Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe eine hohe Konvergenz und ein hohes exploratorisches Potential. Zudem können sowohl Ressourcen und Zeit deutlich eingespart werden, wodurch der Fokus auf einer möglichst hohen Chemo-, Regio- und Stereoselektivität liegen kann.[64]

Eine MCR ist gemäß der Definition eine Reaktion, bei der drei oder mehr Reaktanden in einem Reaktionsgefäß umgesetzt werden, wobei das Produkt substanzielle Anteile der Ausgangskomponenten enthält. Solche Prozesse folgen der Systematik eines Ein-Topf-Verfahrens. Es werden drei unterschiedliche Arten von Multikomponenten-Reaktionen unterschieden. Bei einer MCR im Domino-Sinn liegen alle Komponenten von Anfang an vor, eine Isolierung der entstehenden Intermediate ist nicht möglich. Es handelt sich um eine Abfolge an Sequenzen aus bi- oder unimolekularen Elementarreaktionen. Dies bedeutet, jede nachfolgende Transformation ist die Konsequenz der Funktionalität, welche im vorangegangenen Schritt gebildet wurde. Diese Sequenzen laufen unter Zunahme der molekularen Komplexität ab, es müssen folglich mehr als zwei Bindungen neu geknüpft werden.[65] Die anderen beiden Durchführungsmethoden stellen genau genommen Mehrstufensynthesen im Ein-Topf-Verfahren dar, bei denen die Isolierung von Intermediaten möglich ist. In diesem Zusammenhang wird eine Unterscheidung vorgenommen zwischen einer sequentiellen Reaktion, bei der die Zugabe der einzelnen Reaktanden in definierter Reihenfolge vorgenommen wird und einer konsekutiven Reaktion, bei der die Reaktionsbedingungen schrittweise geändert werden (Abbildung 10).[60a, 66]

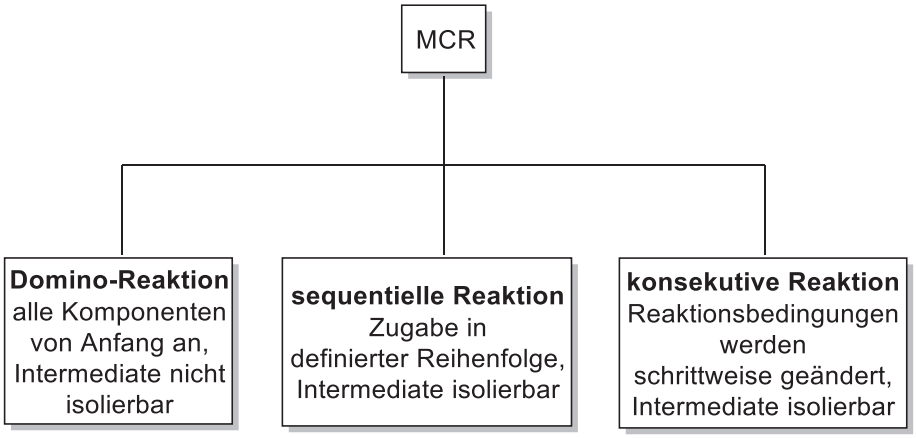


Abbildung 10: Klassifizierung der Multikomponenten-Reaktionen.

MCR-Chemie findet auch Anwendung bei der Generierung neuartiger funktioneller Farbstoffe. Hier gilt es ebenfalls, zwischen zwei Arten der Reaktionsführung zu unterscheiden. So kann ein bestehender Farbstoff in einer MCR-Reaktion eingebracht und somit modifiziert werden oder der Chromophor wird erst im Rahmen eines chromogenen Ereignisses durch eine MCR-Reaktion aufgebaut. Dieses Konzept wurde durch den Arbeitskreis *Müller* als Chromophoransatz definiert (Abbildung 11).[60a, 60c, 67]

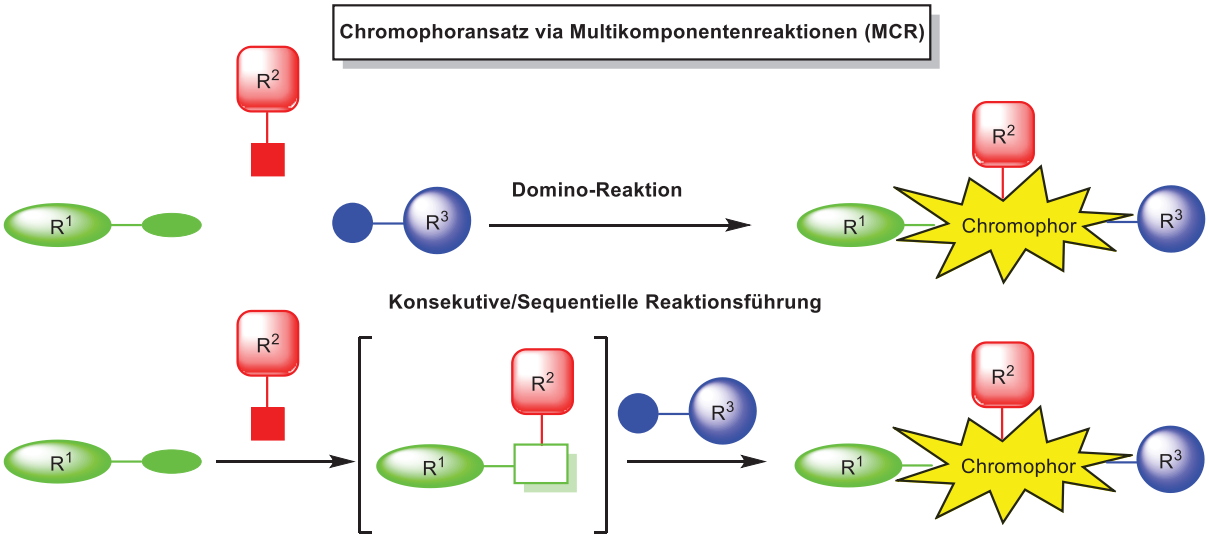
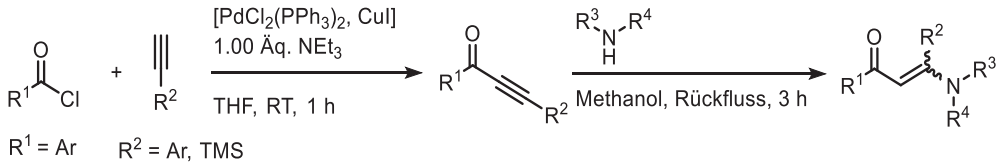


Abbildung 11: MCR-basierter Chromophoransatz zur diversitätsorientierten Fluorophorbildung.[60a, 60c, 67]

Die Grundlagen der MCR-Chemie reichen zurück bis ins Jahr 1838 zur Darstellung der *Schiff*schen Base aus Bittermandelöl und Ammoniak.[68] Über die Jahre konnte die Bandbreite an neuen Multikomponenten-Reaktionen massiv erweitert werden, prominente Beispiele stellen exemplarisch die *Strecker*-Synthese,[69] die *Hantzsch*'sche Dihydropyridin Synthese,[70] die *Mannich*-Reaktion[71], die *Passerini*[72] bzw. die *Biginelli*-Reaktion[73] oder die *Ugi*-Reaktion[74] dar, um nur einige Vertreter der klassischen MCR-Reaktionen zu nennen. Diese Reaktionen finden bis heute Anwendung in Forschung und Industrie, insbesondere die *Ugi*-Reaktion wird aufgrund ihres immensen Diversifikationspotentials häufig verwendet.[75] Es werden ständig neue, vielversprechende Multikomponenten-Reaktionen, beispielsweise zur Synthese neuer Wirkstoffe oder neuartiger Farbstoffe, entwickelt.[64a]

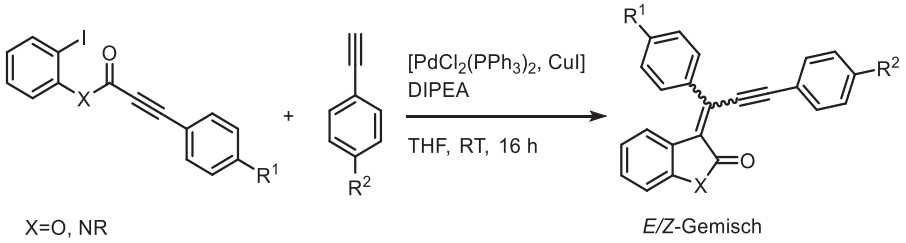
Einen weiteren massiven Schub erfuhr die MCR-Chemie durch die Entwicklung der Palladium-Katalyse und seit den bahnbrechenden Arbeiten von *Heck*, *Negishi*, *Sonogashira*, *Suzuki* und einigen Weiteren nahm die Anzahl an neuen, mitunter extrem langen Multikomponenten-Reaktionen, exponentiell zu und ermöglichten die Kombination unterschiedlicher synthetischer Konzepte zu MCR-Verfahren.[60b]

Die Arbeitsgruppe *Müller* forscht ebenfalls intensiv an der Kombination von MCR, sequentieller Transformation und Palladium-Katalyse. So konnte beispielsweise *Karpov* eine modifizierte *Sonogashira*-Reaktion zu diversen Alkinonen mit einer nachfolgenden *Michael*-Addition verschiedener Amine zur selektiven Generierung Donor-Akzeptor-substituierten Enaminon-Verbindungen kombinieren (Schema 14).[76]



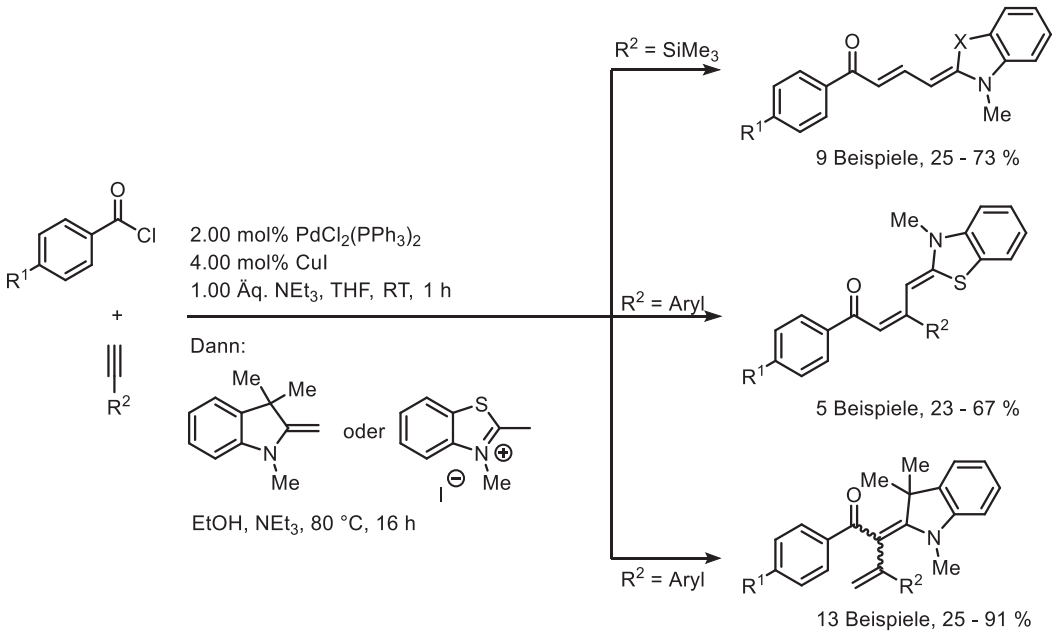
Schema 14: Dreikomponentenreaktion zur Darstellung von Donor-Akzeptor-substituierten Enaminonen nach *Karpov*.[76]

D'Souza und *Schönhaber* gelang es, die Alkinon-Chemie weiterzuentwickeln, indem mittels MCR-Chemie auf Grundlage von Indolonen Donor-Akzeptor-substituierte Enine dargestellt werden konnten (Schema 15).[60a, 77]



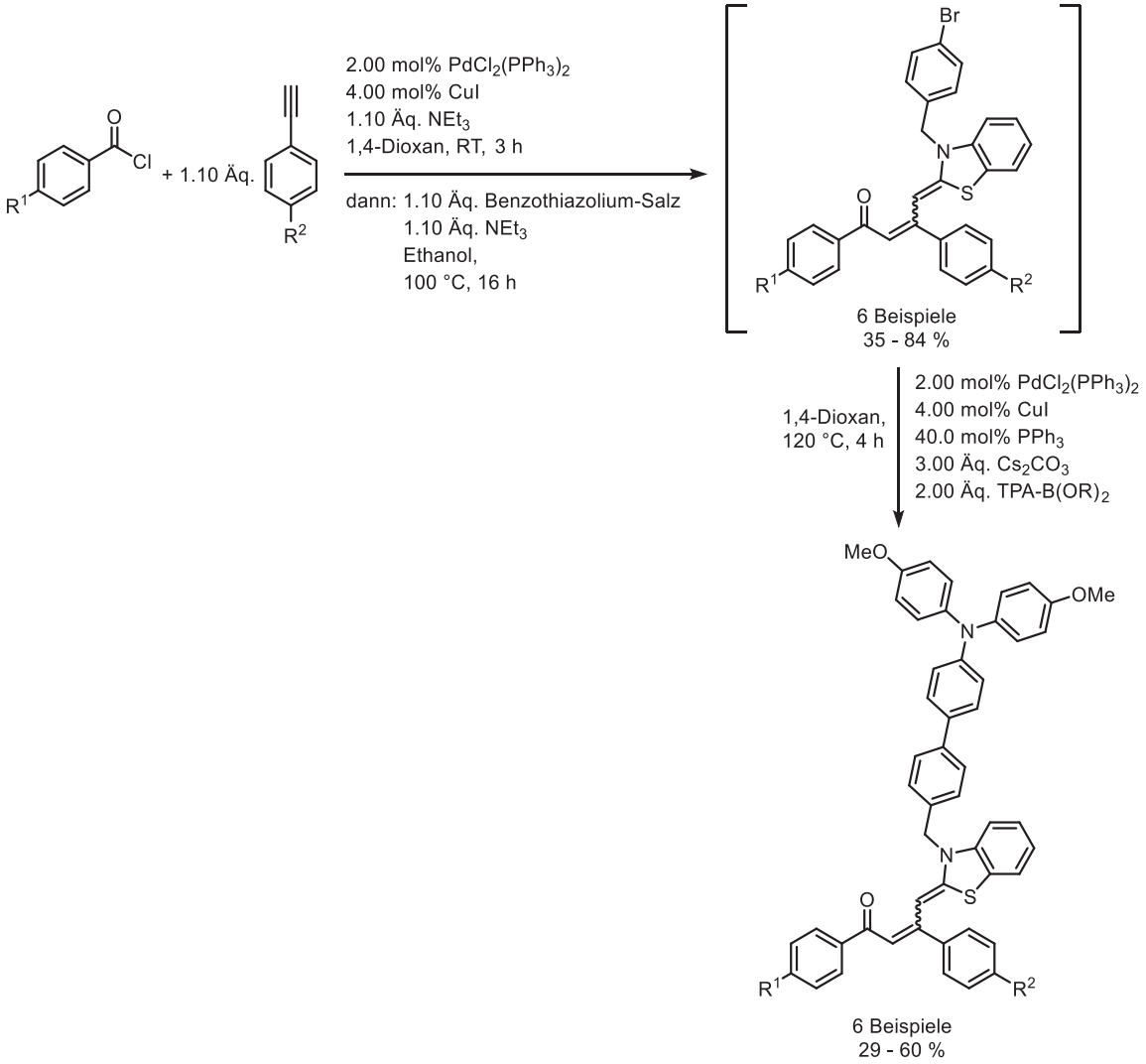
Schema 15: Sequentielle Transformation zu indolonbasierten Donor-Akzeptor-Systemen.[60a, 77]

Muschelknautz konnte schließlich, ebenfalls unter Verwendung eines intermediär gebildeten Alkinons, eine konsekutive Dreikomponentensynthese zu drei verschiedenen Merocyaninen entwickeln. Diese Arbeiten dienen als wichtige thematische Grundlage für die Stoffklasse der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale (Schema 16).[56]



Schema 16: Konsekutive Dreikomponentensynthese zur Darstellung verschiedener Merocyanine nach *Muschelknautz*.[56]

Diese Arbeiten konnten als Basis herangezogen werden, um im Zuge der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit neuartige Merocyanin-Triphenylamin-Systeme zu generieren (Schema 17).[58]



Schema 17: Konsekutive Vierkomponentensynthese zur Darstellung verschiedener Merocyanin-Triphenylamin-Systeme.[58]

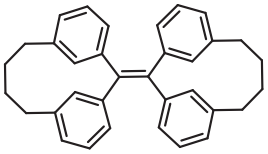
3.1.2 Aggregationsinduzierte Emission (AIE)

3.1.2.1 Historie[39]

Der Begriff der aggregationsinduzierten Emission (AIE) geht zurück auf die Gruppe um *Tang*, welche im Jahr 2001 im Fall des in Ethanol gelösten 1-Methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilol einen starken Anstieg der Emissionsintensität bei der Addition von Wasser beobachtete.[40] Kurz darauf konnte Ähnliches im Fall des Tetraphenylethens beobachtet werden. AIE stellt das konträre Prinzip zum Phänomen des aggregationsinduzierten Löschens (ACQ) dar,[37] welches bei einer Vielzahl der gängigen organischen Farbstoffe beobachtet werden kann. Es muss hierbei festgehalten werden, dass es sich um einen rein phänomenologischen Begriff handelt, da Fluoreszenz ein Charakteristikum des Stoffes ist und als solches nicht induziert werden kann. AIE beschreibt den Zustand, dass bei einem Farbstoff, der augenscheinlich keine Fluoreszenz aufweist durch das Forcieren von Aggregation eine optisch erfassbare Fluoreszenz auftritt.[38] Die dominante Rolle, welche die Forschung an AIE-Farbstoffen heute einnimmt, ist nicht zuletzt auf die Vielzahl an Arbeiten aus der Gruppe um *Tang* zurückzuführen, welche beständig neue AIE-aktive Farbstoffe präsentieren und unzählige hochinteressante und vielversprechende Anwendungen dieses Phänomens untersuchen.[43, 50, 53a, 78]

Jedoch wurden Aggregate und verwandte Phänomene, die zu einer Verstärkung der Emission führen, bereits vor *Tang* und der Einführung des Begriffes AIE untersucht.[39]

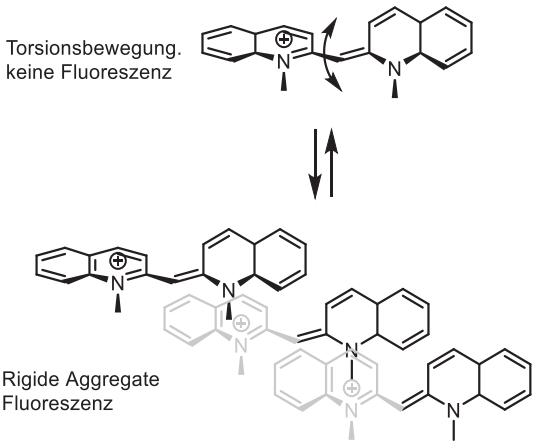
Bereits in den 1860er Jahren wurden Fluoreszenz-Phänomene untersucht und das Löschen der Fluoreszenz diverser Chromophore im Festkörper observiert.[79] Auch das komplementäre Verhalten von Chromophoren, welche in „verfestigter Lösung“ fluoreszierten, in gelöster Form hingegen nicht, wurde beobachtet.[80] Spätere spektroskopische Untersuchungen trugen zum Verständnis dieser Phänomene bei, so zeigte sich, dass Lösungen bestimmter Chromophore mit flexiblen π-Systemen eine gesteigerte Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen oder Solventien mit einer hohen Viskosität zeigten.[81] Auch das heute oft gebrauchte Erklärungsmodell der Einschränkung der intramolekularen Bewegungen und Rotationen (RIM/RIR) geht bereits auf diese Zeit zurück, so konnte bereits 1956 der Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und interner Rotation festgestellt werden[82] und *Förster* konnte die verringerte Fluoreszenz von Triphenylmethan-Farbstoffen wie Kristallviolett in fluiden Lösungen der Rotation der Phenylgruppen zuschreiben und schlussfolgerte, dass die Fluoreszenz im Festkörper oder in hochviskosen Lösungsmitteln deutlich größer ist.[83] Auch die von der *Tang*-Gruppe häufig verwendeten Tetraphenylethen-Derivate konnten bereits 1988 von *Biali* und *Shulz* dargestellt und intensiv untersucht werden. So konnte die Quantenausbeute durch Rigidisierung des Systems mittels aliphatischer Klammern drastisch erhöht werden (Schema 18).[84]



Schema 18: Rigidisiertes Tetraphenylethen-Derivat.[84]

Die RIM-, RIR- und RIV-Mechanismen sind ebenfalls bereits seit langer Zeit bekannt und wurden insbesondere zur Erklärung der Fluoreszenz-Phänomene diverser Stilbene herangezogen.[81]

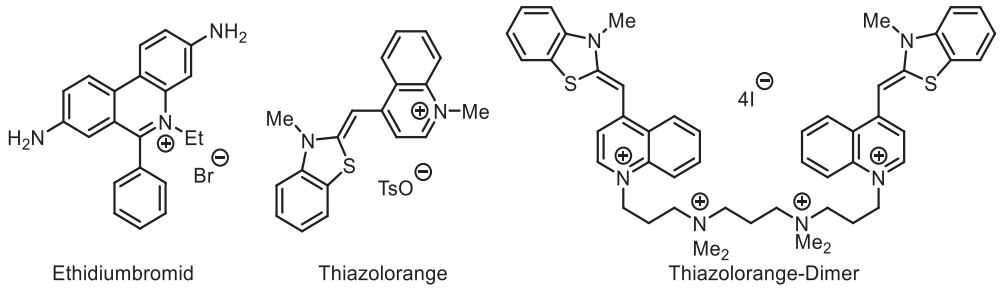
Die meisten AIE-Chromophore nutzen die intramolekulare Rigidisierung bei Aggregation[85] und zeigen daher eine Emission, die der des „Monomers“ entspricht. *Scheibe* und *Jelley* beobachteten eine intermolekulare Rigidisierung und daher die Entstehung einer neuen Fluoreszenzbande.[86] Dieses als *Scheibe*- oder *J*-Aggregate bezeichnete Phänomen wurde zuerst bei wässrigen Lösungen von Pseudoisocyaninen bei Konzentrationserhöhung entdeckt (Schema 19), später wurde dieses Verhalten auch bei einer Vielzahl anderer Cyanine beobachtet.[87]



Schema 19: *J*-Aggregation von Pseudoisocyaninen.[87]

Neben der Erhöhung der Fluoreszenzintensität konnte *Scheibe* ebenfalls schärfere Emissionsbanden und Superradianz im Falle dieser Farbstoffaggregate beobachten.[88] Die damit einhergehende hohe Excitonmobilität ist insbesondere aus Anwendungsgründen von großem Interesse, so kann dieser Effekt insbesondere in Organischen Solarzellen ausgenutzt werden.[89]

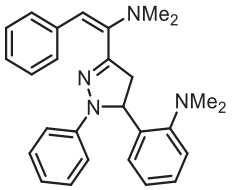
Aggregationseffekte wurden ebenfalls in Bioimaging und sensorischen Applikationen ausgenutzt. Die eingesetzten Farbstoffe fluoreszieren nicht in koordinierter Form in Wasser, aber stark bei Koordination an die entsprechende Bindungsstelle. Die bekanntesten Vertreter sind Ethidiumbromid, Thiazolorange oder vom Thiazolorange abgeleitete Dimere (Schema 20).[90]



Schema 20: Struktur der Fluoreszenzfarbstoffe für DNA-Detektion.

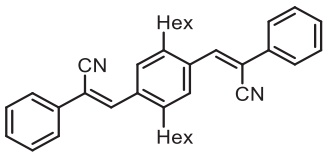
Diese Farbstoffe wurden um die 1990er Jahre entwickelt und zeigen eine Fluoreszenzverstärkung um einen Faktor von mehr als 1000 bei Bindung an DNA, daher sind sie geeignet für die Detektion einzelner gelabelter Nukleinsäuren mittels optischen Imaging und Flow Cytometrie und sie konnten eingesetzt werden zum Tracken von Farbstoff-markierten Viruspartikeln via Fluoreszenzmikroskopie.[91]

Kurz vor *Tangs* erster Veröffentlichung zum Thema aggregationsinduzierter Emission konnte ein ähnliches Verhalten von *Fu* und *Yao* beobachtet werden und wurde der Bildung einer organischen Nanopartikel-Suspension zugeschrieben, welche ausgeprägte *Charge-Transfer*-Eigenschaften aufweisen (Schema 21).[92]



Schema 21: 1-Phenyl-3-((dimethylamino)styryl)-5-((dimethylamino)phenyl)-2-pyrazolin.[92]

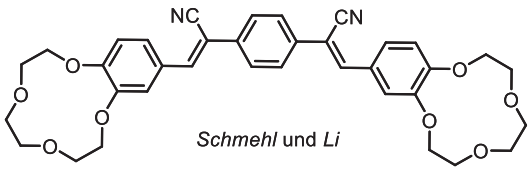
1996 konnte *Oelkrug* eine Bibliothek an Oligophenylenvinylenen aufbauen, welche in Lösung nicht, aber in Nanopartikel-Suspensionen und Filmen sehr stark fluoreszierten. Dieser Befund wurde mittels des rigiden Mediums, in welchen sich die Farbstoffe befanden, also in viskosen Lösungsmitteln oder im Festkörper, erklärt, wodurch eine torsionsinduzierte nichtstrahlende Deaktivierung unterdrückt wird.[93] Die untersuchten Derivate zeigten abhängig von ihrer Struktur verschiedene Aggregationsphänomene von ACQ bis hin zu AIE und können gut intra- und intermolekularen Effekten zugeschrieben werden (Schema 22).



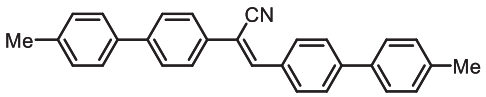
Schema 22: Beispielhaftes Oligophenylenvinylen nach *Oelkrug*.[93]

Dieses Strukturmotiv konnte später auch von *Tang* aufgenommen, weitergehend analysiert und reinterpretiert werden hinsichtlich der Bestätigung der RIM, RIV und RIR-Mechanismen.[85]

1999 konnten *Schmehl* und *Li* Fluoreszenzsensoren basierend auf Vinylsystemen mit cyclischen Ethergruppen darstellen (Schema 23), welche eine massive Fluoreszenzverstärkung bei Koordination an Alkalimetallen zeigen. Diese durch Metallbindung verstärkte Emission ist ein AIE-verwandtes Phänomen, da die konformativen flexiblen Phenylenvinylen-Einheiten rigidisiert werden zu einer Art Doppeldecker-Komplexen.[94]
Im Nachgang zur Einführung des AIE-Begriffes durch *Tang* konnte *Park* fluoreszente Stilbene generieren (Schema 23), welche bei Aggregation eine Intensivierung der Emission unterlaufen, dieses Phänomen wurde folglich aggregationsinduzierte verstärkte Emission (AIEE) getauft.[95] Stilbene wie die von *Park* zeigen ausgeprägte Änderung ihrer photophysikalischen Eigenschaften bei Aggregation, was der Excitonkopplung zwischen π-gestapelten Farbstoffmolekülen zuzuschreiben ist.[96]



Schmehl und *Li*



Park

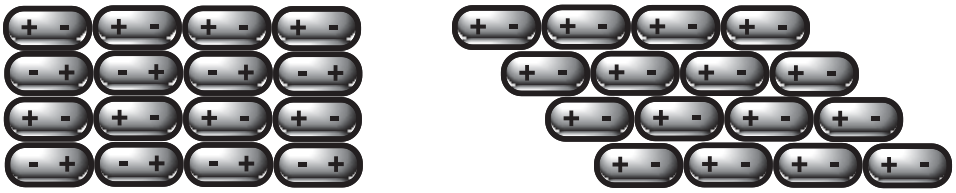
Schema 23: AIE- und AIEE-Systeme nach *Schmehl* und *Li* und *Park*.[94-95]

Nachdem der Begriff AIE eingeführt wurde, wurde eine Vielzahl an Arbeiten zu diesem Thema publiziert, welche neben den zugrunde liegenden Mechanismen auch immer wieder die nahezu grenzenlosen Anwendungsmöglichkeiten von AIE-Farbstoffen thematisieren. Auf struktureller Ebene dominieren hier deutlich Tetraphenylethen-Derivate, welche insbesondere von *Tang* untersucht und in unterschiedlichsten Anwendungen eingebracht werden, jedoch werden auch beständig neuartige AIE-Systeme gefunden und entwickelt.[52, 54, 97]

3.1.2.2 Prinzipien und Mechanismen[44, 98]

Das Phänomen der aggregationsinduzierten Emission wird nun seit vielen Jahren intensiv beforscht und es werden beständig neue Anwendungsmöglichkeiten identifiziert. AIE bezeichnet jedoch nur das Phänomen an sich, die der AIE zugrundeliegenden Leitprinzipien und Mechanismen wurden noch nicht final aufgeklärt. Bislang existieren allerdings diverse Erklärungsansätze, an deren Verifizierung und Erweiterung intensiv gearbeitet wird.
Ein Aggregationseffekt, welcher auf die Untersuchungen von *Scheibe* zurückgeht,[86b, 88] ist die Bildung von *H*- und *J*-Aggregaten. Bei *H*- und *J*-Aggregaten handelt es sich um

zweidimensionale Strukturen, im Falle von *H*-Aggregaten stehen die Dipolmomente der einzelnen Chromophoren senkrecht zur Monomerkette oder im Fall von *J*-Aggregaten parallel zur Monomerkette (Schema 25). Spektroskopisch können *H*- und *J*-Aggregaten identifiziert werden, so zeigen *H*-Aggregate hypsochrom verschobene Absorptionsbanden mit geringerer Intensität im Vergleich zum singulären Chromophor, *J*-Aggregate hingegen äußern sich durch bathochrom verschobene, sehr scharfe Absorptionsbanden.[99]



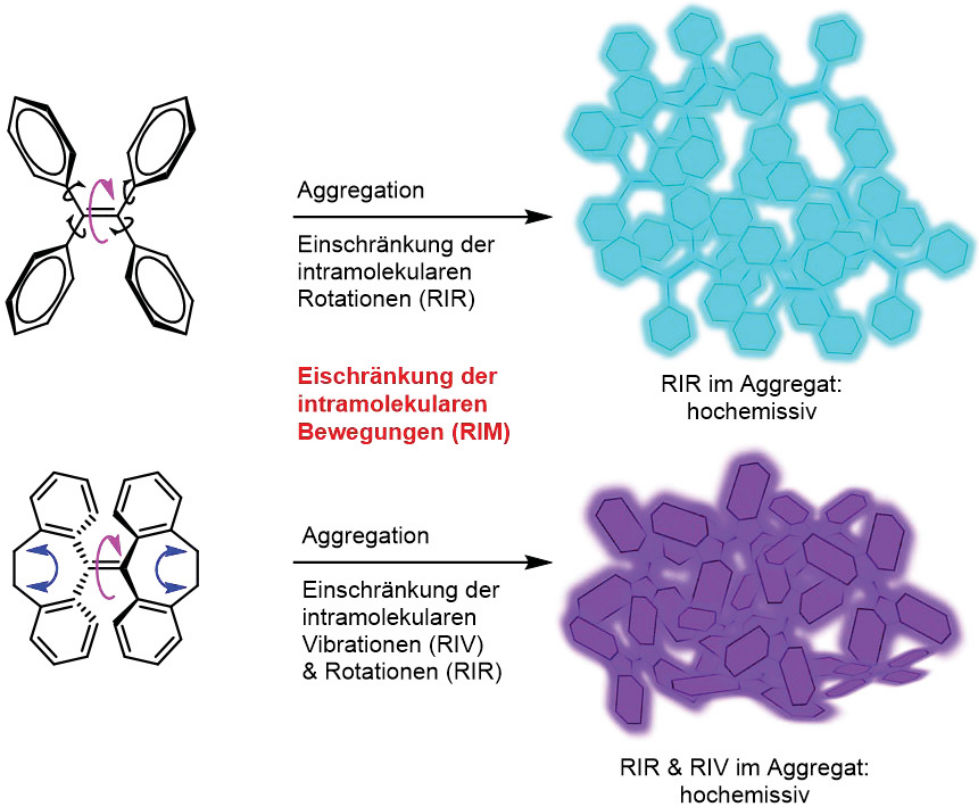
H-Aggregat *J*-Aggregat

Schema 24: Struktur von *H*- und *J*-Aggregaten.[96, 99-100]

Insbesondere die traditionelle *J*-Aggregation zeichnet sich durch eine ausgeprägte Exciton-Kopplung aus, bei der das Übergangsdipolmoment durch die gleichphasige Quantenüberlagerung vergrößert wird.[86, 101] Lange Zeit wurde dies auch als Hauptgrund für die Emissionsverstärkung im Festkörper angesehen.[44] Jedoch versagt diese Erklärung im Fall der meisten neueren AIE-Systeme und kann die beobachteten Phänomene nicht plausibilisieren, da deren intermolekulare Exciton-Kopplung zumeist viel schwächer ist als die intramolekulare Elektronen-Schwingungs-Kopplung. Die durch Aggregation hervorgerufene Quantenphase wird viel eher durch die flexiblen intramolekularen Bewegungen der AIEgene gehindert.[44, 102]

Nach der Entdeckung und Namensgebung von AIE durch *Tang* im Jahr 2001 wurde als erster Erklärungsansatz die Restriktion der nichtstrahlenden Mechanismen im Aggregat gewählt. Die ausbleibende Fluoreszenz der AIEgene wurde dem Transfer der elektronischen Anregungsenergie zu niederfrequenten intramolekularen Rotationsmoden zugeschrieben.[103] Diese Moden weisen eine hohe Dichte an Schwingungszuständen auf und können daher quasi als „Akzeptoren“ der Anregung fungieren. In aggregierter Form sind diese Bewegungen natürlicherweise eingeschränkt und die Umwandlung von elektronischer zu vibronischer Energie ist vermutlich nicht mehr möglich, sodass die Chromophore emittieren. Dieser Mechanismus wird folglich Restriktion der intramolekularen Rotationen (RIR) genannt und ist daher konsistent mit der Tatsache, dass viele AIEgene eine ähnliche Grundstruktur zeigen: einen chromophoren Kern wie beispielsweise Silole, Tetraphenylethen oder Dibenzofulvene und eine große Zahl an Phenylsubstituenten an diesen Kern gebunden sind.[43] Die verantwortlichen niederfrequenten Moden für die Energieaufnahme sind die entsprechenden Rotationen der Phenylsubstituenten. Dieses Modell wurde schließlich erweitert auf andere niederfrequente Moden, welche für den Energieverlust ebenfalls verantwortlich sein können

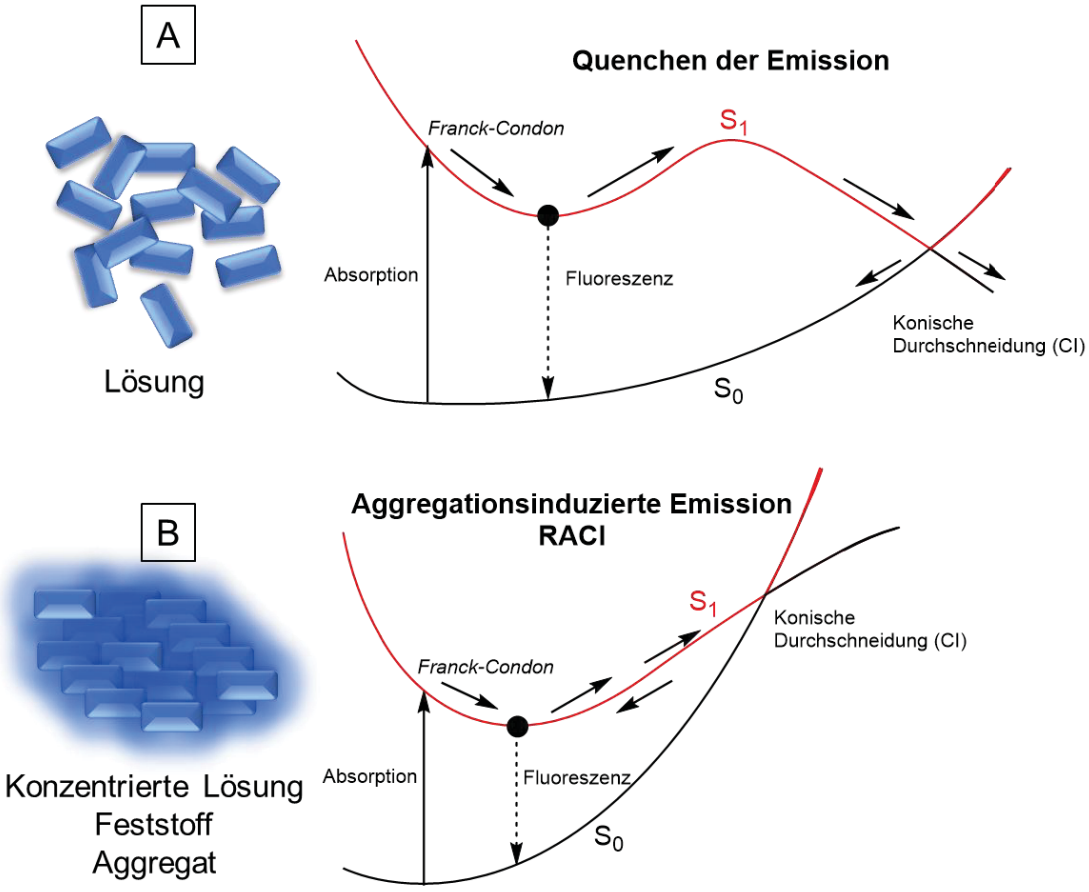
und somit in die Modelle der Restriktion der intramolekularen Vibrationen (RIV)[104] und der Restriktion der intramolekularen Bewegungen (RIM) einführen (Schema 25).[46b, 105]
Die RIM, RIR und RIV-Mechanismen werden zusätzlich durch Berechnungen auf Grundlage von Fermis Goldener Regel unter harmonischer Näherung unterstützt.[106]



Schema 25: Schematische Darstellung von RIM, RIV und RIR.[46b, 105b]

Ein anderes mechanistisches Erklärungsmodell ergibt sich unter Einbeziehung der Potentialhyperfläche (PES), dieses Modell wird als *restricted access to conical intersection* (RACI) bezeichnet.[107] Dieser Ansatz basiert auf der Analyse der PES-Topologie und bezieht die Relevanz der konischen Durchschneidung (CI)[108] als Kanäle der elektronischen Anregung mit ein. CI sind Regionen der PES bei denen Grund- und angeregter Zustand maximal entartet sind und bei denen die Wahrscheinlichkeit der nicht-strahlenden internen Konversion maximal ist. Sie können als Kreuzungspunkt zwischen denselben Spinzuständen aufgefasst werden. CIs treten zwar häufig weit entfernt von der *Franck-Condon*-Region auf, also der Grundzustands-Gleichgewichtstruktur, trotzdem können sie energetisch gesehen zugänglich sein. In diesem Fall sind die CIs verantwortlich für die schnelle strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands. Im RACI-Modell sind folglich die CI verantwortlich für den Zerfall in Lösung (Schema 26, **A**). In aggregiertem Zustand wird die Energie der CI aufgrund der sterischen Einschränkungen erhöht, wodurch nicht-strahlende Desaktivierungspfade blockiert werden und der emissive Pfad verstärkt wird (Schema 26, **B**).[46b, 105c, 109] Dieses Modell liefert folglich Informationen über die relevanten nicht-strahlenden Deaktivierungspfade und

verbindet die *Franck-Condon*-Region mit den CI, es werden dabei keinerlei Annahmen über die Struktur der PES getroffen. In den letzten Jahren konnte das RACI-Modell erfolgreich auf eine Vielzahl von Systemen angewendet werden und der Erklärung ihrer AIE-Eigenschaften dienen. So konnte beispielsweise das AIE-Verhalten vieler konjugierter organischer Moleküle[107, 110] oder auch von Boranen[111] erklärt werden. Mittels Dynamikberechnungen angeregter Zustände und *trajectory surface hopping*[112] kann direkt der Zerfall zum entsprechenden Grundzustand simuliert werden, auch mittels dieser Methode ergibt sich ein vergleichbares Ergebnis. Dieser Ansatz konnte genutzt werden um beispielsweise den Zerfall von Diphenyldibenzofulven[113] und TPE[114] zu simulieren.[105c] In ausgesuchten Fällen kann es im Rahmen von RACI auch zu einem *Intersystem Crossing* (ISC) zum Triplett-Zustand kommen, sodass Phosphoreszenz beobachtet werden kann.[109, 115]

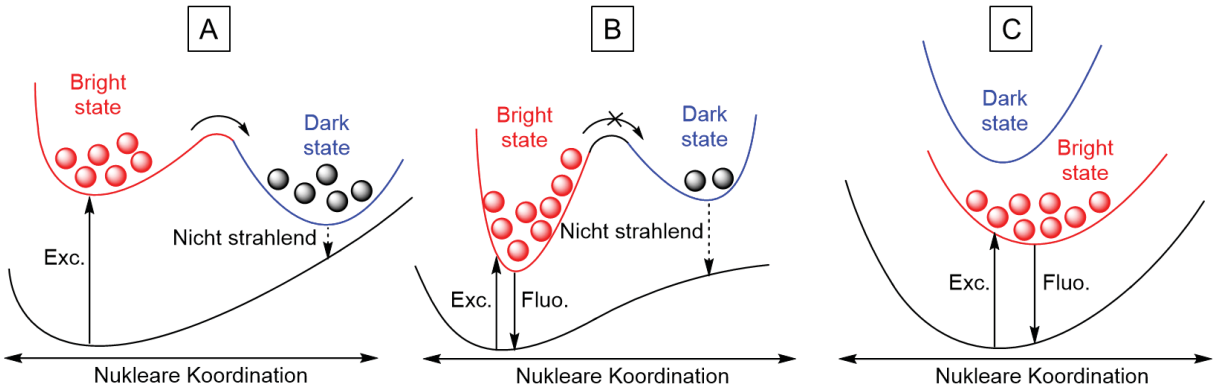


Schema 26: Schematische Darstellung von RACI.[46b, 105c, 109]

Ein weiteres Erklärungsmodell, welches 2019 von *Tang* vorgeschlagen wurde, bezieht sich vor allem auf AIEgene mit Heteroatomen, da diese komplizierte angeregte Zustände aufweisen. Neben den elektronischen Effekten durch Heteroatome kann es zur Bildung schwach emissiver *Charge Transfer* (CT) Zustände mit räumlicher Orbitaltrennung kommen.[116] Außerdem importieren Heteroatome nichtbindende Orbitale, welche von den freien Elektronenpaaren stammen, und können somit n→π*-Übergänge generieren. n→π*-Zustände

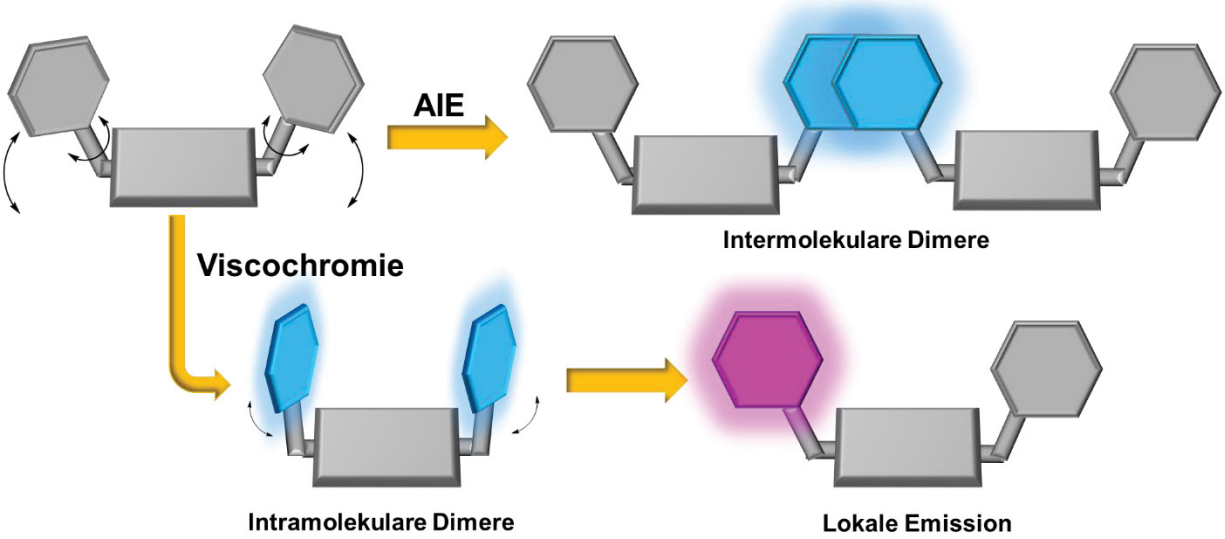
verfügen über sehr geringe Oszillatorstärken *f* und einen kleinen molaren Extinktionskoeffizenten ε.[117] Sie verursachen gemäß der *El Sayed* Regel ISCs zu den entsprechenden Triplettzustände, welche sowohl spinverboten als auch langlebig sowie leicht zu löschen sind.[118] *Tang* definierte einen solchen n→π*-Zustand als „*Dark State*“ und einen π →π*-Zustand als „*Bright State*“ mit großen Oszillatorstärken *f*.[47] Diese „*Dark States*“ spielen eine Schlüsselrolle bei nichtstrahlender Übergänge und ermöglichen somit ein tiefergehendes Verständnis vom Emissionsverhalten der AIEgene.[47, 119]

Der neue, von *Tang* eingeführte, Mechanismus wird somit als „*restriction of access of dark state*“ (RADS) genannt. Um das nichtemissive Verhalten phenylreicher Moleküle zu erklären, wurde insbesondere die vibronische Kopplung zwischen S_1 und S_0 betrachtet oder, wie zuvor geschildert, die Deaktivierung mittels CI.[107, 120] Jedoch beziehen nur wenige Arbeiten höhere angeregte Zustände mit ein,[121] quantenchemische Berechnung insbesondere von heterocyclischen Systemen deuten allerdings darauf hin, dass mehrere angeregte Zustände für die photophysikalischen Eigenschaften von AIEgenen verantwortlich sind.[47] Bei Heteroatom-umfassenden Systemen sind die PESs der verschiedenen angeregten Zustände in komplexer Art zu einander orientiert. Ist der „*Dark State*“ (CT, n→π*, Triplettzustand) zugänglich und kreuzt den lumineszenten „*Bright State*“ (π →π*) auf der PES, kommt es zur schnellen Desaktivierung des angeregten Zustandes (Schema 27, **A**). Ist hingegen der „*Dark State*“ durch Restriktionen der molekularen Bewegungen eingeschränkt (Schema 27, **B**) oder wird die Energie des „*Dark State*“ durch Aggregation angehoben (Schema 27, **C**), kommt es gemäß des RADS-Mechanismus zur Emission.[47] Dies bedeutet, bei Verzerrung des Moleküls wird der niedrigste angeregte Zustand von einem π→π* zu einem n→π*-Übergang. Folglich findet die Energieniveauumwandlung an der CI zwischen erstem und zweitem angeregten Zustand statt. Nimmt die Verzerrung durch Bewegung weiter zu, unterliegen die Excitonen wahrscheinlicher einer internen Konversion in einen „*Dark State*“ (n→π*). Folglich führt die Einschränkung der Verzerrung durch Aggregation zur Stabilisierung der Moleküle im π→π*-Zustand und somit zur Fluoreszenz.[122]



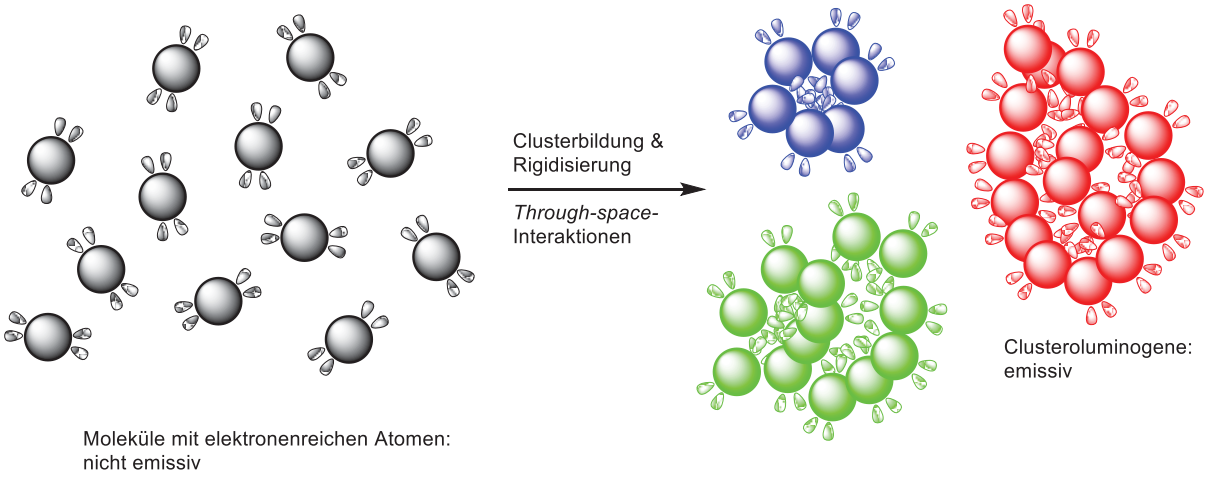
Schema 27: Fluoreszenzquenchen mittels nichtadiabatischer Kupplung zwischen *Bright* und *Dark State* (A), Restriktion des Zugangs zum *Dark State* via Restriktion der molekularen Bewegung (B) und Erhöhung der Energie des *Dark State* (C).[47]

Ein anderer Mechanismus stellt Wechsel in der intramolekularen Kopplung durch den Raum bei Aggregation dar. Dieser Mechanismus wurde vorgeschlagen, um die unkonventionelle Fluoreszenz sichtbaren Lichts von Molekülen mit peripheren Phenylgruppen zu erklären.[123] Aufgrund von AIE- und Viscochromie-Experimenten in Kombination mit TD-DFT-Rechnungen schlugen *Tang*, *Monkman* und *McGonigal* vor, dass das Emissionsverhalten der untersuchten Moleküle auf die Bildung intra- und intermolekularer „*Through-space*"-Dimere zurückzuführen seien (Schema 28), wobei sich diese Interpretation auf die Analyse der Reorganisationsenergien oder der Geometrien des S_1 stützt.[105c, 123] Auch konnten bereits bei diesen „*Through-space*"-Dimere *Charge-Transfer*-Prozesse beobachtet werden[124], ein klassisches Beispiel für solche „*Through-space*"-Prozesse stellen [2,2]-Paracyclophane dar.[125] *Tang* konnte solche „*Through-space*"-Prozesse bereits unter Verwendung von spektroskopischen, kristallografischen und quantenchemischen Methoden am Beispiel von Triphenylmethan-Derivaten nachweisen.[126]



Schema 28: Prozesse zur Erklärung von Fluoreszenz in phenylbasierten molekularen Rotoren.[105c]

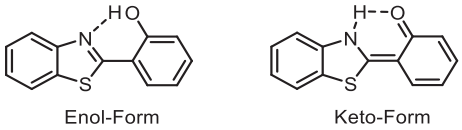
Im gleichen Maße wie nicht konjugierte π-Systeme aufgrund von „*Through-space*“-Wechselwirkungen fluoreszieren können, so können auch einige nichtaromatische Verbindungen sichtbare Emission im Aggregat mittels effizienter intermolekularer elektronischer Kopplung zeigen.[127] Bei diesen Verbindungen sind zumeist Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor präsent, da deren freie Elektronenpaare viel zu den elektronischen Kopplungseffekten beispielsweise mittels Wasserstoffbrückenbindungen, π-π–Kopplungen oder n-π–Kopplungen beitragen können.[102c, 128] Insbesondere diese π-π–Kopplungen oder n-π–Kopplungen sorgen für eine Delokalisierung der Elektronen aufgrund der Orbitalüberlappung und erweitern dadurch die Konjugation signifikant. Gleichzeitig sorgen ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen für eine Einschränkung der Bewegungen und somit zur Abschaltung nichtstrahlender Desaktivierungspfade, was in einer sichtbaren Emission im Aggregat dieser nichtaromatischen Systeme resultiert (Schema 29).[53a, 102c, 127, 129] Zuerst entdeckt wurde diese Clusterolumineszenz (CTE) in Polyamidoamin-Dendrimeren,[129b] sie konnte allerdings analog in Oligomaleinsäureanhydriden[130] oder auch in Biogenen wie Cellulose und Stärke nachgewiesen und untersucht werden.[127, 129a, 131]



Schema 29: Clusterisierungsgetriggerte Emission (CTE): Clusterolumineszenz.[53a, 127, 129a]

Neben den klassischen AIE-Phänomenen existieren noch weitere ähnliche Phänomene, beispielsweise die kristallisationsinduzierte Emission (CIE), bei der es bei der Einhegung des Chromophors zu einer signifikanten Steigerung der Fluoreszenz kommt.[38, 48, 132] Es wurde jedoch auch schon der inverse Effekt beobachtet, bei dem die Emission erst in einem amorphen Zustand deutlich verstärkt wurde.[133] Auch konnte als Stimulus für eine Emission im Festkörper eine mechanische Krafteinwirkung festgestellt werden. Dieses Phänomen wird als Mechanolumineszenz bezeichnet.[134] Die Kombination von AIE und Mechanochromie eröffnet zusätzliche Möglichkeiten hinsichtlich der Anwendbarkeit, da der AIE-Effekt es erlaubt, die Mechanochromie-Eigenschaften noch weiter zu verstärken.[135]

Neben den zuvor geschilderten Mechanismen zu Erklärung des Zustandekommens von AIE existieren noch weitere Erklärungsmodelle, welche allerdings deutlich spezifischer angelegt sind als beispielsweise das RIR/RIM/RIV-Modell, RACI oder RADS. So kann auch die Einschränkung einer *E*/*Z*-Isomerisierung für AIE-Verhalten verantwortlich sein[136] ebenso wie eine kristallinduizierte Umkehr des „*Dark*“ in den „*Bright State*“,[137] eine durch eine vibronische *Herzberg-Teller*-Kopplung[138] verstärkte Emission[139] oder auch eine Einschränkung der sogenannten Flip-Flop-Bewegungen, welche insbesondere bei BODIPY-Derivaten und anderen Boranen auftreten.[49] Auch konnten AIE-Eigenschaften immer wieder in Kombination mit TICT-Eigenschaften, also einem verdrillten intramolekularen Ladungstransfer, beobachtet werden, welcher sich stark konstruktiv auf die AIE-Eigenschaften auswirkt.[140] Zuletzt kann auch ein intramolekularer Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT) Ursache für das Auftreten von AIE-Eigenschaften sein.[141] Als Beispiel für dieses Verhalten kann ein Benzothiazol-Phenol dienen, welches sowohl in der Keto- als auch in der Enol-Form einen AIE-auslösenden ESIPT-Prozess durchläuft (Schema 30).[141a, 142]



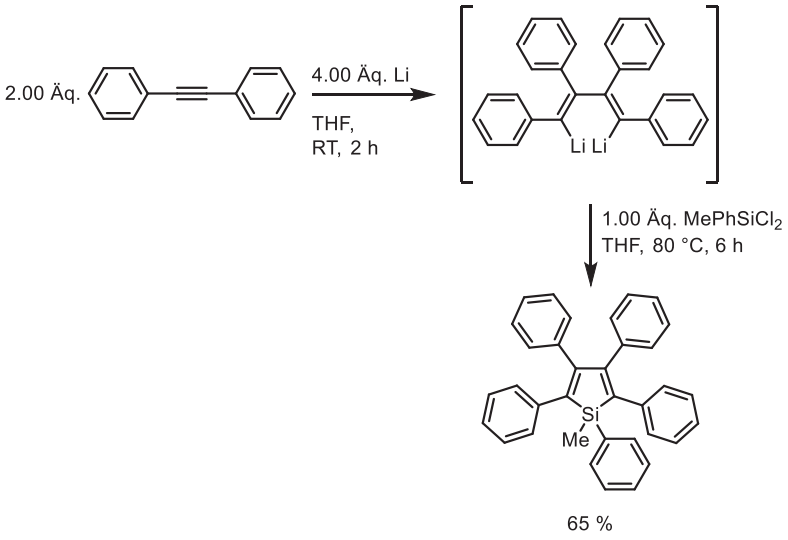
Schema 30: Enol- und Ketoform eines Benzothiazol-Phenol-Systems.[141a, 142]

Generell sind die Untersuchungen der AIE zugrundeliegenden Mechanismen ein hochaktuelles Thema der Forschung und mit jedem neuen AIEgen ergeben sich neue Möglichkeit, die Mechanismen hinter AIE besser zu verstehen. Zwar sind heutige zeitaufgelöste Absorptionsmessungen nicht in der Lage, das Verhalten der AIEgene im angeregten Zustand zu beobachten. Jedoch ist es beachtlich, dass quantenchemische Rechnungen bereits in der Lage sind, Übergangsstrukturen des internen Konversionsprozess korrekt vorherzusagen. Die Untersuchung von AIE-Prozessen mit quantenchemischen Berechnungen und Methoden liefert somit wertvolle neue Erkenntnisse zum Verständnis der Messergebnisse von transienten Spezimen und chemischen Intermediaten. Es ist daher nur eine Frage der Zeit, bis eine Kontrolle der Zugänglichkeit der CIs ein Design der AIEgenen auf molekularer Ebene mittels einer Kombination aus gezielten Experimenten und Rechnungen erlaubt.[109] Auch könnte bei der Suche nach CIs die „*artificial force induced reaction*“-Methode, indem das Verhalten zweier oder mehrerer Fragmente untersucht wird, wenn zum PES ein künstlicher Kraftterm hinzugefügt wird,[143] eine Rolle spielen und somit ein gezieltes Vorgehen beim Design von AIEgenen ermöglichen.[144]

3.1.2.3 Beispielsysteme und Synthesen[43, 145]

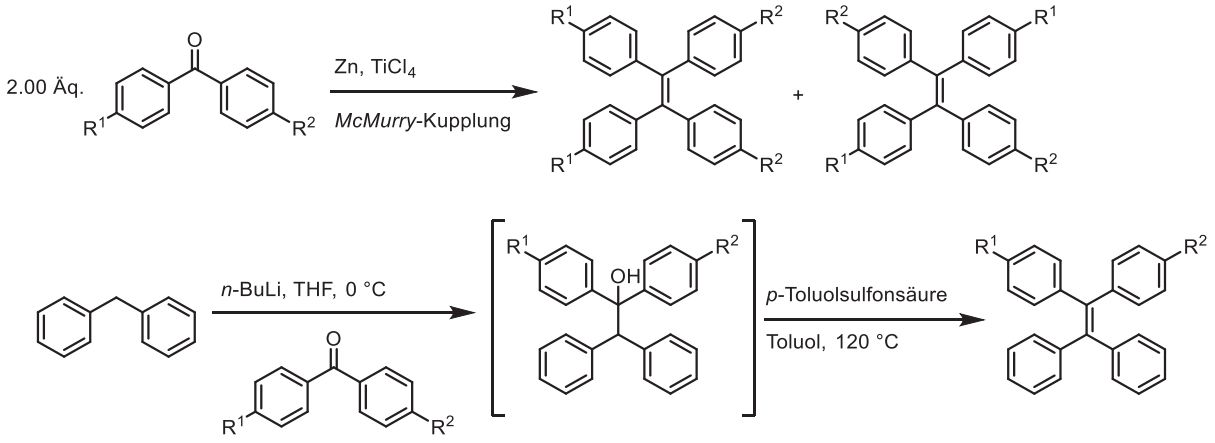
Aufgrund der großen Anzahl an Publikationen zum Thema aggregationsinduzierte Emission und der beständigen Entwicklung neuer Synthesen zur Darstellung AIE-aktiver Substanzen, kann es sich bei dieser Ausarbeitung nur um einen Ausschnitt der Synthesen zu AIE-aktiven Substanzen handeln.

Die Synthese der prototypischen Vertreter AIE-aktiver Substanzen, der phenylierten Silole, geht aus von Bisphenylacetylen, welches mittels elementaren Lithiums zu einem intermediär gebildeten doppelt lithiierten Tetraphenylbutadien umgesetzt wird. Durch Zugabe eines Siliciumorganyls mit zwei Austrittsgruppen kann der Ringschluss zum entsprechenden Silol erfolgen, in diesem Fall 1-Methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilol (Schema 31).[40]



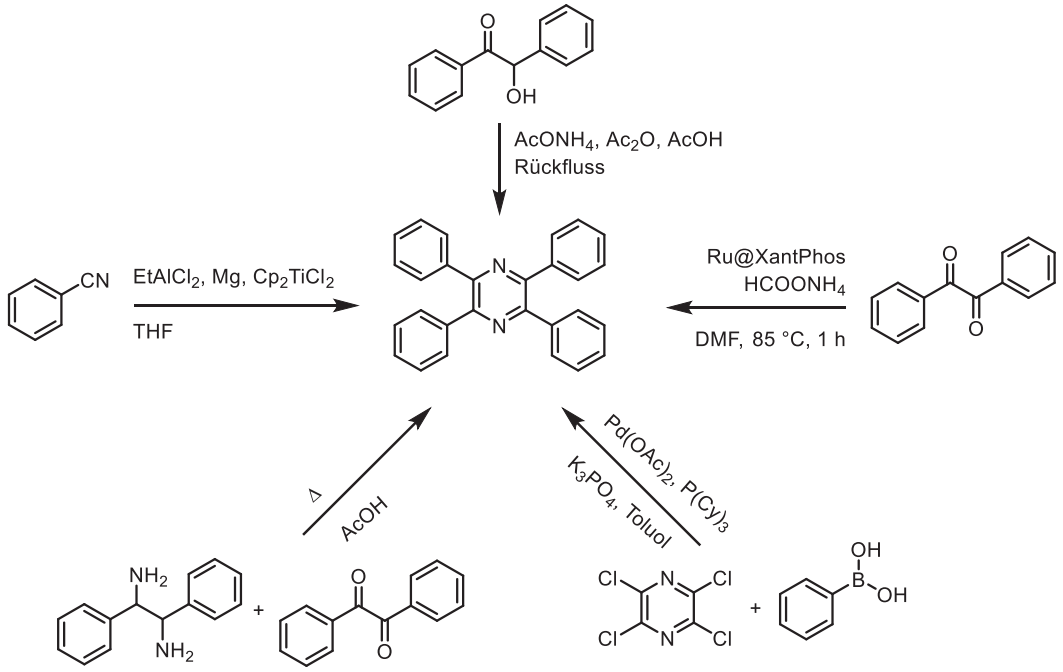
Schema 31: Beispielhafte Synthese für die Darstellung von Methylpentaphenylsilol.[40]

Den zweiten prototypischen Vertreter von AIEgenen stellen Tetraphenylethene dar, bei denen insbesondere zwei Syntheserouten Anwendung erfahren. Ausgehend von zwei Äquivalenten eines Benzophenon-Derivates können mittels einer *McMurry*-Kupplung unter Verwendung von elementarem Zink und Titantetrachlorid-substituierte Tetraphenylethen-Derivate dargestellt werden. Bei unsymmetrisch substituierten Benzophenonen kommt es allerdings zur Bildung zweier Regioisomere. Alternativ kann die Synthese ausgehend von Diphenylmethan gestartet werden. Dieses wird zunächst mittels *n*-BuLi deprotoniert und kann somit Benzophenon nucleophil angreifen, wodurch intermediär 1,1,2,2-Tetraphenylethan-1-ol gebildet wird. Durch Refluxieren bei Anwesenheit von 4-Toloulsulfonsäure kommt es zur Dehydroxylierung und somit zur Bildung des Tetraphenylethens (Schema 32).[146] Da Tetraphenylethen ubiquitär im Rahmen der AIE-Forschung eingesetzt wird, sind die Möglichkeiten, Tetraphenylethen nach Aufbau des Grundgerüstes zu funktionalisieren schier grenzenlos und können maßgeschneidert für die erforderlichen Anwendungen angepasst werden.[147]



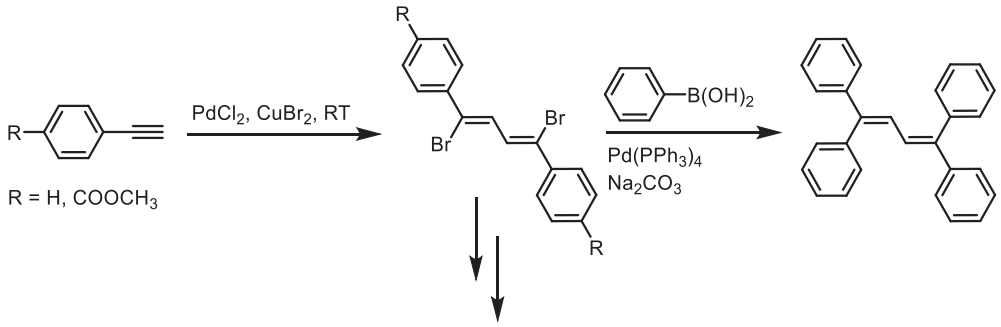
Schema 32: Synthesen zur Bildung des Tetraphenylethen-Kerngerüsts.[146]

Generell zeigen insbesondere Systeme, welche mehrere Arylsubstituenten an einem Kerngerüst tragen, AIE-Eigenschaften. Weitere Vertreter dieser Gruppe stellen Tetraphenylpyrazine dar. Diese können beispielsweise durch Umsetzung von Benzoin mit Ammoniumacetat und Acetanhydrid in Essigäure dargestellt werden. Ebenfalls ist es möglich, Tetraphenylpyrazine ausgehend von Benzil darzustellen, entweder durch Refluxieren mit 1,2-Diphenylethan-1,2-diamin in Essigsäure oder durch Reaktion mit Ammoniumformiat unter Rutheniumkatalyse mit XantPhos als Liganden. Auch kann Tetrachlorpyrazin mit Phenylboronsäure im Zuge einer *Suzuki*-Kupplung zum Tetraphenylpyrazin umgesetzt werden. *Dzhemilev* konnte Tetraphenylpyrazin ausgehend von Benzonitril synthetisieren. Hierzu konnte der Cp_2TiCl_2-Komplex zunächst mittels aktivierten Magnesiums reduziert werden, der koordinativ ungesättigte Komplex kann die Nitrile durch Bildung eines Titan-Nitril-π-Komplexes aktivieren und bildet somit ein Diazatitancyclopentadien-Intermediat. Durch Insertion zweier weiterer Nitrile in die Titan-Stickstoff-Bindung kommt es zur Ringexpansion zum ungesättigten Tetraaza-Derivat. Durch einen Überschuss Ethylaluminiumdichlorids kommt es schließlich zur Transmetallierung gefolgt von einer Skelettisomerisierung zum Tetraphenylpyrazin unter Regeneration des Katalysators (Schema 33).[52, 148]



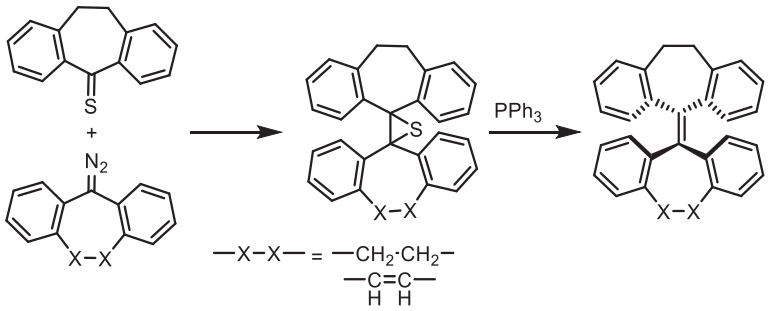
Schema 33: Gängige Syntheserouten zur Darstellung des Tetraphenylpyrazins.[52]

Ein weiteres, mehrfach aryliertes System, welches häufiger als AIEgen eingesetzt wird, ist Butadien. Dieses kann beispielsweise ausgehend von Phenylacetylen unter Verwendung von Palladiumdichlorid und Kupferdibromid zum Dibromdiphenylbutadien umgesetzt werden. Die Bromatome können als Ausgangspunkt für weitere Reaktionen genutzt werden. Eine Möglichkeit stellt die Umsetzung mit Phenylboronsäuren unter *Suzuki*-Bedingungen zu den entsprechenden Tetraphenylbutadienen dar (Schema 34).[149]



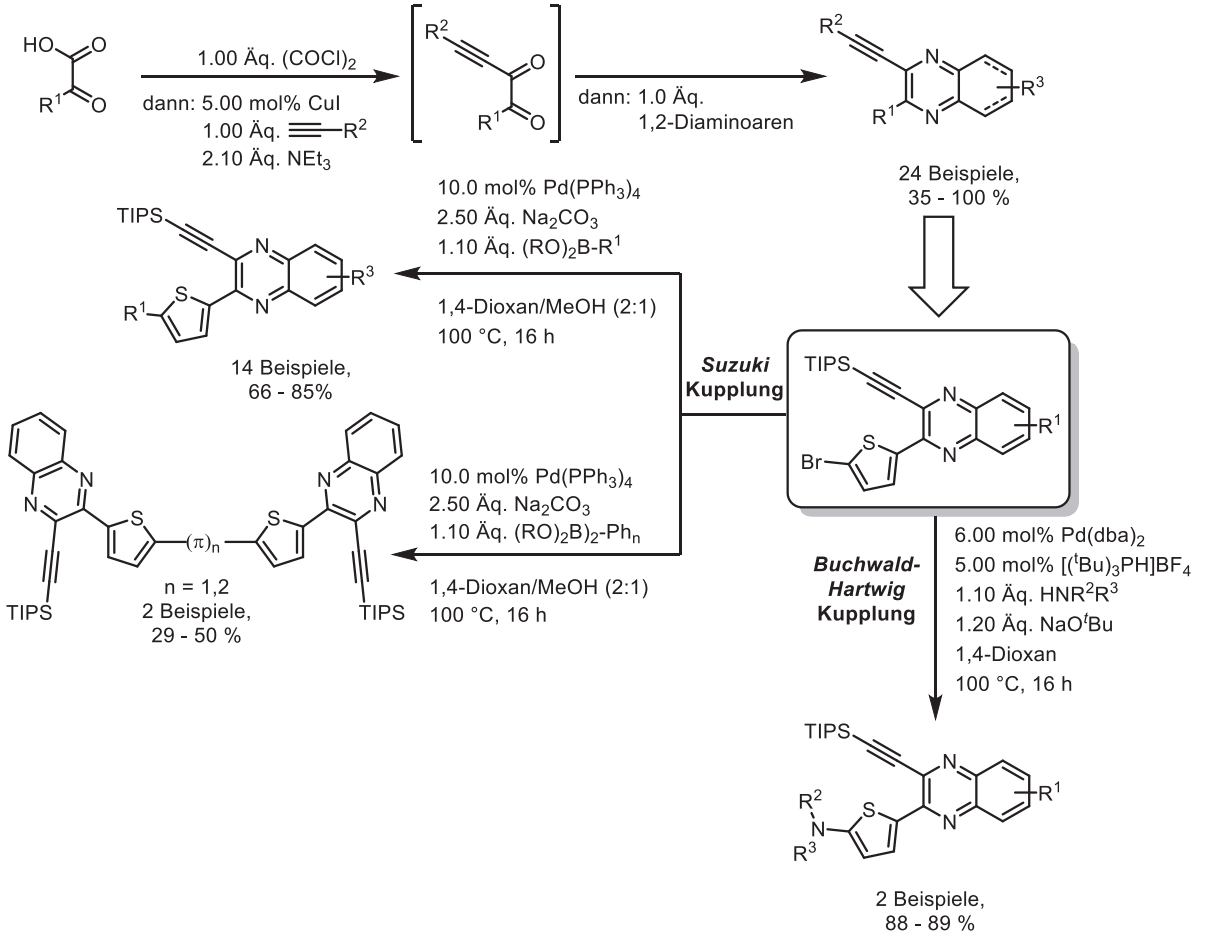
Schema 34: Syntheseroute zur Darstellung von 1,3-Butadienen.[149]

Als klassisches Beispiel für den RIR-Mechanismus werden häufig Tetrabenzoheptafulvalene herangezogen. Diese können über eine zweistufige *Barton-Kellogg*-Reaktion dargestellt werden durch eine Diazo-Thioketon-Kupplung gefolgt von einer Desulfurierung mittels eines Phosphans (Schema 35).[150]



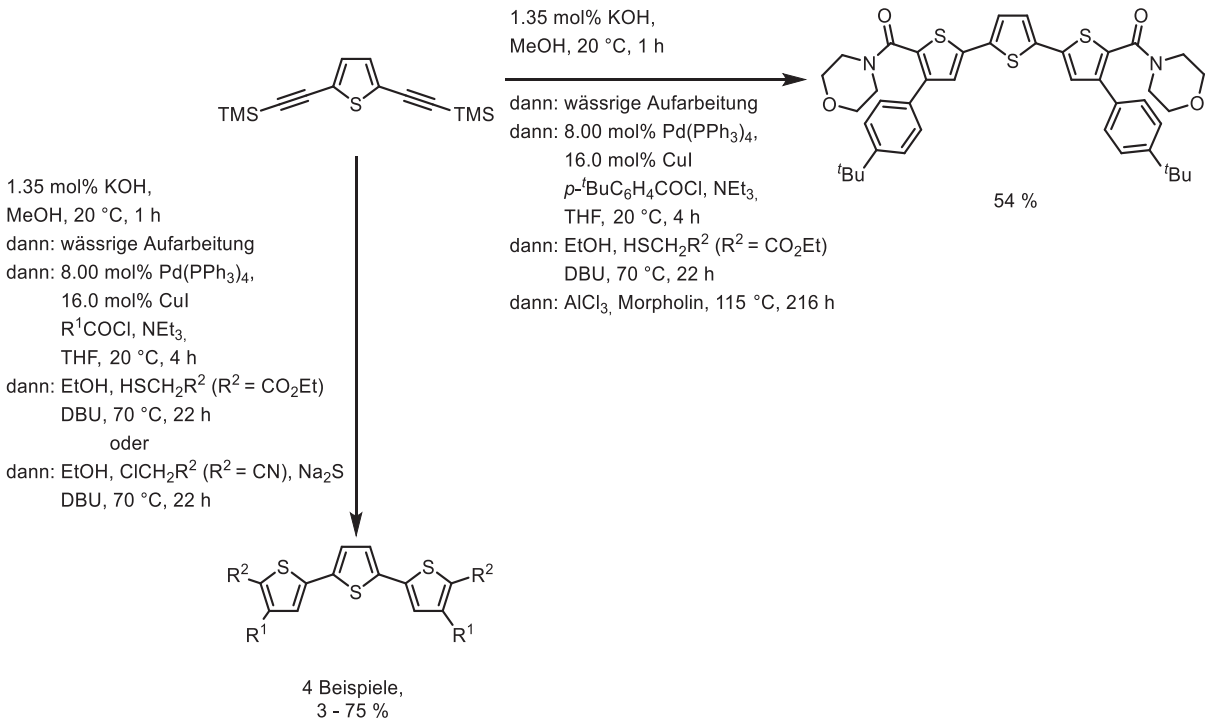
Schema 35: Synthese von Tetrabenzoheptafulvalen.[150]

Eine bereits vielfach untersuchte Stoffklasse, die der Chinoxaline, zeigte bei weitergehenden photophysikalischen Untersuchungen ausgeprägte AIE-Eigenschaften. Zur Darstellung des Chinoxalin-Grundkörpers kann entweder eine Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-Sequenz oder eine Glyoxylierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-Sequenz genutzt werden. *Merkt* konnte insbesondere 5-Bromthienyl-3-ethinylchinoxaline als vielversprechende Ausgangsverbindungen für weitere Transformationen identifizieren. Mittels diverser Boronsäure bzw. Boronsäureestern konnte somit das Thienyl-3-ethinylchinoxalin mit verschieden substituierten Arylen unter *Suzuki*-Bedingungen verknüpft werden. Bei Verwendung von Bisboronsäuren bzw. Bisboronsäureestern konnten zusätzlich hantelförmige Thiophen-verbrückte Bischinoxaline generiert werden. Ausgehend von Bromthienyl-3-ethinylchinoxalin kann ebenfalls eine *Buchwald-Hartwig*-Kupplung zu den entsprechenden AIE-aktiven 5-(Hetero)aryl-thienyl-2-substituierten Ethinylchinoxalinen durchgeführt werden (Schema 36).[53b, 151]



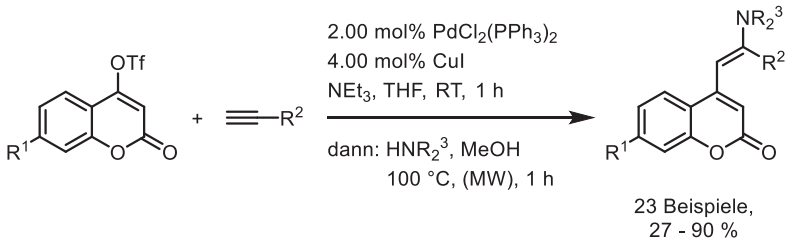
Schema 36: Synthese von 3-Ethinylchinoxaline via Dreikomponenten Aktivierungs-Alkinylierungs-Cyclokondensations-Sequenz und *Suzuki*- und *Buchwald-Hartwig*-Kupplung von 2-(5-Bromthiophen-2-yl)-3-((triisopropylsilyl)-ethinyl)chinoxalin.[53b, 151]

Auch Thiophen-basierte Strukturen konnten als AIE-Farbstoffe etabliert werden. Die entsprechenden Derivate werden zumeist ausgehend von dialkinyliertem Thiophen dargestellt, welches über eine Dreikomponenten-Kupplungs-*Fiesselmann* Reaktion ausgehend von Säurechloriden, Alkinen und Ethylmercaptoacetat zugänglich gemacht werden kann.[152] In analoger Weise können symmetrisch substituierte Ter- und Quinquethiophene über eine Fünfkomponentenreaktion oder einer Pseudo-Siebenkomponenten-Ein-Topf-Reaktion dargestellt werden (Schema 37).[153] Dieses Synthesekonzept konnte analog auch auf Tetraphenylethen-Polymere übertragen werden.[154]



Schema 37: Konsekutive Pseudo-Fünfkomponenten-*Sonogashira*-Alkinylierungs-*Fiesselmann*-Cyclokondensationsreaktion von 5,5‘‘-diakzeptorsubstituierten Terthiophenen und Ein-Topf-Pseudo-Siebenkomponentensynthese von 5,5‘‘-biscarboxamidsubstituierten Terthiophenen.[152-153]

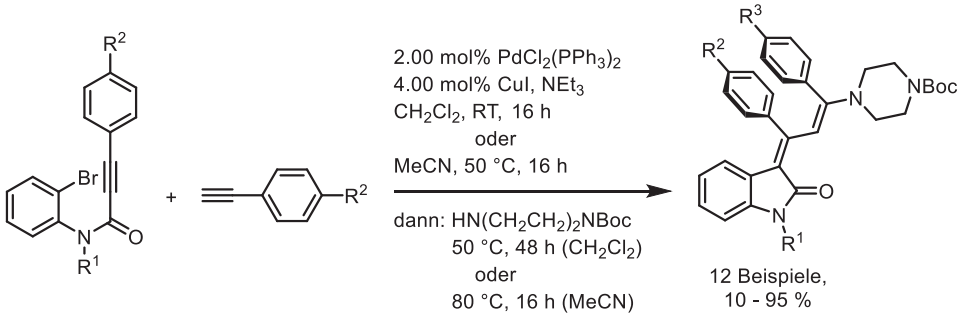
Cumarine werden als funktionelle Farbstoffe bereits vielfach eingesetzt, ausgesuchte Cumarin-basierte Merocyanine zeigen auch aggregationsinduzierte verstärkte Emissionseigenschaften. Die genannten Systeme können über das als Pseudohalogenid fungierende Triflat vinylog am Enamincarbonyl-System erweitert werden (Schema 38). Triflyl-Cumarine lassen sich mittels einer Ein-Topf-Dreikomponenten-*Sonogashira*-Kupplung-*Michael*-Additions-Sequenz in moderaten bis exzellenten Ausbeuten generieren.[155]



Schema 38: Dreikomponenten-Kupplungs-Additions-Reaktion von Cumarin-basierten Merocyaninen.[155]

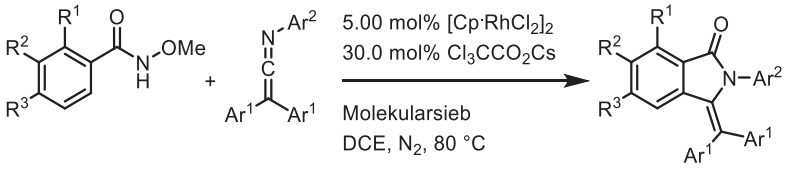
Ausgehend von 2-Brom-*N*-Propinoylaniliden konnte *Denißen* eine Reihe von 3-Piperazinyl-Propenyliden-Indolonen unter Verwendung einer konsekutiven Insertions-Alkinylierungs-*Michael*-Additions-Sequenz darstellen (Schema 39). Diese Substanzen zeigten nicht nur positive Solvatochromie-Eigenschaften, sondern auch ausgeprägte AIE-Eigenschaften in Acetonitril/Wasser und THF/Wasser Mischungen. Durch Behandlung der Aggregatlösungen

mit Ultraschall konnte eine Kristallisation induziert werden, welche mittels konfokaler Lasermikroskopie (CLSM) nachgewiesen werden konnte und zu einer signifikanten hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führte. Daher können diese Moleküle nicht nur als AIE Systeme, sondern auch als kristallisationsinduziert verstärkte Emissionssysteme (CIEE) bezeichnet werden.[156] Später konnte diese Reaktion noch um eine abschließende *Suzuki*-Kupplung zu entsprechenden AIE-aktiven Bichromophoren erweitert werden.[55a]



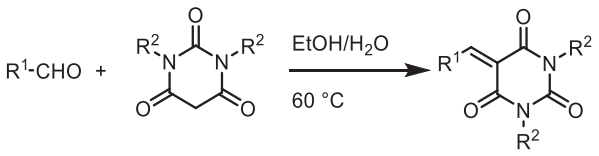
Schema 39: Konsekutive Dreikomponentensynthese von 3-Piperazinyl-Propenyliden-Indolone mittels Insertions-Alkinylierungs-*Michael*-Additions-Sequenz.[156]

Auch hochsubstituierte 3-Aminoisoindolinone und 3-Diarylmethylenisoindolinone zeigen stark ausgeprägte AIE- und Mechanochromie-Eigenschaften. Die Synthese gelang ausgehend von *N*-Methoxybenzamiden und Keteniminen, welche im Rahmen einer Rhodium-katalysierten CH-Aktivierungs/Annulierungsreaktion zu den entsprechenden Isoindolinonen umgesetzt werden (Schema 40).[157]



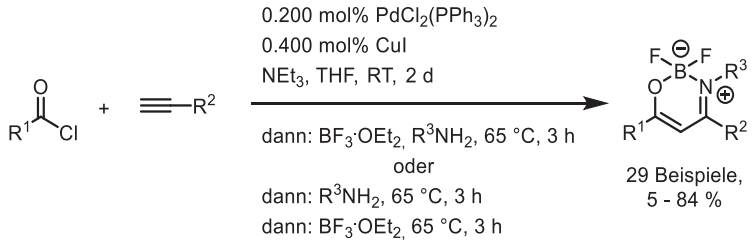
Schema 40: Synthese von 3-(Diarylmethylen)isoindolinonen.[157]

Eine einfach zugängliche Klasse von AIEgenen stellen Barbitursäure-Derivate dar. Diese können durch eine *Knoevenagel*-Reaktion von verschieden substituierten Barbitursäuren mit diversen Aldehyden generiert werden und zeigen ausgeprägte Solvatochromie und AIE-Eigenschaften (Schema 41).[158]



Schema 41: Synthese von Barbitursäure-Fluorogenen.[158]

Mittels einer konsekutiven Vierkomponentenreaktion ausgehend von (Hetero)Aroylchloriden, Alkinen und Anilinen können Enaminone selektiv generiert werden. Ist im Rahmen dieser Alkinylierungs-Aminierungs-Cyclisierungs-Ein-Topf-Sequenz Bortrifluor-Etherat anwesend, werden 2,2-Difluor-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborinine in moderaten bis sehr guten Ausbeuten gebildet (Schema 42), welche ausgeprägte Festkörperemissions- und aggregationsinduzierte Emissionseigenschaften aufweisen.[159] Solche Bor-Ketoiminat-Komplexe konnten auch erfolgreich in Polymerisationsreaktionen eingebracht werden, wodurch AIE-aktive Polymere mit Anwendungen auf dem Gebiet der Zellbildgebung hergestellt werden konnten.[160]



Schema 42: Konsekutive Vierkomponentenreaktion von 2,2-Difluor-2*H*-1,3λ⁴,2λ⁴-oxazaborininen.[159]

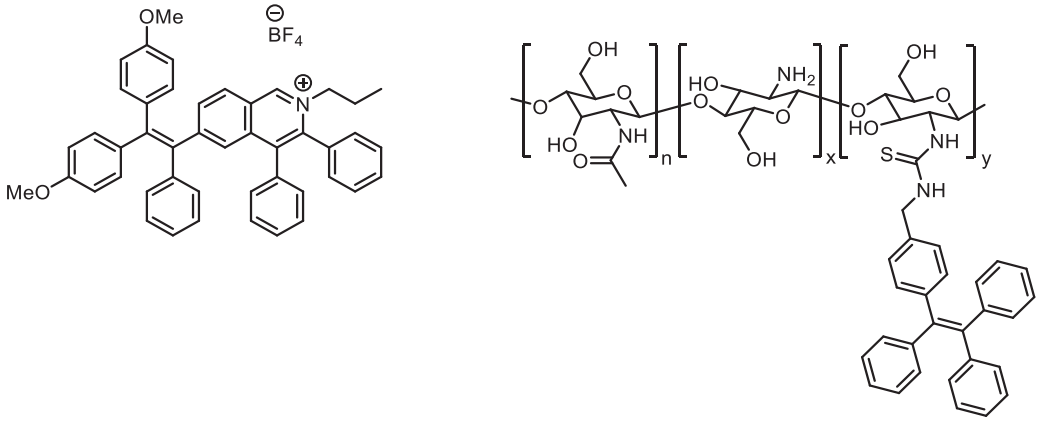
Weitere Stoffklassen, die über ausgeprägte AIE-Eigenschaften verfügen, sind beispielsweise hochverzweigte Spiroverbindung, exemplarisch Spirobifluoren-Derivate, welche neben den AIE- auch metallkomplexierende Eigenschaften aufweisen[161] oder Thienopyrimidin-Chromophore, deren AIE-Verhalten sensitiv ist für molekulare Aggregation.[162]
Neben den hier geschilderten Systemen existieren noch eine große Zahl weiterer AIE-aktiver Verbindungen, beispielsweise auf Grundlage diverser Heterocyclen wie Carbazolen,[53a] Psoralenen[163] oder Phenothiazinen[164] und vieler Weiterer, sodass zur Darstellung dieser AIEgenen die volle Bandbreite der Organischen Synthesen und Transformationen genutzt werden kann.

3.1.2.4 Anwendungen[43, 54]

Die schiere Menge an Publikationen hinsichtlich neuartiger AIE-Systeme und deren Anwendungsgebiete macht es unmöglich, sämtliche Anwendungen zu präsentieren, daher werden im Folgenden nur ausgewählte Beispiele diverser Anwendungsgebiete in Flashlight-Form präsentiert. AIE ermöglicht es Forscher*innen, genaue Einblicke in lichtemittierende Prozesse von Chromophor-Aggregaten zu erhalten, um daraus Informationen hinsichtlich von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu erhalten. AIE-Chromophore erfahren Anwendung in einer Vielzahl von Bereichen, von medizinischen und biologischen Anwendungen über Einsatzgebiete in Sensorik und Analytik, als „smarte“ Materialien bis hin zu OLEDs und Solarzellen.[43, 54]

Beispielsweise konnte ein Mitochrondium-adressierender, Isoquinolinium-basierender AIE-Chromophor generiert werden, welcher Krebszellen von gesunden Zellen unterscheiden kann aufgrund des Unterschiedes im Mitochondrium-Membranpotential und der Quantität der Mitochondrien (Schema 43, links). Zusätzlich konnte dieser Chromophor als vielversprechender Photosensibilisator eingesetzt werden, um Krebszellen mittels Bildung einer reaktiver Sauerstoffspezies bei Weißlicht-Bestrahlung abzutöten, sodass es sich um einen weiteren Vertreter der sogenannten Theranostik[165] handelt, bei dem diagnostische Bildgebung und Therapie kombiniert werden.[166]

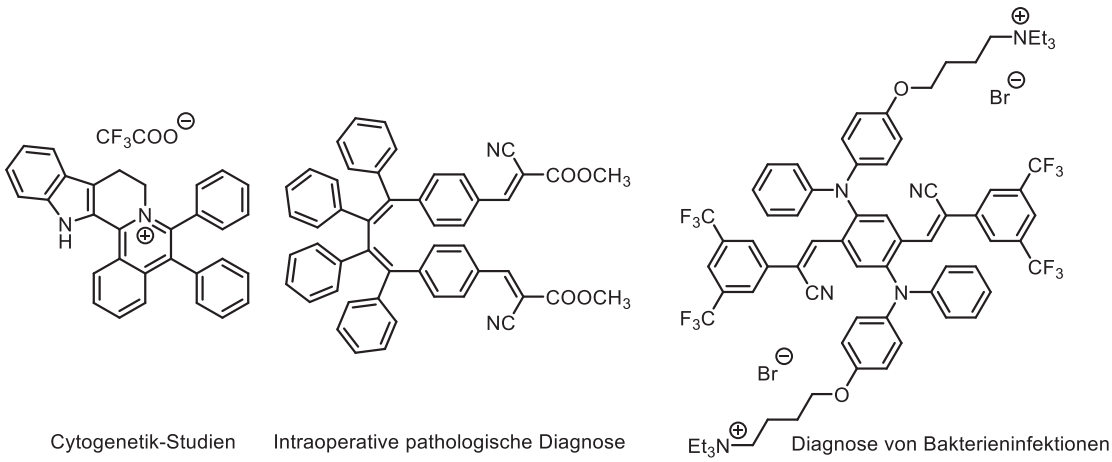
Tang gelang es, das omnipräsente Tetraphenylethen an eine Chitosan-Kette zu bringen (Schema 43, rechts). Dieses Biokonjugat mit ausgeprägten AIE-Eigenschaften konnte in HeLa-Zellen eingebracht werden, die Zelleinfärbung ermöglichte ein Zelltracking selbst nach über 15 Durchgängen. Die AIE-Aggregate verblieben in den Zellen und kontaminierten keine anderen Zelllinien, sodass somit eine Differenzierung zwischen spezifischen Krebszellen und normalen Zellen möglich ist.[167] Auch konnten AIE-Farbstoffe eingesetzt werden für nichtinvasives, Langzeit-Zelltracking und für vielfältige Anwendung in photodynamischer Therapie.[166-168]



Schema 43: AIE-Farbstoff zur Einfärbung von Krebszellen (links) und AIE-aktives Chitosan-TPE-Biokonjugat (rechts).[166-168]

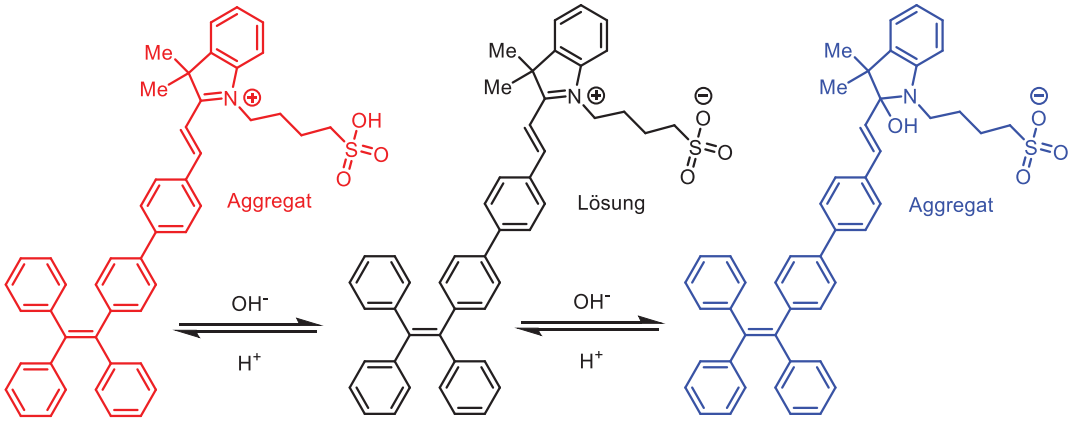
Ein Dihydroindolopyridoisoquinolinium-Trifluoracetat (Schema 44, links) konnte für Cytogenetik-Studien zur Einfärbung der Chromosomperiphärie eingesetzt werden. Aufgrund der ausgeprägten AIE-Eigenschaften können somit sich berührende und überlappende Chromosome segmentiert, Centromere identifiziert und die Chromosom-Morphologie visualisiert werden. Zusätzlich konnte der AIE-Chromophor genutzt werden für Fluoreszenz-*in*-*situ*-Hybridisierung und die präzise Lokalisierung von Genen in ausgesuchten Chromosomen.[169] AIE-Verhalten kann auch gezielt eingesetzt werden zur selektiven Visualisierung, so konnte ein Hexaphenyl-1,3-butadien (Schema 44, Mitte) eingesetzt werden, um hochspezifisch mittels AIE nur heptazelluläre Karzinome einzufärben und kann daher genutzt werden, um intraoperativ, betroffene Bereiche sichtbar zu machen.[170] Die

photodynamische Therapie als nichtinvasive Behandlungsmethode, welche die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies durch Bestrahlung ausnutzt, gewinnt zunehmend an Bedeutung. *Zhu* konnte einen NIR-AIE-Chromophor darstellen (Schema 44, rechts), welcher ein Imaging der Bakterien ohne Waschprozess ermöglicht. Gleichzeitig können reaktive Sauerstoffspezies bei Bestrahlung gebildet und somit selektiv Gram-positive Bakterien getötet werden.[171]



Schema 44: AIE-aktive Chromophore mit Anwendung in Medizin und Diagnostik.[169-171]

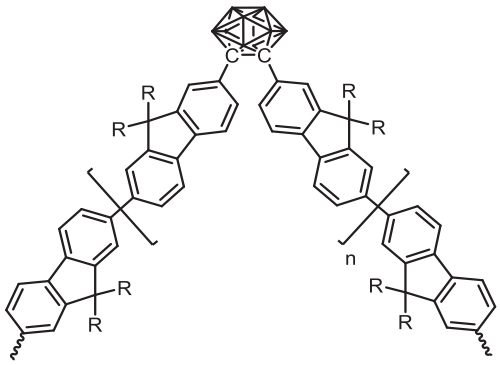
AIE-Chromophore, genauer gesagt ein Tetraphenylethen-Cyanin-Farbstoff (Schema 45), können auch als intrazelluläre pH-Sensoren genutzt werden. In gelöster Form fluoresziert der Chromophor nicht, sondern erst in aggregierter Form abhängig vom entsprechenden pH-Wert des Mediums, wobei der gesamte physiologische Bereich abgedeckt wird. Acide Bereiche werden somit rot markiert, basische hingegen blau, sodass es als Indikator für lokale Protonenkonzentrationen genutzt werden kann, beispielsweise im Rahmen von Konfokalmikroskopie, ratiometrischer Analyse und Flow Cytometrie.[172]



Schema 45: Intrazellularer, AIE-basierter p*H*-Sensor.[172]

Aufgrund der einzigartigen Bindungsart und der gekrümmten Geometrie von Carboranen, sind konjugierte Polymere mit einem Carboran-Rückgrat interessant für Sensor- und Detektionsanwendungen. So zeigte ein Poly(fluoren) mit einem 2-Carboran-Rückgrat

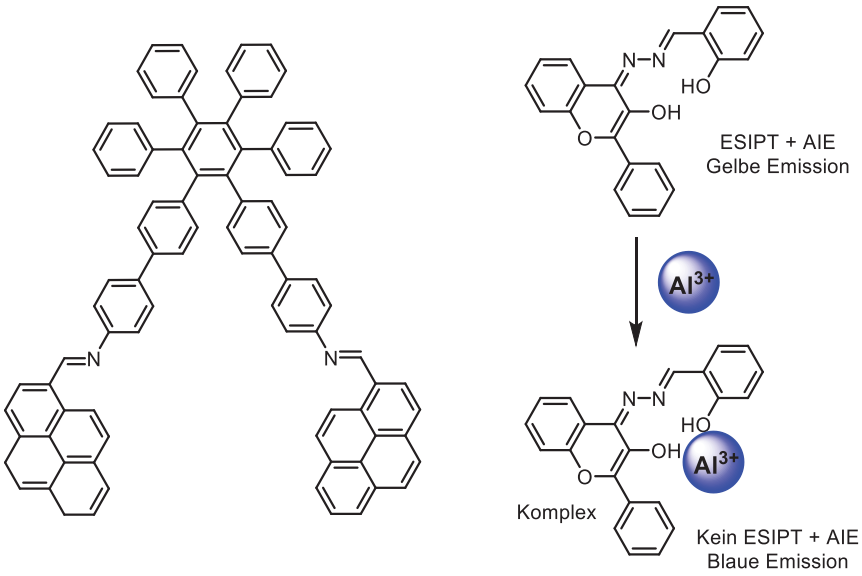
interessante Energietransfer- und AIE-Eigenschaften, welche durch Wechselwirkung mit kleinen Molekülen moduliert werden können. Folglich konnte dieses Polymer eingesetzt werden als ein vapochromatischer photolumineszenter Sensor, da es empfindlich auf Spuren diverser Lösungsmittel mit signifikanter Veränderung der Emissionsfarbe reagiert (Schema 46).[173]



Schema 46: Lösungsmittelresponsives Carboran-gebundenes Polyfluorene mit AIE-Eigenschaften.[173]

Aggregation kann nicht nur durch Änderung der Lösungsmittelumgebung hervorgerufen werden, Aggregation kann ebenfalls durch Koordination des Moleküls an ein Metallzentrum ausgelöst werden und in ausgeprägten Emissionseigenschaften resultieren. So können diverse AIE-Chromophore passgenau für die selektive Detektion von jedem denkbaren Metallion genutzt werden.[174] Beispielsweise kann ein Hexaphenylbenzol-Dipyren-Chromophor für die selektive Detektion von Hg^{2+}-Ionen genutzt werden, auch bei Anwesenheit weiterer Metallionen (Schema 47, links). Zusätzlich konnten die gebildeten Hg^{2+}-Komplexe zur Detektion von Pikrinsäure verwendet werden.[175]

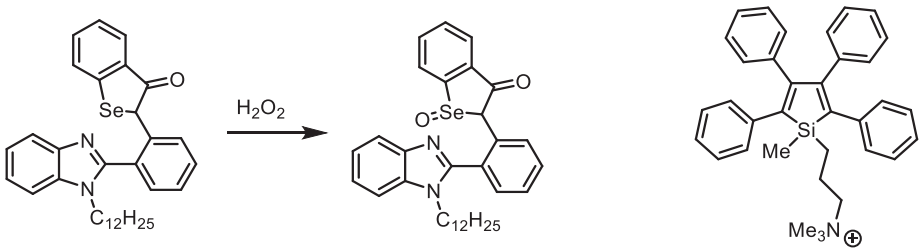
Als Sensor für Al^{3+}-Ionen konnte ein Diazopyran-Derivat getestet werden. In aggregierter Form kann eine gelbe Emission beobachtet werden, welche einem intramolekularen Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT) zugeschrieben werden kann. Bei Anwesenheit von Al^{3+}-Ionen wird der ESIPT-Prozess unterbunden, sodass der gebildete Al^{3+}-Komplex blau fluoresziert und somit die Anwesenheit von Al^{3+}-Ionen anzeigt (Schema 47, rechts).[176]



Schema 47: Hg^{2+}-Sensor (links) und Al^{3+}-Sensor (rechts).[175-176]

AIE-aktive Chromophore konnten ebenfalls für komplexe spezifische Detektionsanwendungen genutzt werden. So konnte ein spezifischer Benzimidazol-Selenobenzophenon-Chromophor generiert werden, welcher in der Lage ist, durch Oxidation des Selens bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid zu aggregieren und somit durch sichtbare Fluoreszenz die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid-Spuren anzuzeigen (Schema 48, links). Es ist sowohl möglich, Wasserstoffperoxid in biologischen Systemen zu detektieren als auch bei der Spurenanalyse für Sprengstoffe.[177]

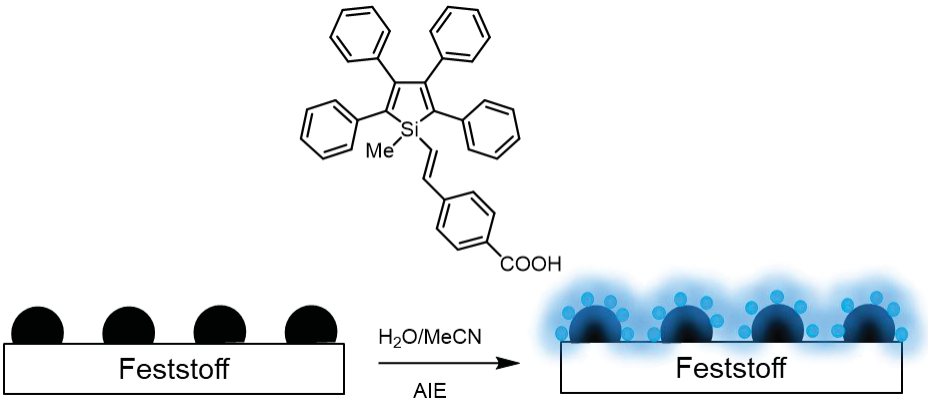
Im Rahmen von Strahlenschutz ist die Detektion von γ-Strahlung essentiell und auch hier können AIE-Chromophore eingesetzt werden, in diesem Fall ein Tetraphenylsilol-Derivat (Schema 48, rechts). Neben dem AIE-Chromophor wird zur Detektion ein Polymer mit Sulfonylgruppen, welches mit dem Silol einen Aggregationskomplex bildet, benötigt, da diese bei γ-Strahlung abgebaut werden. Folglich sinkt die Fluoreszenzintensität des Ensembles aus Silol und Polymer mit zunehmender γ-Strahlen-Dosis, da der Aggregationskomplex abgebaut wird. Die Detektion ist bei verschiedenen Bedingungen möglich und kann bereits bei geringer γ-Strahlungsdosis erfolgen.[178]



Schema 48: AIEgen zur Detektion von Wasserstoffperoxid und Tetraphenylsilol zur Detektion von γ-Strahlung.[177-178]

In der Forensik konnten AIE-Chromophore, sowohl Tetraphenylethene als auch Phenylsilole, ebenfalls Anwendung erfahren (Schema 49) bei der Visualisierung von latenten Fingerabdrücken auf nassen nichtporösen Oberflächen. Die AIE-Chromophore haften bevorzugt an Hautleisten talgreicher Fingerabdrücke via hydrophober Wechselwirkung, leuchten stark unter UV-Bestrahlung und unterstützen dabei den visuellen Kontrast zum Substrat. Da diese Fluoreszenz nur durch Aggregation erreicht wird, zeichnet sie sich durch sehr geringe Hintergrundinterferenz aus.[179]

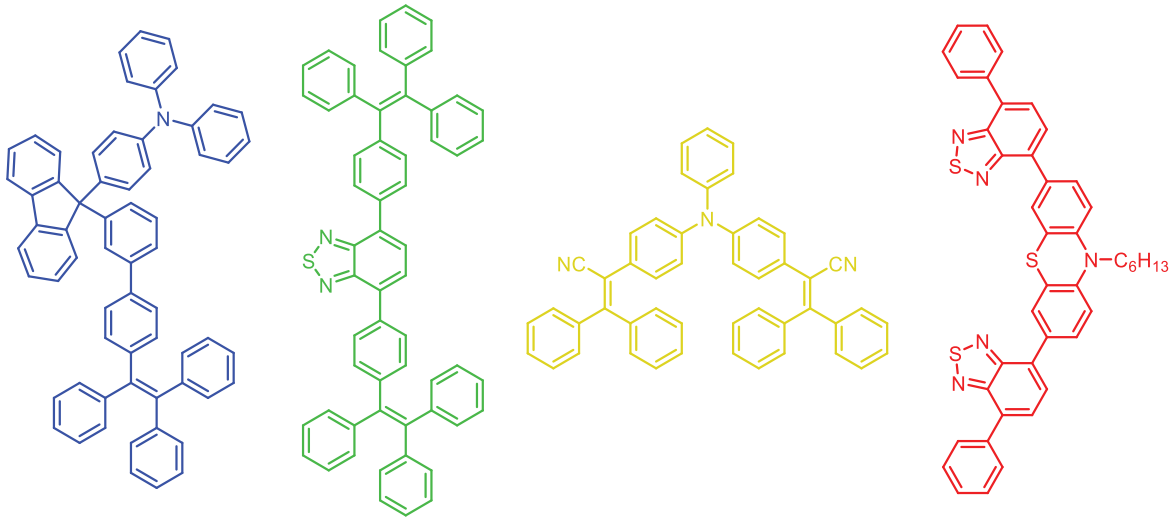
Neben diesen sensorischen Anwendungen können AIE-Chromophore ebenfalls in der Detektion von Gasen, Gefahrstoffen, Viskosität, Hitze, Chiralität, Morphologie und vielen Weiteren eingesetzt werden.[43, 54, 147b, 180]



Schema 49: Funktionsweise zur Fingerabdruckerkennung und -visualisierung mittels AIE-Farbstoffe.[179]

Die Bedeutung von OLEDs als neue Display- und Beleuchtungstechnologie ist in den letzten Jahren massiv gewachsen und AIE-Chromophore konnten auch in diesem Bereich einen großen Beitrag leisten. AIE-Chromophore konnten insbesondere als Emitterschicht eingesetzt werden und können dabei den gesamten Farbbereich von blau über grün und gelb bis hin zu rot abdecken, basierend beispielsweise auf Tetraphenylethen, Triarylaminen oder Phenothiazin-Benzothiadiazol-Systemen neben vielen Weiteren (Schema 50). Insbesondere das Vermeiden des ACQ sorgt dafür, dass AIE-Chromophore sehr effektive OLED-Emitter darstellen mit guten Effizienzen. Es konnten jedoch auch ausgesuchte AIE-Chromophore hinsichtlich ihrer Loch- oder Elektron-Transporteigenschaften und ihrer bipolaren Trägermobilität in OLEDs eingesetzt werden. Insbesondere im Bereich der blauen OLEDs, welche traditionell zumeist schlecht performen, konnten AIE-Farbstoffe einen entscheidenden Beitrag aufgrund der guten Performance und der leichten Zugänglichkeit liefern.[181] Zudem konnten AIE-Chromophore zur direkten Generierung von Weißlicht, auch für WOLEDs, genutzt werden.[182]

Die Kombination von AIE und TADF, welche als aggregationsinduzierte verzögerte Fluoreszenz genannt wird (AIDF), konnte zusätzlich auch bereits genutzt werden, um die Effizienz der AIE-Chromophore weiter signifikant zu erhöhen.[183]

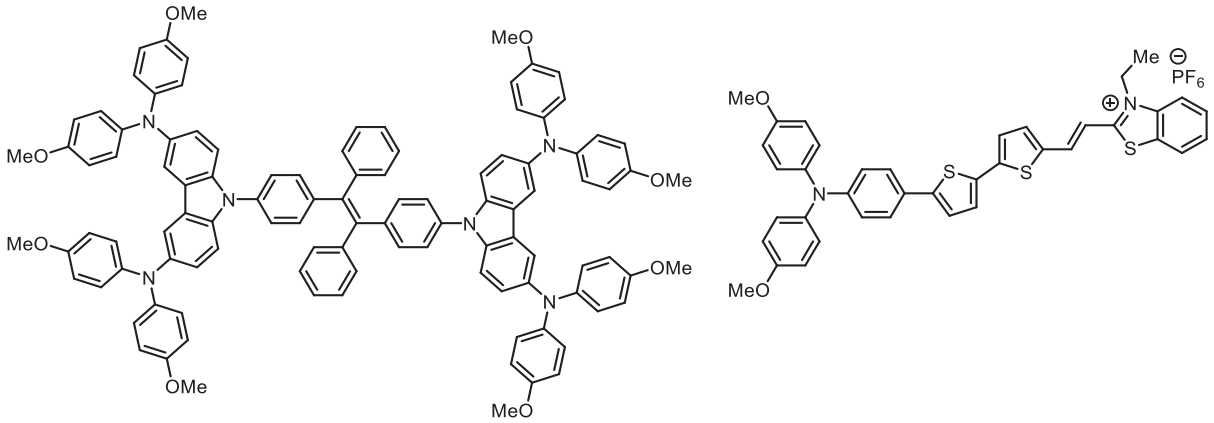


AIE-Farbstoff für blaue OLEDs | AIE-Farbstoff für grüne OLEDs | AIE-Farbstoff für gelbe OLEDs | AIE-Farbstoff für rote OLEDs

Schema 50: AIE-Farbstoffe für Anwendungen in OLEDs.[181]

Zuletzt können AIE-aktive Chromophore auch in Solarzellen eingesetzt werden. So konnte ein Tetraphenylethen-Dicarbazol-Tetradiphenylamin-Chromophor (Schema 51, links) als günstiges und effizientes Material für den Einsatz in der Lochtransportschicht eingesetzt werden. Aufgrund des AIE-Effekts zeigen Perovskit-Solarzellen mit diesem Chromophor als Lochtransportschicht einen Wirkungsgrad bei der Leistungsumwandlung von 18 % mit einer deutlich verbesserten Stabilität.[184]

Indem ein AIE aktives, photothermales Dithieno-Cyanin-Triphenylamin-Chromophor in ein dreidimensionales Aerogel, welches auf Wasseroberflächen schwimmen kann, eingebaut wird, ist es möglich, Solarenergie zur Gewinnung von sauberem Trinkwasser durch Dampferzeugung an der Materialoberfläche zu nutzen (Schema 51, rechts). Dieses System zeichnet sich durch eine effiziente Evaporationsrate und eine systemische Langlebigkeit aus.[185] Auch in Bereichen der polymeren Solarzellen konnten AIE-Chromophore implementiert werden und die photovoltaische Performance signifikant verbessern.[186]

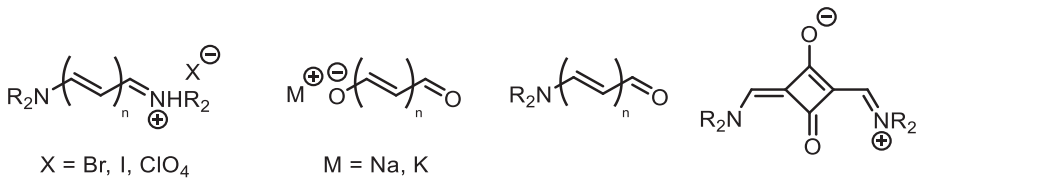


Schema 51: AIE-aktive Chromophore für den Einsatz in Solarzellen (links) und für die photothermale Konversion (rechts).[184-185]

3.1.3 Merocyanine[57, 187]

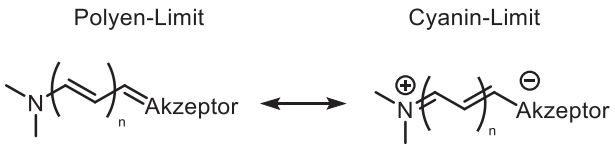
3.1.3.1 Struktur und Eigenschaften

Merocyanine sind der Farbstoffklasse der Polymethinfarbstoffe zuzurechnen. Die Grundstruktur der Polymethinfarbstoffe besteht aus einer Kette von Methingruppen, die chromophore Einheit dieser Farbstoffe stellt ein konjugiertes π-System dar. Liegen geladene Systeme vor, ist der Polymethinchromophor ungeradzahlig und wird an den Termini durch Donor- und Akzeptor-Substituenten begrenzt. Polymethinfarbstoffe können grundsätzlich in vier verschiedene Klassen segmentiert werden: Kationische Vertreter dieser Farbstoffklasse werden als Cyanine oder Hemicyanine bezeichnet (**I**), anionische Polymethine sind als Oxonole (**II**) zu klassifizieren und neutrale Polymethinfarbstoffe werden Merocyanine (**III**) genannt. Die vierte Klasse basiert auf einer Squarain-Strukutur und ist von zwitterionischer Natur (**IV**) (Schema 52).



Schema 52: Die vier Polymethin-Farbstoffklassen.

Folglich können Merocyanine als neutrale α-Stickstoffdonor-ω-Akzeptor-substituierte Polyene klassifiziert werden. Den bestimmenden Einfluss auf die elektronische Struktur der Merocyanine üben hierbei die Art des Elektronendonors und -akzeptors sowie die Polarität des Lösungsmittels aus. Ein typisches Charakteristikum der Merocyanine ist ein großes Dipolmoment im Grundzustand, welches im angeregten Zustand weiter zunimmt.[188] Eine Möglichkeit, dieses Verhalten nachzuweisen, ist eine vorliegende positive Emissionsolvatochromie. Merocyanine zeichnen sich insbesondere aus durch ein ausgeprägtes Absorptions- und Emissionsverhalten aufgrund des konjugierten π-Systems. Die Stärke der beobachteten Solvatochromie ist dadurch charakterisiert, ob das Polyen- oder das Cyanin-Limit am Grundzustand den maßgeblichen Anteil hat. Eine zusätzliche Möglichkeit, diesen Aspekt abzuschätzen, ist die Bestimmung des Ausmaßes der Bindungslängenalternanz.[189] Bei klar definierter Bindungslängenalternanz befindet sich der Grundzustand am Polyen-Limit. Liegt ein Bindungslängenausgleich vor, befindet sich der Grundzustand hingegen am Cyanin-Limit (Schema 53).

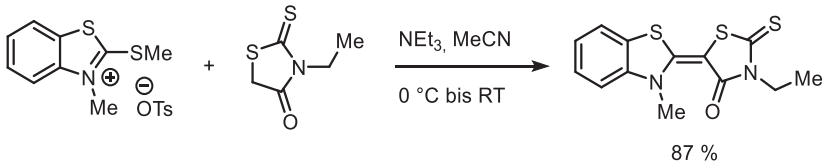


Akzeptor = O, $C(CN)_2$, $CHNO_2$ etc.

Schema 53: Polyen- und Cyanin-Limit von Merocyaninen.

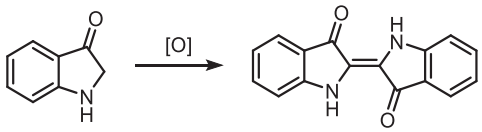
3.1.3.2 Synthesen

Die Mehrzahl der Synthesen zur Generierung von Merocyaninen basieren auf einfachen Kondensationsreaktionen mit CH-aciden Verbindungen und stickstoffhaltigen Heterocyclen und weisen hierbei viele grundlegende Ähnlichkeiten auf. Somit konnten beispielsweise rhodaninhaltige Merocyanine ausgehend von Benzothiazolen und Thioxothiazolidinonen synthetisiert werden (Schema 54).[190]



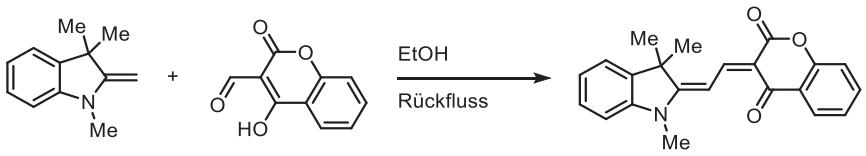
Schema 54: Syntheseroute zur Darstellung von rhodaninhaltigen Merocyaninen.[190]

Einer der historisch berühmtesten Farbstoffe, der Indigo, stellt ebenfalls einen Vertreter der Merocyaninfarbstoffe dar. Dieser kann beispielsweise durch die Oxidation zweier Äquivalente Indoxyl mit Luftsauerstoff synthetisiert werden (Schema 55).[191]



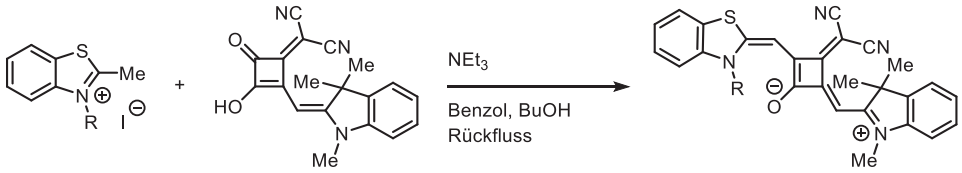
Schema 55: Synthese des Merocyaninfarbstoffes Indigo.[191]

Ausgehend von einer aktivierten Methylengruppe und einem vinylogen Doppelbindungssystem kann eine Unterklasse der Merocyanine, die Merocarbocyanine, dargestellt werden, eine solche Reaktion wird als Cyaninkondensation bezeichnet.[192] Damit die Reaktion ablaufen kann, muss die Methylengruppe an ein heterocyclisches System gebunden sein und kann als Nucleophil fungieren, das Doppelbindungsfragment wiederum muss als Terminus eine Carbonylfunktionalität oder ein verwandtes Syntheseäquivalent besitzen (Schema 56).[193]



Schema 56: Beispielreaktion einer Kondensation zur Darstellung eines Merocarbocyanins.[193]

Es ist alternativ auch möglich, Enaminkomponenten als ionische Vorstufen einzusetzen, jedoch wird in diesem Fall eine nicht nucleophile Aminbase benötigt. Die für die Reaktion notwendige, aktivierte Methylengruppe wird *in situ* generiert und kann dann einer Kondensation als Nucleophil agieren (Schema 57).[194]



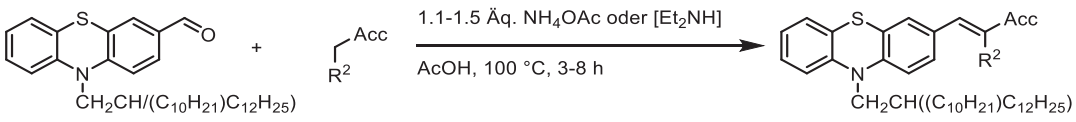
Schema 57: Beispielreaktion für die *in situ* Freisetzung der Enaminkomponente.[194]

In einer Variation der Kondensationsreaktion zur Darstellung von Merocyaninen und den daraus folgenden Derivaten wurden CH-acide Verbindungen mit Formylierungsagenzien umgesetzt. Es wurden intermediär *in situ* Dimethylaminomethylenverbindungen erzeugt und im Sinne einer Ein-Topf-Reaktion mit verschiedenen Nucleophilen zum finalen Merocyanin versetzt (Schema 58).[195]



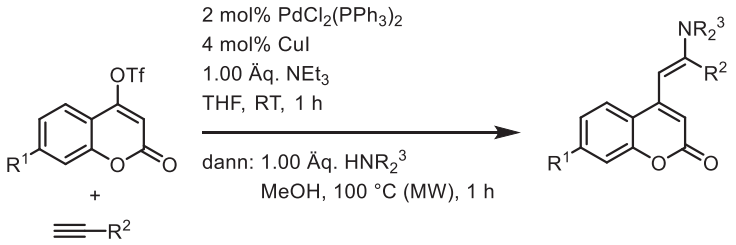
Schema 58: Multikomponentenreaktion zur Darstellung von Merocyaninderivaten.[195]

Im Arbeitskreis *Müller* konnten des Weiteren Phenothiazin-basierte Merocyanine mittels einer *Knoevenagel*-Reaktion generiert und auf potenzielle Anwendungen in DSSCs untersucht werden (Schema 59).[196]



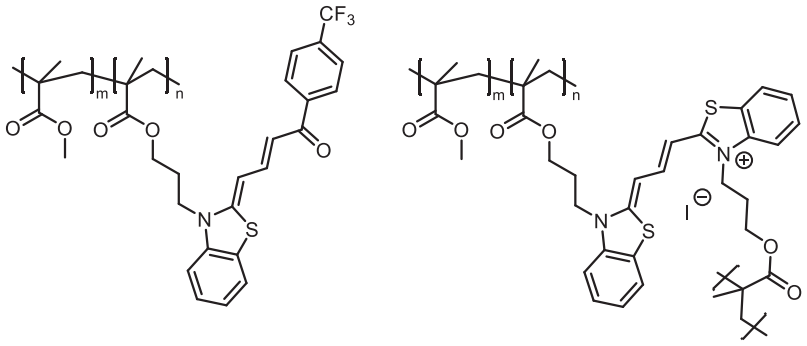
Schema 59: Beispielhafte Reaktion zur Darstellung von Phenothiazin-basierten Merocyaninen zur Untersuchung in DSSCs.[196]

Im Rahmen einer *Sonogashira*-Kupplungs-*Michael*-Additions Ein-Topf-Sequenz war es *Papadopoulos* möglich, Cumarin-basierte Merocyaninen mit ausgeprägten AIEE-Eigenschaften zu generieren (Schema 60).[155]



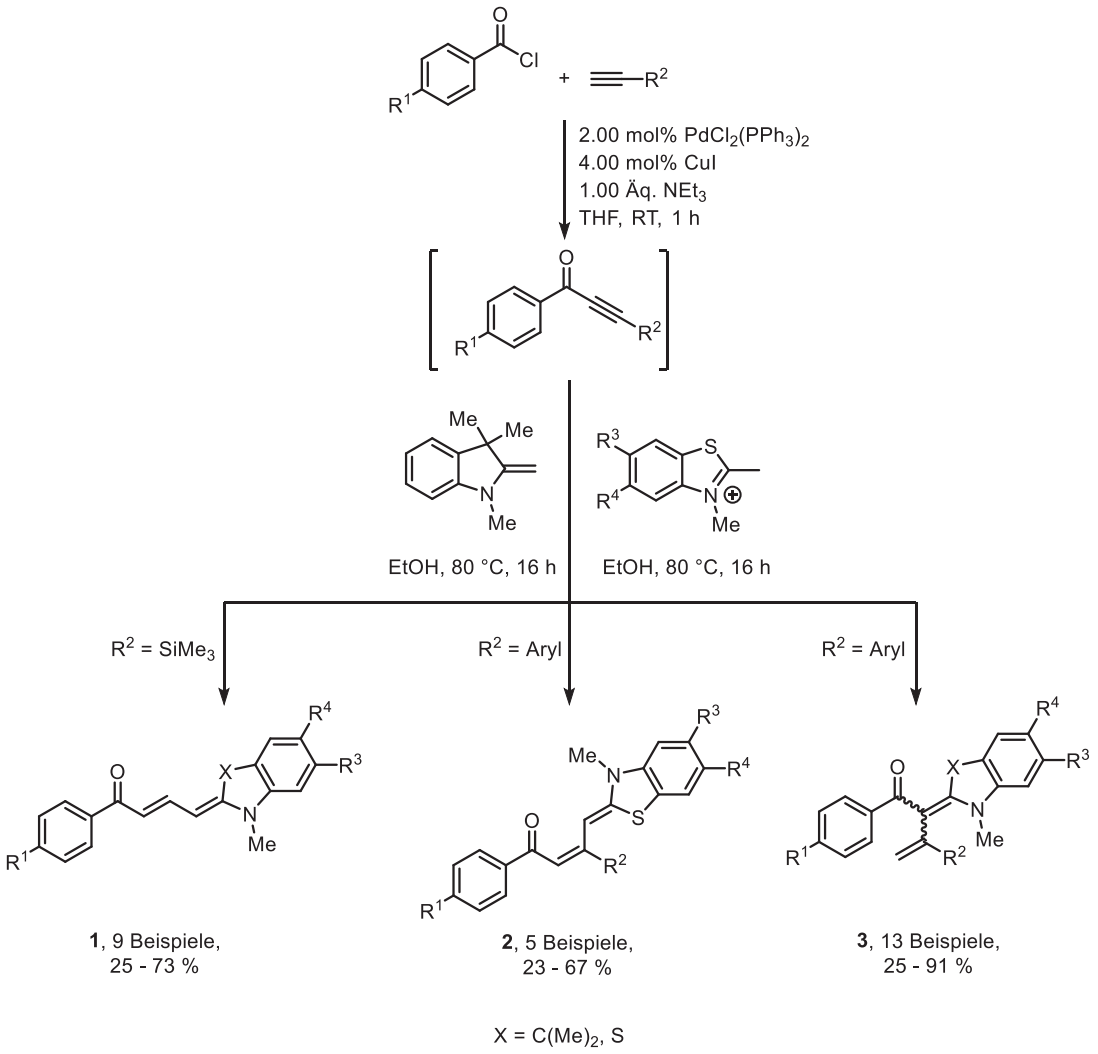
Schema 60: *Sonogashira*-Kupplungs-*Michael*-Additions Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung Cumarin-basierter Merocyanine.[155]

Es konnten zusätzlich Merocyanin und Cyanin-Farbstoffe als Monomere für eine Einbettung in eine statistische Copolymerisation mit Methylmethacrylat generiert werden, sodass eine Serie an stark fluoreszenten Poly(methylmethacrylat)-Copolymere dargestellt werden konnte (Schema 61).



Schema 61: Merocyanin- und Cyanin PMMA-Copolymere.[197]

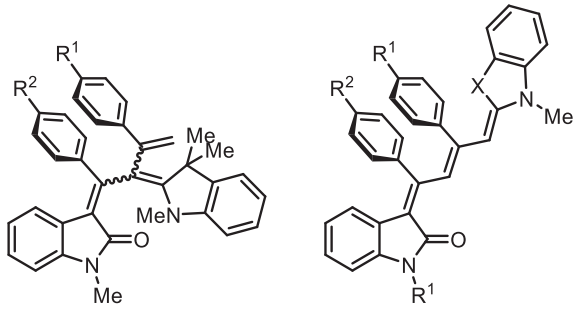
Ausgangspunkt dieser Arbeit und der zugrundeliegenden Masterarbeit sind die Vorarbeiten von *Muschelknautz*. Im Rahmen seiner Dissertation konnte *Muschelknautz* über Multikomponentensynthesen drei Merocyaninklassen im Sinne einer Ein-Topf-Reaktion synthetisieren, charakterisieren und untersuchen. Startpunkt der Syntheserouten war eine Alkin-Komponente und ein Benzoylchlorid. Zunächst wurde eine *Sonogashira*-Reaktion durchgeführt, wodurch ein Alkinoyl-Derivat gebildet wurde. Dieses Derivat wurde nicht isoliert, sondern konsekutiv mit verschiedenen Enamin-Derivaten umgesetzt, sodass mittels einer *Michael*-Reaktion die Merocyanine dargestellt werden konnten. Die Synthese konnte durch die Wahl der Edukte gesteuert werden, sodass die Merocyanine in moderaten bis ausgezeichneten Ausbeuten isoliert werden konnten (Schema 62).[57]



Schema 62: Ein-Topf-Dreikomponentensynthese zur Darstellung der Merocyaninklassen.[57]

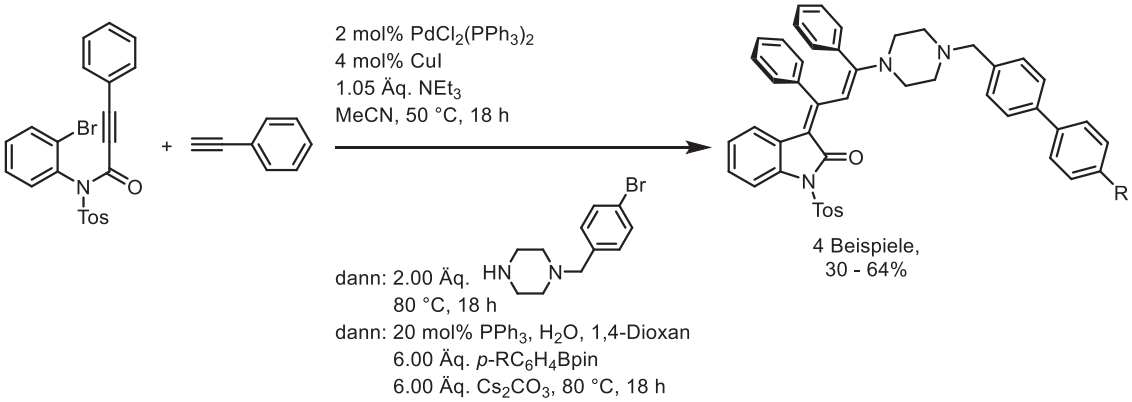
Die photophysikalische Untersuchung ausgewählter Verbindungen in Lösung, Film und Festkörper offenbarte ausgeprägte Fluoreszenzeigenschaften. Aufgrund der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden wurde von einer *J*-Aggregation im Festkörper ausgegangen, welche durch die Kristallstruktur bestätigt werden konnte.[56]

Des Weiteren konnte diese Methodik mit den im Arbeitskreis etablierten indolonbasierten Merocyaninen kombiniert werden, wodurch zwei weitere neuartige Merocyaninklassen gefunden werden konnten, die ebenfalls hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht wurden und ausgeprägt fluoreszierten (Schema 63).[198]



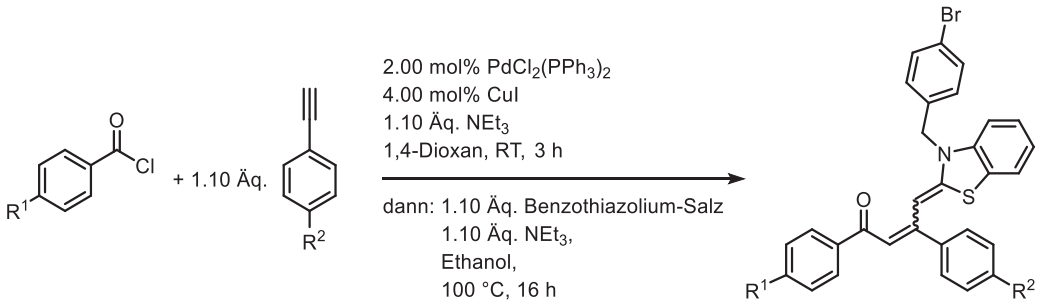
Schema 63: Neuartige, indolonbasierte Merocyanine nach *Muschelknautz*.[198]

Denißen konnte die Merocyanin-Indolon-Systeme darüber hinaus weiterentwickeln, indem sie im Zuge einer sequentiell Pd-katalysierten Insertions-Alkinylierungs-*Michael*-*Suzuki*-Vierkomponenten-Ein-Topf-Reaktion zu neuen Merocyanin-Triphenylamin- und Merocyanin-Phenylcarbazol-Systemen mit aggregationsinduzierter Weißlicht-Emission umsetzte (Schema 64).[199]



Schema 64: Konsekutive Vierkomponentensynthese von 3-Piperazinyl-Propenylidene-Indolon Bichromophoren via Insertions-Alkinylierungs-*Michael*-*Suzuki*-Sequenz.[199]

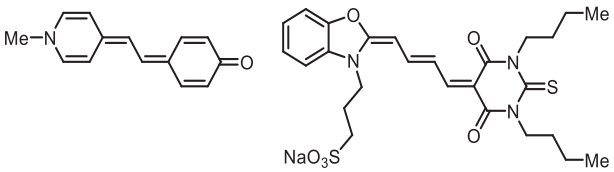
Als eine neuerliche Weiterentwicklung der Merocyanine nach *Muschelknautz* konnten, während der dieser Arbeit zugrunde liegenden Masterarbeit, ein Säurechlorid mit einem Alkin zum Alkinon umgesetzt und ohne Isolierung des Intermediates im Ein-Topf-Verfahren mit einem *in situ* generierten, als nucleophil agierenden Ketenacetal, zur Reaktion gebracht werden (Schema 65). Es war zudem möglich, diese Merocyanin-Synthese um eine abschließende *Suzuki*-Kupplung mit einem Triphenylaminboronsäureester zu erweitern.[58]



Schema 65: Merocyanin-Darstellung mittels *Sonogashira-Michael*-Ein-Topf-Sequenz.[58]

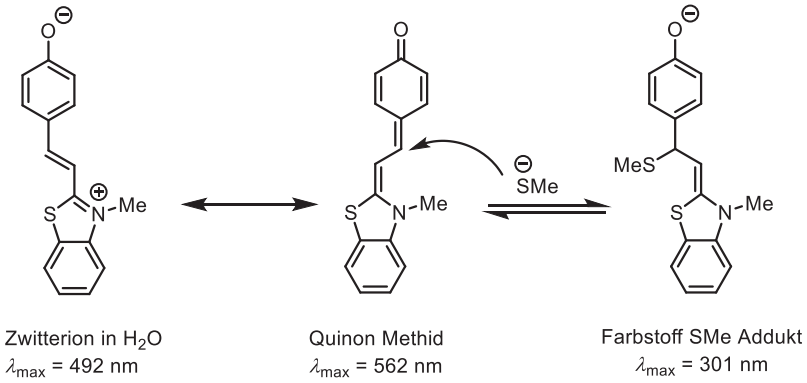
3.1.3.3 Anwendungen

Merocyanine finden vielfältige Anwendung in Industrie und Forschung und stellen eine der prominentesten Farbstoffklassen dar. Als bedeutendste Merocyanine können *Brooker's* Merocyanin (links), welches aufgrund seiner solvatochromen Eigenschaften in der Sensorik eingesetzt wird, und MC540 (rechts), welches in medizinischen Behandlungen, zum Beispiel bei der photodynamischen Krebstherapie, genutzt wird, angesehen werden (Schema 66).[200]



Schema 66: Strukturen des *Brooker's* Merocyanin (links) und MC540 (rechts).[200]

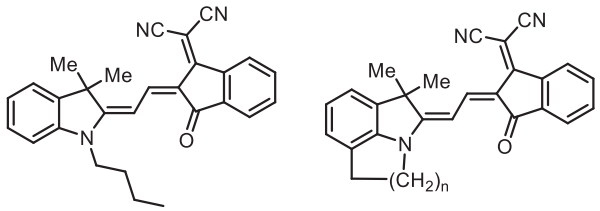
Zur Detektion geringster Mengen verschiedener Metallionen konnten Merocyanine erfolgreich angewendet werden. Die Detektion von Ca^{2+} kann mittels Derivaten von *Brooker's* Merocyanin vorgenommen werden,[201] für die Detektion anderer, zweiwertiger Metallionen im ppm-Bereich konnten Spiropyran-Verbindungen genutzt werden,[202] ebenso wie für den Nachweis von Al^{3+}-Ionen.[203] Auch in der biologischen Sensorik können Merocyanine Anwendung finden. So konnten kürzlich Merocyanine als optische Biosensoren für die Detektion von Glutamin in menschlichen Biofluiden eingesetzt werden.[204] Benzothiazol-basierte Merocyanine können ebenfalls als optische pH-Sensoren eingesetzt werden.[205] Merocyanin mit einem *N*-Methylbenzothiazolium-Motiv können genutzt werden, um die Temperaturabhängigkeit der Thiolat-Addition an Phenolat-Merocyaninen photophysikalisch zu verfolgen (Schema 67).[206]



Schema 67: *N*-Methylbenzothiazolium-Phenolat-Merocyaninen.[206]

Merocyanine können auch in der Krebstherapie Anwendung finden. Die Funktionsweise beruht auf der Langlebigkeit des angeregten *Triplett*-Zustandes nach Bestrahlung, wodurch der vorhandene Sauerstoff in *Singulett*-Sauerstoff übergeführt wird. Das Merocyanin reichert sich selektiv in erkrankten Zellen an, sodass der *Singulett*-Sauerstoff gezielt punktuell seine toxische Wirkung entfalten kann.[207]

Im hochaktuellen Bereich der Solarzellenforschung konnten Merocyanine erfolgreich angewendet werden. Es konnte in diesem Zusammenhang gezeigt werden, dass sich Merocyanine mit einem hohen, dipolaren Charakter in zentrosymmetrischen Dimeren anordnen. Dies führt zu einer signifikanten Verringerung des Dipolmomentes der Monomere, auf supramolekularer Ebene kann es sogar zur Aufhebung des Dipolmomentes kommen. Diese vorteilhaften Eigenschaften ermöglichen den Einsatz von Merocyaninen in sogenannten *bulk heterojunction* Solarzellen (BHJ-Zellen).[208] Auch konnten maßgeschneiderte Merocyanine eingesetzt werden, um lösungsprozessierbare BHJ-Zellen zu generieren (Schema 68).[209]

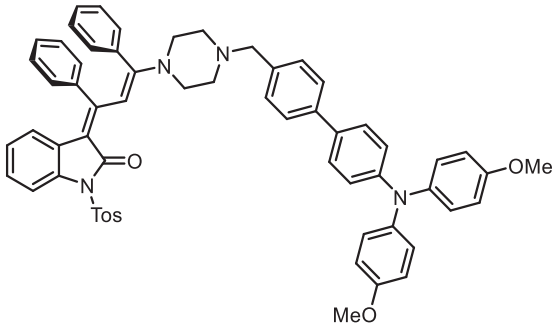


Schema 68: Dimethylindolin-Inden-Malodinitrilie zur Anwendung in BHJ-Zellen.[209]

Des Weiteren war es möglich, Merocyanine in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu implementieren, indem Carboxylgruppen, welche an das Merocyanin gebunden waren, als Fixierungspunkte für die Farbstoffe auf den Titandioxid-Filmen fungierten. Hierbei war die Carboxylseitenkette am Akzeptorteil des π-Systems lokalisiert.[210]

Zudem können Merocyanine im Bereich der Silberhalogenidfotographie eingesetzt werden, um das Spektrum dieser Fotographie auf Wellenlängen zwischen 500 bis 700 nm zu erweitern, da Silberhalogenide für diesen Wellenlängenbereich farbblind sind. Die Merocyanine werden hierzu als monomolekulare Schicht auf dem jeweiligen Silberhalogenid appliziert.[211]

Merocyanine sind auch aktuell Gegenstand diverser Forschungen, sie konnten als fluoreszente Chemosensoren in lebenden Zellen getestet[212] und als Beschichtung auf Zinksulfid- und Cadmiumsulfid-Nanokristalle für Hybridsolarzellen aufgebracht werden.[213]
Im Falle der Merocyanin-Indolon-Triphenylamin-Bichromophore nach *Denißen* konnte eine Weißlichtemission induziert durch eine nachgewiesene aggregationsinduzierte duale Emission (AIDE) beobachtet werden (Schema 69).[55a]

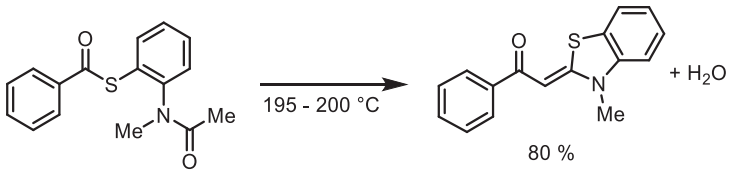


Schema 69: Merocyanin-Indolon-Triphenylamin-Bichromophoren nach *Denißen*.[55a]

Generell zeigen eine Vielzahl an Merocyaninen AIE-Eigenschaften oder anderes außergewöhnliches Verhalten bei Aggregation und wurden bereits in einer Vielzahl an Systemen,[214] auch bevorzugt in Bichromophoren,[215] eingesetzt, um diese Eigenschaften auszunutzen.

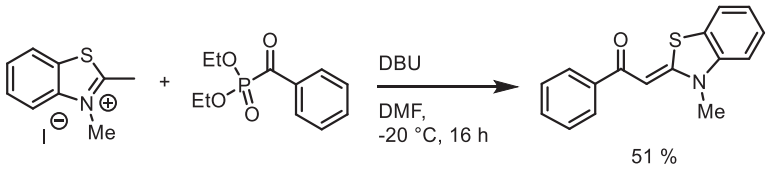
3.1.4 Aroyl-*S,N*-Ketenacetale

Die Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zählt auch zur Farbstoffklasse der Merocyanine. Es handelt sich hierbei um einen niedermolekularen Vertreter der Merocyanine mit ausgeprägtem Dipolcharakter.
Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale wurden vor der hier vorliegenden Arbeit nur aus synthetischen Gründen dargestellt, eine Untersuchung der Eigenschaften wurde nicht vorgenommen. Die dargestellten Beispiele beschränkten sich mit einer Ausnahme auf *N*-alkylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale.
Beispielsweise konnte *Dénes* *S*-(2-(*N*-Methylacetamido)phenyl)benzothioat bei hohen Temperaturen dehydrolysieren und zum entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal umsetzen (Schema 70).[216]



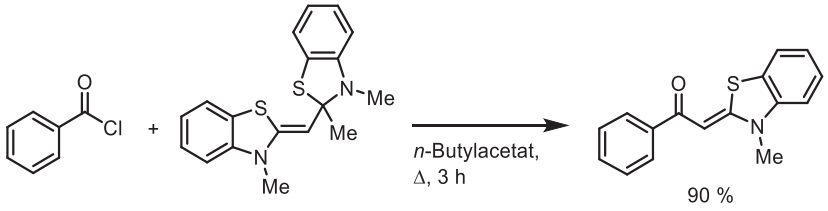
Schema 70: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Synthese durch die Hydrolyse von *S*-(2-(*N*-Methylacetamido)phenyl)benzothioat.[216]

Ein gängiges Edukt zur Darstellung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale stellen Benzothiazoliumsalze dar. Bei Umsetzung mittels DBU kann *in situ* das reaktive Ketenacetal gebildet werden, welches nucleophil an Diethylbenzoylphosphonat in DMF bei einer Reaktionszeit von 12 bis 18 h bei -20 °C angreifen kann, sodass das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal gebildet wird (Schema 71).[217]



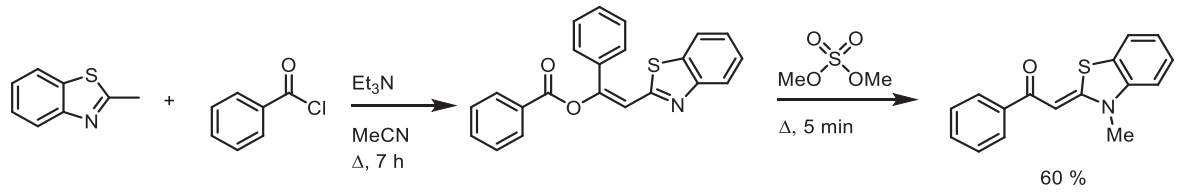
Schema 71: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Synthese ausgehend vom Benzothiazoliumsalz und Diethylbenzoylphosphonat.[217]

Neben den Benzothiazoliumsalzen werden häufig Säurechloride als Edukte eingesetzt, so konnte *Dénes* Benzoylchlorid mit einem *N*-Methyl-2-methylen-benzthiazolin-Dimer in *n*-Butylacetat refluxieren, um das *N*-Methyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal in einer Ausbeute von 90°% zu generieren (Schema 72).[218]



Schema 72: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Synthese ausgehend von Benzoylchlorid und *N*-Methyl-2-methylen-benzthiazolin-Dimere.[218]

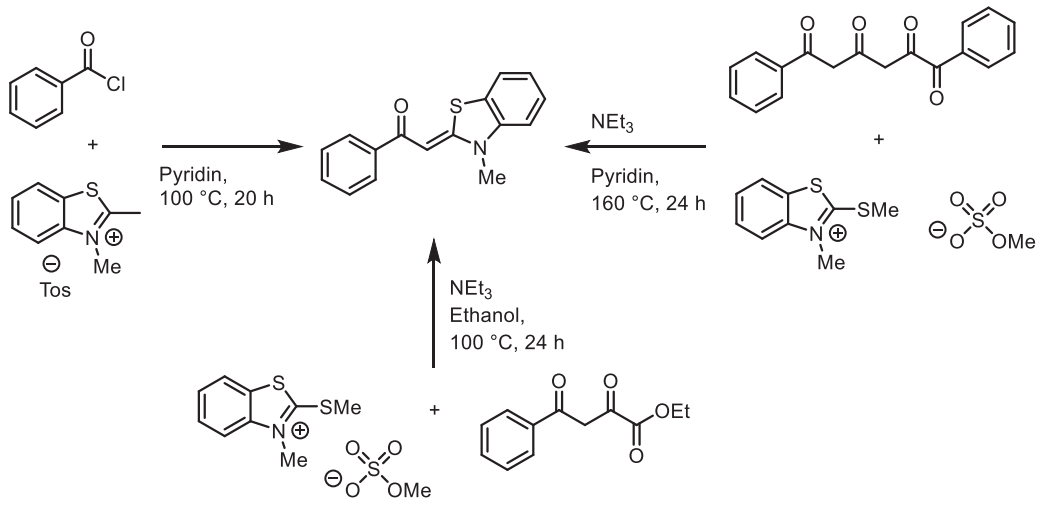
In einem zweistufigen Prozess konnten Benzothiazol mit Benzoylchlorid unter basischen Bedingungen in siedendem Acetonitril zum intermediären (*E*)-2-(Benzo[*d*]thiazol-2-yl)-1-phenylvinylbenzoat umgesetzt werden. Nach Reinigung konnte dieses mit Dimethylsulfat innerhalb von 5 min zum finalen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal umgesetzt werden in einer Ausbeute von 60 % (Schema 73).[59b]



Schema 73: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Synthese über (*E*)-2-(Benzo[*d*]thiazol-2-yl)-1-phenylvinylbenzoat-Intermediat.[59b]

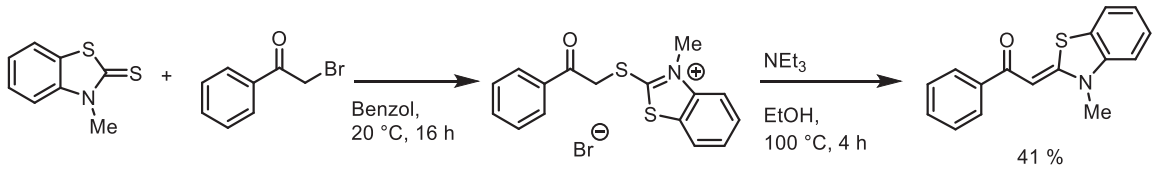
Ausgehend vom Benzoylchlorid und dem Benzothiazolium-Tosylat kann das gewünschte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal auch generiert werden in Pyridin bei 100 °C über einen Zeitraum 20 h.[219]

Alternativ kann Methylthiobenzothiazolium-Methylsulfat als Edukt genutzt werden, als Reaktionspartner können entweder 1,6-Diphenylhexan-1,2,4,6-tetraon in Pyridin bei 160 °C oder Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat in Ethanol bei 100 °C genutzt werden, um das *N*-Methyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zu erhalten. Zusätzlich wird Triethylamin als Base hinzugesetzt (Schema 74).[220]



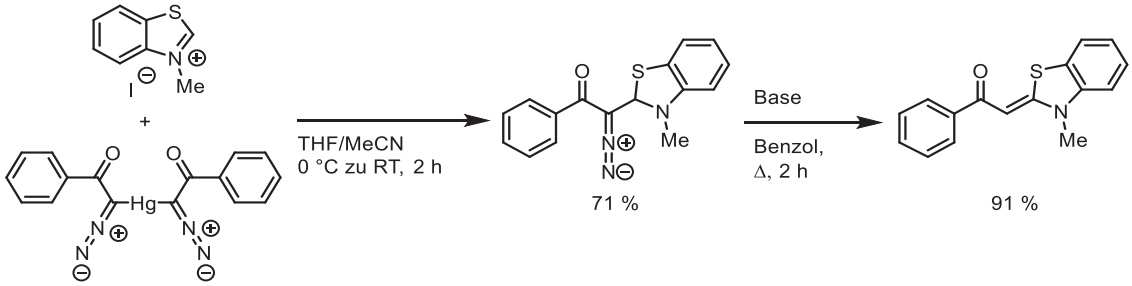
Schema 74: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Synthese ausgehend von Benzoylchlorid und Benzothiazoliumsalz[219] und Methylthiobenzothiazoliumsalz und 1,6-Diphenyl-hexan-1,2,4,6-tetraon bzw. Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat.[220]

Methylbenzothiazolthion und 2-Bromophenylethanon liefern mittels einer Additions-Eliminierungsreaktion in Benzol bei Raumtemperatur ein intermediär gebildetes und isoliertes 3-Methyl-2-((2-oxo-2-phenylethyl)thio)benzo[*d*]thiazol-3-iumbromid, welches in einem zweiten Reaktionsschritt mit Triethylamin in siedendem Ethanol zum finalen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal unter Thiolabspaltung umgesetzt wurde (Schema 75).[59a]



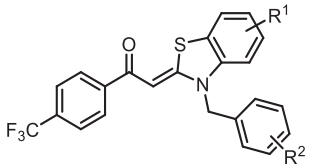
Schema 75: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Synthese über 3-Methyl-2-((2-oxo-2-phenylethyl)thio)benzo[*d*]thiazol-3-iumbromid-Intermediat.[59a]

Eine vergleichsweise ungewöhnliche Reaktion präsentierte *Regitz*, indem ein Benzothiazoliumsalz umgesetzt wurde mit einer Bis(diazo-2-oxo-2-phenylethyl)quecksilber-Spezies. Das somit gebildete 2-Diazo-dihydrobenzothiazol-phenylethanon kann in siedendem Benzol unter Anwesenheit einer Base in einer Ausbeute von 91 % das Aroyl-*S,N*-Ketenacetal liefern (Schema 76).[59c]



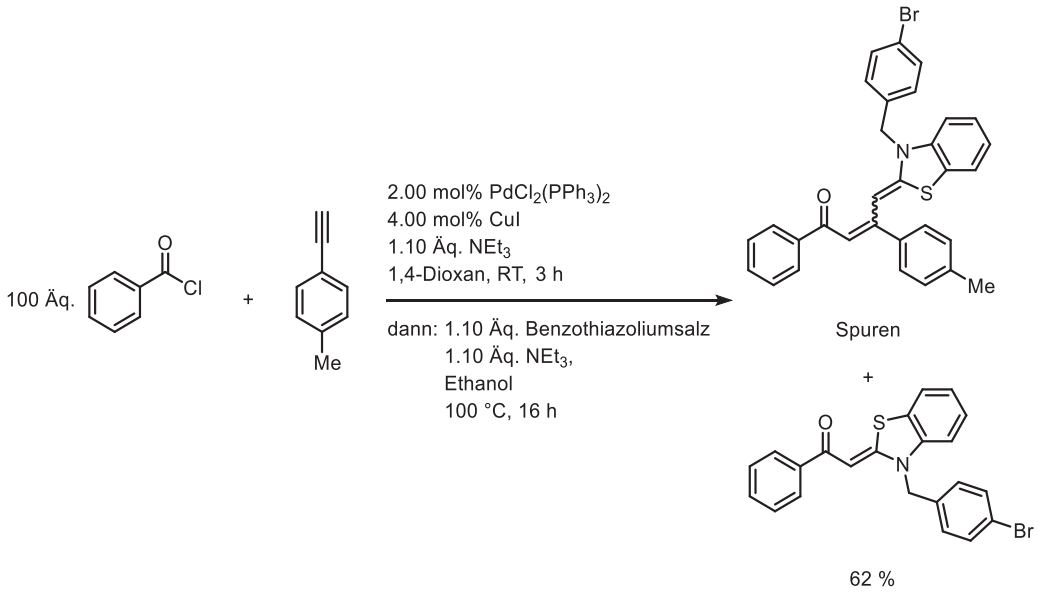
Schema 76: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Synthese über Diazozwischenstufe.[59c]

Des Weiteren ist die Synthese von verschiedenen Derivaten des (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on mit einer Trifluormethylgruppe in der *para*-Position der Benzoylchlorid-Komponente bekannt (Schema 77).[221] Die somit synthetisierte Verbindung diente als Vorläufer zur Bildung von freien Radikalen und folglich als effiziente Säuredonoren und freie Radikalinitiatoren für photochemische Prozesse.



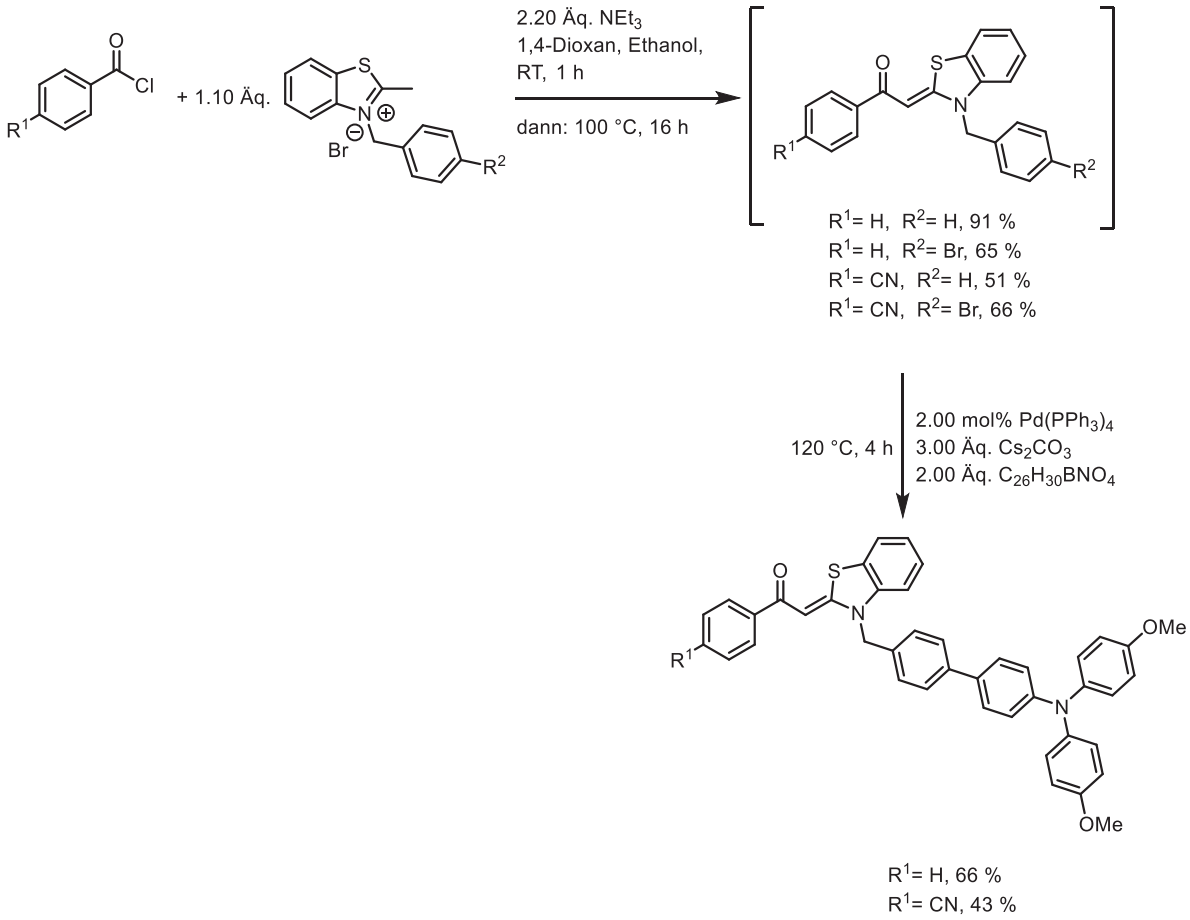
Schema 77: (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethan-1-on.[221]

Im Zuge der dieser Arbeit zugrunde liegenden Masterarbeit konnte bei der ursprünglich avisierten Darstellung des 4-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenyl-3-(*p*-tolyl)but-2-en-1-on aufgrund eines Einwaagefehlers bei der Zugabe des Benzoylchlorids um den Faktor 100 *N*-Brombenzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal gebildet werden (Schema 78).[58]



Schema 78: Synthese des Merocyanins mit dem gebildeten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Nebenprodukt.[58]

Aufgrund der vielversprechenden Festkörperemissions- und AIE-Eigenschaften des Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Nebenproduktes wurde die Synthese optimiert, um selektiv weitere Derivate der *N*-Benzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale darzustellen. Daher wurden Benzoylchloride mit Benzothiazoliumsalzen in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 1,4-Dioxan und Ethanol (5:2) umgesetzt unter Verwendung von Triethylamin als Base. Im Zuge der Optimierungsreaktionen zeigte sich, dass es von Vorteil ist, die Reaktion zunächst 1 h lang bei Raumtemperatur zu rühren, um das Benzothiazoliumsalz vollständig zu deprotonieren. Anschließend wurde der Ansatz bei 120 °C über einen Zeitraum von 16 h gerührt, um die gewünschten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu erhalten. Die photophysikalischen Untersuchungen zeigten bereits ausgeprägte Emission in Festkörper und Aggregat, welche in Anfängen im Rahmen der Masterarbeit durchgeführt wurden. Zudem war es nach Optimierungsstudien möglich, die Additions-Eliminierungsreaktion um eine konkludierende *Suzuki*-Kreuzkupplung zu erweitern. Dabei wurde das intermediär gebildete *N*-Brombenzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal mit einem Triphenylaminboronsäureester unter *Suzuki*-Bedingungen zum entsprechenden Bichromophor umgesetzt. Die photophysikalischen Untersuchungen zeigten erneut eine Emission im Festkörper, wobei erste Hinweise auf einen möglichen Energietransfer gefunden wurden, insbesondere im Fall des Cyano-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Triphenylamin-Bichromophor, bei dem ein vollständiger Energietransfer im Festkörper auftrat. Zudem fluoreszierten die Bichromophore aufgrund der Fluoreszenzeigenschaften des Triphenylamin-Chromophors in Lösung und es konnte ein AIEE-Verhalten beobachtet werden (Schema 79).[58]



Schema 79: Syntheseroute zur Darstellung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Triphenylamin-Bichromophore.[58]

Diese unerwarteten und hochinteressanten Ergebnisse der nur rudimentär untersuchten Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, insbesondere der *N*-Benzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, führten somit zum Thema der vorliegenden Arbeit und der Motivation, diese modulare Stoffklasse weiter zu erschließen und vielversprechende Eigenschaften zu untersuchen und aufzuklären, wodurch das immense explorative Potential voll ausgeschöpft werden soll.

3.1.5 Methoden

3.1.5.1 Absorptionsspektroskopie

Zur UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung einer Probe wird diese sowohl mit ultraviolettem Licht (λ = 190 - 380 nm) einer Deuteriumlampe als auch mit sichtbarem Licht einer Halogenlampe (λ = 380 - 800 nm) bestrahlt. Der Aufbau des Absorptionsspektrometers, welches für die vorliegende Arbeit verwendet wurde, entspricht einem Zweistrahl-Aufbau. Das ausgesandte Licht wird hierfür zunächst durch einen Monochromator geleitet und anschließend abwechselnd durch das reine Lösungsmittel als Referenz und durch die zu analysierende Probe geleitet. Das transmittierte Licht wird vom Detektor erfasst und in ein wellenlängenabhängiges Absorptionsspektrum umgewandelt (Abbildung 12).[222]

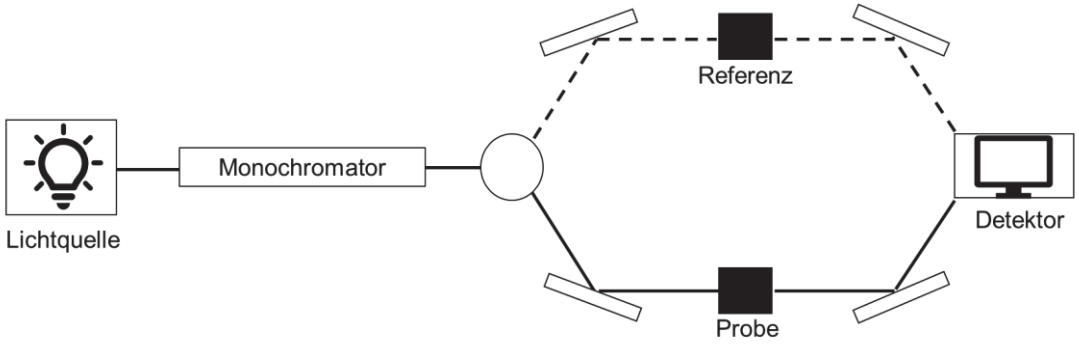


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers zur Absorptionsspektroskopie.

Die eingestrahlte Energie kann ein Elektron aus dem energiearmen Grundzustand in einen energiereicheren, angeregten Zustand überführen. Damit dieser Prozess ablaufen kann, muss die sogenannte Resonanzbedingung erfüllt sein.[223],[224] Die Resonanzbedingung ist definiert als die Energiegleichheit der einfallenden Strahlung und der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem entsprechenden angeregten Zustand.[225] Dabei sind innerhalb eines zu untersuchenden Chromophors unterschiedliche Übergänge theoretisch möglich. Diese Übergänge sind wiederum abhängig von der Komplexität und der Größe des chromophoren Systems. Trotz einer Vielzahl an denkbaren Übergängen, muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Energie der auftretenden Strahlung nur bestimmte Übergänge der Valenzelektronen anregen kann. Eine Klassifizierung dieser Übergänge erfolgt unter Verwendung der Molekülorbitaltheorie. Es sind hierbei Übergänge von nicht bindenden n-Orbitalen in unbesetzte, antibindende σ^*-oder π^*-Orbitale oder von bindenden σ- und π-Orbitalen in unbesetzte, antibindende σ^*- oder π^*-Orbitale möglich.[226] Diese Übergänge werden als $n\rightarrow\sigma^*$, $n\rightarrow\pi^*$ oder $\pi\rightarrow\pi^*$ bezeichnet. Bei einer Messung der Absorption in Lösung ergeben sich aufgrund der Lösungsmittelumgebung breite und strukturlose, energieabhängige Banden.

Zur Analyse des UV/Vis-Spektrums wird bei verdünnten Lösungen mit Konzentrationen unter c = 0.1 M das *Lambert-Beer*-Gesetz genutzt, dessen Gültigkeit bei Durchführung der Messreihen zu überprüfen ist (Gleichung 1).

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \qquad (1)$$

Eine Extrapolation über eine Konzentrationsreihe kann bei bekannter Wellenlänge λ, Konzentration c und Schichtdicke d der verwendeten Küvette die Errechnung des molare Extinktionskoeffizienten ε_λ als charakteristische Stoffeigenschaft ermöglichen. Durch den so ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten ε_λ kann der analysierte Stoff quantitativ mit anderen Stoffen verglichen und somit die Art des Übergangs klassifiziert werden.[227]

3.1.5.2 Emissionsspektroskopie

Fluoreszenz wird definiert als die spontane Emission von Licht, welche bei Anregung des Moleküls bei Lichtabsorption auftritt. Die Rückkehr aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand kann entweder strahlend oder nicht strahlend erfolgen. Beim strahlenden Übergang vom angeregten Singulett- in den Grundzustand wird Energie in Form eines Lichtquants emittiert. Diese Relaxation ist für organische Moleküle in Lösung und bei Raumtemperatur typischerweise kurzlebig, die Lebensdauer τ bewegt sich auf der Zeitskala von Nanosekunden.[228] Der Übergang aus dem Triplett-Zustand in den Grundzustand wird als Phosphoreszenz bezeichnet, dieser Prozess weist eine sehr viel höher Lebensdauer τ auf.[229] Im Folgenden ist der schematische Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers dargestellt (Abbildung 13).

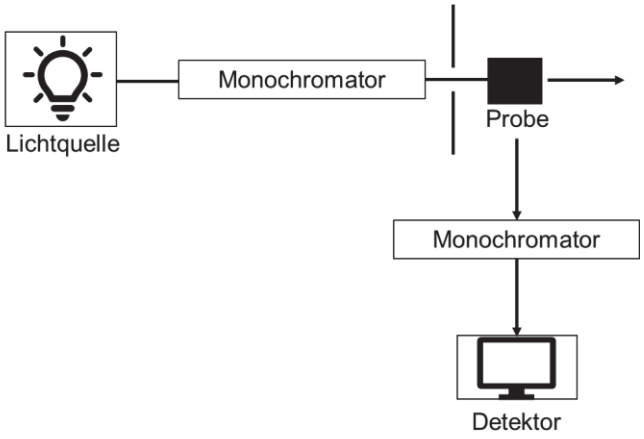


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers.

Zunächst wird das Licht einer Xenonlampe durch einen Monochromator geleitet und so in die benötigte Wellenlänge aufgespalten, bevor es auf die zu untersuchende Probe trifft. Um

Verfälschungen im Rahmen der Messung weitestgehend ausschließen zu können, wird bei der Fluoreszenzspektroskopie, im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie, die Emissionsstrahlung im 90°-Winkel gemessen. Die Anregungswellenlänge zur Aufnahme des Fluoreszenzspektrums wird definiert durch die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums, da gemäß der Regel nach *Kasha* Moleküle zumeist aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand emittieren.[230] Es ist sowohl eine Bestimmung der Fluoreszenzeigenschaften in Lösung als auch im Festkörper mit dem vorliegenden Aufbau möglich.

Durch Kenntnis der energetischen Lage des Emissionsmaximums $\lambda_{max(Em.)}$ und des Absorptionsmaximums $\lambda_{max,(Abs.)}$ ist es möglich, durch Subtraktion die *Stokes*-Verschiebung in Wellenzahlen zu bestimmen (Gleichung 2):

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{max,(Abs.)}}} - \frac{1}{\lambda_{\mathrm{max,(Em.)}}} \qquad (2)$$

Die *Stokes*-Verschiebung ist definiert als die Verschiebung der elektromagnetischen Strahlung zwischen Absorption und Emission. Chromophore mit großen *Stokes*-Verschiebungen weisen folglich große Unterschiede der elektronischen Struktur in Grund- und angeregtem Zustand auf. Dies kongruiert zumeist mit einer Strukturänderung bzw. eines *Charge Transfers* im Zuge der Anregung.[231]

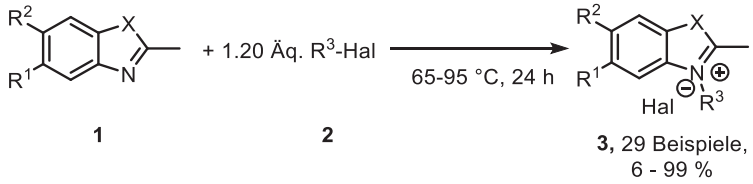
Mittels der Fluoreszenzspektroskopie kann zudem die Fluoreszenzquantenausbeute der untersuchten Verbindung in Lösung und im Festkörper bestimmt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute indiziert die Intensität der gemessenen Fluoreszenz, indem die emittierten Photonen ins Verhältnis zu den absorbierten Photonen gesetzt werden (Gleichung 3).[229]

$$\Phi = \frac{\text{emittierte Photonen}}{\text{absorbierte Photonen}} \qquad (3)$$

3.2 Erste Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale

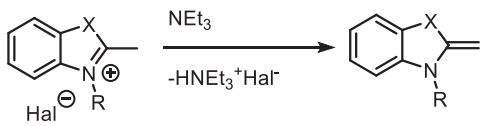
3.2.1 Edukte

Der Aufbau der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale erforderte zunächst die Modifizierung des Ketenacetal-Kernmotives. Als relevante Vorläufer konnten Enamine bzw. ihre ionischen Vorstufen identifiziert werden. Die notwendige Quaternierung konnte somit am Stickstoffatom des 2-Methylbenzothiazol (**1**) oder den Benzimidazol- oder Benzoxazol-Analoga unter Verwendung diverser Alkyl- oder Benzylhalogeniden vorgenommen werden (Schema 80).



Schema 80: Synthese der Enaminvorläufer.[232]

Insbesondere Benzothiazole sind potente Kernmotive in Chromophorsystemen. So enthalten viele Cyanin-Farbstoffe Benzothiazol-Strukturen,[17b, 233] als zentrales Motiv auch in Thioflavinen sind Benzothiazole das Kernmotiv. Der heterocyclische Kern agiert dabei als thermisch stabile elektronenziehende Gruppe und zeichnet sich mitverantwortlich für die vielfältigen photophysikalischen Eigenschaften. Thiazoliumsalze können beispielsweise als Katalysatoren der *Stetter*-Reaktion eingesetzt werden. Der p*K*s-Wert des 2-Methylsubstituenten beträgt 18, sodass eine Deprotonierung mittels Aminbasen möglich ist. Somit können die entsprechenden Enamine generiert werden. Auch können die deprotonierten Benzothiazoliumsalze als freie Carbene agieren und somit auch als *N*-heterocyclische Carbenliganden eingesetzt werden.[234] Aufgrund der inhärenten Instabilität und Labilität der Enamine ergeben sich Probleme bei der Handhabung und Lagerung dieser Verbindungen, sodass ein Einsatz der Enaminvorläufer **3** als Salz in nachfolgende Reaktionen möglich ist, indem das reaktive Enamin *in situ* durch den Zusatz einer Aminbase zur Deprotonierung freigesetzt wird (Schema 81).

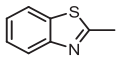
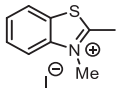
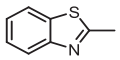
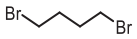
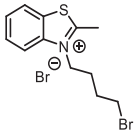
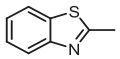
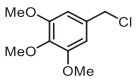
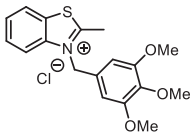
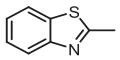
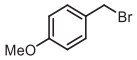
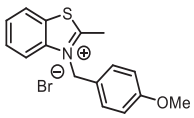
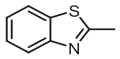
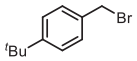
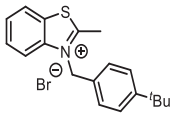
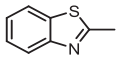
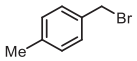
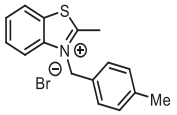
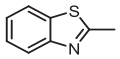
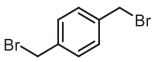
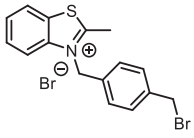
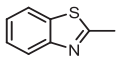
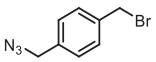
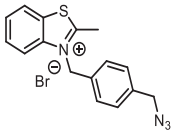


Schema 81: Freisetzung des Enamins.

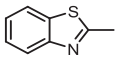
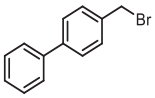
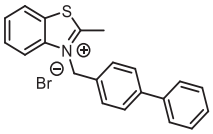
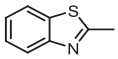
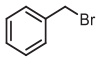
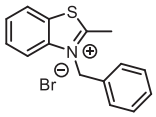
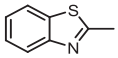
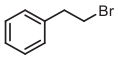
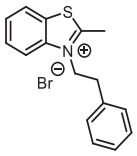
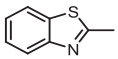
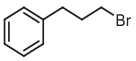
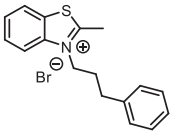
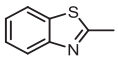
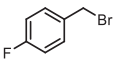
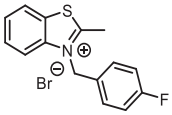
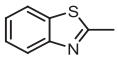
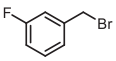
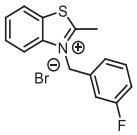
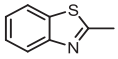
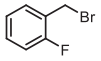
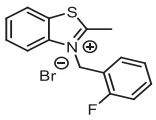
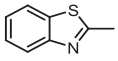
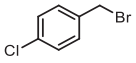
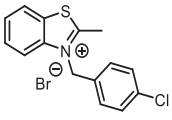
Im Rahmen der dieser Arbeit vorangehenden Masterarbeit konnte eine Optimierungsstudie durchgeführt werden. Zunächst wurden die Synthesen unter Verwendung von Toluol oder Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt, wie in der Literatur beschrieben,[235] wodurch

allerdings nur sehr geringe Ausbeuten erzielt werden konnten. Erst der Verzicht auf das Solvent brachte deutlich höhere Ausbeuten, auch zeigte sich ein Überschuss der Halogenid-Komponente als vorteilhaft für die Reaktion.[58] Die Reaktionstemperatur wurde dabei an die Reaktanden angepasst und nach Möglichkeit so gewählt, dass sie oberhalb des Schmelzpunktes der Halogenid-Komponente und unterhalb des Flammpunktes von 2-Methylbenzothiazol (**1c**) von 102 °C liegt. Es konnten mittels dieser Vorschrift verschieden substituierte Benzothiazole, Benzimidazole und Benzoxazole **1** mit diversen aliphatischen und variabel substituierten Benzylhalogeniden **2** zu den entsprechenden Salzen **3** umgesetzt werden. Die Ausbeuten dieser Umsetzungen variierten stark, so zeigten insbesondere Benzylhalogeniden zumeist gute Ausbeuten, bei sterisch anspruchsvollen Benzylhalogeniden hingegen sank die Ausbeute signifikant. Ebenso führte die Verwendung von Chloriden zu einer Verringerung der Ausbeute, ebenso wie Substituenten am Benzothiazol-Kern. Der Einsatz von Iodiden hingegen resultierte in einer Erhöhung der Ausbeute. Der Einsatz von 2-(Bromethyl)benzol (**2k**) und 3-(Brompropyl)benzol (**2l**) ist wiederum mit einer Reduktion der Ausbeute in Zusammenhang zu bringen (Tabelle 1). Eine Umsetzung von Iodbenzol, Bromdiphenylmethan und *tert*-Butyliodid zu den entsprechenden Benzothiazoliumsalzen war unter diesen Reaktionsbedingungen nicht möglich.

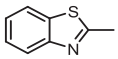
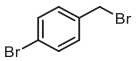
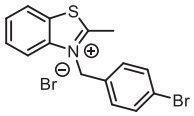
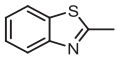
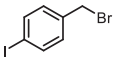
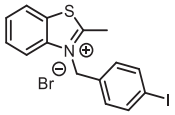
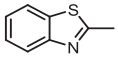
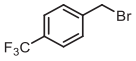
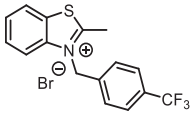
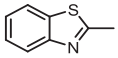
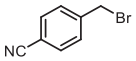
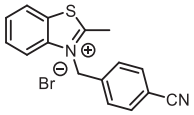
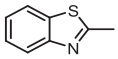
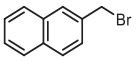
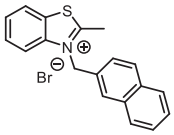
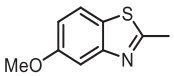
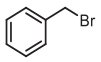
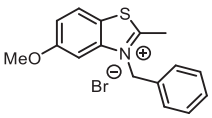
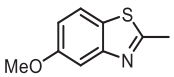
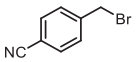
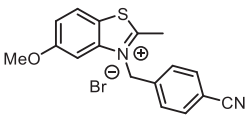
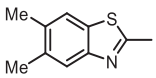
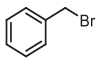
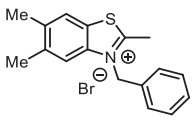
Tabelle 1: Übersicht der dargestellten Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1**	Halogenid **2**	Produkt **3**
1	 **1c**	MeI **2a**	 **3a**, 87 %
2	 **1c**	 **2b**	 **3b**, 28 %
3	 **1c**	 **2c**	 **3c**, 8 %
4	 **1c**	 **2d**	 **3d**, 78 %
5	 **1c**	 **2e**	 **3e**, 18 %
6	 **1c**	 **2f**	 **3f**, 39 %
7	 **1c**	 **2g**	 **3g**, 45 %
8	 **1c**	 **2h**	 **3h**, 91 %

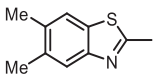
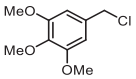
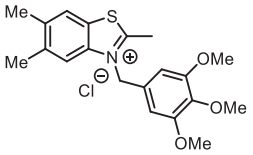
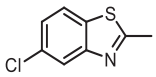
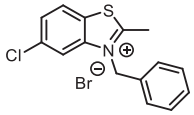
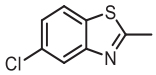
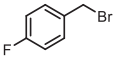
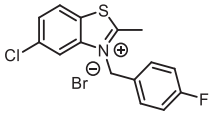
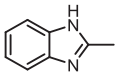
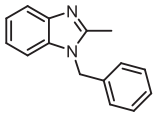
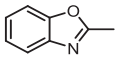
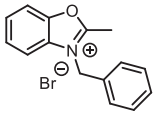
Fortsetzung Tabelle 1: Übersicht der dargestellten Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1**	Halogenid **2**	Produkt **3**
9	 **1c**	 **2i**	 **3i**, 74 %
10	 **1c**	 **2j**	 **3j**, 78 %
11	 **1c**	 **2k**	 **3k**, 2 %
12	 **1c**	 **2l**	 **3l**, 3 %
13	 **1c**	 **2m**	 **3m**, 66 %
14	 **1c**	 **2n**	 **3n**, 16 %
15	 **1c**	 **2o**	 **3o**, 40 %
16	 **1c**	 **2p**	 **3p**, 63 %

Fortsetzung Tabelle 1: Übersicht der dargestellten Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1**	Halogenid **2**	Produkt **3**
17	 **1c**	 **2q**	 **3q**, 99 %
18	 **1c**	 **2r**	 **3r**, 88 %
19	 **1c**	 **2s**	 **3s**, 9 %
20	 **1c**	 **2t**	 **3t**, 97 %
21	 **1c**	 **2u**	 **3u**, 76 %
22	 **1a**	 **2j**	 **3v**, 85 %
23	 **1a**	 **2t**	 **3w**, 88 %
24	 **1b**	 **2j**	 **3x**, 100 %

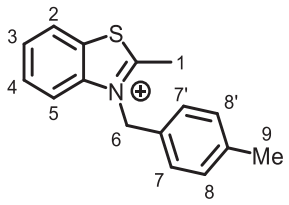
Fortsetzung Tabelle 1: Übersicht der dargestellten Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1**	Halogenid **2**	Produkt **3**
25	 **1b**	 **2c**	 **3y**, 6 %
26	 **1d**	 **2j**	 **3z**, 23 %
27	 **1d**	 **2m**	 **3aa**, 12 %
28	 **1e**	 **2j**	 **3ab**, 97 %
29	 **1f**	 **2j**	 **3ac**, 74 %

Ein großer Vorteil beim Verzicht auf ein Solvent ist die Tatsache, dass diese vollständig atomökonomisch abläuft, dies bedeutet, alle Atome der Edukte finden sich im gebildeten Produkt wieder. Gleichzeitig vereinfacht sich die Aufarbeitung signifikant. Da die Ansätze solidifizieren, können durch Filtration und Waschen mit Diethylether Eduktreste abgetrennt und das gewünschte Produkt somit elementaranalysenrein gewonnen werden.

3.2.1.1 Strukturaufklärung der Benzothiazoliumsalze 3

Die Strukturaufklärung der Benzothiazoliumsalze **3**, sowie aller nachfolgenden Systeme in dieser Arbeit, erfolgt mittels ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren sowie unter Verwendung zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC. Zusätzlich konnten die Verbindungen **3** mittels IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse eindeutig identifiziert werden.
Am Beispiel der Verbindung **3f** sollen die charakteristischen Protonensignale der Benzothiazoliumbromide aufgezeigt und erläutert werden (Schema 82).



Schema 82: ^{1}H-NMR-Lokantensatz von Benzothiazol **3f**.

Die Protonen H^9 der Methylgruppe des Benzylrestes ergeben ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.26, die Protonen H^1 der Thiazol-gebundenen Methylgruppe können dem Singulett-Signal bei δ 3.29 aufgrund der Nähe zu den Schwefel- und Stickstoffatomen zugesprochen werden. Die räumliche Nähe zum Stickstoff ermöglicht die Zuordnung des Signals bei einer Verschiebung von δ 6.06 zu den Protonen H^6 der CH_2-Gruppe des Benzylrestes. Die beiden Dupletts mit Kopplungskonstanten von jeweils 8.0 Hz, welche bei chemischen Verschiebungen von δ 7.19 und δ 7.24, können den Protonen H^7 und H^8 des Benzylrestes zugeordnet werden, da ein Dacheffekt als typisches Aufspaltungsverhalten *para*-substituierter Aromaten zu beobachten ist.[223] Des Weiteren zeigte das NOESY-Spektrum Kreuzpeaks zwischen dem Signal des Dubletts bei δ 7.19 und dem Signal der Protonen H^6 der CH_2-Gruppe des Benzylrestes sowie ein Kreuzpeak zwischen dem Signal des Dubletts bei δ 7.24 und dem Signal der Protonen H^9. Die Protonen H^3 und H^4 des Benzolrings des Benzothiazolium-Grundgerüsts ergeben jeweils ein Signal in Form eines Tripletts mit Kopplungskonstanten von 8.0 und 8.1 Hz und jeweils einem Integral von 1 bei δ 7.78 und 7.83. Das Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.1 Hz bei einer chemischen Verschiebung von δ 8.23 ist auf das Proton H^2 zurückzuführen, das aufgrund der Nähe zum Stickstoff am weitesten tieffeldverschobene Signal in Form eines Dubletts bei δ 8.53 mit einer Kopplungskonstante von 8.1 Hz kann dem Proton H^2 zugeordnet werden. Zusätzlich verifiziert werden konnte dieser Befund durch einen auftretenden Kreuzpeak im NOESY-Spektrum zwischen dem Signal der Protonen H^6 der CH_2-Gruppe des Benzylrestes und dem Signal bei

δ 8.53. Zur Illustration dieser Ergebnisse ist nachfolgend das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **3f** abgebildet (Abbildung 14).

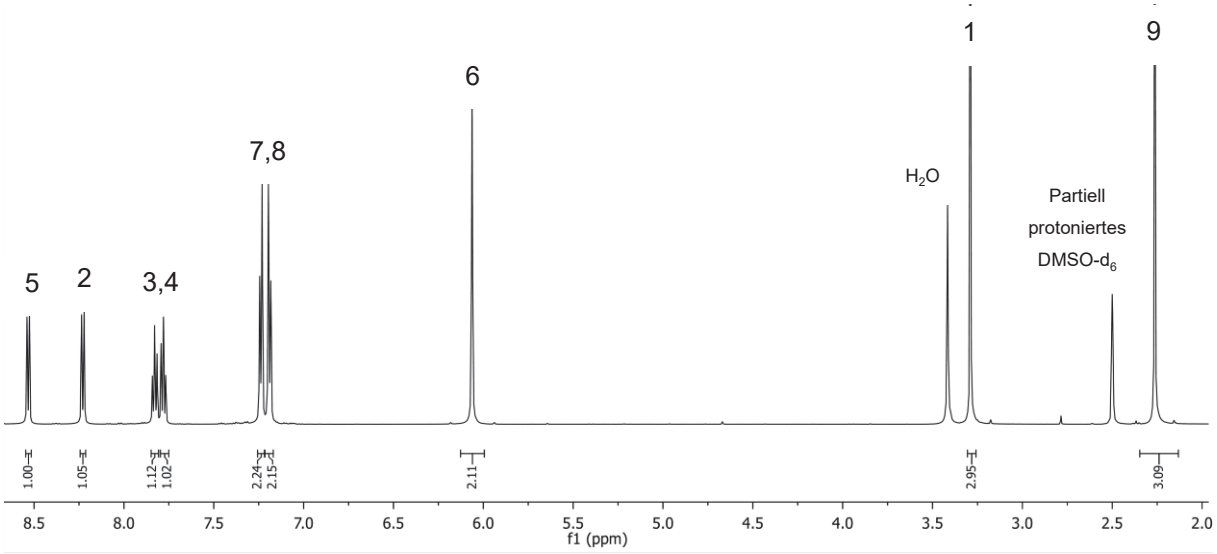
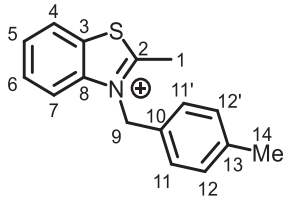


Abbildung 14: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **3f** (DMSO-d_6, 600 MHz, 293 K).

Es konnten ebenfalls im ^{13}C-NMR-Spektrum alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne der Verbindung **3f** zugeordnet werden. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte unter Zuhilfenahme des zugehörigen DEPT-135-Spektrums sowie der entsprechenden HSQC- und HMBC-Spektren (Schema 83).



Schema 83: ^{13}C-NMR-Lokantensatz von Verbindung **3f**.

Der Kohlenstoff C^{1} der Methylgruppe des Thiazols erzeugt ein hochfeldverschobenes Signal bei einer Verschiebung von δ 17.4. Der Kohlenstoffkern C^{14} der Methylgruppe, welche am Benzylrest gebunden ist, kann dem Signal bei δ 20.6 zugeordnet werden. Diese Annahmen lassen sich zudem durch eindeutige Kreuzpeak im HSQC-Spektrum belegen. Da die Stoffklasse **3** nur einen einzigen sekundären Kohlenstoffkern, C^{9}, besitzt, kann die Zuordnung zum Signal bei δ 51.8 aufgrund des negativen Signals im 135-DEPT-Spektrum eindeutig vorgenommen werden. Der Kohlenstoffkern C^{7} kann mittels des Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 117.1 zugeordnet werden. Das HSQC-Spektrum kann aufgrund eines auftretenden Kreuzpeaks ebenfalls genutzt

werden, um dem Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns bei δ 124.9 den Kohlenstoffkern C^4 zuzuordnen. Aufgrund des signifikant höheren Integrals der Signale bei δ 127.1 und 129.6 und entsprechenden Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum, sind diese Signale auf die Kohlenstoffkerne C^{11} und C^{12} zurückzuführen, wobei das Signal der Kohlenstoffkerne C^{11} aufgrund der räumlichen Proximität zum Stickstoff bei tieferem Felde auftritt. Mittels HSQC-Spektrums ist eine Zuordnung des Signals bei δ 128.1 zum Kohlenstoffkern C^5 möglich, ebenso kann dem Kohlenstoffkern C^6 das Signal bei δ 129.4 zugeordnet werden. Der Methyl-gebundene quartäre Kohlenstoffkern C^{13} verursacht das Signal bei δ 138.0, wie Kreuzpeaks zu den Methylenprotonen und den Protonen des Benzylrests im HMBC-Spektrum belegen. Aufgrund der räumlichen Nähe des Kohlenstoffkerns C^8 zum Stickstoff ist die Zuordnung zum Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 140.9 möglich. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 178.2 kann aufgrund der Nähe zum Schwefel- und Stickstoffatom dem quartären Kohlenstoffkern C^2 zugeordnet werden. Der quartäre Kohlenstoffkern C^3 ist verantwortlich für das Auftreten des Signals bei δ 129.2, da Kreuzpeaks zu den Protonen H^5 und H^6 im HMBC-Spektrum beobachtet werden können. Folglich muss das Signal bei einer Verschiebung δ 129.8 auf den quartären Kohlenstoffkern C^{10} zurückzuführen sein.

Zur Verdeutlichung dieser Ergebnisse ist nachfolgend das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **3b** dargestellt, wobei Details vergrößert wurden (Abbildung 15).

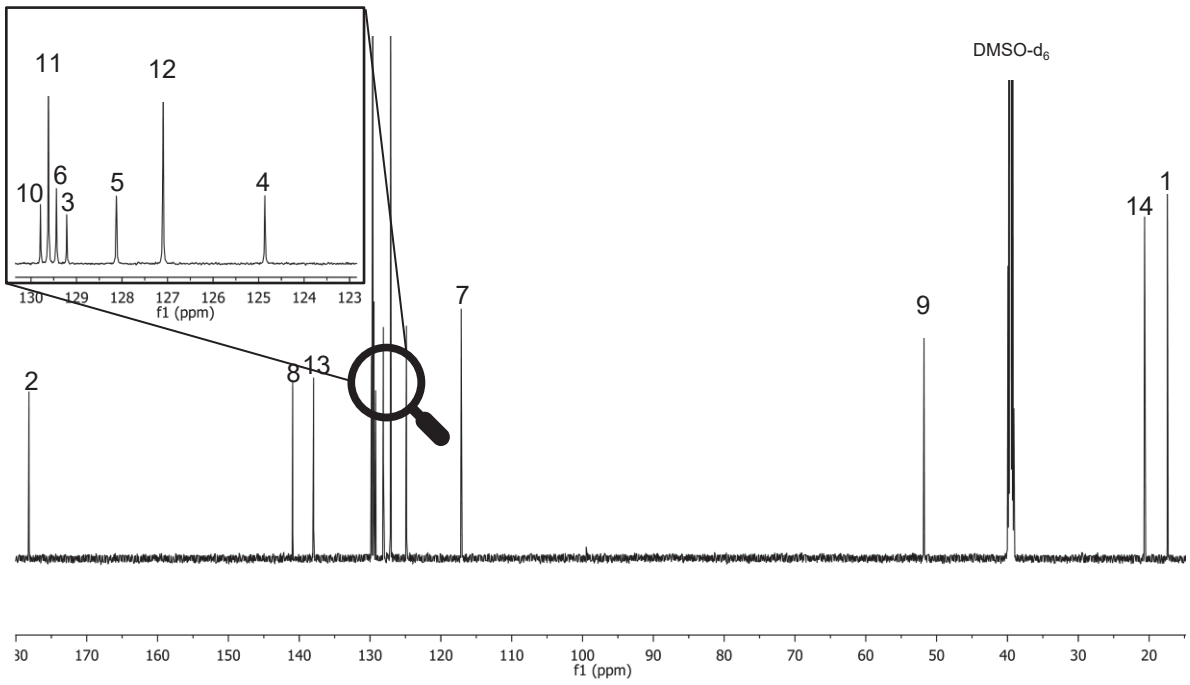
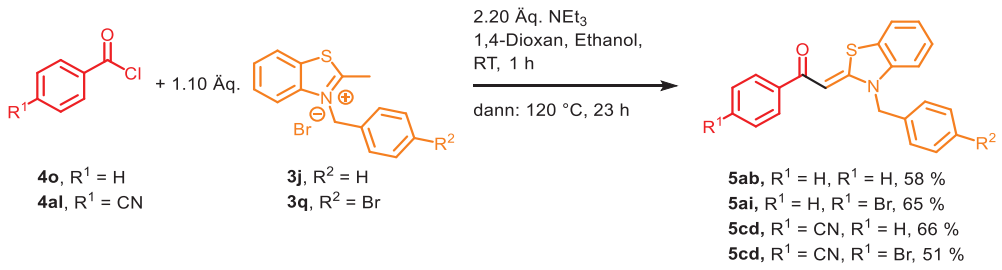


Abbildung 15: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **3f** (DMSO-d_6, 150 MHz, 293 K).

3.2.2 Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 5

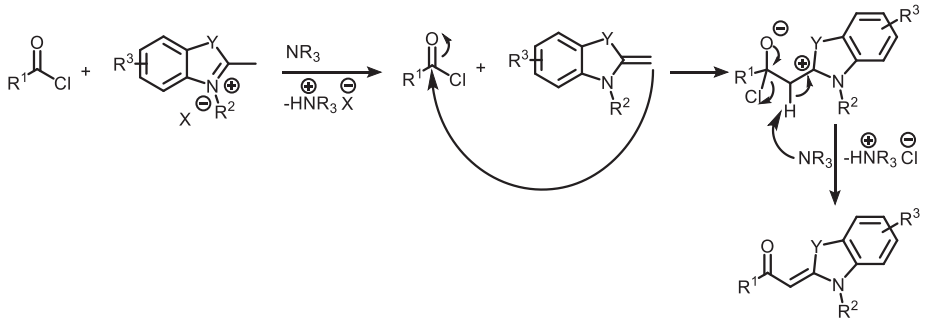
Das Kernstück der vorliegenden Dissertation ist die Implementierung der Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als eine neuartige, vielversprechende Farbstoffklasse mit einer hochgradig diversifizierten photophysikalischen Eigenschaften. Im Zuge der dieser Arbeit zugrunde liegenden Masterarbeit[58] konnten bereits vier Beispiele dieser Stoffklasse über eine basenvermittelte Additions-Eliminierungsreaktion ausgehend von Säurechloriden und Benzothiazoliumsalzen in Ausbeuten von 51 bis 66 % dargestellt werden. Die Reaktionsbedingungen, welche einen geringen Überschuss von 1.10 Äquivalenten des Benzothiazoliumsalzes **3** und die Verwendung von Triethylamin als Base in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 1,4-Dioxan und Ethanol umfasst, konnten im Rahmen der Masterarbeit etabliert und optimiert werden. Um eine vollständige Konversion zu gewährleisten, wurde zunächst der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt, da dies eine möglichst vollständige Generierung des *in situ* erzeugten Enamins ermöglicht, ein vollständiges Lösen der Edukte konnte jedoch erst erreicht werden bei Erwärmen des Reaktionsansatzes auf 120 °C. Bei dieser Temperatur wurde der Reaktionsansatz 23 h lang gerührt. Die Verwendung des Co-Solvent erwies sich im Zuge der Optimierungsstudie als unterstützend hinsichtlich der isolierten Ausbeute, da mittels dieses Lösungsmittelgemisches die Edukte in der Siedehitze gelöst werden konnten. Es konnten somit sowohl Benzoylchlorid (**4o**) als auch 4-Cyanobenzoylchlorid (**4al**) sowie *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (**3j**) sowie 4-Brom-*N*-benzylbenzothiazoliumbromid (**3q**) umgesetzt werden (Schema 84).



Schema 84: Im Rahmen der dieser Arbeit zugrunde liegenden Masterarbeit[58] dargestellte Beispiele der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale.

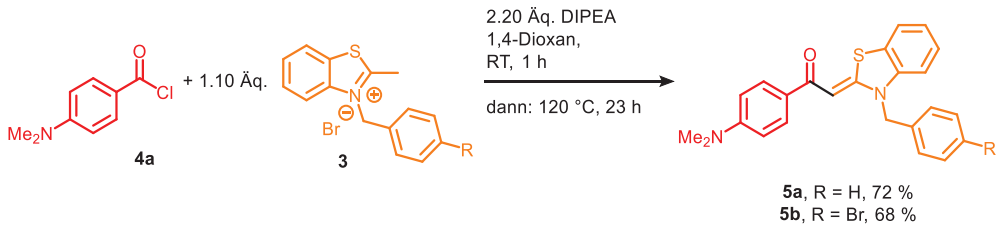
Mechanistisch betrachtet kann von einer Deprotonierung des Benzothiazoliumsalzes durch die Aminbase ausgegangen werden, sodass es zur Bildung des reaktiven Enamins kommt. Es können sowohl ein konzertierter als auch ein stufenweiser Prozess angenommen werden, hier soll der Fokus auf einem stufenweise ablaufenden Mechanismus liegen. Das gebildete Enamin kann nun nucleophil den Carbonylkohlenstoff angreifen, sodass es zur Ausbildung einer zwitterionischen Struktur kommt. Der Überschuss der eingesetzten Base ermöglicht die Abstraktion eines Protons und des Chlorids, sodass das entsprechende Ammoniumsalz aus

der Reaktionslösung ausfällt und das finale Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal gebildet werden kann (Schema 85).



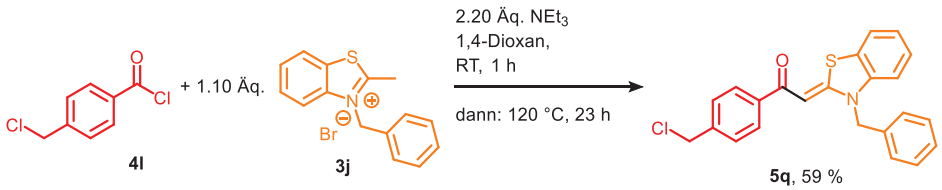
Schema 85: Plausibler Mechanismus zur Darstellung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mittels basenvermittelter Additions-Eliminierungsreaktion.

Die zuvor geschilderten, in der vorhergehenden Masterarbeit etablierten Reaktionsbedingungen konnten auch für die Synthese weiterer Derivate genutzt werden. Jedoch mussten diese für ausgesuchte Derivate angepasst werden, um eine Konversion zu ermöglichen. So war es beispielsweise nicht möglich, 4-Dimethylaminobenzoylchlorid unter den bekannten Reaktionsbedingungen zu entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen umzusetzen. Ein abweichendes Verhalten der Dimethylamino-Verbindungen zu divergierend substituierten Verbindungen, sowohl in synthetischer als auch in eigenschaftsbezogener Hinsicht aufweisen, kann dem donierenden Charakter sowie den freien Elektronenpaaren zugeschrieben werden und ist bereits bekannt.[236] Es ist daher vermutlich auch in diesem Fall als ursächlich für das gezeigte Verhalten anzusehen. Mehrere Testreaktionen zeigten, dass die gesuchten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale erst bei Absenz des protischen Solvents Ethanol sowie dem Wechsel der Aminbase von Triethylamin zur sterisch anspruchsvolleren *Hünig*-Base DIPEA dargestellt werden konnten. Es konnten sowohl *N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (**3j**) sowie 4-Brom-*N*-Benzylbenzothiazoliumbromid (**3q**) mit 4-Dimethylaminobenzoylchlorid (**4a**) in Ausbeuten von 72 und 68 % umgesetzt werden (Schema 86).



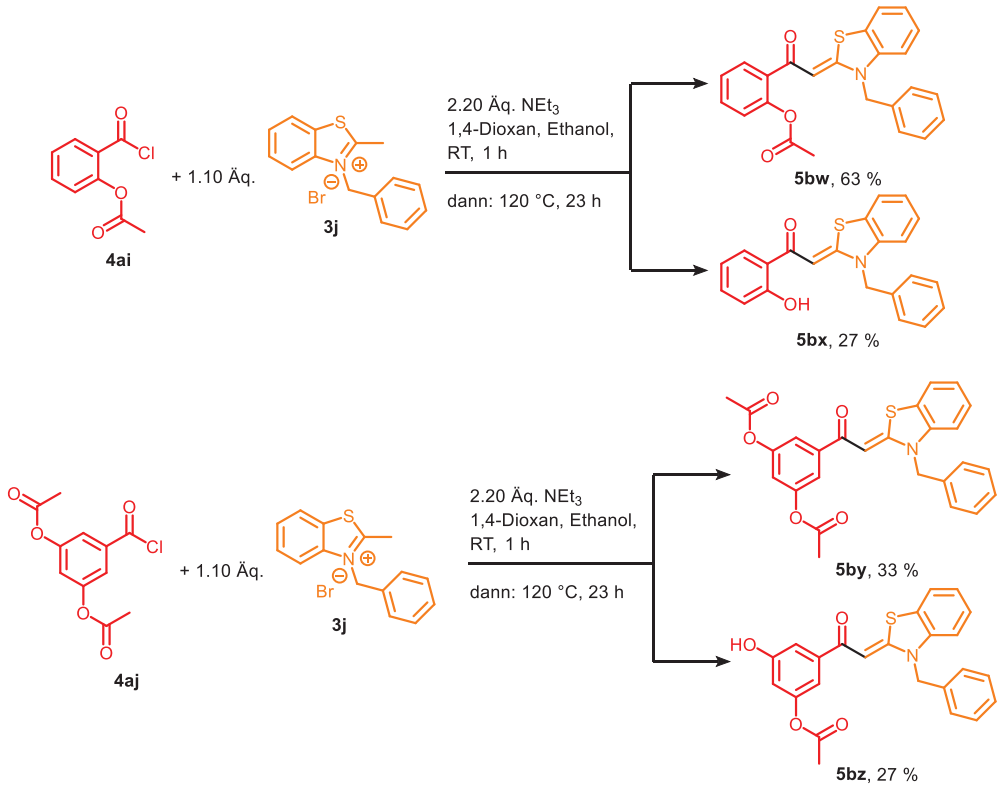
Schema 86: Darstellung der Dimethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5a** und **5b**.

4-(Chlormethyl)-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5q** konnte ebenfalls nur synthetisiert werden bei Verzicht auf das Co-Solvent Ethanol, da somit unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden konnten. Die Synthese konnte somit in einer Ausbeute von 59 % durchgeführt werden (Schema 87).



Schema 87: Darstellung des Chlormethyl-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5q**.

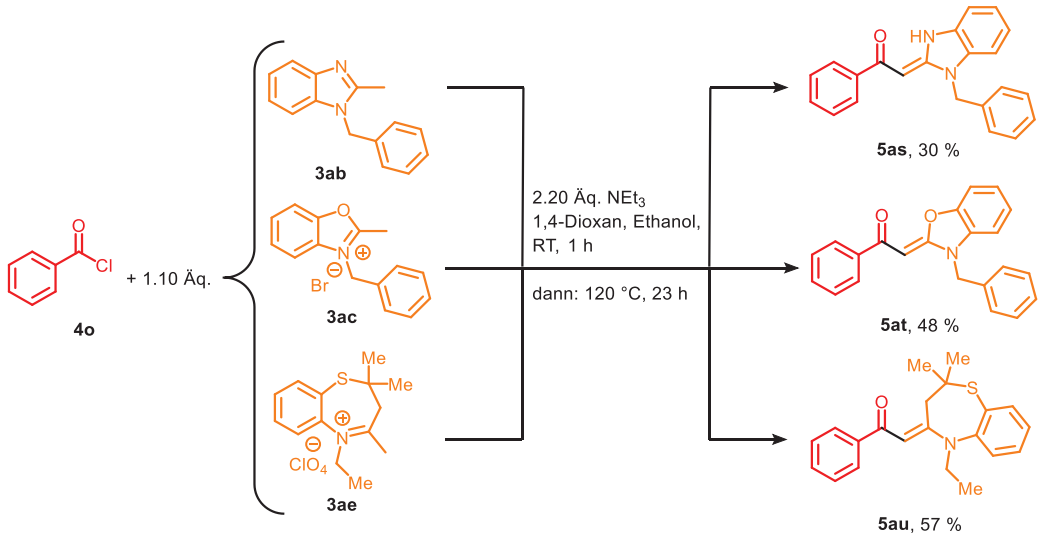
Die Umsetzung der acetylierten Säurechloride **4ai** und **4aj** lieferte neben den entsprechenden acetylierten Produkten, welche als Hauptprodukte isoliert werden konnten, zusätzlich die phenolischen Produkte einer Acetylspaltung. Im Falle des einfachen acetylierten Säurechlorid **4ai** konnte das acetylierte Produkt **5bw** in einer Ausbeute von 63 % und das entsprechende deacetylierte, phenolische Produkt **5bx** in einer Ausbeute von 27 % erhalten werden. Die Ausbeute nach Isolierung der Umsetzung des diacetylierten Säurechlorids **4aj** waren für das diacetylierte Produkt **5by** mit 33 % deutlich geringer, das einfach deacylierte, phenolische Aroyl-*S*,*N*-Ketneacetal **5bz** konnte in identischen Ausbeuten von 27 % isoliert werden (Schema 88). Das mit zwei Hydroxy-Substituenten dekorierte Produkt einer *in situ* erfolgten, zweifachen Deacetylierung konnte hingegen nicht beobachtet werden.



Schema 88: Darstellung der Acetyl- und der der Hydroxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale.

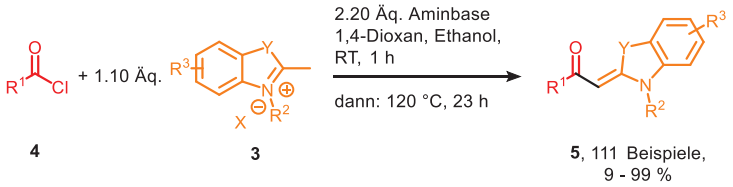
Neben dem Einsatz einer Vielzahl divers substituierter Benzothiazoliumsalze **3** konnte ebenfalls *N*-Benzylbenzimidazol (**3ab**), *N*-Benzylbenzoxazoliumbromid (**3ac**) und dimethyliertes *N*-Ethylbenzothiazepinium-Perchlorat **3ae** zu den korrespondierenden Produkten **5** in Ausbeuten von 30 bis 57 % umgesetzt werden (Schema 89). Im Gegensatz zu

den meisten anderen Derivaten dieser Stoffklasse konnten das Aroyl-*N*,*N*-Ketenacetal sowie das Aroyl-*O*,*N*-Ketenacetal nicht als Feststoff, sondern in Form eines Harzes isoliert werden. Das Benzothiazepin-Derivat **5au** hingegen ergab einen gelben Feststoff.



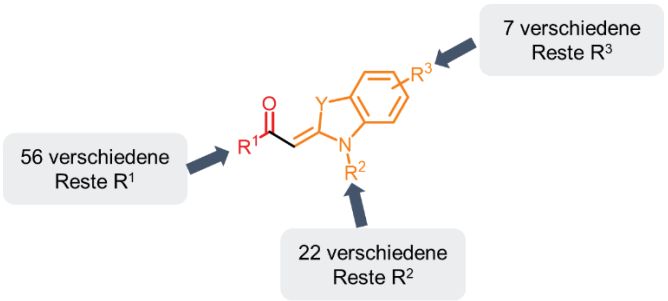
Schema 89: Darstellung der Benimidazol- (**5as**), Benzoxazol- (**5at**) und Benzothiazepin-Analoga (**5au**) der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale**.**

Abgesehen von diesen geschilderten Ausnahmen konnten sämtliche weiteren Derivate unter Anwendung dieser hoch diversifizierten, schnellen und modularen Synthese in Ausbeuten zwischen 9 und 99 % dargestellt werden (Schema 90). Ein klarer Trend der erzielten Ausbeuten abhängig vom jeweiligen Substitutionsmuster konnte nicht verzeichnet werden. Diese konzeptionell einfache Synthesevorschrift ermöglich, den explorativen Spielraum an denkbaren Edukten ohne synthetische Limitierungen nahezu vollständig auszuschöpfen. Es war möglich ein hochgradig diversifiziertes Substituentenmuster der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu realisieren. Dies kulminierte im Aufbau einer 111 Derivate umfassenden Substanzbibliothek (Schema 90). Diese umfangreiche Substanzbibliothek stellte keinen Selbstzweck dar, vielmehr sollte eine ausreichende Datengrundlage geschaffen werden, um tiefgreifende Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen, welche eine vollständige Kontrolle über alle Aspekte der photophysikalischen Eigenschaften mit Fokus auf die bereits im Zuge der vorhergegangenen Masterarbeit offenbarten AIE-Eigenschaften ermöglichen sollen.



Schema 90: Darstellung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** ausgehend Säurechlorid **4** und Salz **3**.

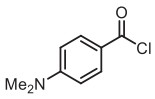
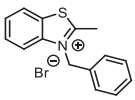
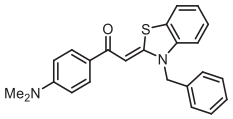
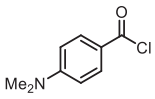
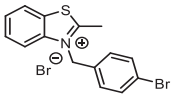
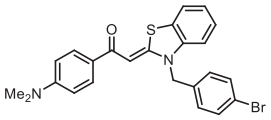
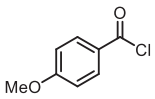
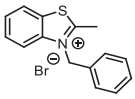
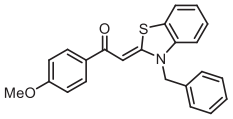
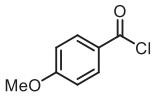
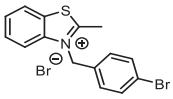
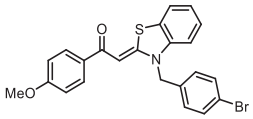
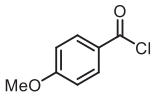
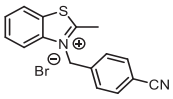
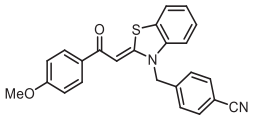
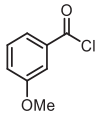
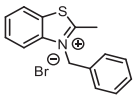
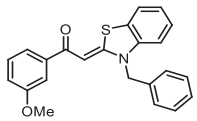
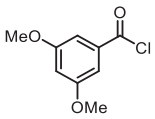
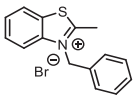
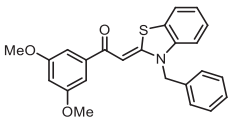
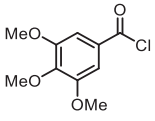
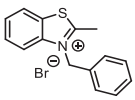
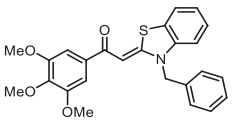
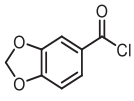
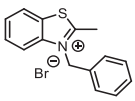
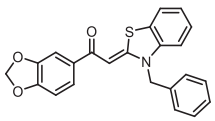
Insgesamt konnte eine Vielzahl an Substituenten in das System der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale eingebracht werden, wobei die größte Bandbreite an Substituenten an der Aroyl-Komponente variiert wurden. Es konnten elektronenschiebende wie Methoxy-Substituenten als auch -ziehende wie Trifluormethyl-, Cyano- oder Nitrosubstituenten eingebracht werden. Es war möglich sowohl *para*-, *meta*- und *ortho*-substituierte sowie mehrfach substituierte Säurechloride bis hin zu einem perfluorierten Derivat einzusetzen. Sterisch anspruchsvolle Substituenten wie Aroyl-, Phenyl-, *n*-Decyl- oder *tert*-Butyl-Substituenten konnten ebenso erfolgreich umgesetzt werden sowie verschiedenste Kombinationen von halogenierten Derivaten. Zudem konnten diverse heterocyclische Säurechloride wie Thiophenoyl-, Furoyl und unterschiedlich substituierte Pyridinoylchloride sowie Benzothiophenoyl-, Isoxazoyl- und *N*-Methylpyrroloylchlorid erfolgreich umgesetzt werden. Auch konnten problemlos ungewöhnliche Säurechloride wie Fluorenoylchlorid, Carbamoylchlorid, *N*-Phenothiazinoylchlorid, Di(azobenzo)ylchlorid oder (9*H*-Fluoren-9-yl)methylkohlenstoffchloridat und Cinnamoylchloride in die Reaktionssequenz implementiert werden. Des Weiteren tolerierte die Synthesevorschrift eine Vielzahl an Substituenten am Stickstoff des Benzothiazols. Hierbei lag der Fokus auf der Verwendung diverser Benzylhalogenide, wobei wiederum *ortho*-, *meta*- und *para*- sowie mehrfach substituierte Benzylhalogenide und Azidomethylbenzylbromid zur Reaktion gebracht werden konnten. Auch aliphatische Halogenide sowie Brommethylnaphthalen, Bromethyl- und Brompropylbenzol und 4-Phenylbenzylbromid konnten zu den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen umgesetzt werden.
Neben den bereits geschilderten *N*-Benzylbenzimidazol, *N*-Benzylbenzoxazol und dimethyliertes *N*-Ethylbenzothiazepin wurde hauptsächlich für die Mehrzahl der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Synthesen 2-Methylbenzothiazol als Standardsystem eingesetzt. Es war aber ebenfalls möglich eine Konversion von Methoxy-, Dimethyl- oder Chlor-substituierten 2-Methylbenzothiazol-basierten Systemen zu erreichen. Dieses hochgradig variable Substituentenmuster wurde zudem in immer neuen Kombinationen eingesetzt, um ein vollständiges Bild der Eigenschaften zu erhalten (Schema 91).



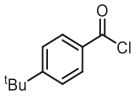
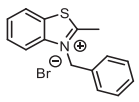
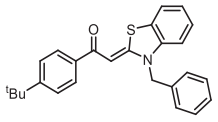
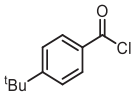
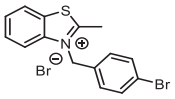
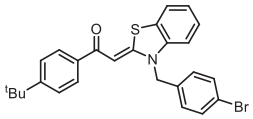
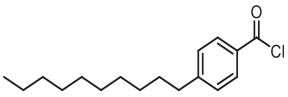
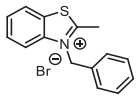
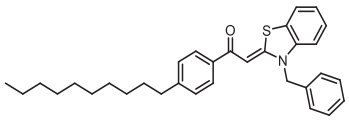
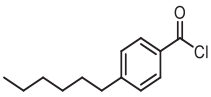
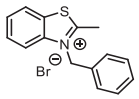
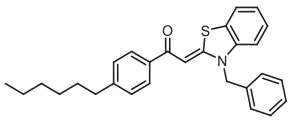
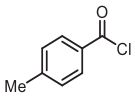
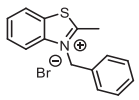
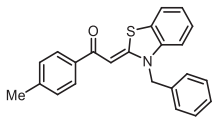
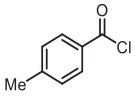
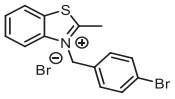
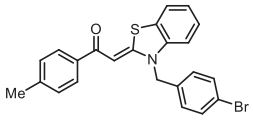
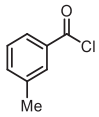
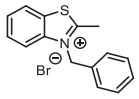
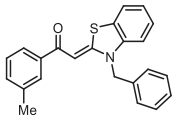
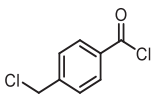
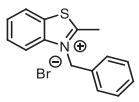
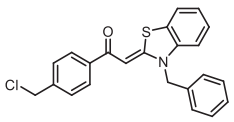
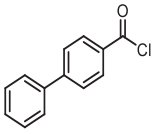
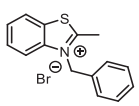
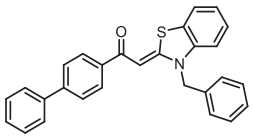
Schema 91: Übersicht über die eingesetzten, unterschiedlichen Reste R^1, R^2 und R^3.

Nachfolgend sind die dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** abgebildet (Tabelle 2).

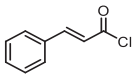
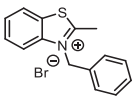
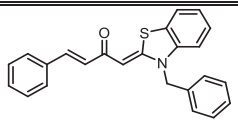
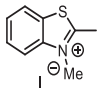
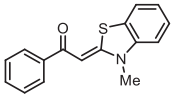
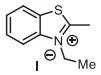
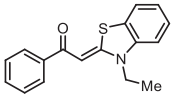
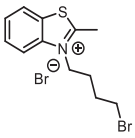
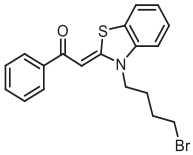
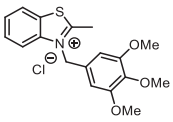
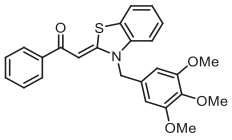
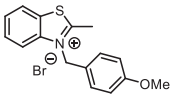
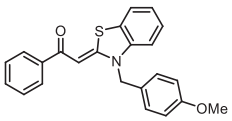
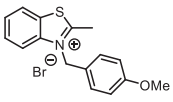
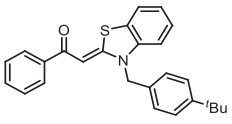
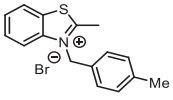
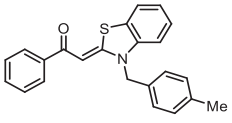
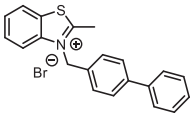
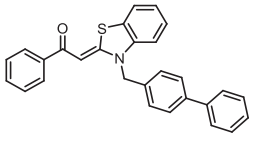
Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
1[(a)]	 **4a**	 **3j**	 **5a**, 72 %
2[(a)]	 **4a**	 **3q**	 **5b**, 68 %
3	 **4b**	 **3j**	 **5c**, 52 %
4	 **4b**	 **3q**	 **5d**, 69 %
5	 **4b**	 **3t**	 **5e**, 73 %
6	 **4c**	 **3j**	 **5f**, 92 %
7	 **4d**	 **3j**	 **5g**, 30 %
8	 **4e**	 **3j**	 **5h**, 41 %
9	 **4f**	 **3j**	 **5i**, 46 %

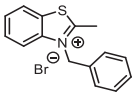
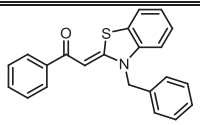
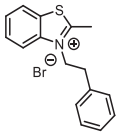
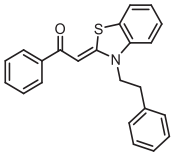
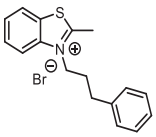
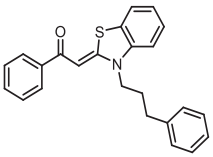
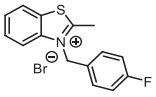
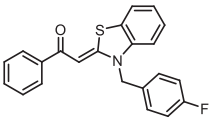
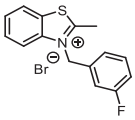
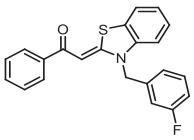
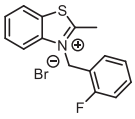
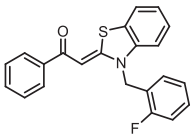
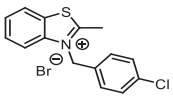
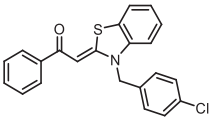
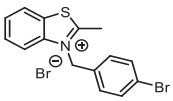
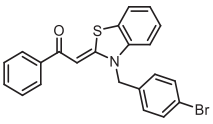
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
10	 **4g**	 **3j**	 **5j**, 65 %
11	 **4g**	 **3q**	 **5k**, 48 %
12	 **4h**	 **3j**	 **5l**, 89 %
13	 **4i**	 **3j**	 **5m**, 44 %
14	 **4j**	 **3j**	 **5n**, 80 %
15	 **4j**	 **3q**	 **5o**, 72 %
16	 **4k**	 **3j**	 **5p**, 45 %
17[b]	 **4l**	 **3j**	 **5q**, 59 %
18	 **4m**	 **3j**	 **5r**, 45 %

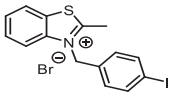
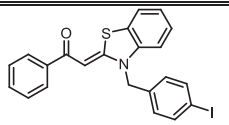
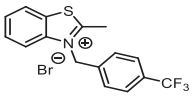
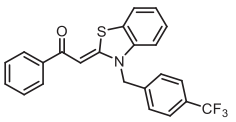
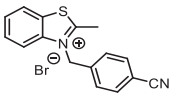
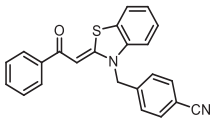
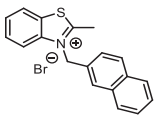
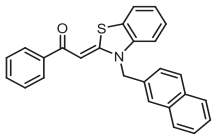
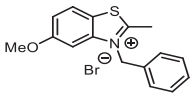
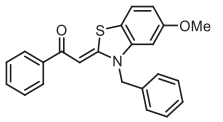
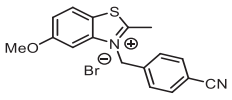
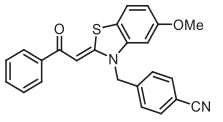
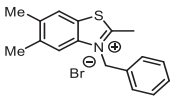
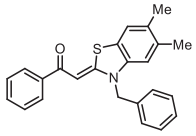
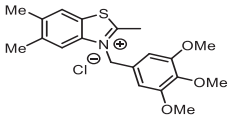
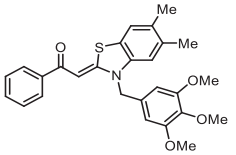
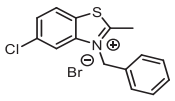
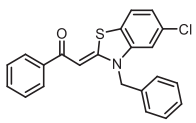
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
19	 **4n**	 **3j**	 **5s**, 11 %
20	 **4o**	 **3a**	 **5t**, 94 %
21	 **4o**	 **3ad**	 **5u**, 99 %
22	 **4o**	 **3b**	 **5v**, 76 %
23	 **4o**	 **3c**	 **5w**, 62 %
24	 **4o**	 **3d**	 **5x**, 57 %
25	 **4o**	 **3e**	 **5y**, 48 %
26	 **4o**	 **3f**	 **5z**, 72 %
27	 **4o**	 **3i**	 **5aa**, 69 %

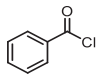
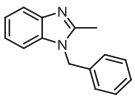
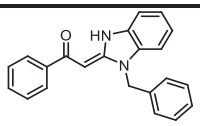
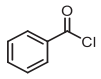
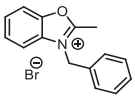
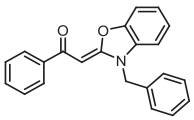
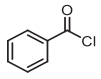
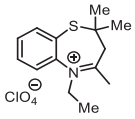
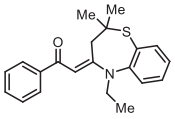
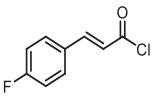
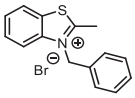
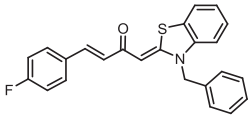
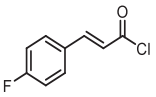
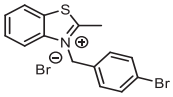
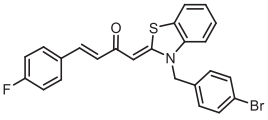
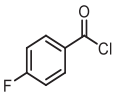
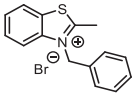
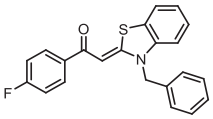
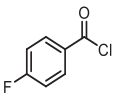
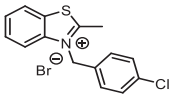
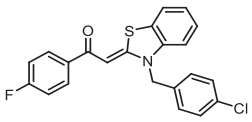
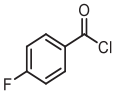
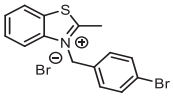
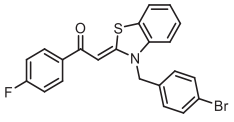
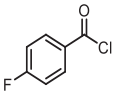
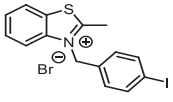
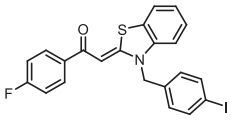
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
28	 **4o**	 **3j**	 **5ab**, 58 %
29	 **4o**	 **3k**	 **5ac**, 67 %
30	 **4o**	 **3l**	 **5ad**, 9 %
31	 **4o**	 **3m**	 **5ae**, 79 %
32	 **4o**	 **3n**	 **5af**, 80 %
33	 **4o**	 **3o**	 **5ag**, 70 %
34	 **4o**	 **3p**	 **5ah**, 77 %
35	 **4o**	 **3q**	 **5ai**, 65 %

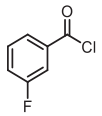
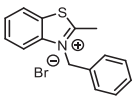
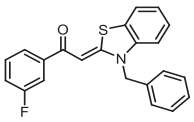
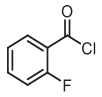
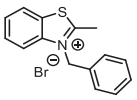
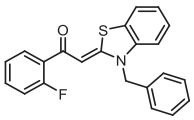
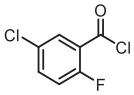
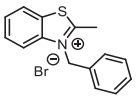
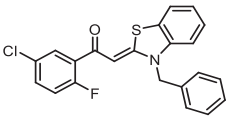
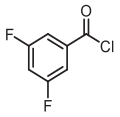
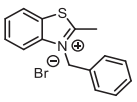
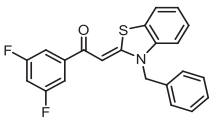
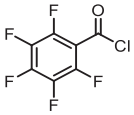
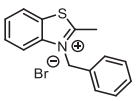
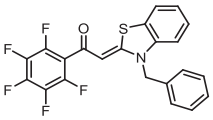
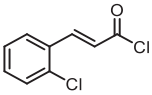
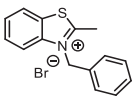
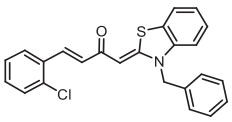
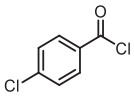
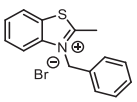
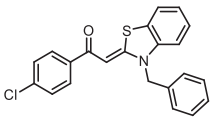
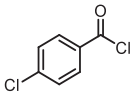
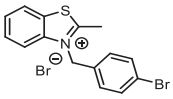
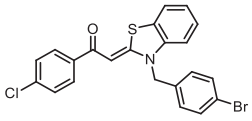
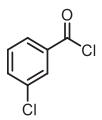
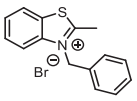
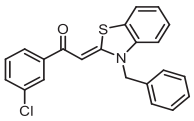
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
36	 **4o**	 **3r**	 **5aj**, 61 %
37	 **4o**	 **3s**	 **5ak**, 46 %
38	 **4o**	 **3t**	 **5al**, 89 %
39	 **4o**	 **3u**	 **5am**, 51 %
40	 **4o**	 **3v**	 **5an**, 74 %
41	 **4o**	 **3w**	 **5ao**, 61 %
42	 **4o**	 **3x**	 **5ap**, 75 %
43	 **4o**	 **3y**	 **5aq**, 18 %
44	 **4o**	 **3z**	 **5ar**, 99 %

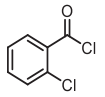
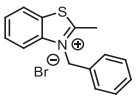
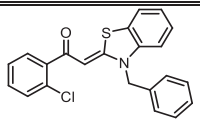
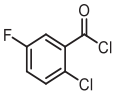
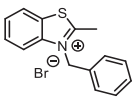
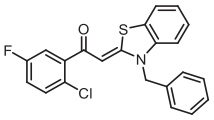
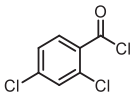
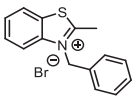
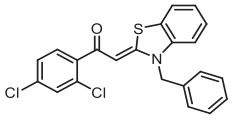
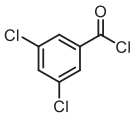
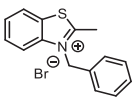
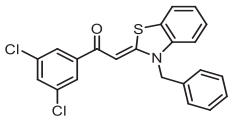
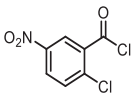
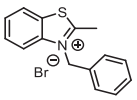
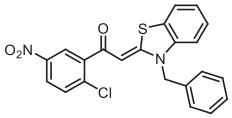
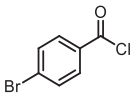
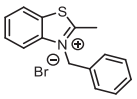
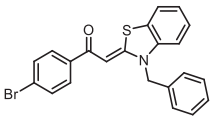
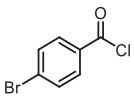
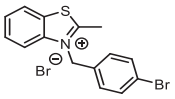
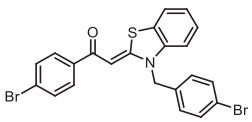
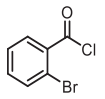
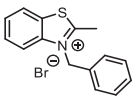
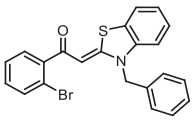
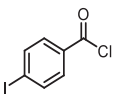
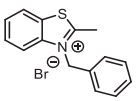
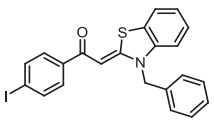
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
45	 **4o**	 **3ab**	 **5as**, 30 %
46	 **4o**	 **3ac**	 **5at**, 48 %
47	 **4o**	 **3ae**	 **5au**, 57 %
48	 **4p**	 **3j**	 **5av**, 31 %
49	 **4p**	 **3b**	 **5aw**, 22 %
50	 **4q**	 **3j**	 **5ax**, 85 %
51	 **4q**	 **3p**	 **5ay**, 55 %
52	 **4q**	 **3q**	 **5az**, 69 %
53	 **4q**	 **3r**	 **5ba**, 66 %

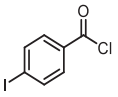
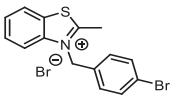
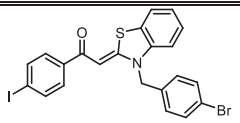
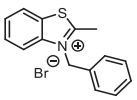
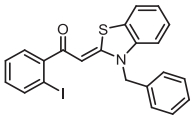
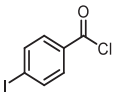
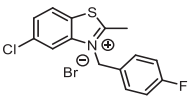
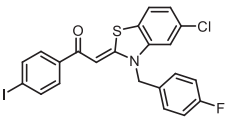
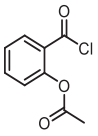
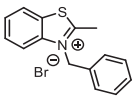
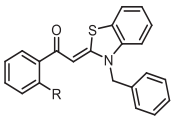
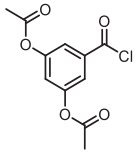
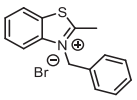
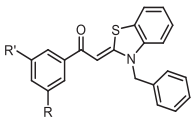
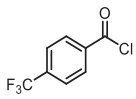
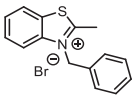
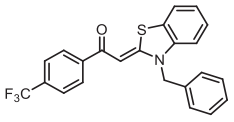
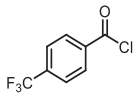
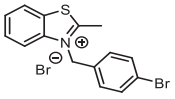
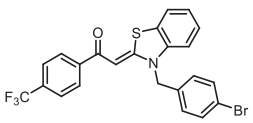
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
54	 **4r**	 **3j**	 **5bb**, 65 %
55	 **4s**	 **3j**	 **5bc**, 49 %
56	 **4t**	 **3j**	 **5bd**, 27 %
57	 **4u**	 **3j**	 **5be**, 37 %
58	 **4v**	 **3j**	 **5bf**, 29 %
59	 **4w**	 **3j**	 **5bg**, 35 %
60	 **4x**	 **3j**	 **5bh**, 88 %
61	 **4x**	 **3q**	 **5bi**, 83 %
62	 **4y**	 **3j**	 **5bj**, 68 %

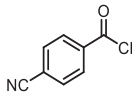
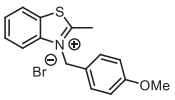
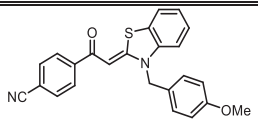
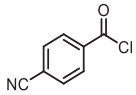
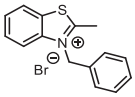
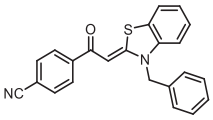
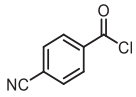
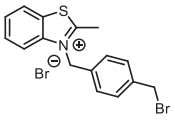
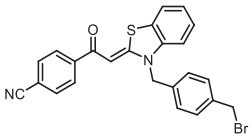
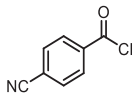
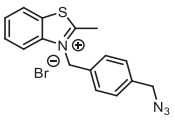
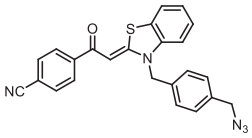
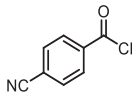
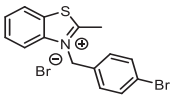
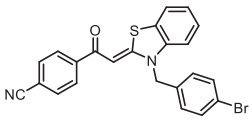
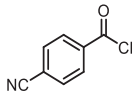
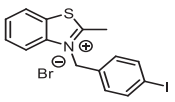
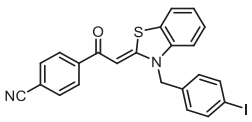
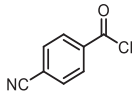
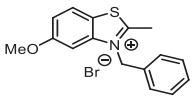
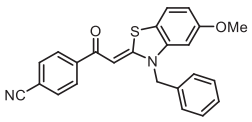
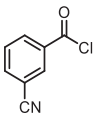
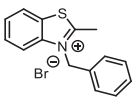
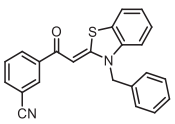
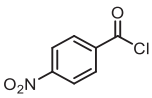
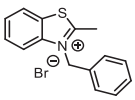
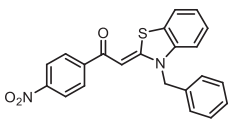
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
63	 **4z**	 **3j**	 **5bk**, 52 %
64	 **4aa**	 **3j**	 **5bl**, 61 %
65	 **4ab**	 **3j**	 **5bm**, 38 %
66	 **4ac**	 **3j**	 **5bn**, 40 %
67	 **4ad**	 **3j**	 **5bo**, 55 %
68	 **4ae**	 **3j**	 **5bp**, 88 %
69	 **4ae**	 **3q**	 **5bq**, 55 %
70	 **4af**	 **3j**	 **5br**, 54 %
71	 **4ag**	 **3j**	 **5bs**, 65 %

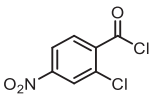
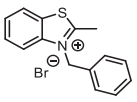
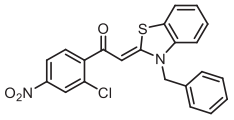
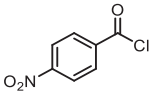
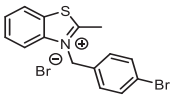
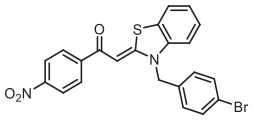
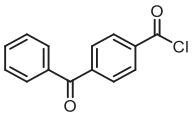
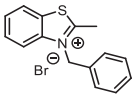
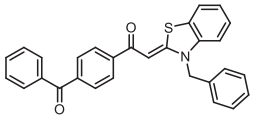
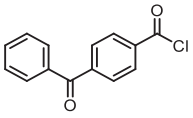
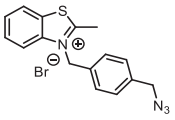
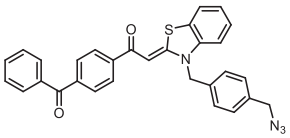
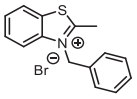
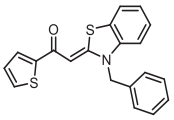
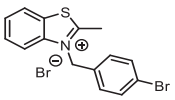
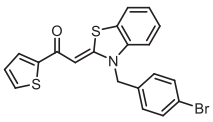
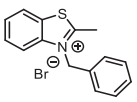
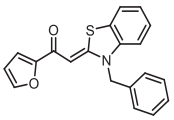
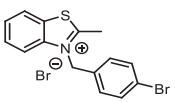
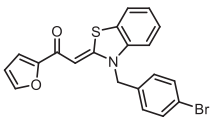
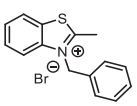
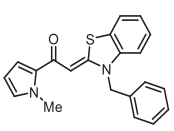
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
72	 **4ag**	 **3q**	 **5bt**, 59 %
73	 **4ah**	 **3j**	 **5bu**, 51 %
74	 **4ag**	 **3aa**	 **5bv**, 75 %
75	 **4ai**	 **3j**	 **5bw**, 63 %, (R = $OCOCH_3$) **5bx**, 27 %, (R=OH)
76	 **4aj**	 **3j**	 **5by**, 33 %, (R = R‘ = $OCOCH_3$) **5bz**, 24 %, (R = $OCOCH_3$, R‘ = OH)
77	 **4ak**	 **3j**	 **5ca**, 50 %
78	 **4ak**	 **3q**	 **5cb**, 72 %

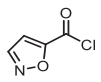
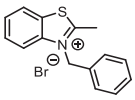
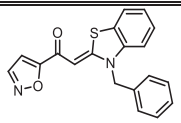
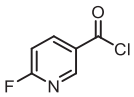
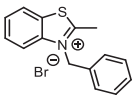
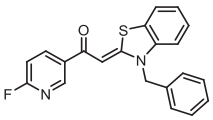
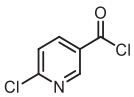
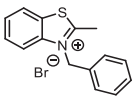
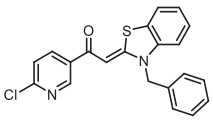
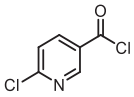
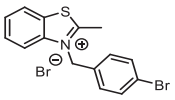
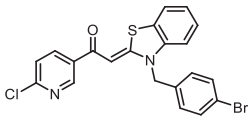
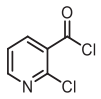
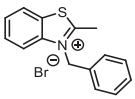
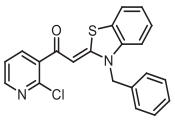
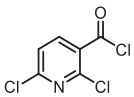
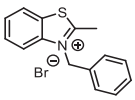
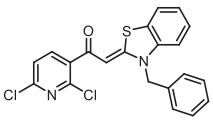
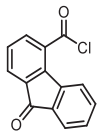
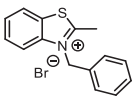
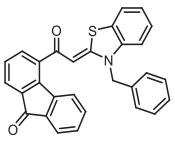
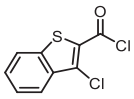
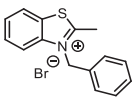
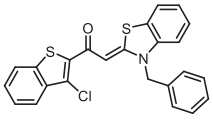
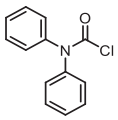
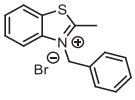
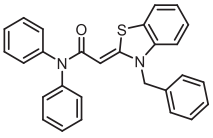
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
79	 **4al**	 **3d**	 **5cc**, 43 %
80	 **4al**	 **3j**	 **5cd**, 66 %
81	 **4al**	 **3g**	 **5ce**, 64 %
82	 **4al**	 **3h**	 **5cf**, 45 %
83	 **4al**	 **3q**	 **5cg**, 51 %
84	 **4al**	 **3r**	 **5ch**, 32 %
85	 **4al**	 **3v**	 **5ci**, 48 %
86	 **4am**	 **3j**	 **5cj**, 43 %
87	 **4an**	 **3j**	 **5ck**, 73 %

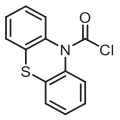
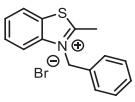
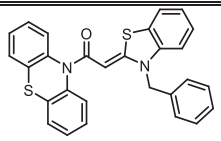
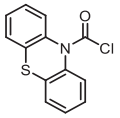
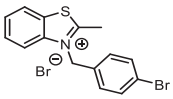
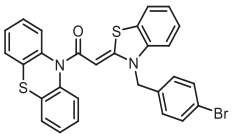
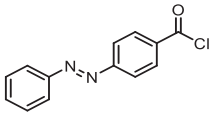
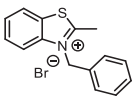
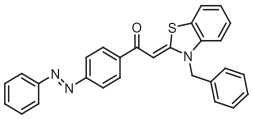
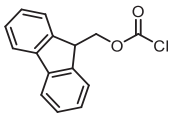
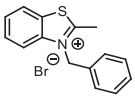
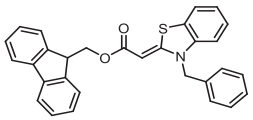
Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
88	 **4ao**	 **3j**	 **5cl**, 19 %
89	 **4an**	 **3q**	 **5cm**, 44 %
90	 **4ap**	 **3j**	 **5cn**, 44 %
91	 **4ap**	 **3h**	 **5co**, 45 %
92	 **4aq**	 **3j**	 **5cp**, 87 %
93	 **4aq**	 **3q**	 **5cq**, 72 %
94	 **4ar**	 **3j**	 **5cr**, 95 %
95	 **4ar**	 **3q**	 **5cs**, 77 %
96	 **4as**	 **3j**	 **5ct**, 32 %

Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
97	 **4at**	 **3j**	 **5cu**, 39 %
98	 **4au**	 **3j**	 **5cv**, 9 %
99	 **4av**	 **3j**	 **5cw**, 27 %
100	 **4av**	 **3q**	 **5cx**, 27 %
101	 **4aw**	 **3j**	 **5cy**, 56 %
102	 **4ax**	 **3j**	 **5cz**, 29 %
103	 **4ay**	 **3j**	 **5da**, 30 %
104	 **4az**	 **3j**	 **5db**, 70 %
105	 **4ba**	 **3j**	 **5dc**, 35 %

Fortsetzung Tabelle 2: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Salz **3**	Produkt **5**
106	 **4bb**	 **3j**	 **5dd**, 77 %
107	 **4bb**	 **3q**	 **5de**, 80 %
108	 **4bc**	 **3j**	 **5df**, 80 %
109	 **4bd**	 **3j**	 **5dg**, 75 %

(a): Anstelle von Triethylamin wurde Diisopropylethylamin und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwendet.

(b): 1,4-Dioxan wurde als Lösungsmittel verwendet.

Sämtliche Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale konnten nach säulenchromatographischer Reinigung und Suspendieren der Rohprodukte mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan analysenrein gewonnen werden. Die intensiv gefärbten Rohprodukte konnten direkt ohne vorhergehende Extraktion an Celite® adsorbiert werden, da dies keinen Verlust an Ausbeute nach Isolierung nach sich zog.

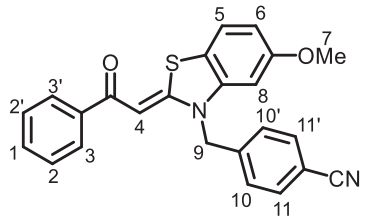
Mit Ausnahme des *n*-decylierten Beispiels **5l**, des Benzimidazol- und des Benzoxazol-Derivates **5as** und **5at**, welche als Harz erhalten werden konnten, konnten sämtliche Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als gelbe bis orange Feststoffe erhalten werden.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis *Kalscheuer* vom Institut für Pharmazeutische Biologie und Biotechnologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf konnten ausgesuchte Derivate der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** auf eine antibakterielle Aktivität gegen *Mycobacterium tuberculosis*[237] sowie gegen das grampositive Bakterium *Staphylococcus aureus*[238] und das gramnegative *Pseudomonas aeruginosa*[239] getestet werden, jedoch konnte keine Aktivität festgestellt werden, die MIC-Werte waren für sämtliche Derivate größer als 100 µM. Auch wurden die Derivate auf eine Aktivität gegen das SARS-Cov-2 hin untersucht, allerdings konnte auch hier keine Aktivität beobachtet werden.

3.2.3 Strukturaufklärung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 5

3.2.3.1 NMR-Spektroskopie

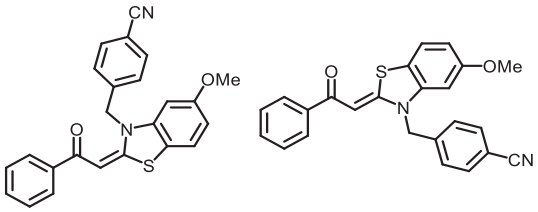
Die dargestellte, umfassende Substanzbibliothek der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** lieferte eine Vielzahl sehr unterschiedlich substituierter und unterschiedlich konstituierter Derivate. Die Abdeckung sämtlicher Abweichungen von der Norm der NMR-Spektren der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale ist nicht möglich. Daher sollen exemplarisch die NMR-Spektren der Verbindung **5ao** diskutiert und erläutert werden. Die Strukturaufklärung des gewählten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5ao** erfolgt mittels ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren sowie unter Verwendung zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC. Zunächst wird das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **5ao** erläutert werden (Schema 92).



Schema 92: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5ao**.

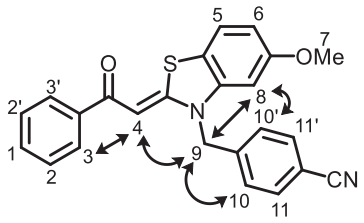
Eindeutig zu identifizieren ist das Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.80, welches durch die Protonen H^{7} der Methoxygruppe erzeugt wird. Wie schon für die Spektren der Benzothiazoliumsalze **3** diskutiert wurde, stellt das Singulett-Signal der Methylenprotonen H^{7} ein markantes Signal dar. Im Falle der Verbindung **5ao** tritt dieses Signal bei δ 5.75 auf. Charakteristisch für den Grundkörper der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale ist außerdem das Signal des Methin-Protons H^{4}. Für die meisten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale tritt dieses Signal in Form eines exponierten Singuletts bei chemischen Verschiebungen um δ 6.80 auf. Ist hingegen das Benzothiazol-Gerüst substituiert, überlagert dieses Signal mit dem Signal des Protons H^{6} des Benzothiazols, welches aufgrund der räumlichen Nähe zur Methoxygruppe tieffeldverschoben ist. Das diskutierte Signal kann in Form eines Multipletts bei chemischen Verschiebungen von δ 6.86 – 6.96 detektiert werden. Diese Zuordnung kann auf Grundlage der zu beobachtenden Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum getroffen werden. So konnte ein Kreuzpeak von diesem Signal zum Signal der Methoxyprotonen sowie zum Signal der Methylenprotonen beobachtet werden. Theoretisch könnten diese Kreuzpeaks auch die Zuordnung zu den Protonen H^{6} und H^{8} erklären. Allerdings widerspricht die beobachtete Multiplizität dieser Zuordnung, zudem enthält das Multiplett ein markantes Singulett, welches nur vom Methin-Proton hervorgerufen werden kann, sodass sich H^{4} und H^{6} für dieses Signal verantwortlich zeichnen.

Der Kreuzpeak zwischen Methin-Proton H^4 und den Methylenprotonen H^9 ist zudem sehr bedeutsam für die Determinierung der Konfiguration der Doppelbindung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Theoretisch kann die Doppelbindung *E*- oder *Z*-konfiguriert sein (Schema 93).



Schema 93: *E*-konfiguriertes (links) und *Z*-konfiguriertes Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ao** (rechts).

Aufgrund des Kreuzpeaks zwischen dem Signal der Methin-Proton H^4 und dem Signal der Methylenprotonen H^9 im NOESY-Spektrum (Abbildung 16, links) kann somit eine *Z*-Konfiguration der Doppelbindung angenommen werden. Im Folgenden sind die für die weitere Diskussion der Zuordnung der einzelnen Signale relevanten Kontakte im NOESY-Spektrum dargestellt (Schema 94).



Schema 94: Relevante, auftretende Kontakte im NOESY-Spektrum.

Das Proton H^8 ist verantwortlich für das Dublett-Signal bei δ 6.86 mit einer Kopplungskonstante von 2.3 Hz. Die Korrektheit dieser Zuordnung konnte mittels der auftretenden Kreuzpeaks sowohl zum Signal der Protonen der Methoxygruppe als auch zum Signal der Methylenprotonen bestätigt werden. Das am weitesten tieffeldverschobene Multiplett-Signal bei δ 7.93 – 7.97 ist auf die Protonen H^3 des Aroyl-Restes zurückzuführen, es konnte ein Kreuzpeak im NOESY-Spektrum zum Signal des Methin-Protons beobachtet werden, außerdem erklärt die räumliche Nähe zur Carbonyl-Funktionalität die deutliche Tieffeldverschiebung. Aufgrund dieser Zuordnung ist es nun auch möglich, das Multiplett bei δ 7.37 – 7.48 mit einem Integral von 3 den Protonen H^1 und H^2 der Aroyl-Einheit zuzuordnen, da dieses Signal einen Kreuzpeak zu dem tieffeldverschobenen Signal der Protonen H^3 aufweist. Das folgende Multiplett mit einem Integral von 2 bei δ 7.50 – 7.59 kann mittels der Protonen H^{10} des *N*-Benzylrests erklärt werden, da ein Kreuzpeak sowohl zum Signal der Methylenprotonen sowie zum Benzothiazol-gebundenen Proton H^8 detektiert werden kann. Als ursächlich für das bei chemischen Verschiebungen von δ 7.65 – 7.73 auftretende Multiplett kann das Proton H^5 angesehen werden, wie ein NOESY-Kreuzpeak zum Signal des Protons

H^6 des Benzothiazols belegt. Folglich muss das Multiplett-Signal bei δ 7.76 – 7.80 auf die Protonen des Benzylrests H^{11} zurückzuführen sein, als Beweis kann der NOESY-Kreuzpeak zum Signal der Protonen des Benzylrests H^{10} dienen. Die relevanten Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum wurden nachfolgend mittels schwarzen Verbindungslinien gekennzeichnet (Abbildung 16, rechts).

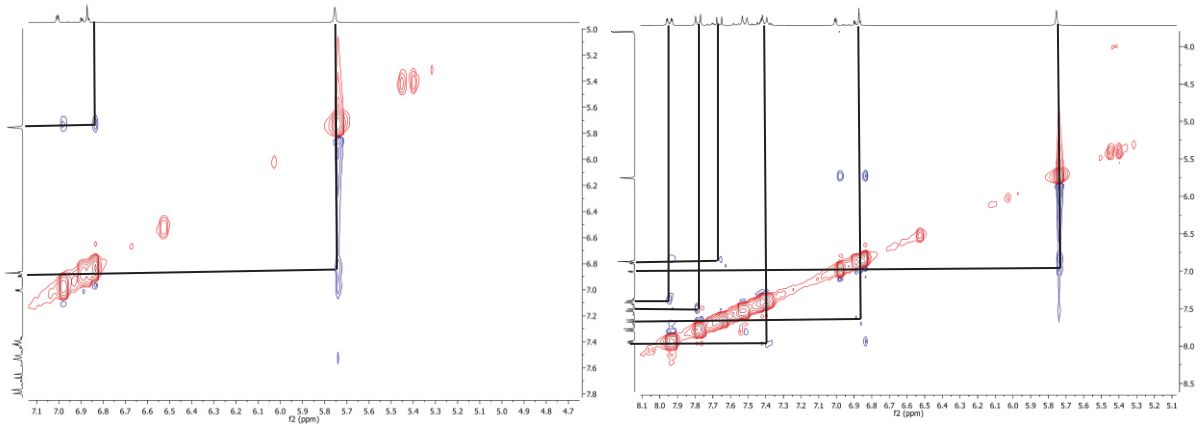


Abbildung 16: Ausgewählte Bereiche des NOESY-Spektrums von Verbindung **5ao** mit Markierung der zur Strukturaufklärung relevanten Kreuzpeaks (Aceton-d_6, 300 MHz, 293 K).

Zur besseren Nachvollziehbarkeit der hier vorgelegten Spektrendiskussion ist im Folgenden das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **5ao** abgebildet mit der entsprechenden Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen (Abbildung 17).

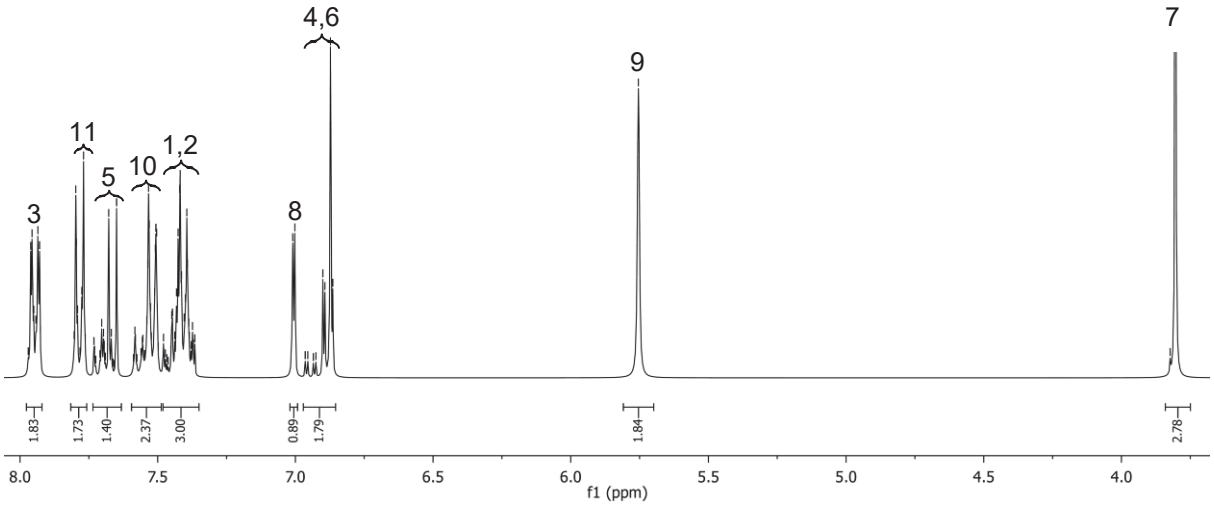
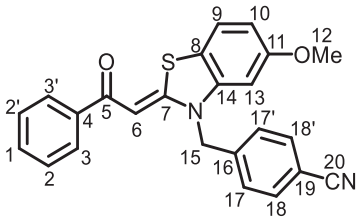


Abbildung 17: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **5ao** (Aceton-d_6, 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **5ao** weist alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne auf, eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale war möglich unter Anwendung der Erkenntnisse des zugehörigen DEPT-135-Spektrums sowie der entsprechenden HSQC- und HMBC-Spektren (Schema 95).



Schema 95: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5ao**.

Zur Diskussion des ^{13}C-NMR-Spektrums der Verbindung **5ao** werden immer wieder die Erkenntnisse der zweidimensionalen HSQC- (Abbildung 18, oben) und HMBC-Spektren (Abbildung 18, unten) benötigt, daher sind im Folgenden beide Spektren abgebildet.

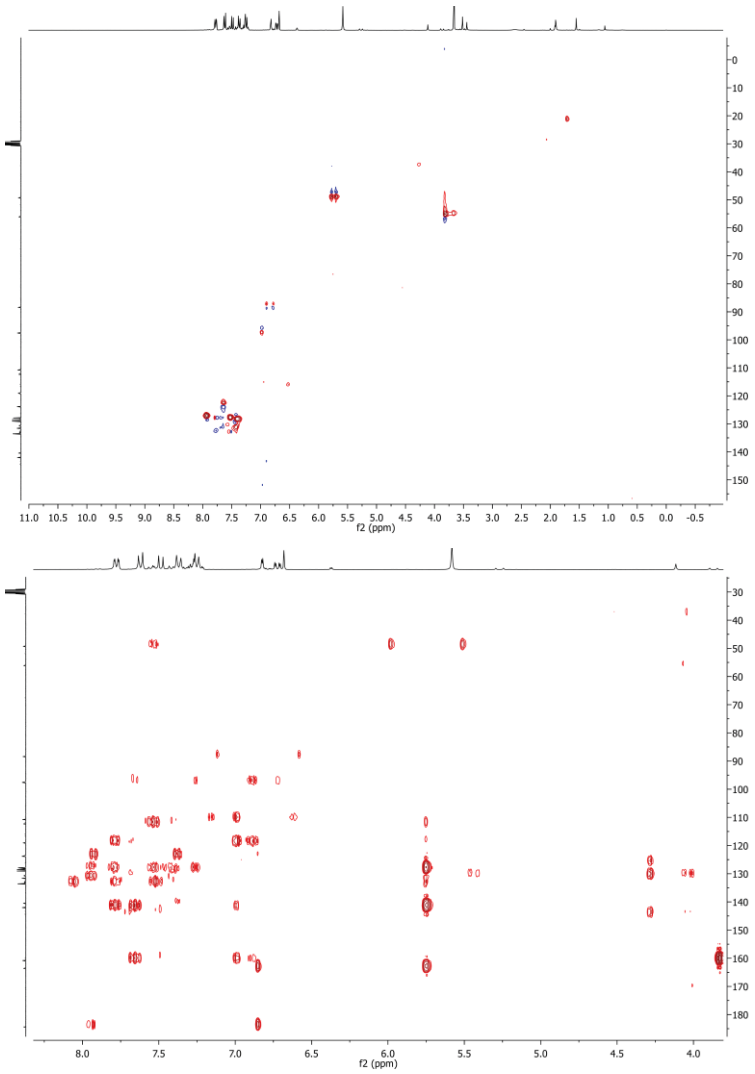


Abbildung 18: HSQC- (oben) und HMBC-Spektrum (unten) der Verbindung **5ao.**

Verbindung **5ao** weist nur einen sekundären Kohlenstoffkern, den Kohlenstoffkern C^{15} des Benzylrests auf, daher kann die Zuordnung eindeutig auf Grundlage des DEPT-135-Spektrums erfolgen, welches ein negatives Signal für das Signal bei δ 49.3 zeigte. Ebenso enthält **5ao** auch nur einen einzigen tertiären Kohlenstoffkern, sodass auch hier eine

eindeutige Zuweisung des Signals bei einer chemischen Verschiebung von δ 56.1 zum Kohlenstoffkern C^{12} erfolgen kann. Das HSQC-Spektrum offenbarte einen Kreuzpeak zwischen dem Signal bei δ 88.4 und dem Signal des Methin-Protons, sodass dieses Signal durch den Kohlenstoffkern C^6 hervorgerufen wird. Des Weiteren konnte ein Kreuzpeak zwischen dem Signal des Protons H^8 des Benzothiazols und dem Signal bei δ 97.1 im HSQC-Spektrum beobachtet werden, daher liegt der Schluss nahe, dass das Signal durch den Kohlenstoffkern C^{13} erzeugt wird. Kohlenstoffkern C^{10} zeichnet sich verantwortlich für das Auftreten des Signals bei δ 110.8, da auch hier ein Kreuzpeak zum entsprechenden direkt gebundenen Proton H^6 im HSQC-Spektrum detektiert werden konnte. Die beiden folgenden Signale bei δ 112.3 und 119.1 konnten als Signale quartärer Kohlenstoffkerne identifiziert werden. Beide weisen Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zu den Signalen der Protonen des *N*-Benzylrestes auf, daher ist es konsequent anzunehmen, dass diese Signale durch die Kohlenstoffkerne C^{19} des *N*-Benzylrests sowie C^{20} des Cyano-Substituenten hervorgerufen werden. Der Kohlenstoffkern C^9 ist verantwortlich für das Auftreten des Signals bei δ 123.8, da das HSQC-Spektrum einen Kreuzpeak zum direkt gebundenen Proton H^5 aufweist. Aufgrund eines ebensolchen Kreuzpeak zum Signal des direkten gebundenen Protons H^3 konnte das Signal bei δ 127.9 dem Kohlenstoffkern C^3 zugeordnet werden. Das vergrößerte Integral des Signals bei δ 128.5 sowie der Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum Multiplett-Signal der Protons H^1 und H^2 deuten an, dass das Auftreten dieses Signals dem Kohlenstoffkern C^2 geschuldet ist. Ebenfalls für das Signal mit größerem Integral bei δ 129.1 kann aufgrund des Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum geschlussfolgert werden, dass dieses Signal durch den Kohlenstoffkern C^{17} hervorgerufen wird. Bei einer chemischen Verschiebung von δ 130.8 konnte das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns gefunden werden, dieses kann zurückgeführt werden auf den Kohlenstoffkern C^8 aufgrund der Nähe zum Schwefelatom sowie aufgrund eines auftretenden Kreuzpeak zum Signal des Benzothiazol-gebundenen Protons H^5. Ein weiterer Kreuzpeak zum Multiplett-Signal der Protons H^1 und H^2 in Kombination mit dem geringeren Integral legt den Schluss nahe, dass das Signal bei δ 131.6 durch den Kohlenstoffkern C^1 erzeugt wird. Das folgende Signal bei δ 133.1 kann als Signal eines quartären Kohlenstoffkerns identifiziert werden und stammt vom Kohlenstoffkern C^4 des Aroylrests, da Kreuzpeaks zu den Protonen H^3 im HMBC-Spektrum beobachtet werden konnten. Das Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns mit einem erhöhten Integral bei einer chemischen Verschiebung von δ 133.6 entstammt dem Kohlenstoffkern C^{18}. Die Tieffeldverschiebung kann durch die Nähe zum Cyano-Substituenten begründet werden. Außerdem trat ein entsprechender Kreuzpeak im HSQC-Spektrum auf. Bei den folgenden Signalen handelt es sich ausnahmslos um Signale quartärer Kohlenstoffkerne, da keine Signale im 135-DEPT-Spektrum beobachtet werden konnten. Das Signal bei δ 140.5 zeigte

zwei Kreuzpeaks, einen zu den Multiplett-Signalen der Benzyl-gebundenen Protonen und einen zum Signal der Methylenprotonen. Daher kann dieses Signal dem Kohlenstoffkern C^{16} zugeordnet werden. Kohlenstoffkern C^{14} ruft aufgrund der direkten Bindung zum Stickstoffatom des Benzothiazols ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 142.1 hervor, da ein Kreuzpeak zum Proton H^8 des Benzothiazols im HMBC-Spektrum beobachtet werden konnte. Ein deutlicher Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zwischen dem Signal der Protonen des Methoxysubstituenten und dem Signal bei δ 160.8 ermöglicht die Zuordnung zum Kohlenstoffkern C^{11}. Der Vergleich zu den zuvor diskutierten Spektren der Benzothiazoliumsalze **3** sowie ein Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zu dem Signal des Methin-Protons belegen, dass der zentrale Kohlenstoffkern C^7 des Thiazols ursächlich ist für das Auftreten des Signals bei δ 163.6. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 183.4 kann dem Carbonyl-Kohlenstoffkern C^5 zugeordnet werden, da ein Kreuzpeak sowohl zum Signal der Protonen H^3 des Aroyl-Restes als auch zum Signal des Methin-Protons im HMBC-Spektrum auftrat. Nachfolgend ist das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **5ao** mit der Zuordnung der Signale sowie einer Vergrößerung des Bereichs kumulierter Signale dargestellt (Abbildung 19).

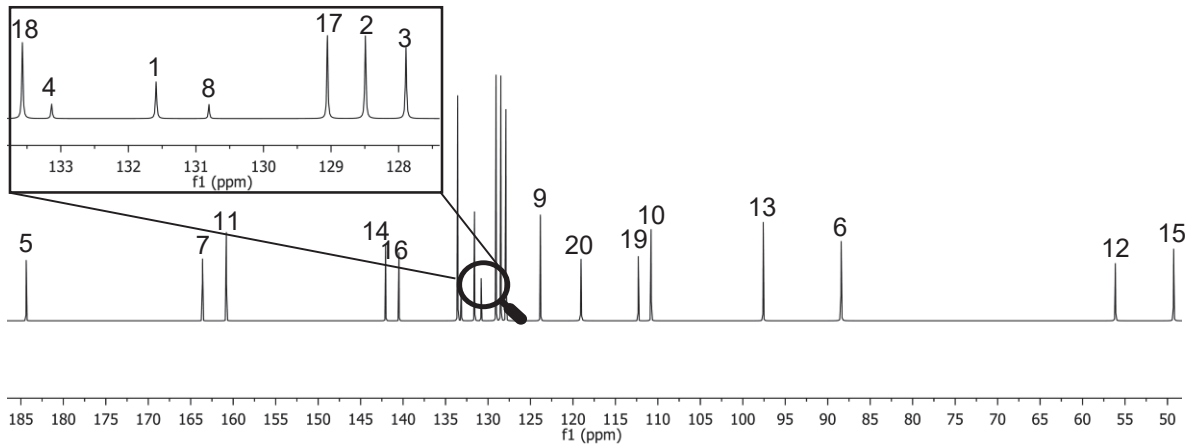


Abbildung 19: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **5ao** (Aceton-d_6, 75 MHz, 293 K).

3.2.3.2 Kristallstrukturanalyse[240]

Der finale Strukturbeweis der Stoffklasse der-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** konnte durch das Lösen der Kristallstrukturen ausgesuchter Beispiele erzielt werden. Hierbei handelt es sich um die ersten Kristallstrukturen dieser Stoffklasse. Die bereits auf Grundlage der NOESY-Spektren geschlussfolgerte *Z*-Konfiguration der Doppelbindung konnte ebenfalls verifiziert werden (Abbildung 20).

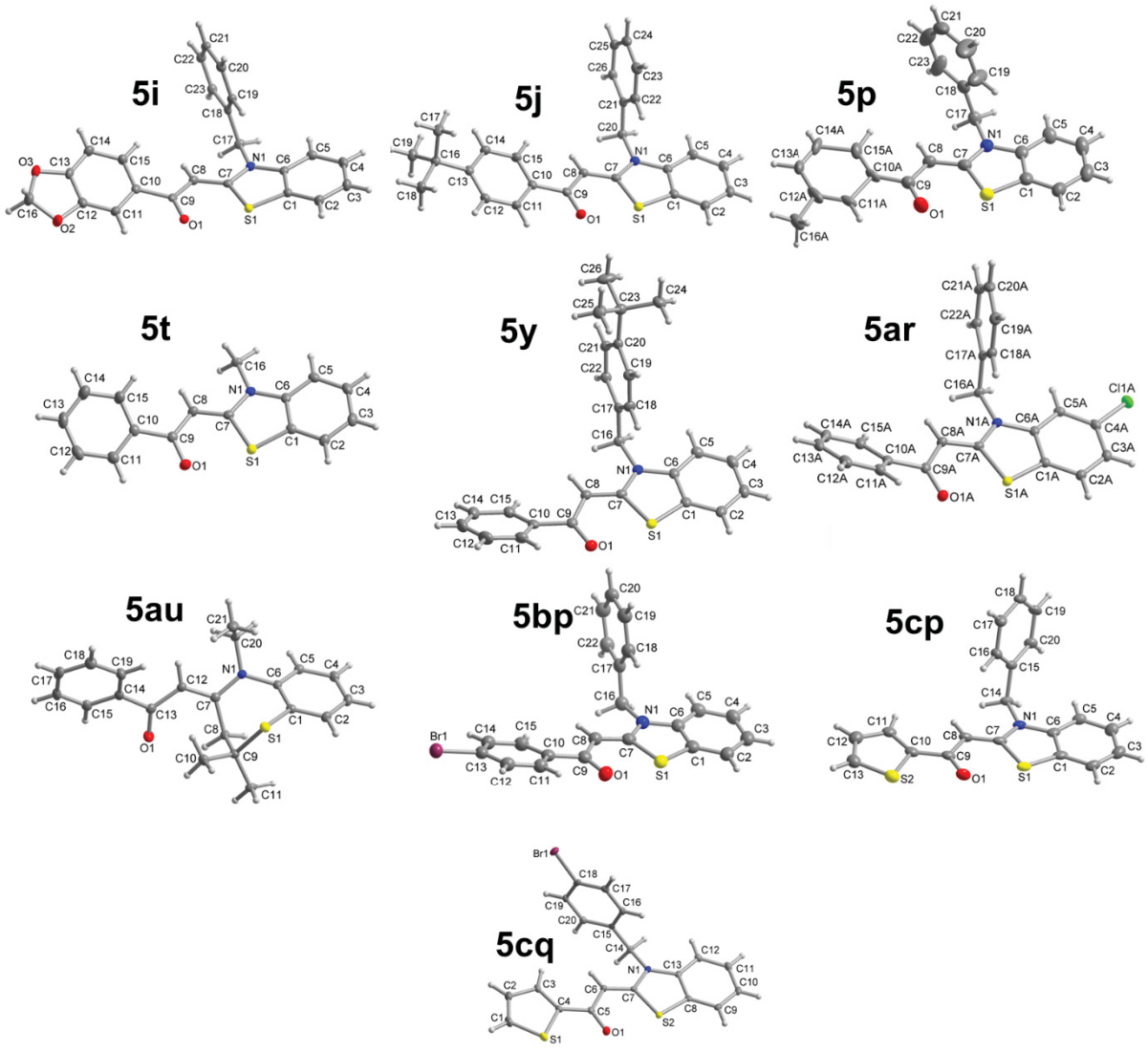


Abbildung 20: Molekulare Strukturen ausgesuchter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** im Kristall (50 % thermale Ellipsoide).

Aroyl-Rest und Benzothiazol-Einheit sind coplanar zueinander angeordnet. Einzig bei einer Chlor-Substitution des Benzothiazols ist die Aroyl-Einheit leicht aus der Planarität gedreht. Die *N*-Benzyl-Substituenten nehmen nahezu einen 90°-Winkel zum chromophoren π-System ein. Eine bemerkenswerte Ausnahme dieses Trends stellt die 4-Brombenzyl-Substitution des

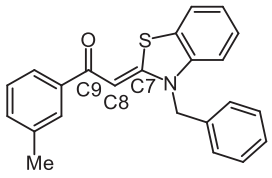
Thiophenoyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cq** dar, hier ist der Benzylrest nahezu parallel zum chromophoren π-System ausgerichtet.

Die Mehrheit der *N*-Benzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_{1/n}$ oder $P2_1/c$. Im Falle einer *N*-Methyl-Substitution, eines sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Rest an der Aroyl-Einheit oder einer 4-Brombenzyl-Substitution des Thiophenoyl-*S*,*N*-Ketenacetals wie bei den Derivaten **5j**, **5t** und **5cq** kann die orthorhombische Raumgruppen $Pna2_1$, Pbca und Pbcn beobachtet werden. Das Benzothiazepin-Derivat **5au** kann als Vertreter der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ identifiziert werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Kristallstrukturdaten der untersuchten, ausgewählten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen.

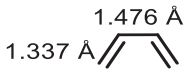
Nummer	CCDC-Nummer	Kristall-system	Raum-gruppe	*a*, [Å]	*b*, [Å]	*c*, [Å]	*V*, [Å^3]	*β*, [°]
5i	2190350	monoklin	$P2_{1/n}$	5.60986 (5)	17.80415 (16)	18.25459 (14)	1806.95 (3)	97.6662 (8)
5j	2190351	ortho-rhombisch	$Pna2_1$	10.8903 (1)	20.9596 (2)	9.1399 (1)	2086.24 (4)	90
5p	2190352	monoklin	$P2_{1/c}$	11.1984 (1)	10.4702 (1)	15.5335 (1)	1820.65 (3)	91.525 (1)
5t	2190353	ortho-rhombisch	Pbca	10.3168 (1)	9.3828 (1)	26.9525 (3)	2609.01 (5)	90
5y	2190354	monoklin	$P2_1/c$	11.8881 (1)	9.8981 (1)	18.1874 (1)	2119.52 (3)	97.953 (1)
5ar	2190355	monoklin	$P2_1/c$	18.89159 (11)	7.04926 (4)	27.28465 (15)	3584.49 (4)	99.4254 (5)
5au	2190356	tetragonal	$I\bar{4}$	18.2444 (1)	18.2444 (1)	10.6800 (1)	3554.93 (5)	90
5bp	2190357	monoklin	$P2_1/n$	6.53772 (4)	24.12443 (17)	11.50364 (8)	1792.61 (2)	98.8762 (6)
5cp	2190358	monoklin	$P2_1/n$	12.9283 (2)	8.2012 (2)	15.6305 (2)	1646.01 (5)	96.682 (1)
5cq	2190359	ortho-rhombisch	Pbcn	23.4928 (3)	11.2624 (1)	12.9969 (1)	3438.79 (6)	90

Im Falle des 3-Methyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5p** wurden zudem die entsprechenden Bindungslängen der *Push-pull*-substituierten Doppelbindung untersucht, genauer gesagt die Bindungen zwischen den Kohlenstoffkernen C7-C8-C9 (Schema 96).



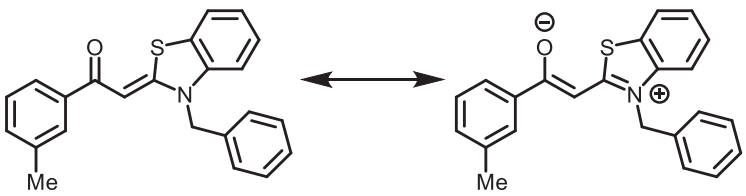
Schema 96: Nummerierung der betrachteten Kohlenstoffkerne der Verbindung **5p**.

Der Vergleich dieser Bindungslängen der Verbindung **5p** mit dem unsubstituierten Butadiengrundgerüst (Schema 97),[241] zeigte eine Bindungsverlängerung der *Push-pull*-substituierten Doppelbindung C^7-C^8.



Schema 97: Ausgewählte Bindungslängen in 1,3-Butadien.

Die Bindungsverlängerung der *Push-pull*-substituierten Doppelbindung C^7-C^8 auf 1.369 Å im Vergleich zu einer Bindungslänge von 1.337 Å in konjugierten Doppelbindungssystemen wie 1,4-Butadien deutet eine Bindungslängenangleichung im Merocyanin-System an. Diese Angleichung liegt daher sehr nahe an der Bindungslängenangleichung der von *Muschelknautz*[56-57, 242] dargestellten Merocyanin-Systemen. Die Erhöhung der Bindungslänge spricht für einen auftretenden, geringen Anteil der ionischen mesomeren Grenzstruktur. Die Berechnung der Differenz der Längen der Einfach- und Doppelbindungen des Merocyanins liefert den von *Marder*[243] eingeführten Wert der Bindungslängenalternanz.[244] Diese errechnet sich zu einem Wert von 0.10 Å und liegt damit geringfügig unterhalb des entsprechenden Wertes gewöhnlicher Polyenstruktur, welcher mit 0.11 Å angegeben wird. Dieser Wert kann damit als Indiz einer ausgeprägten Dominanz der Polyen-Natur des elektronischen Grundzustandes angesehen werden (Schema 98, linke Struktur). Läge die Struktur am Cyaninlimit vor und wäre folglich die Delokalisierung und die Anpassung der Bindungslängen ideal, nähme die Alternanz einen Wert von 0 Å an. (Schema 98, rechte Struktur).



Schema 98: Grenzstrukturen des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5p**.

3.2.4 Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale 5

3.2.4.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** verlief gemäß den standardisierten Bedingungen. Zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften wurden die jeweiligen Absorptionsmaxima und die damit verbundenen Extinktionskoeffizienten ermittelt. Es wurde jeweils eine Konzentrationsreihe in Dichlormethan, bestehend aus fünf verschiedenen Messpunkten, bei Raumtemperatur aufgenommen. Anhand einer Regressionsgeraden durch die jeweiligen Maxima bei den unterschiedlichen Konzentrationen konnte der Absorptionskoeffizient aus der Steigung dieser Geraden anhand des *Lambert-Beerschen* Gesetzes ermittelt werden. Dieses Messprotokoll wurde für ebenso alle folgenden Absorptionsstudien angewendet.

Der Farbeindruck in Ethanol reicht für alle Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale von schwach gelb für die überwiegende Mehrheit der Derivate bis hin zu orange-rot für mit starken Akzeptoren wie Cyano- oder Nitro-Gruppen substituierten Beispielen. Es können zumeist ein bis zwei Absorptionsmaxima in Ethanol für die Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale beobachtet werden. Die am weitesten hypsochrom verschobenen Absorptionsmaxima $\lambda_{max(Abs.)}$ treten in Bereichen zwischen 240, also außerhalb des betrachteten Messfensters und 260 nm auf. Das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max(Abs.)}$ liegt für nahezu alle Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in Bereichen zwischen 375 und 420 nm, hauptsächlich abhängig vom Substituentenschlüssel an der Aroyl-Einheit. Hierbei bedingen vor allem stark elektronenziehende Substituenten erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums. Abweichendes Verhalten dieses allgemeinen Trends kann für die Benzimidazol- und Benzoxazol-Analoga der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5ar** und **5as** beobachtet werden, welche längstwellige Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 318 und 275 nm aufweisen. Dies ist auf die grundsätzlich abweichende elektronische Natur der Systeme zurückzuführen. Ähnliches gilt auch für das Benzothiazepin-Derivat **5au**, welches ein Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 357 nm aufweist. Ebenfalls abweichend verhalten sich das Carbamoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5dc** und die Phenothiazinoyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5dd** und **5de**, deren Absorptionsmaxima zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 349 und 351 nm liegen, sowie das (9*H*-Fluoren-9-yl)methylkohlenstoffchloridat-basierende Derivat **5dg** mit zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 301 und 334 nm. Diese Abweichungen können leicht rationalisiert werden, da bei diesen Derivaten die Aroyl-Einheit nicht am π-System beteiligt sind, wodurch die respektiven Absorptionsmaxima signifikant hypsochrom verschoben sind.

Die mittels des *Lambert-Beerschen* Gesetzes errechneten Absorptionskoeffizienten ε liegen für die Mehrheit der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale für die längstwelligen Absorptionsmaxima

zwischen 20000 und 40000 L · mol^{-1} · cm^{-1}. Markante Ausnahmen stellen 4-Brombenzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ai** und 4-Brombenzyl-Furanoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cs** mit um 58000 L · mol^{-1} · cm^{-1} dar. Höhere Absorptionskoeffizienten ε können mit 70000 bis 88000 L · mol^{-1} · cm^{-1} nur noch für 3-Fluor- und die beiden 4-Iod-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5bb**, **5bs** und **5bt** beobachtet werden. Signifikant niedrigere Absorptionskoeffizienten ε weisen Benzimidazol-Derivat **5as** und 2-Chlorcinnamoyl-*S*,*N*-Keteacetal **5bg** mit ε um 8000 L · mol^{-1} · cm^{-1} auf. Die korrespondierenden ε der Absorptionsmaxima $\lambda_{max(Abs.)}$ im Bereich von 240 bis 260 nm sind nahezu durchgehend niedriger als für die längstwelligen Absorptionsmaxima. Nachfolgend sind ausgesuchte Absorptionsspektren der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** dargestellt (Abbildung 21).

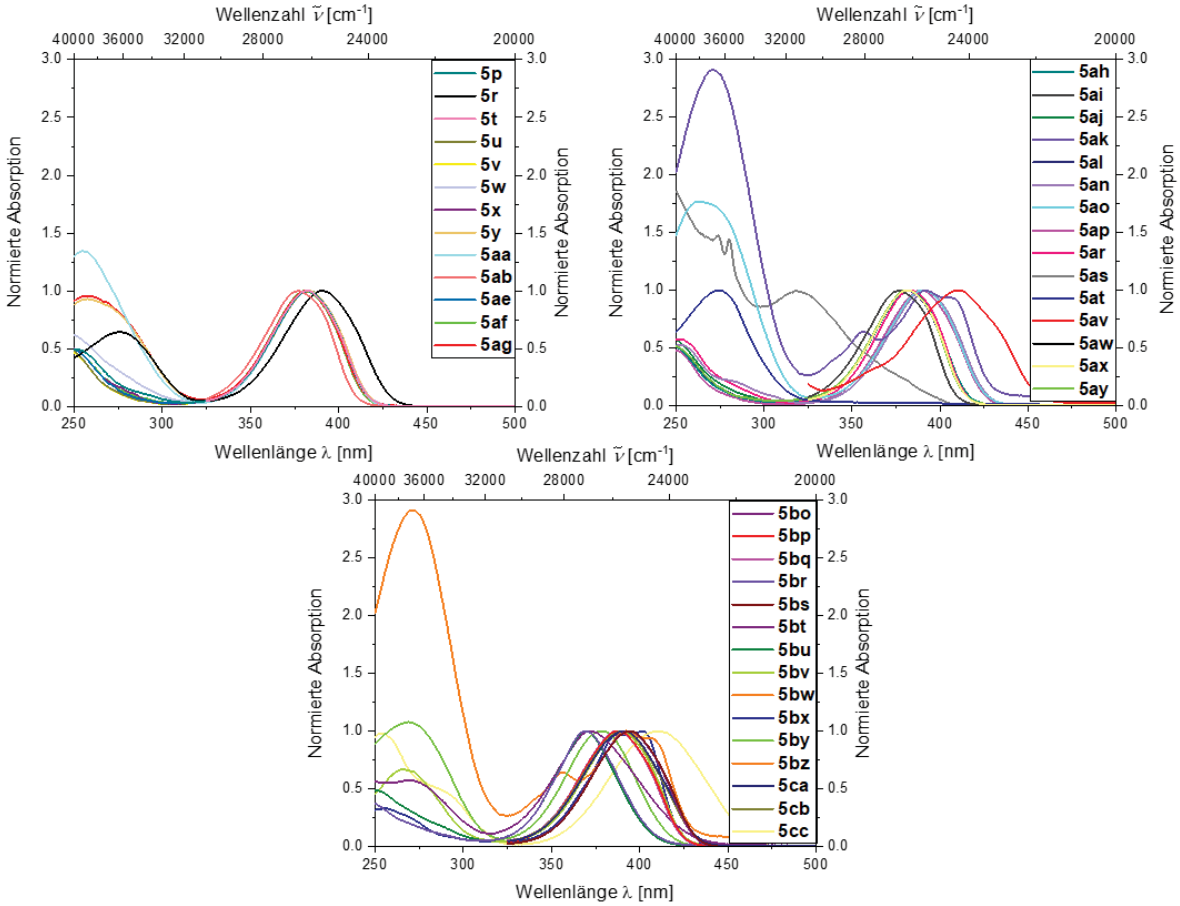


Abbildung 21: Absorptionsspektren ausgesuchter Verbindungen **5** (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M).

Typischerweise fluoresziert die überwiegende Mehrheit der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** nicht in Lösung, jedoch weichen einige Derivate von dieser Regel ab. Die markantesten Beispiel dieser Abweichler stellen die Dimethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5a** und **5b** dar, welche eine signifikante blaue Fluoreszenz mit Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f von 0.20 bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm zeigen. Dieses abweichende Verhalten des Dimethylamino-substituierten Systems ist auf die Sonderstellung der Dimethylamino-Gruppe und der deutlich erhöhten

Elektronendichte zurückzuführen. So fluoresziert bereits das Edukt, 4-Dimethylamino-Benzoylchlorid, in Ethanol. Die Sonderstellung dieses Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals und dessen außergewöhnliche photophysikalischen Eigenschaften werden im Kapitel 3.2.4.6 vertiefend besprochen werden. Allgemein gesprochen neigen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit elektronenschiebenden Substituenten oder einer erhöhten Elektronendichte an der Aroyl-Einheit zur sehr schwachen Fluoreszenz in Lösung mit Emissionsmaxima um $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm. Die beobachteten Fluoreszenzquantenausbeuten sind mit Φ_f = 0.01 gering, nur das Biphenyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5r** hat eine geringfügig höhere Φ_f mit 0.03. Zusätzlich fluoreszieren Derivate, deren Benzylrest einen sekundären Chromophor repräsentieren, wie es der Fall für *N*-Trimethoxybenzyl- (**5w**), *N*-Methyl-Biphenyl- (**5aa**) und *N*-Methylnaphthyl-Derivate (**5am**) ist. Auch hier tritt die Fluoreszenz bei vergleichbaren Wellenlängen und Intensitäten auf.

Zwar fluoresziert nur eine Minderheit der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in Lösung, es kann allerdings für nahezu alle Derivate eine ausgeprägte Festkörperfluoreszenz festgestellt werden, wobei es möglich ist, die Festkörperfluoreszenz insbesondere über die elektronische Struktur des Substituenten in *para*-Position der Aroyl-Einheit zu determinieren. Dies erlaubt ein vollständiges Regenbogentuning der Festkörperemissionsfarbe. Ausgehend von tiefblau für das 2-Brom-subsituierte Derivat **5br** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 446 nm) über cyanfarben für das *N*-4-Methoxybenzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5x** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 496 nm), grün für das Fluor-Iod-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ba** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 522 nm), gelb für das Fluor-Chlor-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ay** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 563 nm) und orange für das 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 593 nm) bis hin zu rot für das 4-Nitro-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 646 nm). Es ist sogar möglich, die Festkörperemission bis hin zur nahen Infrarot-Region (NIR) zu schieben, indem eine 2-Chlor-4-nitro-Substituition an der Aroyl-Einheit gewählt wurde (**5cl**), wobei das Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 731 nm auftritt (Abbildung 22). Folglich ist es möglich jede erdenkliche Festkörperemissionsfarbe, welche für eine Anwendung benötigt wird, durch eine kluge Auswahl des Substitutionsmusters der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu erhalten. Diese Kontrolle, welche mit dem Substituentenschlüssel auf die photophysikalischen Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale ausgeübt wird, wird im Kapitel 3.2.4.4 deutlich vertiefend behandelt.

Für das *N*-Propylbenzol-Derivat **5ad** kann keine Festkörperfluoreszenz detektiert werden. Wie auch schon bei der Untersuchung der Absorptionseigenschaften weichen die Benzimidazol- und Benzoxazol-Analoga der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5ar** und **5as**, Benzothiazepin-Derivat **5au**, Carbamoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5dc** und 9*H*-Fluoren-9-yl)methylkohlenstoffchloridat-basierende Derivat **5dg** vom allgemeinen Trend ab und fluoreszieren nicht im Festkörper, ebenso wenig wie das 6-Pyridinoyl-Derivat **5cv**, das Benzothiophenoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5db** und das Azobenzol-Derivat **5df**.

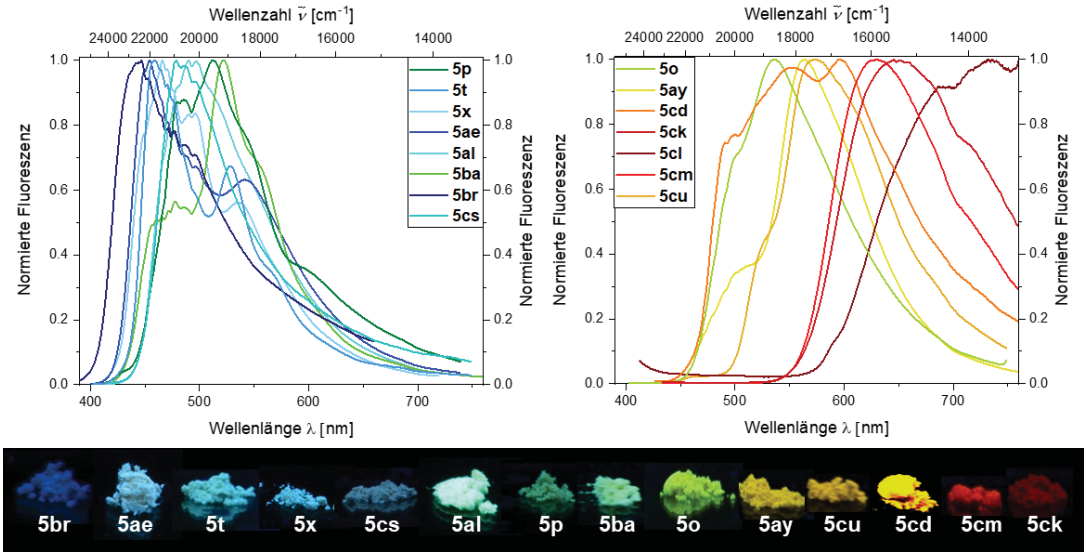


Abbildung 22: Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **5** mit ausgeprägtem Rainbow-Tuning der Emissionsfarbe (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

Die detektierten Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f im Festkörper der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** variieren für die überwiegende Mehrheit der Derivate zwischen 0.04 und 0.10. Für fünf ausgewählte, an der *para*-Position der Aroyl-Einheit substituierte Derivate, **5c** (Methoxy), **5ab** (unsubstituiert), **5bh** (Chlor), **5cd** (Cyano) und **5cr** (Furoyl) konnten zusätzlich die Fluoreszenzlebensdauer τ im Festkörper bestimmt werden. Hierbei offenbart sich, dass für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit elektronenschiebenden Substituenten bzw. unsubstituierte Derivate Lebensdauern τ von über 2 ns, Halogensubstituenten führen zu τ von 1.27 ns und elektronenziehende Substituenten sowie heterocyclische Aroyl-Einheiten bedingen weiter verringerte τ von 0.41 ns (Abbildung 23).

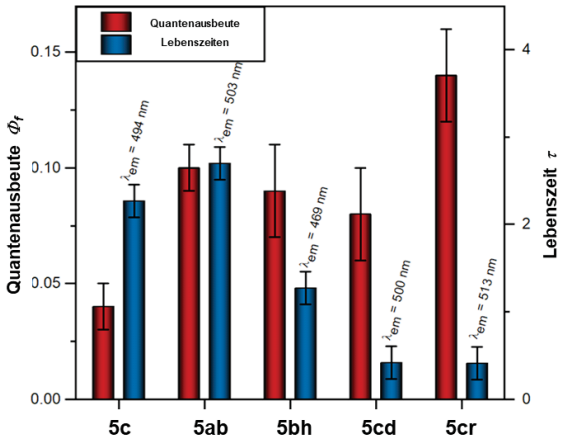
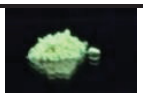
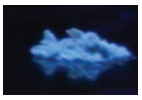
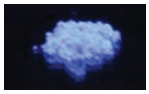


Abbildung 23: Gemessene, absolute Quantenausbeuten Φ_f und Fluoreszenzlebenszeiten τ ausgewählter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** ($\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$ bei T = 298 K).

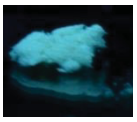
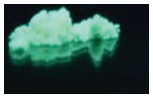
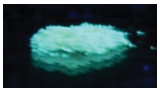
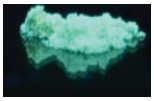
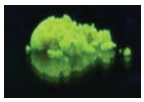
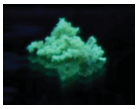
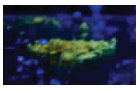
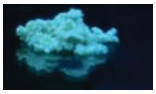
Einige Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale weisen zudem geringere Festkörperfluoreszenzquanten-ausbeuten Φ_f mit 0.02 bzw. 0.01 auf. Hier sind insbesondere Cinnamoyl-Derivate,

Phenothiazinoyl-Derivate sowie auch mehrfach, mit elektronenziehenden Substituenten versehene Derivate zu nennen. Jedoch können auch einige Beispiele mit signifikant höheren Quantenausbeuten Φ_f aufgedeckt werden. So zeigen *N*-Naphthylmethyl-Derivat **5am** und die mit Methoxy- und zwei Methyl-Substituenten am Benzothiazol dekorierten Systeme **5an** und **5ap** mit Φ_f = 0.20 bis 0.24. Das 3,4,5-Trimethoxybenzyl-System **5w** weist mit 0.39 die zweithöchste Φ_f aller Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal auf. Die höchste Φ_f kann für Dimethylbenzothiazol-3,4,5-Trimethoxybenzyl-Derivat **5aq** mit 0.78 beobachtet werden. Die Beeinflussung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f mittels Substituentenvariation wird ebenfalls im Kapitel 3.2.4.4 ausführlich dargelegt. Nachfolgend sind die photophysikalischen Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** sowie unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm) aufgenommene Fotos der Festkörper in tabellarischer Form aufgeführt (Tabelle 4).

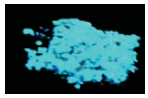
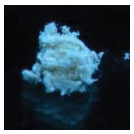
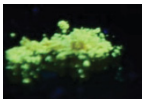
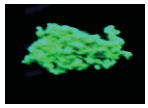
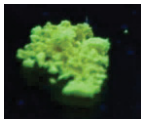
Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
1	**5a**	404 (60300)	534	0.06	
2	**5b**	404 (57700)	604	0.04	
3	**5c**	384 (43500)	439, 465, 497	0.08	
4	**5d**	383 (42800)	447	0.07	
5	**5e**	271 (16000), 383 (43400)	497	0.06	
6	**5f**	289 (7600)	623	0.01	-
7	**5g**	269 (42100), 384 (32100)	477, 500, 568, 614	0.04	

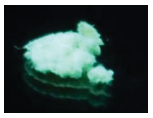
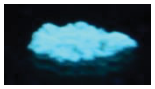
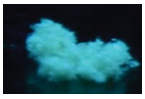
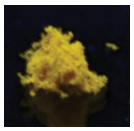
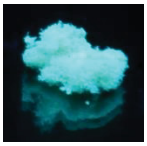
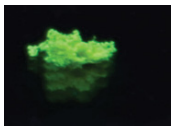
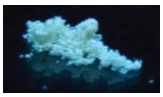
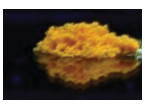
Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
8	**5h**	261 (20100), 384 (1000)	439, 465, 497	0.01	-
9	**5i**	385 (45200)	477, 500	0.15	
10	**5j**	383 (42700)	489	0.07	
11	**5k**	383 (44700)	500	0.06	
12	**5l**	257 (21500), 383 (33600)	500, 548, 594	0.02	
13	**5m**	258 (19700), 383 (38900)	499	0.11	
14	**5n**	382 (40000)	500	0.09	
15	**5o**	382 (40300)	536	0.08	
16	**5p**	382 (38000)	486, 512	0.09	
17	**5q**	387 (42100)	514, 593	0.02	
18	**5r**	275 (25100), 391 (40400)	477, 604	0.02	
19	**5t**	382 (41400)	459, 528	0.07	
20	**5u**	383 (57400)	455	0.07	
21	**5v**	382 (44200)	497	0.05	

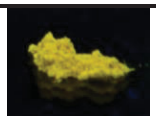
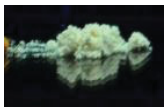
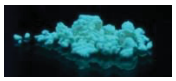
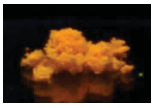
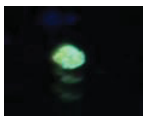
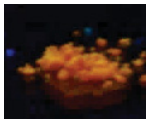
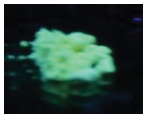
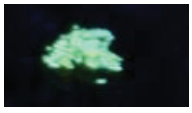
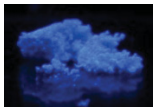
Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
22	**5w**	383 (35500)	489	0.39	
23	**5x**	383 (36800)	466, 496, 535	0.09	
24	**5y**	258 (38300), 383 (41000)	477, 500	0.11	
25	**5z**	382 (39700)	454, 497	0.07	
26	**5aa**	256 (39300), 382 (28500)	466, 497	0.08	
27	**5ab**	376 (39100)	477, 500 (sh)	0.11	
28	**5ac**	384 (37800)	489	0.11	
29	**5ad**	384 (34600)	-	-	-
30	**5ae**	382 (37800)	454, 541	0.14	
31	**5af**	381 (42300)	454, 558	0.14	
32	**5ag**	256 (32300), 381 (38900)	454, 500	0.05	
33	**5ah**	382 (39100)	500, 557	0.08	
34	**5ai**	376 (58400)	500, 520 (sh)	0.06	
35	**5aj**	382 (36600)	513	0.04	

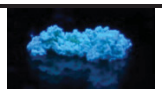
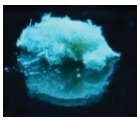
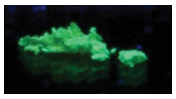
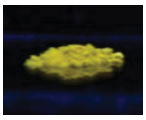
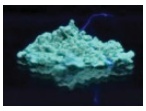
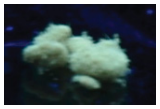
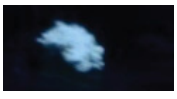
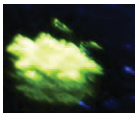
Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
36	**5ak**	267 (54500), 381 (39700)	496, 594	0.10	
37	**5al**	381 (35900)	496	0.13	
38	**5am**	383 (41700)	479	0.20	
39	**5an**	253 (20400), 391 (38000)	489	0.24	
41	**5ao**	262 390 (28600)	564	0.06	
42	**5ap**	389 (26600)	490	0.21	
43	**5aq**	390 (51600)	520	0.78	
44	**5ar**	383 (41400)	515, 595	0.09	
45	**5as**	274 (11700), 280 (11400), 318 (8000)	-	-	-
46	**5at**	275 (35200)	-	-	-
47	**5au**	357 (30500)	-	-	-
48	**5av**	411 (11000)	574	0.05	
49	**5aw**	410 (41400)	570	0.05	
50	**5ax**	381 (47200)	441, 496	0.09	

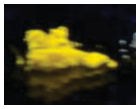
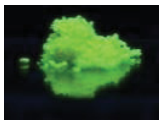
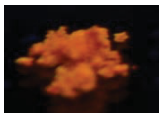
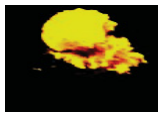
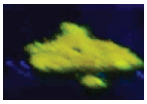
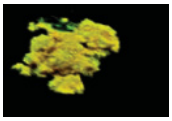
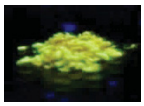
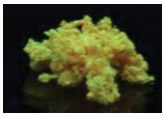
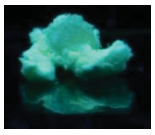
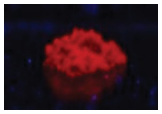
Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
51	**5ay**	381 (40800)	563	0.06	
52	**5az**	381 (41100)	500, 552	0.07	
53	**5ba**	381 (40800)	477, 522	0.08	
54	**5bb**	387 (74700)	487	0.08	
55	**5bc**	383 (85400)	467	0.06	
56	**5bd**	388 (37100)	489	0.15	
57	**5be**	390 (28000)	609	0.08	
58	**5bf**	370 (25100)	518	0.09	
59	**5bg**	360 (8400), 416 (6100)	610	0.03	
60	**5bh**	387 (40000)	471, 499	0.09	
61	**5bi**	381 (40800)	477, 522	0.08	
62	**5bj**	387 (39300)	471, 536	0.08	
63	**5bk**	370 (32600)	454	0.06	

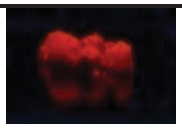
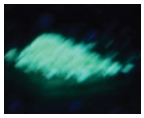
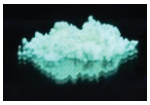
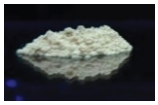
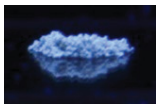
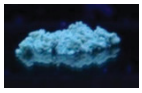
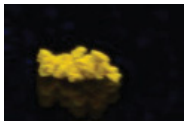
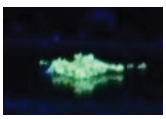
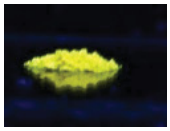
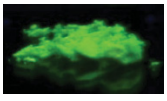
Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
64	**5bl**	371 (37600)	455	0.06	
65	**5bm**	373 (42300)	496	0.09	
66	**5bn**	393 (35700)	499	0.06	
67	**5bo**	269 (17100), 372 (31400)	622	0.01	-
68	**5bp**	388 (38400)	500	0.06	
69	**5bq**	387 (36800)	550	0.05	
70	**5br**	369 (35800)	446, 486	0.03	
71	**5bs**	389 (88600)	472, 546, 589, 589	0.05	
72	**5bt**	389 (70100)	491	0.04	
73	**5bu**	370 (32700)	455	0.01	
74	**5bv**	266 (28900), 389 (45700)	500, 614	0.04	
75	**5bw**	376 (33800)	455, 547	0.08	
76	**5bx**	256 (14900), 388 (43400), 401 (44500)	521	0.09	

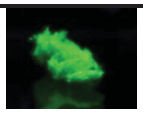
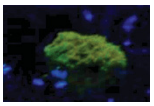
Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
77	**5by**	269 (38700), 379 (41100)	488	0.07	
78	**5bz**	271, 357 (9200), 392 (10400)	564	0.09	
79	**5ca**	391 (31800)	489	0.09	
80	**5cb**	390 (36600)	515	0.08	
81	**5cc**	254 (13600), 410 (14300)	503, 590	0.06	
82	**5cd**	397 (43600)	516, 593	0.08	
83	**5cf**	400 (27100)	541	0.01	
84	**5cg**	397 (31500)	495 (sh), 552, 597	0.07	
85	**5ch**	401 (25200)	540, 570	0.02	
86	**5ci**	402 (27900)	602	0.07	
87	**5cj**	391 (36100)	479, 500	0.20	
88	**5ck**	413 (22200)	646	0.01	
89	**5cl**	372 (16700)	731	0.01	-

Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
90	**5cm**	413 (12000)	627	0.01	
91	**5cn**	261 (27600), 401 (22900)	517	0.09	
92	**5co**	267, 401 (29400)	495 (sh), 552, 597	0.09	
93	**5cp**	392 (39200)	499	0.11	
94	**5cq**	391 (38800)	522	0.06	
95	**5cr**	399 (43900)	447, 507	0.07	
96	**5cs**	398 (58800)	478	0.06	
97	**5ct**	269 (31300), 392 (51400)	466, 489	0.02	
98	**5cu**	394 (32400)	574	0.14	
99	**5cv**	400 (11000)	-	-	-
100	**5cw**	392 (34800)	493	0.06	
101	**5cx**	391 (38400)	553	0.06	
102	**5cy**	372 (31400)	529	0.05	

Fortsetzung Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
103	**5cz**	274 (12000), 374 (31600)	535	0.06	
104	**5da**	374 (27200)	533	0.02	
105	**5db**	411 (24500)	-	-	-
106	**5dc**	349 (13200)	-	-	-
107	**5dd**	351 (46100)	417, 539	0.02	
108	**5de**	350 (37500)	455	0.01	
109	**5df**	316 (20200), 402 (16500)	-	-	-
110	**5dg**	258 (27200), 301 (11700), 334 (21200)	-	-	-

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$, [c]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Die Menge an photophysikalischen Daten kann genutzt werden, um mittels einer *Hammett*-Korrelation lineare Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Das Auftreten einer solchen Korrelation indiziert, dass das Substitutionsmuster eine direkte Beeinflussung der Eigenschaften ermöglicht. Die *Hammett*-Korrelation wurde 1937 eingeführt zur Abschätzung der Reaktivität von *meta*- und *para*-substituiertem Benzolderivate. Die *Hammett*-Gleichung erlaubt die empirische Korrelation der Freien Enthalpie ΔG und dem parametrisierten Substituenteneffekt.[245] Bereits 1937 konnte *Hammett* Abweichungen dieser Gleichung beobachten, beispielsweise für Nitrosubstituenten oder mehrfach substituierte Systeme, also für Systeme, welche aufgrund mesomerer Effekte mit dem betrachteten Reaktionszentrum in Konjugation stehen. Die *Hammett*-Gleichung konnte infolgedessen mittels Einführung der σ_p- und σ_p^+-Parameter, um diese Probleme zu überwinden. Die Vielseitigkeit der Methode der Linearen Korrelation der Freien Enthalpie (LFE) und deren vielfältige Anwendbarkeit inspirierte die Gruppen um *Taft*,[246] um *Yukawa* und *Tsuno*[247] und um *Swain* und *Lupton*,[248] diese

Methode zu variieren und zu erweitern. Die LFE-Methode erlaubt neben der Abschätzung der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten auch die Determinierung der Übergangsenergien der längstwelligen Absorptionsbande (π-π*-Übergänge) ausgedehnter π-Systeme, jeweils in Abhängigkeit des entsprechenden Substitutionsmuster aber auch des eingesetzten Solvents.[249] Schließlich konnten somit *Reichardt* und *Müller* am Beispiel des Pyridinium-*N*-phenolatbetains den Substituenteneinfluss auf das Elektronenanregungsspektrum mittels der *Hammett*-Gleichung nachvollziehen.[250] Ein solcher Zusammenhang zur Quantifizierung des Substituentenschlüssels konnte auch im Falle der an der Aroyl-Einheit *para*-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale gefunden werden. Außerdem konnte ein Zusammenhang zwischen den parametrisierten Substituenteneffekten und der Lage der Emissionsmaxima im Festkörper gefunden werden, was bereits im Rahmen der vorherigen Diskussion angedeutet wurde. Nachfolgend sind die Substituentenparameter sowie die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima, angegeben in Wellenzahlen, aufgeführt (Tabelle 5).

Tabelle 5: Übersicht der bei der *Hammett*-Korrelation eingesetzten Parameter.[245, 247, 251]

Eintrag	*p*-Substituent der Aroyl-Einheit	σ_p [245, 247, 251]	σ_R [245, 247, 251]	σ_p^- [245, 247, 251]	σ_p^+ [245, 247, 251]	$\lambda_{max(Abs.)}$ [nm][a]	$\tilde{\nu}_{max(Abs.)}$ [cm^{-1}][a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Festkörper [nm][b]	$\tilde{\nu}_{max(Em.)}$ Festkörper [cm^{-1}][b]
1	OMe	-0.27	-0.16	-0.26	-0.78	384	26000	439	22600
2	^{t}Bu	-0.20	-0.16	-0.13	-0.26	383	26100	489	20400
3	H	0	0	0	0	376	26600	477	21000
4	F	0.06	-0.33	-0.03	-0.07	381	26200	441	22700
5	Cl	0.23	-0.16	0.19	0.11	392	25800	471	21200
6	Br	0.48	-0.16	0.25	0.15	388	25800	500	20000
7	I	0.18	-0.12	0.27	0.14	389	25700	472	21200
8	CF_3	0.54	0.09	0.65	0.61	391	25600	489	20400
9	CN	0.66	0.18	1	0.66	397	25200	593	16900
10	NO_2	0.78	0.16	1.27	0.79	413	24200	646	15500

[a]: Aufgenommen in Ethanol, $c = 10^{-5}$ M bei $T = 298$ K, [b]: $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$ bei $T = 298$ K.

Der Einfluss der Substituenten kann am besten durch den σ_p^--Parameter widergespiegelt werden. Es ergibt sich somit eine Gleichung von $\lambda_{max(Abs.)} = 1187 \cdot \sigma_p^- + 26110$ [cm^{-1}] ($R^2 = 0.80$). Für sämtliche anderen Korrelationen ergeben sich keine Korrelationen ($\lambda_{max(Abs.)} = -1431 \cdot \sigma_p + 26702$ [cm^{-1}] ($R^2 = 0.57$), $\lambda_{max(Abs.)} = -2557 \cdot \sigma_R + 25551$ [cm^{-1}] ($R^2 = 0.35$) und $\lambda_{max(Abs.)} = -982 \cdot \sigma_p^+ + 25852$ [cm^{-1}] ($R^2 = 0.44$)). Ebenso kann für die

Festkörperemission die Korrelation mit dem σ_p^--Parameter als erfolgreichste Korrelation angesehen werden. Die entsprechende Gleichung, errechnet sich ebenfalls mit einem R^2-Wert von 0.80 zu $\lambda_{max(Em.)} = -4226 \cdot \sigma_p^- + 21565$. Korrelationen zu anderen *Hammett*-Parametern schlagen konsequent fehl ($\lambda_{max(Em.)} = -5105 \cdot \sigma_p + 21446$ [cm^{-1}] ($R^2 = 0.59$), $\lambda_{max(Em.)} = -11374 \cdot \sigma_R + 19439$ [cm^{-1}] ($R^2 = 0.63$) und $\lambda_{max(Em.)} = -3847 \cdot \sigma_p^+ + 20709$ [cm^{-1}] ($R^2 = 0.57$).

Die Tatsache, dass die Verwendung σ_p^--Parameter die beste Korrelation ergibt, dient als Indiz des unmittelbaren Einflusses der Resonanzstabilisierung negativer Ladungen durch mesomere und induktive Substituenten bei Anregung vom Grund- in den ersten angeregten Zustand. Es bedarf des kooperativen Einflusses sowohl von induktiven als auch von Resonanzmechanismen, da die Korrelation mit rein induktiven als auch mit reinen Resonanzparametern nur sehr niedrige R^2-Werte ergab. Die negative Steigung, welche eine bathochrome Verschiebung der Maxima anzeigt, illustriert, dass im elektronischen Grundzustand eine niedrigere π-Elektronendichte als im ersten angeregten Zustand am „Absorptionszentrum“ präsent ist.[164, 252] Gemäß *Reichardts* Postulat ist das „Absorptionszentrum“ definiert als das Atom des molekularen Rückgrates, an welchem der Substituent R gebunden ist, und welches für die Störung des π-Elektronensystems des Farbstoffes verantwortlich ist.[249] Dies wird ebenfalls reflektiert durch die Korrelation des Emissionsmaximums im Festkörper $\tilde{\nu}_{max(Em.)}$. Die analog für die Festkörperemission beobachtete bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums kann auf die Stabilisierung des LUMOs des vibronisch relaxierten S_1-Zustand durch elektronenziehende Substituenten[164, 252] zurückgeführt werden (Abbildung 24).

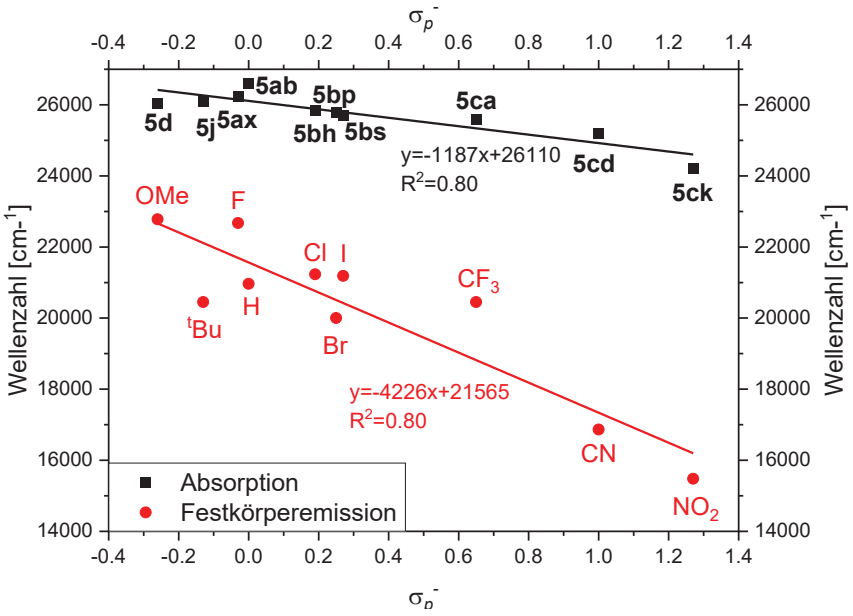
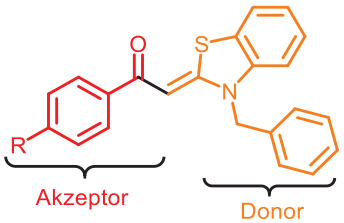


Abbildung 24: Linearer Korrelationsplot der Absorption (schwarze Quadrate) und Festkörperemissionsmaxima (rote Kreise) [cm^{-1}] der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale gegen den *Hammett*-Parameter σ_p^-.[245, 247, 251]

Des Weiteren spricht die Anwendung des σ_p^--Parameter für die direkte Konjugation eines Akzeptors zum Substituenten bzw. zum zugrundeliegenden π-System (Schema 99).



Schema 99: Einteilung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Struktur in Akzeptor- und Donorteil.

Als Akzeptor-Einheit kann die Aroyl-Einheit angesehen werden, an welche auch die entsprechenden, einflussnehmenden Substituenten direkt gebunden sind. Der Donorteil des Moleküls wird durch die Benzothiazol-Einheit repräsentiert. Ein solcher Carbonylsubstituent wie eine Aroyl-Einheit kann als ein -K-Substituent bezeichnet werden. Das Symbol K steht im Rahmen der Benennung nach *Ingold* für einen Konjugations-, also Elektronendelokalisierungseffekt, das Vorzeichen beschreibt den elektronischen Effekt nach *Ingold*.[253]

3.2.4.2 Quantenchemische Rechnungen

Es konnten zusätzlich TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G**, unter Verwendung von PCM mit Ethanol als Solvent wie in Gaussian 09 implementiert)[254] von 17 unterschiedlichen, Aroyl-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **5** durchgeführt werden. Die Grundzustandsgeometrien der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** wurden mittels einer DFT-Rechnung mit dem B3LYP-Funktional und dem 6-31G**-Basissatz im Programmpaket Gaussian 09[254] optimiert. Die Minimumstrukturen wurden mittels analytischer Frequenzanalyse bestätigt. Es konnte somit eine gute Übereinstimmung der längstwelligen Absorptionsmaxima zwischen gemessenen und berechneten Spektren in Lösung gefunden werden. Die Absorptionsmaxima können eindeutig den HOMO-LUMO-Übergängen zugeordnet werden, wobei signifikante, für Merocyanine typische *Charge-Transfer*-Anteile gefunden werden konnten (Tabelle 6). Die einzige Ausnahme stellt das Nitro-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ck** dar, welches als dominantesten Beitrag einen HOMO-LUMO+1-Übergang aufweist.

Tabelle 6: TD-DFT-Berechnung (B3LYP/6-31G**) der Absorptionsmaxima von ausgewählten Beispielen **5** unter Verwendung des PCM mit Ethanol als Lösungsmittel mittels Gaussian 09.[254]

Verbindung	Substituent R^1	Substituent R^2	$\lambda_{max(Abs.)}$ [nm][(a)] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(calcd.)}$ [nm]	Dominanter Beitrag	*f*
5a	4-Me_2N-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	404 (60300)	382	HOMO→LUMO	1.1951
5c	4-MeO-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	384 (43500)	359	HOMO→LUMO	0.8866
5j	4-^{t}Bu-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	383 (42700)	369	HOMO→LUMO	0.7620
5n	4-Me-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	382 (40000)	365	HOMO→LUMO	0.7839
5t	C_6H_5	CH_3	382 (41400)	367	HOMO→LUMO	0.7476
5ab	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	376 (39100)	369	HOMO→LUMO	0.7006
5av	4-F-$C_6H_4C_2H_2$	$C_6H_5CH_2$	411 (11000)	423	HOMO→LUMO	0.5175
5ax	4-F-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	381 (47200)	364	HOMO→LUMO	0.7305
5bb	3-F-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	387 (74700)	380	HOMO→LUMO	0.7850
5bc	2-F-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	383 (85400)	367	HOMO→LUMO	0.6210
5bh	4-Cl-C_6H_4	$C_6H_4CH_2$	387 (39000)	372	HOMO→LUMO	0.8802
5ca	4-F_3C-C_6H_4	4-Br-$C_6H_4CH_2$	390 (36600)	372	HOMO→LUMO	0.6736
5cd	4-NC-C_6H_4	$C_6H_5CH_2$	397 (43600)	402	HOMO→LUMO	0.5639
5ck	4-O_2N-C_6H_4	4-Br-$C_6H_4CH_2$	413 (22000)	409	HOMO→LUMO +1	0.3127
5cp	C_4H_4S	$C_6H_5CH_2$	392 (39200)	384	HOMO→LUMO	0.5931
5cr	C_4H_4O	$C_6H_5CH_2$	399 (43900)	419	HOMO→LUMO	0.6334
5cw	4-Cl-C_5H_3N	$C_6H_5CH_2$	392 (34800)	381	HOMO→LUMO	0.8197

[a]: Aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M.

Es ist hierbei festzuhalten, dass die HOMO-LUMO-Übergänge sehr stark sind, wie die ermittelten hohen Oszillatorstärken belegen ($f \leq 1.1951$). HOMO und LUMO indizieren einen ausgeprägten *Charge-Transfer*-Charakter des HOMO-LUMO-Übergangs. Im HOMO ist die Koeffizientendichte hauptsächlich auf der Benzothiazol-Einheit lokalisiert und erstreckt sich maximal bis zur Carbonyl-Einheit. Die Aroyl-Einheiten tragen nahezu keine Koeffizientendichte. Im LUMO ist die Koeffizientendichte hingegen hauptsächlich auf der Aroyl-Einheit lokalisiert und erstreckt sich bis zum Thiazol, die Koeffizientendichte der Benzoeinheit des Benzothiazol ist vergleichsweise gering und korreliert mit der elektronischen Natur der verwendeten *para*-Substituenten. So führen elektronenschiebende Substituenten im LUMO zu einer Lokalisierung der Koeffizientendichte auch auf die Benzoeinheit des Benzothiazols. Mit sinkendem elektronenschiebendem Charakter sinkt die dortige Koeffizientendichte. Liegen stark elektronenziehende Substituenten wie eine Cyano-Gruppe im Fall der Verbindung **5cd** in *para*-Stellung vor, ist die Koeffizientendichte der Benzoeinheit des Benzothiazols nahezu null. Während die HOMO-Energie nahezu isoenergetisch bei um 5 eV liegt, führt ein Methoxy-Substituent, wie im Falle der Verbindung **5c** zu einer energetischen Anhebung beider Grenzorbitale um 0.2 eV. Der energetische Abstand der Grenzorbitale zueinander ist mit 3.6 bis 3.8 eV ebenfalls für die untersuchte, divers substituierte Reihe von **5c**, **5ab**, **5bh** und **5cp** nahezu identisch. Signifikante Ausnahme stellt die Cyano-substituierte Verbindung **5cd** dar. Hier ist die energetische Lage des HOMO nahezu isoenergetisch zu den anderen untersuchten Verbindungen mit -4.979 eV. Das LUMO ist aufgrund des stark elektronenziehenden Substituenten deutlich abgesenkt zu -2.058 eV, sodass der energetische Abstand der Grenzorbitale sich zu 2.921 eV addiert (Abbildung 25).

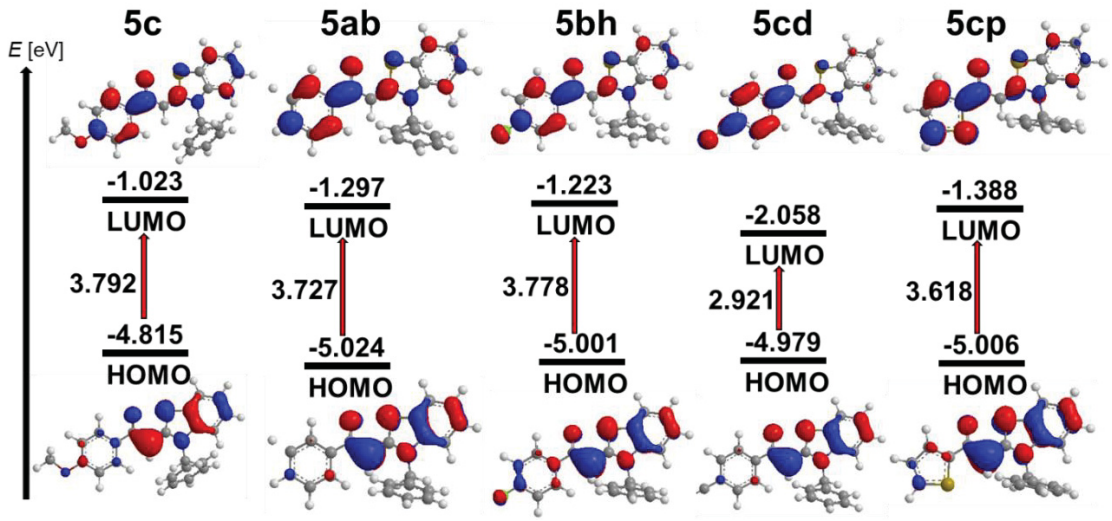


Abbildung 25: *Kohn-Sham* Grenzorbitale (HOMO und LUMO) und Grenzorbitalenergien der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5c**, **5ab**, **5bh**, **5cd** und **5cp** (B3LYP/6-31G**, PCM Ethanol, Isoflächenwert 0.04 a.u.).

Am Beispiel des *meta*-Fluor substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5bb** soll der Vergleich zwischen simulierten und gemessenem Absorptionsspektrum nachvollzogen werden. Wie auch für die Optimierung des Grundzustands konnten quantenchemische Rechnungen auf TD-DFT-Niveau[254-255] durchgeführt werden. Um die erforderliche Rechenleistung möglichst gering und die Genauigkeit möglichst hoch zu lassen, wurde, wie auch für die Geometrieoptimierungen, das B3LYP-Funktional mit dem 6-31G**-Basissatz verwendet. Das simulierte Absorptionsspektrum steht in guter Übereinstimmung zum gemessenen Absorptionsspektrum, im gemessenen Spektrum trat das Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 387 nm auf. Für das simulierte Spektrum ergab sich ein Absorptionsmaximum von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 380 nm. Gemäß den TD-DFT-Rechnungen werden diese maßgeblich durch die HOMO-LUMO-Übergänge bestimmt. Ein weiteres Absorptionsmaximum sollte gemäß der Simulation bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 248 nm auftreten, da dieses Maximum jedoch außerhalb des in Ethanol möglichen Messfensters liegt, konnte es nicht durch die Absorptionsspektroskopie verifiziert werden. Jedoch deutet der Verlauf des gemessenen Absorptionsspektrums an, dass von einem Maximum in diesem Bereich ausgegangen werden kann. Gemäß der quantenchemischen Rechnungen ist dieses Maximum auf einen HOMO-1-LUMO+1-Übergang zurückzuführen. Die gemessenen Extinktionskoeffizienten für diese Spektren spiegeln sich ebenfalls gut in den aus den Rechnungen erhaltenen Oszillatorstärken *f* wider. So ist die Intensität der längstwelligen Absorptionsbande signifikant größer als für das niederwellige Absorptionsmaximum (Abbildung 26).

Diese Ausführungen belegen, dass quantenchemische Rechnungen vorteilhaft als Werkzeug eingesetzt werden können, um ein rationales Design dieser Chromophore zu ermöglichen und die Vorhersage von Eigenschaften zu erlauben.

Auf eine Berechnung der, wenn überhaupt nur sehr schwachen, Fluoreszenzeigenschaften in Lösung wurde verzichtet, da diese aufgrund der geringen Intensität als nachrangig betrachtet werden. Jedoch könnte sich, unter Einbeziehung der Erkenntnisse der kristallographischen Untersuchungen die quantenchemische Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften im Festkörper als vielversprechend für ein rationales Farbstoffdesign herausstellen.

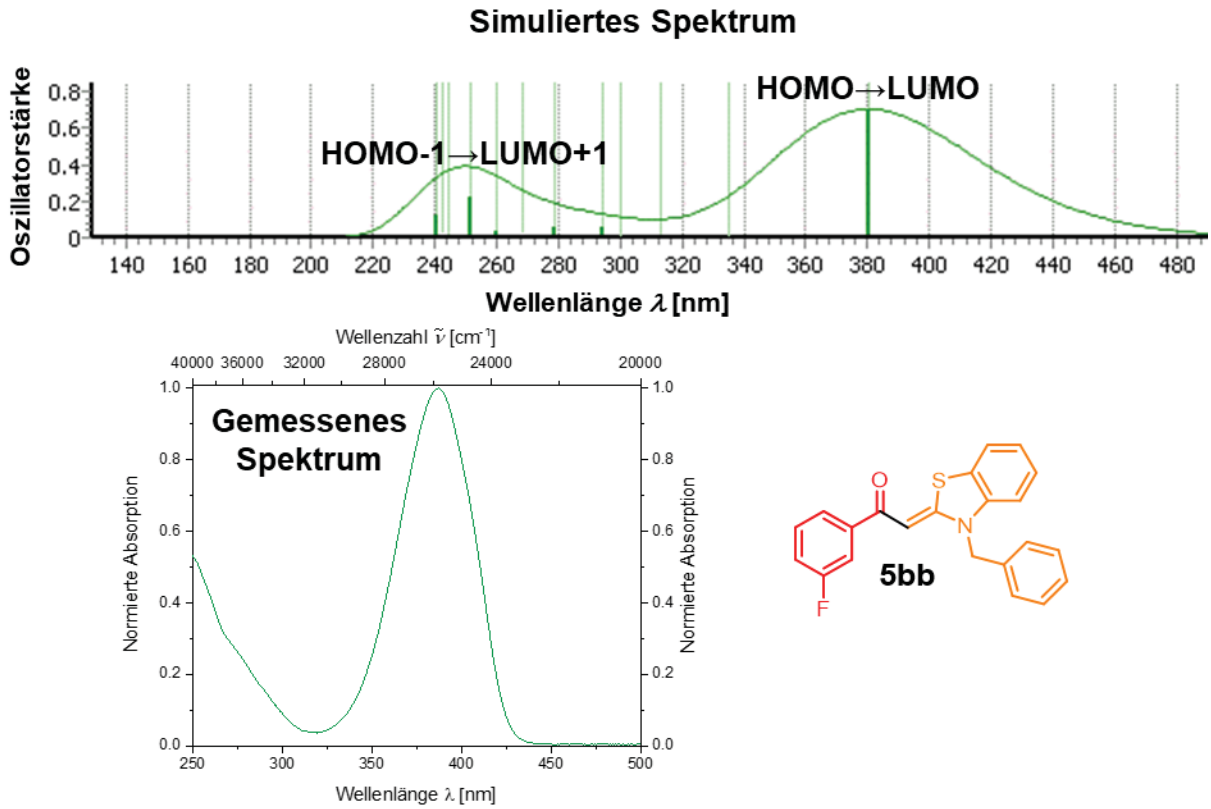


Abbildung 26: Vergleich des simulierten (B3LYP/6-31G**, PCM Ethanol) und gemessenem Absorptionsspektrum (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, *c(Abs.)* = 10^{-5} M) am Beispiel von Verbindung **5bb**.

3.2.4.3 Allgemeines AIE-Verhalten

Das Zusammenspiel von ausbleibender Fluoreszenz in Lösung und ausgeprägter Emission im Festkörper motivierte AIE-Studien dieser Chromophore durchzuführen. Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** sind löslich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, THF, 1,4-Dioxan und Ethanol, aber unlöslich in Wasser. Proben der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale wurden in verschiedenen Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser gelöst mit Wassergehalten zwischen 0 und 99 %, wobei Ethanol/Wasser-Gemische die deutlichsten Ergebnisse lieferten, welche im Folgenden detailliert diskutiert werden. Des Weiteren wurden auch Lösungsmittelgemische aus Cyclohexan und Dichlormethan getestet, jedoch konnte keine Aggregatbildung beobachtet werden. Es wurde eine Stammlösung des jeweiligen Chromophors in Ethanol hergestellt. Von dieser Stammlösung wurde eine definierte Menge entnommen und in einem 10 mL Messkolben zunächst die entsprechende Menge Ethanol vorgelegt, bevor die korrespondierende Menge Wasser hinzugegeben wurde. Um Alterungs- und Koagulationsprozesse der gebildeten Aggregate möglichst auszuschließen, wurden sämtliche Lösungen zunächst im Ultraschallbad 5 min lang behandelt, bevor beginnend mit den Lösungen des höchsten Wassergehaltes die Emissions- und Absorptionsspektren aufgenommen wurden. Ausgewählte Aggregatlösungen wurden zur Untersuchung der Aggregatstabilität über die Zeit für spätere Messungen zu definierten Zeitpunkten aufbewahrt. Dieses allgemeine Messprotokoll wurde für sämtliche, in dieser Dissertationsschrift aufgeführten Aggregatstudien angewendet, um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Für die Fotographien der Aggregatlösungen wurden direkt die entsprechenden Messlösungen verwendet.

Da auch die Reihenfolge der Lösungsmittelzugabe bei der Aggregatformation eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen kann, wurde diese testweise auch in invertierter Form vorgenommen, sodass nach Vorlegen des Farbstoffes zunächst das Lösungsmittel, in welchem sich der Chromophor nicht löst, in diesem Fall Wasser, hinzugegeben wurde. Somit bilden sich zunächst Solvathüllen um den hydrophoben Farbstoff, welche dann durch das schrittweise Zufügen des solubilisierenden Lösungsmittel, hier repräsentiert durch Ethanol, aufgebrochen werden, sodass es zur Bildung besser kontrollierter, definierter Aggregate kommt.[43, 52, 97, 256] So war diese inverse Zugabe der Solventien beispielsweise für die Indolon-Merocyanin-Triphenylamin-Bichromophore nach *Denißen* notwendig, um die selektive Bildung der weißlichtemittierenden Aggregate zu forcieren.[199] Jedoch zeigte sich, dass die Invertierung der Reihenfolge der Lösungsmittelzugabe keinen Einfluss auf die Aggregatbildung zur Folge hat, sodass das klassische Protokoll ausschließlich angewendet wurde.

Ein steigender Wassergehalt führt zur simultanen Verringerung der Löslichkeit des hydrophoben Farbstoffes, sodass die Bildung von emissiven Aggregaten beobachtet werden

kann. Zunächst sollen exemplarisch das AIE-Verhalten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale anhand von vier unterschiedlich substituierten Derivaten verglichen werden. Das Methoxy-substituierten Derivat **5c** fluoreszierte schwach in Lösung bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.01, sodass in diesem Fall nicht von einem AIE- sondern einem aggregationsinduziert verstärkten Emissionsverhalten (AIEE) gesprochen werden muss. Aufgrund der steigenden Polarität des Solvents sinkt die Fluoreszenzintensität zunächst bei steigendem Wassergehalt. Erst ab einem Wassergehalt von über 80 % kann die Bildung von emissiven Aggregaten beobachtet werden. Die Emissionsintensität steigt signifikant an, außerdem zeigt sich eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums $\lambda_{max(Em.)}$ zu 500 nm. Die weitere Erhöhung des Wassergehalts bedingt zudem die weitere Erhöhung der Emissionsintensität, bei einem Wassergehalt von 99 % wird die detektierte Emissionsintensität maximal (Abbildung 27, links). Ein vergleichbares Verhalten kann für das Furoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cr** observiert werden. Auch hier kann eine Aggregatbildung erst bei hohen Wassergehalten von über 80 % beobachtet werden, wobei erneut das Maximum der Emissionsintensität erst bei einem Wassergehalt von 99 % erreicht wird. Im Unterschied zum Methoxy-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5c** kann jedoch eine signifikant geringere Ausgangsfluoreszenz bei niedrigeren Wassergehalten gemessen werden. Aufgrund der geringen Intensität kann hier keine Fluoreszenzquantenausbeute gemessen werden, sodass hier die Grenze zu den AIE-Chromophoren überschritten wird. Das polaritätsinduzierte Absenken der Fluoreszenzintensität bei Wassergehalten zwischen 0 und 70 % kann erneut beobachtet werden (Abbildung 27, rechts). Die Emission ist in diesem Fall weiter bathochrom verschoben, sodass die Aggregatlösungen grün fluoreszieren mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 530 nm.

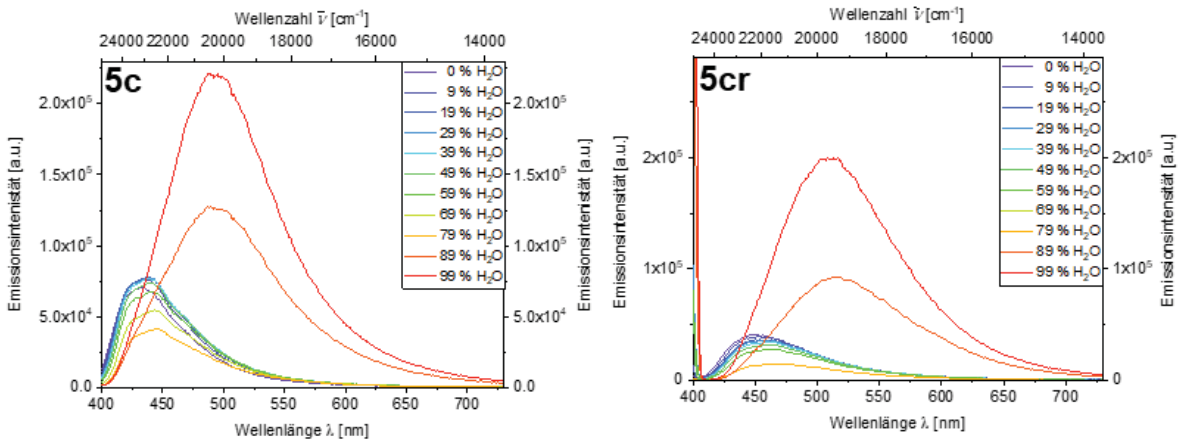


Abbildung 27: Emissionsspektren der Verbindungen **5c** und **5cr** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$).

Dieser Trend setzt sich für das unsubstituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ab** fort. Die Ausgangsintensität sinkt weiter und die Aggregate treten erneut bei Wassergehalten oberhalb von 80 % mit einer gleichzeitigen bathochromen Verschiebung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Emission zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 490 nm auf. Dies entspricht einer blauen Emission (Abbildung 28, links). Im Fall eines Cyano-Substituenten an der *para*-Position des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cd** kann keinerlei Emission bei niedrigen Wassergehalten detektiert werden. Erst bei einem Wassergehalt von über 80 % Prozent tritt ein definiertes Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 553 nm auf. Die kaum messbare Ausgangsemissionsintensität ist eine Folge des stark elektronenziehenden Charakters des Cyano-Substituenten, wie schon in Kapitel 3.2.4.1 dargelegt wurde. Die Emissionsintensität steigt daher um nahezu das 100-fache bei Aggregation. Dieses Verhalten ist somit für akzeptorsubstituierte Derivate ausgeprägter, da ein solcher Substituent den *Push-pull*-Charakter der Merocyanine zusätzlich weiter verstärkt, wohingegen elektronenschiebende Substituenten dem nativen *Push-pull*-Charakter der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in Teilen entgegenwirken. Dies ist mutmaßlich verantwortlich für das Absinken der Ausgangsfluoreszenzintensität bei akzeptorsubstituierten Derivaten und den Anstieg der Ausgangsfluoreszenzintensität bei donorsubstituierten Derivaten. Gleichzeitig zeigt sich zudem eine weitere Abhängigkeit der Emissionsfarbe im Aggregat vom gewählten Substituentenmuster. Des Weiteren kann im Falle von Derivat **5cd** die Emissionsintensität durch Erhöhung des Wassergehaltes auf 99 % nur geringfügig erhöht werden. Für die anderen diskutierten Derivate kann ein deutlich größerer Abstand der Emissionsintensität von 89 und 99 % festgestellt werden (Abbildung 28, rechts).

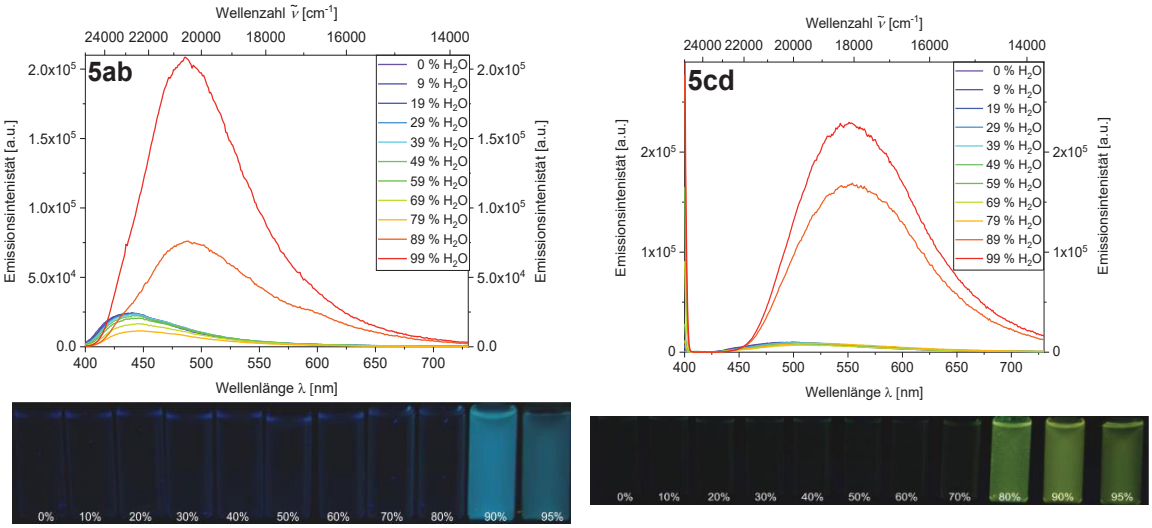


Abbildung 28: Emissionsspektren der Verbindungen **5ab** und 5**cd** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **5ab** und **5cd** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Anhand dieser diskutierten Beispiele kann geschlussfolgert werden, dass es sich beim hier diskutierten AIE-Verhalten um ein stoffklassenspezifisches Verhalten handelt, auch da das beobachtete Aggregationsverhalten für die untersuchten Derivate einander stark gleicht. Diese Effekte können möglicherweise der Unterdrückung des nichtstrahlenden Pfades der Depopulation des angeregten Singulett-Zustandes des aggregationsinduzierten RIM zugeordnet werden.

Neben der Untersuchung der Emissionseigenschaften dieser Chromophore wurden zudem die Absorptionseigenschaften bei unterschiedlichen Wassergehalten untersucht. Für alle vier Derivate **5c**, **5ab**, **5cd** und **5cr** kann bei Wassergehalten zwischen 0 und 80 % kein differierendes Absorptionsverhalten beobachtet werden. Übereinstimmend kann bei einem Wassergehalt von über 80 % und, in stärkerer Ausprägung, bei über 90 %, die Aggregation über das geänderte Absorptionsverhalten verfolgt werden. Es zeigt sich ein klares Streuverhalten, da die Absorptionsbande nicht zur Nulllinie zurückkehrt, dies indiziert die Formation von partikulären Aggregaten. Gleichzeitig tritt eine signifikante Linienverbreiterung auf und das entsprechende Absorptionsmaximum verschiebt sich bathochrom. Dieses Absorptions- und Emissionsprofil bei Aggregation spricht eher für die Bildung von Kristalliten bzw. amorphen Aggregaten.[43, 52, 97] Diese energetische Absenkung der Anregungenergie ist ebenfalls ein klares Indiz für die Bildung von Aggregaten. Außerdem kann dies mit der Stabilisierung des Dipols durch Zugabe eines polareren Lösungsmittel, in diesem Fall Wasser, erklärt werden (Abbildung 29).

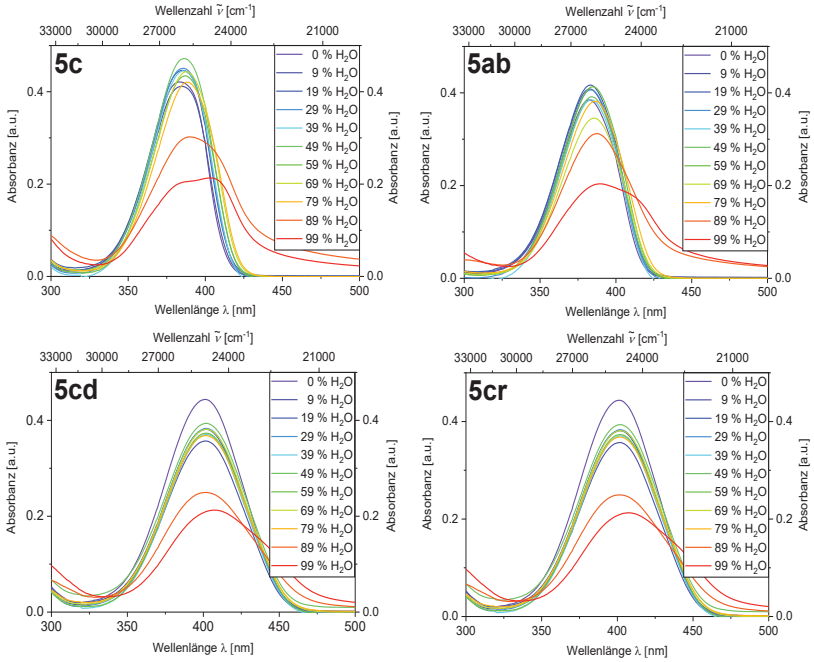


Abbildung 29: Absorptionsspektren der Verbindungen **5c**, **5ab**, **5cd** und **5cr** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M)

Für die zuvor diskutierten Derivate **5c**, **5ab**, **5cd** und **5cr** können auch die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und die Fluoreszenzlebenszeiten τ bei steigendem Wassergehalt untersucht werden. Erwartungsgemäß können mit Auftreten der Aggregate bei Wassergehalten über 80 % sowohl Φ_f und τ detektiert werden, welche mit zunehmend ansteigendem Wassergehalt ebenfalls einen Anstieg verzeichnen. Sowohl hinsichtlich der Lebenszeit als auch der Fluoreszenzquantenausbeute kann der signifikanteste Anstieg mit Φ_f = 0.06 und τ = 1.47 ns beobachtet werden, die Φ_f waren für die anderen untersuchten Derivate mit 0.05 geringer. Hinsichtlich der untersuchten Fluoreszenzlebenszeiten τ ist dieser Effekt noch ausgeprägter. So können für die anderen untersuchten Derivate lediglich Lebenszeiten von circa τ = 0.70 ns gemessen werden (Abbildung 30, **C** und **D**). Die Tatsache, dass diese Effekte für das Cyano-substituierte Derivat **5cd** die größte Ausprägung erfahren, kann über die Verstärkung der *Push-pull*-Eigenschaften sowie des *Charge-Transfer*-Charakters durch die stark elektronenziehenden Eigenschaften der Cyano-Substitution erklärt werden.

Es konnten sämtliche 111 dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** auf ihre AIE-Eigenschaften hin untersucht werden. Hierbei zeigt sich, dass ausschließlich für festkörperemissive Derivate emissionsverstärkende Aggregationseffekte beobachtet werden können. Wie bereits geschildert, zeigen donorsubstituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale eine größere Ausgangsfluoreszenz als vergleichbare, akzeptorsubstituierte Systeme, sodass die Erstgenannten als AIEE-Farbstoffe klassifiziert werden können, wohingegen alle anderen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als AIE-Chromophore bezeichnet werden können. Die Bildung von Aggregaten und der damit einhergehende deutliche Anstieg der Emissionsintensität kann für sämtliche Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale erst bei hohen Wassergehalten von über 70 % beobachtet werden. Insgesamt zeigt sich somit ein näherungsweise vergleichbares Aggregationsverhalten für sämtliche Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, die AIE-Eigenschaften können als inhärent stoffklassenspezifisch angesehen werden. Das Auftreten der Aggregate erst bei hohen Wassergehalten ist Folge der vergleichsweise polaren Natur der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und dem ausgeprägten Dipol, da eine Löslichkeit in polaren Solventien bzw. in polaren Lösungsmittelgemischen gegeben ist. Daher ist, im Vergleich zu konventionellen AIE-Chromophorsystemen wie Tetraphenylethen oder Hexaphenylsilol, welche in polaren Lösungsmittel deutlich schlechter löslich sind,[257] eine Löslichkeit bis zu hohen Wassergehalten gegeben, sodass erst bei hohen Wassergehalten die Aggregatbildung forciert wird (Abbildung 30, **A** und **B**).

Neben den im Zuge der Diskussionen in Kapitel 3.2.4.1 dargelegten, nicht festkörperemissiven Derivate, welche auch keine AIE-Eigenschaften aufweisen, kann ebenfalls für die Phenothiazinoyl-Derivate keine AIE-Eigenschaften beobachtet werden. Ebenso zeigen die entsprechenden Nitro-substituierten Derivate keine AIE-Effekte, dies kann durch die

desaktivierende, löschenden Eigenschaften der Nitro-Substituenten begründet werden.[258] Jedoch verdienen insbesondere die *N*-aliphatisch substituierten Derivate wie beispielsweise *N*-Methyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5t** besondere Beachtung. Diese Chromophore fluoreszieren zwar intensiv im Festkörper, jedoch kann für keines der *N*-aliphatisch substituierten Derivate AIE-Verhalten bei der gegebenen Messkonzentration beobachtet werden. Folglich ist der Stickstoff-gebundene Substituent maßgeblich verantwortlich für das AIE-Verhalten (Abbildung 30, **A** und **B**).

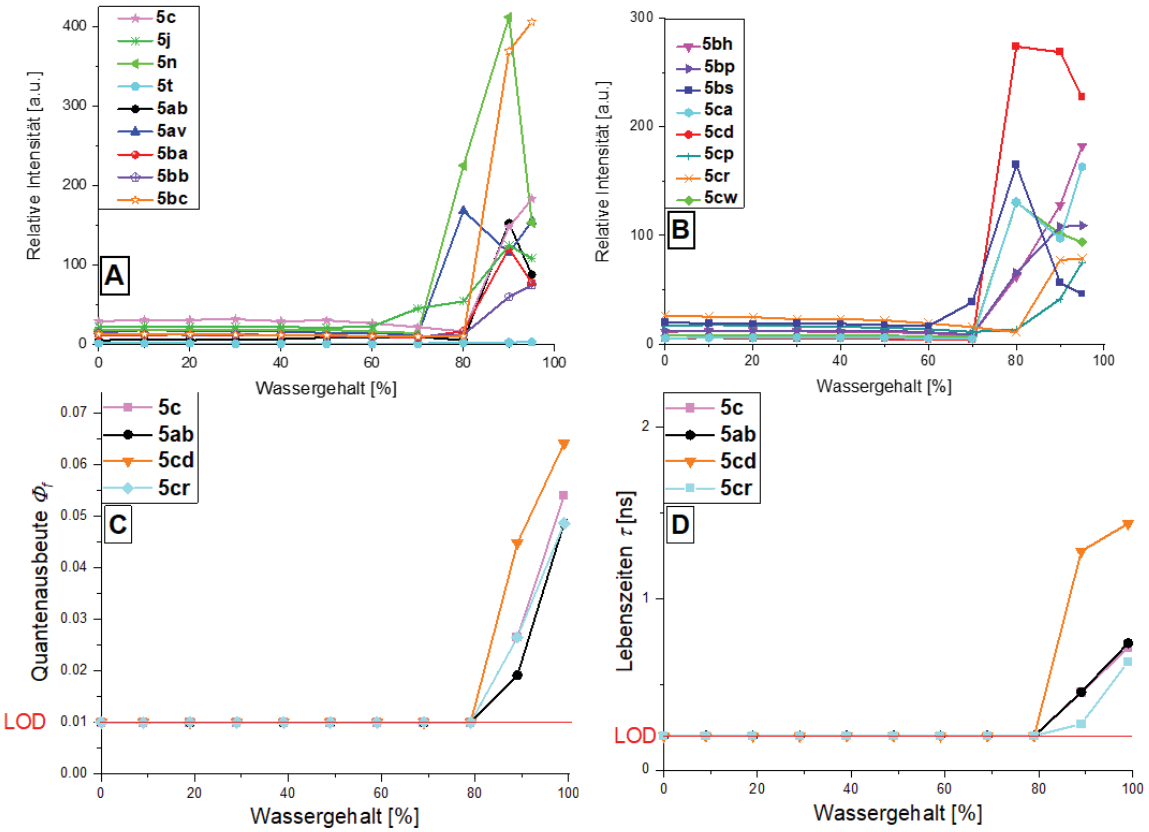
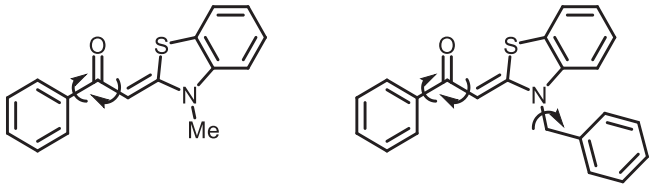


Abbildung 30: Emissionsintensität (**A**) und (**B**), Φ_f (**C**) und Fluoreszenzlebenszeiten τ (**D**) ausgewählter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** als Funktion des Wassergehaltes in verschiedenen Ethanol/Wasser-Gemischen (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

Da das *N*-methylierte Derivat **5t** bei der verwendeten Messkonzentration nicht im Aggregat fluoresziert, deutet dies darauf hin, dass der Benzylsubstituent verantwortlich für das Auftreten von AIE-Eigenschaften ist. Konsequenterweise kann geschlussfolgert werden, dass die beiden im Fall der *N*-Methyl-aliphatisch Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale frei drehbaren Einfachbindungen nicht ausreichen, um nach dem RIM-Mechanismus eine aggregationsinduzierte Emission zu erwirken. Liegt hingegen ein *N*-Benzyl-Substituent im untersuchten Molekül vor, kann eine weitere frei drehbare Einfachbindung, die des Benzylsubsituenten, durch Aggregation eingeschränkt werden. Die drei gemäß des RIM-Mechanismus in ihrer freien Beweglichkeit

eingeschränkten Einfachbindungen genügen zur Induktion einer Emission durch Aggregation (Schema 100). Es sei an dieser Stelle auf die Bedeutung dieses Postulates hinzuweisen, da dies den ersten Fall eines durch Benzylsubstitution hervorgerufenen AIE-Verhaltens markiert. Diese Entdeckung offeriert die Möglichkeit, durch Einführung von Benzylsubstituenten gezielt ein AIE-Verhalten bei nicht-AIE-aktiven Systemen hervorzurufen.



kein AIE-Verhalten **AIE-Verhalten**

Schema 100: Bedeutung der *N*-Benzylsubtitution der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale für das Auftreten der AIE-Eigenschaften.

Es ist jedoch als unwahrscheinlich anzusehen, dass das Auftreten von AIE-Eigenschaften ausschließlich durch das RIM-Modell erklärt werden kann. Stattdessen ist neben dem RIM-Mechanismus von einer Emissionsverstärkung durch *Through-space*-Interaktionen und die Bildung intermolekularer Dimere auszugehen.[105c, 123] Im Gegensatz zu intramolekularen Dimeren wie [2,2]-Paracyclophanen könnte hier davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen zwischen den π-Systemen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und den Benzylresten ursächlich für das Auftreten der Emission bei Aggregation sind (Abbildung 31). So konnte *Tang* bereits für verschiedene Phenylsysteme mit unterschiedlichen Spacer-Molekülen, abhängig von den entsprechenden Torsionswinkel, *Through-space*-Interaktionen als Ursache für AIE-Systeme nachweisen,[259] ebenso wie für 2-Phenylbenzo[*b*]thiophen-1,1-dioxid, bei welchen die *Through-space*-Interaktionen mittels kristallographischer Analyse und quantenchemischen Berechnungen nachgewiesen werden konnten.[260] Daher wäre es auch im Falle der vorliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale nötig die tiefergehende Analyse der Aggregate mit quantenchemischen und kristallographischen Methoden durchzuführen. Ebenfalls kann die Analyse der Reorganisationsenergien bzw. Geometrien des S_1[105c, 123] oder das Aufdecken von *Charge-Transfer*-Prozessen[124] den Nachweis der *Through-space*-Prozesse ermöglichen. Ein erstes Indiz stellen die gemessenen Fluroeszenzlebenszeiten τ im Aggregat dar, welche in vergleichbaren Größenordnungen wie in den Triphenylmethan-Chromophoren nach *Tang*[126b] lagen und als Indikator für solche *Through-space*-Prozesse dienen können. Einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme von intermolekularen Dimeren und *Through-space*-Interaktionen geben die *N*-Methylnaphthyl- und die *N*-3,4,5-Trimethoxybenzyl-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5w** und **5am**. Obwohl weder Naphthyl- noch Trimethoxybenzol-Gruppen AIE-aktive Chromophore darstellen, sondern im Falle des Naphthyl-Restes eher ACQ-Verhalten zeigen, also keine Co-Aggregation

unterlaufen, wirken sich beide *N*-Benzylreste deutlich konstruktiv auf das AIE-Verhalten aus. Dies spricht dafür, dass aufgrund der erhöhten Elektronendichte dieser Reste die Wechselwirkungen nach dem Modell der *Through-space*-Interaktionen ausgeprägter sind als für einfache *N*-Benzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, wodurch es zur Emissionsverstärkung im Aggregat kommt (Abbildung 31). Weitere Indizien konnten durch weiterführende Analyse der Kristalle ausgesuchter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale durch die Kooperationspartner *Woschko* und *Janiak* des Institutes für ACI Nanoporöse und nanoskalierte Materialien der Heinrich-Heine-Universität gefunden werden, diese werden im nachfolgenden Kapitel behandelt werden.

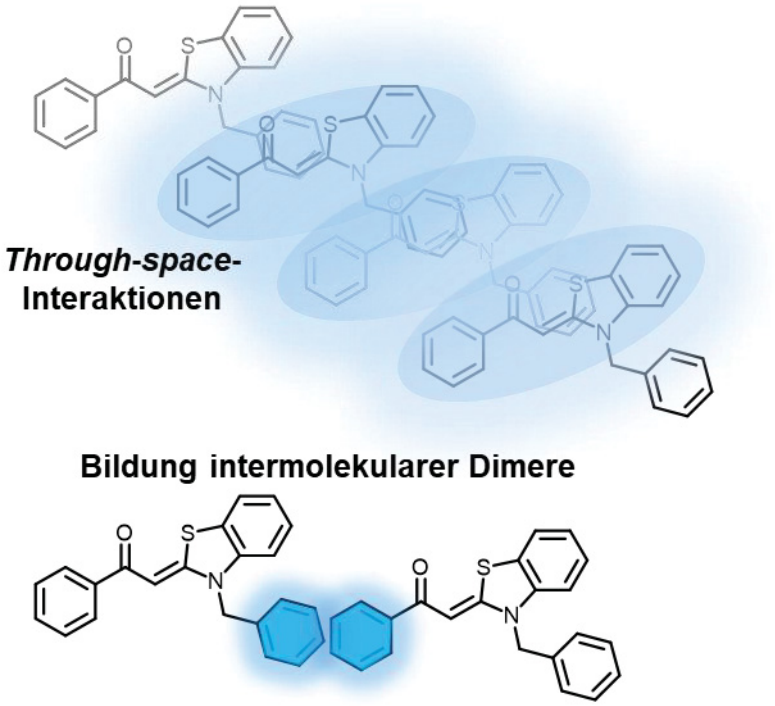


Abbildung 31: Postulierte Erklärungsmodelle auf Basis von *Through-space*-Interaktionen und intermolekularen Dimeren zur Rationalisierung der durch die *N*-Benzylsubstitution hervorgerufenen AIE-Effekten.

Zusätzlich zu den Emissionsstudien wurden von den Modellverbindungen **5c**, **5ab**, **5cd** und **5cr** Untersuchungen der Aggregatlösungen bei einem Wassergehalt von 89 und 99 % mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) durchgeführt. Somit konnten sowohl die Aggregatgrößen als auch der Polydispersitätsindex (PDI) der Aggregatlösungen bestimmt werden. Liegt der PDI bei einem Wert von 0.0 ist von einer uniformen Probe auszugehen. Der hydrodynamische Durchmesser der Farbstoffaggregate errechnet sich zu 160 und 410 nm für die untersuchten Chromophore. Es zeigte sich, dass bei einem höheren Wassergehalt von 99 % durchweg kleinere Aggregate erhalten wurden. Hier lagen die hydrodynamischen Radien bei 160 bis 240 nm, wohingegen die Radien bei einem Wassergehalt von 89 % mit 274 bis 410 nm deutlich größer waren. Dies entspricht auch den Erkenntnissen der durchgeführten

Emissionsstudien, da kleinere Aggregate zumeist stärker emissives Verhalten bewirken.[133b] So waren die Aggregatlösungen bei einem Wassergehalt von 99 % emissiver als bei einem Wassergehalt von 89 %. Hierbei muss festgehalten werden, dass die DLS-Messungen direkt nach Ansetzen der entsprechenden Aggregatlösungen durchgeführt wurden, da Alterungs- und Koagulationsprozesse die Aggregatgrößen beeinflussen und somit die Messergebnisse verfälschen könnten. Zudem kann für das Cyano-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd**, sowohl bei einem Wassergehalt von 89 % als auch von 99 % signifikant geringere mittlere Partikelradien als für die vergleichbaren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale gefunden werden. Dies spiegeln auch die aufgenommenen Aggregationsemissionsspektren wider, da für **5cd** stärker emissive Aggregate mit höheren Φ_f beobachtet werden können.

Des Weiteren kann mit steigendem Wassergehalt, und daher mit steigender Aggregation ein geringerer PDI für die observierten Aggregate gefunden werden. Liegt der PDI bei einem Wassergehalt von 89 % für die untersuchten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale im Bereich zwischen 0.205 bis 0.219, sinkt der PDI bei einem Wassergehalt von 99 % nahezu auf die Hälfte, sodass PDIs von 0.107 bis 0.145 beobachtet werden können. Die Einheitlichkeit der Aggregate nimmt mit steigendem Wassergehalt und folglich steigendem Aggregationsgrad zu (Tabelle 7).

Tabelle 7: Übersicht der mittels DLS-Messungen erhobenen Daten zu den Aggregaten der Verbindungen **5c**, **5ab**, **5cd** und **5cr** bei 89 und 99 % Wasser.

Bezeichnung	MW-Z-Ave [nm]	MW-PDI	MW-Intensität PSD [nm]	Standard-abweichung-Intensität PSD [nm]
5c, 89 % Wasser	398.1	0.216	462.9	43.27
5ab, 89 % Wasser	409.1	0.219	481.3	55.72
5cd, 89 % Wasser	273.9	0.206	277.9	35.57
5cr, 89 % Wasser	407.8	0.205	448.2	5.87
5c, 99 % Wasser	201.6	0.107	227.1	1.91
5ab, 99 % Wasser	238.3	0.145	270.4	9.48
5cd, 99 % Wasser	156.4	0.108	169.6	2.83
5cr, 99 % Wasser	214.9	0.118	240.5	8.27

Schließlich konnte die Stabilität der Aggregatlösungen mit dem bloßen Auge verfolgt werden. Bei den meisten Farbstoffen kommt es bei sehr hohen Wassergehalten aufgrund von Präzipitation zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigendem Wassergehalt (Abbildung 30, **A** und **B**). Die zeitliche Änderung der Emissivität der Aggregatlösungen kann als ein zusätzliches Indiz der Bildung von Aggregaten gewertet werden, welche mit der Zeit

„Alterungsprozesse“ durchlaufen. Diese Alterungsprozesse umfassen das Koagulieren und Wachsen der Aggregate bis zu einer kritischen Aggregatgröße, welche schließlich aufgrund von Gravitationskräften absinken.[261] Diese Koagulation der Aggregate kann anhand der DVLO-Theorie mit Nah- und Fernwirkungskräften der Aggregate untereinander erklärt werden.[262] Benannt wurde die DLVO-Theorie nach *Derjaguin*, *Landau*, *Verwey* und *Overbeek* und dient der Beschreibung der Stabilität von Kolloiden aufgrund wirkender attraktiver Dispersions- und repulsiver elektrostatischer Wechselwirkungen.[263] Diese Kräfte können aufgrund der zuvor postulierten *Through-space*-Wechselwirkungen und aufgrund der polaren Struktur der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale noch verstärkt werden.

Am Beispiel des Chlorpyridinoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cw** kann dieses Verhalten nachvollzogen werden. Bereits 4 h nach Ansetzen der Lösungen waren große Teile der Aggregate durch Koagulationsprozesse aus der Lösung ausgefallen. Augenscheinlich handelte es sich hierbei um amorphe Aggregatstrukturen. Dies war zudem mit einer Abnahme der Emissionsintensität verknüpft, gleichzeitig traten ausgeprägtere Streueffekte auf. Allerdings war ein Teil der Aggregate noch in gelöster Form vorhanden, sodass weiterhin ein Fluoreszenzsignal beobachtet werden konnte. Nach Ablauf von weiteren 8 h waren sämtliche Aggregate präzipitiert. Es konnte nahezu keine Emission mehr detektiert werden, nun war die amorphe Struktur der ausgefallenen, koagulierten Aggregate mit dem bloßen Auge erkennbar (Abbildung 32).

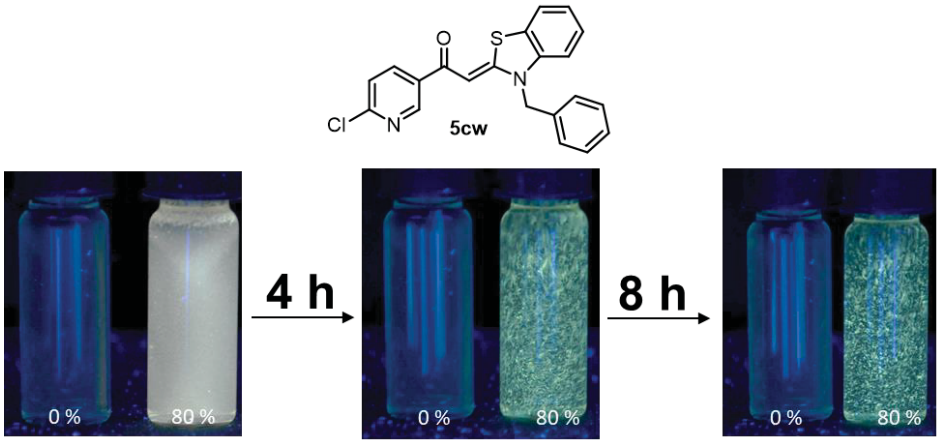


Abbildung 32: Augenscheinliche Wahrnehmung der Stabilität der Aggregatlösung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cw** (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Im Falle des Isoxazoyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5co** kann ein divergierendes Verhalten festgestellt werden. Bereits kurz nach Ansetzen der Aggregatlösungen, einem Zeitraum von 15 bis 30 min, konnte für einen Wassergehalt von 90 und 95 % die Bildung von makroskopisch erkennbaren Aggregaten verfolgt werden, wobei es sich, rein vom optischen Eindruck her bei den präzipitierten Aggregaten bei einem Wassergehalt von 95 % um größere Strukturen handelt als bei einem Wassergehalt von 90 % (Abbildung 33, links). Die makroskopischen Aggregate

konnten bei einem Wassergehalt von 90 % mittels Bestrahlung per UV-Taschenlampe (λ_{exc} = 365 nm) bei Tageslicht identifiziert werden (Abbildung 33, rechts). Hierbei handelt es sich weniger um amorphe Strukturen mit stark divergierenden Größen als um einheitlichere kristallitartige Strukturen. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass das Substitutionsmuster neben dem Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften einen ebenfalls signifikanten Einfluss auf die Stabilität von Aggregaten in wässrigen Lösungen als auch die Art der gebildeten Aggregate hat, also ob es sich beispielsweise um Kristallit-Aggregate oder amorphe Aggregatstrukturen handelt. Neben diesen Aggregatformen ist noch eine Vielzahl weiterer Aggregatstrukturen denkbar wie beispielsweise lamellare, vesikuläre oder auch mizellare Strukturen.[43, 133b, 264] Daher könnte die weiterführende Untersuchung der Beeinflussung der Aggregatformen und -stabilitäten eine weitere Stellschraube auf dem Weg zu einem rationalen Eigenschaftsdesign dieser neuartigen, hochrelevanten AIE-aktiven Chromophorklasse sein.

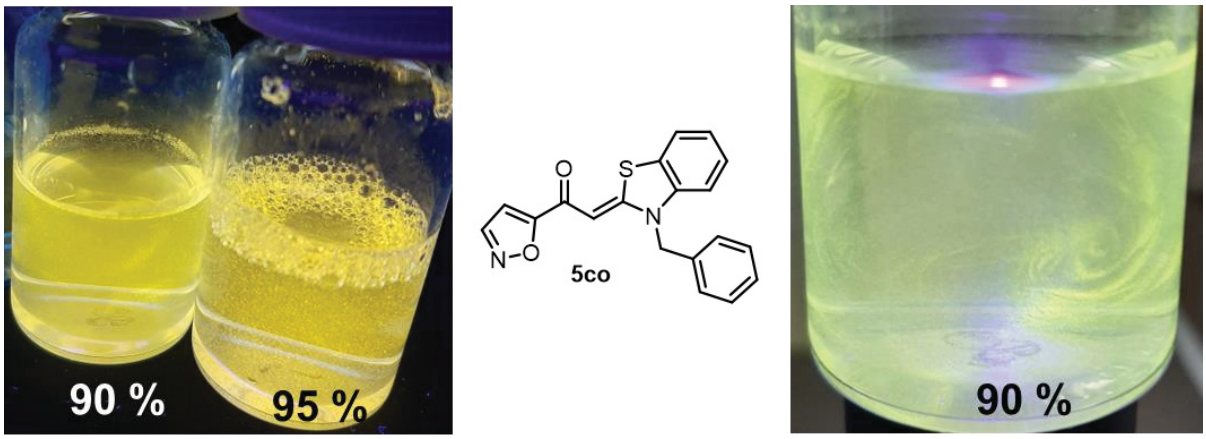
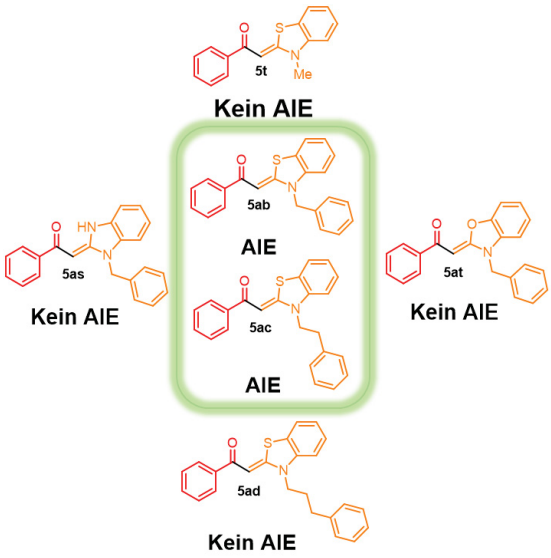


Abbildung 33: Augenscheinliche Wahrnehmung ausgesuchter Aggregatlösungen des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5co** (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm) (links) und bei Tageslicht und Bestrahlung mit UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

3.2.4.4 Kontrolle der Emissionseigenschaften mittels Substituentenschlüssel

Die durchgeführten Studien der Festkörperemission und der Emissionseigenschaften im Aggregat der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale offenbaren bereits insbesondere hinsichtlich der Emissionsfarbe im Festkörper eine starke Eigenschaftskontrolle über das entsprechende Substitutionsmuster. Jedoch können diese Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale aufgrund der umfassenden, dargestellten Substanzbibliothek auf eine nächste Ebene gehoben werden, um durch den systematischen Vergleich und das Herausarbeiten von vergleichbaren Eigenschaften für similär substituierte Derivate einen Baukasten für diese Stoffklasse zu entwerfen, mit dem ein passgenaues Einstellen aller Aspekte der Emissionseigenschaften im Festkörper und im Aggregat möglich ist.

Zunächst gibt es für die Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale ein sogenanntes „AIE-Fenster“, also einen Bereich des Strukturraums der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, bei dem AIE-Eigenschaften auftreten. Im Falle der Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale umfasst dieses „AIE-Fenster“ sowohl *N*-benzylierte als auch *N*-Ethylbenzol-subsituierte Derivate, wobei *N*-benzylierte Systeme zweifelsfrei das Optimum darstellen, da die AIE-Eigenschaften für diese Systeme deutlich ausgeprägter sind als für das untersuchte *N*-Ethylbenzol-subsituierte Derivat. Weder die Benzimidazol- noch die Benzoxazol-Analoga der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zeigen AIE-Eigenschaften, auch eine Festkörperfluoreszenz kann nicht beobachtet werden. Aliphatisch subsitutierte Derivate fluoreszieren zwar im Festkörper, zeigen aber bei der gegebenen Messkonzentration keine Emission im Aggregat und auch bei der Verlängerung des Substituenten am Stickstoff um eine CH_2-Einheit kann kein AIE-Verhalten mehr festgestellt werden. Somit verhalten sich alle *N*-Propylbenzol-Derivate sowie zusätzlich erweiterte Systeme wie *N*-aliphatisch substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und nicht mehr wie benzylische Systeme (Schema 101).



Schema 101: AIE-Fenster der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale.

Substitution am Aroyl-Rest

Begonnen werden soll die Diskussion durch den Vergleich der Eigenschaftsbeeinflussung der Substitution an der Aroyl-Einheit, welche einen enormen Einfluss sowohl auf Emissionsfarbe im Festkörper aber auch im Aggregat hat. So führen Methoxy- und aliphatische Gruppen an der Aroyl-Einheit zu einer blauen Emission im aggregierten Zustand ($\lambda_{max(Em.)}$ = 470 – 490 nm), halogenierte Derivate lumineszieren blaugrünlich ($\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm) sowie die meisten heterocyclischen Einheiten, wie zum Beispiel Thienyl- oder Furyl-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Bei Platzierung zweier Halogenide am entsprechenden Aroyl-Rest, kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der AIE-Emission, sodass die Aggregatlösung grün fluoresziert ($\lambda_{max(Em.)}$ = 520 – 540 nm). Dies kann auch für Trifluormethyl-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale beobachtet werden. Hydroxy- oder Cyanosubstituenten an der Aroyl-Einheit führen zu einer intensiveren Rotverschiebung, was in einer gelben Emissionsfarbe im Aggregat resultiert ($\lambda_{max(Em.)}$ = 550 – 540 nm). Die Verwendung von Benzophenoyl sowie von Isoxazoyl als entsprechende Aroyl-Einheit liefert eine Emission von orangem Licht im aggregierten Zustand ($\lambda_{max(Em.)}$ = 540 – 570 nm). Die ausgeprägteste Rotverschiebung wird schließlich für den Fluorenon-substituierten Farbstoff beobachtet ($\lambda_{max(Em.)}$ = 600 nm). Wie bereits zuvor geschildert, kann für zu stark elektronenziehende Substituenten kein AIE-Verhalten festgestellt werden, wie bei den nitrosubstituierten Derivaten **5ck**, **5cl** und **5cm**. Der Vergleich von *ortho*-, *meta*- und *para*-Substitution an der Aroyl-Funktionalität, welcher exemplarisch für die chlorierten Verbindungen **5bh**, **5bj** und **5bk** vollzogen werden soll, offenbart einen deutlichen Einfluss, sowohl auf das Emissionsverhalten in den Aggregaten als auch im Festkörper. Während *meta*- und *para*-Substitution die Fluoreszenzfarbe in ähnlicher Weise beeinflussen, führt eine *ortho*-Substitution zu einer kleinen hypsochromen Verschiebung der Festkörperemissionsfarbe und des entsprechenden Emissionsmaximums und verringert simultan die Festkörperquantenausbeute Φ_f von 0.09 auf 0.06 (Abbildung 34). Dies kann auch einer Verdrillung der Aroyl-Einheit aus der Ebene zugeschrieben werden, wie die in Kapitel 3.2.4.2 diskutierten quantenchemischen Rechnungen für die Serie aus 2-, 3- und 4-Fluor-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zeigen. Der identische Trend kann für sämtliche Serien an *ortho*- *meta*- und *para*-substituierten Verbindungen mit dem identischen Substituenten beobachtet werden. Auch für das AIE-Verhalten wird ferner der gleiche Effekt auf die Quantenausbeute beobachtet. Das *ortho*-substituierte Derivat **5bk** beginnt im Vergleich zum *para*-substituierten Farbstoff **5bh** bei höheren Wasseranteilen zu aggregieren (Abbildung 34). Das *meta*-substituierte Derivat **5bj** zeigt hingegen ein unerwartetes Verhalten, während die Quantenausbeute im Festkörper Φ_f ziemlich ähnlich ist, ist die Emission signifikant bathochrom zu einer grünen Emissionsfarbe hin verschoben ($\lambda_{max(Em.)}$ = 536 nm). Ein identischer Trend kann für die AIE-Emissionsfarbe beobachtet werden, die ebenfalls zu größeren Wellenlängen

verschoben ist. Weiterhin steigt die Quantenausbeute Φ_f bei der Aggregation von 0.09 am Maximalpunkt für die *ortho*-Substitution auf 0.13 für das *meta*-Isomer (Abbildung 34).

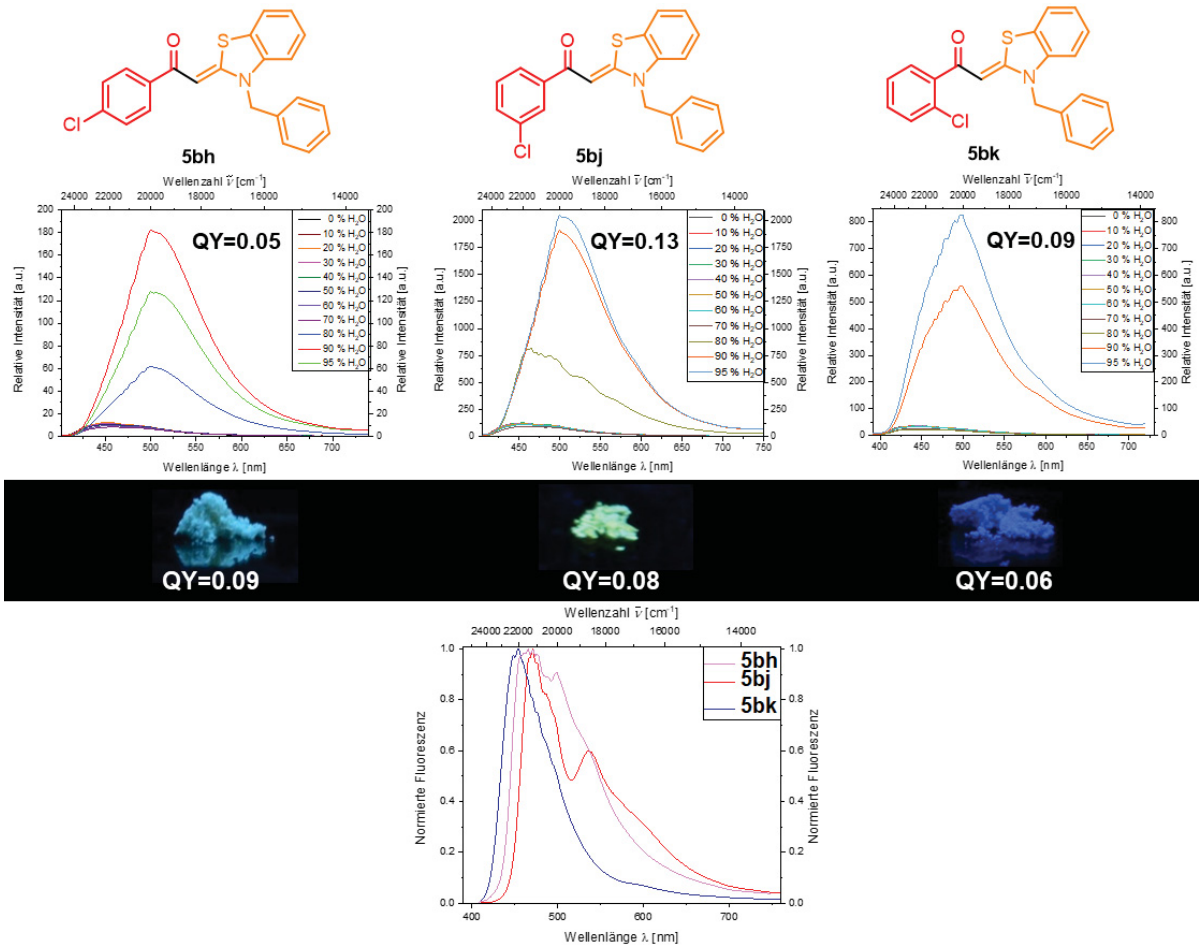


Abbildung 34: Oben: Emissionsspektren von **5bh** (links), **5bj** (Mitte) und **5bk** (rechts) in Ethanol/Wasser-Gemischen bei steigendem Wassergehalt (aufgenommen bei T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$); 2. Reihe: Festkörperfluoreszenzfarbe von **5bh** (links), **5bj** (Mitte) und **5bk** (rechts) (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); Unten: Normierte Festkörperemissionsspektren von **5bh**, **5bj** und **5bk** (T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$).

AIE-Kontrolle über die aliphatische Kettenlänge

Zusätzlich kann der Startpunkt der Aggregation durch Variation der aliphatischen Kettenlänge am Aroyl-Rest gesteuert werden. Während das 4-Tolyl-Derivat **5n** bei Wasseranteilen über 80 % beginnt Aggregate zu bilden, bildet der 4-Hexyl-substituierte Farbstoff **5m** bereits bei Wasseranteilen von 70 % Aggregate und eine *n*-Decylkette in *para*-Position des Aroylrests (**5l**) führt bei Wasseranteilen von 60 % zur Bildung von Aggregaten. Dieser frühe Beginn der Aggregation bei niedrigeren Wasseranteilen steht im Einklang mit der erhöhten Hydrophobie, hervorgerufen durch längere aliphatische Ketten. Dazu trägt auch die erhöhte sterische Hinderung bei der Farbstoffannäherung bei, die durch die erhöhte aliphatische Kettenlänge verursacht wird, was konsequenterweise die π-π-Stapelung der Chromophore verringert und

somit die AIE-Effekte weiter verstärkt. Die Einführung einer aliphatischen Kette erhöht Φ_f von 0.06 für **5n** auf 0.14 für **5m**. Eine weitere Verlängerung der aliphatischen Kette hat einen allmählichen Abfall der Quantenausbeute Φ_f auf 0.09 für Derivat **5l** zur Folge, wahrscheinlich aufgrund einer schlechteren Löslichkeit der Farbstoffe in polareren Lösungsmittel-Gemischen (Abbildung 35).

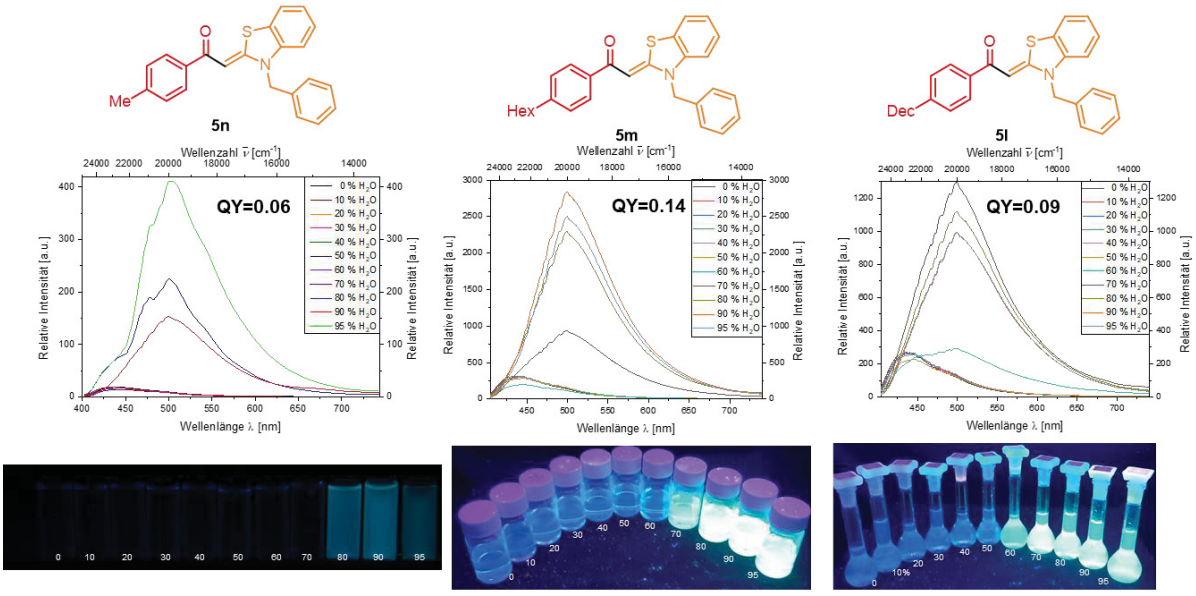


Abbildung 35: Emissionsspektren von **5n** (links), **5m** (Mitte) und **5l** (rechts) in Ethanol/Wasser-Gemischen bei steigendem Wassergehalt (aufgenommen bei T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **5n**, **5m** und **5l** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Einfluss mehrerer Substituenten am Aroyl-Rest

Bei der Analyse des Einflusses mehrerer Substituenten kann der Haupteinfluss auf die Position der Substituenten an der Aroyl-Einheit zurückgeführt werden. Den dominantesten Beitrag auf die photophysikalischen Eigenschaften von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen liefert die *para*-Position, sobald zwei oder mehr Substituenten an der Aroyl-Einheit lokalisiert sind. *Para*-Substituenten steuern maßgeblich die Emissionseigenschaften sowohl im Festkörper als auch in aggregierter Form, unabhängig von anderen Substituenten. In Abwesenheit von *para*-Substituenten definiert die *ortho*-Position die photophysikalischen Eigenschaften, während die *meta*-Position nur einen vergleichsweise geringen Einfluss ausübt. Dies wird eindeutig durch den Vergleich des 2-Chlor-4-nitro-substituierten Derivats **5cl** mit dem 2-Chlor-5-nitro-substituierten Derivats **5bo** belegt. Die 4-Nitro-Substitution zeichnet sich verantwortlich für eine massive bathochrome Verschiebung der Festkörperemission bis zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 731 nm und es kann, wie für die ausschließlich 4-Nitro-substituierte Verbindung typisch, kein AIE-Verhalten beobachtet werden. Eine Platzierung des Nitro-Substituenten an der 5-Position ändert dieses Verhalten deutlich. So bewirkt der 2-Chlor-Substituent eine weitaus geringere

bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums für **5cl** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 622 nm) und es kann nur ein schwaches AIE-Verhalten beobachtet werden. Zwar hat der Nitro-Substituent an der 5-Position einen nicht von der Hand zu weisenden Effekt auf die Eigenschaften des Systems, was beim Vergleich zum reinen 2-Chlor-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal deutlich wird. Trotzdem liegt die Eigenschaftsdominanz eindeutig beim 2-Chlor-Substituenten und nicht beim *meta*-Substituenten. Der Vergleich der Chlor-Fluor-substituierten Derivate **5bd** und **5bl** stützt die Postulate weiter. Der kleinere Fluor-Substituent in *ortho*-Position liefert eine deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f sowohl in aggregierter Form am Maximalpunkt (0.10 vs. 0.04) als auch im festen Zustand (0.15 vs. 0.06). Außerdem werden die Emissionsmaxima durch den Wechsel von einer 2-Fluor- zu einer 2-Chlor-Substitution hypsochrom verschoben ($\lambda_{max(Em.)}$ = 489 nm vs. $\lambda_{max(Em.)}$ = 455 nm) (Abbildung 36). Bei der Aggregation kehrt sich die Verschiebung des Emissionsmaximums um und verursacht eine Rotverschiebung für die 2-Chlor-Substitution. Der Vergleich von 2,4-Chlor- und 3,5-Chlor-Substitution zeigt elegant die Dominanz der *para*-Position hinsichtlich der beobachteten Eigenschaften, da sich die 2,4-disubstituierte Verbindung ähnlich verhält wie das 4-Chlor-substituierte Derivat in Bezug auf AIE-Verhalten und Festkörperemissionseigenschaften (vgl. Abbildung 30). Lediglich die Quantenausbeute im aggregierten Zustand ist vermindert und kann wahrscheinlich einer durch die 2-Chlorsubstitution verursachten Verdrillung der Aroyl-Einheit aus der Ebene zugeschrieben werden (siehe hierzu Kapitel 3.2.4.2). Für die 3,5-Dichlor-Substitution ist ein ähnliches Verhalten wie für das 3-Chlor-Derivat sowohl für die Festkörperemission als auch für das AIE-Verhalten zu sehen. Es liegt eine bathochrome Verschiebung der Emissionsfarbe zu einer deutlichen grünen Emissionsfarbe vor. Die Quantenausbeute Φ_f im Aggregat steigt jedoch auf 0.07, während die Festkörperquantenausbeute Φ_f gleichzeitig auf 0.06 abfällt (Abbildung 36).

Interessanterweise kommt es durch den Wechsel von einer 2,4-Dichlor- zu einer 3,5-Dichlor-Substitution zu einer deutlich früheren Bildung der Aggregate. Während im Falle der 2,4-disubstituierten Verbindung **5bm** eine Aggregation erst ab einem Wassergehalt von 80 % auftrat, konnte eine messbare Aggregation im Fall der 3,5-disubstituierten Verbindung **5bn** bereits ab einem Wassergehalt von 60 % festgestellt werden (Abbildung 36). Möglicherweise verhindert die durch die Di-*ortho*-Substitution hervorgerufene Verdrillung der Aroyl-Einheit die Bildung der Aggregate bei niedrigeren Wassergehalten, erst bei entsprechend höherem Wassergehalt wird eine Aggregation durch mangelnde Solubilisierung forciert. Da dieser angenommene Störfaktor und die resultierende Verdrillung der Aroyl-Einheit bei Verbindung **5bn** nicht vorliegt, kann es zu einer früheren Aggregation kommen.

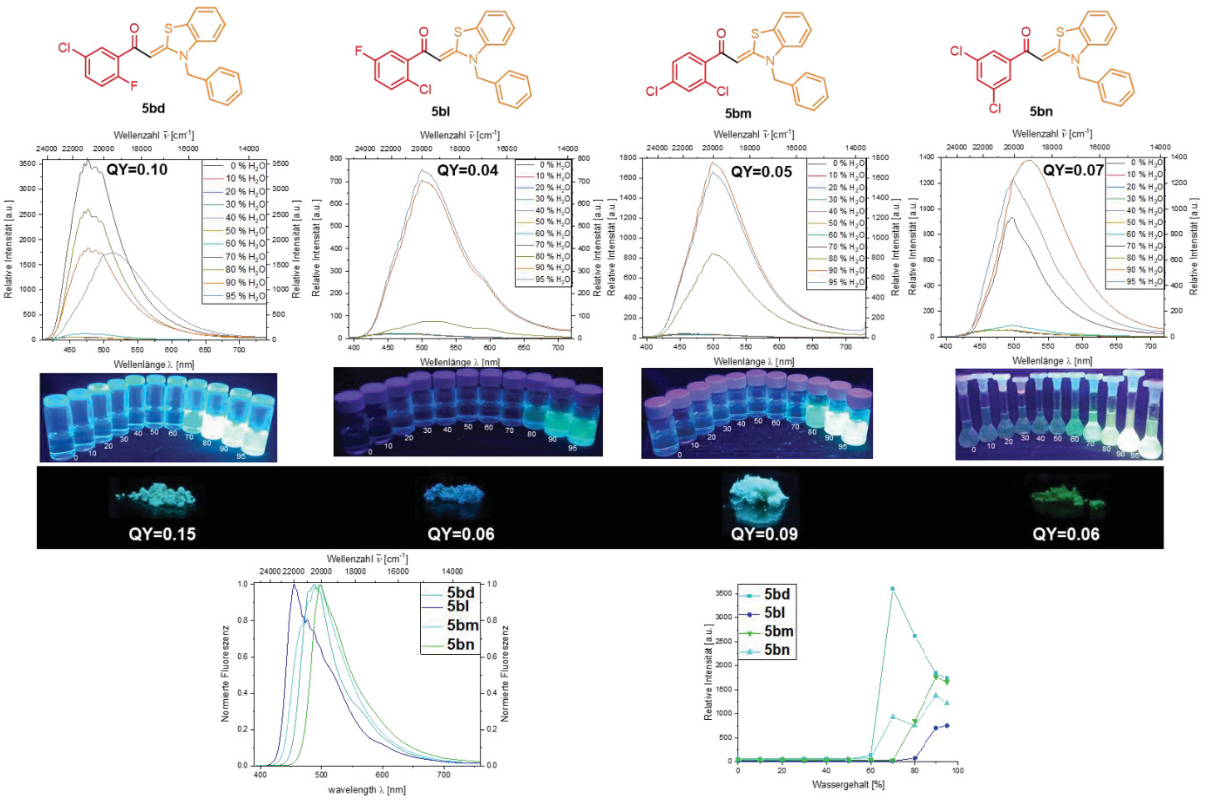


Abbildung 36: Oben: Emissionsspektren von **5bd** (links), **5bl** (Mitte links), **5bm** (Mitte rechts) und **5bn** (rechts) in Ethanol/Wasser-Gemischen bei steigendem Wassergehalt (aufgenommen bei T = 298 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$); 2. Reihe: augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindungen **5bd**, **5bl**, **5bm** und **5bn** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); 3. Reihe: augenscheinliche Wahrnehmung der Festkörperemission der Verbindungen **5bd**, **5bl**, **5bm** und **5bn** (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); Unten, links: Normierte Festkörperemissionsspektren von **5bd**, **5bl**, **5bm** und **5bn** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$); Unten, rechts: Intensitätsverlauf bei Aggregation der Verbindungen **5bd**, **5bl**, **5bm** und **5bn**.

Einfluss der Substituenten am Benzothiazol

Die Variation des Substitutionsmusters am Rest R^3 am Benzothiazolrest offenbart eine andere Art von Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Während ein Einfluss auf die Emissionsfarbe im Festkörper oder in den Aggregaten ausbleibt, ist lediglich für den elektronenziehenden Chlorsubstituenten im Fall der Verbindung **5ar** eine geringe bathochrome Verschiebung im Aggregat und im Festkörper nachweisbar. Bei der Aggregation bewirken elektronenziehende Chlor-Substituenten wie im Fall der Verbindung **5ar** hinsichtlich der Quantenausbeute Φ_f eine geringe Abnahme, während elektronenschiebende Substituenten wie Methoxy-Substituenten wie bei **5an** Φ_f bei Aggregation leicht erhöhen im Vergleich zu Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen ohne Substituenten am Benzothiazol. Im Fall von zwei Methylgruppen am Benzothiazolkern (**5ap**) wird Φ_f aufgrund der schlechten Löslichkeit des Chromophors abgeschwächt. Unerwarteterweise kann sowohl für das Dimethyl-substituierte Derivat **5ap** als auch für die Chlor-substituierte Verbindung **5ar** bei der Aggregation ein zweites

Maximum bei höheren Wellenlängen beobachtet werden. Zusätzlich ist vor der Induktion der Aggregation die Fluoreszenz beider Chromophore ausgeprägter als bei vergleichbaren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen (Abbildung 37). Der weitaus größere Einfluss der Benzothiazol-Substitution wird zwangsläufig auf die Festkörperemissionsquantenausbeute Φ_f ausgeübt. Für elektronenziehende Substituenten wie bei **5ar** verringert sich die Quantenausbeute Φ_f leicht auf 0.09 im Vergleich zu $\Phi_f = 0.11$ für das unsubstituierte Derivat **5ab**. Für das Dimethyl-substituierte Derivat **5ap** hingegen wird Φ_f im Festkörper nahezu verdoppelt ($\Phi_f = 0.21$) und für das Methoxy-substituierte Derivat **5an** ist die Quantenausbeute sogar noch weiter auf $\Phi_f = 0.24$ aufgrund der durch den stark elektronenschiebenden Charakter der Substituenten erhöhten Elektronendichte erhöht (Abbildung 37).

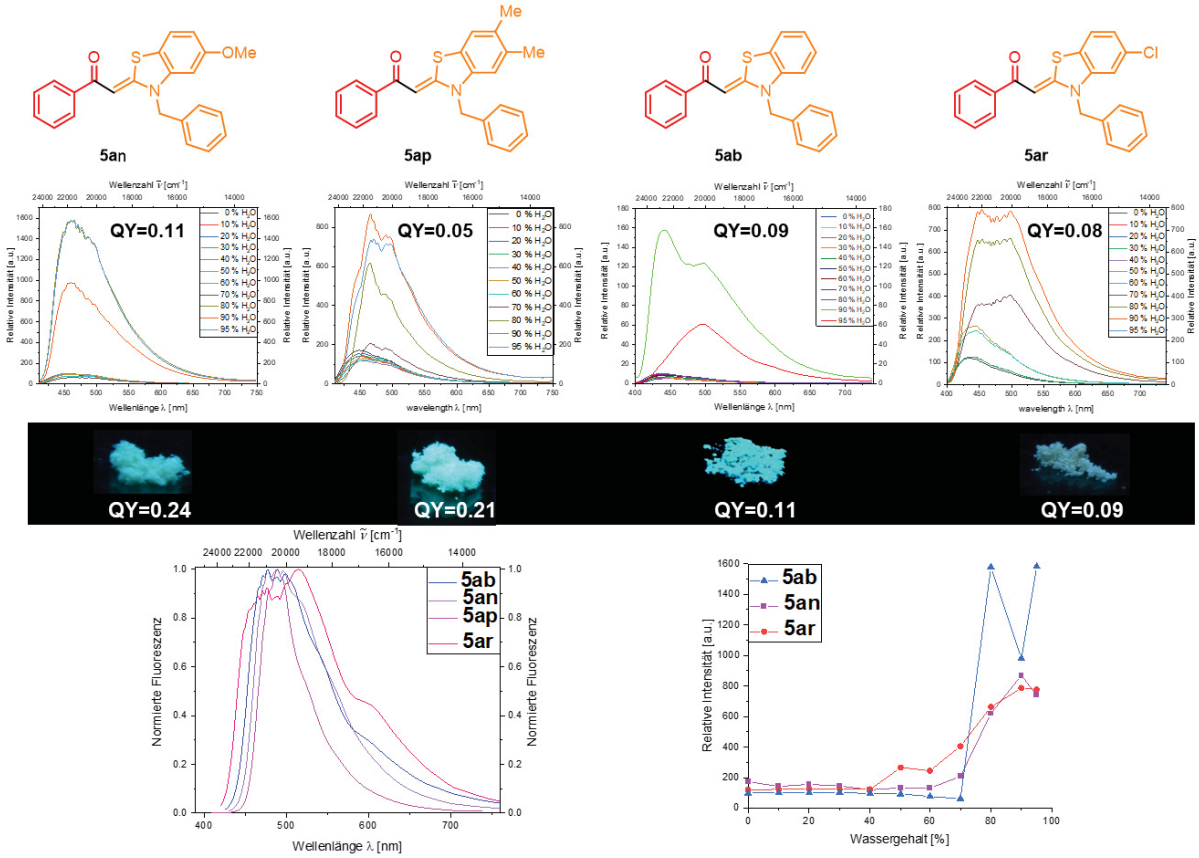


Abbildung 37: Oben: Emissionsspektren von **5an** (links), **5ap** (Mitte links), **5ab** (Mitte rechts) und **5ar** (rechts) in Ethanol/Wasser-Gemischen bei steigendem Wassergehalt (aufgenommen bei T = 298 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$); 2. Reihe: augenscheinliche Wahrnehmung der Festkörperemission der Verbindungen **5an**, **5ap**, **5ab** und **5ar** (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); Unten, links: Normierte Festkörperemissionsspektren von **5an**, **5ap**, **ab** und **5ar** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$); Unten, rechts: Intensitätsverlauf bei Aggregation der Verbindungen **5an**, **5ap**, **5ab** und **5ar**.

Zirkulation der Substituenten

Schließlich sollen alle zuvor diskutierten Effekte betrachtet und kombiniert werden, daher wurde ein Cyano- und ein Methoxy-Substituent an den verschiedenen Substitutionspositionen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundstruktur platziert. Obwohl alle vier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale Regioisomere sind, unterscheiden sich die photophysikalischen Eigenschaften stark. Hinsichtlich der Festkörperemissionseigenschaften führt der Methoxy-Substituent in *para*-Position der Aroyl-Einheit zu einer blauen Emission im Festkörper (**5e**, $\lambda_{max(Em.)}$ = 497 nm). In Abwesenheit von Substituenten am Aroylrest, wie es bei Derivat **5ao** der Fall ist, ist die Festkörperemissionsbande signifikant bathochrom verschoben, was zu einer dunkelgelben Emission führt. Dies ist einer veränderten Geometrie des Systems aufgrund des Benzothiazol-Benzyl-Substitutionsmusters zuzuschreiben. Durch die Platzierung eines Cyano-Substituenten an der Aroyl-Einheit und eines Methoxy-Substituenten am Benzylrest, wird eine orange Festkörperemission (**5cc**, $\lambda_{max(Em.)}$ = 590 nm) generiert, die durch den dominierenden Einfluss der 4-Cyano-Aroyl-Einheit verursacht wird. Ist der Methoxy-Substituent hingegen am Benzothiazol gebunden (**5ci**), wird die Emission weiter bathochrom zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 602 nm verschoben (Abbildung 38). Für die Quantenausbeute Φ_f der Festkörperemission werden aufgrund einer Nivellierung des Einflusses der verschiedenen Substituenten keine signifikanten Unterschiede gefunden, da einerseits Cyano-Substituenten an der Aroyl-Einheit die Quantenausbeute Φ_f reduzieren, andererseits aber der Methoxy-Substituent an der Benzothiazol-Einheit eine Erhöhung der Quantenausbeute Φ_f nach sich zieht. Daher wurden vergleichbare Quantenausbeuten mit Φ_f = 0.06 – 0.07 für die vier hier untersuchten Derivate gefunden.

Das AIE-Verhalten wird auch stark durch die Veränderung der Positionen der Substituenten beeinflusst. Farbstoff **5e** zeigt ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu dem ausschließlich Methoxy-substituierten Derivat **5c** mit einer blauer Emission bei Aggregation bei Wasseranteilen von über 80 % und mit Φ_f = 0.08, was den observierten Φ_f für **5c** entspricht. Wenn beide Substituenten ihre Positionen tauschen, ändert sich Φ_f nicht und die Aggregation beginnt wiederum bei Wasseranteilen von über 80 %, was typisch für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit Substituenten an der Aroyl- und Benzyleinheit ist, falls das auftretende hydrophobe Verhalten nicht betroffen ist. Verglichen mit dem ausschließlich Cyano-substituierten Derivat **5cd** sind die AIE-Emissionsbanden aufgrund des 4-Methoxy-Benzyl-Substituenten signifikant hypsochrom verschoben, was folglich zu einer grünen Emissionsfarbe im Aggregat führt. Beim Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ao** wird die Emission bei Aggregation drastisch bathochrom verschoben, von anfänglich $\lambda_{max(Em.)}$ = 450 nm zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 550 nm nach der Aggregation. Gleichzeitig setzt die Aggregation erst bei höheren Wasseranteilen ein, was ebenfalls typisch ist für ein Benzothiazol-Benzyl-Substitutionsmuster. Durch die Angleichung beider

Substituenten bewegt sich die Quantenausbeute Φ_f wieder in der gleichen Größenordnung wie zuvor diskutiert. Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ci** beginnt ebenfalls bei einem Wasseranteil von 80 % zu aggregieren und fluoresziert gelb im Aggregat bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 550 nm, verursacht durch den 4-Cyano-Substituenten an der Aroyl-Einheit. Aber das Zusammenspiel der Substituenten von **5ci**, insbesondere der Einfluss des Methoxy-Substituenten am Benzothiazol, führt zu einem signifikanten Anstieg von Φ_f bei der Aggregation auf 0.16 (Abbildung 38). Alle diese beispielhaften Postulate werden weiter bestätigt durch die Gesamtheit photophysikalischer Daten der 111 Derivate, welche die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Substanzbibliothek umfassen. Es kann allerdings kein signifikanter Einfluss des Substitutionsmusters auf die Fluoreszenzlebensdauer τ beobachtet werden. Daher wurde dieser Aspekt bei der systematischen Untersuchung der Beeinflussbarkeit der photophysikalischen Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale nicht weiter betrachtet.

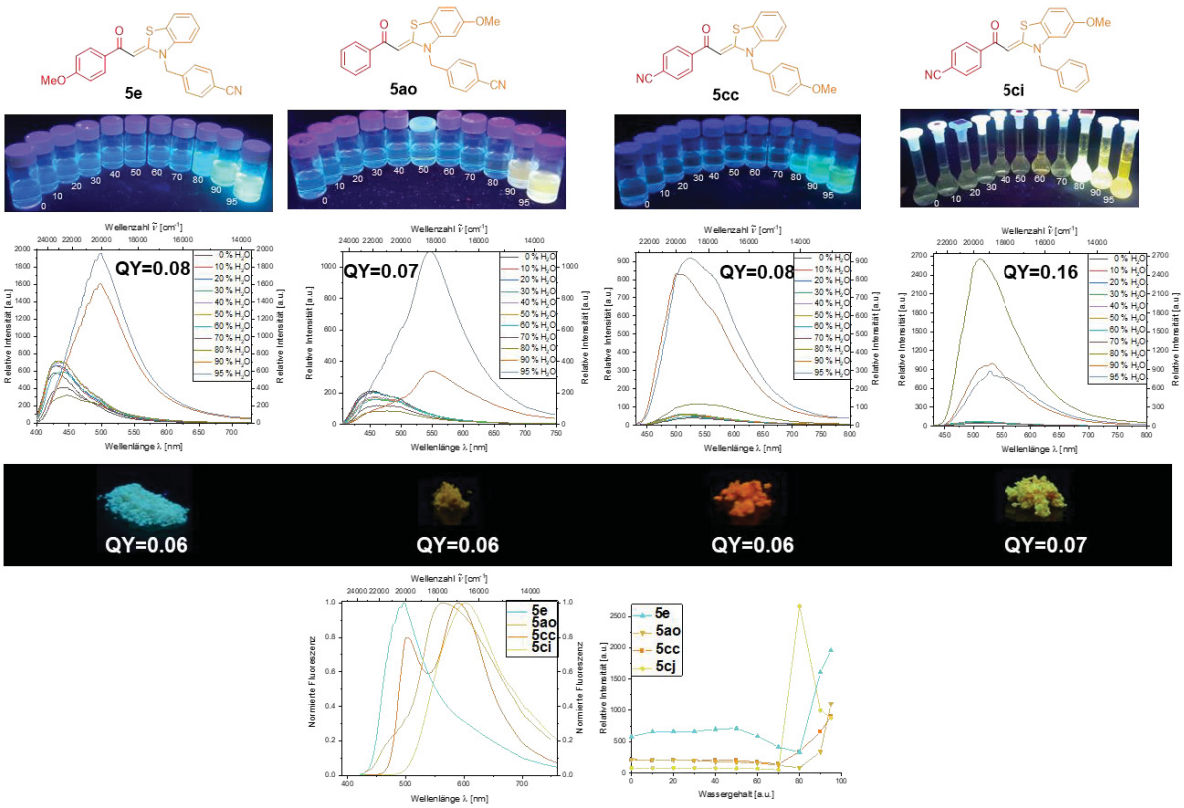


Abbildung 38: Oben: Augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften von **5e** (links), **5ao** (Mitte links), **5cc** (Mitte rechts) und **5ci** (rechts) mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); 2. Reihe: Emissionsspektren der Verbindungen **5e**, **5ao**, **5cc** und **5ci** in Ethanol/Wasser-Gemischen bei steigendem Wassergehalt (aufgenommen bei T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$); 3. Reihe: augenscheinliche Wahrnehmung der Festkörperemission der Verbindungen **5e**, **5ao**, **5cc** und **5ci** (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); Unten, links: Normierte Festkörperemissionsspektren von **5e**, **5ao**, **5cc** und **5ci** (T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$); Unten, rechts: Intensitätsverlauf bei Aggregation der Verbindungen **5e**, **5ao**, **5cc** und **5ci**.

Einfluss der Substitution an der *para*-*N*-Benzylposition

Für die Quantenausbeute der Festkörperemission Φ_f konnte eine bemerkenswerte Korrelation mit dem Substituenten in *para*-Position des *N*-Benzyl-Substituenten gefunden werden. Zunächst gilt es anzumerken, dass dieser Substituent einen, wenn auch nur geringen, Einfluss auf die Festkörperemissionsfarbe hat. In dieser konsanguinen Reihe von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen trägt das am stärksten blauverschobene Beispiel **5ae** einen Fluor-Substituenten ($\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm), und die stärkste bathochrome Verschiebung konnte für den 4-Chlor-substituierten Farbstoff **5ah** ($\lambda_{max(Em.)}$ = 557 nm) beobachtet werden. Die *ortho*- und *meta*-Substitution führte zu einem identischen Verhalten wie für die *ortho*- und *meta*-Substitution an der Aroyl-Einheit. Die *meta*-Substitution ändert die Quantenausbeute Φ_f nicht, aber das Emissionsmaximum wird bathochrom verschoben. Die *ortho*-Substitution beeinflusst die Emissionsfarbe nicht, führt aber zu einer deutlich reduzierten Festkörperquantenausbeute Φ_f (Tabelle 4). Nach Auswertung der Festkörperemissionsdaten kann eine Korrelation zwischen der Substituentengröße und der experimentell bestimmten Quantenausbeute Φ_f hergestellt werden. Bei Auftragung der determinierten Quantenausbeute Φ_f gegen das Atom- bzw. Molekulargewicht des Substituenten als repräsentatives Maß für seine Größe,[265] erhält man eine quadratische Korrelationsfunktion, nämlich $f(x) = 20600.86 \cdot x^2 - 4745.03 \cdot x + 285.96$ (Abbildung 39). Ein hervorragendes R^2 sowie zusätzliche, von *Woschko* und *Janiak* durchgeführte, kristallographische Untersuchungen bestätigen diese Korrelation.

Diese Korrelation kann jedoch nicht im Fall sekundärer Chromophore wie für *N*-Naphthyl- oder Trimethoxybenzylgruppen verwendet werden, welche dazu neigen, die Festkörperquantenausbeute Φ_f signifikant zu erhöhen. Daher wurde unter Berücksichtigung dieses qualitativen Ansatzes zu den Auswirkungen verschiedener Substituenten das Derivat **5aq** synthetisiert, das einen *N*-Trimethoxybenzylsubstituenten sowie zwei Methylsubstituenten am Benzothiazol trägt, wodurch das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal mit der bei weitem höchsten Festkörperquantenausbeute mit Φ_f = 0.78 erzeugt wurde. Somit ist es möglich, jegliche photophysikalische Eigenschaften eines Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, welche für eine Anwendung benötigt werden, durch Befolgen dieses Satzes von postulierten Regeln selektiv zu generieren.

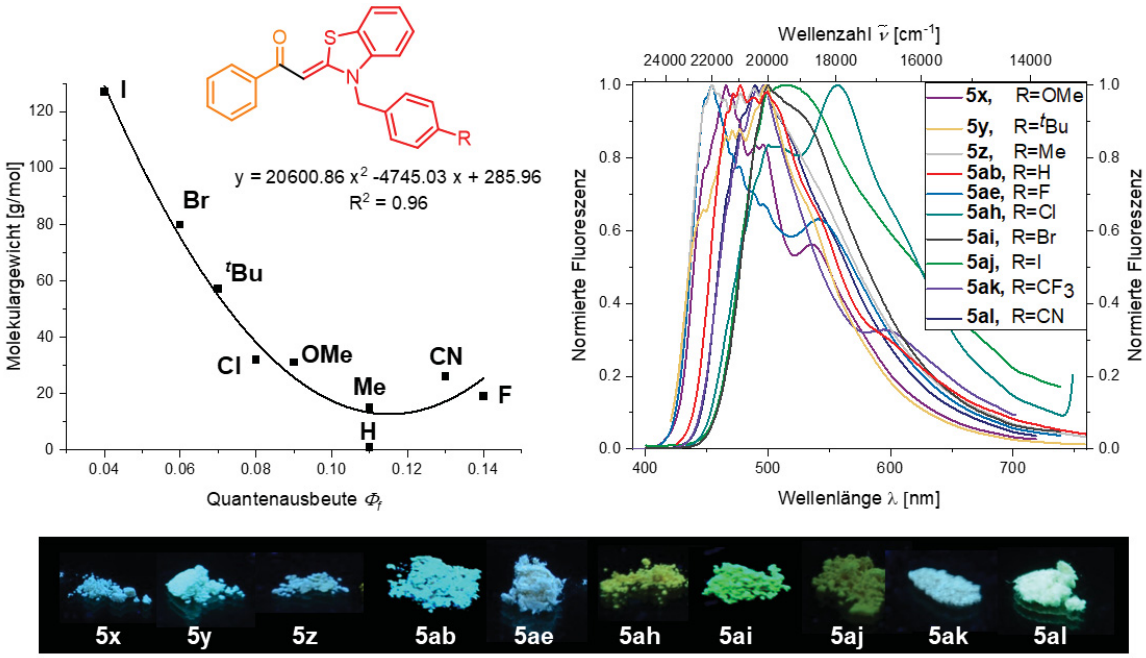


Abbildung 39: Oben links: Korrelation zwischen Molekulargewicht und Festkörperfluoreszenz-quantenausbeute der *para*-Benzyl substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**; Oben rechts: Normierte Festkörperemissionsspektren (T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$); Unten: augenscheinliche Wahrnehmung der Festkörperemission der Verbindungen **5** (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Zum besseren Verständnis dieses Effekts wurde die erhaltene Kristallstruktur zusammen mit einer supramolekularen Packungsanalyse durch PLATON und *Hirshfeld*-Oberflächen genauer betrachtet, um dieses Verhalten durch die Analyse intermolekularer Wechselwirkungen C-H···π, C-H···O und π–π Kontakte zu untersuchen.[266] Es wurden zwei konsanguine Sätze von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen verwendet, einerseits **5j** und **5y** mit *tert*-Butyl-Substituenten an der 4-Position der Aroyl- oder der Benzyleinheit und andererseits Thiophenoyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5cp** und **5cq** mit entweder unsubstituierter oder 4-bromierter Benzyleinheit (Abbildung 40).

Für Farbstoff **5j** zeigt die Kristallstruktur ein nahezu planares Chromophor-π-System, der Benzylsubstituent ist aus der Ebene gekippt. Eine supramolekulare Wechselwirkungsanalyse mit PLATON zeigt eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen einem der CH_2-Protonen und dem *meta*-H-Atom der Benzyleinheit mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom und C-H··· π-Wechselwirkungen. Dasselbe gilt für Struktur **5y**, aber die C-H···O- und C-H··· π-Wechselwirkungen weisen größere Winkel auf, und die C-H··· π-Wechselwirkungen sind zusätzlich auch zahlreicher. Im Fall von Farbstoff **5y** ist die Aroyl-Einheit im Vergleich zu Verbindung **5j** leicht aus der Ebene gedreht, was eine mögliche Erklärung für das veränderte Festkörperemissionsverhalten von **5y** bietet. Die C-H··· π-Wechselwirkungen des chromophoren π-Systems sind beim Farbstoff **5y** deutlich ausgeprägter und inkrementell für die Festkörperemission. Bei Farbstoff **5cp** kann eine Wechselwirkung zwischen dem

Carbonylsauerstoff und einem Proton des Benzothiazols und dem 4-Benzylproton beobachtet werden, was die herausgehobene Bedeutung dieser Position unterstreicht. Im Fall von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cq** ist die Benzyleinheit im Vergleich zu Verbindung **5cp** deutlich weniger aus der Ebene des chromophoren π-Systems herausgedreht, und für den 4-Brom-Substituenten werden keine starken, sondern nur schwache C-H···Br-Wechselwirkungen beobachtet. *Fingerprint*-Plots für beide Chromophore zeigten C-C-Kontakte, die auf π-Stapelwechselwirkungen hinweisen, und die supramolekulare Analyse von PLATON ergibt einen weniger signifikanten einzelnen π- π-Kontakt für die Struktur von **5cp** und drei ziemlich signifikante für die Struktur von **5cq** (Abbildung 40). Da der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Strukturen der Substituent an der *para*-Position des Benzylsubstituenten ist, kann daraus geschlossen werden, dass aufgrund eines größeren Substituenten an der Benzyleinheit signifikantere π- π-Kontakte auftreten, was folglich zu einer partiellen Löschung der Festkörperemission führt und damit einhergehend auch zur Verringerung von Φ_f (**5cp** (Φ_f = 0.11) vs. **5cq** (Φ_f = 0.06). Außerdem beeinflusst die Platzierung des *tert*-Butyl-Substituenten an der *para*-Position der Aroyl-Einheit die Emission ebenso, wie zuvor erwähnt, aufgrund von elektronischen Effekten, wodurch die Emissionsfarbe sowie die Intensität differieren. Das Auftreten von signifikanteren π- π-Kontakten für größere Substituenten, wie beispielhaft durch einen Bromsubstituenten veranschaulicht, korreliert mit der Löschung der Festkörperemission. Dies zeigt die herausgehobene Bedeutung des Substitutionsmusters an der *para*-Position der Benzyleinheit, da diese die Kontrolle über destruktive Stapeleffekte mittels der Orientierung der Benzyleinheit im Kristall und Festkörper ausübt.

Folglich erscheint die Korrelation zwischen Festkörperquantenausbeute Φ_f und Substituentengröße tatsächlich plausibel, wie durch Kristallstrukturen, Analyse der supramolekularen Wechselwirkungen und *Hirshfeld*-Oberflächenanalyse gezeigt werden konnte, sodass diese Korrelation zur passgenauen Feinabstimmung von Φ_f verwendet werden kann.

Die Wechselwirkungen der supramolekularen Packung wurden für die Verbindungen **5j**, **5y**, **5cp** und **5cq** mit PLATON[266a, 267] und durch *Hirshfeld*-Oberflächen, wie zuvor in der Literatur beschrieben,[266b, 266c, 268] mit dem Programm CrystalExplorer analysiert.[269]

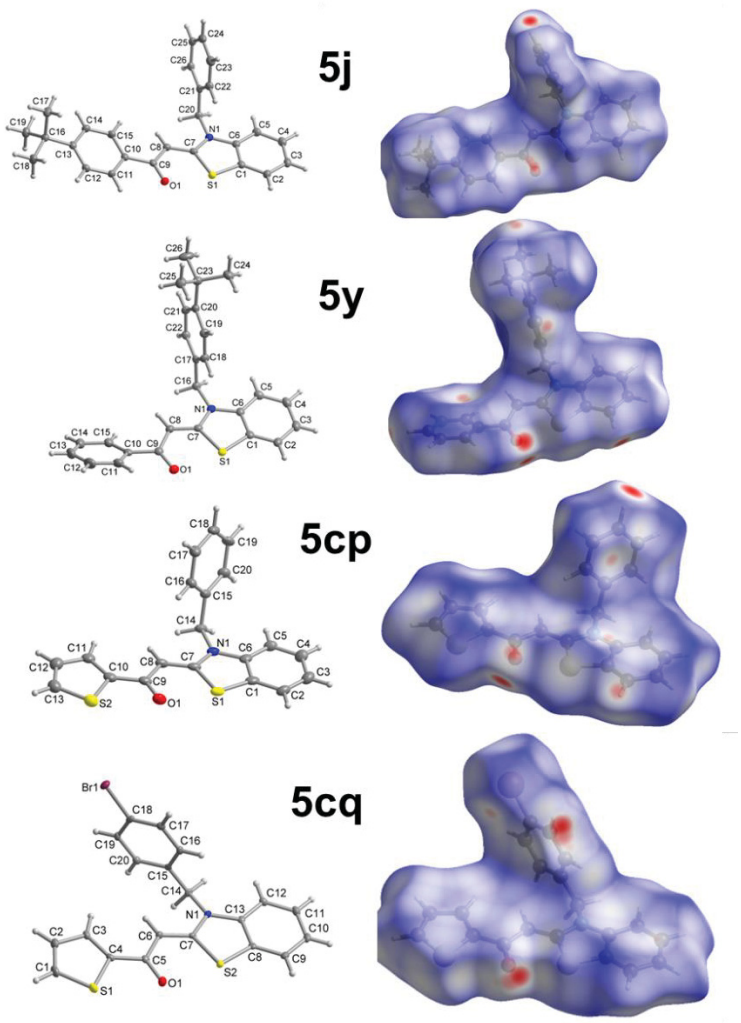


Abbildung 40: Molekulare Strukturen im Festkörper (links) und *Hirshfeld*-Oberflächen (rechts) ausgesuchter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5j**, **5y**, **5cp** und **5cq**.

Zudem kann die Analyse der supramolekularen Wechselwirkungen im Festkörper genutzt werden, um weitere Indizien für die Richtigkeit der Annahme der Bildung von intermolekularen Dimeren und *Through-space*-Interaktionen, wie in Kapitel 3.2.4.4 postuliert, zu erhalten. Zwar ist das Verhalten in Aggregaten und im Festkörper nicht gleichzusetzen, allerdings können die Wechselwirkungen im Festkörper Hinweise auf potentielle Effekte im Aggregat geben. Die PLATON-Auflistung "Analyse der kurzen Ringinteraktionen" für mögliche π-Stapelwechselwirkungen ergibt schwache π-Stapelwechselwirkungen für die Struktur von **5cp** und signifikante für die Struktur von **5cq**. Signifikante π-Stapelung würde eher kurze Schwerpunkt-Schwerpunkt-Kontakte (< 3.8 Å), nahezu parallele Ringebenen (alpha < 10° bis ~0° oder sogar genau 0° durch Symmetrie), kleine *Slip*-Winkel (β, γ, < 25°) bedeuten und vertikale Verschiebungen (*Slip* < 1.5 Å), die zu einer beträchtlichen Überlappung der Arylebenenbereiche führen.[270] Diese ausgeprägten π-π-Stapelwechselwirkungen dienen wie bereits erwähnt als Erklärung für die verringerte Quantenausbeute im Festkörper für **5cq** im Vergleich zu **5cp** (Abbildung 41).

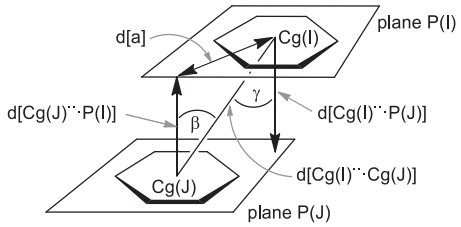


Abbildung 41: Graphische Darstellung der verwendeten Parameter für die Beschreibung der π-π-Stapeleffekte.[271]

Aus der Analyse der X-H···Cg(Pi-Ring) Interaktionen (H···Cg < 3.0 Ang. - γ < 30.0°) werden jedoch signifikante intermolekulare C-H···π-Kontakte bei den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **5j**, **5y** und **5cp** gefunden, jedoch nur in schwächerer Form bei **5cq**, die bei etwa 2.7 Å für die C-H···Ringschwerpunktabstände beginnen, wobei H-perp ebenfalls bei oder unter 2.6 – 2.7 Å beginnt und C-H··Cg > 145° beträgt (Abbildung 42).[272]

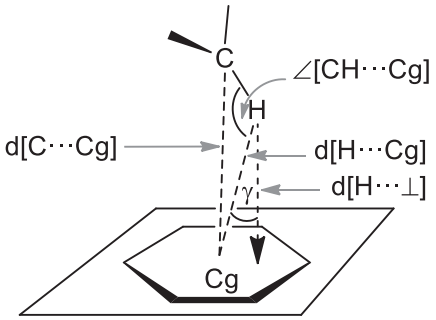


Abbildung 42: Graphische Darstellung der verwendeten Parameter für die Beschreibung der CH-π-Stapeleffekte.

Diese, für alle untersuchten Verbindungen beobachteten Wechselwirkungen, sind inkrementale Voraussetzung für das Auftreten der postulierten intermolekularen Dimere und der *Through-space*-Interaktionen, da somit eine Wechselwirkung der Benzylreste und der ans π-System gebundenen Protonen nachgewiesen wurde. Zwar wurden diese Wechselwirkungen für den Kristall bzw. den Festkörper gefunden, es ist dennoch davon auszugehen, dass diese Wechselwirkungen, in schwächerer Form auch im Aggregat auftreten und daher als Nachweis der *Through-space*-Interaktionen dienen können, wie bereits von *Tang* anhand der *Hirshfeld*-Analysen des AIE-emissiven Triphenylmethan demonstriert werden konnte.[126] Im Anhang (Kapitel 5) sind die entsprechenden Daten der Kristallstrukturen sowie der supramolekularen Interaktionsanalyse aufgeführt.

Es wurde somit der Einfluss der Substitution auf die unterschiedliche Position und das Zusammenspiel der Substituenten am Aroyl-Teil (R^1), Benzyl- (R^2) und Benzothiazol- (R^3) ausführlich diskutiert und ist in Abbildung 43 zusammengefasst. Der Substituenteneinfluss wird basierend auf den zuvor diskutierten Effekten bewertet und in vier verschiedene Spezifikationen eingeteilt: großer Einfluss, mittlerer Einfluss, geringer Einfluss und ein

negativer Einfluss (Abnahme). Ausgewertet werden die Emissionsintensität bzw. Φ_f, die Emissionsfarbe und das Emissionsverhalten. Darüber hinaus werden der Trend der Substituenten am Benzothiazol am Festkörper Φ_f und schließlich die Korrelation zwischen der aliphatischen Kettenlänge und dem Wasseranteil, bei welchem der Start der Aggregation nachgewiesen werden konnte, dargestellt, um die zuvor diskutierten Trends zusammenzufassen und zu veranschaulichen (Abbildung 43).

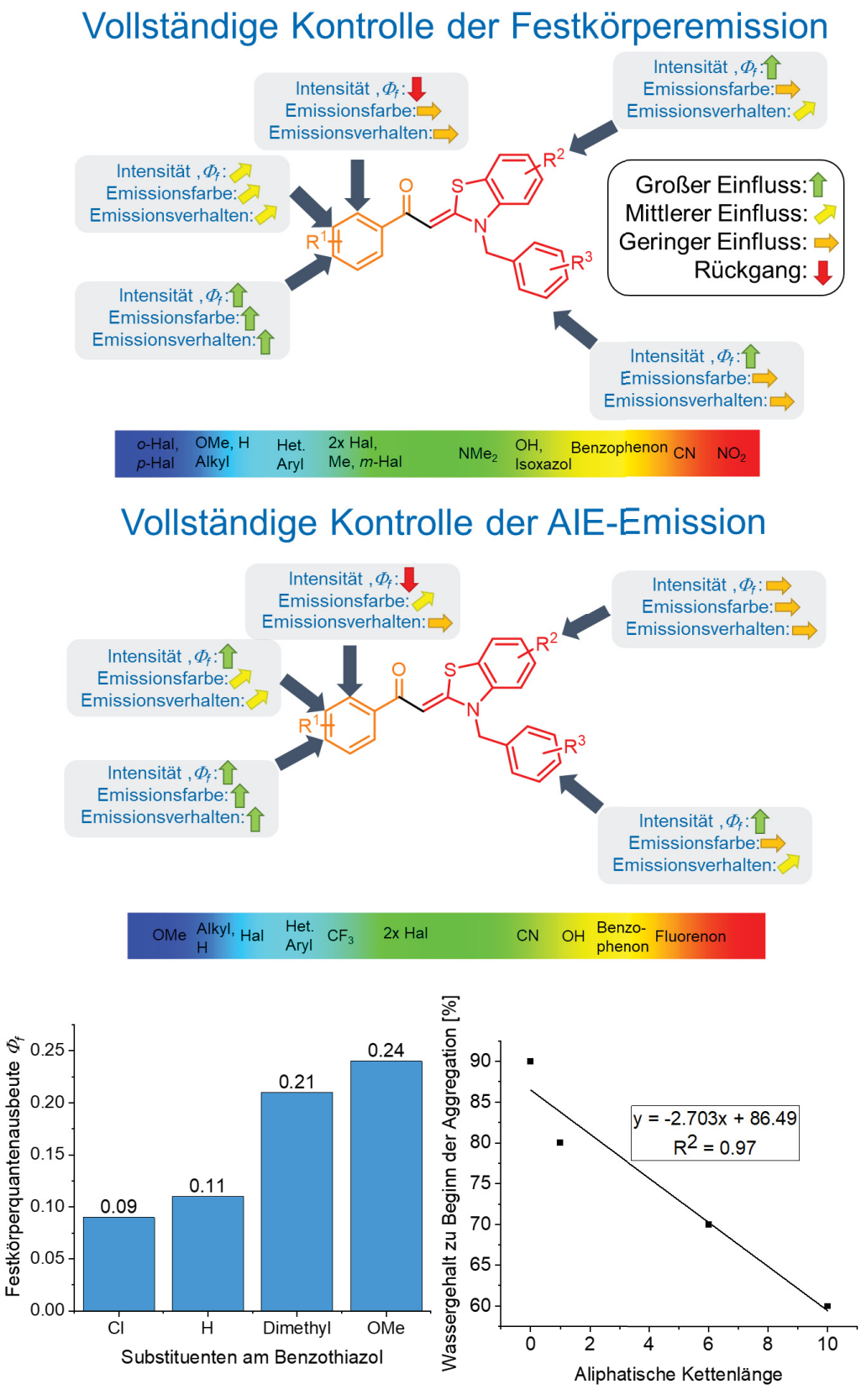


Abbildung 43: Einfluss des Substituentenschlüssels der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale auf die Emissionseigenschaften im Festkörper (oben) und im Aggregat (Mitte), Korrelation der Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper vom Substituentenschlüssel am Benzothiazol (unten links) und Korrelation zwischen aliphatischer Kettenlänge an der *para*-Position der Aroyl-Einheit und dem Wassergehalt am Startpunkt der Aggregation (unten rechts).

3.2.4.5 Polystyrol-Verkapselungsexperimente

Die intensive Festkörperemission sowie das ausgeprägte AIE-Emissionsverhalten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** motivierte zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften bei Verkapselung in einer unpolaren Matrix wie Polystyrol. Die genannten Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe *Resch-Genger* von *Nithiya Nirmalananthan-Budau* der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin durchgeführt.

Daher wurden die Modellverbindungen **5c**, **5j**, **5cd** und **5cr** in 8 µm-großen carboxy-funktionalisierten Polystyrol-Partikeln (PSP) von *Kisker* gemäß dem Protokoll nach *Behnke* inkorporiert.[273]

Hierzu wurde zunächst eine wässrige Suspension der Polystyrol-Partikel erstellt. Durch Zufügen des Farbstoffs in organischen Lösungsmitteln kam es zum Aufquellen der Partikel, sodass der Farbstoff inkorporiert und in die Polystyrol-Matrix eingebettet wurde. Mittels Zentrifugation wurden die Polystyrol-Farbstoff-Partikel aus der Lösung entfernt, gewaschen und im Ultraschall unter Suspension in Wasser behandelt, wodurch die Partikel wiederrum schrumpften. Dieses Protokoll konnte bei Bedarf mehrfach wiederholt werden, um zur weiteren Analyse geeignete Polystyrol-Farbstoff-Partikel final zu erhalten (Abbildung 44).

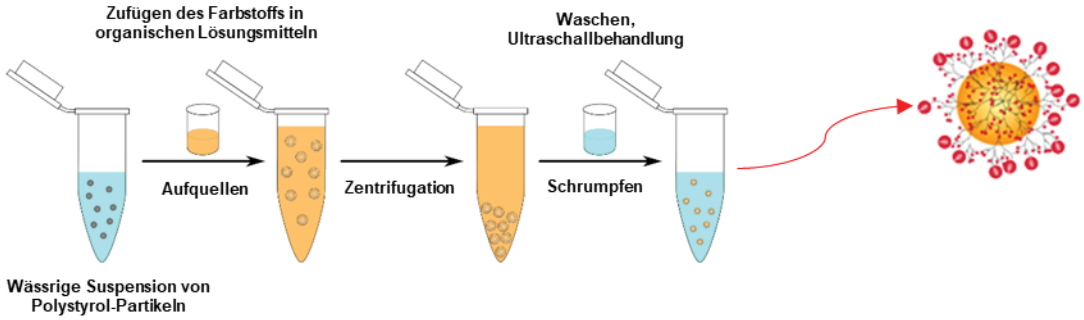


Abbildung 44: Protokoll zur Erzeugung der Polystyrol-Farbstoff-Partikel.

Mittels dieses Verkapselungsprozesses werden intramolekulare Rotationen der PSP-umhüllten Farbstoffpartikel verhindert oder verringert. Die Verkapselungskonzentration des Farbstoffs (6 mM) wurde möglichst hoch gewählt, weil somit Farbstoff-Farbstoff-Wechselwirkungen in den generierten Partikeln ermöglicht werden. Gleichzeitig können die Farbstoffe mit der umgebenden Polystyrol-Matrix interagieren. CLSM-Mikroskopiestudien einzelner, mit Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Farbstoffen angereicherte Partikel weisen eine homogene Verteilung des Farbstoffes auf. Des Weiteren kann ungeachtet des Substitutionsmusters der zugrundeliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sämtliche Derivate erfolgreich verkapselt werden. Trotz der homogenen Verteilung der Farbstoffe kann ein gewisser Grad der Partikeldeformation beobachtet werden (Abbildung 45, rechts).

Sämtliche hergestellte Polystyrol-Farbstoff-Partikel konnten mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht werden. Die Lage der Absorptionsmaxima der isolierten

Farbstoffe entspricht der Lage der Absorptionsmaxima im PSP, ein identisches Verhalten konnte auch für die Emissionsspektren beobachtet werden. Einzig für das Cyano-substituierte Derivate **5cd** kann eine hypsochrome Verschiebung des Maximums im PSP beobachtet werden. Des Weiteren konnte durch die Verkapselung die Fluoreszenzlebensdauer τ und die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f gesteigert werden. Hierbei zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Substitutionsmusters auf beide Größen. Bei Substitution mit elektronenschiebenden Substituenten wie im Fall der Methoxy-substituierten Verbindung **5c** war der Effekt auf τ und Φ_f marginal (Abbildung 45, **A**, links). Im Fall des heterocyclischen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cr** kann nahezu eine Verdopplung von τ und Φ_f beobachtet werden. Die deutlichsten Verstärkungseffekte werden für das Cyano-substituierte Derivat **5cd** beobachtet. Hier führt die PSP-Verkapselung zu einer deutlichen Erhöhung von Φ_f auf 0.35, wobei die gemessenen Φ_f-Werte die Quantenausbeuten in Ethanol, Ethanol/Wasser-Gemischen und im Festkörper um ein Vielfaches übersteigen. Diese Beobachtung spiegelt sich analog in der Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer τ zu 2.15 ns wider, was ebenfalls einem Vielfachen der in Ethanol, Ethanol/Wasser-Gemischen und im Festkörper gemessenen Lebensdauern entspricht.

Diese Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und der Fluoreszenzlebensdauer τ mittels Verkapselung ist auf die Kombination aus Rigidisierung des Systems in Kombination mit einer definierten Umgebung und Wechselwirkungen mit der Polystyrol-Matrix zurückzuführen.[274] Die Tatsache, dass die Effekte für das akzeptorsubstituierte Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd** die größte Ausprägung erfahren, kann durch die signifikante Verstärkung des *Push-pull* und *Charge-Transfer*-Charakters der Verbindung erklärt werden, welche durch die verkapselungsinduzierte Rigidisierung noch verstärkt werden.[204, 275]

Aus anwendungstechnischer Sicht ist die Emissionsverstärkung von Farbstoffen durch Verkapselung relevant beispielsweise für Gebiete des Bioimaging, des Transports von Farbstoffen und für Lichtsammelkomplex-Systeme.[276]

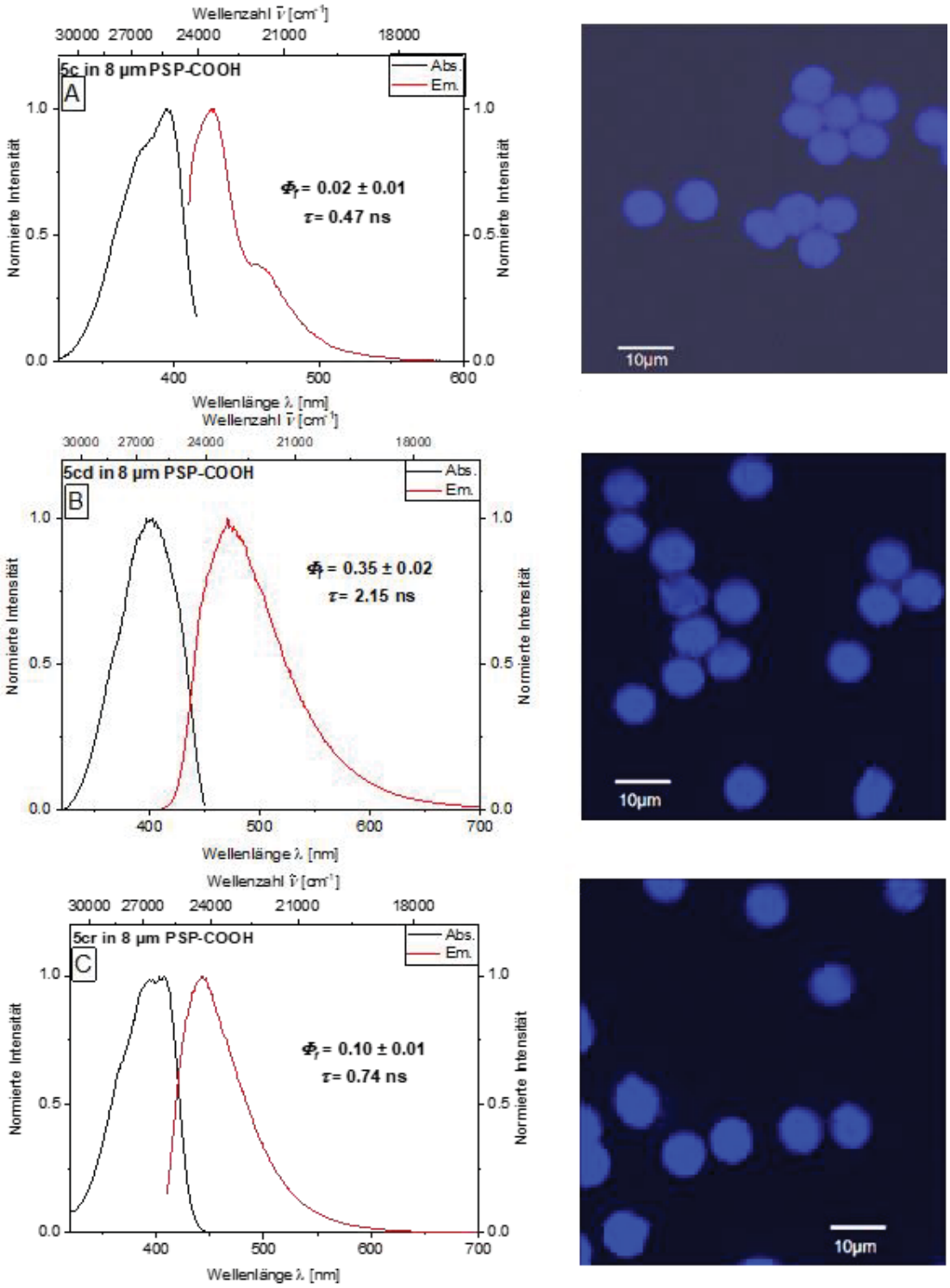


Abbildung 45: Normierte Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren (λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) von dispergierten 8 µm-großen PSP, beladen mit Farbstoff **5c** (**A**), **5cd** (**B**) und **5cr** (**D**) (links) und entsprechende CLSM-Bilder des farbstoffbeladenen PSP (rechts).

3.2.4.6 Emissionsverhalten des Dimethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals 5a

Solvatochromie

Es wurde bereits in Kapitel 3.2.4.1 die herausgehobene Stellung der Dimethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5a** und **5b** betont, daher sollen die von den anderen Derivaten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale abweichenden photophysikalischen Eigenschaften am Beispiel des Derivates **5a** erläutert werden. So fluoreszieren Dimethylamino-substituierte Derivate in Lösung blau mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 461 nm, des Weiteren kann eine deutliche Solvatochromie dieser Verbindungen festgestellt werden. Dies bedeutet, dass bei Verwendung von Solventien unterschiedlicher Polaritäten Absorptions- und Emissionsmaxima bei unterschiedlichen Wellenlängen auftreten. Solvatochromie wird maßgeblich beeinflusst durch Dispersions- und Polarisationswechselwirkungen, ebenso durch vorliegende mesomere Grenzstrukturen kann das Absorptions- und Emissionsverhalten beeinflusst werden.[277]

Es wurden als Lösungsmittel Cyclohexan, Toluol, Dichlormethan, THF, Ethanol und DMSO eingesetzt und die Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindung **5a** bestimmt, wobei offenkundig eine positive Solvatochromie vorliegt, da mit steigender Lösungsmittelpolarität eine bathochrome Verschiebung, sowohl des Absorptions- als auch des Emissionsmaximums beobachtet werden kann (Abbildung 46).

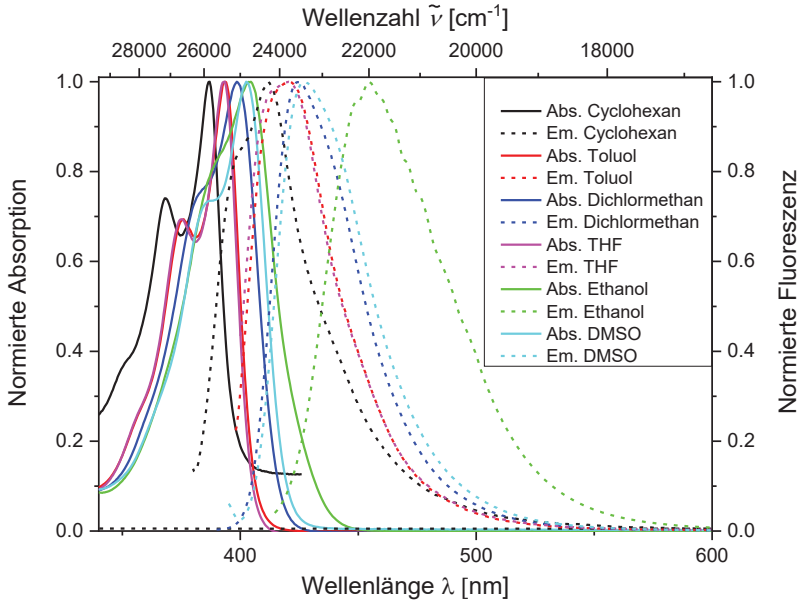
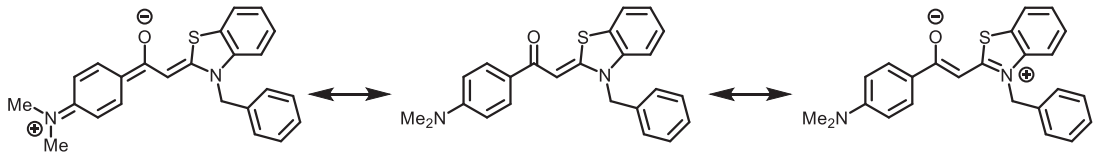


Abbildung 46: Absorptions- und Emissionsspektroskopie des Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5a**, gemessen in sechs verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (aufgenommen bei T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M), $c(Em.)$ = 10^{-7} M), λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$).

Bereits in Kapitel 3.2.3.2 wurde Polyen und Cyanin-Limit der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Struktur vorgestellt und konstatiert, dass im Falle der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale die Polyen-Struktur

dominant ist. Das Vorhandensein eines Dimethylamino-Substituenten ermöglicht das Formulieren einer weiteren mesomeren Grenzstruktur (Schema 102).



Schema 102: Mögliche mesomere Grenzstrukturen des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a**.

Zur Untersuchung der π-Elektronendichteverteilung, um Indizien für die real vorliegende elektronische Struktur zu erhalten, kann ebenfalls eine Solvatochromie-Studie dienen und soll in diesem Zusammenhang eingesetzt werden. Gerade für Dimethylamino-substituierte Verbindungen konnten Solvatochromie-Studien bereits erfolgreich zur Quantifizierung der elektronischen Struktur eingesetzt werden, da Dimethylamino-Substituenten durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs einzigartige Eigenschaften hervorrufen können.[278]

Zunächst wurde der Versuch unternommen, das solvatochrome Verhalten in Absorption und Emission von **5a** mittels *Lippert-Mataga*-Korrelation zu charakterisieren. Dies würde zusätzlich die Bestimmung der Dipolmomentsänderung bzw. des Dipolmomentradius ermöglichen.[279] Es kann jedoch keine ausreichende Korrelation zwischen den *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ und der Orientierungspolarisierbarkeit des Lösungsmittels Δf erzielt werden, sodass keine *Lippert-Mataga*-Auftragung vorgenommen werden kann. Stattdessen wird auf die empirische Betrachtung des Dipolcharakters mit $E_T(30)$-Werten nach *Dimroth* und *Reichardt* zurückgegriffen. Der $E_T(30)$-Wert ist für diverse Lösungsmittel tabelliert und beschreibt empirisch die molare elektronische Übergangsenergie in kcal·mol^{-1} eines solvatochromen Betainfarbstoffes (Betain 30).[280] Nachfolgend sind die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Absorptionsmaxima und die dazugehörigen $E_T(30)$-Werte aufgeführt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Überblick der verwendeten Parameter zur empirischen Evaluierung des Dipolcharakters der Verbindung **5a** mittels $E_T(30)$[280]-Werten.

Eintrag	Lösungsmittel	$E_T(30)$[280] (kcal·mol^{-1})	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] [nm]	$\tilde{\nu}_{max(Abs.)}$[b] [cm^{-1}]
1	Cyclohexan	30.9	387	25900
2	Toluol	33.9	383	25400
3	Dichlormethan	40.7	399	25100
4	THF	37.4	393	26200
5	Ethanol	51.9	404	24800
6	DMSO	45.1	403	24700

[a]: Aufgenommen in Ethanol, $c = 10^{-5}$ M bei $T = 298$ K, [b]: $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$ bei $T = 298$ K.

Das Absorptionsverhalten von **5a** zeigt einen klar definierten Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die auftretenden Absorptionsmaxima der Verbindung **5a**. In unpolaren Solventien wie Toluol und Cyclohexan können zwei Absorptionsmaxima beobachtet werden, wobei mit steigender Lösungsmittelpolarität eine Intensitätsabnahme des höherenergetischen Absorptionsmaximums beobachtet werden kann, bis im Fall des polar protischen Lösungsmittels Ethanol nur noch eine schwache Schulter beobachtet werden kann. Ebenso kann die geschilderte bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden. Diese beiden Effekte könnten Folge der zuvor aufgeführten Mesomerie der Verbindung **5a** sowie Folge der Dispersions- und Polarisationseffekte der polaren Spezies sein.[281] Die beobachtete höherenergetische Bande liegt in Bereichen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 370 - 380 nm und damit in typischen Bereichen für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale (vgl. Kapitel 3.2.4.1). Daher kann diese der unpolaren mesomeren Polyen-Grenzstruktur zugeordnet werden, wie es für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale typisch ist. Mit steigender Polarität des Solvents liegt die unpolare Polyen-Struktur nicht mehr bevorzugt vor, sie tritt nur noch in Form einer Schulter auf. Gleichzeitig ist eine positive Solvatochromie des längstwelligen Absorptionsmaximums zu verzeichnen. Dieses Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 404 nm, ein Wellenlängenbereich der eigentlich mit starken Akzeptorsubstituenten an der Aroyl-Einheit assoziiert wird (vgl. Kapitel 3.2.4.1), kann der polaren Spezies zugeordnet werden, welche in polar protischen Lösungsmitteln zunehmend an Dominanz gewinnt. Dieser Effekt kann unter Verwendung der *Reichardt*-Parameter charakterisiert werden. Indem die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima in Wellenzahlen gegen die $E_T(30)$-Werte der entsprechenden Solventien aufgetragen wird, kann ein linearer Zusammenhang mit einer Geradengleichung von λ_{max} = -51.71·$E_T(30)$ + 27289 [cm^{-1}] mit R^2 = 0.89 erhalten werden (Abbildung 47).

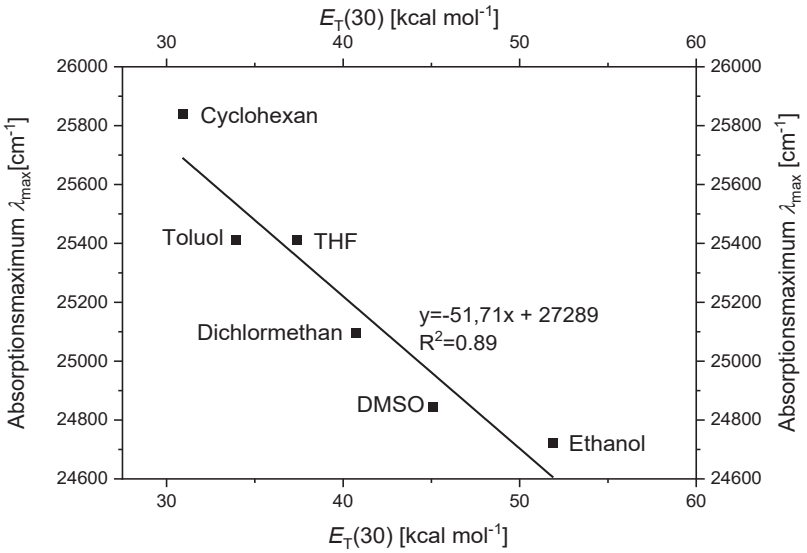


Abbildung 47: Empirische Abschätzung des Dipolcharakters von **5a** mittels $E_T(30)$-Werten[280].

Diese *Reichardt*-Korrelation kann als Verifizierung des zuvor proklamierten *Charge-Transfer*-Charakters des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals angesehen werden, wobei die negative Steigung der linearen Korrelation eindeutig die positive Solvatochromie des Dimethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a** charakterisiert.

AIE-Verhalten

Des Weiteren stellen die Dimethylamino-substituierten Farbstoffe **5a** und **5b** eine Ausnahme des typischen AIE-Verhaltens der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale aufgrund einer Fluoreszenz in Ethanol und einem ACQ-Verhalten bei Aggregation dar. Im Zuge der Erhöhung des Wasseranteils kommt es bis zu einem Wassergehalt von 20 % zunächst zu einem schwachen Anstieg der Emissionsintensität, bis eine Fluoreszenzquantenausbeute von Φ_f = 0.22 erreicht wurde. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes sank die Emissionsintensität kontinuierlich, bis bei einem Wassergehalt von 90 % das Minimum mit Φ_f = 0.04 erreicht wurde. Die Höhe der Emissionsintensität sowie die Höhe von Φ_f bei einem Wassergehalt von 90 % entspricht in etwa der Größenordnung, welche für vergleichbare Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-AIE-Studien beobachtet wurden. Das Novum der Dimethylamino-substituierten Derivate liegt in der Fluoreszenz in Lösung, welche Folge der einzigartigen elektronischen Natur des Dimethylamino-Substituenten sind. Da die Verbindung **5a** zusätzlich solvatochromes Verhalten offenbart, könnte an dieser Stelle auch der Schluss naheliegen, dass die hier auftretenden, beschriebenen Effekte eine Folge der Polaritätserhöhung des Mediums durch die fortwährende Addition von Wasser sind. Jedoch zeigen die respektiven Absorptionsspektren der mutmaßlichen Aggregatlösung klar erkennbar Streueffekte wie eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, eine Bandenverbreiterung und das Auftreten von Streusignalen, wodurch das Vorhandensein von Aggregaten deutlich indiziert wird. Im Zuge der Aggregation kann eine Rotverschiebung von 461 zu 500 nm in der Emission durch einen erhöhten Wassergehalt beobachtet werden. Dies deutet auf ein polaritätsinduziertes Löschen der Fluoreszenz mit steigendem *Charge-Transfer* Charakter hin und äußert sich in einer grünlichen Fluoreszenz. Einhergehend mit der bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums kann eine deutliche Verbreiterung der Emissionsbande beobachtet werden (Abbildung 48).

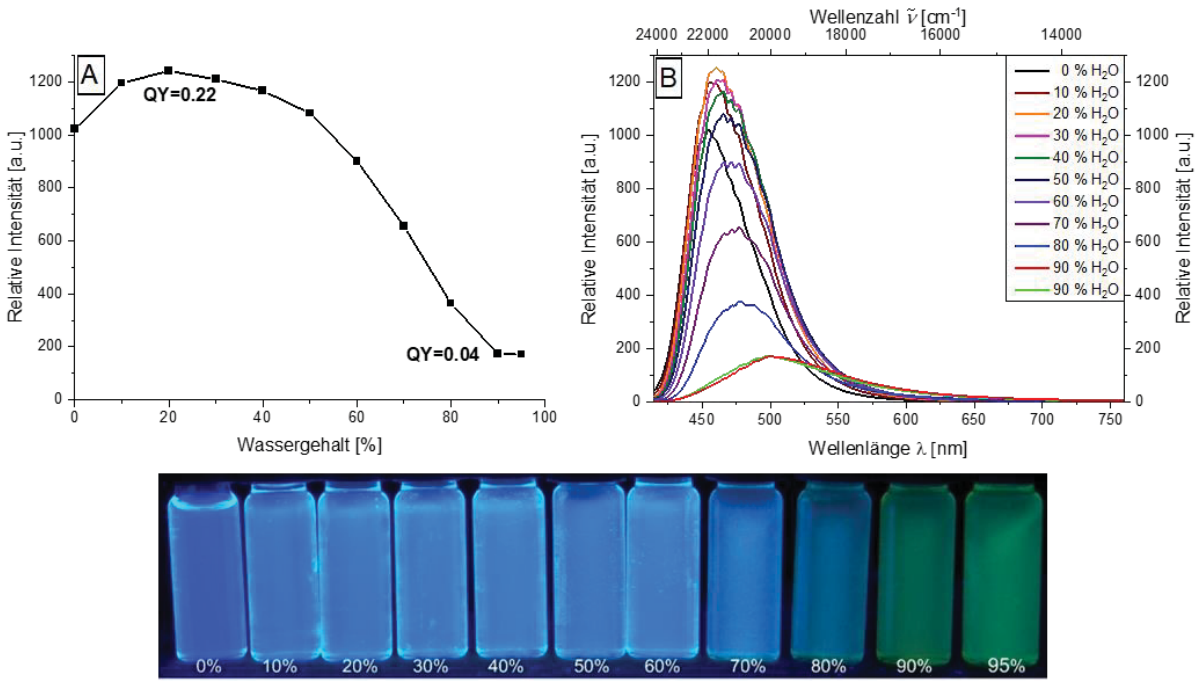


Abbildung 48: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindungen **5a** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **5a** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Acidochromie

Da Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale über potentiell protonierbare Funktionalitäten verfügen, war die Untersuchung der Protonierungseigenschaften naheliegend. Als Modellverbindung wurde konsequenterweise die Dimethylamino-substituierte Verbindung **5a** ausgewählt, da mit ihr zum einen mit der Dimethylamino-Funktionalität eine weitere, potentielle Protonierungsstelle vorliegt, zum anderen kann das Verhalten bei Protonierung im Fall der Verbindung **5a** sowohl über das Absorptions- als auch über das Emissionsverhalten, aufgrund der inhärenten Eigenfluoreszenz des Derivates, verfolgt werden.

Hinsichtlich des Absorptionsverhaltens kann bei Addition von Trifluoressigsäure, welches sich als Protonierungsagenz sehr gut eignet, da sie in organischen Lösungsmitteln vollständig dissoziiert vorliegt (c(TFA) = c(H^+)),[282] eine optische Veränderung der Lösung beobachtet werden. Der gelbe Farbeindruck der Lösung von **5a** ist deutlich rotverschoben. Der ursprüngliche Farbeindruck kann durch Zugabe von Triethylamin wieder hergestellt werden, es handelt sich somit um ein reversibles Protonierungsverhalten (Abbildung 49, rechts). Folglich wurden zunächst die Absorptionsspektren bei steigender TFA-Konzentration gemessen. Hierbei ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme der Absorptionsintensität. Gleichzeitig tritt ein weiteres Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 470 nm auf, welches zunächst einen Anstieg der Intensität bis zu einer Konzentration von 10^{-4} M zeigte, bei weiter

steigender TFA-Konzentration sinkt diese wiederum. Das Auftreten dieses Maximums erklärt die augenscheinlich auftretende bathochrome Verschiebung (Abbildung 49, links).

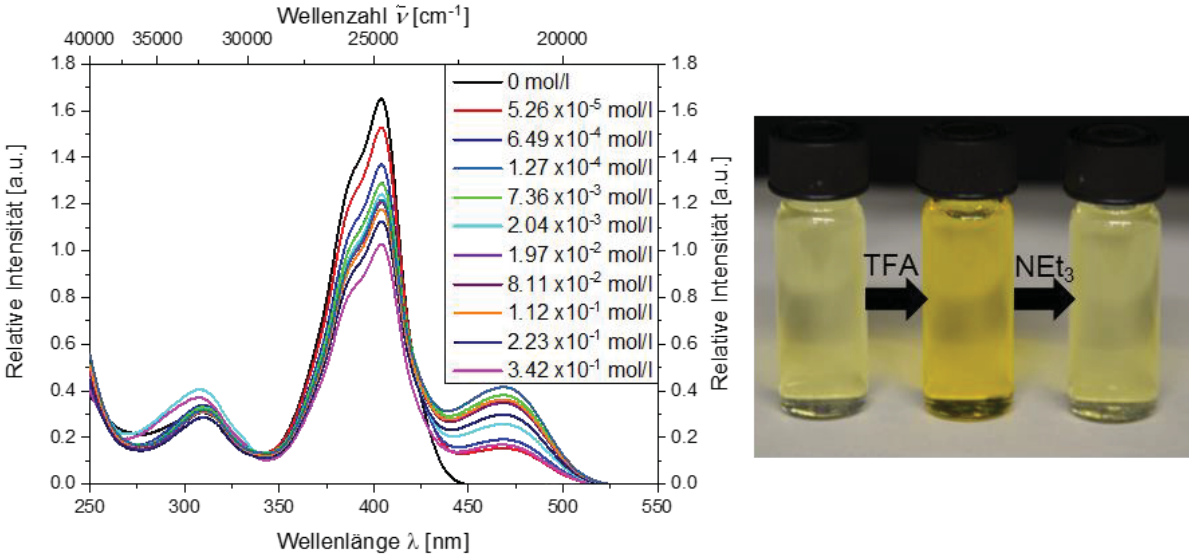


Abbildung 49: Absorptionsspektren der Verbindung **5a** bei unterschiedlichen Trifluoressigsäure-Konzentrationen (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M) und augenscheinliche Wahrnehmung der Absorptionseigenschaften der Verbindung **5a** vor der Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) (links), nach der Zugabe von TFA (Mitte) und nach der Zugabe von Triethylamin (rechts).

Die Bestimmung des p*K*s-Wertes kann über die Absorptionsspektroskopie erfolgen. Durch Abnahme der Absorption des Moleküls und simultaner Zunahme der Absorption der protonierten Spezies kann über den Schnittpunkt beider Kurven der p*K*s-Wert bestimmt werden. Notwendig hierfür ist das Auftreten eines isosbestischen Punktes, in dem sich alle Absorptionsspektren schneiden.[283]

Um eine Vergleichbarkeit zu den Protonierungsstudien späterer Derivate zu gewährleisten, wird hingegen die Emissionsspektroskopie zur Bestimmung des p*K*s-Wertes genutzt. Die Addition einer starken Säure führt in den meisten Fällen zu einer Fluoreszenzlöschung, da die protonierte Spezies, welche nominell nicht gleichzusetzen ist mit der unprotonierten Form. Es handelt sich um eine neue Spezies, die meist nicht fluoreszent ist (Δf < 0.01). So kann mit fortschreitender Erhöhung der Konzentration eine deutliche Abnahme der Emissionsintensität beobachtet werden. Φ_f sinkt von 0.20 vor der Zugabe von TFA auf 0.02 bei der maximalen Konzentration an TFA (Abbildung 50, links). Doch ein vollständiges Löschen der Emission konnte nicht beobachtet werden, auch in protonierter Form ist eine schwache gelb-grüne Fluoreszenz zu verzeichnen. Das entsprechende Emissionsmaximum ist bathochrom verschoben zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 522 nm, was sich auch im visuellen Farbeindruck der Lösungen widerspiegelt (Abbildung 50, rechts). Auch hier konnte die blaue Emission restituiert werden durch die Addition von Triethylamin.

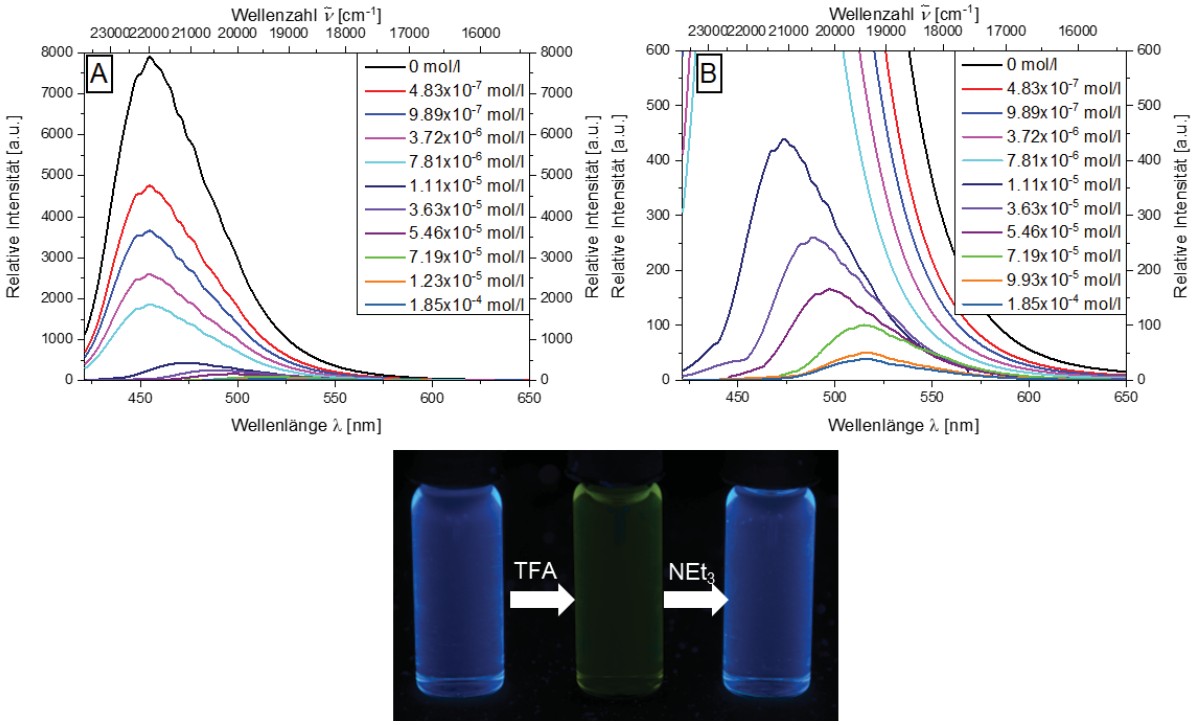
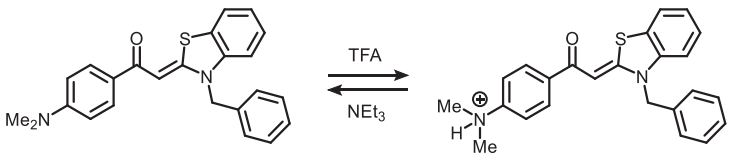


Abbildung 50: Emissionsspektren (**A**) und Vergrößerung der Emissionsspektren (**B**) der Verbindung **5a** bei unterschiedlichen Trifluoressigsäure-Konzentrationen (aufgenommen in Ethanol; c = 10^{-7} M, λ_{exc} = 404 nm, T = 298 K) und augenscheinliche Wahrnehmung der Emissionseigenschaften der Verbindung **5b** vor der Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) (links), nach der Zugabe von TFA (Mitte) und nach der Zugabe von Triethylamin (rechts) (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm, T = 298 K).

Die Verschiebung des Emissionsmaximum bei Addition von TFA kann zum einen der Veränderung der Umgebung und dem solvatochromen Verhalten des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zugeschrieben werden. Zum anderen könnte die Protonierung an der Dimethylamino-Einheit erfolgen, da in der Literatur bereits ein vergleichbares Verhalten dokumentiert werden konnte (Schema 103).[284] Eine Protonierung an der Methin-Position ist ebenfalls möglich, in diesem Fall würde die Konjugation des π-Systems unterbrochen, wodurch die Emissivität deutlich herabgesetzt würde, gleiches gilt auch für eine Protonierung der Carbonylfunktionalität.



Schema 103: Potentielle Protonierung des Derivates **5a** am Dimethylamino-Substituent.

Die Protonierung kann auch mittels NMR-Spektroskopie nachvollzogen werden, indem zur gelösten NMR-Probe ein Tropfen TFA hinzugegeben wurde. So kann durch die Verschiebung der Protonen der Aromaten eine Protonierung geschlussfolgert werden, wobei der Effekt für die Aroyl-gebundenen Protonen am ausgeprägtesten ist (Abbildung 51).

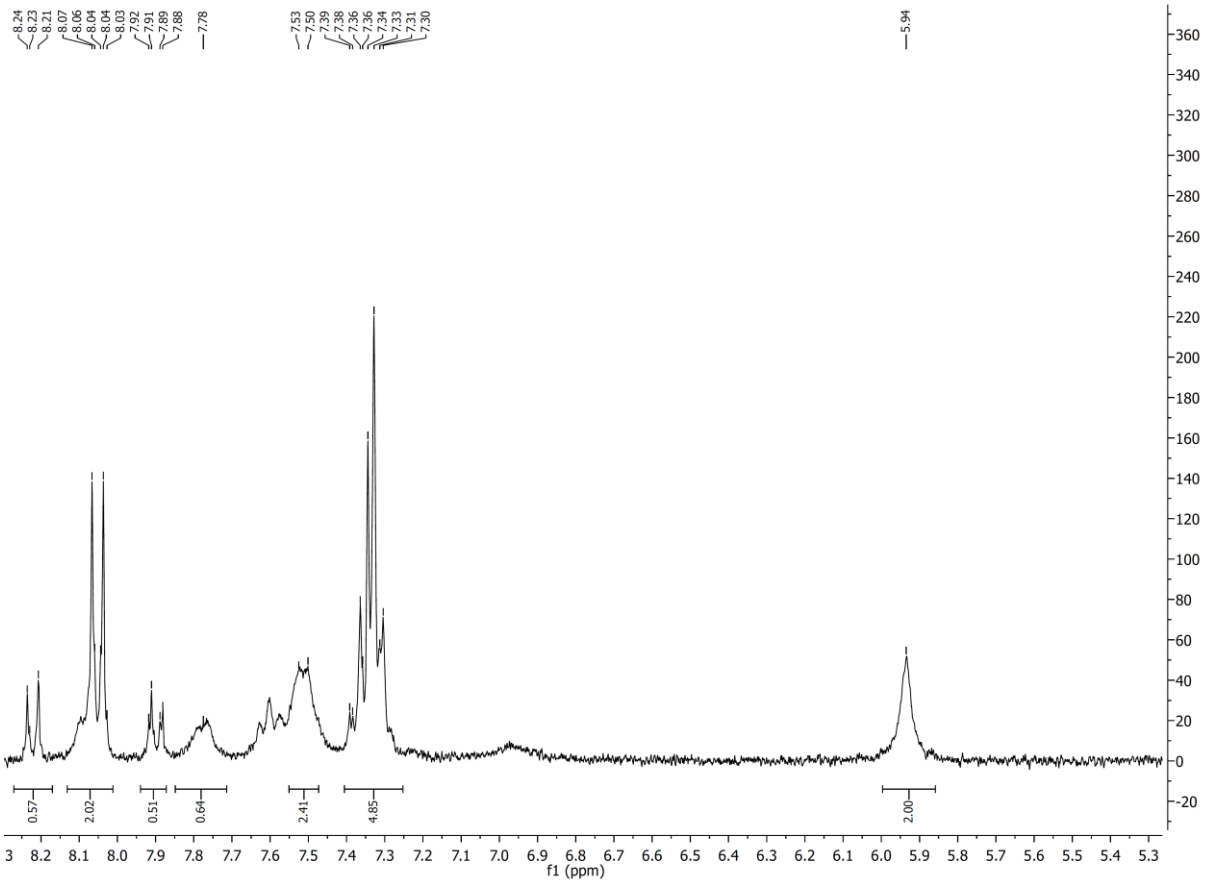


Abbildung 51: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **5a** (Aceton-d_6, 300 MHz, 293 K) bei Addition von Trifluoressigsäure.

Mit steigendem Anteil Trifluoressigsäure nimmt gleichermaßen die Emissionsfähigkeit ab. Diese Form des Löschen kann mit Hilfe des *Stern-Volmer*- Modells quantifiziert werden. Auf Grundlage der *Stern-Volmer*-Gleichung[285] wird bei der *Stern-Volmer*-Auftragung der Quotient aus der Emissionsintensität in Abwesenheit des Löschers (Trifluoressigsäure) F_0 und der Emissionsintensität nach Zugabe des Löschers *F* gebildet und gegen die Konzentration des Löschers TFA aufgetragen. Bei der Protonierung handelt es sich um ein statisches Löschen der Fluoreszenz, da die protonierte Spezies nicht oder nur sehr schwach fluoreszent ist, wie es im vorliegenden Fall beobachtet werden konnte. Die *Stern-Volmer*-Konstante K_{SV} gibt in der *Stern-Volmer*-Gleichung die Lage des chemischen Gleichgewichts an, sie kann durch die Steigung der erhaltenen *Stern-Volmer*-Gerade ermittelt werden. Zur Bestimmung der *Stern-Volmer*-Konstante K_{SV} muss $F \cdot F_0^{-1}$ als Ordinate in Abhängigkeit zur Konzentration des Löschers TFA als Abzisse geplottet werden.[286] Die Steigung der Geradengleichung ergibt somit die *Stern-Volmer*-Konstante K_{SV}, welche sich zu $1115282 \cdot L \cdot mol^{-1}$ addiert. Die Reaktionsgleichung aus:

Fluorophor F + Löscher Q → Fluorophor-Löscher-Komplex FQ

erlaubt die Formulierung des Massenwirkungsgesetz zu [FQ]/[F][Q], sodass die Größenordnung der *Stern-Volmer*-Konstante K_{SV} der Verbindung **5a** einer deutlichen Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Fluorophor-Löscher-Komplexes entspricht. Darüber hinaus liefert eine ANOVA-Analyse den Korrelationskoeffizienten R^2, welcher mit 0.98 sehr gut ist, und die Standardabweichung der Steigung und des Y-Achsenabschnitts. Im Folgenden ist die *Stern-Volmer*-Auftragung dargestellt unter Angabe der Geradengleichung und der relevanten Geradenparametern (Abbildung 52). Anhand der *Stern-Volmer*-Gleichung konnte somit ein pK_s-Wert von 5.79 für die Verbindung **5a** errechnet werden. Dieser Wert ergibt sich durch die Bestimmung von $F_0/F = 0$, gefolgt von der Bestimmung des negativen dekadischen Logarithmus. Damit liegt der pK_s-Wert der Verbindung **5a** in der Größenordnung, welche bereits für vergleichbare Dimethylamino-Verbindungen mit Werten zwischen 5.4 und 5.9 tabelliert wurde.[284d-e] Daher liegt der Schluss nahe, dass auch im Fall des Dimethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals die Protonierung am Dimethylamino-Substituenten erfolgt.

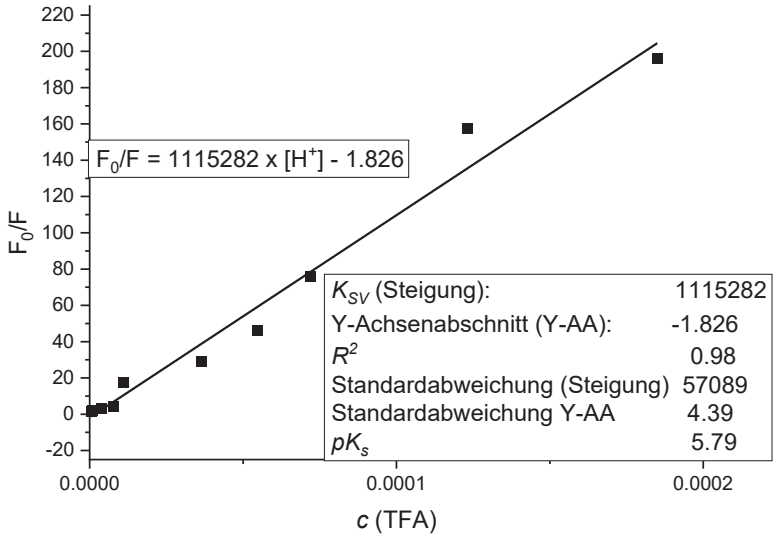
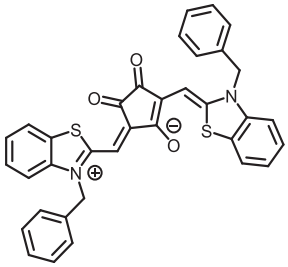


Abbildung 52: *Stern-Volmer*[285]-Auftragung der Verbindung **5a**.

Komplexierungsexperimente

Benzothiazol-Agenzien sind bekannt für ihr Einsatzgebiet als *N*-heterocyclische Carbenligangen (NHCs), insbesondere *N*-allylsubstituierte Derivate konnten erfolgreich eingesetzt werden.[287] Des Weiteren konnte ein 2,5-Bis[3-Benzyl-2-methylbenzothiazol]-Croconain-Derivat als hochsensitiver und selektiver Sensor für die Detektion von Eisen(III)-Ionen mit dem bloßen Auge genutzt werden (Schema 104).[235]



Schema 104: 2,5-Bis[3-Benzyl-2-methylbenzothiazol]-Croconain-Derivat zur Fe^{3+}-Ionenanalyse.[235]

Aufgrund eines identischen Abstandes von Carbonylsauerstoff und Schwefelatom des Benzothiazols des 2,5-Bis[3-Benzyl-2-methylbenzothiazol]-Croconain-Derivates im Vergleich zum Strukturmotiv der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, motivierten diese komplexierenden Eigenschaften, vergleichbare Komplexiometriestudien für die Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale durchzuführen. Aufgrund der Emissionseigenschaften des Dimethylamino-substituierten Derivates **5a** wurde dieses als Modellverbindung zur Untersuchung der Komplexiometrieeigenschaften ausgewählt.

Die Komplexierung von Metallsalz und Ligand kann wie folgt definiert werden (Schema 105):

$$a\,L + b\,M \rightleftharpoons L_aM_b$$

Schema 105: Allgemeines chemisches Gleichgewicht zur Metallkomplexbildung.

Standardmäßig erfolgt die Bestimmung der Komplexstöchiometrie unter Verwendung der Methode der kontinuierlichen Variation, die des *Job*-Plots.[288] Hierbei gilt die Annahme eines konstanten Gesamtvolumens und -konzentration aller am Gleichgewicht beteiligten Komponenten. Die kontinuierliche Variation der Verhältnisse von Metallsalz- und Ligandenkonzentration erlaubt die Bestimmung der Komplexstöchiometrie über die Änderung der betrachteten physikalischen Größe. Für den erforderlichen *Job*-Plot muss die veränderliche photophysikalische Größe gegen den Molenbruch aufgetragen werden.

Damit diese Methode auswertbare Ergebnisse liefern kann, müssen zwei Kriterien erfüllt werden: Es muss zum einen eine klar definierte Komplexstöchiometrie vorliegen und zum anderen eine physikalisch messbare Größe veränderbar sein.

Um einen *Job*-Plot anfertigen zu können, müssen Differenzspektren angefertigt werden, indem das Spektrum des reinen Liganden vom Spektrum des Liganden bei Anwesenheit des Metallsalzes abgezogen wird.

Die markantesten Maxima bzw. Minima der Differenzspektren können für den *Job*-Plot eingesetzt werden, da das entsprechende Signal-zu-Rausch-Verhältnis minimal ist.

Die Lage des Maximums bzw. des Minimums, oder gegebenenfalls die Maxima und Minima, im resultierenden *Job*-Plot determiniert die im Komplex vorliegende Stöchiometrie. Die Koordinate der Abzisse am Maximalwert bestimmt hierbei die Komplexstöchiometrie. Liegt das Maximum unter 0.5, dominiert der Ligandenanteil, beträgt das Maximum 0.5, ist eine

1:1-Stöchiometrie anzunehmen, bei einem Abzissenwert von über 0.5 ist eine Dominanz des Metalls im Komplex anzunehmen.

Die Stabilität des Komplexes kann der Form des *Job*-Plots entnommen werden. Parabelförmige Verläufe des *Job*-Plots indizieren einen weniger stabilen Komplex, häufig können diese durch quadratische bzw. geradzahlige Gleichungen angenähert werden.

Liegen hingegen zwei annähernd lineare Teilsegmente vor, welche einen Schnittpunkt aufweisen, kann von einem stabilen Komplex ausgegangen werden.

Zusätzlich ist festzuhalten, dass freie Bindungsstellen im Komplex durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden können, wenn koordinierende Lösungsmittel vorliegen.[288]

Es wurde für die Dimethylamino-substituierte Verbindung **5a** eine Serie an qualitativen Tests durchführt, indem zu einer Lösung des Farbstoffs in Ethanol geringe Mengen diverser Metallsalze gegeben wurden und mit bloßem Auge verfolgt wurde, welchen Einfluss dies auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften des gelösten Chromophors hat. Somit konnten Gold-(I)-, wie erwartet Eisen(III)- und Ruthenium(III)-Salze als potentielle Kandidaten für Komplexiometriestudien identifiziert werden.

Zunächst sollten die Komplexierungseigenschaften des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a** hinsichtlich des Gold(I)iodids untersucht werden. Hierbei offenbart sich zunächst ein interessanter Effekt bei Betrachtung der Emissionseigenschaften bei Komplexierung, es kam zu einem kontinuierlichen Anstieg der Emissionsintensität und damit einhergehend zu einem Anstieg von Φ_f von 0.20 ohne Zugabe eines Metallsalzes und 0.55 bei 0.7 mL der AuI-Lösung. Bei weiterer Erhöhung der Metallsalzmenge kann ein leichter Rückgang der Emissionsintensität beobachtet werden (Abbildung 53, **B**). Potentielle Erklärungen für einen solchen Anstieg der Emissionsintensität und Φ_f stellt die Bildung von emissiven Excimer-Komplexen dar ebenso wie *Twisted intramolecular charge transfer* (TICT)-Prozesse.[289]

Die Bildung der Differenzspekren durch Substraktion der Spektren vor Zugabe des Metallsalzes von den Spektren nach Zugabe des Metallsalzes offenbarte die ausgeprägteste Änderung für das Absorptionsmaximums bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 271.5 nm (Abbildung 53, **A**). Die entsprechenden Extinktionswerte der Differenzspektren bei diesem Maximum werden gegen den entsprechenden Molenbruch χ des Liganden aufgetragen, sodass der respektive *Job*-Plot erhalten werden kann. Dies liefert einen quadratischen Zusammenhang mit $f(\chi) = -10.308 \cdot \chi^2 + 10.190 \cdot \chi - 2.129$ mit einem Korrelationsfaktor R^2 von 0.96. Der paraboloide Verlauf der Funktion zeigt einen schwach koordinierenden Komplex von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** und Au^+-Ion an. Das Maximum der negativen Parabel ist bei einem Molenbruch von χ = 0.5 lokalisiert. Dies entspricht einem schwach koordinierenden Komplex für die Kombination aus Dimethylamino-substituiertem Derivat **5a** und Au^+-Ion (Abbildung 53, **C**).

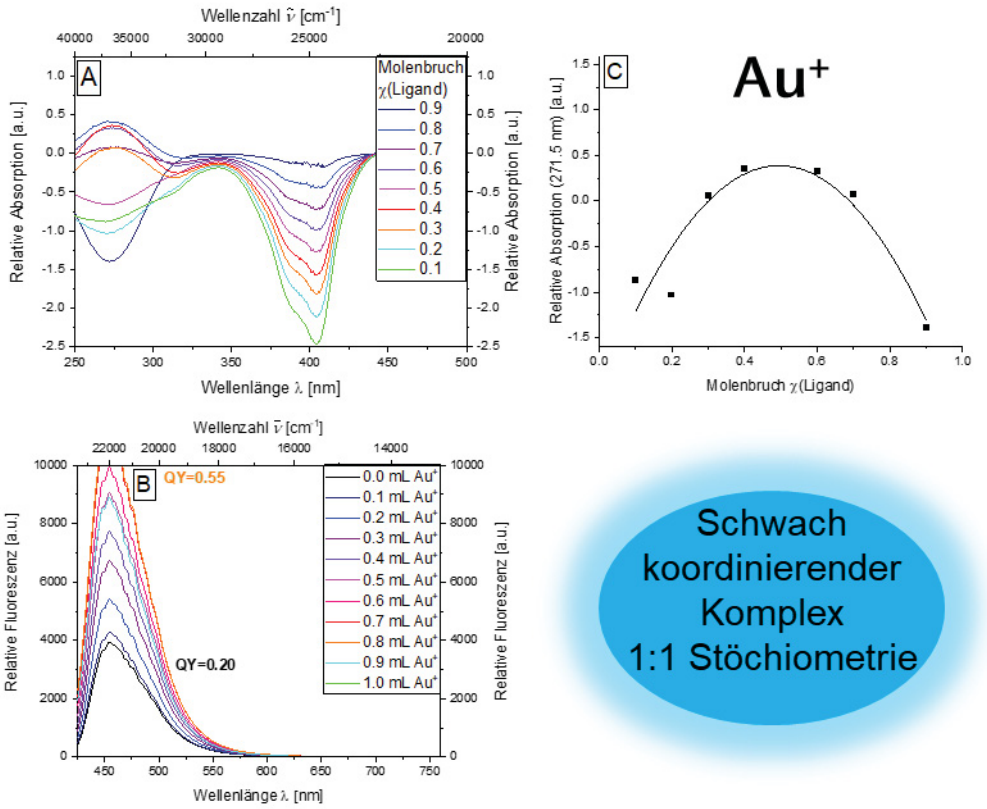


Abbildung 53: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **5a** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von AuI (aufgenommen in Ethanol; c(**5a**) = 10^{-5} M, c(AuI) = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **5a** bei steigender Menge AuI (c(**5a**) = 10^{-7} M, c(AuI) = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 271.5 nm (**C**).

Da das Benzothiazol-Croconain-Derivat aufgrund seiner Fe^{3+}-komplexierenden Eigenschaften die Motivation zur Untersuchung der komplexierenden Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale diente,[235] war es nur folgerichtig, zu überprüfen, ob Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale aufgrund ihrer similären Struktur ebenfalls in der Lage sind, Fe^{3+}-Ionen zu komplexieren. Als Metallsalz wurde hierzu Eisen(III)chlorid eingesetzt, und tatsächlich können komplexierende Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale aufgedeckt werden. Erneut zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenzintensität durch Komplexierung, Φ_f stieg durch die Anwesenheit der Fe^{3+}-Ionen auf 0.59 (Abbildung 54, **B**).

Erneut kann bei der Bildung der Differenzspektren das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 271.5 nm als Aussichtsreichstes zur weiteren Analyse mittels *Job*-Plot identifiziert werden (Abbildung 54, **A**). Der resultierende *Job*-Plot ergab somit eine quadratische Formel der Gestalt $f(\chi) = -12.646 \cdot \chi^2 + 10.991 \cdot \chi - 1.152$ mit einer sehr guten Korrelation, repräsentiert durch einen R^2-Wert von 0.93. Es handelt sich bei dem auftretenden Komplex wiederum um einen schwach koordinierenden Komplex, wie der parabelförmige Verlauf

anzeigt. Außerdem liegt erneut eine 1:1-Stöchiometrie von Metallsalz und Ligand vor, da das Maximum der Parabel erneut bei einem Molenbruch χ von 0.5 lokalisiert ist (Abbildung 54, **C**).

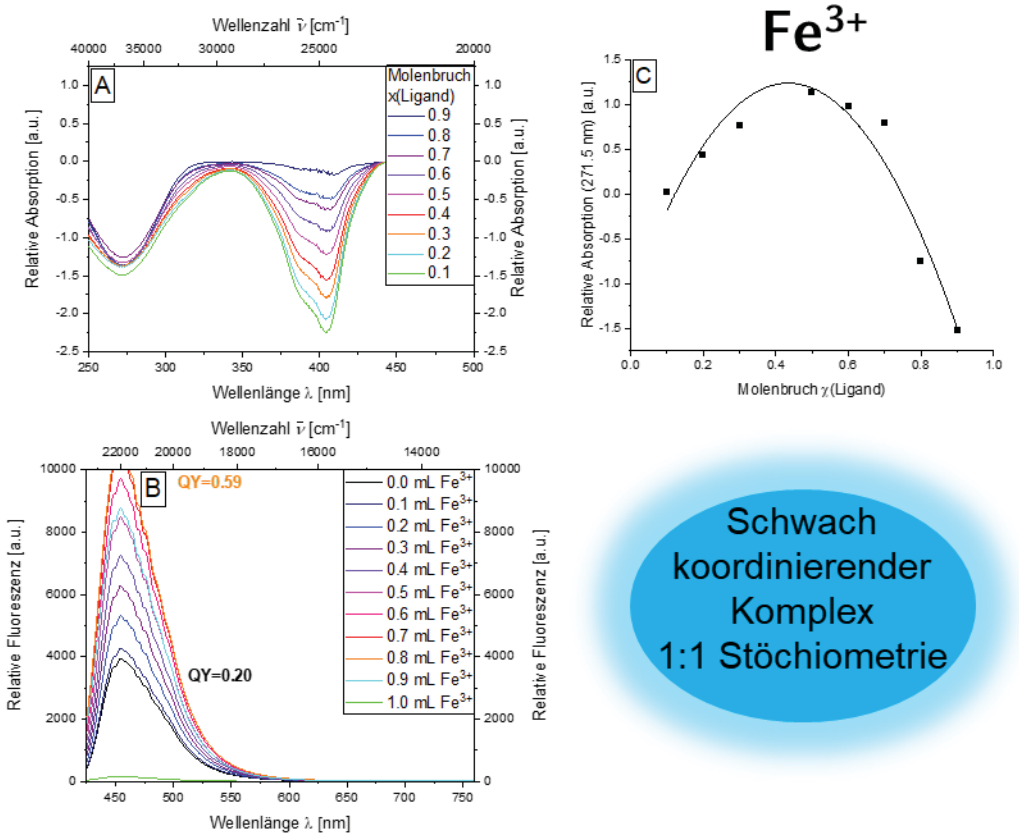


Abbildung 54: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **5a** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von $FeCl_3$ (aufgenommen in Ethanol; c(**5a**) = 10^{-5} M, $c(FeCl_3)$ = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **5a** bei steigender Menge $FeCl_3$ (c(**5a**) = 10^{-7} M, $c(FeCl_3)$ = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 271.5 nm (**C**).

Zuletzt zeigte der durchgeführte qualitative Test zur Untersuchung der Komplexierungseigenschaften ein responsives Verhalten bei Anwesenheit von Ru^{3+}-Ionen. Als Rutheniumquelle wurde in diesem Zusammenhang Ruthenium(III)chlorid eingesetzt. Das zuvor geschilderte intensivere Emissionsverhalten bei Anwesenheit des Metallsalzes kann hier erneut beobachtet werden, es kann ein Anstieg von Φ_f auf 0.57 aufgedeckt werden (Abbildung 55, **B**). Wie auch schon bei den beiden vorherigen Komplexierungsstudien zeigt das Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 271.5 nm die größten Veränderungen im Rahmen der Differenzspektren, sodass erneut dieses Maximum für die *Job*-Plot-Analyse eingesetzt werden kann (Abbildung 55, **A**). Der *Job*-Plot ergab erneut eine quadratische Gleichung mit $f(\chi) = -0.499 \cdot \chi^2 + 0.597 \cdot \chi - 1.521$ und einem R^2-Wert von 0.86 und indiziert somit einen schwach koordinierenden Komplex nach. Jedoch kann für die Komplexierung von Ru^{3+}-Ionen mit Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** eine 1:2-Stöchiometrie nachgewiesen werden,

da die Lage des Maximums bei einem Molenbruch von 0.65 auftrat, dies bedeutet, dass ein Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** zwei Ru^{3+}-Ionen koordiniert (Abbildung 55, **C**).

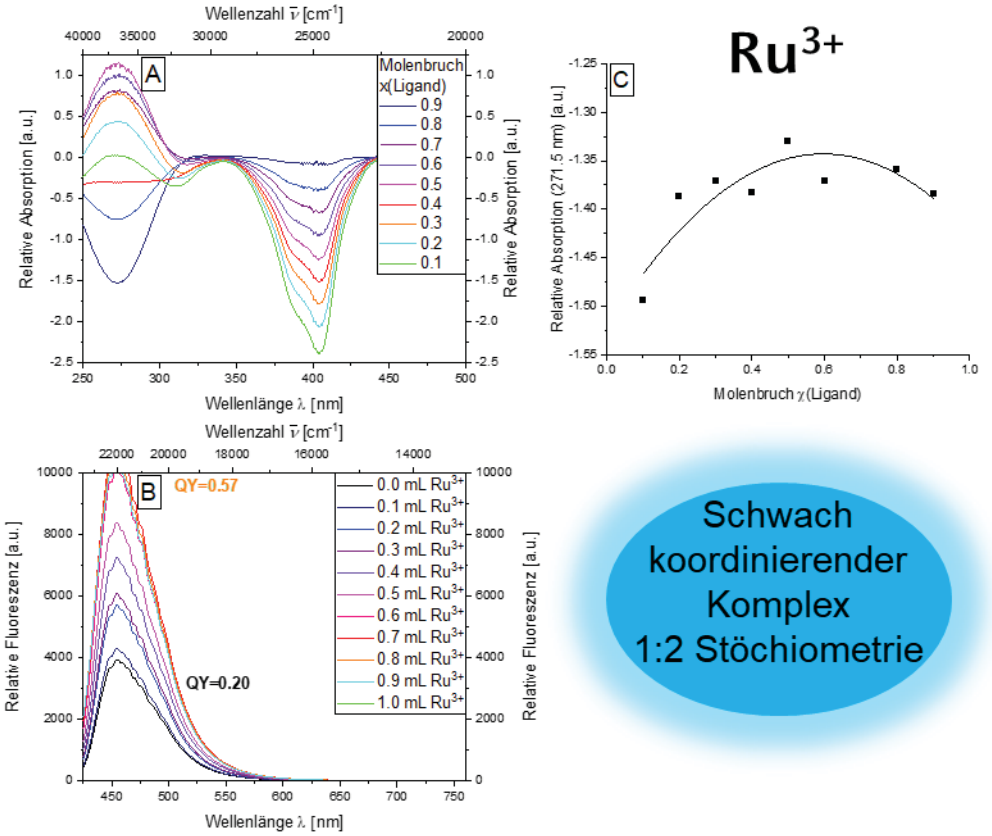
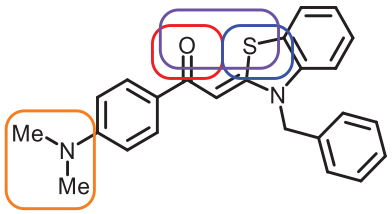


Abbildung 55: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **5a** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von $RuCl_3$ (aufgenommen in Ethanol; c(**5a**) = 10^{-5} M, $c(RuCl_3)$ = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **5a** bei steigender Menge $RuCl_3$ (c(**5a**) = 10^{-7} M, $c(RuCl_3)$ = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 271.5 nm (**C**).

Zusätzlich wurde eine weitere Komplexierungsstudie von Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** mit Silber(I)-Ionen durchgeführt mit Silber(I)iodid als Metallsalzquelle. Jedoch konnten in diesem Fall keine auswertbaren Ergebnisse erhalten werden, sodass davon auszugehen ist, dass Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** nicht in der Lage ist, Ag^+-Ionen zu komplexieren.

Aufgrund der NMR-Eigenschaften der eigesetzten Metallsalze war es nicht möglich, die Komplexierung der verschiedenen Metalle NMR-spektroskopisch zu verfolgen.[290]

Theoretisch sind verschiedene Komplexierungsmodi des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a** denkbar: die Koordination kann entweder über das freie Elektronenpaar der Dimethylamino-Gruppe erfolgen, über den Carbonylsauerstoff, den Schwefel des Benzothiazols oder simultan über den Carbonylsauerstoff und das Schwefelatom, sodass im letztgenannten Fall eine Chelat-Bildung beobachtet werden kann (Schema 106).



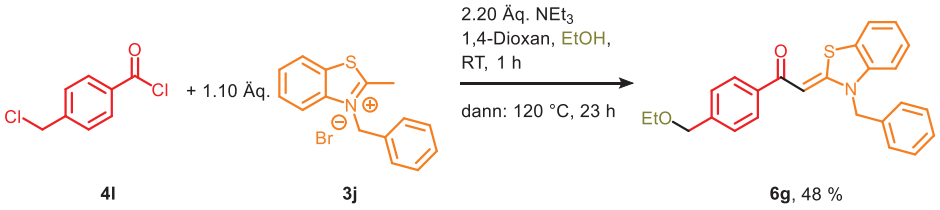
Komplexierungsstelle 1
Komplexierungsstelle 2
Komplexierungsstelle 3
Komplexierungsstelle 4, Chelat-Bildner

Schema 106: Potentielle Koordinierungsstellen des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a**.

Vorhergehende Studien legten bei 1:1-Stöchiometrie vergleichbarer Ligandensysteme eine Koordination über Carbonylsauerstoff und Benzothiazol-Schwefel nahe.[235] Im Falle des Ruthenium-Komplexes ist somit anzunehmen, dass das Ruthenium sowohl über Carbonylsauerstoff und Benzothiazol-Schwefel als auch über die Dimethylamino-Einheit koordiniert werden kann.[291] Eine Korrelation zwischen den Ionenradien der verschiedenen Metallionen und der gebildeten Komplexstöchiometrie kann nicht aufgestellt werden.

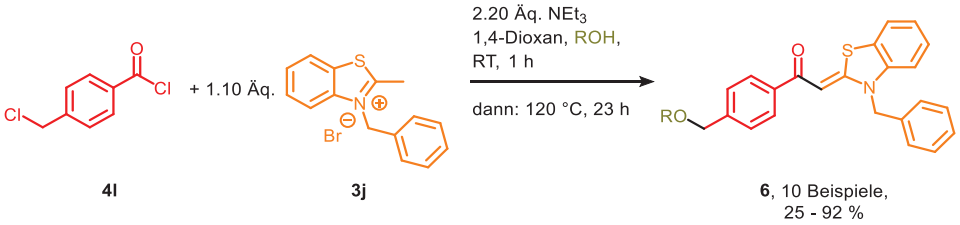
3.2.5 Synthese der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 6

Im Zuge der Umsetzung von 4-(Chlormethyl)benzoylchlorid (**4l**) und Benzothiazoliumsalz **3j** unter den Standardbedingungen der Additions-Eliminierungsreaktion mit Triethylamin als Base und 1,4-Dioxan/Ethanol als Lösungsmittelgemisch blieb die Reaktion nicht auf der Stufe des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals stehen, sondern reagierte im Ein-Topf-Verfahren über den Mechanismus einer basenvermittelten *Williamson*-Ethersynthese[292] zum veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **6g** weiter, welches in einer moderaten Ausbeute von 48 % isoliert werden konnte (Schema 107).



Schema 107: Umsetzung des Säurechlorids **4l** und Benzothiazoliumsalz **3j** unter den Standardbedingungen der Additions-Eliminierungsreaktion.

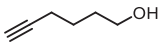
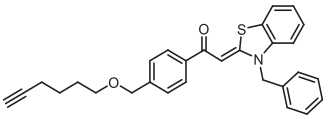
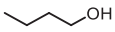
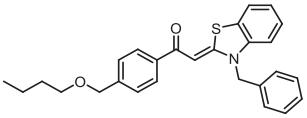
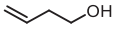
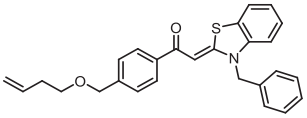
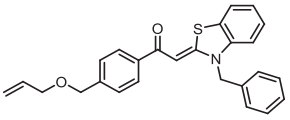
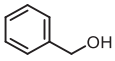
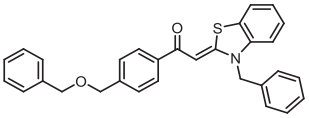
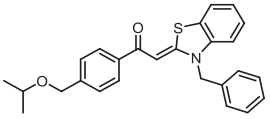
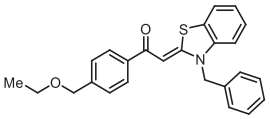
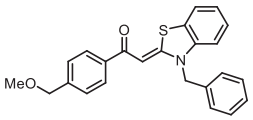
Aufgrund des Chlormethylsubstituenten bietet Säurechlorid **4l** die Möglichkeit, eine Vielzahl an diversen Alkoholen im Zuge dieser neuartigen Additions-Eliminierungs-*Williamson*-Ether-Ein-Topf-Synthese umzusetzen. Insgesamt war es möglich, neun verschiedene Alkohole sowie Wasser mit dieser Reaktionssequenz in Ausbeuten von 25 bis 92 % zu transformieren (Schema 108). Um einen möglichst hohen Umsatz zu gewährleisten, wurden mit einem sehr großen Überschuss des entsprechenden Alkohols gearbeitet. Es war möglich, neben aliphatischen Alkoholen wie Hexin-1-ol, *n*-Butanol, 1-Butenol, Allylalkohol, Propan-2-ol, Ethanol und Methanol auch Benzylalkohol und Phenol erfolgreich umzusetzen. Tendenziell waren die Ausbeuten von Benzylalkohol und Phenol sowie von Methanol geringer als für die anderen Derivate, dies mag darauf zurückzuführen sein, dass Triethylamin nicht die optimale Base zur Durchführung einer *Williamson*-Ethersynthese darstellt, jedoch für die Generierung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals notwendig ist. Zur Konversion des Wassers wurde bei der Synthese des Derivates **6j** KOH als zusätzliche Base und Hydroxidionenquelle zugesetzt.



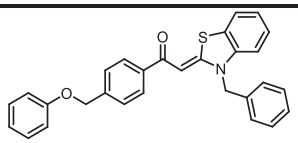
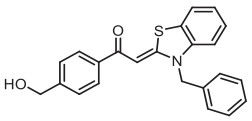
Schema 108: Additions-Eliminierungs-*Williamson*-Ethersynthese im Ein-Topf-Verfahren zu den veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **6**.

Nachfolgend sind die dargestellten veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6** aufgeführt mit den jeweiligen Reaktanden und den erzielten Ausbeuten (Tabelle 9).

Tabelle 9: Übersicht der dargestellten veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6**.

Eintrag	ROH	Produkt **6**[a]
1		 **6a**, 92 %
2		 **6b**, 41 %
3		 **6c**, 51 %
4		 **6d**, 45 %
5		 **6e**, 25 %
6		 **6f**, 65 %
7	EtOH	 **6g**, 48 %
8	MeOH	 **6h**, 30 %

Fortsetzung Tabelle 9: Übersicht der dargestellten veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6**.

Eintrag	ROH	Produkt **6**[a]
9		 **6i**, 36 %
10[b]	H_2O	 **6j**, 34 %

[a]: Ausbeute angegeben nach säulenchromatographischer Reinigung; [b]: Es wurden 1.00 g KOH zur Reaktionslösung hinzugegeben.

Die veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6** konnten nach säulenchromatographischer Reinigung gefolgt von Suspendieren in unpolaren Solventien wie *n*-Hexan analysenrein erhalten werden. Teilweise, insbesondere im Fall des Benzylalkohols und des Phenols, musste das Suspendieren mehrfach wiederholt werden, da die verwendeten Reaktanden in das Produkt interkalierten, wodurch das Reaktionsprodukt zunächst in Form eines rotbraunen Harzes erhalten wurde. Erst nach mehrmaligem Suspendieren konnten diese Reaktionsprodukte, wie auch sämtliche andere veretherte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6**, im Falle der Verbindungen **6c**, **6d**, **6f**, **6g** und **6h** in Form von gelben Feststoffen und im Falle der **6a**, **6b**, **6e** und **6i** als gelbes Harz erhalten werden. Eine Ausnahme stellte Hydroxymethyl-Derivat **6j** dar, welches als roter Feststoff isoliert werden konnte.

Die eindeutige Identifizierung gelang durch das Zusammenspiel von massenspektrometrischer Untersuchung, welche die Umsetzung zum veretherten Produkt **6** belegt sowie durch die Auswertung der aufgenommenen NMR-Spektren, welche neben den charakteristischen Signalen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper zudem die charakteristischen Signale der angefügten Ethermotive enthalten.

3.2.6 Photophysikalische Eigenschaften der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 6

Den Verbindungen **6** ist gemein, dass das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Kernmotiv für sämtliche Derivate identisch ist, daher differieren die gemessenen Absorptionsspektren der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kaum voneinander. Die gemessenen Absorptionsmaxima treten alle zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 385 - 387 nm auf, das für das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motiv charakteristische Absorptionsmaximum bei höheren Wellenzahlen liegt für die meisten Derivate außerhalb des betrachteten Messfensters, also jenseits von 250 nm. Eine größere Varianz kann hingegen für die Absorptionskoeffizienten ε beobachtet werden. Im Fall von sterisch anspruchsvollen Alkoholen wie Phenol, Benzylalkohol und Hexin-1-ol können nur geringe ε von 1600 bis 6700 L · mol^{-1} · cm^{-1} beobachtet werden, bei sämtlichen anderen aus den eingesetzten Alkoholen erhaltenen Produkten **6** können deutlich größere ε von 15500 bis 41300 L · mol^{-1} · cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 56, **A**).

Des Weiteren kann im Falle der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6** eine sehr schwache blaue Fluoreszenz in Ethanol mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm detektiert werden, die gemessenen Φ_f betrugen unter 0.01. Die resultierenden *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ liegen folglich für sämtliche Verbindungen **6** um 3600 cm^{-1}.

Unerwarteterweise weisen die festkörperfluoreszenten Derivate der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6** eine große Bandbreite an Emissionsfarben auf, obwohl der jeweilige Oxo-gebundene Rest nicht konjugiert ist und daher nicht direkt am chromophoren System beteiligt ist. Trotzdem differieren die einzelnen Reste in signifikantem Maße voneinander. Es liegt folglich der Schluss nahe, dass die grundsätzlich verschiedenen Reste im Festkörper bzw. in einem klar definierten Kristallgitter mit dem chromophoren System wechselwirken und somit die Festkörperemissionseigenschaften beeinflussen. Gleichzeitig kann bereits für die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** gezeigt werden, dass der Abstand der Chromophore zueinander im Festkörper ebenfalls einen Einfluss auf die Festkörperemissionseigenschaften hat. Es ist davon auszugehen, dass dies auch auf die veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zutrifft. Um dies zu bestätigen, sollte auch im Falle dieser Chromophore die Generierung von definierten Kristallen und die kristallographischen Analysen dieser Systeme prioritär angegangen werden.

Die mittels Oxo-Rest steuerbaren Festkörperemissionsfarben reichen von grün ($\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm) im Falle des Isopropoxy-substituierten Derivates **6f** über gelb ($\lambda_{max(Em.)}$ = 547 nm) bei einer Butenoxy-Substituition bei **6c** bis hin zu einer roten Emission ($\lambda_{max(Em.)}$ = 618 nm) im Fall des Hydroxymethyl-substituierten Verbindung **6j** (Abbildung 56, **B**). Die deutliche bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums der Verbindung **6j** kann zusätzlich auf potentiell auftretende durch den Hydroxymethyl-Rest initiierte Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sein.

Die gemessenen Festkörperfluoreszenzquantenausbeuten Φ_f der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale rangieren in vergleichsweise niedrigen Bereichen, wobei das Isopropoxy-substituierte Derivat **6f** die größte Φ_f mit 0.07 aufwies.

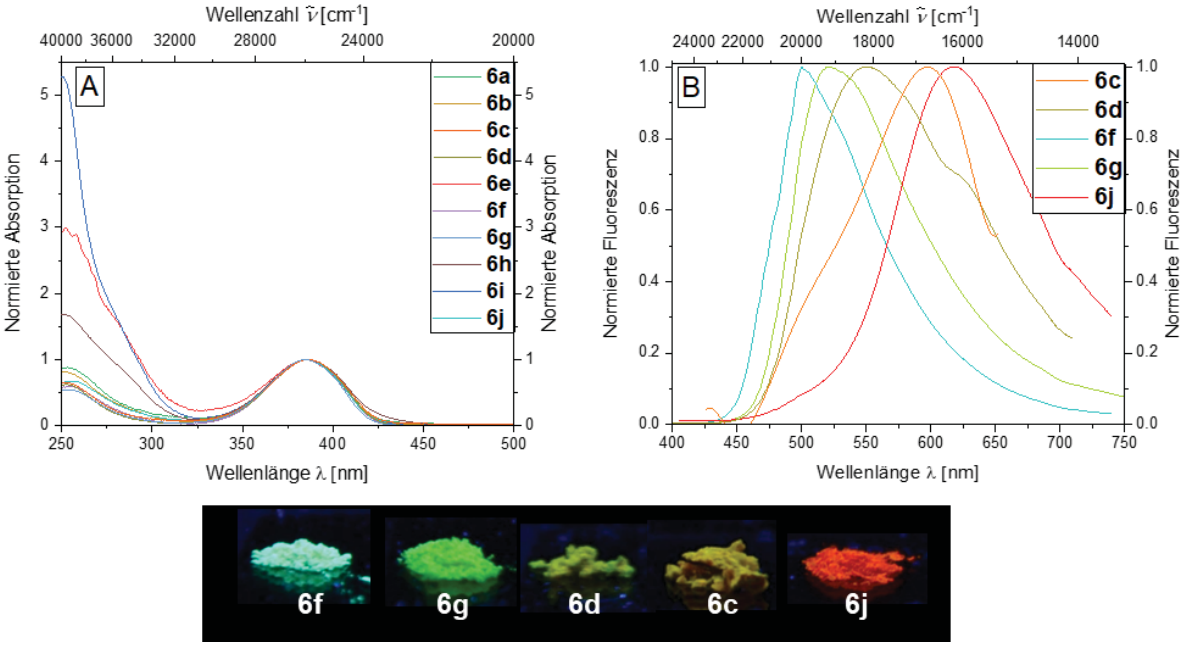
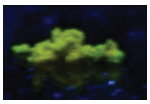


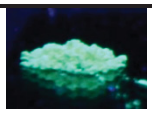
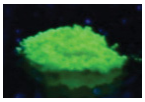
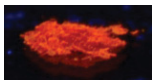
Abbildung 56: Absorptionsspektren der Verbindungen **6** (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M) (**A**) und ausgesuchte Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **6** (T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) (**B**).

Im Folgenden sind die einzelnen erhobenen, photophysikalischen Messgrößen der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6** tabellarisch aufgelistet (Tabelle 10).

Tabelle 10: Photophysikalische Eigenschaften der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
1	**6a**	385 (6700)	-	-	-
2	**6b**	386 (31100)	-	-	-
3	**6c**	387 (35300)	547	0.02	
4	**6d**	386 (30700)	598	0.03	
5	**6e**	385 (1600)	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 10: Photophysikalische Eigenschaften der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ [b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper [c]
6	**6f**	386 (41300)	500	0.07	
7	**6g**	385 (39000)	518	0.04	
8	**6h**	385 (15500)	-	-	-
9	**6i**	385 (4600)	-	-	-
10	**6j**	256 (15300), 385 (22400)	618	0.04	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$, [c]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Um die Besonderheiten des Aggregationsverhaltens der veretherten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **6** hervorzuheben, soll exemplarisch das Verhalten des Butoxy-substituierten Derivates **6b** und des Benzyloxy-substituierten Systems **6e** diskutiert werden. Generell kann für beide Derivate ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Beide lumineszieren schwach blau in reinem Ethanol mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm und Φ_f = 0.01. Bis zu einem Wassergehalt von 70 % nimmt die Fluoreszenzintensität für beide Chromophore leicht ab, überstieg der Wassergehalt die Grenze von 70 % kommt es zur Bildung von Aggregaten, wie die gemessenen Absorptionsspektren mittels Streueffekten, Bandenverbreiterung und bathochromer Verschiebung des Absorptionsmaximums sowie der Anstieg der Fluoreszenzintensität belegten. Gleichzeitig verändern sich die Emissionsfarbe und die Lage des Emissionsmaximums grundlegend. Für beide Derivate steigt die Emissionsintensität bis zu einem Wassergehalt von 90 % zunächst steil an. Auch bei einem Wassergehalt von 95 % kann ein, wenn auch geringerer, Anstieg der Fluoreszenzintensität beobachtet werden. Im Fall des Butoxy-substituierten Derivates **6b** kann eine Vervierfachung der Emissionsintensität mit Φ_f = 0.04 beobachtet werden, für das Benzyloxy-substituierte System **6e** beträgt die am Maximum der Emissionsintensität gemessene Φ_f 0.03, dies entspricht nahezu einer Versechsfachung der Ausgangsemissionsintensität.

Für beide Derivate kann eine duale Fluoreszenz beobachtet werden. Im Fall der Verbindung **6b** ist nahezu eine Gleichheit der Intensität beider Maxima, welche bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 524 nm und 610 nm lokalisiert waren, zu beobachten. Diese Äquiintensität bleibt annähernd die gesamte

Aggregationsstudie über erhalten, bei höheren Wassergehalten kann nur eine sehr schwach ausgeprägte Dominanz der Bande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 524 nm beobachtet werden, was sich in einer gelben Emission manifestiert. Für Derivat **6e** kann ebenfalls eine duale Emission bei nahezu identischen Wellenlängen beobachtet werden, dies äußert sich in einer orangen Emission der entsprechenden Aggregatlösung. Mit zunehmenden Wassergehalt dominiert das Maximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 524 nm, das zweite Maximum erscheint nur noch als Schulter, sodass die entsprechenden Lösungen gelb lumineszieren (Abbildung 57). Sowohl der Intensitätsverlauf als auch die geringer ausgeprägten Streueffekte deuten auf geordnetere, im Gegensatz zu den Systemen **5**, nicht amorphe Aggregate hin.[100, 102c, 264a]

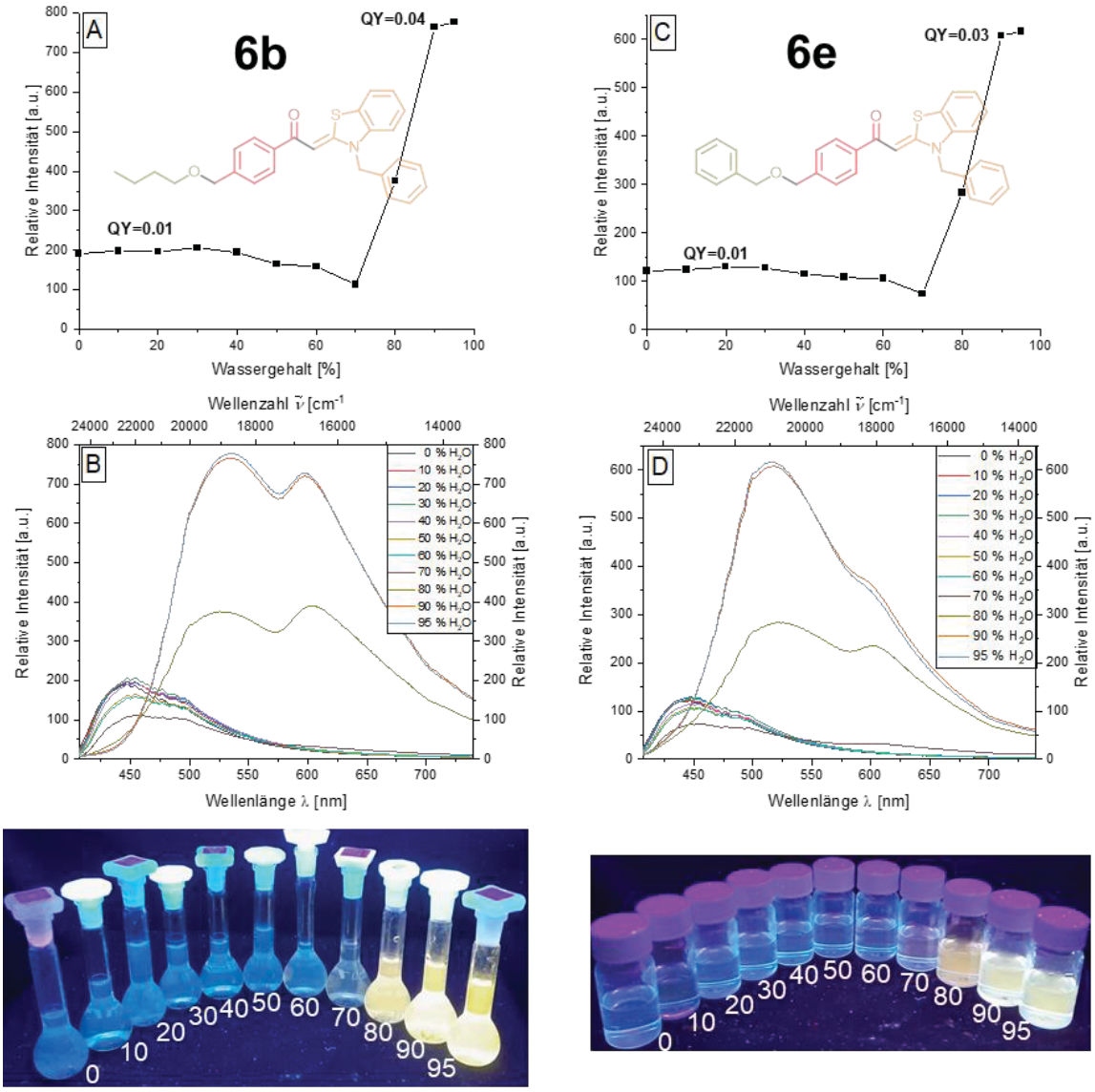


Abbildung 57: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A** und **C**) und Emissionsspektren der Verbindungen **6b** (**B**) und **6e** (**D**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **6b** und **6e** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Das Auftreten der dualen Emission könnte möglicherweise auf das simultane Vorliegen zweier unterschiedlicher Aggregatformen zurückzuführen sein,[293] da ausschließlich ein einzelnes Chromophorsystem in Gestalt des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals auftritt. Da unterschiedliche Aggregatformen und -morphologien sowie Aggregatgrößen unterschiedliches Emissionsverhalten hervorrufen können, erscheint dies eine logische Schlussfolgerung des hier diskutierten dualen Emissionsverhaltens. Im Fall der Verbindung **6b** liegen gemäß dieser Hypothese beide Aggregate während der gesamten Aggregationsstudie nebeneinander vor, bei Verbindung **6e** liegen zunächst beide Aggregatformen nebeneinander vor, bis schließlich eine Aggregatform bei höheren Wassergehalten dominiert. Zur Überprüfung dieser Hypothese wäre die Untersuchung der Probe mittels Streuexperimenten zur Bestimmung der Partikelgröße und Untersuchungen mittels mikroskopischer Methoden dienlich, zudem könnte somit auch die für die Emissionseigenschaften bedeutsame Aggregatform bzw. -morphologie bestimmt werden.

Hydroxymethyl-Derivat **6j** verhält sich hinsichtlich des allgemeinen Trends ähnlich zu den zuvor diskutierten Beispielen. Zu Beginn der Aggregationsstudie, bei niedrigen Wassergehalten lumineszient die untersuchte Lösung blau mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm und Φ_f = 0.02, deren Emissionsintensität durch die Polaritätserhöhung des Mediums bis zu einem Wassergehalt von 60 % sinkt Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes steigt die Emissionsintensität und erreicht, nach einem Plateau zwischen einem Wassergehalt von 80 und 90 %, das Maximum bei 95 %, es kann ein Φ_f von 0.03 detektiert werden. Gleichzeitig kann mit Auftreten der Aggregate die Formierung eines zweiten Emissionsmaximums bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 615 nm beobachtet werden. Zu Beginn der Aggregation tritt eine Intensitätsangleichung der beiden Emissionsbanden auf, mit fortschreitender Aggregation reduzierte sich die Intensität der Emissionsbande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm, bis sie bei einem Wassergehalt von 95 % gänzlich verschwand, wohingegen die Intensität der Emissionsbande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 615 nm kontinuierlich stieg. Der Wechsel von blauer zu roter Fluoreszenz deutet die Möglichkeit einer im Zuge der Aggregation durchlaufenen Weißlicht-Emission an. Zu diesem Zweck wurden weitere Gemische in 2 % Wasserschritten erstellt und mittels CIE-Analyse[294] auf die entsprechende Farbigkeit der Emission hin untersucht. Die CIE-Nomenklatur geht zurück auf die Internationale Beleuchtungskommission, um ein standardisiertes System zur Farbspezifikation auf Grundlage der additiven Farbmischung der drei Primärfarben rot, grün und blau und deren Rezeption durch die menschlichen Sehzellen zu erhalten.[294a, 295] Es zeigte sich, dass tatsächlich der Weißlichtpunkt im Zuge dieser Aggregationsstudie durchlaufen wird, bei einem Wassergehalt von 65 und 66 % kann eine Weißlichtemission nachgewiesen werden. 4-(Hydroxymethyl)-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **6j** stellt somit den ersten weiß emittierenden AIE-Chromophor dieser Stoffklasse dar (Abbildung 58).

Da die Effizienz dieses Emitters bislang relativ gering ist und auch nur geringe Fluoreszenzquantenausbeuten aufweist, wäre eine Modifikation der Struktur des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals ratsam gemäß denen in Kapitel 3.2.4 geschilderten Methoden zur Erhöhung der Fluoreszenzintensität und der Quantenausbeute. So könnten Elektronendonoren an der Benzothiazol-Einheit oder die entsprechenden Substituenten am Benzylsubstituent eingeführt werden.

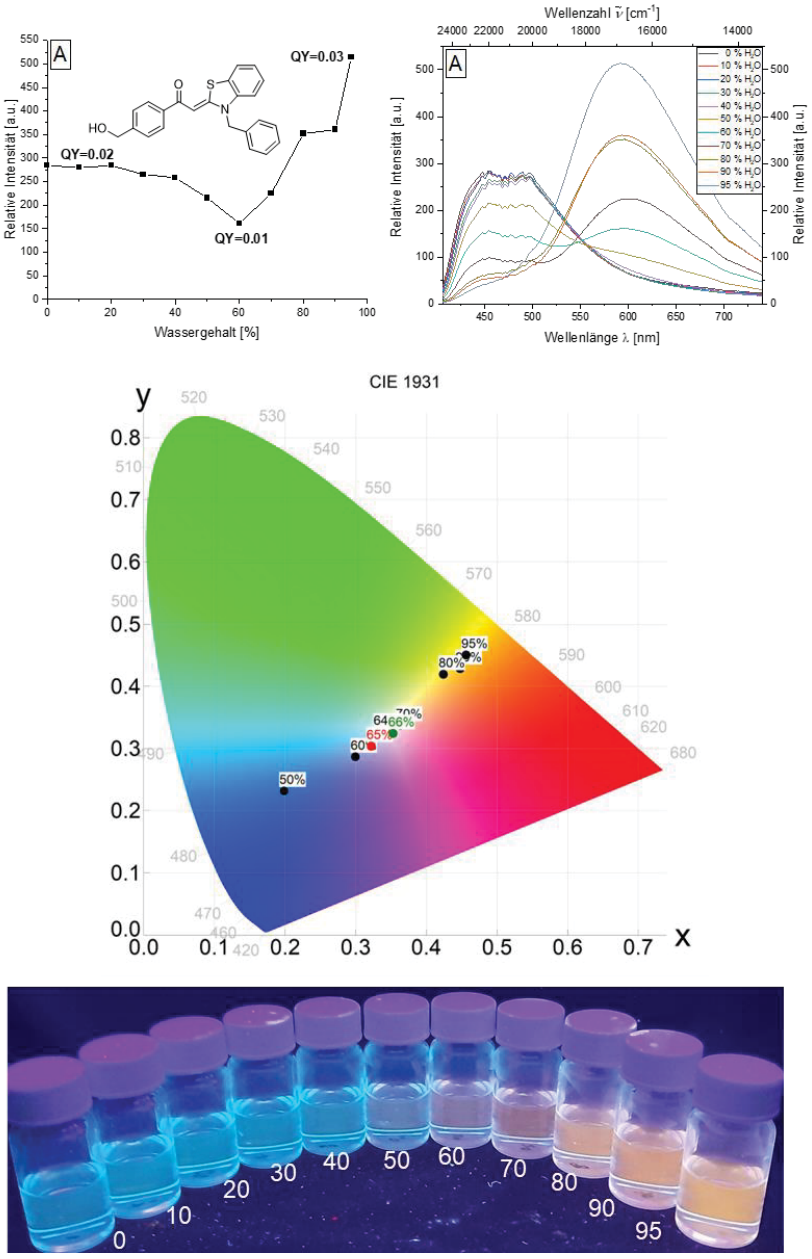
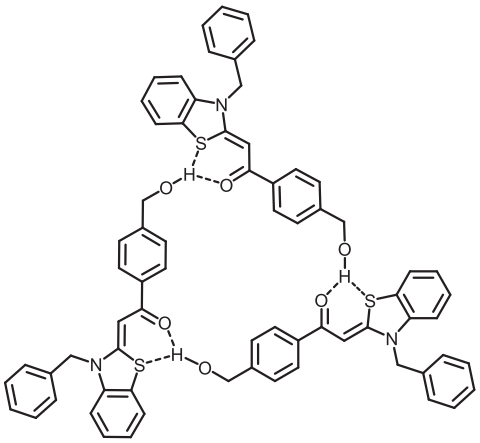


Abbildung 58: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindungen **6j** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = 385 nm), CIE-Diagramm der Emissionsmaxima der Verbindung **6j** in Ethanol/Wassergemischen (**C**) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissions-eigenschaften der Verbindung **6j** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Das abweichende Verhalten des Derivates **6j** muss im Hydroxymethyl-Substituenten begründet liegen. Als plausibelste Möglichkeit erscheint die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Zwar kann die Carbonylgruppe der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale bei sämtlichen Derivaten als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren, allerdings kann das veretherte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **6j** zusätzlich aufgrund der Hydroxymethyl-Gruppe als potenter Wasserstoffbrückendonor agieren, dieses Verhalten kann für phenolische Systeme wie **5bx** und **5bz** nur in geringerem Maße beobachtet werden.

Während bei niedrigeren Wassergehalten insbesondere die Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Chromophor **6j** und Lösungsmittel dominieren, gewinnen mit zunehmender Aggregation mit wachsender Kumulation der Farbstoffmoleküle die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen an Bedeutung (Schema 109).

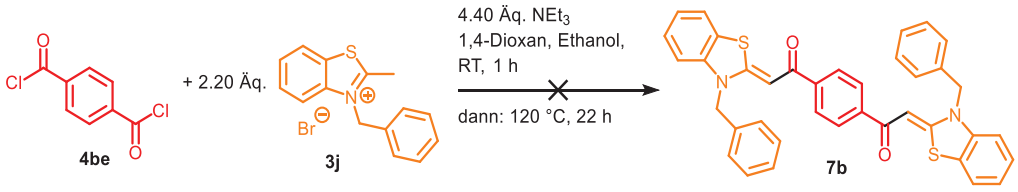


Schema 109: Potentielle intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Moleküle **6j**.

Mutmaßlich führen diese Wechselwirkungen zu einer Rotverschiebung der Emission und zeichnen sich verantwortlich für die Dominanz der roten Fluoreszenz bei hohen Wassergehalten, dieser Effekt wurde bereits häufiger in der Literatur erwähnt.[296] Zur Bestärkung dieser Hypothese wäre die kristallographische Untersuchung der Verbindung **6j** relevant, um den Nachweis von Wasserstoffbrücken über die Abstandsbestimmung der beteiligten Atome zueinander zu erbringen.

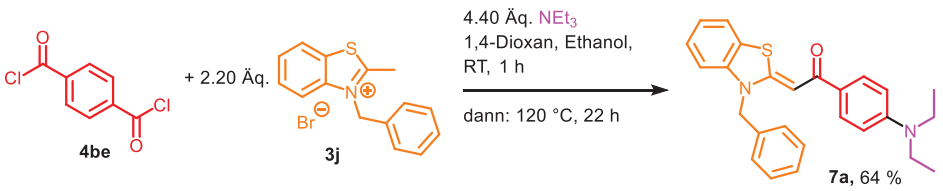
3.2.7 Synthese der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 7

In einem nächsten Schritt zur Erweiterung des π-Systems der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale und zur potentiellen Intensivierung der AIE- und Fluoreszenzeigenschaften, sollten Di- sowie Trisäurechloride eingesetzt werden, um Zugang zu der Gruppe der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **7** zu erhalten. Hierzu wurde Terephthaloylchlorid (**4be**) mit Benzothiazoliumsalz **3j** in 1,4-Dioxan/Ethanol unter den bekannten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Da eine doppelte Additions-Eliminierungsreaktion angestrebt war, wurde ein 2.20-facher Überschuss des Enaminvorläufers sowie 4.40 Äquivalente Triethylamin als Base eingesetzt (Schema 110). Jedoch konnte keine Bildung des erwarteten Produktes beobachtet werden.



Schema 110: Avisierte Synthese des erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **7b**.

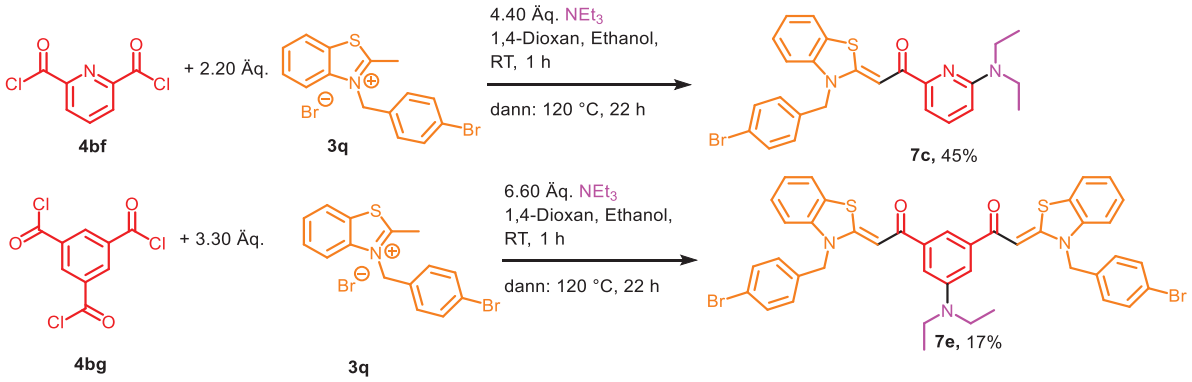
Es konnte zwar ein gelber, stark fluoreszenter Feststoff isoliert werden, jedoch handelt es sich bei diesem nicht um das avisierte Produkt, stattdessen konnte dieses Produkt unter Verwendung der NMR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie und der Elementaranalyse als das Produkt eines nucleophilen Angriffs von Triethylamin unter Verlust einer Ethyleinheit und Entfernung eines Carbonylchlorids identifiziert werden, sodass nur eine einfache Additions-Eliminierungsreaktion ablaufen konnte, wodurch schließlich die Diethylamino-substituierte Verbindung **7a** in einer Ausbeute von 64 % erhalten werden konnte (Schema 111).



Schema 111: Synthese des erweiterten, Diethylamino-substituierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **7a**.

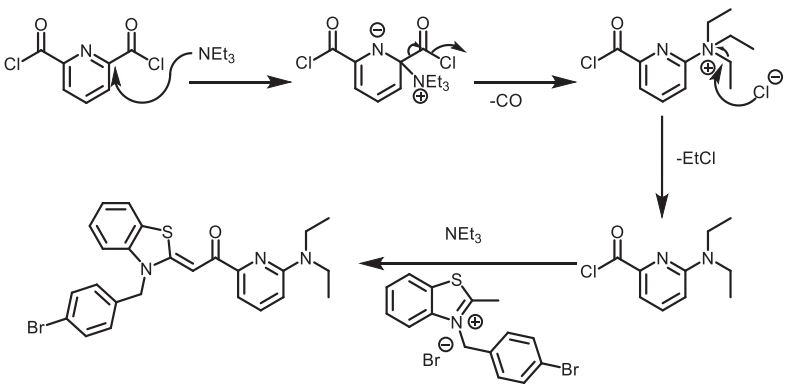
In analoger Weise sollten 2,6-Pyridinoyldichlorid **4bf** und Trimesoylchlorid **4bg** umgesetzt werden, bei diesen Reaktionen wurde Benzothiazoliumsalz **3q** als Enaminpräkursor verwendet. In beiden Fällen konnte der formale Ersatz einer Carbonylchlorid-Einheit durch einen Diethylamino-Substituenten beobachtet werden. Es konnten die Diethylamino-substituierten erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **7c** und **7e** in Ausbeuten von 45 und 17 % dargestellt werden. Da im Falle der Umsetzung von Trimesoylchlorid drei Carbonylchlorid-Funktionalitäten adressiert werden mussten, wurde ein Überschuss von 3.30 Äquivalenten des Benzothiazoliumsalzes **3q** und 6.60 Äquivalente Triethylamin eingesetzt (Schema 112).

Die Ausbeute nach Isolierung des Derivates **7e** war mit 17 % sehr gering, dies ließ sich auf Schwierigkeiten bei der Reinigung des Produktes zurückführen.



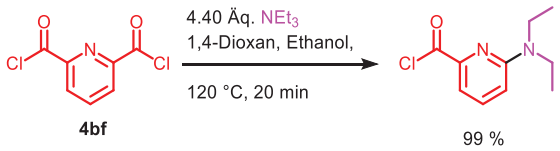
Schema 112: Darstellung der erweiterten, Diethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7c** und **7e**.

Es konnte ein mechanistisches Rational zu dieser ungewöhnlichen Reaktion formuliert werden, dieses soll anhand des Derivates **7c** exemplarisch erläutert werden. Da es sich bei den eingesetzten Di- und Tricarbonylchloriden um sehr elektronenarme Säurechloride handelt, kann Triethylamin nucleophil an den Aromaten angreifen. Zwar kann auch der nucleophile Angriff an den Carbonylkohlenstoff unter Chloridextrusion formuliert werden, allerdings kann dieser Weg nicht die produktbildende Reaktion erklären. Das so gebildete Zwitterion kann in einem weiteren Schritt rearomatisieren, es kommt zur Abspaltung eines Chlorid-Ions, ebenso wird Kohlenstoffmonooxid freigesetzt und liefert durch Ausgasen zusätzliche Triebkraft für diese Reaktion. Das in der Reaktionslösung verbliebene Chlorid kann nucleophil einen der Ethylreste angreifen, sodass Ethylchlorid abgespalten werden kann und das 6-(Diethylamino)picolinoylchlorid erhalten wird. Dieses Diethylaminosäurechlorid kann nun mit dem vorhandenen Benzothiazoliumsalz **3q** in einer finalisierenden basenkatalysierten Additions-Eliminierungsreaktion zum Diethylamino-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal umgesetzt werden (Schema 113).



Schema 113: Plausibler Mechanismus zur Bildung der Diethylamino-substituierten erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale am Beispiel des Derivates **7c**.

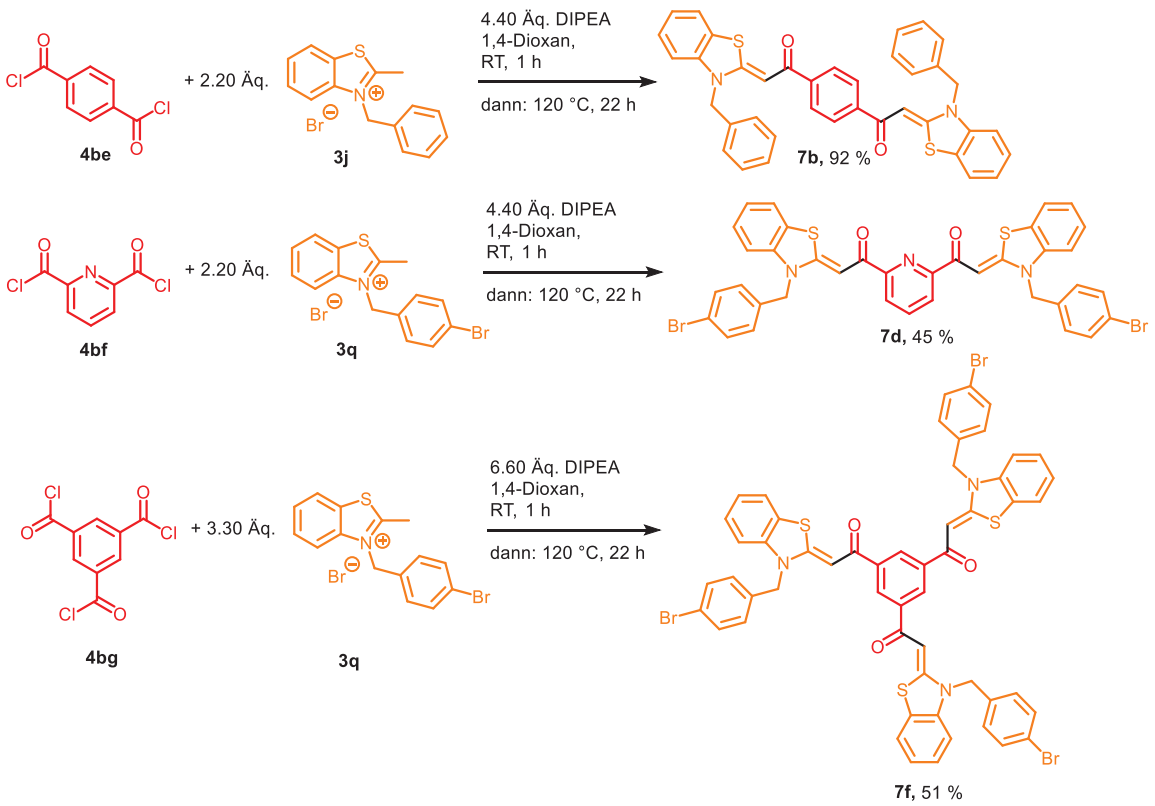
Theoretisch kann der Mechanismus ebenfalls mit einer Additions-Eliminierungsreaktion zum Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal beginnen, gefolgt von dem formulierten nucleophilen Angriff des Triethylamins unter Bildung des Diethylamino-Substituenten und Extrusion von Kohlenstoffmonooxid und Ethylchlorid. Jedoch zeigte eine Testreaktion, bei der 2,6-Pyridinoyldichlorid **4bf** bei den Reaktionsbedingungen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bildung, 120 °C in einem Lösungsmittelgemisch aus 1,4-Dioxan und Ethanol unter Anwesenheit von 4.40 Äquivalenten Triethylamin, behandelt wurde, dass von der instantanen Bildung des Diethylaminocarbonylchlorids auszugehen ist. Diese Reaktion wurde bereits nach 20 min abgebrochen, da die durchgeführte Dünnschichtchromatographie einen vollständigen Umsatz des Säurechlorids indizierte (Schema 114). Nach Entfernung des Solvents und der Aminbase unter vermindertem Druck konnte das in einer Ausbeute von 99 % gebildete 6-(Diethylamino)picolinoylchlorid mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden. Folglich läuft die Bildung des 6-(Diethylamino)picolinoylchlorids um Größenordnungen schneller ab als die Bildung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, dessen Bildung erst nach über 20 h abgeschlossen war. Daher ist davon auszugehen, dass zunächst die Bildung des 6-(Diethylamino)picolinoylchlorids abläuft, bevor es zur Additions-Eliminierungsreaktion mit dem eingesetzten Benzothiazoliumsalz kommt.



Schema 114: Testreaktion zur Überprüfung der Bildung des 6-(Diethylamino)picolinoylchlorids.

Zur Synthese der ursprünglich anvisierten erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit zwei respektive drei Benzothiazol-Einheiten wurde zunächst, um den nucleophilen Angriff der Aminbase zu unterbinden, eine sterisch anspruchsvolle Base in Form von Diisopropylethylamin verwendet. Tatsächlich konnte somit die Bildung des Diethylamino-substituierten Produktes unterbunden und die Bildung der erweiterten, mehrere Benzothiazole enthaltenden, Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale forciert werden. Allerdings waren die erzielten Ausbeuten sehr gering. Erst bei Verzicht auf das Co-Solvent Ethanol konnte die Ausbeute signifikant gesteigert werden, sodass diese Reaktionsbedingungen für alle drei Beispiele angewendet werden. Es wurde weiterhin mit dem 2.20- bzw. 3.30-fachen Überschuss des Benzothiazoliumsalzes sowie einem deutlichen Überschuss der *Hünig*-Base gearbeitet. Es konnte somit das aus Terephthaloylchlorid synthetisierte Derivat **7b** in einer exzellenten Ausbeute von 92 % erhalten werden, im Falle des Pyridindiaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **7d** und des auf Trimesoylchlorid basierenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **7f** konnten hingegen Ausbeuten von 45 und 91 % erzielt werden (Schema 115), dies ist einer aufwendigen Reinigung der Produkte geschuldet, da sowohl die säulenchromatographische Reinigung hochpolare mobile Phasen

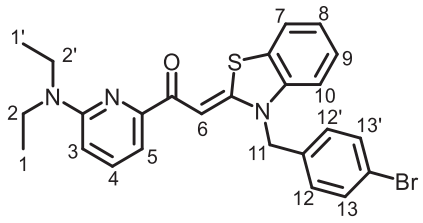
als auch anschließend mehrfaches Suspendieren mit unpolaren Lösungsmittel erforderlich waren.



Schema 115: Darstellung der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7b**, **7d** und **7f**.

3.2.8 Strukturaufklärung der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale 7

Die Strukturaufklärung der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7** gelingt mittels Auswertung der ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren sowie unter Verwendung zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC. Da für die Aroyl-Di-*S*,*N*-Ketenacetale **7b**, **7d** und **7f** einzig ein erhöhter Signalsatz für die Signale der *N*-Benzyl-Benzothiazol-Einheit beobachtet werden kann, liegt der Fokus dieser Strukturaufklärung auf den Diethylamino-substituierten erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Exemplarisch soll die Zuordnung der charakteristischen Protonensignale der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale anhand der Verbindung **7c** erfolgen (Schema 116).



Schema 116: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des Diethylamino-substituierten, erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **7c**.

Die Protonen H^{1} der Methylgruppen des Diethylamino-Substituenten ergeben ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.36 mit einer Kopplungskonstante von 7.3 Hz und einem Integral von 6. Die Protonen H^{2} des Diethylamino-Substituenten zeichnen sich verantwortlich für ein Quartett bei δ 4.39 mit einer Kopplungskonstante von 7.3 Hz und einem Integral von 4. Das charakteristische Signal in Form eines Singuletts bei δ 5.55 kann eindeutig auf die Methylenprotonen H^{11} des Benzylrestes zurückgeführt werden. Ein Kreuzpeak zu den Methylenprotonen H^{11} im NOESY-Spektrum erlaubt die Zuordnung des Singulett-Signals bei δ 7.46 zum Methin-Proton H^{6}, da dies das einzige Proton ist, welches ein Singulett-Signal ergeben kann. Der Vergleich zu vorherigen Spektren der Benzothiazoliumsalze sowie der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale legt den Schluss nahe, dass das am weitesten tieffeldverschobene Multiplett-Signal bei δ 8.22 – 8.25 aufgrund der räumlichen Nähe zum Schwefelatom dem Benzothiazol-gebundenen Proton H^{7} zuzuordnen ist. Das Dublett von Dublett bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.93 mit Kopplungskonstanten von 7.5 und 1.2 Hz kann dem Aroyl-gebundenen Proton H^{5} zugeordnet werden, da die Tieffeldverschiebung durch die benachbarte Carbonyl- und Stickstofffunktionalität hervorgerufen wird, gleichzeitig zeigte das NOESY-Spektrum einen Kreuzpeak zum Signal des Methin-Protons H^{6}. Ein Kreuzpeak im NOESY Spektrum zum Quartett der CH_2-Protonen des Diethylamino-Substituenten erlaubt die Zuordnung des Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz bei δ 7.64 zum Aroyl-gebundenen Proton H^{3}. Die Protonen H^{12} des Benzylrests erzeugen ein Multiplett-Signal bei

δ 7.54 – 7.58 mit einem Integral von 2, das entsprechende NOESY-Spektrum offenbarte einen räumliche Nähe indizierenden Kreuzpeak zu dem Signal der Methylenprotonen H^{11}. Diese eindeutige Zuordnung erlaubt die Interpretation des Kreuzpeaks zwischen diesem Signal und dem Multiplett-Signal bei δ 8.12 – 8.14, dieses muss daher nämlich auf die Protonen H^{13} des Benzylrests zurückzuführen sein. Das Multiplett bei δ 7.54 – 7.58 weist zwei Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum zu den Signalen der Protonen H^3 und H^5 auf, folglich muss dieses Dublett von Triplett von Proton H^4 hervorgerufen werden. Ein Kreuzpeak im NOESY-Spektrum zum Signal der Methylenprotonen H^{11} ermöglicht die Zuordnung des Dubletts von Triplett mit Kopplungskonstanten von 7.5 und 1.2 Hz bei δ 7.30 zum Benzothiazol-gebundenen Proton H^{10}. Daher ist das Multiplett-Signal bei δ 7.22 – 7.26 den beiden Protonen H^8 und H^9 des Benzothiazols zuzuordnen, außerdem konnten auch die entsprechenden Kreuzpeaks zu den Signalen der benachbarten Protonen des Benzothiazols im NOESY-Spektrum identifiziert werden. Zur besseren Illustration der hier diskutierten Ergebnisse ist nachfolgend das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **7c** dargestellt (Abbildung 59).

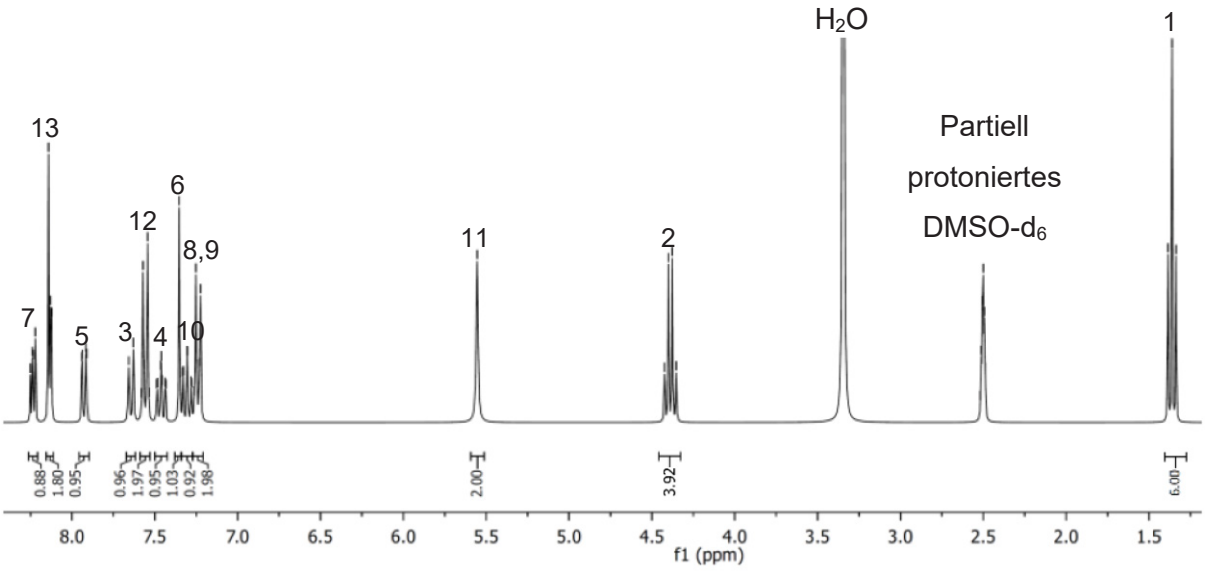
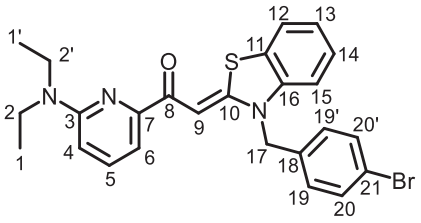


Abbildung 59: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **7c** (DMSO-d_6, 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **7c** offenbart alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne und es ist möglich, sämtliche Signale eindeutig den entsprechenden Kohlenstoffkernen zuzuordnen. Diese Zuordnung erfolgt auf Grundlage des zugehörigen DEPT-135-Spektrums sowie der entsprechenden HSQC- und HMBC-Spektren und mittels vergleichender Analyse zu den zuvor aufgenommenen NMR-Spektren der Benzothiazoliumsalze **3** und der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** (Schema 117).



Schema 117: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des Diethylamino-substituierten, erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **7c**.

Verbindung **7c** enthält nur zwei, chemisch äquivalente Methylgruppen, daher kann das Signal bei einer chemischen Verschiebung δ 14.0 eindeutig den Kohlenstoffkernen C^1 der Methylgruppen des Diethylamino-Substituenten zugeordnet werden. Das Signal bei δ 48.2, ebenso wie das darauf Folgende, konnte mittels DEPT-135-Spektrum als Signal von sekundären Kohlenstoffkernen identifiziert werden. Vergleiche mit vorherigen Spektren sowie ein Kreuzpeak im HSQC-Spektrum erlauben die Zuordnung des Signals zum Kohlenstoffkern C^{17}. Das zweite Signal sekundärer Kohlenstoffkerne bei δ 61.2 kann ebenfalls aufgrund des eindeutigen Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum dem Kohlenstoffkern C^2 des Diethylamino-Substituenten zugeordnet werden. Ebenfalls auf Grundlage des Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum zum entsprechenden Protonensignal konnte das Signal bei δ 86.2 auf den Kohlenstoffkern C^9 zurückgeführt werden. Der tertiäre Kohlenstoffkern C^4 lieferte sowohl einen Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum direkt gebundenen Proton als auch einen Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zu den Signalen des Diethylamino-Substituenten, daher zeichnet sich Kohlenstoffkern C^4 verantwortlich für das Auftreten des Signals bei δ 111.2. Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei δ 118.7 ist dem Brom-gebundenen Kohlenstoffkern C^{21} zuzuordnen, da Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zu dem Protonensignal des Benzylrests beobachtet werden konnten. Die Kohlenstoffkerne C^{12} und C^{15} des Benzothiazols ergeben die Signale bei δ 122.8 und 123.3, wie Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum zu den direkt gebundenen Protonen sowie Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zu den Signalen der Benzothiazol-Einheit belegen. Der Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum Dublett von Dublett bei δ 7.93 im ^{1}H-NMR-Spektrum des Signals bei δ 124.1 ermöglicht die Zuordnung des Signals zum Kohlenstoffkern C^6. Bei δ 125.9 tritt ein Signal eines quartären Kohlenstoffkerns auf, dieses wird hervorgerufen durch den Schwefel-gebundenen Kohlenstoffkern C^{11}, da im HMBC-Spektrum ein Kreuzpeak zum Proton H^7 beobachtet werden konnte. Die Kohlenstoffkerne C^{13} und C^{14} des Benzothiazols können aufgrund der Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum und der Kreuzpeaks zu den benachbarten Protonen im HMBC-Spektrum den Signalen bei δ 126.2 und 127.1 zugeordnet werden. Die beiden Signale mit deutlich größerem Integral bei δ 128.9 und 131.7 zeigen einen für *para*-substituierte Aromaten typischen Dacheffekt, außerdem können Kreuzpeaks zu den Signalen der Benzyl-gebundenen Protonen im HSQC-Spektrum sowie zu

den Methylenprotonen des Benzylrests im HMBC-Spektrum beobachtet werden, sodass eine Zuordnung zu den Kohlenstoffkernen C^{19} und C^{20} möglich ist. Das Signal bei δ 138.6 ist dem Kohlenstoffkern C^5 des Pyridinoyl-Restes zuzuordnen, das HSQC-Spektrum zeigte den erwarteten Kreuzpeak zum Kohlenstoffkern C^4. Alle weiteren auftretenden Signale konnten unter Verwendung des DEPT-135-Spektrums als quartäre Kohlenstoffkerne identifiziert werden. Das HMBC-Spektrum zeigte einen Kreuzpeak des Signals bei δ 139.5 zum Signal der Methylenprotonen im ^{1}H-NMR-Spektrum, daher wird dieses Signal erzeugt durch den Kohlenstoffkern C^{18} des Benzylrests. Der Stickstoff-gebundene Kohlenstoffkern C^{16} ergibt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 146.8, da im HMBC-Spektrum ein Kreuzpeak zum Proton H^{10} des Benzothiazols detektiert werden konnte. Der zentrale Kohlenstoffkern C^{10} des Thiazols ergibt ein Signal bei δ 154.6, ein Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Signal des Methin-Protons im ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt diese Zuordnung. Die räumliche Nähe der Carbonylgruppe sowie die direkte Bindung zum Stickstoffatom des Pyridins bedingt die Tieffeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffkerns C^7, welches bei δ 161.6 auftritt. Der zweifach Stickstoff-gebundene Kohlenstoffkern C^3 kann dem Signal bei δ 164.3 zugeordnet werden, da das HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak zum benachbarten Proton der Pyridinoyl-Einheit offenbart. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 181.2 kann eindeutig dem Carbonyl-Kohlenstoffkern C^8 zugeordnet werden (Abbildung 60).

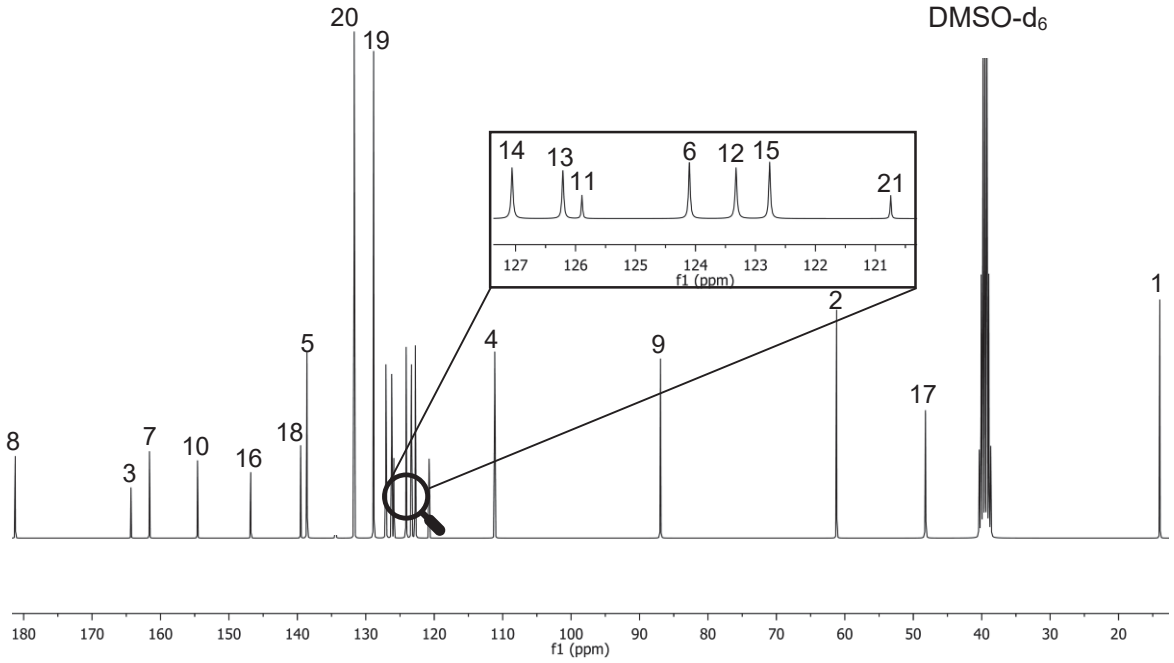


Abbildung 60: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **7c** (DMSO-d_6, 75 MHz, 293 K).

3.2.9 Photophysikalische Eigenschaften der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 7

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **7** zeigt ein den einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **5** vergleichbares Verhalten. Es kann für jedes der sechs Derivate ein Absorptionsmaximum $\lambda_{max(Abs.)}$ in Bereichen von 397 bis 401 nm detektiert werden, die Ausnahme stellt Derivat **7e** dar, welches zwei Absorptionsmaxima, bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 385 und 407 nm aufweist. Dieses abweichende Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass dies das einzige Derivat ist, welches sowohl über zwei Ketenacetal-Einheiten als auch über einen Diethylamino-Substituenten verfügt, was zum Auftauchen zweier Absorptionsmaxima führt. Die Terephthaloyl-Ketenacetal-Chromophore **7a** und **7b** weisen mit 33900 bzw. 36700 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ Absorptionskoeffizienten ε in den typischen Größenordnungen der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale auf. Das Diethylamino-Pyridinoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **7c** und die Trimesoyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7e** und **7f** zeigen signifikant größere ε mit 65700, 49300 und 90700 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, die Absorptionskoeffizienten verhalten sich für die erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7** nahezu additiv mit jeder weiteren Ketenacetal-Einheit. Eine auffällige Ausnahme stellt Pyridinoyl-di-*S*,*N*-Ketenacetal **7d** dar, hier beträgt der Absorptionskoeffizient ε nur 7900 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ und folgt somit nicht der Additivität der Absorptionskoeffizienten (Abbildung 61, **A**).[297]

Es konnte für die Diethylamino-substituierten erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7a**, **7c** und **7e** keine Fluoreszenz in Lösung detektiert werden, die Di- bzw- Tri-*S*,*N*-Ketenacetale **7b**, **7d** und **7f** hingegen lumineszieren schwach in Ethanol bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm mit Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f um 0.01.

Im Festkörper kann zwischen den Diethylamino-substituierten erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **7a**, **7c** und **7e** und den die Di- bzw- Tri-*S*,*N*-Ketenacetalen **7b**, **7d** und **7f** über die Emissionsfarbe unterschieden werden. So fluoreszieren die Diethylamino-substituierten Derivate grünlich mit Emissionsmaxima $\lambda_{max(Em.)}$ in den Bereichen von 490 bis 511 nm. Die Di- bzw- Tri-*S*,*N*-Ketenacetale **7b**, **7d** und **7f** fluoreszieren deutlich rotverschoben mit Emissionsmaxima $\lambda_{max(Em.)}$ zwischen 524 und 527 nm, wobei das Derivat **7d** zusätzlich eine Schulter bei 600 nm aufweist (Abbildung 61, **B**).

Der Unterschied zwischen Derivat **7e** und **7f** fällt geringer aus als für die anderen Paarungen aufgrund der symmetrischen Natur des Diethylamino-Derivates sowie der Tatsache, dass auch beim Diethylamino-Derivat bereits zwei Ketenacetal-Einheiten enthalten sind.

Die Untersuchung der Festkörperfluoreszenzquantenausbeute Φ_f offenbart einen weiteren markanten Unterschied der beiden Untergattungen der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7**. Die Diethylamino-substituierten Derivate als Moleküle mit ausgeprägten *Push-Pull-*

Eigenschaften weisen für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale hohe Φ_f mit 0.42 bis 0.51 auf, die Di- bzw. Tri-*S*,*N*-Ketenacetale emittieren mit Quantenausbeuten Φ_f von 0.08 bis 0.12 und sind daher in den typischen Größenordnungen von einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen.

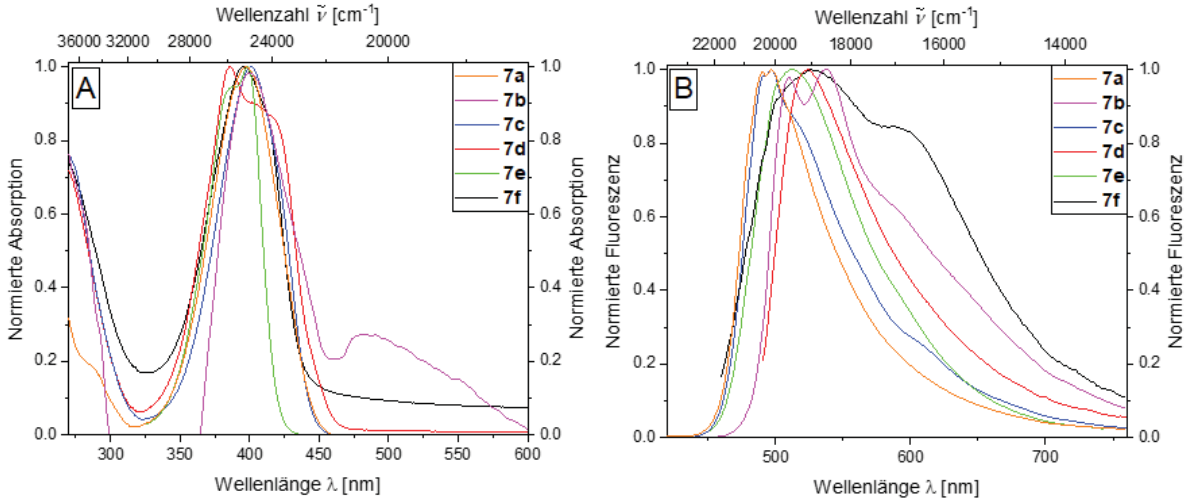
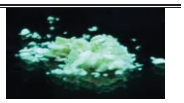
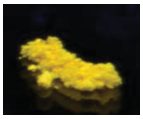
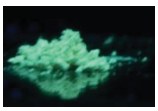
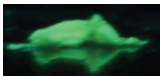


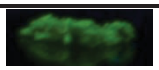
Abbildung 61: Absorptionsspektren der Verbindungen **7** (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M) (**A**) und Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **7** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**B**).

Im Folgenden sind die einzelnen photophysikalischen Messgrößen der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7** tabellarisch aufgeführt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Photophysikalische Eigenschaften der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$[b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper[c]
1	**7a**	397 (33900)	490, 497	0.46	
2	**7b**	398 (36700)	510, 537	0.12	
3	**7c**	401 (65700)	496	0.51	
4	**7d**	399 (7200)	524, 600 (sh)	0.08	
5	**7e**	385 (49300), 407 (44500) (sh)	511	0.42	

Fortsetzung Tabelle 11: Photophysikalische Eigenschaften der erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **7**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$[b] Festkörper [nm]	Quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper[c]
6	**7f**	396 (90700)	526	0.11	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$, [c]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Das Aggregationsverhalten der Verbindungen **7** spiegelt das Verhalten im Festkörper wider. Exemplarisch für das Verhalten der Diethylamino-substituierten Derivate soll das Verhalten von Verbindung **7a** dienen, zur Illustration des Verhaltens der Di- bzw. Tri-*S*,*N*-Ketenacetalen soll das Aggregationsverhalten der Verbindung **7d** diskutiert werden.

Bei geringen Wassergehalten zeigen insbesondere die *Push*-*Pull*-Chromophore **7a** und **7c** keinerlei Fluoreszenz, da Derivat **7e** über zwei konjugierte Ketenacetal-Einheiten verfügt, kann in diesem Fall eine schwache blaue Fluoreszenz beobachtet werden. Ab einem Wassergehalt von über 70 % kam es zu einem sprunghaften Anstieg der Fluoreszenzintensität, es kann eine Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.33 detektiert werden, dies entspricht dem 53-fachen der Ausgangsemissionsintensität, hervorgerufen durch die Aggregation. Vergleichbares kann auch für Verbindung **7c** beobachtet werden, Diethylamino-Aroyl-di-*S*,*N*-Ketenacetal-Verbindung **7e** zeigt einen deutlich schwächer ausgeprägten Anstieg der Emissionsintensität. Dies ist dadurch zu rationalisieren, dass dieses Derivat Eigenschaften der Diethylamino- als auch der Di-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme aufweist. Die Intensität sinkt in der Folge bei höheren Wassergehalten von 90 und 95 % ab, bleibt jedoch noch immer auf hohem Niveau (Abbildung 62). Jedoch muss festgehalten werden, dass die so gebildeten Aggregate nur semistabil in Lösung sind, dies korreliert natürlicherweise mit dem Wassergehalt. So kann bei einem Wassergehalt bereits nach wenigen Minuten das vollständige Ausfallen der koagulierten Aggregate observiert werden, wie die Fotographie der Aggregatlösungen unter UV-Licht zeigt (Abbildung 62). Nach einem Zeitraum von 20 Minuten folgt die Lösung mit einem Wassergehalt von 90 %. Die größte Stabilität weist die Aggregatlösung mit einem Wassergehalt von 80 % auf, hier kann nach 90 Minuten das Entstehen makroskopischer Aggregate mit bloßem Auge verfolgt werden, was im vollständigen Ausfallen der Aggregate nach 120 Minuten kulminiert. Somit kann festgestellt werden, dass die *Push*-*Pull*-Chromophore im Vergleich zu den einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen eine deutlich herabgesenkte Stabilität in wässrigen Lösungen aufweisen.

Im Fall der Verbindung **7e** war die Stabilität der Aggregate noch weiter herabgesenkt, dies kann der geringeren Löslichkeit aufgrund der zwei *N*-Benzyl-Ketenacetal-Einheiten zugeschrieben werden.

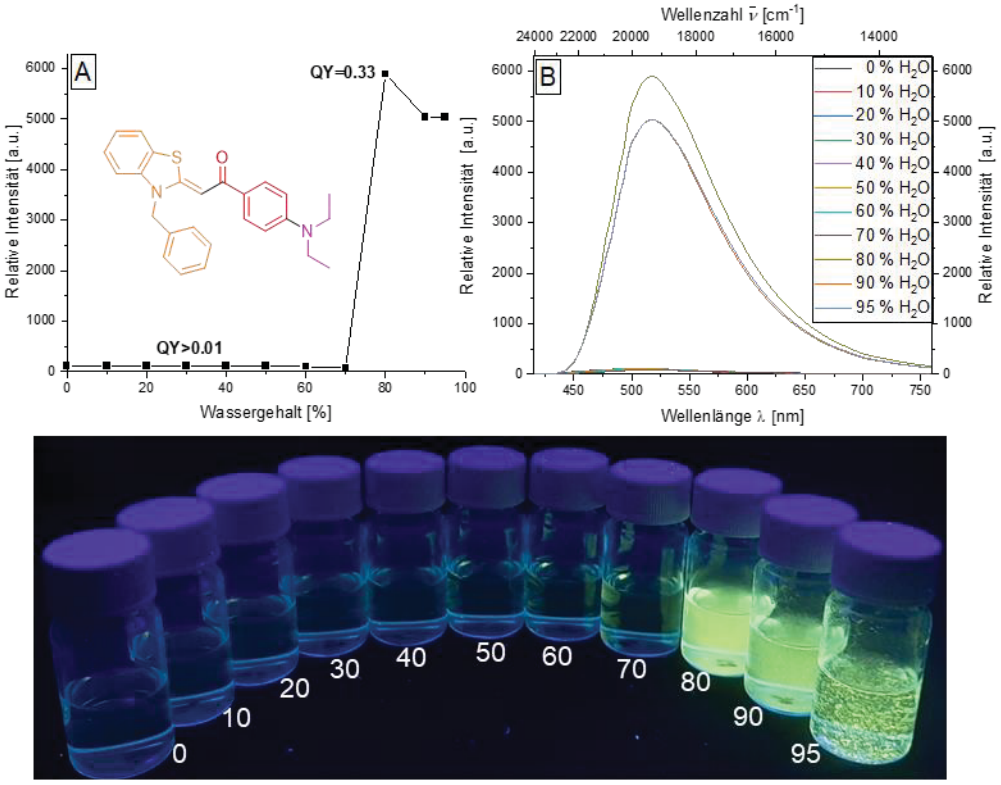


Abbildung 62: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindung **7a** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissions-eigenschaften der Verbindung **7a** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Die Di- und Tri-*S*,*N*-Ketenacetal-Derivate lumineszieren bereits schwach in Ethanol, sodass in diesem Fall von einem AIEE-Verhalten gesprochen werden muss. Zunächst kommt es im Fall der Verbindung **7d** bis zu einem Wassergehalt von 40 % zu einem kontinuierlichen Anstieg der Fluoreszenzintensität, dies ist allerdings nicht auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen, da weder Absorptions- noch Emissionsspektren die Aggregatformation indizieren. Stattdessen ist der Anstieg der Fluoreszenzintensität auf die erhöhte Polarität des Solvents zurückzuführen, mutmaßlich liegt ein schwach ausgeprägtes solvatochromes Verhalten vor, das Emissionsmaximum liegt konstant bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm. Bei einem Wassergehalt von 50 % sinkt die Intensität leicht ab, bis bei einem Wassergehalt von 60 % die Aggregatbildung einsetzt. Es können sowohl die typischen Streueffekte in der Absorptionsspektroskopie beobachtet werden, gleichzeitig taucht eine der Aggregation geschuldete Schulter bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 570 nm auf, jedoch war ebenfalls das Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm

weiterhin vorhanden, sodass die Emission der Aggregate und der gelösten Chromophore nebeneinander vorliegen. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes steigt die Fluoreszenzintensität weiter an, bis das Maximum bei einem Wassergehalt von 80 % erreicht ist mit $\Phi_f = 0.08$, das Emissionsmaximum war im Vergleich zum Maximum bei 60 % Wassergehalt hypsochrom verschoben zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 555 nm, dies äußert sich in einer gelben Emissionsfarbe. Gleichzeitig verschwindet das Emissionsmaximum der Fluoreszenz in Lösung, sämtliche Farbstoffmoleküle liegen in Form von Aggregaten vor (Abbildung 63). Die weitere Erhöhung des Wassergehaltes führt zu einer leichten Reduktion der Emissionsintensität. Generell können geringere Intensitäten für die Di- und Tri-*S*,*N*-Ketenacetale beobachtet werden als für die Diethylamino-Derivate, ein möglicher Grund ist die geringere Löslichkeit der Chromophore. Dies passt auch zu der Beobachtung, dass die Aggregation bereits bei 60 %, also deutlich früher als bei den Diethylamino-Derivaten, einsetzt. Des Weiteren kann bei sämtlichen Aggregatlösungen bereits ein frühes Ausfallen nach wenigen Minuten beobachtet werden, ein weiteres Indiz für die schlechte Stabilität und Löslichkeit der Derivate.

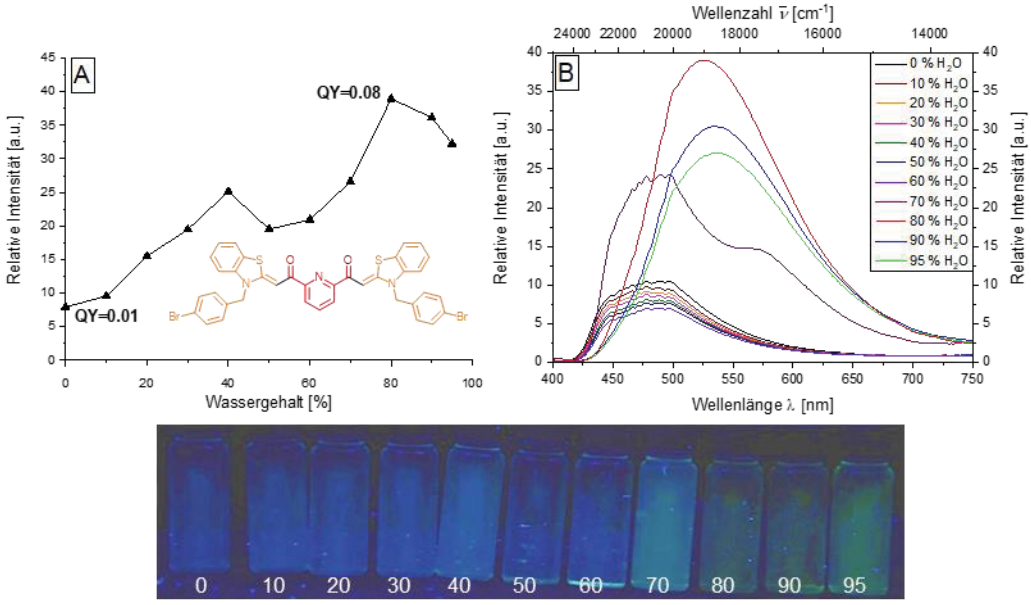


Abbildung 63: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindung **7d** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissions-eigenschaften der Verbindung **7d** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Verbindung **7b** und **7f** verhalten sich nahezu analog zu dem hier diskutierten Derivat, einzig die erzielten Emissionsintensitäten sowie die gemessenen Quantenausbeuten sind signifikant geringer. Ein markanter Unterschied kann im Falle der Verbindung **7f** beobachtet werden.

Bereits ab einem Wassergehalt von 10 % kann der Beginn der Aggregation beobachtet werden, neben dem Maximum der Fluoreszenz bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm kann ein weiteres, durch die Aggregation hervorgerufenes Maximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 600 nm detektiert werden. Ab einem Wassergehalt von 50 % kann nahezu eine Intensitätsangleiche von Fluoreszenz- und Aggregationsbande beobachtet werden. Mit weiterer Erhöhung des Wassergehaltes dominiert die Emissionsbande der Aggregation, jedoch kann bis zum maximalen Wassergehalt von 95 % weiterhin die der Fluoreszenz zugeordnete Emissionsbande beobachtet werden. Folglich liegen, im Gegensatz zu allen vorherigen AIE-Studien der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, niemals sämtliche Moleküle in Form von Aggregaten vor, was mutmaßlich ein Effekt der ausgedehnten Tri-*S*,*N*-Ketenacetal-Struktur ist (Abbildung 64).

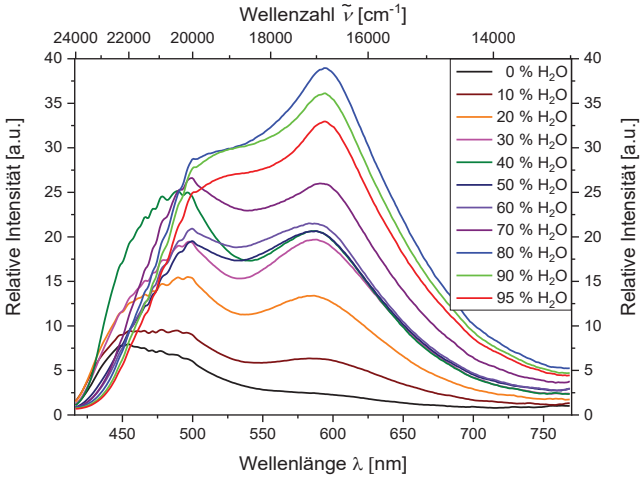


Abbildung 64: Emissionsspektren der Verbindung **7f** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$)

3.2.10 Fazit

Subsummierend kann für das Kapitel zur ersten Generation der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale festgehalten werden, dass eine immense Substanzbibliothek der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** mit 111 Beispielen nach dem Standardprotokoll einer einfachen Additions-Eliminierungsreaktion in meist guten bis hervorragenden Ausbeuten synthetisiert werden konnte, sodass hinsichtlich des Einsatzes eines hochgradig diversifizierten Substituentenschlüssels nahezu keine Grenzen gesetzt sind. Diese Bibliothek ermöglicht nun ein *Data Mining* der Emissionscharakteristiken im Festkörper und im aggregierten Zustand, was die Voraussetzungen für eine qualitative Rationalisierung des Einflusses des Substitutionsmusters schafft. Als Folge ergibt sich somit eine vollständige Kontrolle der photophysikalischen Eigenschaften dieser Klasse von Chromophoren, sodass diese passgenau auf potentielle Anwendungsfelder eingestellt werden können. Die Variation der Substituenten und ihr Zusammenspiel beeinflusst die Farbe, Intensität und Quantenausbeute der Emission sowohl im Aggregat als auch im Festkörper. Als potentieller nächster Schritt zur Ausdehnung dieser Beeinflussung könnte in weiterführenden Studien der Einfluss des Substituentenschlüssels auf die zeitliche Stabilität des Aggregats und potentiell sogar auf die Form der gebildeten Aggregate untersucht werden.

Anhand dieser Stoffklasse konnte die inkrementale Bedeutung der *N*-Benzylsubstitution für das Auftreten von AIE-Eigenschaften gezeigt werden, potentielle Gründe, wie das Auftreten von *Through-space*-Interaktionen und intermolekularen Dimeren konnten untermauert werden. An dieser Stelle könnten weitere Untersuchungen ansetzen, um beispielsweise über die Analyse der Reorganisationsenergien bzw. Geometrien des S_1 oder über mikroskopische Untersuchung dieses Postulat zur Erklärung der Bedeutung der *N*-Benzylsubstituenten zu bestätigen. Des Weiteren könnte die Gültigkeit auch für andere Stoffklassen mit Benzylsubstituenten überprüft werden, ob auch bei diesen Systemen ein AIE-Verhalten beobachtet werden konnte.

Das AIE-Verhalten ist nun hinsichtlich Stabilität und Auftreten von AIE streng kontrollierbar und abstimmbar. Unterstützt durch kristallographische Daten, kann eine Korrelation zwischen der Substituentengröße an der Benzyleinheit und Festkörperquantenausbeute aufgestellt sowie Werkzeuge zur Optimierung der Emissionsleistung der Farbstoffe ermittelt werden. Diese Menge an Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen ermöglicht die Erzeugung und Modifikation jeder gewünschten Farbe von Tiefblau bis hin zum nahen Infrarotbereich im Festkörper und in aggregierter Form. Dieses fruchtbare Konzept auf Basis von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen sowie deren Implementierung in Mehrkomponenten-Reaktionsmethodik ermöglicht eine beträchtliche Erweiterung des Anwendungsprofils dieser Klasse von Merocyaninfarbstoffen und stellt den nächsten logischen Schritt hin zu einer breiten Anwendung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als Chromophorbaustein dar. In diesem Zusammenhang wäre es anzustreben,

potentielle Anwendungsgebiete der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale auszuloten, indem sie beispielsweise als Farbstoffmarkierung in biologischen und medizinischen Anwendungen genutzt werden oder auf ihre Tauglichkeit als OLED-Farbstoffe hin untersucht werden.

Für das Dimethylamino-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** konnten zudem Effekte wie Solvatochromie, Acidochromie und Komplexierungsverhalten nachgewiesen werden, welche dieses Derivat zusätzlich für Anwendungen als analytischen Farbstoff, beispielsweise für den Nachweis diverser Metallionen über die Veränderung im Absorptions- und Emissionsverhalten, prädestinieren.

Darüber hinaus führte eine im Ein-Topf-Verfahren durchgeführte *Williamson*-Ethersynthese zu neuen Variationen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, wobei ein Methylhydroxy-substituiertes Derivat eine AIE-induzierte Weißlichtemission zeigt. An dieser Stelle wäre eine Weiterentwicklung dieses Weißlichtemitters ratsam, um nach den im Zuge der Untersuchung der Kontrolle der photophysikalischen Eigenschaften aufgestellten Prinzipien die schwache Emission dieses Derivates signifikant zu verstärken, ohne die Emissionsfarbe und somit die resultierende Weißlichtemission zu verändern.

Durch die Verwendung von Di- oder Tricarbonsäurechloriden waren vergrößerte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale zugänglich und durch Variation der Aminbase konnten mittels einer neuartigen Reaktion vielversprechende *Push-pull*-Systeme mit verstärkten Fluoreszenzeigenschaften erhalten werden. Abschließend kann somit für die erste Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale festgehalten werden, dass sie nun nach dem Baukastenprinzip als Werkzeuge verwendet werden können, um alle gewünschten photophysikalischen Eigenschaften durch Feinabstimmung des Substitutionsmusters für jede erdenkliche AIE-Farbstoff-bezogene Anwendung zu erzeugen und somit erfolgreich als relevante und hochinteressante neue AIE-Chromophorklasse eingeführt werden konnten.

3.3 Zweite Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale: Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale

3.3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

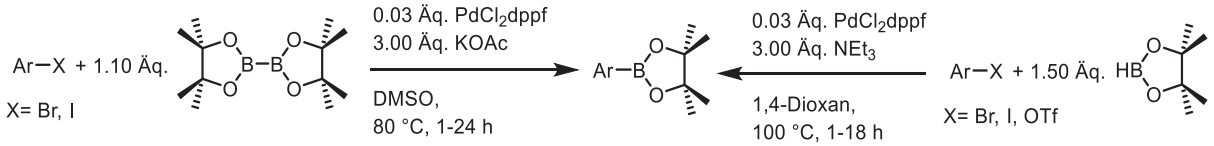
3.3.1.1 *Masuda*-Borylierung

Um den beständigen Bedarf nach Organoborverbindungen zu bedienen als auch die geringe kommerzielle Verfügbarkeit von Boronsäuren und Boronsäureestern auszugleichen, besteht ein Bedarf nach einfachen Synthesen zur selektiven, effektiven Generierung von Boronsäureestern. Eine erste 1995 von *Miyaura* publizierte Palladium-katalysierte Arylboronsäureester-Synthese ging aus von Arylhalogeniden und Bis(pinakolato)dibor (Schema 118).[298]

Vorteil der *Miyaura*-Kupplung ist eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen wie Ester- über Nitril-, Nitro- und Acylgruppen, allerdings ist die Verwendung von Bis(pinakolato)dibor als Borquelle hinsichtlich der Atomökonomik problematisch.[298]

In Analogie zur Metallierung mittels Metallhydriden, entwickelte *Masuda* 1997 eine Palladium-katalysierte Boronsäureester-Synthese mit Arylhalogeniden und Pinakolboran als Borquelle unter basischen Reaktionsbedingungen (Schema 118).[299]

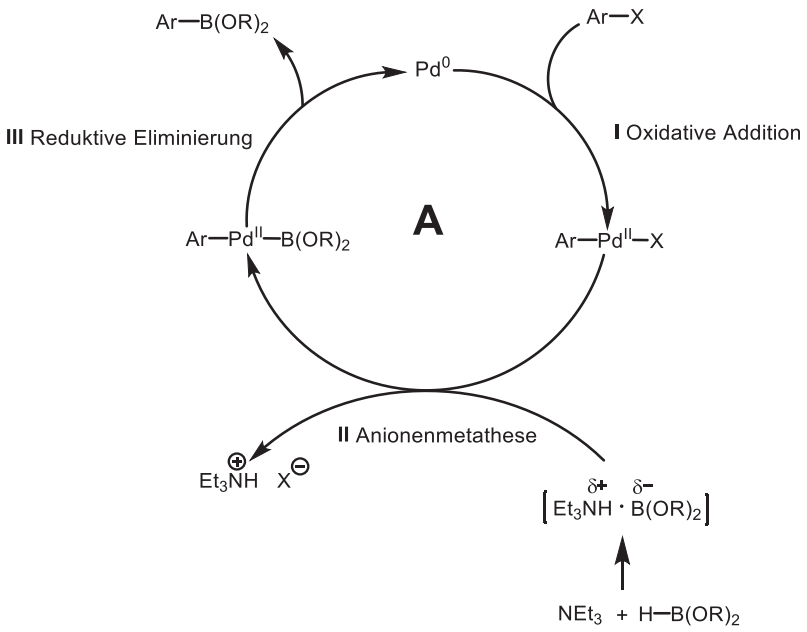
Auszeichnendes Merkmal der *Masuda*-Borylierung ist die im Vergleich zur *Miyaura*-Kupplung verbesserte Atomökonomik durch Verzicht auf Bispinakolatodibor, zudem ist Pinalkolboran kommerziell günstiger zu erwerben. Auch die *Masuda*-Borylierung toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen und erlaubt ein breites Spektrum an Lösungsmitteln. Eine geeignete Base zu wählen, nimmt bei der *Masuda*-Borylierung eine Schlüsselrolle ein, da Pinakolboran als Hydridquelle eine Hydrodehalogenierung des Arylhalogenids initiieren kann. Bevorzugte Basen sind hier tertiäre Aminbasen wie beispielsweise Triethylamin oder die *Hünig*-Base.[299]



Schema 118: Darstellung von Boronsäureestern via *Miyaura*-Kupplung und *Masuda*-Borylierung.[298-299]

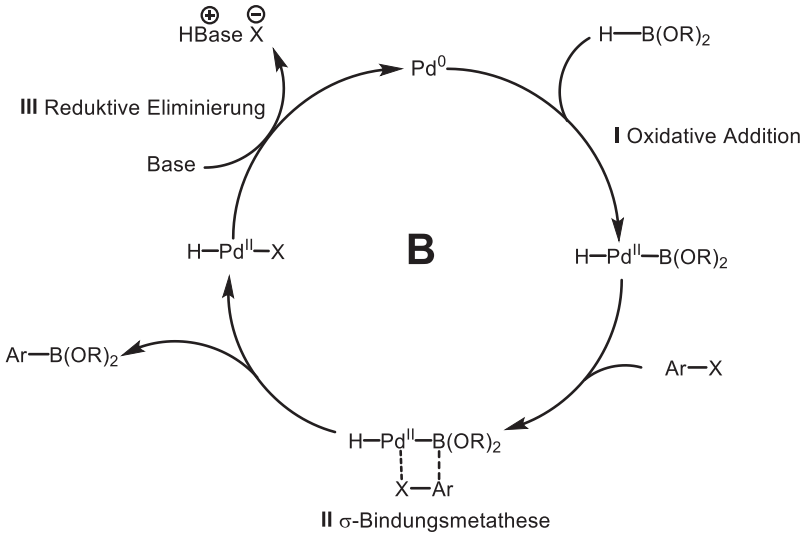
Auf *Masuda* gehen zwei der hypothetischen Katalysecyclen der gleichnamigen Borylierung zurück. In einem ersten postulierten Cyclus (**A**) wird zunächst das Arylhalogenid oxidativ an den Palladium(0)-Katalysator addiert (**I**). Die verwendete Aminbase, in diesem Fall Triethylamin, bildet mit dem Pinakolboran ein Addukt, was als ein formales Borylanion aufgefasst werden kann. Im Rahmen einer Anionenmetathese (**II**) kommt es zur

Ligandensubstitution vom Halogenid durch die Borspezies unter Freisetzung des entsprechenden Aminsalzes. Im finalisierenden Schritt wird der Boronsäureester durch reduktive Eliminierung unter simultaner Regeneration des Palladium(0)-Katalysators freigesetzt (**III**) (Schema 119).[299]



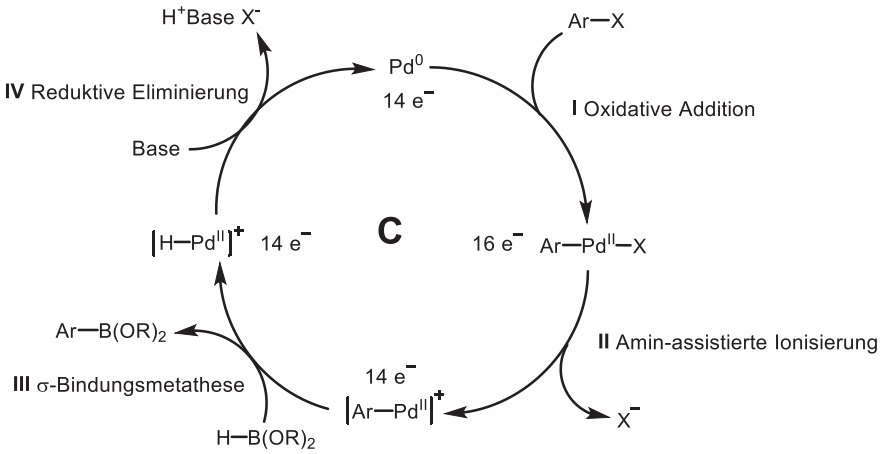
Schema 119: Potentieller Katalysecyclus der *Masuda*-Borylierung unter Annahme einer Anionenmetathese.[299]

Als ähnlich plausibel kann ein Katalysecyclus (**B**) bezeichnet werden, welcher mit einer oxidativen Addition der Borspezies an den Katalysator startet (**I**). Folgend kann eine σ-Bindungsmetathese zwischen der Palladium-Bor-Bindung des Katalysator-Komplexes und der Kohlenstoff-Halogen-Bindung des Arylhalogenids (**II**) formuliert werden, wobei der erwünschte Boronsäureester abgespalten wird. Die zur Regeneration des aktiven Palladium(0)-Katalysators notwendige reduktive Eliminierung kann durch die vorhandene Aminbase erfolgen (**III**) (Schema 120).[299]



Schema 120: Potentieller Katalysecyclus der *Masuda*-Borylierung unter Annahme einer σ-Bindungsmetathese.[299]

2010 konnte ein weiterer potentieller Katalysecyclus (**C**) auf Grundlage von DFT-Rechnungen formuliert werden.[300] Aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes zwischen Wasserstoff- und Boratom, weist das Wasserstoffatom am Borzentrum des Pinakolborans einen eher hydridischen Charakter auf. Daher ist eine Bildung des von *Masuda* vorgeschlagenen Adduktes (Cyclus **A**) als unwahrscheinlich zu bezeichnen. Im von *Lin* vorgeschlagenen Cyclus kommt es zunächst ebenfalls zur oxidativen Addition des Arylhalogenids an die Palladium(0)-Spezies (**I**). Eine Amin-assistierte Ionisierung führt zur Bildung eines koordinativ ungesättigten 14-Elektronen-Komplexes ausgehend vom 16-Elektronen-Palladium-Arylhalogenid-Komplex (**II**). Eine σ-Bindungsmetathese mit Pinakolboran führt zur Bildung des Arylboronsäureesters (**III**). Im finalen Schritt der reduktiven Eliminierung (**IV**) wird der kationische Palladiumkomplex durch die Aminbase deprotoniert und führt zur Regeneration des Katalysators. Folglich weist die Aminbase eine duale Funktion auf, sie ist sowohl für die Ionisierung des Katalysatorkomplexes als auch für die Reduzierung zum aktiven Palladium(0)-Katalysator zuständig (Schema 121).[300]



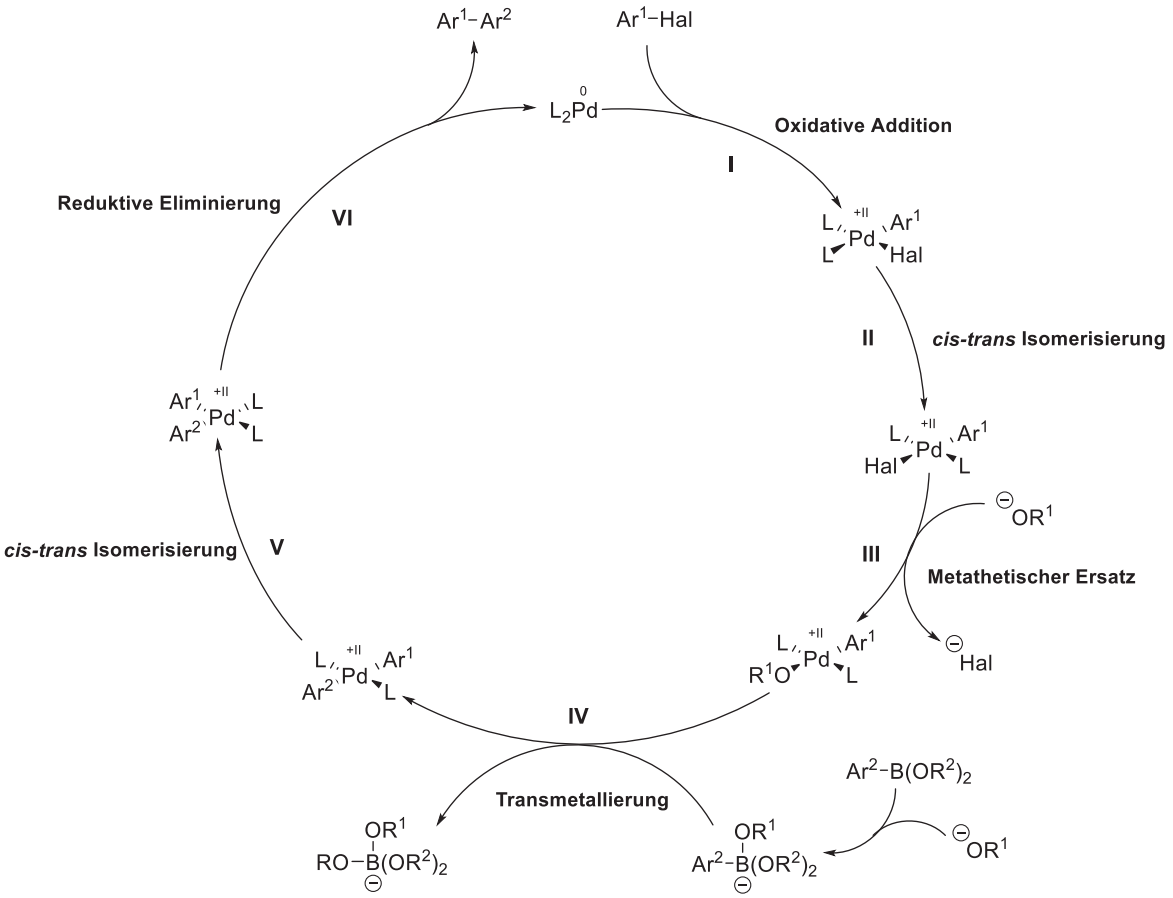
Schema 121: Potentieller, auf DFT-Rechnungen basierender Katalysecyclus der *Masuda*-Borylierung.[300]

3.3.1.2 *Suzuki*-Kupplung

Seit den 1970er Jahren wurde eine Vielzahl an übergangsmetallkatalysierten Reaktionen entwickelt, die bis heute Anwendung erfahren.[301] Die direkte CC-Bindungsknüpfung nimmt dabei eine herausragende Rolle ein und ist von essentieller Bedeutung für die Organische Chemie als Ganzes. Eine übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion, welche die direkte CC-Bindungsknüpfung ermöglicht, stellt die *Suzuki*-Kupplung dar, welche 2010 mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie honoriert wurde.[302]

Die *Suzuki*-Kupplung kann als die bedeutendste Reaktion für eine direkte Verknüpfung von aromatischen Systemen bezeichnet werden. Bei einer *Suzuki*-Kupplung werden Boronsäuren bzw. ihre Pinakolester mit Aryl- bzw. Alkylhalogeniden unter Anwesenheit einer Base zur Reaktion gebracht.[298a] Die *Suzuki*-Kupplung zeichnet sich aus durch eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl an Lösungsmitteln und funktionellen Gruppen sowie die einfache präparative Arbeit im Zuge einer solchen Reaktion. Sämtliche einzusetzenden Reaktanden sind leicht verfügbar oder können leicht synthetisiert werden und es werden keine giftigen oder schwer handhabbaren Reagenzien oder harsche Reaktionsbedingungen benötigt. Im Gegensatz zu vielen anderen Kreuzkupplungsreaktionen ist die *Suzuki*-Kupplung unempfindlich gegenüber der Anwesenheit von Wasser, sie kann jedoch auch unter Ausschluss von Wasser durchgeführt werden. Zudem zeichnet sie sich durch eine hohe Stereo- und Regioselektivität aus, sterische Hinderungen sind zumeist zu vernachlässigen. Aufgrund dieser vielfältigen Vorteile können *Suzuki*-Kupplungen problemlos in Ein-Topf-Synthesen integriert werden. Daher werden sie auch häufig in industrielle Prozesse eingebunden.[303]

Durch spektroskopische Analysen und Isolierung von Intermediaten konnte der Katalysecyclus der *Suzuki*-Kupplung aufgeklärt werden (Schema 122).[298a]



Schema 122: Katalysecyclus der *Suzuki*-Kupplung.

In einem ersten Schritt erfolgt die oxidative Addition eines Arylhalogenids an den Palladium(0)-Komplex, somit kommt es zur Bildung einer Palladium(II)-Spezies (**I**). Es folgt eine *cis-trans*-Isomerisierung am Metallzentrum (**II**), sodass anschließend das Halogenid durch das Anion der Base im Zuge des metathetischen Ersatzes substituiert wird (**III**). Das koordinierende Anion der Base erhöht die Elektrophilie des Palladium-Komplexes und somit auch die Reaktivität des Palladiumzentrums hinsichtlich der Transmetallierung durch metathetischen Ersatz.[304]

Die Transmetallierung erfolgt unter Retention der Konfiguration im Boranat und im Halogenid (**IV**).[305] Eine weitere anionische Basenkomponente koordiniert zusätzlich an das Boratom, wodurch ein Boronat, oder auch at-Komplex genannt, generiert wird. Diese Koordination induziert den Transmetallierungsschritt im Katalysecyclus, da die Elektronegativität des borgebundenen Kohlenstoffs erhöht ist. Die Nucleophilie des Borzentrums ist zusätzlich erhöht, folglich kann der Arylrestes auf den Palladium(II)-Komplex übertragen werden. Nach einer anschließenden *cis/trans*-Isomerisierung der Liganden (**V**) kommt es zur reduktiven Eliminierung (**VI**) des gewünschten Kupplungsproduktes unter gleichzeitiger Regeneration des Katalysators.[306]

Es existiert eine enge mechanistische Verwandtschaft zwischen der *Suzuki*-Kupplung und der *Stille*-Kupplung, die oxidative Addition und die reduktive Eliminierung beider Kreuzkupplungsreaktionen sind identisch.[307] Jedoch ist die *Suzuki*-Kupplung der *Stille*-

Kupplung in einigen Punkten überlegen. Borane sind synthetisch leichter darstellbar, ungiftiger und besser handhabbar als die in der *Stille*-Kupplung eingesetzten Stannane. Außerdem ist die *Suzuki*-Kupplung vielseitiger, da sowohl sp^2-sp^2- als auch sp^2-sp^3-Knüpfungen möglich sind.[308, 309]

Gängige Katalysatoren bei *Suzuki*-Kupplungen sind aufgrund ihrer höheren Temperaturstabilität insbesondere Phosphankomplex-Katalysatoren wie beispielsweise Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0).[310] Weitere Katalysatoren, welche häufig bei dieser Art der C-C-Bindungsknüpfung eingesetzt werden, sind Palladium(II)acetat und Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0).

Hinsichtlich der zu verwendenden Base hängt die Wahl von den eingesetzten Edukten und dem verwendeten Lösemittel ab. Die am häufigsten verwendeten Basen sind Natrium-hydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Cäsiumcarbonat sowie Kaliumphosphat.[311] Im Falle von Löslichkeitsproblemen in unpolaren organischen Lösungsmitteln wird Cäsiumfluorid als Base eingesetzt.[312]

Die Synthese der ebenfalls benötigten Borverbindung kann mittels Reaktion eines Kohlenstoffnucleophils mit Trimethylborat und nachfolgender Hydrolyse erfolgen.[308] Da unter *Suzuki*-Bedingungen die Möglichkeit einer Deborylierung besteht,[313] werden zur Vermeidung vielfach Boronsäurepinakol- bzw. Boronsäurebis(pinakol)ester eingesetzt, welche beispielsweise durch Umsetzung mit Pinakolboran oder Bis(pinakolato)dibor generiert werden können.[314, 315],

Die erste Reaktion einer Organoborverbindung unter Verwendung eines Palladium-Katalysators geht auf *Akira Suzuki* zurück und wurde 1979 publiziert.[316]

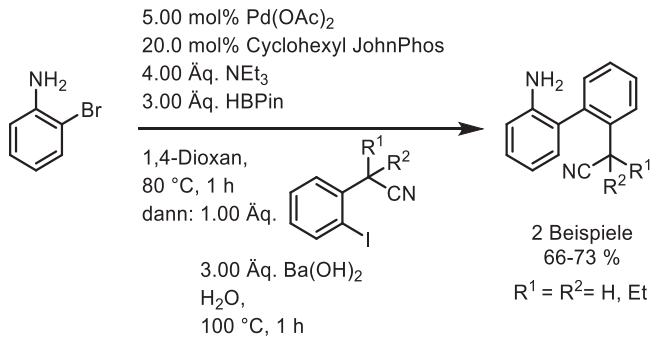
1981 zeigten *Miyaura* und *Suzuki*, dass die besten Ausbeuten bei der Bildung von Biarylsystemen erzielt werden.[317] Biaryl-Strukturmotive finden sich in einer Vielzahl an Wirkstoffen der Pharma- und Agrochemie und auch die Mehrzahl funktioneller Farbstoffe weist zentrale Biaryl-Einheiten auf.[318]

Komplexe Heteroaromate, die ebenfalls für pharmazeutische oder materialtechnische Anwendungen von Interesse sind, können mittels *Suzuki*-Kupplung direkt hergestellt werden.[303] Selbst sterisch anspruchsvolle Arylboronsäuren sowie Chloride[319] können in guten Ausbeuten bei Verwendungen von Ligandensystemen nach *Fu*[320] und starke Basen wie Bariumhydroxid umgesetzt werden.[321] Neuere Forschungsarbeiten zur *Suzuki*-Kupplung zielen vor allem darauf ab, durch die Etablierung neuer Katalysatoren, Basen, Liganden und Lösungsmitteln diese ökologischer auszugestalten.[322]

3.3.1.3 *Masuda*-Borylierungs-*Suzuki*-Kupplungssequenz (MBSK-Sequenz)

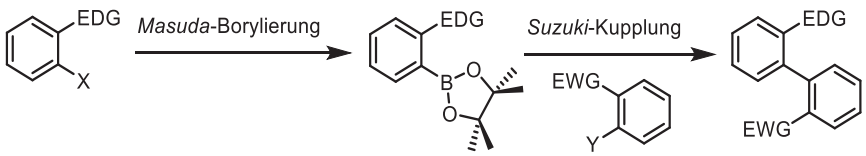
Im Zuge einer *Suzuki*-Kupplung werden Organoborverbindungen als Edukte benötigt, ebensolche Organoborverbindungen stellen die Reaktionsprodukte einer *Masuda*-Borylierung dar. Beide Reaktionen laufen Palladium-katalysiert ab und weisen vergleichbare Substratspektren und Reaktionsbedingungen auf, daher ist die Entwicklung einer sequentiellen Ein-Topf-Sequenz, welche beide Reaktionen miteinander vereint, naheliegend. Diese Ein-Topf-Reaktion wird als *Masuda*-Borylierungs-*Suzuki*-Kupplungssequenz (MBSK-Sequenz) bezeichnet und liefert zuverlässig aus zwei Arylhalogeniden das entsprechende, direkt verknüpfte Kupplungsprodukt.

Die erste literaturbekannte MBSK-Sequenz wurde im Jahr 2000 von *Baudoin* publiziert und behandelt die Verknüpfung von *ortho*-substituierten Phenylhalogeniden zur Synthese von (-)-*Rhazinilam*-Analoga. Jedoch lief die Borylierung nur bei Verwendung größerer Mengen des sterisch anspruchsvollen Cyclohexyl JohnPhos Liganden ab (Schema 123).[323]



Schema 123: MBSK-Sequenz nach *Baudoin* zur Verknüpfung von *ortho*-substituierten Phenylhalogeniden.[323]

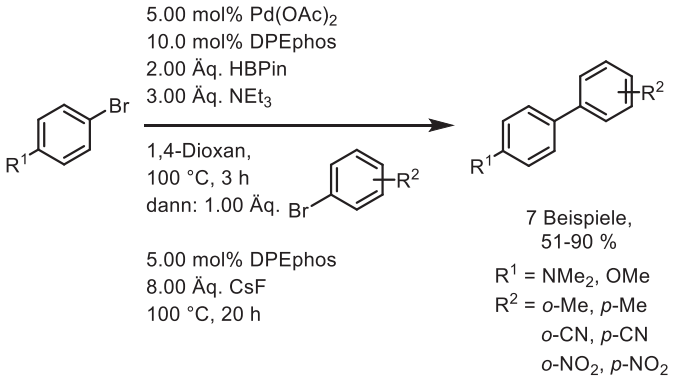
Im Rahmen weitergehender Untersuchungen konnte *Baudoin* aufklären, dass die Verwendung elektronenreicherer Arylhalogenide mit elektronendonierenden Substituenten höhere Ausbeuten ergibt. Folglich bietet es sich an den elektronenärmeren Aromaten mit elektronenziehenden Gruppen erst im nachfolgendenden *Suzuki*-Kupplungsschritt zuzusetzen (Schema 124).[324]



Schema 124: Allgemeines, optimiertes Reaktionsschema zur Durchführung einer MBSK-Sequenz.[324]

2004 konnte die MBSK-Sequenz zur Darstellung unsymmetrischer Biphenyle genutzt werden. Zudem war es möglich, den Einfluss von elektronenziehenden und -schiebenden

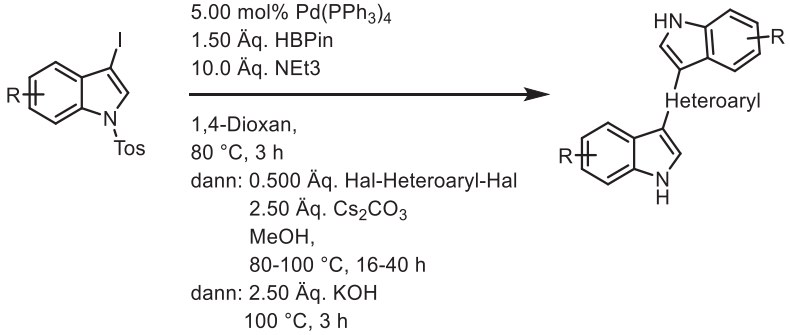
Substituenten in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position auf die Umsetzung von Phenylbromiden zu untersuchen. Dies bedingte jedoch den Einsatz des Liganden DPEphos (Schema 125).[325]



Schema 125: MBSK-Sequenz zur Synthese unsymmetrischer Biaryle.[325]

Auch war es möglich, mittels der MBSK-Sequenz heterocyclische Systeme wie Pyridine[326] oder Benzothiophene[327] einzusetzen und auch nicht-aromatische Brom-Reagenzien werden toleriert.[327]

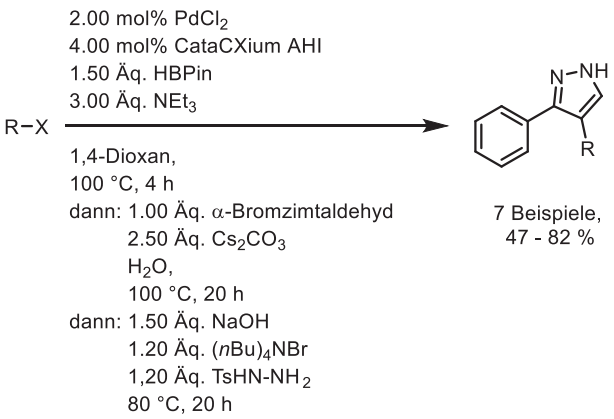
Im Arbeitskreis *Müller* konnte die MBSK-Sequenz eingesetzt werden, um symmetrische, substituierte verbrückte Bisindole zu generieren und in einem Ein-Topf-Prozess zugleich zu entschützen. Hierzu wurden zunächst die entsprechenden Indole boryliert und dann mit dihalogenierten Linkermolekülen, insbesondere Heterocyclen,[328] umgesetzt, um somit einen schnellen Zugang zu potentiellen Wirkstoffen[238b, 329] und Naturstoffderivaten[330] zu erhalten (Schema 126).[238b, 329] Hervorzuheben ist an dieser Stelle insbesondere die Verwendung des einfachen Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)-Katalysators.



Schema 126: MBSK-Sequenz zur Darstellung symmetrischer, verbrückter Bisindole.[238b, 329]

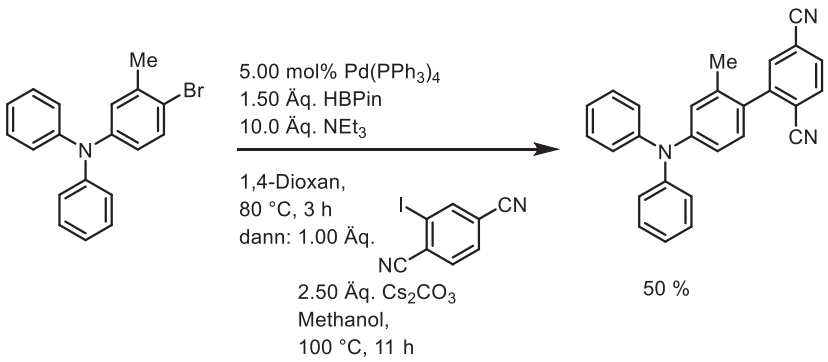
Des Weiteren gelang es *Tasch*, die MBSK-Sequenz noch zu erweitern um eine anschließende *Michael*-Additions-Cyclokondensations-Eliminierungssequenz im Ein-Topf-Verfahren, um somit Zugang zu 3,4-Diaryl-1*H*-pyrazolen zu erhalten (Schema 127). Hervorzuheben ist in diesem Fall, dass es mittels dieser Sequenz möglich ist Substituenten in der 4-Position des Pyrazols zu implementieren vor der Heterocyclisierung, was einen großen Vorteil im Vergleich zur Alkinon-Chemie darstellt. Unter Verwendung von sterisch anspruchsvollen

Phosphanliganden konnten zudem (Hetero)arylhalogenide mit Vinylhalogeniden und α-Bromzimtaldehyden verknüpft werden.[331]



Schema 127: Ein-Topf-MBSK-Cyclokondensationssynthese zur Darstellung von 3,4-Biarylpyrazolen.[331]

Sommer konnte die MBSK-Sequenz zudem nutzen, um einen TADF-Chromophor zu synthetisieren. Hierzu konnte ein bromiertes Triphenylamin, welches über eine zweifache *Ullmann*-Kupplung hergestellt wurde, unter den zuvor für die Bisindol-Synthesen etablierten MBSK-Reaktionsbedingungen boryliert und im Ein-Topf-Verfahren mit einem iodierten Dinitril zum entsprechenden TADF-Chromophor in einer Ausbeute von 50 % dargestellt werden (Schema 128).[332]



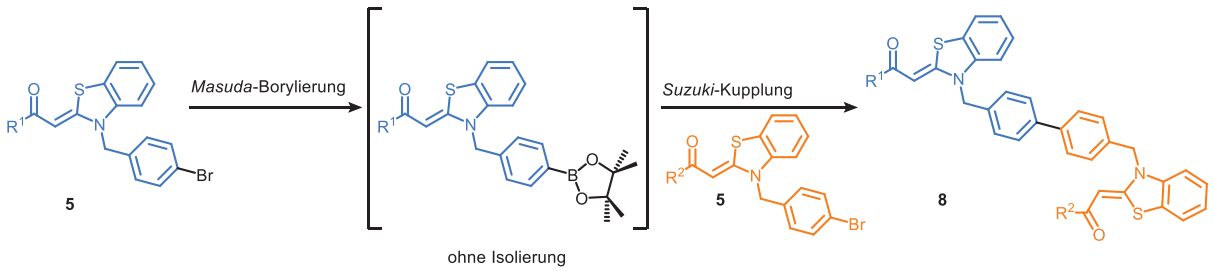
Schema 128: MBSK-Sequenz zur Darstellung des TADF-Triphenylamin-Chromophors.[332]

3.3.2 Synthese der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale 8

Die erste Erweiterung der Aroyl-S,N-Ketenacetale sollte die Verknüpfung zweier Aroyl-*S,N*-Ketenacetale zur zweiten Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale, der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** sein. Diese Stoffklasse bietet die Möglichkeit, zu untersuchen, ob sich die zuvor postulierten Beeinflussungsfaktoren auch auf solche direkt verknüpfte, dimere Systeme übertragen lassen. Des Weiteren können bei Verwendung unterschiedlicher Aroyl-*S,N*-Ketenacetale die Interaktionen beider Einzelsysteme miteinander untersucht und, im Idealfall, moduliert werden.

Wie bereits im vorangegangenen Übersichtskapitel dargelegt, stellt eine im Arbeitskreis *Müller* vielfach angewendete Methode zur Generierung direkt verknüpfter Systeme ausgehend von den entsprechenden halogenierten Systemen die MBSK-Sequenz dar. Eine weitere Sequenz, welche zur kovalenten Verknüpfung zweier Aromaten genutzt werden kann, stellt die Brom-Lithium-Austausch-Borylierungs-*Suzuki*-Kupplungssequenz (BLEBS) dar.[333] Diese Art der Reaktionsführung wurde jedoch aufgrund der Notwendigkeit des Arbeitens mit Lithiumorganylen nicht gewählt, da diese aufgrund der Anwesenheit der Carbonylgruppen zu Problemen führen könnten.

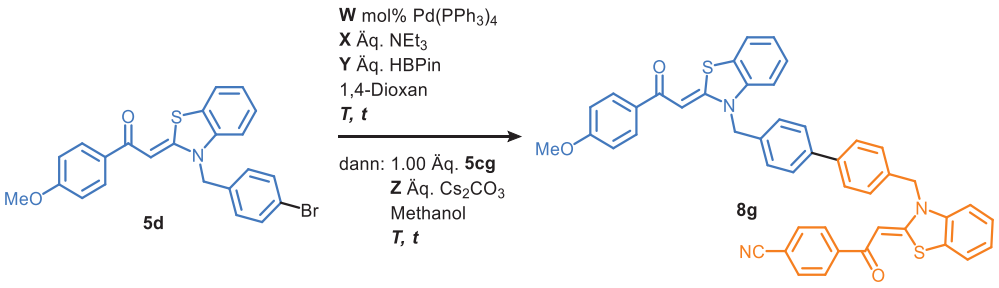
Aufgrund der spezifischen Anforderungen der einleitenden *Masuda*-Borylierung der MBSK-Sequenz ist es nicht möglich, die Reaktionssequenz ausgehend von Säurechlorid **4** und Benzothiazoliumsalz **3** zu starten. Stattdessen mussten zunächst die einzusetzenden Aroyl-*S,N*-Ketenacetale im Vorlauf zu der MBSK-Sequenz synthetisiert werden. Eine Hochskalierung der Ansatzgröße der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** konnte problemlos durchgeführt werden, einzig ein leichter Rückgang der isolierten Ausbeute musste in Kauf genommen werden. Ziel sollte es somit sein, die Methodik der MBSK-Sequenz auszunutzen, um, wie von *Baudoin*[324] beschrieben, ausgehend von donorsubstituierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen diese zunächst zu borylieren und ohne Isolierung mit einem weiteren Aroyl-*S,N*-Ketenacetal zu den finalen Produkten **8** umzusetzen (Schema 129).



Schema 129: Geplante MBSK-Sequenz zur Darstellung symmetrischer und unsymmetrischer Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**.

Mittels dieser Reaktionssequenz sollten sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale zugänglich gemacht werden.

Es handelt sich bei Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen um eine neuartige Stoffklasse, daher sollten die Reaktionsbedingungen, welche für MBSK-Sequenzen üblich sind, an dieses System zunächst angepasst werden. Die Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator, Triethylamin als Base für die *Masuda*-Borylierung und Caesiumcarbonat für die *Suzuki*-Kupplung kann so vorgenommen werden, da diese bereits im Rahmen der Additions-Eliminierungsreaktion zu den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen oder bei der im Zuge der vorausgehenden Masterarbeit etablierten *Suzuki*-Kupplungs-Ein-Topf-Sequenz eingesetzt wurden. Pinakolboran als Borylierungsagenz bedingt einen strikten Ausschluss von Luft und Wasser, deshalb wurde die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre und sekurierter *Schlenk*-Technik durchgeführt. Als Lösungsmittel für die *Masuda*-Borylierung kann 1,4-Dioxan eingesetzt werden, welches als Hauptsolvent im Rahmen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalchemie dient. Zum Abreagieren des Pinakolborans und zur Unterstützung im Rahmen der folgenden *Suzuki*-Kupplung wird Methanol zur Reaktion zugesetzt. Im Zuge einer Optimierungsstudie sollten die notwendigen Mengen an Pinakolboran, Basen und Katalysator sowie die optimale Reaktionstemperatur und Zeit ermittelt werden (Schema 130). Um Nebenreaktionen möglichst auszuschließen, wurden beide Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in einer 1:1-Stöchiometrie eingesetzt. Als Reaktanden der Testreaktion wurden 4-Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5d** und 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cg** ausgewählt.



Schema 130: MBSK-Testansatz für die Optimierungsstudie zur Darstellung der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

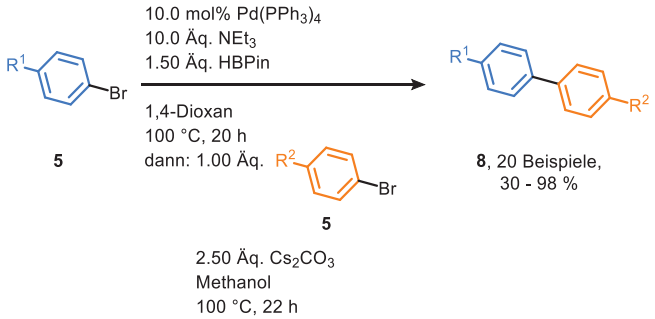
Zunächst wurden vergleichbare Reaktionsbedingungen zu bereits im Arbeitskreis *Müller* verwendeten MBSK-Sequenz[238b] genutzt. Somit wurden 1.00 Äquivalente Pinakolboran, 5.00 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 5.00 Äquivalente Triethylamin und im sekundären *Suzuki*-Schritt 3.00 Äquivalente Cäsiumcarbonat bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C bei Reaktionszeiten von jeweils 4 h für beide Reaktionsschritte verwendet. Es konnte mittels dieser Bedingungen das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 14 % erhalten werden. Die schrittweise Erhöhung der Menge an Pinakolboran offenbarte eine optimale Menge von 1.50 Äquivalenten. Eine Verdopplung der Menge an Katalysator zu 10.0 mol% führte ebenfalls zu einer Erhöhung der Ausbeute zu 28 %. Auf eine weitere Erhöhung der Katalysatormenge wurde aufgrund des Aspektes der Ressourceneinsparung

verzichtet. Des Weiteren erbrachte die Erhöhung der Triethylaminmenge zu 10.0 Äquivalenten eine weitere Verbesserung der Ausbeute zu 37 %. In einem nächsten Schritt wurde die Temperatur schrittweise um 20 K erhöht, dies zeigte, dass die optimale Reaktionstemperatur für beide Reaktionsschritte bei 100 °C erreicht ist. In einem weiteren Schritt der Optimierungsstudie konnte die Menge an eingesetztem Cäsiumcarbonat reduziert werden zu 2.50 Äquivalenten, ohne einen Einbruch der Ausbeute zu unterlaufen. Zuletzt wurde die Reaktionszeit variiert. Eine schrittweise Erhöhung von jeweils 4 zu 6 h führte zu einer Erhöhung der Ausbeute. Bei einer *Masuda*-Borylierungs-Reaktionszeit von 8 h und einer *Suzuki*-Reaktionszeit von 12 h konnte die Ausbeute auf 47 % erhöht werden. Die beste Ausbeute von 76 % wurde bei einer Reaktionszeit von 22 h für beide Reaktionsschritte erhalten. Der Versuch, eine der Reaktionszeiten zu verringern, führte zu einem Einbruch der erzielten Ausbeute. Somit konnten als optimale Reaktionsbedingungen 1.50 Äquivalente Pinakolboran, 10.0 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 10.0 Äquivalente Triethylamin und im sekundären *Suzuki*-Schritt 2.50 Äquivalente Cäsiumcarbonat bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C bei Reaktionszeiten von jeweils 22 h für beide Reaktionsschritte festgestellt werden (Tabelle 12).

Tabelle 12: Optimierungsstudie zur Darstellung von Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetal **8g**.

Eintrag	HBPin [Äq.]	$Pd(PPh_3)_4$ [mol%]	NEt_3 [Äq.]	Temperatur *T* [°C]	Cs_2CO_3 [Äq.]	Zeit *t* [h]	Ausbeute [%]
1	1.00	5.00	5.00	80	3.00	4+4	14
2	1.50	5.00	5.00	80	3.00	4+4	22
3	2.00	5.00	5.00	80	3.00	4+4	19
4	1.50	10.0	5.00	80	3.00	4+4	28
5	1.50	10.0	7.50	80	3.00	4+4	31
6	1.50	10.0	10.0	80	3.00	4+4	37
7	1.50	10.0	10.0	100	3.00	4+4	43
8	1.50	10.0	10.0	120	3.00	4+4	11
9	1.50	10.0	10.0	100	2.50	4+4	43
10	1.50	10.0	10.0	100	2.00	4+4	33
11	1.50	2.00	4.00	100	2.50	6+6	44
12	1.50	2.00	4.00	100	2.50	8+12	47
13	1.50	2.00	4.00	100	2.50	22+22	76
14	1.50	2.00	4.00	100	2.50	22+8	57
15	1.50	2.00	4.00	100	2.50	8+22	52

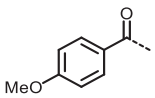
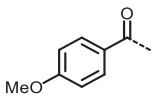
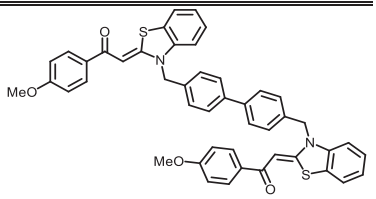
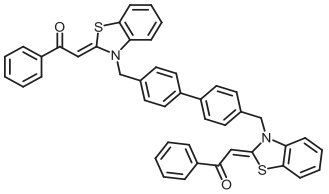
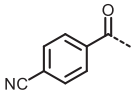
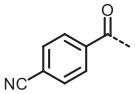
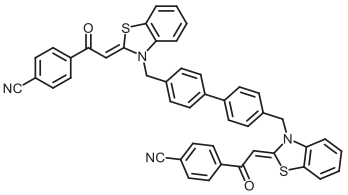
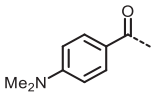
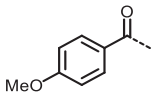
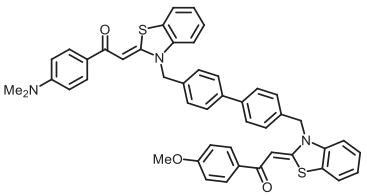
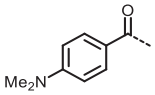
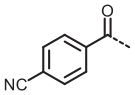
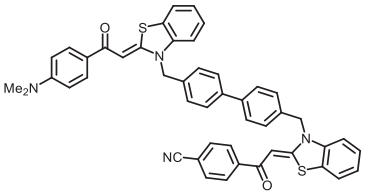
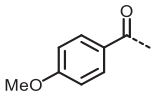
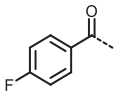
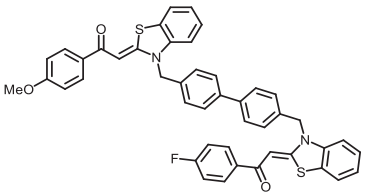
Diese optimierten Reaktionsbedingungen konnten genutzt werden, um eine diversifizierte Substanzbibliothek von 20 Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **8** ausgehend von den entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen in Ausbeuten von 30 bis 98 % zu erhalten (Schema 131).



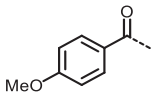
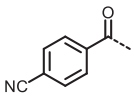
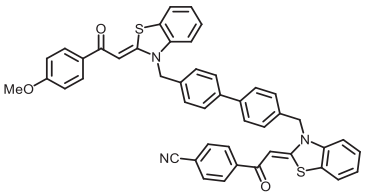
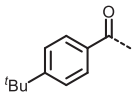
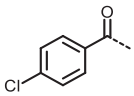
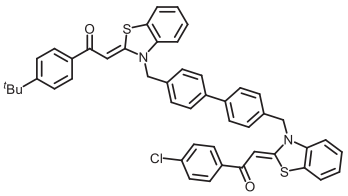
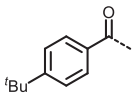
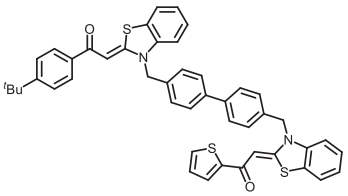
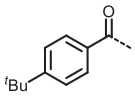
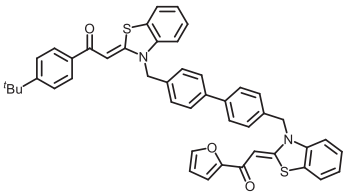
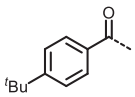
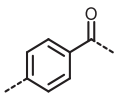
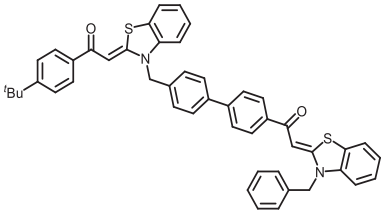
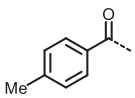
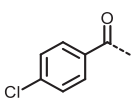
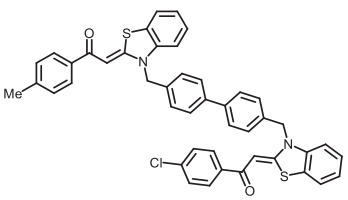
Schema 131: Darstellung der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** unter Verwendung der optimierten MBSK-Reaktionsbedingungen.

Es gilt hierbei zu beachten, dass die Konnektivität zwar mehrheitlich über die beiden Benzylsubstituenten erfolgt, jedoch konnten die beiden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale auch über die Aroyl-Einheiten verknüpft werden bei Verwendung von 4-Brom-Aroyl-Einheiten wie im Falle von Verbindung **8o**. Auch gemischt verknüpfte Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale wie Derivate **8k** und **8n** können somit zugänglich gemacht werden. Es konnten drei Homo-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in Ausbeuten von 59 bis 75 % dargestellt werden. Die wahre Stärke der MBSK-Methodik liegt jedoch in der Darstellung von unsymmetrischen Derivaten, den Hetero-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal, von denen 17 Derivate in mäßigen bis exzellenten Ausbeuten dargestellt werden konnten. In die eingesetzten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale konnten sowohl elektronenschiebende Substituenten wie Dimethylamino-, Methoxy- und *tert*-Butyl-Gruppen als auch elektronenziehende Substituenten wie Halogenide, Trifluormethyl- oder Cyano-Gruppen in *para*-Position eingebracht werden. Zudem war es möglich, heterocyclische Aroyl-Einheiten einzubringen wie Furane und Thiophene. Generell konnten für Furanoyl-*S*,*N*-Ketenacetale und chlorierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale höhere Ausbeuten erzielt werden als für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit stark elektronenziehenden Substituenten. Für die „*Head-On*“-verknüpften Systeme sowie die „*Head-Tail*“-verknüpften Systeme wurden ebenfalls geringere Ausbeuten beobachtet als für die „*Tail*“-verknüpften Derivate **8**. Nachfolgend sind die dargestellten Derivate der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** in tabellarischer Form präsentiert (Tabelle 13).

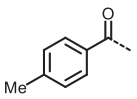
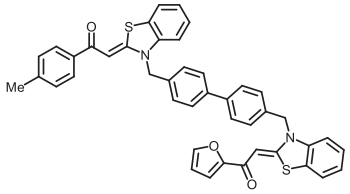
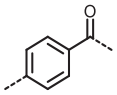
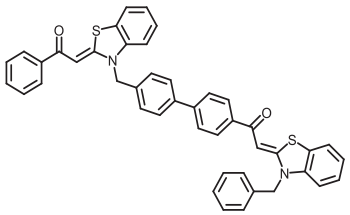
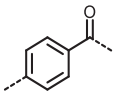
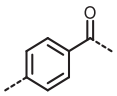
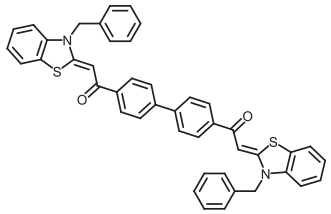
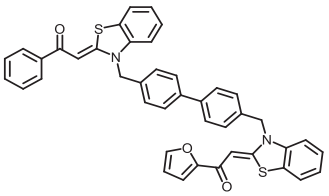
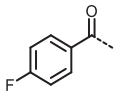
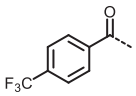
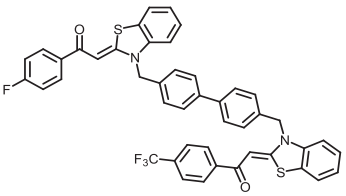
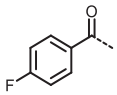
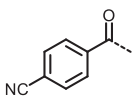
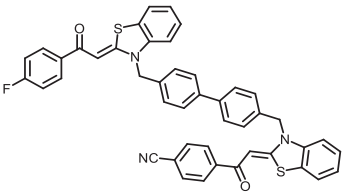
Tabelle 13: Übersicht der dargestellten Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Aroyl-Einheit des 1. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5**	Aroyl-Einheit des 2. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5**	Produkt **8**[a]
1[b]	 **5d**	 **5d**	 **8a**, 59 %
2[b]	 **5ai**	 **5ai**	 **8b**, 65 %
3	 **5cg**	 **5cg**	 **8c**, 75 %
4	 **5b**	 **5d**	 **8d**, 82 %
5	 **5b**	 **5cg**	 **8e**, 66 %
6	 **5d**	 **5az**	 **8f**, 50 %

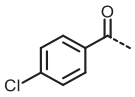
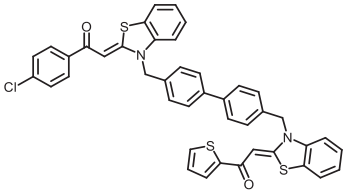
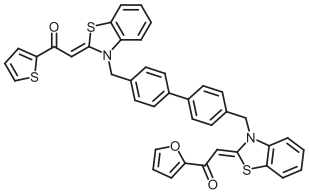
Fortsetzung Tabelle 13: Übersicht der dargestellten Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Aroyl-Einheit des 1. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5**	Aroyl-Einheit des 2. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5**	Produkt **8**[a]
7	 **5d**	 **5cg**	 **8g**, 65 %
8	 **5k**	 **5bi**	 **8h**, 68 %
9	 **5k**	 **5cq**	 **8i**, 69 %
10	 **5k**	 **5cs**	 **8j**, 50 %
11	 **5k**	 **5bp**	 **8k**, 89 %
12	 **5o**	 **5bi**	 **8l**, 74 %

Fortsetzung Tabelle 13: Übersicht der dargestellten Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Aroyl-Einheit des 1. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5**	Aroyl-Einheit des 2. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5**	Produkt **8**[a]
13	 **5o**	 **5cs**	 **8m**, 70 %
14	 **5ai**	 **5bp**	 **8n**, 54 %
15	 **5bp**	 **5bp**	 **8o**, 51 %
16	 **5ai**	 **5cs**	 **8p**, 89 %
17	 **5az**	 **5cb**	 **8q**, 42 %
18	 **5az**	 **5cg**	 **8r**, 30 %

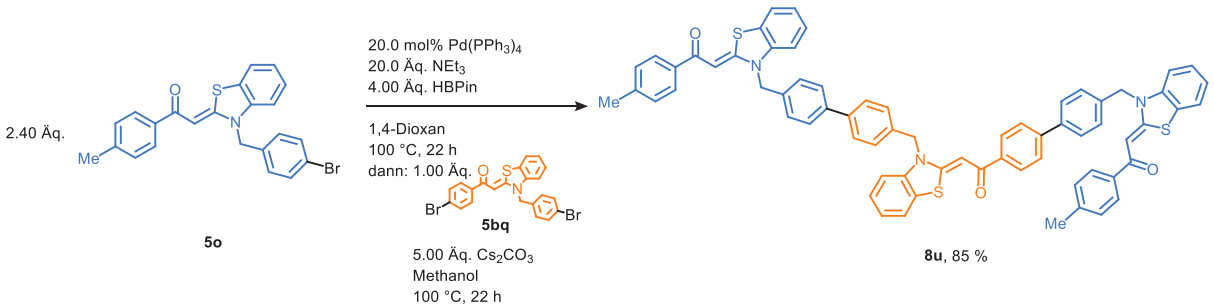
Fortsetzung Tabelle 13: Übersicht der dargestellten Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Aroyl-Einheit des 1. Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5**	Aroyl-Einheit des 2. Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5**	Produkt **8**[a]
19	 **5bi**	 **5cq**	 **8s**, 98 %
20	 **5cq**	 **5cs**	 **8t**, 88 %

[a]: Ausbeute angegeben nach säulenchromatographischer Reinigung; [b]: Die Synthese wurde von *Daniel Wenzel* unter Anleitung durchgeführt, die Reinigung des Systems wurde von mir durchgeführt.

Sämtliche Derivate konnten nach säulenchromatographischer Reinigung und Suspendieren mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan analysenrein gewonnen werden. Alle Reaktionen wurden mit einer Ansatzgröße von 0.500 mmol durchgeführt.

Die Verwendung eines dibromierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5bq** bot die Möglichkeit, ein Trisaroyl-S,N-Ketenacetal **8u** aufzubauen. Hierzu wurde zunächst ein Überschuss von 2.40 Äquivalenten des 4-Methyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5o** boryliert und mit Verbindung **5bq** im *Suzuki*-Schritt umgesetzt, sodass das Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8u** in einer Ausbeute von 85 % erhalten werden konnte. Um eine vollständige Konversion zu gewährleisten, wurden sowohl die Basen-, Katalysator- und Pinakolboranmenge verdoppelt (Schema 132). Der Versuch, ein unsymmetrisches Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zu erzeugen, schlug jedoch fehl, da ein nicht trennbares Gemisch verschiedener Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale erhalten wurde.

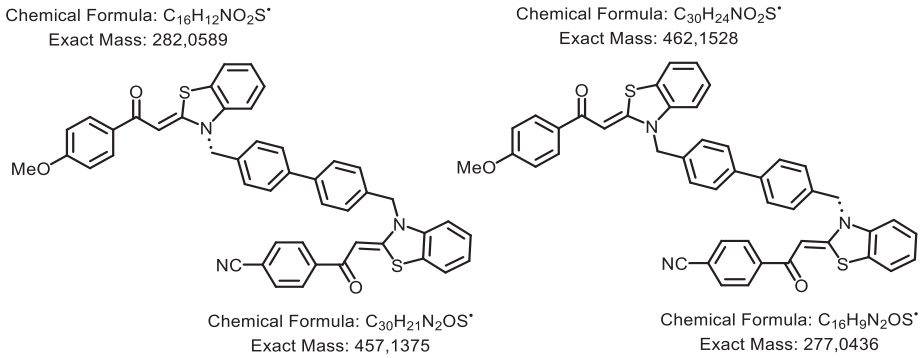


Schema 132: MBSK-Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung des Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8u**.

3.3.3 Strukturaufklärung der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale 8

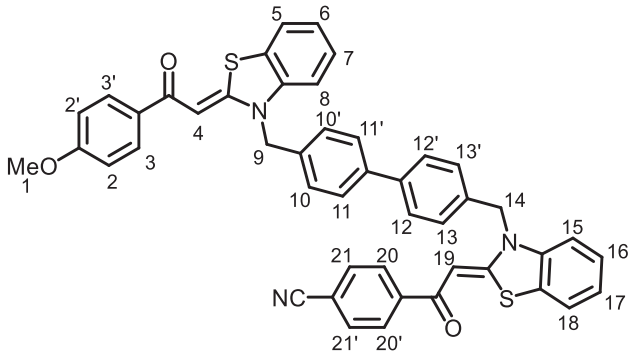
Die Strukturaufklärung der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** gelang unter Verwendung der ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren, ebenso mittels der zweidimensionalen NMR-Experimente NOESY, COSY, HSQC und HMBC.

Des Weiteren zeigte sich bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** eine Besonderheit. So kann nur in Ausnahmefällen der Massenpeak des entsprechenden Produktes beobachtet werden. Stattdessen werden die beiden Fragmente der jeweiligen Benzylspaltungen erhalten (Schema 133). Da diese Fragmente nur auftreten können nach erfolgter MBSK-Kupplung, können diese als klares Indiz der Produktbildung angesehen werden.



Schema 133: Produktfragmente nach Benzylspaltung in der massenspektrometrischen Analyse.

Die Zuordnung der einzelnen, charakteristischen Protonensignale der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** soll beispielhaft anhand der Verbindung **8g** durchgeführt werden (Schema 134). Die Spektren der Homo-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** sind aufgrund der inhärenten Symmetrie des Systems den Spektren der singulären Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal sehr ähnlich. Die Spektren der Hetero-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**, wie beispielsweise das System **8g**, ähneln der Kombination der Spektren der entsprechenden isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Dadurch bedingt kommt es beim ^{13}C-NMR-Spektrum, aber insbesondere beim ^{1}H-NMR-Spektrum zur Überlagerung der Signale der gleichartigen Protonen.



Schema 134: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8g**.

Die Protonen H^{1} der Methoxygruppe ergeben ein charakteristisches Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.83. mit einem Integral von 3. Die charakteristischen Signale bei δ 5.46 und 5.56 sind den Methylenprotonen H^{9} und H^{14} der Benzylreste zuzuordnen. Das Methin-Proton H^{4} des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals erzeugt ein Singulett-Signal bei δ 6.65, das Singulett-Signal des Methin-Protons H^{19} des zweiten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals überlagert mit dem Signal der Protonen H^{2} der Aroyl-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals im Bereich δ 6.83 – 6.87. Diese Zuordnung kann getroffen werden, da im zweidimensionalen NOESY-Spektrum sowohl ein Kreuzpeak zum Signal der Protonen der Methoxygruppe als auch zu den Methylenprotonen des Benzylrests des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals auftreten. Das am weitesten tieffeldverschobene Dublett bei δ 8.05 mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz ist auf die Protonen H^{8} und H^{15} der Benzothiazole zurückzuführen. Diese Zuordnung konnte auf Grundlage des Vergleichs mit den Spektren der einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sowie eines Kreuzpeaks zu dem Signal der Methylenprotonen des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals getroffen werden. Bei δ 7.82 tritt ebenfalls ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz auf, die zugrundeliegenden Protonen stellen die H^{5} und H^{18} des Benzothiazols dar. Die Tieffeldverschiebung des Signals kann mit der Nähe des Schwefelatoms begründet werden. Das auftretende Multiplett mit einem Integral von 4 bei δ 7.63 – 7.75 ist der Überlagerung der einzelnen Signale der Protonen H^{3} und H^{20} der Aroyl-Einheit geschuldet, die räumliche Nähe zum Carbonylsauerstoff bewirkt diese Tieffeldverschiebung. Kreuzpeaks im NOESY zu den Signalen der Methin-Protonen H^{4} und H^{19} können als Indiz für diese Zuordnung angesehen werden. Das Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von δ 7.46 – 7.51 entstammt der Überlagerung der einzelnen Signale der Protonen H^{13} des Benzylsubstituenten des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals und der Protonen H^{21} der Aroyl-Einheit des selben Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals. Im NOESY-Spektrum konnten die entsprechenden Kreuzpeaks zu den Signalen der Aroyl-gebundenen Protonen H^{20} sowie der Methylenprotonen H^{14} beobachtet werden. Ein weiteres Multiplett mit einem Integral von 3 konnte bei δ 7.27 – 7.37 gefunden werden. Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum zum

Signal der Methylprotonen H^9 des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals sowie dem Signal der Protonen H^8 und H^{15} der Benzothiazole lassen vermuten, dass dieses Multiplett durch die Protonen H^{10} des Benzylrests des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals sowie durch das Proton H^{16} des Benzothiazols hervorgerufen wird. Konsequenterweise muss das verbliebene Multiplett bei chemischen Verschiebungen von δ 7.15 – 7.25 der Überlagerung der Signale der Protonen H^6, H^7 und H^{17} der Benzothiazol-Einheit und der Protonen H^{10} und H^{11} des Benzylrests des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals entstammen. Dies kann zudem rationalisiert werden durch Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum zu den Signalen der Protonen H^5, H^8, H^{15} und H^{18} sowie dem Signal der Methylenprotonen H^9.

Nachfolgend ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **8g** dargestellt, um die Ergebnisse der vorangegangenen Diskussion grafisch zu verdeutlichen (Abbildung 65).

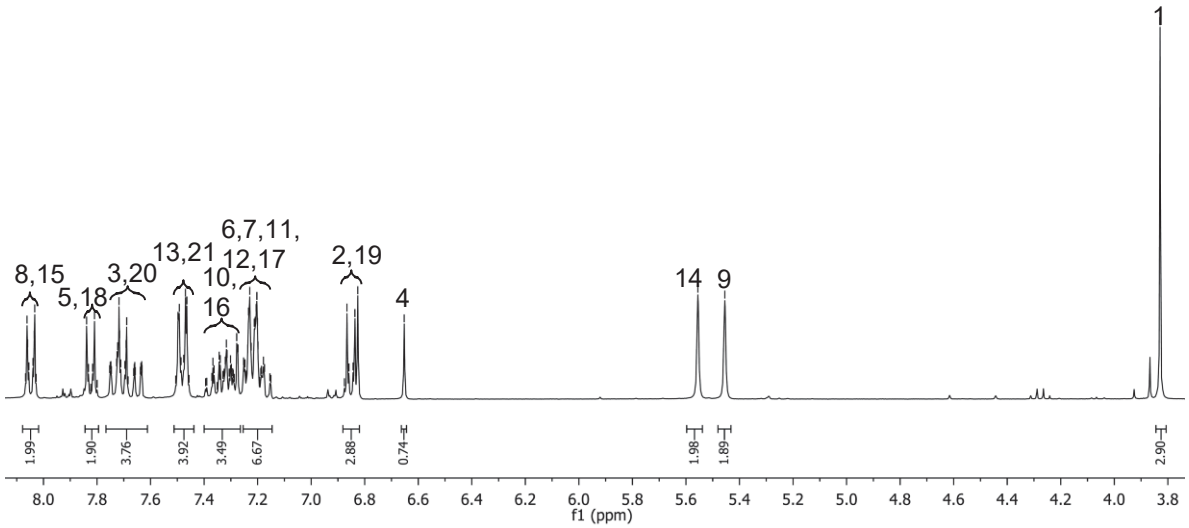
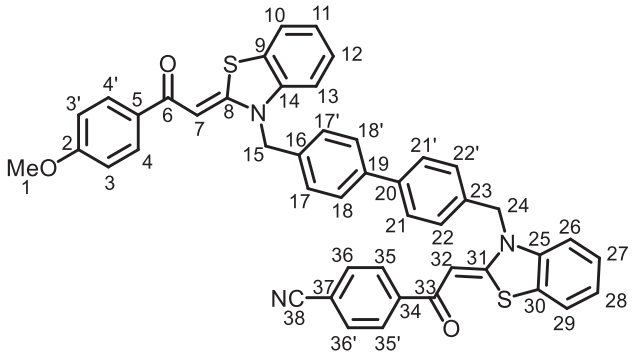


Abbildung 65: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **8g** (Aceton-d_6/CS_2 3:1, 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **8g** offenbarte ebenfalls alle erwarteten Signale der enthaltenen Kohlenstoffkerne. Deren Zuordnung war möglich mittels der aus DEPT-135-Spektrum sowie aus HSQC- und HMBC-Spektren gewonnenen Erkenntnisse (Schema 135). Wie bereits im Falle des ^{1}H-NMR-Spektrums überlagern einige Signale verschiedener Kohlenstoffkerne aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der beiden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten.



Schema 135: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8g**.

Die Signale der beiden sekundären Kohlenstoffkerne C^{15} und C^{24} des Benzylrests können aufgrund des negativen Signals im 135-DEPT-Spektrum schnell identifiziert werden, diese treten bei chemischen Verschiebungen von δ 49.0 und 49.2 auf. Ein weiteres charakteristisches Signal des ^{13}C-NMR-Spektrums stellt das Signal der Methoxygruppe dar. Dies ist der einzige tertiäre Kohlenstoffkern dieses Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals. Beobachtet werden kann das entsprechende Signal bei δ 55.3. Mittels der auftretenden Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum zu den eindeutig zugeordneten Signalen der entsprechenden, direkt gebundenen Protonen können die Signale bei δ 87.8 und 88.2 auf die Kohlenstoffkerne C^7 und C^{32} zurückgeführt werden. Ebenfalls auf Grundlage der Kreuzpeaks zu den Dubletts der zugeordneten Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum des HSQC-Spektrums ist es möglich, die Signale bei δ 110.7 und 111.4 den Kohlenstoffkernen C^{13} und C^{26} der Benzothiazol-Einheiten zuzusprechen. Des Weiteren ist das Signal bei δ 114.0 den Kohlenstoffkernen C^3 der Aroyl-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zuzuordnen, da das HSQC-Spektrum einen Kreuzpeak zwischen diesem Signal und dem überlagerten Multiplett-Signal bei δ 6.83 – 6.87 im ^{1}H-NMR-Spektrum aufwies. Die beiden folgenden Signale konnte unter Berufung auf das 135-DEPT-Spektrum als quartäre Kohlenstoffkerne identifiziert werden. Hervorgerufen werden diese Signale durch den Cyano-gebundenen Kohlenstoffkern C^{37} und den Kohlenstoffkern C^{38} des Cyano-Substituenten, wie Vergleiche zu den isolierten Cyano-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen nahelegen. Die am weitesten tieffeldverschobenen Signale bei chemischen Verschiebungen von δ 183.2 und 181.7 werden durch die Carbonyl-Kohlenstoffkerne C^6 und C^{33} erzeugt. Bei δ 162.4 und 163.2 treten zwei Signale quartärer Kohlenstoffkerne auf, diese sind auf Grundlage von Kreuzpeaks zu den Signalen der Methin-Protonen im HMBC-Spektrum den zentralen Kohlenstoffkernen C^8 und C^{31} der Thiazole zuzuordnen. Ein Kreuzpeak zum Signal der Protonen der Methoxygruppe im HMBC-Spektrum indiziert, dass das Signal bei δ 161.4 hervorgerufen wird durch den Kohlenstoffkern C^2, an welchem der Methoxysubstituent gebunden ist. Der quartäre Kohlenstoffkern C^{34} zeichnet sich verantwortlich für das Auftreten des Signals bei δ 143.6, da Kreuzpeaks sowohl zu den Signalen der Protonen der Aroyl-Einheit als auch zum Signal des Methin-Protons des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals im HMBC-

Spektrum beobachtet werden können. Die Signale bei δ 140.3 und 140.5 sind den Stickstoff-gebundenen Kohlenstoffkernen C^{14} und C^{25} zuzuordnen, da das HMBC-Spektrum Kreuzpeaks zu den Signalen der Methylenprotonen offenbart. Eine Zuordnung der Signale bei δ 134.8 und 135.1 wird durch HMBC-Kreuzpeaks zu den Signalen der am Aromaten gebundenen Protonen des Benzylrests ermöglicht, folglich sind diese Signale den quartären Kohlenstoffkernen C^{19} und C^{20} zuzusprechen. Die Kohlenstoffkerne C^{18} und C^{21} der Benzylreste ergeben sich nahezu überlagernde Signale bei chemischen Verschiebungen von δ 132.65 und 132.68, Kreuzpeaks sowohl im HSQC-Spektrum zu den direkt gebundenen Protonen als auch zu den weiteren Protonen des Benzylrests plausibilisieren diese Zuordnung. Bei δ 129.7 tritt ein Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns auf. Basierend auf Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum und Kreuzpeaks zum Methin Proton des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals ist es naheliegend, dass dieses Signal durch den Kohlenstoffkern C^{4} hervorgerufen wird. Das Signal mit signifikant erhöhtem Integral bei δ 129.2 ist eine Folge der Überlagerung der Signale der Kohlenstoffkerne C^{17} und C^{22}, wie eindeutige Kreuzpeaks zu den Methylenprotonen im HMBC-Spektrum verdeutlichen. Ebenfalls dank der Kreuzpeaks in HSQC- und HMBC-Spektrum ist das Signal bei δ 128.4 den Kohlenstoffkernen C^{35} der Aroyl-Einheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zuzuschreiben. Der quartäre Kohlenstoffkern C^{5} erzeugt ein Signal bei δ 127.9, welches anhand des DEPT-135-Spektrums als Signal eines quartären Kohlenstoffkerns identifiziert werden konnte und dessen Zuordnung durch Kreuzpeaks zu den Protonensignalen sowohl der Aroyl-Einheit als auch zum Signal des Methin-Protons rationalisiert werden kann. Die beiden Kohlenstoffkerne C^{10} und C^{29} der Benzothiazol-Einheit werden durch Signale bei chemischen Verschiebungen bei δ 127.1 und 127.5 gekennzeichnet, Kreuzpeaks zu den entsprechenden Protonen im HSQC-Spektrum beweisen diese Zuordnung. Die Signale der tertiären Kohlenstoffkerne C^{12} und C^{27} des Benzothiazols treten bei δ 123.5 und 124.1 auf, Kreuzpeaks zu den Signalen der benachbarten Protonen des Benzothiazols im HMBC-Spektrum belegen dies. Gleiches gilt auch für die Kohlenstoffkerne C^{11} und C^{28}, welche sich für die Signale bei δ 123.0 und 123.3 verantwortlich zeichnen. Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum des Signals der quartären Kohlenstoffkerne bei δ 122.5 zu den Signalen der Methylenprotonen legen den Schluss nahe, dass dieses Signal durch die Überlagerung der Signale der Kohlenstoffkerne C^{16} und C^{23} hervorgerufen wird. Zuletzt kann das Signal bei δ 122.3 auf die Überlagerung der Signale der Kohlenstoffkerne C^{9} und C^{30} zugeschrieben werden, da Kreuzpeaks zu den entsprechenden Protonen im HSQC-Spektrum beobachtet werden konnten. Zur Verdeutlichung dieser Diskussionsergebnisse ist nachfolgend das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **8g** dargestellt (Abbildung 66).

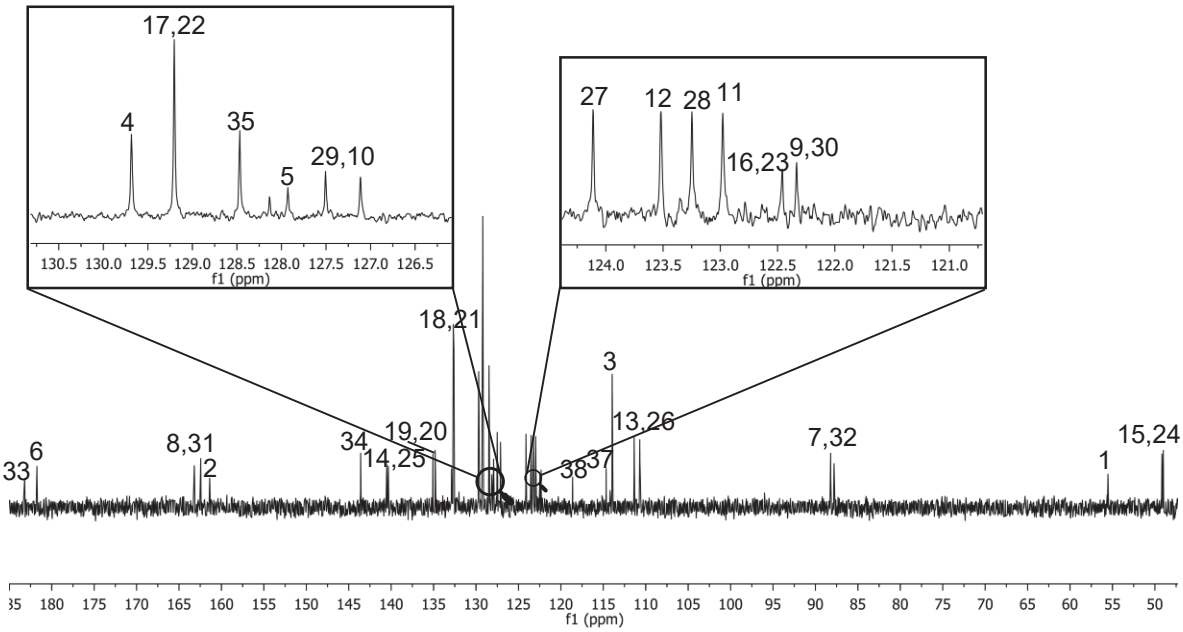


Abbildung 66: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **8g** (Aceton-d_6/CS_2 3:1, 75 MHz, 293 K).

3.3.4 Photophysikalische Eigenschaften der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale 8

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** konnte für sämtliche Derivate in Ethanol durchgeführt werden. Die untersuchten Systeme zeigen zumeist zwei Absorptionsmaxima, eines tritt bei Wellenlängenbereichen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 250 – 260 nm, das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max(Abs.)}$ kann bei Wellenlängen von 380 – 400 nm beobachtet werden. Ausnahmen stellen die fluorierten Derivate **8q** und **8r** dar, welche sich durch ein Absorptionsmaximum $\lambda_{max(Abs.)}$ bei 350 nm auszeichnen. Tatsächlich können die aufgenommenen Spektren als ein Zusammenspiel der Spektren der isoliert betrachteten zugrundeliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** angesehen werden. Die größte bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima kann für Dimethylamino- und Cyano-substituierte Derivate beobachtet werden (Abbildung 67). Die observierten Absorptionskoeffizienten ε rangieren in Bereichen zwischen 20000 und 50000 L · mol^{-1} · cm^{-1}, wobei tendenziell für Donor-Akzeptor substituierte Systeme größere ε bestimmt werden konnten. Das dargestellte Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8u** zeigt trotz des Dimethyl-Substitutionsmuster eine signifikante, bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums zu $\lambda_{max(Abs.)}$ = 400 nm.

Im Gegensatz zur Mehrheit der singulären Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, welche kaum in Lösung lumineszierten, führt die kovalente Verknüpfung zweier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu einer Fluoreszenz in Lösung für sämtliche Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**. Die beobachtete Emission äußert sich in einer blauen bis grünen Emissionsfarbe mit Emissionsmaxima $\lambda_{max(Em.)}$ zwischen 470 und 510 nm. Akzeptorsubstituierte, insbesondere Cyano-substituierte Systeme zeigen hierbei die ausgeprägteste bathochrome Verschiebung (Abbildung 67). Die resultierenden *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ errechnen sich folglich zu 2900 bis 5900 cm^{-1}. Die Mehrheit der untersuchten Systeme fluoresziert nur schwach in Lösung mit Φ_f um 0.01 bis 0.02. Es zeigt sich jedoch in diesem Zusammenhang der Trend, welcher bereits für die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5a** und **5b** beobachtet werden kann. Die Einführung eines Dimethylamino-Substituenten führt zu einem deutlichen Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f, wobei die höchste Φ_f mit 0.24 für das zweifach donorsubstituierte System **8a** beobachtet werden kann. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass durch einfache oder zweifache Kupplung über die Aroyl-Gruppe die Emissionsintensität, angezeigt über die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten, ebenfalls erhöht werden kann. So ist im Fall von Verbindung **8k** eine Φ_f von 0.05 gemessen worden. Dies kann dem durch die Kupplung über die Aroyl-Einheit erweiterte chromophoren System zugeschrieben werden, da für das Biphenyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5r** in Lösung eine vergleichbare Quantenausbeute gemessen werden können. Der generelle Anstieg der Fluoreszenzintensität der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale im Vergleich zu den einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kann auf die Kombination aus

Rigidisierung des Systems durch kovalente Verknüpfung und die Bildung einer Biphenylbrücke zurückzuführen sein.

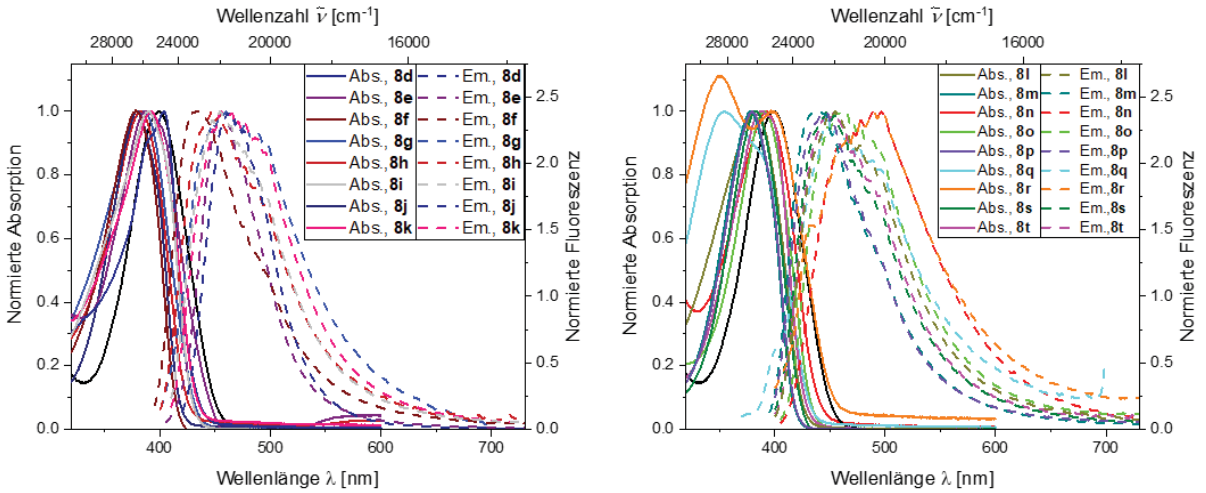


Abbildung 67: Ausgewählte Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **8** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

Für die einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kann ein ausgeprägtes Regenbogentuning der Festkörperemissionsfarbe mittels Variation der elektronischen Natur der Substituenten in *para*-Position der Aroyl-Einheit beobachtet werden. In ähnlicher Art und Weise können auch die Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale auf Grundlage ihrer Festkörpermission unterschieden werden. Allerdings ist zu beachten, dass das Regenbogentuning der Festkörperemissionsfarbe nur in einem begrenzteren Bereich möglich ist. Die detektierten Festkörperemissionsfarben rangieren zwischen grün im Falle des Thiophen-Furan-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8t** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 503 nm über gelb beim Methoxy-Cyano-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8g** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 583 nm bis hin zu rot im Fall der *tert*-Butyl-Chlor-substituierten Verbindung **8h** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 633 nm (Abbildung 68).

Die Festkörperfluoreszenzquantenausbeute Φ_f der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** ist tendenziell geringer als im Fall der einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit Φ_f = 0.01 – 0.05, ausschließlich ausgesuchte Donor-Akzeptor-substituierte Systeme wie **8g** und **8l** zeigen erhöhte Φ_f von 0.12 und 0.14, für die über die Aroyl-Einheit verknüpften Systeme können nur vergleichsweise geringe Φ_f gemessen werden. Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8u** fluoresziert schwach grünlich mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm, die beobachtete Φ_f war mit 0.04 eher im unteren Bereich der Serie angesiedelt.

Nachfolgend sind zudem die erhobenen photophysikalischen Daten der der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** in tabellarischer Form zusammengefasst (Tabelle 14).

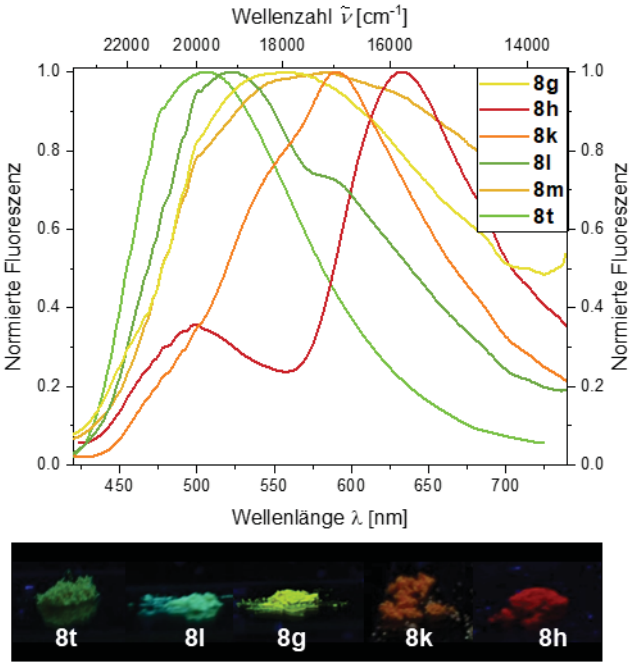
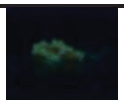
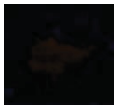
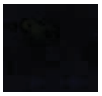
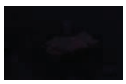
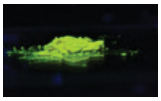
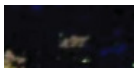
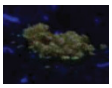
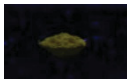
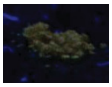


Abbildung 68: Emissionsspektren im Festkörper ausgewählter Verbindungen 8 (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der Emissionseigenschaften im Festkörper (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

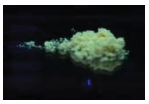
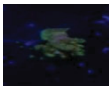
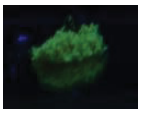
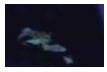
Tabelle 14: Photophysikalische Eigenschaften der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm] (Φ_f) [b]	*Stokes*-Shift [c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ [d] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper [e]
1	**8a**	359 (42600)	456 (0.01)	5930	510 (0.05)	
2	**8b**	379 (31100)	447 (0.01)	4010	500 (0.05)	
3	**8c**	399 (17100)	457 (0.01)	3180	596 (0.03)	
4	**8d**	258 (23900), 404 (28100)	466 (0.24)	3290	498, 632 (0.04)	
5	**8e**	388 (22800)	456 (0.17)	3840	594 (0.02)	
6	**8f**	256 (32400), 378 (34000)	435 (0.01)	3470	514, 634 (0.02)	

Fortsetzung Tabelle 14: Photophysikalische Eigenschaften der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ [a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm] (Φ_f) [b]	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ [d] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper [e]
7	**8g**	384 (36900)	456 (0.01)	4110	553 (0.13)	
8	**8h**	257 (49800), 383 (40500)	448 (0.01)	3790	500, 633 (0.04)	
9	**8i**	259 (52600), 380 (58300)	455 (0.01)	4340	500 (0.02)	
10	**8j**	260 (47500), 390 (39900)	455 (0.03)	3660	538, 585 (0.02)	
11	**8k**	257 (29900), 392 (38600)	456 (0.05)	3580	591 (0.05)	
12	**8l**	257 (38800), 383 (28100)	455 (0.01)	4130	519 (0.12)	
13	**8m**	260 (37800), 378 (36700)	437 (0.03)	3570	560 (0.04)	
14	**8n**	390 (46100)	461 (0.02)	3950	565 (0.03)	
15	**8o**	393 (23500)	490 (0.02)	5040	555 (0.02)	
16	**8p**	255 (33600) 380 (36600)	447 (0.02)	3940	564 (0.03)	

Fortsetzung Tabelle 14: Photophysikalische Eigenschaften der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**.

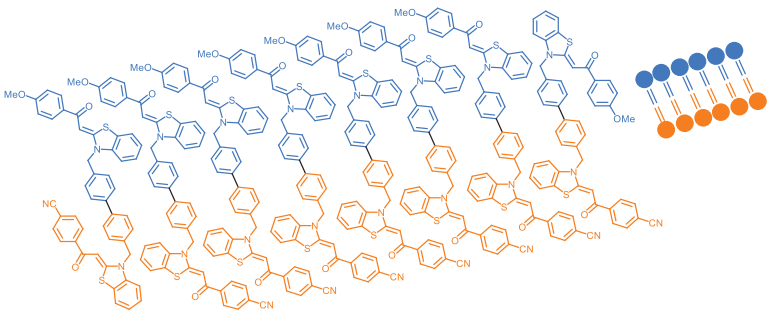
Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm] (Φ_f)[b]	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$[d] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[e]
17	**8q**	355 (32000)	447 (0.01)	5800	548 (0.07)	
18	**8r**	351 (12600), 398 (11400)	498 (0.01)	5050	520 (0.02)	
19	**8s**	255 (46100), 383 (51500)	448 (0.02)	3790	531 (0.04)	
20	**8t**	261 (37300), 388 (40600)	455 (0.01)	3800	531 (0.08)	
21	**8u**	261 (42800), 355 (21700), 400 (16100)	454 (0.01)	2970	500 (0.04)	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: c = 10^{-7} M, T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$; [c]: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max(Abs.)} - \tilde{\nu}_{max(Em.)}$, [d]: T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$, [e]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Aufgrund der ausgeprägten AIE-Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsysteme sollten die Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** unter identischen Bedingungen in Ethanol/Wassergemischen untersucht werden. Im Zuge dieser Messungen sollte zudem durch Vergleich mit den erzielten Ergebnissen der Grundsysteme überprüft werden, ob die Aggregationseigenschaften der Systeme **8** sich ausschließlich aus den Eigenschaften der zugrunde liegenden Grundsysteme ergeben oder ob diese mehr als nur die Summe ihrer Teile sind. Die bereits geschilderten, im Vergleich zu den Systemen **5** ausgeprägteren, Fluoreszenzeigenschaften in Ethanol, zeigen, dass durch kovalente Verknüpfung zweier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale die entsprechenden Produkte von AIE in AIEE-Chromophore überführt werden. Im Folgenden sollen exemplarisch für repräsentative Beispiele das Aggregationsverhalten diskutiert und erläutert werden.

Für Verbindung **8g** kann ein klassisches AIEE-Verhalten beobachtet werden. So kann bei niedrigen Wassergehalten bis 40 % nur eine schwache Fluoreszenz (Φ_f = 0.01) beobachtet werden. Die weitere Erhöhung des Wassergehalts resultiert in einem kontinuierlichen Anstieg der Emissionsintensität, es kommt zur Bildung von Aggregaten. Damit einhergehend kann die

typische bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums, in diesem Fall von $\lambda_{max(Em.)}$ = 456 nm zu 510 nm verfolgt werden. Das Maximum der Emissionsintensität wurde bei einem Wassergehalt von 70 % mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f = 0.07 erreicht. Bis zu einem Wassergehalt von 89 % bleibt die Intensität nahezu konstant, erst bei Wassergehalten von über 90 % konnte ein geringfügiges Absinken der Intensität beobachtet werden (Abbildung 69, **A** und **B**). Allerdings fällt diese Reduktion der Fluoreszenzintensität weniger stark aus als im Falle der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**. Gleichzeitig kann kein zügiges, der Koagulation-geschuldetes Ausfallen der Aggregate beobachtet werden, wie es für die Grundsysteme **5** üblich ist. Stattdessen sind die Aggregatlösungen je nach Substitutionsmuster für mehrere Stunden bis zu einem Tag stabil, selbst bei den maximalen untersuchten Wassergehalten. Folglich liegt der Schluss nahe, dass die geringere Abnahme der Emissionsintensität bei höheren Wassergehalten der zunehmenden Größe der gebildeten Aggregaten geschuldet ist, welche üblicherweise weniger emissiv sind als kleinere Aggregate.[334] Zur Überprüfung dieser Hypothese müssten die entsprechenden Aggregatlösung entweder mittels mikroskopischer Methoden oder dynamischer Lichtstreuung charakterisiert werden. Des Weiteren legen sowohl die beobachteten geringeren Streueffekte im Rahmen der absorptionsspektroskopischen Untersuchung der Aggregatlösung als auch die erhöhte Stabilität in Lösungen mit hohem Wassergehalt nahe, dass die Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**, im Gegensatz zu den einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **5** nicht in Kristalliten bzw. amorphen Strukturen aggregieren. Die zugrundeliegende Struktur der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** lässt eine sphärische Aggregation in mizellaren Strukturen auch eher unwahrscheinlich erscheinen. Stattdessen erscheint es wahrscheinlicher, dass es, insbesondere bei hohen Wassergehalten, zur Bildung lamellarer, stäbchenförmiger Aggregate kommt.[335] Die hydrophobe Biphenyl-Brücke könnte im Falle solcher Strukturen im inneren der lamellaren, stäbchenförmigen Aggregaten liegen, die deutlich polareren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale würden in diesem Fall an der äußeren Seite der Aggregate die Grenze zum Lösungsmittel darstellen (Schema 136). Diese Annahme würde auch die erhöhte Stabilität der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** sowie das geänderte Absorptions- und Streuverhalten erklären, auch hier könnten mikroskopische Untersuchungen Klarheit schaffen.



Schema 136: Hypothetische Struktur der lamellaren, stäbchenförmigen Aggregaten der Derivate **8**.

Im Vergleich dazu zeigt das Dimethylamino-Cyano-System **8e** aufgrund des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals ein ACQ-Verhalten, analog zum Verhalten der Derivate **5a** und **5b**. Bei geringen Wassergehalten lumineszieren die Lösungen blau mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 456 nm und einer Φ_f von 0.17. Mit zunehmender Aggregation, also steigenden Wassergehalten, sinkt die Emissionsintensität kontinuierlich bis zu einem Wassergehalt von 70 %, die Φ_f erreicht einen Wert von 0.04, eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes hatte keinen Einfluss. Gleichzeitig kam es zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 556 nm (Abbildung 69, **C** und **D**). Dies bedeutet, in Lösung werden die Emissionseigenschaften dominiert durch den Dimethylamino-, im Aggregat hingegen durch den Cyano-Chromophor. Der Wechsel findet bei einem Wassergehalt von 60 % statt.

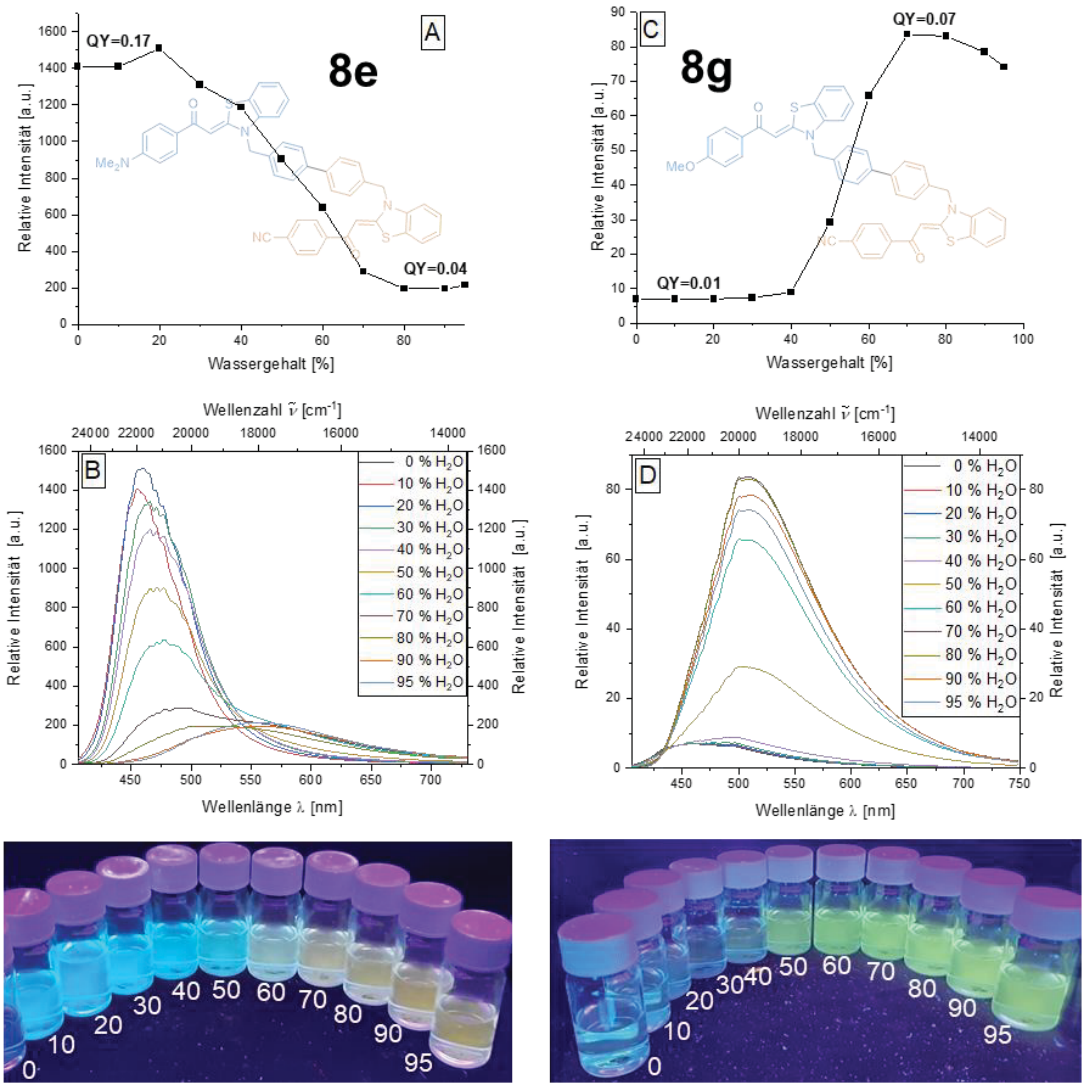


Abbildung 69: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A** und **C**) und Emissionsspektren der Verbindungen **8e** (**B**) und **8g** (**D**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **8e** und **8g** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Exemplarisch für die gesamte Serie soll anhand des Methoxy-Cyano-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8g** der Vergleich zu den zugrundeliegenden Methoxy- und Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5c** und **5cd** gezogen werden. Im Fall der Absorptionsspektren zeigt sich, dass das Absorptionsverhalten des Derivates **8g** dem Verhalten des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5c** sehr stark ähnelt, einzig die Breite der Absorptionsbande des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals ist erhöht. Das Emissionsverhalten in Ethanol stellt tatsächlich eine Kombination beider zugrundeliegender Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale dar. So liegt das Emissionsmaximum $\lambda_{max(Em.)}$ mit 456 nm zwischen den Emissionsmaxima der beiden Einzelchromophorsysteme (Abbildung 70, **A**).

Im Festkörper überwiegt der Einfluss der Emission des Cyano-Systems **5cd**, welches im Festkörper orange fluoreszierte. Durch die kovalente Verknüpfung mit einem blau-emittierenden 4-Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal wird das Emissionsmaximum hypsochrom zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 583 nm verschoben (Abbildung 70, **B**).

Die Quantenausbeuten Φ_f des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8g** ist mit 0.01 signifikant höher als für die isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, welche eine extrem schwache, kaum messbare Fluoreszenz in Lösung aufweisen, wobei das Cyano-Derivate **5cd** noch geringere Φ_f aufweist als **5c**. Die Φ_f im Festkörper weisen für alle drei verglichenen Systeme nahezu identische Werte auf.

Hinsichtlich des AIE- bzw. AIEE-Verhaltens zeigen sich signifikantere Unterschiede zwischen monomeren und dimeren Systemen. Zu beachten ist, dass die gemessenen Intensitäten nicht vergleichbar sind, da unter differierenden Bedingungen hinsichtlich der Vorschubgeschwindigkeit gearbeitet wurde. Generell war der Anstieg der Emissionsintensität bei Aggregation für das Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8g** geringer als für die beiden isoliert betrachteten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Zudem setzte die Aggregatbildung deutlich früher ein (Abbildung 70, **C**). Dies kann der klaren Polaritätsverteilung des Moleküls geschuldet sein, welches mit der Biphenyl-Brücke einen hydrophoben Kern aufweist, welcher im Zuge der Aggregation mutmaßlich durch Bildung lamellarer, stäbchenförmiger Aggregate vom umgebenden Wasser abgeschirmt wird. Wie zuvor beschrieben erhöht die kovalente Verknüpfung, möglicherweise durch die gebildeten lamellaren, stäbchenförmigen Aggregate bedingt, die Stabilität der Aggregate in Lösung.

Hinsichtlich der Lage der Emissionsmaxima bei Aggregation ist ein Verhalten analog zum Verhalten im Festkörper zu beobachten. Das Spektrum ähnelt in Form und Lage mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 510 nm eher Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd**, dessen Emissionsmaximum bei einem Wassergehalt von 90 % bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 520 nm liegt. Dennoch kann somit auch eine geringe, dem im Aggregat blau fluoreszierenden Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal geschuldete, hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums konstatiert werden (Abbildung 70, **D**).

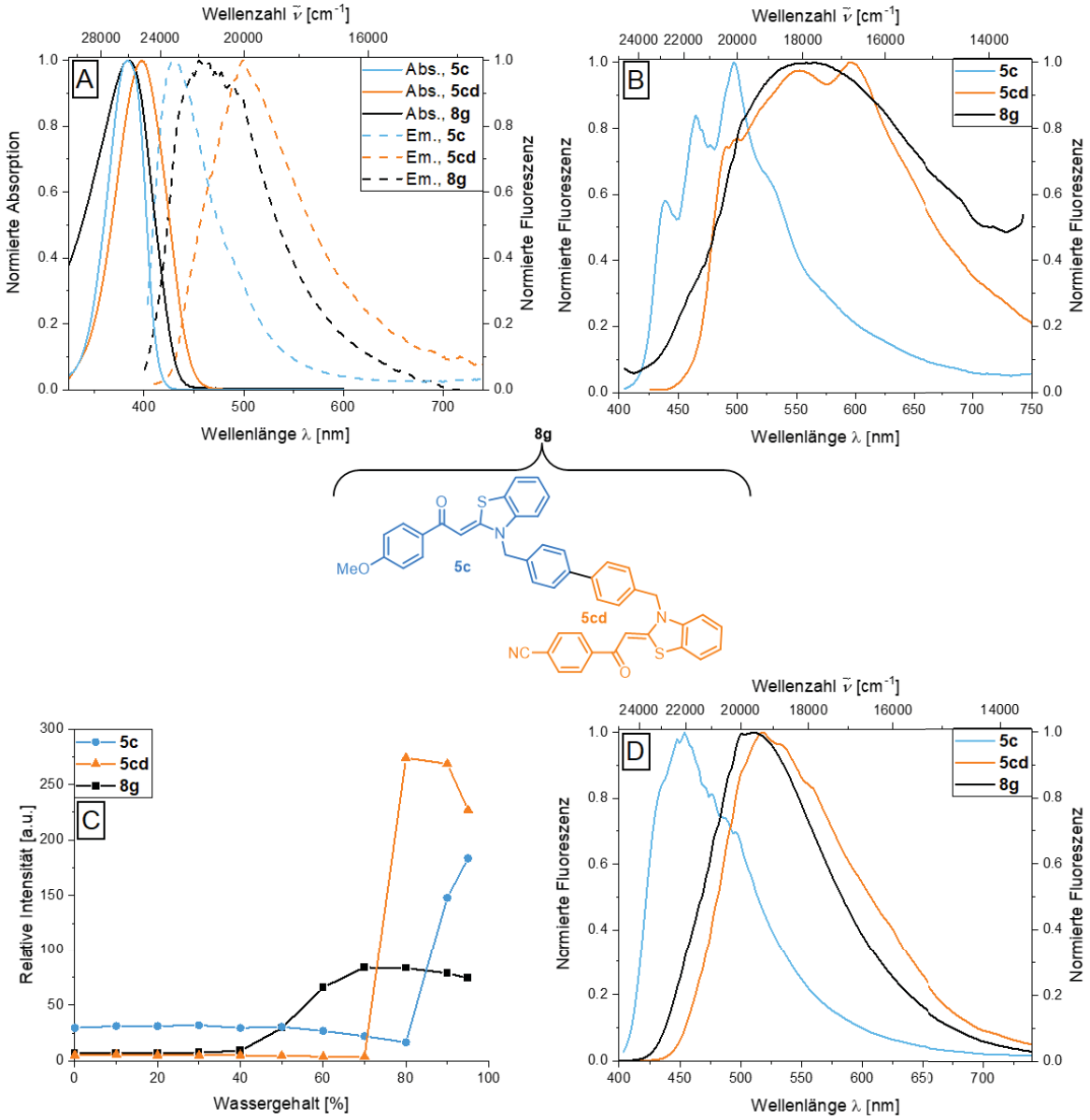


Abbildung 70: Absorptions- und Emissionsspektren in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**A**), Emissionsspektren im Festkörper (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**B**), Intensitätsverlauf bei Aggregation (**C**) und Emissionsspektren im Aggregat der Verbindungen **5c**, **5cd** und **8g** bei einem Wassergehalt von 90 % (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**D**).

Der für Verbindung **8g** beschriebene Trend lässt sich ebenfalls für die Mehrheit der untersuchten Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale beobachten, so auch für das Fluor-Cyano-substituierte Derivat **8r**. Bei diesem Derivat kann bei geringem Wassergehalt von 20 % ein leichter Anstieg der Fluoreszenzintensität von Φ_f = 0.01 zu 0.02 beobachtet werden. Es ist allerdings als unwahrscheinlich anzusehen, dass dieser Anstieg auf Aggregationseffekte zurückzuführen ist. Die Absorptionsspektren indizieren ebenfalls keine Aggregatbildung, daher ist eher eine schwache Fluoreszenzverstärkung auf Grundlage von polaritätsinduzierten

Solvatochromieeffekten anzunehmen. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes sinkt die Fluoreszenzintensität wieder ab. Erst ab einem Wassergehalt von 60 % kann die Bildung von Aggregaten sowie der simultane Anstieg der Intensität und die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtet werden, welche in einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 532 nm mit Φ_f = 0.08 bei einem Wassergehalt von 80 % kulminiert. Wie schon im Fall der Verbindung **8g**, sinkt die Emissionsintensität bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes, bleibt dabei allerdings auf hohen Niveau (Abbildung 71, **C** und **D**). Diese Beobachtung, ebenso wie die Absorptionsspektren und die erhöhte Stabilität deuten auf eine potentielle Bildung von lamellaren, stäbchenförmigen Aggregaten hin.[336]

Das „*Head-Tail*"-verknüpfte System **8k** zeichnet sich aufgrund des vergrößerten π-Systems durch eine ausgeprägtere Fluoreszenz aus mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 456 nm und einer Fluoreszenzquantenausbeute von Φ_f = 0.05. Zunächst sank bis zu einem Wassergehalt von 60 % die Fluoreszenzintensität, da durch die Erhöhung des Wasseranteils das Medium zunehmend polarer wurde. Gleichzeitig beginnt ab einem Wassergehalt von 60 % die Bildung der Aggregate. Das Absorptionsspektrum zeigt die für Aggregation typischen Effekte von Bandenverbreiterung über bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bis hin zu Streueffekten. Gleichzeitig fluoresziert die entsprechende Aggregatlösung grünlich mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 501 nm. Die weitere Erhöhung des Wassergehalts resultiert in einer kontinuierlichen Erhöhung der Emissionsintensität, welche ihr Maximum bei einem Wassergehalt von 80 % erreicht. Die Emissionsintensität hat sich somit auf das Doppelte der Ausgangsintensität erhöht, es kann eine Fluoreszenzquantenausbeute von Φ_f = 0.09 detektiert werden. Damit einhergehend wird die Emissionsfarbe ebenfalls rotverschoben, sodass die entsprechenden Aggregatlösungen mit einem Wassergehalt oberhalb von 70 % bei Anregung gelb lumineszieren. Das Emissionsmaximum ist lokalisiert bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Em.)}$ = 530 nm. Durch Erhöhung des Wassergehaltes auf 90 oder 95 % kommt es nur zu einem schwachen Absinken der Emissionsintensität (Abbildung 71, **A** und **B**). Gleichzeitig sind die entsprechenden Aggregatlösungen für einen Zeitraum von einem Tag stabil. Erst danach kann die Präzipitation der Aggregate beobachtet werden. Rein optisch unterscheiden sich die ausgefallenen Aggregate von den präzipitierten Aggregaten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundchromophore, welche entweder in Form von Kristalliten oder von amorpheren Strukturen ausfallen. Die koagulierten und später präzipitierten Strukturen sind von geordneter, jedoch nicht kristallartiger Natur. Dies kann als ein weiteres Indiz für eine geänderte Form der Aggregation aufgefasst werden, welche mittels mikroskopischer Methoden tiefergehend untersucht werden müsste.

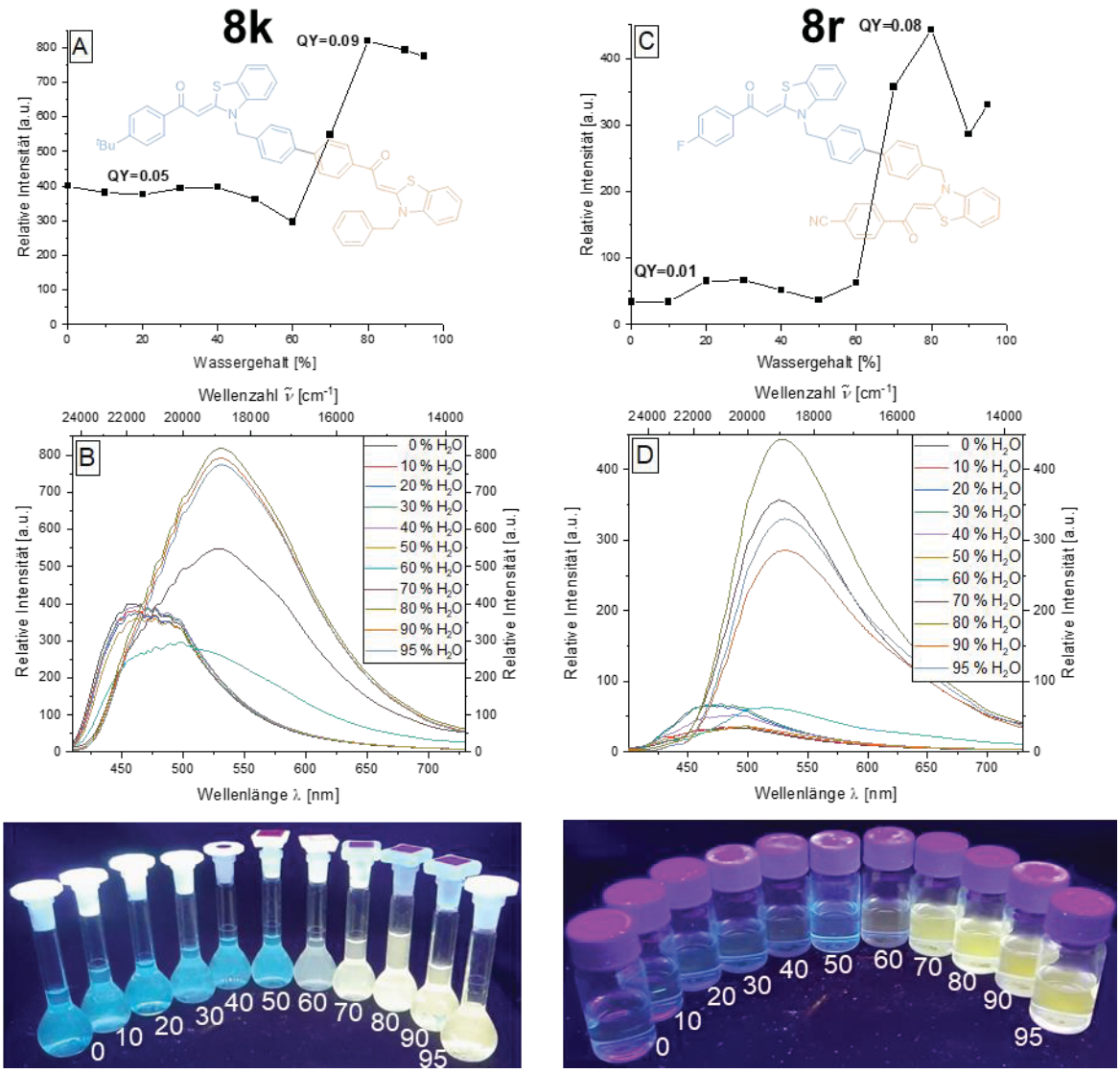


Abbildung 71: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A** und **C**) und Emissionsspektren der Verbindungen **8k** (**B**) und **8r** (**D**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **8k** und **8r** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Zuletzt sollen die Aggregationseigenschaften des Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8u** erläutert werden. Auch bei diesem Vertreter handelt es um einen AIEE-Chromophor. Bis zu einem Wassergehalt von 40 % lumineszierte der Chromophor blau, das Emissionsmaximum war bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm lokalisiert, die gemessene Fluoreszenz-quantenausbeute Φ_f beträgt unter 0.01. Ab einem Wassergehalt von 50 % kommt es zur Bildung von kleinen Aggregaten. Zwar steigt die Emissionsintensität noch nicht an, allerdings konnten im Zuge der absorptionsspektroskopischen Untersuchung erste Streueffekte beobachtet werden. Gleichzeitig kam es zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm. Die weitere Erhöhung des Wassergehaltes erbringt den Anstieg der Intensität der Emission, das Maximum ist schließlich bei einem

Wassergehalt von 80 % erreicht. Es kann eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_f = 0.09$ detektiert werden, die Aggregation führt folglich zu einer Verzehnfachung der Fluoreszenzintensität (Abbildung 72). Gemäß der zuvor geschilderten Hypothese der Bildung lamellarer, stäbchenförmiger Aggregate könnte für das Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal die Bildung einer doppelten lamellaren Struktur angenommen werden, bei der die beiden äußeren methylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale die Grenzfläche zum Solvent bilden und das verbrückende Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sowie die Biphenylmotive im Inneren der Schicht zu finden sind. Jedoch sinkt die Emissionsintensität bei fortschreitender Erhöhung des Wassergehalts auf 90 respektive 95 % deutlich ab. Gleichzeitig treten ausgeprägte Streueffekte im Absorptionsspektrum auf und die Aggregate fallen bereits 30 min nach Erstellung der entsprechenden Lösungen aus, sodass die Bildung stabilerer, doppelter lamellarer Aggregatstrukturen ausgeschlossen werden kann. Stattdessen deuten die vorliegenden Daten an, dass im Fall von trimeren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen amorphe Aggregate gebildet werden.

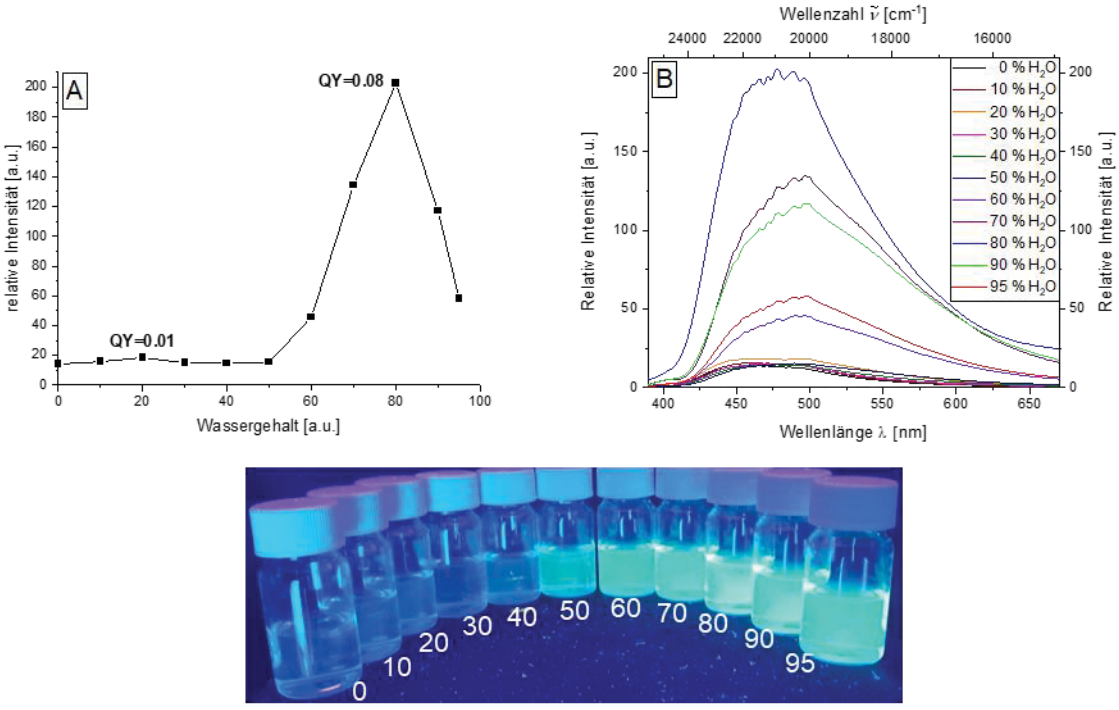


Abbildung 72: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindungen **8u** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **8u** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

3.3.4.1 Anwendung als Alkoholsensor

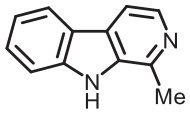
Derivat **8f**, bestehend aus einem 4-Methoxy- und einem 4-Fluor-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal, zeigt eine deutlich erkennbare Farbveränderung bei Aggregation, zurückzuführen auf die Kombination aus starken Elektronendonor und starken Elektronenakzeptor. Ab einem Wassergehalt von über 40 % wechselt die Emissionsfarbe von blau über grün, gelb, orange bis hin zu rot. Dieses Farbspiel erlaubt eine deutliche Unterscheidung zwischen den verschiedenen Wassergehalten. Deshalb sollte ein Weg gefunden werden, diese herausragende Aggregationseigenschaften für eine Anwendung auszunutzen. Als Vorbild sollten hierzu die Arbeiten von *Bunz* dienen, bei denen Grün fluoreszierende Proteine (GFPs) und Poly(arylenethinylene) als „chemische Zungen“ Anwendung fanden, um diverse Alkoholika wie Whisky oder Wein hinsichtlich des Alters, der Herkunft, des Geschmacks oder Ähnliches zu charakterisieren.[33, 337] Im Vergleich zu diesen *High-end* Anwendungen stellt dieses Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal ein vergleichsweise rudimentäres Werkzeug zur Diskriminierung verschiedener Alkoholgehalte dar, welches allerdings das Potential birgt, eine grobe, aber dennoch korrekte Analyse des Wassergehaltes verschiedener Alkoholika auf Grundlagen des diversifizierten Farbspektrums in aggregierter Form durchzuführen. Dazu wurde das Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8f** in verschiedenen Schnäpsen und Likören unter Verwendung des Ultraschallbads gelöst und die entsprechenden Emissionseigenschaften bestimmt. Zugleich wurden die Hintergrundspektren der verschiedenen Alkoholika aufgenommen und von den gemessenen Farbstoff-Alkoholspektren substrahiert.

Es muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass es nur möglich war, von klaren, farblosen alkoholischen Getränken eine auswertbare Analyse zu erhalten. Bei einer Färbung des Getränks, wie beispielsweise im Fall von Brandy, Cognac oder Whisky konnten keine korrekten Ergebnisse erzielt werden. Kohlensäurehaltige Alkoholika stellen ebenfalls ein Problem dar, hierzu muss die Kohlensäure mittels Behandlung im Ultraschallbad entfernt werden.

Die durch Substraktion erhaltenen Spektren wurden anschließend mit den erhaltenen Spektren der Eichmessung bestehend aus reinen Ethanol/Wassergemischen verglichen, wodurch der entsprechende Wassergehalt des jeweiligen Alkohols bestimmt und mit den Angaben des Herstellers verglichen werden kann.

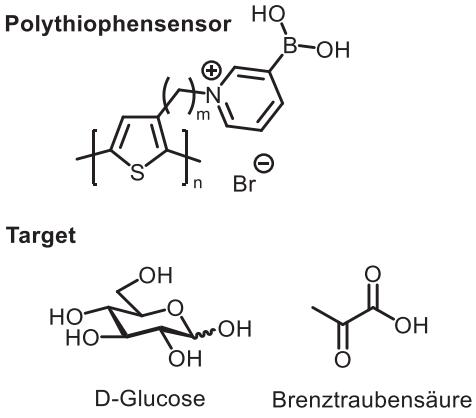
Bei Wassergehalten von 0 bis 40 % kann allerdings nicht unterschieden werden, welcher exakter Wassergehalt vorliegt, da kein nennenswerter Unterschied zwischen den einzelnen Punkten der Eichmessung vorliegt. Zur Analyse des Wassergehaltes konnte ausschließlich die Lage des entsprechenden Emissionsmaximums bzw. die beobachtbare Emissionsfarbe verwendet werden, die Fluoreszenzintensität kann als Parameter nicht verwendet werden, da diese zwischen Eichmessungen und Alkoholmessungen zu große Diskrepanzen aufweist.

Im Zuge der Untersuchung zeigte sich, dass diese Methode nicht auf den japanischen Reiswein Sake angewendet werden konnte, da dieser eine inhärente Eigenfluoreszenz aufweist, welche das Ergebnis der Wassergehaltanalyse verfälscht.
Ursächlich für dieses Verhalten des Sake ist der Alkaloid-Inhaltsstoff Harman, ein ß-Carbolin, welches in Lösung blau fluoresziert (Schema 137).[338]



Schema 137: Struktur des Harmans.

Einen Sensor zur Analyse diverser Sake-Typen auf Basis eines Poly(thiophens) konnte von *Minami* im Jahr 2021 vorgestellt werden (Schema 138).[339]



Schema 138: Sake-Sensor nach *Minami*.[339]

Es wurden mittels des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8f** zehn verschiedene Liköre und Schnäpse hinsichtlich ihres Wassergehaltes untersucht und mit den Angaben des Herstellers verglichen. Da die Fehlertoleranz der Untersuchung aufgrund der verwendeten Eichmessungen bei 10 % liegt, werden diese nachfolgend als Fehlerbalken eingefügt. Es konnten erfolgreich Pfefferminzschnaps, Haselnuss-Likör, Korn, Ouzo, Wodka, Gin, *Williams*-Birne, Cachaça, Sambucca und Pitu untersucht werden. Mit Ausnahme des Haselnuss-Likörs, bei welchem die vorhergesagte Menge an Wasser die Reale übertrifft, kann in sämtlichen Fällen der Wassergehalt korrekt vorhergesagt werden. Die vom Hersteller angegebene Menge an enthaltenem Wasser stimmt somit in neun von zehn Fällen mit dem determinierten Wassergehalt überein.
Folglich kann das AIEE-Verhalten des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8f** ausgenutzt werden, um mittels einer Fluoreszenzanalyse und der klaren Unterscheidbarkeit der Emissionsfarben den Wassergehalt diverser klarer Alkoholika zu bestimmen (Abbildung 73).

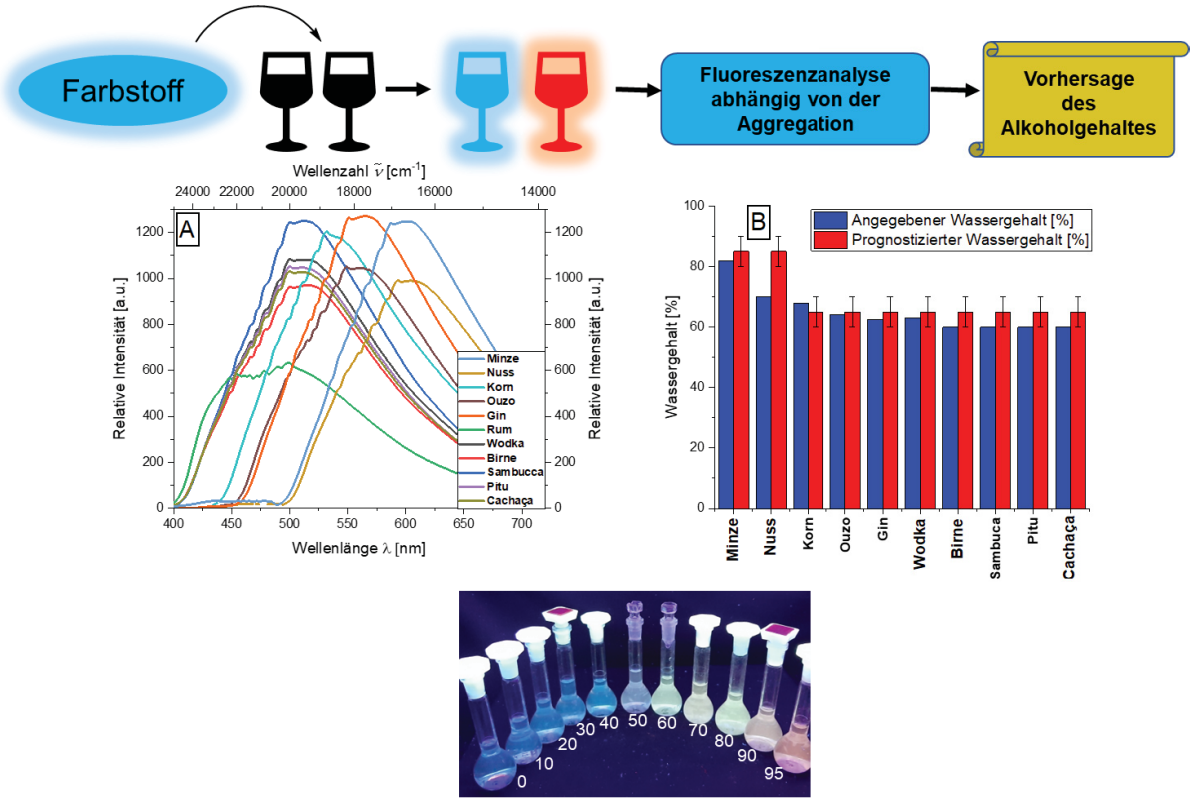


Abbildung 73: Oben: Graphische Illustration der Alkoholgehaltanalyse; Mitte: Emissionsspektren der Verbindung **8f** in verschiedenen Schnäpsen (**A**) (T = 298 K, c = 10^{-7} M, λ_{exc} = 378 nm) und Vergleich zwischen angegebenem und prognostiziertem Wassergehalt der verschiedenen Schnäpse (**B**); Unten: Augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **8f** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

3.3.5 Fazit

Die im Arbeitskreis *Müller* etablierte MBSK-Sequenz konnte nach einer intensiven Optimierungsstudie genutzt werden, um eine Substanzbibliothek bestehend aus 20 Homo- und Hetero-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **8** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten ausgehend von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Monomeren darzustellen. Des Weiteren konnte die MBSK-Sequenz genutzt werden, um ein Trisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal in sehr guter Ausbeute zu synthetisieren.

Wie bereits für die einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale beobachtet, kann das Substitutionsmuster genutzt werden, um eine vollständige Kontrolle über das Emissionsverhalten im Festkörper und das Aggregationsverhalten auszuüben. Im Gegensatz zu den zugrundeliegenden Monomeren lumineszieren die Systeme **8** blau bis grün in Ethanol, sodass bei Aggregation ein AIEE-Verhalten beobachtet werden kann, welches sowohl von der Konnektivität als auch von dem Substitutionsmuster stark abhängig ist. So führt eine „*Head-On*“-Verknüpfung zu einer Verstärkung der Emissionseigenschaften in Lösung, bei Dimethylamino-substituierten Derivaten verkehrt sich das Aggregationsverhalten in ein ACQ-Verhalten. Die ausgeprägte aggregationsinduzierte Änderung der Emissionsfarbe eines Derivates kann genutzt werden für ein Analytscreening, wie es beispielsweise zur Bestimmung des Wassergehalts diverser Alkoholika exerziert wurde.

Zur Erklärung des divergierenden Verhaltens der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kontrastierend zu den entsprechenden Monomeren wird als Hypothese die Bildung lamellarer, stäbchenförmiger Aggregate angenommen, da die erhobenen Daten in diese Richtung deuten. Zur Verifizierung dieser Annahme sollen die entsprechenden Aggregatlösungen mit mikroskopischen Methoden wie CLSM oder TEM untersucht und in ihrer Struktur und Morphologie charakterisiert werden.

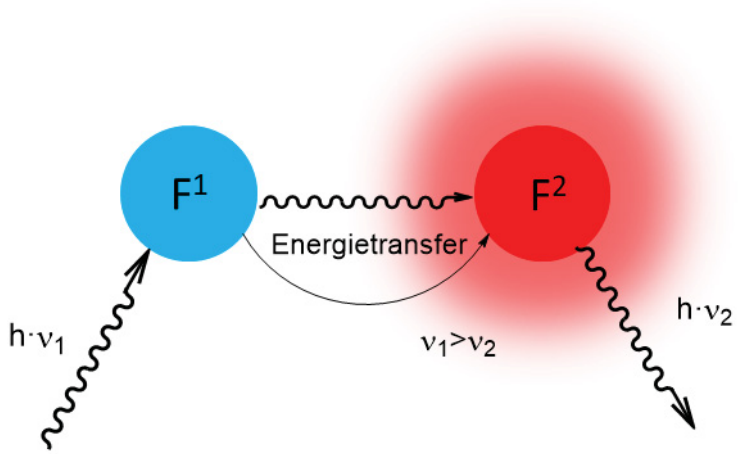
Ein weiterer Anknüpfungspunkt für fortführende Synthese und Studien der Stoffklasse **8** liegt in der Diversifizierung des Substitutionsmusters. So wurde bislang ausschließlich, sowohl für die „*Tail-On*“-, die „*Head-Tail*“- und die „*Head-On*“-Verknüpfung die *para*-Position genutzt. Es wäre daher von großem Interesse, sowohl eine Verknüpfung über die *meta*- und die *ortho*-Position für alle drei Verknüpfungsmodi zu untersuchen und mittels detaillierter Analyse der photophysikalischen Eigenschaften das Variationspotential dieser Verbindung zu untersuchen und vollends auszuschöpfen. Außerdem könnte der Versuch unternommen werden, durch Einführung von Substituenten an den Benzothiazol-Einheiten die Emissionseigenschaften, insbesondere die Fluoreszenzintensität in Aggregat und Festkörper zu verstärken.

3.4 Dritte Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore

3.4.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

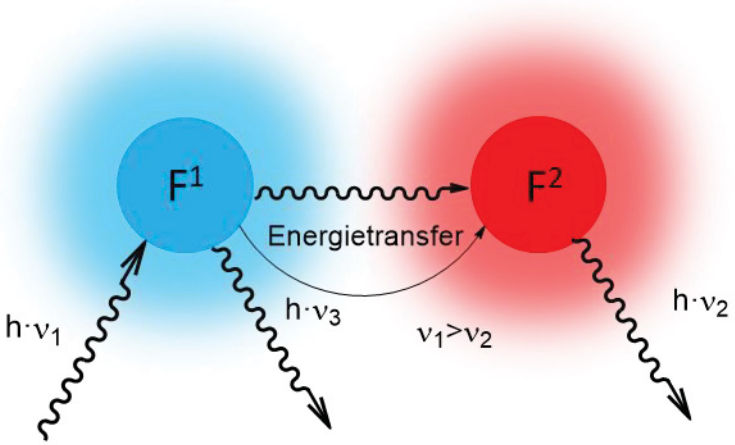
3.4.1.1 Energietransferprozesse

Energietransferprozesse können auftreten, wenn zwei elektronisch getrennte Chromophore F^1 und F^2 vorliegen. Angenommen, Chromophor F^1 wird optisch angeregt, wobei der angeregte Zustand des zweiten Chromophors F^2 energetisch unter dem von F^1 liegt, so kann es zu einer konzertierten Abregung des Donors F^1 und einer simultanen Anregung des Akzeptors F^2 kommen. Dieser Vorgang wird als Energietransfer bezeichnet. Bei der Betrachtung von Energietransferprozessen werden zwei Modi unterschieden. Im Rahmen eines vollständigen Energietransfers wird sämtliche eingestrahlte Energie von F^1 auf den anderen Chromophor übertragen, sodass ausschließlich der Akzeptor F^2 und nicht der Donor F^1 fluoresziert. Die Energie kann ausschließlich vom Donor F^1 zum Akzeptor F^2 übertragen werden (Schema 139).



Schema 139: Schematische Darstellung eines vollständigen Energietransfers.

Wird nur ein Teil der Energie übertragen, können sowohl Donor- als auch Akzeptor-Chromophor unabhängig voneinander fluoreszieren. Dies resultiert folglich in der Observation einer Mischfarbe (Schema 140).



Schema 140: Schematische Darstellung eines partiellen (frustrierten) Energietransfers.

Sind die räumlichen Abstände zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophor nicht zu gering und handelt es sich bei den beteiligten Übergängen um optisch erlaubte Übergänge, kommt es zu einem Transfer gemäß des *Förster*-Mechanismus,[340] auch bezeichnet als *Förster*-Resonanz-Energietransfer (FRET).[341] Zur spektroskopischen Untersuchung eines FRET-Prozesses muss zunächst die Fluoreszenz des reinen Donors gemessen werden, gefolgt von der Fluoreszenz des Donor/Akzeptor-Systems. Aus der Abnahme der Donor-Emission kann dann die FRET-Effizienz η_{FRET} errechnet werden. FRET-Prozesse dürfen nicht mit Emissions-Reabsorptions-Prozessen verwechselt werden. Bei diesen Prozessen kommt es zur Emission eines Photons des Donors, welches vom Akzeptor absorbiert wird. Der Abstand R geht in diesen Prozess reziprok quadratisch (R^{-2}) ein. FRET-Prozesse hingegen weisen eine deutlich stärkere Abstandsabhängigkeit auf, folglich kommt es zu einer Wechselwirkung des oszillierenden Nahfeldes des angeregten Donors und dem Akzeptor, welcher somit angeregt wird. Gemäß *Förster* handelt es sich dabei um eine Wirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten von Donor und Akzeptor.[342] Es existiert also eine ausgeprägte Wechselwirkung beider Elektronensysteme, wenn die jeweiligen Übergangsdipolmomente groß sind. Diese errechnen sich aus der strahlenden Ratenkonstante des Donors $k_{R,D}$ und der Oszillatorstärke des Akzeptors.

Im Zuge eines Energietransfers wird der Donor abgeregt, sodass das Donor-Fluoreszenzspektrum $F_D(\lambda)$ Informationen über die relevante *Franck-Condon*-gewichtete Zustandsdichte enthält. Die Informationen des simultan angeregten Akzeptors finden sich im entsprechenden Absorptionsspektrum $\varepsilon_A(\lambda)$. Da beide Prozesse simultan ablaufen, ist das nachfolgende Überlappungsintegral relevant, wobei das Fluoreszenzspektrum $F_D(\lambda)$ zuvor normiert werden muss:[343]

$$\int_0^\infty F_D(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \qquad (4)$$

Für die Ratenkonstante des FRET-Prozesses k_{FRET} ergibt sich unter Berücksichtigung der elektronischen Kopplung und der *Franck-Condon*-gewichteten Zustandssumme der folgende Ausdruck:

$$k_{FRET} = \frac{k_{R,D}}{R^6} \cdot \kappa^2 \cdot \frac{9 \cdot \ln(10)}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot n^4} \int_0^\infty F_D(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \qquad (5)$$

Der Term κ beschreibt die relative Orientierung von Donor und Akzeptor zueinander und *n* den Brechungsindex des Lösungsmittels. Die strahlende Ratenkonstante kann entweder über die sogenannte *Strickler-Berg*-Beziehung oder über die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und -lebensdauer τ des Donors ermittelt werden:[341c]

$$k_{R,D} = \Phi_f \cdot \frac{1}{\tau} \qquad (6)$$

Der Ausdruck für k_{FRET} kann durch die Einführung des *Förster*-Radius R_0 vereinfacht werden. Befinden sich Donor und Akzeptor in exakt diesem Abstand zueinander, gelten folgende Zusammenhänge:

$$k_D = \frac{1}{\tau}, \eta_{FRET} = \frac{1}{2} \Longrightarrow k_{FRET} = k_D = \frac{1}{\tau} \qquad (7)$$

k_{FRET} kann auch anders ausgedrückt werden und hängt, wie auch die FRET-Effizienz η_{FRET} von der 6. Potenz des Abstandes ab.

$$k_{FRET} = k_D \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^6, \eta_{FRET} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \qquad (8)$$

Folglich kann der *Förster*-Radius R_0 wie folgt formuliert werden:[341c, 344]

$$R_0^6 = \frac{\kappa^2 \cdot 9 \cdot \ln(10)}{128 \cdot \pi^5 \cdot N_A \cdot n^4} \cdot \Phi_f \int_0^\infty F_D(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda \qquad (9)$$

FRET ist ein winkelabhängiger Prozess, so hängt die FRET-Ratenkonstante k_{FRET} über den Term κ^2 von der relativen Orientierung von Donor und Akzeptor ab. Stehen beide Chromophore im 180° Winkel zueinander beträgt κ^2 = 1, bei einem Winkel von 90° nimmt κ^2 einen Wert von 0 an.

Chromophore sind allerdings in den seltensten Fällen starr miteinander verbunden, stattdessen nehmen die relativen Orientierungen eher isotrope Verteilungen an. Des Weiteren führt Rotationsdiffusion zu Umorientierungen. Für eine isotrope Verteilung, welche sich auf der

Zeitskala eines FRET-Prozesses nicht ändert, gilt κ^2 = 0.476, hingegen gilt für eine isotrope Verteilung, welche sich auf der Zeitskala eines FRET-Prozesses schnell ändert, $\kappa^2 = \frac{2}{3}$. Bei der Mehrzahl der FRET-Studien wird dieser Wert angenommen.[345]

Försters-Theorie schließt einen Energietransfer aus, wenn einer oder beide Übergänge verboten sind. Dies gilt beispielsweise für einen Triplett-Triplett-Energietransfer. Trotzdem finden solche Transferprozesse gemäß dem sogenannten *Dexter*-Mechanismus statt.[346] Bei einem *Dexter*-Prozess kommt es zu einem simultanen Transfer eines Elektrons und eines Lochs, wobei der Gesamtspin des Systems erhalten bleibt. Das Matrixelement für den *Dexter*-Prozess fällt exponentiell mit dem Abstand ab, was eine Folge aus dem Überlapp der beteiligten Molekülorbitale darstellt. Daher finden Energietransfers nach *Dexter* nur bei sehr geringen Abständen statt.[347] Dieser Triplett-Triplett-Transfer (TTT) kann so zum Beispiel als Indikator in der Polymerphysik und in der Biophysik von Peptiden für den Kontakt zweier Moleküle benutzt werden.[348]

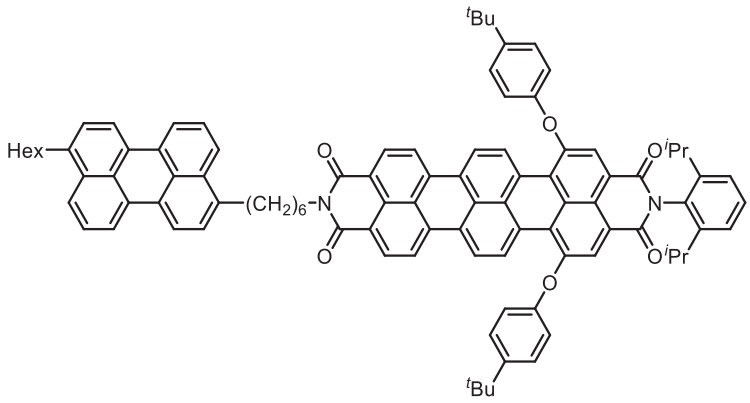
3.4.1.2 Bichromophore

Bi- oder auch Multichromophore zeichnen sich dadurch aus, dass zwei oder mehr Chromophore kovalent miteinander verbunden, jedoch nicht vollständig durchkonjugiert sind, sodass die π-Systeme beider Chromophore unabhängig nebeneinander vorliegen und durch einen Spacer getrennt sind. Ein Spacer kann zudem gegebenenfalls einen strahlungslosen Energietransfers unterbinden. Bi- oder Multichromophore weisen gegenüber separierten Einzelchromophoren einige Vorteile auf. So können beispielsweise Interaktionen zwischen den Chromophoren auftreten, wie strahlende Energietransferprozesse, Excimer- oder Exciplexbildung. Außerdem wird die Absorption von Licht verbessert und es können neuartige photophysikalische Eigenschaften, die mehr als nur die Summe der Eigenschaften der Einzelchromophore sind, aufgeklärt werden. Folglich bieten Bi- und Multichromophore eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten. So können Bichromophore effektiv in Solarzellen genutzt werden, wodurch das Sonnenlicht über einen breiteren Bereich absorbiert werden kann. Dieses Prinzip ist vergleichbar mit dem Lichtsammelkomplex der Photosynthese,[349] welcher auch als „Antennenkomplex“ in organischen Solarzellen verwendet werden.[350]

Donor-Akzeptor-Chromophor-Komplexe finden auch in der Biochemie häufig Anwendung. Hierbei wird der zuvor beschriebene FRET-Prozess ausgenutzt, um Abstände bei Peptiden und Biomolekülen aufgrund der Abstandsabhängigkeit des FRET-Prozesses zu ermitteln.[351]

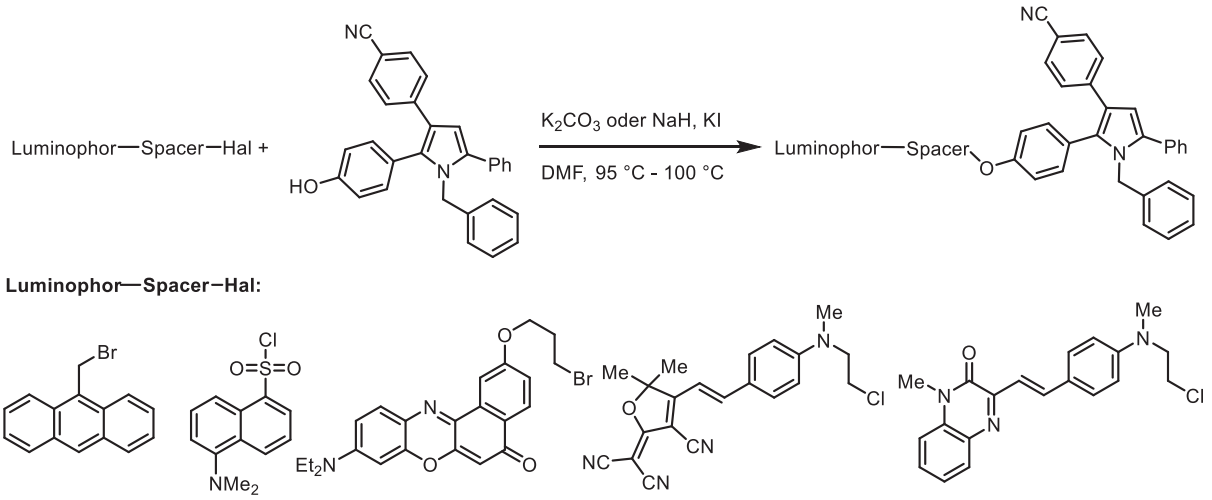
Ein besonderes Augenmerk bei Bi- oder Multichromophor-Systemen liegt darauf, neue Mischfarben und, als Hauptziel, Weißlicht-Emission zu generieren. Hierzu ist das Vorliegen eines partiellen, frustrierten Energietransfers nötig, damit sämtliche Chromophore unabhängig voneinander fluoreszieren können, wobei nicht nur eine Feinjustierung hinsichtlich der

auftretenden Emissionsfarben der einzelnen Chromophore, sondern auch der respektiven Intensität vonnöten ist. Der Gesamtfarbeindruck ist folglich eine Mischung aller emittierten Farben. Bei Abdeckung des gesamten Spektrums des sichtbaren Lichts oder wenn die emittierten Farben komplementär sind, kann eine Weißlicht-Emission auftreten. Aufgrund der hohen anwendungstechnischen Relevanz von Weißlicht-Emission handelt es sich hierbei um ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet in Industrie und Wissenschaft. Beispielsweise sind WOLED-Poly- bzw. Oligomere (*white organic light emitting device*) interessante Anwendungen dieses Konzeptes.[352] Auch ist es gelungen mittels des kombinierten Einbaus von Nilrot und Pyren an einen DNA-Strang, eine Weißlicht-Emission zu generieren.[353] *Müllen* gelang es mittels eines maßgeschneiderten Perylen-Terrylen-Bichromophors, die genaue Modulation eines Energietransfers auf Einzelmolekülebene zu untersuchen (Schema 141).[354]



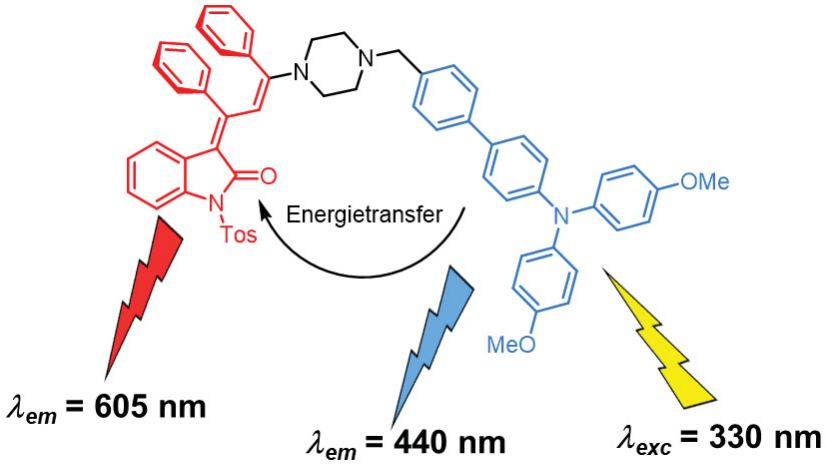
Schema 141: Dual emittierender Perylen-Terrylen-Bichromophor nach *Müllen*.[354-355]

Grotkopp konnte im Rahmen einer konsekutiven Vierkomponentenreaktion blau emissive Pyrrole synthetisieren, welche in einer Level-2-Transformation mit diversen rot emissiven Fluorophoren zu Bichromophoren umgesetzt werden konnten (Schema 142). Es konnten von ausgewählten Beispielen partielle Energietransferprozesse beobachtet werden. So ergaben die blaue und rot-orange Emission der Einzelchromophore eine magenta-rosafarbene Emission des Bichromophors.[355]



Schema 142: Pyrrol-Bichromophorsynthese nach *Grotkopp*.[355]

Auch können sich unterschiedliche photophysikalische Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich des Aggregationsverhaltens, der verschiedenen Chromophore bei kovalenter Verknüpfung zu Bichromophoren konstruktiv ergänzen. Im Falle der Indolon-Merocyanin-Triphenylamin-Bichromophore konnte eine aggregationsinduzierte duale Emission (AIDE) und ein partieller Energietransfer beobachtet werden. Die Kombination aus der blauen Emission des Triphenylamins ($\lambda_{max(Em)}$ = 440 nm) und der roten Emission des Indolon-Merocyanins ($\lambda_{max(Em)}$ = 605 nm) bei Aggregation resultierte in einer spektroskopisch nachgewiesenen Weißlicht-Emission (Schema 143).[55a]

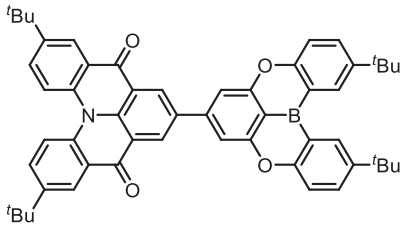


Schema 143: Aggregationsinduzierte duale Emission mit Energietransfer des Indolon-Merocyanin-Triphenylamin-Bichromophors.[55a]

Auch konnten die Indolon-Merocyanine zusätzlich noch zu entsprechenden Dimeren weiterentwickelt werden.[356]

Liao gelang es 2021, einen Hetero-Bichromophor darzustellen, welcher aus zwei multiresonanten TADF-Chromophoren besteht. Der Bichromophor zeigt ebenfalls TADF-Eigenschaften und kann als Summe der singulären Chromophore aufgefasst werden. Er weist

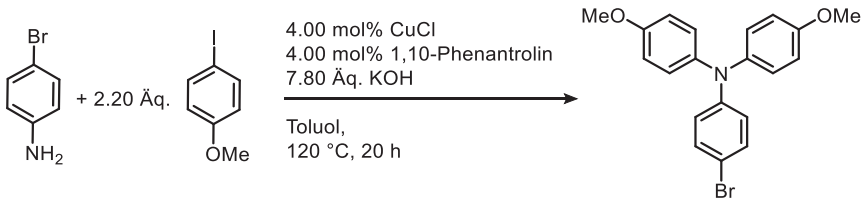
eine extrem hohe Farbreinheit auf und zeigt eine sehr hohe Effizienz beim Einbau in Devices (Schema 144).[357]



Schema 144: TADF-Hetero-Bichromophor nach *Liao*.[357]

3.4.2 Edukte

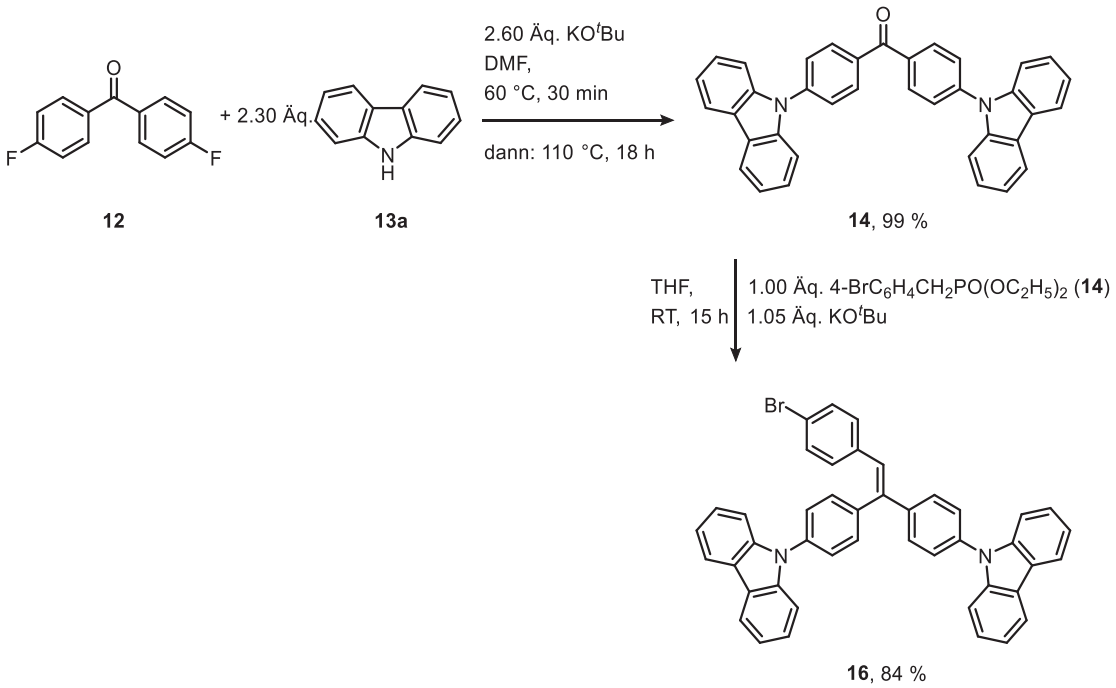
Zur Darstellung neuartiger Bichromophore sollten zunächst blauemittierende Chromophore synthetisiert werden, um die unterschiedlichen Emissionseigenschaften dieser Farbstoffe in später aufgebauten Bichromophor-Systemen auszunutzen und mit denen der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale zu kombinieren. So konnte mittels einer *Ullmann*-Kupplung ein substituierter Triphenylamin-Chromophor (**11a**) ausgehend von 4-Iodanisol (**9a**) und 4-Bromanilin (**10b**) unter Cu^{I}-Katalyse und Verwendung von 1,10-Phenanthrolin als Ligand und Kaliumhydroxid als Base in einer Ausbeute von 75 % dargestellt werden (Schema 145).[358]



10b **9a** **11a**, 75 %

Schema 145: Synthese des Triphenylamin-Chromophors.[358]

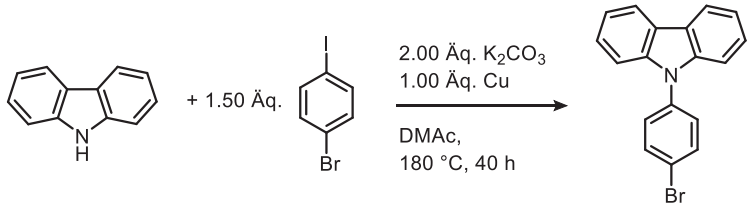
Des Weiteren konnte ein festkörperfluoreszentes Carbazol-substituiertes Triphenylethen-Derivat **16** über eine zweistufige Synthese dargestellt werden. Hierzu wurde zunächst 4,4‘-Difluordiphenylmethanon (**12**) mit Carbazol (**13a**) zur Reaktion gebracht und das entstandene Dicarbazol-Benzophenon **15** in einer zweiten Synthese mit Diethyl-(4-brombenzyl)phosphonat (**15**) versetzt. Somit konnte das finale Produkt **16** in einer Gesamtausbeute von 83 % dargestellt werden (Schema 146).[146b]



12 **13a** **14**, 99 % **16**, 84 %

Schema 146: Synthese des Carbazol-substituierten Triphenylethen-Derivat **16**.[146b]

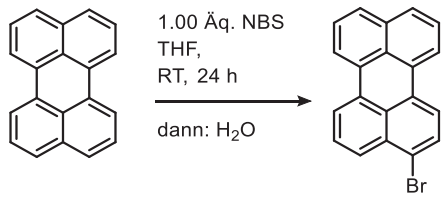
Carbazol (**13a**) konnte mit Iodbrombenzol (**9b**) ebenfalls genutzt werden, um mittels *Ullmann*-Kupplung unter Kupfer-Katalyse mit Kaliumcarbonat als Base in siedendem Dimethylacetamind einen weiteren, blau emittierenden Phenylcarbazol-Chromophor **17** in einer Ausbeute von 99 % zu synthetisieren (Schema 147).[359]



13a **9b** **17**, 99 %

Schema 147: Synthese des Phenylcarbazol-Chromophors **17**.[359]

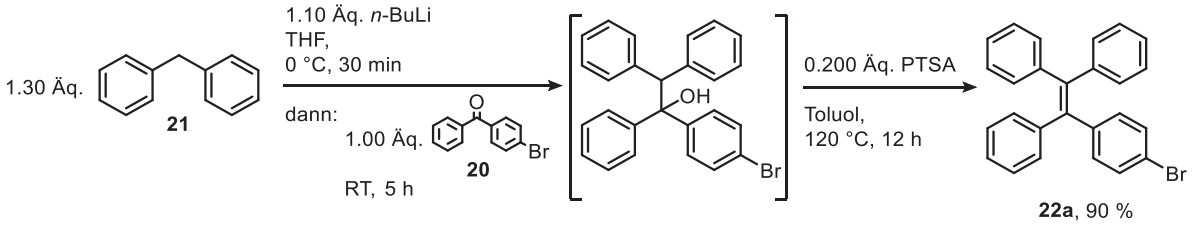
Mittels des Bromierungsagenz *N*-Bromsuccinimid konnte Perylen (**18**) einfach bromiert werden, wodurch das 3-Bromperylen (**19**) mit einer Ausbeute von 99 % dargestellt werden konnte (Schema 148).[360]



18 **19**, 99 %

Schema 148: Synthese des 3-Bromperylen (**19**).[360]

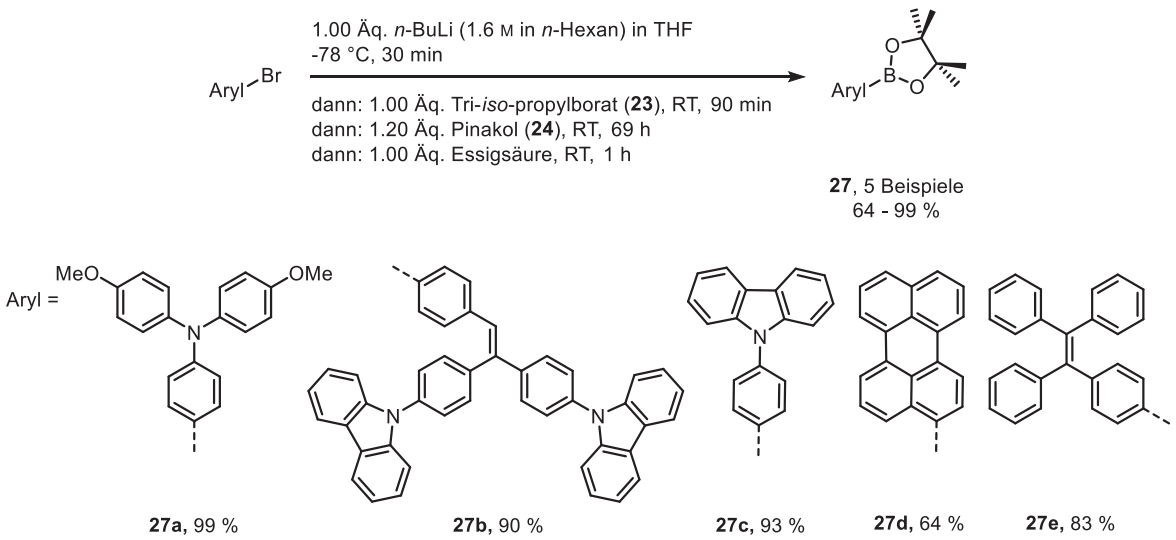
Zur Synthese des prototypischen AIE-Chromophors Tetraphenylethen wurde zunächst Diphenylmethan (**21**) mittels *n*-BuLi deprotoniert und anschließend mit 4-Brombenzophenon (**20**) versetzt, sodass intermediär 1-(4-Bromphenyl)-1,2,2-triphenylethan-1-ol gebildet wurde. Dieses konnte ohne weitere Reinigung mittels 4-Toluolsulfonsäure (PTSA) dehydratisiert werden, sodass das 4-Bromtetraphenylethen (**22a**) mit einer Ausbeute von 90 % synthetisiert werden konnte (Schema 149).[361]



Schema 149: Synthese des Tetraphenylethen-Derivates **22a**.[361]

Sämtliche Verbindungen, mit Ausnahme des 3-Bromperylen (**19**), welches keiner zusätzlichen Reinigung bedurfte, konnten nach der säulenchromatographischen Reinigung analysenrein gewonnen und charakterisiert werden.

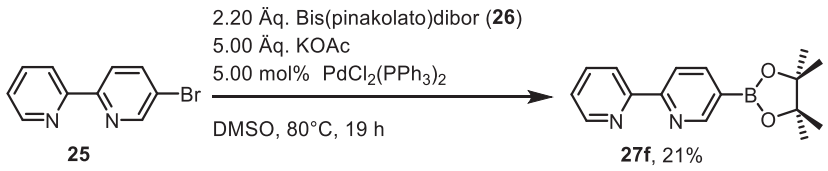
Ausgehend von den bromierten Fluorophoren konnten Boronsäureester dargestellt werden. Hierzu wurden die Fluorogene zunächst mittels *n*-Butyllithium einem Brom-Lithium-Austausch unterzogen und die lithiierte Spezies mit Tri-*iso*-propylborat (**23**) boryliert, bevor mittels Pinakol (**24**) eine Umesterung zum entsprechenden Pinakolboronsäureester **27** vorgenommen wurde (Schema 150).[362]



Schema 150: Synthese der Pinakolboronsäureester **27**.[362]

Es konnten somit fünf Beispiele in Ausbeuten von 64 bis 99 % dargestellt werden. Hierbei war es möglich, sämtliche synthetisierte Fluorogene mittels dieser Reaktionssequenz in die entsprechenden Boronsäureester **27** zu überführen.

Brombipyridin (**25**) konnte ebenfalls in den entsprechenden Boronsäureester **27f** übergeführt werden, jedoch wurde hierzu nicht das Lithiierungs-Borylierungs-Umersterungsprotokoll verwendet. Stattdessen wurde auf die Reaktionsführung einer *Miyaura*-Borylierung zurückgegriffen und die Borylierung unter Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid-Katalyse mit Bis(pinakolato)dibor (**26**) als Borquelle und Kaliumacetat als Base durchgeführt, wodurch das borylierte Bipyridin **27f** in einer Ausbeute von 27 % generiert werden konnte (Schema 151).[363]



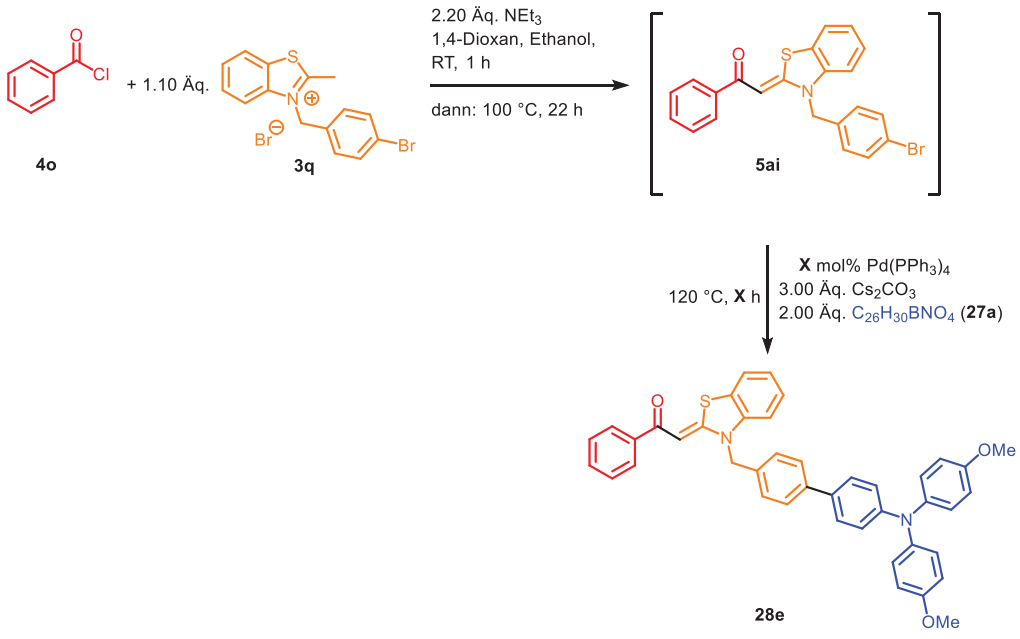
Schema 151: Synthese des borylierten Bipyridins **27f**.[363]

Die Verbindungen **27** wurden säulenchromatographisch gereinigt und konnten somit analysenrein gewonnen werden.

3.4.3 Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore 28

Um die bestehenden Systeme der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale weiterzuentwickeln, sollten divers substituierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** mit den zuvor aufgebauten blauen Emittern kombiniert werden, um somit Zugang zu erhalten zu neuartigen, idealerweise kommunizierenden Bichromophore, deren Eigenschaften mehr sind als nur die Summe der isolierten Einzelchromophore. Es bestand somit die Erwartung, neue Mischfarben zu erschließen und Energietransferprozesse beobachten zu können, da beide Chromophore verknüpft, aber aufgrund der Methylenfunktionalität des *N*-Benzyl-Aroyl-*S,N*-Ketenacetals nicht konjugiert sind. Als einfache und robuste Kreuzkupplungsreaktion zur Verbindung der beiden Chromophore wurde die *Suzuki*-Kupplung identifiziert. Als halogenierte Komponente konnte hier das *N*-Brombenzyl-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal eingesetzt werden. Die blauen Emitter konnten durch die zuvor vorgestellte Methode boryliert werden.

Im Zuge der dieser Arbeit vorangegange Masterarbeit konnte eine neuartige Ein-Topf-Synthese ausgehend von Säurechloriden **4** und 4-Brombenzylbenzothiazoliumbromid (**3q**) etabliert werden.[58] Der erste Reaktionsschritt zur *in situ* Darstellung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale konnte unter den in Kapitel 3.2 beschriebenen, standardisierten Reaktionsbedingungen der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale durchgeführt werden. Die anschließende *Suzuki*-Kupplung wurde unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator, 3.00 Äquivalenten der Base Cäsiumcarbonat und 2.00 Äquivalenten des entsprechenden Boronsäureesters bei 120 °C durchgeführt. Diese Bedingungen entsprechen den Reaktionsbedingungen für die in der zugrundeliegenden Masterarbeit etablierten vergleichbaren Ein-Topf-Sequenz (Schema 152).[58]



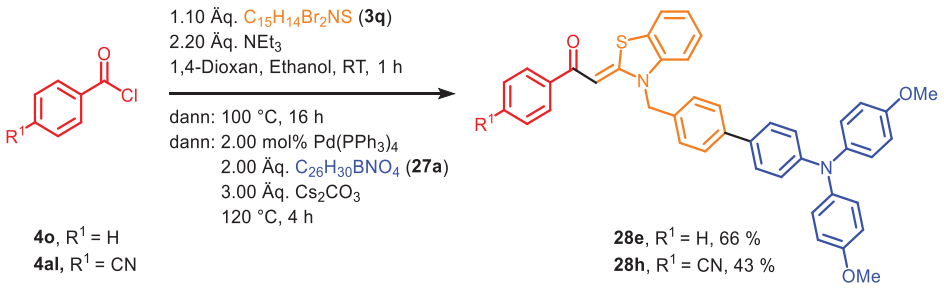
Schema 152: Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung des Bichromophors **28e**.

Hinsichtlich der Reaktionszeit und der Katalysatormenge wurde eine Optimierungsstudie durchgeführt, um eine Verringerung beider zu erzielen. Es zeigte sich, dass die Verringerung der Reaktionszeit von 24 auf schließlich 4 h zu einer Erhöhung der Ausbeute von 35 auf 62 % führte. Des Weiteren konnte die Katalysatormenge ohne Ausbeuteverlust von 5.00 auf 2.00 mol% reduziert werden. Eine Reduktion der Reaktionszeit auf 2 h erbrachte eine Reduktion der Ausbeute (Tabelle 15).

Tabelle 15: Optimierungsstudie zur Darstellung des Bichromophors **28e**.

Eintrag	Reaktionszeit in [h]	Katalysator [mol%]	Ausbeute [%]
1	24	5	35
2	16	5	31
3	6	5	42
4	4	5	62
5	4	3	63
6	4	2	66
7	2	5	52

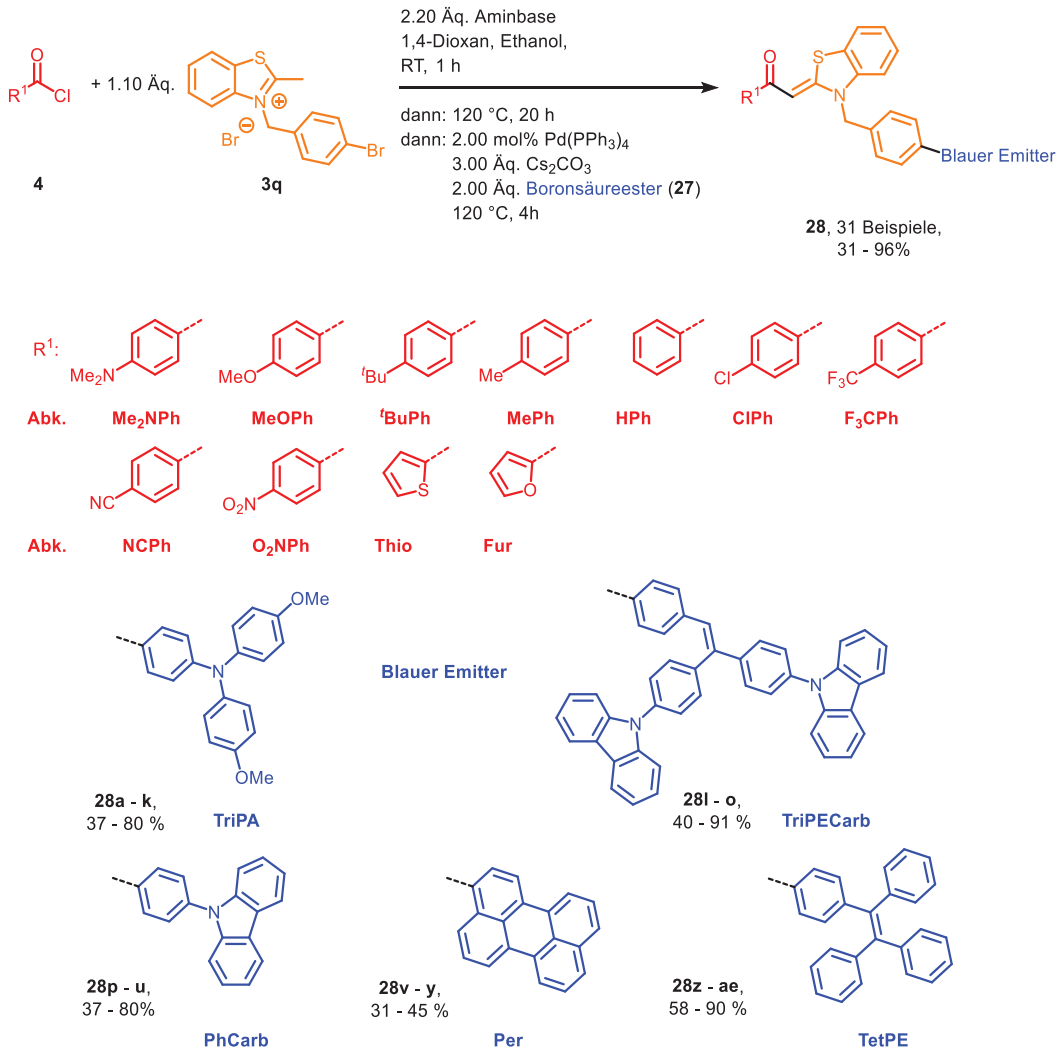
Diese optimierten Reaktionsbedingungen konnten genutzt werden, um im Zuge der diese Arbeit antezedierenden Masterarbeit unter Verwendung der optimierten Additions-Eliminierungs-*Suzuki*-Kupplungs-Ein-Topf-Sequenz zwei Beispiele der Triphenylamin-Bichromophore in Ausbeuten von 43 und 66 % zu synthetisieren. Es konnten hierbei Benzoylchlorid (**4o**) und 4-Cyanobenzoylchlorid (**4al**) eingesetzt werden (Schema 153).



Schema 153: Im Rahmen der dieser Arbeit antezedierenden Masterarbeit dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28e** und **28h**.

Diese Reaktionsbedingungen konnten benutzt werden, um neben weiteren Triphenylamin-Bichromophoren zusätzlich auch eine Varianz hinsichtlich des blauen Emitters zu erzielen. Insgesamt war es möglich 31 neuartige Bichromophorsysteme aufzubauen. Diese 31 Bichromophore verteilen sich auf elf Triphenylamin-Bichromophore in Ausbeuten von 37 bis

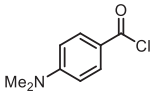
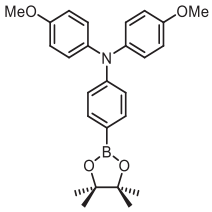
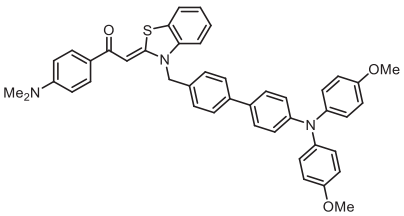
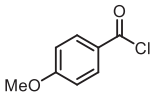
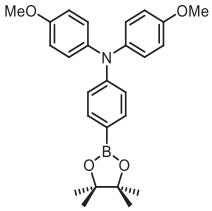
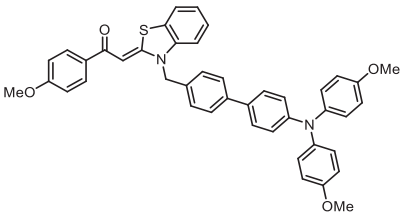
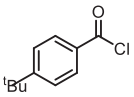
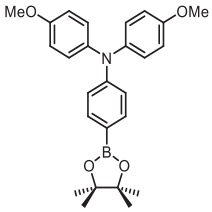
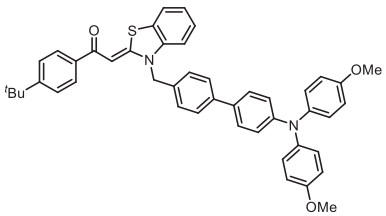
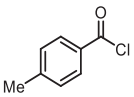
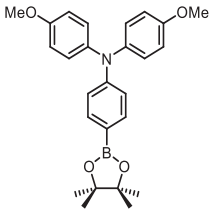
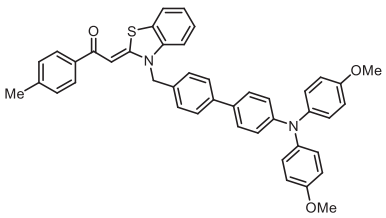
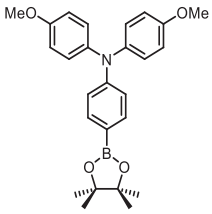
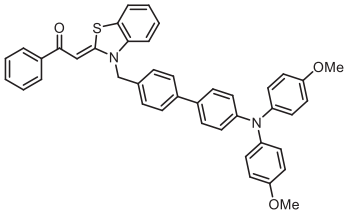
80 %, vier Triphenylethendicarbazol-Bichromophore in Ausbeuten von 40 bis 91 %, sechs *N*-Phenylcarbazol-Bichromophoren in Ausbeuten von 37 bis 80 %, vier Perylen-Bichromophore in Ausbeuten von 31 bis 45 % und sechs Tetraphenylethen-Bichromophore in Ausbeuten von 58 bis 90 %. Des Weiteren konnte eine Bandbreite an Säurechloriden für die Umsetzung genutzt werden. Es konnten von elektronenschiebenden Substituenten wie Dimethylamino- und Methoxy-Substituenten bis hin zu elektronenziehenden Substituenten wie Cyano- oder Nitro-Gruppen, auch heterocyclische Säurechloride wie Furoyl- und Thiophenoylchlorid erfolgreich eingesetzt werden (Schema 154). Hinsichtlich der isolierten Ausbeuten konnte der Trend beobachtet werden, dass elektronenziehende Substituenten zumeist zu niedrigeren Ausbeuten führten. Tatsächlich ist dieser Effekt am ausgeprägtesten bei Trifluormethyl-substituierten Verbindungen, da hier bereits bei der Darstellung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale eine geringere Reaktivität als bei Donoren aber auch als bei stärkeren Akzeptoren festgestellt werden konnte. Für die Perylen-Bichromophore konnten durchgehend niedrigere Ausbeuten nach Isolierung erzielt werden. Dies ist auf die deutlich erschwerte Trennung des Produktes vom überschüssigen Boronsäureester zurückzuführen.



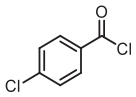
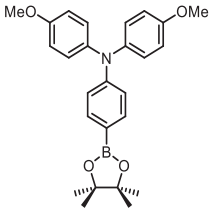
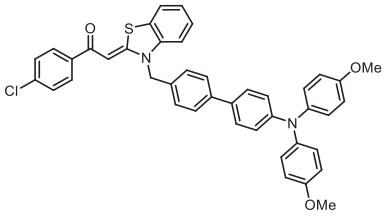
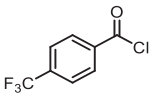
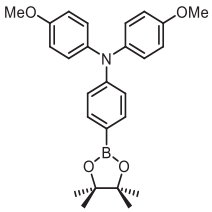
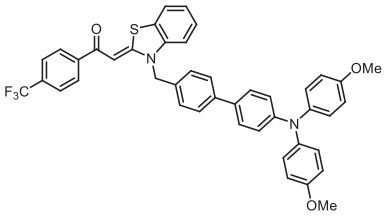
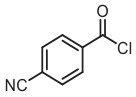
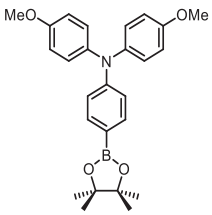
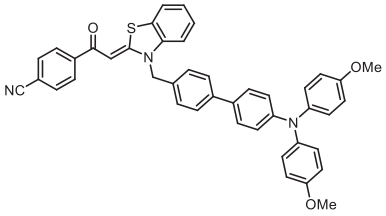
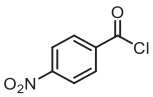
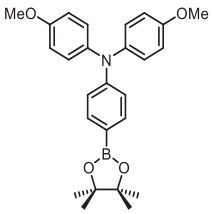
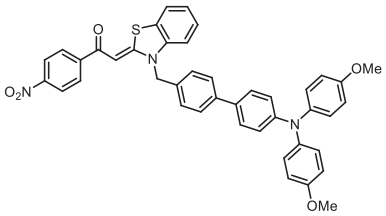
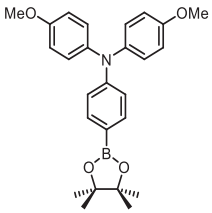
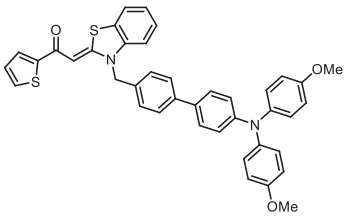
Schema 154: Darstellung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen ausgehend von Säurechloriden **4** und Benzothiazoliumsalzen **3**.

Nachfolgend sind die dargestellten Bichromophore mit isolierten Ausbeuten sowie die zugrundeliegenden Edukte tabellarisch aufgeführt (Tabelle 16).

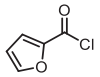
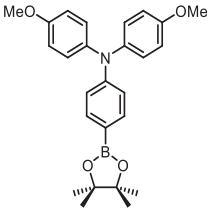
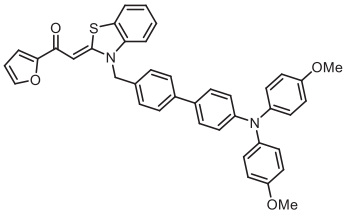
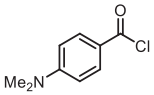
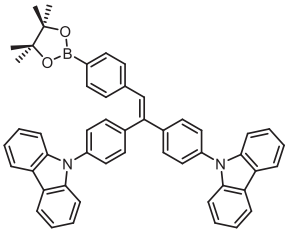
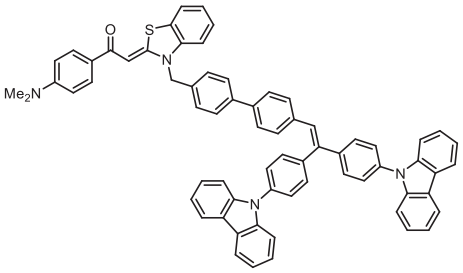
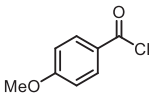
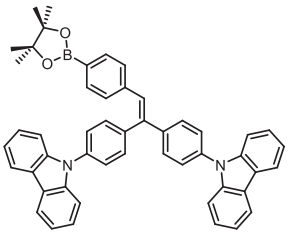
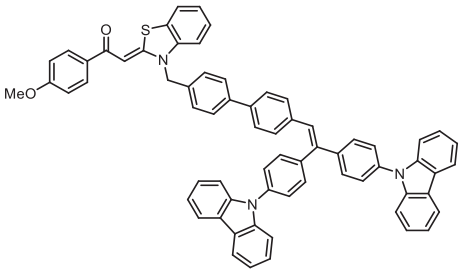
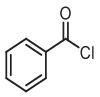
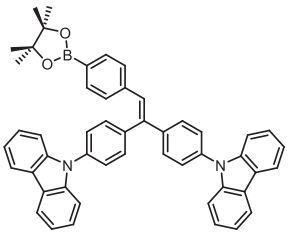
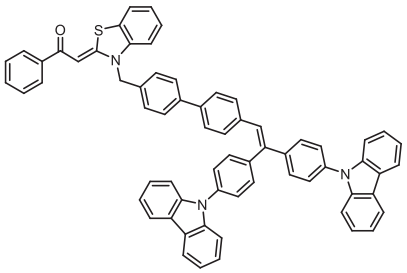
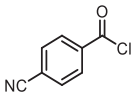
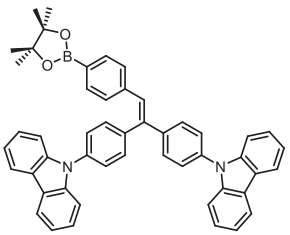
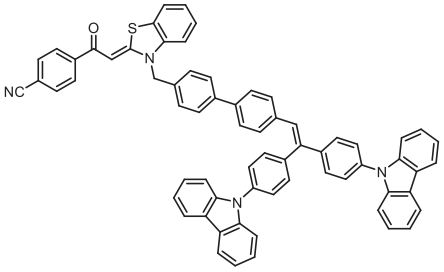
Tabelle 16: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Boronsäureester **27**	Produkt **28**
1[a]	 **4a**	 **27a**	 **28a**, 72 %
2	 **4b**	 **27a**	 **28b**, 79 %
3	 **4g**	 **27a**	 **28c**, 80 %
4	 **4j**	 **27a**	 **28d**, 77 %
5[b]	 **4o**	 **27a**	 **28e**, 66 %

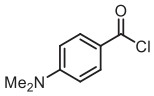
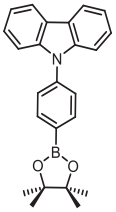
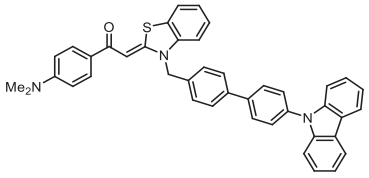
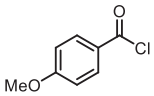
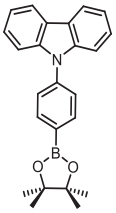
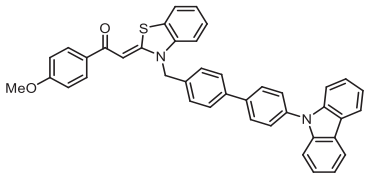
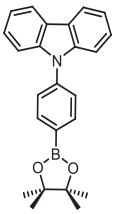
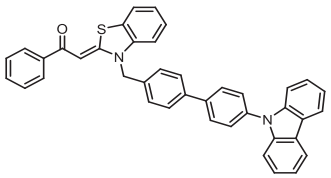
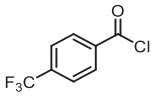
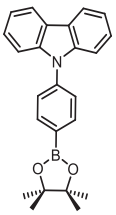
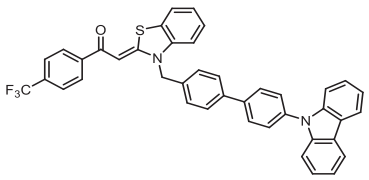
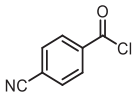
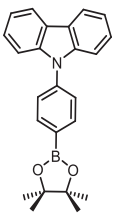
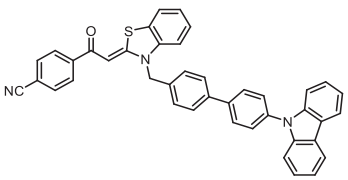
Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Boronsäureester **27**	Produkt **28**
6	 **4x**	 **27a**	 **28f**, 57 %
7	 **4ak**	 **27a**	 **28g**, 37 %
8[b]	 **4al**	 **27a**	 **28h**, 43 %
9	 **4an**	 **27a**	 **28i**, 59 %
10	 **4aq**	 **27a**	 **28j**, 77 %

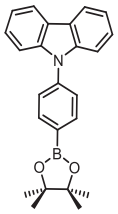
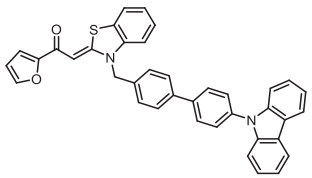
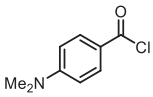
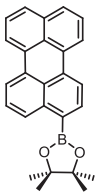
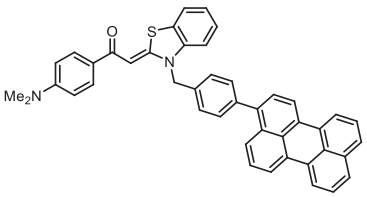
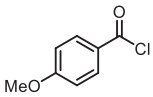
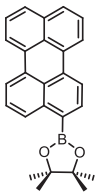
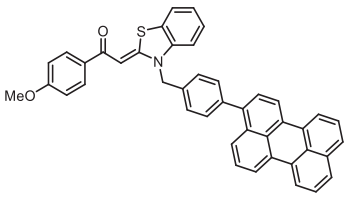
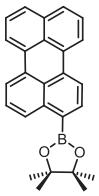
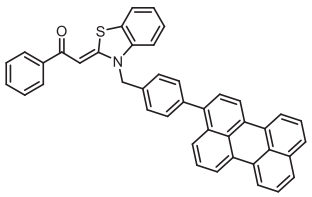
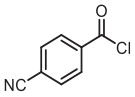
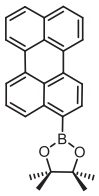
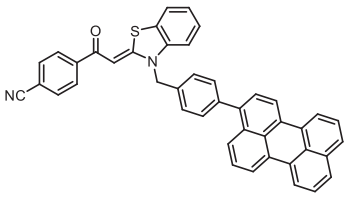
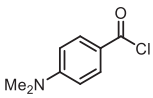
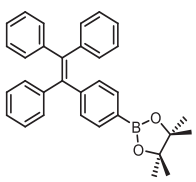
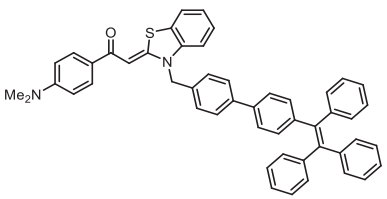
Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Boronsäureester **27**	Produkt **28**
11	 **4ar**	 **27a**	 **28k**, 62 %
12[a]	 **4a**	 **27b**	 **28l**, 48 %
13	 **4b**	 **27b**	 **28m**, 91 %
14	 **4o**	 **27b**	 **28n**, 40 %
15	 **4al**	 **27b**	 **28o**, 66 %

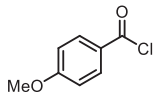
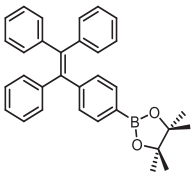
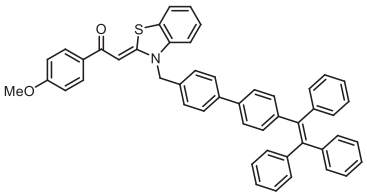
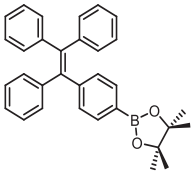
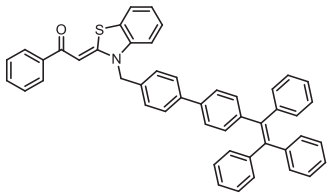
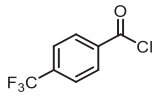
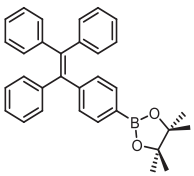
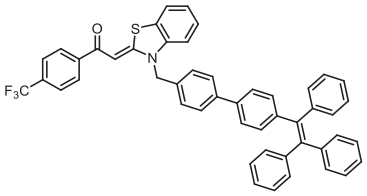
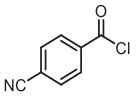
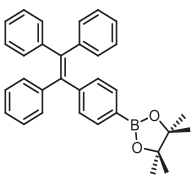
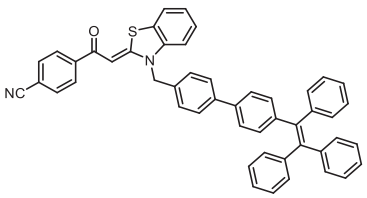
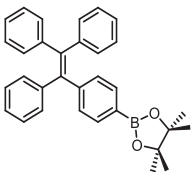
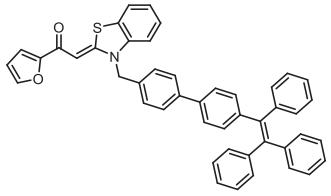
Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Boronsäureester **27**	Produkt **28**
16[a]	 **4a**	 **27c**	 **28p**, 96 %
17	 **4b**	 **27c**	 **28q**, 72 %
18	 **4o**	 **27c**	 **28r**, 86 %
19	 **4ak**	 **27c**	 **28s**, 58 %
20	 **4al**	 **27c**	 **28t**, 46 %

Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Boronsäureester **27**	Produkt **28**
21	 **4ar**	 **27c**	 **28u**, 75 %
22[a]	 **4a**	 **27d**	 **28v**, 45 %
23	 **4b**	 **27d**	 **28w**, 31 %
24	 **4o**	 **27d**	 **28x**, 38 %
25	 **4al**	 **27d**	 **28y**, 33 %
26	 **4a**	 **27e**	 **28z**, 68 %

Fortsetzung Tabelle 16: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

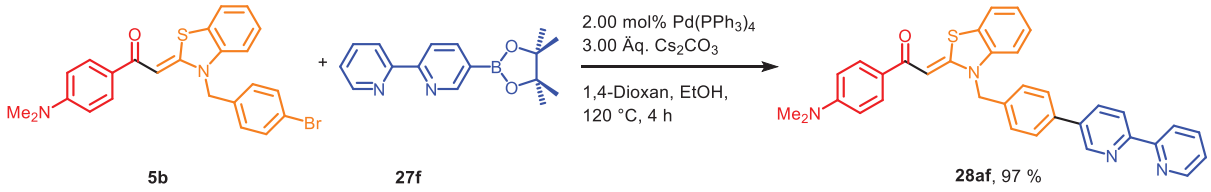
Eintrag	Säurechlorid **4**	Boronsäureester **27**	Produkt **28**
27	 **4b**	 **27e**	 **28aa**, 90 %
28	 **4o**	 **27e**	 **28ab**, 84 %
29	 **4ak**	 **27e**	 **28ac**, 59 %
30	 **4al**	 **27e**	 **28ad**, 79 %
31	 **4ar**	 **27e**	 **28ae**, 88 %

[a]: Diisopropylethylamin wurde anstelle von Triethylamin als Base und ausschließlich 1,4-Dioxan wurde als Lösungsmittel verwendet. Ethanol wurden im zweiten Reaktionsschritt hinzugegeben.

[b]: Dieser Ansatz wurde im Zuge der dieser Arbeit zugrundeliegenden Masterarbeit durchgeführt.[58]

Zusätzlich ist festzuhalten, dass aufgrund der Erkenntnisse bei der Darstellung der Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale beim Einsatz von Dimethylaminobenzoylchlorid (**4a**) Diisopropylamin anstelle von Triethylamin eingesetzt wurde. Zusätzlich wurde Ethanol erst im zweiten Schritt der Ein-Topf-Sequenz, der *Suzuki*-Kupplung, hinzugegeben.

Ein weiteres Derivat der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore, welches als potentiell bikomplexierendes Agenz identifiziert wurde, konnte in einer Einzelschritt-*Suzuki*-Kupplung dargestellt werden. Hierzu wurde 4-Dimethylamino-4-Brom-*N*-Benzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5b** mit boryliertem Bipyridin **27f** umgesetzt. Analog wurden zur etablierten Ein-Topf-Reaktion 2.00 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) als Katalysator und 3.00 Äquivalente Cäsiumcarbonat als Base eingesetzt. Die Reaktion wurde bei 120 °C 4 h lang gerührt, wodurch das gewünschte Bipyridin-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-System **28af** in einer Ausbeute von 97 % erhalten werden konnte (Schema 155).

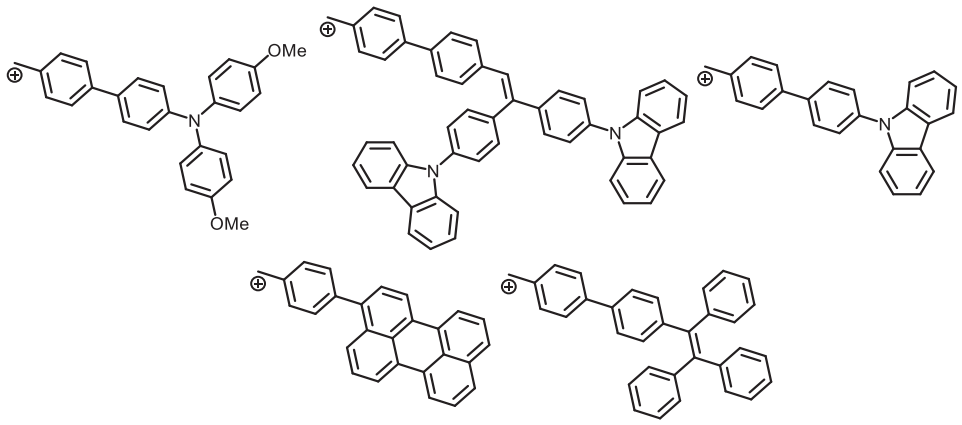


5b **27f** **28af**, 97 %

Schema 155: Synthese des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bipyridin-Bichromophors **28af**.

3.4.4 Strukturaufklärung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore 28

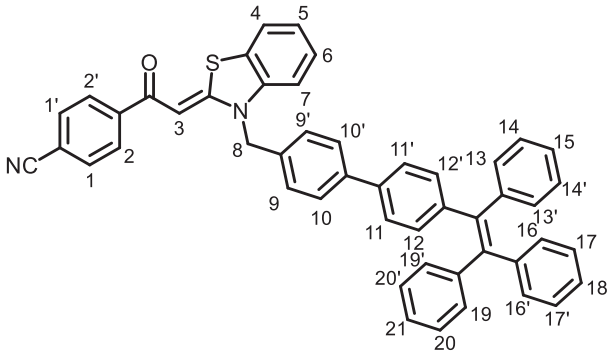
Die Identifizierung der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie, mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie. Im Zuge der massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindungen kann ein unerwartetes Verhalten beobachtet werden. So kann nicht in allen Fällen der Molekülpeak der entsprechenden Verbindungen gefunden werden, welche die erfolgreiche Darstellung der gewünschten Produkte indizieren. Stattdessen können die Produkte einer Benzylspaltung beobachtet werden. Es kann sowohl das entsprechende Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Fragment als auch das um eine Tolyl-Einheit verlängerte Fragment des eingesetzten blauen Emitters detektiert werden, sodass dies als Beleg einer erfolgreichen Synthese angesehen werden kann, da dieses Fragment nur nach erfolgreicher *Suzuki*-Kupplung auftreten kann (Schema 156). Wie für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme üblich, können die Molekülfragmente nur in einfach protonierter Form detektiert werden. Die reinen Molekülpeaks können hingegen nicht beobachtet werden.



Schema 156: Im Massenspektrum beobachtete Molekülfragmente der Bichromophore **28**.

Die Strukturaufklärung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28**, gelingt mittels ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren sowie unter Verwendung zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC.

Die Zuordnung der charakteristischen Protonensignale der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore soll beispielhaft anhand der Tetraphenylethen-Verbindung **28ad** erfolgen (Schema 157). Neben den typischen Signalen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale können die Signale des sekundären Chromophors beobachtet werden, sodass das resultierende NMR-Spektrum eine Kombination der isolierten Einzelchromophore darstellt.



Schema 157: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des Tetraphenylethen-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophor **28ad**.

Die Protonen H^8 ergeben ein Singulett-Signal mit einem Integral von 2, welches bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.69 auftritt und charakteristisch für das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Kerngerüst ist. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal in Form eines Dublett mit einer Kopplungskonstante von 7.5 Hz bei δ 8.15 kann eindeutig auf die Protonen H^2 der Aroyl-Einheit zurückgeführt werden aufgrund der räumlichen Nähe zum Sauerstoff der Carbonyleinheit. Es kann ein Multiplett bei δ 7.27 – 7.30 mit einem Integral von 1 beobachtet werden. Dieses kann dem Proton H^7 der Benzothiazol-Einheit zugeschrieben werden, da das NOESY-Spektrum einen Kreuzpeak zu den Protonen der Methyleneinheit des Benzylrests zeigt. Das Proton H^5 ergibt ein Multiplett-Signal bei δ 7.45 – 7.47. Diese Zuordnung kann durch einen Kreuzpeak zwischen diesem Signal und dem Signal des Protons H^7 im COSY-Spektrum rationalisiert werden. Das Multiplett bei chemischen Verschiebungen zwischen δ 7.34 und 7.43 mit einem Integral von 5 ist auf eine Überlagerung diverser Signale zurückzuführen. So legen Kreuzpeaks zu den Protonen H^7 und H^5 im NOESY-Spektrum nahe, dass dieses Multiplett das Signal des Protons H^6 der Benzothiazol-Einheit enthält. Des Weiteren können Kreuzpeaks zu dem Signal der Methylenprotonen bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.69 beobachtet werden. Daher ist es naheliegend anzunehmen, dass dieses Multiplett zusätzlich durch das Signal der Protonen H^9 des Benzylrests hervorgerufen wird. Zuletzt enthält das diskutierte Multiplett mutmaßlich das Signal der Protonen H^{11}, wie Kreuzpeaks im COSY-Spektrum nahelegen. Ein weiteres Multiplett tritt bei δ 7.80 – 7.85 auf. Es kann sowohl ein Kreuzpeak zu den Signalen der Protonen H^2 der Aroyl-Einheit sowie zum Proton H^5 im NOESY-Spektrum beobachtet werden. Ebenso können Kreuzpeaks zu den weiteren Protonensignalen der Benzothiazol-Einheit im COSY-Spektrum beobachtet werden. Somit ist das genannte Multiplett-Signal bei δ 7.80 – 7.85 der Überlagerung der Protonen H^1 der Aroyl-Einheit und des Protons H^4 der Benzothiazol-Einheit zuzuschreiben. Ein auftretendes Dublett bei δ 7.57 mit einer Kopplungskonstante von 9.2 Hz kann den Protonen H^{10} der Benzylfunktionalität zugeordnet werden, da ein Kreuzpeak zum Multiplett-Signal der Protonen H^9 und H^{11} im NOESY-Spektrum auftritt. Zuletzt kann das Multiplett-Signal bei chemischen Verschiebungen

von δ 7.01 – 7.14 mit einem Integral von 18 der Überlagerung der Protonen H^{12} bis H^{21} der Tetraphenylethen-Einheit zugesprochen werden. Außerdem legen Kreuzpeaks zu den Protonen H^2 der Aroyl-Einheit und den Protonen H^8 der Methyleneinheit den Schluss nahe, dass das Signal des Methin-Protons H^3 Teil dieses Multipletts ist.

Zur Illustration dieser Diskussion ist im Folgenden das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **28ad** abgebildet mit der entsprechenden Zuordnung der einzelnen Protonen (Abbildung 74).

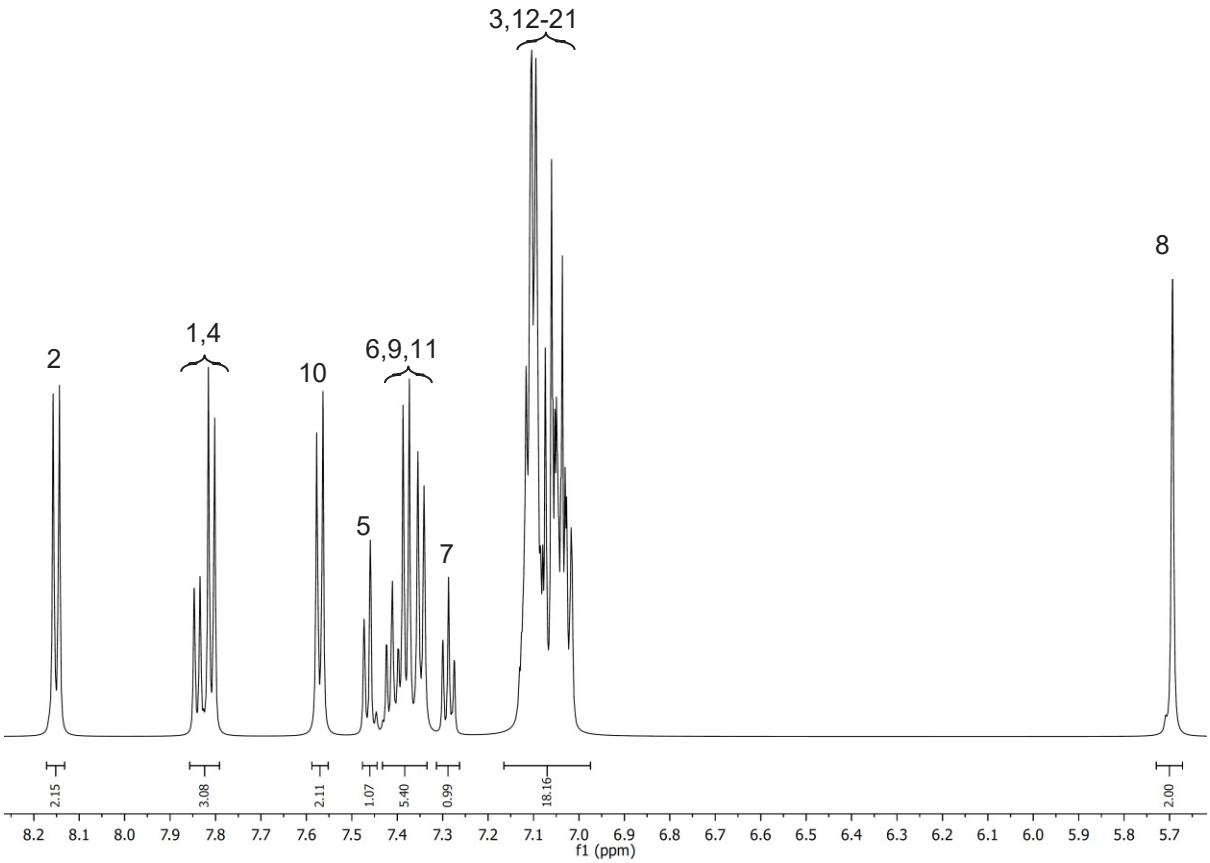
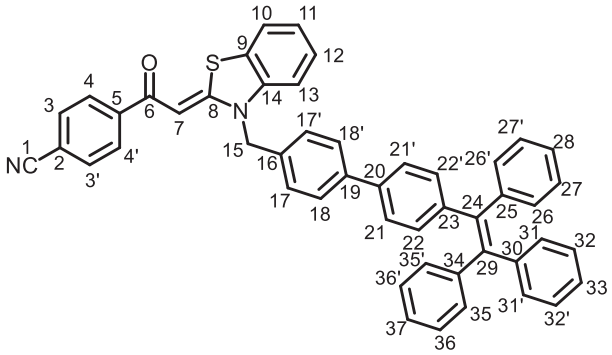


Abbildung 74: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **28ad** (Aceton-d_6, 600 MHz, 293 K).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **28ad** wies alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne auf. Außerdem konnten sämtliche Signale eindeutig zugeordnet werden. Diese Zuordnung der einzelnen Signale konnte unter Anwendung der Erkenntnisse des zugehörigen DEPT-135-Spektrums sowie der entsprechenden HSQC- und HMBC-Spektren erhalten werden. Des Weiteren konnten die zugrundeliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Spektren zu Vergleichszwecken herangezogen werden (Schema 158).



Schema 158: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des Tetraphenylethen-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophor **28ad**.

Erneut enthält die diskutierte Struktur ausschließlich einen sekundären Kohlenstoffkern, Kern C^{15}, welcher aufgrund des negativen Signals im DEPT-135-Spektrum eindeutig dem Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 48.7 zugeordnet werden kann. Ein weiteres, charakteristisches Signal des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Kerngerüsts stellt das Signal des tertiären Kohlenstoffkerns C^7 dar, welches mittels Vergleich mit Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Eduktspektren dem Signal bei δ 87.5 zugesprochen werden kann. Als quartärer Kohlenstoffkern, welcher verantwortlich ist für das Signal bei δ 111.1, kann Kohlenstoffkern C^2 identifiziert werden, da Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zu den Protonen der Aroyl-Einheit auftreten. Kohlenstoffkern C^{13} erzeugt das Signal bei δ 113.7, da das HSQC-Spektrum einen Kreuzpeak zum Signal des Protons H^7 aufweist. Für das Auftreten des Signals eines quartären Kohlenstoffkerns bei δ 118.3 kann C^1 verantwortlich gemacht werden, wie Vergleiche mit dem zugrundeliegenden Spektrum des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Edukts zeigen. Die Signale bei δ 122.6 und 123.4 werden durch die Kohlenstoffkerne C^{12} und C^{11} erzeugt, da entsprechende Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum sowie Kreuzpeaks zu den Protonen des Benzothiazols im HMBC-Spektrum beobachtet werden können, wobei das weiter tieffeldverschobene Signal dem Kohlenstoffkern C^{11} zuzuordnen ist. Bei δ 125.9 tritt ein Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns mit erhöhtem Integral auf, welches mutmaßlich auf das Signal des Kohlenstoffkerns C^{17} zurückzuführen ist, da ein Kreuzpeak zu den Methylenprotonen des Benzylrestes im HMBC-Spektrum beobachtet werden kann. Die extreme Proximität der auftretenden Signale bei δ 126.45, 126.49 und 126.54 sowie die identische Intensität und ein Kreuzpeak zum Multiplett der Tetraphenylethenprotonen sowohl im HSQC- als auch im HMBC-Spektrum erlauben die Schlussfolgerung, dass diese Signale durch die *para*-ständigen Kohlenstoffkerne C^{28}, C^{33} und C^{37} des Tetraphenylethens hervorgerufen werden. Ein auftretender Kreuzpeak im HSQC-Spektrum erlaubt die Zuordnung des Signals bei einer chemischen Verschiebung von δ 126.9 zum Kohlenstoffkern C^{10} des Benzothiazols. Die Kohlenstoffkerne C^{21} und C^{22} sind vermutlich den Signalen bei δ 127.1 und 127.2 zuzuordnen, da ein Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum Multiplett-Signal bei δ 7.34 – 7.43 des ^{1}H-NMR-

Spektrums beobachtet wird. Außerdem treten im HMBC-Spektrum die relevanten Kreuzpeaks zu den Signalen des Benzylrests auf. Ein Kreuzpeak zum entsprechenden Protonensignal im HSQC-Spektrum erlaubt die Zuordnung des Signals bei δ 127.65 zum tertiären Kohlenstoffkern C^{18} des Benzylrests. Die drei bei sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen von δ 127.72, 127.75 und 127.77 auftretenden Signale tertiärer Signale können aufgrund eines Kreuzpeaks zum Multiplett der Tetraphenylethenprotonen im HSQC-Spektrum, den Kohlenstoffkernen C^{27}, C^{32} und C^{36} zugeordnet werden. Der identische Kreuzpeak im HSQC-Spektrum legt den Schluss nahe, dass die beiden Signale bei δ 131.0 und 131.1 durch die verbleibenden tertiären Kohlenstoffkerne C^{26}, C^{31} und C^{35} des Tetraphenylethens erzeugt werden, wobei die Signale zwei der Kohlenstoffkerne überlagern. Der direkte Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum Signal der entsprechenden Aroyl-Protonen erlaubt die Zuordnung des Signals bei δ 131.6 den Kohlenstoffkernen C^{4}, die observierte Tieffeldverschiebung kann mit der räumlichen Nähe der Carbonylgruppe begründet werden. Die Nähe zur Cyanogruppe sowie die auftretenden Kreuzpeaks zu den Protonensignalen der Aroyl-Einheit im HMBC-Spektrum ermöglichen die Zuordnung des Signals bei δ 132.2 zu den Kohlenstoffkernen C^{3}. Alle weiteren, bei tieferem Felde auftretenden Signale können als Signale quartärer Kohlenstoffkerne identifiziert werden, da keine Signale im DEPT-135-Spektrum beobachtet werden. Kohlenstoffkern C^{16} ist verantwortlich für das Signal bei δ 134.3, da das HMBC-Spektrum Kreuzpeaks zu den Signalen der Protonen der Benzyleinheit sowie der Methylenprotonen aufweist. Der Kohlstoffkern C^{5} generiert das Signal bei δ 138.0, da das HMBC-Spektrum Kreuzpeaks zu den Protonensignalen der Aroyl-Einheit aufweist. Aufgrund eines HMBC-Kreuzpeaks zum Signal der Protonen H^{11} kann geschlussfolgert werden, dass die Signale bei chemischen Verschiebungen von δ 139.8 und 140.0 auf die Kohlenstoffkerne C^{20} und C^{23} zurückzuführen sind. Ein Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Multiplett der Protonen des Tetraphenylethens erlaubt die Identifizierung des Signals bei δ 140.5 als Überlagerung der Signale der Kohlenstoffkerne C^{25}, C^{30} und C^{34} des Tetraphenylethens. Der Kohlenstoffkern C^{19} erzeugt das Signal bei δ 141.3, da das HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak dieses Signals zu den Protonen H^{11} des Benzylrests zeigt. Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zu den Signalen der Methylenprotonen und des Protons H^{7} des Benzothiazols legen den Schluss nahe, dass das Signal bei δ 143.0 durch den Kohlenstoffkern C^{14} verursacht wird. Ebenfalls zeigt das folgende Signal bei δ 143.3 HMBC-Kreuzpeaks zu den Signalen der Protonen des Benzothiazols, daher kann angenommen werden, dass dieses Signal aufgrund der Nähe zum Schwefelatom dem Kohlenstoffkern C^{9} zuzuordnen ist. Die beiden, bei nahezu identischen chemischen Verschiebungen von δ 143.6 und 143.7 auftretenden Signale, können den Kohlenstoffkernen C^{24} und C^{29} der zentralen Ethen-Einheit des Tetraphenylethens zugeordnet werden, es wird jeweils ein Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Multiplett-Signal

der Tetraphenylethen-Protonen beobachtet. Wie bereits für prädizierende Spektren der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und der Benzothiazoliumsalze kann das Signal bei δ 162.9 dem zentralen Kohlenstoffkern C[8] der Thiazol-Einheit aufgrund der direkten Bindung zum Schwefel- und Stickstoffatom zugeordnet werden. Zuletzt kann das am weitesten tieffeldverschobene Signal, welches bei einer chemischen Verschiebung von δ 181.4 auftritt, dem Kohlenstoffkern C[6] der Carbonyleinheit aufgrund des gebundenen Sauerstoffatoms zugeordnet werden. Zudem können Kreuzpeaks zum Signal des Methin-Protons und zu den Protonen der Aroyl-Einheit beobachtet werden. Folglich war es möglich, sämtliche auftretende Signale erfolgreich eindeutig zuzuordnen und die Struktur somit aufzuklären. Nachfolgend ist das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **28ad** mit der Zuordnung der Signale und Vergrößerungen ausgewählter Bereiche des Spektrums dargestellt (Abbildung 75).

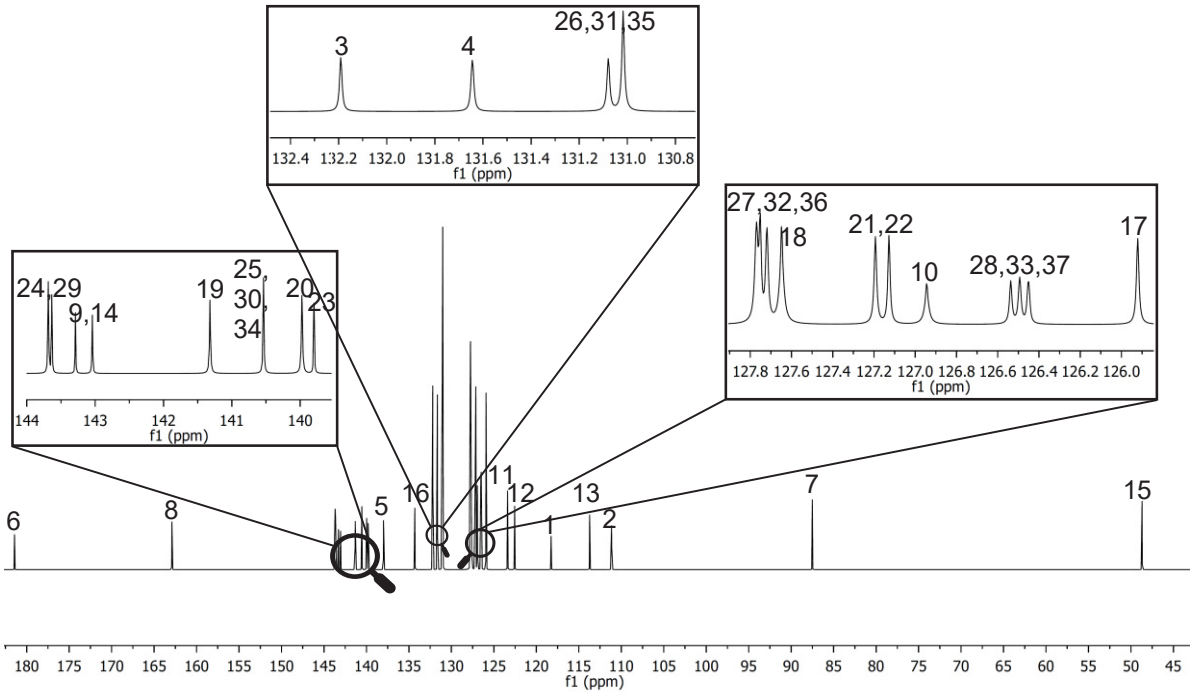


Abbildung 75: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **28ad** (Aceton-d_6, 150 MHz, 293 K).

3.4.5 Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bichromophore 28

3.4.5.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Bichromophore konstituieren sich aus der Kombination der Eigenschaften der beiden Individualchromophore, daher ist zum Verständnis der Eigenschaften die Kenntnis der zugrundeliegenden Systeme erforderlich. Um eine Übersichtlichkeit der diskutierten Effekte zu gewährleisten, werden die einzelnen Bichromophorklassen anhand des sekundären, blau emittierenden Chromophors behandelt.
Tatsächlich stimmen die Absorptionsspektren der Bichromophore mit der Summe der jeweiligen Spektren der konstituierenden Chromophore überein. Für die Triphenylamin-Bichromophore **28a** – **28k** konnten zwei Absorptionsmaxima beobachtet werden. Das längstwellige Absorptionsmaximum tritt in Bereichen zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 373 bis 415 nm auf, dieses Maximum kann durch die Wahl des Substituenten an der Aroyl-Einheit determiniert werden. So tritt in Absenz eines Substituenten am Aroyl-Rest das am weitesten hypsochrom verschobene Maximum auf. Die signifikanteste bathochrome Verschiebung trat bei einer *para*-Nitro-Substitution der Aroyl-Einheit aufgrund des starken elektronenziehenden Charakters des Nitro-Substituenten auf.[258a, 364] Das zweite Absorptionsmaximum tritt in Wellenlängenbereichen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 330 bis 340 nm auf. In diesen Fällen kann keine ausgeprägte Beeinflussung des Substitutionsmusters auf die Lage dieses Absorptionsmaximums festgestellt werden. Die entsprechenden Absorptionskoeffizienten ε errechnen sich zu circa 20000 bis 45000 L · mol^{-1} · cm^{-1} und liegen daher in vergleichbaren Größenordnungen wie bei den zugrundeliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen der ersten Generation. Es liegt demnach kein additives Verhalten der Absorptionskoeffizienten vor.[365] Einzig für das Dimethylamino-substituierte Derivat **28a** konnten größere ε von 54900 und 72400 L · mol^{-1} · cm^{-1} detektiert werden (Abbildung 76, **A**).
Triphenylamin-Bichromophore fluoreszieren in Ethanol. Als ursächlich verantwortlich für diese Fluoreszenz kann der Triphenylamin-Sekundärchromophor angesehen werden, da bereits in Kapitel 3.2.4.1 ausführlich geschildert wurde, dass die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal in gelöster Form kaum emissiv sind. Jedoch kann trotz der Tatsache, dass die Emission der Triphenylamin-Einheit entstammt, eine Abhängigkeit der detektierten Emissionswellen $\lambda_{max(Em.)}$ vom Substituentenmuster an der Aroyl-Einheit beobachtet werden, obwohl Aroyl-Einheit und Triphenylamin nicht Teil eines konjugierten Systems sind. Dies legt den Schluss nahe, dass im Fall der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale-Triphenylamin-Bichromophore Energietransferprozesse auftreten. Diese Hypothese wird durch die Tatsache gestützt, dass das identische Emissionsverhalten beobachtet werden konnte, unabhängig davon, ob in das energetisch

höherliegende Absorptionsmaximum oder das niedriger liegende Absorptionsmaximum eingestrahlt wird. Die Emissionsmaxima rangieren von $\lambda_{max(Em.)}$ = 416 nm für das Dimethylamino-substituierte Derivat **28a**, über $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm für das unsubstituierte Derivat **28e**, bis hin zum Cyano-substituierten Derivat **28h** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 477 nm (Abbildung 76, **B**). Die sich daraus ergebenden *Stokes*-Verschiebungen errechnen sich demnach zu $\Delta\tilde{\nu}$ = 4000 cm^{-1}. Ausnahmen stellen nur die Extrempunkte des verwendeten Substituentenschlüssels, repräsentiert durch das Dimethylamino-substituierte Derivat **28a** mit $\Delta\tilde{\nu}$ = 1300 cm^{-1} und das Nitro-substituierte Derivat **28i** mit $\Delta\tilde{\nu}$ = 2560 cm^{-1}, dar. Das Emissionsverhalten kann auch anhand der augenscheinlichen Emission verfolgt werden. So kann für die Mehrheit der Chromophore eine blaue Fluoreszenz in Lösung beobachtet werden, wobei die Cyano- und Nitro-substituierten Derivate grün fluoreszieren (Abbildung 76). Exemplarisch kann für Derivat **28h** die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und die Fluoreszenzlebensdauer τ bestimmt werden, welche sich zu 0.03 und 2.13 ns ergeben. Insbesondere τ ist vergleichsweise hoch, da organische Farbstoffe vielfach Lebenszeiten von unter 1 ns aufweisen.[366]

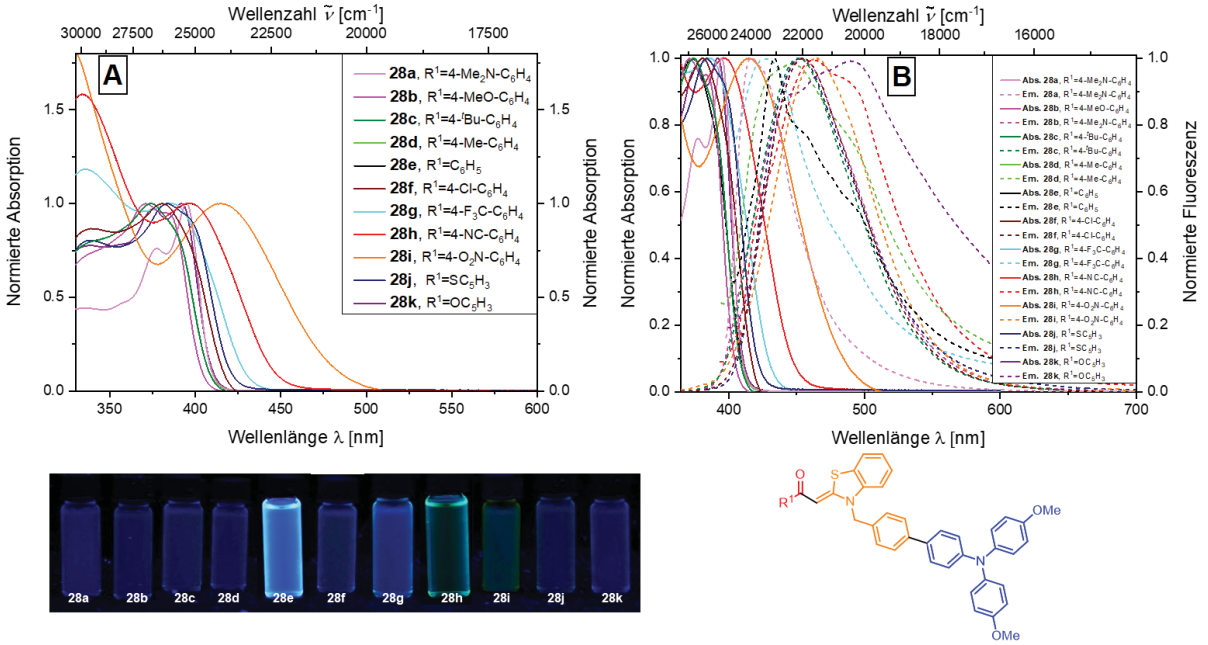


Abbildung 76: Absorptionsspektren (**A**) und Absorptions- und Emissionsspektren (**B**) der Triphenylamin-Bichromophore **28a** – **28k** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und Emissionen der Triphenylamin-Bichromophore **28a** – **28k** in Ethanol unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

Der direkte Vergleich des Absorptionsspektrums eines Bichromophors, in diesem Fall wurde exemplarisch der Cyano-substituierte Bichromophor **28h** ausgewählt, und des isolierten Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketneacetals **5cd** offenbart, dass das längstwellige Absorptionsmaximum beider Verbindungen identisch ist und somit dem Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Strukturmotiv

zugeordnet werden kann. Konsequenterweise kann das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 330 bis 340 nm dem Triphenylamin-Sekundärchromophor zugeordnet werden (Abbildung 77). Dies kann auf die nachfolgenden Bichromophore übertragen werden. Die längstwelligen Absorptionsmaxima entstammen dem Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motiv, Absorptionsmaxima in Wellenlängenbereichen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 290 bis 340 nm sind demnach den blau emittierenden Chromophoren zuzuschreiben. Des Weiteren zeigte der Vergleich zu den in Kapitel 3.2.4.1 diskutierten Spektren, dass auftretende Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 250 bis 260 nm ebenfalls auf die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit zurückzuführen sind.

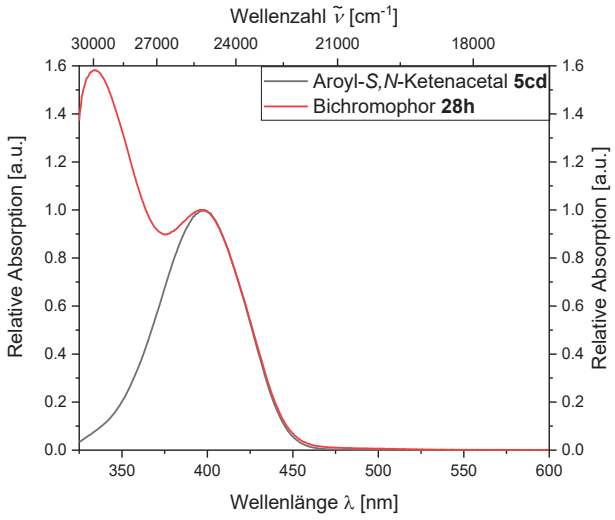


Abbildung 77: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsbanden des Triphenylamin-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophors **28h** und des korrespondierenden 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cd** in Ethanol.

Als nächstes soll das Absorptionsverhalten der Triphenylethendicarbazol-Bichromophore **28l** – **28o** sowie der Tetraphenylethen-Bichromophore **28z** – **28ae** diskutiert werden, da beiden Unterklassen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Bichromophore gemein ist, dass sie nicht messbar in Lösung fluoreszieren. Sowohl die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor als auch beide blauen Emitter sind nicht messbar emissiv in Lösung, sodass die kaum vorhandene Emission der Bichromophore in Lösung als erwartbar anzusehen ist.

Im Fall der Triphenylethendicarbazol-Bichromophore **28l** – **28o** konnte für das Dimethylamino-substituierte Derivat **28l** das typische Absorptionsmaximum der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale nicht beobachtet werden. Für das Methoxy- und das unsubstituierte Derivat **28m** und **28n** kann dieses Maximum nur in Form einer Schulter beobachtet werden. Einzig das Cyano-substituierte Derivat weist ein deutlich ausgeprägtes Absorptionsmaximum, welches dem Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motiv zugeordnet werden kann, bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 400 nm mit einem Absorptionskoeffizienten ε von 29500 L · mol^{-1} · cm^{-1} auf. Weitere

Absorptionsmaxima, welche bei Wellenlängen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 326 bis 340 nm mit ε von 14400 bis 60000 L · mol^{-1} · cm^{-1} auftreten, können der Triphenylethen-Einheit zugeschrieben werden.[367] Die weiteren Maxima bei Wellenlängen zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 280 und 291 nm mit ε = 50000 bis 95000 L · mol^{-1} · cm^{-1}, sind den Carbazol-Einheiten zuzuschreiben (Abbildung 78, **A**).[368]

Für die Tetraphenylethen-Bichromophor-Derivate **28z** – **28ae** ergibt sich ein leicht geändertes Verhalten. Im Falle dieser Derivate konnten die den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen zugeordneten längstwelligen Absorptionsmaxima mit einer dem Substituentenschlüssel entsprechenden Lage des Maximums bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 381 bis 405 nm beobachtet werden, wobei das am weitesten bathochrom verschobene Maximum für das Dimethylamino-Derivat **28z** beobachtet werden kann. Die entsprechenden Absorptionskoeffizienten ε errechnen sich zu 20000 bis 50000 L · mol^{-1} · cm^{-1}. Für einige Derivate können zudem die sekundären, energetisch höher liegenden Absorptionsmaxima der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten beobachtet werden. Die bei 318 bis 320 nm auftretenden, von den eingesetzten Substituenten unabhängigen, Absorptionsmaxima $\lambda_{max(Abs.)}$ mit ε = 20000 bis 30000 L · mol^{-1} · cm^{-1} können auf die sekundären, blau emittierenden Tetraphenylethen-Chromophore zurückgeführt werden (Abbildung 78, **B**).[257b, 369]

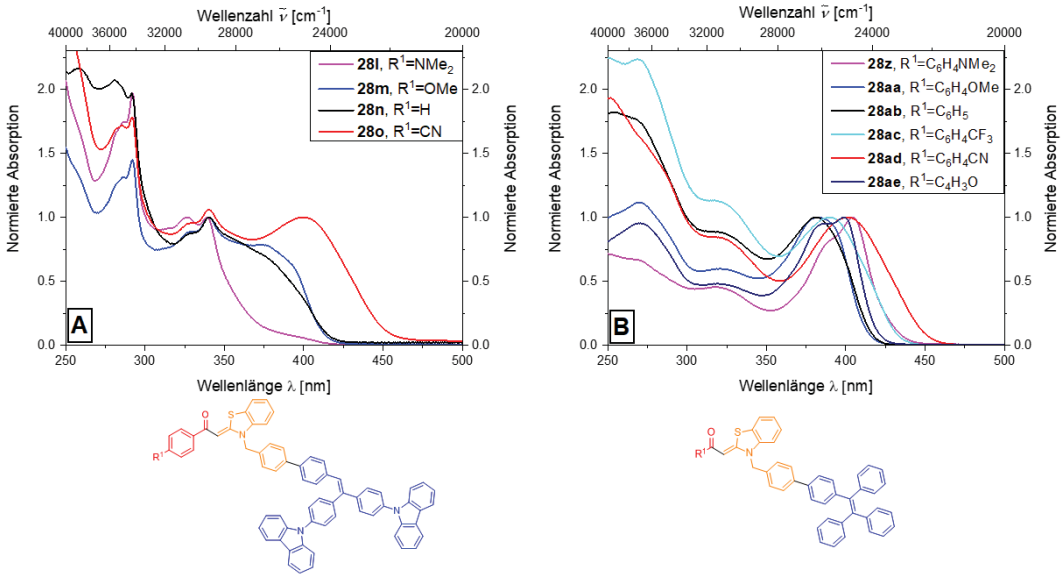


Abbildung 78: Absorptionsspektren der Triphenylethendicarbazol-Bichromophore **28l** – **28o** (**A**) und der Tetraphenylethen-Bichromophore **28z** – **28ae** (**B**) (aufgenommen in Ethanol, *T* = 298 K, *c(Abs.)* = 10^{-5} M).

Die Phenylcarbazol-Bichromophor-Systeme **28p** – **28u** stellen insbesondere hinsichtlich der Emissionseigenschaften ein Novum im Vergleich zu den anderen untersuchten Bichromophor-Derivaten dar. Zunächst konnten die klassischen Absorptionsmaxima der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophore bei Wellenlängen zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 382 und 404 nm beobachtet

werden, wobei erneut die ausgeprägteste bathochrome Verschiebung bei einer Dimethylamino- bzw. Cyano-Substitution zu beobachten ist. Die Größe der Absorptionskoeffizienten ε korreliert mit der bathochromen Verschiebung. So können die niedrigsten ε für die Dimethylamino- und Cyano-substituierten Derivate **28p** und **28t** beobachtet werden mit 16000 L · mol^{-1} · cm^{-1}. Die größten ε-Werte können für das Furoyl-Derivat **28u** nachgewiesen werden, somit liegen diese Absorptionskoeffizienten erneut in der Größenordnung der isoliert betrachteten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**. Weitere auftretende Absorptionsmaxima, welche bei höherer Energie mit $\lambda_{max(Abs.)}$ = 281 bis 292 nm sowie $\lambda_{max(Abs.)}$ = 339 und 340 nm auftreten, sind der durch die *Suzuki*-Kupplung gebildeten Biphenylcarbazol-Einheit zuzuschreiben.[370] Für die Absorptionsmaxima $\lambda_{max(Abs.)}$ bei 339 und 340 nm können nur geringe Absorptionskoeffizienten ε von 10000 bis 15000 L · mol^{-1} · cm^{-1} bestimmt werden. Die entsprechenden ε-Werte der Absorptionsbanden der Carbazole bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 281 bis 292 nm waren mit um 50000 L · mol^{-1} · cm^{-1} signifikant größer (Abbildung 79, **A**).

Abweichend von den zuvor beschriebenen Triphenylamin-Bichromophoren konnte im Falle der Phenylcarbazol-Systeme ein grundsätzlich unterschiedliches Emissionsverhalten beobachtet werden, je nachdem welches Absorptionsmaximum als Anregungswellenlänge gewählt wurde. Die entsprechenden Farbstofflösungen lumineszieren bei Bestrahlung mit UV-Licht mehrheitlich blau. Ausnahmen stellen das Cyano- und das Furoyl-Derivat **28t** und **28u** dar, welche grünlich fluoreszieren. Erwartungsgemäß kann die intensivste Fluoreszenz für das Dimethylamino-substituierte Derivat **28p** beobachtet werden, da in diesem Fall beide Einzelchromophore blau emissiv sind (Abbildung 79). Wird klassisch gemäß der *Kasha*-Regel[230] das längstwellige Absorptionsmaximum angeregt, kann, außer für das Dimethylamino-Derivat **28p**, eine sehr schwache Emissionsbande beobachtet werden, welche abhängig von der Akzeptorstärke des Substituenten bathochrom verschoben auftritt. Die Emissionsmaxima treten bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 433 bis 497 nm mit *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ zwischen 2500 und 5000 cm^{-1} auf. Einzig das Furoyl-Derivat weist eine deutlich geringere *Stokes*-Verschiebung mit $\Delta\tilde{\nu}$ = 1300 cm^{-1} auf (Abbildung 79, **A**).

Bei selektiver Anregung bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 291 nm des Carbazol-Chromophors kann ein anderes Emissionsverhalten beobachtet werden, welches zweifelsfrei auf das chromophore Carbazol-System zurückgeführt werden kann.[370] So kann nur ein sehr geringer Einfluss des Substituentenschlüssels auf die Lage der Emissionsmaxima festgestellt werden. Die intensiveren Emissionsbanden treten bei Wellenlängen von $\lambda_{max(Em.)}$ = 350 bis 365 nm auf. Zusätzlich können für ausgewählte Beispiele, am ausgeprägtesten für das Dimethylamino-, das Methoxy- und das Furoyl-substiuierte Derivat ein ausgeprägtes, bathochrom verschobenes Emissionsmaximum $\lambda_{max(Em.)}$ bei 420 bis 430 nm beobachtet werden. Für das

Dimethylamino-Derivat tritt dieses Maximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 464 nm auf. Im Fall des Cyano-substituierten Derivates **28t** kann lediglich eine Schulter bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 416 nm beobachtet werden (Abbildung 79, **B**). Zusätzlich kann erneut exemplarisch für das Cyano-substituierte Derivat **28t** die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und die Fluoreszenzlebensdauer τ gemessen werden, welche sich zu 0.07 und 3.87 ns ergaben. Diese im Vergleich zu den Triphenylamin-Systemen weiter erhöhte τ spricht für mehrere ablaufende Prozesse bei Anregung, wie beispielsweise Energietransferprozesse.[371]

Folglich kann im Fall der *N*-Phenylcarbazol-Bichromophore ein duales Emissionsverhalten nachgewiesen werden, welches durch die Wahl der Anregungswellenlänge moduliert werden kann. Eine Anregung der *N*-Phenylcarbazol-Einheit bei 291 nm,[372] führt zu zwei Emissionsmaxima, die konsequenterweise von der Emission beider Chromophore herrühren. Dies kann einem partiellen Energietransfer zugeschrieben werden, der in den Phenylcarbazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophoren **28p** – **28u** wirksam ist.

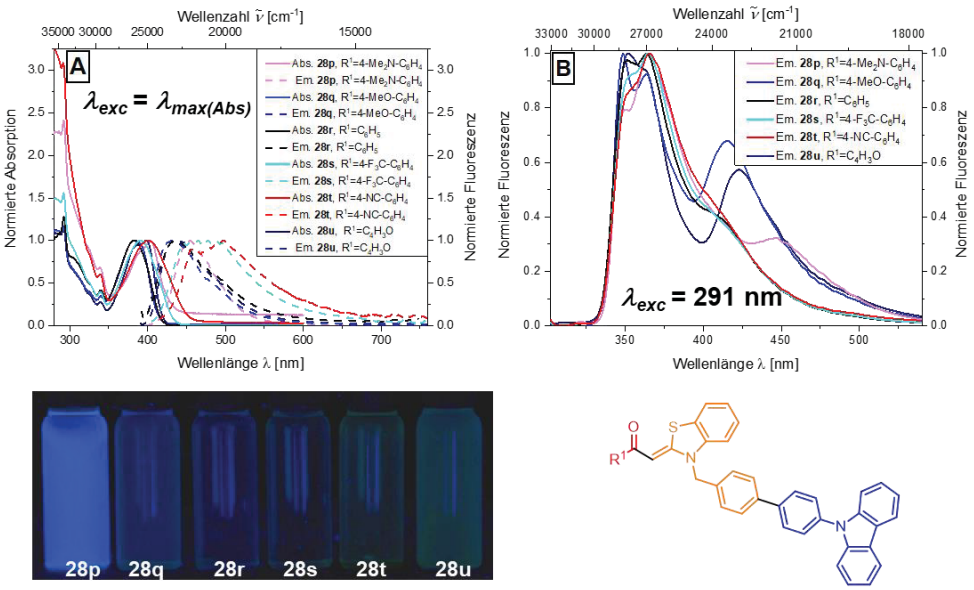


Abbildung 79: Absorptions- und Emissionsspektren der Phenylcarbazol-Bichromophore **28p** – **28u** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**A**); Emissionsspektren der Phenylcarbazol-Bichromophore **28p** – **28u** in Ethanol bei λ_{exc} = 291 nm (T = 298 K, $c(Em.)$ = 10^{-7} M) (**B**) und Emissionen der Phenylcarbazol-Bichromophore **28p** – **28u** in Ethanol unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

Für die vier Perylen-Bichromophore **28v** – **28y** stellt das den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen zugeordnete Absorptionsmaximum das niederenergetischste Maximum dar. Dieses tritt bei Wellenlängen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 391 bis 405 nm mit typischen Absorptionskoeffizienten ε von 17000 bis 36000 L · mol^{-1} · cm^{-1} auf. Weitere auftretende Absorptionsmaxima können auf die Perylen-Chromophoreinheit zurückgeführt werden und treten zum einen um Wellenlängen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 416 nm und zum anderen bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 443 nm mit ε-Werten zwischen 19000 und

30000 L · mol^{-1} · cm^{-1} auf (Abbildung 80).[373] Die Emissionseigenschaften werden ausschließlich dominiert von der Perylen-Chromophoreinheit, da es sich hierbei um sehr effiziente, hochemissive Emitterstrukturen handelt.[373-374] Die subsequenten Emissionsmaxima treten, wie auch bei isolierten Perylenen, bei Wellenlängen um $\lambda_{max(Em.)}$ = 440 und 490 nm auf. Dies äußert sich in der markanten blauen Fluoreszenz der Verbindungen in Ethanol (Abbildung 80). Abweichend dazu führt ein stark elektronenziehender Substituent wie ein Cyano-Substituent zu einer signifikanten Reduktion der Emissionsintensität. Gleichzeitig ist die bathochrom auftretende Emissionsbande ausgeprägter, was sich in einem grünlicheren Farbeindruck äußert. Da Perylen-basierte Chromophore keine konformativen Änderungen bei Anregung durchlaufen, sind die entsprechenden *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der Systeme mit 800 bis 900 cm^{-1} sehr gering.[375]

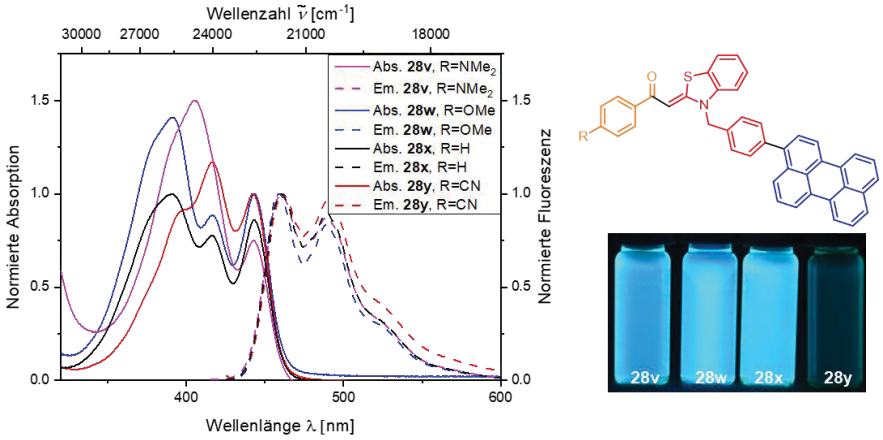


Abbildung 80: Absorptions- und Emissionsspektren der Perylen-Bichromophore **28v** – **28y** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und Emissionen der Perylen-Bichromophore **28v** – **28y** in Ethanol unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

In Kapitel 3.2.4.1 und 3.2.4.4 konnte *in extenso* gezeigt werden, dass Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale eine regenbogenartige Abstimmung der Festkörperemissionsfarbe ermöglichen, indem die elektronische Natur der Substituenten, insbesondere in *para*-Position der Aroyl-Einheit, variiert wurde. Zwar ist es nicht möglich, eine solch umfassende Kontrolle der Emissionseigenschaften der Bichromophore **28** wie im Falle der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale der ersten Generation auszuüben. Allerdings können in ähnlicher Weise die Bichromophor-Derivate **28** leicht durch ihre Festkörperemissionsfarbe unterschieden werden, die in Abhängigkeit sowohl von den Substituenten in *para*-Position der Aroyl-Einheit als auch vom eingesetzten zweiten Chromophor von blau bis orange-rot reicht (Abbildung 81). Der unsubstituierte *N*-Phenylcarbazol-Bichromophor **28r** weist das kurzwelligste Emissionsmaximum ($\lambda_{max(Em.)}$ = 497 nm) auf, während der *para*-Cyanophenyl-Triarylamin-Bichromophor **28h** das am stärksten rotverschobene Emissionsmaximum ($\lambda_{max(Em.)}$ = 600 nm) aufweist. Die Bestimmung der Festkörperfluoreszenzquantenausbeute Φ_f ausgewählter

4-Cyano-substituierter Bichromophore ergibt niedrige Φ_f-Werte von 0.01 für Triarylamin- und Phenylencarbazol-Bichromophore **28h** und **28t** und eine erhöhte Φ_f von 0.06 für Tetraphenylethen-Bichromophor **28ad**, was vermutlich aufgrund der ausgeprägten Festkörperemission beider Chromophore zustande kommt.[147a] Als Kombinationen aus der orange-rot emittierenden 4-Cyanophenyl-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente und einem blau lumineszierenden Chromophor, die komplementäre Emissionspartner darstellen, wurden drei Modellbichromophore **28h**, **28t** und **28ad** ausgewählt. Bei diesen sollten zusätzlich die Fluoreszenzlebenszeiten τ im Festkörper bestimmt werden (Abbildung 81). Während **28t** und **28ad** Lebensdauern τ von 1.51 ns ($\lambda_{max(Em.)}$ = 555 nm) und 2.34 ns ($\lambda_{max(Em.)}$ = 566 nm) bei λ_{exc} = 330 nm haben, zeigt *para*-Cyanophenyl-Triarylamin-Bichromophor **28h** eine außerordentlich große mittlere τ von 13.1 ns, wobei die langlebigste Komponente über eine Lebensdauer τ von über 38 ns verfügt. Dies ist erstaunlich lang für einen rot emittierenden Fluorophor ($\lambda_{max(Em.)}$ = 600 nm).[366] Diese lange τ wird einem vollständigen Energietransfer vom Triphenylamin zum Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zugeschrieben. Diese Annahme steht im Einklang mit dem Auftreten eines einzelnen Emissionsmaximums bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 600 nm bei Anregung mit 330 nm, die gewählte Anregungswellenlänge hat somit keinen Einfluss auf die Lage des gemessenen Emissionsmaximums.

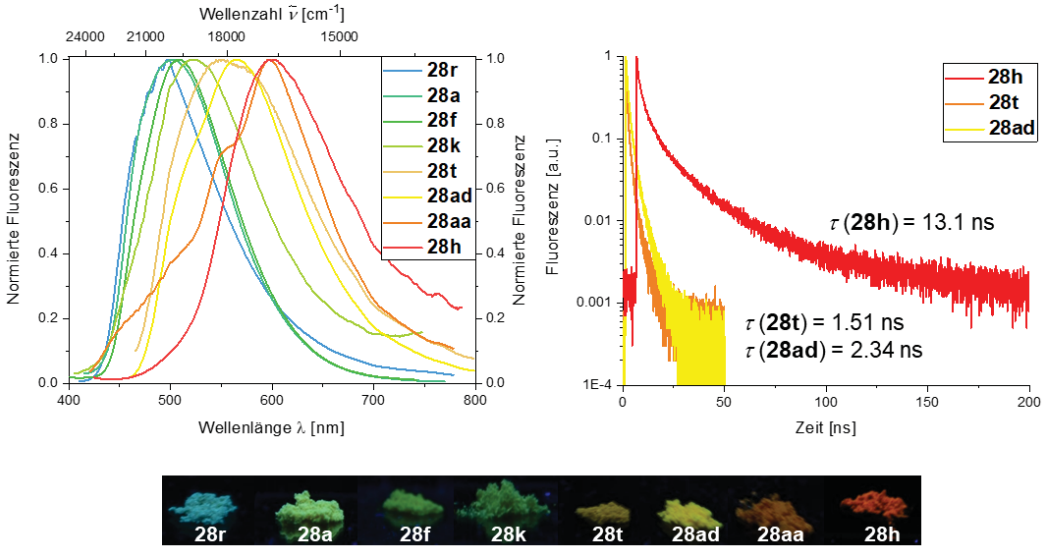
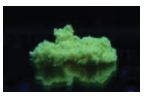
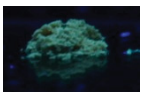
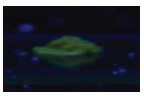
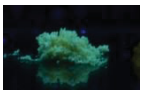
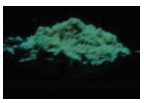
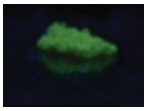
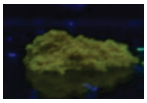
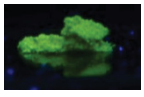
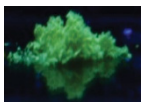


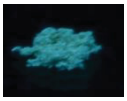
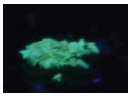
Abbildung 81: Oben links: Normierte Festkörperemissionsspektren ausgesuchter Bichromophore **28**; Oben rechts: Fluoreszenzlebensdauern τ ausgesuchter Bichromophore **28** im Festkörper (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) und Festkörperemissionen ausgesuchter Bichromophore **28** unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

Nachfolgend sind zusammenfassend die Ergebnisse der absorptions- und emissions-spektroskopischen Untersuchungen in tabellarischer Form aufgeführt (Tabelle 17).

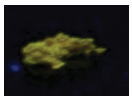
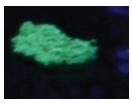
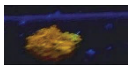
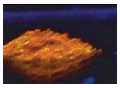
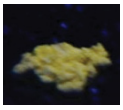
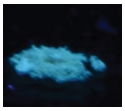
Tabelle 17: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28**.

Eintrag	Beispiel	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b]	*Stokes*-Shift[c[$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ Fest-körper [nm][d]	Fest-körper[e]
1	**28a**	378 (54900), 395 (72400)	416	1300	502	
2	**28b**	344 (34900), 371 (46300), 383 (44000)	439, 451	4200, 4930	490	
3	**28c**	342 (26300), 374 (32700)	451	4560	492	
4	**28d**	375 (39200)	447	4320	500	
5	**28e**	330 (sh), 373 (43600)	447	4430	500	
6	**28f**	339 (32900), 381 (37700)	454	4250	509	
7	**28g**	337 (27300), 386 (23100)	465	4400	549	
8	**28h**	335 (28600), 398 (18200)	477	4280	600	
9	**28i**	330 (33400), 415 (19500)	464	2560	-	-
10	**28j**	339 (30200), 384 (37700)	453	4000	510	
11	**28k**	338 (29500), 375 (36800), 392 (37900)	435	2550	526	

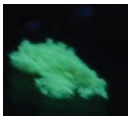
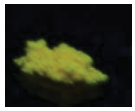
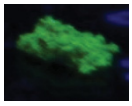
Fortsetzung Tabelle 17: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28**.

Eintrag	Beispiel	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b]	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ Fest-körper [nm][d]	Fest-körper[e]
12	**28l**	292 (95400), 326 (58300), 339 (42600)	-	-	500	
13	**28m**	281 (67300), 292 (60300), 340 (25900)	-	-	500	
14	**28n**	281 (46500), 291 (26500), 340 (14400)	-	-	-	-
15	**28o**	286 (51600), 292 (53200), 340 (31200), 400 (29500)	-	-	-	-
16	**28p**	239 (34200), 293 (50000), 404 (15900)	365[f], 447[f], 449[g], 464[f]	2490	555	
17	**28q**	281 (51800), 292 (51900), 340 (14500), 394 (42100)	349[f], 364[f], 416[f], 433[g]	2980	500	
18	**28r**	292 (34900), 340 (11300), 382 (27100)	352[f], 364[f], 435[g]	3160	497	
19	**28s**	281 (46800), 291 (47300), 339 (11800), 391 (30000)	365[f], 477[g]	4320	500	

Fortsetzung Tabelle 17: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28**.

Eintrag	Beispiel	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b]	*Stokes*-Shift[c[$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ Fest-körper [nm][d]	Fest-körper[e]
20	**28t**	292 (46400), 339 (10200), 401 (16800)	366[f], 416[f], 497[g], 520[g]	4830	555	
21	**28u**	282 (54500), 292 (55700), 340 (13600), 399 (48100)	352[f], 423[f], 436[g]	1450	500	
22	**28v**	405 (17000), 443 (9600)	460, 490	860	560	
23	**28w**	391 (36100), 417 (22700), 443 (25700)	459, 489	880	566	
24	**28x**	390 (21400), 416 (16700), 443 (18400)	460, 490	820	566	
25	**28y**	398 (27000), 416 (34500), 442 (29500)	461, 490	920	565	
26	**28z**	318 (25700), 405 (57000)	-	-	460, 554	
27	**28aa**	271 (52300), 320 (27800), 382 (46200)	-	-	557, 596	
28	**28ab**	320 (23700), 381 (26700)	-	-	500	

Fortsetzung Tabelle 17: Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28**.

Eintrag	Beispiel	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b]	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ Fest-körper [nm][d]	Fest-körper[e]
29	**28ac**	268 (39700), 317 (21200), 389 (18800)	-	-	501	
30	**28ad**	318 (24800), 401 (29100)	-	-	566	
31	**28ae**	271 (50000), 320 (22600), 387 (44200), 399 (46600)	-	-	533	
32	**28af**	404 (51600)	455	2770	604	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: c = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$, falls nicht anders angegeben; [c]: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max(Abs.)} - \tilde{\nu}_{max(Em.)}$; [d]: T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$; [e]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm); [f]: λ_{exc} ≈ 290 nm; [g]: λ_{exc} ≈ 380 nm.

3.4.5.2 AIE- und AIEE-Verhalten

Nahezu alle Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophore zeigen ein charakteristisches AIE-Verhalten, was in Verbindung mit der beobachteten Festkörperemission zur Veranlassung führte AIE-Untersuchungen mit den dargestellten Bichromophoren **28** durchzuführen. Bichromophore **28** sind in gewöhnlichen, polaren organischen Verbindungen wie Acetonitril, THF, 1,4-Dioxan und Ethanol löslich, aber unlöslich in Wasser. Daher wurden Proben der Bichromophore in verschiedenen Mischungen aus organischem Lösungsmittel und Wasser mit Wassergehalten zwischen 0 und 95 % gelöst. Wie bei den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen wurden die deutlichsten Ergebnisse in Ethanol/Wasser-Mischungen erhalten, weshalb diese anschließend für alle weiteren AIE-Untersuchungen verwendet wurden. Diese Studien werden repräsentativ im Detail für die *para*-Cyano-substituierten Beispiele jeder Unterklasse der Bichromophore **28** diskutiert, da dies hinsichtlich der Eigenschaften die vielversprechendste, komplementäre Kombination aus einem blau emittierenden Chromophors und einem orange-rot fluoreszierenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal darstellt.

Triphenylamin-Bichromophore

Die Untersuchung der AIE-Eigenschaften der Triphenylamin-Bichromophore zeigt, im Gegensatz zur beobachteten Emission in Lösung und Festkörper, wo ein identisches Verhalten unabhängig von der gewählten Anregungswellenlänge auftritt und einen potentiellen, vollständigen Energietransfer indiziert, ein anderes Verhalten, das exemplarisch anhand des Bichromophors **28h** diskutiert wird.

Die Emissionsspektren unterscheiden sich je nach gewähltem λ_{exc}. Die Anregung bei 290 nm resultiert in der Fluoreszenz des blau emittierenden Chromophors. Beim Bichromophor **28h** wird die Emissionsbande der Triphenylamineinheit bei 477 nm (λ_{exc} = 290 nm) bei der Aggregation vollständig gelöscht. Gleiches kann beobachtet werden, wenn die Anregungswellenlänge bei λ_{exc} = 340 nm gewählt wurde (Abbildung 82, **A** und **B**). Sowohl Φ_f als auch τ bei dieser Anregungswellenlänge werden bei Aggregation von 0.07 bei einem Wassergehalt von 50 % auf nahezu 0 bei einem Wassergehalt von über 70 % reduziert. Ein identischer Trend kann für τ beobachtet werden. Hier reduziert sich die Fluoreszenzlebensdauer von über 4 ns vor dem Auftreten der Aggregate auf ebenfalls nahezu 0 ns nach Auftreten der Aggregate bei einer Anregungswellenlänge von λ_{exc} = 330 nm (Abbildung 82, **D** und **E**).

Bei selektiver Anregung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Teils des Bichromophors bei 400 nm wird ein anderes Verhalten deutlich. Zwar kann für Triphenylamin-Bichromophor **28h** kein Anstieg der Emissionsintensität beobachtet werden, jedoch eine deutliche aggregationsinduzierte Verschiebung des Emissionsmaximums. Dass es sich hierbei um einen reinen, der Erhöhung

der Polarität des Solvents geschuldeten Effekt handelt, kann ausgeschlossen werden, da die Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Wassergehalten ein eindeutiges Streuverhalten sowie Linienverbreiterung, Intensitätsabfall und bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zeigen. Außerdem kann nach 45 min bereits die Bildung makroskopisch sichtbarer koagulierter Aggregate beobachtet werden. Bei einem Wassergehalt von 20 % wird nur die Emissionsbande des Triphenylamins bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm in Form eines definierten Maximums sowie einer Schulter bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 477 nm detektiert. Ein zweites ausgeprägtes Maximum wird bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 558 – 564 nm für einen Wasseranteil über 60 % beobachtet (Abbildung 82, **C**), was zu einer aggregationsinduzierten dualen Emission (AIDE) führte, die durch das gegensätzliche AIE-Verhalten von Triphenylamin und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal verursacht wird. Insgesamt gesehen fluoresziert Bichromophor **28h** schwach, jedoch wird bei Aggregation τ von 3.50 auf 8.11 ns beträchtlich verlängert. Dies könnte ebenfalls als ein dem AIDE-Phänomen geschuldeter Effekt sein. Dieses ineinander verschlungene AIDE-Verhalten könnte potentiell für die Polaritätserkennung diverser Medien ausgenutzt werden.[376]

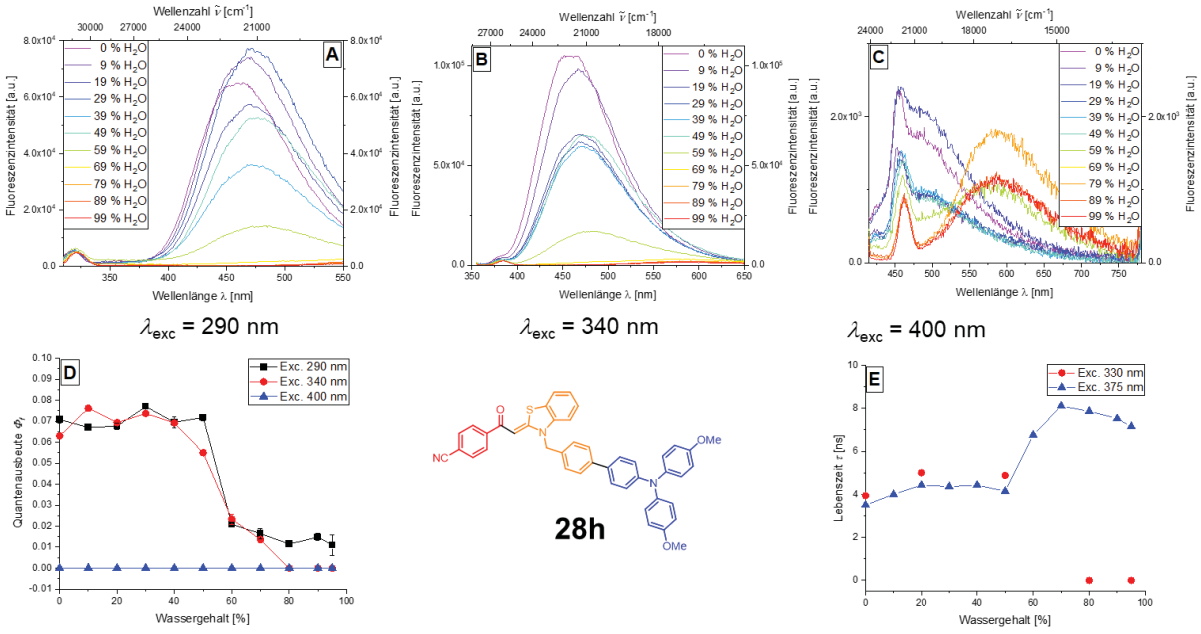


Abbildung 82: Emissionsspektren der Verbindung **28h** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M) und unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_{exc} = 290 nm (**A**), λ_{exc} = 340 nm (**B**) und λ_{exc} = 400 nm (**C**), Verlauf der Quantenausbeuten Φ_f bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**D**) und Verlauf der Fluoreszenzlebenszeiten τ bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**E**).

Triphenylethendicarbazol- und Perylen-Bichromophore

Triphenylethendicarbazol-Bichromophor **28o** zeigt ein klassisches, wenn auch schwächer ausgeprägtes AIE-Verhalten. Bei geringem Wasseranteil fluoreszierte die Verbindung sehr schwach ($\Phi_f < 0.01$). Mit zunehmendem Wassergehalt, in diesem Fall bereits ab einem Wassergehalt von 30 %, beginnt **28o** zu aggregieren. Es kam zu einem Anstieg der observierten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f zu 0.03, wobei Φ_f und damit einhergehend die Fluoreszenzintensität bis zum Abschluss der AIE-Studie kontinuierlich ansteigt (Abbildung 83, **C**). Simultan kann eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 zu 560 nm beobachtet werden (Abbildung 83, **C**). Diese Effekte können klassischerweise der Blockierung strahlungsloser Zerfallskanäle des angeregten Singulettzustands durch aggregationsbedingte Beschränkung intramolekularer Bewegungen (RIM) oder durch eingeschränkten Zugang zu konischen Schnittpunkten (RACI) zugeschrieben werden.[44] Die frühe Aggregation des Derivates kann der Hydrophobie sowie des erhöhten sterischen Anspruches des Triphenylethendicarbazols zugeschrieben werden. Es kann insgesamt eine Mischfarbe der Emission bei mittleren Wassergehalten von 50 bzw. 60 % beobachtet werden, wobei mit weiter steigendem Wassergehalt die gelb-orange Emission des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals dominiert.

Die Perylen-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28v** – **28y** zeigen aggregationsbedingtes Löschen (ACQ)-Verhalten, welches typisch für Perylen-Chromophore ist,[377] wie am Beispiel von Verbindung **28y** erläutert werden soll. Bei niedrigen Wasseranteilen fluoresziert Bichromophor **28y** intensiv blau. Bei Erhöhung des die Aggregation induzierenden Wasseranteils wird die Fluoreszenz stark gelöscht. Damit einhergehend sinkt die detektierte Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.20 auf unter 0.01 (Abbildung 83). Für Wasseranteile über 70 % verschwinden die typischen Emissionsbanden der Perylen-Chromophore, was darauf hindeutet, dass die Emission des Perylen-Sekundärchromophors ausgeschaltet ist. Die Emissionsbanden sind dabei von 460 nm und 490 nm auf 560 nm rotverschoben, was auf eine Excimer-Bildung hindeutet, die gleichzeitig einen Verlust der Fluoreszenzintensität umfasst (Abbildung 83, **C**). Somit können die Perylen-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore als durch Aggregation abschaltbare Luminogene angesehen werden.

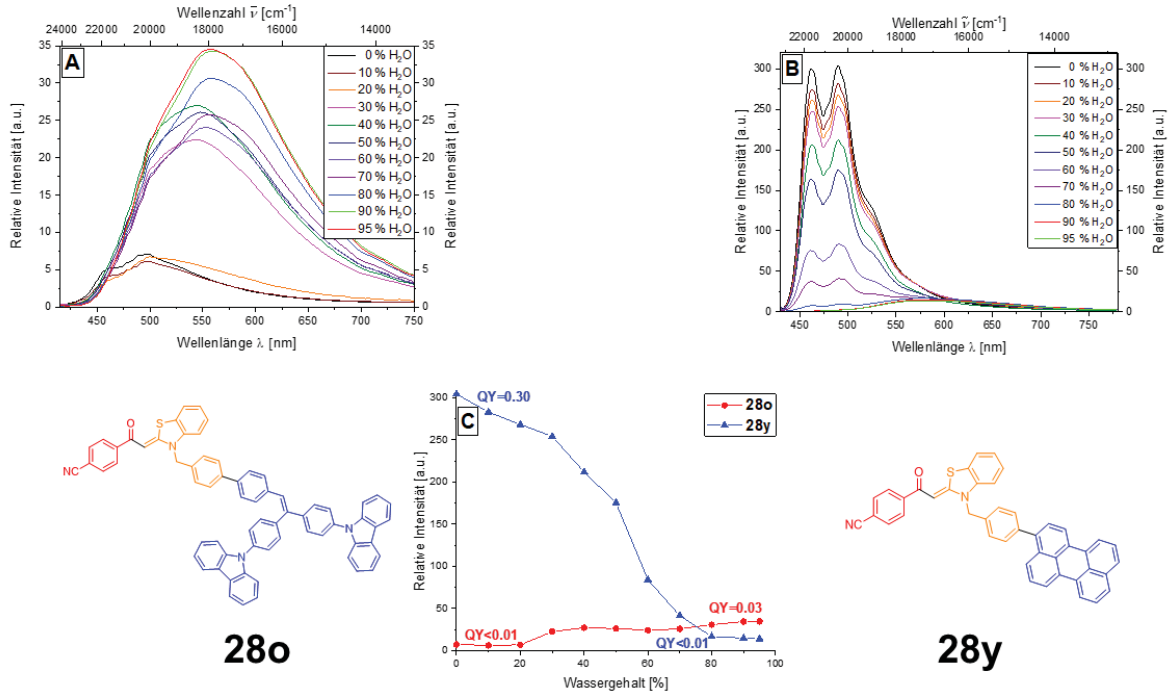


Abbildung 83: Oben: Emissionsspektren der Verbindungen **28o** (**A**) und **28y** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M); Unten: Intensitätsverlauf bei Aggregation der Bichromophore **28o** und **28y** (**C**).

Phenylcarbazol-Bichromophore

Für die Phenylcarbazol-Bichromophore, exemplarisch diskutiert für Derivat **28t**, kann ein Aggregationsverhalten abhängig der genutzten Anregungswellenlänge beobachtet werden, vergleichbar zu den Triphenylamin-Bichromophoren. Die Anregung bei 290 bzw. 340 nm führt zur Fluoreszenz des blau emittierenden Phenylcarbazol-Chromophors. Für diese beiden Anregungswellenlänge λ_{exc} kann ein identisches Verhalten observiert werden. Für den Phenylcarbazol-Chromophor wird die blaue Emissionsbande, die bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Em.)}$ = 375 nm erscheint, fortschreitend abgeschwächt. Bei Erhöhung des Wassergehaltes zur Forcierung der Aggregation (Abbildung 84, **A** und **B**). Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f wird mit Erhöhung des Wassergehaltes und damit mit fortschreitender Aggregation erneut von anfänglich 0.075 auf 0.05 verringert. Für die Fluoreszenzlebensdauer τ kann ebenfalls, wie bei den Triphenylamin-Systemen, ein Rückgang von 4 ns auf 0 ns beobachtet werden. Interessanterweise besteht hinsichtlich Φ_f und τ ein Dissens, da die Quantenausbeute im Gegensatz zu den Triphenylamin-Bichromophoren und zu der für die Phenylcarbazol-Bichromophore bestimmte Fluoreszenzlebensdauer τ nicht komplett einbricht (Abbildung 84, **D** und **E**).

Bei einem Wasseranteil über 65 % tritt eine zweite Emissionsbande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 525 nm für **28t** auf, die dem Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor zugeordnet wird. Diese seltene duale Emission zeigt eine Intensitätsangleichung beider Banden, was zu einer gemischten

Emissionsfarbe führt und auf einen auftretenden Energietransfer hindeutet. Die duale Fluoreszenz kann mit den AIE-Eigenschaften beider Chromophore in Übereinstimmung mit lösungsmittelinduzierten Änderungen der spektralen Überlappung der Emission des als Energiedonor wirkenden Phenylcarbazols und des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals als Energieakzeptor in Verbindung gebracht werden. Dadurch kann die Energieübertragungseffizienz abgestimmt werden. Die Transfereffizienz η nach Bestimmung der Emissionsintensität des isolierten Phenylcarbazol-Chromophors errechnet sich folglich für diesen partiellen Energietransfer zu:

$$\eta_{FRET} = 1 - \frac{I_{max}}{I_{0,max}} = 1 - \frac{546}{1220} = 0.55 \qquad (13)$$

Insgesamt kann ein partieller (frustrierter) Energietransfer[199, 378] vom Phenylcarbazol-Donor zum Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Akzeptor stattfinden, der sowohl einen intra- als auch einen intermolekularen Energietransfer beinhaltet.

Bei selektiver Anregung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Teils des Bichromophors **28t** bei 400 nm wird ein anderes Verhalten erkennbar. Für dieses Derivat kann ein typisches AIE-Verhalten beobachtet werden, welches der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit zugeschrieben werden kann. Bei Wasseranteilen über 50 % erhöht sich die Emissionsintensität durch die Forcierung einer fortschreitenden Aggregation. Damit einhergehend kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums von $\lambda_{max(Em.)}$ = 477 zu 535 nm (Abbildung 84, **C**). Dies entspricht in etwa dem Aggregationsverhaltens des isolierten 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals. Hinsichtlich der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f kann nahezu kein Unterschied bei dieser Anregungswellenlänge festgestellt werden, da von einer blauen Emission des Phenylcarbazols zur gelben Emission des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals unter Konstanz der beobachteten Fluoreszenzintensität gewechselt wird, wobei die Φ_f nahezu durchgängig 0.03 beträgt. Die Fluoreszenzlebensdauer τ sinkt zunächst von 2 ns bis bei einem Wassergehalt von 60 % kontinuierlich ab, wobei nachfolgend durch weitere Erhöhung des Wassergehaltes die zu Beginn der Studie beobachtete Fluoreszenzlebensdauer τ von 2 ns wieder installiert werden kann (Abbildung 84, **E**).

Somit kann gezeigt werden, dass durch simple Variation der Anregungswellenlänge zwischen klassischem AIE-Verhalten und partiellem Energietransfer in Kombination mit dualer Emission geschaltet werden kann.

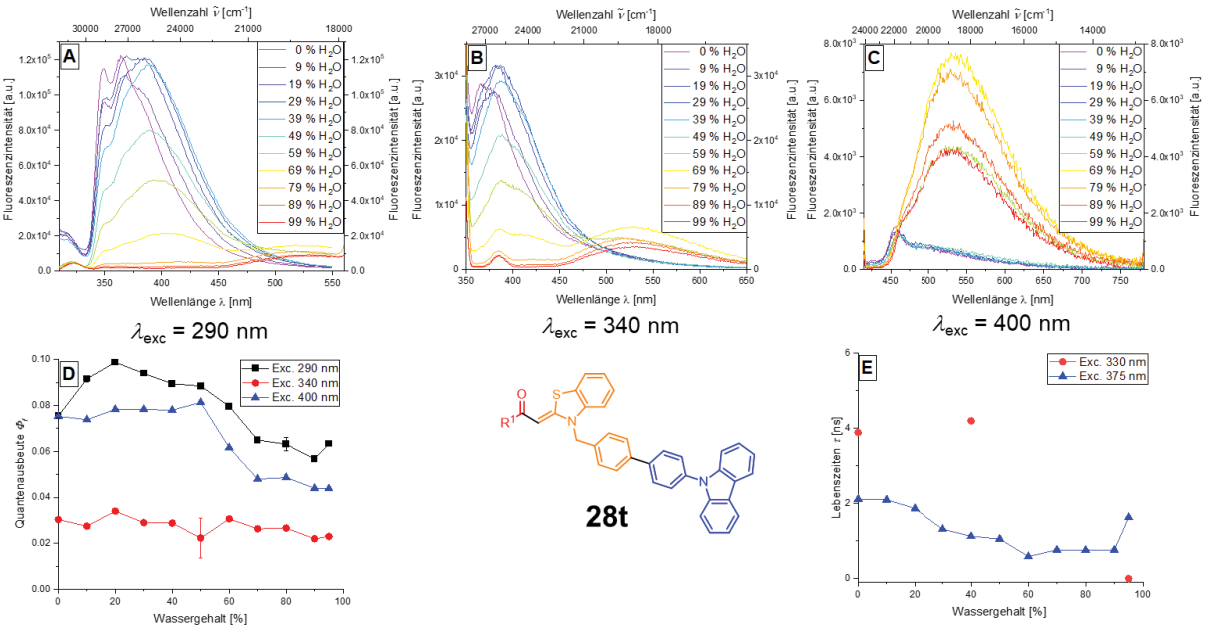


Abbildung 84: Emissionsspektren der Verbindung **28t** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M) und unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_{exc} = 290 nm (**A**), λ_{exc} = 340 nm (**B**) und λ_{exc} = 400 nm (**C**), Verlauf der Quantenausbeuten Φ_f bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**D**) und Verlauf der Fluoreszenzlebenszeiten τ bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**E**).

Tetraphenylethen-Bichromophore

Der Tetraphenylethen-Bichromophor, exemplarisch repräsentiert durch das Cyano-substituierte Derivat **28ad**, zeigt wie auch schon der Triphenylethendicarbazol-Bichromophor ein klassisches AIE-Verhalten. Es handelt sich hierbei um kooperativ aggregierende Einzelchromophore, sodass ein additives aggregationsinduziertes Emissionsverhalten beobachtet werden kann. Bei geringem Wasseranteil fluoreszieren die Verbindungen sehr schwach und liegen an der Grenze zur Nachweisbarkeit (Φ_f < 0.01). Mit zunehmendem Wassergehalt begann **28ad** zu aggregieren, was zu erhöhten Fluroeszenzquantenausbeuten Φ mit 0.07 und Fluoreszenzlebenszeiten mit τ = 2.06 ns führt (Abbildung 85, **D** und **E**). Damit einhergehend kommt es zum Anstieg der Emissionsintensität, welche bei einem Wassergehalt von 70 % sein Maximum erreicht. Dies entspricht dem 20-fachen der gemessenen Ausgangsintensität. Generell, auch unter Beachtung der Ergebnisse der Triphenylethendicarbazol-Systeme, kann festgestellt werden, dass durch die kovalente Verknüpfung zweier AIE-Chromophore die spezifischen Charakteristika der isolierten Chromophore in neuen Eigenschaften des Bichromophors resultieren. So kann mit einem Wassergehalt von 50 % ein früherer Start der Aggregation als bei beiden isolierten Chromophoren beobachtet werden, was mutmaßlich dem vergrößerten System und der folglich erhöhten Hydrophobie zuzuschreiben ist. Zusätzlich wurde **28ad** bei verschiedenen

Wellenlängen (λ_{exc} = 290, 340 und 400 nm) angeregt, jedoch tritt das Emissionsmaximum durchgehend bei ähnlichen Wellenlängen von $\lambda_{max(Em.)}$ = 530 – 550 nm auf (Abbildung 85, **A**, **B** und **C**). Einzig die gemessene Fluoreszenzintensität bei den unterschiedlichen Wassergehalten variiert je nach gewählter Anregungswellenlänge.

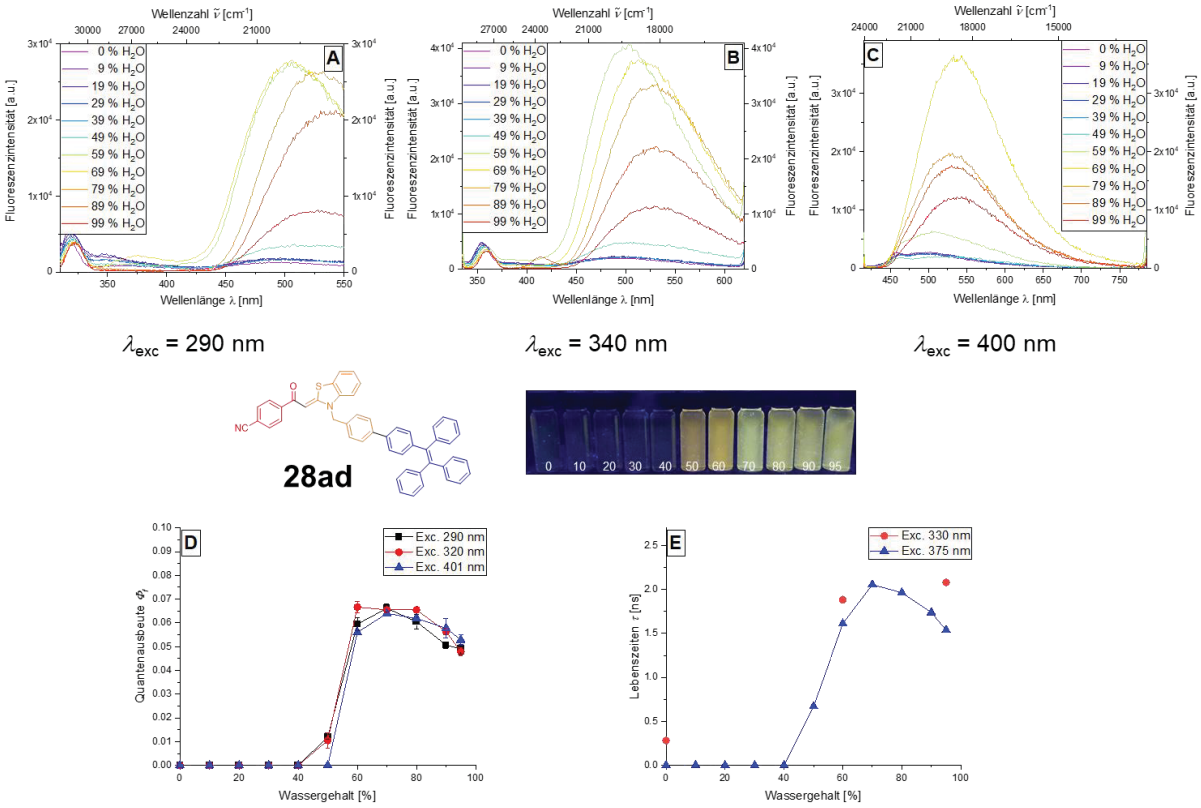


Abbildung 85: Oben: Emissionsspektren der Verbindung **28ad** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M) und unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_{exc} = 290 nm (**A**), λ_{exc} = 340 nm (**B**) und λ_{exc} = 400 nm (**C**); Mitte: Augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **28o** und **28y** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); Unten: Verlauf der Quantenausbeuten Φ_f bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**D**) und Verlauf der Fluoreszenzlebenszeiten τ bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**E**).

Die Emissionsfarbe hingegen wird hauptsächlich dominiert durch die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit, was sich in einer gelb-orangen Fluoreszenz äußert. Die charakteristische blaue Emission der Tetraphenylethen-Einheit[379] kann nicht beobachtet werden. Jedoch scheint bei vergleichender Betrachtung der anderen Bichromophor-Klassen ein intensitätsverstärkender Effekt der Tetraphenylethen-Einheit aufzutreten.

Interessanterweise kommt es, insbesondere bei direkter Anregung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophors bei λ_{exc} = 400 nm nicht zur üblichen bathochromen Verschiebung bei steigendem Wassergehalt. Stattdessen wird das Emissionsmaximum hypsochrom von

$\lambda_{max(Em.)}$ = 550 zu 540 nm verschoben. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass der Tetraphenylethen-Sekundärchromophor stärker das AIE-Verhalten mitbestimmt und, bedingt durch die blaue Emission, diese Verschiebung hervorruft. Mit steigendem Wassergehalt kommt es zunächst zur Formierung kleinerer, dichterer Aggregate, wie bereits in Kapitel 3.2.4.3 beschrieben. Innerhalb dieser Aggregate treten verstärkt Farbstoff-Farbstoff-Interaktionen auf, welche den Anstieg der Emissionsintensität bei höheren Wassergehalten bedingen.[334a, 380] Im Fall der Tetraphenylethen-Bichromophore kommt dominiert zunehmend das Emissionsverhalten des Tetraphenylethens, da diese deutlich potentere AIE-Chromophore als Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale darstellen. Folglich kommt es zur Blauverschiebung der Emission bei Aggregation (Abbildung 86).

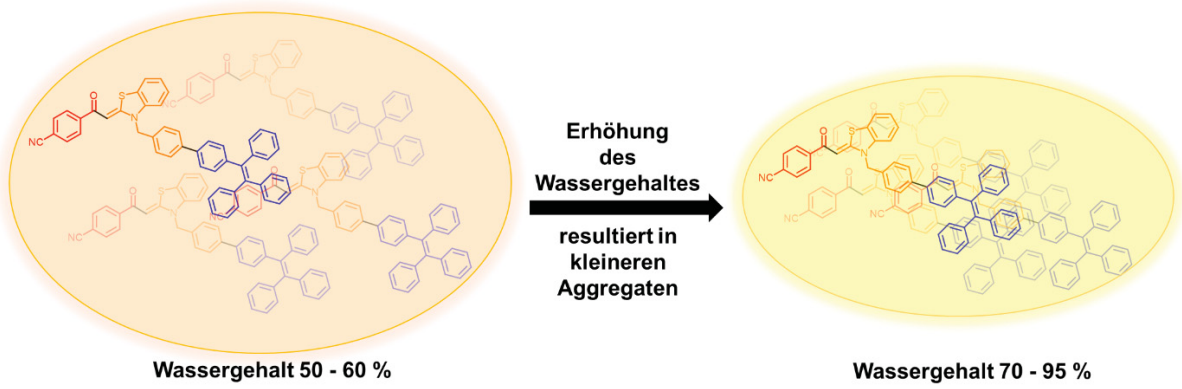


Abbildung 86: Graphische Darstellung eines Aggregates durch die Tetraphenylethen-Einheit verursachten hypsochromen Verschiebung der Emission bei fortschreitender Aggregation von Bichromophor **28ad**.

Hinsichtlich der Aggregatstabilität der untersuchten Bichromophor-Systeme ist festzustellen, dass eine signifikant schnellere Koagulation der Aggregate und ein damit verbundenes Ausfallen der Partikel beobachtet werden kann. Bereits nach 30 Minuten kann bei Lösungen mit hohem Wassergehalt die Formation makroskopischer Partikel beobachtet werden. Folglich sind die Aggregate der Bichromophor-Systeme instabiler als die der zugrundeliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Sowohl Absorptions- wie auch Emissionsspektren indizieren die Bildung amorpher bzw. kristalliter Aggregate, wie es bereits für die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale der ersten Generation beschrieben wurde.

3.4.5.3 Anwendung als Alkoholsensor

Die Aggregationsstudie des Bichromophors **28h**, bestehend aus einem 4-Cyano-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal und einem Triphenylamin-Chromophor, zeigt eine große Emissionsfarbvarianz bei unterschiedlichen Wassergehalten. Daher liegt es nahe, in Anlehnung an die durchgeführte Studie für Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetal **8f**, eine Messreihe in verschiedenen klaren, farblosen Alkoholika durchzuführen. Der Versuchsaufbau wurde identisch gewählt zu dem, welcher bei Verbindung **8f** Anwendung fand. Es wurden zunächst als Eichung die Emissionseigenschaften in reinen Ethanol-Wassergemischen bestimmt. Dies ergab die gezeigten Emissionsfarben von blau über gelb und orange bis hin zu rot (Abbildung 87, unten). Anschließend wurde eine definierte Menge des Bichromophors **28h** in verschiedenen farblosen Alkoholika unter Verwendung des Ultraschallbades gelöst. Zusätzlich wurde vorab die Probe des Schaumweins *Hugo* zusätzlich im Ultraschallbad behandelt, bevor der Farbstoff hinzugegeben wurde, um sämtliches, die Messung potentiell verfälschendes Kohlenstoffdioxid aus der Probe zu entfernen. Schließlich konnten Proben von *Hugo*, Pfefferminz-Schnaps, Feigen-Likör, Haselnuss-Likör, Ouzo, Wodka, Birnenschnaps, Sambuca, Cachaça und Gin mittels des genannten Bichromophors **28h** auf den Wassergehalt hin untersucht werden. Die Emissionsspektren von **28h** in den verschiedenen Alkoholika variieren signifikant in Intensität und Form. Als Kriterium zur Bestimmung des Alkoholgehaltes wird jedoch die Lage des jeweiligen Emissionsmaximums gewählt und mit den erhaltenen Spektren in reinen Ethanol/Wassermischungen verglichen. Somit können die Wassergehalte der verschiedenen Alkoholika bestimmt und mit den Angaben des Herstellers zur Überprüfung verglichen werden. An dieser Stelle sei vermerkt, dass es nicht möglich ist, den Wassergehalt exakt zu bestimmen. Zu dieser Genauigkeit ist der vorliegende Bichromophor-Emitter nicht in der Lage. Es können hingegen Wassergehalte in vier Kategorien eingeteilt werden: Zwischen 0 bis 50 %, zwischen 50 und 60 %, zwischen 60 und 70 % und schließlich zwischen 70 und 95 %. Diese grobe Genauigkeit vorausgesetzt, können die Wassergehalte der verschiedenen Alkoholika korrekt vorhergesagt werden (Abbildung 87, Mitte). Wie sowohl Abbildung 87 als auch Tabelle 18 zeigen, weicht nur der determinierte Wassergehalt von Wodka im Vergleich zu den Herstellerangaben deutlich nach oben ab, sodass in diesem Fall der Wassergehalt in einem von zehn Fällen falsch bestimmt wird.

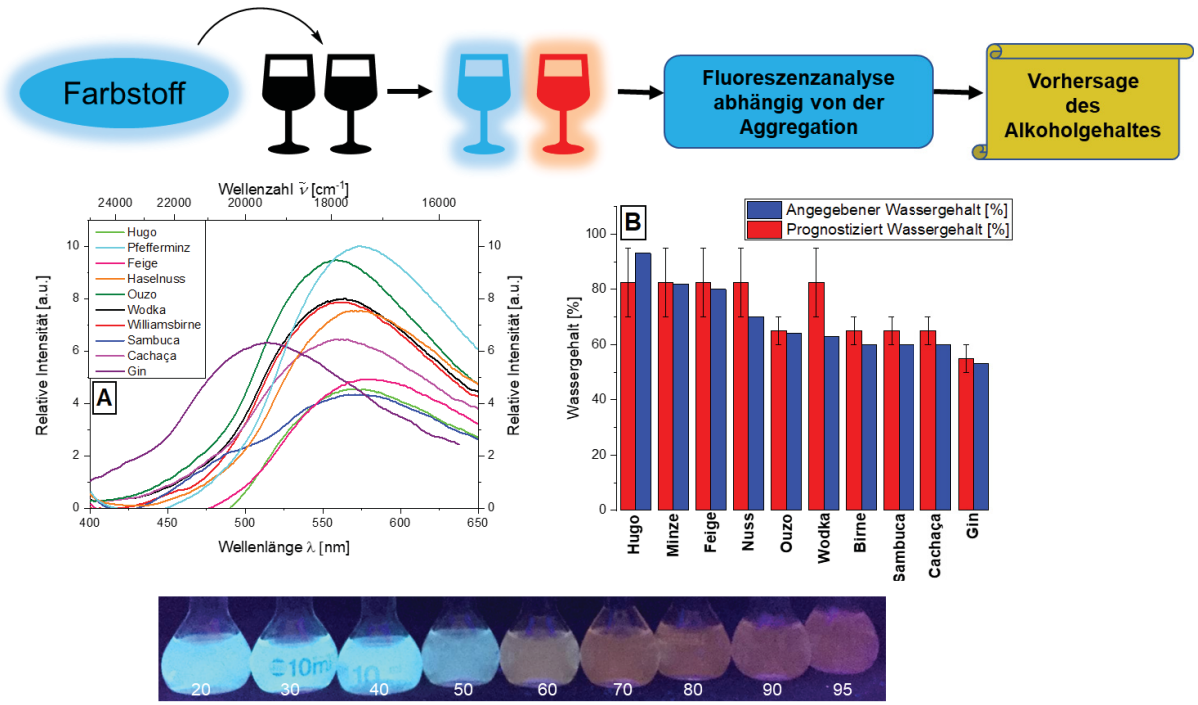


Abbildung 87: Oben: Graphische Illustration der Alkoholgehaltanalyse; Mitte: Emissionsspektren der Verbindung **28h** in verschiedenen Alkoholika (**A**) (T = 298 K, c = 10^{-7} M, λ_{exc} = 400 nm) und Vergleich zwischen angegebenem und prognostiziertem Wassergehalt der verschiedenen Alkoholika (**B**); Unten: Augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **28h** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Tabelle 18: Daten der Wassergehaltbestimmung verschiedener Alkoholika mittels Bichromophor **28h**.

Wassergehalt [%]	$\lambda_{max(Em.)}$ [nm][a] 28h	Alkoholika	$\lambda_{max(Em.)}$ [nm][b]	Prognostizierter Wassergehalt [%]	Angegebener Wassergehalt [%]
10	458	Hugo	562	70-95	93.1
20	458	Pfefferminz	565	70-95	82
30	461	Feige	565	70-95	80
40	462	Haselnuss	564	70-95	70
50	463	Ouzo	559	60-70	64
60	558	Wodka	563	70-95	63
70	563	Birne	560	60-70	60
80	564	Sambuca	560	60-70	60
90	562	Cachaça	558	60-70	60
95	562	Gin	513	50-60	53

[a]: Durchgeführt in Ethanol-Wassergemischen, T = 298 K, c = 10^{-7} M, λ_{exc} = 400 nm; [b]: Durchgeführt in verschiedenen Alkoholika, T = 298 K, c = 10^{-7} M, λ_{exc} = 400 nm.

3.4.5.4 Polystyrol-Verkapselungsexperimente

Erneut dient die ausgeprägte Festkörperemission in Kombination mit dem distinguierten AIE-Verhalten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** als Motivation, um in Analogie zu den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen der ersten Generation, photophysikalische Untersuchungen von Polystyrol-verkapselten Bichromophore durchzuführen. Diese Arbeiten wurden wiederum durchgeführt von *Nithiya Nirmalananthan-Budau* aus der Arbeitsgruppe *Resch-Genger* der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. Als Modellverbindungen wurden jeweils die Cyano-substituierten Derivate der Triphenylamin-, Phenylcarbazol- und Tetraphenylethen-Bichromophore, **28h** (**A**), **28t** (**B**) und **28ad** (**C**) ausgewählt und, wie bereits für die Modellverbindungen **5**, in 8 μm großen carboxy-funktionalisierten Polystyrol-Partikeln (PSP) von *Kisker* gemäß dem Protokoll nach *Behnke* inkorporiert.[273]

Zur Präparierung der Polystyrol-Partikel wurde das in Kapitel 3.2.4.5 geschilderte Protokoll angewendet, sodass auf dieses nicht weiter eingegangen wird. Die Verkapselung dieser Farbstoffe in Polystyrol-Partikel (PSP) führt zu einer Fluoreszenzverstärkung aufgrund sterischer Einschränkung und Abschwächung der intramolekularen Rotation der in der Matrix eingeschlossenen Farbstoffmoleküle. Um die Wahrscheinlichkeit von Farbstoff-Farbstoff-Wechselwirkungen in PSP zu erhöhen, wurde eine hohe Konzentration der Bichromophore gewählt (6 mM). Die Farbstoffmoleküle scheinen in der Polystyrol-Matrix der Partikel dispergiert zu sein, wie durch mikroskopische konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) und ortsaufgelöste Emissionsspektren beladener Kügelchen nahegelegt wurde (Abbildung 88, rechts). Die Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren (Abbildung 88, links) von farbstoffbeladenen PSPs zeigen eine hypsochrome Verschiebung der jeweiligen Maxima relativ zu den entsprechenden Spektren, die in Ethanol und Ethanol-Wasser-Mischungen erhalten wurden, was der unpolaren Polystyrolmatrix zugeschrieben werden kann. Zusätzlich kann sowohl eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f als auch der -lebensdauern τ durch die Verkapselung der Bichromophor-Systeme beobachtet werden. Dieser Effekt ist am ausgeprägtesten für Tetraphenylethen-Bichromophor **28ad**, da dieser der einzige Bichromophor ist, bei dem sowohl die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente als auch der blaue Emitter ausgeprägtes AIE-Verhalten zeigen, sodass der Effekt der sterischer Einschränkung und Abschwächung der intramolekularen Rotation der in der Matrix eingeschlossenen Farbstoffmoleküle bei **28ad** maximal ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f steigt in diesem Fall auf 0.15 an, gleichzeitig konnte ein Anstieg der Fluoreszenzlebenszeit τ auf 3.73 ns beobachtet werden (Abbildung 88, **C**).

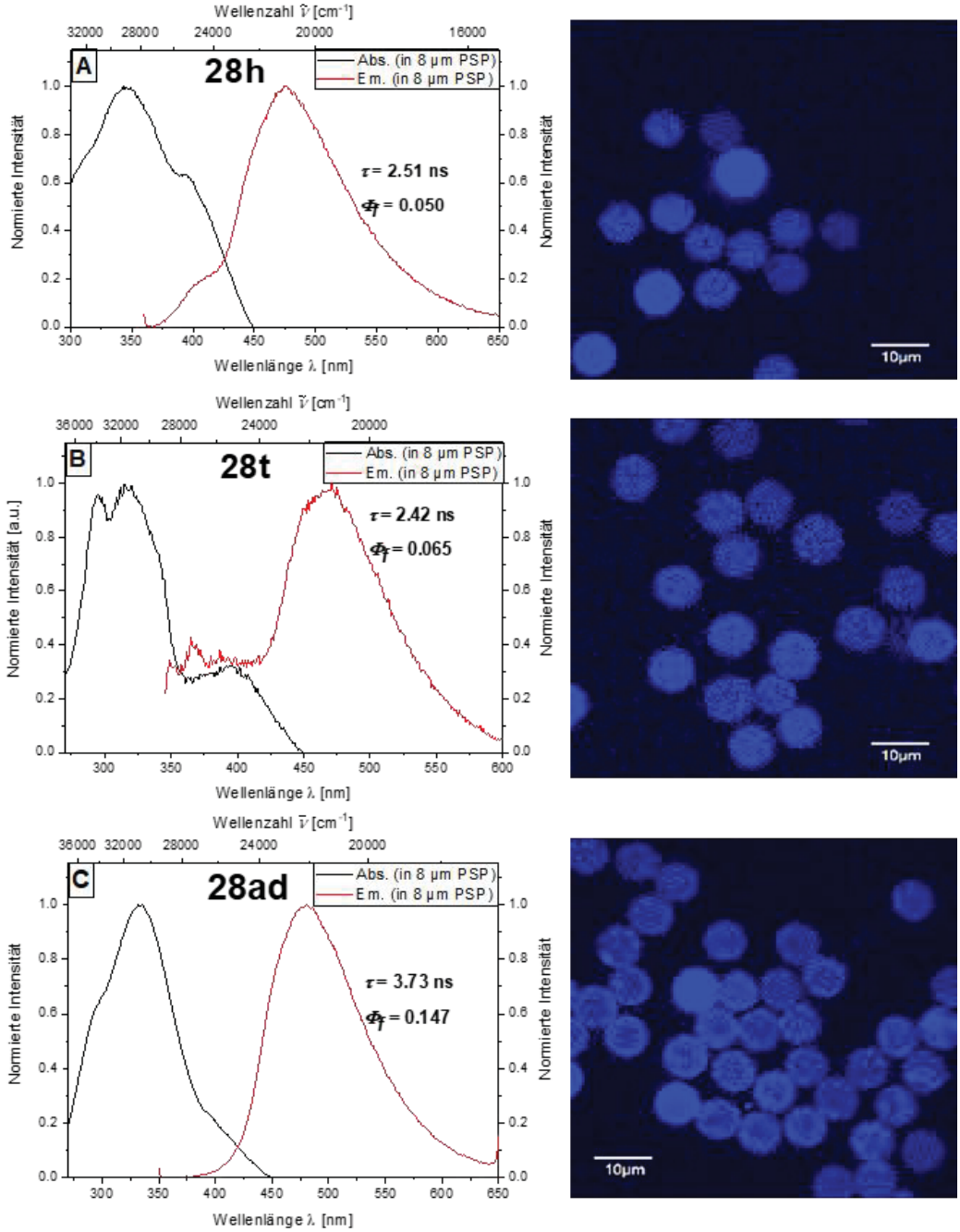


Abbildung 88: Normierte Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren (λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) von dispergierten 8 µm-großen PSP, beladen mit Farbstoff **28h** (**A**), **28t** (**B**) und **28ad** (**D**) (links) und entsprechenden CLSM-Bilder des farbstoffbeladenen PSP (rechts).

3.4.5.5 Halochromie

Triphenylamin- und Phenylencarbazol-Bichromophore zeigen nach Protonierung mit Trifluoressigsäure eine deutliche Halochromie. Dieses Verhalten soll exemplarisch für die Bichromophore **28e** und **28r** diskutiert werden Die Lage der längstwelligen Maxima bleibt unverändert, eine Farbveränderung wie im Fall von Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** beobachtet und in Kapitel 3.2.4.6 beschrieben kann nicht beobachtet werden. Einzig die Absorptionsintensität nimmt mit der Protonenkonzentration insbesondere bei kürzeren Wellenlängen zu (Abbildung 89, **A** und **C**). Die Protonierung beeinflusst insbesondere die Fluoreszenz (Abbildung 89, **C** und **D**), wie für **28e** gezeigt, welcher einer protonierungsinduzierten Löschung unterliegt, die durch Zugabe von Triethylamin und damit einhergehenden Deprotonierung wiederhergestellt werden kann. Es handelt sich hierbei um eine statische Löschung.[381] Folglich können diese Bichromophore als Protonensensor mittels Ein- und Ausschalten der Fluoreszenz verwendet werden.

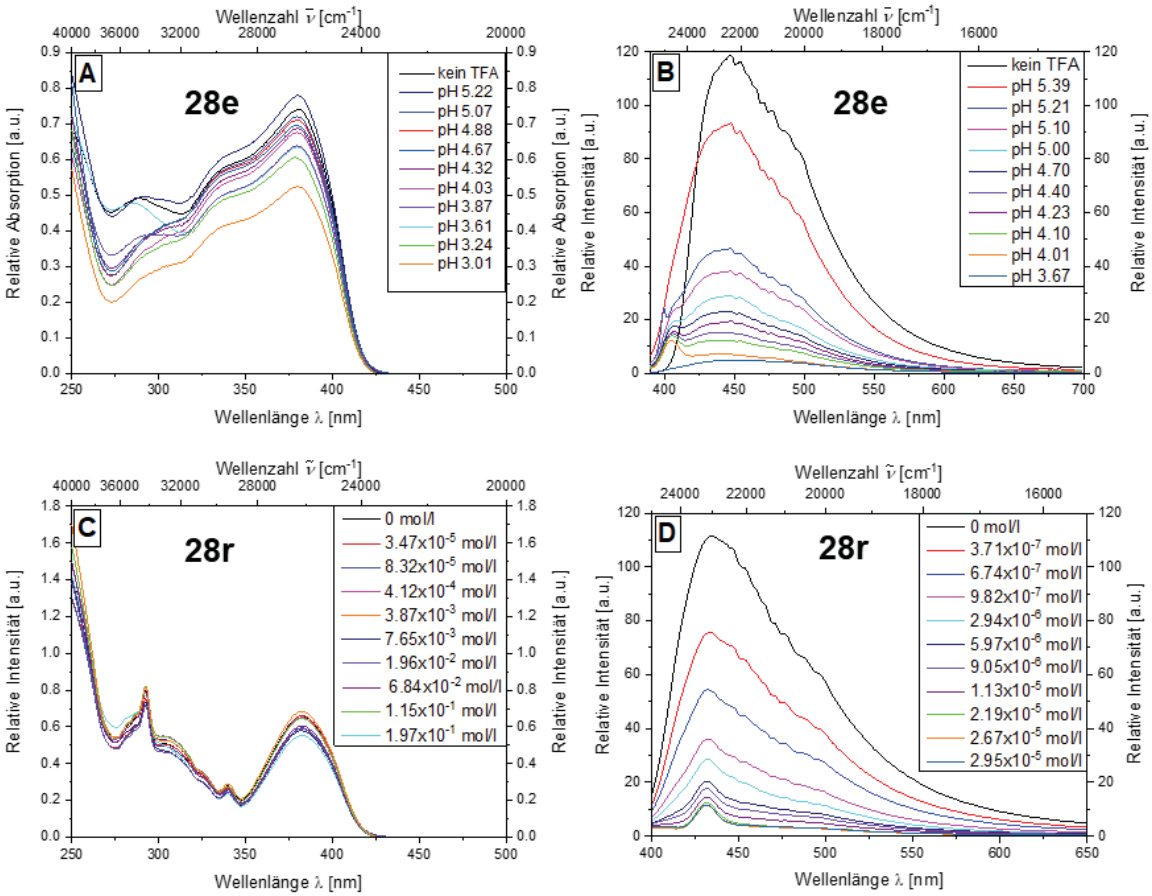


Abbildung 89: Absorptionsspektren der Verbindungen **28e** (**A**) und **28r** (**B**) bei unterschiedlichen Trifluoressigsäure-Konzentrationen (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M) und Emissionsspektren der Verbindungen **28e** (**B**) und **28r** (**D**) bei unterschiedlichen Trifluoressigsäure-Konzentrationen (aufgenommen in Ethanol; c = 10^{-7} M, λ_{exc}(**28e**) = 381 nm, λ_{exc}(**28r**) = 382 nm T = 298 K).

Wie bereits für Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** beschrieben, kann die *Stern-Volmer*-Gleichung genutzt werden. Die Auftragung des Quotienten aus der Emissionsintensität bei Abwesenheit der Trifluoressigsäure F_0 und Emissionsintensität nach Zugabe der Säure F gegen die vorliegende Säurekonzentration ergibt die jeweilige *Stern-Volmer*-Gleichung, welche sowohl für **28e** als auch für **28r** gute Korrelation von 0.96 und 0.95 aufweisen. Die *Stern-Volmer*-Gleichung für **28e** ergibt sich zu $F_0/F = 85540 \cdot [H^+] + 0.454$, für **28r** errechnet sich die *Stern-Volmer*-Gleichung zu $F_0/F = 518172 \cdot [H^+] + 2.905$. Die Größenordnung der *Stern-Volmer*-Konstante K_{SV} der Verbindungen **28e** und **28r** spricht für eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Fluorophor-Löscher-Komplexes, wobei das Gleichgewicht im Falle der Phenylcarbazol-Bichromophor-Verbindung **28r** noch weiter auf die Seite des Fluorophor-Löscher-Komplexes verschoben ist. Um die pK_s-Werte der Substanzen zu ermitteln, muss die Konzentration der Protonen $[H^+]$ bestimmt werden, bei der gilt: $F_0/F = 0$. Mittels Berechnung des negativen dekadischen Logarithmus konnten die pK_s-Werte beider Bichromophore errechnet werden, der pK_s-Wert für **28e** ergibt sich zu 4.59, der pK_s-Wert der Verbindung **28r** addiert sich somit zu 5.25 (Abbildung 90).

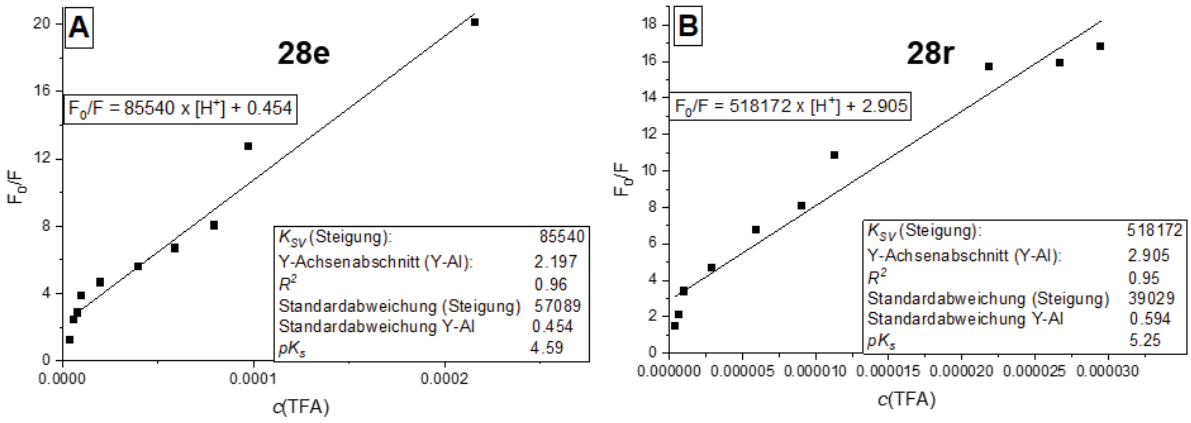


Abbildung 90: *Stern-Volmer*[285]-Auftragung der Verbindung **28e** (**A**) und **28r** (**B**).

Um die Protonierungsstelle der Bichromophore aufzuklären, sollten beispielhaft Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Rechnungen für Bichromophor **28e** durchgeführt werden (B3LYP/6-31G**, unter Verwendung von PCM mit Ethanol als Solvent wie in Gaussian 09 implementiert).[254] Um die Rechnungen zu vereinfachen, wurden zunächst von *Lars May* Berechnungen des isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals in Abwesenheit des zweiten Chromophors durchgeführt. Dies zeigt, dass die energetisch günstigste Protonierungsstelle das Benzothiazol-α-Methin-Kohlenstoffatom mit $\Delta G = -3.98$ kcal/mol ist, verglichen mit der Protonierung am Aroyl-Sauerstoffatom (B3LYP/6-311G**, PCM-Ethanol). Eine Protonierung des Stickstoffs des Benzothiazols wurde auch betrachtet, kann aber aufgrund eines ΔG-Wertes von 23.3 kcal/mol ausgeschlossen werden (Abbildung 91).

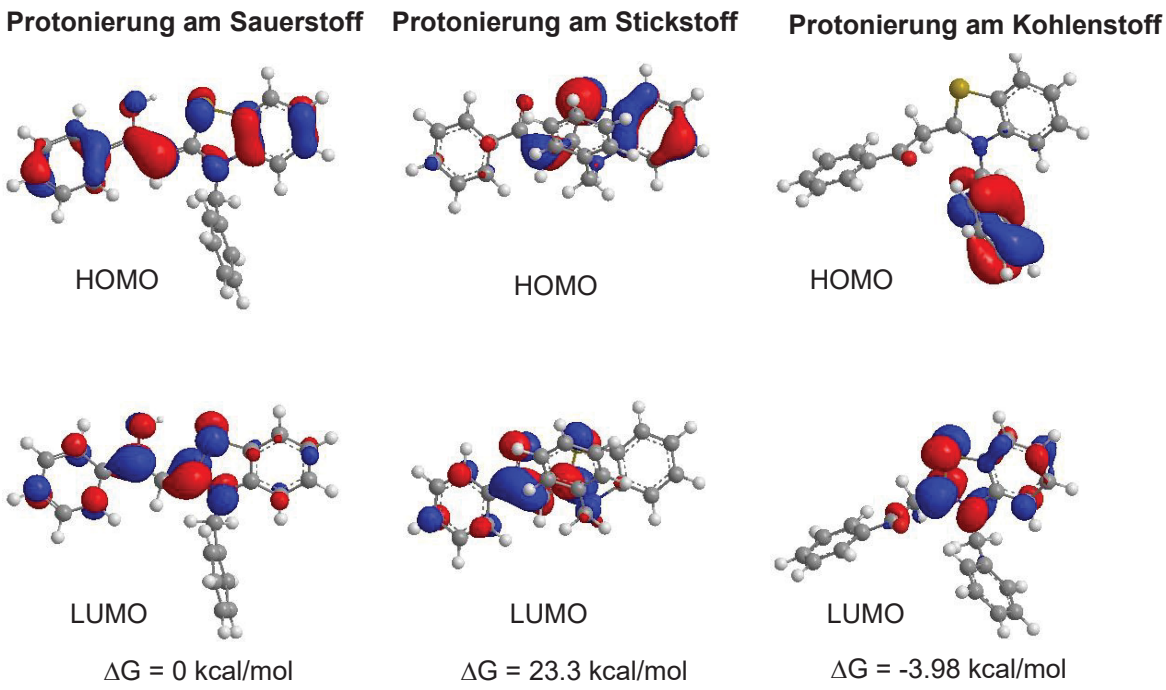


Abbildung 91: Grenzorbitale bei Protonierung an unterschiedlichen Stellen des Modellsystems **5ab** mit berechneten ΔG-Werten (B3LYP/6-31G**, PCM Ethanol, Isoflächenwert 0.04 a.u.).

Diese Rechnungen lassen sich auf den Bichromophor **28e** übertragen, wobei ebenfalls eine ähnliche erste Protonierung am Methinkohlenstoffatom des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophors angenommen wird. Dies steht im Einklang mit der protonierungsinduzierten Fluoreszenzlöschung, die durch die Unterbrechung der Konjugation des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-π-Systems verursacht wird, wie durch die LUMO-Koeffizientendichten angezeigt wird. So ist die Koeffizientendichte im LUMO im nicht protonierten Zustand über das gesamte Molekül verteilt, wobei die größte Koeffizientendichte auf der Aroyl-Einheit lokalisiert ist. Im Fall des protonierten Systems ist im LUMO die gesamte Koeffizientendichte auf der Benzothiazol-Einheit lokalisiert. Durch die Unterbrechung der Konjugation am Methinkohlenstoff ist die Aroyl-Einheit nicht mehr am chromophoren π-Systems beteiligt. Somit lässt sich auch gelöschte Fluoreszenz bei Protonierung rationalisieren (Abbildung 92). Darüber hinaus geben die mittels TD-DFT berechneten Absorptionsspektren sowohl von **28e** als auch von **28e-H$^+$** die experimentellen Daten sehr gut wieder, was als zusätzliche Bestärkung dieses Verhaltens angesehen werden kann. Des Weiteren lässt sich ein zusätzlicher Schluss aus der observierten Fluoreszenzlöschung ziehen. Der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor ist *de facto* kaum emissiv in Lösung. Daher zeichnet sich der Triphenylamin-Sekundärchromophor verantwortlich für die auftretende Emission in Lösung. Trotzdem führt die Protonierung am Methinkohlenstoff zur Löschung der Fluoreszenz. Somit kann dies als Indiz für einen auftretenden Energietransfer bei der Bichromophor-Gattung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Triphenylamine gewertet werden, wie bereits die Daten der Festkörperemission nahelegten. Außerdem steht dies auch im Einklang mit der für Derivat **28h** erhaltenen Daten des

Aggregationsverhaltens. Im reinen Lösungsmittel sowie bei geringen Wassergehalten dominiert die Emission des Triphenylamin-Sekundärchromophors. Hier können hohe Fluoreszenzlebenszeiten τ beobachtet werden, welche für einen Energietransfer sprechen. Daher kann das Löschen der Fluoreszenz als ein weiteres Indiz für das Auftreten von Energietransferprozessen angesehen werden.

An dieser Stelle sei auch auf den Unterschied zum Protonierungsverhalten des 4-Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a**, welches in Kapitel 3.2.4.6 diskutiert wurde, verwiesen. Da im Fall des Bichromophors **28e** mittels quantenchemischer Rechnungen die protonierungsinduzierte Fluoreszenzlöschung rationalisiert werden konnte, bestärkt dies die in Kapitel 3.2.4.6 getroffene Vermutung einer Protonierung der Dimethylamino-Gruppe, da es im Gegensatz zu den hier besprochenen Bichromophoren zu keiner Fluoreszenzlöschung, sondern zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums kommt.

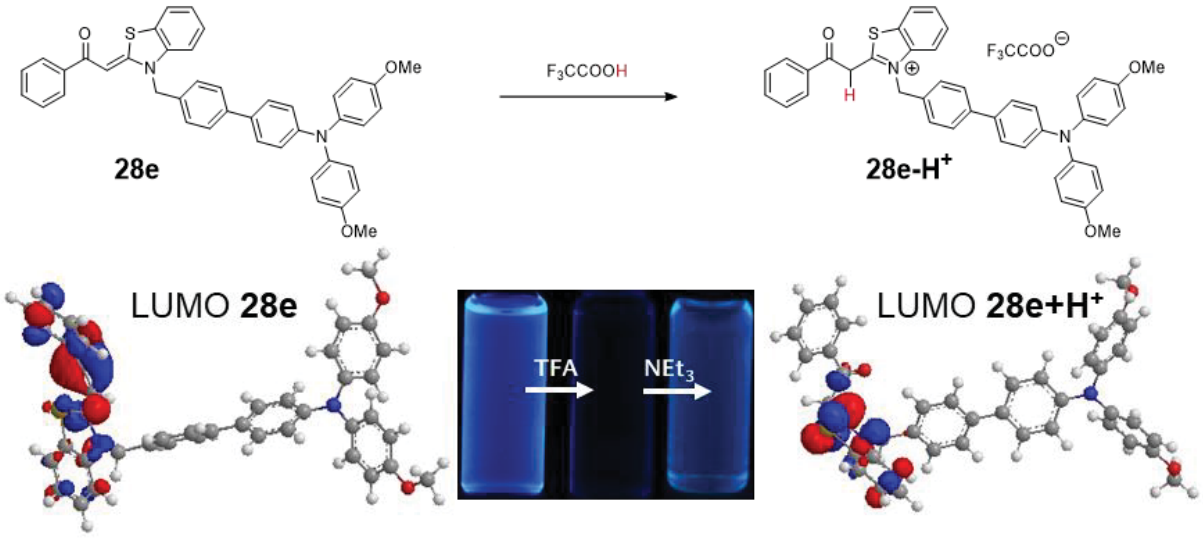


Abbildung 92: Oben: Protonierung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** beispielhaft gezeigt für Derivat **28e**; unten links und rechts: *Kohn-Sham* Grenzorbitale des protonierten Bichromophors **28e+H⁺** (B3LYP/6-31G**, PCM Ethanol, Isoflächenwert 0.04 a.u.); unten Mitte: augenscheinliche Wahrnehmung der Emissionseigenschaften der Verbindung **28e** vor der Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) (links), nach der Zugabe von TFA (Mitte) und nach der Zugabe von Triethylamin (rechts) (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm, T = 298 K).

Eine NMR-Untersuchung der protonierten Spezies bestätigt die Protonierung des Methin-Kohlenstoffatoms, das Methin-Proton überlagert im ^{1}H-NMR-Spektrum der nicht protonierten Spezies mit Protonen des Triphenylamins und des Benzothiazols, das entsprechende Multiplett tritt bei chemischen Verschiebungen von δ 6.84 - 6.89 auf. Im Falle der protonierten Verbindung **28e** tritt ein Singulett-Signal hochfeldverschoben bei δ 6.82 mit einem Integral von 2 auf, welches aufgrund eindeutiger Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum zu den Protonen des

Aroyl-Rests sowie zu den Methylenprotonen des Benzylsubstituenten als Signal der protonierten Methin-Einheit identifiziert werden konnte (Abbildung 93).

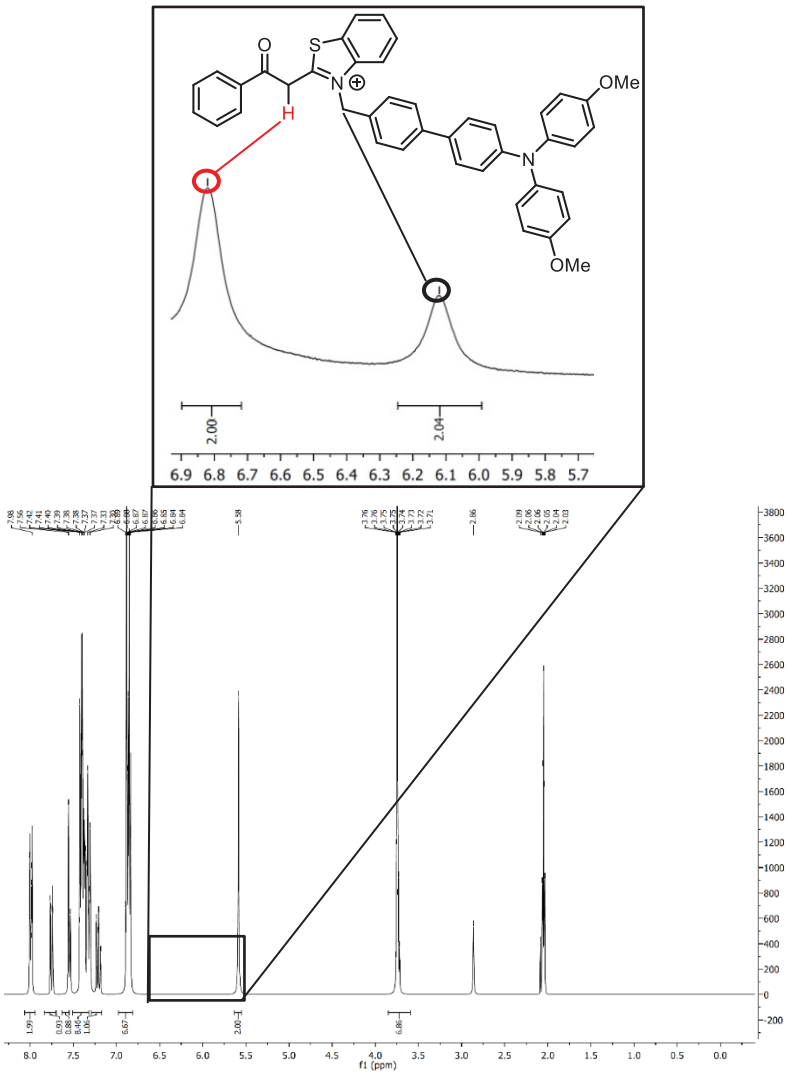


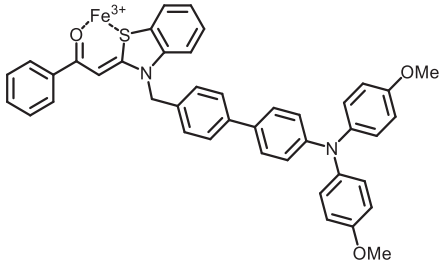
Abbildung 93: Oben: Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **28e** (Aceton-d_6, 300 MHz, 293 K) bei Addition von Trifluoressigsäure; Unten: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **28e** (Aceton-d_6, 300 MHz, 293 K)

3.4.5.6 Komplexiometrie

Bereits das Dimethylamino-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** zeigt ausgeprägte Komplexiometrieeigenschaften, daher ist es naheliegend, auch weitere Derivate auf potentielle komplexierende Eigenschaften zu untersuchen. Durch die den sekundären Chromophoren geschuldete auftretende Fluoreszenz ist eine weitere photophysikalische Größe vorhanden, welche durch die Komplexierung beeinflusst werden kann. Somit ist es möglich, auch Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme ohne fluoreszenzinduzierende Dimethylamino-Substituent zu untersuchen. Als beispielhaftes System wurde Triphenylamin-Bichromophor **28e** ausgewählt. Zunächst wurden qualitative Tests durchgeführt, um den Einfluss der Addition von Metallsalz zu einer Lösung des Bichromophors in Ethanol zu untersuchen. Hierzu wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Metallsalze eingesetzt. Es zeigt sich, dass ein ausgeprägter Effekt der Fluoreszenzlöschung bei Addition von Eisen(III)chlorid beobachtet werden kann, hinsichtlich der Absorptionsspektroskopie kann ebenfalls ein schwacher Effekt beobachtet werden (Abbildung 94, oben). Dass das Bichromophor-System responsiv auf Fe^{3+} reagiert, konnte bereits auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** und des zuvor geschilderten 2,5-Bis[3-Benzyl-2-methylbenzothiazol]-croconain-Derivates, welches Fe^{3+}-Ionen über Schwefel- und Sauerstoffatom koordinieren konnte,[235] antizipiert werden.

Im Gegensatz zu den Komplexiometrie-Studien von **5a** konnte hier mit steigendem Molenbruch eine Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet werden, bis es schließlich zur Löschung der Emission kommt (Abbildung 94, **B**). Eine mögliche Erklärung adressiert den Effekt des vergleichbaren Löschungsverhaltens bei Protonierung. Die Fluoreszenz ist wie bereits geschildert dem emissiven Triphenylamin-Sekundärchromophor zuzuschreiben. Jedoch kann von einem Energietransfer auf das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-System ausgegangen werden, wie in Kapitel 3.4.5.1 und 3.4.5.2 geschildert. Wie auch schon bei der Protonierung findet die systemische Veränderung des Moleküls am Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motiv statt, welche sich für die Fluoreszenzlöschung verantwortlich zeigt, und nicht am Triphenylamin, welches weder von Komplexierung noch Protonierung betroffen ist. Dies kann somit erneut als Indiz für den ablaufenden Energietransfer angesehen werden. Die naheliegendste Vermutung der Komplexierungsstelle sind die Schwefel- und Sauerstoffatome der Aroyl-Einheit und der Benzothiazol-Einheit. Diese Komplexierung ist somit als verantwortlich für die Fluoreszenzlöschung anzusehen (Schema 159).

Die Ermittlung der Differenzspektren zeigte, dass der ausgeprägteste Effekt für das Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 271.5 nm beobachtet werden konnte. Daher wurde dieses Maximum für die Erstellung des entsprechenden *Job*-Plots ausgewählt (Abbildung 94, **A**).



Schema 159: Komplexierung des Triphenylamin-Bichromophors **28e**.

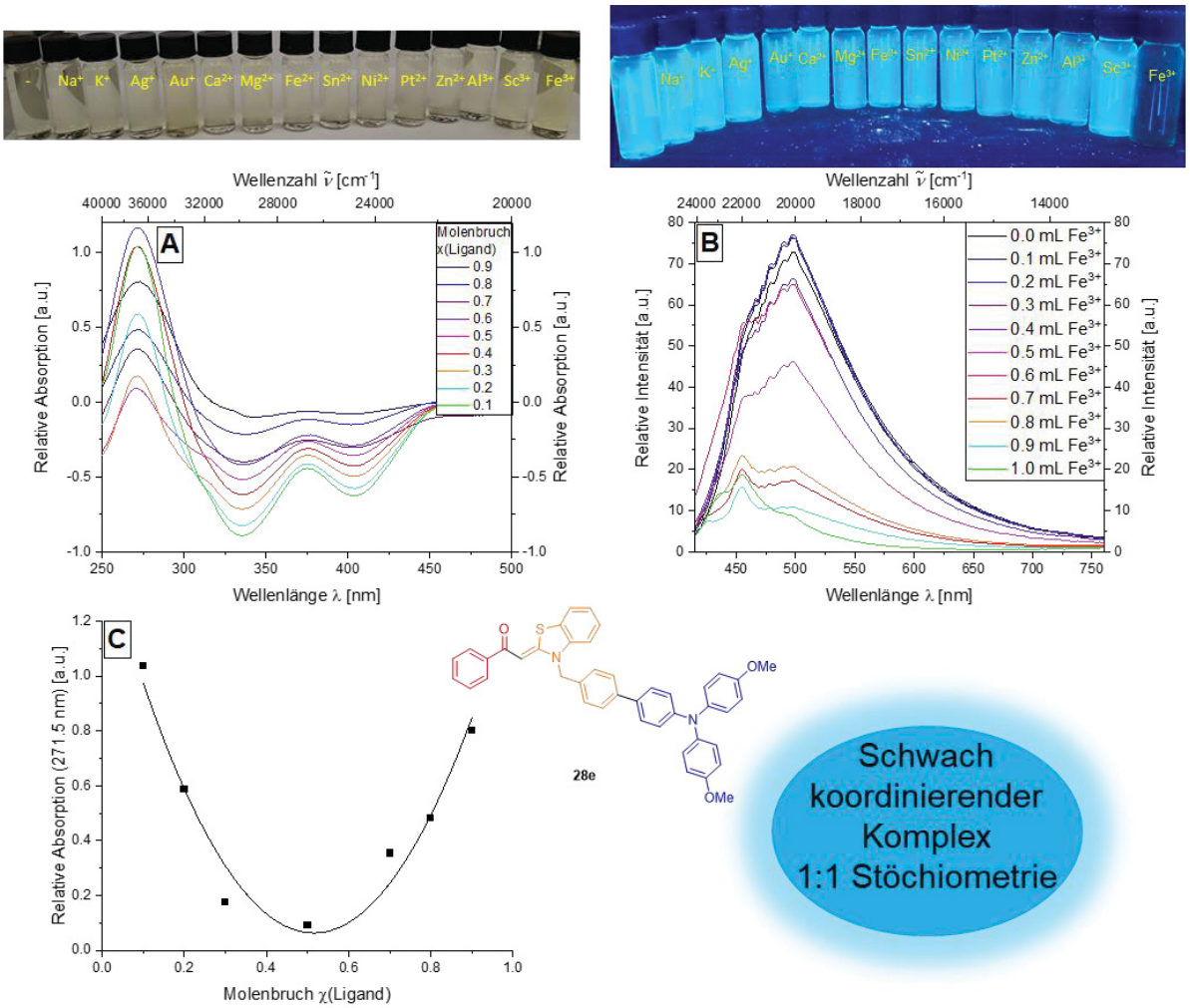
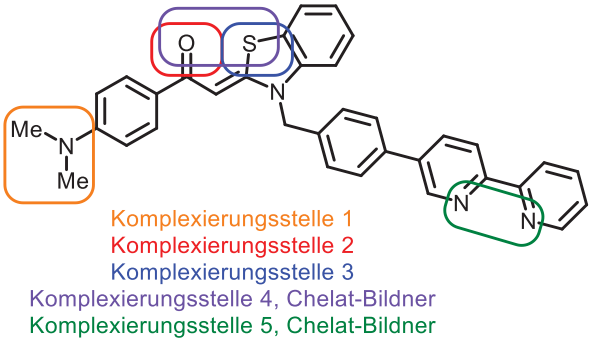


Abbildung 94: Oben: augenscheinliche Wahrnehmung der Eigenschaften von **28e** bei Addition verschiedener Metallsalze bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht (rechts); Mitte: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **28e** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von $FeCl_3$ (aufgenommen in Ethanol; c(**28e**) = 10^{-5} M, $c(FeCl_3)$ = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **28e** bei steigender Menge $FeCl_3$ (c(**28e**) = 10^{-7} M, $c(FeCl_3)$ = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 373 nm) (**B**); Unten: *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 271.5 nm (**C**).

Die Auftragung des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 271.5 nm ergibt einen paraboloiden Verlauf, dies spricht für einen schwach

koordinierenden Komplex. Die Lage des Maximums bei χ = 0.5 indiziert eine 1:1-Stöchiometrie des Komplexes (Abbildung 94, **C**).

Die Motivation zur Darstellung des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bipyridin-Bichromophors **28af** war die kovalente Verknüpfung zweier Systeme, welche unabhängig voneinander Komplexierungseigenschaften aufweisen, verbunden mit der Erwartung, dass der resultierende Bichromophor-Emitter multiple Metallionen koordinieren und komplexieren kann. Im Folgenden sind alle potentiellen Komplexierungsstellen von **28af** aufgeführt (Schema 160).



Schema 160: Potentielle Koordinierungsstellen des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bipyridin-Bichromophors **28af**.

Es wurden wiederum mit einer Vielzahl an Metallsalzen qualitative Tests hinsichtlich des Komplexierungsverhaltens vorgenommen, indem diverse Metallsalze zu einer Lösung des Bichromophors hinzugegeben wurden. Hierbei konnten zwei Metallsalze identifiziert werden, welche mit dem genannten Bichromophor einen Komplex bildeten, nämlich Gold(I)iodid und Ruthenium(III)chlorid. Beide Metallsalze konnten auch schon bei der Untersuchung von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** als komplexbildende Agenzien identifiziert werden. Für sämtliche weiteren untersuchten Metallsalze konnten keine Komplexbildung beobachtet werden. Die resultierenden *Job*-Plots ergeben entweder keine Korrelation oder einen rein linearen Zusammenhang, sodass eine Komplexbildung ausgeschlossen werden kann. Unerwarteterweise kann auch für Eisen(III)chlorid im Gegensatz zum isolierten Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** keine Komplexbildung verzeichnet werden. Dieses Verhalten muss folglich auf den kovalent gebundenen Bipyridin-Chromophor zurückzuführen sein.

Wie bereits für Derivat **5a** beobachtet, führt die Anwesenheit von Au^{+}-Ionen zum Anstieg der Fluoreszenzintensität sowie zum Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.20 vor Zugabe des Metallsalzes zu 0.66 bei Zugabe von 0.7 mL Gold(I)iodid-Lösung (Abbildung 95, **B**). Die gebildeten Differenzspektren zeigen erneut die größte Veränderung für das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 271.5 nm (Abbildung 95, **A**), sodass dieses Maximum für

die Analyse mittels *Job*-Plot herangezogen werden kann. Zur Modellierung dieses Komplexierungsverhaltens kann an dieser Stelle jedoch nicht eine Funktion zweiten Grades verwendet werden. Stattdessen kann nach eingehender Funktionsanalyse eine Funktion sechsten Grades als geeignet für die Modellierung des hier gezeigten Verhaltens identifiziert werden. Folglich ist erneut von einem schwach koordinierenden Komplex auszugehen, die Lage des Maximums der Funktion sechsten Grades bei Molenbruch von $\chi = 0.65$ zeigt an, dass ein Komplex bestehend aus zwei Au^+-Ionen und einem Molekül des Bichromophors **28af** gebildet wird (Abbildung 95, **C**).

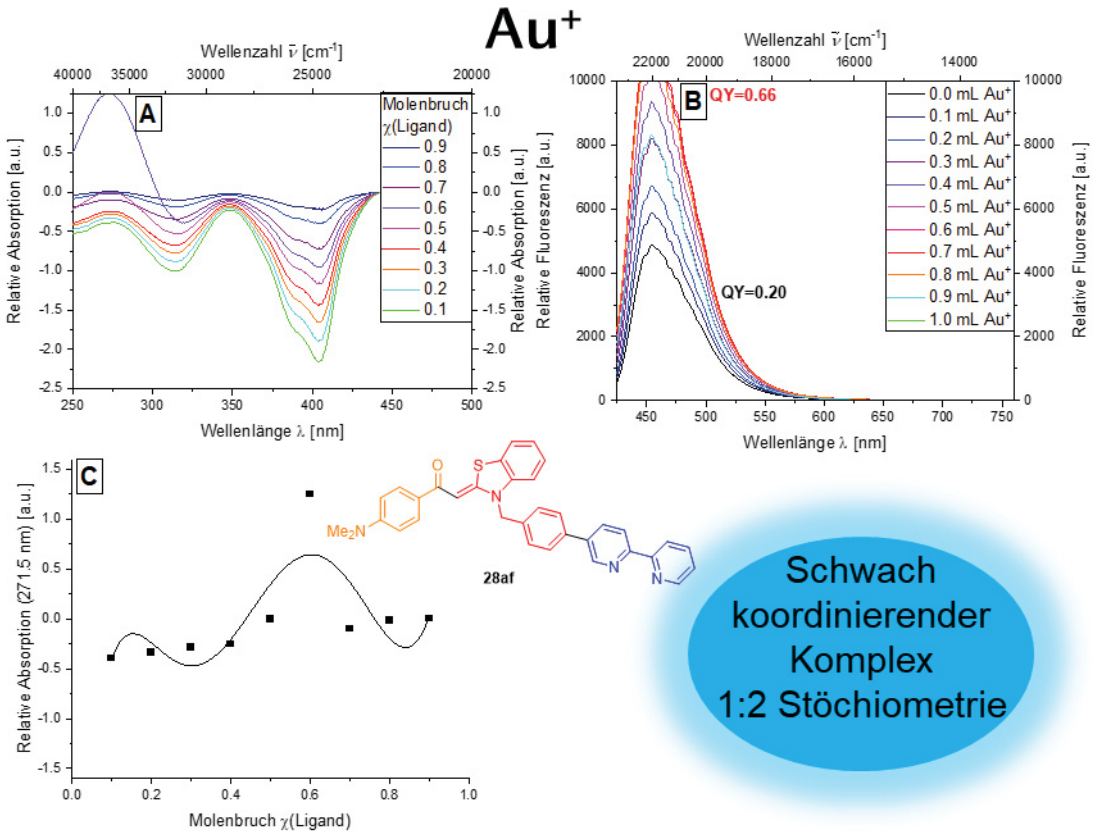


Abbildung 95: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **28af** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von AuI (aufgenommen in Ethanol; c(**28af**) = 10^{-5} M, c(AuI) = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **28af** bei steigender Menge AuI (c(**28af**) = 10^{-7} M, c(AuI) = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 271.5 nm (**C**).

Analog kann auch im Fall der Kombination aus Ruthenium(III)chlorid und Bichromophor **28af** verfahren werden. Hinsichtlich der Emissionsintensität kann durch Zugabe des gelösten Metallsalzes die Intensität ebenfalls erhöht werden, jedoch in geringerem Maße als für die Addition von Gold(I)iodid. Simultan kann die Fluoreszenzquantenausbeute von Φ_f = 0.20 auf 0.45 mehr als verdoppelt werden (Abbildung 96, **B**). Wie auch schon bei der

Komplexierungsstudie mit Gold(I)iodid als auch den Studien mit Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a** muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass der Effekt des Emissionsanstieges noch deutlich ausgeprägter ist, da mit konstanter Erhöhung der Menge an Metallsalz die Menge an Bichromophor-Ligand reduziert wurde, um eine Gesamtkonstanz der Konzentration zu gewährleisten. Trotzdem wird ein deutlicher Anstieg der Emissionsintensität beobachtet. Die Differenzspektren offenbaren im Fall von Ruthenium(III)chlorid, dass das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 348.5 nm am Geeignetsten für eine Untersuchung mittels *Job*-Plot-Analyse ist (Abbildung 96, **A**). Der *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden χ gegen die relative Absorption bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 348.5 nm liefert eine mit den einzelnen Messpunkten hoch korrelierte Parabel, sodass auch in diesem Fall ein schwach koordinierender Komplex nachgewiesen werden kann. Das Maximum dieser Parabel lag bei χ = 0.5, folglich kann eine 1:1-Stöchiometrie des Ruthenium-Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bipyridin-Komplex angenommen werden (Abbildung 96, **C**).

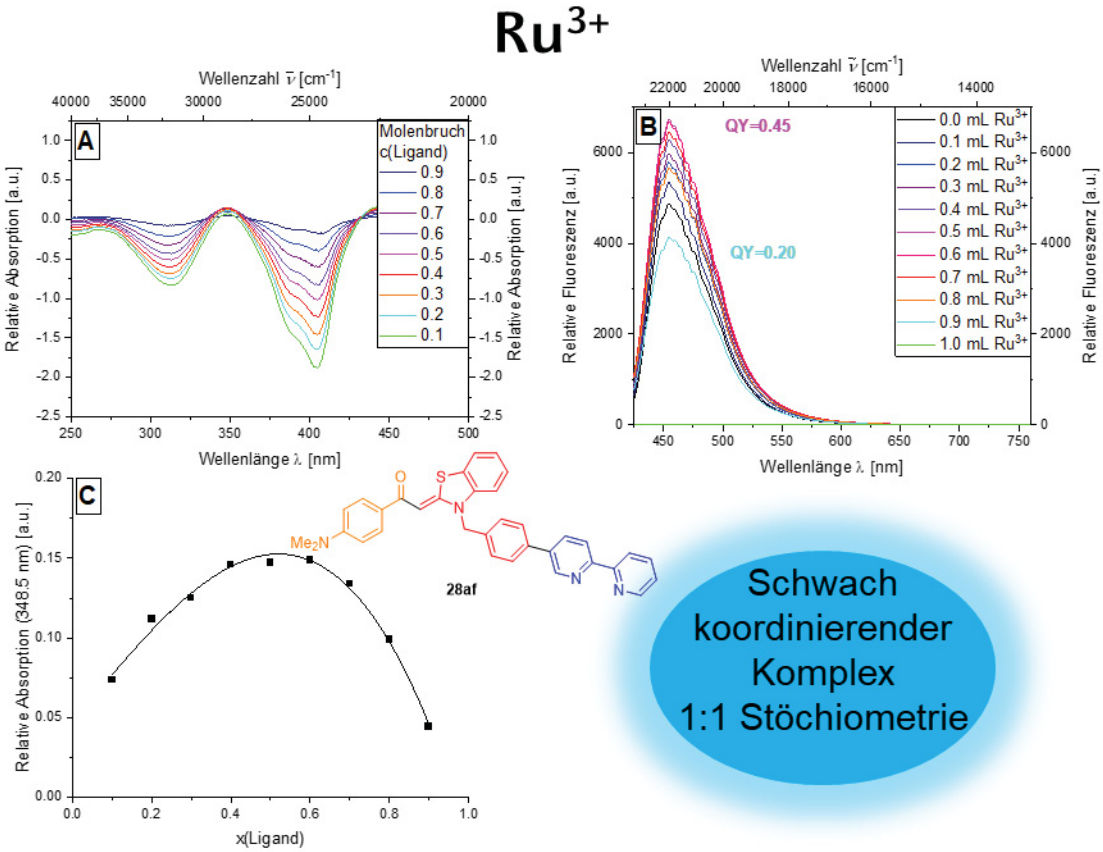


Abbildung 96: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **28af** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von $RuCl_3$ (aufgenommen in Ethanol; c(**28af**) = 10^{-5} M, $c(RuCl_3)$ = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **28af** bei steigender Menge $RuCl_3$ (c(**28af**) = 10^{-7} M, $c(RuCl_3)$ = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 348.5 nm (**C**).

Zwar kann für weitere Metallionen keine Komplexbildung beobachtet werden, nichtsdestotrotz hatte die Anwesenheit verschiedener Metallionen bei durchgeführten qualitativen Tests einen augenscheinlichen Einfluss auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften des in Ethanol gelösten Bichromophors **28af** (Abbildung 97, oben). Hierzu wurden geringe Konzentrationen sowohl des Bichromophors **28af** als auch des jeweiligen Metallsalzes von $c = 10^{-5}$ M für die Absorption und von $c = 10^{-7}$ M für die Emission eingesetzt. Während in Absenz eines Metallsalzes ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)} = 315$ nm beobachtet werden kann, verschwand dieses Maximum bei Anwesenheit von Metallionen. Für die Anwesenheit von Gold-Ionen taucht das genannte Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)} = 271.5$ nm auf. Die Zugabe von Ruthenium(III)chlorid sorgt für eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums. Des Weiteren kann für die Addition von Eisen(II)sulfat, Eisen(III)chlorid und Aluminium(III)chlorid das Auftreten eines längerwelligen Absorptionsmaximum beobachtet werden. Dieses Absorptionsmaximum tritt für Fe^{2+}-Ionen bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Abs.)} = 495$ nm auf, für dreiwertige Eisenionen tritt dieses Maximum mit erhöhter Intensität bathochrom verschoben bei $\lambda_{max(Abs.)} = 505$ nm auf. Dieser Effekt kann noch weiter verstärkt bei Anwesenheit von Al^{3+}-Ionen beobachtet werden, hier tritt das Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)} = 513$ nm auf (Abbildung 97, **A**). Hinsichtlich der Emission kann ebenfalls ein der Anwesenheit von Metallionen geschuldeter Effekt nachgewiesen werden. Ohne Zugabe von Metallsalzen tritt das Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)} = 447$ nm auf. Bei Anwesenheit von Pt^{2+}-Ionen sowie von Ag^{+}-Ionen kann eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)} = 497$ nm respektive $\lambda_{max(Em.)} = 502$ nm beobachtet werden. Der signifikanteste Effekt trat bei Anwesenheit von Al^{3+}-Ionen auf. Das respektive Emissionsmaximum kann hier $\lambda_{max(Em.)} = 520$ nm detektiert werden (Abbildung **97**, **B**).

Somit kann geschlussfolgert werden, dass das neuartige Dimethylamino-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Bipyridin-System **28af** sowohl dazu geeignet ist, mit ausgewählten Metallionen schwach koordinierende Komplexe zu bilden, sowie gleichzeitig ein ausgeprägtes responsives Verhalten, sowohl hinsichtlich der Absorption als auch der Emission, auf die Anwesenheit diverser Metallionen, zu zeigen. Zudem sind für diesen Nachweis nur geringe Konzentrationen nötig und der Output kann, abhängig vom Metallsalz, sogar mit bloßem Auge verfolgt werden. Somit kann Bichromophor-Derivat **28af** potentiell als Metallionen-Sensor bzw. als Metallkomplex-Bildner[382] genutzt werden.

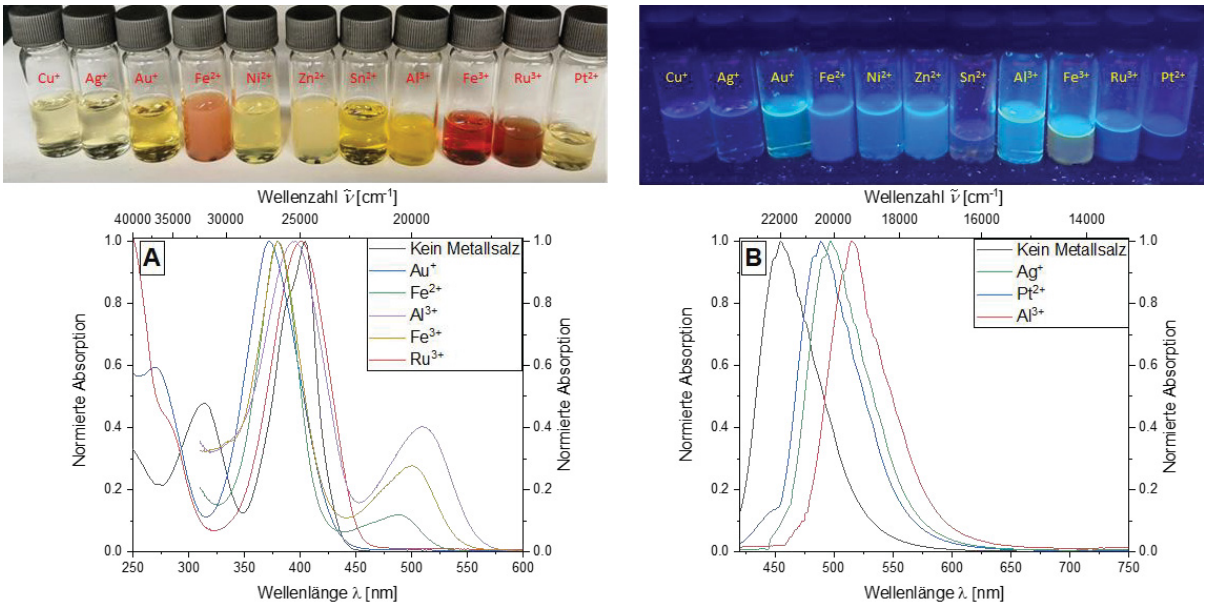


Abbildung 97: Oben: Augenscheinliche Wahrnehmung der Eigenschaften von **28af** bei Addition verschiedener Metallsalze bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht (rechts); unten: Absorptionsspektren bei Addition verschiedener Metallsalze in Ethanol (c(**28af**) = 10^{-5} M, c(M^+) = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **28af** bei Addition verschiedener Metallsalze in Ethanol (c(**28af**) = 10^{-7} M, c(M^+) = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm).

3.4.6 Fazit

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Ein-Topf-Synthesestrategie für den Aufbau einer Substanzbibliothek von 31 emittierenden Bichromophoren mit mäßigen bis hervorragenden Ausbeuten entwickelt werden konnte, wobei eine neuartige, modulare konsekutive Dreikomponenten-Kondensations-*Suzuki*-Kupplungssynthese von *N*-Benzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophoren verwendet wurde. Spektroskopische Studien dieser unterschiedlich substituierten Bichromophore im Festkörper, in organischen Lösungsmitteln, nach Aggregation und nach Verkapselung in Polystyrolpartikel (PSP) zeigten eine Kontrolle der Festkörperemissionsfarbe und der aggregationsinduzierten Emission (AIE) über das Substitutionsmuster. Die Variation des blau emittierenden Chromophors ermöglicht es, verschiedene Kommunikationswege zwischen den ligierten Chromophoren auszuarbeiten, wie z. B. einen vollständigen oder teilweisen Energietransfer, der zu einer dualen Emission oder einem aggregationsinduzierten Schalten der Farbstofffluoreszenz führt. Die AIE-Chromatizität der Farbstoffe eignet sich gut für das Screening und Erfassen von Analyten, wie durch die Bestimmung des Wassergehalts von Alkoholika anhand der Größe der AIE-Farbverschiebungen gezeigt wurde. Die Ergebnisse dieses Kapitels 3.4 zeigen auch, dass das rationale Design von neuartigen multichromophoren Systemen für multifunktionale Chromophoranwendungen eine detailliertere Untersuchung der zugrunde liegenden Photophysik des (partiellen) Energietransfers in Aggregaten erfordert.

Ausgehend von den hier präsentierten Ergebnissen wäre eine konsequente Weiterentwicklung der Systeme resultierend in einer genaueren Modulation der beiden kovalent verknüpften Chromophore möglich, um mittels Feinabstimmung komplementärer Emissionsfarben Zugang zu potentiellen Weißlichtemittern zu erhalten. Des Weiteren könnte durch Variation der Orientierung der beiden Chromophore zueinander eine Modulation des Energietransfers ermöglicht werden. Dies könnte beispielsweise durch die Verwendung von 2- oder 3-Brombenzylbenzothiazoliumsalz gelingen. Zudem könnte durch Variation des Substituentenschlüssels, wie es bereits für die Systeme **5** durchgeführt wurde, die Aggregatstabilität erhöht werden. Außerdem könnte insbesondere das Einführen elektronen-schiebender Gruppe an der Benzothiazol-Einheit die Fluoreszenzquantenausbeute erhöht werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Systeme verfügten ausnahmslos über blau emittierende Sekundärchromophore. Es wäre daher auch von Interesse, blau emittierende Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als Donoren und rot emittierende Merocyanin- oder Rhodamin-Chromophore als Sekundärchromophore und Akzeptoren einzusetzen. Dies würde zusätzlich weitere Mischfarben erschließen. Außerdem würde dies zusätzlich einen merklichen Einfluss auf die dualen Emissions- und Energietransfereigenschaften aufweisen können.

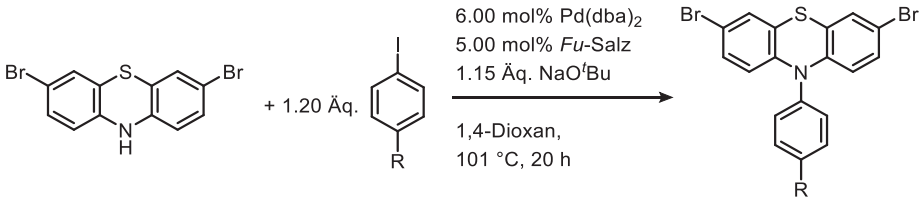
3.5 Vierte Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale: Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Multichromophore

3.5.1 Edukte

3.5.1.1 Linkermoleküle

Die konsequente Weiterentwicklung der Bichromophore **28** stellen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Multichromophore bestehend aus drei oder mehr unterschiedlichen Einzelchromophoren dar. Zur Generierung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Multichromophore mussten zunächst die entsprechenden Linkersysteme aufgebaut werden. Neben den bereits in Kapitel 3.4.2 aufgeführten Chromophoren, welche auch als potentielle Linkermoleküle geeignet sind, konnten weitere π-Systeme als vielversprechende Linkermoleküle identifiziert werden. In diesem Zusammenhang war die Darstellung der dibromierten Präkursoren ein erster Schritt zum Aufbau der Multichromophorsysteme.

Ein solches vielversprechendes π-System mit ausgeprägten photophysikalischen Eigenschaften stellt das Phenothiazin dar.[383] Dieses konnte ausgehend vom Dibromphenothiazin (**29**) mittels einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung unter Palladium-Katalyse mit *Fu*-Salz als Ligand und Natrium-*tert*-Butoxid als Base zu den entsprechenden *N*-arylierten Phenothiazinen in Ausbeuten von 35 und 39 % umgesetzt werden. Hierbei wurden sowohl elektronenschiebende als auch elektronenziehende Substituenten an der *para*-Position der Arylkomponente eingebracht (Schema 161).[252]



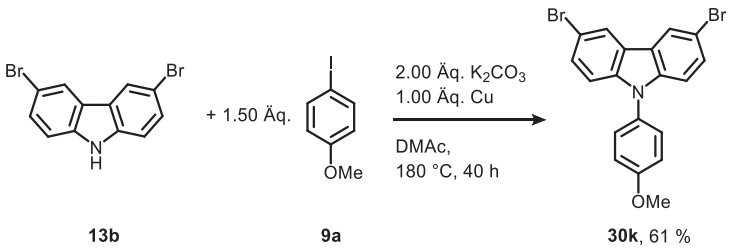
29

9a, R = OMe
9c, R = CN

30i, R = OMe, 35%
30j, R = CN, 39%

Schema 161: Synthese der *N*-arylierten Phenothiazin-Linker **30i** und **30j**.[252]

Mittels der bereits zur Synthese des *N*-Phenylcarbazols **17** verwendeten Kupfer-katalysierten *Ullmann*-Reaktion konnte ein 3,7-dibromiertes *N*-Anisylcarbazol **30k** in einer Ausbeute von 61 % dargestellt werden (Schema 162).[359]



13b **9a** **30k**, 61 %

Schema 162: Synthese des *N*-Anisylcarbazol-basierten Linkers **30k**.[359]

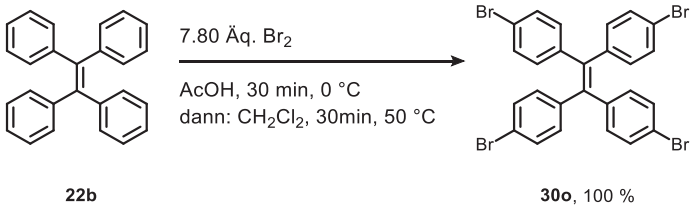
Eine Vorstufe zur Generierung von Tetrachromophoren stellt ein dreifach bromiertes Triphenylamin dar. Dieses konnte durch die Umsetzung von unsubstituierten Triphenylamin **11b** mit 3.30 Äquivalenten NBS dargestellt werden. Die Bromierung lieferte das entsprechende Triphenylamin-Derivat **30n** in einer Ausbeute von 85 % (Schema 163).[384]



11b **30n**, 85 %

Schema 163: Synthese des dreifach bromierten Triphenylamins **30n**.[384]

Unsubstituiertes Tetraphenylethen (**22b**) konnte durch einen deutlichen Überschuss an elementarem Brom vierfach bromiert werden, wodurch tetrabromiertes Tetraphenylethen **30o** mit einer Ausbeute von 100 % dargestellt werden konnte, um eine weitere Kernstruktur zur Generierung von Multichromophoren zu erhalten (Schema 164).[385]

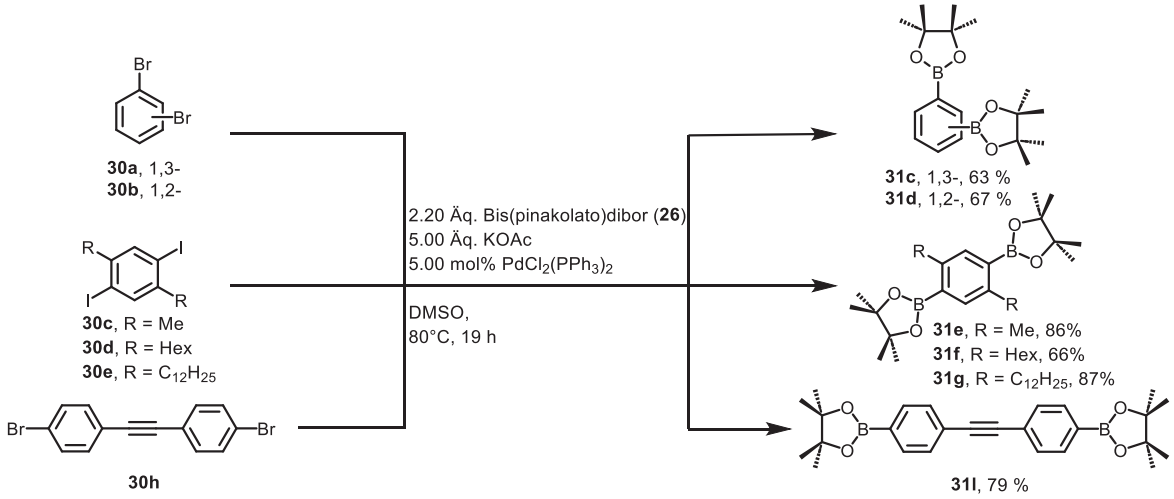


22b **30o**, 100 %

Schema 164: Synthese des Tetraphenylethen-basierten Linkers **30o**.[385]

Das für die Synthese des Bipyridinboronsäureesters **27f** verwendete *Miyaura*-Protokoll konnte ebenfalls genutzt werden, um diverse Bisboronsäureester **31** darzustellen. So war es möglich, verschiedene Dibrombenzole, aliphatisch disubstituierte Diiodbenzole und ein Dibrombisphenylacetylen zu den entsprechenden Diboronsäureestern **31** umzusetzen in Ausbeuten von 63 bis 87 % (Schema 165).[363] Mittels der unterschiedlichen Regioisomere des Benzoldiboronsäureesters soll im Rahmen der Multichromophore die räumliche Orientierung der einzelnen Chromophore zueinander untersucht werden. Die unterschiedlichen aliphatischen Substituenten sollen neben einer sterischen Variation auch einen diversifizierenden Einfluss auf die Polarität des Multichromophors haben und mittels des

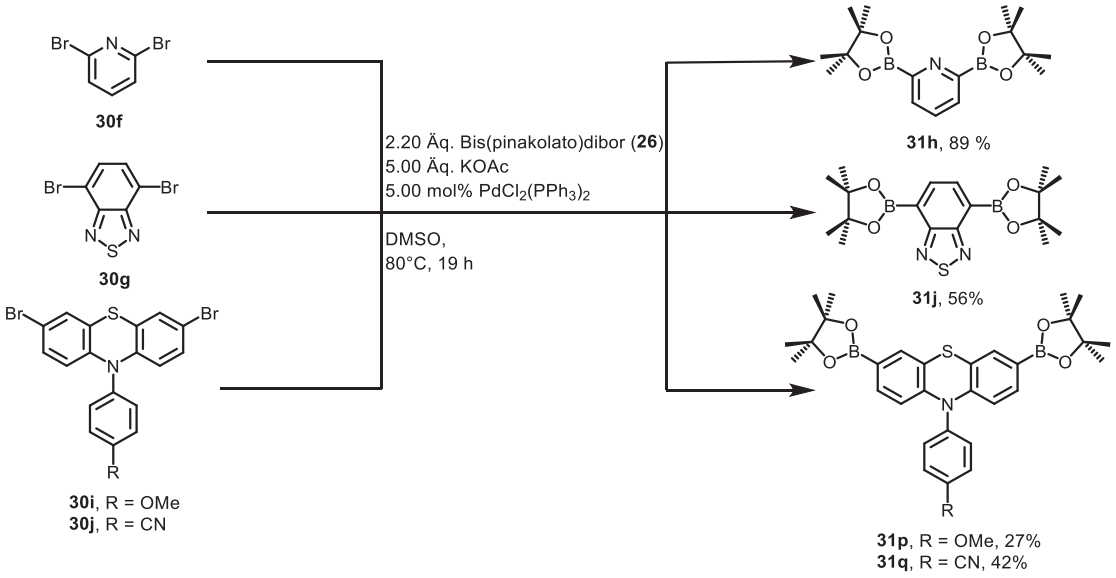
diborylierten Diphenylacetylens soll ein starres, stäbchenförmiges Linkermolekül zum Einsatz kommen.



Schema 165: *Miyaura*-Borylierung diverser dihalogenierter Aromaten.[363]

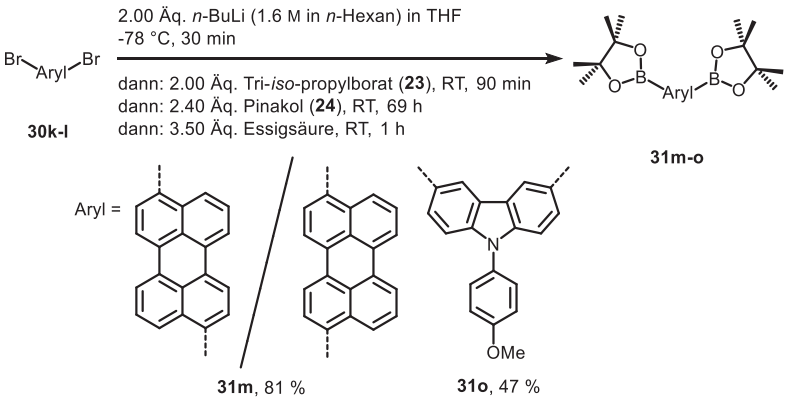
Analog konnten auch verschiedene dibromierte Heterocyclen mittels der *Miyaura*-Borylierung in die korrespondierenden Diboronsäureester in Ausbeuten von 27 bis 42 % übergeführt werden. Dies konnte für Dibrompyridin **30f**, Dibrombenzothiadiazol **30g** und *N*-arylierte Phenothiazine (**30i** und **30j**) erfolgen (Schema 166).[363]

Die Ausbeuten der Benzothiadiazol- und der Phenothiazin-Derivate sind in diesem Fall signifikant niedriger, da neben der Bildung der avisierten Diboronsäureestern auch die Bildung der einfach borylierten Systeme beobachtet werden konnte, welche mittels der säulenchromatographischen Reinigung entfernt wurden.



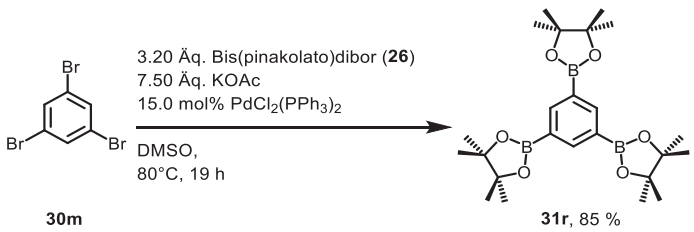
Schema 166: *Miyaura*-Borylierung diverser dihalogenierter Heterocyclen.[363]

Zur zweifachen Borylierung der dibromierten Perylen- und *N*-Anisylcarbazol-Chromophore **31m** und **31o** wurde hingegen die Lithiierungs-Borylierungs-Umesterungssequenz verwendet, da sich diese bereits für die Darstellung der einfach borylierten Perylen- und *N*-Phenylcarbazol-Systeme bewährt hatte. Es konnte somit das diborylierte Perylen **31m** in einer Ausbeute von 81 % und das diborylierte *N*-Anisylcarbazol **31o** in einer Ausbeute von 47 % dargestellt werden (Schema 167),[362] die Ausbeuteverluste bei der Darstellung des Diboronsäureesters **31o** sind auch wiederum auf die Bildung von einfach borylierten *N*-Anisylcarbazol zurückzuführen.



Schema 167: Lithiierungs-Borylierungs-Umesterungssequenz zur Darstellung der Pinakolboronsäureester **31m** und **31o**.[362]

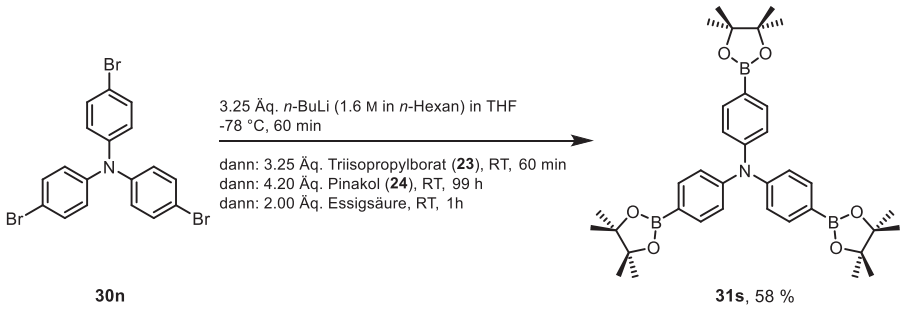
In Analogie zu den eingesetzten Dibrombenzolen konnte 1,3,5-Tribrombenzol (**30m**) mittels der *Miyaura*-Kupplung in das entsprechende Tris(boronsäureester)benzol **31r** überführt werden. Dies gelang durch Anpassung der Äquivalente an Borquelle, Base und Palladium-Katalysator, sodass die Zielverbindung **31r** in einer Ausbeute von 85 % synthetisiert werden konnte (Schema 168).[363]



Schema 168: Synthese des Trispinakolboronsäureester **31r**.[363]

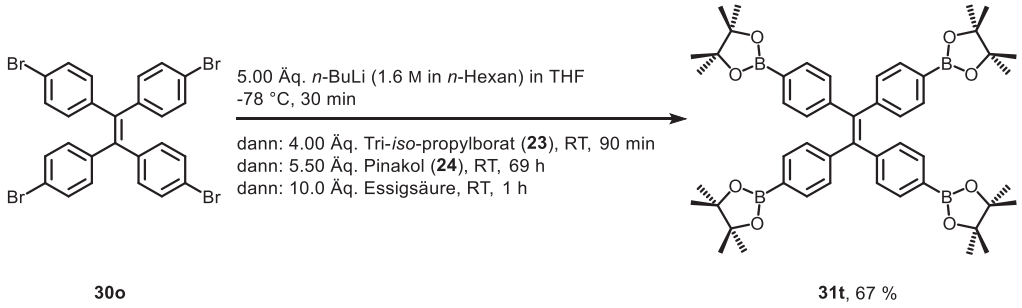
Tribromiertes Triphenylamin (**30n**) konnte, wiederum in Analogie zur einfachen Borylierung, mittels der Lithiierungs-Borylierungs-Umesterungssequenz dreifach boryliert werden, durch Anpassung der Reaktandenmengen an die drei durchzuführenden Transformationsschritte. Es wurden sowohl die Mengen an *n*-BuLi, Borat **23** und Pinakol (**24**) erhöht, wodurch 58 % des gewünschten dreifach borylierten Triphenylamins **31s** erhalten werden konnte (Schema

169).[362] Diese Reaktion, ebenso wie die Darstellung des Tribromtriphenylamins **30n**, wurde von *Julius Krenzer* unter Anleitung durchgeführt.



Schema 169: Synthese des Triphenylamintris(boronsäureesters) **31s**.[362]

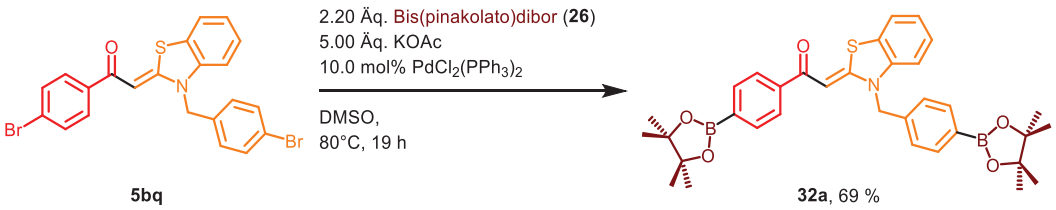
Eine weitere Erhöhung der Reaktandenmengen konnte genutzt werden, um das tetrabromierte Tetraphenylethen **30o** mittels der Lithiierungs-Borylierungs-Umesterungssequenz in das vierfach borylierte Tetraphenylethen **31t** zu überführen in einer Ausbeute von 67 % (Schema 170).[362]



Schema 170: Synthese des tetraborylierten Tetraphenylethens **31t**.[362]

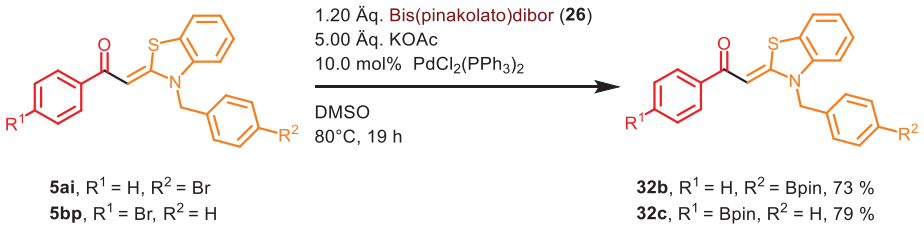
3.5.1.2 Borylierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 32

Die *Miyaura*-Borylierung eignete sich zudem zur selektiven Borylierung von Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen. Es konnte das bereits etablierte Protokoll unter Verwendung von Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid als Katalysator, Kaliumacetat als Base und Bis(pinakolato)dibor als Borquelle für die *Miyaura*-Borylierung eingesetzt werden. So konnte das dibromierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5bq** mittels 2.20 Äquivalenten Bis(pinakolato)dibor (**26**) zweifach boryliert werden in einer Ausbeute von 69 % (Schema 171).



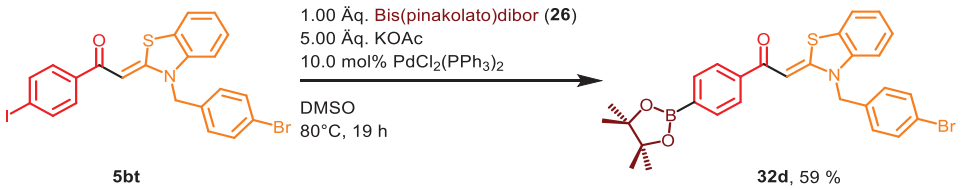
Schema 171: *Miyaura*-Borylierung zur Darstellung des diborylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **32a**.

Auch die einfach bromierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5ai** und **5bp** konnten durch Umsetzung mit 1.20 Äquivalenten Bis(pinakolato)dibor (**26**) in Ausbeuten von 73 und 79 % einfach boryliert werden (Schema 172). Somit ist es möglich, Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale als einfache Bausteine oder im Fall des diboryllierten Derivates **32a** als Linker in verschiedene Reaktionssequenzen einzubringen, um somit AIE-aktive Strukturen zu generieren. Mittels einer Borylierung des Benzylrestes oder des Aroyl-Restes kann selektiv entschieden werden, welche Art der Beeinflussung und der photophysikalischen Eigenschaften gewünscht ist. Im Fall der Borylierung des Benzylrestes (**32b**) kann mittels des Substituenten am Aroyl-Rest die Emissionsfarbe im Festkörper und im Aggregat wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben determiniert werden. Eine Borylierung am Aroyl-Rest (**32c**) ermöglicht hingegen die Modulation der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f im Festkörper wie zuvor erläutert (Kapitel 3.2.4). Gleichzeitig kann mittels Kupplung am Aroyl-Rest das chromophore System verändert und beeinflusst werden, wodurch eine weitere Modulation der photophysikalischen Eigenschaften vorgenommen werden kann.



Schema 172: *Miyaura*-Borylierung zur Darstellung einfach broylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **32b** und **c**.

Zuletzt konnte unter Ausnutzung der erhöhten Reaktivität des Iods ein Brom-Iod-substituiertes Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **32d** selektiv am Aroyl-Rest bei Verwendung von exakt 1.00 Äquivalenten Bis(pinakolato)dibor (**26**) boryliert werden, sodass ein bifunktionalisiertes Derivat **32d** in einer Ausbeute von 59 % dargestellt werden konnte (Schema 173).



Schema 173: Selektive *Miyaura*-Borylierung zur Darstellung des Brom-Iod-substituierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **32d**.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **32** zeigen die für Pinakolboronsäureester typische Singuletts bei einer chemischen Verschiebung um δ 1.30 mit einem Integral von 12 pro Pinakolboronsäureester-Einheit. Anhand des einfach borylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **32c** kann die Struktur zweifelsfrei mittels einer Kristallstrukturanalyse verifiziert werden. Das Derivat kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 in Form gelber Nadeln aus. Das chromophore π-System ist nahezu planar, der Aroyl-Rest ist im Vergleich zum Benzothiazol um 12° verdrillt, der Benzylrest steht nahezu im 90°-Winkel zum Benzothiazol-Gerüst (Abbildung 98).

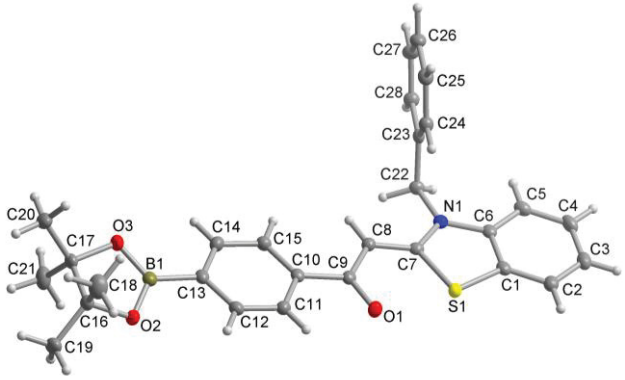


Abbildung 98: Kristallstruktur des borylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **32c** (ORTEP-Darstellung).

Auch wenn es sich bei der Verbindungsklasse **32** primär um neuartige Synthesebausteine handelt, weisen sie doch aufgrund des Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Rückgrats interessante photophysikalische Eigenschaften auf, sodass der Einfluss des Boronsäureester-Substituenten an verschiedenen Positionen des Aroyl-*S,N*-Ketenacetals untersucht werden kann.

Bei einer Borylierung der *para*-Position des Aroyl-Restes tritt das längstwellige Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 390 nm mit Extinktionskoeffizienten ε zwischen 32600 und 37400 L · mol^{-1} · cm^{-1} und ein weiteres Maximum bei 250 – 260 nm auf. Im Fall des Derivates **32b**, welches am Benzylrest boryliert wurde, tritt das längstwellige Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 383 nm mit ε = 35700L · mol^{-1} ·cm^{-1} auf, sodass die Borylierung am chromophoren System eine geringfügige bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums im

Vergleich zum unsubstituierten System zeigt (Abbildung 99, **A**). Die Verbindungen fluoreszieren zudem sehr schwach in Lösung mit $\Phi_f < 0.01$.

Sämtliche Chromophore **32** fluoreszieren im Festkörper. Hier zeigt sich jedoch ein gegenteiliger Effekt. So sind die Emissionsmaxima der am Aroyl-Rest borylierten Verbindungen im Vergleich zum am Benzylrest borylierten System **32b**, welches bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 525 nm emittiert, hypsochrom verschoben. Derivate **32c** und **32d** fluoreszieren grün im Festkörper mit $\lambda_{max(Em.)}$ um 500 nm, sodass geschlussfolgert werden kann, dass der Brom-Substituent am Benzylrest keinen nennenswerten Einfluss auf die Festkörperemission hat. Zudem beträgt Φ_f für beide Chromophore 0.09, wodurch erneut die Gültigkeit der in Kapitel 3.2.4 aufgestellten Korrelation zwischen Substituent am Benzylrest und Φ_f bestätigt ist. Die diborylierte Verbindung **32a** ist in der Emission weiter hypsochrom verschoben und emittiert mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 489 nm blau. Generell zeigt sich, dass bei Borylierung des Aroyl-Restes die Emission blauverschoben ist und eine Borylierung des Benzylrestes zu einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute führt (Φ_f = 0.15 für **32a** und 0.18 für **32b**) (Abbildung 99, **B**).

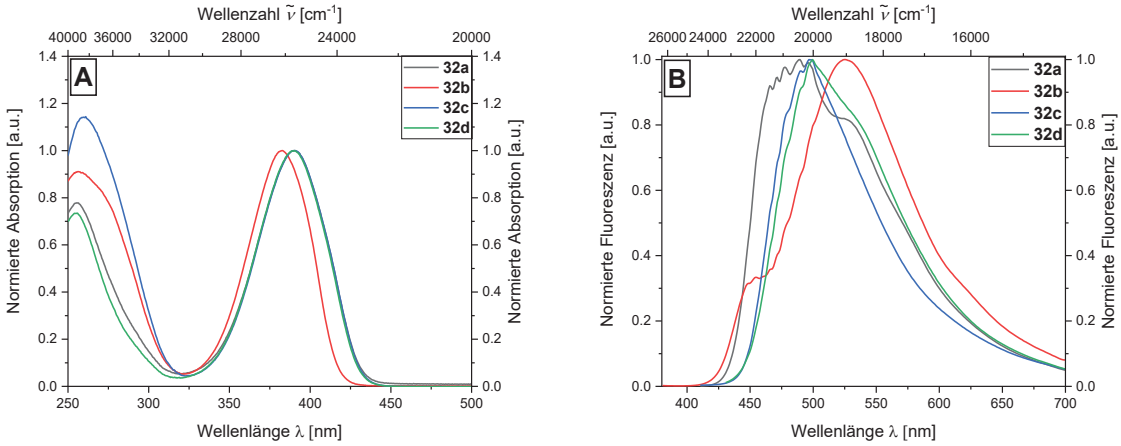
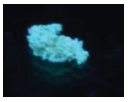
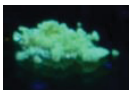
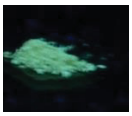


Abbildung 99: Absorptionsspektrum in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M) (**A**) und Emissionsspektrum im Festkörper der Verbindungen **32** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

Im Folgenden sind die einzelnen photophysikalischen Messgrößen der borylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **32** tabellarisch aufgeführt (Tabelle 19).

Tabelle 19: Photophysikalische Eigenschaften der borylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **32**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L · mol^{-1} · cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Festkörper [nm][b]	Fluoreszenz-quanten-ausbeute Φ_f	Festkörper Bild[c]
1	**32a**	255 (26800), 390 (36500)	489	0.15	
2	**32b**	383 (35700)	455 (sh), 525	0.18	
3	**32c**	261 (42300), 390 (37400)	497	0.09	
4	**32d**	390 (32600)	500	0.09	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$, [c]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Auch können bei sämtlichen borylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **32** Aggregationseffekte beobachtetet werden. Da sämtliche Vertreter der Verbindungsklasse **32** bereits schwach in Ethanol blau fluoreszieren, ist dieses Verhalten als AIEE zu bezeichnen. Es zeigt sich hierbei, dass der Effekt am stärksten ausgeprägt ist, wenn ausschließlich der Benzylrest boryliert wurde. Ein sterisch anspruchsvoller Boronsäureester-Rest an der Aroyl-Einheit wirkt sich negativ auf die Aggregation aus, was anhand der geringeren Φ_f beim Vergleich von **32b** mit Φ_f = 0.06 und **32c** mit Φ_f = 0.14 erkennbar wird. Die borylierten Verbindungen **32** zeigen davon unabhängig ein systematisch ähnliches Aggregationsverhalten. So kommt es bei allen Derivaten zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums bei Aggregation, von einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm bei geringem Wassergehalt zu circa $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm. Im Falle der Aroyl-borylierten Verbindungen **32c** und **32d** steigt die Fluoreszenzintensität bei Aggregation um das 12-Fache, bei Borylierung des Benzylrestes hingegen nur um das Vierfache, sodass der Trend der Festkörperemission sich auf das Aggregationsverhalten übertragen lässt. Die Emissionsfarbe lässt sich für sämtliche Derivate als blau-grün bezeichnen. Die Bildung der Aggregate konnte ab einem Wassergehalt von 80 % sowohl durch einen signifikanten Anstieg der Fluoreszenzintensität als auch durch eine Veränderung der Absorptionsspekten beobachtet werden. Mit Ausnahme der Verbindung **32c**

ist das Maximum der Intensität erst bei einem Wassergehalt von 95 % erreicht, was im Vergleich zu den meisten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen nicht die Regel ist, da zumeist die Intensität der Emission durch Koagulation der Aggregate herabgesenkt wird (Abbildung 100). Dies spricht für eine erhöhte Stabilität der Aggregate durch Einführung eines Boronsäureester-Substituenten. Zudem deckt sich dies auch mit den optischen und spektroskopischen Eigenschaften der Aggregate, da nach Ablauf von 1 h keine optische Veränderung der Lösung und kein Intensitätsverlust im Spektrum beobachtet werden kann. Im Fall der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** kann bereits nach dieser Zeit eine Bildung größeren Aggregaten, welche aus der Lösung ausfielen, beobachtet werden. Da im Zuge der absorptionsspektroskopischen Untersuchungen der Lösungen mit hohen Wassergehalten, also formierten Aggregaten, nur geringe Streueffekte zu beobachten sind, liegt des Weiteren die Vermutung nahe, dass die im Falle der Verbindungen **32** bei Aggregation kleinere Partikel gebildet werden als im Falle der meisten Vertreter der Chromophore **5**, da zwischen dem Grad der Ausprägung der Streuung und der Partikelgröße ein evidenter Zusammenhang besteht.[97, 386] Diese Größenabhängigkeit konnte bereits durch DLS-Messungen gezeigt werden. Die vergrößerten Quantenausbeuten im Aggregat sind, insbesondere für Beispiele mit Boronsäureester-Funktionalität an der *para*-Position der Aroyl-Einheit deutlich erhöht. Gleichzeitig kann eine größere Quantenausbeute für die borylierten Systeme im Aggregat als für die durchschnittliche AIE-Studie der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** beobachtet werden. Ursächlich für dieses Verhalten ist möglicherweise neben dem elektronendonierenden Charakter der Boronsäureester-Funktionalität auch eine Verstärkung der in Kapitel 3.2.4 postulierten *Through-space*-Interaktionen sowie die Bildung von Clustern. Die Polarität und die elektronische Struktur der Boronsäureester-Gruppe prädestinieren diese für das potentielle Auftreten von Clustern,[128, 387] welche konstruktiv mit dem AIE-Verhalten der Systeme **32** interagiert.

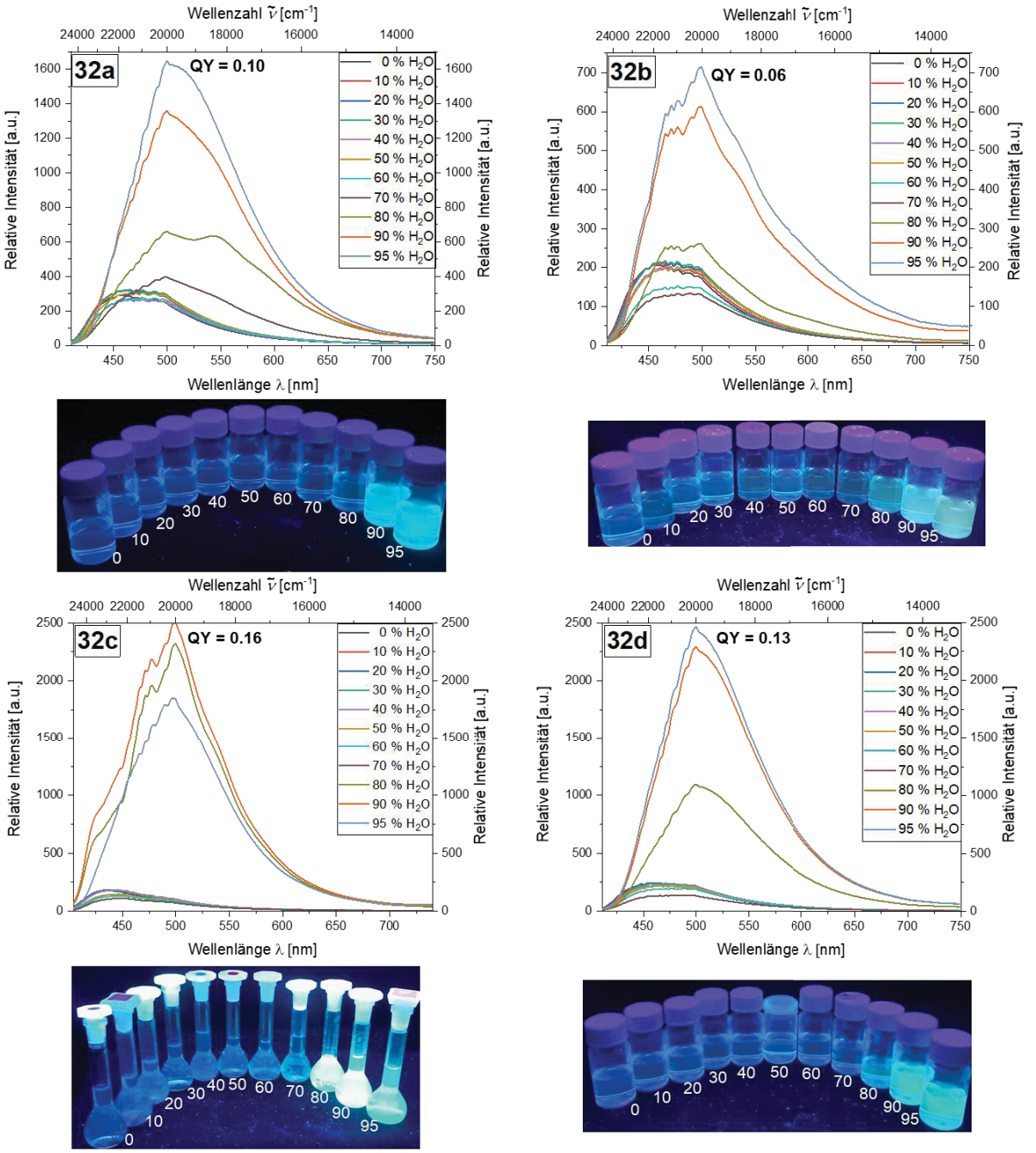
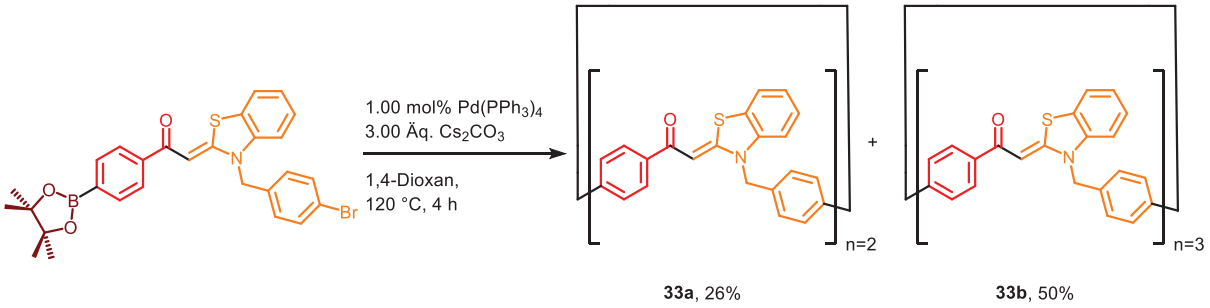


Abbildung 100: Emissionsspektren der Verbindungen **32** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-5} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **32** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

3.5.1.3 Makrocyclische Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 33

Als bifunktionelles Aroyl-*S,N*-Ketenacetal kann Verbindung **32d** einer internen *Suzuki*-Kupplung unterzogen werden, also ohne Zusatz von einem weiteren Reaktanden. Als Katalysator wurde eine geringe Beladung an Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) von 1.00 mol% gewählt und als Base das bereits für vorangegangene *Suzuki*-Sequenzen der

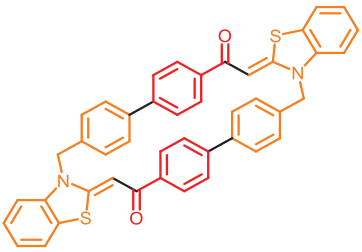
Aroyl-*S,N*-Ketenacetale etablierte Caesiumcarbonat. Es kam allerdings nicht zur Bildung eines oligomeren oder polymeren Aroyl-*S,N*-Ketenacetals, stattdessen wurden ein dimeres und ein trimeres cyclisches Aroyl-*S,N*-Ketenacetal gebildet in Ausbeuten von 26 und 50 % (Schema 174).



Schema 174: Darstellung der makrocyclischen Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **33**.

Die Reinigung und Trennung der makrocyclischen Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **33** konnte nicht wie sonst üblich für Aroyl-*S,N*-Ketenacetale mittels Säulenchromatographie aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Verbindungen **33** erreicht werden. Die Makrocyclen **33** fielen direkt aus der Reaktionslösung aus und konnten abfiltriert werden. Die Trennung des Dimers **33a** und des Trimers **33b** gelang durch mehrfaches Waschen mit diversen Lösungsmitteln wie Aceton und destilliertem Wasser, gefolgt von Dichlormethan und mehrfachen Suspendieren mit Propan-2-ol. Somit war es möglich, das Trimer **33b** in Lösung zu bringen und das Dimer **33a** analysenrein zu gewinnen. Durch mehrfache Extraktion und anschließender Filtration konnte schließlich auch Dimer **33a** analysenrein isoliert werden.

Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit war eine nasschemische Analyse nur schwer möglich, zumal eine Unterscheidung der Moleküle nicht anhand von Elementaranalyse, IR- oder NMR-Spektroskopie möglich ist. Folglich musste die Massenspektrometrie als Hauptinstrument der Identifikation und der Reinheitskontrolle der Verbindungen genutzt werden. Während Verbindung **33a** (Schema 175) nur leicht verdrillt vorliegen kann, erhöht sich der Grad der Verdrillung beim Wechsel zum Trimer **33b** signifikant.



Schema 175: Struktur des makrocyclischen Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **33**.

Die schlechte Löslichkeit der Verbindungen **33** macht eine absorptionsspektroskopische Untersuchung unmöglich, ebenso war eine Untersuchung potentieller AIE-Eigenschaften aus

diesen Gründen nicht durchführbar. Somit konnten nur die Emissionseigenschaften im Festkörper untersucht werden. Dabei fluoresziert Verbindung **33b** mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 446 nm blau, das Emissionsmaximum des Dimers **33a** ist mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 520 nm deutlich bathochrom verschoben, was sich in einer gelb-grünen Emission des Chromophors äußert (Abbildung 101). Die sehr breite Emissionsbande von **33b** deutet auf einen amorphen Feststoff hin. Die blaue Fluoreszenz ist vermutlich auf die Diphenyl-Einheiten zurückzuführen, welche aufgrund der erhöhten Verdrillung des Systems hauptursächlich für die auftretende Fluoreszenz verantwortlich sind. Die erhöhte Verdrillung führt dazu, dass die Aroyl-Einheit aus der Ebene gedreht ist, wodurch die Emission des Merocyaninssystems signifikant geschwächt wird. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f beträgt daher nur 0.01. Vermutlich ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f aufgrund der geringeren Verdrillung des Dimers **33a** mit 0.04 signifikant größer.

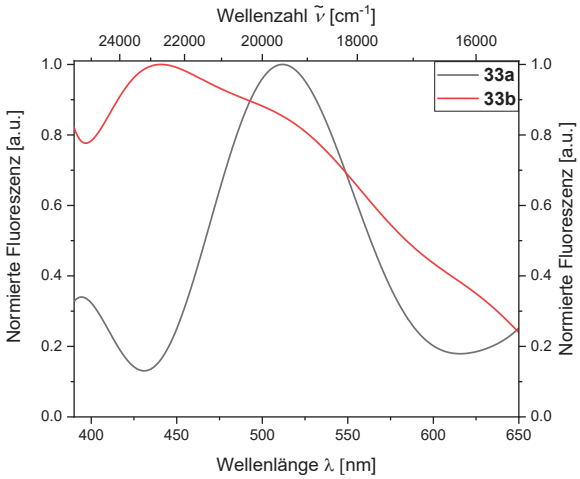


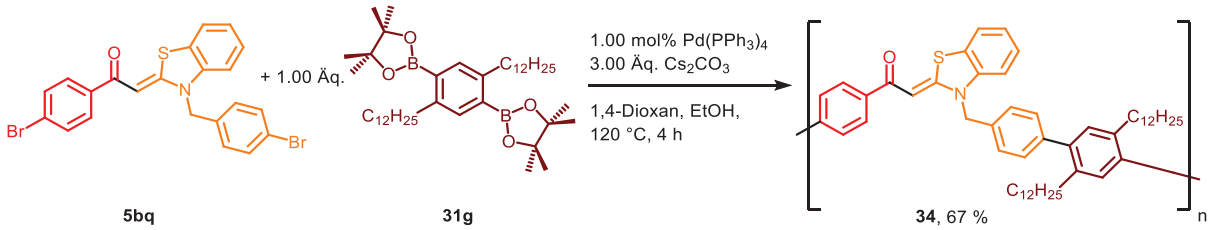
Abbildung 101: Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **33** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

3.5.1.4 Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Oligomer 34

Um eine alternative Route zur Darstellung von oligomeren oder polymeren Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen zu testen, wurde dibromiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5bq** mit einem diborylierten Benzol **31g** zur Reaktion gebracht. Der Benzoldiboronsäureester war zusätzlich mit zwei Dodecyl-Substituenten versehen, um eine Löslichkeit des Reaktionsproduktes zu gewährleisten. Unter den bereits für die Synthese der makrocyclischen Aroyl-*S,N*-Ketenacetale verwendeten *Suzuki*-Bedingungen konnte somit ein oligomeres Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **34** in einer Ausbeute von 67 % in Form eines orangen Harzes dargestellt werden (Schema 176). Mittels GPC-Analyse konnte der Erfolg der Reaktion bestätigt werden, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2100 g · mol^{-1} und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 3200 g · mol^{-1} konnten detektiert werden, was für einen Einbau von

vier Wiederholungseinheiten, folglich einem Tetramer, spricht. Der PDI errechnet sich somit zu:

$$\frac{M_w}{M_n} = \text{PDI} = \frac{3200}{2200} = 1.45 \qquad (14)$$



Schema 176: Darstellung des Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Oligomers **34**.

Eine klassische Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich, da zwar ausgesuchte charakteristische Signale des Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Grundgerüsts identifiziert werden konnten, aber eine Integration der Signale sowie eine Zuordnung der Protonen nicht vorgenommen werden konnte. Auch eine Analyse des MALDI-Spektrums konnte nicht durchgeführt werden, da ausschließlich Fragmente beobachtet werden konnten. Zwar können diese Fragmente mittels der zugrundeliegenden Oligomer-Struktur plausibilisiert werden, jedoch konnte der entsprechende Molekülpeak nicht identifiziert werden. Um die Struktur der Polymere dennoch final beweisen zu können, wurde Oligomer **34** mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht. Die theoretische elementare Zusammensetzung des Polymers konnte unter Zuhilfenahme, der durch die GPC erhaltenen Daten berechnet werden, sodass der Erfolg der Oligomerisierung zweifelsfrei belegt werden kann.

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften offenbart zwei Absorptionsmaxima, eines bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 264 nm mit einem ε von 54500 L · mol^{-1} · cm^{-1}, welches auf die neu formierte lineare Triphenyleinheit zurückzuführen ist und ein weiteres Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 380 nm mit einem ε von 41300 L · mol^{-1} · cm^{-1}, welches aus der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Einheit stammt. Zusätzlich fluoresziert die Lösung des Chromophors **34** schwach blau mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{max(Em.)}$ = 455 nm, sodass sich eine *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von 4300 cm^{-1} ergibt (Abbildung 102).

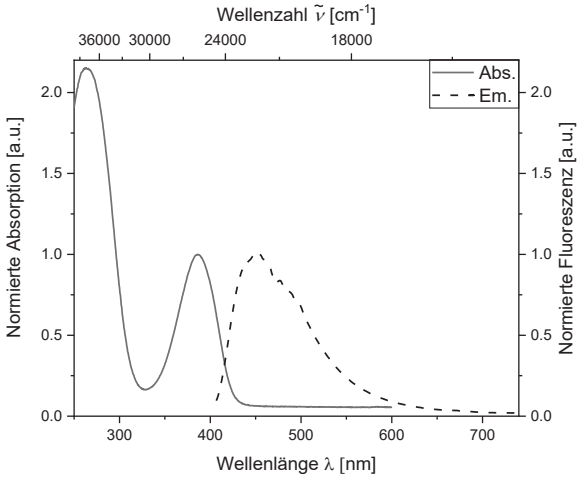


Abbildung 102: Absorptions- und Emissionsspektrum der Verbindung **34** (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, *c(Abs.)* = 10^{-5} M, *c(Em.)* = 10^{-7} M, λ_{exc} = 387 nm).

Eine Untersuchung der Aggregationseigenschaften offenbart ein AIEE-Verhalten des Oligomers **34** in Ethanol-Wasser-Gemischen. So wird die Emissionsintensität durch Aggregation mehr als verdoppelt, Φ_f steigt im gleichen Zug von 0.01 auf 0.04. Die Aggregatbildung geht mit einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums um 2000 cm^{-1} einher. Die Aggregatbildung kann bereits ab einem Wassergehalt von 20 % beobachtet werden und erreicht das Maximum bei einem Wassergehalt von 50 %. Diese für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale ungewöhnliche Aggregation bereits bei geringen Wassergehalten ist zum einen auf die erhöhten hydrophoben Wechselwirkungen aufgrund der beiden Dodecyl-Substituenten pro Wiederholungseinheit zurückzuführen. Zum anderen führt eine große aliphatische Kettenlänge zu einer verstärkten sterischen Hinderung, wodurch π-π-Wechselwirkungen reduziert werden und gleichzeitig der AIEE-Effekt somit verstärkt wird. Ab einem Wassergehalt von über 50 % sinkt die Fluoreszenzintensität der Aggregatlösung mit weiter steigendem Wassergehalt zunehmend bis schließlich die Fluoreszenzintensität auf die Ausgangsfluoreszenzintensität gesunken ist, einzig die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bleibt erhalten. Auch die Absorptionsspektren der aggregierten Lösungen belegen das weitere Vorhandensein von Aggregaten mittels beobachtbarer bathochromen Verschiebungen der Absorptionsmaxima und Streueffekten in den Spektren. Das Absinken der Fluoreszenzintensität bei Wassergehalten von mehr als 50 % ist ebenfalls der gesteigerten Hydrophobie des Oligomers **34** geschuldet, sodass eine Löslichkeit des Oligomers bei hohen Wassergehalten nur sehr eingeschränkt gegeben ist. Daher kann es auch nur zu einer gehinderten Aggregatbildung bzw. Bildung von weniger Aggregaten kommen, sodass die Fluoreszenzintensität absinken muss (Abbildung 103).

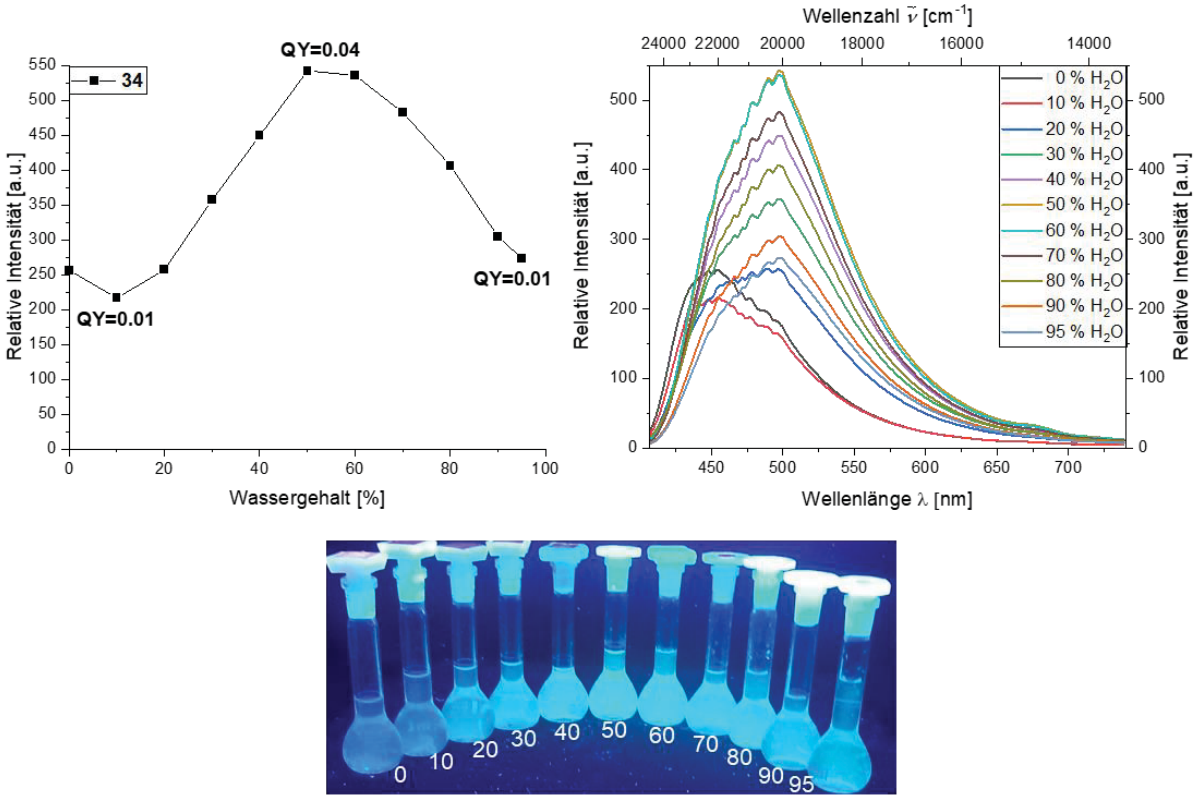
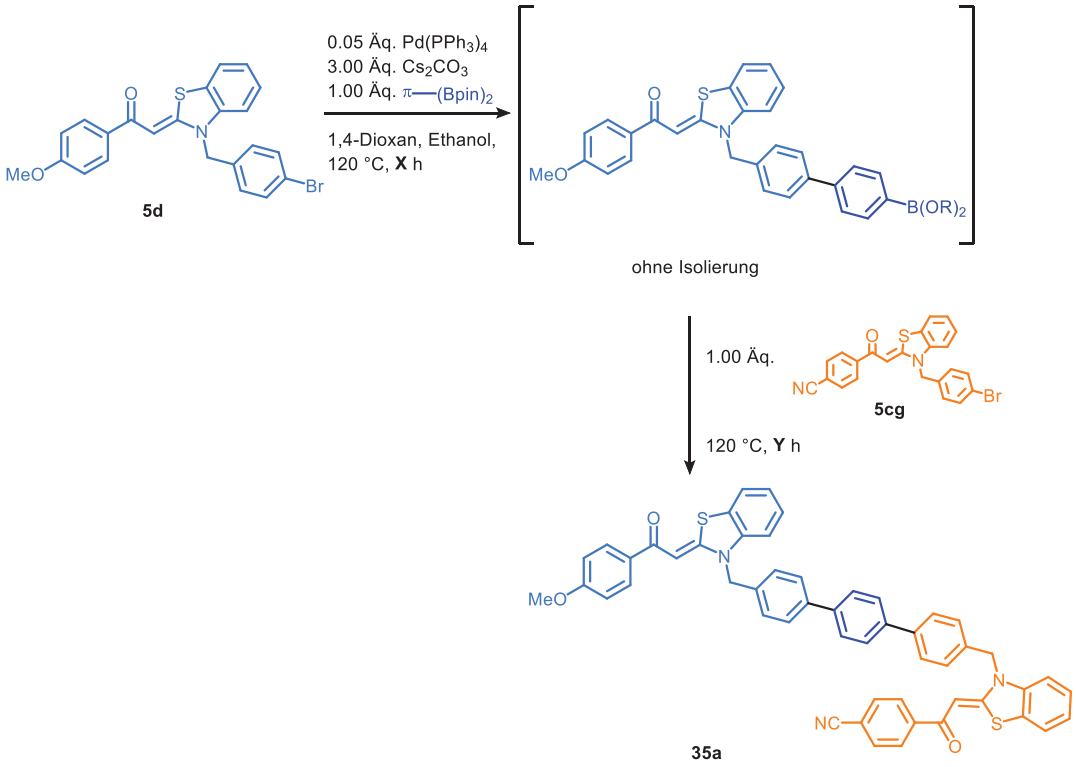


Abbildung 103: Emissionsspektren der Verbindungen **34** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-5} M, λ_{exc} = 387 nm) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **34** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

3.5.2 Synthese der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore 35

Eine konsequente Weiterentwicklung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** ist die Erweiterung der Systeme um eine weitere oder mehrere Chromophoreinheiten, um somit Multichromophor-Systeme zu erhalten. Bereits im Rahmen der Untersuchungen der Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8** konnte die Kombination aus blau emittierenden 4-Methoxy- und orange emittierenden 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketetenacetal wie im Falle des Systems **8g** mit 4-Brombenzyl-Substituenten als vielversprechende Farbstoffkombination identifiziert werden. Durch Einsatz diverser diborylierter Linkermoleküle, auch von Farbstoffmolekülen, können somit verbrückte, hantelförmige[286c, 388] Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme erschlossen werden. Um die Bildung symmetrischer, verbrückter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu verhindern, ist eine 1:1:1 Stöchiometrie der beiden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sowie des diborylierten Linkermoleküls gewählt worden. Die weiteren Reaktionsbedingungen dieser doppelten *Suzuki*-Kupplung im Ein-Topf-Verfahren wurden analog gewählt zu den Bedingungen der Bichromophor-Synthese aus Kapitel 3.4.2. So wurden 0.05 Äquivalente Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 3.00 Äquivalente Cäsiumcarbonat als Base in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und Ethanol bei 120 °C verwendet, da diese Bedingungen bereits für die *Suzuki*-Kupplung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale vorteilhaft waren. Folglich sollten im Zuge einer Optimierungsstudie die Reaktionszeiten der einzelnen *Suzuki*-Kupplungsschritte angepasst werden (Schema 177).



Schema 177: Zweifache *Suzuki*-Testreaktion für die Optimierungsstudie zur Darstellung des verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **35a.**

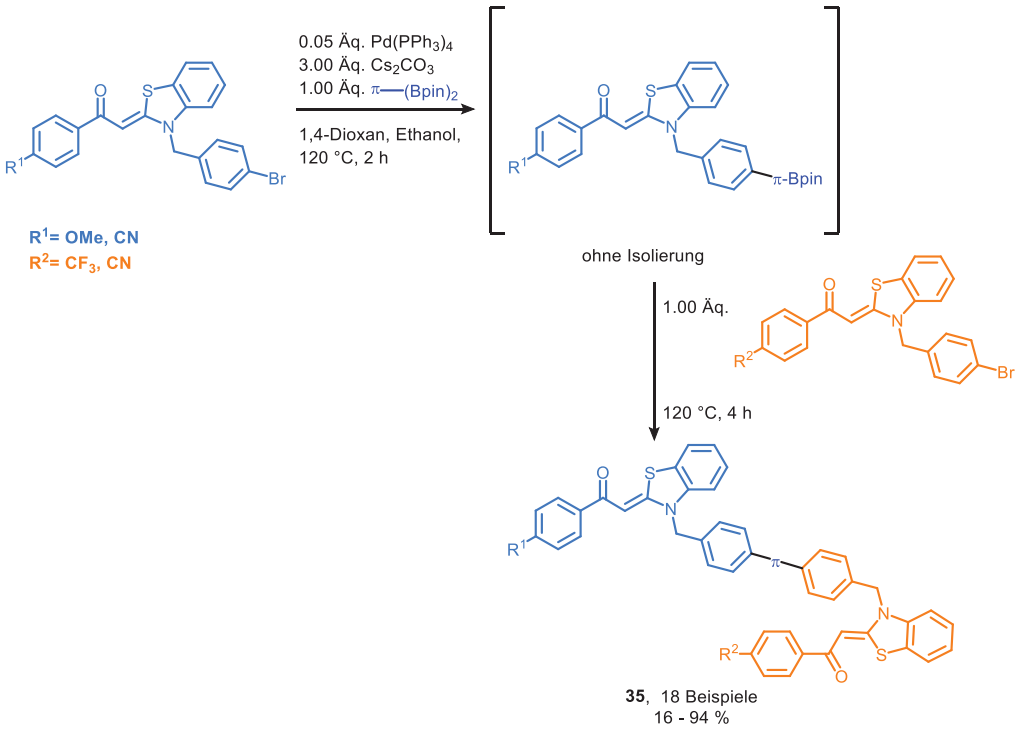
Die Reaktion wurde zunächst immer ausgehend von der Umsetzung des 4-Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5d** mit dem entsprechenden diborylierten Linkermolekül gestartet, als Reaktionszeit wurden in Analogie zur Bichromophor-Synthese 4 h gewählt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden im Ein-Topf-Verfahren 1.00 Äquivalente des 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cg** hinzugegeben und zunächst 8 h lang zur Reaktion gebracht, somit konnte eine Ausbeute von 57 % erzielt werden. Die sukzessive Reduzierung der Reaktionszeit der zweiten *Suzuki*-Kupplung auf 4 h erbrachte keine signifikante Änderung der isolierten Ausbeute. Ebenso konnte die Reaktionszeit der ersten *Suzuki*-Kupplung auf 2 h verringert werden, wodurch sich eine leichte Erhöhung der Ausbeute auf 64 % ergab. Schließlich wurde in einem letzten Ansatz die Reaktionszeit der konkludierenden *Suzuki*-Kupplung auf 2 h reduziert, allerdings konnten somit nur 38 % des gewünschten Produktes isoliert werden, sodass geschlussfolgert werden kann, dass diese Reaktionszeit nicht ausreichend für eine vollständige Umsetzung des unreaktiveren 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cg** ist. Folglich wurden für alle weiteren *Suzuki*-*Suzuki*-Ein-Topf-Reaktionen die Bedingungen aus Eintrag 4 mit Reaktionszeiten von 2 und 4 h übernommen (Tabelle 20).

Tabelle 20: Optimierungsstudie zur Darstellung des verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **35a**.

Eintrag	Zeit **X** [h]	Zeit **Y** [h]	Ausbeute [%]
1	4	8	57
2	4	6	60
3	4	4	58
4	2	4	64
5	2	2	38

Diese optimierten Reaktionsbedingungen konnten genutzt werden, um eine Substanzbibliothek bestehend aus 18 verschieden verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Trichromophor-Systemen **35** aufzubauen in Ausbeuten zwischen 16 und 94 %. Auf einen Start der Ein-Topf-Sequenz, ausgehend von den entsprechenden Säurechloriden **4** und Benzothiazoliumsalzen **3**, wurde verzichtet, da somit eine Vielzahl unerwünschter Nebenreaktionen ablaufen könnte. Mit einer Ausnahme wurden für sämtliche Systeme die Synthese ausgehend von 4-Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5d** gestartet, die Zugabe des zweiten, 4-Cyano-substituierten, Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5cg** erfolgte im Ein-Topf-Verfahren nach 2 h (Schema 178). Einzig für das *N*-anisylierte, diborylierte Carbazol-Linkermolekül **35o** wurde von dieser Reihenfolge abgewichen. In der ersten *Suzuki*-Kupplung wurde zunächst 4-Cyano- Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cg** umgesetzt, im Zuge der zweiten *Suzuki*-Kupplung wurde 4-Trifluormethylaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd** verwendet. Grund für diese Änderung des

Reaktionsprotokolls war die gezielte Optimierung des Zusammenspiels des Emissionsverhaltens der drei Chromophore. Da *N*-Anisyl-Carbazol bereits als blauer Emitter fungiert, bestand keine Notwendigkeit, einen weiteren blau emittierenden Chromophor (**5d**) einzubringen, stattdessen wurden auf ein grün-gelb fluoreszierendes (**5cd**) und ein gelb-orange (**5cg**) fluoreszierendes Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zurückgegriffen, um somit eine möglichst große Bandbreite an individuell unterschiedlichen Emissionsfarben in einem Trichromophor-System zu vereinigen.

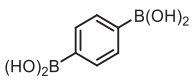
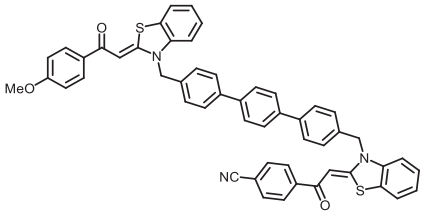
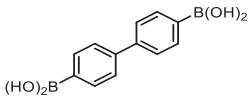
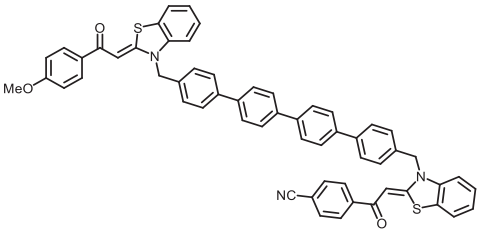
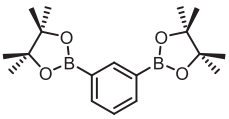
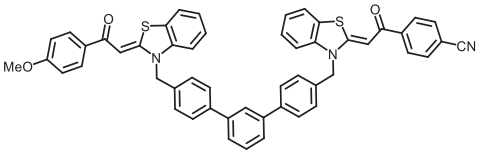
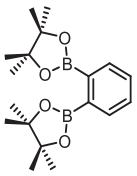
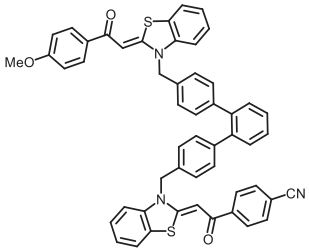
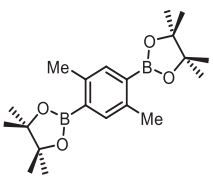
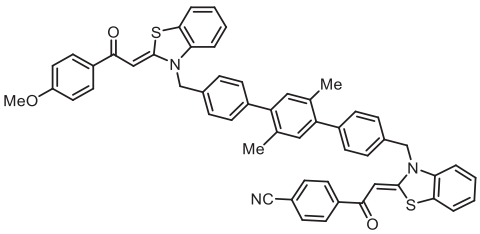


Schema 178: Darstellung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Trichromophore **35** unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen ausgehend von den entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **5** im Ein-Topf-Verfahren.

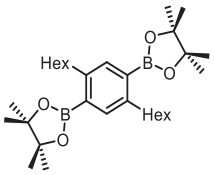
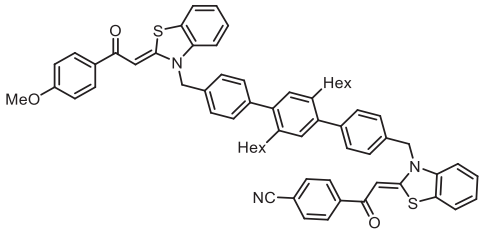
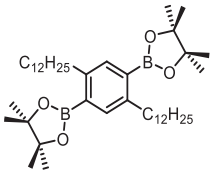
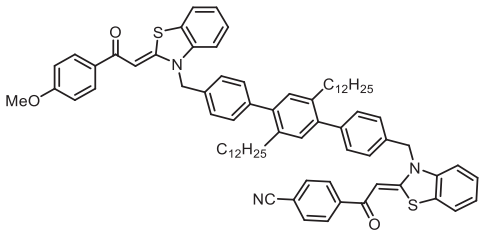
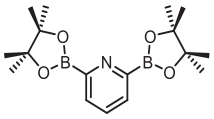
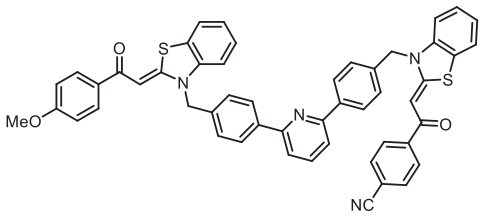
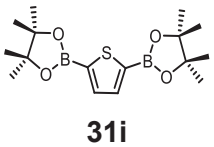
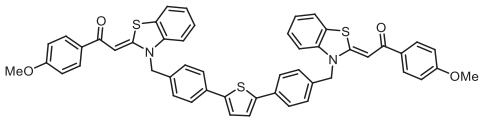
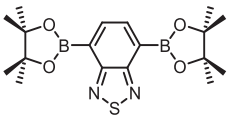
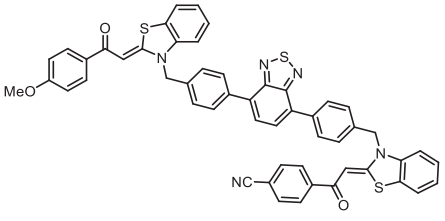
Generell war es möglich, sowohl Bispinakolboronsäureester als auch Bisboronsäuren mit dieser *Suzuki*-*Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz erfolgreich umzusetzen. Es konnte sowohl die Konnektivität variiert werden, indem 1,4-, 1,3- und 1,2-verknüpfte phenylverbrückte Systeme generiert wurden, als auch die Hydrophobie der Systeme über dialiphatisch-substituierte verbrückte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Es konnten heterocyclische Linkermoleküle wie diboryliertes Pyridin, Thiophen und Benzothiadiazol ebenso wie diverse π-Systeme und Chromophore wie Bisphenylacetylen, Perylen, Fluoren, Anthracen und Phenothiazin in die *Suzuki*-*Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz eingebracht und erfolgreich umgesetzt werden. Zuletzt konnte ebenfalls durch Einsatz des diborylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **32a** ein unsymmetrisches Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Trimer als Weiterentwicklung des mittels MBSK-Sequenz dargestellten symmetrischen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Trimers **8u** aufgebaut werden.

Nachfolgend sind sämtliche über die *Suzuki-Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz dargestellten Derivate unter Angabe der eingesetzten Edukte und der isolierten Ausbeute aufgeführt (Tabelle 21).

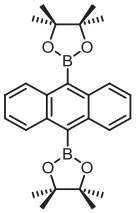
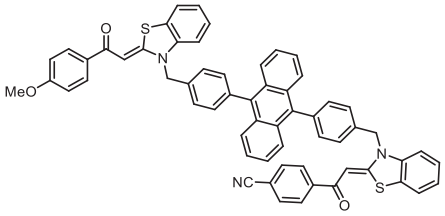
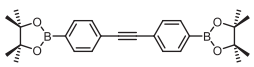
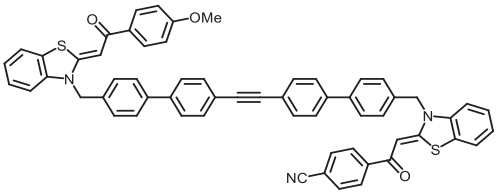
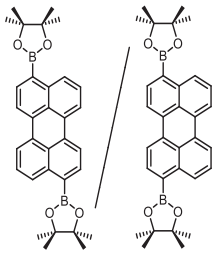
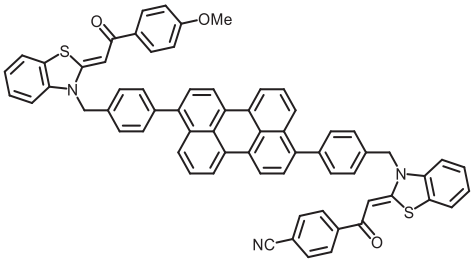
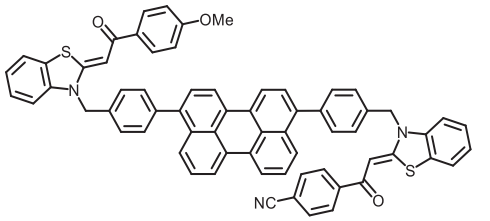
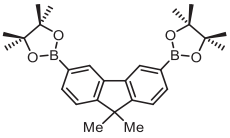
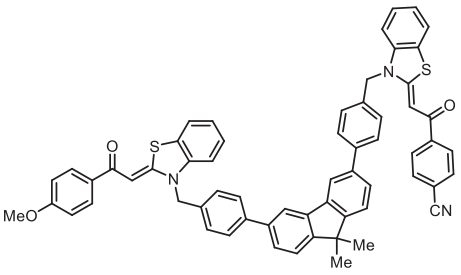
Tabelle 21: Übersicht der dargestellten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35**.

Eintrag	R	Diboronsäure-(ester) **31**	Ausbeute **35**[a]
1	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31a**	 **35a**, 64 %
2	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31b**	 **35b**, 40 %
3	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31c**	 **35c**, 73 %
4	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31d**	 **35d**, 43 %
5	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31e**	 **35e**, 94 %

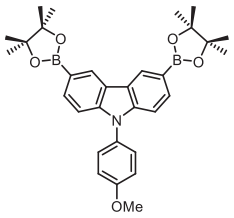
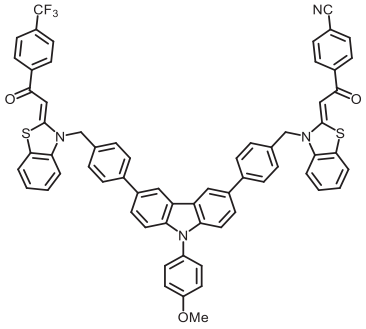
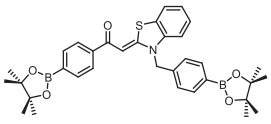
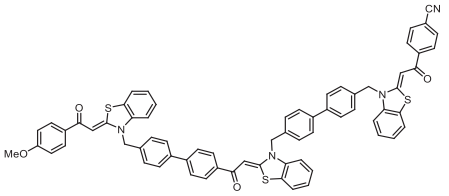
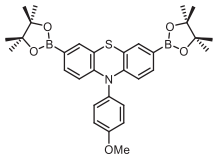
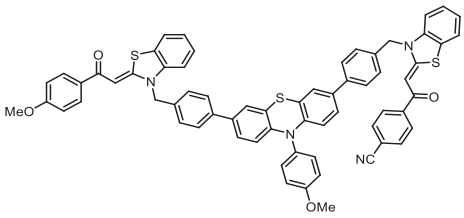
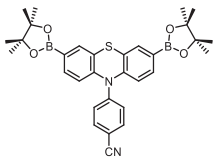
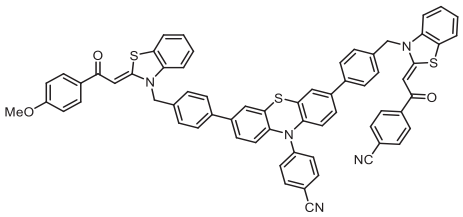
Fortsetzung Tabelle 21: Experimentelle Details zur Synthese der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **35**.

Eintrag	R	Diboronsäure-(ester) **31**	Ausbeute **35**[a]
6	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31f**	 **35f**, 58 %
7	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31g**	 **35g**, 59 %
8	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31h**	 **35h**, 19 %
9[b]	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31i**	 **35i**, 47 %
10	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31j**	 **35j**, 71 %

Fortsetzung Tabelle 21: Experimentelle Details zur Synthese der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **35**.

Eintrag	R	Diboronsäure-(ester) **31**	Ausbeute **35**[a]
11	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31k**	 **35k**, 28 %
12	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31l**	 **35l**, 61 %
13	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31m**	  **35m**, 74 %
14	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31n**	 **35n**, 76 %

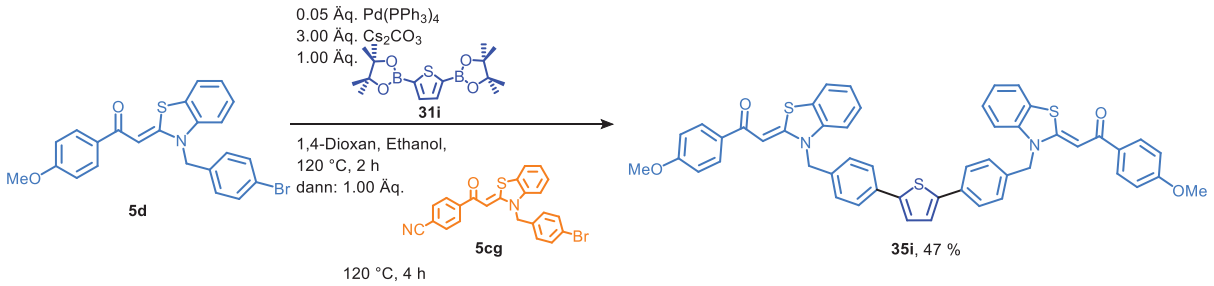
Fortsetzung Tabelle 21: Experimentelle Details zur Synthese der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **35**.

Eintrag	R	Diboronsäure-(ester) **31**	Ausbeute **35**[a]
15	R^1 = CN, **5cg** R^2 = CF_3, **5cb**	 **31o**	 **35o**, 72 %
16	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **32a**	 **35p**, 76 %
17	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31p**	 **35q**, 55 %
18	R^1 = OMe, **5d** R^2 = CN, **5cg**	 **31q**	 **35r**, 49 %

[a]: Ausbeute angegeben nach säulenchromatographischer Reinigung; [b]: Die Synthesen und Reinigungen wurden von *Julius Krenzer* unter Anleitung durchgeführt.

An dieser Stelle sei festzuhalten, dass sämtliche Produkte nach ein- bis mehrfacher säulenchromatographischer Reinigung gefolgt von Suspendieren in unpolaren Solventien wie *n*-Hexan analysenrein gewonnen werden konnten. Die stark variierenden Ausbeuten sind sowohl auf eine zum Teil erschwerte Reinigung der Produkte als auch auf eine vermehrte Nebenproduktbildung zurückzuführen.

Es konnte für sämtliche verbrückte Beispiele die Bildung der unsymmetrischen Derivate beobachtet werden. Einzig bei Verwendung des Thiophen-Diboronsäureesters **31i** konnte die Bildung des avisierten unsymmetrischen Thiophen-verbrückten Derivates nicht beobachtet werden. Stattdessen konnte von *Julius Krenzer* unter Anleitung das symmetrische, mit zwei 4-Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen dekorierte System **35i** in einer Ausbeute von 47 % erhalten werden. Das Cyano-subsituierte Aroyl-S,N-Ketenacetal **5cg** konnte nahezu vollständig aus der Reaktionslösung nach säulenchromatographischer Reinigung zurückgewonnen werden. Auch wiederholte Reaktionsansätze unter Verwendung des Thiophen-Linker **31i** erbrachten keine anderen Ergebnisse, daher kann geschlussfolgert werden, dass eine Umsetzung mit elektronendefizitären Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen nicht möglich ist (Schema 179).

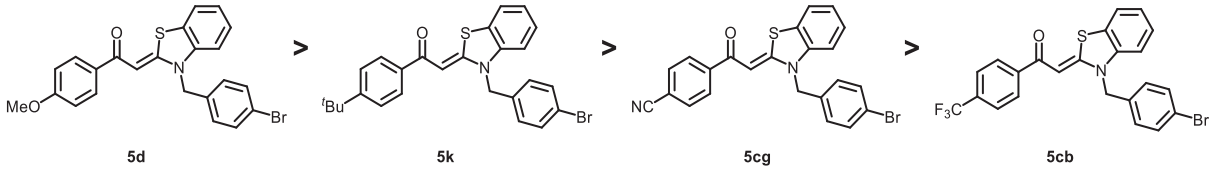


Schema 179: Synthese des symmetrischen, Thiophen-verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophors **35i**. Die Synthese und Reinigung wurde von *Julius Krenzer* unter Anleitung durchgeführt.

Um das Konzept der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Multichromophore weiter auszubauen sollten tri- sowie tetraborylierte Linkermoleküle eingesetzt werden, da dies den Zugang zu sternförmigen Multichromophoren mit überlappenden Emissionsprofilen ermöglichen würde. Dazu musste aber zunächst die Reihenfolge, in welcher die einzusetzenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zur Reaktionslösung hinzugegeben werden müssen, auf Basis der Reaktivitäten und der im Rahmen der Synthese der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale der ersten, zweiten und dritten Generation beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten, determiniert werden. Als entsprechende Systeme mit divergierenden Emissionseigenschaften wurden 4-Methoxy-, 4-*tert*-Butyl-, 4-Cyano- und 4-Trifluormethyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5d**, **5k**, **5cg** und **5cb** ausgewählt. Basierend auf diesen vorhergehenden Erkenntnissen konnten donorsubstituierte Systeme als reaktiver identifiziert werden, sodass diese zuerst in die *Suzuki*-Sequenz eingebracht werden, gefolgt vom Cyano-substituierten Derivat **5cg**. Der geringste Umsatz mit den niedrigsten Reaktionsgeschwindigkeiten konnte in den vorhergehenden Synthesen für das Trifluormethyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cb** beobachtet werden, sodass dieses als letzter Kupplungspartner in die entsprechende *Suzuki*-Sequenz eingebracht werden sollte. Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Derivate, obwohl die divergierenden

Substituenten keinen direkten Einfluss auf das Reaktionszentrum ausüben, ist zum einen die unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Derivate und zum anderen die unterschiedlichen komplexierenden Eigenschaften der verschiedenen Derivate (Schema **180**).

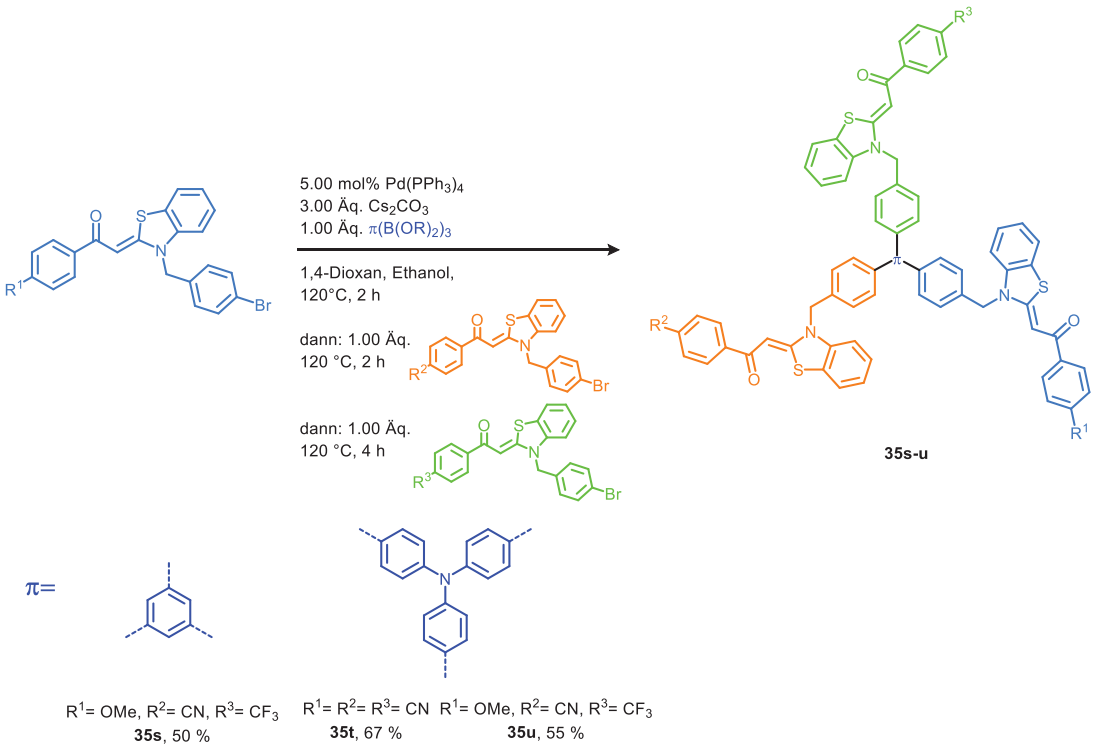
Reaktivität



5d **5k** **5cg** **5cb**

Schema 180: Reaktivitätsvergleich der eingesetzten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 3.2.

Als Linkermoleküle für die selektive Darstellung der sternförmigen Multichromophore konnte dreifach boryliertes Benzol **31r** sowie ein dreifach boryliertes Triphenylamin-Derivat **31s** eingesetzt werden. Diese *Suzuki*-*Suzuki*-*Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz startete ausgehend von 4-Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5d**. Nach 2 h wurde 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cg** und wurde 4-Trifluormethyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd** nach weiteren 2 h hinzugegeben und bei 120 °C 4 h lang zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsfortschritt wurde dabei laufend mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Zuvor jedoch wurde als Testreaktion, ob eine dreifache *Suzuki*-Kupplung möglich ist, ein symmetrisches Tris(4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-Triphenylamin-System **35t** in einer Ausbeute von 67 % dargestellt. Die Isolierung der unsymmetrischen Benzol- und Triphenylamin-Multichromophor-Derivate gelang in Ausbeuten von 50 bzw. 55 % (Schema 181).

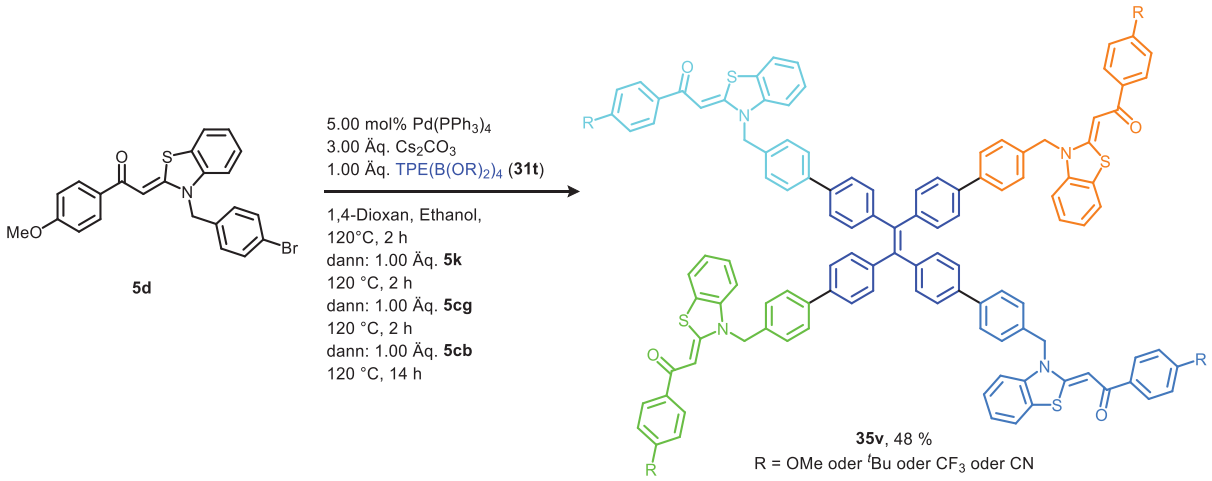


Schema 181: Darstellung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Tetrachromophore **35s** – **35u** ausgehend von bromierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen im Ein-Topf-Verfahren. Die Synthesen und Reinigungen der Triphenylamin-Derivate **35t** und **35u** wurden von *Julius Krenzer* unter Anleitung durchgeführt.

Aufgrund einer Vielzahl an potentiellen Nebenreaktionen ist die selektive Bildung der sternförmigen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale beachtlich. Eine Gesamtausbeute von 55 %, wie sie für das Triphenylamin-Derivat **35u** erhalten werden konnte, spricht für eine mittlere Ausbeute pro *Suzuki*-Kupplungsschritt von 82 %.

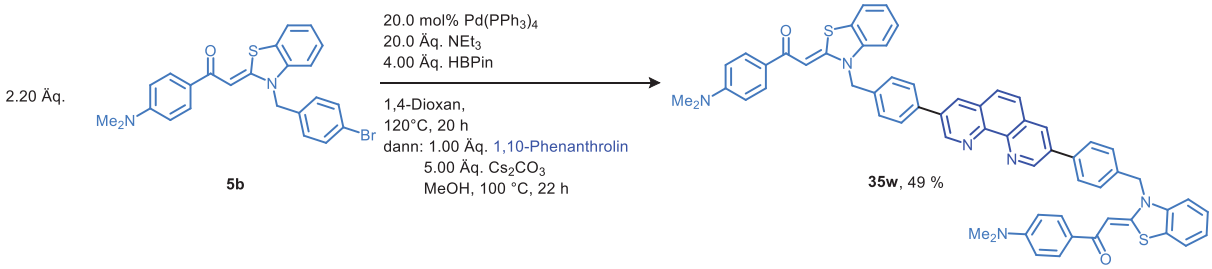
Dieses Konzept der selektiven, multiplen *Suzuki*-Kupplung konnte sogar bis zu einer *Suzuki*-*Suzuki*-*Suzuki*-*Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz erweitert werden. Hierzu wurde das tetraborylierte Tetraphenylethen **31t** als verbrückendes Agens eingesetzt. Begonnen wurde die Reaktion erneut ausgehend von 4-Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5d**. In einem Abstand von 2 h wurden sukzessive 4-*tert*-Butyl-, 4-Cyano- und 4-Trifluormethyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5k**, **5cg** und **5cb** hinzugegeben, die konkludierende *Suzuki*-Kupplung mit 4-Trifluormethyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cb** wurde bei 120 °C 14 h lang gerührt (Schema 182). Nach mehreren säulenchromatographischen Reinigungsschritten mit alternierender Polarität der mobilen Phase und Variation der Lösungsmittelgemische sowie mehrfachem Suspendieren des Produktes in diversen unpolaren Lösungsmitteln konnte das vierfach gekuppelte, unsymmetrische Pentachromophorsystem in einer Ausbeute von 48 % analysenrein erhalten werden. Dies spricht für eine mittlere Ausbeute pro Reaktionsschritt von 83 %, was angesichts der potentiellen Menge an ablaufenden Nebenreaktionen beachtlich ist. Somit stellt das erhaltene Derivat **35v** das isolierte Hauptprodukt dar. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Regioisomeren ist mit diesem Ansatz nicht möglich. Auch 2D-NMR-

spektroskopische Methoden können nicht verwendet werden, um die Konnektivität des Derivates nachzuweisen.



Schema 182: Darstellung des Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Tetraphenylethen-Pentachromophors **35v** im Ein-Topf-Verfahren.

Zuletzt sollte Dibrom-1,10-Phenanthrolin als Linkermolekül für zwei 4-Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale verwendet werden, um somit ein neuartiges Farbstoffsystem mit einer Vielzahl an potentiellen Koordinationsstellen für die Komplexbildung mit diversen Metallen zu erschließen. Jedoch waren diverse Ansätze zur zweifachen Borylierung des Dibrom-1,10-Phenanthrolin nicht erfolgreich. Weder mittels *Miyaura*-, *Masuda*- oder Brom-Austausch-Lithiierungs-Borylierungs-Umesterungssequenz konnte das diborylierte Phenanthrolin erhalten werden. Daher wurde stattdessen auf die bereits in Kapitel 3.3 beschriebene MBSK-Sequenz zurückgegriffen. Gestartet wurde die Sequenz ausgehend von 2.20 Äquivalenten 4-Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5b**, welches unter Verwendung von 20.0 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 20.0 Äquivalente Triethylamin und 4.00 Äquivalenten Pinakolboran als Borquelle zunächst boryliert und anschließend mit 1.00 Äquivalenten dibromiertes 1,10-Phenanthrolin, 5.00 Äquivalenten Cäsiumcarbonat und Methanol als Co-Solvent in einer finalen *Suzuki*-Kupplung im Ein-Topf-Verfahren zum gewünschten Produkt in einer Ausbeute von 49 % umgesetzt wurde (Schema 183).

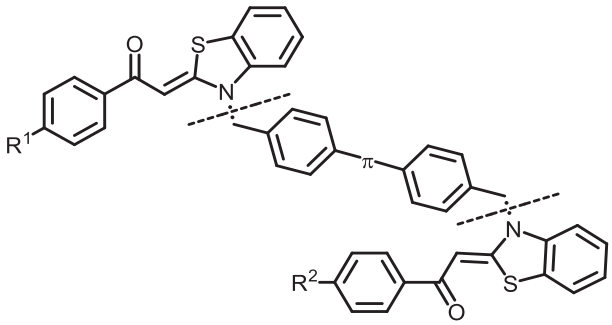


Schema 183: Darstellung des 1,10-Phenanthrolin-verbrückten-Trichromophors **35w** mittels MBSK-Sequenz.

3.5.3 Strukturaufklärung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Multichromophore 35

Die Strukturaufklärung der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35** erfolgte mittels ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR und DEPT-135-Spektren, ebenso mittels zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC.

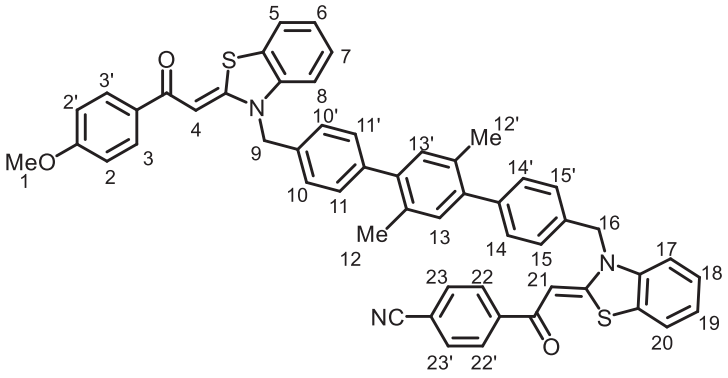
Wie auch bereits für die Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8** und die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** dargelegt, kann auch im Falle der Systeme **35** nicht immer der Massenpeak des entsprechenden Derivates beobachtet werden im Rahmen der massenspektrometrischen Untersuchung mittels MALDI-TOF. Stattdessen können für ausgesuchte Systeme die entsprechenden Fragmente von Benzylspaltungen beobachtet werden. Dies umfasst das Auftreten der Fragmentpeaks der Rumpf-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sowie des um zwei Tolyl-Einheiten erweiterten Linkermolekül-Motives, aber auch die jeweiligen Spaltprodukte nach einer Benzylspaltung (Schema 184). Erneut können diese beobachteten Fragmente jedoch als klares Indiz einer erfolgreichen Umsetzung gewertet werden, da sie nur nach erfolgter mehrfacher *Suzuki*-Kupplung auftreten können.



Schema 184: Auftretende Produktfragmente der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35** in der massenspektrometrischen Analyse.

Die Zuordnung der charakteristischen auftretenden Protonensignale der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35** soll exemplarisch anhand des Xylol-verbrückten Systems **35e** erfolgen (Schema 185). Die Spektren der verbrückten Systeme weisen große Ähnlichkeiten zum Spektrum des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systems **8g** auf, da auch dieses Derivat sich aus 4-Methoxy- und 4-Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal konstituiert. Folglich wurden die Spektren dieses Derivates, welche ausführlich in Kapitel 3.3.3 diskutiert wurden. Zur erleichterten Zuordnung der hier auftretenden Signale zu Rate gezogen, ebenso wie die zugrundeliegenden Spektren der isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme **5**. Aufgrund der inhärenten Ähnlichkeit der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten konnten insbesondere im ^{1}H-NMR-Spektrum die Überlagerung der verschiedener Protonensignale beobachtet werden. Charakteristisch für die einzelnen verbrückten Systeme **35** sind die Signale des eingesetzten Linkers. Da eine Vielzahl strukturell diverser Systeme als verbrückende Agenzien verwendet

wurden, kann an dieser nur ein exemplarisches Beispiel diskutiert werden, die weiteren, den Linkersystemen zuzuordnenden Signale sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.



Schema 185: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophors **35e**.

Die Protonen der Methylgruppen der Xylol-Einheit H^{12} können zweifelsfrei dem am weitesten hochfeldverschobenen Signal in Form eines Singuletts, welches durch Überlagerung der beiden Singuletts der Methylgruppen hervorgerufen wird, mit einem Integral von 6 bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.33 zugeordnet werden. Ein weiteres charakteristisches Signal stellt das Singulett-Signal bei δ 3.79 dar, welches den Protonen der *para*-Methoxygruppe H^{1} zugeordnet werden kann. Die beiden Singuletts bei chemischen Verschiebungen von δ 5.48 und 5.58 werden hervorgerufen durch die vier Protonen H^{9} und H^{16} der beiden Methyleneinheiten der Benzylreste. Diese Zuordnung kann durch die entsprechenden negativen Signale im DEPT-135-Spektrum und den korrespondierenden Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum vorgenommen werden, der Vergleich mit dem Spektrum der Verbindung **8g** und den zugrundeliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Monomeren legt den Schluss nahe, dass das bei tieferem Felde auftretende Signal dem Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal entstammt. Das Proton der Methineinheit H^{4} des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals ergibt ein Singulett-Signal bei δ 6.72. Diese Zuordnung kann aufgrund des auftretenden Kreuzpeaks zum Signal der Methylenprotonen im NOESY-Spektrum getroffen werden. Das korrespondierende Methin-Protonensignal des Protons H^{21} überlagert mit dem Signal der Protonen H^{2} der Aroyl-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, sodass ein Multiplett bei δ 6.84 – 6.94 detektiert werden konnte. Diese Zuordnung ist möglich, da das NOESY-Spektrum Kreuzpeaks zu den Signalen der Protonen H^{1} des Methoxy-Substituenten sowie den Methylenprotonen H^{16} des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals aufwiesen. Das am weitesten tieffeldverschobene Multiplett, welches bei chemischen Verschiebungen von δ 8.05 – 8.08 auftritt, kann durch Vergleich mit den vorhergehenden Spektren dem Proton H^{20} der Benzothiazol-Einheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals in räumlicher Proximität zum Schwefel zugeordnet werden. Das korrespondierende Signal des Protons H^{5} des Methoxy-

Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals überlagert mit dem Signal der Protonen H^{22} der Aroyl-Einheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals. Diese Zuordnung wird durch Kreuzpeaks dieses Multipletts bei δ 7.82 – 7.92 zu dem Signal des Protons der Methineinheit H^{21} bestätigt. Das folgende Multiplett, welches mit einem Integral von 5 bei chemischen Verschiebungen von δ 7.67 – 7.76 erkennbar ist, kann der Überlagerung der Signale der Protonen H^3, H^{17} und H^{23} zugeschrieben werden, da das NOESY-Spektrum die relevanten Kreuzpeaks zu den Signalen der benachbarten Protonen H^{22} der benachbarten Aroyl-Einheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, zu den Protonen H^{16} der Methylengruppe und zu den Protonen H^2 der Aroyl-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals sowie dem Signal des Protons H^4 der Methineinheit zeigt. Bei δ 7.42 – 7.49 tritt ein weiteres Multiplett mit einem Integral von 5 auf, welches ebenfalls Folge der Überlagerung mehrerer Signale ist. In diesem Fall ist es rational anzunehmen, dass dieses Signal eine Überlagerung der Signale des Protons H^8 der Benzothiazol-Einheit, der Protonen H^{10} der Benzylfunktionalität des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals und den entsprechenden Protonen H^{15} der Benzylfunktionalität des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals darstellt. So können die Kreuzpeaks zu beiden Signalen der Methylenprotonen beobachtet werden im NOESY-Spektrum, sowie ein Kreuzpeak im COSY-Spektrum zum Signal des Protons H^5 der Benzothiazol-Einheit. Demnach kann das verbliebene Multiplett-Signal bei δ 7.14 – 7.39 den Protonen H^6, H^7, H^{18} und H^{19} zugeordnet werden, zusätzlich können die Kreuzpeaks zu den Signalen der Benzothiazol-Protonen im NOESY- und COSY-Spektrum beobachtet werden, außerdem treten ebenfalls Kreuzpeaks zu den Signalen der Benzylprotonen und des Linkers auf (Abbildung 104).

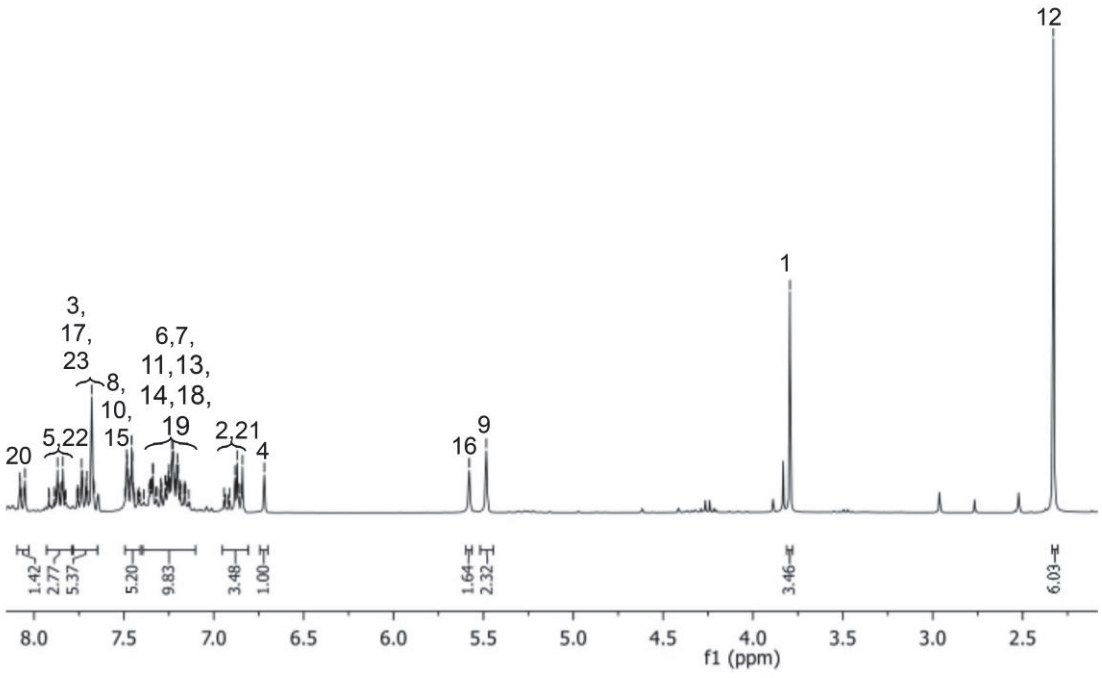
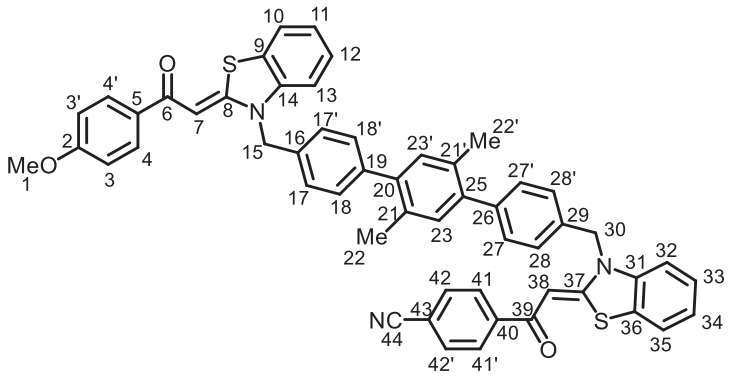


Abbildung 104: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **35e** (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 293 K).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **35e** könne ebenfalls alle erwarteten Signale der enthaltenen Kohlenstoffkerne gefunden und auf Grundlage des DEPT-135-Spektrums sowie der HSQC- und HMBC-Spektren und unter Verwendung der Vergleichsspektren des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8g** und der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsysteme zugeordnet werden (Schema 186).



Schema 186: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophors **35e**.

Die Kohlenstoffkerne C^{22} der Methylgruppen des Xylol-Linkers ergeben ein überlagertes Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 27.2, es kann ein eindeutiger Kreuzpeak zum Protonensignal der Methylgruppen im HSQC-Spektrum beobachtet werden. Gleiches gilt auch für das Signal des Kohlenstoffkerns C^{1} der Methoxyfunktionalität, welches aufgrund eines HSQC-Kreuzpeaks dem Signal bei δ 55.6 zugeordnet werden kann. Das DEPT-135-Spektrum offenbart jeweils ein negatives Signal für die Signale bei δ 49.0 und 49.6, sodass diese den sekundären Kohlenstoffkernen C^{15} und C^{30} zuzuordnen sind. Die beiden Kohlenstoffkerne der Methineinheiten C^{7} und C^{38} der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale erzeugen jeweils ein Signal bei δ 87.9 und 88.3, wie die Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum belegen. Die Kohlenstoffkerne C^{3} der Aroyl-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zeichnen sich verantwortlich für das auftretende Signal bei δ 101.6, wie HMBC-Kreuzpeaks zu den Protonen der Aroyl-Einheit sowie der Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum Signal der direkt gebundenen Protonen belegen. Ebenso treten sowohl im HSQC- als auch im HMBC-Spektrum Kreuzpeaks zwischen dem Signal bei δ 111.0 und Protonen der Benzothiazol-Einheit auf, daher ist es rational anzunehmen, dass dieses Signal auf den Kohlenstoffkern C^{13} der Benzothiazol-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zurückzuführen ist. Der korrespondierende Kohlenstoffkern der Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals C^{32} ist dem folgenden Signal bei δ 111.6 zuzuordnen, da die analogen Kreuzpeaks im HSQC- und HMBC-Spektrum zu den Protonensignalen der Benzothiazol-Einheit beobachtet werden können. Das Signal mit erhöhtem Integral bei einer chemischen Verschiebung von δ 114.1 kann auf den Kohlenstoffkern C^{13} zurückgeführt werden, da ein respektiver Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Signal der Protonen der Methyleneinheit des

Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals beobachtet werden kann. Die nachfolgenden Signale bei δ 114.4 und 114.6 können als Signale quartärer Kohlenstoffkerne identifiziert werden. Der Vergleich zum Spektrum der Verbindung **8g** legt den Schluss nahe, dass diese beiden Signale durch die Kohlenstoffkerne C^{43} und C^{44} hervorgerufen werden. Diese Vermutung wird durch Kreuzpeaks zu den Signalen der Protonen der entsprechenden Aroyl-Einheit im HMBC-Spektrum bestätigt. Der quartäre Kohlenstoffkern C^{9}, welcher an den Schwefelkern des Benzothiazols des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals gebunden ist, ist als Verursacher für das Auftreten des Signals bei δ 118.9 zu benennen, da das HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak zum benachbarten Proton des Benzothiazols offenbart. Das Signal bei δ 122.1 ist aufgrund der Kreuzpeaks zu den Protonen der Benzothiazol-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals im HMBC-Spektrum und aufgrund der zugrundeliegenden Spektren der isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale dem tertiären Kohlenstoffkern C^{11} zuzuordnen. Das nachfolgende Signal bei δ 122.2 kann als das eines quartären Kohlenstoffkerns, nämlich des Kerns C^{36}, identifiziert werden, da ein Kreuzpeak zum direkt gebundenen Proton im HSQC-Spektrum beobachtet werden kann. Die beiden Signale mit einem größeren Integral bei chemischen Verschiebungen von δ 123.1 und 123.6 können mutmaßlich durch Vergleich mit vorhergehenden Spektren und Kreuzpeaks zu den Protonen der Benzyleinheit im HMBC-Spektrum den Kohlenstoffkernen C^{27} und C^{18} der entsprechenden Benzyleinheiten zugeordnet werden. Die beiden Signale tertiärer Kohlenstoffkerne bei δ 123.3 und 124.2 können auf die Kohlenstoffkerne der C^{34} und C^{33} der Benzothiazol-Einheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zurückgeführt werden, da HSQC- und HMBC-Spektren Kreuzpeaks zu sämtlichen Protonensignalen der Protonen der Benzothiazol-Einheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals beobachtet werden können. Ein weiteres Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns bei δ 127.3 kann C^{12} zugesprochen werden, wie ein Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zweifelsfrei belegt. Die folgenden beiden Signale bei δ 127.7 und 128.0 können als Signale quartärer Kohlenstoffkerne identifiziert werden. Hier liegt der Schluss nahe, dass diese Signale durch die *para*-ständigen Kohlenstoffkerne der Benzylgruppen hervorgerufen werden, da Kreuzpeaks zu den Protonen der Benzyleinheit und des Linkers im HMBC-Spektrum beobachtet werden können. Die Kohlenstoffkerne C^{23} des Linkers rufen ein Signal bei einer Verschiebung von δ 128.6 hervor, da ein HMBC-Kreuzpeak zum Signal der Protonen der Methylgruppen des Xylol-Linkers beobachtet werden kann. Das intensive Signal bei δ 129.4 ist eine Folge der Kohlenstoffkerne C^{17} der Benzyleinheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, da Kreuzpeaks sowohl zu den Protonensignalen der Benzyleinheit als auch zu den entsprechenden Methylenprotonen beobachtet werden können. Ein direkter Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zu den Protonen H^{23} zeigte, dass das Signal bei δ 129.8 auf den Kohlenstoffkern C^{42} der Cyano-Aroyl-Einheit zurückzuführen ist. Der Kohlenstoffkern C^{16}

zeichnet sich verantwortlich für das Auftreten des Signals bei δ 132.1, da das HMBC-Spektrum Kreuzpeaks zu den Protonen der Benzylgruppe sowie den Methylenprotonen des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals aufweist. Das intensive Signal bei δ 132.7 ist dem tertiären Kohlenstoffkern C^{41} der Aroyl-Einheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zuzuordnen, da das HSQC-Spektrum einen Kreuzpeak zu den direkt gebundenen Protonen aufwies. Zwei Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum des Signals bei δ 132.8 zu den Protonen der Benzylgruppe sowie den Protonen der Methyleneinheit des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals legen den Schluss nahe, dass dieses Signal durch den quartären Kohlenstoffkern C^{29} der Benzylgruppe erzeugt wird. Aufgrund der räumlichen Nähe des quartären Kohlenstoffkerns C^{40} zur Carbonylfunktionalität des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals und den auftretenden Kreuzpeaks zu den Protonen der Cyano-Aroyl-Einheit kann diesem Kern das Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 133.0 zugeordnet werden. Bei δ 135.2 und 135.4 treten zwei Signale quartärer Kohlenstoffkerne auf, Kreuzpeaks zu den Protonen der Methylgruppen und des Aromaten des Xylol-Linkers deuten an, dass diese beiden Signale den Kohlenstoffkernen C^{20} und C^{25} zuzuordnen sind. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns kann bei δ 140.1 beobachtet werden, Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum zu den direkt gebundenen Protonen sowie Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zu den Protonen der Methoxy-Aroyl-Einheit erlauben die Zuordnung zum Kohlenstoffkern C^{4}. Der Kohlenstoffkern C^{14} in direkter Nachbarschaft des Stickstoffatoms der Benzothiazol-Einheit des Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals kann dem Signal bei δ 140.7 zugeordnet werden, da das HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak zum benachbarten Proton H^{8} aufwies. Zudem kann ein vergleichbares Verhalten für das Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8g** beobachtet werden. HMBC-Kreuzpeaks zu den Methylprotonen des Xylol-Linkers sowie die erhöhte Intensität des Signals legen den Schluss nahe, dass dieses Signal bei δ 141.5 hervorgerufen wird durch die quartären Kohlenstoffkerne C^{20}. Der korrespondierende Kohlenstoffkern C^{31} des Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals konnte aus identischen Gründen bei δ 143.8 detektiert werden. Die zentralen Kohlenstoffkerne der Thiazol-Einheiten C^{8} und C^{40} ergeben jeweils ein Signal bei chemischen Verschiebungen von δ 161.6 und 163.4, da ein HMBC-Kreuzpeak zu den Protonensignalen der Methinprotonen beider Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motiven beobachtet werden kann. Ein weiteres Signal eines quartären Kohlenstoffkerns tritt bei δ 162.7 auf, dieses Signal konnte dem Kohlenstoffkern C^{2} zugeordnet werden, da ein Kreuzpeak zu den Protonen des Methoxysubstituenten im HMBC-Spektrum beobachtet werden kann. Die am weitesten tieffeldverschobenen Signale treten bei chemischen Verschiebungen von δ 182.0 und 183.5 auf und können den Kohlenstoffkernen C^{6} und C^{39}der beiden Carbonylfunktionalitäten zugesprochen werden, wie auch die vergleichbaren Spektren der isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sowie des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals nahelegen. Nachfolgend ist zur

Veranschaulichung dieser Diskussion das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **35e** mit den entsprechenden Zuordnungen sowie Vergrößerungen relevanter Bereiche kumulierter Signale dargestellt (Abbildung 105).

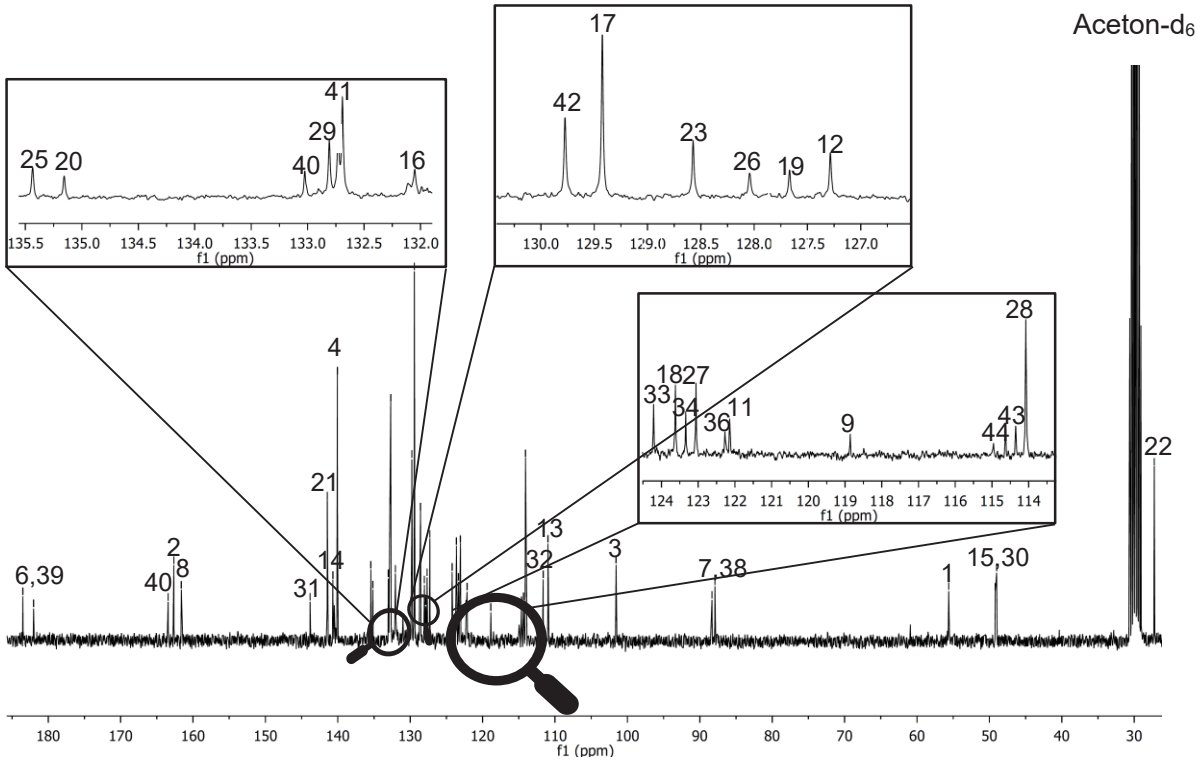


Abbildung 105: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **35e** (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 293 K).

3.5.4 Photophysikalische Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore 35

3.5.4.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Bereits die in Kapitel 3.4.4 geschilderten Absorptions- und Emissionseigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** stellten eine Kombination der Eigenschaften der Singulärchromophore dar. Ähnliches lässt sich auch für die verbrückten Multichromophorsysteme **35** feststellen. Die Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **8**, insbesondere das Methoxy-Cyano-Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Derivat **8g**, welches aufgrund des identischen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Musters als Referenz verwendet werden kann, zeigt kein differenzierbares Absorptionsverhalten für beide Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Es kann nur ein, den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen zuordenbarer Satz an Absorptionsmaxima beobachtet werden. Die längstwelligen Absorptionsmaxima der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale traten, aufgrund des identischen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Musters bei nahezu identischen Wellenlängen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 386 – 395 nm auf, die respektiven Absorptionskoeffizienten ε errechnen sich zu 14000 bis 54600 L · mol^{-1} · cm^{-1} und liegen damit in vergleichbaren Größenordnungen wie für die isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale bzw. sogar geringer. Es liegt demnach erneut, wie auch bei den Bichromophoren **28**, kein additives Verhalten der Absorptionskoeffizienten vor.[365] Markante Ausnahme stellt das didodecyl-substituierte Phenyl-verbrückte System **35g** dar mit einem Absorptionskoeffizienten ε von 76200 L · mol^{-1} · cm^{-1}, sodass in diesem Fall von einem additiven Absorptionsverhalten gesprochen werden kann. Die energetisch höherliegenden Absorptionsmaxima, welche bei Wellenlängen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 328 – 354 nm mit ε = 24000 – 74800 L · mol^{-1} · cm^{-1} auftreten, können den um zwei Phenyleinheiten verlängerten Linkermolekülen zugeschrieben werden und entsprechen den respektiven Absorptionsprofilen der Linkereinheiten. Für die sternförmigen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35s** - **35w** ergeben sich längstwellige Absorptionsmaxima von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 373 – 400 nm, wobei sich insbesondere für die Triphenylamin-Systeme sehr geringe Absorptionskoeffizienten von ε = 1840 und 8700 L · mol^{-1} · cm^{-1} ergeben. Unerwarteterweise können für die Triphenylamin-Systeme und das Tetraphenylethen-Derivat ausschließlich die Absorptionsmaxima der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme beobachtet werden. Die charakteristischen Absorptionsmaxima, welche im Falle der Bichromophore **28** noch eindeutig beobachtet werden können, traten im Fall dieser Chromophore nicht auf. Gleiches gilt auch für das Perylen-verbrückte Derivat **35m**, bei welchem die bekannten Absorptionsmaxima des Perylen-Systems nicht beobachtet werden können.[373, 389] Möglicherweise führt die Implementierung der Farbstoffmolekül als Linkereinheiten dieser

Systeme zur Überlagerung der Absorptionsprofile der Linker durch die offenkundig dominanteren Absorptionsprofile der beiden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten (Abbildung 106). Bereits für Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **8g** kann aufgrund der kovalenten Verknüpfung zweier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale eine schwache Fluoreszenz in Ethanol beobachtet werden, daher war es nicht verwunderlich, dass auch die verbrückten Multichromophor-Systeme **35** in Lösung fluoreszieren. Hierbei definieren insbesondere die eingesetzten Linkermoleküle das Emissionsverhalten in Lösung. Für die Mehrheit der verbrückten Systeme, insbesondere für solche mit einem Tri- bzw. Terphenyl-Motiv, kann eine blaue Fluoreszenz beobachtet werden bei Wellenlängen von $\lambda_{max(Em.)}$ = 435 – 465 nm (Abbildung 106). Der Perylen-verbrückte Chromophor **35m** weist ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 479 nm auf. Dies entspricht ebenfalls nicht dem klassischen Emissionsverhalten perylenbasierter Chromophore,[390] sodass dies ein weiteres Indiz dafür darstellt, dass die Emissionseigenschaften der Linker durch die Anwesenheit der umgebenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten verändert wird. Die Verwendung von Benzothiadiazol als Linkersystem bedingt ebenfalls eine signifikante bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm. Ähnliches kann auch für die beiden Triphenylamin-Multichromophore **35t** und **35u** beobachtet werden, die Emissionsmaxima sind bathochrom verschoben zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 498 bzw. 500 nm im Vergleich zu isolierten Triphenylamin-Chromophoren.[391] Für das Anisylcarbazol-System **35o** kann, wie auch bereits für die entsprechenden Phenylcarbazol-Bichromophorsysteme, ein anregungswellenlängenabhängiges Emissionsverhalten beobachtet werden. Bei Anregung des längstwelligen Absorptionsmaximums kann ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 520 nm detektiert werden, welches auf die Kombination aus Trifluormethyl- und Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zurückzuführen ist und daher von geringerer Intensität ist. Wird hingegen selektiv das Carbazol-System mit $\lambda_{max(Abs.)}$ = 292 nm angeregt, können zwei Emissionsmaxima bei Wellenlängen von $\lambda_{max(Em.)}$ = 382 und 501 nm beobachtet werden, sodass erneut von einem dualen Emissionsverhalten in Kombination mit Energietransferprozessen ausgegangen werden kann, wie es für Carbazol-Bi- und Multichromophore[392] nicht unüblich ist (Abbildung 106). Das Emissionsverhalten des Bis(dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-Systems **35w** ergibt insbesondere durch das dominante, lumineszierende System des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 455 nm, eine blaue Fluoreszenz.

Die sich daraus ergebenden *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ errechnen sich folglich zu 2800 bis 5800 cm^{-1} und liegen damit in vergleichbaren Größenordnungen wie für die Bichromophor-Systeme **28**, wobei die überwiegende Mehrheit der *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ um 3000 cm^{-1} liegen. Die größten *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ konnten mit 5000 cm^{-1} für die Triphenylamin-Systeme sowie für das Benzothiadiazol-System beobachtet werden mit 5800 cm^{-1}. Dies steht

im Einklang zu literaturbekannten Benzothiadiazol-Systemen, welche für große *Stokes*-Verschiebungen bekannt sind.[393] Interessanterweise kann für das Perylen-verbrückte Derivat **35m** eine ebenfalls vergleichsweise[394] große *Stokes*-Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 4600\ \mathrm{cm^{-1}}$ beobachtet werden. Dies unterstützt den bereits diskutierten Trend, dass die nativen Eigenschaften des Perylens durch den Einsatz als Verbrückungsagenz zweier Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale überlagert werden (Tabelle 22, Spalte 5).

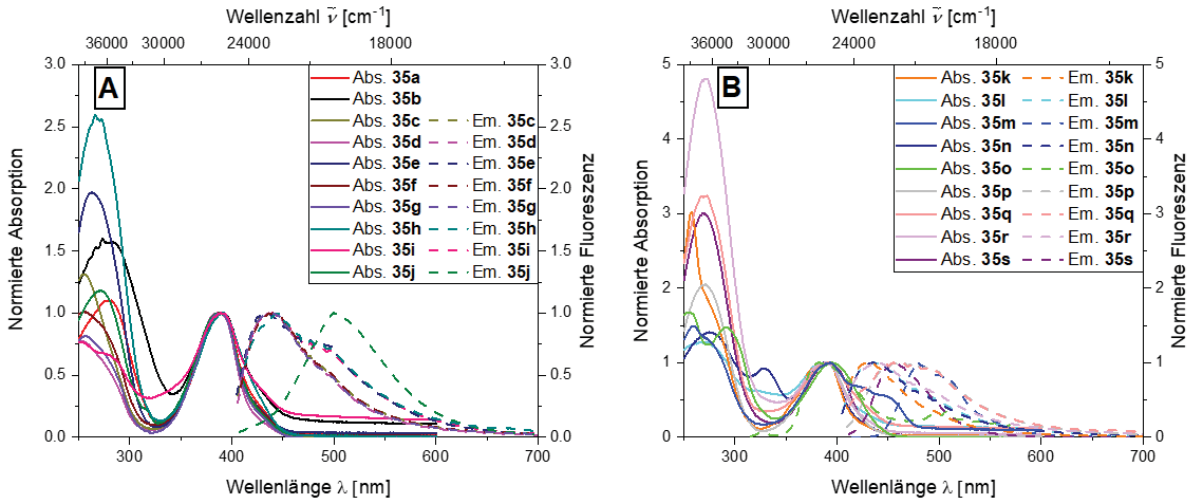


Abbildung 106: Ausgewählte Absorptions- und Emissionsspektren der verbrückten Verbindungen **35** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

Die Stärke der beobachteten Emission richtet sich dabei streng nach der jeweiligen Natur des Linkersystems. Handelt es sich um ausgeprägte Chromophorsysteme können in Lösung deutlich größere Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f detektiert werden. Für die meisten Systeme konnten keine nennenswerten Φ_f oberhalb von 0.01 bzw. 0.02 beobachtet werden. Für die Systeme **35a** und **35b**, die *para*-Phenyl und die *para*-Biphenyl-verbrückten Systeme kann sogar keine nennenswerte Emission gemessen werden. Markante Ausnahmen stellen das Benzothiadiazol-verbrückte System **35j** mit Φ_f = 0.10 und das sternförmige System **35s** mit Φ_f = 0.12 dar. Diese Erhöhungen der Fluoreszenzquantenausbeute kann mit der Vergrößerung der chromophoren π-Systeme der lumineszenten Linkermoleküle rationalisiert werden, da sowohl diphenylsubstituiertes Benzothiadiazol[395] als auch 1,3,6-Triphenylbenzol[396] potente Farbstoffsysteme darstellen. Das perylenverbrückte System **35m** zeigte erneut ausgeprägtes Emissionsverhalten mit Φ_f = 0.38. Selbst Tri-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-System **35p** weist eine detektierbare Fluoreszenz in Lösung auf, dies kann durch das Auftreten einer Phenyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit erklärt werden, da dieses System bereits bei der Untersuchung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** Fluoreszenz in Ethanol zeigte. Das Tetraphenylethen-Multichromophor-System **35v** emittiert mit Φ_f = 0.02 in Lösung ebenfalls schwach, was insofern ungewöhnlich ist, als dass es sich um die Kombination von fünf

Chromophoren, welche üblicherweise kaum emissiv in Lösung sind, handelt. Zuletzt sei an dieser Stelle festzuhalten, dass beim Bis(dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-System **35w** eine signifikant verringerte Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.02 vorliegt. Folglich führt die Verbrückung mittels 1,10-Phenanthrolin zu einem deutlichen Einbruch der Fluoreszenzintensität (Tabelle 22, Spalte 4).

Alle bisher untersuchten Chromophorsysteme auf Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Basis ermöglichten eine Abstimmung ihrer regenbogenfarbenen Festkörperemission durch Variation der elektronischen Natur der Substituenten in *para*-Position der Aroyl-Einheit. Die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore stellen in dieser Hinsicht keine Ausnahme von dieser Regel dar. Im Gegensatz zu früheren Systemen wurden nun die Substituenten in *para*-Position der Aroyl-Einheit, mit Ausnahme des Systems **35o**, konstant gehalten und nur die Linkermoleküle geändert. Folglich ist eine Farbabstimmung immer noch möglich, aber der abgedeckte Emissionsfarbbereich wird verringert.

Dennoch können die multichromophoren Farbstoffe **35** leicht anhand ihrer Festkörperemissionsfarbe differenziert werden, die von grünlich bis orangerot reicht (Abbildung 107, **B**). Der Thiophen-verbrückte Multichromophor **35i** zeigt das bei kürzeren Wellenlängen auftretende Emissionsmaximum ($\lambda_{max(Em.)}$ = 524 nm), während der Benzothiadiazol-verbrückte Multichromophor **35j** das am stärksten rotverschobene Emissionsmaximum ($\lambda_{max(Em.)}$ = 586 nm) aufweist. Des Weiteren sollten die Emissionsmaxima der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35** in Relation zum respektiven Emissionsmaximum des identisch substituierten Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **8g** gesetzt werden, welches bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Em.)}$ = 573 nm gelblich fluoresziert (Abbildung 107, **A**). Hierbei zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Linkermoleküle, da die Mehrheit der verbrückten Systeme **35** eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums aufweist. Da die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten konstant gehalten wurden, kann dieser Effekt den eingesetzten Linkermolekülen zugeschrieben werden. Für einige Systeme, welche über vergleichsweise elektronendefizitäre Linker verfügen, wie beispielsweise das Benzothiadiazol-verbrückte System **35j** oder das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-verbrückte System **35p**, kann hingegen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximum beobachtet werden. Es sei an dieser Stelle auch vermerkt, dass das hier gezeigte Emissionsverhalten ungeachtet der gewählten Anregungswellenlänge beobachtet werden kann. Auch dass trotz der diversen, kovalent verknüpften Chromophore nur jeweils ein Maximum beobachtet werden konnte, sei an dieser Stelle vermerkt. Die kovalente Verknüpfung der Einzelsysteme führt somit zum Entstehen eines Gesamtchromophor-Systems, in dem die Eigenschaften der zugrundeliegenden Einzelchromophore aufgehen, was in einem neuen Emissionsverhalten resultiert.

Nachfolgend durchgeführte Messungen der Festkörperfluoreszenzquantenausbeute Φ_f ausgewählter Multichromophore **35** ergeben nur niedrige Φ_f -Werte von 0.01 bis 0.04 für die meisten Multichromophore **35**. Die Phenylen- und Xylol-verbrückten Farbstoffe **35a** und **35e** haben jedoch erhöhte Φ_f von 0.10 bzw. 0.11, vermutlich aufgrund der Nähe der beiden festkörperemittierenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Auch der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-verbrückte Multichromophor **35p** hat eine etwas höhere Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper Φ_f von 0.08, sodass hier ein nahezu additives Verhalten der einzelnen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale vorliegt. Die höchste Φ_f von 0.16 wird für den sternförmigen, Triphenylbenzol-verbrückten Multichromophor **35s** beobachtet. Auch hier kann von einem additiven Festkörperemissions-verhalten[397] der zugrunde liegenden Chromophore ausgegangen werden (Tabelle 22, Spalte 6).

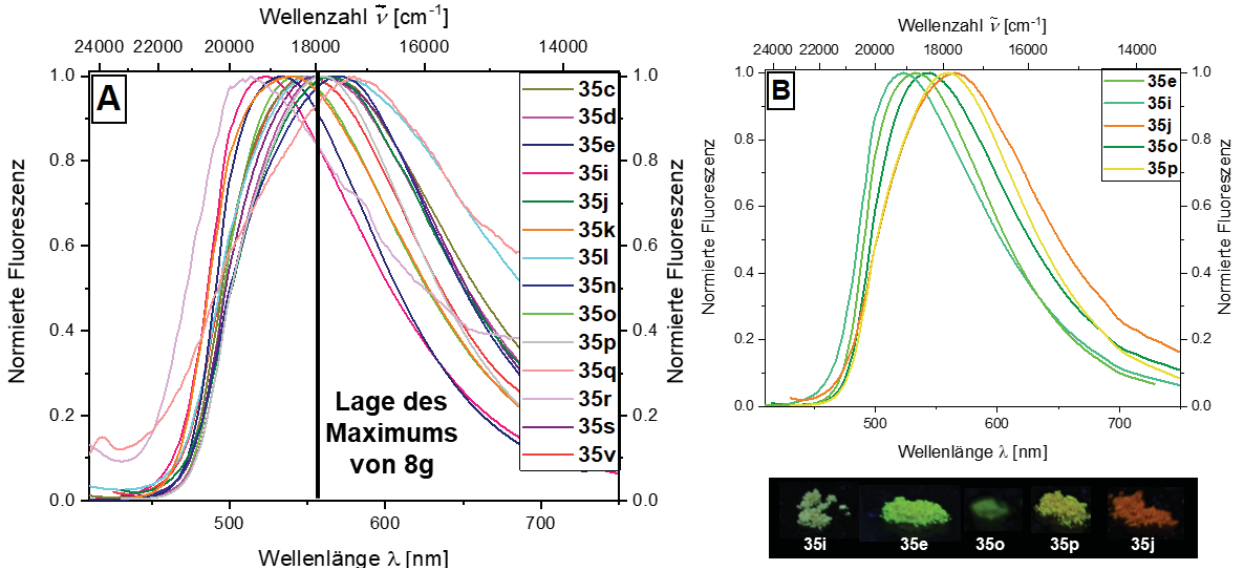
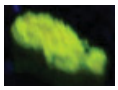
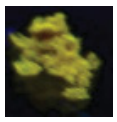
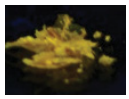
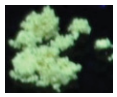
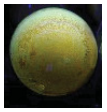
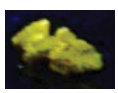


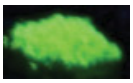
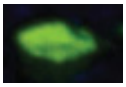
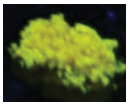
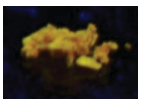
Abbildung 107: Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **35** mit eingezeichneter Lage des Emissionsmaximums des Bisaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Vergleichsystems **8g** ($\lambda_{max(Abs.)}$ = 583 nm) (**A**) und Rainbow-Tuning der Emissionsfarbe ausgesuchter Verbindungen **35** (T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) sowie Festkörperemissionen der Verbindung **35** unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

Nachfolgend sind die Ergebnisse der absorptions- und emissionsspektroskopischen Untersuchung der verbrückten Multichromophor-Systeme **35** in tabellarischer Form aufgeführt (Tabelle 22).

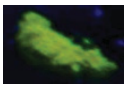
Tabelle 22: Photophysikalische Eigenschaften der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35**.

Eintrag	Beispiel	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L · mol^{-1} · cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b] (Φ_f)	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ Fest-körper [nm][d] (Φ_f)	Fest-körper[e]
1	**5a**	280 (30000), 389 (31300)	-	-	536 (0.10)	
2	**5b**	274 (24800), 391 (15900)	-	-	-	-
3	**5c**	254 (60700), 389 (47700)	436 (0.01)	2800	563 (0.03)	
4	**5d**	386 (54600)	441 (0.01)	3200	559 (0.04)	
5	**5e**	254 (37000), 390 (24300)	435 (0.02)	2700	533 (0.11)	
6	**5f**	257 (70400), 388 (59900)	441 (0.01)	3100	-	-
7	**5g**	258 (74800), 389 (76200)	436 (0.01)	2800	-	-
8	**5h**	267 (46000), 392 (20651)	446 (0.02)	3100	-	-
9	**5i**	389 (26800)	439 (0.02)	2900	524 (0.04)	
10	**5j**	272 (51800), 387 (34400)	500 (0.10)	5800	586 (0.04)	
11	**5k**	257 (73000), 391 (25000)	430 (0.02)	2300	540 (0.03)	
12	**5l**	273 (21600), 388 (17700)	437 (>0.01)	2900	551 (0.02)	

Fortsetzung Tabelle 22: Photophysikalische Eigenschaften der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35**.

Eintrag	Beispiel	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L · mol^{-1} · cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b] (Φ_f)	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ Fest-körper [nm][d] (Φ_f)	Fest-körper[e]
13	**5m**	258 (23300), 393 (18200)	479 (0.38)	4600	-	-
14	**5n**	274 (44100), 328 (28617), 388 (30900)	435 (0.01)	2800	537 (0.05)	
15	**5o**	256 (61200), 291 (44500), 395 (34000)	382[e], 501[e], 520[f] (0.01)	8100[e], 6100[f]	544 (0.03)	
16	**5p**	269 (48300), 389 (28000)	465 (0.01)	4200	560 (0.08)	
17	**5q**	272 (60000), 391 (17000)	448 (0.01)	3300	577 (0.01)	-
18	**5r**	271 (68800), 388 (14000)	437 (0.01)	2900	515 (0.01)	-
19	**5s**	269 (44800), 391 (56300)	455 (0.12)	3600	559 (0.16)	
20	**5t**	400 (18400)	500 (0.01)	5000	552 (0.04)	
21	**5u**	385 (8700)	438 498 (0.01)	3100	545 (0.04)	

Fortsetzung Tabelle 22: Photophysikalische Eigenschaften der verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Multichromophore **35**.

Eintrag	Beispiel	$\lambda_{max(Abs.)}$ Lösung [nm] (ε [L · mol^{-1} · cm^{-1}])[a]	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b] (Φ_f)	*Stokes*-Shift[c[$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$ Fest-körper [nm][d] (Φ_f)	Fest-körper[e]
22	**5v**	384 (22500)	447, 535 (0.03)	2900	550 (0.01)	
23	**5w**	274 (26300), 373 (25400)	455 (0.04)	4800	571 (0.01)	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: c = 10^{-7} M, T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$, falls nicht anders angegeben; [c]: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max(Abs.)} - \tilde{\nu}_{max(Em.)}$; [d]: T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$; [e]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm); [f]: $\lambda_{exc} \approx$ 290 nm; [g]: $\lambda_{exc} \approx$ 380 nm.

3.5.4.2 AIE- und AIEE-Verhalten

Aggregationsinduzierte Emission (AIE) und aggregationsinduzierte verstärkte Emission (AIEE) haben sich als unifizierendes Charakteristikum der Chromophore auf Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Basis erwiesen. Daher und aufgrund der beobachteten Festkörperemission wurden mit den Multichromophoren **35** intensive Aggregationsstudien durchgeführt, wobei in diesem Kapitel ausgewählte Studien hervorgehoben, eingeordnet und diskutiert werden. Die meisten der Multichromophore **35** sind in üblichen, polaren organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, THF, 1,4-Dioxan und Ethanol löslich, aber unlöslich in Wasser. Multichromophore **35s - 35v** mit ihren deutlich vergrößerten π-Elektronensystemen sind hydrophober und haben daher eine verringerte Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln, deshalb mussten für diese Farbstoffe niedrigere Konzentrationen verwendet werden. Anschließend wurden Proben der Bichromophore in verschiedenen Mischungen aus organischem Lösungsmittel und Wasser mit Wassergehalten, die von 0 % bis 95 % variierten, verdünnt. Wie bei den zuvor diskutierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systemen beobachtet, wurden die vielversprechendsten spektroskopischen Ergebnisse in Ethanol/Wasser-Mischungen erhalten, die daher für alle weiteren AIE-Studien verwendet wurden. Aus Löslichkeitsgründen wurde Triphenylamin-Multichromophor **35u** in Aceton/Wasser-Mischungen untersucht.

Zunächst soll die konsanguine Reihe der phenylverbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **35a**, **35c** und **35d** miteinander verglichen werden, um die Bedeutung der Orientierung der beteiligten Farbstoffmoleküle herauszuarbeiten. Erwartungsgemäß ergibt sich für die relative Lage der erhaltenen Emissionsmaxima der drei Derivate ein vergleichbares Verhalten, da das zugrundeliegende Strukturmotiv konstituierend aus einer verbrückenden Triphenyl-Einheit und je einem Methoxy- und einem Cyano-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal für alle identisch ist. So fluoresziert vor Auftreten der Aggregate die entsprechende Lösung für alle Derivate blau mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm. Mit einsetzender Aggregation kann eine deutliche bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums hin zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 542 nm beobachtet werden, welche sich in einer gelben Fluoreszenz äußert (Abbildung 108). Ein erster Effekt der *ortho*-, *meta*- und *para*-Verbrückung der Systeme kann bereits vor Auftreten der Aggregate beobachtet werden. So kann im Fall der *para*-Verbrückung bei niedrigen Wassergehalten ein sekundäres Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm detektiert werden, welches über die *meta*- hin zur *para*-Verbrückung an Intensität verliert und ausschließlich als Schulter auftritt. Ein weiterer Unterschied der betrachteten Systeme liegt im Zeitpunkt des Beginns der Aggregation, so kann eine beginnende Aggregation für eine *meta*- und *para*-Verbrückung bereits ab einem Wassergehalt von über 40 % beobachtet werden, für eine *ortho*-Verbrückung trat die Aggregation erst bei einem Wassergehalt von über 50 % auf. Dies ist mutmaßlich eine Folge der besseren Löslichkeit der *ortho*-verbrückten Verbindung **35d** in polareren

Lösungsmittelgemischen, da im Fall von **35d** die Polaritätsverteilung des Moleküls definierter ist, so sind die hydrophoben Linker auf der einen Seite, die polaren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten auf der anderen Seite orientiert. Diese klare Separation liegt bei den anderen Systemen nicht vor. Die erhöhte Proximität der 1,2-Diphenylbenzol-Einheit bei **35d** erklärt auch die größere Ausgangsfluoreszenzquantenausbeute Φ_f in Ethanol mit 0.02. Diese sinkt mit wachsender Linearität der Triphenyl-Einheit. Noch ausgeprägter ist der Unterschied im aggregierten Zustand, hier ist Φ_f für das *para*-verbrückte System mit 0.03 deutlich geringer als für das *meta*-System mit 0.09 und das *ortho*-verbrückte System mit 0.13 (Abbildung 108, **D**). Dies kann mit der mutmaßlichen Größe der entsprechenden Aggregate rationalisiert werden. Aufgrund der stäbchenförmigen Struktur von **35a** werden deutlich größere, schwächer emissive Aggregate erzeugt als für das kleinere, dichter gepackte System **35d**.

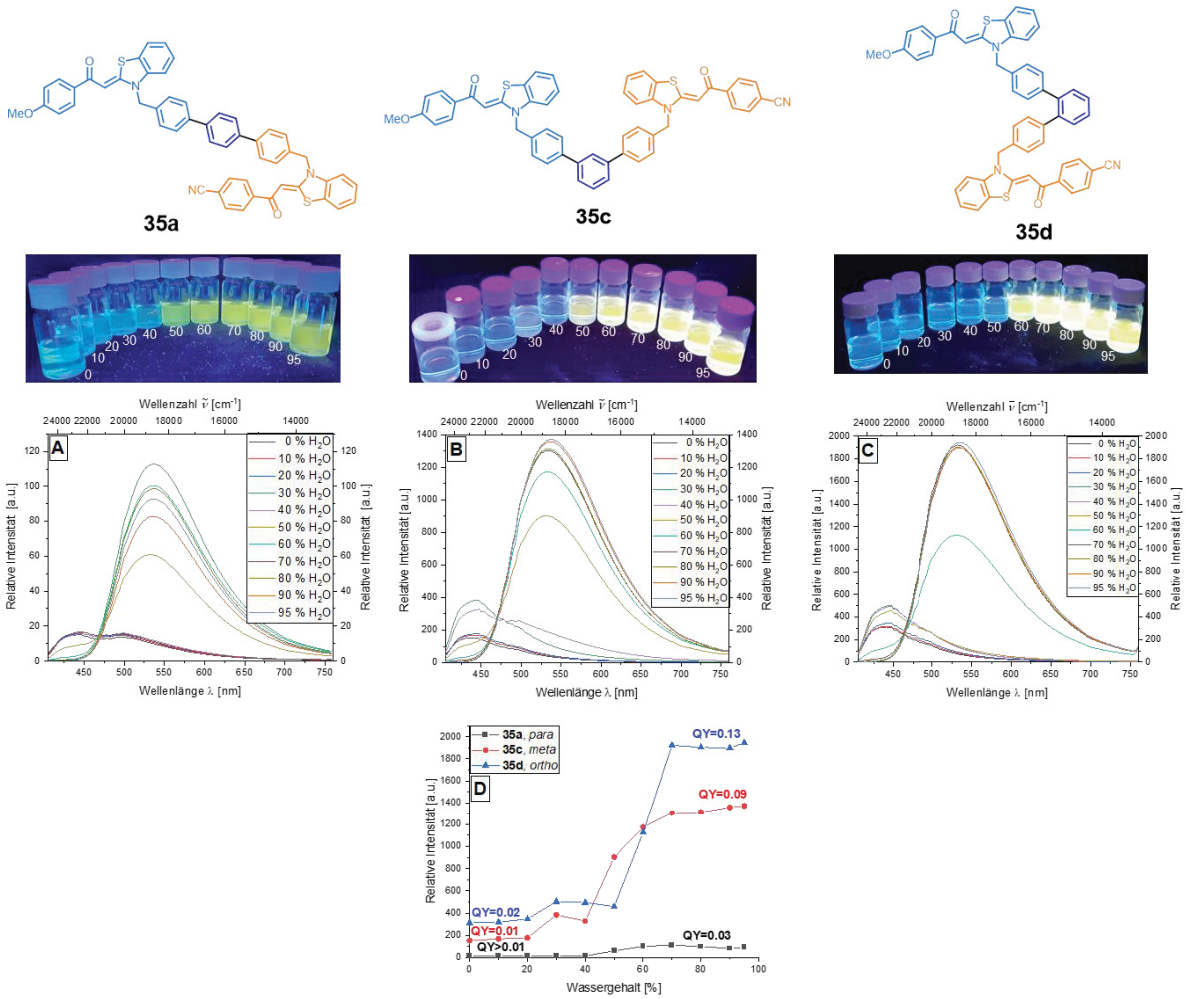
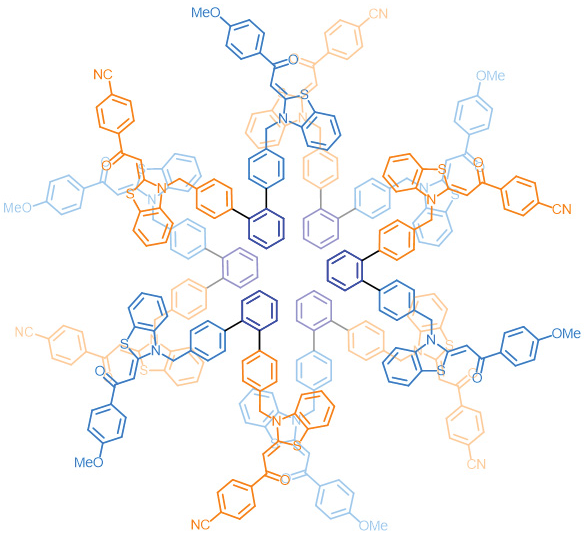


Abbildung 108: Oben: Augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **35a**, **35c** und **35d** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); Mitte: Emissionsspektren der Verbindungen **35a** (**A**), **35c** (**B**) und **35d** (**C**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max,(Abs.)}$); Unten: Intensitätsverlauf bei Aggregation der Multichromophore **35a**, **35c** und **35d** (**D**).

Es sei an dieser Stelle auch auf die differierende Steigung der Emissionsintensität bei Aggregation verwiesen, es zeigt sich, dass bei den Derivaten **35a** und **35c** die Emissionsintensität über einen längeren Zeitraum ansteigt, während bei *ortho*-Derivat **35d** ein deutlich steilerer und direkter Anstieg der Emissionsintensität beobachtet werden kann, welche bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes konstant bleibt. Des Weiteren steigt die Stabilität der Aggregate innerhalb der betrachteten Reihe hin zum *ortho*-Derivat an. Während bei Verbindung **35a** bereits nach wenigen Stunden ein signifikanter Teil der Aggregate in Form von kristallartigen Koagulaten aus den Lösungen ausgefallen ist, war im Falle des *ortho*-Derivates eine Koagulation erst nach zwei Tagen zu beobachten. Insbesondere im Vergleich zu den amorphen makroskopischen Strukturen des *meta*-Derivates **35c**, treten bei der Koagulation von **35d** augenscheinlich vergleichbar große, sphärische Partikel auf. Es liegt der Schluss nahe, dass es zur Bildung mizellarer Aggregate kam, auch die geringeren Streueffekte in den Absorptionsspektren bei Aggregation legen diesen Schluss nahe (Schema 187). Um diese Hypothese zu verifizieren, wäre jedoch eine Analyse der entsprechenden Aggregatlösungen mittels DLS-Messungen oder mikroskopischer Methoden notwendig.



Schema 187: Potentielle, beispielhafte Bildung mizellarer Aggregate des *ortho*-Phenyl-verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systems **35d**.

Die Benzol-verbrückten, mit jeweils zwei aliphatischen Substituenten versehenen Systeme **35e**, **35f** und **35g** zeigen nach erfolgter Aggregation ein ähnliches Fluoreszenzverhalten in Bezug auf Emissionsfarbe und Bandenform. Bei geringem Wasseranteil fluoreszieren die Chromophore nur sehr schwach (Φ_f < 0.01). Mit zunehmendem Wassergehalt beginnen die genannten Verbindungen zu aggregieren, was zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima $\lambda_{max(Abs.)}$ von etwa 450 zu 550 nm und zu erhöhten Fluoreszenzquanten-ausbeuten Φ_f von 0.07 – 0.08 führt (Abbildung 109, **D**). Dies entspricht einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität um den Faktor 4 bis 5. Diese Effekte werden einer Blockierung des strahlungslosen Zerfalls des angeregten Singulett-Zustands durch RIM[46b, 105b, 293a, 398] oder einem eingeschränkten Zugang zur konischen Durchschneidung der Potentialhyperflächen (RACI)[47, 107] zugeschrieben.

Wie bereits für die entsprechenden aliphatisch substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** beobachtet, kann eine Kontrolle des Beginns der Farbstoffaggregation durch Variieren der aliphatischen Kettenlänge, welche als Substituenten an den Phenyl-Linker gebunden sind, vorgenommen werden, sodass die Farbstoffhydrophobie direkten Einfluss auf das Aggregationsemissionsverhalten nimmt. Während der Xylol-verbrückte Farbstoff **35e** bei einem Wasseranteil von 60 % zu aggregieren beginnt, verschiebt die Verlängerung der aliphatischen Substituenten des Linkers den Beginn der Aggregation zu einem geringeren Wassergehalt, im Falle zweier *n*-Hexylketten bis zu einem Wassergehalt von 40 % (**35f**). Die Implementierung zweier *n*-Dodecyl-Substituenten an den Phenylen-Linker bedingt eine signifikant hydrophobere Farbstoffstruktur für Derivat **35g**. Dies führt bereits bei einem geringen Wasseranteil von 30 % zur Aggregation (Abbildung 109, **A**, **B** und **C**). Darüber hinaus führt eine zunehmende aliphatische Kettenlänge auch zu einer erhöhten sterischen Hinderung, wodurch destruktive π-π-Stapelungseffekte unterbunden werden. Dies kann die auftretenden AIE-Effekte zusätzlich verstärken.

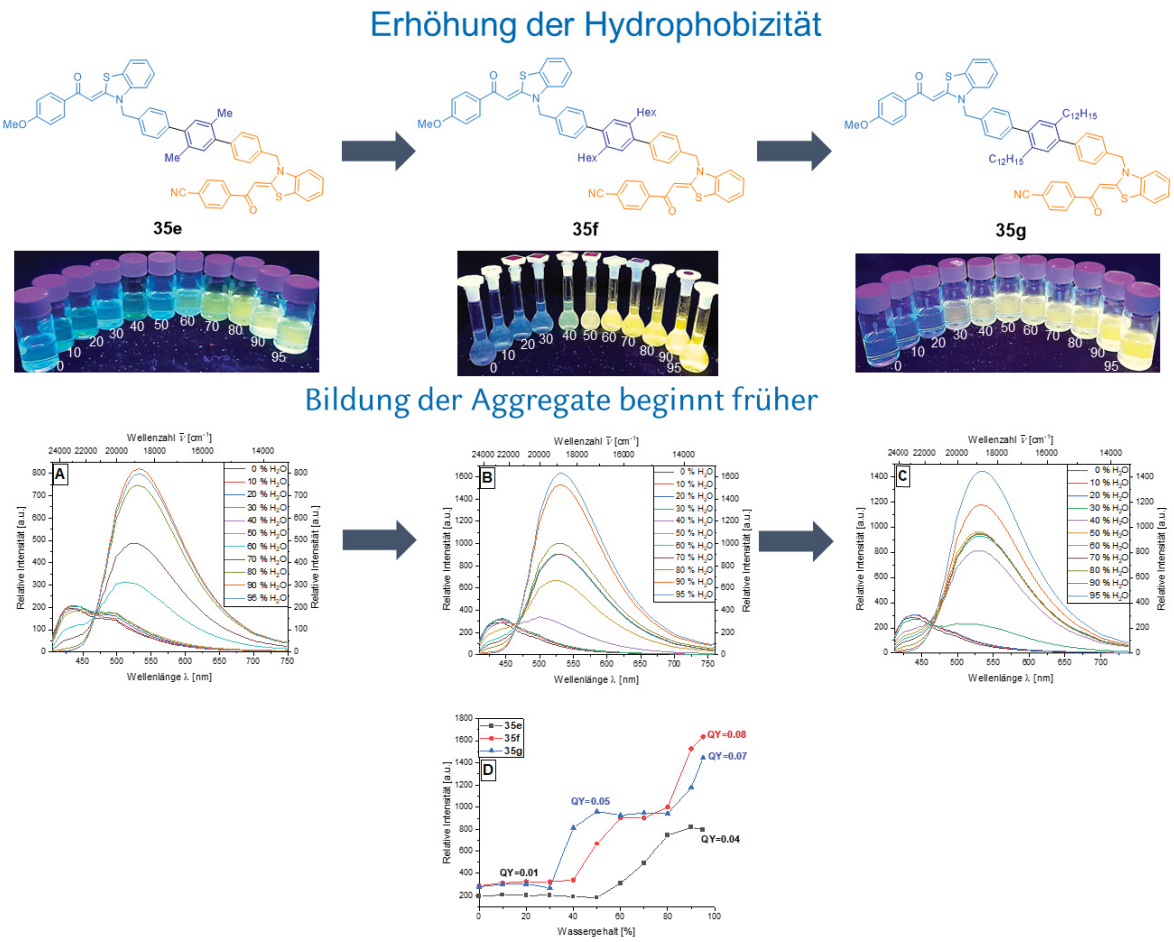


Abbildung 109: Oben: Augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **35e**, **35f** und **35g** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm); Mitte: Emissionsspektren der Verbindungen **35e** (**A**), **35f** (**B**) und **35g** (**C**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$); Unten: Intensitätsverlauf bei Aggregation der Multichromophore **35e**, **35f** und **35g** (**D**).

Nachfolgend soll das Aggregationsverhalten weiterer ausgesuchter Derivate diskutiert werden. So zeigte das Benzothiadiazol-verbrückte System **35j** ein Aggregationsverhalten, welches eher als ein aggregationsinduziertes Löschen der Emission charakterisiert werden kann. Die anfängliche grüne Fluoreszenz mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm und einer Quantenausbeute von Φ_f = 0.10 verliert mit steigendem Wassergehalt an Intensität. Dies ist dem allgemeinen Emissionsverhalten des Diphenyl-Benzothiadiazol-Strukturmotiv[399] zuzuschreiben. Das lokale Minimum dieser Entwicklung war bei einem Wassergehalt von 50 % erreicht, bei 60 % Wassergehalt kann wiederrum ein deutlicher Anstieg der Emissionsintensität zu Φ_f = 0.09 beobachtet werden, welcher jedoch in Folge der fortschreitenden Erhöhung des Wassergehaltes schließlich auf Φ_f = 0.04 bei einem Wassergehalt von über 80 % absinkt (Abbildung 110, **D**). Dieses Verhalten deutet an, dass es zu einem Wechsel der Aggregatformen kommt. Die Emissionseigenschaften der zuerst gebildeten Aggregate wird definiert durch das Emissionsverhalten des Diphenyl-Benzothiadiazol-Strukturmotives. Die

Spektren ähneln in Form, Lage und Intensität sehr den Spektren in reinem Ethanol. Gleichzeitig indiziert das Absorptionsverhalten jedoch eindeutig das Auftreten von Aggregaten. Die bei hohen Wassergehalten von über 80 % gebildeten Aggregate entsprechen dem bereits von der Analyse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsysteme **5** bekannten Muster. Es treten breitere, rotverschobene ($\lambda_{max(Em.)}$ = 550 nm) Emissionsbanden auf (Abbildung 110, **A**), wie es beispielsweise für den isolierten Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor der Fall ist.
Für das Anthracen-verbrückte System **35k** ergibt sich ebenfalls ein ungewöhnliches Verhalten, da es sich hierbei um einen Emissionsschalter handelt. Zunächst wird das Emissionsverhalten klar definiert durch das ausgeprägte Fluoreszenzverhalten des Diphenyl-Anthracen-Motivs[400] mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 430 nm und einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.02 (Abbildung 110, **E**), wobei jedoch die Emissionsintensität im Vergleich zum isolierten Anthracen, mutmaßlich aufgrund der gebundenen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, deutlich verringert ist. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Bandenintensität der Emissionsbande des Anthracens kontinuierlich ab, bis sie ab einem Wassergehalt von 80 % gänzlich verschwunden ist. Analog kann ab einem Wassergehalt von 40 % die Formierung einer weiteren Emissionsbande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 542 nm beobachtet werden, welche mit fortschreitender Aggregation zunehmend an Dominanz gewinnt und den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen zugeschrieben werden kann (Abbildung 110, **B**). Somit kann die Ausgangsfluoreszenzquantenausbeute von Φ_f = 0.02 mittels eines Schaltens der Fluoreszenz des Linkers zur aggregationsinduzierten Emission der Satellitenchromophore wiederhergestellt werden, in diesem Fall Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Der zwischenzeitliche Anstieg der Emissionsintensität bei einem Wassergehalt von 40 % ist mutmaßlich einem simultanen Vorliegen von gelösten Multichromophoren und bereits aggregierten Multichromophoren **35k** zuzuschreiben.
Ein hingegen eher klassisches und für die verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme **35** eher prototypisches Verhalten kann für das Dimethyl-Fluoren-Derivat **35n** beobachtet werden. Bei niedrigen Wassergehalten dominiert das Emissionsverhalten des Diphenyl-Dimethyl-Fluoren-Linkers, was sich in einer schwachen, blauen Fluoreszenz bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 435 nm mit einer Quantenausbeute von Φ_f = 0.01 äußert, welche zunächst bei niedrigen Wassergehalten konstant bleibt. Mit Erhöhung des Wassergehaltes über 30 % trat die Bildung von Aggregaten ein und damit einhergehend die Verschiebung des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 541 nm (Abbildung 110, **C**) und einer maximal erzielten Fluoreszenzquanten-ausbeute Φ_f von 0.07 bei einem Wassergehalt von 70 bis 80 % (Abbildung 110, **F**). Die früh einsetzende Aggregation ist natürliche Folge der hydrophoben Struktur des zugrundeliegenden Farbstoffs. Gleichzeitig gilt es festzustellen, dass im Aggregat für sämtliche dargestellte Systeme die AIE-Eigenschaften des akzeptorsubstituierten, in diesem Fall des Cyano-substituierten, Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals dominierend sind, da das Emissionsmaximum bei Aggregation dem des isolierten Cyano-

Derivates annähernd entspricht. Bei sehr hohen Wassergehalten von über 90 % kann ein koagulationsbedingter Abfall der Emissionsintensität nachverfolgt werden.

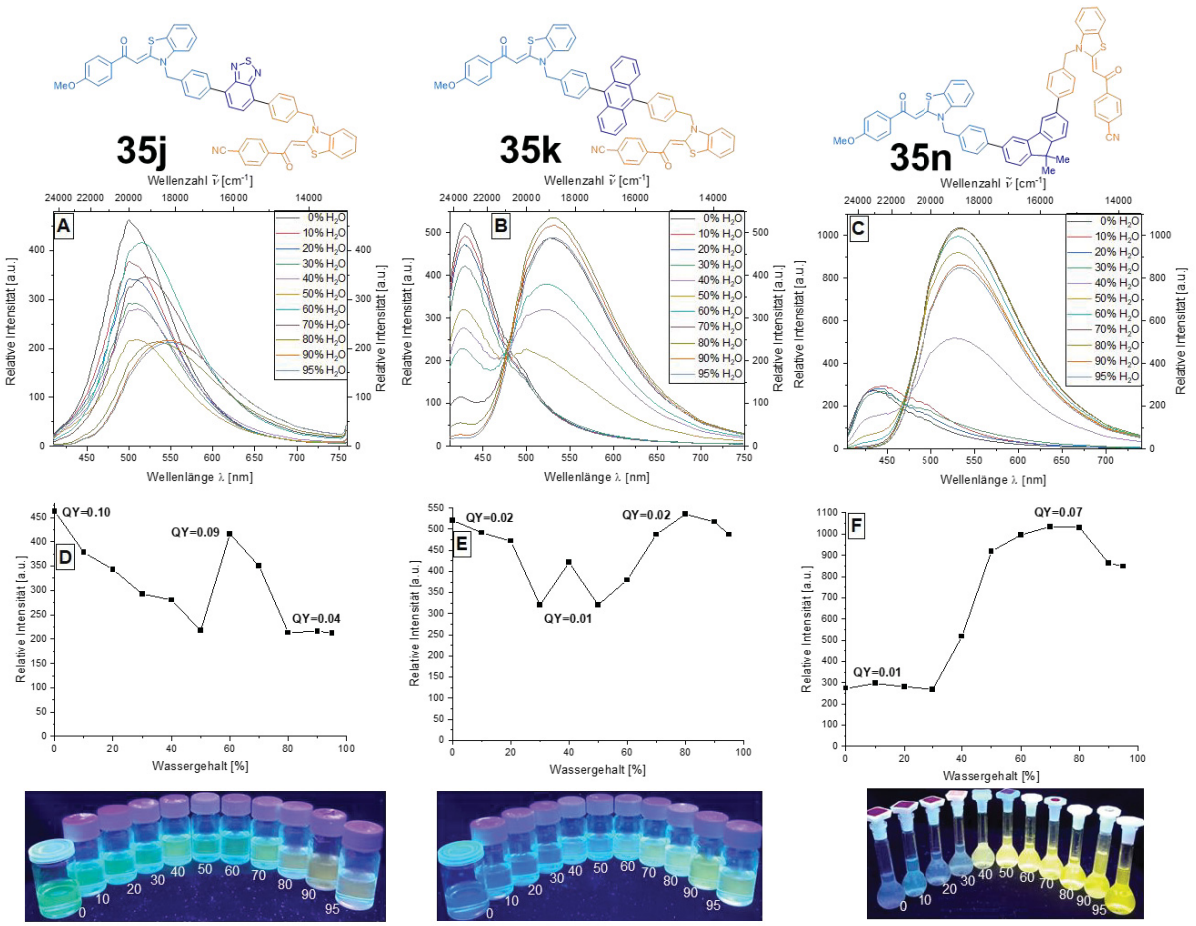


Abbildung 110: Oben: Emissionsspektren der Verbindungen **35j** (**A**), **35k** (**B**) und **35n** (**C**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max,(Abs.)}$); Mitte: Intensitätsverlauf bei Aggregation der Multichromophore **35j** (**D**), **35k** (**E**) und **35n** (**F**); unten: Augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **35j**, **35k** und **35n** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Die Aggregationsstudie des Perylen-verbrückten Systems **35m** gleicht dem zuvor diskutierten Verhalten der Perylen-Bichromophore **28v** – **28y**. Zu Beginn der Aggregationsstudie bei niedrigen Wassergehalten kann ausschließlich die intensive, blaue Emission des Perylens mit Φ_f = 0.24 detektiert werden, welche mit Erhöhung des Wassergehaltes kontinuierlich reduziert wird. Es kann erneut das klassische Emissionsverhalten bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 474 nm beobachtet werden. Bei einem Wassergehalt von 40 und 50 % war das typische Muster von zwei Emissionsbanden bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 474 und 498 nm erkennbar (Abbildung 111, **A**). Ab einem Wassergehalt von 70 % ist die Emission des Perylen-Chromophors ausgeschaltet und es kommt zum aggregationsinduzierten Anschalten der Emission der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.02 (Abbildung 111, **C**). Damit einhergehend wird

das Emissionsmaximum bathochrom verschoben zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 553 nm, was einer roten Emission entspricht.

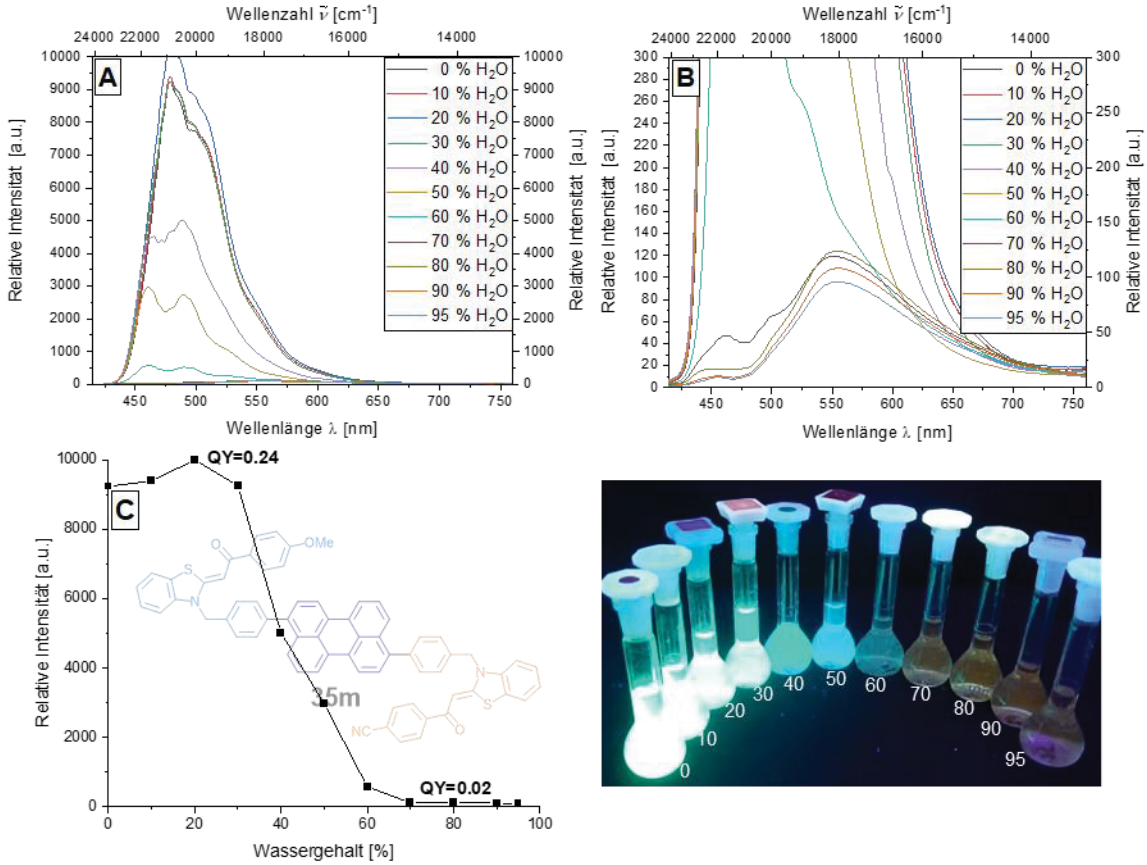


Abbildung 111: Emissionsspektren der Verbindungen **35m** (**A**), und Vergrößerung der Emissionspektren (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max,(Abs.)}$), Intensitätsverlauf bei Aggregation des Multichromophors **35m** (**C**) und augenscheinliche Wahrnehmung der ACQ-Emissionseigenschaften der Verbindung **35m** mit steigendem Wassergehalt (in %) (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Das bemerkenswerteste AIE-Verhalten wurde für den mit Anisylcarbazol-verbrückten Chromophor **35o** und den sternförmigen Triphenylamin-Multichromophor **35u** beobachtet, die beide eine von der Anregungswellenlänge abhängige Fluoreszenz aufwiesen. Die Anregung bei λ_{exc} = 295 nm resultierte in der blauen Emission des Anisylcarbazol-Chromophors. Folglich kann bei niedrigen Wasseranteilen ausschließlich die Emissionsbande des Carbazols beobachtet werden. Bei Wasseranteilen über 40 % erscheint eine zweite Emissionsbande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 525 nm, die originär von der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit stammt. Gleichzeitig wird die Carbazolemission verringert und schließlich bei hohen Wassergehalten vollständig gelöscht (Abbildung 112, **A**). Bei selektiver Anregung des längerwelligen Absorptionsmaximums bei λ_{exc} = 387 nm kann hingegen nur die Emissionsbande des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophors beobachtet werden, deren Intensität mit steigendem

Wassergehalt aufgrund des steigenden Aggregationsgrades zunimmt (Abbildung 112, **B**). Diese Befunde werden weiter untermauert durch Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und der Fluoreszenzlebensdauer τ. Für λ_{exc} = 395 nm beträgt Φ_f 0.02 und τ unterschreitet die Grenze von 1 ns. Bei Anregung des Multichromophors bei λ_{exc} = 252 nm steigt Φ_f auf 0.06 an. Bei fortschreitender Aggregation reduziert sich diese jedoch merklich auf 0.02 (Abbildung 112, **C**). Dies geht Hand in Hand mit dem Verschwinden der Carbazol-Emissionsbande. Dieser Effekt ist in zeitaufgelösten Fluoreszenzstudien sogar noch ausgeprägter. Mit einer Fluoreszenzlebensdauer τ von 6-8 ns bei niedrigeren Wasseranteilen bis maximal 60 % zeigt **35o** eine bemerkenswert lange Lebensdauer (Abbildung 112, **D**). Der Maximalwert von τ wird zu Beginn des Auftretens der simultanen Emission von Carbazol- und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor erreicht. Daher kann geschlussfolgert werden, dass die beobachtete gemischte Emissionsfarbe von einer seltenen dualen Emission herrührt, was ein klarer Hinweis auf einen entstehenden Energietransfer ist (Abbildung 112). Diese doppelte Fluoreszenz wird möglicherweise durch die AIE-Eigenschaften beider Chromophore in Kombination mit lösungsmittelinduzierten Änderungen der spektralen Position der Absorptions- und Emissionsbanden und damit der spektralen Überlappung der Emission des Anisylcarbazol-Donors und des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Akzeptors verursacht. Dies kann einen erheblichen Einfluss auf die ET-Effizienz haben. Um die ET-Effizienz numerisch abschätzen zu können, müsste zunächst ein entsprechender Anisylcarbazol-Referenzchromophor synthetisiert werden, um die respektive Emission des isolierten Energiedonors zu erhalten. In den Aggregaten kann ein partieller (frustrierter) intra- und intermolekularer Energietransfer[401] vom Anisylcarbazol-Donor zum Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Akzeptor stattfinden, was zu einer aggregationsinduzierten dualen Emission (AIDE) führt.

Im Vergleich zu den in Kapitel 3.4.5 diskutierten Phenylcarbazol-Bichromophor-Systemen ist hier ein vergleichbares AIDE-Verhalten zu beobachten. Ebenso sind in beiden Fällen klare Indizien für potentielle Energietransferprozesse zu verzeichnen. Jedoch scheinen die Phenylcarbazol-Bichromophore effizientere Emitter zu sein, da signifikant größere Fluoreszenzquantenausbeuten und Emissionsintensitäten beobachtet werden konnten. Gleichzeitig traten im Falle des Multichromophor-Carbazol-Systems **35o** größere Fluoreszenzlebenszeiten τ auf als im Fall der respektiven Bichromophore.

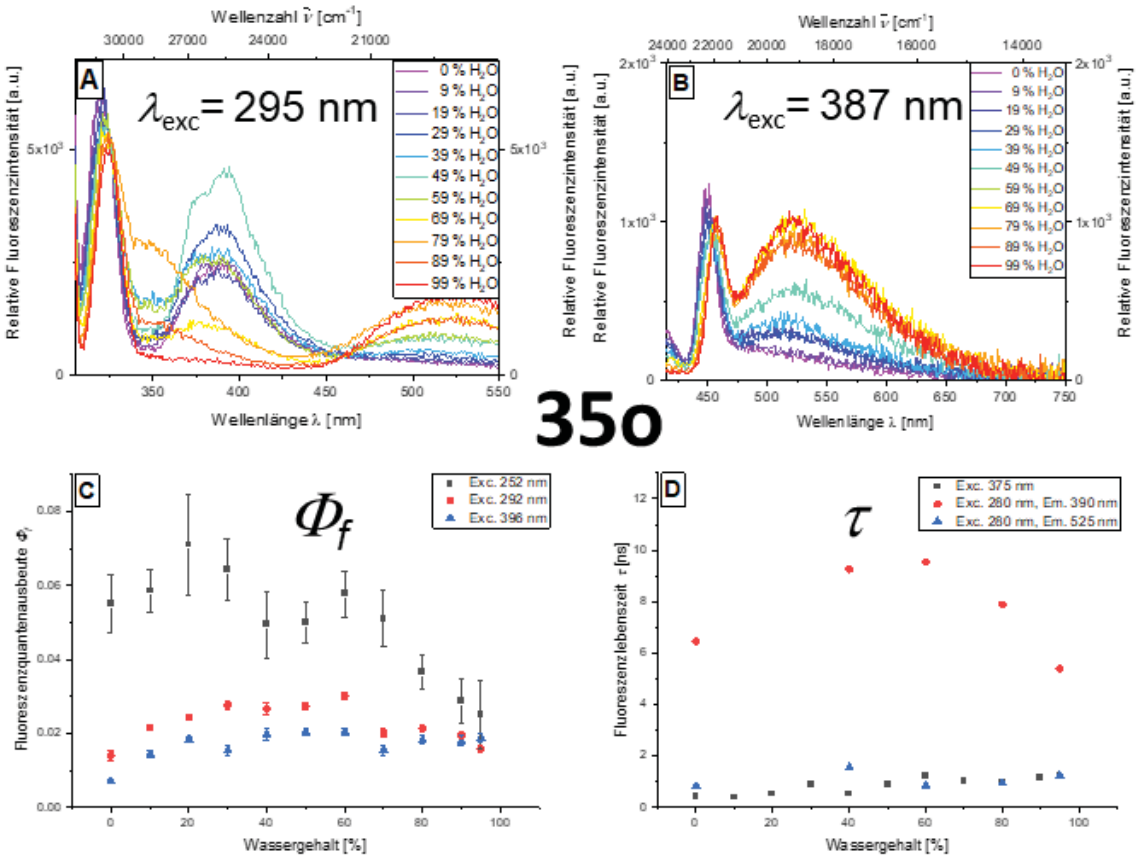


Abbildung 112: Emissionsspektren der Verbindung **35o** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M) und unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_{exc} = 330 nm (**A**) und λ_{exc} = 387 nm (**B**), Verlauf der Quantenausbeuten Φ_f bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**C**) und Verlauf der Fluoreszenzlebenszeiten τ bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**D**).

Das unsymmetrische Tris(Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-Multichromophor-System **35p** zeigt wiederum ein Aggregationsverhalten, welches mittels des überlagerten Verhaltens des verbrückenden Phenyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Linkers und der äußeren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale rationalisiert werden kann. Wie bereits für das Biphenyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal diskutiert, tritt eine messbare, blaue Emission mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 465 nm bei geringen Wassergehalten mit Φ_f = 0.01 auf, welche auf das vergrößerte π-System des verbrückenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals zurückzuführen ist. Mit steigendem Wassergehalt bis zu 30 % sinkt zunächst die Emissionsintensität geringfügig. Ab einem Wassergehalt von über 30 % konnte die einsetzende Aggregation des Farbstoffes verfolgt werden. Die Emissionsintensität steigt bis zu einem Wassergehalt von 70 % an, wobei bei diesem Wassergehalt die maximale Fluoreszenzquantenausbeute von Φ_f = 0.04 beobachtet werden konnte (Abbildung 113, **B**). Damit einhergehend kam es zur signifikanten bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 541 nm, sodass geschlussfolgert werden kann, dass die Emission im Aggregat erneut von der Cyano-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit dominiert wird

(Abbildung 113, **A**). Die weitere Erhöhung des Wassergehaltes über 70 % hinaus führt zu einer Reduktion der Emissionsintensität, dies steht in Einklang mit der beobachteten Koagulation und dem Präzipitieren der Aggregate.

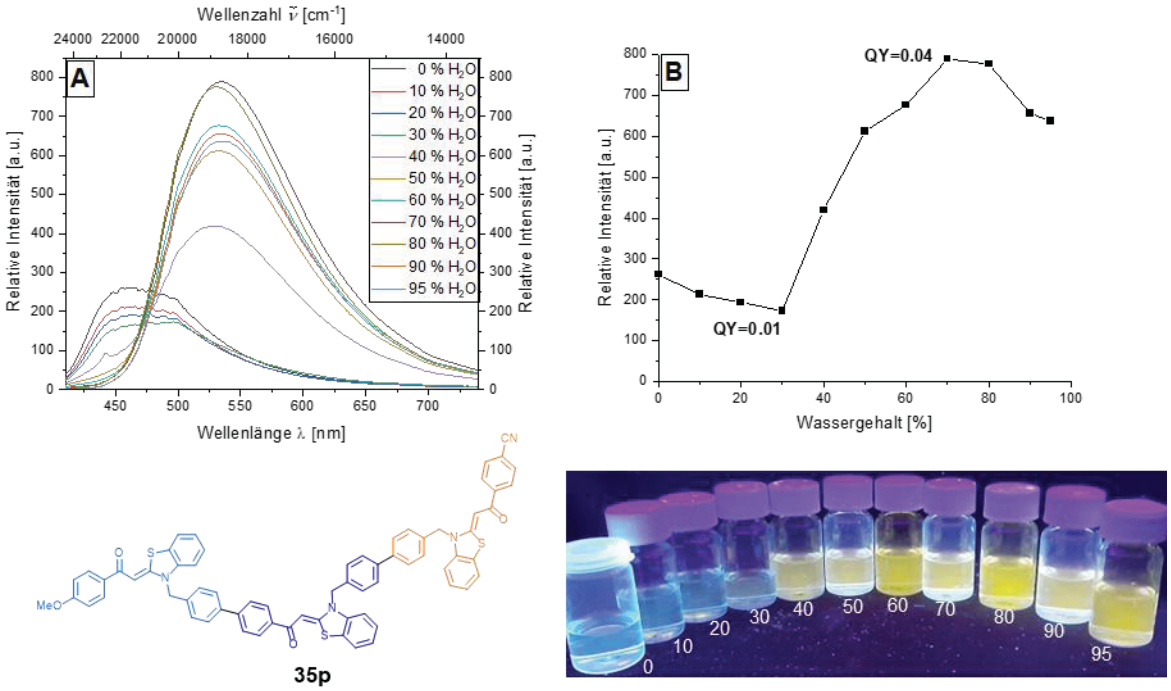


Abbildung 113: Emissionsspektren der Verbindungen **35p** (**A**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$), Intensitätsverlauf bei Aggregation des Multichromophors **35p** (**B**) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **35p** mit steigendem Wassergehalt (in %) (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Triphenylamin-Multichromophor **35u** zeigt ein ähnliches Verhalten zum zuvor diskutierten Anisylcarbazol-Multichromophors **35o**. Die selektive Anregung des Triphenylamin-Chromophors bei λ_{exc} = 330 nm ergibt eine Emissionsbande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 420 nm. Diese Fluoreszenz verschwindet bei einem höheren Wasseranteil, während gleichzeitig eine zweite Emissionsbande bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 540 nm erscheint, die der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophoreinheit zugeschrieben werden kann (Abbildung 114, **A**). Dieses ineinander verschlungene Aggregationsverhalten von emissionsgelöschtem Triphenylamin und emissionsverstärktem Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal führt zu einem AIDE-Verhalten, wie es bereits zuvor für das Carbazol-Multichromophor-Derivat **35o** beschrieben wurde. Die selektive Anregung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit bei λ_{exc} = 387 nm führt zu einem geänderten Verhalten, d. h. zur ausschließlichen Beobachtung der Emissionsbande des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Akzeptors, dessen Emission mit steigendem Wassergehalt und damit einhergehend mit steigendem Aggregationsgrad verstärkt wird (Abbildung 114, **B**). Auch hier wird das Maximum der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f mit 0.025 bei Wasseranteilen von

50 – 70 % erreicht, wo eine ineinandergreifende Aggregation und ein möglicher Energietransfer effektiv sind (Abbildung 114, **C**). Der gleiche Trend kann für die Fluoreszenzlebenszeit τ beobachtet werden, welche mehr als fünfmal höher ist, sobald es ab Wassergehalten oberhalb von 40 % zum Auftreten der dualen Emission kommt, wobei hier eine maximale τ von 2.5 ns detektiert werden konnte (Abbildung 114, **D**).

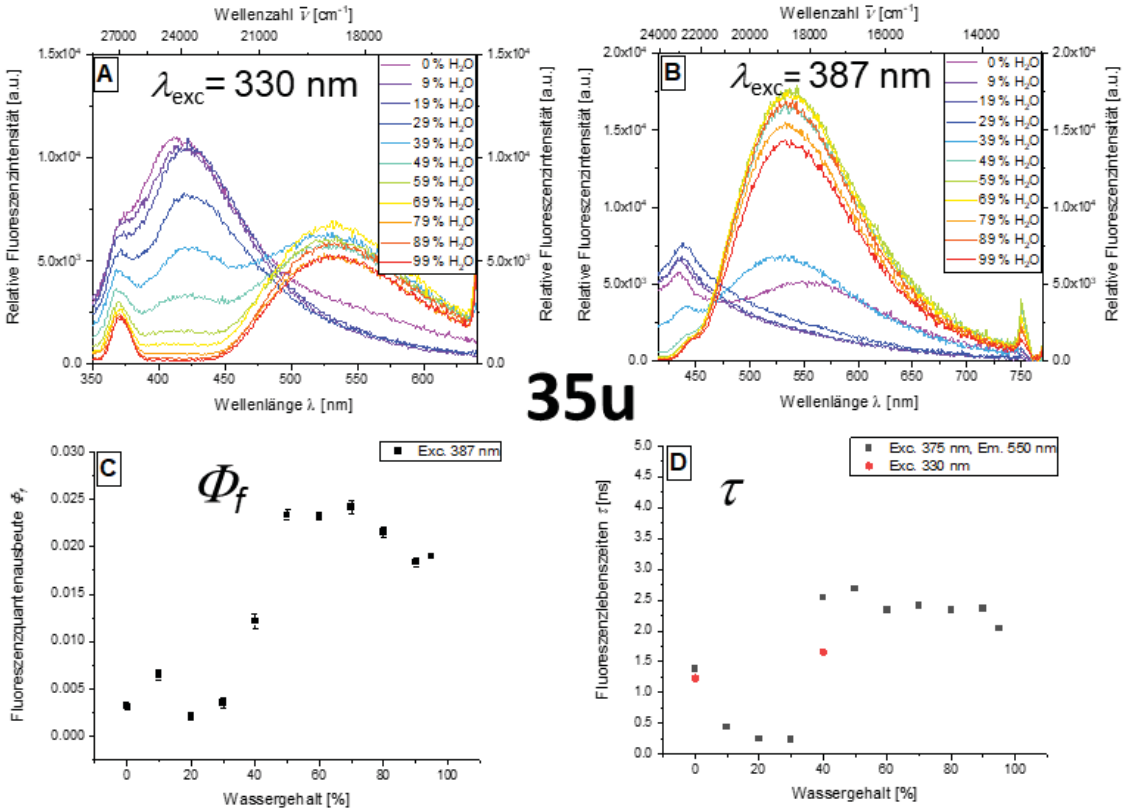


Abbildung 114: Emissionsspektren der Verbindung **35u** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M) und unterschiedlichen Anregungswellenlängen λ_{exc} = 330 nm (**A**) und λ_{exc} = 387 nm (**B**), Verlauf der Quantenausbeuten Φ_f bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**C**) und Verlauf der Fluoreszenzlebenszeiten τ bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser und unterschiedlichen Anregungswellenlängen (**D**).

Der Pentachromophor **35v**, welcher aus vier unterschiedlichen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheiten und einem zentralen Tetraphenylethen besteht, zeigt ein unerwartetes Aggregationsverhalten, da alle dem System zugrundeliegenden Individualchromophore nicht emissiv in Lösung sind. Für den Pentachromophor wird hingegen sehr wohl eine blaue Fluoreszenz in Ethanol mit Φ_f = 0.03 detektiert, wobei zwei Emissionsmaxima bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 und 535 nm auftreten. Diese Fluoreszenz kann potentiell dem signifikant vergrößerten π-System des gesamten Systems zugeschrieben werden. Bereits ab einem Wassergehalt von 10 % kann sowohl im Rahmen der Absorptions- als auch der

Emissionsspektroskopie die Formierung von Aggregaten beobachtet werden. Dieser frühe Start der Aggregatbildung kann rationalisiert werden mit der hydrophoben Natur des Multichromophors **35v**. Das Maximum der Emissionsintensität kann bei einem Wassergehalt von 60 % mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f = 0.05 erzielt werden (Abbildung 115, **B**). Damit einhergehend wird das Emissionsmaximum zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 528 nm bathochrom verschoben. Die Erhöhung des Wassergehaltes auf über 60 % führt zum Einbruch der Emissionsintensität. Mutmaßlich ist dieses Verhalten auf das Ausfallen des Chromophors aus der Lösung zurückzuführen, da dieser hydrophobe Pentachromophor in solch polaren Solventsgemischen nicht mehr stabil ist. Es wurde auch der Versuch unternommen, die einzelnen Chromophore anzuregen, jedoch konnte kein veränderliches, anregungswellenlängenspezifisches Emissionsverhalten beobachtet werden, wie bereits bei den Tetraphenylethen-Bichromophoren.

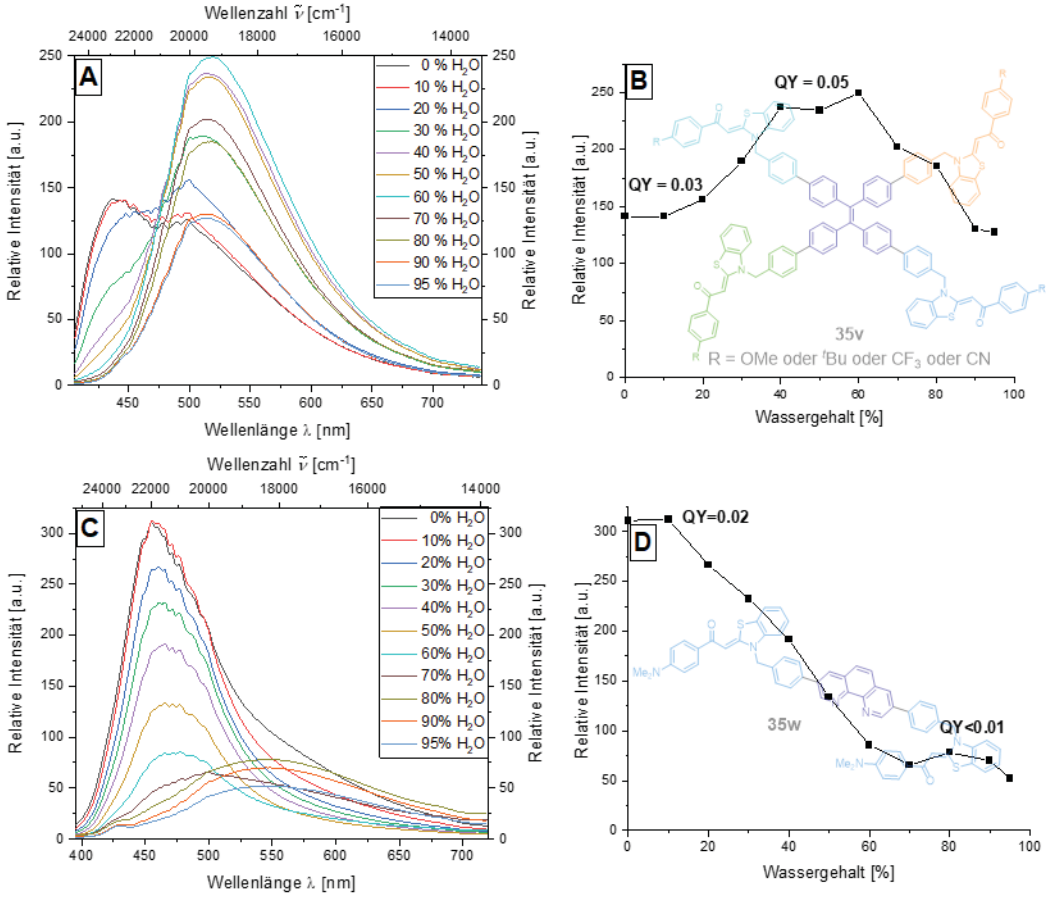


Abbildung 115: Emissionsspektren der Verbindung **35v** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max,(Abs.)}$) (**A**), Intensitätsverlauf bei Aggregation des Multichromophors **35v** (**B**), Emissionsspektren der Verbindung **35w** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max,(Abs.)}$) (**C**), Intensitätsverlauf bei Aggregation des Multichromophors **35w** (**D**).

Zuletzt soll das Aggregationsverhalten des Bis(dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-Systems **35w** diskutiert werden. Die Anwesenheit des 1,10-Phenanthrolin-Linkers[402] bedingt offenkundig einen deutlichen Einbruch der Emissionsintensität bei direktem Vergleich mit analogen Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systemen, da in reinem Ethanol ausschließlich eine Fluoreszenzquantenausbeute von Φ_f = 0.02 mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm (vgl. 0.20 im Fall des isolierten Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a**) beobachtet werden konnte. Trotz der deutlich geringeren Emissionsintensität des verbrückten Systems **35w** verhält sich das System bei Aggregation vergleichbar zum isolierten Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5a**. Es kann ein aggregationsinduziertes Löschen der Fluoreszenz mit steigendem Wassergehalt beobachtet werden. Der Abfall der Fluoreszenzintensität ist zunächst auf die Erhöhung der Polarität des Solvents zurückzuführen und geht schließlich nahtlos in das ACQ-Verhalten des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals über, sodass ein verschränktes Solvatochromie-ACQ-Verhalten[403] auftritt. Gleichzeitig kann ab einem Wassergehalt von 70 % eine massive, aggregationsbedingte Bandenverbreiterung beobachtet werden. Das respektive Emissionsmaximum tritt bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 550 nm auf (Abbildung 115, **C**). Damit einhergehend sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute bei einem Wassergehalt von 70 % auf Φ_f = 0.01. Eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes hat weder einen Effekt auf die Emissionsintensität und Φ_f noch auf die Lage des Emissionsmaximums (Abbildung 115, **D**).

Insgesamt veranschaulichen die präsentierten photophysikalischen Daten, insbesondere die der Aggregationsstudien die Möglichkeit, die photophysikalischen Eigenschaften von Linkermolekülen und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen gleichzeitig auszunutzen. Daher sind die photophysikalischen Eigenschaften dieser Multichromophore mehr als nur die bloße Summe ihrer Teile. Die Linkermoleküle steuern die Fluoreszenz in Lösung, während die Festkörperemissionseigenschaften und das AIE-Verhalten durch das Zusammenspiel von Linker und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen, welches für die ET-Effizienz und die Art der Aggregation verantwortlich ist, feinjustiert werden können. Vergrößerte, flache π-Systeme als Linkermoleküle führen zu einem drastisch reduzierten AIE-Verhalten, während sterisch anspruchsvolle und unpolare Linker ein ausgeprägteres AIE-Verhalten fördern. Darüber hinaus können die Emissionsfarbe und -intensität der Multichromophore **35** durch Kombination der entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und der Linkermoleküle in einem rationalen Baukasten-Ansatz ausgenutzt werden, auch für potentielle Anwendungen als Polaritätssensoren und im Rahmen der Bioanalytik.[376a, 376c, 404]

3.5.4.3 Polystyrol-Verkapselungsexperimente

Die Verkapselung von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen in einer unpolaren festen Matrix wie Polystyrol kann die Fluoreszenzeigenschaften der Multichromophore **5** verbessern. Insbesondere kann es zur Verstärkung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f und die Fluoreszenzlebenszeit τ kommen, indem es die intramolekulare Rotation der in der Matrix eingeschlossenen Farbstoffmoleküle sterisch einschränkt oder abschwächt. Diese Arbeiten wurden erneut durchgeführt von *Nithiya Nirmalananthan-Budau* der Arbeitsgruppe *Resch-Genger* der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin. Als Modellverbindungen wurden Anisylcarbazol- und Triphenylamin-Multichromophore, **35o** (**A**) und **35u** (**B**) ausgewählt aufgrund ihrer intensiven Festkörperfluoreszenz und ihres ausgeprägten AIE-Verhaltens in Kombination mit den potentiellen ET-Transferprozessen. Wie bereits für die Modellverbindungen **5** sowie die Bichromophor-Systeme **28** wurden **35o** und **35u** in 8 µm-großen carboxy-funktionalisierten Polystyrol-Partikeln (PSP) von *Kisker* gemäß dem Protokoll nach *Behnke* inkorporiert.[273]

Erneut musste eine hohe Verkapselungskonzentration (6 mM) verwendet werden, um eine erhöhte Wahrscheinlichkeit von Farbstoff-Farbstoff-Wechselwirkungen in den 8 µm großen Polystyrolpartikeln (PSP) zu gewährleisten. Die Emissionsspektren von mit **35o** und **35u** gefärbtem PSP (Abbildung 116) zeigen ein vergleichbares Emissionsverhalten bei Anregung des längstwelligen Absorptionsmaximum wie bei dem beobachteten AIE-Verhalten dieser Chromophore in Ethanol-Wasser-Mischungen. Aufgrund der im aggregierten Zustand beobachteten dualen Emission wird auch eine Anregung bei λ_{exc} = 295 nm genutzt. Im Gegensatz zu früheren AIE-Studien führt dies jedoch nicht zu einem geänderten Emissionsverhalten, was auf das Fehlen von ET-Prozessen hindeutet. Zusätzlich wird nach PSP-Verkapselung die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f auf 0.034 (**35o**) und 0.016 (**35u**) erhöht, was die detektierten Quantenausbeuten Φ_f übertrifft, welche für **35o** und **35u** in Ethanol, Ethanol-Wasser-Mischungen und im Festkörper gemessen werden können. Gleichzeitig stieg τ auf 1.63 ns (**35o**) und 0.44 ns (**35u**). Dies ist neben der Fixierung der Abstände der Farbstoffe und somit auch der Wechselwirkungen der Farbstoffe zueinander sowie den auftretenden Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle zum umgebenden Polystyrol-Medium zuzuschreiben.[274a, 405]

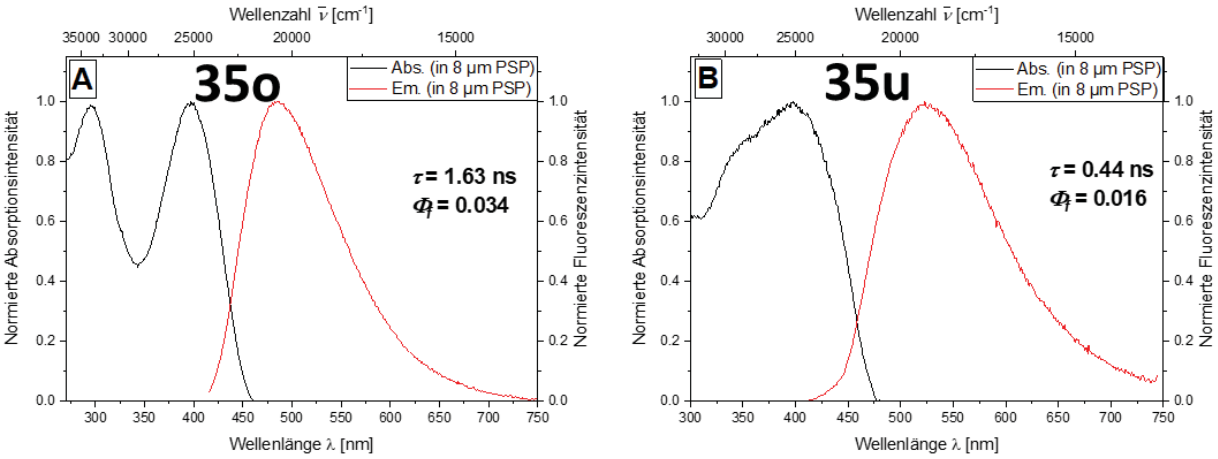
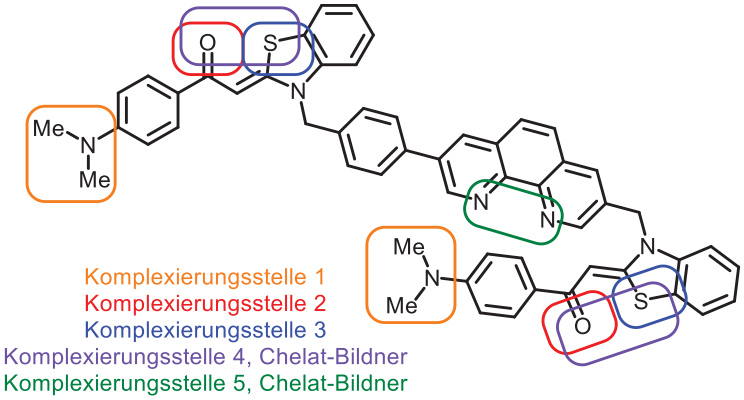


Abbildung 116: Normierte Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren (λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) von dispergierten 8 µm-großen PSP, beladen mit Farbstoff **35o** (**A**) und **35u** (**B**).

3.5.4.4 Komplexiometrie

Die Ergebnisse der Komplexierungsstudien des Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5a** und der Bichromophor-Systeme diente als Motivation zur Darstellung des Bis(Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-Systems **35w**, da dieses System neben dem doppelten Satz potentieller, komplexierender Stellen der Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zusätzlich noch die Komplexierungsstellen des verbrückenden 1,10-Phenanthrolins aufweist. 1,10-Phenanthrolin-Farbstoff-Metallkomplexe wurden bereits in diversen Anwendungen erprobt wie beispielsweise in Solarzellen,[406] daher ist die Kenntnis der Komplexierungseigenschaften dieser 1,10-Phenanthrolin-Farbstoff-Metallkomplexe von großer Bedeutung. Somit ergibt sich ein hohes Potential zur Komplexbildung verschiedener Metallkationen, welches im Folgenden untersucht werden soll (Schema 188).



Schema 188: Potentielle Koordinierungsstellen des Bis(Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-Trichromophors **35w**.

Erneut wurden mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Metallsalzen qualitative Tests hinsichtlich des Komplexierungsverhaltens vorgenommen, indem diverse Metallsalze zu einer Lösung des Bichromophors hinzugegeben wurden. Dies ermöglichte die Identifizierung von drei Metallsalzen, Gold(I)iodid, Eisen(II)sulfat und Eisen(III)chlorid, als Komplexierungsagenzien, welche im Rahmen vertiefter Komplexierungsstudien weiter untersucht werden sollen. Für alle anderen untersuchten Metallsalze kann keine definierte Komplexbildung beobachtet werden. Die resultierenden *Job*-Plots ergaben entweder keine Korrelation oder einen rein linearen Zusammenhang, sodass eine Komplexbildung ausgeschlossen werden konnte.

Im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen **5a** und **28af** kann ein stark geändertes Emissionsverhalten des Bis(Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-Systems **35w** beobachtet werden. So führte bislang die Anwesenheit der Metallsalze zu einem deutlichen Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f. Im Falle der Anwesenheit des Phenanthrolin-Linkers wird die ausgeprägte Fluoreszenzquantenausbeute der

Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale bereits signifikant herabgesetzt auf 0.04. Zusätzlich sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f mit steigendem Molenbruch des Gold(I)iodids signifikant, wobei der größte Einbruch der Emissivität bereits bei Addition von 0.1 mL der Gold(I)iodid-Lösung auftritt. Das weitere Absenken der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f mit steigendem Molenbruch verläuft nahezu linear (Abbildung 117, **B**).

Die Bildung der entsprechenden Differenzspektren eröffnet die größte Veränderung für eine Absorptionswellenlänge von $\lambda_{(Abs.)}$ = 449 nm, sodass diese respektiven Absorptionswerte der Differenzspektren bei unterschiedlichen Molenbrüchen des Liganden für die Analyse mittels *Job*-Plot genutzt werden konnten (Abbildung 117, **A**). Es war möglich, den Verlauf des Komplexierungsverhaltens mit einer quadratischen Funktion zu modellieren, sodass von der Bildung eines schwach koordinierenden Komplexes auszugehen ist. Das Maximum der Parabel war bei einem Molenbruch von χ = 0.65 lokalisiert, sodass erneut, wie auch bei Bipyridin-Bichromophor-System **28af**, ein Komplex bestehend aus zwei Au^+-Ionen und einem Molekül des 1,10-Phenanthrolin-Systems **35w** gebildet wird (Abbildung 117, **C**).

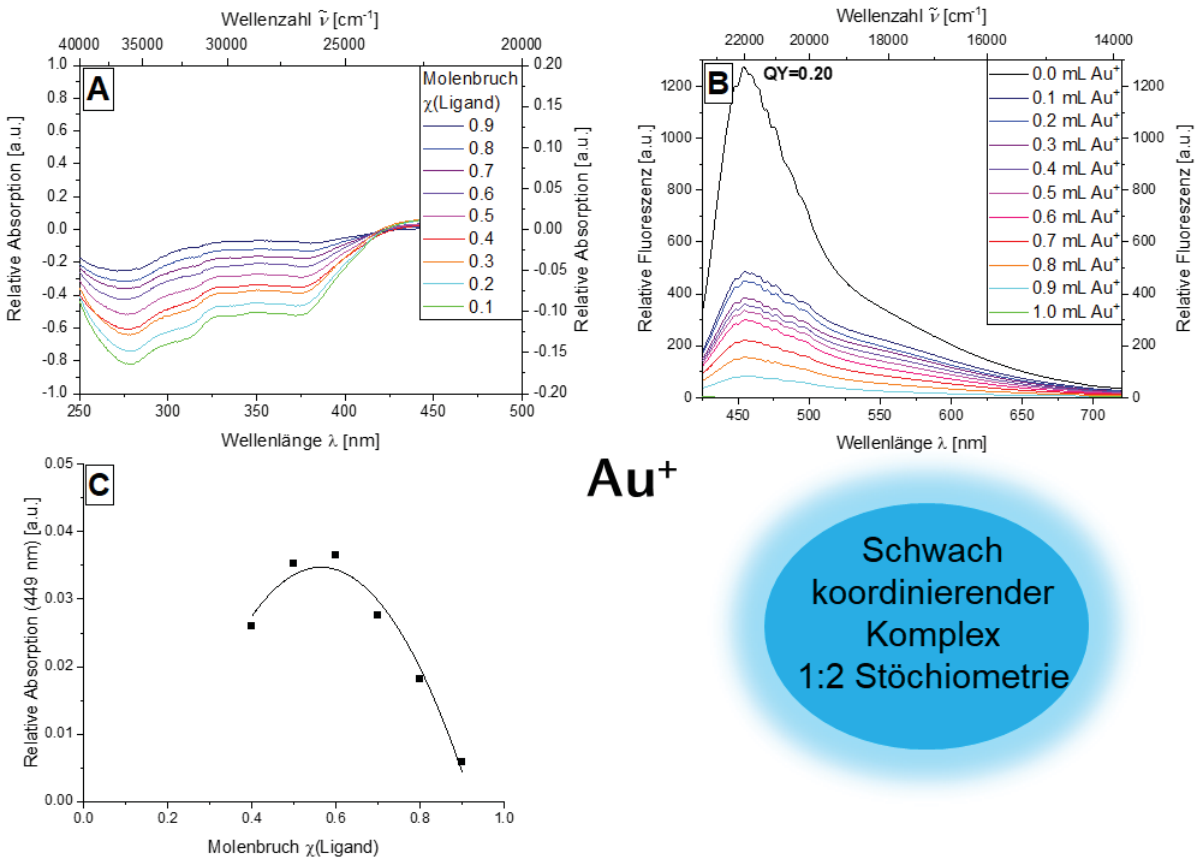


Abbildung 117: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **35w** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von AuI (aufgenommen in Ethanol; c(**35w**) = 10^{-5} M, c(AuI) = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **35w** bei steigender Menge AuI (c(**35w**) = 10^{-7} M, c(AuI) = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 449 nm (**C**).

Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Systemen konnte im Fall von Derivat **35w** eine Komplexierung von Fe^{2+}-Ionen beobachtet werden, sodass diese Komplexierung dem 1,10-Phenanthrolin-Linker zuzuschreiben sein muss. Es zeigt sich, dass das Löschen der Emission bei Anwesenheit des Metallsalzes eine Stoffeigenschaft des Derivates **35w** darstellt, da die anfängliche Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.04 bei Erhöhung der Metallsalzbeladung und simultaner Reduktion der Farbstoffmenge deutlich abnimmt, insbesondere nach der anfänglichen Gabe von 0.1 mL Eisen(II)sulfat-Lösung (Abbildung 118, **B**). Die Differenzspektren der Verbindung **35w** offenbarten, dass das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 400 nm ideal zur Untersuchung mittels *Job*-Plot-Analyse ist (Abbildung 118, **A**). Die Auftragung der Absorption bei 400 nm gegen den Molenbruch χ des Liganden zeigt erneut einen nahezu parabelförmigen Verlauf und indiziert somit erneut einen schwach koordinierenden Komplex. Die Lage des Maximums bei 0.6 legt die Bildung eines Eisen-Farbstoff-Komplexes in einer 1:2-Stöchiometrie nahe (Abbildung 118, **C**).

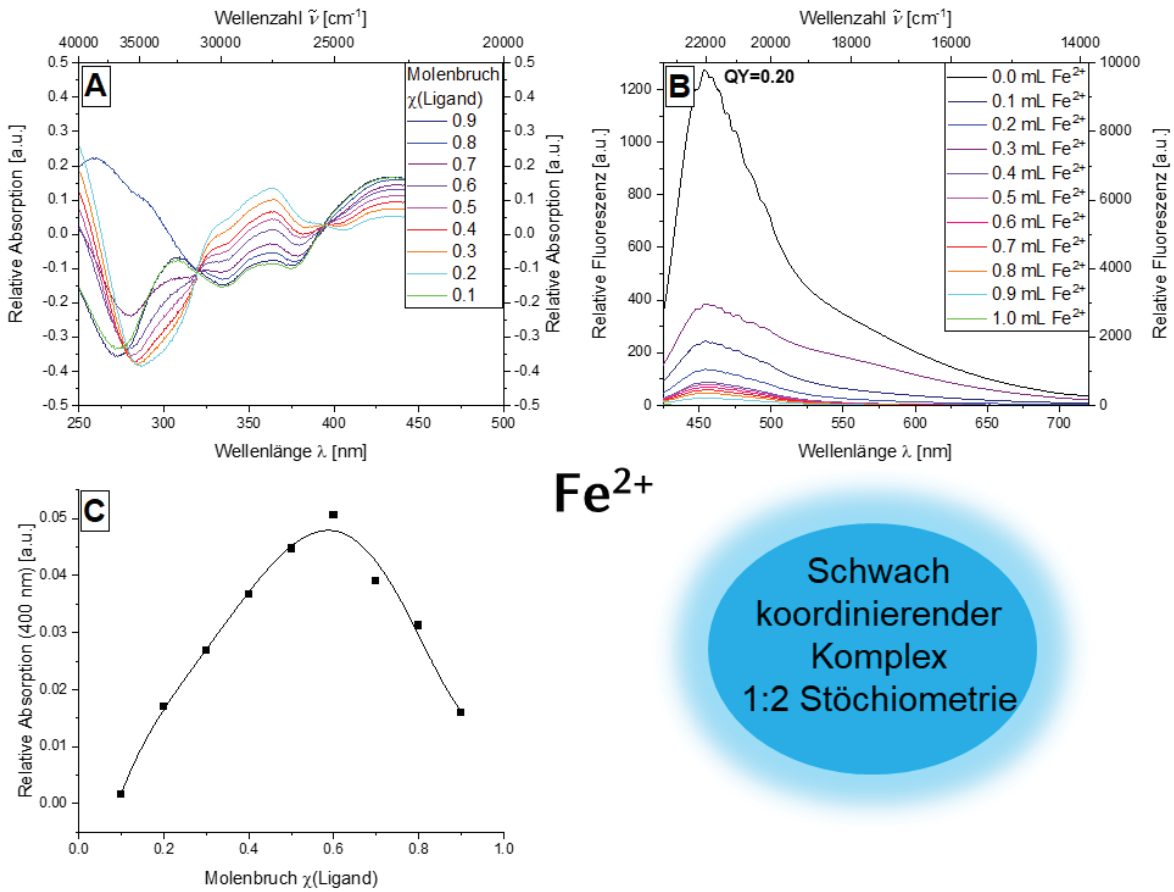


Abbildung 118: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **35w** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von $FeSO_4$ (aufgenommen in Ethanol; c(**35w**) = 10^{-5} M, $c(FeSO_4)$ = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **35w** bei steigender Menge $FeSO_4$ (c(**35w**) = 10^{-7} M, $c(FeSO_4)$ = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 400 nm (**C**).

Zuletzt soll das Komplexierungsverhalten des Mutlichromophors **35w** hinsichtlich Eisen(III)chlorid diskutiert werden. Das Löschen der Emission erreicht bei dieser Paarung aus Metallsalz und Chromophor sein Maximum. Bereits nach Addition von 0.1 mL der Eisen(III)chlorid-Lösung konnte das nahezu vollständige Löschen der Emissionsintensität beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f bricht von 0.04 auf deutlich unter 0.01 ein (Abbildung 121, **B**). Dieses metallinduzierte Fluoreszenzlöschen, welches ungeachtet der Art der Metallionen für das System **35w** beobachtet werden konnte, kann möglicherweise als Folge eines Energietransfers angesehen werden.[407] Generell weisen Übergangsmetalle leere oder halb leere d-Orbitale auf, welche geeignet sind für einen doppelten Elektronenaustausch-Energietransfer des *Dexter*-Typs.[347a] Dieser elektronische Energietransferprozess induziert keine Ladungstrennung und ist auch nicht beeinflusst durch Solventsimmobilisierung. Die Dominanz des Energietransfers gegenüber einem Elektronentransfer kann dem Metall-zu-Fluorophor-Abstand zugeschrieben werden.[407] So konnte bereits in der Literatur gezeigt werden, dass kurze Abstände einen Energietransfer von Farbstoffen zum zentralen, nicht emissiven Metallkomplex begünstigen, wohingegen bei größeren Abständen der Elektronentransfermechanismus überwiegt.[408]

Insbesondere die Diskrepanz zwischen dem Verhalten der Derivate **5a** und **28af** zum hier besprochenen Derivat **35w** beim Emissionsverhalten der spektroskopisch nachgewiesenen Metallkomplexe legt den Schluss nahe, dass hier zwei grundsätzlich divergierende Bindungsmodi der Metallkomplexe vorliegen. Das Löschen der Emission bei Anwesenheit von Übergangsmetallen, wie es für **35w** beobachtet werden konnte, spricht eindeutig dafür, dass Energie- oder Elektronentransferprozesse, wie in der Literatur beschrieben, zum Löschen der Emission führen. Damit solche Prozesse überhaupt auftreten können, muss angenommen werden, dass das entsprechende Metall an das zentrale 1,10-Phenanthrolin koordiniert, da dieses Strukturmotiv bereits löschende Eigenschaften im Rahmen der photophysikalischen Untersuchungen zeigte. Durch die Bindung des entsprechenden Metalls an das 1,10-Phenanthrolin kann es zum Löschen hervorrufenden ET-Prozess von den emissiven Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale hin zum dunklen Phenanthrolin-Metallkomplex kommen (Abbildung 119).

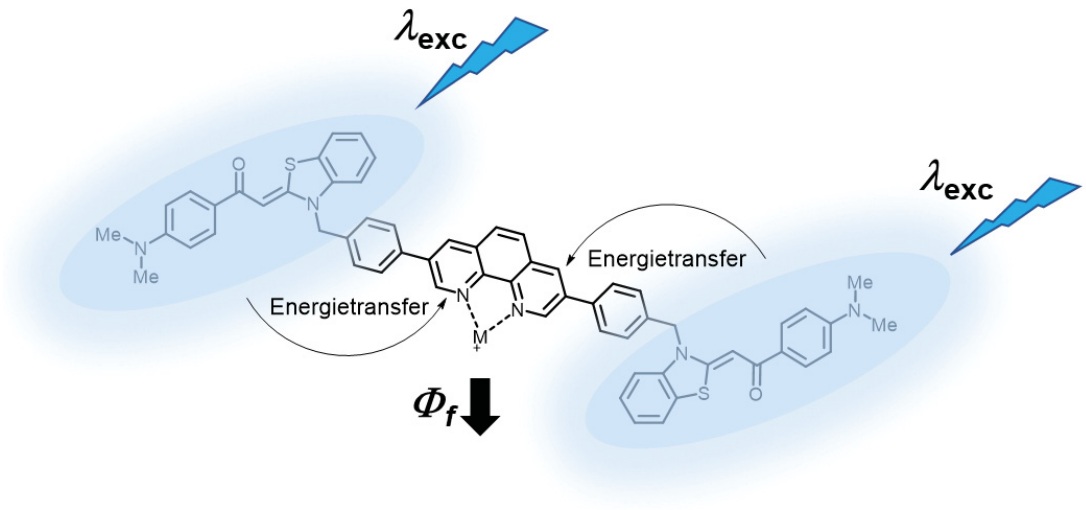


Abbildung 119: Potentieller Erklärungsansatz zur Rationalisierung des Löschens der Emission von **35w** bei Anwesenheit von Metallionen.

Umgekehrt kann geschlussfolgert werden, da im Falle der Chromophore **5a** und **28af** ein konstruktiver Einfluss der Metallionen beobachtet werden kann, dass solche emissionslöschenden Prozesse wie Energie- oder Elektronentransfer nicht auftreten. Folglich findet die Bildung eines vom chromophoren System separierten Metallkomplexes nicht statt, für das Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal wäre dies auch nicht möglich. Stattdessen ist eher davon auszugehen, dass die Koordination des Metalls in diesem Fall über das chromophore System selbst erfolgt, in diesem Fall entweder über die Dimethylamino-Funktionalität oder die potentiell chelatisierende Sauerstoff-Schwefeleinheit von Aroyl und Benzothiazol. Somit kann nämlich die Anwesenheit des Metallsalzes konstruktiv auf das Emissionsverhalten einwirken und es kommt folglich zur Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f.[382c, 409]

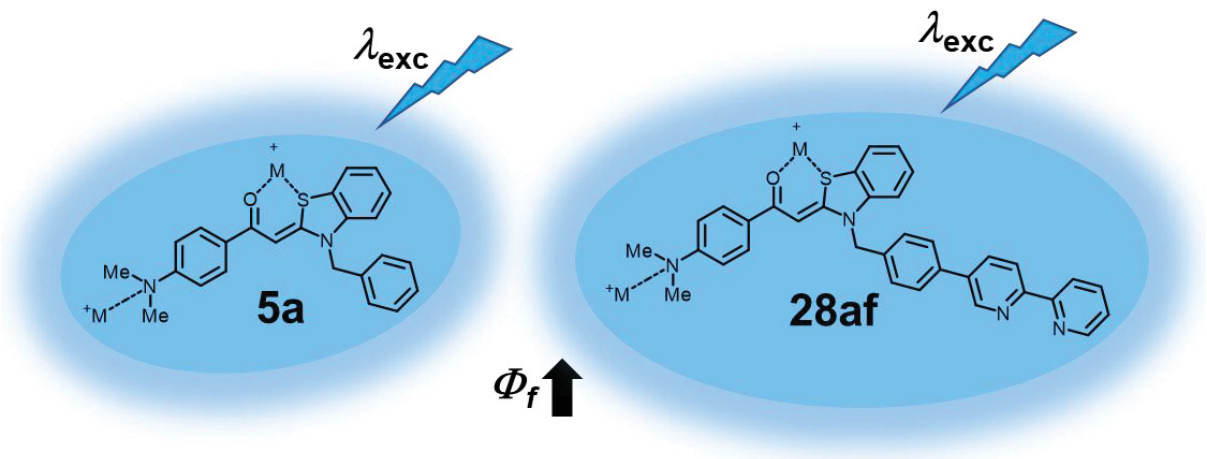


Abbildung 120: Potentieller Erklärungsansatz zur Rationalisierung der Emissionsverstärkung von **5a** und **28af** bei Anwesenheit von Metallionen.

Hinsichtlich der erhaltenen Differenzspektren kann das lokale Maximum als geeignet für eine Analyse mittels *Job*-Plot-Analyse identifiziert werden (Abbildung 121, **A**). Der *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden χ gegen die relative Absorption bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 362.5 nm liefert eine mit den einzelnen Messpunkten hoch korrelierte Funktion 7. Grades, welche sich aus zwei nahezu linearen Teilabschnitten konstituiert, sodass in diesem Fall ein stark koordinierender Komplex angenommen werden kann. Gleichzeitig indiziert die Lage des Maximums der Funktion 7. Grades bei χ = 0.2 die Bildung eines Komplexes mit einer 5:1-Stöchiometrie konstituierend aus fünf Liganden und einem Fe^{3+}-Ion.[288a, 410] Gleichzeitig kann dieses Verhalten als Indiz gewertet werden, dass im Falle von Fe^{3+}-Ionen sowohl 1,10-Phenanthrolin als auch die enthaltenen Dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale an der Koordination des Metalls beteiligt sind (Abbildung 121, **C**).

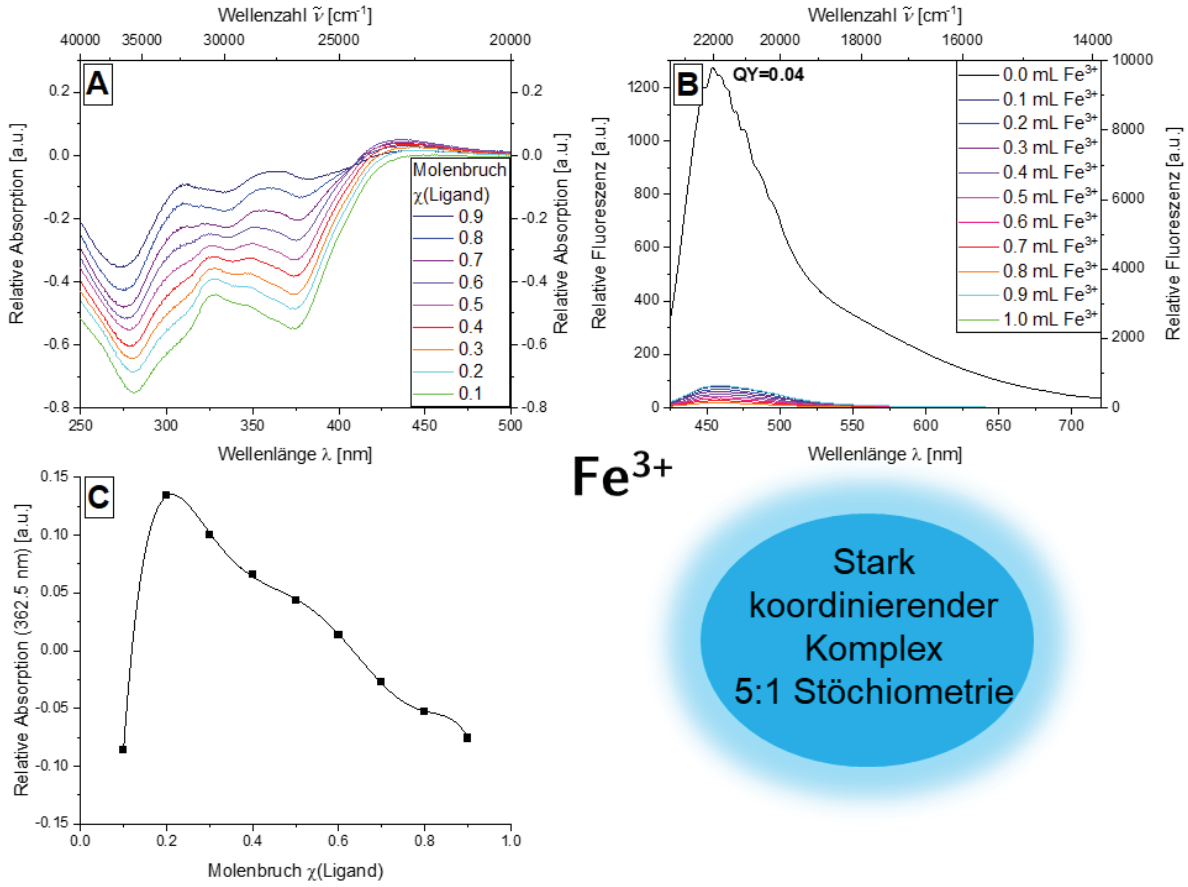


Abbildung 121: Absorptionsdifferenzspektren der Verbindung **35w** bei verschiedenen Molenbrüchen des ligierenden Farbstoffs bei Anwesenheit von $FeCl_3$ (aufgenommen in Ethanol; c(**35w**) = 10^{-5} M, c($FeCl_3$) = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **35w** bei steigender Menge $FeCl_3$ (c(**35w**) = 10^{-7} M, c($FeCl_3$) = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm) (**B**), *Job*-Plot des Molenbruchs des Liganden gegen die relative Absorption bei 362.5 nm (**C**).

Wie auch schon für Bipyridin-Bichromophorsystem **28af** kann für einige der Metallionen, welche kein eindeutiges Komplexbildungsverhalten zeigten, ein Einfluss der anwesenden Metallionen auf die augenscheinlichen Absorptions- und Emissionseigenschaften des in Ethanol gelösten Bichromophors **35w** im Rahmen von durchgeführten qualitativen Tests beobachtet werden (Abbildung 122, oben). Zur Quantifizierung des Einflusses der Anwesenheit der Metallionen wurden geringe Konzentrationen von $c = 10^{-5}$ M sowohl des verwendeten Metallsalzes als auch des verbrückten Systems **35w** für die Emission und Konzentrationen von $c = 10^{-7}$ M verwendet. Das intensive Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)} = 274$ nm verschwindet nahezu vollständig bei Anwesenheit diverser Metallsalze. Für manche Metallsalze werden die Absorption erst ab einem Wert von $\lambda_{(Abs.)} = 320$ nm aufgetragen, da zuvor störende Absorptionseffekte der Metallsalzlösungen auftreten. Für Platin(II)salze und Silber(I)iodid kann die Formierung eines energetisch höherliegenden Absorptionsmaximums bei $\lambda_{max(Abs.)} = 318$ bzw. 341 nm detektiert werden. Das bei einer Wellenlänge von $\lambda_{max(Abs.)} = 373$ nm in Absenz der Metallsalze auftretende Absorptionsmaximum der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Einheit tritt nahezu unverändert bei Anwesenheit von Ag^{+}-, Fe^{2+}- und Al^{3+}-Ionen auf. Die Zugabe der Ruthenium(III)chlorid-Lösung resultiert in einer bathochromen Verschiebung des respektiven Maximums zu $\lambda_{max(Abs.)} = 391$ nm. Noch deutlicher war der Effekt bei Anwesenheit von Pt^{2+}-Ionen, bei welcher das Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)} = 404$ nm auftritt. Schwach ausgeprägt tritt ein längerwelliges Absorptionsmaximum bei Anwesenheit von Fe^{2+}-Ionen mit $\lambda_{max(Abs.)} = 491$ nm auf. Dieser Effekt ist noch stärker ausgeprägt für die Anwesenheit von Al^{3+}- und Ru^{3+}-Ionen, wie bereits der augenscheinliche Farbeindruck der Lösungen nahelegt. Hierbei treten die korrespondierenden Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max(Abs.)} = 508$ und 516 nm auf (Abbildung 122, **A**).

Ein vergleichbar distinguiertes Verhalten kann in analoger Weise auch für das Emissionsverhalten des Systems **35w** bei Anwesenheit diverser Metallsalze detektiert werden. In Absenz von Additiven tritt das Emissionsmaximum in Ethanol bei $\lambda_{max(Em.)} = 455$ nm auf. Die Emission ist bathochrom zu $\lambda_{max(Em.)} = 498$ nm bei Anwesenheit von Al^{3+}-Ionen verschoben, dies resultierend in einer grünlichen Fluoreszenz. Für die Anwesenheit von Ni^{2+}- und Pt^{2+}-Ionen kann das Emissionsmaximum in Lösung bei $\lambda_{max(Em.)} = 531$ nm beobachtet werden, wobei die Emissionsintensität deutlich unterschiedlich und für die Anwesenheit von Ni^{2+}-Ionen um den Faktor 10 geringer ist. Vergleichbar treten die Emissionsmaxima bei Zusatz von Sn^{2+}- und Zn^{2+}-Ionen bei $\lambda_{max(Em.)} = 542$ und 546 nm auf, wobei deutlich verbreiterte Emissionsbanden zu verzeichnen waren. Am intensivsten lumineszierte die Lösung des Chromophors **35w** bei Anwesenheit der Silber(I)-Ionen. Hier können zwei Emissionsmaxima beobachtet werden, eines bei $\lambda_{max(Em.)} = 549$ nm und ein weiteres bei 602 nm. Die Anwesenheit von Ru^{3+}-Ionen

resultiert in der markantesten bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. Die Lösung des Farbstoffes lumineszierd orange in Ethanol mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{max(Em.)}$ = 592 nm (Abbildung 122, **B**).

Folglich kann das neuartige Bis(dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-System **35w** potenter Metallkomplexbildner angesehen werden, wobei je nach Natur des gewählten Metallsalzes Komplexe differierender Stärke und Stöchiometrie gebildet werden. Gleichzeitig weist dieses System ein ausgeprägtes responsives Verhalten, sowohl hinsichtlich der beobachteten Absorption als auch der Emission, auf die Zugabe diverser Metallsalz-Lösungen auf. Dieses Verhalten tritt bereits bei geringen Farbstoff- und Metallkonzentrationen auf und kann sogar mit bloßem Auge nachvollzogen werden. Gleichzeitig können die Absorptions- und Emissionseigenschaften durch Zugabe unterschiedlicher Metallsalze dezidiert eingestellt werden. Somit kann Bis(dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-Systems **35w**, wie schon zuvor Bichromophor-Derivat **28af**, potentiell als Metallionen-Sensor bzw. als Metallkomplex-Bildner[382] eingesetzt werden.

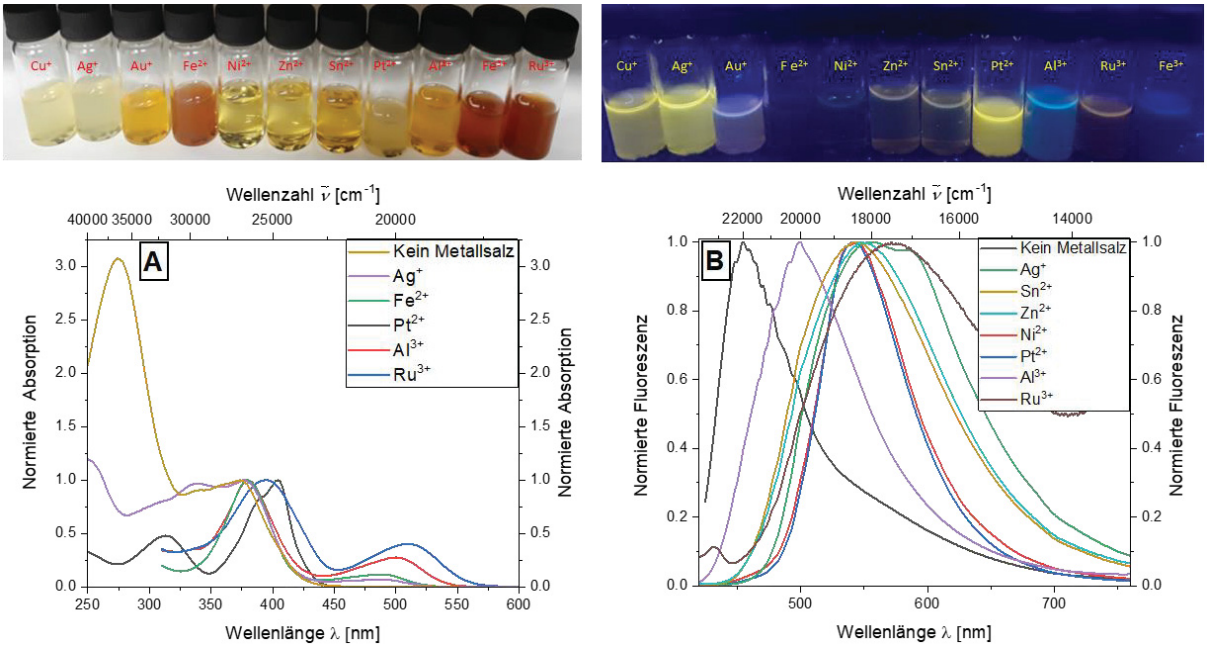


Abbildung 122: Oben: augenscheinliche Wahrnehmung der Eigenschaften von **35w** bei Addition verschiedener Metallsalze bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht (rechts); unten: Absorptionsspektren bei Addition verschiedener Metallsalze in Ethanol (c(**35w**) = 10^{-5} M, c(M$^+$) = 10^{-5} M, T = 298 K) (**A**), Emissionsspektren der Verbindung **35w** bei Addition verschiedener Metallsalze in Ethanol (c(**35w**) = 10^{-7} M, c(M$^+$) = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = 404 nm).

3.5.5 Fazit

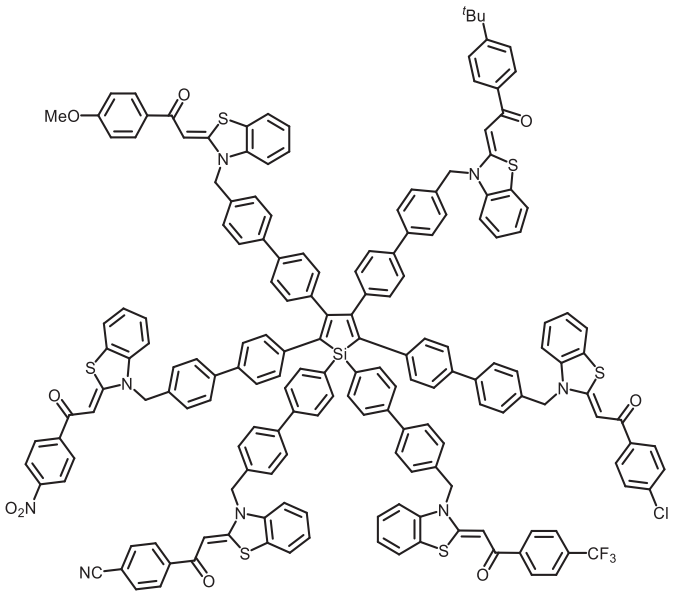
Zusammenfassend wurde eine vielfältige Bibliothek von 23 verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen und auf Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen basierenden Multichromophoren in mäßigen bis hervorragenden Ausbeuten im Ein-Topf-Verfahren mittels Drei-, Vier-, oder Fünf-Komponenten-*Suzuki*-Reaktionen aufgebaut. Das Emissionsverhalten aller Chromophore wurde im Festkörper, in organischen Lösungsmitteln, bei induzierter Aggregation in Mischungen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser und verkapselt in Polystyrolpartikeln (PSP) gründlich untersucht. Diese spektroskopischen Studien bestätigen die Substitutionsmusterkontrolle der Festkörperemissionsfarbe und der aggregationsinduzierten Emission (AIE) der Farbstoffe. Die Natur des Linkermoleküls bestimmt den zugrunde liegenden diversifizierten Kommunikationsweg für alle Chromophore und das Aggregationsverhalten, d. h. den Beginn der Aggregation in Mischungen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser. Letzteres wird der Abstimmung der Farbstoffhydrophobie durch die Länge und chemische Natur des Linkers zugeschrieben. Zugleich konnte der Einfluss der Orientierung der Chromophore zueinander untersucht werden, indem die zugrundeliegenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale *ortho*-, *meta*- und *para*-ständig am Linkermolekül ausgerichtet wurden. Auch konnte erfolgreich gezeigt werden, dass bei Konstanz der eingesetzten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale die verwendeten Linkermoleküle die definierende Größe für die Evaluation der photophysikalischen Eigenschaften darstellen. Für ausgewählte Multichromophore **35o** und **35u** wurde ein vollständiger oder teilweiser Energietransfer, moduliert durch die elektronische Natur des Linkermoleküls, beobachtet, der zu einer dualen Emission oder einem aggregationsinduzierten Schalten der Fluoreszenz führte. Für das Bis(dimethylamino-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal)-1,10-Phenanthrolin-Systems **35w** konnte zudem die komplexierenden Eigenschaften und das Potential für die Metallionenanalytik intensiv untersucht werden und durch Vergleich mit den vorigen Komplexierungsstudien wichtige Erkenntnisse zum *Modus Operandi* der Komplexierungseigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Systeme erhalten werden. Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, ist das Zusammenspiel verschiedener Chromophore und Linkermoleküle der Schlüssel zum rationalen Design dieser multichromophoren Emitter und zur Kontrolle des (partiellen) Energietransfers in Aggregaten und in Lösung.

Die hier präsentierten Ergebnisse der Darstellung und Untersuchung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Multichromophoren **35** stellen eine breite Basis für weiterführende Studien dar. So wäre es beispielsweise von Interesse, das Portfolio an eingesetzten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen weiter zu diversifizieren, um durch die mannigfaltige Kombinationsmöglichkeiten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale neue Eigenschaftsräume zu erschließen. Auch handelte es sich bei den als Linker eingesetzten Farbstoffmolekülen um zumeist blau emittierende Systeme, daher könnten auch hier beispielsweise weitere Emitter

eingeführt werden, wie zum Beispiel Merocyanin-, Rhodanain- oder auch Fluorescein-Derivate. Eine eingehende Untersuchung des Wechselspiels der verschiedenen, eingesetzten Farbstoffe und deren Emissionsintensität unter Verwendung der CIE-Analyse könnte zudem die Identifizierung potentieller Weißlichtemitter ermöglichen. Auch könnte das Thema der hantelförmig verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale konsequent weiterentwickelt werden, um somit Copolymere ausgehend von diesen Ergebnissen zu generieren. Erste Versuche, solche Strukturen zu generieren endeten bislang bei der Erzeugung von Tetrameren, sodass hier noch explorativer Spielraum zur Optimierung und Erweiterung bestehen bleibt. Ebenso bieten die cyclischen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **33** ein hohes Potential, jedoch müsste zunächst das Problem der sehr schlechten Löslichkeit dieser Systeme angegangen werden mittels Einführung solubilisierender, langkettiger, aliphatischer Substituenten. Dann könnte beispielsweise untersucht werden, ob auch größere cyclische Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit mehr als drei Einheiten aufgebaut werden können. Des Weiteren könnte der Austausch der benzylischen Substituenten gegen heterocyclische Systeme wie Pyridin das Potential Porphyrin-analoger[411] komplexierender Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale entfalten.

Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass die weiterführende Untersuchung der mittels **35w** gebildeten Metallkomplexe zur Determinierung der Komplexgeometrie oder sogar der Isolierung und Untersuchung solcher Komplexe mittels kristallographischer Methoden wertvolle Erkenntnisse zum rationalen Design von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komplexbildnern ermöglichen würde.

Zuletzt könnte das Konzept, welches beim Pentachromophor **35v** Anwendung fand, weiterentwickelt werden, indem eine sechsfache *Suzuki*-Sequenz eines hexaborylierten Hexaphenylsilols[257d, 412] mit verschieden substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen durchgeführt werden würde (Schema 189).



Schema 189: Mögliche Struktur eines Hexaphenylsilol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Heptachromophors.

3.6 Alkinylierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale

3.6.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

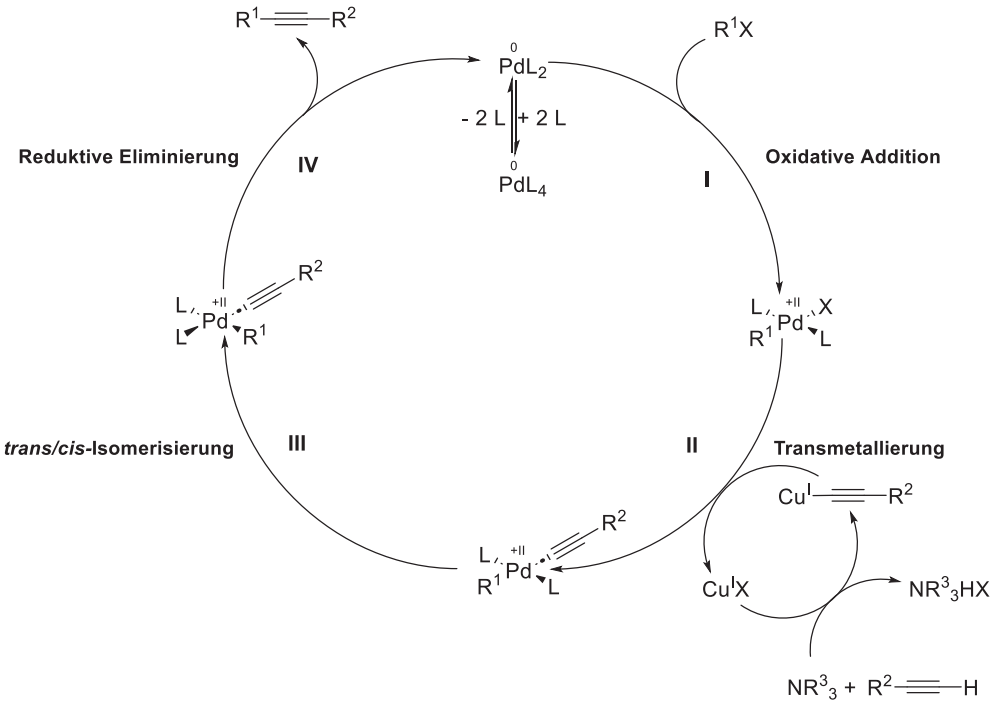
3.6.1.1 *Sonogashira*-Kupplung

Eine bimetallisch, zumeist Palladium/Kupfer-(Co)-katalysierte Alkinylierungs-Kreuzkupplungsreaktion stellt die *Sonogashira*-Kupplung dar, welche im Jahr 1975 von *Kenkichi Sonogashira* und *Nobue Hagihara* publiziert wurde. Sie findet als ein wertvolles synthetisches Werkzeug zur diversifizierten Darstellung vielfältiger alkinylierter Moleküle ausgehend von Arylhalogenide und terminalen Alkinen Anwendung.[413] Die *Sonogashira*-Reaktion stellt eine konsequente, systematische Weiterentwicklung der *Stephens-Castro*-Reaktion[414] dar. Bei einer *Stephens-Castro*-Reaktion werden Kupferacetylide mit Arylhalogeniden in siedendem Pyridin umgesetzt,[307] die *Sonogashira*-Reaktion weist folglich einige Vorteile gegenüber Letzterer auf. Hier seien vor allem die gesteigerte Reaktivität unter milderen Reaktionsbedingungen und reduzierten Reaktionszeiten durch die Einführung eines Palladium-Katalysators hervorgehoben. Des Weiteren werden im Zuge einer *Stephens-Castro*-Reaktion größere Mengen potentiell explosiver Kupferacetylide erzeugt, bei *Sonogashira*-Kreuzkupplungen werden nur geringe Stationärkonzentrationen der Kupferacetylide *in situ* erzeugt.[306]

Bereits 1977 konnten *Sonogashira*, *Tohda* und *Hagihara* zeigen, dass in eine *Sonogashira*-Reaktion auch Benzoylchloride und terminale Alkine implementiert werden können.[415] Die Umsetzung von Trimethylsilylacetylen mit Benzoylchloriden konnte drei Jahre später durch *Sonogashira* gezeigt werden.[416] Es ist ebenfalls möglich, kupferfreie Varianten der *Sonogashira*-Kupplung von Benzoylchloriden und terminalen Alkinen durchzuführen.[417] Eine Herausforderung bei Reaktionen unter Kupfer-Katalyse ist der unbedingte Ausschluss von Sauerstoff, daher wurden verschiedene Varianten entwickelt, um eine *Sonogashira*-Reaktion kupferfrei zu führen. Dafür werden vor allem elektronenreichere, sterisch anspruchsvollere Liganden als Triphenylphosphan wie beispielsweise Tri-*tert*-Butyl-Phosphan[418], CataCXium®[419] oder auch Biarylphosphan[420] eingesetzt.

Neue Untersuchungen zeigen in diesem Zusammenhang, dass der zentrale Schritt eine Palladium-Palladium-Transmetallierung ist.[421] Auch werden aktuell Palladium-freie *Sonogashira*-Reaktionen untersucht,[422] so können beispielsweise Nickel-[423] oder auch Eisen- und Kobalt-Katalysatoren[424] bei *Sonogashira*-Reaktionen eingesetzt werden.

Nachfolgend ist der Katalysecyclus der Palladium/Kupfer-(Co)-katalysierten *Sonogashira*-Reaktion dargestellt (Schema 190).[425]



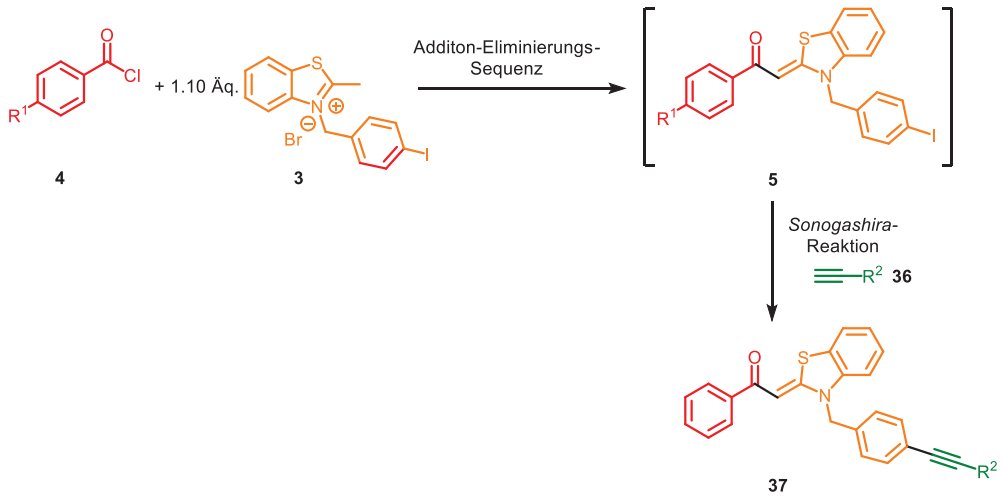
Schema 190: Katalysecyclus der *Sonogashira*-Kupplung.

Zunächst muss aus der eingesetzten Palladium(II)-Spezies die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies gebildet werden. Als gängige Palladium(II)-Quelle bei einer *Sonogashira*-Kupplung findet der Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid-Katalysator häufig Anwendung. Der katalytisch aktive Katalysator kann durch Reaktion mit Phosphan, der ebenfalls benötigten Aminbase oder dem Kupferorganyl gebildet werden, es kann dabei jedoch auch homogekuppeltes Nebenprodukt gebildet werden. Mittels der Palladium(0)-Spezies erfolgt die oxidative Addition des verwendeten Arylhalogenids (**I**). In einem sekundären, separaten Katalysecyclus kommt es zur Bildung eines Kupferacetylids ausgehend vom verwendeten Kupferkatalysators und dem terminalen Alkin. Im folgenden Schritt der Transmetallierung (**II**) treffen sich Palladium- und Kupfercyclus, das Alkin wird vom Kupfer auf den aktiven Palladium-Komplex übertragen. Die nachfolgende *trans/cis*-Isomerisierung (**III**) und die finalisierende reduktive Eliminierung (**IV**) setzt schließlich das Alkin unter simultaner Regeneration des Palladium(0)-Katalysators frei.

3.6.2 Synthese der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 37-38

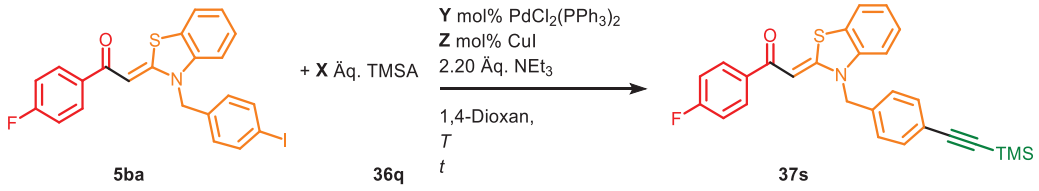
Die Bedeutung insbesondere der *para*-Position des Benzylrestes der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale wurde bereits mehrfach betont. Eine Möglichkeit, weitere Funktionalitäten einzuführen und den Benzylrest zu modifizieren, stellt die *Sonogashira*-Reaktion dar. Da mittels der Alkin-Funktionalität eine starre Gruppe am Benzylrest eingeführt wird,[426] kann somit eine neue Dimension der Beeinflussung der photophysikalischen Eigenschaften erschlossen werden.

Um einen einfachen, direkten Zugang zu alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen zu erhalten, sollte eine neuartige Ein-Topf-Sequenz analog zur in Kapitel 3.4.3 geschilderten *Suzuki*-Ein-Topf-Sequenz etabliert werden, welche ausgehend von Säurechlorid **4** und Benzothiazoliumsalz **3** direkt in einer Additions-Eliminierungs-*Sonogashira*-Sequenz über die intermediäre Formation des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundgerüsts die entsprechenden alkinylierten Systeme **37** zugänglich machen soll (Schema 191).



Schema 191: Avisierte Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung alkinylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37**.

Der erste Reaktionsschritt zur angestrebten Ein-Topf-Synthese, die Additions-Eliminierungsreaktion zu den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen, war bereits hinlänglich im Rahmen der zugrundeliegenden Masterarbeit optimiert worden.[58] Daher sollte im Zuge der zu erfolgenden Optimierungsstudie das Augenmerk auf dem zweiten Reaktionsschritt, der *Sonogashira*-Reaktion, liegen. Die Synthese sollte ausgehend vom Iod-Fluor-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ba** durchgeführt werden, um die hohe Reaktivität des Iods ausnutzen zu können und durch die Fluor-Substitution eine Ausbeutenkontrolle mittels ^{19}F-NMR-Spektroskopie zu ermöglichen. Als einzige fixierte Parameter wurden das Lösungsmittel 1,4-Dioxan und die Menge an Triethylamin als Base gewählt, da beide für die Synthese der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale entscheidend sind. Die Äquivalente des Alkins, der einfachen Identifizierbarkeit geschuldet wurde TMSA gewählt, die Reaktionstemperatur und -zeit sowie die Katalysatormengen der Palladium- und der Kupfer waren variabel (Schema 192).



Schema 192: *Sonogashira*-Testreaktion für die Optimierungsstudie zur Darstellung alkinylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37**.

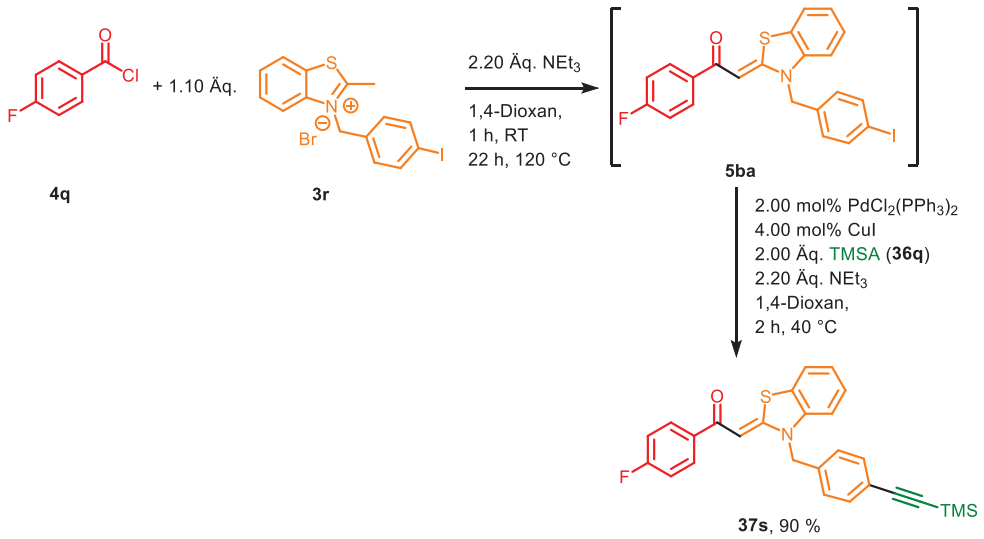
Als erste Startreaktion wurden *Sonogashira*-Bedingungen vergleichbar zu den Reaktionsbedingungen nach *Müller*, *Merkul* und *Karpov* gewählt.[427] Es wurde mit einem Überschuss von 2.50 Äquivalenten TMSA gearbeitet, als Katalysatorsystem wurden 2.00 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$ und 4.00 mol% CuI gewählt. Da die Löslichkeit der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in 1,4-Dioxan nicht optimal ist, wurde eine für *Sonogashira*-Reaktion untypisch hohe[428] Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt mit einer Reaktionszeit von 16 h. Der mittels ^{19}F-NMR-Spektroskopie bestimmte Umsatz betrug hingegen nur 44 %. In einem ersten Schritt wurde die Reaktionstemperatur in 20 K-Schritten erniedrigt, bis bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C ein Umsatz von 98 % erreicht wurde. Die Bemühungen, die Katalysatormengen weiter zu reduzieren, führten zu einem Abfall der Ausbeute auf 53 %. Die Reaktionszeit konnte im Zuge der Optimierungsstudie ebenfalls verringert werden auf 2 h, ohne dass die Ausbeute sank. Abschließend sollte die Möglichkeit untersucht werden, die Menge an TMSA (**36q**) zu reduzieren. Es zeigte sich, dass die Verwendung von 2.00 Äquivalenten TMSA (**36q**) für einen nahezu vollständigen Umsatz ausreicht, eine weitere Reduktion der Alkinmenge führte hingegen zu einem gesenkten Umsatz. Folglich konnten als ideale Reaktionsbedingungen die Verwendung von 2.00 Äquivalenten TMSA (**36q**), 2.00 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$ und 4.00 mol% CuI als Katalysatorsystem bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und einer Reaktionszeit von 2 h identifiziert werden (Tabelle 23). Sämtliche Reaktionen wurden ausgehend von 0.500 mmol Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5ba** durchgeführt. Das Produkt des Ansatzes der optimierten Bedingungen (Tabelle 23, Eintrag 10) wurde isoliert, dabei konnten 99 % des Produktes isoliert werden.

Tabelle 23: Optimierungsstudie zur Darstellung alkinylierter Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	TMSA [Äq.]	$PdCl_2(PPh_3)_2$ [mol%]	CuI [mol%]	Temperatur *T* [°C]	Zeit *t* [h]	Ausbeute[a] [%]
1	2.50	2.00	4.00	100	16	44
2	2.50	2.00	4.00	80	16	88
3	2.50	2.00	4.00	60	16	89
4	2.50	2.00	4.00	40	16	98
5	2.50	1.00	2.00	40	16	53
6	2.50	2.00	4.00	40	8	98
7	2.50	2.00	4.00	40	6	99
8	2.50	2.00	4.00	40	4	99
9	2.50	2.00	4.00	40	2	99
10	2.00	2.00	4.00	40	2	99
11	1.50	2.00	4.00	40	2	78

[a]: Der Umsatz wurde mittels ^{19}F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Diese optimierten Reaktionsbedingungen sollten nun in die entsprechende Ein-Topf-Sequenz implementiert werden, sodass ausgehend von 4-Fluorbenzoylchlorid (**4q**) und 4-Iodbenzyl-benzothiazoliumbromid (**3r**) das alkinylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **37s** selektiv generiert werden sollte. Die Isolierung des Produktes gelang hierbei in einer Ausbeute von 90 % (Schema 193), wobei die dünnschichtchromatographische Analyse eine vollständige Umsetzung von Edukt und Intermediat anzeigte.

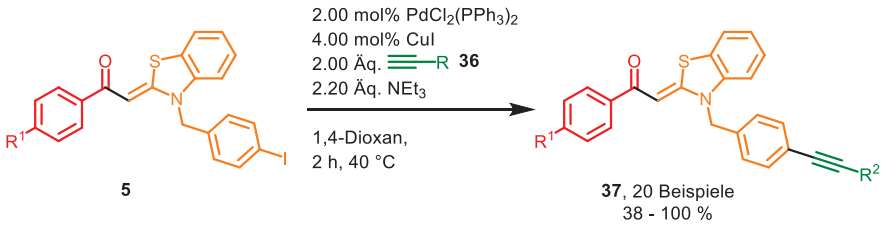


Schema 193: Darstellung des alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **37s** unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen im Ein-Topf-Verfahren.

Diese Ein-Topf-Bedingungen sollten von meinem Bacheloranden *Yannic Hartmann* genutzt werden, um eine Substanzbibliothek alkinylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** aufzubauen. Eine Umsetzung mit Hexin (**36a**) und Ethinylcyclohexan (**36d**) war mit dieser Sequenz nicht möglich, Ethinylcyclopropan (**36c**), 4-Methoxyphenylacetylen (**36g**), Phenylacetylen (**36h**), 4-Cyanophenylacetylen (**36i**) und 4-Ethinylpyridin (**36j**) konnten zu den entsprechenden alkinylierten Produkten in Ausbeuten von 67 bis 92 % umgesetzt werden. Es war jedoch unmöglich, die Produkte analysenrein zu gewinnen, es wurde eine Vielzahl an Reinigungsmethoden, wie Säulenchromatographie, Umkristallisation, Suspendieren, Umfällen und Sublimation angewendet, jedoch war keine dieser Methoden erfolgreich. Bei der Verunreinigung handelte es sich um ein fluoreszierendes System, dessen Polarität und sonstiges Verhalten dem der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** in bemerkenswerter Art und Weise glich. Eine Identifizierung und Untersuchung dieser Verunreinigungen, bei denen es sich um aroylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale handelt, waren erst zu einem späteren Zeitpunkt möglich und werden *in extenso* im Kapitel 3.8 behandelt.

Daher wurde vom Versuch der Darstellung der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** ausgehend von Säurechlorid **4** und Benzothiazoliumsalz **3** im Ein-Topf-Verfahren abgelassen zugunsten einer Einzelschrittreaktion direkt ausgehend vom entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-

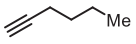
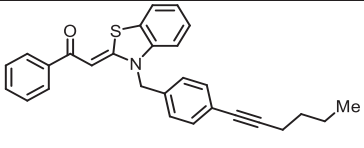
Ketenacetal zum alkinylierten Produkt **37**. Hierzu konnten die Erkenntnisse der vorangegangenen Optimierungsstudie genutzt werden, um mittels dieser Bedingungen eine große Substanzbibliothek von 20 alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen in Ausbeuten von 38 bis 100 % darzustellen (Schema 194).



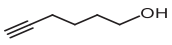
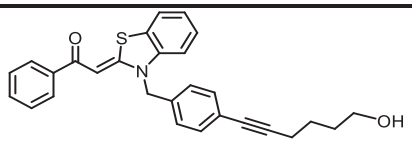
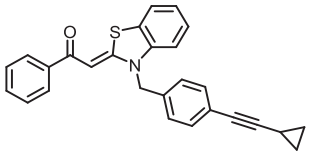
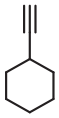
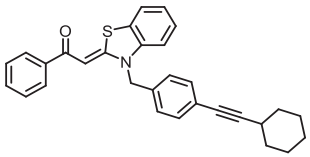
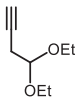
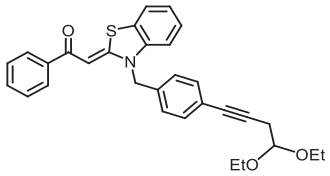
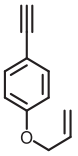
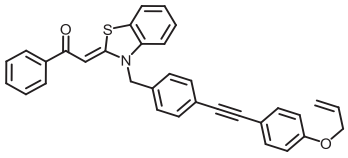
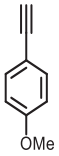
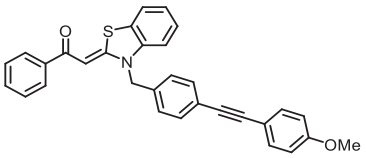
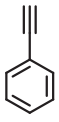
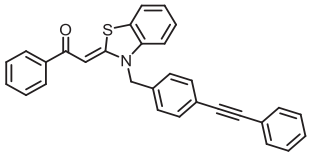
Schema 194: Darstellung alkinylierter Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37** unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen ausgehend von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5aj**.

Die Synthese der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** in einem Schritt ermöglichte die Umsetzung von sowohl aliphatischen Alkinen als auch von aromatischen Alkinen in moderaten bis exzellenten Ausbeuten. Zudem war es möglich, ein Trityl-Alkin-Derivat in die *Sonogashira*-Reaktion einzubringen, ebenso wie diverse Amid-Systeme oder auch heterocyclische Alkine wie Indoloxy-Systeme, Indole oder Phenothiazine. Außerdem konnte die *Sonogashira*-Reaktion genutzt werden zur selektiven Generierung eines alkinverbrückten Aroyl-S,N-Ketenacetal-Dimers. Die Substitution an der Aroyl-Komponente des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals konnte ebenfalls variiert werden. Die Ausbeuten der aliphatisch oder aromatisch alkinylierten Systeme betrug zumeist über 90 %, einzig die Ausbeuten der amidischen Systeme **37l** und **37m** sowie des Indoloxy-Systems **37n**, des Hexinol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **37b** und des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Dimers **37q** waren signifikant geringer (Tabelle 24). Vermutlich ist dies zurückzuführen auf eine aufwendigere Reinigung der Reaktionsprodukte bzw. eine schlechtere Reaktivität im Rahmen der *Sonogashira*-Reaktion aufgrund der den Alkin-Edukten inhärenten funktionellen Gruppen wie Amin-Protonen oder Hydroxy-Funktionalitäten.[429]

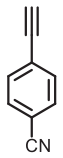
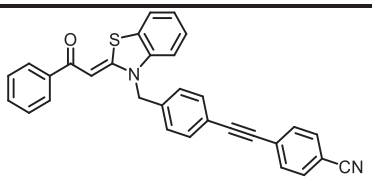
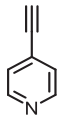
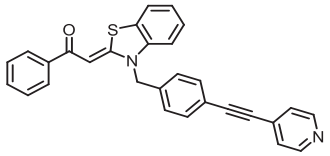
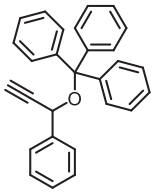
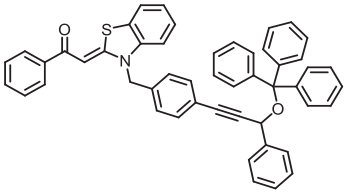
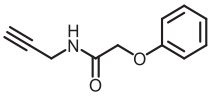
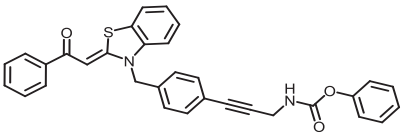
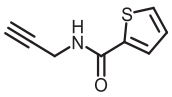
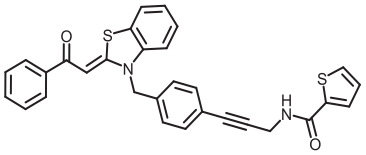
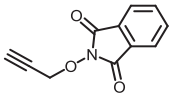
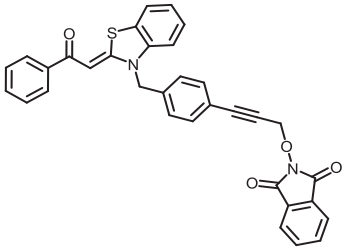
Tabelle 24: Übersicht der dargestellten alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	R^1	Alkin **36**	Produkt **37**[a]
1[b]	H	 **36a**	 **37a**, 90 %

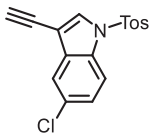
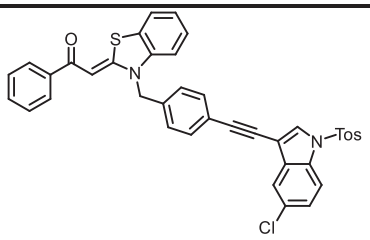
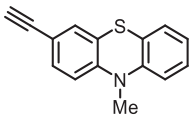
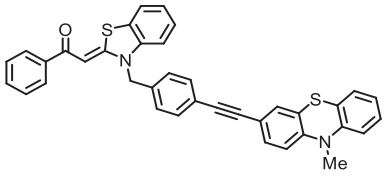
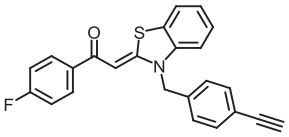
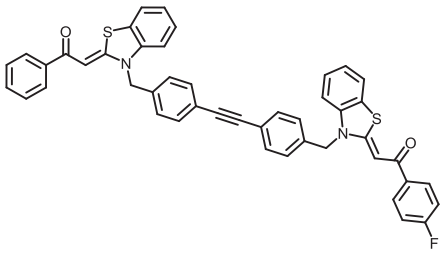
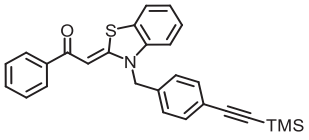
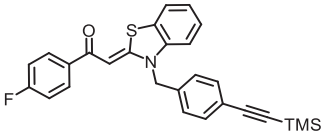
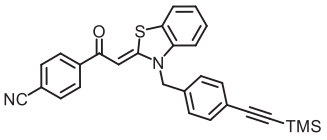
Fortsetzung Tabelle 24: Übersicht der dargestellten alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	R^1	Alkin **36**	Produkt **37**[a]
2	H	 **36b**	 **37b**, 71 %
3[b]	H	 **36c**	 **37c**, 100 %
4[b]	H	 **36d**	 **37d**, 97 %
5	H	 **36e**	 **37e**, 96 %
6	H	 **36f**	 **37f**, 57 %
7[b]	H	 **36g**	 **37g**, 91 %
8[b]	H	 **36h**	 **37h**, 92 %

Fortsetzung Tabelle 24: Übersicht der dargestellten alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	R^1	Alkin **36**	Produkt **37**[a]
9[b]	H	 **36i**	 **37i**, 95 %
10[b]	H	 **36j**	 **37j**, 89 %
11[b]	H	 **36k**	 **37k**, 100 %
12	H	 **36l**	 **37l**, 76 %
13	H	 **36m**	 **37m**, 52 %
14	H	 **36n**	 **37n**, 52 %

Fortsetzung Tabelle 24: Übersicht der dargestellten alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37**.

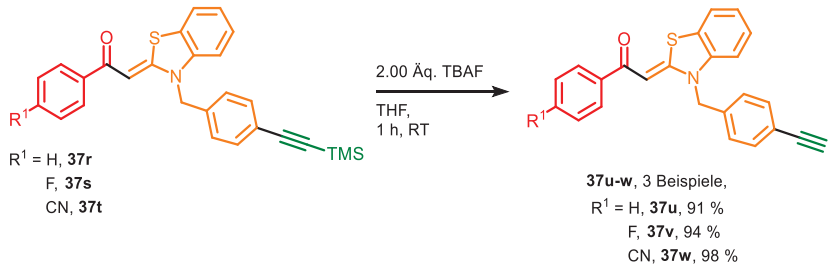
Eintrag	R^1	Alkin **36**	Produkt **37**[a]
15[b]	H	 **36o**	 **37o**, 96 %
16[b]	H	 **36p**	 **37p**, 86 %
17[b]	H	 **37s**	 **37q**, 42 %
18	H	**36q**	 **37r**, 99 %
19	F	**36q**	 **37s**, 99 %
20	CN	**36q**	 **37t**, 65 %

[a]: Ausbeute angegeben nach säulenchromatographischer Reinigung; [b]: Die Synthesen und Reinigungen wurden von *Yannic Hartmann* unter Anleitung durchgeführt.

Sämtliche alkinylierte Produkte konnten nach säulenchromatographischer Reinigung und Suspendieren analysenrein gewonnen werden.

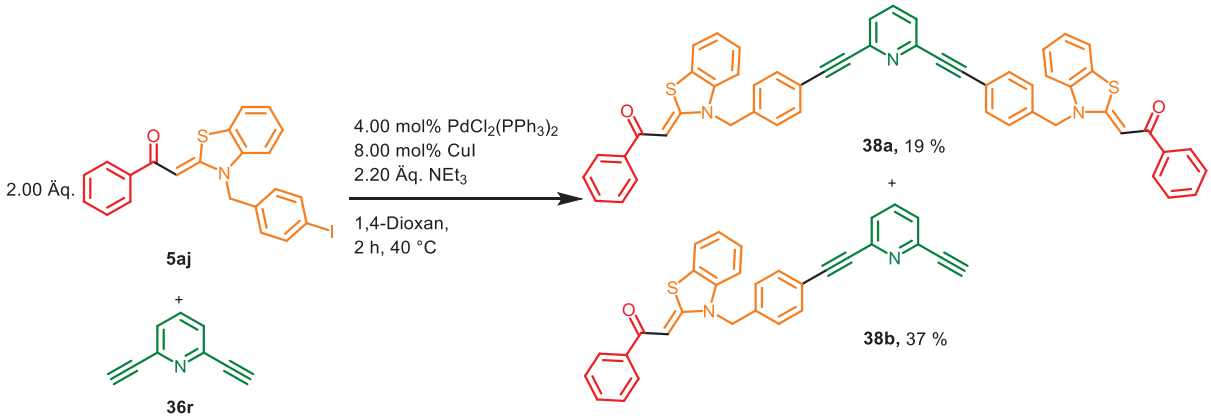
Die TMS-geschützten Alkine **37r** - **37t** konnten zudem unter Verwendung von Tetra-*N*-butylammoniumfluorid[430] deprotoniert werden, um innerhalb von 1 h bei Raumtemperatur die

entsprechenden freien Alkine **37u - 37w** in exzellenten Ausbeuten von 91 bis 98 % zu gewinnen (Schema 195). Zum Abbruch der Reaktion wurde der Ansatz mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und vor der säulenchromatographischen Reinigung extrahiert.



Schema 195: Entschützung TMS-geschützter alkinylierter Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37u-w**.

Zur Generierung eines verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals über eine doppelte *Sonogashira*-Reaktion konnte ein bisalkinylierter Pyridin-Linker eingesetzt werden. Die Alkin-Komponente wurde hierbei im Unterschuss eingesetzt, auch die Katalysatormenge wurde erhöht, um eine möglichst hohe Konversion zu ermöglichen (Schema 196).



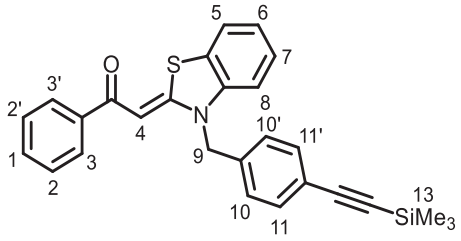
Schema 196: Synthese Pyridinbisalkin-verbrückter Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **38**.

Es konnte jedoch kein vollständiger Umsatz erzielt werden, es wurden sowohl das avisierte Pyridinbisalkin-verbrückte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Dimer **38a** als auch das Kupplungsprodukt einer einfachen *Sonogashira*-Reaktion **38b** in geringen Ausbeuten von 19 und 37 % erhalten. Die Reinigung und Trennung beider Produkte gelang mittels Säulenchromatographie gefolgt von wiederholtem Suspendieren der Produkte mit verschiedenen unpolaren aprotischen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und *n*-Pentan, gefolgt von Filtration der Produkte **38** und dem Waschen mit diversen Lösungsmitteln. Mittels dieses Protokolls konnte die Verbindungen **38a** und **38b** getrennt und analysenrein erhalten werden.

3.6.3 Strukturaufklärung der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 37-38

Die Strukturaufklärung der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37** und **38** erfolgt mittels ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren sowie unter Verwendung zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC.

Die Zuordnung der charakteristischen Protonensignale der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale soll beispielhaft anhand der Verbindung **37r** erfolgen (Schema 197).



Schema 197: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **37r**.

Die Protonen H^{13} der Trimethylsilylgruppe des Benzylrestes ergeben ein charakteristisches Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ 0.20, mit einem Integral von 9, auch konnten die respektiven Satellitensignale beobachtet werden. Das charakteristische Signal bei δ 5.66 ist auf die Methylenprotonen H^{9} des Benzylrestes zurückzuführen. Das Methin-Proton H^{13} zeichnet sich verantwortlich für das Signal bei δ 6.91, dieses Signal kann eindeutig zugeordnet werden durch einen Kreuzpeak im zweidimensionalen NOESY-Spektrum zwischen diesem Signal und dem Signal der Methylenprotonen des Benzylrests. Das Dublett vom Triplett, welches bei δ 8.83 auftritt mit Kopplungskonstanten von ^{3}J = 7.7 Hz und ^{4}J = 0.9 Hz, kann dem Proton H^{5} zugeordnet werden bei Vergleich mit den Spektren der einfachen Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen **5** und den Benzothiazoliumsalzen **3** sowie den auftretenden Kreuzpeaks im COSY- und im HMBC-Spektrum. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 7.96 – 8.00 in Form eines Multipletts mit einem Integral von 2 kann aufgrund der räumlichen Nähe zum Carbonyl-Sauerstoff und dem Kreuzpeak zum Signal des Methin-Protons H^{13} den Protonen H^{3} des Aroyl-Restes zugeordnet werden. Das Multiplett bei chemischen Verschiebungen von δ 7.23 – 7.28 kann aufgrund der durch den Kreuzpeak zum Signal des Protons H^{5} des Benzothiazols eindeutig dem Proton H^{6} zugeordnet werden. Im Fall des auftretenden Multipletts bei δ 7.38 – 7.49 mit einem Integral von 7 ist der Überlagerung der Signale der Protonen H^{1} und H^{2} der Aroyl-Einheit, der Protonen H^{7} und H^{8} des Benzothiazol und der Protonen H^{10} des Benzylrests zuzuschreiben. Es können Kreuzpeaks zu den Signalen der Protonen H^{3}, H^{6} und H^{11} beobachtet werden.

Zur Verdeutlichung dieser Ergebnisse ist nachfolgend das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **37r** dargestellt (Abbildung 123).

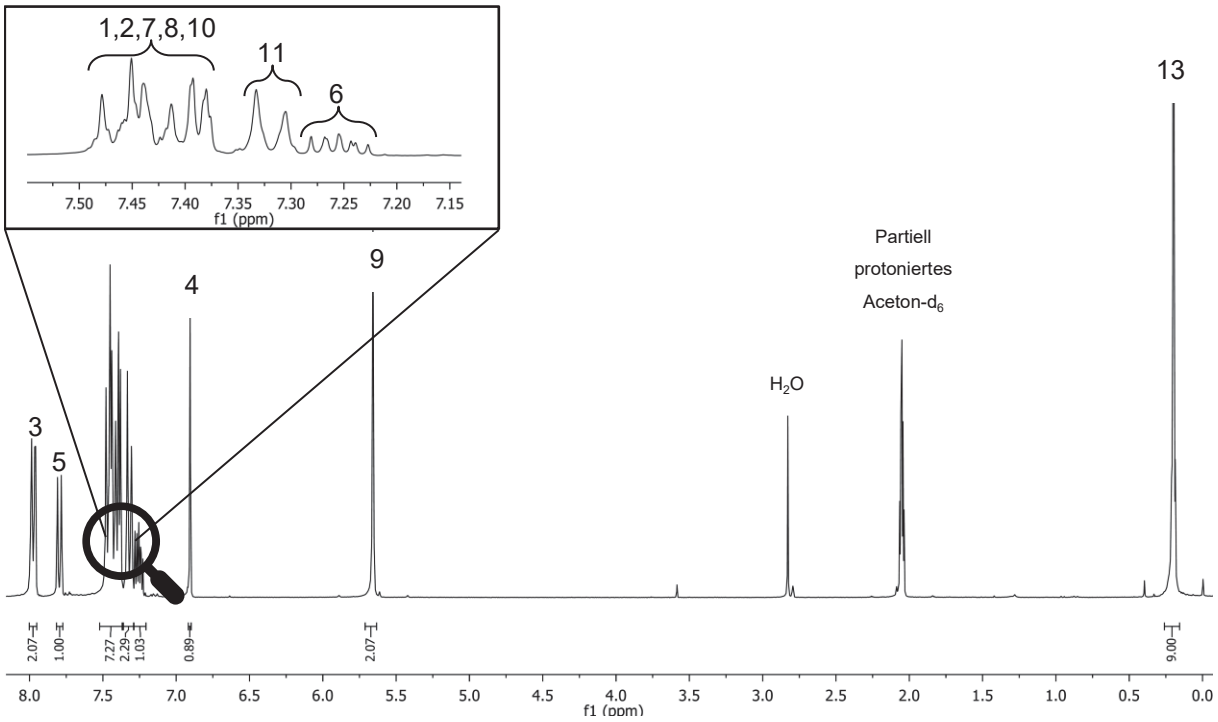
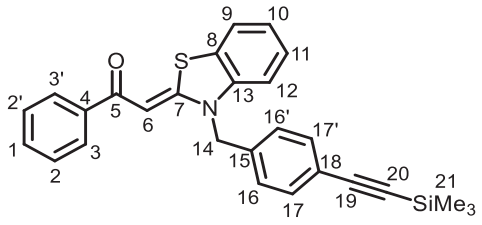


Abbildung 123: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **37r** (Aceton-d_6, 300 MHz, 293 K).

Es können im ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **37r** alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne eindeutig zugeordnet werden. Die Zuordnung der einzelnen Signale kann unter Anwendung der Erkenntnisse des zugehörigen DEPT-135-Spektrums sowie der entsprechenden HSQC- und HMBC-Spektren erhalten werden (Schema 198).



Schema 198: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **37r**.

Die Kohlenstoffkerne C^{21} der Trimethylsilylgruppe erzeugen ein aufgrund des Siliciums hochfeldverschobenes Signal bei einer Verschiebung von δ 0.1. Es ist nur ein sekundärer Kohlenstoffkern im Molekül zu finden, C^{14}, daher kann das Signal bei δ 49.4 aufgrund des negativen Peaks im DEPT-135-Spektrum eindeutig zugeordnet werden. Das zweifelsfrei zugeordnete Signal des Methin-Protons ermöglicht durch einen auftretenden Kreuzpeak im HSQC-Spektrum die Zuordnung des Kohlenstoffkerns C^{6} zum Signal bei δ 88.9. Bei δ 94.9 und 105.5 treten zwei Signale quartärer Kohlenstoffkerne auf, diese können den Kernen C^{20} und C^{19} der Alkin-Funktionalität zugeordnet werden.[223] Der Kohlenstoffkern C^{12} kann dem Signal bei δ 111.5 zugeordnet werden aufgrund eines auftretenden Kreuzpeaks im HMBC-

Spektrum zum Signal der Methylenprotonen. Die Kreuzpeaks im HSQC-Spektrums ermöglichen aufgrund der bereits erfolgten Zuordnung im ^{1}H-NMR-Spektrum die Zuweisung der Signale bei δ 123.3 und 123.9 zu den Kohlenstoffkernen C^{11} und C^{10} des Benzothiazol. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 184.6 kann dem Sauerstoff-gebundenen Kohlenstoffkern C^{5} zugeordnet werden, das Signal bei δ 162.6 kann auf den Kohlenstoffkern C^{7} zurückgeführt werden aufgrund der Nähe zum Schwefel- und Stickstoffatom. Wie bereits für die Spektren der Benzothiazoliumsalze **3** und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** erläutert, können die Signale bei δ 140.5 und 140.9 dem quartären, Heteroatom-gebundenen Kohlenstoffkern C^{13} und dem quartären, Kohlenstoffkern des Benzylrests C^{15} zugeordnet werden. Der quartäre Kohlenstoffkern des Aroyl-Rests C^{4} ist verantwortlich für das Auftreten des Signales bei δ 137.2 aufgrund eines Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zum Signal des Methin-Protons. Aufgrund des höheren Integrals des Signals bei δ 133.1 und den entsprechenden Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum, ist dieses Signal auf den Kohlenstoffkern C^{17} zurückzuführen, das Signal bei δ 131.6 wird durch den Kohlenstoffkern C^{1} des Aroyl-Restes hervorgerufen. Den Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Signal der Methylen-Protonen ermöglicht die Zuordnung des Signals bei δ 129.8 zu den Kohlenstoffkernen C^{16}. Aufgrund der Kreuzpeaks zum Methin-Proton im HMBC-Spektrum können die intensiveren Signale bei δ 127.7 und 127.9 den Kohlenstoffkernen C^{2} und C^{3} zugeordnet werden. Die Nähe des Kohlenstoffkerns C^{8} zum Schwefelatom ermöglicht die Zuordnung zum Signal bei δ 127.8, der quartäre Kohlenstoffkern C^{18} verursacht, wie Kreuzpeaks zu den Protonen des Benzylrests im HMBC-Spektrum belegen, ein Signal bei δ 127.6 (Abbildung 124).

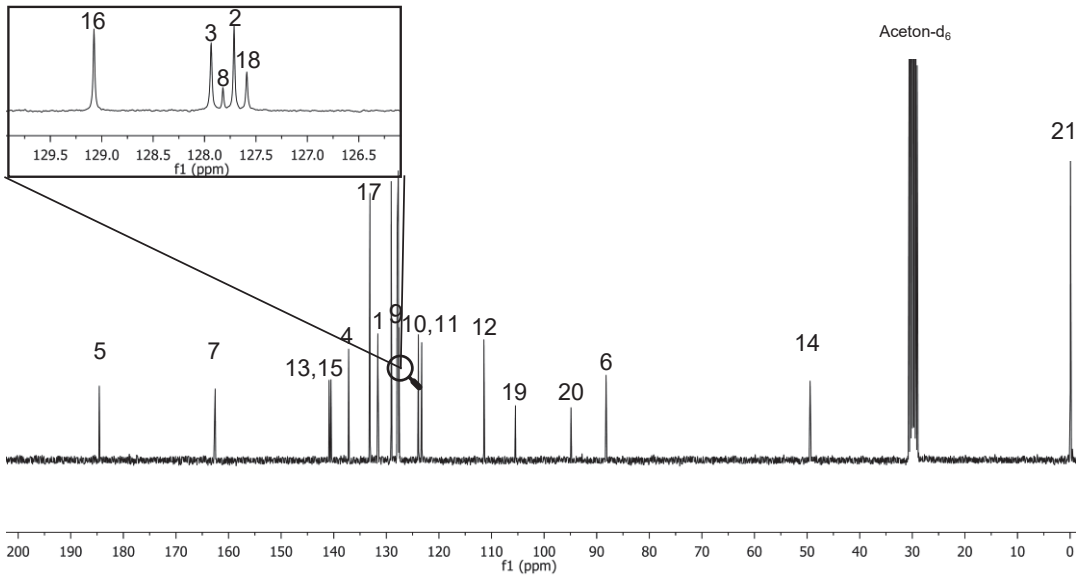


Abbildung 124: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **37r** (Aceton-d_6, 75 MHz, 293 K).

3.6.4 Photophysikalische Eigenschaften der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 37-38

Sämtliche alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** und **38** konnten mit Methoden der Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht werden. Da die Einflussfaktoren der Substitution des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Kernmotivs in vorhergehenden Kapitel *in extenso* diskutiert wurde, soll der Fokus nun auf dem Einfluss der Variation der Alkin-Komponente auf die photophysikalischen Eigenschaften liegen. Das längstwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{max(Abs.)}$ tritt bei Wellenlängen von 380 bis 383 nm auf, dieses ist auf das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motiv zurückzuführen. Einzig für die Cyano-substituierten Derivate **37t** und **37w** kann, wie erwartet, eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums zu $\lambda_{max(Abs.)}$ = 400 nm beobachtet werden. ε rangiert für das längstwellige Absorptionsmaximum in Bereichen von 15600 für das Indol-Alkin-System **37o** bis 61500 L · mol^{-1} · cm^{-1} für die TMS-geschützten Alkine **37r** - **37t** und das alkinylierte Dimer **37q**.

Zudem kann für eine Vielzahl der alkinylierten Produkte das bei höheren Wellenzahlen auftretende Absorptionsmaximum $\lambda_{max(Abs.)}$, welches ebenfalls auf das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motiv zurückzuführen ist, bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 250-260 nm beobachtet werden (Abbildung 125) (vgl. Kapitel 3.2.4). Abhängig von der entsprechenden Alkin-Komponente können weitere, intensivere Absorptionsmaxima in Bereichen von $\lambda_{max(Abs.)}$ = 270 bis 310 nm mit ε in Bereichen zwischen 30000 und 60000 L · mol^{-1} · cm^{-1} beobachtet werden, so zeigen beispielsweise die Systeme **37o** und **37p** zusätzlich die klassischen Absorptionsmaxima der Indol- und Phenothiazin-Systeme (Abbildung 125). Sämtliche alkinylierte Derivaten **37** lumineszieren in Ethanol sehr schwach blau (Φ_f < 0.01), mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 bis 454 nm, einzig für Systeme mit einem ausgeprägtem sekundären lumineszenten System wie bei **37p** kann eine größere Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f detektiert werden.

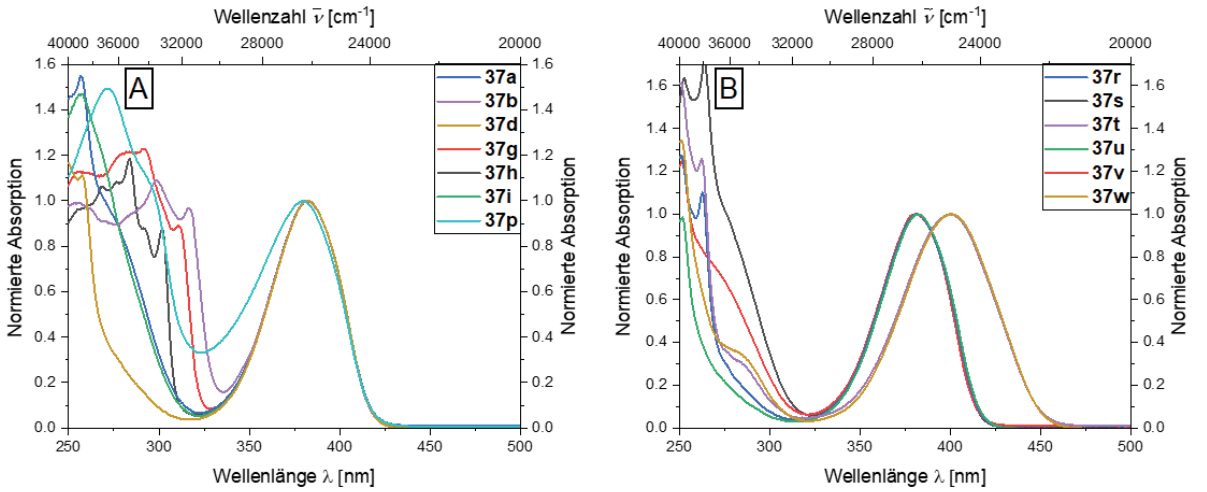


Abbildung 125: Absorptionsspektren ausgesuchter Verbindungen **37** (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M).

Dass es sich bei der Festkörperfluoreszenz der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale um eine stoffklassenspezifische Eigenschaft handelt, konnte bereits hinlänglich gezeigt und diskutiert werden. Daher ist es nur folgerichtig, dass auch die alkinylierten Derivate **37** ausgeprägte Festkörperemissionseigenschaften zeigen. Einzig für das Diethoxybutin-Derivat **37e**, welches ausschließlich als Harz isoliert wurde, und die Pyridinbisalkin-Derivate **38** kann keine Festkörperfluoreszenz beobachtet werden. Die Absenz der Festkörperemission der Verbindungen **38** ist offenbar auf das Pyridin-Strukturmotiv zurückzuführen, da bereits im Falle des 4-Pyridin-alkinylierten Systems **37j** ein signifikanter Rückgang der Φ_f auf 0.02 zu beobachten ist. Da mit Ausnahme der Verbindungen **37r** - **37s** und **37v** - **37w** sämtliche alkinylierten Beispiele keine Substituenten an der Aroyl-Komponente aufweisen, ist die abgedeckte Bandbreite der Emissionsfarben geringer, dennoch weist die Benzyl-Position, wie in Kapitel 3.2.4 einen geringeren, aber dennoch vorhandenen Einfluss auf die Emissionsfarbe auf. Daher kann trotzdem ein schwächer ausgeprägtes Tuning der Emissionsfarben beobachtet werden. So zeigen donorsubstituierte Systeme wie **37g** oder **37j** eine hypsochrome Verschiebung und akzeptorsubstituierte Systeme wie **37i** des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 520 nm. Die ausgeprägteste hypsochrome Verschiebung kann für das Indol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-System **37q** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 460 nm beobachtet werden. Die deutlichste bathochrome Verschiebung mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 550 nm tritt im Falle des 1-(Allyloxy)-4-ethinylbenzol-Systems **37f** auf. Die Mehrheit der alkinylierten Systeme fluoresziert blau bis grünlich im Festkörper (Abbildung 126, **A**).

Bei der Betrachtung der nicht normierten Emission fallen signifikante Unterschiede der Emissionsintensität auf. So zeigen insbesondere die Phenyl- und Methoxyphenylacetylen-Systeme **37g** und **37h** eine sehr viel größere Emissionsintensität als andere Systeme. Dies kann der erhöhten Rigidisierung des Systems durch das Bisphenylacetylen-System

zugeschrieben werden, da beispielsweise die hexinylierten Derivate **37a** und **37b** aufgrund der vielen frei rotierbaren Bindungen geringere Fluoreszenzintensitäten[431] aufweisen (Abbildung 126, **B**). Gleichzeitig weisen diese beiden Systeme auch eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums auf zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 510 und 525 nm. Die TMS-geschützten Alkin-Systeme **37r** - **37t** weisen ein vergleichbares Verhalten zu den ursprünglichen, identisch substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundchromophoren auf, einzig **37r**, welches keinen Substituenten an der Aroyl-Komponente aufweist, ist hypsochrom zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 465 nm verschoben. Die entschützten Alkin-Systeme **37u** - **37w** sind im Vergleich zu den TMS-geschützten Systemen signifikant bathochrom um über 2000 cm^{-1} verschoben, bis hin zu einem Emissionsmaximums von $\lambda_{max(Em.)}$ = 547 nm im Fall der Cyano-substituierten Verbindung **37w**.

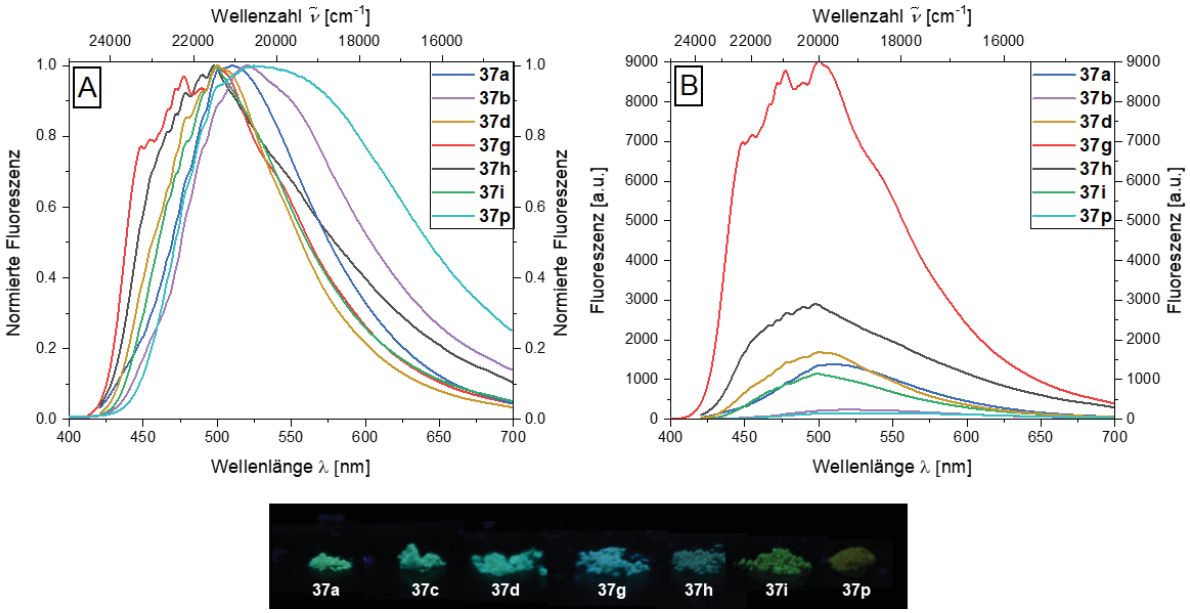
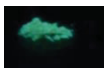
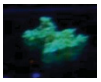
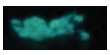
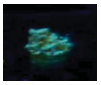
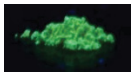
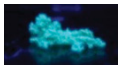
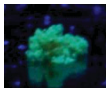


Abbildung 126: Ausgesuchte Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **37** (normiert: **A**, nicht normiert: **B**) (T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und Festkörperemissionen der Verbindung **37** unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

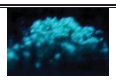
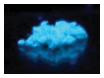
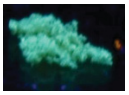
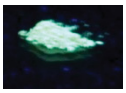
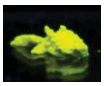
Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f der Verbindungen **37** rangieren für die meisten Derivative in Bereichen von 0.05 bis 0.07, wobei einige ausgewählte alkinylierte Systeme Ausnahmen darstellen. So zeigt das Hexinol-System **37b** mit Φ_f = 0.13 eine signifikant höhere Fluoreszenzquantenausbeute als das vergleichbare Hexin-System **37a**. Dies kann auf die polare Hydroxy-Kopfgruppe des Alkins zurückzuführen sein. Die Quantenausbeuten Φ_f sowohl der TMS-geschützten als auch der entschützten Systeme ist mit 0.09 bis 0.10 höher als bei den anderen Alkin-Systemen. Dies kann durch die Korrelation zwischen Festkörperfluoreszenzquantenausbeute und Substituentengröße, welche für die Grundsysteme **5** aufgestellt wurde, erklärt werden. Da es sich bei den Substituenten der Systeme **37r** - **37w** um vergleichsweise kleine Substituenten handelt, kann ein ähnlicher

Zusammenhang angenommen werden, die hier beobachteten Φ_f fügen sich in die in Kapitel 3.2.4 aufgestellte Korrelation ein. Die Kombination aus Phenothiazin und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal führt wiederum, wie bereits für die verbrückten Systeme **35** erläutert, zu einer deutlichen Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeuten. Generell konnte im Falle der Bichromophorsysteme **37p** und **37q** kein unterschiedliches Verhalten bei Variation der Anregungswellenlänge beobachtet werden. Die amidischen Systeme **37l** und **37m** weisen eine erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute mit 0.15 und 0.19 auf. Die höchste Fluoreszenzquanten-ausbeute kann für das dimere System **37q** beobachtet werden mit Φ_f = 0.24. Insbesondere im Vergleich zu den dimeren Systemen **8** und dem Bisphenylacetylen-System **35l** mit deutlich geringeren Φ_f ist diese hohe Fluoreszenzquantenausbeute bemerkenswert. Eine mögliche Erklärung stellt die zuvor diskutierte Rigidisierung des Systems in Kombination mit einer Fixierung der Orientierung beider Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zueinander dar, da dies einen konstruktiven Einfluss auf das Emissionsverhalten bewirken kann.[432]
Im Folgenden sind die einzelnen photophysikalischen Messgrößen der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** tabellarisch aufgeführt (Tabelle 25).

Tabelle 25: Photophysikalische Eigenschaften der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** und **38**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$[b] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[c]
1	**37a**	256 (50800), 382 (37000)	510 (0.07)	
2	**37b**	256 (37500), 382 (35300)	525 (0.13)	
3	**37c**	257 (51100), 382 (37400)	500 (0.07)	
4	**37d**	258 (47700), 382 (35500)	500 (0.07)	
5	**37e**	382 (38000)	-	-
6	**37f**	293 (31000), 312 (25300) 382 (38900)	550 (0.05)	
7	**37g**	255 (54800), 292 (48000), 311 (31300), 382 (50000)	500 (0.07)	
8	**37h**	269 (55100), 283 (47200), 302 (30100), 382 (45700)	498 (0.05)	
9	**37i**	258 (55500), 271 (47500 298 (30000) 316 (31100), 382 (34100)	520 (0.05)	
10	**37j**	286 (41900), 383 (32800)	470 (0.02)	
11	**37k**	383 (26100)	496 (0.03)	
12	**37l**	256 (34000), 382 (29900)	500 (0.15)	

Fortsetzung Tabelle 25: Photophysikalische Eigenschaften der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** und **38**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$[b] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[c]
13	**37m**	382 (33400)	492 (0.19)	
14	**37n**	382 (15600)	499 (0.04)	-
15	**37o**	308 (19800), 382 (15000)	546 (0.09)	
16	**37p**	272 (56100), 379 (40400)	524 (0.01)	
17	**37q**	288 (39000), 307 (30500), 382 (61500)	460 (0.24)	
18	**37r**	263 (37700), 381 (35500)	465 (0.09)	
19	**37s**	253 (61400), 264 (65500), 381 (35100)	518 (0.09)	
20	**37t**	262 (50300), 400 (38400)	500 (0.04)	
21	**37u**	251 (40400), 382 (41300)	508 (0.10)	
22	**37v**	263 (74800), 386 (76200)	520 (0.09)	
23	**37w**	401 (28300)	547 (0.08)	
24	**38a**	271 (33200), 321 (21600), 381 (31500)	-	-
25	**38b**	284 (21600), 310 (17500), 382 (15700)	-	-

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$, [c]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Es konnten die standardisierten Untersuchungen hinsichtlich des Aggregationsverhaltens der alkinylierten Produkte **37** und **38** in Ethanol-Wassermischungen mit definierten Konzentrationen durchgeführt werden. Da die AIE bzw. AIEE-Eigenschaften maßgeblich durch die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente definiert wird, ist das Aggregationsverhalten der Verbindungen **37** zumeist relativ ähnlich, insbesondere hinsichtlich der beobachteten Emissionsfarbe. So kann bei der Mehrzahl der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** nur eine sehr schwache Grundfluoreszenz der Systeme in Lösung und bei geringen Wassergehalten beobachtet werden mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm. Ab einem Wassergehalt von zumeist über 60 % kann sowohl im Rahmen der Absorptions- als auch der Emissionsspektroskopie die Bildung von Aggregaten beobachtet werden, es kommt zu einem signifikanten Anstieg der Emissionsintensität in Kombination mit einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximum zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm, sodass die Aggregatlösungen grün lumineszieren. Das Maximum der Emissionsintensität wird zumeist bei einem Wassergehalt von 90 % erreicht, was circa einer Verzehnfachung der Ausgangsintensität entspricht. Eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes bedingt das koagulationsbedingte Ausfallen der Aggregate unter Abfall der Emissionsintensität. Dies kann durch das exemplarische Verhalten des hexinylierten Systems **37a** und des 4-Methoxyphenylacetylen-substituierten Beispiels **37g** verdeutlicht werden (Abbildung 127). Bemerkenswerte Ausnahme dieses gleichförmigen Verhaltens stellt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f am Punkt der maximalen Emission bei Aggregation dar, diese kann durch die Wahl des Alkinylierungsagenz moduliert werden. So kann im Falle der aliphatisch alkinylierten Systeme **37a** - **37d** signifikant höhere Φ_f mit 0.10 gemessen werden als beispielsweise im Fall der Tolan-Derivate **37f** - **37j**, deren Φ_f mit 0.05 bis 0.06 zu Buche schlägt (Abbildung 127).

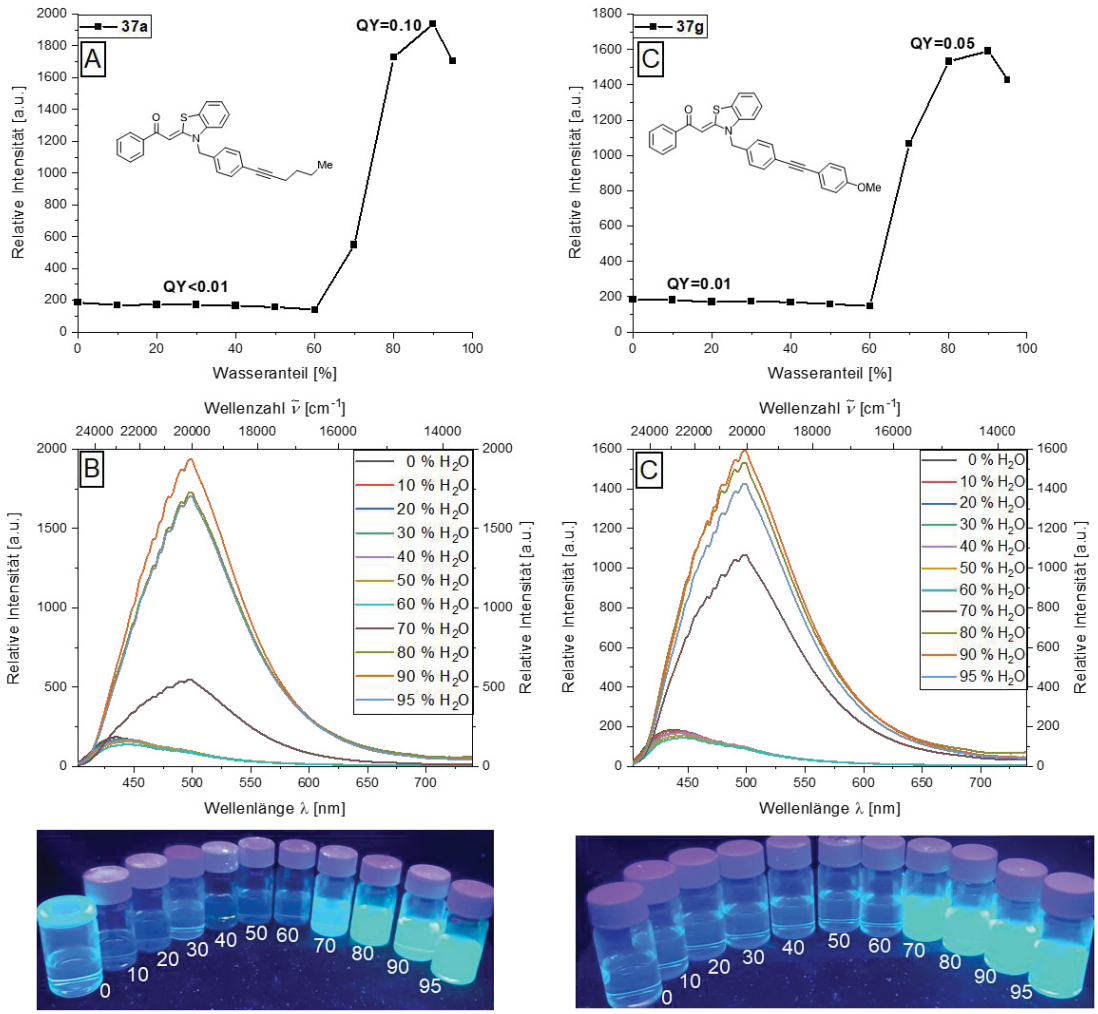


Abbildung 127: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A** und **C**) und Emissionsspektren der Verbindungen **37a** (**B**) und **37g** (**D**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **37a** und **37g** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Dieses Verhalten deutet auf ein geändertes Aggregationsverhalten der Derivate **37a - 37d** bzw. auf die Bildung einer anderen Form von Aggregaten hin, auch die Absorptionsspektren deuten ein solches Verhalten an, da die zu beobachtenden Streueffekte sehr viel geringer ausfallen als bei den Tolan-Systemen. Aufgrund der klaren Polaritätsverteilung der Derivate **37a - 37d**, bei denen das polare Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal eine Art Kopfgruppe darstellt, der aliphatisch alkinylierte Benzylrest kann als eine Art unpolare Schwanzgruppe angesehen werden. Im Rahmen der Aggregation kann es nun hypothetisch zur Bildung von mizellaren Aggregatstrukturen kommen, welche zumeist stärker emissiv sind und weniger ausgeprägte Streueffekte zeigen,[433] sodass die Mizellenbildung als hypothetische Erklärung dieses Verhaltens dienen kann, der Nachweis dieser Mizellen könnte mittels mikroskopischer Methoden erfolgen[434] (Abbildung 128).

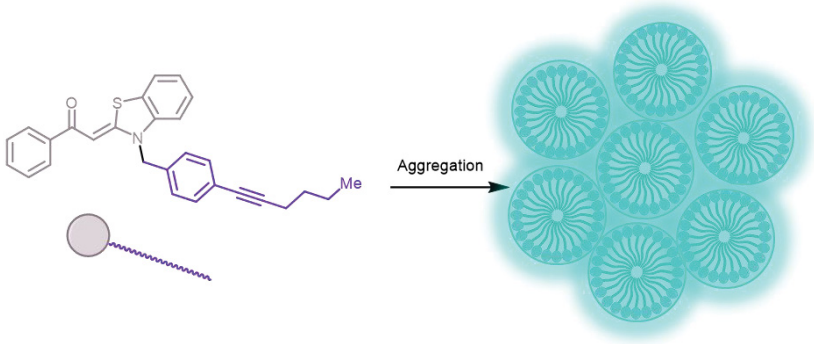


Abbildung 128: Mögliche Erklärung des geänderten Aggregationsverhaltens der aliphatisch alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mittels Mizellenbildung am Beispiel von Derivat **37a**.

Im Falle des Diethoxybutin-Derivats **37e**, der Pyridinbisalkin-Derivate **38** und des 4-Pyridin-alkinylierten Systems **37j** konnte ein deutlich schwächer ausgeprägtes Aggregationsverhalten beobachtet werden und es spiegelt den bereits im Falle der Festkörperemission beobachteten Trend wider. Eine Ausnahme des bisher geschilderten Verhaltens stellt zudem Phenothiazin-System **37p** dar. So konnte durch Variation des verwendeten Lösungsmittels ein unterschiedliches Absorptions- und Emissionsverhalten erhalten werden, ursächlich verantwortlich für dieses Solvatochromie-Verhalten ist der Phenothiazin-Chromophor, welcher bekanntermaßen Solvatochromie aufweist.[252, 435] Es handelt sich allerdings um kein stark ausgeprägtes Verhalten. So variiert das Absorptionsmaximum zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 371 - 382 nm bei unterschiedlich polaren Lösungsmitteln. Das beobachtete Emissionsmaximum zeigt eine geringfügig größere Varianz mit Emissionsmaxima zwischen $\lambda_{max(Em.)}$ = 471 - 500 nm (Abbildung 129).

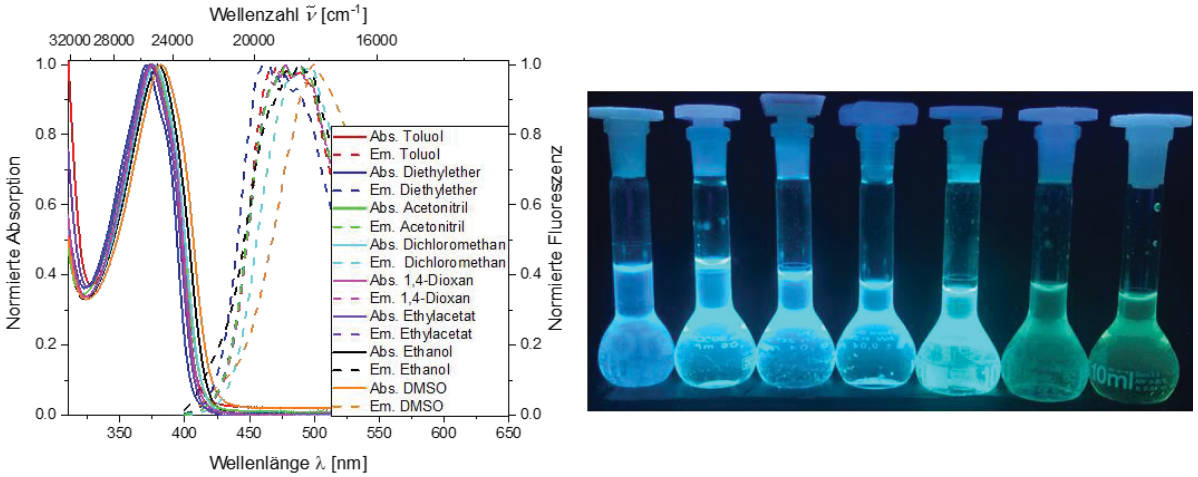


Abbildung 129: Vergleich der Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima der Verbindung **37p** in verschiedenen Lösungsmitteln (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und Augenscheinliche Wahrnehmung der Solvatochromie-Emissionseigenschaften der Verbindung **37p** (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm, T = 298 K) in Diethylether, 1,4-Dioxan, Ethylacetat, Toluol, Dichlormethan, Acetonitril und DMSO (von links nach rechts).

Die korrespondierenden *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (Tabelle 26) rangieren in Bereichen von 5700 bis 6600 cm^{-1} und sind vermutlich auf die Planarisierung des Phenothiazins im angeregten Zustand zurückzuführen.[436] Die Verwendung polarer Solventien wie Acetonitril oder DMSO führt zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums, sodass die entsprechenden Lösungen grün fluoreszieren anstelle der sonst beobachteten blauen Fluzoreszenz. Es wurde auch der Versuch unternommen, die Ergebnisse mittels eines *Reichardt*- oder eines *Lippert-Mataga*-Plots darzustellen. Es konnte jedoch keine gute Korrelation erzielt werden, vermutlich da der beobachtete Effekt zu gering ausgeprägt ist.

Tabelle 26: Solvatochromie-Studie der Verbindung **37p**.

Lösungsmittel	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] [nm]	$\lambda_{max(Em.)}$[b] [nm]	*Stokes*-Shift $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}][c]
Dimethylsulfoxid	382	500	6180
Acetonitril	376	500	6600
Dichlormethan	378	496	6290
Diethylether	371	471	5720
Toluol	375	477	5700
Ethylacetat	375	478	5750
1,4-Dioxan	375	478	5750

[a]: T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: c = 10^{-7} M, T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$; [c]: $\tilde{\nu}$ = $\tilde{\nu}_{max(Abs.)}$ - $\tilde{\nu}_{max(Em.)}$.

Das Aggregationsverhalten des Phenothiazin-Derivates **37p** weicht ebenfalls ab vom bisher geschilderten AIEE-Verhalten der alkinylierten Systeme **37**. So ist die Ausgangsfluoreszenz der Verbindung mit Φ_f = 0.04 aufgrund des Fluoreszenzverhaltens des Phenothiazins deutlich größer als im Fall der zuvor diskutierten Beispiele, das Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm. Bis zu einem Wassergehalt von 50 % nimmt die Fluoreszenzintensität der Aggregatlösungen kontinuierlich ab. Dies ist möglicherweise auf das Löschen der Emission des Phenothiazin-Systems zurückzuführen, da dieses ursächlich hauptverantwortlich ist für die Fluoreszenz in Lösung. Ab einem Wassergehalt von über 50 %, also deutlich früher als bei anderen alkinylierten Systemen **37**, kann die Bildung von Aggregaten und die damit einhergehende Verstärkung der Emissionsintensität und der bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 525 nm beobachtet werden, was in einer grün-gelben Fluoreszenz resultiert. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f steigt somit bei einem Wassergehalt von 70 % auf 0.08 an. Mit fortschreitender Aggregation bei Wassergehalten von

über 70 % kommt es zur Verringerung der Fluoreszenzintensität. Dies könnte in Analogie zu der durchgeführten Solvatochromie-Studie auf einen Polaritätseffekt zurückzuführen sein, da im Rahmen der Solvatochromie-Studie die Emissionsintensität signifikant im Falle polarer Lösungsmittel zurückgeht (Abbildung 130). Dieses hier beobachtete AIEE-Verhalten kann vermutlich auf das Phenothiazin-Strukturmotiv zurückzuführen sein, da ein solches Verhalten bereits bei vergleichbaren Aggregationsstudien beobachtet werden konnte.[437]

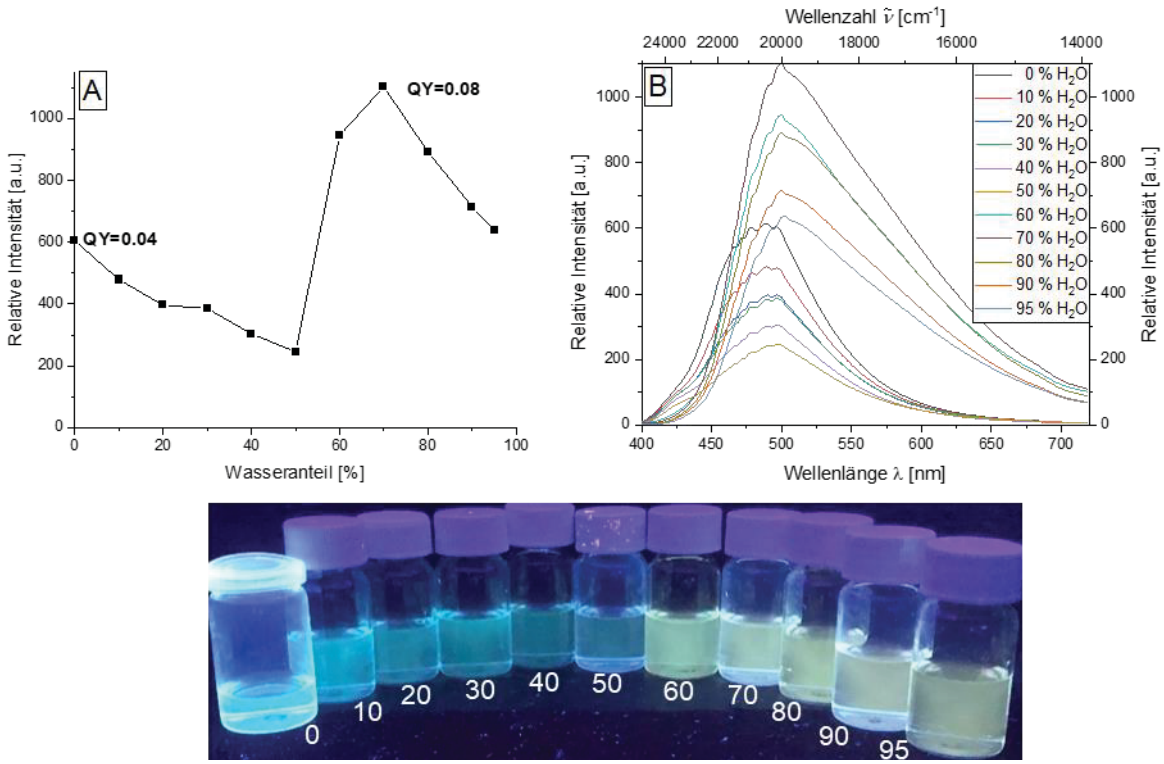


Abbildung 130: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindungen **37p** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = 379 nm) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **37p** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

3.6.5 Fazit

Die zur Darstellung der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **37** optimierte Reaktion kann genutzt werden, um einen schnellen und effizienten Zugang zu einer hochvariablen Substanzbibliothek zu erhalten. Zwar war es nicht möglich, eine Ein-Topf-Sequenz ausgehend von Säurechloriden und Benzothiazoliumsalzen zu implementieren, da es zur Bildung von Nebenprodukten kam, welche nicht von den ursprünglich avisierten Produkten **37** zu trennen waren. Dennoch ist es möglich, mittels der *Sonogashira*-Einzelschrittreaktion diversifizierte alkinylierte Systeme aufzubauen. So kann neben der bekannten Variation der Substituenten an der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente auch die Alkin-Komponente variiert werden, bis hin zu dimeren oder verbrückten Systemen. Des Weiteren konnten auch freie Alkine generiert werden, sodass damit Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal als leicht applizierbare AIE-Chromophore in verschiedenste *Sonogashira*-Sequenzen eingebracht werden können.

Neben ausgeprägten Festkörperemissionseigenschaften weisen die alkinylierten Systeme ausgeprägte AIEE-Eigenschaften auf. Neben den bekannten, in Kapitel 3.2.4 geschilderten Einflussfaktoren auf die photophysikalischen Eigenschaften mittels des Substituentenschlüssels der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kann die Alkinkomponente genutzt werden, um Einfluss zu nehmen auf die Fluoreszenzquantenausbeute im aggregierten Zustand. Eine mögliche Hypothese zum konstruktiven Einfluss von aliphatisch alkinylierten Systemen stellt die Bildung von Mizellen dar, welche mittels CLSM- oder anderen Mikroskopiemethoden verifiziert werden könnte.

Zudem könnte die mittels der Darstellung der Pyridinbisacetylen-verbrückten Systeme **38** zusätzlich erweitert werden, indem unsymmetrische Beispiele unter Verwendung von zwei unterschiedlich substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen generiert werden würden. Außerdem könnten die eingesetzten Linkermoleküle variiert werden, so könnten beispielsweise Biphenylbisacetylen und Phenothiazinbisacetylen verwendet werden.

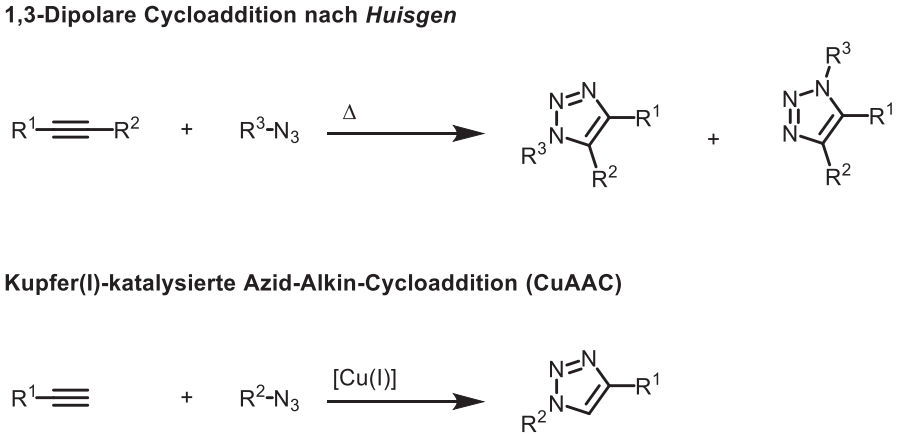
Auf Basis dieser Ergebnisse könnten alkinylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale in diverse Multikomponentenreaktionen eingebracht werden, da somit ein immenser neuer Strukturraum mit vielversprechenden photophysikalischen Eigenschaften erschlossen werden kann. Auch könnte das Potential der durch die Alkinfunktionalität eingeführte Rigidisierung, welches bereits angedeutet werden konnte, noch weiter vertieft und untersucht werden, auch der Einsatz in oligomeren Systemen höherer Rigidisierungsgrade könnte sich als relevantes Gebiet für weiterführende Studien erweisen. Es könnte eine *Glaser*-Kupplung[438] zur Darstellung weiterer rigidisierter Diin-Systeme verwendet werden, da bereits die einfach alkinylierten Systeme einen Rigidisierungseffekt auf die photophysikalischen Eigenschaften zeigten, welche im Falle von *Glaser*-Produkten potentiell weiter verstärkt werden könnten.[439] Zuletzt ermöglichen freie Alkine auch den Zugang zu polymeren Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen, beispielsweise über die *Taniguchi*-Reaktion.[440]

3.7 Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40

3.7.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

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

Im Jahr 2001 prägten *Kolb*, *Finn* und *Sharpless* den Begriff der Click-Chemie und definierten diese als einfach, unter verschiedenen Bedingungen in hohen Ausbeuten mit nur wenigen oder keinen Nebenprodukten durchführbar. Die Aufarbeitung von Produkten der Click-Chemie muss einfach und unbeeinflusst von der Natur der zu verknüpfenden Gruppen sein.[441]
Die klassische 1,3-dipolare Cycloaddition geht zurück auf die Entdeckung von *Michael*[442] und wurde von *Huisgen* intensiv untersucht und weiterentwickelt[443] und genügt den Ansprüchen der Click-Chemie nicht. Sie benötigt längere Reaktionszeiten und hohe Temperaturen, zudem wird als Produkt ein Regioisomerengemisch aus 1,4- und 1,5-disubstituierten Triazolen erhalten. Erst durch die Einführung eines Kupfer(I)-Katalysators durch *Meldal*[444] und *Sharpless*[445] konnten selektiv 1,4-disubstituierte Triazole bei deutlich geringeren Reaktionszeiten und -temperaturen generiert werden, sodass die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) den Kriterien genügt und folglich auch als *Meldal-Sharpless*-Click Reaktion bezeichnet wird. Im Jahr 2022 wurde *Meldal* und *Sharpless* für diese Arbeiten schließlich der Nobelpreis für Chemie verliehen (Schema 199).

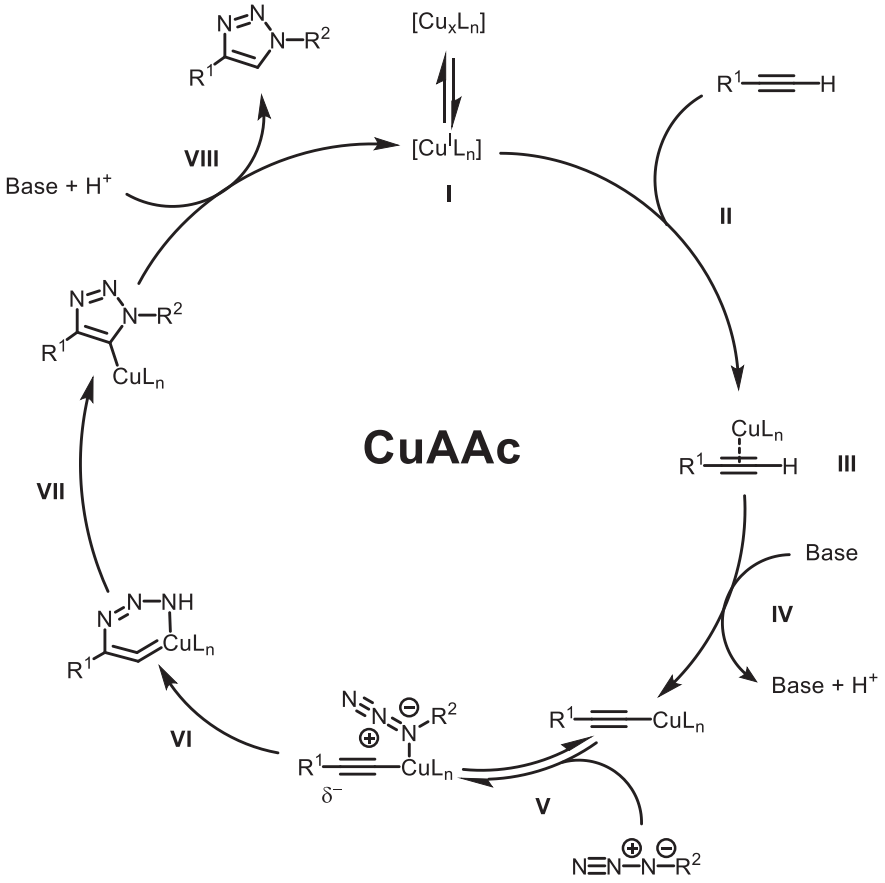


Schema 199: 1,3-Dipolare Cycloaddition nach *Huisgen* und Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition.

Die CuAAC weist eine hohe Toleranz gegenüber diversen funktionellen Gruppen, Lösungsmitteln und Basen auf.[445-446] So können CuAAC-Reaktionen sowohl in wässrigen Medien als auch in rein organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Für Letztere wird jedoch der Zusatz einer Base benötigt.[447]

Es ist sowohl möglich, die CuAAC ohne Liganden durchzuführen, als auch mit Liganden. In diesem Zusammenhang erwiesen sich vor allem chelatisierende Stickstoffdonor-Liganden als vorteilhaft und führen zur deutlichen Reduktion der Reaktionszeiten und Katalysatorbeladung.[448] Als Kupferquelle können nahezu beliebige Kupferquellen eingesetzt werden. So ist es möglich, Kupfer(II)-Salze zu verwenden, welche *in situ* durch Reduktion oder Komproportionierung in die aktive Kupfer(I)-Spezies umgewandelt werden können. Ein gängiges Reduktionsmittel ist in diesem Zusammenhang Natriumascorbat.[449] Durch den direkten Einsatz von Kupfer(I)-Salzen kann die CuAAC ebenfalls katalysiert werden, um die Bildung von Nebenprodukten wie dem *Glaser*-Kupplungsprodukt zu vermeiden, muss besonders auf den Ausschluss von Sauerstoff geachtet werden.[445, 450]

Der Katalysecyclus der CuAAC kann wie folgt formuliert werden: Sollte keine Kupfer(I)-Spezies direkt eingesetzt worden sein, muss diese erst *in situ* gebildet werden (**I**). Zunächst koordiniert die Kupfer(II)-Spezies an die π-Bindung des terminalen Alkins (**II**), wodurch simultan der p*K*s-Wert des Acetylen-Protons herabgesenkt wird (**III**). Die anwesende Base abstrahiert das Acetylen-Proton, wodurch es zur Bildung des Kupfer-Acetylids kommt (**IV**). Das Kupferzentrum des Acetylids kann nun reversibel an das eingesetzte Azid koordinieren (**V**). Diese Koordination erfüllt in diesem Katalysecyclus eine duale Funktion: so wird zum einen die Elektrophilie des terminalen Azid-Stickstoffatoms erhöht, während es zum anderen die Nucleophilie des β-Acetylenkohlenstoffatoms erhöht. Im nachfolgenden, endotherm verlaufenden Schritt wird ein sechsgliedriger Kupfer-Triazol-Cyclus gebildet (**VI**), hierbei handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Die zweite Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung entsteht im Zuge der durch Anellierung erzeugten Bildung des Kupfertriazolids (**VII**). Im finalen Schritt des Katalysecyclus kommt es zur Freisetzung des aktiven Katalysators und des 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazols mittels Protonierung (**VIII**) (Schema 200).[450] Ein konzertierter Mechanismus kann mittels DFT-Rechnungen ausgeschlossen werden[446]



Schema 200: Katalysecyclus der CuAAC nach *Sharpless*.[450]

Die CuAAC stellt ein vielfach angewendetes synthetisches Werkzeug dar, welches insbesondere im Bereich der Biochemie und Biologie eingesetzt wird, da es die simple Applizierung diverser funktioneller Moleküle wie beispielsweise Farbstoffe ermöglicht.[451] Auch sind 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazole von großer Bedeutung und lassen sich als Linker in der Polymerchemie und in Materialwissenschaften einsetzen.[452] 1,2,3-Triazole können auch als Peptidmimetika aufgrund einer strukturellen Ähnlichkeit hinsichtlich Planarität und Bindungslänge aufgefasst werden. Folglich weisen sie ähnliche biologische und pharmakologische Eigenschaften auf wie die entsprechenden Peptide.[453] Auch sind Triazole häufig auftretende Strukturmotive in biologisch aktiven Systemen und finden in diversen Pharmazeutika Anwendung.[454]

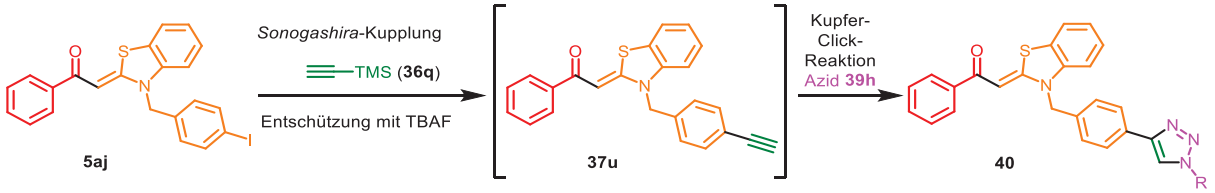
Die CuAAC kann problemlos in Multikomponentenreaktionen integriert werden, da sie eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen aufweist.[455] So bietet es sich an, die CuAAC mit einer *Sonogashira*-Kupplung und der nachfolgenden Entschützung zu kombinieren, um so ausgehend von halogenierten Aromaten die entsprechenden Triazole zu erhalten.[430, 456] Des Weiteren können im Rahmen einer sequentiell Kupfer-katalysierten Alkin-Carboxylierungs-Propagylierungs-Azid-Cycloadditionssequenz 1,2,3-Triazolylmethyl-Arylpropiolate generiert werden.[457] Auch kann die CuAAC um vorgeschaltete Alkinylierungs-Cyclokondensations-Desilylierung erweitert werden, um 4-Pyrazolyl-1,2,3-triazole zu

synthetisieren.[458] Zudem kann die metallkatalysierte CuAAC mit einer enzymatisch katalysierten Aminolyse in einer Drei-Komponenten-Ein-Topf-Sequenz kombiniert werden, um so Zugang zu Amid-gebundenen 1,2,3-Triazolen zu erhalten.[459]

3.7.2 Synthese der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40

Die selektive Generierung der TMS-geschützten alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale und die anschließende Entschützung zu den freien Alkinen, welche auch im Ein-Topf-Verfahren möglich war, erlaubt die explorative Weiterentwicklung der Synthesesequenz. Die relevanteste Möglichkeit zur Erweiterung der Reaktionssequenz stellt die Kupfer-Click-Reaktion dar, welche den Zugang zu den aus photophysikalischer Sichtweise interessanten Strukturmotiven der Triazole ermöglicht. Des Weiteren ermöglicht die Anwendung der Kupfer-Click-Reaktion auf die Stoffklasse der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale den Einsatz in biologischen Systemen beispielsweise zur Anwendung als molekulares Lineal in FRET-Prozessen,[460] da die Kupfer-Click-Reaktion das gängigste Synthesewerkzeug zur Farbstofffunktionalisierung von biologischen Strukturen darstellt.[461]

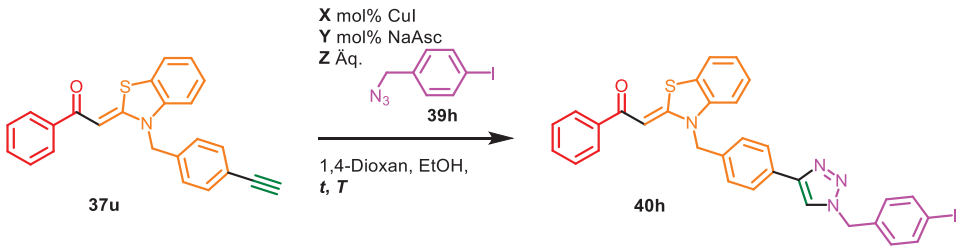
Da sich bereits bei der Implementierung der *Sonogashira*-Reaktion zeigte, dass es aufgrund unerwünschter Nebenreaktionen nicht möglich war, die Synthese ausgehend von Säurechloriden **4** und Benzothiazoliumsalzen **3** zu starten, sollte auch die geplante Ein-Topf-Sequenz vom entsprechenden Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj** aus starten. Somit soll eine neuartige *Sonogashira*-Entschützung-Kupfer-Click-Ein-Topf-Sequenz zu den entsprechenden Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Systemen **40** entwickelt werden (Schema 201).



Schema 201: Geplante *Sonogashira*-Kupfer-Click-Ein-Topf-Sequenz.

Die Bedingungen der *Sonogashira*-Reaktion waren bereits das Ergebnis einer ausgedehnten Optimierungsstudie, daher sollten diese Bedingungen als konstant angenommen werden. Folglich sollte im Rahmen der Entwicklung der Ein-Topf-Sequenz das Augenmerk auf der isolierten Betrachtung und Optimierung des Kupfer-Click-Reaktionsschrittes liegen. Die Optimierung sollte ausgehend vom alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **37u** durchgeführt werden, da wie bereits für die Studie der alkinylierten Systeme, der Fokus auf der Variation der Azide liegen sollte. Als zu verwendendes Azid wurde 4-Iodbenzylazid (**36h**) gewählt, da dieses Azid sich in vergleichbaren Kupfer-Click-Reaktionen als problematisch erwiesen hatte.[455, 462] Aufgrund der vorhergehenden *Sonogashira*-Reaktion muss 1,4-Dioxan als

Solvent präsent sein. Für die Kupfer-Click-Reaktion werden deutlich polarere Lösungsmittel benötigt wie Wasser oder Alkohole, daher wurde als weiteres Co-Solvent, welches in der geplanten Ein-Topf-Sequenz im zweiten Reaktionsschritt zugefügt werden sollte, Ethanol ausgewählt, da sich Ethanol im Zusammenhang mit Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen vielfach bewährt hat. Als Kupferquelle wurde Kupfer(I)iodid gewählt, da es bereits als Co-Katalysator im Zuge der vorangeschalteten *Sonogashira*-Reaktion eingesetzt wurde und daher in der Reaktionslösung anwesend ist. Als korrespondierendes Basensystem wird häufig Natriumascorbat genutzt,[463] daher sollte diese Base auch im Rahmen der hier vorliegenden Reaktion verwendet werden (Schema 202).



Schema 202: Kupfer-Click-Testreaktion zur Darstellung der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme **40**.

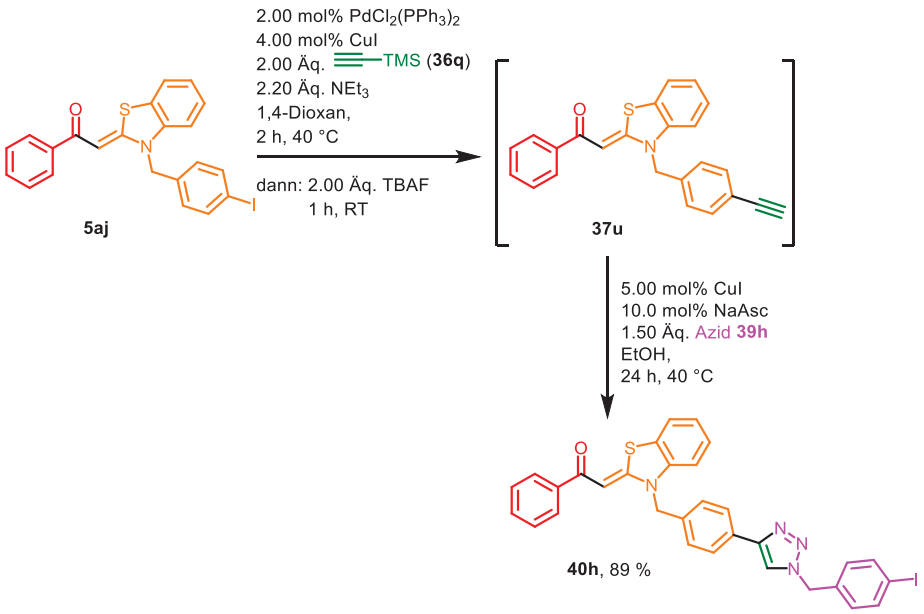
Als Startbedingungen wurden 4.00 mol% CuI gewählt, da dies die vorliegende Menge an Kupferkatalysator in der vorangegangenen *Sonogashira*-Reaktion darstellt. In Anlehnung an die Kupfer-Click-Bedingungen nach *Altavilla*[463] wurde die Menge an Base als doppelt so hoch angesetzt, sodass 8.00 mol% Natriumascorbat verwendet wurde. Es wurden äquimolare Mengen Azid **36h** eingesetzt über einen Zeitraum von 24 h bei Raumtemperatur, wodurch das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von 48 % generiert werden konnte (Tabelle 27, Eintrag 1). Eine Erhöhung der Menge an Katalysator und Base auf 5.00 respektive 10.0 mol% führte zu einer Erhöhung der Ausbeute um 14 %, eine weitere Erhöhung von Katalysator- und Basenmenge konnte keine weitere Verbesserung der Ausbeute erbringen. Eine geringfügige Erhöhung der Azidmenge auf 1.50 Äquivalente resultierte in einer besseren Ausbeute von 68 %, die Verdoppelung der Äquivalente des Azids konnte die Ausbeute nicht weiter steigern. Eine weitere Verbesserung der Ausbeute konnte durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C erreicht werden mit einer Ausbeute von 89 % (Tabelle 27, Eintrag 6). Die schrittweise Erhöhung der Temperatur auf 60 bzw. 80 °C resultierte in einem Einbruch der isolierten Ausbeute des Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **40h** zu 32 %. Zuletzt sollte der Versuch unternommen werden, die Reaktionszeit nach Möglichkeit zu verringern, daher wurden Reaktionszeiten von 8 und 6 h getestet, jedoch konnte die Ausbeute nach Isolierung nicht konstant gehalten werden. Somit konnten die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 6 mit 5.00 mol% Kupfer(I)iodid, 10.0 mol% Natriumascorbat, 1.50 Äquivalente Azid **36h** bei 40 °C über einen Zeitraum von 24 h (Tabelle 27) als optimale Reaktionsbedingungen ausgewählt

werden. Als Bezugsansatzgröße für sämtliche Optimierungsreaktionen wurden 0.300 mmol des alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **37u** gewählt.

Tabelle 27: Optimierungsstudie zur Darstellung Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40**.

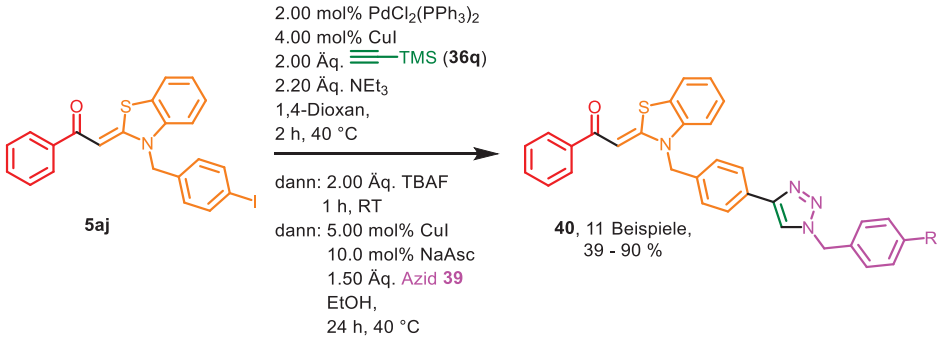
Eintrag	CuI [mol%]	NaAsc [mol%]	Azid **36h** [Äq]	Temperatur *T* [°C]	Zeit *t* [h]	Ausbeute [%]
1	4.00	8.00	1.00	RT	24	48
2	5.00	10.0	1.00	RT	24	62
3	7.00	14.0	1.00	RT	24	59
4	5.00	10.0	1.50	RT	24	68
5	5.00	10.0	2.00	RT	24	66
6	5.00	10.0	1.50	40	24	89
7	5.00	10.0	1.50	60	24	81
8	5.00	10.0	1.50	80	24	32
8	5.00	10.0	1.50	80	8	58
9	5.00	10.0	1.50	40	6	49

Mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen der Kupfer-Click-Reaktion sollte nun die Darstellung des Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **40h** im Ein-Topf-Verfahren ausgehend vom einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5aj** durchgeführt werden. Es zeigte sich jedoch, dass bei einer ersten Testreaktion, die im Zuge der Optimierungsstudie erzielten Ausbeuten von 89 % weit verfehlt wurden, es konnte nur 65 % des gewünschten Produktes erzielt werden. Basierend auf Erkenntnissen aus vorangegangenen Optimierungsstudien[58] wurde angenommen, dass ursächlich für die geringere Ausbeute ein Problem mit dem verwendeten Katalysator besteht. Um die Gesamtmenge an 5.00 mol% Kupfer(I)iodid zu erreichen, wurden im zweiten Reaktionsschritt zu den bereits in der Lösung aufgrund der *Sonogashira*-Reaktion vorhandenen 4.00 mol% Kupfer(I)iodid weitere 1.00 mol% hinzugegeben. Um vergleichbarere Bedingungen wie im Fall der isolierten Kupfer-Click-Einzelschrittreaktion zu erhalten, wurden statt der 1.00 mol% Kupfer(I)iodid 5.00 mol% zur Reaktionslösung gegeben. Diese erhöhte Katalysatorladung ermöglichte schließlich die Isolierung von 89 % des Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **40h** (Schema 203), sodass die tatsächlich die Katalysatormenge als ursächlich für die verringerte Ausbeute im Ein-Topf-Verfahren bezeichnet werden kann.



Schema 203: Darstellung des Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **40h** unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen im Ein-Topf-Verfahren.

Diese optimierten Reaktionsbedingungen konnten nun verwendet werden, um eine Substanzbibliothek von 11 Beispielen der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40** in Ausbeuten zwischen 39 und 90 % zu generieren (Schema 204).

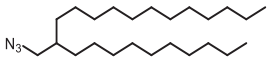
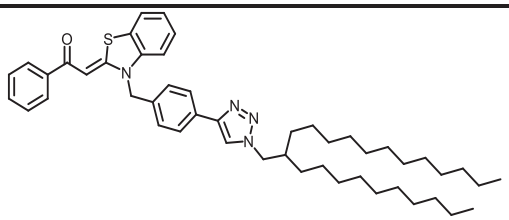
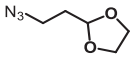
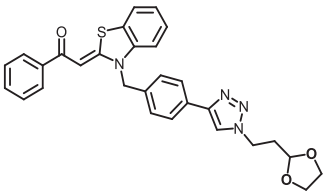
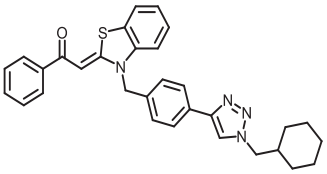
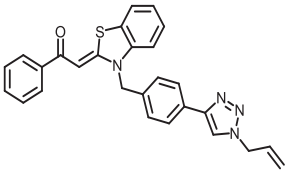
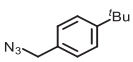
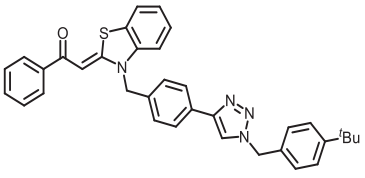
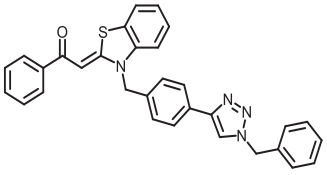


Schema 204: Darstellung Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40** unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen ausgehend von Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj**.

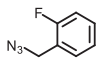
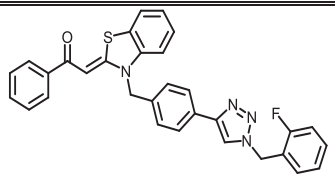
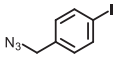
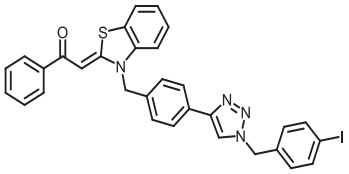
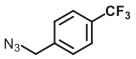
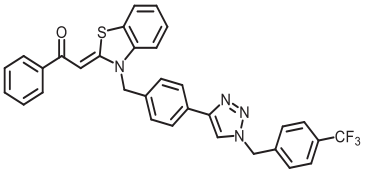
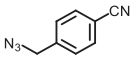
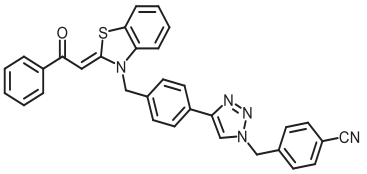
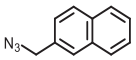
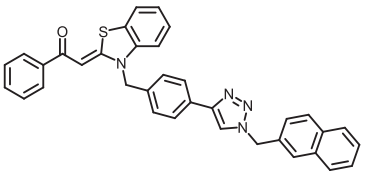
Es war möglich, ausgehend vom iodierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj**, diverse Azide zu den entsprechenden Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen **40** umzusetzen. Hierbei konnten aliphatische Azide wie Schwalbenschwanzazid **39a**, Dioxolanazid **39b**, Cyclohexylmethylazid **39c** oder Allylazid **39d** zur Anwendung kommen, ebenso konnten akzeptor- wie donorsubstituierte Benzylzide genutzt werden, auch mit Substituenten in *ortho*-Position, zudem konnte auch ein Naphthylbenzylazid **39k** erfolgreich umgesetzt werden. Tendenziell lieferten sterisch anspruchsvollere Azide wie das *tert*-Butylbenzylazid **39e** oder das Cyclohexylmethylazid **39c** eine geringere Ausbeute mit 32 bzw. 39 %, auch für das Dioxolan-Derivat **40b** war die Ausbeute geringer als bei den anderen Triazolsystemen, welche Ausbeuten von 75 % und mehr aufwiesen. Auch resultierte der Wechsel der

Substituentenposition von der *para*- in die *ortho*-Position in einem Einbruch der Reaktivität in der terminierenden Kupfer-Click-Reaktion, sodass das Produkt **40g** in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden konnte. Sowohl für das Schwalbenschwanz-Triazol-System **40a** als auch für das Benzylnaphthylazid-System **40k** konnten sehr gute Ausbeuten von 83 und 95 % generiert werden (Tabelle 28).

Tabelle 28: Übersicht der dargestellten Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40**.

Eintrag	Azid **39**	Produkt **40**[a]
1	 **39a**	 **40a**, 83 %
2	 **39b**	 **40b**, 60 %
3	 **39c**	 **40c**, 39 %
4	 **39d**	 **40d**, 87 %
5	 **36e**	 **40e**, 32 %
6	 **39f**	 **40f**, 65 %

Fortsetzung Tabelle 28: Übersicht der dargestellten Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40**.

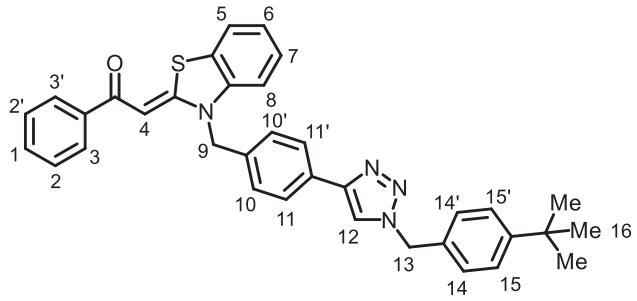
Eintrag	Azid **39**	Produkt **40**[a]
7	 **39g**	 **40g**, 54 %
8	 **39h**	 **40h**, 89 %
9	 **39i**	 **40i**, 75 %
10	 **39j**	 **40j**, 90 %
11	 **39k**	 **40k**, 95 %

[a]: Ausbeute angegeben nach säulenchromatographischer Reinigung.

Sämtliche Produkte **40** wurden im Maßstab einer 0.300 mmol-Reaktion analysenrein erhalten nach einer säulenchromatographischen Reinigung gefolgt von Suspendieren in unpolaren aliphatischen Lösungsmitteln. Mit Ausnahme von Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **40a**, welches als ein gelbes Harz erhalten werden konnte, war es möglich, sämtliche Produkte **40** als gelbe Feststoffe zu isolieren.

3.7.3 Strukturaufklärung der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40

Eine Strukturaufklärung der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale soll anhand des Derivates **40e** erfolgen, es wurden sowohl ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-NMR-Spektren als auch zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC verwendet, außerdem wurden die aufgenommenen Spektren der vorherigen Strukturen, insbesondere der alkinylierten Systeme **37** zu Vergleichszwecken herangezogen. Die Signale für das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Kernmotiv treten für alle Verbindungen **40** bei vergleichbaren Verschiebungen auf, einzig die Signale der entsprechenden Triazol-Komponenten variieren (Schema 205).



Schema 205: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **40e**.

Das charakteristische Signal der Protonen H^{16} der *tert*-Butyl-Gruppe kann bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.30, mit einem Integral von 9 beobachtet werden. Aufgrund der durch das *tert*-Butyl Benzylazid **39h** zweiten Methylengruppe konnte im DEPT-135-Spektrum zwei negative Peaks detektiert werden. Das Signal bei δ 5.56 ist auf die Methylenprotonen H^{9} des Benzylrestes des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motives zurückzuführen, das Signal der Methylenprotonen H^{13} tritt leicht tieffeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.59 auf. Das charakteristische Methin-Proton H^{4} ergibt ein Singulett bei δ 6.85. Wie für Triazol-Systeme üblich, kann das Signal des Triazol-Protons H^{12} deutlich tieffeldverschoben bei δ 8.20 in Form eines Singuletts beobachtet werden. Ein Kreuzpeak zwischen diesem Signal und dem Signal der Methylenprotonen H^{13} des Benzylrestes im NOESY-Spektrum unterstützen diese Annahme. Des Weiteren ermöglicht ein Kreuzpeak NOESY-Spektrum zwischen dem Multiplett bei δ 7.91 – 7.94 und dem Signal des Methin-Protons bei δ 6.85, die Zuordnung des Signals zu den Protonen H^{3} des Aroyl-Restes. Das Multiplett bei δ 7.82 – 7.85 mit einem Integral von ist dem Signal der Protonen H^{15} des Benzylazids zuzuordnen, da das NOESY-Spektrum ein Kreuzpeak zum Signal der Protonen H^{16} der *tert*-Butyl-Gruppe offenbarte. Das Dublett von Dublett bei δ 7.75 kann aufgrund der auftretenden Kopplungskonstanten von ^{3}J = 7.7 Hz und ^{4}J = 0.9 Hz auf das Proton H^{5} des Benzothiazol-Kerns zurückgeführt werden. Das Multiplett bei δ 7.20 – 7.29 entstammt der Überlagerung zweier Signale, zum einen des Protons H^{6} des Benzothiazols und zum anderen

des Signales der beiden Protonen H^{14} des Benzylazids. Diese Zuordnung kann anhand diverser Kreuzpeaks im COSY-Spektrum sowie Kreuzpeaks zum Signal des Protons H^6 und gleichzeitig zum Signal der benachbarten Protonen H^{15} und der Methylenprotonen H^{13} im NOESY-Spektrum getroffen werden. Schlussendlich ist das Multiplett bei chemischen Verschiebungen von δ 7.33 – 7.43 mit einem Integral von 9 die Folge der Überlagerung der Signale der Protonen H^1 und H^2 des Aroyl-Restes, der Signale der Protonen H^7 und H^8 des Benzothiazols und der vier Protonen H^{10} und H^{11} des Benzylrestes des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Motives, da dieses Multiplett Kreuzpeaks zu diversen Signalen im NOESY-Spektrum aufweist, so beispielsweise zum Signal der Methylenprotonen H^9, dem Signal des Triazol-Protons H^{12}, zum Signal des Protons H^5 des Benzothiazols und zum Signal der Protonen H^3 des Aroyl-Restes. Nachfolgend ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **40e** mit den entsprechenden Signalzuordnungen dargestellt (Abbildung 131).

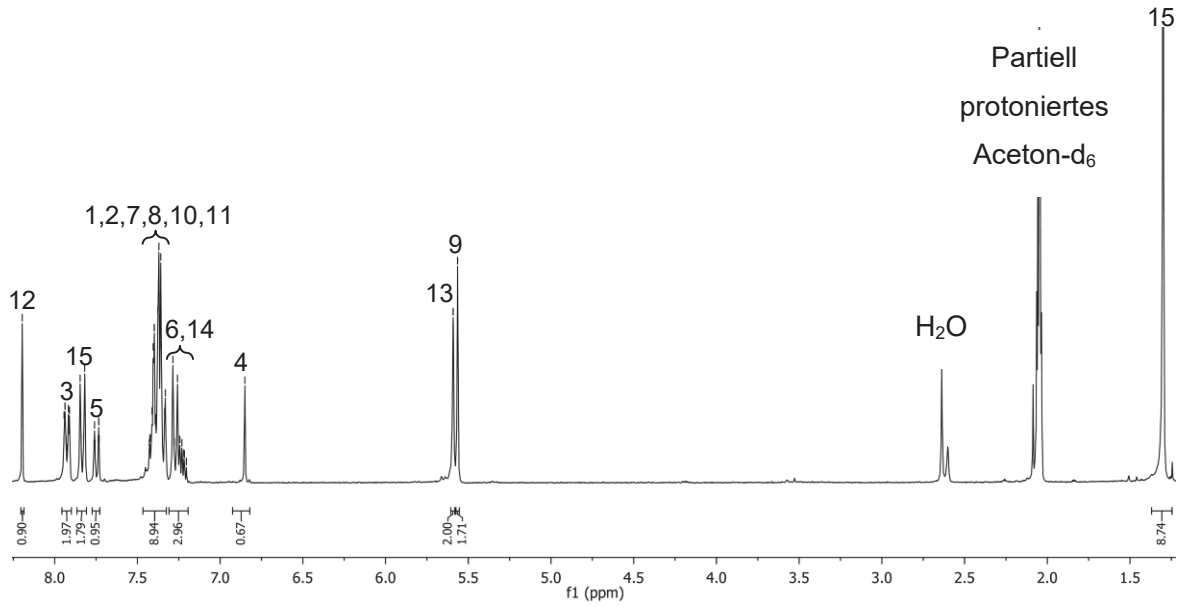
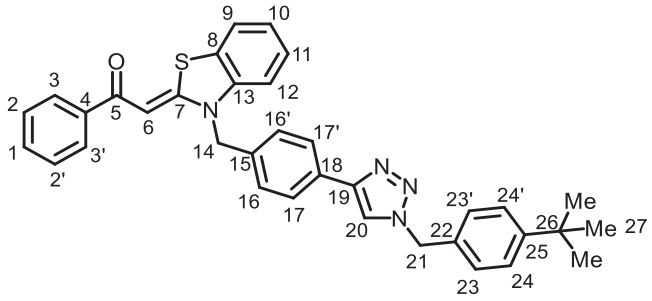


Abbildung 131: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **40e** (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 293 K).

Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **40e** können alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne gefunden und eindeutig unter Zuhilfenahme des zugehörigen DEPT-135-Spektrums sowie der entsprechenden HSQC- und HMBC-Spektren zugeordnet werden (Schema 206).



Schema 206: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **40e**.

Die Methylkohlenstoffkerne C^{26} der *tert*-Butyl-Gruppe erzeugen ein hochfeldverschobenes Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 31.6, der korrespondiere quartäre Kohlenstoffkern der *tert*-Butyl-Gruppe kann dem Signal bei δ 35.0 zugeordnet werden. Die negativen Signale im 135-DEPT-NMR-Spektrum klassifizieren die Signale bei δ 49.6 und 54.0 als sekundäre Kohlenstoffkerne und sind folglich auf die benzylischen Kohlenstoffkerne C^{14} und C^{21} zurückzuführen. Aufgrund der entsprechenden Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum kann das Signal bei δ 49.6 Kohlenstoffkern C^{14} und das Signal bei δ 54.0 Kohlenstoffkern C^{21} zugeordnet werden. Der eindeutige HSQC-Kreuzpeak zwischen dem Signal des Methin-Protons im ^{1}H-NMR-Spektrum und dem Signal bei δ 88.3 ermöglicht die Zuordnung zum entsprechenden Kohlenstoffkern C^{21}. Analoges gilt für die Signale der Kohlenstoffkerne C^{12} und C^{9}, welche aufgrund der Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum den Signalen bei δ 111.4 und 121.2 zugeordnet werden können. Die anderen beiden Kohlenstoffkerne C^{10} und C^{11} des Benzothiazol-Gerüsts ergeben jeweils ein Signal bei δ 123.2 und 123.8. Ein weiteres, eindeutig zu identifizierendes Signal, welches vom Carbonyl-Kohlenstoffkern C^{5} erzeugt wird, tritt hochfeldverschoben bei δ 184.2 auf. Der zentrale Kohlenstoffkern C^{7} der Thiazol-Einheit erzeugt ein Signal bei δ 162.3 aufgrund der direkten Bindung zum Schwefel und zum Stickstoff. Das HMBC-Spektrum erlaubt durch das Auftreten eines Kreuzpeaks die eindeutige Zuordnung des Signals bei δ 151.8 dem quartären Kohlenstoffkern C^{19} des Triazols, welches durch die direkte Bindung an das Stickstoffatom hochfeldverschoben auftritt. Ein Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Signal der *tert*-Butylgruppe erlaubt die Zuordnung des Signales bei δ 147.6 zum Kohlenstoffkern C^{25}. Die beiden Signale quartärer Kohlenstoffkerne bei δ 140.5 und 140.9 können aufgrund der im HMBC-Spektrum auftretenden Kreuzpeaks zu den Signalen der Methylenprotonen des Benzylrestes sowie den Signalen der Protonen des Benzothiazols den Kohlenstoffkernen C^{13} und C^{15} zugeordnet werden. Analog war es möglich, das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei δ 135.5 dem Kohlenstoffkern C^{22} zuzuordnen, da im HMBC-Spektrum der Kreuzpeak zum Signal der Methylenprotonen des Benzyltriazolmotivs beobachtet werden konnte. Der Kohlenstoffkern C^{18} erzeugt aufgrund der Kopplung zum Proton des Triazols einen Kreuzpeak, daher ist diesem Kern das Signal bei einer chemischen

Verschiebung von δ 133.8 zuzuordnen. Das HSQC-Spektrum zeigte einen Kreuzpeak zwischen dem Signal des Protons des Triazols und dem Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns bei δ 131.4. Daher ist dieses Signal auf den Kohlenstoffkern C^{20} zurückzuführen. Ein schwacher Kreuzpeak zwischen dem Signal des Methin-Protons und dem Signal bei δ 131.8 lässt darauf schließen, dass dieses Signal durch den quartären Kohlenstoffkern C^4 hervorgerufen wird. Da im ^{1}H-NMR-Spektrum das Signal der Protonen H^3 der Aroyl-Einheit eindeutig identifiziert werden konnte, können die Kohlenstoffkerne C^3 und C^2 den Signalen bei δ 128.9 und 128.6 durch die erwarteten Kreuzpeaks im HSQC- wie auch im HMBC-Spektrum zugeordnet werden. Ein Vergleich mit vorherigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen anderer Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale legen den Schluss nahe, dass der Kohlenstoffkern C^8 sich verantwortlich zeichnet für das Auftreten des Signals bei δ 128.0. Aufgrund der größeren Nähe zu den Heteroatomen und den beobachteten HMBC-Kreuzpeaks sind die Signale bei δ 127.94 und 127.88 auf die Kohlenstoffkerne C^{17} und C^{23} der Benzylreste zurückzuführen. Die geringere Intensität des Signals bei δ 127.4 in Kombination mit einem Kreuzpeak zu den entsprechenden Protonensignalen des Aroyl-Restes deuten an, dass dieses Signal vom Kohlenstoffkern C^1 generiert wird. Das Signal bei δ 126.5 kann aufgrund des Kreuzpeaks zu den Methylenprotonen des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals im HMBC-Spektrum dem Kohlenstoffkern C^{16} zugeordnet werden. Analog erlaubt der Kreuzpeak zwischen dem Signal bei δ 126.0 und dem Signal der *tert*-Butyl-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum die eindeutige Zuordnung zum aus dem Benzylazid stammenden Kohlenstoffkern C^{24}. Somit war es möglich, sämtliche auftretende Signale zuzuordnen und diese Zuordnung begründet darzulegen. Nachfolgend ist zur vereinfachten Visualisierung das ^{13}C-NMR-Spektrum inklusive der Signalzuordnungen abgebildet (Abbildung 132).

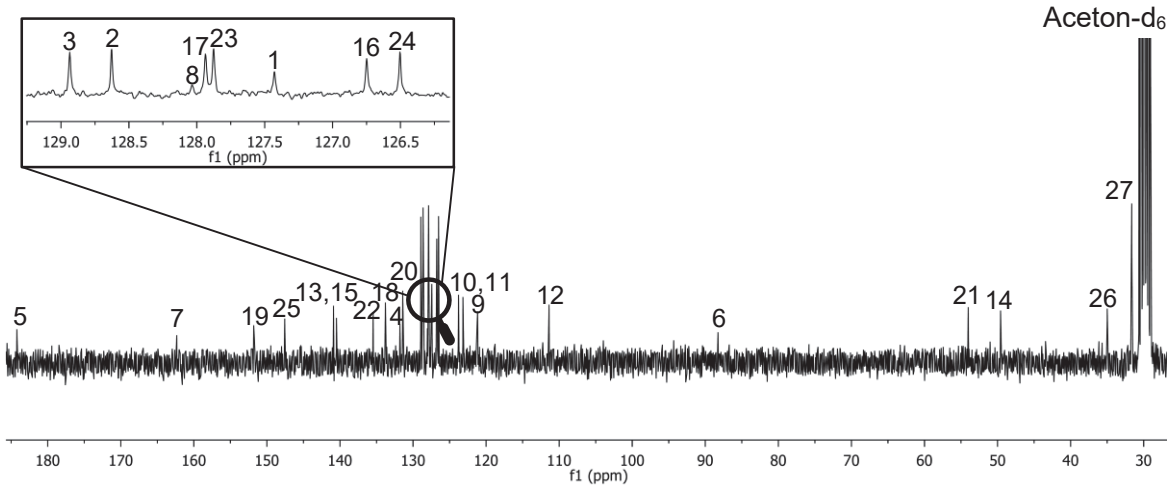


Abbildung 132: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **40e** (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 293 K).

3.7.4 Photophysikalische Eigenschaften der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale 40

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40** offenbart einen vergleichbaren Trend wie im Falle der alkinylierten Systeme **37**. Da bei dieser Verbindungsklasse die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente identisch gehalten wurde, ergibt sich ein nahezu identisches Verhalten für sämtliche Beispiele dieser Verbindungsklasse, die unterschiedlichen verwendeten Azide haben nahezu keinerlei Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore in solubilisierter Form. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **37** kann im Falle der Triazol-Systeme **40** nur noch ein einziges Absorptionsmaximum detektiert werden, welches bei Wellenlängen zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 381 und 383 nm auftritt und eindeutig dem Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zuzuordnen ist. Die Triazol-Einheiten erzeugen im Gegensatz zu den Alkin-Systemen der Derivate **37** keine weiteren Absorptionsmaxima. Die resultierenden Absorptionskoeffizienten ε rangieren in Bereichen zwischen 24400 und 39400 L · mol^{-1} · cm^{-1}, wobei die aliphatisch substituierten Triazol-Systeme tendenziell geringere Absorptionskoeffizienten aufweisen. Sämtliche Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40** lumineszieren zusätzlich blau in Ethanol. Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f unterschritten jedoch die Nachweisgrenze von 0.01. Auch zeigen alle Verbindungen ein sehr ähnliches Fluoreszenzverhalten, das Emissionsmaximum $\lambda_{max(Em.)}$ liegt zwischen 434 und 436 nm mit *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ um 3150 cm^{-1} (Abbildung 133).

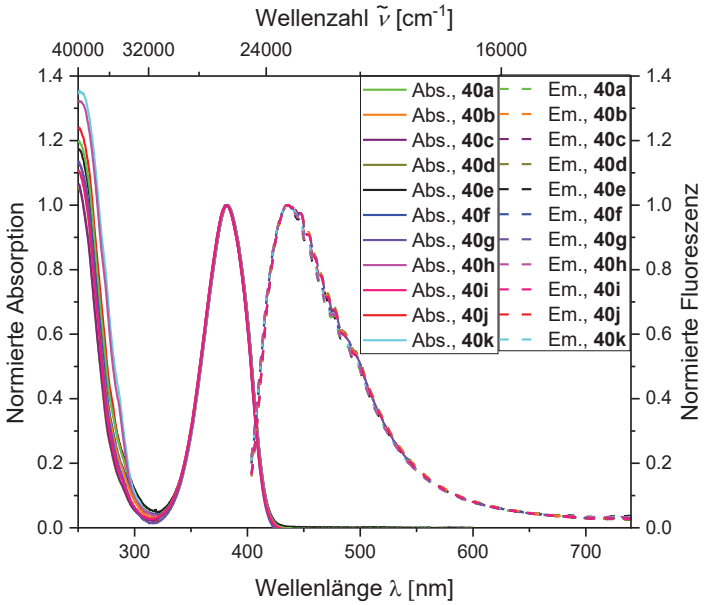


Abbildung 133: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **40** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$).

Der Einfluss der verwendeten Azide und der daraus gebildeten Triazol-Systeme auf die Festkörperfluoreszenz ist erheblich größer als auf die photophysikalischen Eigenschaften in Lösung, die Gründe dafür liegen in der zuvor postulierten Bedeutung der 4-Benzylposition, welche durch die Wahl verschiedenster Triazole über einen großen Bereich variiert werden konnten. Zwar ist die Bandbreite der Emissionsfarben geringer als bei Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen mit diversifizierten Substituenten am Aroyl-Rest, wie die subsummierende Abbildung 43 der Einflussfaktoren der einzelnen Substituenten am Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper auf die photophysikalischen Eigenschaften illustriert. Die vorliegenden Triazol-Systeme fluoreszieren im Festkörper blau bis grünlich mit Emissionsmaxima $\lambda_{max(Em.)}$ in Bereichen zwischen 456 und 530 nm. Es kann zusätzlich bei ausgewählten Derivaten ein zweites Emissionsmaximum beobachtet werden. Dies gilt für nahezu sämtliche benzylischen Triazol-Systeme. Offenkundig tritt hier ein vergleichbarer Effekt auf wie bei den einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen. Durch die Anwesenheit einer weiteren benzylischen Funktionalität kann es zur Ausbildung neuartiger *Through-space*-Wechselwirkungen[125, 131] kommen, welche möglicherweise ursächlich für das Auftreten weiterer Emissionsmaxima sind und folglich Einfluss auf das beobachtete Emissionsverhalten nehmen. Zur Überprüfung dieser Hypothese wäre die Erzeugung für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle sinnvoll, da diese Informationen bezüglich der Interaktionen und der entsprechenden Kristallpackung enthalten würden und in Kombination mit *Hirshfeld*-Analysen und einer dezidierten Gegenüberstellung mit den bereits für die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsysteme erhobenen Daten diese Hypothese verifizieren könnten. Jedoch war es bislang nicht möglich, für die Triazol-Systeme **40** Kristalle zu züchten. Dies kann der verbesserten Löslichkeit der Systeme **40** in einer Vielzahl an organischen Lösungsmitteln zugeschrieben werden. Dass für Verbindung **40h**, welche eine 4-Iod-Substituenten am Triazol-Benzyl aufweist, ausschließlich ein Emissionsmaximum im Festkörper beobachtet werden kann, kann plausibilisiert werden mittels der Erkenntnisse, welche für die einfachen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale erhalten wurden. Die Abhängigkeit der Festkörperemission von der Substituentengröße in *para*-Stellung konnte in Kapitel 3.2.4 bereits hinlänglich diskutiert werden. Daher liegt in diesem Fall der Schluss nahe, dass aufgrund der Überlagerung des Emissionsmaximums des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörpers ein großer Iod-Substituent am Triazol-Benzyl die Intensität des sekundären Emissionsmaximums so weit verringert, dass es nicht mehr detektiert werden kann. Die signifikanteste hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums konnte für 4-Iodbenzyltriazol-Derivat **40h** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 465 nm, das am weitesten bathochrom verschobene Maximum konnte aufgrund der hohen Akzeptorstärke für das Cyano-substituierte Derivat **40j** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 465 nm beobachtet werden. Einzig für das Schwalbenschwanz-Triazol-Derivates **40a**, welches ausschließlich in Form eines gelben Harzes gewonnen werden konnte, war es nicht möglich, eine Festkörperemission zu detektieren (Abbildung 134).

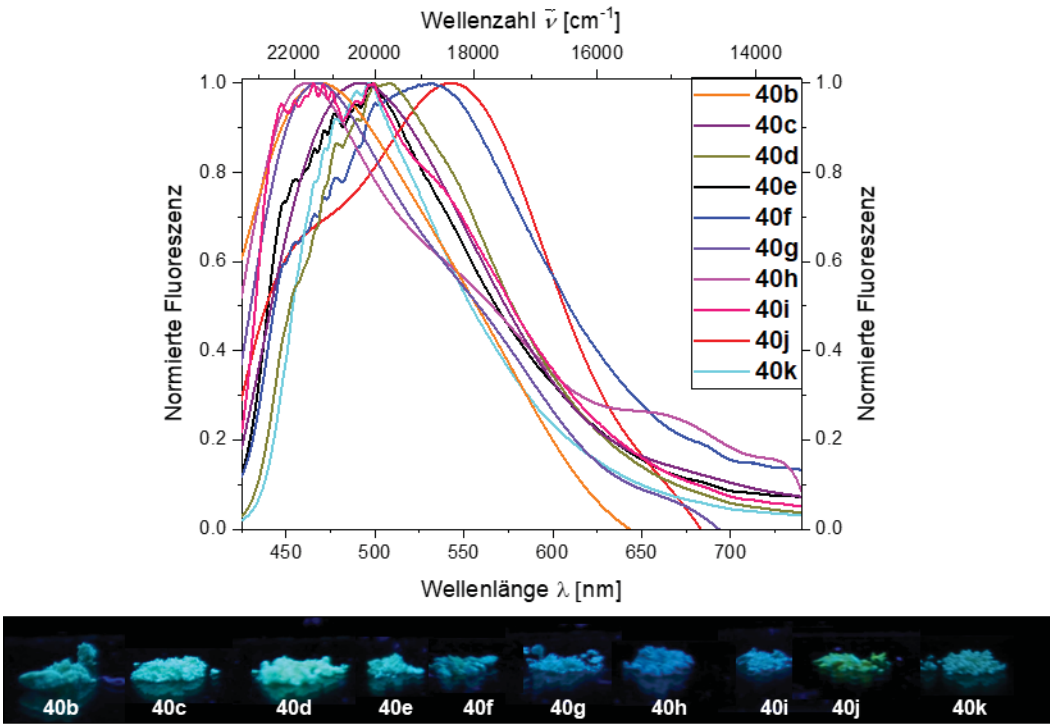
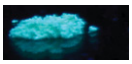
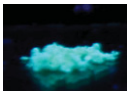
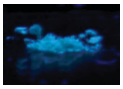
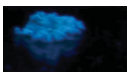
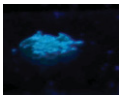


Abbildung 134: Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **40** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) und Festkörperemission der Verbindungen **40** unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

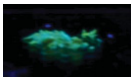
Bei Betrachtung der Festkörperfluoreszenzquantenausbeuten zeigt sich eine tendenziell markant höhere Φ_f im Vergleich sowohl zu den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsystemen **5** als auch zu den präkursiven alkinylierten Systemen **37**. So rangiert Φ_f bei sämtlichen investigierten Systemen bei mindestens 0.14 bis 0.16, für Cyclohexylmethyl-Triazol **40c**, *o*-Fluorbenzyl-Triazol **40g**, 4-Iodbenzyl-Triazol **40h** sowie für 4-Cyanobenzyl-Triazol **40j** konnten leicht erhöhte Φ_f von 0.20 bis 0.24 beobachtet werden. Dies spricht zum einen dafür, dass die Akzeptorsubstitution am Triazol-Benzylrest konstruktiv wirkt hinsichtlich der Quantenausbeute, zum anderen kann auch wiederum von einer Abstandsabhängigkeit von Φ_f ausgegangen werden, da ein großer Iod-Substituent sich verstärkend auf die Quantenausbeute auswirkt, obwohl dieser nicht direkt am chromophoren System beteiligt ist. Quantenchemische Berechnungen legen nahe, dass sowohl ein Fluor-Substituent in *ortho*-Position des Benzyls als auch ein Cyclohexylmethyl-Rest zu einer weiteren Verdrillung des Rests an der Triazol-Komponente führen, sodass nahezu ein 90°-Winkel erreicht wurde. Dies scheint ebenfalls die Verstärkung der Quantenausbeute im Festkörper zu fördern. Ursächlich könnten hier ebenfalls die in Kapitel 3.1.2.2 erläuterten *Through-space*-Interaktionen sein, welche durch diese Verdrillung verstärkt werden. Naphthylmethyl-Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **40k** weist mit 0.46 eine für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal sehr hohe Φ_f auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Naphthyl-System ein eigenständiges chromophores System darstellt, welches zur Emission des Systems beiträgt. Zudem kann auch hier eine Verstärkung der *Through-space*-Interaktionen angenommen werden aufgrund der Vergrößerung des

π-Systems von Benzol zu Naphthyl. Die mit Abstand größte Festkörperfluoreszenz-quantenausbeute konnte für das Ethyldioxalan-substituierte Triazolsystem **40b** mit Φ_f = 0.73 beobachtet werden. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass im Vergleich zu anderen Systemen keine benzylische Funktionalität vorliegt, welche *Through-space*-Interaktionen eingehen könnte, einzig das Triazol-System könnte potentiell solche Wechselwirkungen eingehen. Eine mögliche Erklärung dieses gesteigerten Emissionsverhaltens wären die Bildung von Festkörperclustern, nicht nur von den entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen, sondern auch von den Dioxolan-Einheiten als sogenannte nichtaromatischen festkörperemissiven Heteroatomclustern,[129b, 130a, 131, 464] welche offenkundig eine massive Verstärkung von Φ_f bewirken (Tabelle 29).

Tabelle 29: Photophysikalische Eigenschaften der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b]	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$[d] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[e]
1	**40a**	383 (29100)	435	3120	-	-
2	**40b**	381 (24400)	435	3260	460 (0.73)	
3	**40c**	382 (37800)	435	3190	470, 505 (0.22)	
4	**40d**	382 (33900)	435	3190	500 (0.16)	
5	**40e**	383 (37400)	434	3070	456, 499 (0.14)	
6	**40f**	383 (26700)	435	3120	471, 533 (0.14)	
7	**40g**	382 (32300)	435	3190	470 (0.24)	
8	**40h**	382 (31200)	436	3240	465 (0.21)	
9	**40i**	382 (39400)	435	3190	466, 499 (0.15)	

Fortsetzung Tabelle 29: Photophysikalische Eigenschaften der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b]	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$[d] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[e]
10	**40j**	382 (28100)	435	3190	454, 530 (0.20)	
11	**40k**	382 (25300)	435	3190	496 (0.46)	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: c = 10^{-7} M, T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$; [c]: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max(Abs.)} - \tilde{\nu}_{max(Em.)}$, [d]: T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$, [e]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Die Untersuchung der AIEE-Eigenschaften der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme **40** offenbart das bereits für die alkinylierten Systeme **37** beobachtete typische Verhalten, welches exemplarisch für Schwalbenschwanztriazol-Derivat **40a** und Naphthylmethyl-Derivat **40k** erläutert werden soll. Bevor es zur Aggregatbildung kommt, kann für beide Beispiele nur eine sehr schwache Grundfluoreszenz bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 435 nm mit Φ_f = 0.01 detektiert werden. Wie aufgrund vorheriger Kenntnisse erwartet, kann der Beginn der Aggregation im Falle des deutlich unpolaren Systems **40a** bereits ab einem Wassergehalt von über 40 % beobachtet werden. Zurückzuführen ist dies erneut auf die verstärkte sterische Hinderung, wodurch π-π-Wechselwirkungen reduziert werden und gleichzeitig der AIEE-Effekt verstärkt wird sowie die simultan erhöhten hydrophoben Wechselwirkungen. Das Maximum der Emission der aggregierten Lösung war bei einem Wassergehalt von 60 % zu verzeichnen, wobei Φ_f den Maximalwert von 0.07 erreichte. Interessanterweise zeigen bereits die Emissionsspektren sowie die optische Betrachtung der Aggregatlösungen einen klaren Wechsel der Aggregatformen. Zum Zeitpunkt der beginnenden Aggregation bei einem Wassergehalt von 50% tritt das Emissionsmaximum erneut bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 435 nm auf. Ab einem Wassergehalt von 60 % tritt das Emissionsmaximum hingegen bathochrom verschoben bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm auf. Dies entspricht einer Verschiebung um circa 3000 cm^{-1}. Zudem kann bei Betrachtung des Absorptionsspektrums der aggregierten Lösung bei 50 % Wasser ein deutlich ausgeprägteres Streuverhalten beobachtet werden als beim Absorptionsspektrum der aggregierten Lösung bei 60 % Wasser. Letztlich kann nahezu instantan nach Ansetzen der Aggregatlösung eine Koagulation und ein Ausfallen der Aggregate beobachtet werden (Abbildung 135). Zusammengenommen deuten die Indizien allesamt darauf hin, dass die zunächst formierten Aggregate eine eher amorphe Struktur aufweisen und aufgrund der hohen Hydrophobie des Systems in der polaren Umgebung des Ethanol/Wasser-Gemisches zu einer zügigen Präzipitierung neigen. Bei einem weiter erhöhten Wassergehalt können sich diese

eher amorphen Aggregate nicht mehr bilden. Stattdessen kommt es mutmaßlich zur Formierung von mizellaren Strukturen, so wie es bereits für die alkinylierten Systeme postuliert wurde (Abbildung 128). Hierbei würden sich die hydrophoben Schwalbenschwanzreste im Inneren der Mizellen zusammenlagern, wobei die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale die äußere Kontaktfläche zum umgebenden Medium bilden würden. Dies würde auch erklären, warum die Emissionsintensität mit zunehmend steigendem Wassergehalt nicht signifikant einbricht, das Streuverhalten deutlich weniger ausgeprägt auftritt und die möglichen mizellaren Aggregate deutlich länger stabil in den Lösungen vorliegen und nicht präzipitieren. Zur Bestätigung dieser Hypothese wäre wiederum eine mikroskopische Untersuchung der entsprechenden Aggregatlösungen von großem Interesse.

Naphthylmethyl-Derivat **40k** zeigt eine beginnende Aggregation ab einem Wassergehalt von über 60 %. Das Maximum der Emissionsintensität ist bei einem Wassergehalt von 70 % erreicht mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm und Φ_f = 0.12. Die höhere Intensität sowie die höhere Φ_f kann, wie bei der Festkörperemission dem vergrößerten π-Systems und ausgeprägteren *Through-space*-Interaktionen zugeschrieben werden. Die weitere Erhöhung führt zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximum zu 500 nm, sowie zu einem Absinken der Emissionsintensität. Dies könnte der Koagulation der Aggregate und den verstärkten, destruktiven π- π-Wechselwirkungen zugeschrieben werden (Abbildung 135).

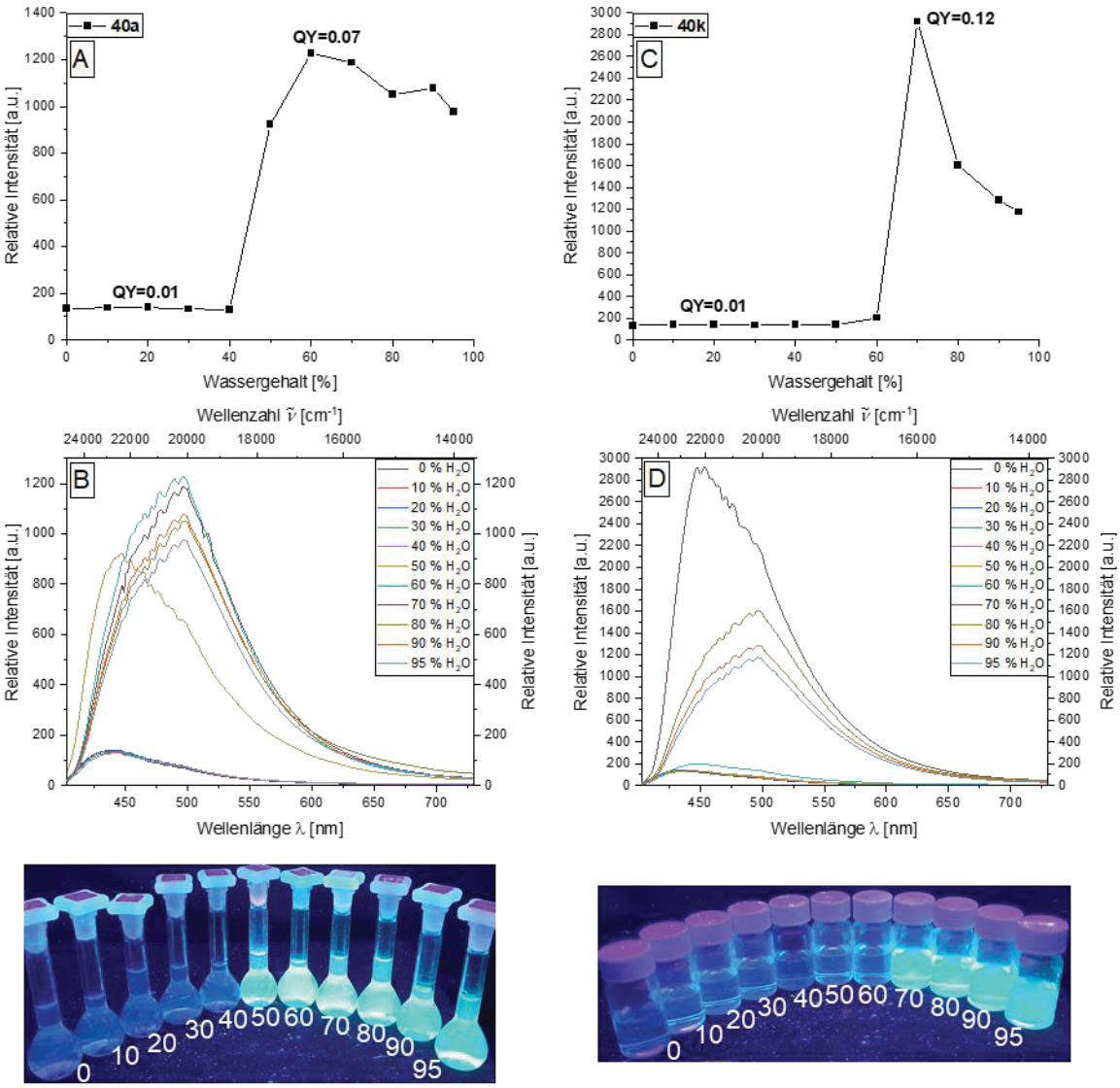


Abbildung 135: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A** und **C**) und Emissionsspektren der Verbindungen **40a** (**B**) und **40k** (**D**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIEE-Emissionseigenschaften der Verbindung **40a** und **40k** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

3.7.5 Fazit

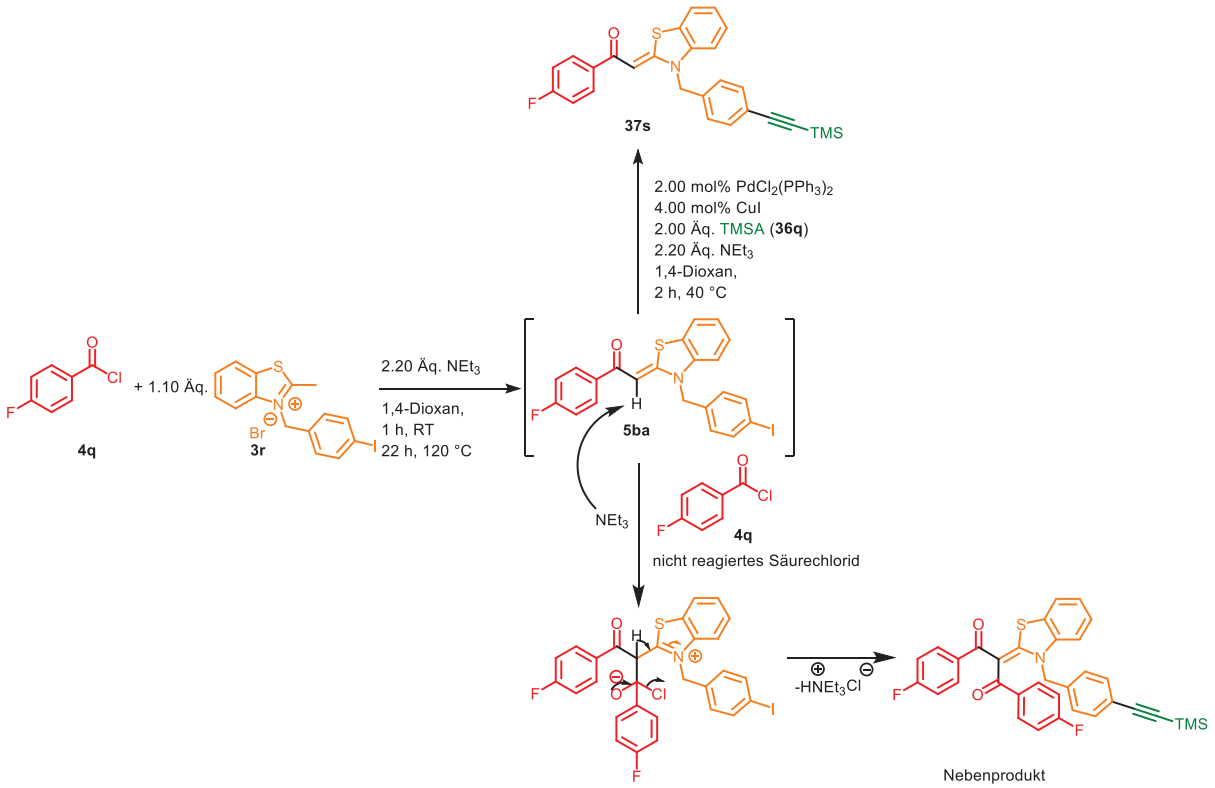
Die Etablierung einer direkten, schnellen und einfachen *Sonogashira*-Entschützungs-Kupfer-Click-Ein-Topf-Sequenz ermöglichte den Aufbau einer Substanzbibliothek von 11 Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **40** ausgehend von 4-Iodbenzyl-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen. Diese Synthesesequenz erlaubt den Einsatz von diversen aliphatischen, allylischen wie auch benzylischen Aziden. Mittels dieser Sequenz können folglich emissive Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, deren Emissionseigenschaften durch Variation des Substituentenschlüssels dezidiert eingestellt werden, ausgehend von iodierten Derivaten mit Aziden zur Reaktion gebracht werden. Dies ermöglicht beispielsweise den direkten Einsatz in biologischen Systemen zur Fluoreszenzmarkierung, als Chromophor für Abstandsmessungen in Biomolekülen mittels FRET oder auch zur Visualisierung von Aggregationsphänomenen von Biomolekülen.[464b, 465]

Die Wahl des Azids beeinflusst das Absorptions- und Emissionsverhalten der Triazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **40** nahezu nicht, dafür konnte ein deutlich ausgeprägterer Einfluss auf das Emissionsverhalten im Aggregat und im Festkörper beobachtet werden. Das generierte Triazol-System erlaubt eine deutliche Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper. Als plausibelste Hypothese wurden hierfür *Through-space*-Interaktionen sowie das Auftreten von nichtaromatischen festkörperemissiven Heteroatomclustern[131, 466] herangezogen, diese Hypothesen sollten durch weitergehende mikroskopische Untersuchung und Kristallstrukturanalysen untermauert werden können. Vergleichbare Effekte konnten auch im Falle des AIEE-Verhaltens beobachtet werden. Zudem konnten hier, wie auch für die alkinylierten Systeme, diverse Indizien für einen Wechsel der Aggregatformen und die Bildung von mizellaren Aggregaten im Falle von hydrophoben Systemen gefunden werden. Hier wären ebenfalls weiterführende Untersuchungen der erhaltenen Aggregate mittels CLSM- und TEM-Mikroskopie geeignet, um diese Indizien zu erhärten.

3.8 Aroylierte-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41

3.8.1 Synthese der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41

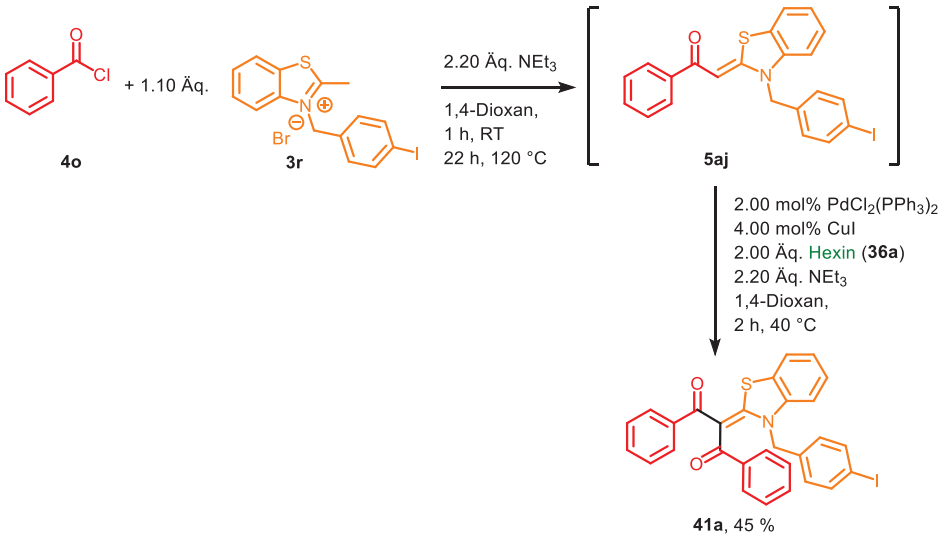
In Kapitel 3.6 wurde dargelegt, dass die Implementierung einer Additions-Eliminierungs-*Sonogashira*-Ein-Topf-Sequenz ausgehend von Säurechloriden **4** und Benzothiazoliumsalzen **3** zu den alkinylierten Aryol-*S,N*-Ketenacetalen **37** nicht möglich war aufgrund einer auftretenden Nebenreaktion. Es konnte im Rahmen der NMR-spektroskopischen Untersuchung ein erhöhter Signalsatz für die Signale des Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Motivs gefunden werden. Zudem zeigte die massenspektrometrische Untersuchung, dass neben den erwarteten alkinylierten Produkten **37** und dem intermediär gebildeten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5** noch ein weiterer Massenpeak auftauchte, welcher ein um 122 höheres *m/z* bei Verwendung von 4-Fluorbenzoylchlorid (**4q**) und ein um 104 höheres *m/z* bei Verwendung von Benzoylchlorid (**4o**) aufwies. Die Abhängigkeit dieses Phänomens von der Natur der eingesetzten Säurechlorid-Komponente legt den Schluss nahe, dass ein zweites Säurechlorid an die entsprechende Verbindung addiert. Der Abstand der Peaks von Neben- und Hauptprodukt entspricht der protonierten Masse des entsprechenden Benzoyl-Bausteins abzüglich eines Wasserstoffatoms (Schema 207).



Schema 207: Auftretende, unerwartete Nebenreaktion bei der Reaktionsführung der *Sonogashira*-Sequenz im Ein-Topf-Verfahren ausgehend von Säurechlorid **4** und Benzothiazoliumsalz **3**.

Es ist daher folgerichtig anzunehmen, dass nach der Bildung eines Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Intermediates eine weitere basenkatalysierte Additions-Eliminierungs-Reaktion ablaufen kann. Das im zweiten Reaktionsschritt erneut hinzugegebene Triethylamin begünstigt diese Reaktion zusätzlich. Das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal kann als Nucleophil nicht umgesetztes Säurechlorid angreifen, sodass ein zwitterionisches Intermediat formuliert werden kann. Die Abstraktion des Methin-Protons ist durch die räumliche Nähe sowie der daraus resultierenden negativen induktiven Effekte erleichtert, sodass die Basizität des Triethylamins hierfür ausreicht. Es kommt zur Bildung des aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal sowie des Triethylammoniumchlorids, welches aus der Lösung ausfällt.

Auch weitergehende Versuche, die alkinylierten Produkte im Ein-Topf-Verfahren zu generieren, führten zu keinem Erfolg. So wurde beispielsweise auf die Zugabe weiterer Base im *Sonogashira*-Reaktionsschritt komplett verzichtet oder anstelle von Triethylamin die *Hünig*-Base verwendet, jedoch kam es unverändert zur Bildung des aroylierten Nebenproduktes. Im Fall der Ein-Topf-Reaktion mit Zugabe von 1-Hexin (**36a**) im *Sonogashira*-Reaktionsschritt konnte *Yannic Hartmann* ausschließlich das benzoylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **41a** in einer Ausbeute von 45 % erhalten. Eine Bildung des alkinylierten Produktes oder des alkinylierten aroylierten Produktes konnte hingegen nicht beobachtet werden (Schema 208).

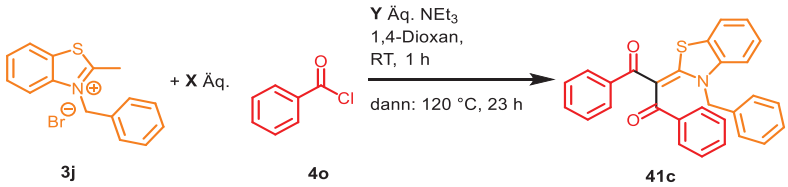


Schema 208: Darstellung des ersten aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **41a** im Rahmen der *Sonogashira*-Ein-Topf-Sequenz mit Hexin (**36a**).

Diese Nebenreaktion konnte im Rahmen der Darstellung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsysteme nicht beobachtet werden, obwohl das Triethylamin im Überschuss vorlag und gemäß dünnschichtchromatographische Untersuchung die Mehrheit der Synthesen ebenfalls nicht zum durchgängig vollständigen Umsatz des Säurechlorids führten. Daher liegt die Schlussfolgerung nahe, dass diese Additions-Eliminierungsreaktion zu den aroylierten Systemen **41** ausschließlich in aprotischen Lösungsmitteln erfolgen kann, da im Falle der

Synthesen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** Ethanol als Co-Solvent eingesetzt wurde. Die *Sonogashira*-Reaktion erfordert hingegen die Abwesenheit von protischen Solventien, weshalb diese Reaktionen in reinem 1,4-Dioxan durchgeführt wurden und folglich die Aroylierung stattfinden konnte. Es wurde auch eine Testreaktion unter Addition von Ethanol durchgeführt, in diesem Fall konnte die Bildung der aroylierten Verbindung nicht beobachtet werden. Die *Sonogashira*-Reaktion lief ebenfalls nicht ab, sodass ausschließlich das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Intermediat isoliert werden konnte.

Es sollten nun selektiv die aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** dargestellt werden. Hierzu wurde zunächst eine Optimierungsstudie hinsichtlich der eingesetzten Menge an Säurechlorid **4** und Aminbase durchgeführt (Schema 209).



Schema 209: Aroylierungs-Testreaktion für die Optimierungsstudie zur Darstellung aroylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**.

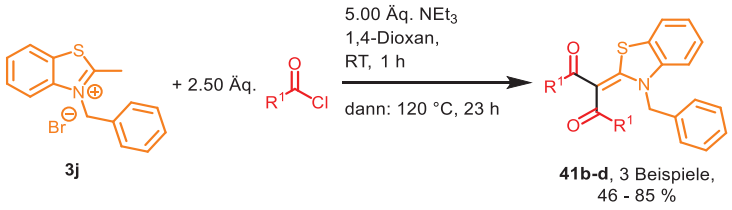
Die Mehrheit der Reaktionsparameter wurde konstant gelassen, da sowohl die Reaktionszeit als auch die Reaktionstemperatur als essentiell für die Generierung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale anzusehen ist, gleiches gilt auch für die Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel.

Es wurden zunächst äquimolare Mengen von Benzothiazoliumsalz **3j** und Benzoylchlorid (**4o**) eingesetzt, wobei eine Ausbeute nach Isolierung von 43 % erhalten werden konnte. Die schrittweise Erhöhung der Menge an Benzoylchlorid (**4o**) führte zu einer Erhöhung der isolierten Ausbeute, wobei ab einem Verhältnis der Edukte von 1:4 die Ausbeute wieder leicht zurückging. Da aus Gründen der Ökonomie die eingesetzte Menge an Benzoylchlorid (**4o**) auf das nötige Mindestmaß reduziert werden sollte, um eine optimale Ausbeute zu erzielen, wurden 2.50 Äquivalente Benzoylchlorid (**4o**) verwendet. Es konnte somit die bis dato beste Ausbeute mit 67 % erhalten werden, weshalb diese Menge an Säurechlorid für die folgenden Ansätze verwendet wurde. Die Menge an eingesetzter Base wurden zunächst analog zu den allgemeinen Bedingungen der Synthese der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mit 2.20 Äquivalenten gewählt. Diese Menge wurde nach anschließend in 1.00 Äquivalentschritten erhöht, wobei die maximale Ausbeute bei der Verwendung von 5.00 Äquivalenten Triethylamin erreicht war. Eine weitere Erhöhung der Basenmenge führte zu keiner Steigerung der Ausbeute (Tabelle 30).

Tabelle 30: Optimierungsstudie zur Darstellung aroylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**.

Eintrag	Säurechlorid [Äq.]	NEt_3 [Äq.]	Ausbeute [%]
1	1.00	2.20	43
2	2.00	2.20	64
3	3.00	2.20	66
4	4.00	2.20	57
5	2.50	2.20	66
6	2.50	3.00	67
7	2.50	4.00	70
8	2.50	5.00	78
9	2.50	6.00	74

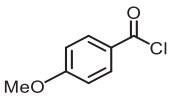
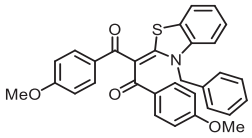
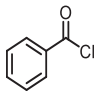
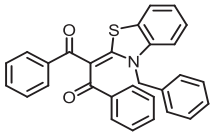
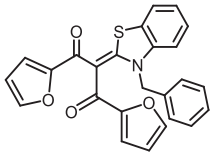
Sämtliche Optimierungsreaktionen wurden mit einer Ansatzgröße von 0.300 mmol realisiert. Die optimierten Bedingungen erlaubten nun die Synthese symmetrischer aroylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41b** - **41d**, welche sich aus zwei identischen Aroyl-Einheiten konstituieren (Schema 210).



Schema 210: Synthesesequenz zur Darstellung symmetrisch aroylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**.

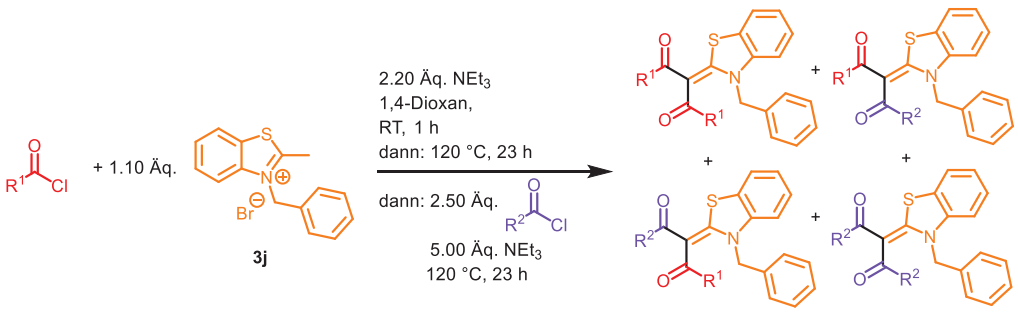
Mittels dieser Sequenz war es möglich, drei symmetrisch aroylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale darzustellen in Ausbeuten von 46 bis 85 % (Tabelle 31). Neben dem bereits vorgestellten doppelt benzoylierten System **41c** konnte sowohl ein Derivat mit zwei Methoxybenzoylresten (**41b**) als auch ein Derivat mit zwei Furoylresten (**41d**) erfolgreich synthetisiert werden. Die Ausbeute des dimethoxysubstituierten Derivats **41b** ist signifikant niedriger, vermutlich aufgrund der durch die Methoxygruppe gesenkten Elektrophilie des entsprechenden Säurechlorids **4b**. Ausgehend von 4-Cyanobenzoylchlorid (**4al**) und Benzothiazoliumsalz **3j** ließ sich zudem das gewünschte Derivat mit zwei Cyanobenzoylresten nicht erhalten. Stattdessen wurde ausschließlich das Cyano-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cd** isoliert. Der stark elektronenziehende Charakter des Cyano-Substituenten erniedrigt die Nucleophilie des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals offenbar so weit, dass eine Aroylierung nicht mehr möglich ist.

Tabelle 31: Übersicht der dargestellten symmetrischen aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41b-d**.

Eintrag	Säurechlorid **4**	Produkt **41**[a]
1[b]	 **4b**	 **41b**, 46 %
2	 **4o**	 **41c**, 76 %
3[b]	 **4ar**	 **41d**, 85 %

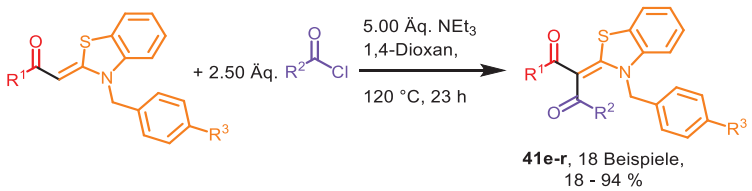
[a]: Ausbeute angegeben nach säulenchromatographischer Reinigung; [b]: Die Synthesen und Reinigungen wurden von *Yannic Hartmann* unter Anleitung durchgeführt.

Neben den symmetrischen aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen sollten zusätzlich auch unsymmetrische aroylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, also Systeme mit zwei unterschiedlichen Aroyl-Einheiten, dargestellt werden. Zunächst wurde versucht, diese Derivate analog zu den symmetrischen Systemen im Ein-Topf zu herzustellen. Das erste Säurechlorid **4** wurde hierfür zunächst hinzugesetzt und nach 23 h Reaktionszeit das Zweite sowie 5.00 Äquivalente der Aminbase. Es war jedoch nicht möglich, die unsymmetrischen aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** analysenrein zu erhalten, da ausschließlich Gemische bestehend aus allen vier denkbaren aroylierten Systemen erhalten wurden (Schema 211). Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Umsatz zum Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper nicht vollständig ablief, weshalb beide Säurechloride für die zweite Additions-Eliminierungsreaktion verfügbar waren. Da eine Trennung dieser Derivate nicht möglich war, wurde auf die Durchführung der Synthese im Ein-Topf-Verfahren verzichtet.



Schema 211: Unselektive Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung unsymmetrisch aroylierter Systeme **41**.

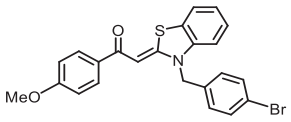
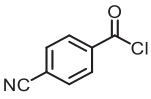
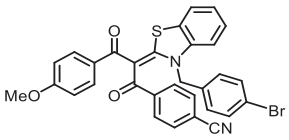
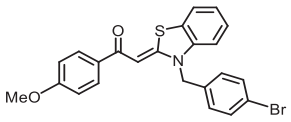
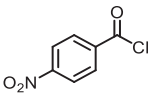
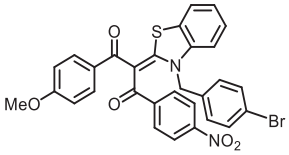
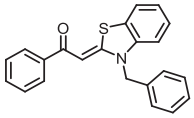
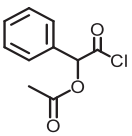
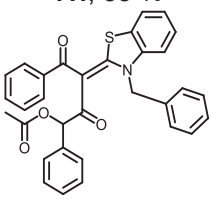
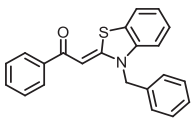
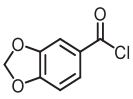
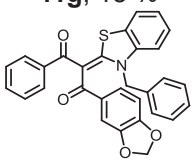
Stattdessen wurde zunächst der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper in einer separaten Reaktion aufgebaut und in einer nachfolgenden Reaktion mit einem weiteren Säurechlorid umgesetzt. Dieser nachfolgende Schritt verlief unter Verwendung von 5.00 Äquivalenten Triethylamin in 1,4-Dioxan bei einer Temperatur von 120 °C über einen Zeitraum von 23 h (Schema 212). Die Reduktion der Menge an eingesetztem Säurechlorid und Triethylamin führte jedoch zu einer Reduktion der Ausbeute.



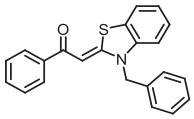
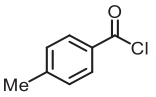
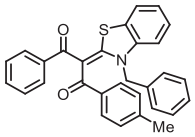
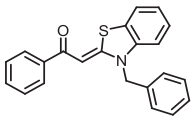
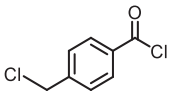
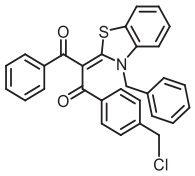
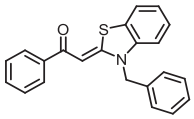
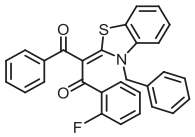
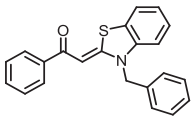
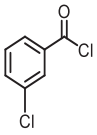
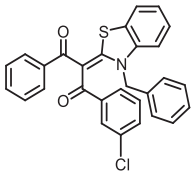
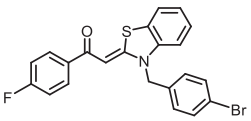
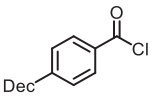
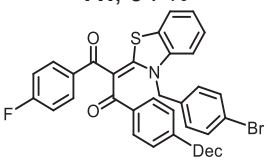
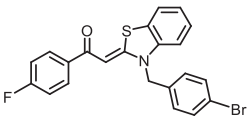
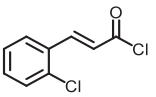
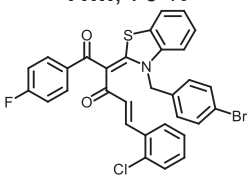
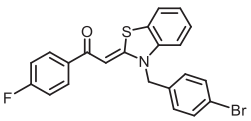
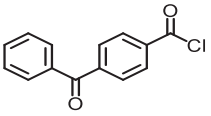
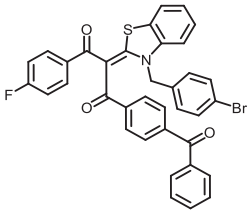
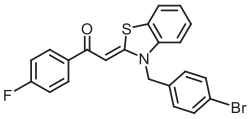
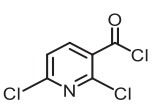
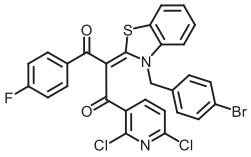
Schema 212: Synthesesequenz zur Darstellung unsymmetrisch aroylierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**.

Diese Additions-Eliminierungsreaktion ermöglichte den Aufbau einer Substanzbibliothek von 15 unsymmetrisch aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **41** in Ausbeuten zwischen 18 und 93 %. Nachfolgend sind die synthetisierten Derivate in einer Tabelle dargestellt (Tabelle 32).

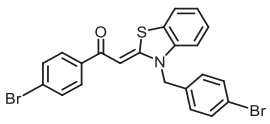
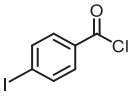
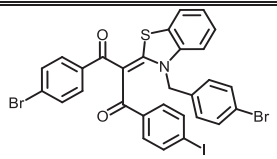
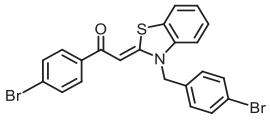
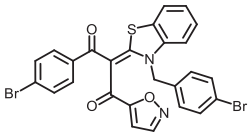
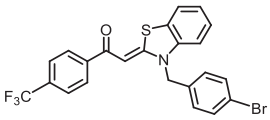
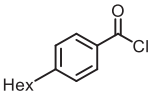
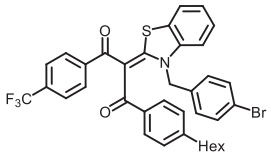
Tabelle 32: Übersicht der dargestellten unsymmetrischen aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41e-s**.

Eintrag	Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5**	Säurechlorid **4**	Produkt **41**[a]
1[b]	 **5d**	 **4al**	 **41e**, 94 %
2	 **5d**	 **4an**	 **41f**, 55 %
3	 **5ab**	 **4bh**	 **41g**, 18 %
4	 **5ab**	 **4f**	 **41h**, 66 %

Fortsetzung Tabelle 32: Übersicht der dargestellten unsymmetrischen aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41e-s**..

Eintrag	Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5**	Säurechlorid **4**	Produkt **41**[a]
5	 **5ab**	 **4j**	 **41i**, 93 %
6	 **5ab**	 **4l**	 **41j**, 66 %
7	 **5ab**	 **4s**	 **41k**, 77 %
8	 **5ab**	 **4y**	 **41l**, 94 %
9	 **5az**	 **4h**	 **41m**, 70 %
10	 **5az**	 **4h**	 **41n**, 87 %
11	 **5az**	 **4ap**	 **41o**, 76 %
12	 **5az**	 **4ax**	 **41p**, 51 %

Fortsetzung Tabelle 32: Übersicht der dargestellten unsymmetrischen aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41e-s**.

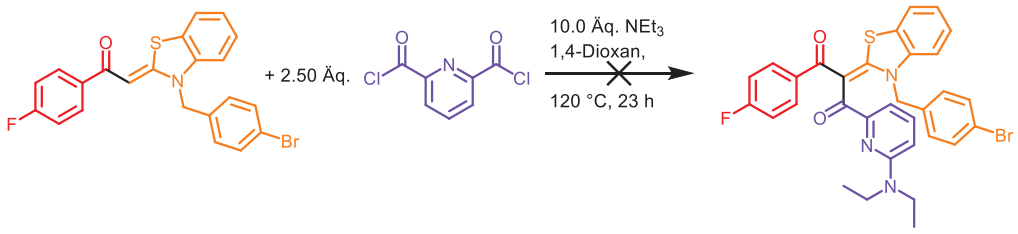
Eintrag	Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5**	Säurechlorid **4**	Produkt **41**[a]
13	 **5bq**	 **4ag**	 **41q**, 78 %
14	 **5bq**	 **4at**	 **41r**, 63 %
15	 **5cb**	 **4i**	 **41s**, 74 %

[a]: Ausbeute angegeben nach säulenchromatographischer Reinigung; [b]: Die Synthesen und Reinigungen wurden von *Yannic Hartmann* unter Anleitung durchgeführt.

Es war möglich, eine Vielzahl an unterschiedlich substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **5** in der neuen Additions-Eliminierungssequenz umzusetzen. Es wurden sowohl Benzyl- als auch 4-Brombenzylreste toleriert, es konnten sowohl elektronenschiebende und -ziehende und halogenierte Substituenten an der Aroyl-Komponente eingesetzt werden. Nur stark elektronenziehende Reste wie Cyano-Substituenten oder Dimethylamino-substituierte Systeme führten nicht zu einer Produktbildung. Es konnten außerdem unterschiedliche Säurechloride verwendet werden. So war es möglich, heterocyclische Säurechloride, ebenso wie *ortho*- und *meta*-substituierte Säurechloride zu verwenden. Zudem wurden elektronenziehende und -schiebende Substituenten sowie ein Cinnamoylchlorid toleriert. *O*-Acetylmandelsäurechlorid ließ sich ebenfalls einsetzen, wobei die Verwendung dieses Säurechlorids die geringste Ausbeute von allen aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen mit 18 % lieferte. Die Ausbeuten der anderen Derivate betrug für nahezu sämtliche Beispiele über 60 %. Nur im Falle des 2,6-Dichloropyridinoylchlorid **4ax** konnte aufgrund des sterischen Anspruchs der Substituenten und des elektronendefizitären Charakters dieses Säurechlorids eine Ausbeute von 51 % erzielt werden. Mit Ausnahme von Derivat **41m**, welches aufgrund des *n*-Decylrestes in Form eines gelben Harzes vorliegt, konnten sämtlichen aroylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** in Form von gelben oder orangen Feststoffen erhalten werden. Alle Feststoffe ließen sich nach säulenchromatographischer Reinigung und anschließendem Suspendieren mit unpolaren Lösungsmitteln im Ultraschallbad analysenrein isolieren.

Aliphatische Säurechloride konnten in dieser Reaktionssequenz nicht umgesetzt werden, da als Konkurrenzreaktion eine Deprotonierung des Säurechlorids auftrat. So war bei

Verwendung von Pimeloylchlorid keine Produktbildung zu verzeichnen. Ebenso wurde versucht, als Elektrophil Kohlenstoffdisulfid, Cronoylchlorid als auch ein Silan einzusetzen. Die Verwendung von Enamin-Systemen oder *Michael*-Systemen als Elektrophil-Komponenten stellte sich ebenfalls als nicht produktiver Reaktionsweg dar, es wurden ausschließlich die entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Edukte zurückgewonnen. Folglich scheint diese Reaktionssequenz auf die Verwendung von aromatischen Säurechloriden als Elektrophil beschränkt zu sein. Des Weiteren wurden 4-Phenylbenzoylchlorid (**4m**), Fluorenoylchlorid (**4ay**), Carbamoylchlorid (**4ba**) und Phenothiazinoylchlorid (**4bc**) eingesetzt, allerdings führten diese Elektrophile ebenfalls nicht zu den gewünschten Produkten **41**. Ursächlich für dieses Verhalten könnte der hohe sterische Anspruch dieser Edukte sein. Ähnliches gilt auch für die Verwendung von 2-Brombenzoylchlorid (**4af**), der sterische Anspruch des Bromatoms führt zu einer stärkeren Verdrillung des Aroyl-Systems aus der Ebene des Benzothiazols, weshalb eine produktbildende Reaktionsführung nicht beobachtet werden konnte. Es werden folglich *ortho*-substituierte Säurechloride in der Additions-Eliminierungsreaktion nur toleriert, wenn die *ortho*-Substituenten einen geringen sterischen Anspruch aufweisen wie im Fall des 2-Fluorbenzoylchlorid (**4s**), welches zum aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **41k** umgesetzt werden konnte. Es wurde außerdem versucht, den gefundenen Reaktionsweg zur Synthese von erweiterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen zu nutzen, wofür Pyridin-2,6-dicarbonylchlorid **4bf** und 10.0 Äquivalente Triethylamin eingesetzt wurden (Schema 213). Ziel war es, wie in Kapitel 3.2.7 geschildert, zunächst den nucleophilen Angriff des Triethylamins unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid und Ethylchlorid zu forcieren, gefolgt vom nucleophilen Angriff des deprotonierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, um somit das entsprechende aroylierte System zu erhalten. Jedoch konnte diese geschilderte Reaktion nicht beobachtet und das avisierte Zielmolekül nicht isoliert werden.

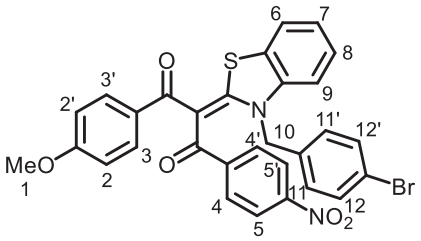


Schema 213: Geplante Darstellung eines aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals unter Ausnutzung des nucleophilen Angriffs von Triethylamin an Pyridindicarbonylchlorid (**4bf**).

3.8.2 Strukturaufklärung der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41

Die Strukturaufklärung der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** erfolgt mittels ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren sowie unter Verwendung zweidimensionaler NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC.

Als exemplarische Verbindung, anhand welcher die Strukturaufklärung vollzogen werden soll, wurde **41f** ausgewählt. Zunächst wird die Zuordnung der charakteristischen Protonensignale durchgeführt (Schema 214).



Schema 214: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **41f**.

Die Bildung der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** kann, wie zuvor bereits erläutert, zum einen anhand des auftretenden, um die Masse einer Aroyl-Einheit erhöhten Massenpeak identifiziert werden. Zum anderen konnte das charakteristische Signal des Methin-Protons nicht mehr detektiert werden. Dies stellt ebenfalls ein klares Indiz für die Aroylierung der Systeme dar.

Die Protonen H^{1} der Methoxygruppe ergeben ein klares hochfeldverschobenens Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 3.75. Ein weiteres charakteristisches Signal des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, welches auf die Methylenprotonen H^{10} zurückzuführen ist, tritt bei δ 5.46 auf. Die Protonen H^{11} des Benzylrests sind verantwortlich für das auftretende Multiplett-Signal bei δ 6.70 – 6.73, da ein Kreuzpeak im NOESY-Spektrum zu den Signalen der Methylenprotonen H^{10} eine räumliche Nähe anzeigt. Das Multiplett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 6.57 – 6.62 wird durch die Protonen H^{12} des Benzylrests erzeugt. Auch hier kann ein Kreuzpeak zwischen diesem Signal und dem zuvor zugeordneten Signal der Protonen H^{11} des Benzylrests als Indikation herangezogen werden. Ein Kreuzpeak im NOESY-Spektrum zwischen dem Multiplett-Signal bei δ 7.14 – 7.18 und dem Signal der Methoxygruppe erlaubt des Weiteren die Zuordnung dieses Signal zu den Protonen H^{2} des ersten Aroyl-Restes. Daraus resultierend ist es möglich, das Multiplett-Signal bei δ 7.29 – 7.34 auf die Protonen H^{3} des Aroyl-Restes zurückzuführen, da ein entsprechender Kreuzpeak zwischen diesem Signal und dem Signal der Protonen H^{2} des ersten Aroyl-Restes auftritt. Das tieffeldverschobene Multiplett-Signal mit einem Integral von 3 bei chemischen Verschiebungen von δ 7.92 – 7.97 wird durch das Proton H^{6} des Benzothiazols sowie die Protonen H^{5} der Nitro-

Aroyl-Gruppe erzeugt. Diese Zuordnung konnte durch den Vergleich mit vorherigen Spektren der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Systeme getroffen werden. Die Tieffeldverschiebung des Signals der Protonen H^5 ist durch den Effekt des Nitro-Substituenten zu begründen. Das Multiplett bei δ 7.38 – 7.47 ist damit aufgrund eines Kreuzpeaks im zweidimensionalen NOESY-Spektrum mit dem Signal der Protonen H^5 und H^6 dem überlagerten Signal der Protonen H^4 der Nitro-Aroyl-Gruppe sowie der Protonen H^7, H^8 und H^9 des Benzothiazol-Motivs zuzuschreiben. Subsummierend ist nachfolgend das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **41f** mit der entsprechenden Protonenzuordnung abgebildet (Abbildung 136).

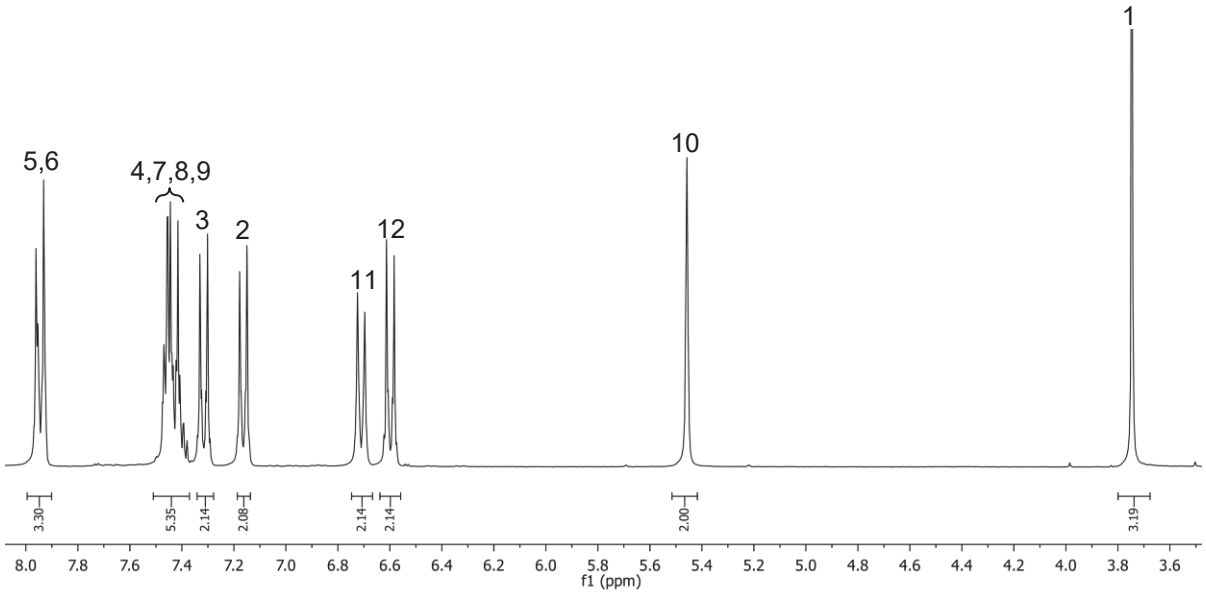
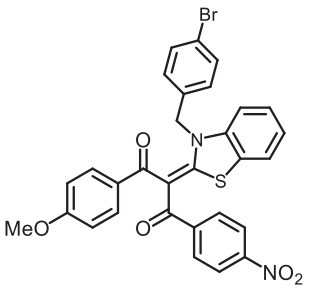


Abbildung 136: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **41f** (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 293 K).

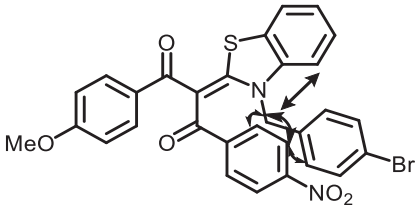
Aufgrund der sterischen Hinderung bei einer angenommen *Z*-Konfiguration der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** wurde zunächst von einer *E*-Konfiguration dieser Verbindungsklasse ausgegangen (Schema 215).



Schema 215: *E*-konfigurierte Verbindung **41f**.

Als Beweis dieser Konfiguration müssten ausschließlich Kreuzpeaks zwischen den Signalen der Protonen des Benzylrestes sowie den Signalen der Protonen des Benzothiazol-Motivs auftreten. Jedoch konnten neben diesen Kreuzpeaks noch weitere Kreuzpeaks gefunden werden, welche trotz der angenommenen sterischen Hinderung eine *Z*-Konfiguration der

Doppelbindung belegen. So können zusätzlich mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie Kontakte zwischen den Methylenprotonen H^{10} des Benzylrestes bei δ 5.46 und den Protonen der Nitro-Aroyl-Gruppe H^4 und H^5 bei δ 7.38 – 7.47 und bei δ 7.92 – 7.97 gefunden werden. Es lassen sich ebenso Kontakte zwischen den Protonen H^5 der Nitro-Aroyl-Gruppe bei δ 7.92 – 7.97 und den am Aromaten gebundenen Protonen H^{11} des Benzylrestes bei δ 6.70 – 6.73 beobachten. Daher kann ein Erhalt der *Z*-Konfiguration des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals bei weiterer Aroylierung konstatiert werden (Schema 216).



Schema 216: Auswahl an relevanten, auftretenden Kontakten im NOESY-Spektrum.

Nachfolgend sind relevante Ausschnitte des NOESY-Spektrums abgebildet. Die eingezeichneten schwarzen Linien indizieren hierbei die relevanten Kreuzpeaks, welche die Z-Konfiguration der Doppelbindung belegen (Abbildung 137).

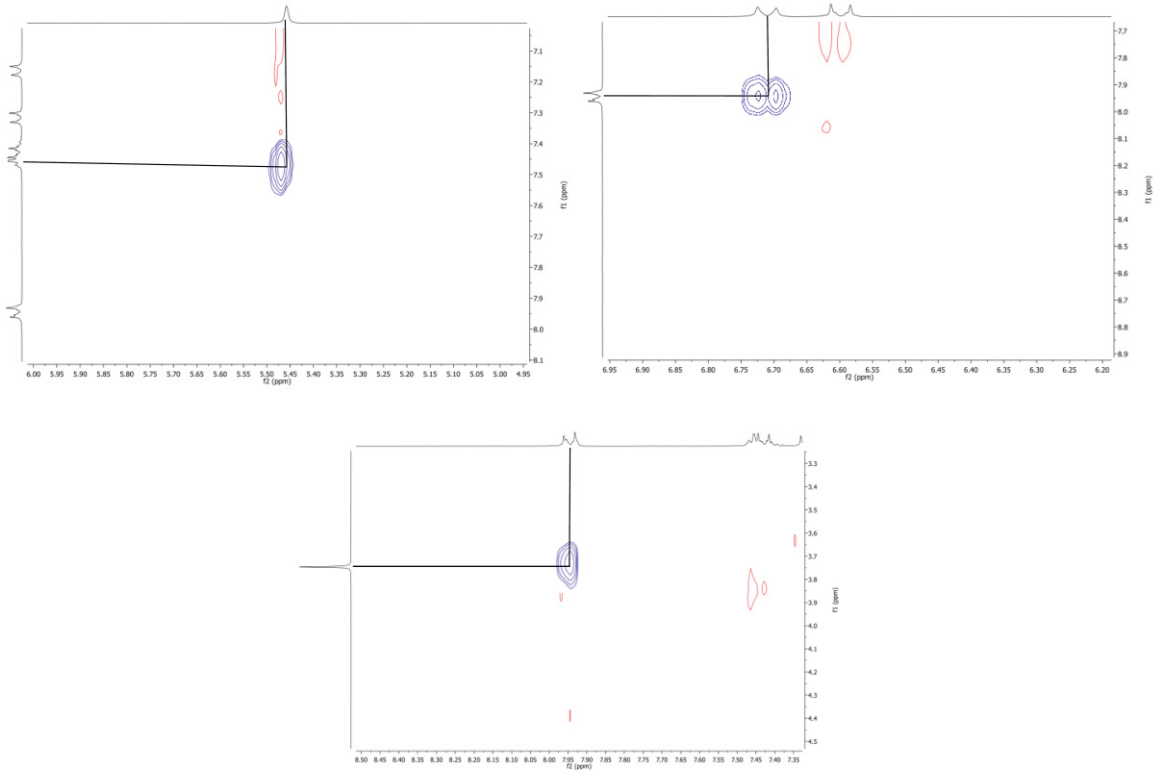
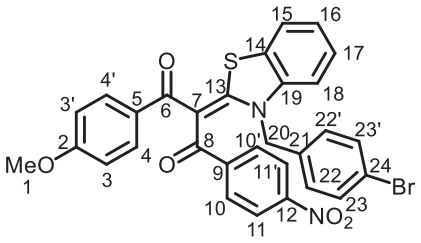


Abbildung 137: Ausgewählte Bereiche des NOESY-Spektrums von Verbindung **41f** (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **41f** kann ebenfalls zum Strukturbeweis herangezogen werden. Alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne konnten durch die gewonnenen Erkenntnisse aus dem entsprechenden DEPT-135-Spektum sowie den HSQC- und HMBC-Spektren gefunden und eindeutig zugeordnet werden (Schema 217).



Schema 217: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **41f**.

Ein negativer Peak im DEPT-135-Spektrum erlaubt die eindeutige Zuordnung des Signals bei einer chemischen Verschiebung von δ 52.2 zum Signal des Kohlenstoffkerns C^{20} des Benzylrestes. Das ebenfalls hochfeldverschobene Signal bei δ 55.8 wird durch den Kohlenstoffkern C^{1} der Methoxygruppe hervorgerufen. Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei δ 108.3 kann dem Kohlenstoffkern C^{7} zugeschrieben werden, an welchem die Aroyl-Reste miteinander verknüpft sind. Ein Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum Signal des korrespondierenden Protons zeigt, dass das Signal bei δ 113.3 durch den Kohlenstoffkern C^{18} des Benzothiazols erzeugt wird. Analog kann das Signal bei δ 114.1 dem Kohlenstoffkern C^{3} zugeschrieben werden aufgrund des Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum zum direkt gebundenen Proton. Aufgrund der Bindung zum Bromatom kann dem Kohlenstoffkern C^{24} das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei einer chemischen Verschiebung von δ 121.9 zugesprochen werden. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei δ 186.7 ist auf eine Überlagerung der Signale der beiden Carbonyl-Kohlenstoffkerne C^{6} und C^{8} zurückzuführen. Kohlenstoffkern C^{2} erzeugt ein Signal bei δ 165.1. Diese Zuordnung kann aufgrund eines Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zum Signal der Methoxyprotonen getroffen werden. Der Vergleich zu den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Vorläuferverbindungen erlaubt die Zuordnung des Signals bei δ 163.7 zum Kohlenstoffkern C^{13} des Thiazols. Der Nitro-gebundene Kohlenstoffkern C^{12} ist verantwortlich für das Signal bei δ 148.5. Ein auftretender Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zwischen dem Signal der Protonen H^{5} der Nitro-Aroyl-Gruppe und dem Signal bei δ 141.4 im ^{13}C-NMR-Spektrum ermöglicht die Zuordnung dieses Signals zum Kohlenstoffkern C^{9} der Nitro-Aroyl-Gruppe. Die beiden quartären Kohlenstoffkerne C^{5} und C^{21} erzeugen jeweils ein Signal bei δ 134.4 und 134.1. Diese Zuordnung beruht auf den auftretenden Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum zu den Signalen der Protonen der Aroyl-Einheiten und des Benzylrests. Die Signale mit höheren Intensitäten bei δ 132.3 und 132.2

sind auf die Kohlenstoffkerne C^4 und C^{23} aufgrund der HMBC-Kreuzpeaks zu den Protonensignalen des primären Aroyl-Restes sowie dem Signal der Methylenprotonen des Benzylrestes zurückzuführen. Auch die Signale bei δ 129.5 und 129.2 können aufgrund der größeren Intensität enantiotopen Kohlenstoffkerne zugeschrieben werden. In diesem Fall handelt es sich um die Kohlenstoffkerne C^{10} und C^{22}, da Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum zu den direkt gebundenen Protonen gefunden werden können. Der quartäre Kohlenstoffkern C^{14} zeichnet sich verantwortlich für das Signal bei δ 128.1, da im HMBC-Spektrum einen Kreuzpeak zu dem Signal des Benzothiazol-gebundenen Protons H^6 gefunden werden kann. Die beiden Kohlenstoffkerne C^{16} und C^{17} ergeben jeweils ein Signal bei δ 128.0 und 125.4 und können dank der HSQC-Kreuzpeaks eindeutig zugeordnet werden. Das Signal mit höherer Intensität bei δ 123.3 ist auf die Kohlenstoffkerne C^{11} zurückzuführen, da ebenfalls ein HSQC-Kreuzpeak zum entsprechenden Protonen-Signal beobachtet werden kann. Analog erlaubt ein Kreuzpeak im HSQC-Spektrum die Zuordnung des Signals bei einer chemischen Verschiebung von δ 123.2 zum Kohlenstoffkern C^{15} des Benzothiazols (Abbildung 138).

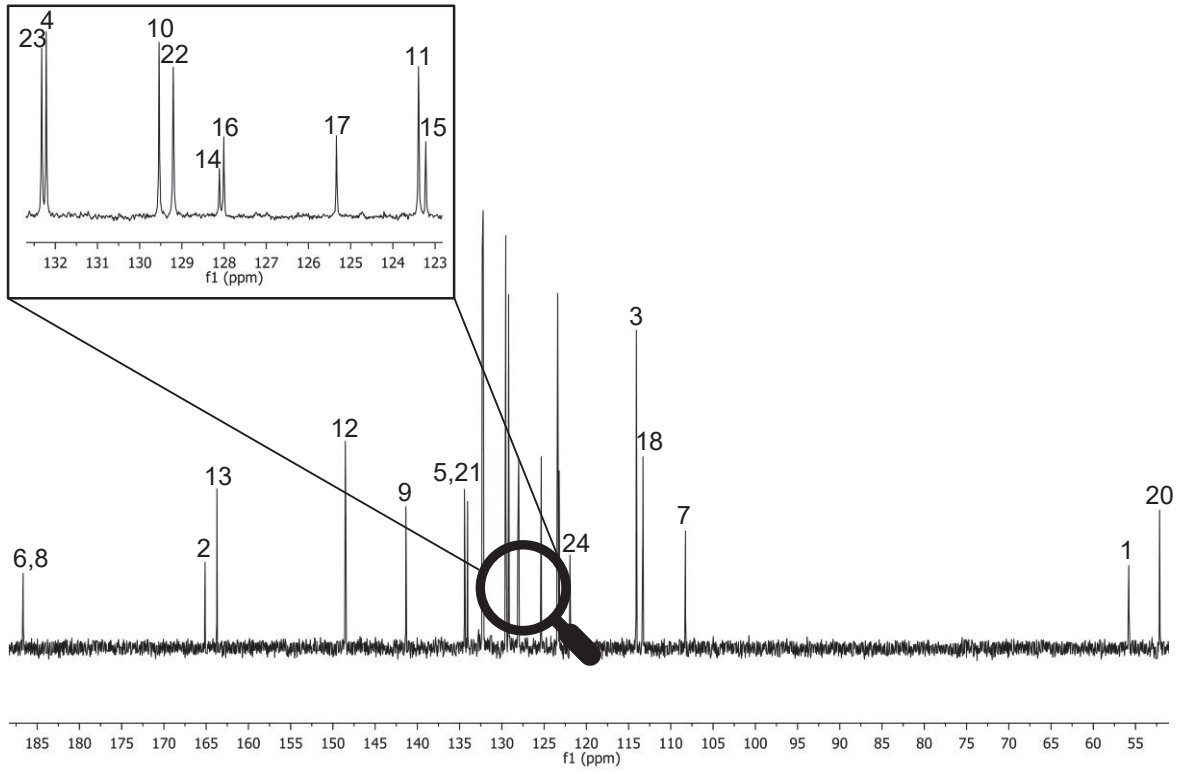


Abbildung 138: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **41f** (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 293 K).

3.8.3 Photophysikalische Eigenschaften der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41

Die Untersuchung der Absorptionseigenschaften in Ethanol der aroylierten Systeme **41** offenbart ein, bis auf wenige Ausnahmen klassisches Verhalten vergleichbar mit den zuvor diskutierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Die längstwelligen Absorptionsmaxima treten bei Wellenlängen zwischen $\lambda_{max(Abs.)}$ = 370 und 390 nm auf, also in den bereits bekannten Größenordnungen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale. Die korrespondierenden Absorptionskoeffizienten ε rangieren zwischen 11500 und 34900 L · mol^{-1} · cm^{-1}, wobei die Mehrheit der gemessenen ε geringer sind als für die vergleichbaren nicht-aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5**. Dies deckt sich mit den optischen Beobachtungen, die Farbigkeit der Lösungen der Chromophore **41** ist geringer als die der Lösungen der Systeme **5**. Ein weiteres Absorptionsmaximum bei niedrigeren Wellenlängen mit größeren ε kann nur in ausgesuchten Systemen detektiert werden. Im Falle der anderen Systeme liegt dieses Maximum außerhalb des betrachteten Messfensters. Ein klarer Trend hinsichtlich der Lage der Absorptionsmaxima abhängig vom entsprechenden Substituentenmuster kann nicht gefunden werden. Eine klare Ausnahme stellt jedoch das Produkt der Aroylierung mit *O*-Acetylmandelsäurechlorid **41g** dar. Hervorgerufen durch diese Substitution können Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 274, 284, 345 und 366 nm mit geringen ε von 9100 bis 19100 L · mol^{-1} · cm^{-1} gefunden werden. Zusätzlich zeigt Derivat **41p**, welches mit 2,6-Dichlorpyridinoylchlorid aroyliert wurde, ein ungewöhnliches Verhalten, da sich ausschließlich ein deutlich hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 292 nm ermitteln ließ (Abbildung 139). Dieses Verhalten konnte mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G**) aufgeklärt werden, wobei sich im Rahmen der Grundzustandsoptimierung zeigte, dass der primäre 4-Fluoraroyl-Rest nicht mehr in einer Ebene des Benzothiazols liegt, sondern um 72° aus der Ebene gedreht und das chromophore System folglich nicht mehr intakt ist. Verantwortlich für dieses Phänomen sind mutmaßlich der hohe sterische Anspruch des sekundären verwendeten Aroyl-Rests sowie dessen hochgradig elektronendefizitäre Natur.

Eine Fluoreszenz in Lösung kann nicht detektiert werden. Die Aroylierung führt folglich zu einem vollständigen Löschen der im Falle der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsysteme **5** detektierten Grundfluoreszenz. Das sehr schwache Emissionssignal der Systeme **41** wird hierbei vom Rauschen des Lösungsmittelsignals überlagert. Die einzige Ausnahme des allgemeinen Verhaltens stellt **41g** dar, da dieses System in Ethanol mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 400 nm fluoresziert, was in einer *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von 2320 cm^{-1} resultiert. Dieses Verhalten muss auf den Arylrest des *O*-Acetylmandelsäure-Derivates zurückzuführen sein, welcher durch die ausbleibende Konjugation eine erhöhte Flexibilität dieses Restes aufweist und so π-π-Wechselwirkungen[467] ermöglichen kann.

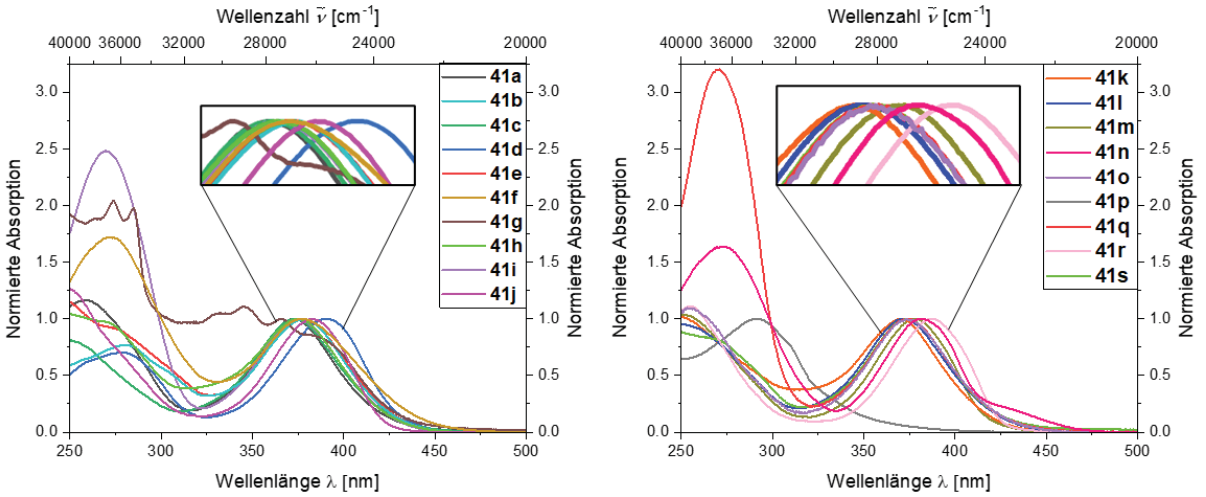


Abbildung 139: Absorptionsspektren der Verbindungen **41** in Ethanol mit Vergrößerung des Bereichs der längstwelligen Absorptionsmaxima (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M).

Die Verbindungen **41** fluoreszieren, den Regeln der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Chromophore folgend, im Festkörper. Das in Kapitel 3.2.4 geschilderte Regenbogentuning der Emissionsfarbe kann jedoch trotz des Substituentenschlüssels am Aroyl-Rest nicht mehr beobachtet werden, der abgedeckte Farbbereich der Fluoreszenz ist folglich deutlich geringer. Die Mehrheit der aroylierten Systeme fluoresziert gelb bis orange mit Emissionsmaxima $\lambda_{max(Em.)}$ zwischen 550 und 570 nm, welche im Vergleich zu den korrespondierenden Maxima der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundchromophore deutlich bathochrom verschoben sind. Der sekundäre Aroyl-Rest fungiert folglich als starker Akzeptor. Dies ist nahezu unabhängig von den am Aroyl-Rest gebundenen Substituenten ist, denn diese haben keinen signifikanten Einfluss auf das Emissionsverhalten. Ausnahmen dieses Verhaltens stellen das *m*-Chlor-aroylierte Derivat **41l** mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 594 nm und das 4-Hexyl-aroylierte, Trifluormethyl-substituierte Derivat **41s** dar, welches mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{max(Em.)}$ = 630 nm die signifikantesten bathochrome Verschiebung aufweist. Bei Verbindung **41s** ist dies auf das Zusammenspiel aus elektronenziehendem Trifluormethyl-Substituenten mit dem elektronenziehenden Effekt der sekundären Aroyl-Gruppe zurückzuführen. Das Festkörperemissionsverhalten des Dimethoxy-Aroyl-Systems **41b** ist ebenfalls abweichend vom zuvor geschilderten Verhalten, da ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 460 nm beobachtet werden konnte. Der sekundäre Aroyl-Rest bedingt hier keine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums. Dies muss in dem elektronenschiebenden Charakter der Methoxy-Gruppe begründet liegen, da dieses Derivat als einziges einen elektronenschiebenden Substituenten am sekundären Aroyl-Rest trägt. Das Produkt der Aroylierung mit *O*-Acetylmandelsäurechlorid **41g** weist ebenfalls ein Emissionsmaximum in diesem Bereich mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 445 nm auf aufgrund des nicht konjugierten sekundären Aroyl-Rests (Abbildung 140). Aufgrund der Tatsache, dass Verbindung **41m**, dem *n*-Decyl-

Substituenten geschuldet, nur als Harz isoliert werden konnte, war es nicht möglich die Festkörperemission zu studieren. Für das Derivat **41p** kann ebenfalls keine Emission im Festkörper beobachtet werden, was mutmaßlich auf die bereits im Rahmen des Absorptionsverhaltens diskutierte Drehung des primären Aroyl-Restes aus der Ebene des Benzothiazols zurückzuführen ist.

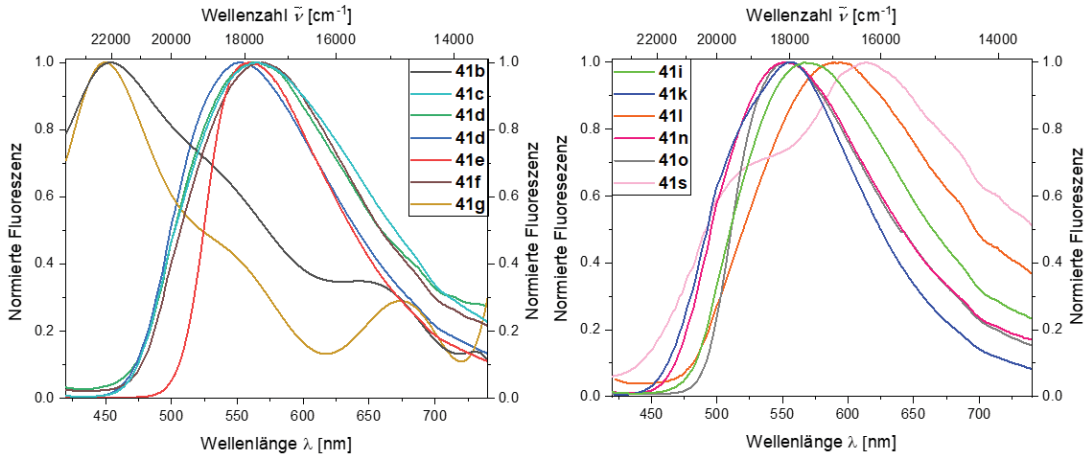
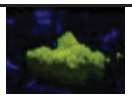
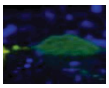
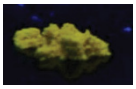
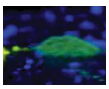
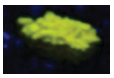
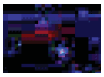
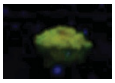
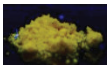
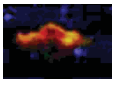


Abbildung 140: Emissionsspektren im Festkörper ausgewählter Verbindungen **41** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

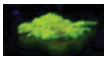
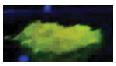
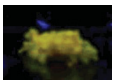
Die Untersuchung der Festkörperfluoreszenzquantenausbeuten zeigt geringe Φ_f, zumeist in Bereichen zwischen 0.01 und 0.07. Die Aroylierung der entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper führt folglich zu einer leichten Verringerung von Φ_f. Des Weiteren kann der zuvor postulierte Zusammenhang zwischen Φ_f und der Substituentengröße am Benzylrest nicht mehr gefunden werden. Es liegt somit die Schlussfolgerung nahe, dass die Festkörper- bzw. Kristallstruktur der Systeme **41** eine Veränderung im Vergleich zu den Grundsystemen **5** aufweist. Daher wäre die gezielte Züchtung von Kristallen zur Strukturanalyse und zur Durchführung von *Hirshfeld*-Analysen notwendig. Diverse Versuche, geeignete Kristalle zu züchten schlugen jedoch fehl. Die Aroylierung behindert offenkundig die gezielte Kristallisation. Die Systeme **41f**, **41l** und **41m** weisen mit Φ_f = 0.10 - 0.11 leicht erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute auf. Im Fall der Verbindung **41f** ist dies auf die Dichotomie des stark elektronenschiebenden Methoxy-Substituenten der primären Aroyl-Einheit und des stark elektronenziehenden und desaktivierenden Nitro-Substituenten der sekundären Aroyl-Einheit zurückzuführen. Für 4-Toluoyl-System **41i** und 3-Chlor-Aroyl-Derivat **41l** ist hingegen eher von einer Abstandsabhängigkeit von Φ_f im Festkörper auszugehen. In diesem Fall ist die Abhängigkeit jedoch nicht gegeben durch den Substituenten am Benzylrest, sondern offenbar durch den Substituenten am sekundären Aroyl-Rest. Anscheinend ist hier die Größe von einem Methyl- bzw. einem 3-Chlor-Substituenten, welche in vergleichbaren Größenordnungen liegen,[468] optimal, um die größtmögliche Φ_f zu erhalten. Zur Bestätigung dieser Theorie wären, analog zu den Untersuchungen der Größenabhängigkeit der

Festkörperfluoreszenzquantenausbeute der Systeme **5**, die Durchführung von Kristallstruktur- und Kristallpackungsanalysen sowie *Hirshfeld*-Analysen notwendig.
Nachfolgend ist eine tabellarische Übersicht der photophysikalischen Eigenschaften der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** dargestellt (Tabelle 33).

Tabelle 33: Photophysikalische Eigenschaften der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$[b] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[c]
1	**41a**	262 (39100), 373 (27700)	560 (0.07)	
2	**41b**	280 (20300), 378 (26100)	460 (0.01)	
3	**41c**	390 (25500)	564 (0.06)	
4	**41d**	277 (33200), 390 (34900)	564 (0.01)	
5	**41e**	377 (21800)	551 (0.04)	
6	**41f**	272 (50400), 378 (27100)	559 (0.10)	
7	**41g**	274 (19100), 284 (18300), 345 (9900), 366 (9100)	445, 660 (0.02)	
8	**41h**	375 (26600)	569 (0.05)	
9	**41i**	375 (15500)	566 (0.11)	
10	**41j**	382 (25200)	-	-
11	**41k**	371 (18000)	570 (0.01)	
12	**41l**	372 (24500)	594 (0.10)	

Fortsetzung Tabelle 33: Photophysikalische Eigenschaften der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$[b] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[c]
13	**41m**	379 (18900)	-	-
14	**41n**	273 (35800), 382 (23700)	556 (0.07)	
15	**41o**	373 (26400)	551 (0.04)	
16	**41p**	292 (46400)	-	-
17	**41q**	270 (35600), 374 (11500)	552 (0.07)	
18	**41r**	255 (24600), 387 (21800)	-	-
19	**41s**	374 (32200)	530 (sh), 614 (0.05)	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$, [c]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Verbindung **41g** lumineszient als einziges aroyliertes Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal in Ethanol, auch die Untersuchung der Emissionseigenschaften bei Aggregation offenbart ein ungewöhnliches Verhalten. Während sämtliche andere Systeme **41**, mit Ausnahme des mit 2,6-Dichlorpyridinoylchlorid aroylierten Derivates **41p** ausgeprägte AIE-Eigenschaften in Ethanol/Wassergemischen aufweisen, zeichnet sich Derivat **41g** durch ACQ-Verhalten aus. Mit zunehmendem Wassergehalt sinkt die im ultravioletten Spektralbereich angesiedelte Emission mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 400 nm von einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.08 in Ethanol auf 0.01 bei einem Wassergehalt von 95 %. Bis zu einem Wassergehalt von 60 % bleibt die Emissionsintensität nahezu konstant, erst bei einem Wassergehalt von über 60 % setzt das Löschen der Emission ein (Abbildung 141). Die entsprechenden Absorptionsspektren zeigen gleichzeitig das Auftreten von Aggregaten mittels Streueffekten und der bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Mutmaßlich führen die zuvor angenommenen π-π-Wechselwirkungen, hervorgerufen durch den *O*-Acetylmandelsäure-Rest, zum aufgezeigten ACQ-Verhalten und zum Löschen der Fluoreszenz.[469] In Lösung auftretende potentielle intramolekulare π-π-Wechselwirkungen zeichnen sich verantwortlich für die Fluoreszenz, während das Aggregationsverhalten aufgrund der räumlichen Nähe der einzelnen Chromophore zueinander im Aggregat durch intermolekulare

π-π-Wechselwirkungen bestimmt wird. Dieses Verhalten wurde bereits in der Literatur beschrieben und eröffnet die Möglichkeit, durch geringfügige Modifikation des Systems zwischen intra- und intermolekularer Wechselwirkung zu schalten und somit gezielt entweder aggregationsinduziertes Emissionsverhalten oder Fluoreszenz in Lösung zu erhalten.[470]

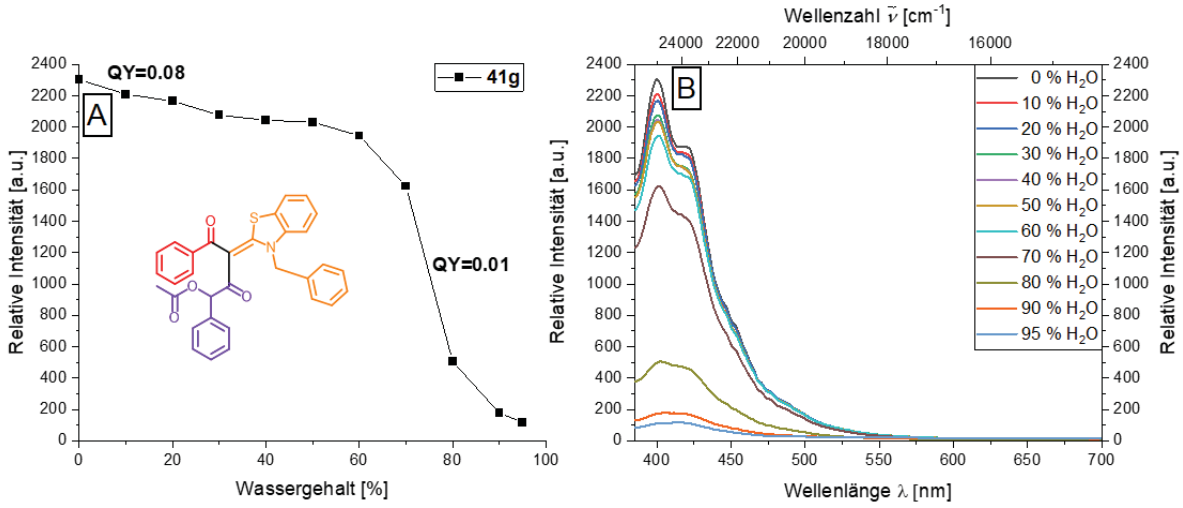


Abbildung 141: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindungen **41g** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$).

Zur Illustration des gängigen Aggregationsverhaltens der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** soll exemplarisch das Verhalten der Derivate **41f** und **41i** diskutiert und miteinander verglichen werden. Zunächst muss festgehalten werden, dass es sich hierbei um ein originäres AIE-Verhalten handelt. Das heißt, die Fluoreszenz ist vor dem Auftreten von Aggregaten geringer als das Grundrauschen des Lösungsmittels, erst mit beginnender Aggregation kann eine Fluoreszenz beobachtet und detektiert werden. Das Löschen der zwar sehr schwachen aber dennoch detektierbaren Grundfluoreszenz der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale ist ursächlich auf die Aroylierung und den stark elektronenziehenden Charakter des Aroyl-Restes zurückzuführen. Des Weiteren bedingt die Einführung eines sekundären Aroyl-Restes eine bessere Löslichkeit der Systeme **41** auch in hochpolaren Ethanol/Wassergemischen, da der sekundäre Aroyl-Rest die Polarisierung sowie den Dipolcharakter des Moleküls[471] noch weiter verstärkt. Im Fall von Derivat **41i** kann bis zu einem Wassergehalt von 80 % keine Aggregatbildung und kein damit einhergehender Anstieg der Emissionsintensität beobachtet werden. Erst ab einem Wassergehalt von über 80 % kann die Bildung von Aggregaten sowohl durch den Intensitätsanstieg um das Zehnfache der Ausgangsintensität als auch durch auftretende Streueffekte im Rahmen der Absorptionsspektroskopie beobachtet werden. Im Gegensatz zu vielen anderen, in dieser Arbeit diskutierten Systemen steigt die Emissionsintensität kontinuierlich bis zu einem Wassergehalt von 95 % an und erreichte bei diesem Wassergehalt das Intensitätsmaximum, wobei ein Φ_f von 0.02 detektiert wurde. Das

beobachtete Emissionsmaximum $\lambda_{max(Em.)}$ der aggregierten Verbindung **41i** liegt bei 570 nm (Abbildung 142, **C** und **D**). Dieses Verhalten kann für die Mehrzahl der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale beobachtet werden. Die im Vergleich zu den nicht-aroylierten Grundsystemen **5** geringere Fluoreszenzquantenausbeute ist, wie schon im Falle der Festkörperemission, auf die Aroylierung und dem stark elektronendefizitären Charakter des Aroyl-Substituenten zurückzuführen. Der Aroyl-Rest agiert in diesem Fall als Substituent und nicht als Teil des chromophoren π-Systems. Passend zum beobachteten ununterbrochenen Anstieg der Emissionsintensität bei Aggregation, sind die generierten Aggregate, selbst beim maximalen untersuchten Wassergehalt von 95 % über einen Zeitraum von über einer Woche stabil. Es konnte keine Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet werden, ebenso wenig wie eine Koagulation und ein Ausfallen der Aggregate. Im Falle der Grundchromophore **5** war die Stabilität der Aggregate stark abhängig vom Wassergehalt und variiert zwischen einer Stunde bis zu einem Tag. Folglich ist es demnach möglich, die Stabilität der Aggregate durch Aroylierung gezielt zu beeinflussen und massiv zu erhöhen, allerdings unter simultaner Reduktion der Emissionsintensität.

4-Nitro-Aroyl-Derivat **41f** zeigt wiederum ein abweichendes Verhalten bei Aggregation im Vergleich zu dem exemplarisch an Derivat **41i** erläutertem Verhalten. Bis zu einem Wassergehalt von 60 % fluoresziert **41f** in Ethanol/Wassergemischen nicht und Aggregate konnten nicht beobachtet werden. Aggregate können mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie in diesem Fall bereits ab einem Wassergehalt von 70 % beobachtet werden. das Maximum der Emissionsintensität ist bei einem Wassergehalt von 80 % erreicht mit $\Phi_f = 0.04$, dies entspricht dem 35-fachen der Emissionsintensität in reinem Ethanol (Abbildung 142, **A** und **B**). Der Anstieg der Emissionsintensität ist somit in diesem Fall deutlich größer als bei den vergleichbaren aroylierten Systemen, dies könnte auf die Kontrastierung eines stark elektronenschiebenden Substituenten am primären und eines stark elektronenziehenden Substituenten am sekundären Aroyl-Restes zurückzuführen sein. Dieser ausgeprägte *Push-pull*-Charakter könnte verantwortlich sein für die intensive gelbe Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)} = 555$ nm. Ab einem Wassergehalt von über 80 % kommt es zu einem deutlichen Einbruch der Emission und die Φ_f fällt auf 0.01. Dieses Verhalten entspricht nicht dem zuvor diskutierten typischen Verhalten der aroylierten Systeme **41**, sondern eher dem der Grundchromophore **5**. Der deutliche Rückgang der Emissionsintensität ist jedoch bei den Systemen **5** eine Folge der wachsenden Größe der Aggregate aufgrund von Koagulationseffekten bis hin zum Ausfallen der Aggregate. Dieses Phänomen trifft allerdings auf Verbindung **41f** nicht zu, es konnten weder Koagulationseffekte noch ein Ausfallen der Aggregate, auch über einen Zeitraum von über einer Woche, beobachtet werden. Stattdessen zeigen die aufgenommenen Spektren (Abbildung 142, **B**) eine deutliche bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums, von $\lambda_{max(Em.)} = 555$ nm

zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 740 nm bei Wassergehalten von über 90 %. Dies äußert sich in einer schwach roten Emission. Gleichzeitig handelt es sich um ein breites Emissionsmaximum, auch zeigt sich ein geändertes Absorptions- und Streuverhalten der Aggregatlösungen bei einem Wassergehalt von über 90 %. Zusammengenommen spricht dieser signifikante Wechsel im Emissionsverhalten für einen Wechsel der Aggregatformen. Zur genaueren Untersuchung, welche Aggregatformen vorliegen, wären weiterführende CLSM- und TEM-Studien notwendig. Das beobachtete Verhalten spricht, im Gegensatz zu den amorph aggregierenden Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen **5**, für die Bildung invertierbarer sphärischer Partikelaggregate.[264a, 472]

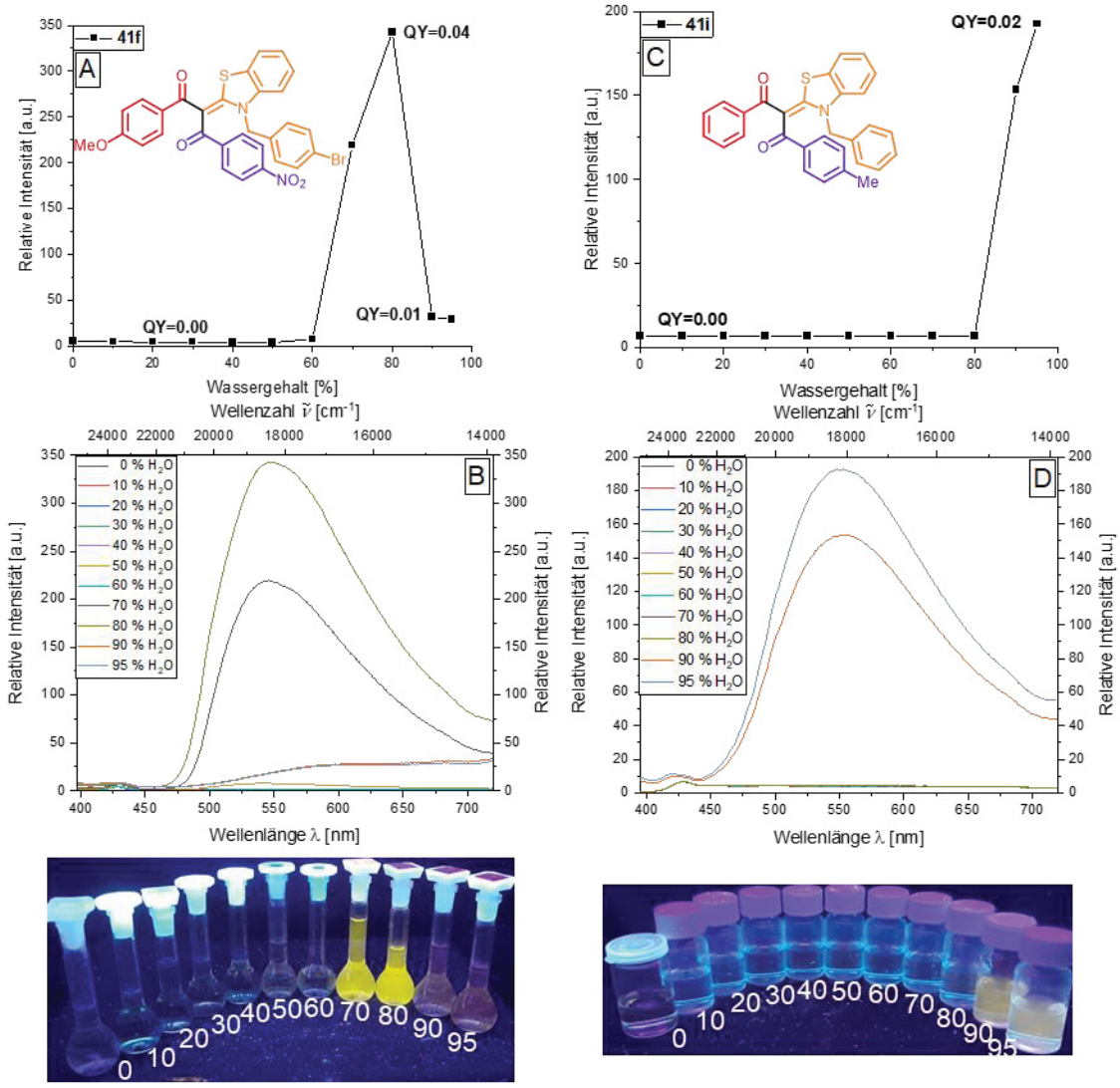


Abbildung 142: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A** und **C**) und Emissionsspektren der Verbindungen **41f** (**B**) und **41i** (**D**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **41f** und **41i** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Es wurde bereits sowohl im Rahmen der Diskussion der Festkörperemission als auch der Emission im Aggregat der stark elektronenziehende Effekt des Aroyl-Restes erwähnt. Besonders deutlich wird dieser Effekt beim direkten Vergleich der korrespondierenden nicht-aroylierten und aroylierten Verbindungen **5** und **41**. So zeigt der Vergleich der Festkörperemission von Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5d** und dem 4-Nitro-aroylierten Methoxy-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **41f** eine bathochrome Verschiebung von 4400 cm^{-1} im Festkörper und 3710 cm^{-1} im Aggregat. Im Fall des unsubstituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5ab** im Vergleich zum 4-toluolyierten System **41i** zeigt sich eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums im Festkörper von 3250 cm^{-1} und 4510 cm^{-1} im Aggregat, welche mehr als doppelt so groß sind wie bei den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **5**. Der Substituenteneffekt, welcher im Falle der Systeme **5** deutlich ausgeprägt war, kann im Falle der aroylierten Verbindungen **41** nur im geringen Maße beobachtet werden. Der elektronenziehende bzw. -schiebende Charakter des Substituenten hat demnach nur einen eingeschränkten Einfluss auf die Lage des entsprechenden Emissionsmaximums. Allerdings hat die Natur des Substituenten einen Einfluss auf die Größe der bathochromen Verschiebungen bei der Festkörper- und der Aggregatemission. Während elektronenziehende Substituenten eine größere bathochrome Verschiebung im Rahmen der Festkörperemission zeigen, bedingen elektronenschiebende Substituenten eine größere bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bei der Aggregatemission (Abbildung 143). Dieser Trend kann nicht nur bei den hier betrachteten Systemen gefunden werden, sondern ebenfalls bei vergleichbaren Paarungen der Systeme **5** und **41**. Dieses Verhalten kann durch das Zusammenspiel von Substitution des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörpers und dem Substituentenschlüssel am sekundären Aroyl-Rest gleichermaßen bestimmt werden.

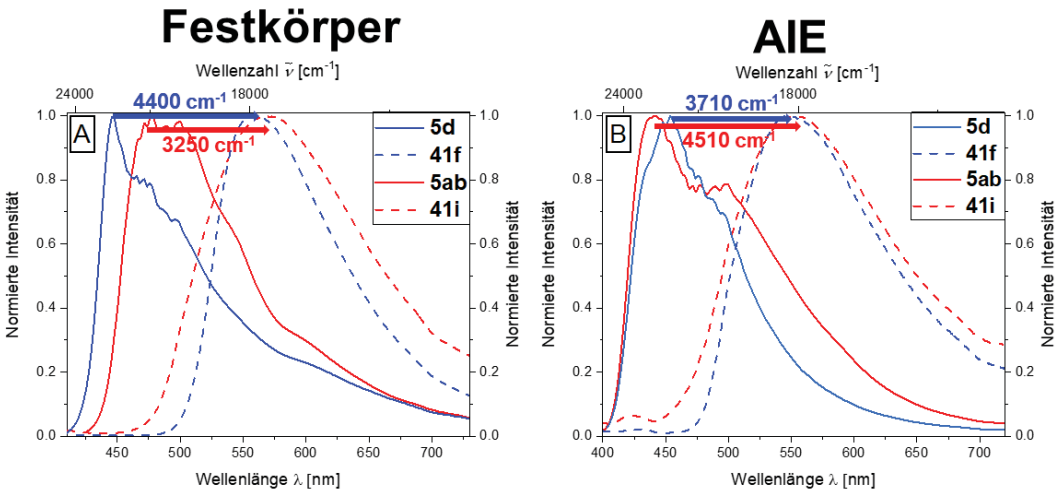


Abbildung 143: Einfluss der Aroylierung auf die Lage des Emissionsmaximums im Rahmen der Festkörperemission (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**A**) und der AIE-Untersuchung bei einem Wassergehalt von 90 % (**B**) (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, $c = 10^{-6}$ M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$).

Der geringe Einfluss der Substituenten am sekundären Aroyl-Rest kann rationalisiert werden durch die Betrachtung der quantenchemisch berechneten geometrieoptimierten Struktur (B3LYP/6-31G**) im Grundzustand, dies wurde exemplarisch an Derivat **41f** durchgeführt. Während der primäre Aroyl-Rest nahezu in einer Ebene mit dem Benzothiazol liegt und somit das chromophore System bildet, sind sowohl der entsprechende Benzylrest aus der Ebene gedreht als auch der sekundäre Aroyl-Rest. Der sekundäre Aroyl-Rest ist hierbei nahezu um 90 ° aus der Ebene gedreht und nimmt annähernd keinen Einfluss auf das chromophore System, sondern agiert als ein elektronenziehender Substituent und zeichnet sich daher nur verantwortlich für die bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima. Aufgrund dieser der sterischen Abstoßung geschuldeten Drehung des sekundären Aroyl-Rests aus der Ebene des chromophoren π-Systems, übt das Substituentenmuster am sekundären Aroyl-Rest nahezu keinen Einfluss auf das Emissionsverhalten der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41** aus (Abbildung 144).

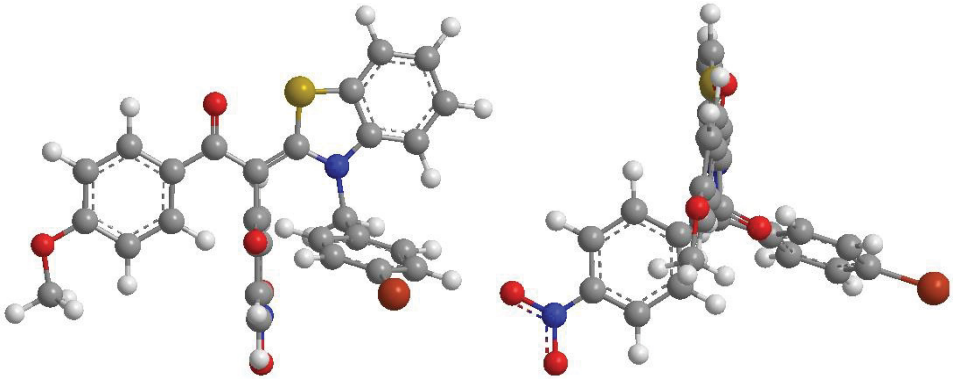


Abbildung 144: Geometrieoptimierte Struktur des aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **41f** (B3LYP/6-31G**) aus verschiedenen Blickrichtungen.

Zuletzt soll das ebenfalls abweichende Aggregationsverhaltens des 4-*n*-Decyl-aroylierten Systems **41m** beleuchtet werden. Der solubilisierende *n*-Decyl-Substituent am sekundären Aroyl-Rest bedingt, dass Derivat **41m** in Ethanol und bei geringen Wassergehalten bis 50 % schwach blau fluoresziert mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm. Dieser Effekt des *n*-Decyl-Substituent konnte bereits im Falle des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **5l** beobachtet werden. Interessanterweise führt dieser Substituent bei **5l** zu einem wachsartigen Produkt, im vorliegenden Fall der Verbindung **41m** ist die Drehung des sekundären Aroyl-Restes mutmaßlich dafür verantwortlich, dass ein deutlich weniger viskoses Harz erhalten werden konnte. Eine mögliche Erklärung ist, dass der aus der Ebene gedrehte 4-*n*-Decyl-Rest größere Abstände zwischen den einzelnen Molekülen hervorruft, was sich in einer Verringerung der Viskosität äußert.

Ab einem Wassergehalt von 60 % kann die Bildung von Aggregaten verfolgt werden, wobei die Emissionsintensität bis zu einem Wassergehalt von 80 % kontinuierlich ansteigt. Bei

diesem Wassergehalt von 80 % ist die maximale Emissionsintensität bei Aggregation mit Φ_f = 0.02 erreicht, was nahezu einer Verdreifachung der Emissionsintensität durch Aggregation entspricht. Einhergehend mit der Aggregation kommt es zur Ausbildung eines zweiten, um 6750 cm^{-1} massiv rotverschobenen Emissionsmaximums, welches sich in einer rot-orangen Fluoreszenz zeigte. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Emissionsmaximums bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm, welches der gelösten Form von **41m** entspricht, zunehmend ab, bis schließlich nur noch die Aggregatemission bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 640 nm beobachtet werden kann. Bei einem Wassergehalt von 60 %, also dem Beginn der Aggregation, können sowohl die Fluoreszenz von **41m** als auch die Aggregatemission detektiert werden. Dies resultierte in einer gelb-orangen Mischfarbe. Bei dem maximalen untersuchten Wassergehalt von 95 % zeigt sich wieder ein deutlicher Rückgang der Emissionsintensität, dies kann dem durch den 4-*n*-Decyl-Substituenten hervorgerufenen hydrophoberen Charakter von **41m** im Vergleich zu den anderen aroylierten Systemen **41** zugeschrieben werden (Abbildung 145). Außerdem können bei einem Wassergehalt von 95 % bereits nach kurzer Zeit Koagulationseffekte sowie das beginnende Ausfallen der Aggregate beobachtet werden. Sämtliche andere Aggregatlösungen sind hingegen deutlich stabiler über einen Zeitraum von über zwei Wochen. Sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsverhalten legen eher die Bildung von sphärischen Aggregaten nahe.[264a, 472]

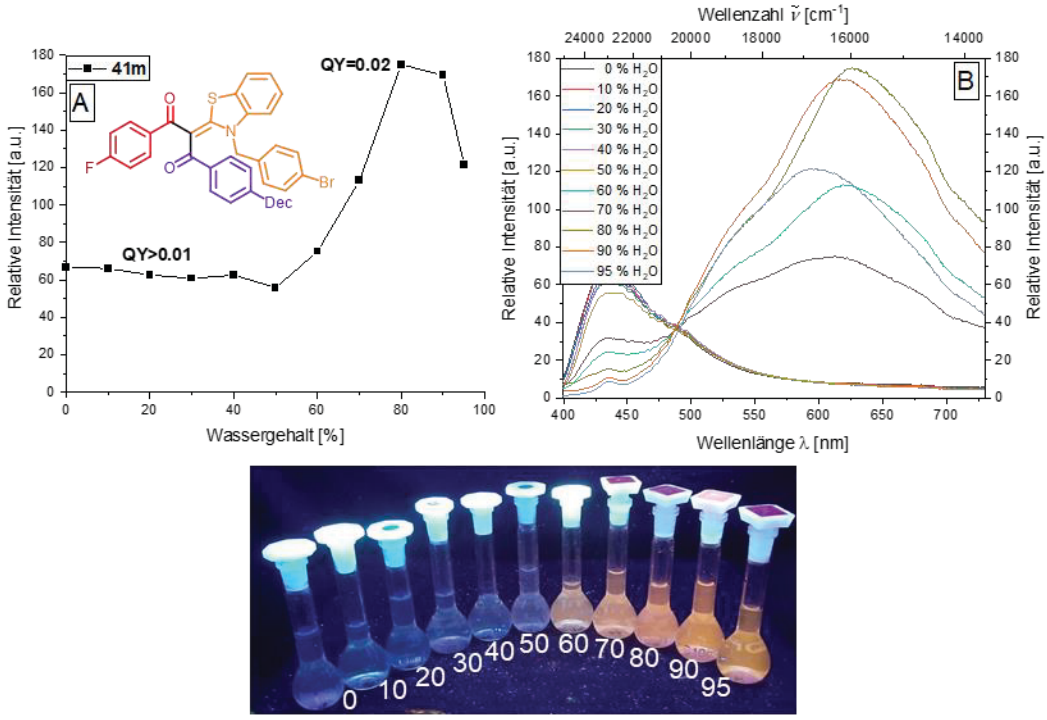


Abbildung 145: Intensitätsverlauf bei Aggregation (**A**) und Emissionsspektren der Verbindungen **41m** (**B**) bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissions-eigenschaften der Verbindung **41m** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Es konnte über einen Zeitraum von 18 Tagen die Stabilität der Aggregatlösungen des 4-Methoxy-aroylierten 4-Anisoyl-*S*,*N*-Ketenacetal **41b** und des 4-Methoxyaroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5c** vergleichend untersucht werden. Hierzu wurden die zur Untersuchung der AIE-Eigenschaften erzeugten Lösungen der entsprechenden Farbstoffe bei einem Wassergehalt von 90 % aufbewahrt und die Emissionseigenschaften jeden Tag zu einem fest definierten Zeitpunkt gemessen. Dabei wurde zur Auftragung die am entsprechenden Messtag gemessene Intensität durch die der im Zuge der Stabilitätsuntersuchung maximale Intensität dividiert. Die erhobenen Messdaten unterstützen hierbei die optischen Beobachtungen, im Fall der Verbindung **41b** konnte kann nahezu gleichbleibende Fluoreszenzintensität über den gesamten Zeitraum beobachtet werden. Folglich kann eine Koagulation und Ausfallen der Aggregate somit ausgeschlossen werden. Für Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5c** kann eine Stabilität nur im Rahmen der ersten Tage der Stabilitätsstudie beobachtet werden. Bereits fünf Tage nach Ansetzen der Aggregatlösung fällt die Fluoreszenzintensität kontinuierlich ab, dies ging mit dem Auftreten von koagulierten Partikeln und Aggregaten einher. Zehn Tage nach Beginn der Studie wird nur noch eine sehr schwache Fluoreszenz der Lösung beobachtet, da die Mehrheit der emittierenden Aggregate präzipitiert war (Abbildung 146). Dies zeigt, dass die Einführung einer weiteren Aroyl-Einheit, die Stabilität der Aggregate deutlich erhöht im Vergleich zu den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsystemen, dies kann mutmaßlich der deutlich erhöhten Hydro- und Polarophilie zugeschrieben werden.

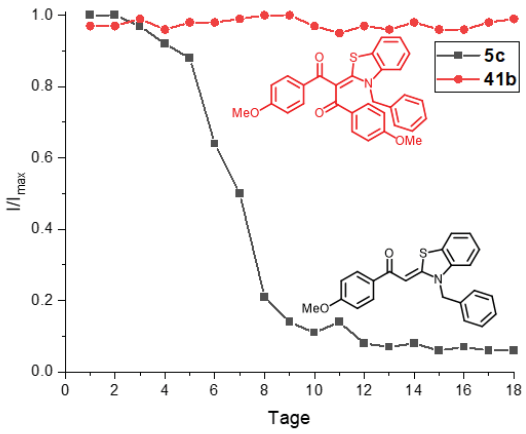


Abbildung 146: Stabilitätsuntersuchung von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5c** und aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **41b** im Vergleich über einen Zeitraum von 18 Tagen anhand der Fluoreszenzintensität bei einem Wassergehalt von 90 % (T = 298 K, c = 10^{-6} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$).

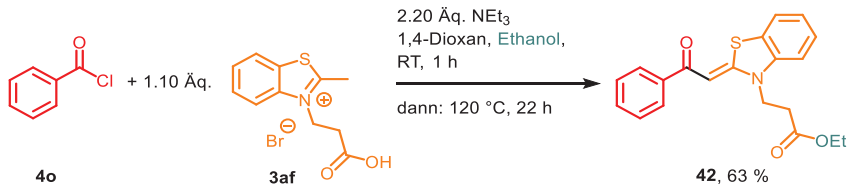
3.8.4 Fazit

Die im Zuge der Etablierung einer *Sonogashira*-Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung von alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **37** ungewollt als Nebenprodukt entstandenen Systeme **41** konnten im Rahmen einer zweiten Additions-Eliminierungsreaktion selektiv synthetisiert werden unter Abstraktion des Methin-Protons und nucleophilen Angriffs des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals an ein entsprechendes Säurechlorid. Diese Synthese erlaubt den Aufbau einer 19 Substanzen umfassenden Bibliothek der aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **41**. Symmetrisch aroylierte Systeme können hierbei direkt in einer Pseudo-Drei-Komponenten-Reaktion im Ein-Topf-Verfahren ausgehend von Benzothiazoliumsalzen **3** und Säurechloriden **4** dargestellt werden. Die Darstellung unsymmetrischer Systeme erfordert den *a priori* Aufbau des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörpers, welcher in einem zweiten Schritt deprotoniert und mit diversen Säurechloriden umgesetzt werden konnte. Bislang war es leider nicht möglich, weitere Elektrophile im Zuge dieser Reaktionssequenz einzuführen. An dieser Stelle würde es sich lohnen, weitere Untersuchungen durchzuführen, um zum einen den Versuch zu unternehmen, andere Elektrophile abseits von Säurechloriden einzuführen und zum anderen die Reaktionsbedingungen zu verändern, um möglicherweise doch einen nucleophilen Angriff des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals beispielsweise an *Michael*- oder Enamin-Systeme zu ermöglichen, da somit ein neuer Struktur- und Eigenschaftsraum erschlossen werden könnte. Die photophysikalischen Eigenschaften zeigen eine deutliche bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima durch die Aroylierung, die jedoch nahezu unabhängig vom Substitutionsmuster am sekundären Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal ist, mutmaßlich aufgrund einer Drehung des sekundären Aroyl-Rests aus der Ebene. Auch im Bereich des Aggregationsverhaltens konnte ein deutlicher Einfluss der Aroylierung nachgewiesen werden. So konnte ein natives AIE-Verhalten nachgewiesen werden, bei dem die Aroylierung zu einem vollständigen Löschen der Grundfluoreszenz der Systeme vor der Bildung der Aggregate führt. Gleichzeitig wurde allerdings auch die Emissionsintensität bei Aggregation durch die Aroylierung abgesenkt. Außerdem ist die Einführung eines zweiten Aroyl-Rests verantwortlich für die vermutete Entstehung von sphärischen Partikelaggregaten. Diese Hypothese müsste durch mikroskopische Untersuchungen der entsprechenden Aggregatlösungen verifiziert werden. Zuletzt weisen aroylierte Systeme eine massiv erhöhte Aggregatstabilität in Lösung im Vergleich zu den nicht aroylierten Systemen auf, da die Aggregate selbst eine Woche und in einem Fall einen Monat nach Erzeugung kein verändertes Verhalten zeigten. Daher bietet die Aroylierung die Möglichkeit, steuerbar die Aggregatstabilität zu erhöhen. Dieser Effekt sollte weiter untersucht werden, ob eine Feinjustierung der Stabilität anhand der verschiedenen Aroyl-Reste durchgeführt werden kann sowie ob es möglich ist, stabilere aroylierte Systeme mit erhöhten Quantenausbeuten in Festkörper und Aggregat zu erhalten. Die in Kapitel 3.2.4 dargelegten Emissionssteuermechanismen könnten hierbei dienlich sein.

3.9 Anellierte Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45

3.9.1 Edukte

Die bereits in Kapitel 3.2 intensiv diskutierte erste Generation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5** sollte um ein weiteres Beispiel erweitert werden, indem Benzoylchlorid (**4o**) mit einem *N*-Carboxyethyl-substituierten Benzothiazoliumsalz **3af** zur Reaktion gebracht wird. Bei Verwendung der erprobten Bedingungen der Additions-Eliminierungsreaktion, also bei Verwendung von Triethylamin als Base in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 1,4-Dioxan und Ethanol, kam es neben der Bildung des Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Körpers zusätzlich *in situ* zu einer Veresterung des Carboxyethylrests zum entsprechenden Ethylpropanoat **42** in einer Ausbeute von 63 % (Schema 218). Eine Variation des als Co-Solvent verwendeten Alkohols eröffnet an dieser Stelle, wie bereits im Falle der in Kapitel 3.2.5 eingeführten veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **6**, die Möglichkeit, diese Synthesesequenz und die resultierende Substanzbibliothek zu diversifizieren.



Schema 218: Additions-Eliminierungs-Veresterungssequenz.

Die Generierung des veresterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **42** konnte mittels massenspektrometrischer Analyse und NMR-Spektroskopie zweifelsfrei belegt werden. Die für einen Ethylester charakteristischen Signale,[223] ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von δ 1.14 mit einem Integral von 3 und einer Kopplungskonstante von 7.4 Hz und ein Quartett bei δ 4.07 mit einem Integral von 2 und einer Kopplungskonstante von 6.9 Hz, konnten im ^{1}H-NMR-Spektrum identifiziert werden.

Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **42** konnte auch photophysikalisch untersucht werden. Es kann das für Aroyl-*S,N*-Ketenacetale charakteristische Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 382 nm mit einem vergleichsweise geringen Extinktionskoeffizienten ε von 12700 L · mol^{-1} · cm^{-1} beobachtet werden. Des Weiteren kann eine sehr schwache Fluoreszenz (Φ_f = 0.01) in Ethanol bei $\lambda_{max(Em.)}$= 435 nm detektiert werden, sodass sich ein *Stokes*-Shift von $\Delta\tilde{\nu}$ = 3200 cm^{-1} ergibt (Abbildung 147). Da es sich bei Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **42** um eine *N*-alkylierte Verbindung handelt, kann wie erwartet und in Kapitel 3.2 postuliert, kein Aggregationsverhalten im Rahmen von AIE-Studien beobachtet werden. Verbindung **42** konnte in Form eines roten Harzes isoliert werden, sodass eine Bestimmung der

Festkörperemission nicht möglich war und auch augenscheinlich fluoresziert das isolierte Harz bei Bestrahlung mit UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm) nicht.

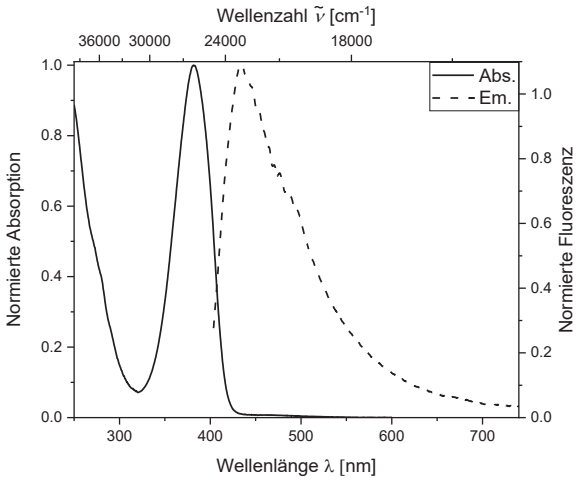
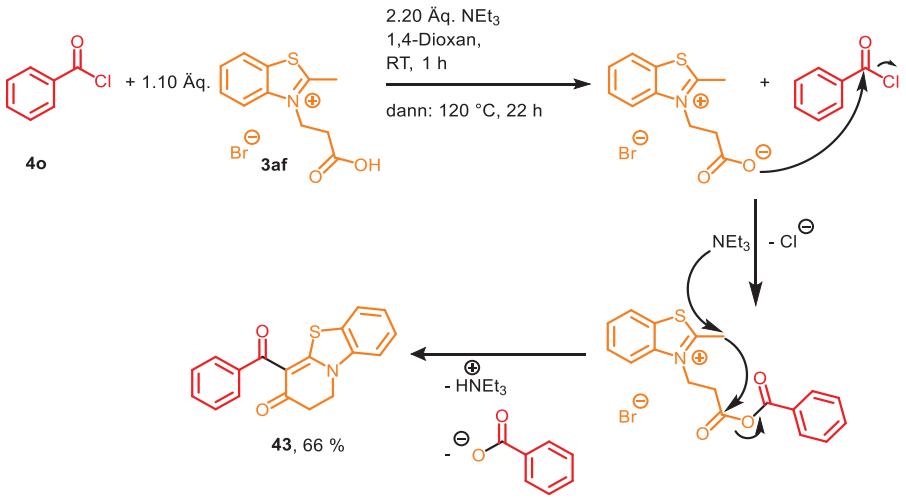


Abbildung 147: Absorptions- und Emissionsspektrum der Verbindung **42** (aufgenommen in Ethanol, T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, λ_{exc} = 382 nm).

Es sollte neben dem veresterten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **42** jedoch auch das korrespondierende Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal mit einer freien terminalen Carboxylgruppe am *N*-Alkylrest dargestellt werden. Dazu wurde auf Ethanol als Co-Solvent verzichtet, sodass eine Veresterung ausgeschlossen werden kann. Allerdings konnte eine Bildung des *N*-Carboxyethyl-substituierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals nicht beobachtet werden. Stattdessen erfolgt ein weiterer Reaktionsschritt, bei dem es offenbar zunächst zur Deprotonierung der Carboxyfunktionalität kommt. Diese kann nucleophil die Carbonylgruppe des Säurechlorids angreifen. Es kommt somit unter Abspaltung des Chlorids zur Bildung eines gemischten Anhydrids. Nun kommt es zur Deprotonierung der Methylgruppe des Benzothiazoliumsalzes, sodass das Enamin generiert wird. Im Anschluss erfolgt ein intramolekularer nucleophiler Angriff an das zuvor gebildete Anhydrid, sodass es bei Extrusion des Benzoats zur Cyclisierung und damit zu Bildung des Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (**43**) in einer Ausbeute von 66 % kommt (Schema 219).



Schema 219: Additions-Eliminierungsreaktion, gefolgt von einer intramolekularen Cyclisierung zum 4-Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (**43**).

Die Absenz des charakteristischen Methin-Protons im NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen um δ 6.80 dient als erster Indikator für den Ablauf der intramolekularen Cyclisierung. Zudem konnte die Darstellung der Verbindung **43** eineindeutig mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse nachgewiesen werden.

Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **43** wurde ebenfalls photophysikalischen Studien unterzogen. Die neue tricyclische Struktur des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals bedingt eine signifikante hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximum zu $\lambda_{max(Abs.)}$ = 356 nm mit einem Extinktionskoeffizienten ε von 34700 L · mol^{-1} · cm^{-1}. Das zweite Absorptionsmaximum mit deutlich geringerer Intensität bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 266 nm mit einem geringen Extinktionskoeffizienten ε von 12200 L · mol^{-1} · cm^{-1} kann der Pyridinon-Einheit zugeschrieben werden.[473] Eine messbare Fluoreszenz des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **43** konnte nicht detektiert werden, ebenso wenig wie ein AIE-Verhalten, was vermutlich auf die Absenz eines Benzylsubstituenten zurückzuführen ist, da die vorliegende Verbindung eine fast planare Kernstruktur des Tricyclus aufweist. Einzig der Aroyl-Rest ist aus der Ebene gedreht und kann frei um die entsprechende Einfachbindung rotieren. Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (**43**) fluoresziert ausgeprägt orange im Festkörper (Φ_f = 0.11) mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 584 nm, sodass es zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung nach der Anregung (λ_{exc} = 380 nm) kommt. Dieser Effekt ist der Fixierung des Systems durch Ausbildung des Pyridinon-Cyclus und der stark elektronenziehenden Wirkung des Carbonyls zuzuschreiben (Abbildung 148).

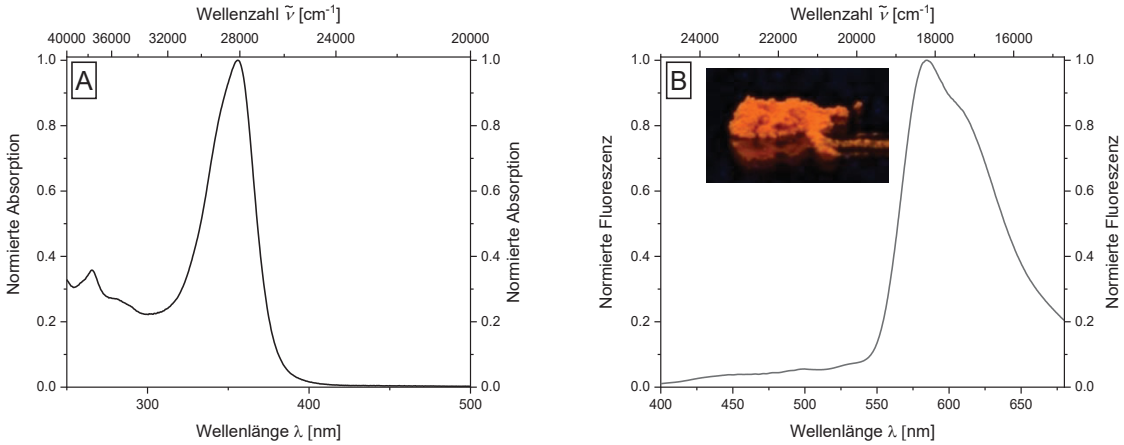
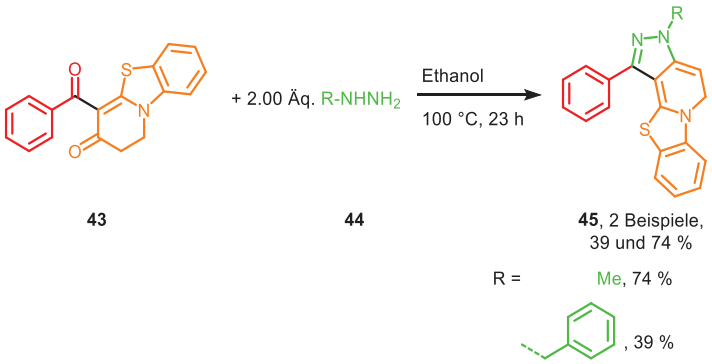


Abbildung 148: Absorptionsspektrum in Ethanol (T = 298 K, *c(Abs.)* = 10^{-5} M) (**A**) und Emissionsspektrum im Festkörper der Verbindung **43** (T = 298 K, λ_{exc} = 380 nm) und Festkörperemission der Verbindung **43** unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm) (**B**).

3.9.2 Synthese der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45

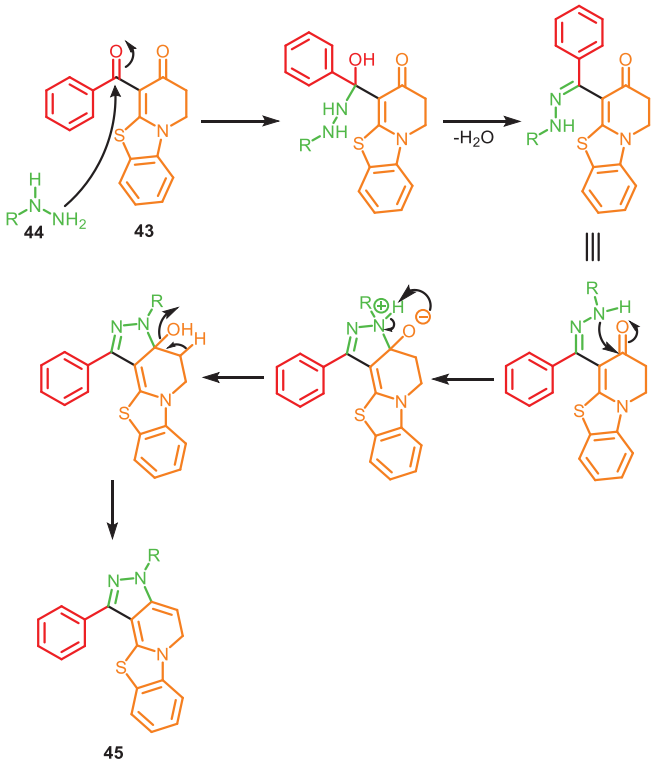
Die Synthese des intramolekular cyclisierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **43** bietet die Möglichkeit, weitere Reaktionen, wie beispielsweise Kondensationsreaktionen, an der so generierten 1,3-Dicarbonylfunktionalität durchzuführen. Als vielversprechendste Option wurde dafür die *Knorr*-Pyrazol-Synthese[474] ausgewählt, da diese die Möglichkeit birgt, ein gänzlich neuartiges tetracyclisches anelliertes Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetal mittels einfacher Kondensationsmethodik zu erhalten. Solche Heterocyclen-umfassenden Tetracyclen zeichnen sich häufig durch ungewöhnliche elektronische und photophysikalische Eigenschaften aus. In diesem Fall kann insbesondere der Vergleich der Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale zu den freien Aroyl-*S,N*-Ketenacetale neue Erkenntnisse liefern und weitere Eigenschaftsräume eröffnen.
Es konnte hierzu Dicarbonylverbindung **43** in einem doppeltem Überschuss eines Hydrazins **44** in Ethanol bei 100 °C über einen Zeitraum von 23 h umgesetzt werden,[475] sodass zwei anellierte Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale in Ausbeuten von 74 und 39 % dargestellt werden konnten unter Verwendung von Methylhydrazin (**44a**) und Benzylhydrazin Monohydrochlorid (**44b**). Zur Deprotonierung des Monohydrochlorids wurde der Reaktion zum Tetracyclus **45b** zusätzlich 3.00 Äquivalente Triethylamin zugesetzt (Schema 220). Es liegt die Schlussfolgerung nahe, dass aufgrund des Vorliegens des Benzylhydrazins als Hydrochlorid die Umsetzung im Falle der Verbindung **45b** schlechter war und daher die Ausbeute nach Isolierung geringer war. Der Fokus sollte zunächst auf der Variation der Hydrazine liegen, da dies die neue Funktionalisierungsstelle dieses Systems darstellt. Die Möglichkeiten der Substituentenvariation sowohl an der Aroyl- als auch an der Benzothiazol-Komponente wurden bereits in vorhergehenden Kapiteln hinlänglich dargelegt.



Schema 220: *Knorr*-Pyrazol-Synthese zu den Pyrazolo-Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen **45**.

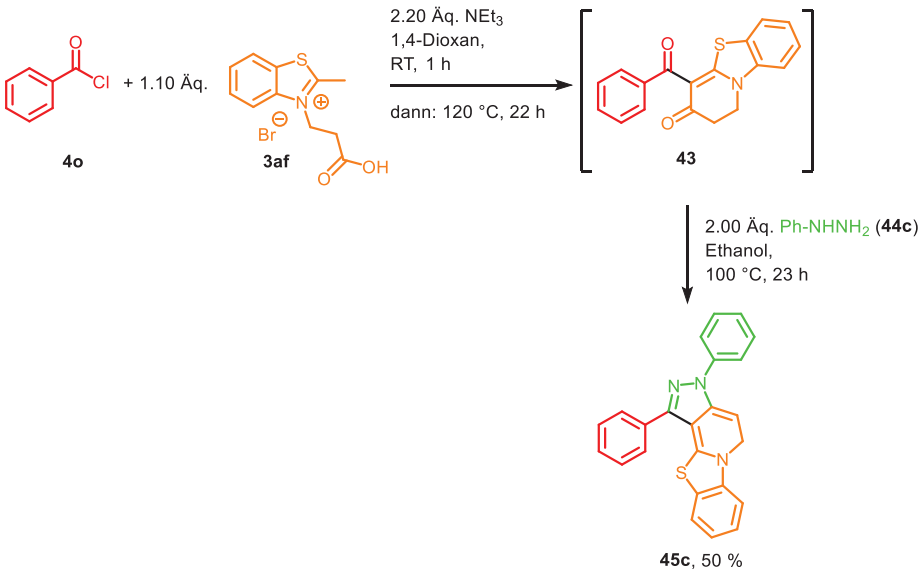
Mechanistisch betrachtet kann vom allgemein anerkannten Mechanismus der *Knorr*-Pyrazolsynthese ausgegangen werden.[306-307, 476] Das Hydrazin greift mit dem terminalen Amin nucleophil am leichter zugänglichen Carbonyl-Kohlenstoff der Aroyl-Komponente an und unter Abspaltung von Wasser bildet sich ein Imin. Die zweite Aminfunktionalität kann nun mittels nucleophilen Angriffs an den zweiten Carbonyl-Kohlenstoff den Ringschluss zum

entsprechenden Fünfring hervorrufen. Unter Prototropie und abschließender Wasserabspaltung kann schließlich das anellierte Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetal **45** gebildet werden. Aufgrund des gebundenen *S*,*N*-Ketenacetals kommt es ausschließlich zur selektiven Bildung des gezeigten Konformers (Schema 221).



Schema 221: Plausibler Mechanismus der *Knorr*-Pyrazol-Synthese zu den Pyrazolo-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen **45**.

Schließlich sollte die Möglichkeit erprobt werden, die Klasse der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** direkt aus Säurechlorid **4** und Carboxyethyl-Benzothiazoliumsalz **42** ohne Isolierung der intermediär gebildeten Dicarbonylverbindung **43** zu erhalten. Hierzu wurden beide Reaktionsschritte ohne weitere Optimierungsstudien direkt miteinander kombiniert, da vorige Experimente bereits die Kompatibilität dieser Reaktionsbedingungen belegten. Als Hydrazinkomponente wurde für diese Reaktion Phenylhydrazin (**44c**) gewählt, die Edukte zur Generierung der Dicarbonylverbindung **43** wurden analog zu der zuvor beschriebenen Reaktion mit Benzoylchlorid (**4o**) und Carboxyethyl-Benzothiazoliumsalz **42** gewählt. Somit konnte das gewünschte Derivat **45c** mittels der neuartigen intramolekularen Additions-Eliminierungs-Cyclisierung-*Knorr*-Pyrazol-Ein-Topf-Sequenz in einer Ausbeute von 50 % dargestellt werden. Da weder der erste Reaktionsschritt der Synthese der Dicarbonylverbindung noch die anschließende *Knorr*-Pyrazol-Synthese vollständigen Umsatz erbrachten, kann die im Ein-Topf-Verfahren erzielte Ausbeute von 50 % als zufriedenstellend angesehen werden. Es kann daher von einer mittleren Ausbeute pro Reaktionsschritt von 71 % ausgegangen werden, es kommt zur Knüpfung von vier neuen Bindungen (Schema 222).



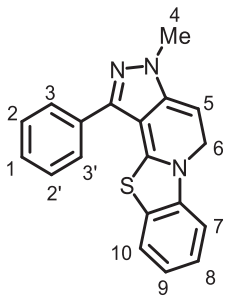
Schema 222: Intramolekulare Additions-Eliminierungs-Cyclisierung-*Knorr*-Pyrazol-Ein-Topf-Sequenz zur Darstellung von Pyrazolo-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **45c**.

Sämtliche Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** konnten nach säulenchromatographischer Reinigung und Suspendieren mit unpolaren Lösungsmitteln analysenrein gewonnen werden.

3.9.3 Strukturaufklärung der anellierten Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale 45

Die Strukturaufklärung der anellierten Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** kann sowohl mittels massenspektrometrischen als auch NMR-spektroskopischen Methoden erzielt werden. Es können hierbei ^{1}H-, ^{13}C- und DEPT-135-Spektren sowie zweidimensionale NMR-Experimente wie NOESY, COSY, HSQC und HMBC genutzt werden. Des Weiteren können IR-Spektren und die Untersuchung der Verbindung mittels elementaranalytischer Methoden zum finalen Strukturbeweis beitragen.

Die charakteristischen Protonensignale sollen exemplarisch für die gesamte Molekülklasse der anellierten Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale am Beispiel der *N*-methylierten Verbindung **45a** erfolgen (Schema 223).



Schema 223: ^{1}H-NMR-Lokantensatz des Pyrazolo-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **45a**.

Charakteristische Protonensignale dieses Moleküls stellen die Signale der Methylprotonen H^4 und der Methylenprotonen H^6 dar. Die Protonen der Methylengruppe ergeben ein Signal bei chemischen Verschiebungen von δ 1.47 – 1.49 und die Protonen der Methylgruppe ergeben ein Singulett mit einem Integral von 3 bei δ 3.74. Aufgrund der räumlichen Nähe zum Schwefelatom bzw. zu den Stickstoffatomen der Pyrazol-Einheit kommt es zur Überlagerung der tieffeldverschobenen Signale der, aus der Aroyl-Einheit stammenden, Protonen H^3 der Phenylgruppe sowie des Signals des Protons H^{10} des Benzothiazols, das entsprechende Multiplett tritt bei δ 7.94 – 8.04 auf. Folglich resultiert das verbliebene Multiplett mit einem Integral von 7 bei δ 7.24 – 7.84 aus der Überlagerung der einzelnen Signale der aus der Aroyl-Einheit stammenden Protonen H^1 und H^2, des Protons H^5 und der Protonen H^7, H^8 und H^9 des Benzothiazols. Die entsprechenden, eine räumliche Nähe indizierenden Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum dieses Multipletts sowohl zum Multiplett-Signal bei δ 7.94 – 8.04 sowie zum Signal der Methylenprotonen H^6 können gefunden und identifiziert werden. Nachfolgend ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **45a** zur Veranschaulichung dieser Diskussion abgebildet (Abbildung 149).

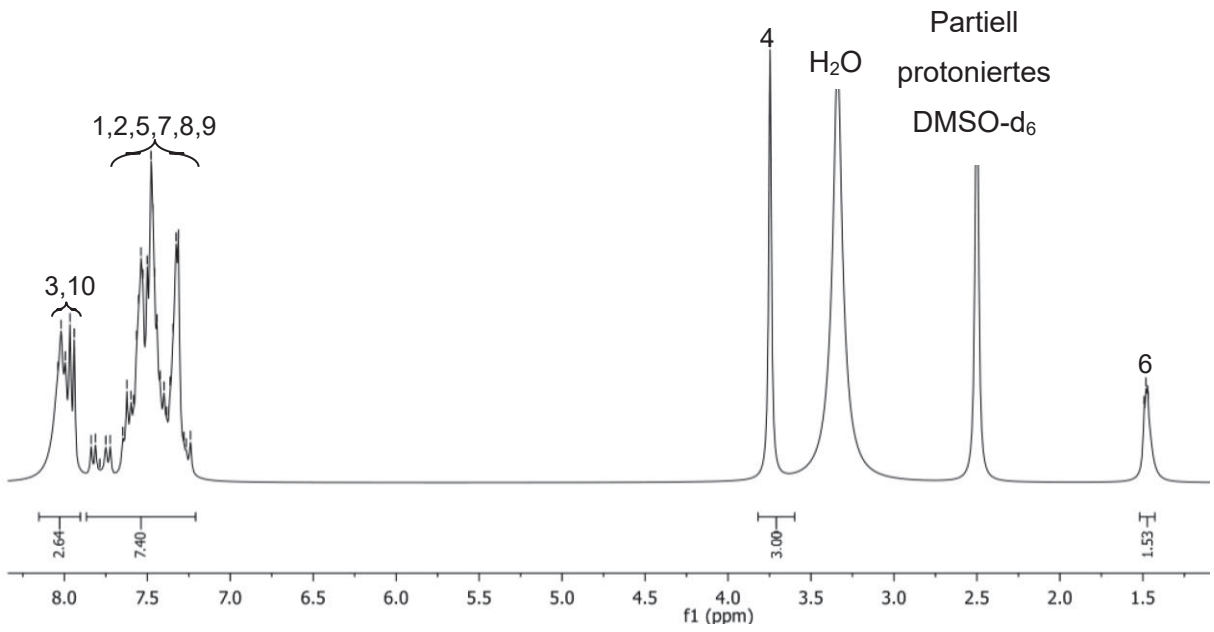
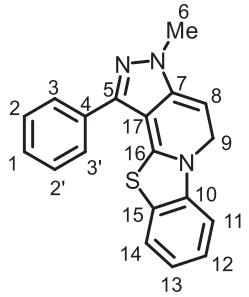


Abbildung 149: ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **45a** (DMSO-d_6, 300 MHz, 293 K).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **45a** zeigt ebenfalls alle erwarteten Signale der Kohlenstoffkerne, unter Verwendung des zugehörigen DEPT-135-Spektrums sowie der entsprechenden HSQC- und HMBC-Spektren ist es möglich, diese Signale den Kohlenstoffkernen zuzuordnen (Schema 224).



Schema 224: ^{13}C-NMR-Lokantensatz des Pyrazolo-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals **45a**.

Ein direkter Kreuzpeak im HSQC-Spektrum zum Signal der Methylprotonen erlaubt die Zuordnung des Signals bei einer chemischen Verschiebung von δ 22.8 zum Kohlenstoffkern C^{6}. Da Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** ausschließlich einen sekundären Kohlenstoffkern besitzen, kann die Zuordnung eindeutig unter Verwendung des DEPT-135-Spektrums erfolgen. Somit ist das Signal bei δ 50.1 auf den Kohlenstoffkern C^{9} zurückzuführen. Ein schwaches Signal im HMBC-Spektrum legt den Schluss nahe, dass das Signal bei δ 106.1 durch den quartären Kohlenstoffkern C^{17} erzeugt wird. Der Kohlenstoffkern C^{8} ist verantwortlich für das Signal bei δ 106.1 aufgrund eines Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Signal der benachbarten Methylenprotonen. Aufgrund der geringen Intensität des Signals und einem Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Multiplett bei δ 7.94 – 8.04 im ^{1}H-NMR-Spektrum ist davon auszugehen, dass das Signal bei δ 126.2 auf den Kohlenstoffkern C^{14} zurückzuführen ist. Das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei δ 127.3 ist mutmaßlich Kohlenstoffkern C^{4} zuzuschreiben, da ebenfalls ein Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Multiplett bei δ 7.94 – 8.04 im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 167.3 zeigt ebenfalls diesen Kreuzpeak im HMBC-Spektrum. Daher ist davon auszugehen, dass dieses Signal durch den Stickstoff-gebundenen Kohlenstoffkern C^{5} hervorgerufen wird. Analog zu den zuvor diskutierten ^{13}C-NMR-Spektren der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Strukturen ist davon auszugehen, dass das Signal bei δ 161.3 dem Schwefel- und Stickstoff-gebundenem Kohlenstoffkern C^{16} zuzuordnen ist. Der Schwefel-gebundene quartäre Kohlenstoffkern C^{15} ist verantwortlich für das Signal bei δ 150.7, da ein Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Multiplett bei δ 7.94 – 8.04 im ^{1}H-NMR-Spektrum auftaucht. Aufgrund der Bindung zum Stickstoffatom der Benzothiazol-Einheit liegt der Schluss nahe, dass das Signal bei δ 144.0 hervorgerufen wird durch den Kohlenstoffkern C^{10}. Ein HMBC-Kreuzpeak zum Signal der Protonen der Methylgruppe sowie der Protonen der Methyleneinheit deutet an, dass das Signal bei δ 139.3 durch den Kohlenstoffkern C^{7} hervorgerufen wird. Vergleichbare ^{13}C-NMR-Spektren ähnlicher Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale lassen den Schluss zu, dass das am weitesten tieffeldverschobene Signal eines tertiären Kohlenstoffkerns auf den Kern C^{11} zurückzuführen ist. Aufgrund der

deutlichen höheren Intensität des Signals bei δ 128.0 und eines Kreuzpeaks im HSQC-Spektrum zum entsprechenden Multiplett-Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum kann vermutet werden, dass dieses Signal dem Kohlenstoffkern C^{2} des Aroyl-Rests zuzuordnen ist. Den Kohlenstoffkernen C^{12} und C^{13} des Benzothiazols können durch Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum die Signale bei δ 128.2 und 129.3 zugeordnet werden. Der Kohlenstoffkern C^{3} der Phenylgruppe ist verantwortlich für das Auftreten des Signals bei δ 128.5. Ein eindeutiger Kreuzpeak im HMBC-Spektrum zum Multiplett bei δ 7.94 – 8.04 im ^{1}H-NMR-Spektrum erlaubt diese Zuordnung. Zuletzt muss daher das Signal bei δ 130.2 dem Kohlenstoffkern C^{1} des Phenylrests zuzuordnen sein (Abbildung 150).

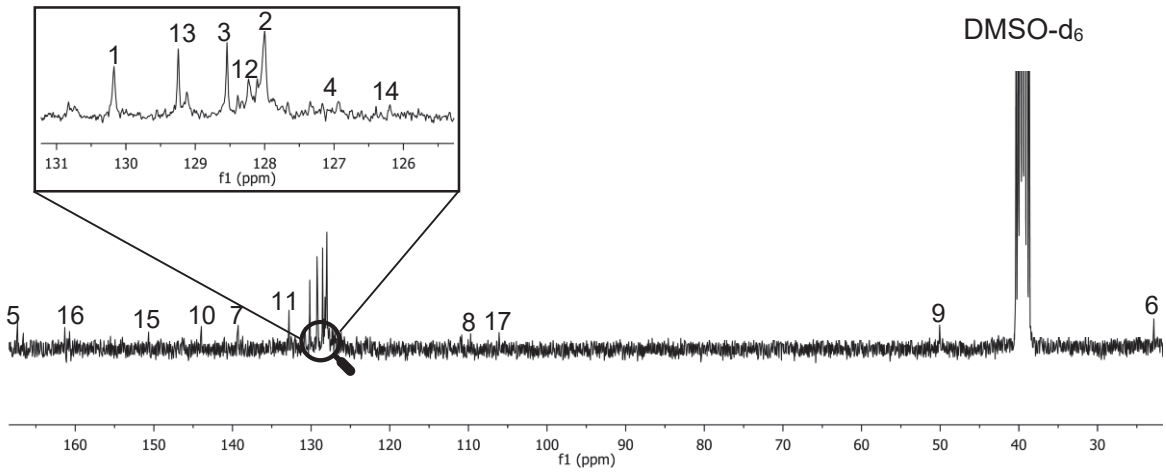


Abbildung 150: ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **45a** (DMSO-d_6, 75 MHz, 293 K).

3.9.4 Photophysikalische Eigenschaften der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** zeigt ein deutlich abweichendes Verhalten im Vergleich zu den zuvor besprochenen Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen. So kann, wie schon für die Dicarbonylverbindung **43**, eine signifikante hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums zu $\lambda_{max(Abs.)}$ = 354 - 356 nm beobachtet werden. Dies ist der Fall für das *N*-methylierte und das *N*-benzylierte System. Bei diesen Derivaten kann zudem noch eine schwach ausgeprägte Schulter bei 382 nm festgestellt werden. Liegt hingegen eine *N*-Phenylsubstitution vor (**45c**), wandelt sich diese Schulter zu einem klar definierten Maximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 382 nm. Die entsprechenden Absorptionskoeffizienten ε sind mit knapp 7000 bis 17000 L · mol^{-1} · cm^{-1} verhältnismäßig gering. Aufgrund des durch die Anellierung generierten chromophoren Systems lumineszieren die dargestellten Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** in Ethanol, wobei sich ein reziprokes Verhalten zum diskutierten Absorptionsverhalten zeigt. Für das *N*-methylierte **45a** und das *N*-benzylierte Derivat **45b** kann ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 497 nm beobachtet werden. Hervorgerufen durch den Benzylsubstituenten kann eine Schulter bei 447 nm beobachtet werden. Bei direkter Konjugation des Phenyls im Falle der Verbindung **45c** ist das dominante Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm zu finden. Bei 497 nm kann ausschließlich eine Schulter beobachtet werden (Abbildung 151, **A**).

Dies deckt sich mit den optischen Beobachtungen, die Derivate **45a** und **45b** lumineszieren schwach grün in Ethanol, wohingegen für **45c** die Emissionsfarbe als türkis zu bezeichnen ist. Jedoch handelt es sich hierbei um schwache Floreszenzen, wie die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten von Φ_f mit 0.01 bis 0.02 belegen. Die geringste Φ_f kann für *N*-Benzyl-Derivat **45b** gefunden werden.

Ein vergleichbares Emissionsverhalten ergibt sich für die untersuchte Festkörperfluoreszenz der Verbindungen **45**. So können nahezu identische Emissionsmaxima $\lambda_{max(Em.)}$ für die Derivate **45a** und **45b** mit 568 bzw. 565 nm beobachtet werden. Diese Emissionsmaxima sind folglich hypsochrom verschoben im Vergleich zum Edukt Dicarbonyl **43**, jedoch im Vergleich zur Emission der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **5** bathochrom verschoben. Dies kann wie folgt rationalisiert werden, als dass eine Aroylierung, die dieser Stoffklasse in intramolekularer Form zugrunde liegt, eine signifikante bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zur Folge hat, daher auch die markante orange Festkörperfluoreszenz der Verbindung **43**. Indem durch die *Knorr*-Pyrazolsynthese die stark elektronenziehenden Carbonylgruppen umgesetzt wurden, tritt das Emissionsmaximum der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** hypsochrom verschoben auf, dies äußert sich in einer gelben Fluoreszenz im Festkörper. Durch Verwendung von Phenylhydrazin in der Synthese ist das Emissionsmaximum des

resultierenden Produktes **45c** hypsochrom verschoben im Vergleich zu aliphatisch substituierten Systemen. Das Emissionsmaximum der Festkörperemission von **45c** tritt bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 505 nm auf und damit einhergehend eine schwache grünliche Fluoreszenz im Festkörper (Abbildung 151, **B**). Bei der untersuchten Festkörperfluoreszenzquantenausbeute ist Φ_f für Derivat **45a** mit 0.06 signifikant größer als für die beiden anderen Derivate mit 0.01. Anscheinend bewirkt das Einführen weiterer aromatischer Systeme eine Verstärkung der durch π-π-Stapeleffekte hervorgerufene Löschung der Fluoreszenz.

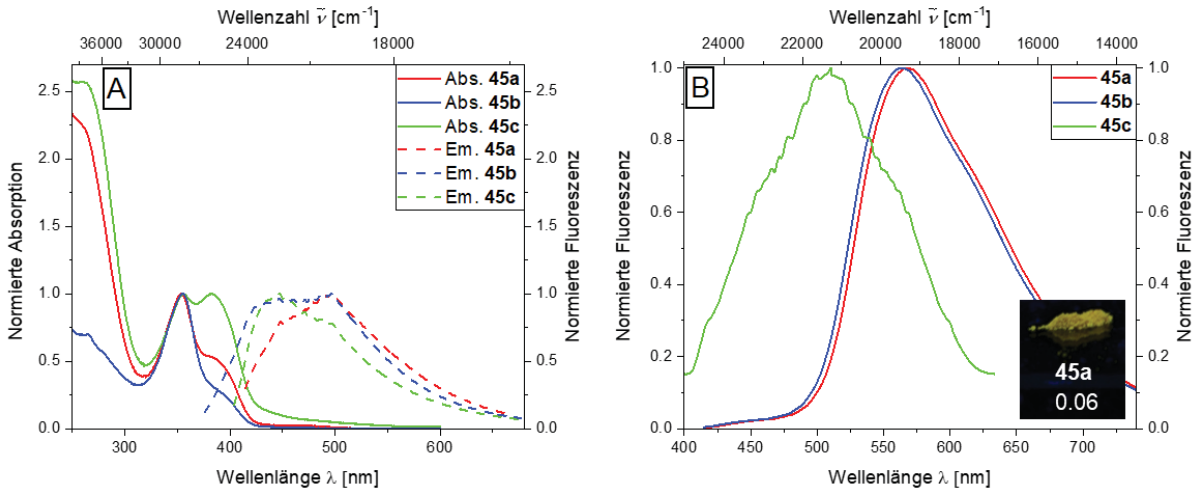
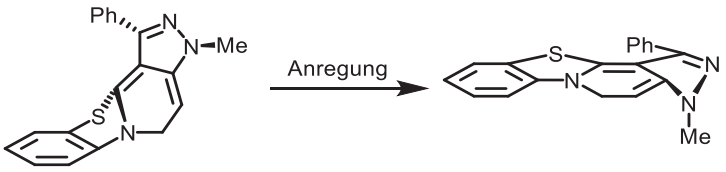


Abbildung 151: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **45** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**A**), Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **45** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**B**) und Festkörperemission der Verbindungen **45** unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

Zusätzliche Beachtung verdient die beobachtete *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ der Verbindungen **45**. Für das *N*-phenylierte Beispiel **45c** konnte eine *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von 3810 cm^{-1} errechnet werden, dies liegt in der bereits bekannten Größenordnung diverser, zuvor diskutierter Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierter Strukturen. Jedoch konnten für die *N*-Methyl und *N*-Benzyl-Systeme **45a** und **45b** eine *Stokes*-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ von 8170 bzw. 8090 cm^{-1} berechnet werden, dies spricht für eine signifikante Geometrieänderung des Moleküls im angeregten Zustand. Es liegt daher der Schluss nahe, dass eine Planarisierung des Moleküls bei Anregung stattfindet. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass das zentrale Thiazol im Grundzustand in einer Envelope-Konformation vorliegt. Bei Anregung kommt es zur nahezu vollständigen Planarisierung des Systems, vergleichbar mit der Planarisierung der Butterfly-Struktur des Phenothiazins. Gleichzeitig kommt es zu einem, bereits in der Literatur beschriebenen Abknicken des Pyrazol (Schema 225).[252, 477] Diese beiden Phänomene erklären somit auch die auftretenden hohen *Stokes*-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$. Liegt hingegen eine *N*-Phenyl-Substitution vor, können diese Effekte aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Phenylsubstituenten nicht beobachtet werden.



Grundzustand angeregter Zustand

Schema 225: Vergleich der optimierten Geometrie von Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** im Grund- und angeregten Zustand, basierend auf DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G**).

Im Folgenden sind die ermittelten photophysikalischen Daten der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** tabellarisch aufgeführt (Tabelle 34).

Tabelle 34: Photophysikalische Eigenschaften der Pyrazolo-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **45**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm] (Φ_f)[b]	*Stokes*-Shift[c[$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$[d] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[e]
1	**45a**	354 (7000), 382 (sh)	497 (0.02)	8170	568 (0.06)	
2	**45b**	355 (18200), 382 (sh)	447 (sh), 497 (0.01)	8090	565 (0.01)	
3	**45c**	356 (6800), 382 (6900)	447, 497 (sh), (0.02)	3810	505 (0.01)	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: c = 10^{-7} M, T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$; [c]: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max(Abs.)} - \tilde{\nu}_{max(Em.)}$, [d]: T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$, [e]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Die Untersuchung des Aggregationsverhaltens der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** bestätigt die für die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mehrfach postulierte Bedeutung der *N*-Benzyl-Substitution für das Auftreten von AIE bzw. AIEE-Verhalten. Für die Derivate **45a** und **45c** kann anstelle eines AIEE-Verhaltens ein Löschen der Fluoreszenz bei Aggregation beobachtet werden. Dieses Verhalten konnte erwartet werden, da es durch das ausgedehnte planare π-System zu π-π-Stapeleffekten kommt, wie vielfach für beispielsweise Pyren- und Perylen-Chromophore diskutiert,[37, 43, 478] welche ein aggregationsinduziertes Löschen der Emission bedingen.

Einzig *N*-Benzyl-Derivat **45c** zeigt ein für die Emission konstruktiv wirkendes Aggregationsverhalten. Die sehr schwache Fluoreszenz in Lösung bleibt zunächst bis zu

einem Wassergehalt von 50 % nahezu konstant. Ab einem Wassergehalt von 60 % konnte die Bildung von Aggregaten beobachtet werden. Die Emissionsintensität steigt bis zu einem Wassergehalt von 80 % kontinuierlich an und die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f bei 80 % Wasser, dem Punkt der maximal detektierten Emission, beträgt 0.02. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes nimmt die Emissionsintensität hingegen wieder ab. Dies ist auf die Koagulation und das Ausfallen der Aggregate zurückzuführen (Abbildung 152). Generell können im Fall von Verbindung **45c** sehr breite Emissionsspektren beobachtet werden. Des Weiteren zeigen auch die entsprechenden Absorptionsspektren ausgeprägtes Streuverhalten. Insgesamt sind die gebildeten Aggregate semistabil in Ethanol/Wasser-Gemischen und es konnten bereits kurz nach Ansetzen der entsprechenden Lösungen die Bildung makroskopischer koagulierter Aggregate mit bloßem Auge verfolgt werden. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit der hydrophoben Struktur der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale zuzuschreiben. Die Theorie, dass Benzylreste gezielt eingesetzt werden können, um konstruktiv auf die Emission wirkende Aggregationseffekte hervorzurufen, konnte durch das Verhalten der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** bestätigt werden, da ausschließlich das *N*-benzylierte System AIEE-Eigenschaften zeigt. Verantwortlich für die beobachteten Aggregationseigenschaften sind mutmaßlich die bereits diskutierten *Through-space*-Wechselwirkungen und das potentielle Auftreten intermolekularer Dimere, da dieses Modell AIE und AIEE-Verhalten ungeachtet einer nicht vorhandenen Konjugation der Substituenten erklären kann.

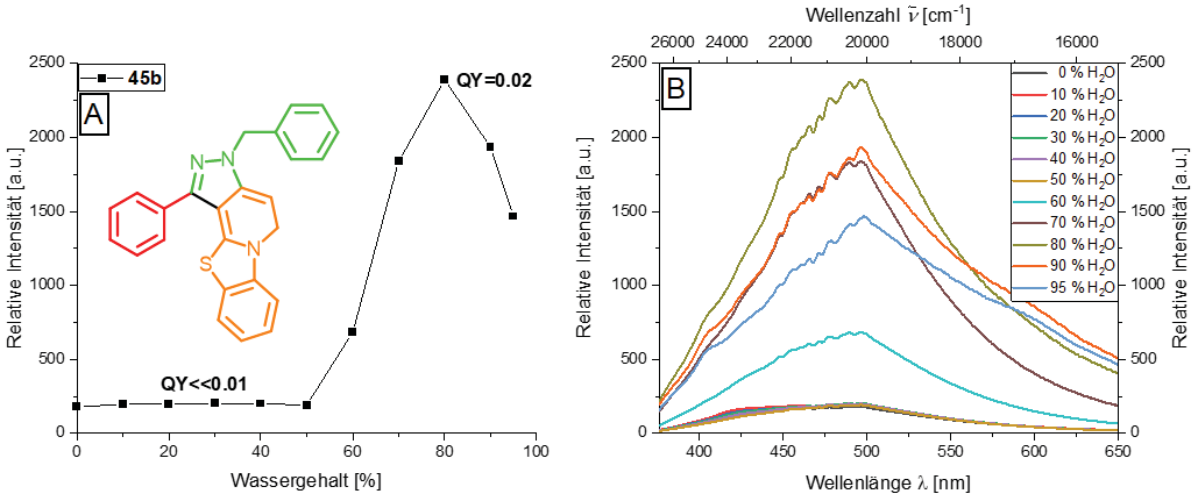


Abbildung 152: Intensitätsverlauf (**A**) und Emissionsspektren (**B**) der Verbindung **45b** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-5} M, λ_{exc} = 355 nm).

3.9.5 Fazit

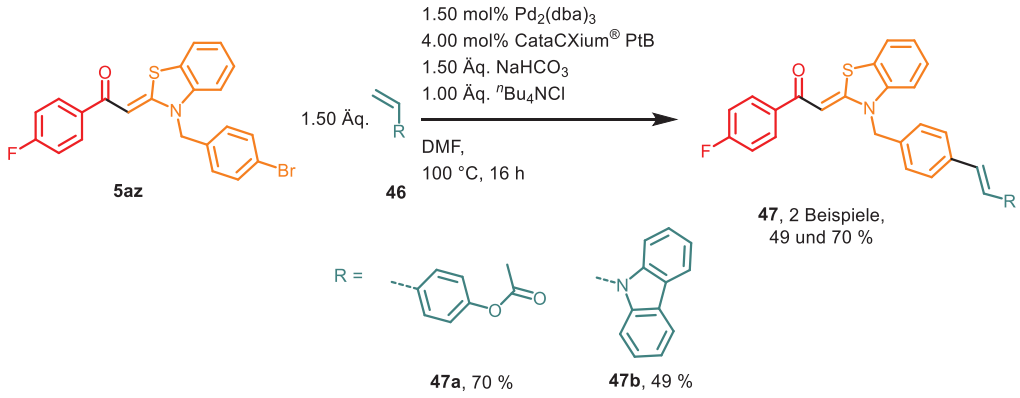
Mittels dezidierter Auswahl eines geeigneten Benzothiazoliumsalzes war es möglich, die zuvor etablierte Methodik der Aroylierung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale auszunutzen, um einen intramolekularen nucleophilen Angriff mit daraus resultierender Cyclisierung zu provozieren. Die somit erhaltene Dicarbonylverbindung **43** konnte genutzt werden, um mittels einer *Knorr*-Pyrazol-Synthese die neuartige Stoffklasse der anellierten Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** zu erschließen. Des Weiteren konnte eine neuartige intramolekulare Additions-Eliminierungs-Cyclisierungs-*Knorr*-Pyrazol-Ein-Topf-Sequenz implementiert werden und so insgesamt drei Beispiele dieser Stoffklasse in guter bis sehr guter Ausbeute dargestellt werden. Bei der Stoffklasse der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** handelt es sich um lösungs- und festkörperemissive Substanzen. DFT-Rechnungen zeigten hierbei eine Planarisierung der entsprechenden Systeme im angeregten Zustand. Ausschließlich für das *N*-benzylierte System **45b** kann ein kooperativ wirkendes Aggregationsverhalten observiert werden. Für die anderen beiden Derivate lässt sich hingegen nur ein ACQ-Verhalten beobachten. Somit konnte die Bedeutung der *N*-Benzylsubstitution für das Auftreten von AIE bzw. AIEE-Verhalten erneut illustriert werden.

An dieser Stelle könnten nun weitere Studien der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale **45** ansetzen. Bislang konnten ausschließlich erste Schritte auf diesem Weg gegangen und erste Derivate dargestellt werden. Es wäre daher ratsam, weitere Beispiele dieser Stoffklasse zu synthetisieren. Es könnten weitere Hydrazine eingesetzt werden, ebenfalls wäre eine weitere Diversifizierung der eingesetzten Säurechloride und des Substitutionsmusters an der Benzothiazol-Komponente sinnvoll, um eine größere Bandbreite an Emissionseigenschaften zu erschließen. Außerdem sollte durch Verwendung unterschiedlich substituierter Benzylhydrazine untersucht werden, ob der Einfluss der Substituentengröße auf die Fluoreszenzquantenausbeute der Systeme weiterhin gegeben ist und ob die für die Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale proklamierten Beeinflussungsprinzipien als allgemeine Axiome für benzylierte AIE-Systeme gelten können. Zudem könnten weitergehende quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden, um die geschilderte Planarisierung der Pyrazolo-*S*,*N*-Ketenacetale weiter zu untersuchen. Die gezielte Kristallisierung der einzelnen Derivate und die nachfolgende Untersuchung mittels kristallographischer Methoden könnten an dieser Stelle weitere wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich der genauen Konformation und der zugrundeliegenden Bindungswinkel liefern.

3.10 Weiterführende Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Systeme

3.10.1 *Heck*-gekuppelte-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 47

Die vielfältigen Möglichkeiten, Aroyl-*S,N*-Ketenacetale in diverse Synthesesequenzen einzubringen, konnte bereits gezeigt werden, sollte jedoch noch weiter ausgebaut werden. Zugleich soll die Modulation des bereits im Falle der Bichromophore **28** und der Multichromophore **35** beobachteten Energietransfers untersucht werden, indem der Abstand der beiden Chromophore zueinander variiert wird. Es sollte hierzu bromiertes fluoriertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5az** im Zuge einer *Heck*-Kupplung mit einem Acetoxystyrol **46a** und *N*-Vinylcarbazol **46b** alkenyliert werden. Die bereits von *Stephan* etablierte *Heck*-Sequenz[479] unter Verwendung von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) als Katalysator, 2-(Di-*tert*-butylphosphan)-1-phenyl-1*H*-pyrrol (CataCXium® PtB) als Ligand, Natriumhydrogencarbonat als Base und Tetra-*N*-butylammoniumchlorid als Transferagenz in DMF konnte genutzt werden, sodass sich zwei alkenylierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale in Ausbeuten von 70 % (**47a**) und 49 % (**47b**) darstellen und nach säulenchromatographischer Reinigung analysenrein gewinnen ließen (Schema 226).



Schema 226: *Heck*-Kupplung zur Darstellung alkenylierter Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **47**.

Die NMR-Spektren der alkenylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **47** zeigen charakteristische Signale, die die eindeutige Identifizierung der Verbindungen ermöglichen. So zeigt die Alken-Einheit charakteristische Singulett-Signale bei δ 5.61 und δ 6.21. Die Verbindung **47a** zeigte zusätzlich ein Singulett mit einem Integral von 3 bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.24, welches der Acetyl-Gruppe zugeordnet werden kann. Die *E*-Konfiguration der Verbindungen **47** konnte belegt werden durch Auswertung des NOESY-Spektrums anhand auftretender Kreuzpeaks zwischen beiden Alken-Protonen und den Protonen des Benzylrestes.

Das Absorptionsverhalten der Chromophore **47** wird bestimmt durch die Kombination des Absorptionsverhaltens der Alken-Komponente und der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente. Bei beiden Derivate **47** tritt das längstwellige Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 382 nm mit nahezu identischen ε von 39100 und 38300 L · mol^{-1} · cm^{-1} auf. Hierbei handelt es sich um das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundgerüst entstammende Maximum. Die Maxima bei höherer Energie sind demnach auf die entsprechenden Alken-Komponenten zurückzuführen. So zeigt Acetoxystyrol-Derivat **47a** zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 302 und 315 nm mit ε um 34000 L · mol^{-1} · cm^{-1} und Vinylcarbazol-Derivat **47b** zwei für Carbazol-Derivate charakteristische Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 292 und 338 nm mit ε von 20800 und 15000 L · mol^{-1} · cm^{-1}. Beide Substanzen fluoreszieren in Ethanol schwach mit einem identischen Emissionsverhalten und einem Maximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 434 nm und einer *Stokes*-Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu}$ = 3100 cm^{-1}. Die Tatsache, dass beide Verbindungen **47** ein nahezu identisches Verhalten zeigen, ist beachtlich, da Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale keine ausgeprägte Fluoreszenz zeigen, wie in Kapitel 3.2.4 dargelegt wurde. Dieses Verhalten kann ungeachtet der gewählten Anregungswellenlänge beobachtet werden, da sich das Emissionsmaximum trotz selektiver Anregung des sekundären Vinylchromophors nicht verändert. Da die Stilbenylacetat- und die Vinylcarbazol-Einheiten in isolierter Form verschiedenes Fluoreszenzverhalten zeigen,[480] liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die beobachtete Emission durch einen Energietransferprozesses induziert wird und so doch auf den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper zurückzuführen ist, was somit das identische Fluoreszenzverhalten erklärt (Abbildung 153, **A**). Bei Betrachtung der Festkörperemission beider Derivate fällt ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten auf. So fluoresziert Acetoxystyrol-Derivat **47a** blau, wohingegen Vinylcarbazol-Derivat **47b** grün fluoresziert (Abbildung 153, **C**). Tatsächlich weist **47a** zwei Emissionsmaxima bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 und 537 nm auf. Hierbei ist durch Vergleich mit dem Emissionsverhalten des isolierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals das Maximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 454 nm auf den Stilbenylacetat-Chromophor und das Maximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 537 nm zurückzuführen, sodass ein voneinander unabhängiges duales Emissionsverhalten der beiden Einzelchromophore vorliegt. Aufgrund der signifikant größeren Intensität des Stilbenylacetat-Maximums fluoresziert Verbindung **47a** blau mit Φ_f = 0.02. Im Fall der Verbindung **47b** ist eine schwach ausgeprägte Schulter bei circa 470 nm zu beobachteten, welches der Vinyl-Carbazol-Einheit zuzuschreiben ist. Das klar ausgeprägte Emissionsmaximum tritt bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 530 nm auf und ist auf den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörper zurückzuführen. Die Tatsache, dass kein definiertes Maximum für den Vinylcarbazol-Sekundärchromophor zu beobachten ist, spricht dafür, dass bei Verbindung **47b** ein (partieller) Energietransfer im Festkörper vorliegt. Φ_f der Verbindung **47b** 0.04 beträgt (Abbildung 153, **B**).

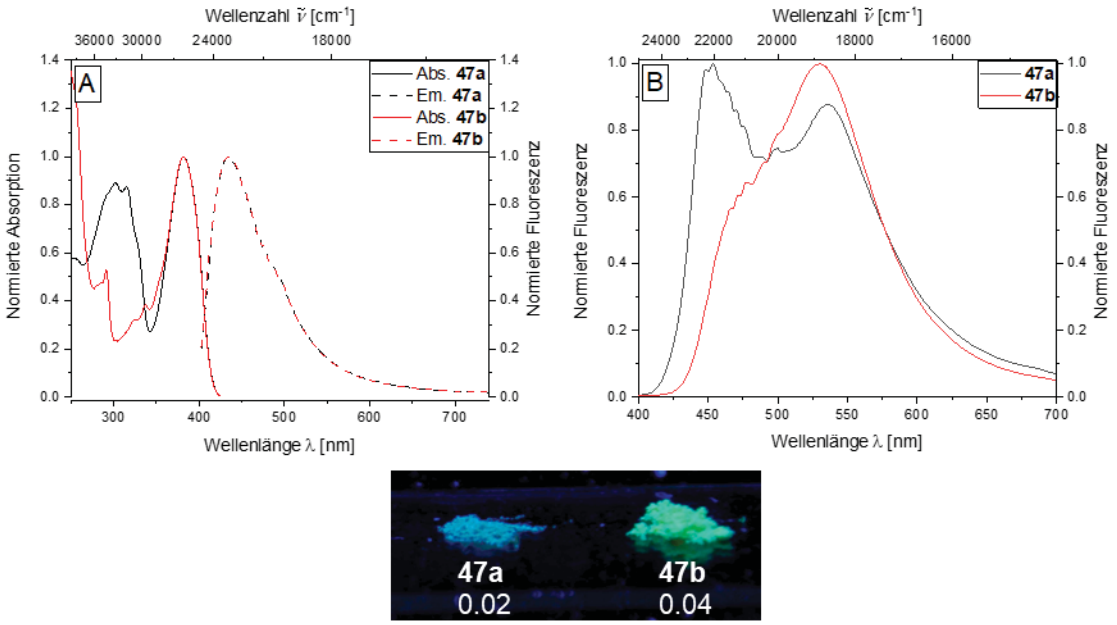


Abbildung 153: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **47** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) (**A**), Emissionsspektren im Festkörper der Verbindungen **47** (T = 298 K, λ_{exc} = $\lambda_{max(Abs.)}$) (**B**) und Festkörperemission der Verbindungen **47** unter UV-Licht (λ_{exc} = 365 nm).

Die Untersuchung der Aggregationseigenschaften des Acetoxystyrol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **47a** offenbart ein klassisches AIEE-Verhalten. Bis zu einem Wassergehalt von 60 % kann ausschließlich die blaue Grundfluoreszenz des Systems beobachtet werden und erst ab einem Wassergehalt von über 70 % kommt es zur Bildung von Aggregaten. Ebenso wie die klassischen Streueffekte in den Absorptionsspektren kann ab einem Wassergehalt von 70 % eine grüne Fluoreszenz beobachtet werden. Die Fluoreszenzintensität steigt bis zu einem Wassergehalt von 80 % auf das 4.5-fache der Ausgangsintensität mit einer Φ_f von 0.04 an. Mit weiter steigendem Wassergehalt sinkt die Intensität aufgrund beginnender Koagulationseffekte geringfügig ab. Es zeigt sich im Fall der Verbindung **47a** keine duale Emission, denn ungeachtet der gewählten Anregungswellenlänge, ob der (*E*)-4-Stilbenylacetat-Chromophor oder das Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Gerüst direkt angeregt wird, kommt es zu einem identischen Emissionsverhalten. Es ist daher, wie schon für die Fluoreszenz in reinem Ethanol proklamiert, von einem vollständigen Energietransfer auch im Aggregat auszugehen (Abbildung 154).

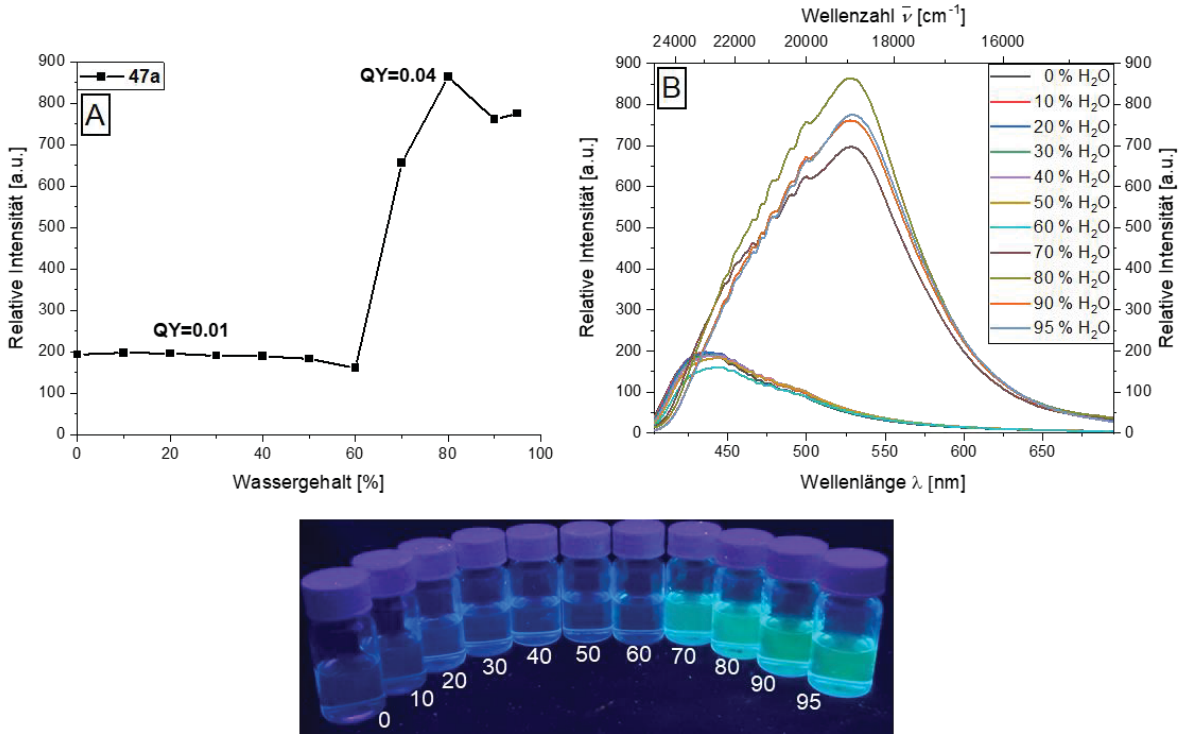


Abbildung 154: Intensitätsverlauf (**A**) und Emissionsspektren (**B**) der Verbindung **47a** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-5} M, λ_{exc} = 383 nm) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **47a** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Für Vinylcarbazol-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **47b** zeigt sich ein anderes Verhalten bei Aggregation. Wird das System direkt am entsprechenden Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor bei λ_{exc} = 382 nm angeregt. So zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten wie im Fall der Verbindung **47a**. Bis zu einem Wassergehalt von 50 % kann nur eine schwache blaue Fluoreszenz beobachtet werden. Bei weiter steigendem Wassergehalt kommt es zum deutlichen Anstieg der Intensität bis bei einem Wassergehalt von 70 % das Maximum der Fluoreszenzintensität erreicht ist, welches um den Faktor 5 (Φ_f = 0.03) gegenüber der Ausgangsintensität erhöht ist. Da eine solubilisierende Acetoxy-Gruppe im Fall von Chromophor **47a** vorliegt, kommt es im Vergleich zur Absenz dieser vermittelnden funktionellen Gruppe bei Verbindung **47b** zu einer früheren Aggregation. Der Abfall der Emissionsintensität bei höheren Wassergehalten kann wiederum Koagulationseffekten zugeschrieben werden (Abbildung 155, **B**). Im Zuge der Aggregation kommt es zu einer bathochromen Verschiebung zu einem Maximum von $\lambda_{max(Em.)}$ = 510 nm, sodass eine grüne Fluoreszenz beobachtet werden kann (Abbildung 155).

Bei Anregung des Vinylcarbazol-Chromophors bei einer Anregungswellenlänge von λ_{exc} = 292 nm kann ein anderes Verhalten beobachtet werden. So kann bis zu einem Wassergehalt von 50 % eine duale Emission vom Vinylcarbazol bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 355 nm und vom

Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 440 nm beobachtet werden, dabei ist eine Intensitätsgleiche der beiden Maxima zu beobachten. Die Aggregatbildung ab einem Wassergehalt von 60 % sorgt wiederum für einen Intensitätsanstieg, welcher bei einem Wassergehalt von 70 % sein Maximum mit Φ_f = 0.02 erreicht (Abbildung 155, **A**). Das Verhalten gleicht hier dem Aggregationsverhalten bei einer Anregungswellenlänge von λ_{exc} = 382 nm.

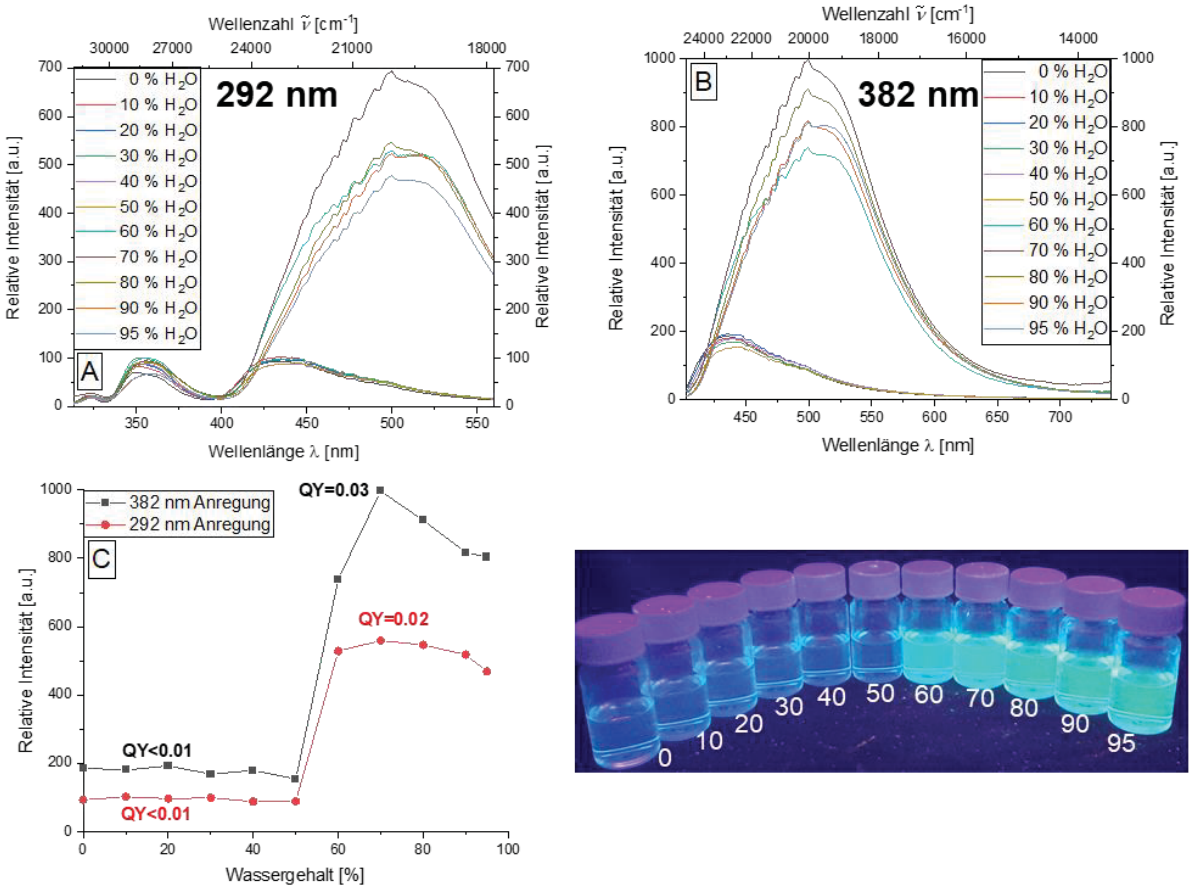


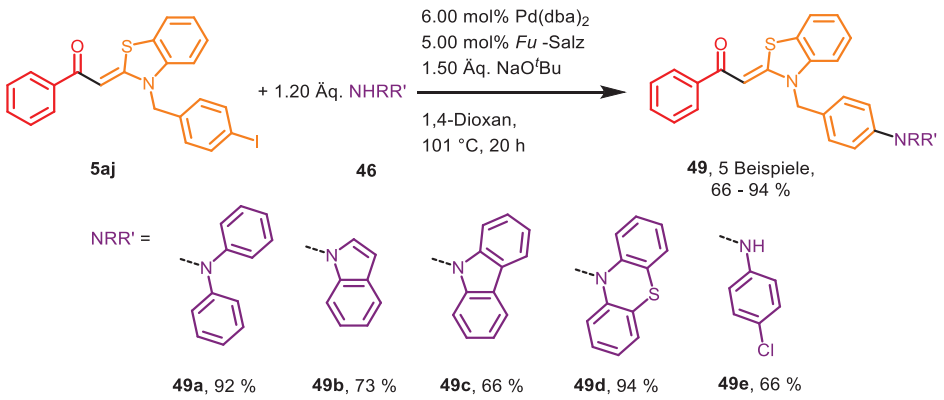
Abbildung 155: Emissionsspektren der Verbindung **47b** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-5} M) (λ_{exc} = 292 nm, **A**), (λ_{exc} = 382 nm, **B**), Intensitätsverlauf bei steigendem Wassergehalt bei verschiedenen λ_{exc} (**C**) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **47b** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Im Vergleich zu den Phenylcarbazol-Bichromophoren **28p** – **28u** können interessante Unterschiede festgestellt werden. Bei den Phenylcarbazol-Bichromophoren **28** handelt es sich bei direkter Anregung des Carbazols um aggregationsinduzierte ON-OFF-Schalter, bei denen die Fluoreszenz des Phenylcarbazol-Einzelchromophors kontinuierlich bei Aggregation abnimmt und schließlich ein Transfer auf den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu kann durch Verlängerung des π-Systems um eine Vinyleinheit das gänzliche Abschalten der Emission des Carbazols unterbunden werden,

sodass die Emission des Cabazol-Systems während des Aggregationsprozesses konstant bleibt. Die Aggregation des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophors erhöht die Emission des Gesamtsystems und es liegt folglich ein additives Emissionsverhalten bei vinylverlängerten Bichromophor-Systemen vor. Gleichzeitig kann das Abschalten, also das ACQ-Verhalten, des sekundären Chromophors durch die Vinyleinheit unterbunden werden. Die durch die Vinyleinheit zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrade sorgen offenkundig für ein nicht-destruktives Verhalten bei Aggregation. Es kann somit der Energietransferprozess und auch das duale Emissionsverhalten der Bichromophor-Systeme moduliert werden. Dieses Verhalten sollte durch die Generierung weiterer Derivate und durch eine passgenaue Feinabstimmung des Emissionsverhalten von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor und sekundärem Vinylchromophor zusätzlich untersucht werden. Es wäre gleichzeitig die Generierung von vinylierten Referenzchromophoren notwendig, um Energietransfereffizienzen η_{FRET} ermitteln zu können.

3.10.2 Aminierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 49

Ein zentraler Aspekt zur Modulation der Energietransferprozesse ist der Abstand der einzelnen Chromophoreinheiten zueinander, daher sollten im Folgenden Bichromophore mit verringertem Abstand dargestellt werden. Wie in Kapitel 3.4 bereits gezeigt wurde, eignen sich insbesondere aminbasierte Chromophore zu diesem Zweck. Daher konnte die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung als prominente Kreuzkupplungskupplungsreaktion identifiziert werden, um neuartige Bichromophore mit verringertem Abstand der einzelnen Chromophoreinheiten zueinander zu generieren und somit einen Vergleich zu den Bichromophoren **28** ermöglichen. Es konnten hierzu die *Buchwald-Hartwig*-Bedingungen von *Mayer* zur *N*-Arylierung von Phenothiazinen verwendet werden.[252] Es war somit möglich, 4-Iodbenzyl-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj** in Gegenwart eines geringen Aminüberschusses (**46**) zu den entsprechenden aminierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen **49** umsetzen. Als Katalysator wurde dabei Di(benzylidenaceton)palladium(0) mit *Fu*-Salz als Ligand und Natrium-*tert*-butoxid als Base verwendet. Mit dieser Methode konnten somit Diphenylamin, Indol, Carbazol, Phenothiazin und 4-Chloranilin zum aminierten Produkt **49** in Ausbeuten von 66 bis 94 % umgesetzt werden (Schema 227).



Schema 227: *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zur Darstellung aminierter Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **49**.

Die Produkte lagen nach säulenchromatographischer Reinigung analysenrein vor und die Strukturen ließen sich mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie, bei der sämtliche Signale der kombinierten Struktur aus Aroyl-*S,N*-Ketenacetal und Amin gefunden und zugeordnet werden konnten, verifizieren.

Das Absorptionsverhalten der Verbindungen kann, wie auch im Falle der vinylierten Verbindungen **47** als Kombination der Absorptionseigenschaften der isolierten Chromophore aufgefasst werden. Das längstwellige Absoptionsmaximum, dem Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Grundgerüst entstammend, tritt bei Wellenlängen $\lambda_{max(Abs.)}$ um 382 nm auf. Die Absorptionsmaxima bei niedrigeren Wellenlängen sind auf die Aminchromophore zurückzuführen. So zeigen Indol- und Phenothiazin-Bichromophor **49b** und **49d** ein $\lambda_{max(Abs.)}$

bei 256 – 258 nm. Das Maximum des Triphenylamin-Chromophors tritt bei $\lambda_{max(Abs.)}$ = 279 nm auf. Für das 4-Chlordiphenylamin-Motiv kann ein Maximum bei 292 nm beobachtet werden und das Carbazol-Derivat **49c** zeigt das klassische Carbazol-Absorptionsmuster. Die Extinktionskoeffizienten ε der einzelnen Verbindungen rangieren für die Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Einheit zwischen 13800 und 35800 L · mol^{-1} · cm^{-1}, wobei für Phenothiazin- und 4-Chloranilin-substituierte Derivate **49d** und **49e** tendenziell geringere ε beobachtet werden. Für die Absorptionsmaxima der Aminchromophor-Einheiten können generell größere ε erzielt werden. Die Verbindungen **49** zeigen alle ein sehr ähnliches Fluoreszenzverhalten, wenn als Anregungswellenlänge λ_{exc} das längstwellige Absorptionsmaximum gewählt wird. Das Emissionmaximum $\lambda_{max(Em.)}$ in Lösung kann um 434 nm detektiert werden mit Φ_f = 0.01, sodass der *Stokes*-Shift sich für sämtliche Derivate zu $\Delta\tilde{\nu}$ = 3100 cm^{-1} errechnet (Abbildung 156, **A**). Bei direkter Anregung des sekundären Chromophors kommt es insbesondere im Falle der Verbindungen **49a** und **49c** zu einem veränderten Emissionsverhalten im Vergleich zur Anregung des längstwelligen Absorptionsmaximums.

Im Festkörper fluoreszieren die Bichromophore blau bis grün mit $\lambda_{max(Em.)}$ zwischen 488 und 504 nm, wobei von einem vollständigen Energietransfer im Festkörper auszugehen ist, da kein duales Emissionsverhalten zu beobachten ist und auch die Veränderung der Anregungswellenlänge keinen Einfluss auf die Lage des Maximums hat. Einzig im Fall des Indol-Bichromophors **49b** kann ein zweites Maximum mit geringerer Intensität bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 572 nm beobachtet werden. Die Festkörperemission wird, wie bereits in vorhergehenden Kapiteln erläutert, hauptsächlich durch den Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Chromophor definiert. Daher gleicht sich das Emissionsverhalten der einzelnen Derivate im Festkörper. Die am weitesten bathochrom verschobene Festkörperemission zeigt hierbei der Triphenylamin-Bichromophor mit $\lambda_{max(Em.)}$ = 504 nm (Abbildung 156, **B**). Die Φ_f sind bei dieser Bichromophorklasse hervorzuheben, da sie signifikant größer sind als bei vorhergehenden Substanzklassen. Einzig Verbindung **49e** weist mit Φ_f = 0.05 eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute auf, was auf das nur schwach ausgeprägte Emissionsverhalten des Sekundärchromophors zurückzuführen ist. Bei den anderen Derivaten der Substanzklasse können Φ_f von bis zu 0.16, für Indol-Bichromophor **49b** sogar von 0.22 beobachtet werden. Dies spricht für konstruktive Stapeleffekte wie beispielsweise *Slip-Stack Self assembly* Effekte[481] im Festkörper des Bichromophors **49b**.

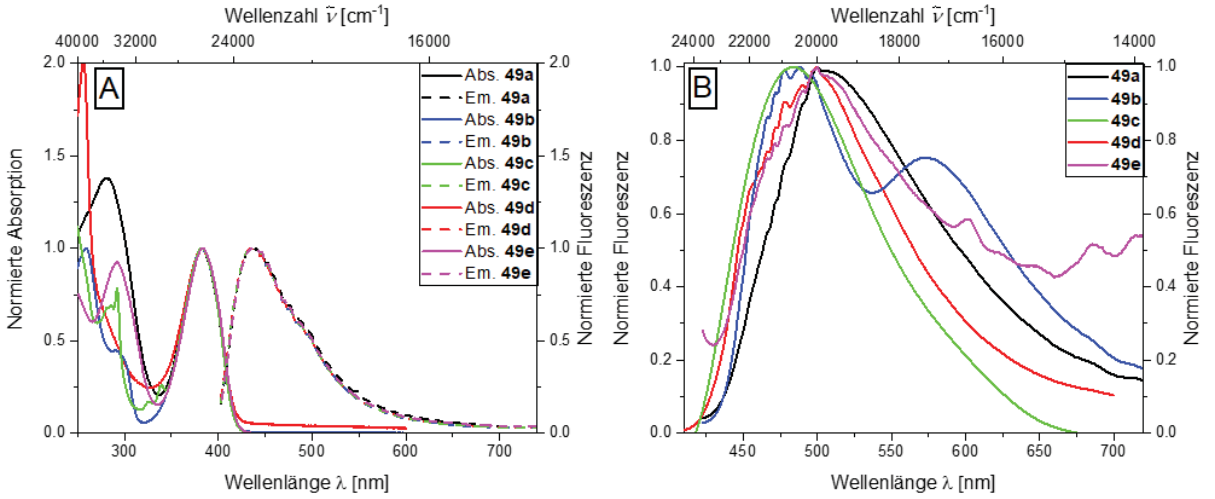
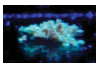
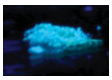


Abbildung 156: Absorptions- und Emissionsspektrum der Verbindungen **49** in Ethanol (T = 298 K, $c(Abs.)$ = 10^{-5} M, $c(Em.)$ = 10^{-7} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**A**), Emissionsspektrum im Festkörper der Verbindungen **49** (T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$) (**B**).

Im Folgenden sind die einzelnen photophysikalischen Messgrößen der aminierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **49** tabellarisch aufgeführt (Tabelle 35).

Tabelle 35: Photophysikalische Eigenschaften der aminierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **49**.

Eintrag	Verbindung	$\lambda_{max(Abs.)}$[a] (ε [L·mol^{-1}·cm^{-1}])	$\lambda_{max(Em.)}$ Lösung [nm][b]	*Stokes*-Shift[c] $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\lambda_{max(Em.)}$[d] Festkörper [nm] (Φ_f)	Festkörper[e]
1	**49a**	279 (48200), 382 (31900)	434	3100	504 (0.12)	
2	**49b**	258 (35500), 382 (35800)	435	3100	488, 572 (0.22)	
3	**49c**	281 (24200), 292 (76200), 339 (7200), 383 (27700)	435	3100	480 (0.13)	
4	**49d**	256 (27700), 383 (13800)	434	3100	500 (0.16)	
5	**49e**	292 (17700), 383 (18900)	436	3100	500 (0.05)	

[a]: Gemessen in Ethanol, T = 298 K, c = 10^{-5} M, [b]: c = 10^{-7} M, T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$; [c]: $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max(Abs.)} - \tilde{\nu}_{max(Em.)}$, [d]: T = 298 K, $\lambda_{exc} = \lambda_{max(Abs.)}$, [e]: die Bilder wurden unter UV-Licht aufgenommen (λ_{exc} = 365 nm).

Die Untersuchung der Aggregationseigenschaften zeigt im Fall der Indol- und Phenothiazin-Bichromophore **49b** und **49d** ein klassisches AIE-Verhalten, welches unabhängig von der gewählten Anregungswellenlänge ist. In beiden Fällen kann eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtet werden, wobei der Effekt im Fall des Indol-Bichromophors **49b** deutlich ausgeprägter war, da es so zu einem Intensitätsanstieg um das 7-fache kam, sodass ein Φ_f = 0.08 erreicht wurde. Phenothiazin-Bichromophor **49d** zeigt einen deutlich schwächeren Effekt, die Intensität der Emission wurde verdoppelt mit einem Φ_f = 0.03. Das Verhalten des 4-Chloranilin-Systems zeigt hingegen ein ACQ-Verhalten, welches durch die freie Amin-Funktionalität zu begründen ist.[482]

Triphenylamin-Bichromophor **49a** zeigt wiederum ein anregungswellenlängendependentes Emissionsverhalten im Aggregat. Bei selektiver Anregung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals bei λ_{exc} = 382 nm kann ab einem Wassergehalt von 70 % ein signifikanter Anstieg der Emissionsintensität beobachtet werden, wie auch im Fall der vergleichbaren Triphenylamin-Bichromophore **28**. Das Maximum der Intensität wurde bei einem Wassergehalt von 80 % mit einem 6-fachen der Ausgangsemissionsintensität und einem Φ_f von 0.08 erreicht. Die Lösung fluoresziert hierbei intensiv blau-grün ($\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm). Bei weiterem Anstieg des Wassergehaltes führten Koagulationseffekte zu einem Absinken der Intensität (Abbildung 157, **B** und **D**). Die selektive Anregung des Triphenylamin-Chromophors bei λ_{exc} = 300 nm liefert ein vergleichbares Verhalten zu den entsprechenden Triphenylamin-Bichromophoren **28**. Es kann ein duales Emissionsverhalten beobachtet werden, bei dem bei geringen Wassergehalten die Emission des Triphenylamins bei 360 nm dominiert, welche mit fortschreitender Aggregation abnimmt. Simultan wird die Emission des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals durch Aggregation angeschaltet, sodass bei geringen Wassergehalten das respektive Emissionsmaximum bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 470 nm mit schwacher Intensität auftritt. Ab einem Wassergehalt von 70 % verschiebt sich das Emissionsmaximum $\lambda_{max(Em.)}$ bathochrom zu 505 nm. Gleichzeitig ist bei einem Wassergehalt von 70 % das Maximum der Intensität erreicht mit Φ_f = 0.07. Wie bereits für das Emissionsmaximum bei λ_{exc} = 382 nm festgestellt, kommt es bei weiter steigendem Wassergehalt zu einem Absinken der Emissionsintensität (Abbildung 157, **A** und **C**). Gerade im Vergleich zu den Triphenylamin-Bichromophoren **28** ist eine signifikant größere Φ_f zu verzeichnen. Dies kann auf eine, aufgrund des geänderten Abstandes der Chromophore zueinander, verbesserte Energietransfereffizienz η_{FRET} zurückgeführt werden.

Diese kann in diesem Fall bei einem Wassergehalt von 0 % unter Verwendung der gemessenen Emission des isolierten Triphenylamins **11b** abgeschätzt werden zu:

$$\eta_{FRET} = 1 - \frac{I_{max}}{I_{0,max}} = 1 - \frac{335}{1320} = 0.75 \qquad (15)$$

Mit fortschreitender Abnahme der Emission bei Aggregation nimmt die so errechnete Transfereffizienz kontinuierlich bis zu einem maximalen η_{FRET} von 0.84 zu. Dies lässt sich analog zu den Triphenylamin-Bichromophoren **28** erklären. Bei niedrigen Wassergehalten ist nahezu keine Emission des „abgeschalteten“ Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zu beobachten. Es findet somit mutmaßlich ein Energietransfer in einen dunklen Zustand statt, was eine geringe Gesamtemission des Bichromophors verursacht. Ab einem Wassergehalt von 70 % führt die Aggregation zu einem „Anschalten“ der Emission des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals, sodass der Energietransfer nun in einen emittierenden Chromophor erfolgt, wodurch die Gesamtemission erhöht wird und die Transfereffizienz bei diesem Wassergehalt den Maximalwert von 0.84 erreicht. Durch weitere Erhöhung des Wassergehaltes wird die Emissionsintensität des Gesamtsystems geringer, auch bei Triphenylamin-Referenzchromophor **11b** sinkt die Intensität, sodass η_{FRET} bei einem Wassergehalt von 95 % bei 0.80 lag, was möglicherweise den auftretenden Koagulationseffekten geschuldet ist.

Es lässt sich somit demonstrieren, dass durch Variation der Abstände von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal und Sekundärchromophor der Energietransfer moduliert und im Rahmen eines dual emittierenden Bichromophor-Fluoreszenzschalter ausgenutzt werden.

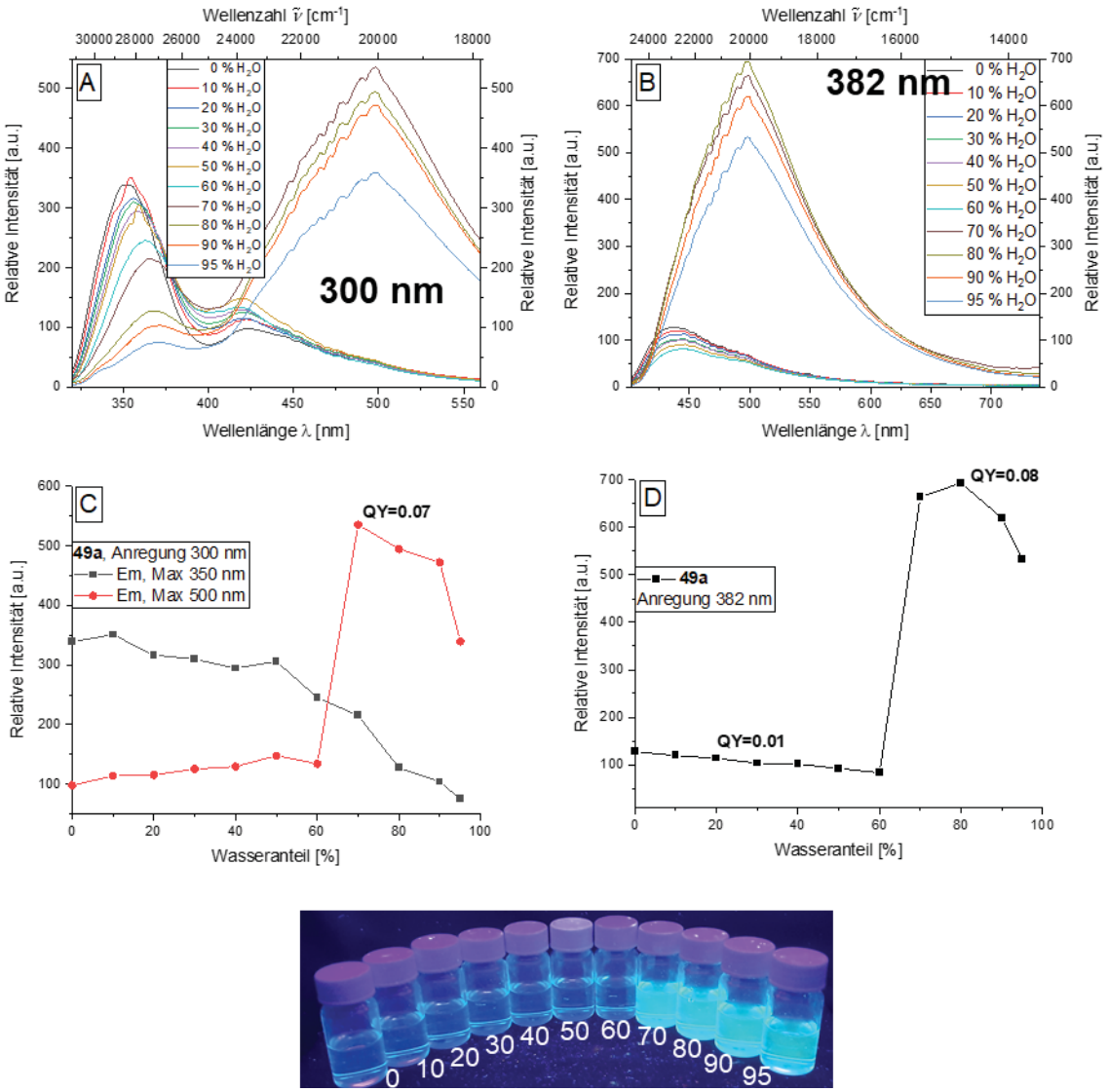


Abbildung 157: Emissionsspektren der Verbindung **49a** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-5} M) (λ_{exc} = 300 nm, **A**), (λ_{exc} = 382 nm, **B**), Intensitätsverlauf bei steigendem Wassergehalt bei λ_{exc} = 300 nm (**C**), Intensitätsverlauf bei steigendem Wassergehalt bei λ_{exc} = 382 nm (**D**) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **49a** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

Ein vergleichbares duales Emissionsverhalten konnte auch im Falle des Carbazol-Bichromophors **49c** beobachtetet werden, es zeigt sich, dass die Kombination von Triphenylamin-Derivaten bzw. Carbazol-Derivaten und Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal sehr vorteilhaft ist, da diese Kombination ein duales Emissionsverhalten zuverlässig hervorruft wie die aminierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **49** und die Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophore **28** andeuten.

Die Anregung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals bei λ_{exc} = 382 nm zeigt das klassische Aggregationsverhalten bei ansteigendem Wassergehalt. Ab einem Wassergehalt von 60 % kommt es zum aggregationsinduzierten Anstieg der Emission und zu einer bathochromen

Verschiebung des Emissionsmaximums. Das Maximum der Emission befindet sich bei einem Wassergehalt von 80 % mit einer 10-fach erhöhten Emissionsintensität und Φ_f = 0.07 gefolgt vom typischen Absinken der Emission bei weiter erhöhtem Wassergehalt (Abbildung 158, **B** und **D**).

Die direkte Anregung des Phenylcarbazol-Chromophors bei λ_{exc} = 292 nm führt zu einem dualen Emissionsverhalten. Bis zu einem Wassergehalt von 60 % dominiert die Emission des Carbazol-Chromophors bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 350 nm die Gesamtemission des Systems. Die Emission des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals bei $\lambda_{max(Em.)}$ = 447 nm bleibt bei diesem Wassergehalt nahezu gleich. Die Transfereffizienz η_{FRET} errechnet sich somit im Vergleich zum Phenylcarbazol-Referenzchromophor **11b** zu:

$$\eta_{FRET} = 1 - \frac{I_{max}}{I_{0,max}} = 1 - \frac{357}{1089} = 0.67 \qquad (16)$$

Wie bereits für Bichromophor **49b** geschildert, kann es bei diesen niedrigen Wassergehalten zu einem partiellen Energietransfer in den dunklen Zustand des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals kommen, daher bleibt die Emission des Gesamtsystems gering. Ab einem Wassergehalt von 60 % steigt die Emission der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Komponente an und das Emissionsmaximum verschiebt sich zu $\lambda_{max(Em.)}$ = 500 nm. Bei diesem Wassergehalt kommt es annähernd zu einer Intensitätsangleichung der beiden Emissionsbanden. Das Maximum der Gesamtemission ist bei einem Wassergehalt von 70 % erreicht mit Φ_f = 0.06, gleichzeitig stieg die Transfereffizienz η_{FRET} auf 0.81. Sowohl Transfereffizienz als auch die Emission des Gesamtsystems sank bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes, da die Koagulationseffekte zu einer Herabsenkung der Emission führen (Abbildung 158, **A** und **C**). Generell agiert der Carbazol-Bichromophor **49c** als ein aggregationsinduzierter Fluoreszenzschalter, im Vergleich zu den Phenylcarbazol-Bichromophoren **28** ist die Transfereffizienz höher ebenso wie Φ_f, sodass erneut die Bedeutung der Abstände der Chromophore zueinander erkennbar wird. Somit ist neben der Variation des Substituentenmusters des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetals und der Art des sekundären Chromophors auch der Abstand der Einzelchromophore zueinander ein weiterer Faktor zur Modulation der Bichromophor-Eigenschaften. Insbesondere im Fall des Carbazol-Bichromophors kann eine Intensitätsangleichung der beiden Emissionsbanden beobachtet werden. Daher wäre eine Variation der Substituenten am Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal relevant, um durch Abstimmung der Emissionsfarben beider Chromophore aufeinander Zugang zu einem potentiellen Weißlicht-Emitter zu erhalten.

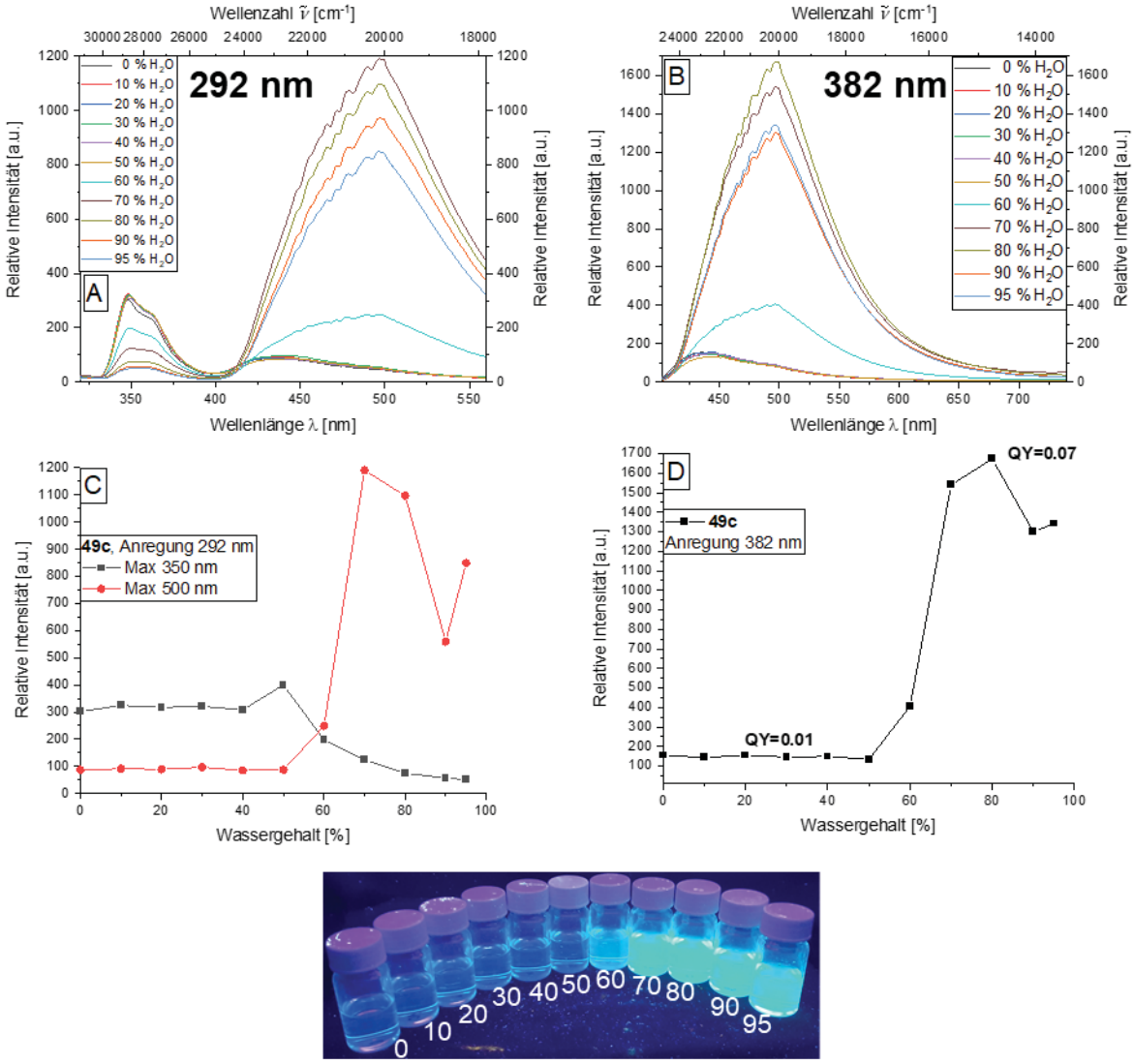


Abbildung 158: Emissionsspektren der Verbindung **49c** bei unterschiedlichen Volumenanteilen Wasser (aufgenommen in Ethanol/Wasser-Gemischen, T = 298 K, c = 10^{-5} M) (λ_{exc} = 292 nm, **A**), (λ_{exc} = 382 nm, **B**), Intensitätsverlauf bei steigendem Wassergehalt bei λ_{exc} = 292 nm (**C**), Intensitätsverlauf bei steigendem Wassergehalt bei λ_{exc} = 382 nm (**D**) und augenscheinliche Wahrnehmung der AIE-Emissionseigenschaften der Verbindung **49c** mit steigendem Wassergehalt (in %), (UV-Lampe, λ_{exc} = 365 nm).

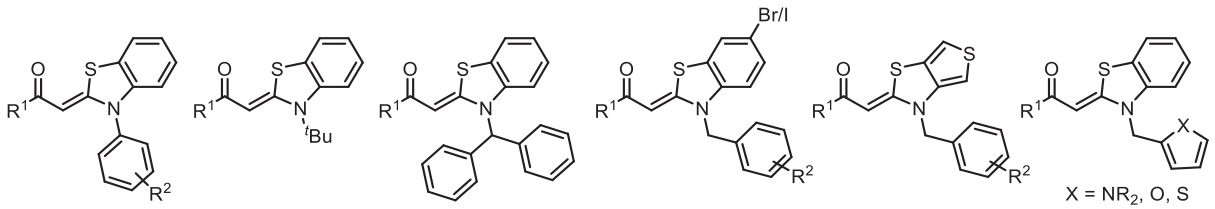
4 Ausblick

Die neuartige Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, insbesondere der *N*-Benzyl- Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, konnte erfolgreich dargestellt und als neuartige AIEgene identifiziert werden. Hierbei lag der Fokus auf der systematischen Untersuchung der photophysikalischen und insbesondere der AIE-Eigenschaften und der Implementierung einer Kontrollierbarkeit der Eigenschaften dieser Stoffklasse. Zudem gelang es, den Grundkörper der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale weiter zu funktionalisieren und darauf aufbauend Bi- und Multichromophorsysteme mit ausgeprägten Energietransfereigenschaften durch diversitätsorientierter Erweiterung der Synthesesequenz zu entwickeln. Aufgrund der Menge der synthetisierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale und ihrer Derivate und der erhobenen Daten ergibt sich demnach ein umfassendes Bild der Eigenschaften dieser Substanzklasse. Aus diesen Ergebnissen lassen sich diverse potentielle Anwendungen und konsequente Weiterentwicklungen ableiten, die als Motivation für folgende vielversprechende Untersuchungen dienen können.

Im Anschluss an die jeweiligen Unterkapitel zu den verschiedenen Generationen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale wurden die relevantesten Kernaspekte zusammengefasst, was schließlich in diesem Ausblick mündet. Der Fokus der einzelnen Themengebiete lag neben einer effizienten und diversitätsorientierten Syntheseroute als Zugang zu großen Substanzbibliotheken in der systematisch-methodischen Evaluierung und Analyse der photophysikalischen und insbesondere der AIE-Eigenschaften, um somit Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufstellen und planbar gezielte Eigenschaften generieren zu können. Nachfolgend sollen die sich aus den bisher produzierten Ergebnissen logischen Weiterentwicklungen und Anknüpfungspunkte präsentiert und die bisherigen Erkenntnisse konsequent weitergedacht werden, um somit Impulse für fortführende Arbeiten zu liefern.

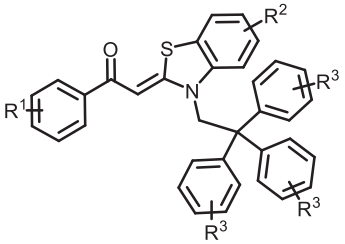
Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine große Substanzbibliothek der ersten Generation der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zur fundierten Evaluierung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und der vollen Kontrolle der photophysikalischen Eigenschaften etabliert werden. Jedoch war es mittels der bisher etablierten Additions-Eliminierungssequenz nicht möglich, *N*-Phenyl-, *N*-*tert*-Butyl- oder *N*-Diphenylmethan-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale darzustellen, da es nicht möglich war, die entsprechenden Benzothiazolium-Vorläufer zu generieren. Daher müssten die entsprechenden Benzothiazol-Grundgerüste separat aufgebaut werden, beispielsweise mittels einer *Gabriel*-Synthese.[483] Insbesondere *N*-Phenyl- und *N*-Diphenylmethan-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale stellen interessante Beispiele dar, da diese Substituenten einen vermutlich sehr großen Einfluss auf die entsprechenden AIE-Eigenschaften haben und darüber hinaus daher neue Eigenschaftsräume erschließen können (Schema 228).

Als Diversitätspunkt für weiterführende Synthesen wäre die Bromierung bzw. Iodierung des Benzothiazol-Grundgerüstes zu nennen, da somit die Möglichkeit zu weiteren Kreuzkupplungen als Modifikation des chromophoren Systems gegeben ist. Eine Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften des Systems zu modifizieren, stellt ein Benzo-Thieno-Austausch des Benzothiazols dar. Des Weiteren konnten bislang keine Methyl-(Fünfring)Heterocyclen als Ersatz für die benzylische Substituenten eingeführt werden, sodass dies ein weiterer Punkt für die Weiterentwicklung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale ist (Schema 228).



Schema 228: Weitere, interessante Derivate der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale der ersten Generation.

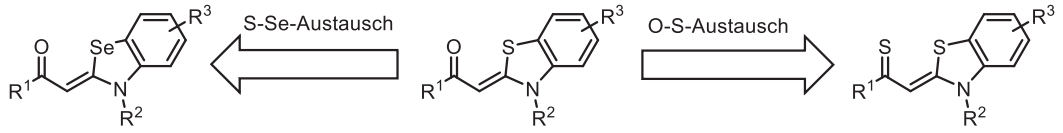
In Anlehnung an die Arbeiten der Triphenylmethan-basierenden *Through-space*-Emitter von *Tang*[126a] könnten zusätzlich sterisch anspruchsvolle *N*-Ethyltriphenylmethan-Substituenten eingeführt werden, um die auftretenden *Through-space*-Wechselwirkungen signifikant zu verstärken und potentere Emitterstrukturen zu generieren (Schema 229). Im Falle von bromierten Triphenylmethan-Substituenten könnten mittels der *Suzuki*-Methodik weitere Sekundäremitter an diese Substituenten gekuppelt werden, wodurch ebenfalls stärker emissive Bichromophorsysteme mit möglicherweise ausgeprägteren Energietransfereigenschaften erschlossen werden könnten.



Schema 229: *N*-Ethyltriphenylmethan-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Derivat.

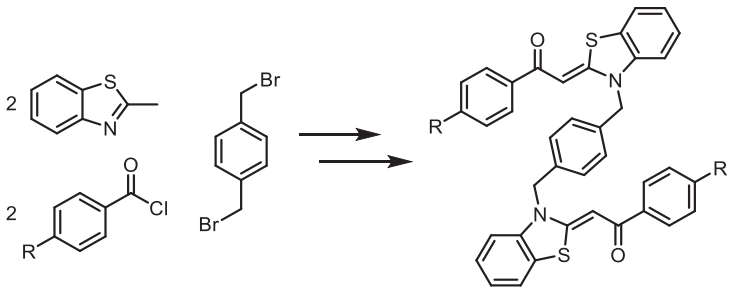
Es konnten bereits sowohl die Benzimidazol- als auch die Benzoxazol-Analoga der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale dargestellt werden, diese zeigten allerdings weder Festkörperemissions- noch AIE-Eigenschaften. Daher könnte ein Wechsel von Schwefel zum schwereren homologen Selen eine Möglichkeit sein, neuartige Eigenschaften zu generieren (Schema 230). Aufgrund der elektronenreicheren Natur des Selens ist neben einer dem Schweratomeffekt geschuldeten Steigerung der Spin-Bahn-Kopplung eine Steigerung der Polarisierbarkeit plausibel, sodass Aroyl-*Se,N*-Ketenacetale wie ihre Vorgänger ausgeprägte

Festkörperemissions- und AIE-Eigenschaften besitzen könnten (Schema 230). Zudem könnte durch einen Sauerstoff-Schwefelaustausch die Klasse der Thioyl-*S,N*-Ketenacetale erschlossen werden, die weitere Anwendungsräume eröffnen können, da Thion-Strukturmotive, insbesondere in Kombination mit Thiazolen, als Wirkstoffe bekannt sind (Schema 230).[484] Außerdem könnten beide Chromophorklassen neuartige Komplexierungseigenschaften aufweisen.



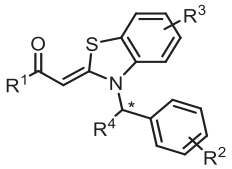
Schema 230: Weiterentwicklung der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale zu den Aroyl-*Se,N*-Ketenacetalen und den Thioyl-*S,N*-Ketenacetalen.

Die Verwendung von Bis(brommethyl)benzol ermöglicht mutmaßlich zudem die Generierung einer alternativen Klasse von Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetalen. Da die Synthese über die klassische Generierung des Bis(benzothiazolium)salzes nicht möglich ist, muss ein zweistufiger Prozess genutzt werden, in dem zunächst ein *N*-Brommethylbenzyl-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal intermediär erzeugt wird, welches schließlich zum finalen Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetal umgesetzt würde (Schema 231). Durch diese Syntheseroute wäre es zudem möglich, unsymmetrische Derivate zu synthetisieren. Aufgrund der erhöhten Rigidisierung dieses Systems ist von einer Verstärkung des AIE-Effektes auszugehen.



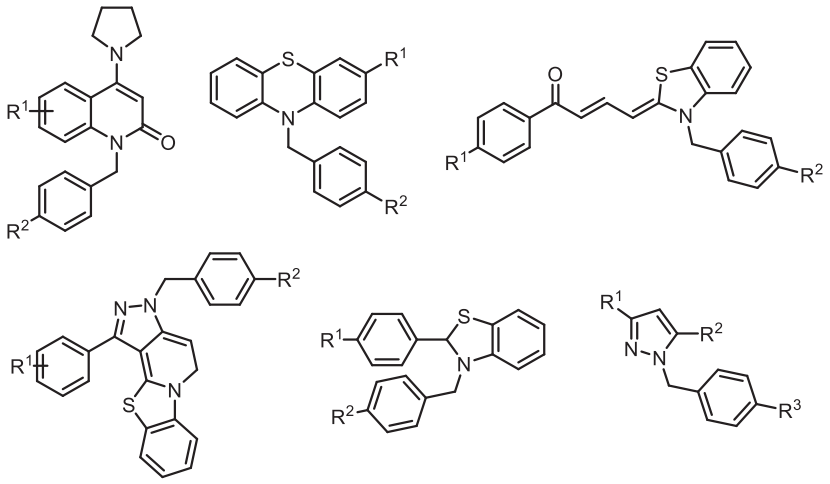
Schema 231: Darstellung eines alternativen Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetals.

Die Bedeutung der Benzylsubsitution für die photophysikalischen Eigenschaften der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale wurde in dieser Arbeit immer wieder betont, daher wäre es ein logischer, weiterführender Schritt, die Benzylposition des Systems zur weiteren Diversifizierung und fortführenden Modulation der AIE-Eigenschaften sowie der Festkörperemissionseigenschaften auszunutzen. Außerdem würde dies ein Stereozentrum im Aroyl-*S,N*-Ketenacetal erzeugen, sodass somit potentiell das Gebiet des circular polarisiertem AIE (CPL-AIE) erschlossen werden könnte (Schema 232).



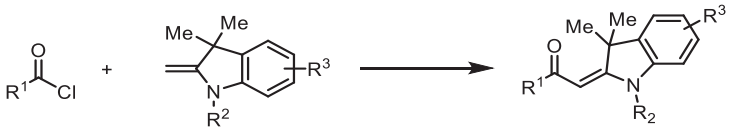
Schema 232: Vorschlag zur Modifikation der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale an der Benzylposition.

Die in dieser Arbeit aufgestellten Zusammenhänge und Prinzipien, um mittels des Benzylsubstituenten die photophysikalischen Eigenschaften zu kontrollieren, wurde für die Stoffklasse der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale untersucht, aufgestellt und evaluiert. Bei der Untersuchung der dargestellten Pyrazolo Aroyl-*S,N*-Ketenacetale konnte festgestellt werden, dass ebenso bei dieser Stoffklasse nur beim *N*-benzylierten Derivat Aggregationseigenschaften auftreten. Ähnliches wurde auch bei der Untersuchung der Pyrrolidin-Dihydrochinolinonen beobachtet,[485] bei denen ebenfalls ein AIE-Verhalten ausschließlich beim *N*-benzylierten Derivat auftrat. Daher wäre es ein relevanter Ansatzpunkt, bei weiteren Stoffklassen, wie beispielsweise den *N*-Benzyl-Phenothiazinen, *N*-Benzyl-Pyrazolen, 2-Phenyl-*N*-Benzyl-benzothiazolen oder auch bei um einen C2-Baustein erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen (Schema 233),[56, 485-486] zu untersuchen, ob ein Benzylsubstituent ein integraler Bestandteil für das Auftreten der AIE-Eigenschaften ist. Sollte sich diese Annahme als korrekt erweisen, wäre es zusätzlich hochinteressant, diverse Substituenten am entsprechenden Benzylrest zu implementieren und zu überprüfen, ob die in dieser Dissertation aufgestellten Zusammenhänge und Einflussfaktoren der Benzylsubstituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften kein der Stoffklasse der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale spezifisches Kuriosum, sondern ein universell geltendes Prinzip ist. Dieses sogenannte „Benzylprinzip“ könnte nach erbrachtem Nachweis schließlich auf eine Vielzahl an Chromophorsystemen angewendet werden, um design- und steuerbare AIE-Eigenschaften in ansonsten nicht AIE-aktiven Systemen zu generieren oder bereits vorhandene AIE-Effekte zu verstärken.



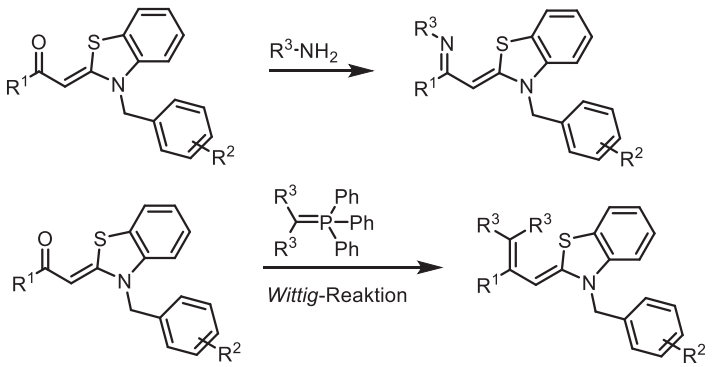
Schema 233: *N*-Benzyl-Chromophorsysteme zur Überprüfung der AIE-Eigenschaften.[56, 485-486]

Auch könnte in Analogie zu bekannten Cyanin-Farbstoffen ein 3,3-Dimethyl-2-methylenindolin mit verschiedenen Säurechloriden in der bekannten Additions-Eliminierungsreaktion eingesetzt werden, um somit emissive Aroyl-Dimethylindol-Ketenacetale zu generieren (Schema 234).



Schema 234: Aroyl-Dimethylindol-Ketenacetal.

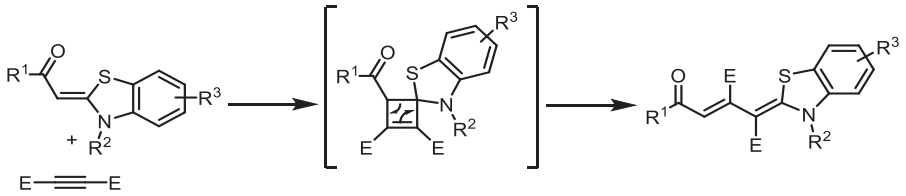
Die Carbonylfunktionalität der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kann zudem für weitere Funktionalisierungen und weitergehende Reaktionen genutzt werden. So wäre es beispielsweise denkbar, durch direkte Umsetzung mit verschiedenen Aminen im Rahmen einer Kondensationsreaktion zu den entsprechenden Iminen zu gelangen, die eventuell beispielsweise neuartige Komplexierungseigenschaften aufweisen. In analoger Art könnte eine *Wittig*-Reaktion mit verschiedenen Phosphoryliden zur Darstellung einer Substanzbibliothek diverser Alkene genutzt werden (Schema 235). Insbesondere die Generierung mehrfach phenylierter Alkene stellt ein vielversprechendes Syntheseziel dar, da unsymmetrisch substituierte einfach alkenylierte Triphenylethene eventuell eine Verstärkung der auftretenden AIE-Effekte hervorrufen könnten und möglicherweise die Effekte von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen und Triphenylethenen kombiniert werden können.



Schema 235: Carbonylfunktionalisierungen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale.

Die Doppelbindung des Ketensystems der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kann ebenfalls durch eine [2+2]-Cycloaddition direkt adressiert werden. Es könnten diverse, interne substituierte Alkine eingesetzt werden, um mittels des intermediär gebildeten Cyclobutens zu den entsprechenden, um einen C2-Baustein verlängerten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu gelangen (Schema 236). Eine genaue Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften im Vergleich zu den Aspekten der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundsystemen würde Erkenntnisse

liefern, welche Auswirkungen das entsprechende Substituentenmuster aber auch die Verlängerung des Dipols auf die AIE-Eigenschaften hat.

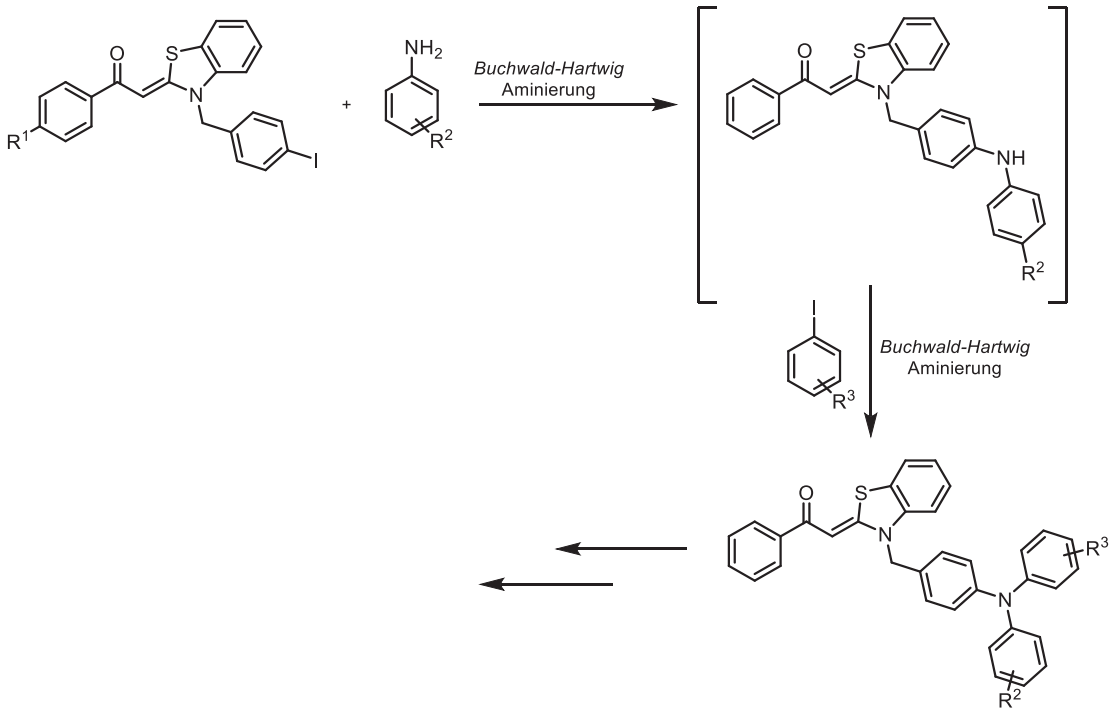


Schema 236: Erweiterung des π-Systems der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale mittels [2+2]-Cycloaddition.

Die bereits begonnenen Arbeiten zu den alkenylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen können unter den bereits etablierten *Heck*-Kupplungsbedingungen fortgeführt werden, um eine repräsentative Substanzbibliothek aufzubauen. Der Fokus sollte bei diesen Arbeiten insbesondere auf der Entwicklung von Bichromophor-Systemen liegen, damit eine Vergleichbarkeit zu den in dieser Arbeit präsentierten Bichromophore zu ermöglichen. Des Weiteren wäre es potentiell möglich, die vorhandene Doppelbindung des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Grundkörpers mit Arylhalogeniden in einer *Heck*-Reaktion unter vergleichbaren Bedingungen weiter zu funktionalisieren.

Auch für die mittels *Buchwald*-*Hartwig*-Aminierung dargestellten aminierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale sollte der Fokus auf der Darstellung der vergleichbaren Bichromophor-Systemen liegen. Zusammen mit der Serie der *Suzuki*-Kupplungsprodukte **28** könnte eine Abstandsabhängigkeit hinsichtlich der Energietransfereffizienz der Bichromophore untersucht werden und möglicherweise könnte durch Feinabstimmung sowohl der Emissionsfarben als auch der Energietransferparameter ein Weißlicht-Emitter erzeugt werden.

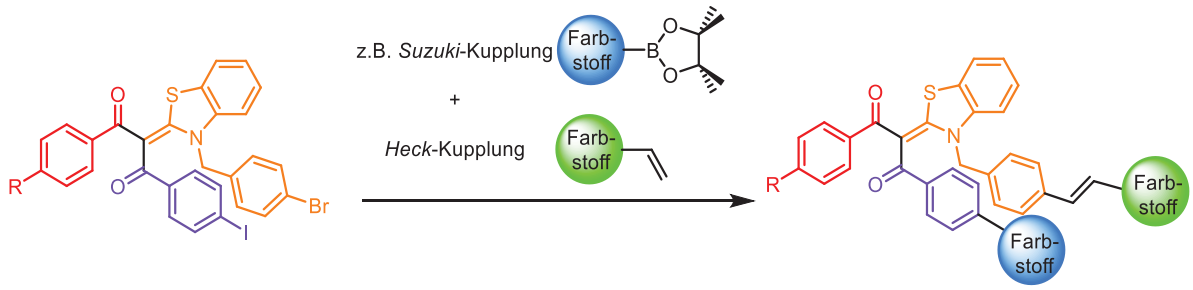
Es konnte zudem bereits erfolgreich ein substituiertes Anilin-Derivat im Rahmen der *Buchwald*-*Hartwig*-Aminierung des 4-Iodbenzyl-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal eingesetzt werden. Dies ermöglicht die Integrierung solcher Reaktionen in Ein-Topf-Reaktionen, da durch Zugabe von iodierten Verbindungen eine weitere *Buchwald*-*Hartwig*-Aminierung an der freien Aminfunktionalität angeschlossen werden könnte. Somit wäre es möglich, unsymmetrisch substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Triphenylamin-Bichromophore zu erhalten, was neuartige photophysikalische Eigenschaften erschließen könnte (Schema 237). Bei Verwendung von bromierten Anilinen oder von Iodbrombenzolen kann die doppelte *Buchwald*-*Hartwig*-Aminierungssequenz um weitere Kreuzkupplungsreaktionen, wie anschließende *Heck*- oder *Suzuki*-Kupplungen, erweitert werden.



Schema 237: Verknüpfung zweier *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetacele zu einer Ein-Topf-Reakton.

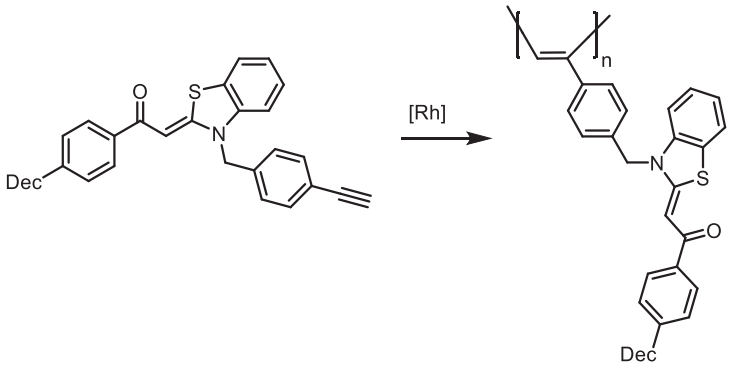
Eine Modulation des Energietransfers könnte ebenfalls erzielt werden, wenn als Verknüpfungspunkt mit dem Sekundärchromophor nicht die *para*-Position des Benzylrestes, sondern die *meta*- oder insbesondere die *ortho*-Position genutzt werden, um einen sekundären Chromophor anzubinden, da die jeweilige Orientierung der beiden Chromophore zueinander für den auftretenden Energietransfer inkremental ist.

Die aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale können ebenfalls als Startpunkt für die Entwicklung neuartiger Chromophorsysteme genutzt werden. Mit einem iodierten sekundären Aroyl-Rest und einem bromierten Benzylrest, könnten beispielsweise zwei unterschiedliche Kreuzkupplungsreaktionen in einem Ein-Topf-Prozess miteinander kombiniert werden, um somit neuartige Trichromophore zu generieren (Schema 238). Der sekundäre Aroyl-Rest ist dabei aus der Ebene des Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal rausgedreht und steht nahezu im 90°-Winkel zum π-Systems des Chromophors. Daher könnten die drei einzelnen Chromophore des Trichromophorsystems unabhängig voneinander fluoreszieren und eine Mischfarbe erzeugen. Die Emissionsfarbe der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kann durch das Substitutionsmuster an der Aroyl-Einheit determiniert werden, sodass die Emissionsfarbe der beiden anderen Chromophore darauf abgestimmt werden kann, um einen weiteren möglichen Zugangspunkt zu einem Weißlicht-Emitter zu erhalten.



Schema 238: Mögliche, auf aroylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen basierende Trichromophore.

Ein erster Versuch zur Polymerisierung von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen lieferte bislang nur Oligomere, sodass die Polymerisation über andere Syntheserouten getestet werden sollte. Eine mögliche Alternative stellt die Rhodium-katalysierte Polymerisation von Alkinen nach *Taniguchi* ausgehend von einem terminalen Alkin dar.[440] Damit eine ausreichende Löslichkeit der Polymere zu gewährleistet werden kann, sollte beispielsweise das decylierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal oder vergleichbare Systeme mit langen, unpolaren aliphatischen Ketten als Edukte verwendet werden (Schema 239). Die mittels der *Taniguchi*-Polymerisation generierten Systeme weisen ein Polyacetylen-Rückgrat mit Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Seitenketten auf, sodass aufgrund der großen räumlichen Nähe der Chromophore Emissionseigenschaften des Polymers anzunehmen sein könnten.

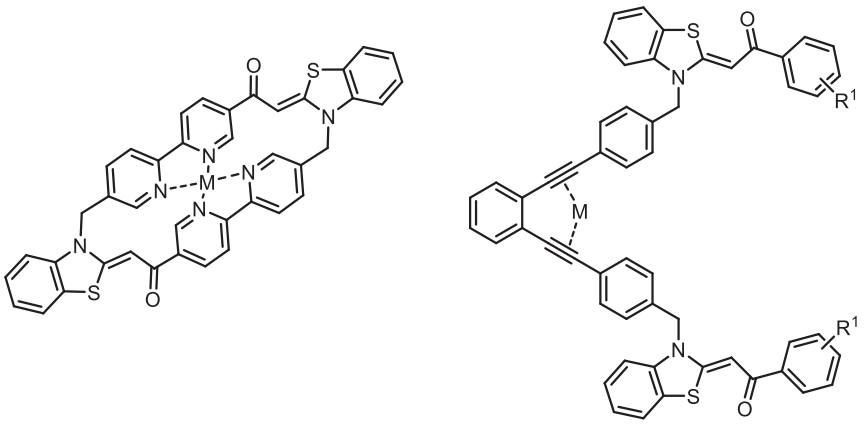


Schema 239: Variante einer Rhodium-katalysierte Polymerisation der alkinylierten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die photophysikalischen Eigenschaften der verschiedenen Generationen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale intensiv untersucht und es konnten bereits erste quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden. Jedoch wären zusätzliche Erkenntnisse basierend auf weiterführenden quantenchemischen Kalkulationen relevant, um ein tiefergehendes Verständnis der Mechanismen hinter dem AIE-Effekt der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zu erlangen. Daher wäre es notwendig, Kooperationen mit Lehrstühlen der Theoretischen Chemie anzustreben, da quantenchemische Rechnungen in der Festphase und auch im Aggregat sehr aufwendig sind.[44] So könnte unter Einbeziehung der Erkenntnisse aus den kristallographischen Untersuchungen die PES und mögliche ICs errechnet werden, um die mechanistischen Aspekte der AIE-Eigenschaften aufzuklären. Auch könnte damit die

Hypothese der *Through-Space*-Interaktionen verifiziert werden. Die vermutete Bildung der Cluster und die damit einhergehende Clusterolumineszenz könnte zudem weitergehend nachvollzogen werden, beispielsweise via mikroskopischer Methoden wie CLSM- oder TEM-Mikroskopie, um die Bildung und die Größe der entsprechenden Cluster im zeitlichen Verlauf zu untersuchen. Darüber hinaus könnte die Stabilität der Aggregate und Cluster über die Zeit in Abhängigkeit des jeweiligen Substituentenmusters bis zur Koagulation beobachtet werden. In diesem Zusammenhang wäre es auch interessant zu untersuchen, ob das Substituentenmuster eine Steuerung der Aggregat- bzw. Clusterstabilität ermöglicht.

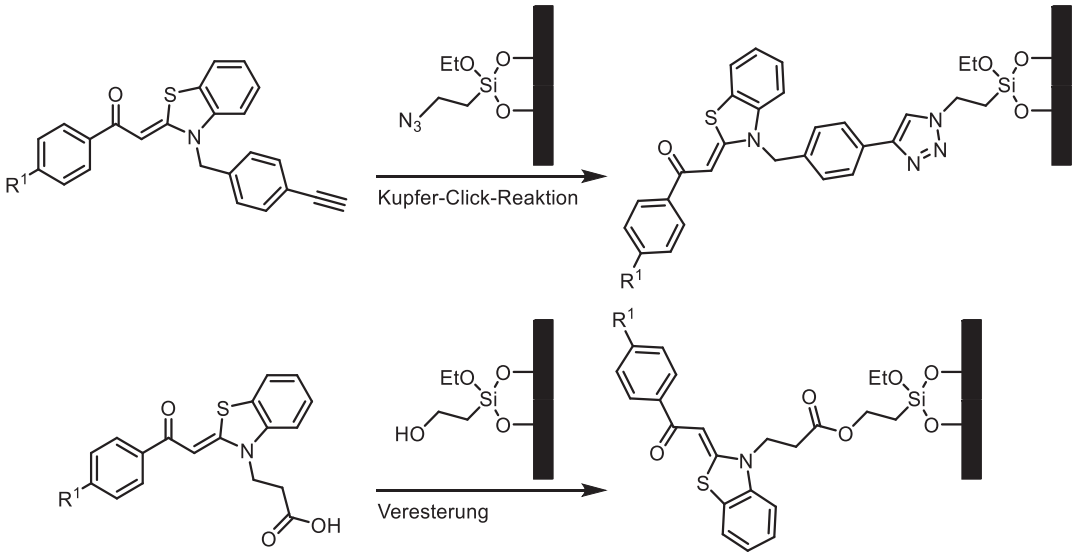
Die komplexierenden Eigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale wurden bereits untersucht. In diesem Zusammenhang könnten weitere komplexierende Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale gezielt dargestellt werden. Durch Verwendung von Benzylpyridin-Substituenten und Pyridinoylchlorid könnten mittels der Reaktionsbedingungen makrocyclische Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale **33** dargestellt werden, um somit ein vierfach koordinierenden Makrocyclus zu generieren (Schema 240, links). Zudem könnte ein *ortho*-Bisalkinphenyl zur Verbrückung zweier Aroyl-*S,N*-Ketenacetale genutzt werden. Neben den in dieser Arbeit gezeigten Komplexierungseigenschaften der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale weist ebenfalls das 1,2-Bisalkin komplexierende Eigenschaften auf,[487] wodurch der Zugang zu Multikomplexbildner gewährt werden könnte (Schema 240, rechts).



Schema 240: Chelatisierende Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Komplexbildner.

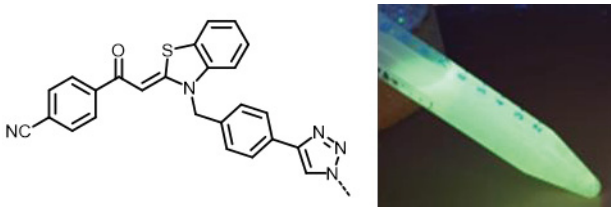
Die komplexierenden Eigenschaften der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale könnten auch eingesetzt werden, um selektiv Ionen aus Lösungen zu filtrieren. Dazu müssten Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-basierende Hybridmaterialen gebildet werden. Diese könnten beispielsweise in Analogie zu den Arbeiten von *Khelwati*[488] durch eine Veresterung oder einer Kupfer-Click-Reaktion mit den entsprechenden Festphase-gebundenen Silicium-Verbindungen erzeugt werden (Schema 241). Die spektroskopischen Untersuchungen der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale offenbarten die Bildung von schwachen Komplexen, daher besteht die Möglichkeit, nach erfolgtem

Ionenfishing die komplexierten Metallionen beispielsweise mittels Protonierung[489] wieder zu entfernen und somit einen reversiblen Festphasenkomplexbildner zu erhalten.



Schema 241: Syntheserouten zu Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-basierten Hybridmaterialien zur potentiellen Anwendung beim Ionenfishing.[488]

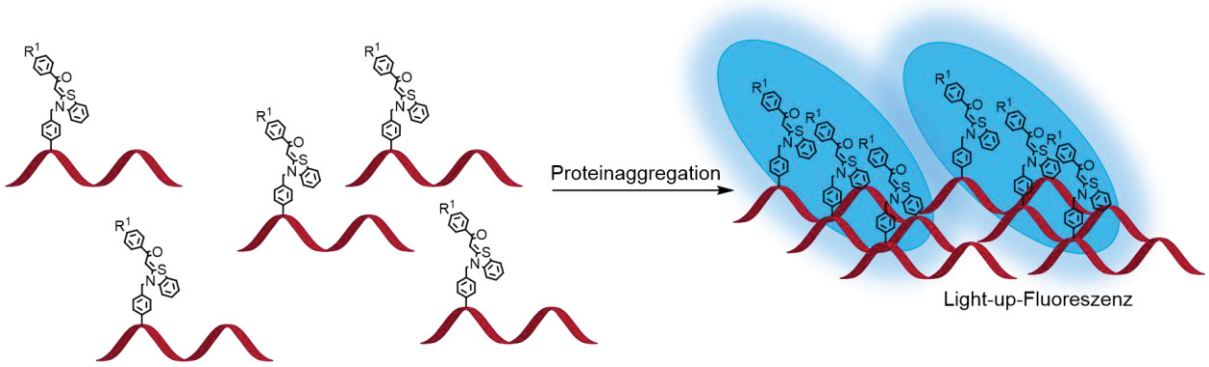
In Kooperation mit dem Arbeitskreis *Hartmann* konnte das Cyano-Azidomethylbenzyl-substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5cf** zur Einfärbung einer Polymermembran eingesetzt werden und somit den Nachweis der Membranbildung durch Fluoreszenz erbringen (Schema 242). Diese Anwendung kann noch weiter entwickelt werden, indem verschieden substituierte Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale zur Einfärbung verwendet werden, um mittels der Steigerung der Emissionsintensität den Fortschritt bei der Membranbildung zu verfolgen. Ebenso soll das Benzophenon-Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5co** genutzt werden, da die Benzophenon-Einheit als Ausgangspunkt für eine weitere Polymerisation genutzt werden kann. Mit fortschreitender Polymerisation und damit mit fortschreitendem Verbrauch des Benzophenons würde es zu einer Änderung der Emissionsfarbe kommen, wodurch der Polymerisationsfortschritt mit der Farbänderung der Emission verfolgt werden könnte.



Schema 242: Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal zur Einfärbung von Polymermembranen.

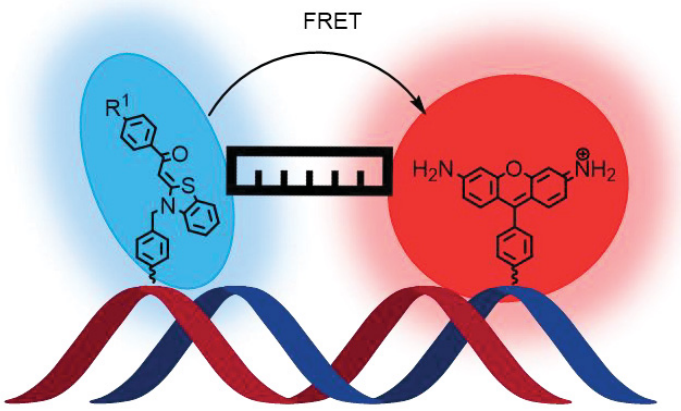
Hinsichtlich potentieller Anwendung der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale könnten diese kovalent an Biomoleküle, wie zum Beispiel Proteinen gebunden werden. Die Untersuchungen des Arbeitskreises *Kurz* zeigten keine Zytotoxizität der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale, sodass

möglicherweise auch *in vivo*-Studien durchgeführt werden könnten. Mittels der kovalent gebundenen Chromophore könnten beispielsweise Prozesse wie Proteinaggregation mittels AIE-Fluoreszenznachweis visualisiert werden, da mutmaßlich die Aggregation der Proteine zu einer massiv gesteigerten Fluoreszenz der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale führen wird (Schema 243). Dies kann insbesondere aus medizinischer Sicht von hoher Relevanz sein, da beispielsweise die *Alzheimer*-Erkrankung eng mit Proteinaggregationsprozessen verflochten ist.[490]



Schema 243: Anwendung von Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen als Marker für Proteinaggregation.

Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal-Bichromophorsysteme **28** zeigten bereits Energietransfer-eigenschaften, daher ist es naheliegend, auch dieses Potential auszuschöpfen, indem Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale kovalent an Proteine gebunden werden. Mittels FRET-Prozesse und einem zweiten Chromophor, wie dem ubiquitär verwendeten Rhodamin, können Abstände in Biomolekülen wie der DNA gemessen werden (Schema 244).[460]



Schema 244: Verwendung von Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetalen als Farbstoff zur Abstandsmessung mittels FRET in Biomolekülen.

Es konnte mit dieser Arbeit der Grundstein für die Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale gelegt und vielversprechende Weiterentwicklungen des Grundsystems vorgenommen werden. Die durchaus ungewöhnlichen AIE-Eigenschaften, die einfache modulare Synthesen und die vielen Einflussfaktoren auf die photophysikalischen Eigenschaften der Systeme bieten

vielfältige Anknüpfungspunkte, um basierend auf diesen Ergebnissen die Stoffklasse der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale weiterzuentwickeln und neue Kapitel zu erschließen. Dies bietet die Möglichkeit, ungewöhnliche Eigenschaften und neuartige Anwendungen dieser Chromophore zu entdecken, aufzuklären und zu verstehen, da das explorative Potential der Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale immens ist und große Spielräume bietet, neue Systeme zu entwickeln und vielversprechende Eigenschaften herauszuarbeiten.

5 Anhang

5.1 Kristallstrukturdaten

Tabelle 36: Kristallstrukturdaten für **5i** und **5j**.

	5i	**5j**
CCDC-No.	2190350	2190351
Chemische Formel	$C_{23}H_{17}NO_3S$	$C_{26}H_{25}NOS$
M_r (g mol^{-1})	387.43	399.53
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pna2_1$
a, Å	5.60986 (5)	10.8903 (1)
b, Å	17.80415 (16)	20.9596 (2)
c, Å	18.25459 (14)	9.1399 (1)
V, Å^3	1806.95 (3)	2086.24 (4)
β, deg	97.6662 (8)	90
Z	4	4
D_{calcd}, g cm^{-3}	1.424	1.272
μ(CuK_α), mm^{-1}	1.80	1.496
F(000), e	808	848
Kristallgröße, mm^3	0.44 × 0.25 × 0.23	0.41 × 0.33 × 0.27
T, K	100	100
θ_{max}, deg	67.1	79.1
Gemessene, unabhängige beobachtete Reflektionen	32389, 3230, 3138	12710, 3813, 3733
R_{int}	0.035	0.030
Parameter, Beschränkung	253, 0	266, 1
(sin $\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.597	0.637
R, wR(F^2), S[$F^2 > 2\sigma(F^2)$][a]	0.0301, 0.0758, 1.074	0.0251, 0.0641, 1.051
R, wR(F^2), S [alle Daten][a]	0.0307, 0.0762, 1.074	0.0257, 0.0645, 1.051
$\Delta\rho$max., $\Delta\rho$min. (e Å^{-3})[b]	0.21, -0.37	0.17, -0.19
h, k, l	±6, ±21, ±21	±13, ±26, ±11
Absolute Strukturparameter	–	-0.006 (8)

Tabelle 37: Kristallstrukturdaten für **5p** und **5t**.

	5p	**5t**
CCDC-No.	2190352	2190353
Chemische Formel	$C_{23}H_{19}NOS$	$C_{16}H_{13}NOS$
M_r (g mol^{-1})	357.45	267.33
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$
a, Å	11.1984 (1)	10.3168 (1)
b, Å	10.4702 (1)	9.3828 (1)
c, Å	15.5335 (1)	26.9525 (3)
V, Å^3	1820.65 (3)	2609.01 (5)
β, deg	91.525 (1)	90
Z	4	8
D_{calcd}, g cm^{-3}	1.304	1.361
μ(CuK_α), mm^{-1}	1.65	2.11
F(000), e	752	1120
Kristallgröße, mm^3	0.47 × 0.29 × 0.22	0.47 × 0.38 × 0.1
T, K	100	100
θ_{max}, deg	67.1	67.1
Gemessene, unabhängige beobachtete Reflektionen	32372, 3230, 3166	22472, 2334, 2224
R_{int}	0.034	0.041
Parameter, Beschränkung	328, 72	173, 0
(sin θ/λ)$_{max}$ (Å^{-1})	0.597	0.597
R, wR(F^2), S[$F^2 > 2\sigma(F^2)$][a]	0.0398, 0.0953, 1.044	0.0302, 0.0816, 1.070
R, wR(F^2), S [alle Daten][a]	0.0404, 0.0957, 1.044	0.0312, 0.0824, 1.070
$\Delta\rho$max., $\Delta\rho$min. (e Å^{-3})[b]	0.36, -0,43	0.24, -0.33
h, k, l	±13, ±12, ±18	±12, ±11, ±32

Tabelle 38: Kristallstrukturdaten für **5y** und **5ar**.

	5y	**5ar**
CCDC-No.	2190354	2190355
Chemische Formel	$C_{26}H_{25}NOS$	$C_{22}H_{16}ClNOS$
M_r (g mol^{-1})	399.53	377.87
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, Å	11.8881 (1)	18.89159 (11)
b, Å	9.8981 (1)	7.04926 (4)
c, Å	18.1874 (1)	27.28465 (15)
V, Å^3	2119.52 (3)	3584.49 (4)
β, deg	97.953 (1)	99.4254 (5)
Z	4	8
D_{calcd}, g cm^{-3}	1.252	1.400
μ(CuK_α), mm^{-1}	1.47	3.05
F(000), e	848	1568
Kristallgröße, mm^3	0.25 × 0.22 × 0.13	0.35 × 0.22 × 0.16
T, K	100	100
θ_{max}, deg	67.1	67.1
Gemessene, unabhängige beobachtete Reflektionen	37625, 3776, 3610	63140, 6417, 5943
R_{int}	0.035	0.037
Parameter, Beschränkung	265, 0	469, 0
(sin $\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.597	0.597
R, wR(F^2), S[$F^2 > 2\sigma(F^2)$][a]	0.0293, 0.0750, 1.063	0.0280, 0.0771, 1.048
R, wR(F^2), S [alle Daten][a]	0.0304, 0.0758, 1.063	0.0299, 0.0785, 1.048
$\Delta\rho$max., $\Delta\rho$min. (e Å^{-3})[b]	0.23, -0.28	0.22, -0.29
h, k, l	±14, ±11, ±21	±22, ±8, ±32

Tabelle 39: Kristallstrukturdaten für **5au** und **5bp**.

	3au	**3bp**
CCDC-No.	2190356	2190357
Chemische Formel	$C_{21}H_{23}NOS$	$C_{22}H_{16}BrNOS$
M_r (g mol^{-1})	337.46	422.33
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	$I\bar{4}$	$P2_1/n$
a, Å	18.2444 (1)	6.53772 (4)
b, Å	18.2444 (1)	24.12443 (17)
c, Å	10.6800 (1)	11.50364 (8)
V, Å^3	3554.93 (5)	1792.61 (2)
β, deg	90	98.8762 (6)
Z	8	4
D_{calcd}, g cm^{-3}	1.261	1.565
μ(CuK_α), mm^{-1}	1.65	4.29
F(000), e	1440	856
Kristallgröße, mm^3	0.53 × 0.17 × 0.16	0.25 × 0.21 × 0.17
T, K	100	100
θ_{max}, deg	67.1	67.1
Gemessene, unabhängige beobachtete Reflektionen	16486, 3166, 3149	26083, 3199, 3138
R_{int}	0.032	0.030
Parameter, Beschränkung	220, 0	235, 0
(sin $\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.597	0.597
R, wR(F^2), S[$F^2 > 2\sigma(F^2)$][a]	0.0216, 0.0537, 1.084	0.0222, 0.0583, 1.070
R, wR(F^2), S [alle Daten][a]	0.0217, 0.0537, 1.084	0.0226, 0.0587, 1.070
Δρmax., Δρmin. (e Å^{-3})[b]	0.12, -0.20	0.22, -0.29
h, k, l	±21, ±21, ±12	±7, ±28, ±13
Absolute Strukturparameter	0.003(5)	–

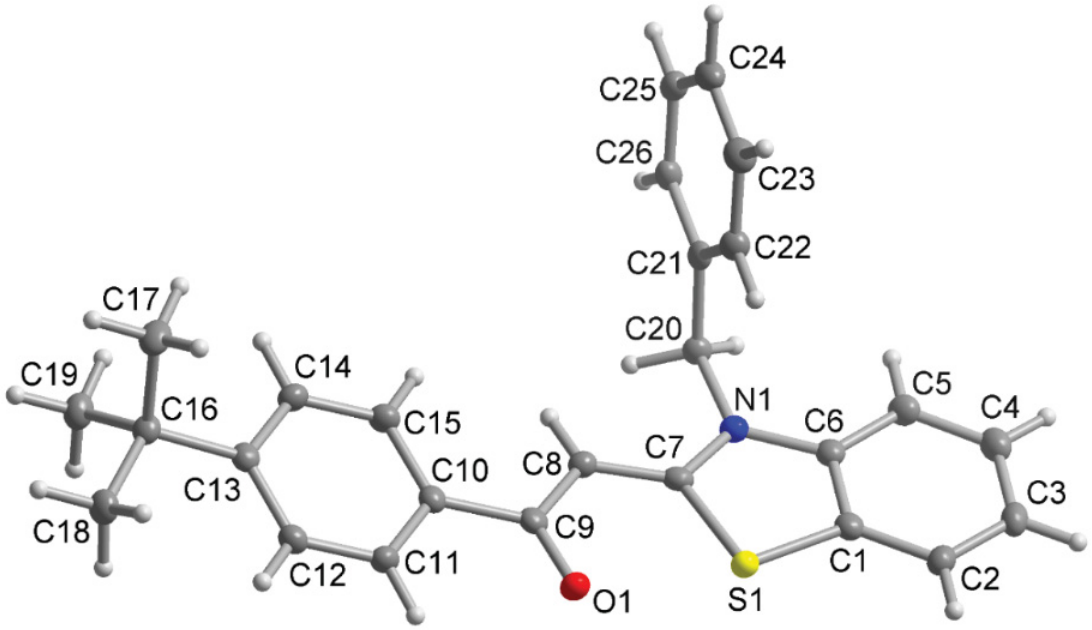
Tabelle 40: Kristallstrukturdaten für **5cp** und **5cq**.

	5cp	**5cq**
CCDC-No.	2190358	2190359
Chemische Formel	$C_{20}H_{15}NOS_2$	$C_{20}H_{14}BrNOS_2$
M_r (g mol^{-1})	349.45	428.35
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$Pbcn$
a, Å	12.9283 (2)	23.4928 (3)
b, Å	8.2012 (2)	11.2624 (1)
c, Å	15.6305 (2)	12.9969 (1)
V, Å^3	1646.01 (5)	3438.79 (6)
β, deg	96.682 (1)	90
Z	4	8
D_{calcd}, g cm^{-3}	1.410	1.655
μ(CuK_α), mm^{-1}	2.97	5.59
F(000), e	728	1728
Kristallgröße, mm^3	0.36 × 0.32 × 0.22	0.44 × 0.40 × 0.17
T, K	100	100
θ_{max}, deg	67.1	67.1
Gemessene, unabhängige beobachtete Reflektionen	28730, 2939, 2752	29652, 3071, 2959
R_{int}	0.043	0.069
Parameter, Beschränkung	217, 10	226, 0
(sin θ/λ)$_{max}$ (Å^{-1})	0.597	0.597
R, wR(F^2),	0.0422, 0.1176,	0.0347, 0.0931,
S[$F^2 > 2\sigma$ (F^2)][a]	1.045	1.093
R, wR(F^2),	0.0443, 0.1196,	0.0356, 0.0939,
S [alle Daten][a]	1.047	1.093
$\Delta\rho$max., $\Delta\rho$min. (e Å^{-3})[b]	0.41, -0.57	0.89, -0.60
h, k, l	±15, ±9, ±18	±28, ±13, ±15

[a]: $R_1 = [\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|]$; $wR_2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$. Goodness-of-fit $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)]^{1/2}$. [b]: Größte Differenz zwischen Peak und Loch. [c]: *Flack* Parameter.[240e-i]

5.2 Daten der supramolekularen Wechselwirkungen im Festkörper

Verbindung 5j:



Analyse von X-H...Cg(Pi-Ring) Interaktionen (H..Cg < 3.0 Ang. - γ < 30.0 Deg)

==========

- Cg(J) = Zentrum der Gravitation des Rings J (Ebenennummer ist gegeben in Kapitel 3.2.4.4)
- H-Perp = Senkrechter Abstand von H zur Ringebene J
- γ = Winkel zwischen Cg-H Vektor und Ring J normal
- X-H..Cg = X-H-Cg Winkel (°)
- X..Cg = Abstand von X zu Cg (Angstrom)
- X-H, Pi = Winkel der X-H-Bindung mit der π-Ebene (i.e.' Senkrecht = 90°, Parallel = 0°)

X--H(I)	Res(I)	Cg(J) [ARU(J)]	H..Cg	H-Perp	γ	X-H..Cg	X..Cg	X-H,Pi
C(3) -H(3)	[1]	-> Cg(4) [2764.01]	2.74	-2.73	5.40	140	3.522(2)	55
C(17) -H(17B)	[1]	-> Cg(3) [2775.01]	2.96	-2.95	5.26	157	3.880(2)	61

[2764] = 2-X,1-Y,-1/2+Z
[2775] = 2-X,2-Y,1/2+Z
Cg(3) = Centroid von C10-C11-C12-C13-C14-C15
Cg(4) = Centroid von C21-C22-C23-C24-C25-C26

Analyse der potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen und Schemata mit d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

==========

Bemerkung: - ARU Codes in [] sind mit Referenz zu den zuvor angegebenen Koordinaten genannt (Möglicherweise transformiert, wenn MOVE .NE. 1.555)

==========

Nr	Typ	Res	Donor --- H....Akzeptor	[ARU]	D - H	H...A	D...A	D-H...A

1	1 C(20) --H(20B) ..O(1)	[4565.01]	0.99	2.56	3.361(2)	138
3	1 C(25) --H(25) ..O(1)	[4566.01]	0.95	2.43	3.134(3)	131

:: Keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden

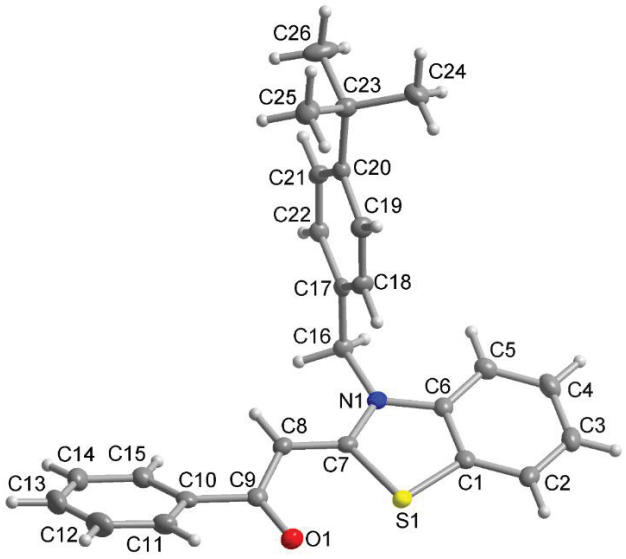
Translation des ARU-Code zu CIF und des äquivalenten Positionscodes

==========

[4565.] = [3_565] = 1/2+x,3/2-y,z

[4566.] = [3_566] = 1/2+x,3/2-y,1+z

Verbindung 5y:



Analyse von X-H...Cg(Pi-Ring) Interaktionen (H..Cg < 3.0 Ang. - γ < 30.0 Deg)

==========

- Cg(J) = Zentrum der Gravitation des Rings J (Ebenennummer ist gegeben in Kapitel 3.2.4.4)
- H-Perp = Senkrechter Abstand von H zur Ringebene J
- γ = Winkel zwischen Cg-H Vektor und Ring J normal
- X-H..Cg = X-H-Cg Winkel (°)
- X..Cg = Abstand von X zu Cg (Angstrom)
- X-H, Pi = Winkel der X-H-Bindung mit der π-Ebene (i.e.' Senkrecht = 90°, Parallel = 0°)

X--H(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	H..Cg	H-Perp	Gamma	X-H..Cg	X..Cg	X-H,Pi
C(21)	-H(21)	[1] ->	Cg(2)	[4554.01]	2.80	-2.71	14.65	160	3.7085(12)	56
C(21)	-H(21)	[1] ->	Cg(5)	[4554.01]	2.88	-2.71	20.06	155	3.7688(12)	56
C(25)	-H(25A)	[1] ->	Cg(4)	[3666.01]	2.82	-2.79	7.65	153	3.7209(14)	59
C(26)	-H(26B)	[1] ->	Cg(3)	[3666.01]	2.74	-2.65	15.03	159	3.6740(17)	81

[4554] = X,1/2-Y,-1/2+Z
[3666] = 1-X,1-Y,1-Z
Cg(2) = Centroid of C1-C2-C3-C4-C5-C6
Cg(3) = Centroid of C10-C11-C12-C13-C14-C15
Cg(4) = Centroid of C17-C18-C19-C20-C21-C22
Cg(5) = Centroid of S1-N1-C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7

Analyse der potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen und Schemata mit d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

==========

Bemerkung: - ARU Codes in [] sind mit Referenz zu den zuvor angegebenen Koordinaten genannt (Möglicherweise transformiert, wenn MOVE .NE. 1.555)

==========

Nr	Typ	Res	Donor --- H	Akzeptor [ARU]	D - H	H...A	D...A	D-H...A
1		1	C(2) --H(2)	..O(1) [3667.01]	0.95	2.42	3.3061(15)	155
3		1	C(22) --H(22)	..O(1) [2646.01]	0.95	2.43	3.3317(14)	159

:: Keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden

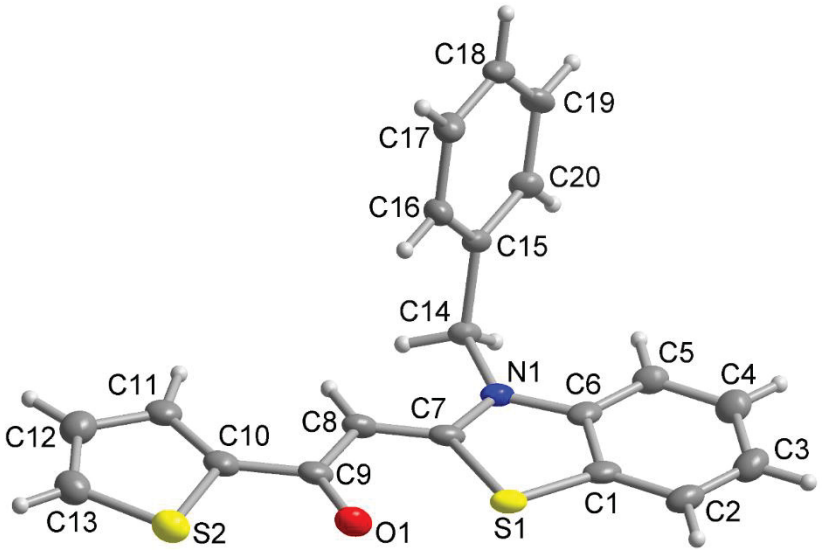
Translation des ARU-Code zu CIF und des äquivalenten Positionscodes

==========

[3667.] = [3_667] = 1-x,1-y,2-z

[2646.] = [2_646] = 1-x,-1/2+y,3/2-z

Verbindung 5cp:



==========

Analysis der kurzen Ringinteraktionen mit Cg-Cg Abständen < 6.0 Ang., Alpha < 20.000°. and ß < 60.0°.

==========

- Cg(I) = Ebenennummer I (= Ringnummer in () oben)
- Alpha = Dihedraler Winkel zwischen Ebene I und J (°)
- Beta = Winkel Cg(I)-->Cg(J) oder Cg(I)-->Me Vektor und normal zur Ebene I (°)
- Gamma = Winkel Cg(I)-->Cg(J) Vektor und normal zur Ebene J (°)
- Cg-Cg = Abstand zwischen Ringcentroiden (Ang.)
- CgI_Perp = Senkrechter Abstand von Cg(I) zum Ring J (Ang.)
- CgJ_Perp = Senkrechter Abstand von Cg(J) zum Ring I (Ang.)
- Slippage = Abstand zwischen Cg(I) und senkrechter Projektion von Cg(J) auf Ring I (Ang).
- P,Q,R,S = J-Ebenenparameter für karthesische Koordinaten. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Alpha	Beta	Gamma	CgI_Perp	CgJ_Perp	Slippage
Cg(1)	[1] ->	Cg(1)	[3666.01]	3.8509(10)	0.02(8)	28.2	28.2	3.3929(7)	3.3929(7)	1.821

[3666] = 1-X,1-Y,1-Z

Cg(5) = Centroid of S1-N1-C1- C6-C7

Analyse von X-H...Cg(Pi-Ring) Interaktionen (H..Cg < 3.0 Ang. - γ < 30.0 Deg)

==========

- Cg(J) = Zentrum der Gravitation des Rings J (Ebenennummer ist gegeben in Kapitel 3.2.4.4)
- H-Perp = Senkrechter Abstand von H zur Ringebene J
- γ = Winkel zwischen Cg-H Vektor und Ring J normal
- X-H..Cg = X-H-Cg Winkel (°)
- X..Cg = Abstand von X zu Cg (Angstrom)
- X-H, Pi = Winkel der X-H-Bindung mit der π-Ebene (i.e.' Senkrecht = 90°, Parallel = 0°)

X--H(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	H..Cg	H-Perp	Gamma	X-H..Cg	X..Cg	X-H,Pi
C(19) -H(19)	[1] ->	Cg(5)	[2645.01]	2.80	-2.75	10.98	119	3.367(2)	36
C(20) -H(20)	[1] ->	Cg(4)	[2645.01]	2.84	2.73	15.90	154	3.7204(19)	80

[2645] = 3/2-X,-1/2+Y,1/2-Z
Cg(4) = Centroid of C15-C16-C17-C18-C19-C20
Cg(5) = Centroid of S1-N1-C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7

Analyse der potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen und Schemata mit d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

==========

Bemerkung: - ARU Codes in [] sind mit Referenz zu den zuvor angegebenen Koordinaten genannt (Möglicherweise transformiert, wenn MOVE .NE. 1.555)

==========

Nr	Typ	Res	Donor --- H....Akzeptor	[ARU]	D - H	H...A	D...A	D-H...A
1	1	C(2)	--H(2) ..O(1)	[3676.01]	0.95	2.51	3.214(2)	131
2	1	C(18)	--H(18) ..O(1)	[4564.01]	0.95	2.36	3.297(2)	168

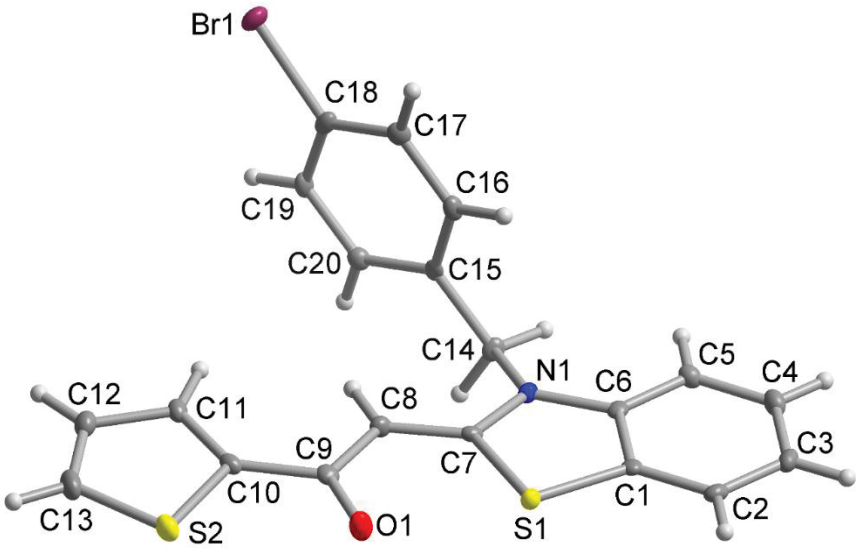
:: Keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden

Translation des ARU-Code zu CIF und des äquivalenten Positionscodes

==========

[3676.] = [3_676] = 1-x,2-y,1-z
[4564.] = [4_675] = 1/2+x,3/2-y,-1/2+z

Verbindung 5cq:



==========

Analysis der kurzen Ringinteraktionen mit Cg-Cg Abständen < 6.0 Ang., Alpha < 20.000°. and ß < 60.0°.

==========

- Cg(I) = Ebenennummer I (= Ringnummer in () oben)
- Alpha = Dihedraler Winkel zwischen Ebene I und J (°)
- Beta = Winkel Cg(I)-->Cg(J) oder Cg(I)-->Me Vektor und normal zur Ebene I (°)
- Gamma = Winkel Cg(I)-->Cg(J) Vektor und normal zur Ebene J (°)
- Cg-Cg = Abstand zwischen Ringcentroiden (Ang.)
- CgI_Perp = Senkrechter Abstand von Cg(I) zum Ring J (Ang.)
- CgJ_Perp = Senkrechter Abstand von Cg(J) zum Ring I (Ang.)
- Slippage = Abstand zwischen Cg(I) und senkrechter Projektion von Cg(J) auf Ring I (Ang).
- P,Q,R,S = J-Ebenenparameter für karthesische Koordinaten. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Alpha	Beta	Gamma	CgI_Perp	CgJ_Perp	Slippage
Cg(2)	[1] ->	Cg(3)	[7555.01]	3.6730(13)	5.72(11)	17.9	12.8	-3.5815(9)	3.4961(9)	1.126
Cg(2)	[1] ->	Cg(4)	[8564.01]	3.6311(13)	4.14(11)	23.6	23.4	-3.3315(9)	-3.3285(9)	1.451
Cg(2)	[1] ->	Cg(5)	[7555.01]	3.6913(11)	5.76(9)	13.9	14.0	-3.5823(9)	3.5827(7)	0.889
Cg(3)	[1] ->	Cg(2)	[7545.01]	3.6730(13)	5.72(11)	12.8	17.9	3.4960(9)	-3.5816(9)	0.814
Cg(4)	[1] ->	Cg(2)	[8565.01]	3.6310(13)	4.14(11)	23.4	23.6	-3.3284(9)	-3.3314(9)	1.444
Cg(5)	[1] ->	Cg(2)	[7545.01]	3.6914(11)	5.76(9)	14.0	13.9	3.5827(7)	-3.5824(9)	0.891

[7545] = 1/2-X,-1/2+Y,Z
[8564] = X,1-Y,-1/2+Z
[7555] = 1/2-X,1/2+Y,Z
[8565] = X,1-Y,1/2+Z

Cg(2) = Centroid of S2-C10-C11-C12-C13
Cg(3) = Centroid of C1-C2-C3-C4-C5-C6
Cg(4) = Centroid of C15-C16-C17-C18-C19-C20
Cg(5) = Centroid of S1-N1-C1-C2-C3-C4-C5-C6-C7

Analyse von X-H...Cg(Pi-Ring) Interaktionen (H..Cg < 3.0 Ang. - γ < 30.0 Deg)

==========

keine

Analyse der potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen und Schemata mit d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12 Ang., D-H...A > 100.0 Deg

==========

Bemerkung: - ARU Codes in [] sind mit Referenz zu den zuvor angegebenen Koordinaten genannt (Möglicherweise transformiert, wenn MOVE .NE. 1.555)

==========

Nr	Typ	Res	Donor --- H....Acceptor	[ARU]	D - H	H...A	D...A	D-H...A
1		1	C(17) --H(17) ..O(1)	[2565.01]	0.95	2.38	3.036(3)	126

:: Keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gefunden

Translation des ARU-Code zu CIF und des äquivalenten Positionscodes

==========

[2565.] = [2_565] = 1/2-x,3/2-y,1/2+z

6 Experimenteller Teil

6.1 Angaben zu allgemeinen Arbeitstechniken und Analytik

Sofern nicht anders angegeben, wurden sämtliche Reaktionen in ausgeheizten *Schlenk*- oder Mehrhalskolben unter Stickstoffatmosphäre sowie unter Verwendung der Septum- und Spritzentechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden entweder der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB-SPS-800 der Firma *MBraun Inertgas-Systeme GmbH* entnommen oder frisch nach Standardvorschriften unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium und Benzophenon getrocknet (Toluol).[491a]
Die Ermittlung der Konzentration der *n*-BuLi-Lösungen wurde mit *N*-Benzylbenzamid in trockenem THF durchgeführt und die Reaktionsansätze an die bestimmten Konzentrationen angepasst.[491b]
Reaktionsansätze bei tiefen Temperaturen wurden in Kühlbädern (Aceton/Trockeneis bzw. Eis/Wasser) durchgeführt. Die Reaktionstemperatur bei Ansätzen, welche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, betrug 20 °C.

Die verwendeten, nicht selbst hergestellten, Chemikalien wurden von den Herstellern *Acros Organics BVBA, Alfa Aeser GmbH & Co KG, Fluorochem Ltd., J&K Scientific Ltd., Merck KGaA, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Sigma-Aldrich Chemie GmbH* und *VWR* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit Kieselgel M60 (Korngröße 0.040-0.063 nm) der Firma *Macherey-Nagel*. Hierzu wurde das Rohprodukt an Celite®545 der Firma *Carl Roth GmbH* adsorbiert, auf das aufgeschlämmte Kieselgel aufgetragen und mit einem Überdruck von circa 1 bar Druckluft, unter Verwendung der Flash-Technik, gereinigt. Als Elutionsmittel wurden Lösungsmittelgemische aus destillierten Lösungsmitteln wie Aceton, *n*-Hexan und Ethylacetat verwendet.

Die Kontrolle des Reaktionsfortschritts erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie mit Aluminiumfolien F_{254}, beschichtet mit Kieselgel 60, der Firma *Macherey-Nagel GmbH & Co. KG.* Die Detektion wurde unter Verwendung von UV-Licht (254 bzw. 360 nm) sowie mittels einer Iod-Kammer oder einer Kaliumpermanganat-Lösung durchgeführt.

Die (unkorrigierten) Schmelzpunkte wurden mit dem *Melting Point B-540* der Firma *Büchi* nach der Methode von *Kofler* gemessen.

^{1}H-,^{13}C- und DEPT-135-Spektren wurden bei einer Temperatur von 298 K auf einem *Avance III - 300* und einem *Avance III - 600* der Firma *Bruker* aufgenommen. Als interner Standard wurde das deuterierte Lösemittel verwendet.[290] Eingesetzt wurden Chloroform-d_1 (δ_H 5.32, δ_C 54.00) sowie Aceton-d_6 (δ_H 2.05, δ_C 29.84, δ_C 206.26) mit CS_2 (δ_C 192.28) und

DMSO-d_6 (δ_H 2.50, δ_C 39.51). Zur Charakterisierung der Signale wurden die Verschiebung in ppm, die Multiplizität und die Kopplungskonstante in Hertz angegeben. Die Multiplizitäten wurden im Folgenden abgekürzt mit: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quartett, td = Triplett von Dublett; dd = Dublett von Dublett; ddd = Dublett von Dublett von Dublett, dt = Dublett von Triplett, dq = Dublett von Quartett; tt = Triplett von Triplett, pd = Pentett von Dublett und m = Multiplett. Die Zuordnung der ^{13}C-Kohlenstoffatomkerne erfolgte über DEPT-135-Spektren.
In diesem Zusammenhang wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH_3, sekundäre Kohlenstoffkerne mit CH_2, tertiäre Kohlenstoffkerne mit CH und quartäre Kohlenstoffkerne mit C_{quart} abgekürzt.

Sämtliche Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie der Universität Düsseldorf (HHUCeMSA) durchgeführt. EI-Massenspektren wurden auf dem Triple-Quadrupol-Gerät TSQ 7000 der Firma *Finnigan MAT* aufgenommen. MALDI-Spektren wurden mit einem *MALDI/TOF UltrafleXtreme* der Firma *Bruker Daltronik* gemessen.

Die IR-Spektren wurden auf dem Gerät *IRAffinity-1* der Firma *Shimadzu* aufgenommen unter Anwendung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR). Die Intensitäten der erhaltenen IR-Absorptionsbanden wurden eingeteilt in s = stark, m = mittel und w = schwach.

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät *Perkin Elmer Series II Analyser 2400* oder einem *Vario Micro Cube* der Firma *Analysensysteme GmbH* am Mikroanalytischen Labor des Institutes für Pharmazeutische und Medizinische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt.

UV/Vis Spektren der Farbstofflösungen wurden mit dem Gerät *Lambda 19* der Firma *Perkin Elmer* gemessen. Der molare Extinktionskoeffizient der Farbstofflösungen mit bekannten Farbstoffkonzentrationen wurde bestimmt mittels einer Fünf-Punkte-Messung. Die Emissionsspektren in Lösung und im Festkörper wurden mit einem *Hitachi F-7000* oder einem *FS5 Spektrofluorometer* der Firma *Edinburgh Instruments* aufgenommen unter Verwendung der Emissionskorrekturkurve, welche durch den Hersteller zur Verfügung gestellt wurde. Emissionsspektren wurden nicht um die wellenlängenabhängige spektrale Responsivität des Spektrometers korrigiert. Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde das *SC-30 Integrationssphärenmodul* verwendet, es wurde die Software *FLUORACLE* sowohl mit der *direkten* als auch der *direkten & indirekten Methode* zur Auswertung der Messungen genutzt. Die Messungen wurden mit dem *FS5 Spektrofluorometer* der Firma *Edinburgh Instruments* aufgenommen unter Verwendung der Emissionskorrekturkurve, welche durch den Hersteller zur Verfügung gestellt wurde. Alle Spektren in Lösung wurden aufgenommen mit verdünnten Lösungen der jeweiligen Farbstoffe bei 298 K unter Verwendung von 1 cm-Quartz Küvetten der Firma *Hellma GmbH*. Die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel entsprach den

Reinheitsgraden UVASOL®, CHROMASOLV®, oder p. A. und wurde vor der Messung spektroskopisch überprüft.

Die Fluoreszenzspektren der Lösungen und Aggregate und der Substanzen im Festkörper von ausgewählten Farbstoffen wurden zusätzlich mit einem kalibrierten Spektrofluorometer der Firma *Edinburgh Instruments (FLS 920),* ausgestattet mit einer Xenonlampe, einem doppelten *Czerny−Turner* Monochromator, einem Referenzkanal und einem *Glan−Thompson* Polarisator, an der Bundesanstalt für Materialforschung und -testung (BAM) in Berlin aufgenommen. Die Polarisatoren wurden auf 0° und 54.7° sowohl im Anregungs- und Emissionskanal (*magic angle* Bedingungen). Dieses Gerät wurde auch genutzt für die Aufnahme der Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren der farbstoffbeladenen PSPs. Die Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren wurden mit spektralen Spaltbreiten von jeweils 10 und 6 nm in Anregung und Emission, einer Integrationszeit von 0.2 s, und einer Schrittweite von 1 nm unter Verwendung von 10 mm × 10 mm -Quartz-Küvetten der Firma *Hellma GmbH*. Der Messbereich betrug 400−750 nm, wobei drei wiederholende Messungen bei jeder Probe durchgeführt wurden. Alle Spektren wurden um die wellenlängenabhängige spektrale Responsivität des Fluorometer-Detektionskanal korrigiert, Die Responsivität wurde mit einem kalibrierten Strahlungsübertragungsstandard und einem Weiß-Standard.

Die Photolumineszenzquantenausbeute (Φ_f) wurde absolut bestimmt mit einem kalibrierten Integrationssphären-Aufbau von *Hamamatsu (Quantaurus-QY C11347-11*). Alle Φ_f Messungen wurden durchgeführt bei 25 °C unter Verwendung einer speziellen 10 mm × 10 mm Langhals-Quartz Küvette von *Hamamatsu*. Aufgrund dieses Aufbaus konnten Φ_f-Werte ≥ 0.01 verlässlich gemessen werden.

Die Fluoreszenz-Zerfallskinetik der Fluoreszenzlebenszeiten (τ) der Farbstoffe, der Farbstoffaggregate und der farbstoffbeladenen Partikel wurden mit einem kalibrierten Fluorometer der Firma *Edinburgh Instruments* (*FLS 920*) ausgestattet mit einem EPLED (ex 330 ± 10 nm und 375 ± 10 nm) und einem schnellen Mehrkanal-Platten-Photomultiplier (*MCP-PMT*) als Detektor gemessen. Alle Proben wurden beim entsprechenden Absorptionsmaximum angeregt und die Emission wurde immer am Emissionsmaximum gemessen mit einer spektralen Bandweite des Emissionsmonochromator von 10 nm, einem 4096-Kanal Setting und Zeitbereichen und 5, 20 und 50 ns. Mit diesem Aufbau konnten τ Werte ≥ 0.2 ns zuverlässig gemessen werden. Die gemessenen Fluoreszenz-Zerfallskinetiken wurden bestimmt mittels der Rekonvolutions-Methode des FAST Programms (*Edinburgh Instruments*). Diese Methode berücksichtigt die gemessene Gerätefunktion, bestimmt durch eine nicht-emissive, streuende LUDOX Lösung (Silica-Partikel-Streuung), welche den Fluoreszenzzerfall beeinflussen kann. Alle Photolumineszenz-Zerfallsprofile konnten zufriedenstellend analysiert werden mit mono-, bi- or tri-exponentiellen Fits mit reduzierten $\chi 2$

Werten zwischen 0.8 und 1.2. Ausgehend vom multiexponentiellen Zerfall, konnten die intensitätsgewichteten mittleren Lebenszeiten berechnet werden.
Zur Messung der Konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) wurden die suspendierten farbstoffbeladenen Partikel auf einem 24 x 65 mm Deckglas aufgetragen und mit einem *FluoView 1000 System* (*Olympus GmbH*) analysiert. Eine *DPSS Cobolt Zouk*® (355 nm; 10 mW) wurde als Anregungsquelle verwendet, diese wurde von einem Stahlteiler (BS) 20/80 reflektiert und fokussiert auf die Probe durch ein Olympus Objektiv UPLSAPO 60xW/1.2).

Einkristall-Röntgenbeugung

Geeignete Kristalle wurden sorgfältig unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt, mit Schutzöl bedeckt und auf einer Kryo-Schleife montiert. Die Einkristallbeugungsdaten wurden mit einem *Rigaku XtaLAB Synergy S* Vierkreisdiffraktometer mit *Hybrid-Pixel-Array*-Detektor und einer *PhotonJet*-Röntgenquelle für Cu-K-α-Strahlung (λ = 1.54184 Å) mit einem Mehrschichtspiegelmonochromator aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte bei 100.0 ± 0.1 K unter Verwendung von ω-Scans. Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurden mit *CrysAlisPro 1.171.41.105a* durchgeführt.[492]

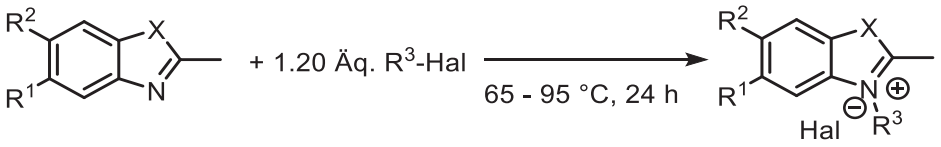
Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (*SHELXT-2015*) gelöst. Die Verfeinerungen der Vollmatrix-Least-Squares auf F^2 wurden mit dem Programmpaket *SHELXL 2017/1 in Olex 2.1.3* durchgeführt.[240a-c] Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (mit C-H = 0.95 Å für aromatische und aliphatische CH, C-H = 0.99 Å für CH_2 und C-H = 0.98 Å für CH_3) und unter Verwendung von Reitmodellen (*AFIX 43* und *23* mit $U_{iso(H)}$ = 1.2 U_{eq} CH) und *AFIX 137* mit $U_{iso(H)}$ = 1,5 U_{eq} (CH_3)) verfeinert. Die Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturverfeinerung sind in den Kapitel 5.1 und 5.2 aufgeführt. Die Grafiken wurden mit dem Programm *DIAMOND* gezeichnet.[240d] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) für die Strukturen wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC-Nummern 2190350-2190359) hinterlegt und können kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif bezogen werden.

6.2 Synthese von Edukten

6.2.1 Synthese der Benzothiazoliumsalze 3

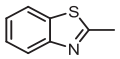
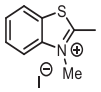
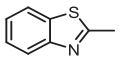
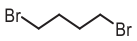
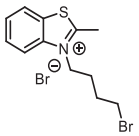
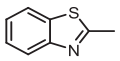
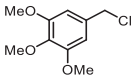
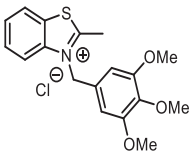
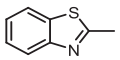
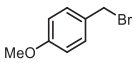
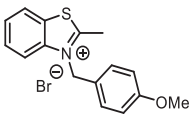
6.2.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS1



1 **2** **3**

In einem Rundkolben wurden 1.00 Äq. Enaminvorläufer **1** und das entsprechende Halogenid **2** vorgelegt. Der Ansatz wurde bei 60 - 95 °C 24 h lang gerührt, bis sich die Lösung verfestigte. Der entstandene Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 41: Experimentelle Details zur Synthese der Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1** [g] ([mmol])	Halogenid **2** [g] ([mmol])	Ausbeute **3** [g] (%)
1[(a)]	 **1c**, 1.49 (10.0)	MeI **2a**, 4.24 (30.0)	 **3a**, 2.52 (87)
2[(a)]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2b**, 2.59 (12.0)	 **3b**, 1.04 (28)
3[(b)]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2c**, 2.59 (12.0)	 **3c**, 0.291 (8)
4[(a)]	 **1c**, 0.750 (5.00)	 **2d**, 1.20 (6.00)	 **3d**, 1.38 (78)

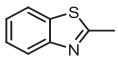
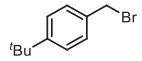
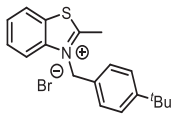
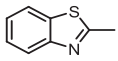
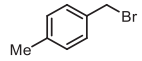
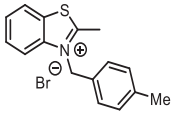
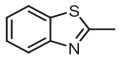
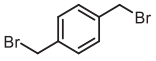
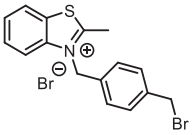
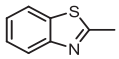
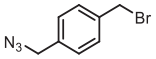
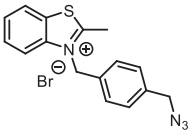
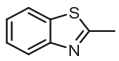
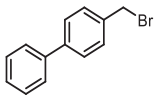
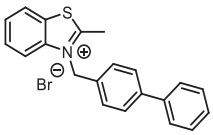
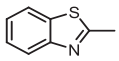
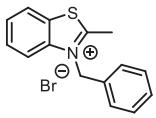
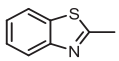
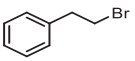
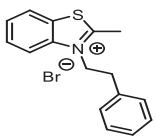
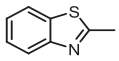
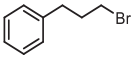
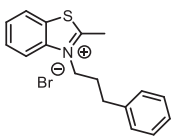
5[c]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2e**, 2.26 (12.0)	 **3e**, 0.688 (18)

Tabelle 41: Experimentelle Details zur Synthese der Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1** [g] ([mmol])	Halogenid **2** [g] ([mmol])	Ausbeute **3** [g] (%)
6[d]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2f**, 2.21 (12.0)	 **3f**, 1.28 (39)
7[d]	 **1c**, 1.24 (8.33)	 **2g**, 2.61 (10.0)	 **3g**, 1.53 (45)
8[e]	 **1c**, 0.596 (4.00)	 **2h**, 1.07 (4.75)	 **3h**, 1.36 (91)
9[f]	 **1c**, 0.745 (5.00)	 **2i**, 1.48 (6.00)	 **3i**, 1.46 (74)
10[a]	 **1c**, 7.45 (50.0)	 **2j**, 10.2 (60.0)	 **3j**, 12.4 (78)
11[a]	 **1c**, 3.73 (25.0)	 **2k**, 5.49 (30.0)	 **3k**, 0.172 (2)
12[a]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2l**, 2.39 (12.0)	

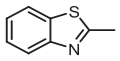
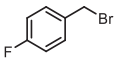
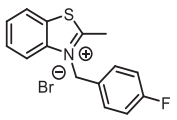
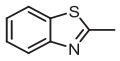
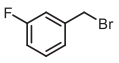
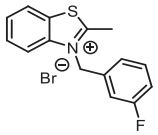
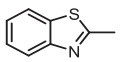
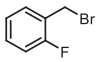
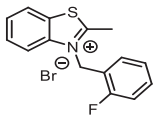
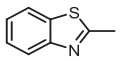
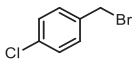
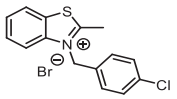
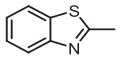
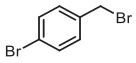
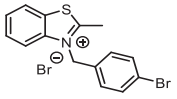
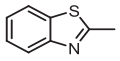
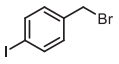
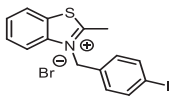
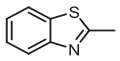
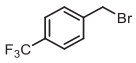
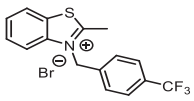
			3l, 0.101 (3)
13[b]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2m**, 2.25 (12.0)	 **3m**, 2.21 (66)

Tabelle 41: Experimentelle Details zur Synthese der Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1** [g] ([mmol])	Halogenid **2** [g] ([mmol])	Ausbeute **3** [g] (%)
14[b]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2n**, 2.25 (12.0)	 **3n**, 0.550 (16)
15[e]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2o**, 2.25 (12.0)	 **3o**, 1.36 (40)
16[b]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2p**, 2.47 (12.0)	 **3p**, 2.22 (63)
17[a]	 **1c**, 3.73 (25.0)	 **2q**, 7.50 (30.0)	 **3q**, 9.85 (99)
18[c]	 **1c**, 1.00 (6.67)	 **2r**, 2.37 (8.00)	 **3r**, 3.07 (88)
19[d]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2s**, 2.86 (12.0)	 **3s**, 0.353 (9)

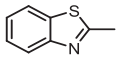
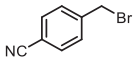
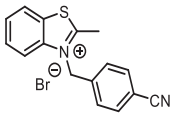
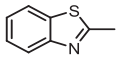
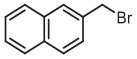
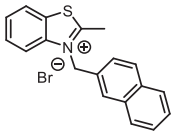
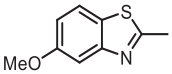
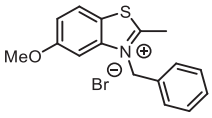
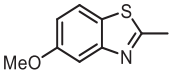
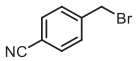
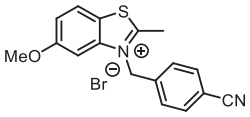
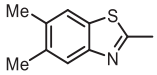
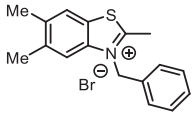
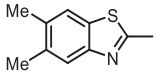
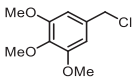
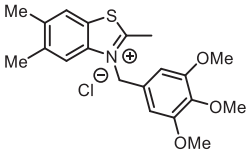
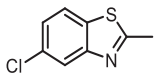
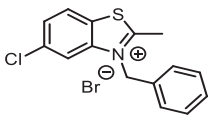
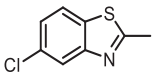
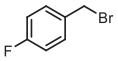
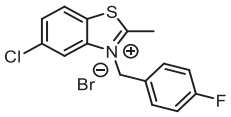
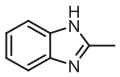
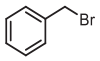
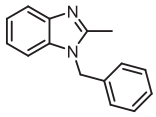
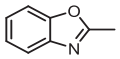
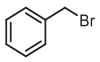
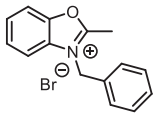
20[(d)]	 **1c**, 1.50 (10.0)	 **2t**, 2.32 (12.0)	 **3t**, 3.35 (97)
21[(a)]	 **1c**, 0.621 (4.17)	 **2u**, 1.11 (5.00)	 **3u**, 1.40 (76)

Tabelle 41: Experimentelle Details zur Synthese der Salze **3**.

Eintrag	Enaminvorläufer **1** [g] ([mmol])	Halogenid **2** [g] ([mmol])	Ausbeute **3** [g] (%)
22[(a)]	 **1a**, 1.79 (10.0)	 **2j**, 2.04 (12.0)	 **3v**, 2.96 (85)
23[(f)]	 **1a**, 1.79 (10.0)	 **2t**, 2.32 (12.0)	 **3w**, 3.30 (88)
24[(g)]	 **1b**, 1.77 (10.0)	 **2j**, 2.04 (12.0)	 **3x**, 3.50 (100)
25[(f)]	 **1b**, 1.77 (10.0)	 **2c**, 2.59 (12.0)	 **3y**, 0.111 (6)
26[(f)]	 **1d**, 1.83 (10.0)	 **2j**, 2.04 (12.0)	 **3z**, 0.795 (23)

27[f]	 **1d**, 0.610 (3.33)	 **2m**, 2.25 (4.00)	 **3aa**, 0.145 (12)
28[h]	 **1e**, 1.32 (10.0)	 **2j**, 2.04 (12.0)	 **3ab**, 2.15 (97)
29[a]	 **1f**, 1.33 (10.0)	 **2j**, 2.04 (12.0)	 **3ac**, 2.25 (74)

(a): Die Reaktion wurde bei 70 °C durchgeführt.

(b): Die Reaktion wurde bei 65 °C durchgeführt.

(c): Die Reaktion wurde bei 85 °C durchgeführt.

(d): Die Reaktion wurde bei 95 °C durchgeführt.

(e): Die Reaktion wurde bei 75 °C durchgeführt.

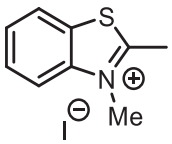
(f): Die Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt.

(g): Die Reaktion wurde bei 92 °C durchgeführt.

(h): Die Reaktion wurde bei 90 °C durchgeführt.

6.2.1.2 Spektroskopische Daten

2,3-Dimethylbenzo[*d*]thiazol-3-iumiodid (3a)[57]



$C_9H_{10}INS$

[290.31]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 2.52 g (8.67 mmol, 87 %) des Produktes **3a** in Form eines farblosen Feststoffes.

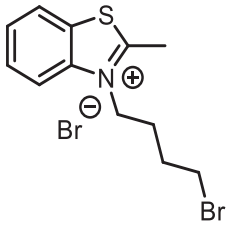
Smp: 230 °C.

^{1}**H-NMR (500 MHz, DMSO-d$_6$):** δ 3.20 (s, 3 H), 4.22 (s, 3 H), 7.80 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.88 (dt ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 8.29 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 8.47 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H).

^{13}**C-NMR (125 MHz, DMSO-d$_6$):** δ 17.3 (CH_3), 36.1 (CH_3), 116.6 (CH), 124.3 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.1 (CH), 141.4 (C_{quart}), 177.0 (C_{quart}).

ESI-MS (*m/z*): 164.2 ($C_9H_{10}NS^+$).

3-(4-Brombutyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3b)



$C_{12}H_{15}Br_2NS$

[364.93]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.04 g (2.80 mmol, 28 %) des Produktes **3b** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 175 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 1.94 – 2.05 (m, 4 H), 3.43 (s, 3 H), 3.60 – 3.64 (m, 2 H), 4.80 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2 H), 7.77 – 7.82 (m, 1 H), 7.86 – 7.92 (m, 1 H), 8.39 (dt, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 8.50 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H).

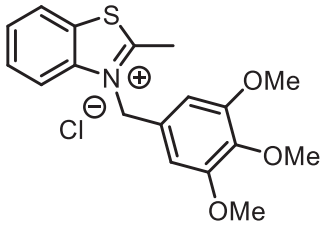
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.1 (CH_3), 26.6 (CH_2), 29.0 (CH_2), 34.3 (CH_2), 48.3 (CH_2), 116.8 (CH), 124.7 (CH), 128.0 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.3 (CH), 140.8 (C_{quart}), 177.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 285 ($[C_{12}H_{15}{}^{81}BrNS]^+$, 9), 283 ($[C_{12}H_{15}{}^{79}BrNS]^+$, 9), 204 ($[C_{12}H_{14}NS]^+$, 62), 176 ($[C_{10}H_{10}NS]^+$, 10), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 10), 150 (27), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 100), 148 (18), 109 (13), 55 (17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 745 (m), 775 (s), 833 (m), 903 (m), 924 (m), 1016 (m), 1092 (m), 1150 (m), 1184 (m), 1206 (m), 1233 (w), 1250 (m), 1273 (m), 1308 (m), 1331 (m), 1346 (m), 1381 (m), 1393 (w), 1427 (m), 1456 (m), 1477 (m), 1522 (m), 2291 (w), 2318 (w), 2392 (w), 2714 (w), 2737 (w), 2770 (w), 2830 (w), 2878 (w), 2916 (w), 2940 (w), 2963 (w), 3003 (w), 3034 (w), 3082 (w).

EA ber. für $C_{12}H_{15}Br_2NS$ [364.9]: C 39.47, H 4.14, N 3.84, S 8.78; gef.: C 39.66, H 4.09, N 3.79, S 8.65.

2-Methyl-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl)benzo[*d*]thiazol-3-iumchlorid (3c)



$C_{18}H_{20}ClNO_3S$

[365.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.291 g (0.797 mmol, 8 %) des Produktes **3c** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 196 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 3.32 (s, 3 H), 3.63 (s, 3 H), 3.72 (s, 6 H), 5.97 (s, 2 H), 6.68 (s, 2 H), 7.76 – 7.88 (m, 2 H), 8.28 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.50 – 8.53 (m, 1 H).

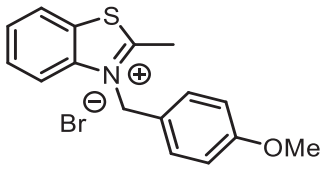
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 17.5 (CH_3), 52.2 (CH_2), 56.1 (CH_3), 60.1 (CH_3), 105.1 (CH), 117.1 (CH), 124.8 (CH), 128.3 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.5 (CH), 137.6 (C_{quart}), 141.1 (CH), 153.3 (C_{quart}), 178.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 330 ($[C_{18}H_{20}NO_3S]^+$, 3), 329 ($[C_{18}H_{20}NO_3S]^+$, 14), 182 (10), 181 ($[C_{10}H_{13}O_3]^+$, 100), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 17), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 644 (w), 667 (m), 704 (w), 719 (m), 737 (m), 773 (s), 810 (w), 837 (m), 912 (w), 943 (w), 955 (w), 974 (m), 999 (m), 1121 (s), 1152 (m), 1173 (w), 1186 (w), 1202 (m), 1250 (m), 1290 (w), 1333 (m), 1360 (w), 1423 (m), 1454 (m), 1510 (m), 1593 (m), 2222 (w), 2328 (w), 2744 (w), 2843 (w), 2893 (w), 2941 (w), 2980 (w), 3003 (w), 3053 (w), 3084 (w),

EA ber. für $C_{18}H_{20}ClNO_3S$ [365.1]: C 59.09, H 5.51, N 3.83, S 8.76; gef.: C 58.88, H 5.79, N 3.71, S 8.72.

3-(4-Methoxybenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3d)



$C_{16}H_{16}BrNOS$

[349.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.38 g (3.95 mmol, 79 %) des Produktes **3d** in Form eines pinken Feststoffes.

Smp: 213 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.58 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 6.03 (s, 2 H), 6.91 – 6.96 (m, 2 H), 7.30 – 7.38 (m, 2 H), 7.75 – 7.87 (m, 2 H), 8.28 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 8.52 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H).

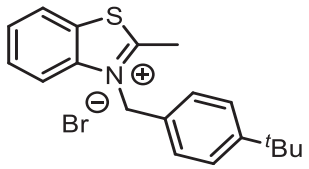
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.5 (CH_3), 51.6 (CH_2), 55.5 (CH_3), 114.5 (CH), 117.2 (CH), 124.6 (C_{quart}), 124.9 (CH), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}), 178.0 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 270 ($[C_{16}H_{16}NOS]^+$, 2), 269 ($[C_{16}H_{15}NOS]^+$, 12), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 16), 122 (12), 121 ($[C_8H_9O]^+$, 100), 78 (10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 631 (m), 642 (m), 687 (m), 712 (m), 756 (s), 768 (s), 804 (m), 835 (m), 899 (w), 932 (w), 961 (w), 997 (w), 1024 (m), 1059 (m), 1080 (w), 1119 (w), 1144 (w), 1155 (m), 1180 (m), 1196 (m), 1209 (m), 1248 (s), 1314 (m), 1339 (m), 1358 (w), 1391 (w), 1418 (m), 1435 (m), 1447 (m), 1506 (m), 1514 (s), 1611 (m), 2843 (w), 2974 (w), 2999 (w), 3076 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{16}BrNOS$ [349.0]: C 54.86, H 4.60, N 4.00, S 9.15; gef.: C 55.04, H 4.66, N 3.99, S 9.14.

3-(4-(*tert*-Butyl)benzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3e)



$C_{19}H_{22}BrNS$

[375.07]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.688 g (1.83 mmol, 18 %) des Produktes **3e** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 186 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 1.22 (s, 9 H), 3.28 (s, 3 H), 6.06 (s, 2 H), 7.25 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 7.40 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2 H), 7.76 – 8.03 (m, 2 H), 8.25 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1 H), 8.51 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H).

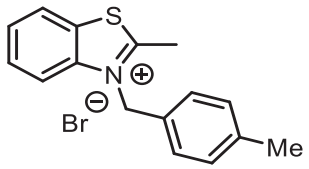
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 31.0 (CH_3), 34.3 (C_{quart}), 51.7 (CH_2), 117.2 (CH), 121.9 (CH), 122.0 (CH), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 135.2 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 151.1 (C_{quart}), 167.0 (C_{quart}), 178.2 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 296 ($[C_{19}H_{22}NS]^+$, 13), 295 ($[C_{19}H_{21}NS]^+$, 65), 294 ($[C_{19}H_{20}NS]^+$, 21), 280 ($[C_{18}H_{19}NS]^+$, 28), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 32), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 28), 147 ($[C_{11}H_{15}]^+$, 100), 132 ($[C_{10}H_{12}]^+$, 35), 119 (37), 117 (39), 105 (22), 104 (11), 91 ($[C_7H_7]^+$, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 679 (m), 727 (m), 775 (s), 800 (m), 816 (m), 935 (w), 1018 (m), 1057 (m), 1111 (m), 1198 (m), 1238 (m), 1271 (m), 1310 (w), 1333 (m), 1362 (w), 1383 (w), 1416 (m), 1433 (m), 1464 (m), 1516 (m), 1578 (w), 1636 (w), 1684 (w), 1829 (w), 2868 (w), 2901 (w), 2916 (w), 2947 (w), 2963 (w).

EA ber. für $C_{19}H_{22}BrNS$ [375.1]: C 60.64, H 5.89, N 3.72, S 8.52; gef.: C 60.81, H 5.77, N 4.00, S 8.81.

2-Methyl-3-(4-methylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3f)



$C_{16}H_{16}BrNS$

[333.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.28 g (3.85 mmol, 39 %) des Produktes **3f** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 261 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 2.26 (s, 3 H), 3.29 (s, 3 H), 6.06 (s, 2 H), 7.19 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2 H), 7.24 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2 H), 7.78 (t, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 7.83 (t, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.23 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.53 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H).

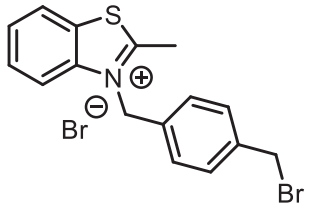
^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 20.6 (CH_3), 51.8 (CH_2), 117.1 (CH), 124.9 (CH), 127.1 (CH), 128.1 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 178.2 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 254 ($[C_{16}H_{16}NS]^+$, 9), 253 ($[C_{16}H_{15}NS]^+$, 51), 252 ($[C_{16}H_{14}NS]^+$, 24), 105 ($[C_8H_9]^+$, 100), 103 (11), 79 (15), 77 ($[C_6H_5]^+$, 18).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 718 (s), 754 (s), 766 (s), 799 (s), 820 (m), 858 (m), 934 (w), 982 (w), 1026 (w), 1047 (w), 1063 (w), 1163 (m), 1200 (m), 1248 (w), 1279 (w), 1314 (w), 1339 (m), 1373 (m), 1393 (w), 1412 (m), 1441 (m), 1460 (m), 1516 (m), 1580 (w), 2727 (w), 2735 (w), 2826 (w), 2886 (w), 2940 (w), 2968 (w), 2986 (w), 3055 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{16}BrNS$ [333.0]: C 57.49, H 4.82, N 4.19, S 9.59; gef.: C 57.75, H 4.82, N 4.18, S 9.73.

3-(4-(Brommethyl)benzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3g)



$C_{16}H_{15}Br_2NS$

[412.93]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.53 g (3.73 mmol, 45 %) des Produktes **3g** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 209 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 3.35 (s, 3 H), 5.25 (s, 2 H), 5.25 (s, 2 H), 6.97 – 7.24 (m, 5 H), 7.26 – 7.88 (m, 3 H).

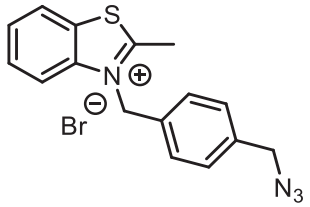
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 16.3 (CH_3), 44.8 (CH_2), 46.5 (CH_2), 118.2 (CH), 123.1 (CH), 123.3 (CH), 126.0 (CH), 126.6 (CH), 126.9 (C_{quart}), 126.97 (CH), 127.02 (CH), 127.07 (CH), 127.14 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 130.8 (CH), 131.4 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 165.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 334 ($[C_{16}H_{15}{}^{81}BrNS]^+$, 1), 332 ($[C_{16}H_{15}{}^{79}BrNS]^+$, 1), 253 ($[C_{16}H_{15}NS]^+$, 18), 253 ($[C_{16}H_{15}NS]^+$, 18), 252 ($[C_{16}H_{14}NS]^+$, 100), 148 ($[C_8H_7NS]^+$, 34), 104 ($[C_8H_8]^+$, 66), 103 (20), 78 (17), 77 ($[C_6H_5]^+$, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (s), 685 (m), 725 (m), 760 (m), 781 (s), 816 (w), 829 (m), 847 (m), 943 (w), 978 (w), 1005 (w), 1020 (w), 1045 (w), 1063 (m), 1090 (w), 1107 (w), 1136 (w), 1161 (m), 1186(m), 1202 (m), 1231 (m), 1248 (m), 1339 (m), 1383 (w), 1423 (m), 1435 (m), 1464 (m), 1510 (m), 1574 (w), 2737 (w), 2833 (w), 2853 (w), 2886 (w), 2949 (w), 2990 (w), 2997 (w), 3038 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{15}Br_2NS$ [412.9]: C 46.51, H 3.66, N 3.39, S 7.76; gef.: C 46.11, H 3.82, N 3.24, S 7.45.

3-(4-(Azidomethyl)benzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3h)



$C_{16}H_{15}BrN_4S$

[374.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.36 g (3.63 mmol, 91 %) des Produktes **3h** in Form eines grauen Feststoffes.

Smp: 222 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.82 (s, 3 H), 6.11 (s, 4 H), 7.30 – 7.54 (m, 4 H), 7.76 – 8.04 (m, 2 H), 8.19 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 8.51 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H).

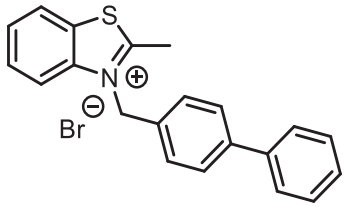
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.7 (CH_2), 53.2 (CH_2), 117.1 (CH), 124.75 (C_{quart}), 124.83 (C_{quart}), 126.0 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 132.7 (CH), 135.5 (CH), 136.1 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 153.1 (C_{quart}), 178.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 294 ($[C_{16}H_{15}N_4S]^+$, 2), 150 (11), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 100), 148 (34), 146 ($[C_8H_8N_3]^+$, 53), 121 (11), 118 (15), 117 (13), 108 (24), 104 ($[C_8H_8]^+$, 29), 91 ($[C_7H_7]^+$, 39), 89 (11), 82 (12), 77 ($[C_6H_5]^+$, 10), 69 (12), 63 (13).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (m), 635 (m), 667 (m), 685 (m), 718 (m), 758 (m), 773 (s), 806 (m), 831 (m), 853 (m), 914 (w), 937 (w), 955 (w), 999 (w), 1018 (w), 1063 (m), 1090 (w), 1121 (w), 1153 (w), 1196 (m), 1233 (m), 1263 (m), 1333 (m), 1381 (w), 1418 (m), 1443 (m), 1504 (m), 1514 (m), 2093 (s), 2747 (w), 2884 (w), 2930 (w), 2857 (w), 2972 (w), 2997 (w), 3071 (w), 3354 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{15}BrN_4S$ [374.0]: C 51.21, H 4.03, N 14.93, S 8.54; gef.: C 51.52, H 4.13, N 14.67, S 8.28.

3-([1,1'-Biphenyl]-4-ylmethyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3i)



$C_{21}H_{18}BrNS$

[395.03]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.46 g (3.69 mmol, 74 %) des Produktes **3i** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 188 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.32 (s, 3 H), 6.16 (s, 2 H), 7.33 – 7.48 (m, 6 H), 7.58 – 7.85 (m, 5 H), 8.26 – 8.29 (m, 1 H), 8.53 – 8.56 (m, 1 H).

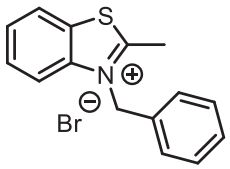
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.5 (CH_3), 51.7 (CH_2), 117.2 (CH), 125.0 (CH), 126.4 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 131.3 (C_{quart}), 132.0 (CH), 139.3 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 178.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 316 ($[C_{21}H_{18}NS]^+$, 1), 168 (14), 167 ($[C_{13}H_{11}]^+$, 100), 165 (30), 152 ($[C_{12}H_8]^+$, 15).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 642 (m), 696 (m), 727 (m), 741 (m), 762 (s), 802 (m), 826 (m), 841 (m), 937 (w), 1163 (w), 1182 (w), 1198 (m), 1236 (w), 1281 (m), 1310 (m), 1331 (m), 1373 (w), 1408 (w), 1439 (m), 1487 (m), 1510 (m), 1580 (w), 1728 (w), 2288 (w), 2392 (w), 2625 (w), 2737 (w), 2813 (w), 2899 (w), 2941 (w), 2957 (w), 3009 (w), 3026 (w), 3055 (w), 3080 (w), 3462 (w).

EA ber. für $C_{21}H_{18}Br_2NS$ [395.0]: C 63.64, H 4.58, N 3.53, S 8.09; gef.: C 63.41, H 4.62, N 3.36, S 7.82.

3-Benzyl-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3j)[234]



$C_{15}H_{14}BrNS$

[319.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 12.4 g (39.0 mmol, 78 %) des Produktes **3j** in Form eines pinken Feststoffes.

Smp: 200 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.30 (s, 3 H), 6.14 (s, 2 H), 7.33 – 7.40 (m, 5 H), 7.80 (pd, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.9 Hz, 2 H), 8.23 (dd, ^3J = 7.6 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H), 8.56 (dd, ^3J = 7.6 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H).

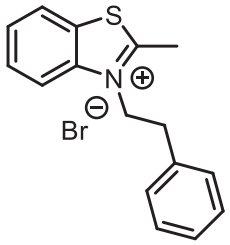
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.5 (CH_3), 51.9 (CH_2), 117.1 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.5 (CH), 132.8 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 178.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 240 (15), 239 ($[C_{15}H_{14}NS]^+$, 67), 238 (65), 224 ($[C_{14}H_{10}NS]^+$, 14), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 13), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 32), 104 ($[C_7H_6N]^+$, 12), 91 ($[C_7H_7]^+$, 100), 65 ($[C_5H_5]^+$, 23).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (m), 689 (w), 706 (m), 729 (m), 748 (s), 764 (s), 808 (w), 860 (w), 943 (w), 1001 (w), 1024 (w), 1061 (w), 1082 (w), 1126 (w), 1148 (w), 1157 (w), 1180 (w), 1200 (w), 1242 (w), 1285 (w), 1314 (w), 1331 (w), 1339 (w), 1368 (w), 1418 (w), 1435 (w), 1441 (m), 1456 (m), 1495 (w), 1514 (w), 2251 (w), 2675 (w), 2725 (w), 2820 (w), 2874 (w), 2901 (w), 2938 (w), 3001 (w), 3055 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{14}BrNS$ [319.0]: C 56.26, H 4.41, N 4.37, S 10.01; gef.: C 56.53, H 4.29, N 4.37, S 10.10.

2-Methyl-3-phenethylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3k)



$C_{16}H_{16}BrNS$

[333.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.172 g (0.516 mmol, 2 %) des Produktes **3k** in Form eines lilafarbenen Feststoffes.

Smp: 178 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 2.95 (s, 3 H), 3.23 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2 H), 5.00 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2 H), 7.18 – 7.20 (m, 2 H), 7.23 – 7.29 (m, 3 H), 7.78 – 7.81 (m, 1 H), 7.84 – 7.88 (m, 1 H), 8.32 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1 H), 8.48 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H).

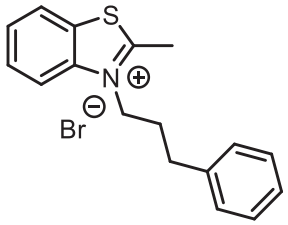
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 16.5 (CH_3), 33.3 (CH_2), 50.4 (CH_2), 116.9 (CH), 124.5 (C_{quart}), 127.0 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 136.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 177.2 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 254 ($[C_{16}H_{16}NS]^+$, 4), 253 ($[C_{16}H_{15}NS]^+$, 4), 150 (10), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 100), 148 (12), 109 (16), 104 ($[C_8H_8]^+$, 37), 77 ($[C_6H_5]^+$, 11).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 700 (s), 756 (s), 770 (s), 991 (w), 1092 (w), 1163 (w), 1294 (w), 1341 (m), 1441 (m), 1516 (m), 1582 (w), 1601 (w), 1973 (w), 2066 (w), 2139 (w), 2160 (w), 2218 (w), 2696 (w), 2847 (w), 2860 (w), 2891 (w), 3003 (w), 3022 (w), 3059 (w), 3098 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{16}BrNS$ [333.0]: C 57.49, H 4.82, N 4.19, S 9.59; gef.: C 57.23, H 4.74, N 4.30, S 9.76.

2-Methyl-3-(3-phenylpropyl)benzo[d]thiazol-3-iumbromid (3l)



$C_{17}H_{18}BrNS$

[347.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.101 g (0.291 mmol, 3 %) des Produktes **3l** in Form eines pinken Feststoffes.

Smp: 181 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 2.32 – 2.34 (m, 6 H), 7.02 – 7.39 (m, 8 H), 7.62 – 7.75 (m, 2 H), 7.84 – 7.87 (m, 1 H), 8.11 – 8.27 (m, 1 H).

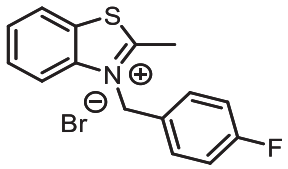
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 19.8 (CH_2), 31.8 (CH_2), 33.5 (CH_2), 121.96 (CH), 120.04 (CH), 124.8 (CH), 126.1 (CH), 128.3 (CH), 128.45 (CH), 128.49 (CH), 128.50 (CH), 135.2 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 152.9 (CH), 167.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 268 ($[C_{17}H_{18}NS]^+$, 33), 252 ($[C_{16}H_{14}NS]^+$, 16), 163 ($[C_9H_9NS]^+$, 100), 162 (13), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 39), 148 (15), 117 (12), 91 ($[C_7H_7]^+$, 31).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 640 (m), 696 (m), 752 (s), 858 (m), 869 (m), 891 (w), 955 (w), 1001 (w), 1016 (m), 1059 (m), 1086 (w), 1128 (w), 1157 (m), 1180 (m), 1200 (m), 1240 (w), 1310 (w), 1335 (m), 1375 (m), 1439 (m), 1514 (m), 1582 (m), 1678 (m), 2297 (w), 2450 (w), 2534 (m), 2598 (w), 2675 (w), 3071 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{16}BrNS$ [347.0]: C 58.62, H 5.21, N 4.02, S 9.20; gef.: C 58.33, H 5.00, N 4.30, S 9.56.

3-(4-Fluorbenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3m)



$C_{15}H_{13}BrFNS$

[336.99]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 2.21 g (6.55 mmol, 66 %) des Produktes **3m** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 193 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 4.00 (s, 3 H), 6.10 (s, 2 H), 7.11 – 7.24 (m, 2 H), 7.30 – 7.50 (m, 2 H), 7.77 – 7.85 (m, 2 H), 8.23 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 8.53 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H).

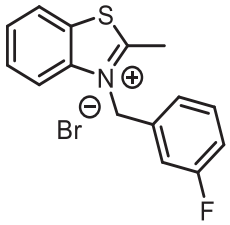
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.3 (CH_2), 115.8 (CH), 116.0 (d, $^2J_{CF}$ = 21.9 Hz, CH), 117.0 (CH), 121.9 (C_{quart}), 124.8 (d, $^5J_{CF}$ = 0.9 Hz,, CH), 125.9 (CH), 128.1 (d, $^3J_{CF}$ = 8.2 Hz, CH), 128.87 (CH), 128.90 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 131.3 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 132.9 (d, $^1J_{CF}$ = 255.9 Hz, C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 178.4 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 258 ($[C_{15}H_{13}FNS]^+$, 8), 257 ($[C_{15}H_{12}FNS]^+$, 43), 256 ($[C_{15}H_{11}FNS]^+$, 31), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 28), 109 ($[C_7H_6F]^+$, 100), 108 (14), 104 (23), 83 (17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 675 (m), 708 (m), 758 (s), 772 (m), 812 (m), 839 (m), 851 (m), 932 (w), 1057 (m), 1082 (m), 1103 (m), 1157 (m), 1200 (m), 1217 (m), 1300 (w), 1329 (m), 1373 (w), 1418 (m), 1443 (m), 1458 (m), 1508 (m), 1603 (m), 2523 (w), 2660 (w), 2706 (w), 2739 (w), 2787 (w), 2820 (w), 2859 (w), 2891 (w), 2911 (w), 2959 (w), 3053 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{13}BrFNS$ [337.0]: C 53.27, H 3.87, N 4.14, S 9.48; gef.: C 53.00, H 3.93, N 3.96, S 9.65.

3-(3-Fluorbenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3n)



$C_{15}H_{13}BrFNS$

[336.99]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.550 g (1.63 mmol, 16 %) des Produktes **3n** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 207 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 3.28 (s, 3 H), 6.12 (s, 2 H), 7.15 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 7.15 (td, ^3J = 8.7 Hz, ^4J = 2.7 Hz, 1 H), 7.27 (dt, ^3J = 9.9 Hz, ^4J = 2.3 Hz, 1 H), 7.42 – 7.46 (m, 1 H), 7.78 – 7.85 (m, 2 H), 8.17 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 8.51 – 8.54 (m, 1 H).

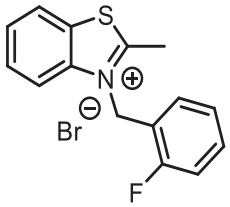
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 17.3 (CH_3), 51.3 (CH_2), 114.1 (CH), 114.3 (CH), 115.3 (CH), 115.5 (d, $^2J_{CF}$ = 22.2 Hz, CH), 116.9 (CH), 122.96 (d, $^2J_{CF}$ = 21.6 Hz, CH), 122.98 (CH), 124.8 (d, $^4J_{CF}$ = 3.3 Hz, CH), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (d, $^3J_{CF}$ = 7.7 Hz, CH), 131.1 (CH), 131.2 (CH), 135.28 (C_{quart}), 135.34 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 161.3 (d, $^1J_{CF}$ = 249.7 Hz, C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 178.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 258 ($[C_{15}H_{13}FNS]^+$, 18), 257 ($[C_{15}H_{12}FNS]^+$, 100), 256 ($[C_{15}H_{11}FNS]^+$, 97), 242 ($[C_{14}H_9FNS]^+$, 19), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 13), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 13), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 98), 121 (11), 109 ($[C_7H_6F]^+$, 65), 108 (14), 104 (23), 83 (23).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (m), 687 (m), 700 (m), 719 (m), 745 (m), 768 (s), 799 (m), 814 (m), 891 (m), 916 (m), 947 (m), 1003 (m), 1020 (m), 1061 (m), 1078 (w), 1146 (m), 1202 (m), 1234 (m), 1250 (m), 1279 (m), 1337 (m), 1364 (m), 1418 (m), 1445 (m), 1456 (m), 1487 (m), 1512 (w), 1578 (w), 1591 (m), 1614 (m), 2716 (w), 2810 (w), 2828 (w), 2866 (w), 2897 (w), 2930 (w), 2986 (w), 3022 (w), 3053 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{13}BrFNS$ [337.0]: C 53.27, H 3.87, N 4.14, S 9.48; gef.: C 52.98, H 3.79, N 3.95, S 9.20.

3-(2-Fluorbenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3o)



$C_{15}H_{13}BrFNS$

[336.99]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.36 g (4.03 mmol, 40 %) des Produktes **3o** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 213 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.26 (s, 3 H), 6.15 (s, 2 H), 7.19 – 7.49 (m, 4 H), 7.76 – 7.91 (m, 2 H), 8.18 – 8.22 (m, 1 H), 8.51 – 8.54 (m, 1 H).

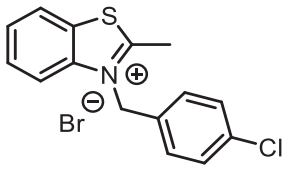
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 47.5 (CH_2), 116.0 (d, $^2J_{CF}$ = 22.4 Hz, CH), 116.2 (CH), 119.7 (CH), 119.9 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (d, $^4J_{CF}$ = 3.2 Hz, CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 131.2 (d, $^3J_{CF}$ = 6.5 Hz, CH), 141.0 (C_{quart}), 158.5 (C_{quart}), 161.7 (d, $^5J_{CF}$ = 249.6 Hz, C_{quart}), 179.0 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 258 ($[C_{15}H_{13}FNS]^+$, 18), 257 ($[C_{15}H_{12}FNS]^+$, 87), 256 ($[C_{15}H_{12}FNS]^+$, 68), 238 ($[C_{15}H_{12}NS]^+$, 43), 237 (14), 236 (16), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 18), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 11), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 85), 109 ($[C_7H_6F]^+$, 100), 108 (13), 104 (24), 83 (26), 82 (11).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 716 (m), 745 (s), 760 (s), 812 (m), 835 (m), 1013 (w), 1090 (w), 1173 (m), 1200 (m), 1227 (m), 1240 (m), 1279 (w), 1331 (w), 1341 (w), 1441 (m), 1464 (m), 1489 (m), 1520 (w), 1751 (w), 2268 (w), 2303 (w), 2392 (w), 2696 (w), 2760 (w), 3007 (w), 3046 (w), 3067 (w), 3136 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{13}BrFNS$ [337.0]: C 53.27, H 3.87, N 4.14, S 9.48; gef.: C 53.20, H 3.85, N 4.10, S 9.41.

3-(4-Chlorbenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3p)



$C_{15}H_{13}BrClNS$

[352.96]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 2.22 g (6.27 mmol, 63 %) des Produktes **3p** in Form eines pinken Feststoffes.

Smp: 230 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 3.79 (s, 3 H), 6.13 (s, 2 H), 7.34 – 7.48 (m, 4 H), 7.77 – 7.85 (m, 2 H), 8.21 – 8.24 (m, 1 H), 8.53 – 8.56 (m, 1 H).

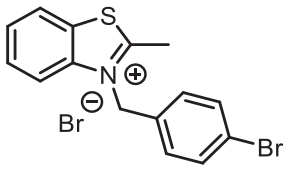
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.2 (CH_2), 116.9 (CH), 121.7 (CH), 121.7 (CH), 124.8 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.4 (CH), 130.9 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 178.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 276 ($[C_{15}H_{13}{}^{37}ClNS]^+$, 3), 275 (18), 274 ($[C_{15}H_{13}{}^{35}ClNS]^+$, 18), 273 (49), 272 (34), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 10), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 47), 127 ($[C_7H_6{}^{37}Cl]^+$, 33), 125 ($[C_7H_6{}^{35}Cl]^+$, 100), 104 (14), 89 (29).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 664 (m), 712 (m), 731 (m), 762 (s), 802 (m), 829 (m), 845 (m), 934 (w), 955 (w), 1015 (m), 1057 (m), 1084 (m), 1094 (m), 1157 (m), 1186 (m), 1198 (m), 1225 (w), 1238 (m), 1273 (w), 1310 (w), 1333 (m), 1366 (w), 1408 (w), 1422 (m), 1433 (m), 1445 (m), 1493 (m), 1512 (m), 1597 (w), 1908 (w), 2303 (w), 2604 (w), 2706 (w), 2735 (w), 2818 (w), 2857 (w), 2884 (w), 2901 (w), 2947 (w), 2963 (w), 2984 (w), 3021 (w), 3086 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{13}BrClNS$ [353.0]: C 50.80, H 3.69, N 3.95, S 9.04; gef.: C 50.45, H 3.66, N 3.78, S 8.74.

3-(4-Brombenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3q)[3][4]



$C_{15}H_{13}Br_2NS$

[396.91]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 9.85 g (24.8 mmol, 99 %) des Produktes **3q** in Form eines pinken Feststoffes.

Smp: 237 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.25 (s, 3 H), 6.07 (s, 2 H), 7.29 – 7.32 (m, 2 H), 7.58 – 7.61 (m, 2 H), 7.82 (pd, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 2 H), 8.18 (dd, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H), 8.50 (dd, ^3J = 7.4 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 1 H).

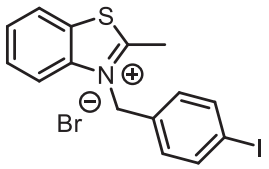
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.3 (CH_2), 117.0 (CH), 121.8 (C_{quart}), 124.9 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (C_{quart}), 131.9 (CH), 132.2 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 178.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 320 ($[C_{15}H_{13}{}^{81}BrNS^+$, 13), 319 ($[C_{15}H_{12}{}^{81}BrNS]^+$, 69), 318 ($[C_{15}H_{13}{}^{79}BrNS^+$, 57), 317 ($[C_{15}H_{12}{}^{79}BrNS]^+$, 68), 316 (51), 238 ($[C_{15}H_{13}NS]^+$, 13), 236 (11), 223 ($[C_{14}H_9NS]^+$, 12), 171 ($[C_7H_6{}^{81}Br]^+$, 95), 169 ($[C_7H_6{}^{79}Br]^+$, 100), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 23), 149 ($[C_8H_6NS]^+$, 15), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 34), 124 (13), 119 (18), 118 (21), 108 (12), 104 ($[C_7H_6N]^+$, 12), 90 ($[C_7H_6]^+$, 43), 89 (36), 82 (14), 63 (12).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 702 (m), 718 (m), 733 (m), 762 (m), 775 (s), 785 (m), 820 (m), 870 (w), 924 (w), 1001 (m), 1011 (m), 1070 (m), 1090 (w), 1117 (w), 1157 (w), 1198 (m) 1231 (w), 1244 (w), 1285 (w), 1337 (m), 1354 (w), 1375 (m), 1406 (m), 1418 (m), 1431 (m), 1460 (m), 1489 (m), 1504 (m), 1574 (w), 1593 (w), 2388 (w), 2727 (w), 2795 (w), 2822 (w), 2974 (w), 2999 (w), 3042 (w), 3069 (w), 3118 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{13}Br_2NS$ [397.0]: C 45.14, H 3.28, N 3.51, S 8.03; gef.: C 45.20, H 3.31, N 3.37, S 8.32.

3-(4-Iodbenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3r)



$C_{15}H_{13}BrINS$

[444.90]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 3.07 g (5.89 mmol, 88 %) des Produktes **3r** in Form eines pinken Feststoffes.

Smp: 211 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.90 (s, 3 H), 6.07 (s, 2 H), 7.13 – 7.17 (m, 2 H), 7.73 – 7.86 (m, 4 H), 8.17 – 8.21 (m, 1 H), 8.51 – 8.54 (m, 1 H).

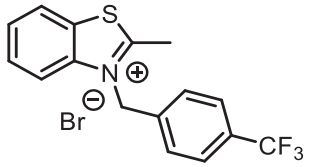
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.4 (CH_2), 95.1 (C_{quart}), 117.0 (CH), 124.9 (CH), 128.2 (CH), 129.25 (C_{quart}), 129.32 (CH), 129.5 (CH), 132.6 (C_{quart}), 137.8 (CH), 140.9 (C_{quart}), 178.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 366 ($[C_{15}H_{13}INS]^+$, 10), 365 (58), 364 (41), 238 ($[C_{15}H_{12}NS]^+$, 16), 236 (12), 223 ($[C_{14}H_9NS]^+$, 18), 217 ($[C_7H_6I]^+$, 100), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 11), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 36), 118 (11), 108 (11), 104 (13), 90 ($[C_7H_6]^+$, 39), 89 (41), 63 (13).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (m), 673 (m), 714 (m), 729 (m), 762 (s), 793 (m), 814 (m), 824 (w), 839 (m), 891 (w), 932 (w), 955 (m), 986 (w), 1011 (s), 1057 (m), 1080 (m), 1155 (m), 1196 (m), 1233 (m), 1308 (w), 1327 (m), 1368 (m), 1410 (w), 1420 (m), 1433 (m), 1443 (m), 1458 (m), 1487 (m), 1514 (m), 1574 (w), 1593 (w), 2326 (w), 2467 (w), 2729 (w), 2818 (w), 2893 (w), 2911 (w), 2926 (w), 2967 (w), 2986 (w), 3057 (w), 3669 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{13}BrINS$ [444.9]: C 40.38, H 2.94, N 3.14, S 7.19; gef.: C 40.35, H 2.91, N 2.98, S 6.89.

2-Methyl-3-(4-(trifluormethyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3s)



$C_{16}H_{13}BrF_3NS$

[386.99]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.353 g (0.912 mmol, 9 %) des Produktes **3s** in Form eines pinken Feststoffes.

Smp: 217 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.27 (s, 3 H), 6.24 (s, 2 H), 7.53 – 7.56 (m, 2 H), 7.74 – 7.87 (m, 4 H), 8.16 – 8.20 (m, 1 H), 8.52 – 8.56 (m, 1 H).

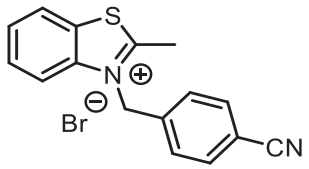
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.4 (CH_2), 116.9 (CH), 125.0 (CH), 125.9 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 127.9 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (C_{quart}), 129.1 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 137.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 179.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 308 ($[C_{16}H_{13}F_3NS]^+$, 14), 307 ($[C_{16}H_{12}F_3NS]^+$, 63), 306 ($[C_{16}H_{11}F_3NS]^+$, 73), 291 ($[C_{15}H_9F_3NS]^+$, 10), 159 ($[C_8H_6F_3]^+$, 21), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 11), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 100), 109 (22), 104 (19), 89 (17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 658 (m), 677 (m), 714 (m), 758 (s), 768 (s), 808 (m), 826 (m), 845 (m), 856 (s), 988 (w), 1020 (m), 1055 (w), 1067 (s), 1082 (w), 1109 (w), 1157 (m), 1167 (m), 1198 (m), 1325 (s), 1383 (m), 1425 (m), 1445 (w), 1510 (w). 1622 (w), 2313 (w), 2700 (w), 2737 (w), 2826 (w), 2864 (w), 2886 (w), 2913 (w), 2934 (w), 2955 (w), 3001 (w), 3017 (w), 3055 (w), 3084 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{13}BrF_3NS$ [387.0]: C 49.50, H 3.38, N 3.61, S 8.26; gef.: C 49.47, H 3.43, N 3.59, S 8.41.

3-(4-Cyanobenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3t)



$C_{16}H_{13}BrN_2S$

[344.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 3.35 g (9.72 mmol, 97 %) des Produktes **3t** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 238 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 3.52 (s, 3 H), 6.22 (s, 2 H), 7.51 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H) 7.79 – 7.87 (m, 4 H), 8.14 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1 H), 8.53 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1 H).

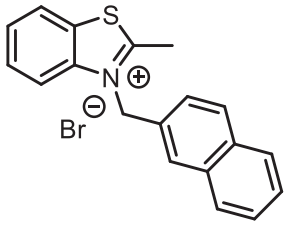
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 17.3 (CH_3), 51.4 (CH_2), 111.3 (CH), 116.8 (CH), 118.2 (C_{quart}), 121.77 (CH), 121.82 (CH), 124.8 (CH), 125.9 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 129.6 (CH), 132.8 (CH), 138.1 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 179.0 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 265 ($[C_{16}H_{13}N_2S]^+$, 13), 264 (61), 263 (62), 149 ($[C_8H_7NS]^+$, 12), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 100), 116 ($[C_{11}H_9N]^+$, 22), 104 (19), 89 (17).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 640 (w), 689 (m), 708 (w), 718 (m), 746 (m), 770 (s), 802 (m), 827 (m), 847 (m), 860 (m), 897 (w), 939 (m), 953 (m), 986 (m), 1001 (m), 1018 (m), 1065 (m), 1090 (w), 1126 (m), 1153 (m), 1196 (m), 1240 (m), 1267 (w), 1281 (m), 1310 (m), 1337 (m), 1356 (w), 1381 (w), 1418 (m), 1435 (m), 1447 (m), 1510 (m), 2228 (m), 2438 (w), 2500 (w), 2698 (w), 2814 (w), 2843 (w), 2876 (w), 2907 (w), 2945 (w), 2984 (w), 2999 (w), 3044 (w), 3076 (w), 3227 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{13}BrN_2S$ [344.0]: C 55.66, H 3.80, N 8.11, S 9.29; gef.: C 55.72, H 3.79, N 8.07, S 9.54.

2-Methyl-3-(naphthalen-2-ylmethyl)benzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3u)



$C_{19}H_{16}BrNS$

[369.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 1.40 g (3.80 mmol, 76 %) des Produktes **3u** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 213 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.35 (s, 3 H), 6.28 (s, 2 H), 7.48 – 7.55 (m, 3 H), 7.75 – 7.81 (m, 2 H), 7.83 – 7.98 (m, 3 H), 8.24 – 8.27 (m, 1 H), 8.54 – 8.57 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.5 (CH_3), 52.2 (CH_2), 117.1 (CH), 121.9 (C_{quart}), 122.0 (C_{quart}), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 126.7 (CH), 127.2 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 178.6 (C_{quart}).

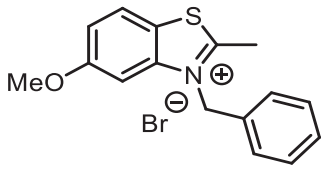
EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 289 ($[C_{19}H_{16}NS]^+$, 32), 142 (13), 141 ($[C_{11}H_9]^+$, 100), 115 ($[C_9H_7]^+$, 33).

MALDI-TOF (*m/z*): 467.1 ($C_{24}H_{21}{}^{81}BrN_2OS^+ + H^+$), 465.1 ($C_{24}H_{21}{}^{79}BrN_2OS^+ + H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 658 (w), 689 (w), 698 (w), 712 (m), 745 (s), 768 (s), 799 (m), 822 (m), 881 (m), 945 (m), 970 (m), 1009 (m), 1047 (m), 1063 (m), 1088 (w), 1125 (m), 1163 (s), 1184 (s), 1242 (m), 1294 (m), 1319 (m), 1341 (m), 1371 (m), 1406 (m), 1443 (m), 1477 (s), 1533 (m), 1545 (s), 1578 (s), 1686 (w), 1734 (w), 2533 (w), 2806 (w), 2889 (w), 2913 (w), 3049 (w), 3906 (w).

EA ber. für $C_{19}H_{16}BrNS$ [369.0]: C 61.63, H 4.36, N 3.78, S 8.66; gef.: C 61.36, H 4.32, N 3.66, S 8.45.

3-Benzyl-5-methoxy-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3v)



$C_{16}H_{16}BrNOS$

[349.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 2.96 g (8.47 mmol, 85 %) des Produktes **3v** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 228 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.22 (s, 3 H), 3.87 (s, 3 H), 6.12 (s, 2 H), 7.32 – 7.45 (m, 6 H), 7.77 (d, ^3J = 2.3 Hz, 1 H), 8.39 (d, ^3J = 9.0 Hz, 1 H).

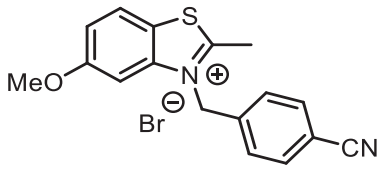
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.7 (CH_2), 56.4 (CH_3), 100.4 (CH), 114.1 (CH), 117.7 (CH), 121.0 (C_{quart}), 122.2 (C_{quart}), 125.5 (CH), 127.1 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 132.9 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 178.0 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 270 ($[C_{16}H_{16}NOS]^+$, 21), 269 ($[C_{16}H_{15}NOS]^+$, 100), 268 ($[C_{16}H_{14}NOS]^+$, 92), 254 ($[C_{15}H_{13}NOS]^+$, 25), 192 ($[C_{10}H_{10}NOS]^+$, 17), 179 ($[C_9H_9NOS]^+$, 12), 178 ($[C_9H_8NOS]^+$, 95), 163 ($[C_8H_5NOS]^+$, 15), 135 (18), 134 (41), 123 (11), 91 ($[C_7H_7]^+$, 80), 65 ($[C_5H_5]^+$, 18).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 642 (m), 685 (m), 696 (s), 719 (m), 741 (m), 804 (m), 818 (m), 845 (m), 901 (w), 939 (w), 951 (m), 984 (w), 995 (w), 1016 (m), 1065 (m), 1138 (w), 1148 (m), 1159 (m), 1200 (m), 1236 (s), 1252 (m), 1277 (m), 1306 (w), 1321 (w), 1358 (m), 1429 (m), 1450 (m), 1474 (m), 1497 (m), 1514 (w), 1555 (w), 1578 (w), 1603 (m), 2340 (w), 2735 (w), 2835 (w), 2860 (w), 2895 (w), 2932 (w), 2965 (w), 3005 (w), 3028 (w), 3103 (w).

EA ber. für $C_{16}H_{16}BrNOS$ [349.0]: C 54.86, H 4.60, N 4.00, S 9.15; gef.: C 54.80, H 4.53, N 3.95, S 8.99.

3-(4-Cyanobenzyl)-5-methoxy-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3w)



$C_{17}H_{15}BrN_2OS$

[374.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 3.30 g (8.83 mmol, 88 %) des Produktes **3w** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 156 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.19 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 6.23 (s, 2 H), 7.38 – 7.45 (m, 1 H), 7.51 – 7.54 (m, 2 H), 7.71 (d, ^3J = 2.3, 1 H), 7.86 – 7.89 (m, 2 H), 8.40 (d, ^3J = 9.1 Hz, 1 H).

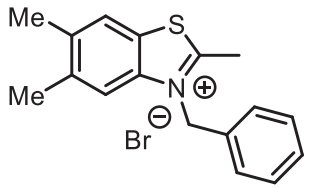
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.4 (CH_3), 51.2 (CH_2), 56.5 (CH_2), 111.2 (CH), 117.8 (CH), 118.4 (CH), 121.0 (CH), 125.6 (CH), 127.3 (C_{quart}), 128.0 (CH), 132.5 (C_{quart}), 133.0 (CH), 138.4 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 178.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 295 ($[C_{17}H_{15}N_2OS]^+$, 56), 294 ($[C_{17}H_{14}N_2OS]^+$, 56), 293 ($[C_{17}H_{13}N_2OS]^+$, 41), 279 ($[C_{16}H_{11}N_2OS]^+$, 11), 179 ($[C_9H_9NOS]^+$, 12), 178 ($[C_9H_8NOS]^+$, 100), 163 ($[C_8H_5NOS]^+$, 100), 135 (13), 134 ($[C_7H_4NS]^+$, 38), 116 ($[C_8H_6N]^+$, 13), 89 ($[C_7H_5]^+$, 10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 685 (s), 745 (m), 824 (m), 833 (s), 905 (w), 928 (w), 951 (m), 1009 (m), 1045 (w), 1067 (m), 1096 (w), 1125 (w), 1150 (m), 1163 (m), 1177 (w), 1194 (m), 1234 (s), 1283 (m), 1306 (w), 1323 (w), 1362 (m), 1385 (m), 1414 (m), 1427 (m), 1445 (m), 1464 (m), 1479 (m), 1506 (w), 1576 (w), 1601 (m), 2228 (w), 2839 (w), 2872 (w), 2936 (w), 2995 (w), 3017 (w).

EA ber. für $C_{17}H_{15}BrN_2OS$ [374.0]: C 54.41, H 4.03, N 7.46, S 8.54; gef.: C 54.47, H 4.04, N 7.45, S 8.52.

3-Benzyl-2,5,6-trimethylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3x)



$C_{17}H_{18}BrNS$

[347.03]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 3.50 g (10.0 mmol, 100 %) des Produktes **3x** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 240 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 2.40 (s, 6 H), 3.21 (s, 3 H), 6.07 (s, 2 H), 7.30 (d, ^3J = 7.0 Hz, 2 H), 7.34 – 7.45 (m, 3 H), 8.11 (s, 1 H), 8.24 (s, 1 H).

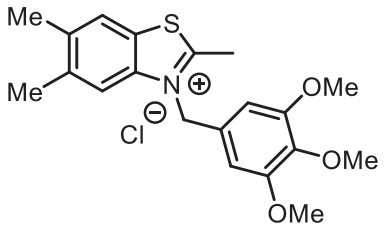
^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 17.1 (CH_3), 19.7 (CH_3), 20.0 (CH_3), 51.7 (CH_2), 116.7 (CH), 124.0 (CH), 126.6 (C_{quart}), 126.9 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.2 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 176.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 268 ($[C_{17}H_{18}NS]^+$, 17), 267 (75), 266 (74), 252 ($[C_{16}H_{14}NS]^+$, 16), 190 ($[C_{11}H_{12}NS]^+$, 12), 177 ($[C_{10}H_{11}NS]^+$, 12), 176 ($[C_{10}H_{10}NS]^+$, 100), 132 ($[C_9H_{10}N]^+$, 30), 91 ($[C_7H_7]^+$, 33).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 604 (m), 627 (s), 664 (s), 694 (m), 706 (s), 727 (s), 741 (m), 768 (s), 814 (w), 854 (m), 872 (m), 883 (m), 959 (w), 1011 (m), 1030 (m), 1180 (m), 1200 (m), 1229 (m), 1246 (m), 1315 (m), 1339 (m), 1366 (m), 1381 (m), 1449 (m), 1508 (m), 1572 (w), 2687 (w), 2722 (w), 2839 (w), 2864 (w), 2895 (w), 2941 (w), 2965 (w), 3013 (w), 3026 (w), 3065 (w).

EA ber. für $C_{17}H_{18}BrNS$ [347.0]: C 58.62, H 5.21, N 4.02, S 9.20; gef.: C 58.33, H 5.23, N 3.76, S 8.98.

2,5,6-Trimethyl-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl)benzo[*d*]thiazol-3-iumchlorid (3y)



$C_{20}H_{24}ClNO_3S$

[393.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.111 g (0.282 mmol, 6 %) des Produktes **3y** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 199 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 2.32 (s, 6 H), 2.33 (s, 6 H), 2.75 (s, 6 H), 6.64 (s, 2 H), 7.68 (s, 2 H), 7.75 (s, 2 H).

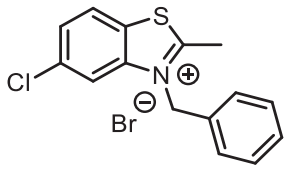
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 19.59 (CH_3), 19.61 (CH_3), 19.7 (CH_3), 29.4 (CH_3), 31.0 (CH_3), 32.3 (CH_3), 56.1 (CH_2), 121.6 (CH), 122.0 (CH), 132.4 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 151.6 (CH), 165.6 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 357 ($[C_{20}H_{23}NO_3S]^+$, 22), 182 (11), 181 ($[C_{10}H_{13}O_3]^+$, 100), 177 ($[C_{10}H_{11}NS]^+$, 25), 162 ($[C_9H_8NS]^+$, 12), 148 ($[C_8H_6NS]^+$, 11).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 650 (m), 687 (m), 750 (w), 781 (w), 808 (w), 818 (w), 873 (m), 961 (w), 1001 (m), 1028 (m), 1123 (s), 1153 (w), 1182 (w), 1021 (w), 1240 (m), 1333 (m), 1423 (m), 1452 (m), 1508 (m), 1691 (m), 1842 (w), 1867 (w), 2839 (w), 2922 (w), 2940 (w), 2972 (w), 3258 (w).

EA ber. für $C_{20}H_{24}ClNO_3S$ [393.1]: C 60.98, H 6.14, N 3.56, S 8.14; gef.: C 61.28, H 5.89, N 3.71, S 8.42.

3-Benzyl-5-chlor-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3z)



$C_{15}H_{13}BrClNS$

[352.96]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.795 g (2.25 mmol, 23 %) des Produktes **3z** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 237 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 3.19 (s, 3 H), 5.99 (s, 2 H), 7.23 – 7.24 (m, 2 H), 7.34 – 7.39 (m, 3 H), 7.79 (d, ^3J = 9.1 Hz, 1 H), 8.27 (s, 1 H), 8.38 (d, ^3J = 9.1 Hz, 1 H).

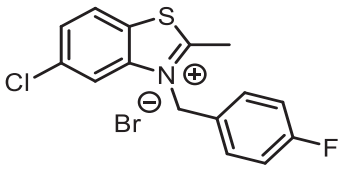
^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 18.1 (CH_3), 52.8 (CH_2), 117.4 (CH), 126.8 (CH), 127.4 (CH), 128.7 (C_{quart}), 129.45 (CH), 129.52 (CH), 130.0 (CH), 132.7 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 180.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 276 ($[C_{15}H_{13}{}^{37}ClNS]^+$, 2), 275 (13), 274 ($[C_{15}H_{13}{}^{35}ClNS]^+$, 18), 273 (40), 272 (33), 182 (12), 91 ($[C_7H_7]^+$, 100), 65 ($[C_5H_5]^+$, 16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 608 (m), 642 (w), 660 (m), 704 (m), 725 (s), 746 (s), 768 (w), 797 (w), 808 (w), 835 (s), 858 (s), 893 (w), 914 (w), 947 (m), 974 (w), 1001 (w), 1020 (m), 1055 (w), 1084 (s), 1146 (w), 1194 (m), 1242 (m), 1263 (w), 1279 (w), 1304 (w), 1317 (w), 1337 (m), 1364 (m), 1408 (w), 1422 (m), 1439 (m), 1568 (m), 1591 (m), 2675 (w), 2718 (w), 2872 (w), 2891 (w), 2936 (w), 3048 (w), 3073 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{13}BrClNS$ [353.0]: C 50.80, H 3.69, N 3.95, S 9.04; gef.: C 50.85, H 3.74, N 3.92, S 8.93.

5-Chlor-3-(4-fluorbenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (3aa)



$C_{15}H_{12}BrClFNS$

[370.95]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 0.145 g (0.391 mmol, 12 %) des Produktes **3aa** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 195 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.24 (s, 3 H), 6.07 (s, 2 H), 7.20 – 7.28 (m, 2 H), 7.39 – 7.45 (m, 2 H), 7.79 – 7.90 (m, 1 H), 8.47 – 8.49 (m, 1 H), 8.51 – 8.55 (m, 1 H).

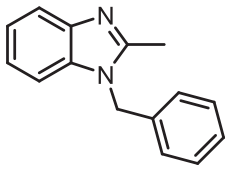
^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 17.5 (CH_3), 51.3 (CH_2), 115.9 (CH), 116.2 (d, $^2J_{CF}$ = 21.9 Hz, CH), 116.9 (CH), 125.0 (C_{quart}), 126.5 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.3 (d, $^3J_{CF}$ = 7.9 Hz, CH), 128.6 (CH), 128.77 (CH), 128.81 (CH), 129.3 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.6 (d, $^4J_{CF}$ = 3.5 Hz, CH), 134.6 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 163.6 (d, $^1J_{CF}$ = 247.4 Hz, C_{quart}), 180.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 291 ($[C_{15}H_{12}ClFNS]^+$, 19), 109 ($[C_7H_6F]^+$, 100), 82 (16).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 652 (m), 758 (m), 816 (w), 833 (s), 856 (s), 1015 (m), 1082 (m), 1103 (w), 1159 (m), 1192 (m), 1225 (s), 1265 (w), 1285 (w), 1335 (m), 1364 (w), 1379 (w), 1418 (m), 1433 (m), 1445 (m), 1458 (m), 1508 (s), 1570 (m), 1591 (m), 1603 (m), 2886 (w), 2903 (w), 2940 (w), 2957 (w), 3007 (w), 3051 (w), 3076 (w), 3385 (w).

EA ber. für $C_{15}H_{12}BrClFNS$ [371.0]: C 48.34, H 3.25, N 3.76, S 8.60; gef.: C 48.17, H 3.44, N 3.87, S 8.79.

1-Benzyl-2-methyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol (3ab)[493]



$C_{15}H_{14}N_2$

[222.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 2.15 g (9.68 mmol, 91 %) des Produktes **3ab** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 177 °C.

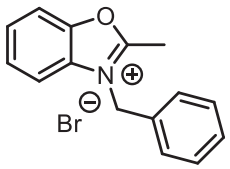
R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 2.82 (s, 3 H), 5.78 (s, 1 H), 5.87 (s, 1 H), 7.34 – 7.42 (m, 4 H), 7.50 – 7.61 (m, 2 H), 7.76 – 7.80 (m, 1 H), 7.82 – 7.88 (m, 1 H), 7.95 – 7.98 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 12.4 (CH_3), 48.2 (CH_2), 113.2 (CH), 125.5 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 130.5 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 223 (12), 222 ($[C_{15}H_{14}N_2]^+$, 70), 132 (30), 131 ($[C_8H_7N_2]^+$, 25), 91 ($[C_7H_7]^+$, 100), 90 (14), 77 ($[C_6H_5]^+$, 13), 65 ($[C_5H_5]^+$, 16) 63 (10), 51 (10).

3-Benzyl-2-methylbenzo[*d*]oxazol-3-iumbromid (3ac)



$C_{15}H_{14}BrNO$

[303.03]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS1**. Dies lieferte 2.25 g (7.43 mmol, 74 %) des Produktes **3ac** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 83 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.10.

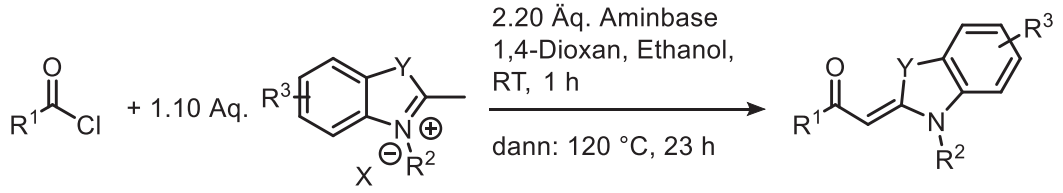
^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 2.59 (s, 3 H), 5.93 (s, 2 H), 6.77 – 6.85 (m, 1 H), 6.93 – 6.98 (m, 1 H), 7.17 – 7.35 (m, 5 H), 7.47 – 7.49 (m, 1 H), 7.62 – 7.65 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 21.8 (CH_3), 50.5 (CH_2), 110.4 (CH), 116.7 (CH), 119.0 (CH), 124.2 (C_{quart}), 124.6 (CH), 126.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.90 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 130.7 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 138.0 (CH), 153.0 (C_{quart}), 170.0 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 224 ($[C_{15}H_{14}NO]^+$, 7), 223 ($[C_{15}H_{13}NO]^+$, 47), 223 ($[C_{15}H_{12}NO]^+$, 42), 132 ($[C_8H_6NO]^+$, 11), 108 (10), 91 ($[C_7H_7]^+$, 100), 77 ($[C_6H_5]^+$, 11), 65 ($[C_5H_5]^+$, 16).

6.3 Synthese und analytische Daten der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 5

6.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS2



4 **3** **5**

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.00 Äq. Säurechlorid **4** und 1.10 Äq. des Salzes **3** vorgelegt und in 5 mL trockenem 1,4-Dioxan und 2 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 2.20 Äq. Aminbase hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurden Gemische aus *n*-Hexan und Aceton (3:1) verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde.

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

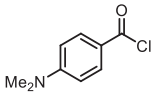
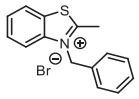
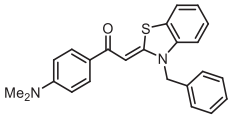
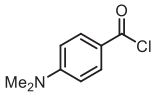
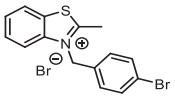
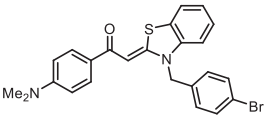
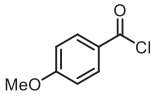
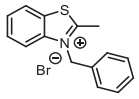
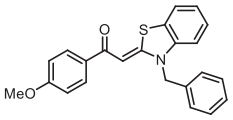
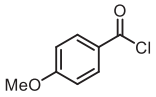
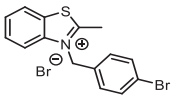
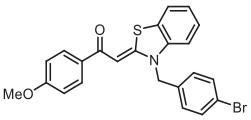
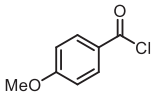
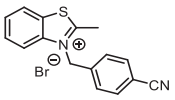
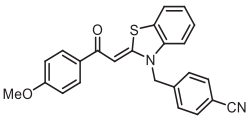
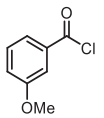
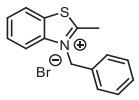
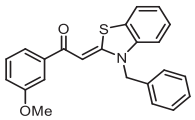
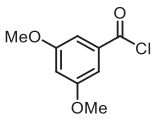
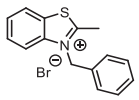
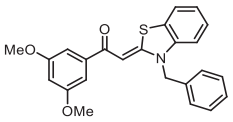
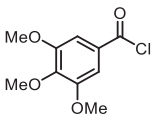
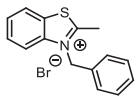
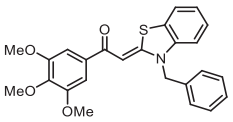
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
1[(a)]	 **4a**, 0.183 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5a**, 0.278 (72)
2[(a)]	 **4a**, 0.183 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5b**, 0.317 (68)
3	 **4b**, 0.170 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5c**, 0.192 (52)
4	 **4b**, 0.170 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5d**, 0.309 (69)
5	 **4b**, 0.170 (1.00)	 **3t**, 0.378 (1.10)	 **5e**, 0.289 (73)
6	 **4c**, 0.170 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5f**, 0.342 (92)
7	 **4d**, 0.201 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5g**, 0.121 (30)
8	 **4e**, 0.230 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5h**, 0.178 (41)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

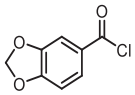
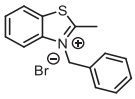
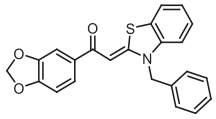
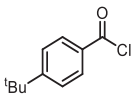
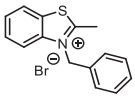
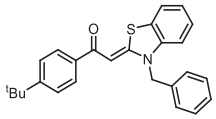
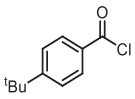
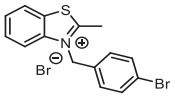
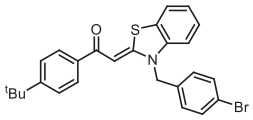
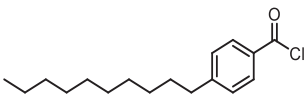
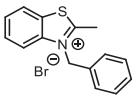
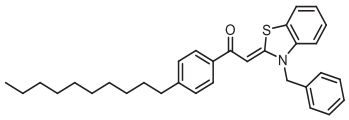
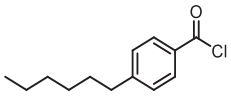
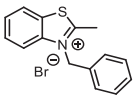
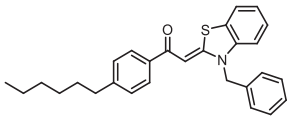
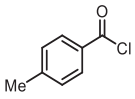
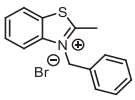
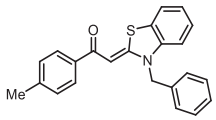
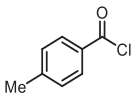
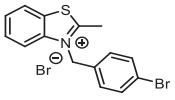
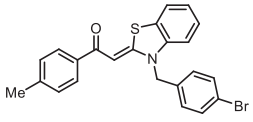
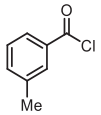
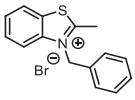
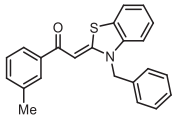
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
9	 **4f**, 0.184 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5i**, 0.179 (46)
10	 **4g**, 0.197 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10) of **2j**	 **5j**, 0.258 (65)
11	 **4g**, 0.197 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5k**, 0.228 (48)
12	 **4h**, 0.280 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5l**, 0.428 (89)
13	 **4i**, 0.225 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5m**, 0.187 (44)
14	 **4j**, 0.155 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5n**, 0.287 (80)
15	 **4j**, 0.155 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5o**, 0.315 (72)
16	 **4k**, 0.155 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5p**, 0.161 (45)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

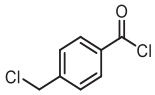
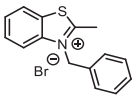
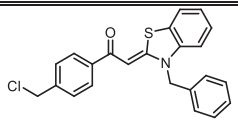
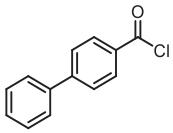
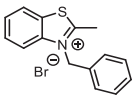
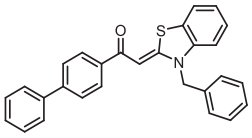
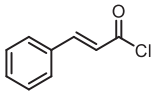
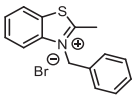
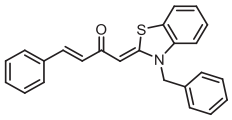
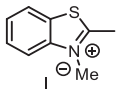
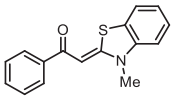
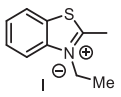
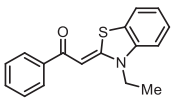
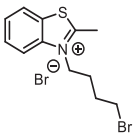
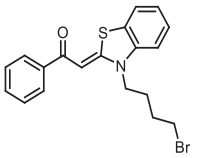
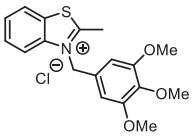
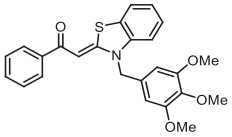
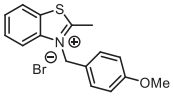
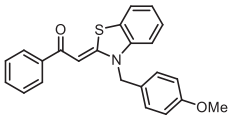
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
17[(b)]	 **4l**, 0.189 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5q**, 0.230 (59)
18	 **4m**, 0.216 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5r**, 0.188 (45)
19	 **4n**, 0.167 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5s**, 0.040 (11)
20	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3a**, 0.315 (1.10)	 **5t**, 0.250 (94)
21	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3ad**, 0.315 (1.10)	 **5u**, 0.277 (99)
22	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3b**, 0.386 (1.10)	 **5v**, 0.294 (76)
23	 **4o**, 0.063 (0.450)	 **3c**, 0.183 (0.500)	 **5w**, 0.120 (62)
24	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3d**, 0.384 (1.10)	 **5x**, 0.213 (57)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

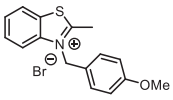
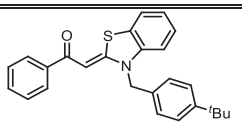
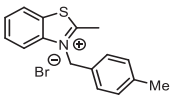
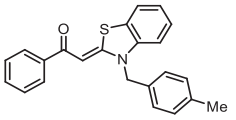
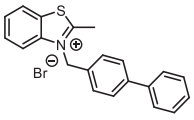
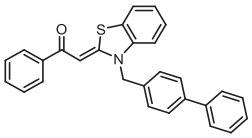
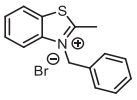
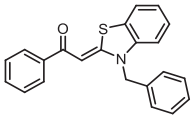
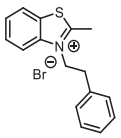
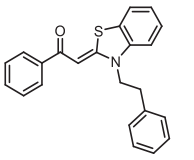
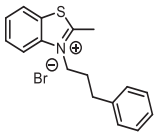
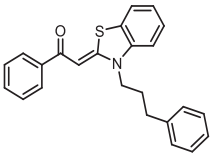
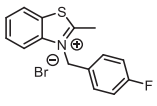
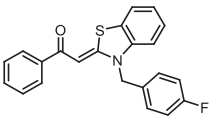
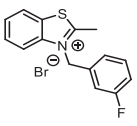
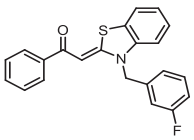
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
25	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3e**, 0.412 (1.10)	 **5y**, 0.193 (48)
26	 **4o**, 1.40 (10.0)	 **3f**, 3.51 (11.0)	 **5z**, 0.256 (72)
27	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3i**, 0.435 (1.10)	 **5aa**, 0.291 (69)
28	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3j**, 0.366 (1.10)	 **5ab**, 1.98 (58)
29	 **4o**, 0.055 (0.390)	 **3k**, 0.143 (0.430)	 **5ac**, 0.093 (67)
30	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3l**, 0.382 (1.10)	 **5ad**, 0.034 (9)
31	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3m**, 0.371 (1.10)	 **5ae**, 0.284 (79)
32	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3n**, 0.371 (1.10)	 **5af**, 0.288 (80)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

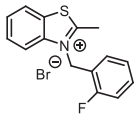
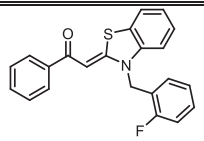
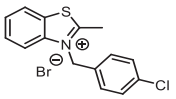
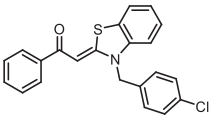
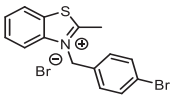
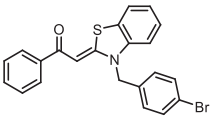
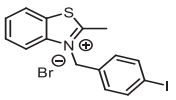
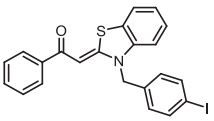
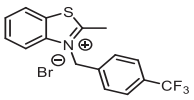
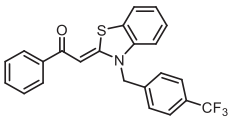
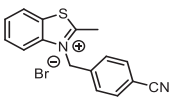
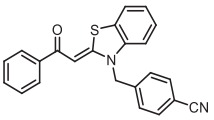
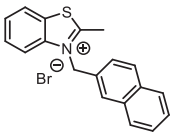
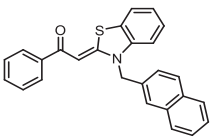
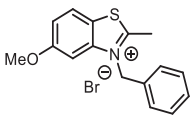
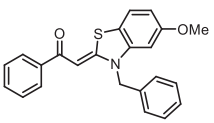
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
33	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3o**, 0.371 (1.10)	 **5ag**, 0.254 (70)
34	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3p**, 0.388 (1.10)	 **5ah**, 0.291 (77)
35	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5ai**, 0.273 (65)
36	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3r**, 0.489 (1.10)	 **5aj**, 0.287 (61)
37	 **4o**, 0.088 (0.630)	 **3s**, 0.270 (0.700)	 **5ak**, 0.133 (46)
38	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3t**, 0.378 (1.10)	 **5al**, 0.329 (89)
39	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3u**, 0.406 (1.10)	 **5am**, 0.200 (51)
40	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3v**, 0.383 (1.10)	 **5an**, 0.277 (74)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

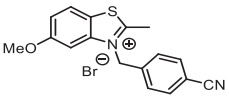
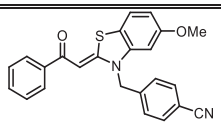
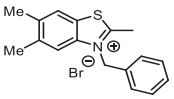
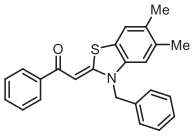
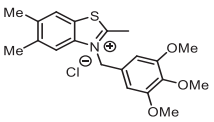
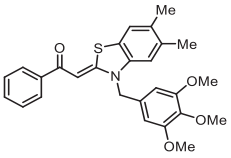
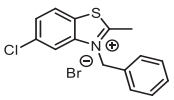
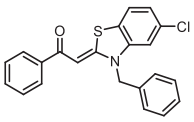
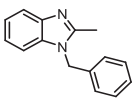
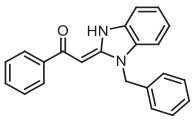
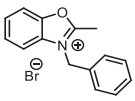
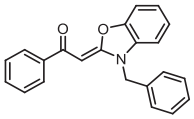
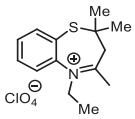
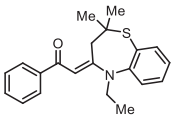
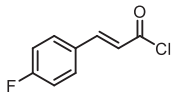
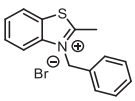
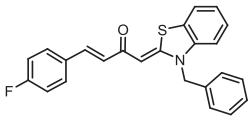
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
41	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3w**, 0.411 (1.10)	 **5ao**, 0.243 (61)
42	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3x**, 0.382 (1.10)	 **5ap**, 0.277 (75)
43	 **4o**, 0.070 (1.00)	 **3y**, 0.216 (0.550)	 **5aq**, 0.042 (18)
44	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3z**, 0.388 (1.10)	 **5ar**, 0.375 (99)
45	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3ab**, 0.244 (1.10)	 **5as**, 0.095 (30)
46	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3ac**, 0.333 (1.10)	 **5at**, 0.157 (48)
47	 **4o**, 0.140 (1.00)	 **3ae**, 0.366 (1.10)	 **5au**, 0.192 (57)
48	 **4p**, 0.184 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5av**, 0.121 (31)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

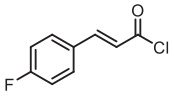
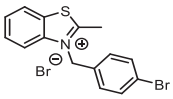
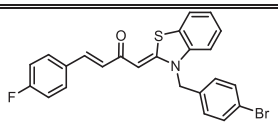
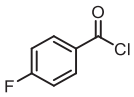
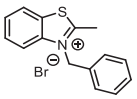
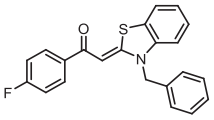
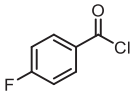
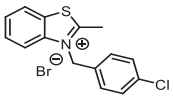
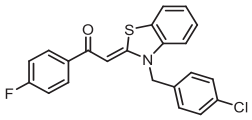
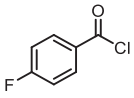
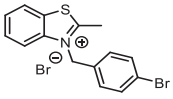
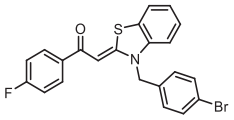
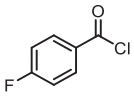
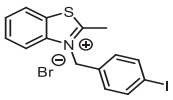
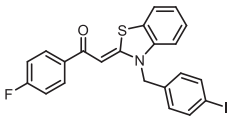
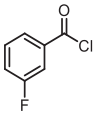
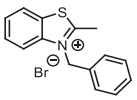
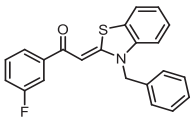
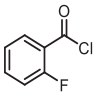
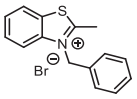
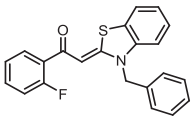
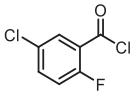
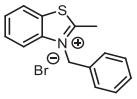
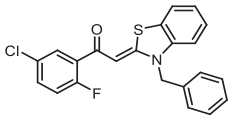
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
49	 **4p**, 0.184 (1.00)	 **3b**, 0.431 (1.10)	 **5aw**, 0.100 (22)
50	 **4q**, 0.158 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5ax**, 0.306 (85)
51	 **4q**, 0.632 (4.00)	 **3p**, 1.96 (4.40)	 **5ay**, 0.869 (55)
52	 **4q**, 0.158 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5az**, 0.304 (69)
53	 **4q**, 0.632 (4.00)	 **3q**, 1.96 (4.40)	 **5ba**, 1.28 (66)
54	 **4r**, 0.158 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bb**, 0.234 (65)
55	 **4s**, 0.158 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bc**, 0.175 (49)
56	 **4t**, 0.193 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bd**, 0.105 (27)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

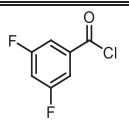
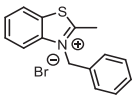
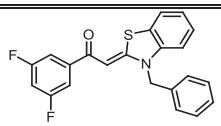
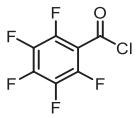
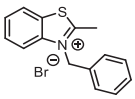
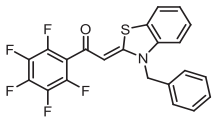
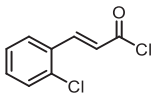
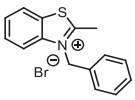
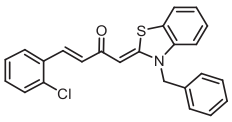
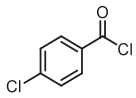
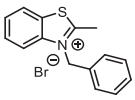
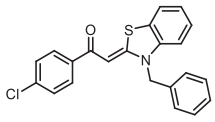
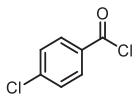
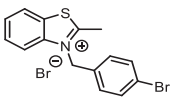
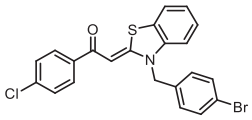
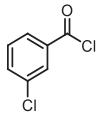
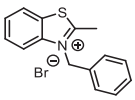
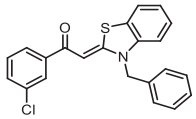
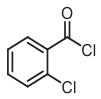
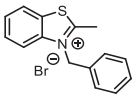
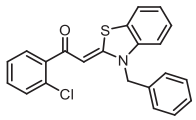
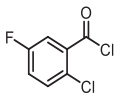
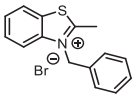
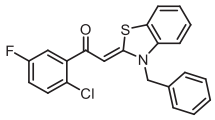
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
57	 **4u**, 0.176 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5be**, 0.139 (37)
58	 **4v**, 0.231 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bf**, 0.125 (29)
59	 **4w**, 0.200 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bg**, 0.142 (35)
60	 **4x**, 0.175 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bh**, 0.332 (88)
61	 **4x**, 0.175 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5bi**, 0.376 (83)
62	 **4y**, 0.175 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bj**, 0.256 (68)
63	 **4z**, 0.175 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bk**, 0.197 (52)
64	 **4aa**, 0.193 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bl**, 0.239 (61)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

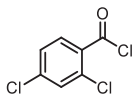
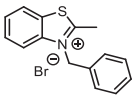
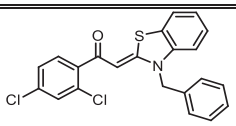
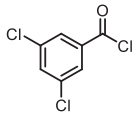
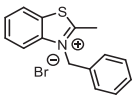
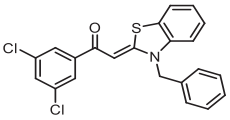
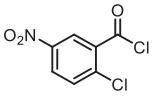
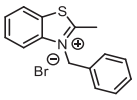
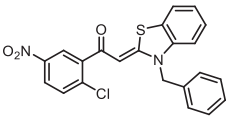
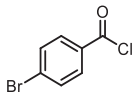
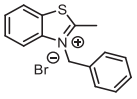
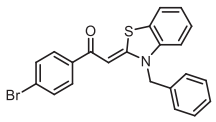
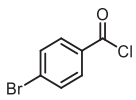
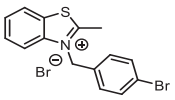
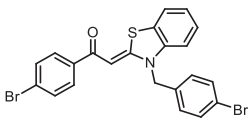
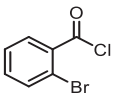
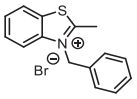
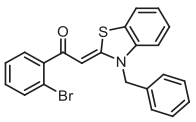
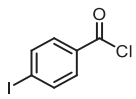
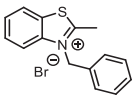
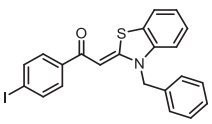
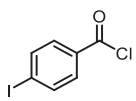
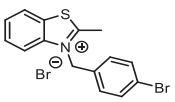
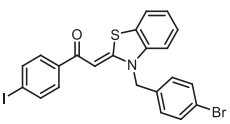
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
65	 **4ab**, 0.208 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bm**, 0.156 (38)
66	 **4ac**, 0.208 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bn**, 0.165 (40)
67	 **4ad**, 0.220 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bo**, 0.231 (55)
68	 **4ae**, 0.218 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bp**, 0.370 (88)
69	 **4ae**, 0.218 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5bq**, 0.273 (55)
70	 **4af**, 0.218 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5br**, 0.226 (54)
71	 **4ag**, 0.266 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bs**, 0.648 (65)
72	 **4ag**, 0.266 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5bt**, 0.324 (59)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

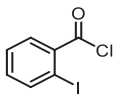
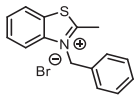
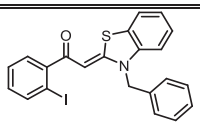
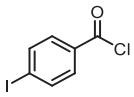
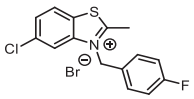
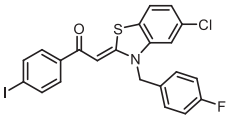
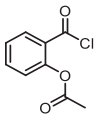
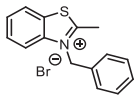
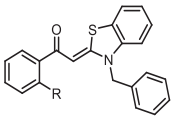
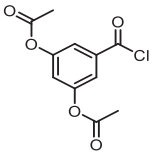
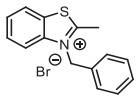
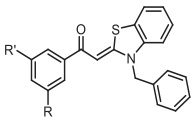
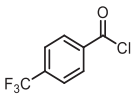
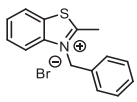
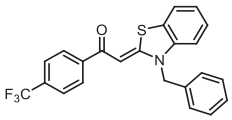
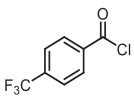
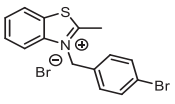
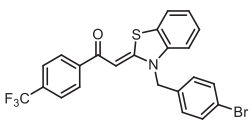
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
73	 **4ah**, 0.266 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bu**, 0.237 (51)
74	 **4ag**, 0.096 (0.360)	 **3aa**, 0.148 (0.400)	 **5bv**, 0.140 (75)
75	 **4ai**, 0.199 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5bw**, 0.252 (63), (R=$OCOCH_3$) **5bx**, 0.095 (27), (R=OH)
76	 **4aj**, 0.256 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5by**, 0.150 (33), (R=R‘=$OCOCH_3$) **5bz**, 0.101 (24), (R=$OCOCH_3$, R‘=OH)
77	 **4ak**, 0.208 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5ca**, 0.207 (50)
78	 **4ak**, 0.208 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5cb**, 0.352 (72)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

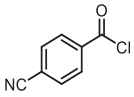
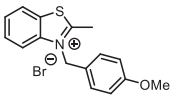
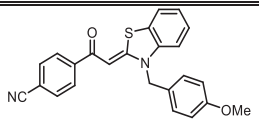
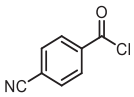
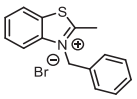
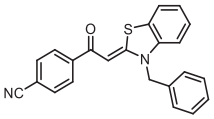
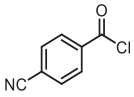
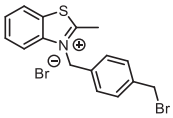
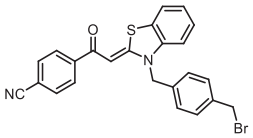
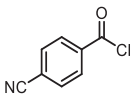
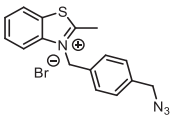
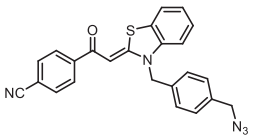
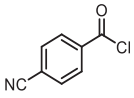
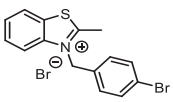
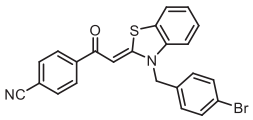
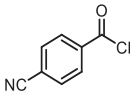
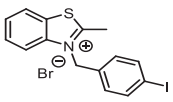
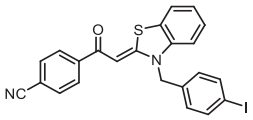
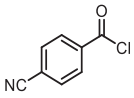
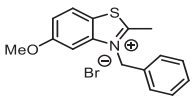
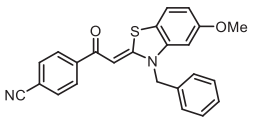
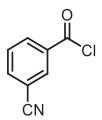
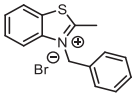
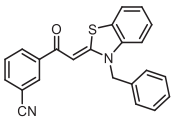
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
79	 **4al**, 0.165 (1.00)	 **3d**, 0.384 (1.10)	 **5cc**, 0.169 (43)
80	 **4al**, 0.165 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cd**, 0.241 (66)
81	 **4al**, 0.165 (1.00)	 **3g**, 0.452 (1.10)	 **5ce**, 0.295 (64)
82	 **4al**, 0.330 (2.00)	 **3h**, 0.822 (2.20)	 **5cf**, 0.387 (45)
83	 **4al**, 0.165 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5cg**, 0.226 (51)
84	 **4al**, 0.825 (5.00)	 **3r**, 2.45 (5.50)	 **5ch**, 0.794 (32)
85	 **4al**, 0.165 (1.00)	 **3v**, 0.383 (1.10)	 **5ci**, 0.191 (48)
86	 **4am**, 0.165 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cj**, 0.157 (43)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

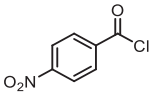
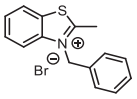
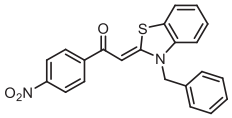
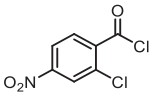
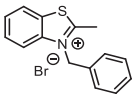
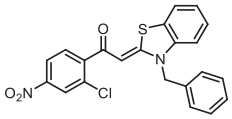
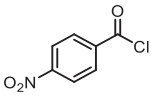
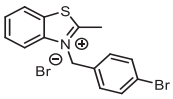
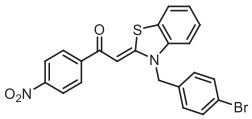
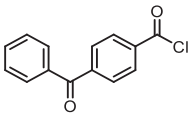
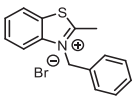
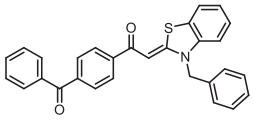
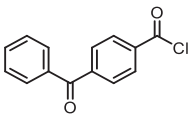
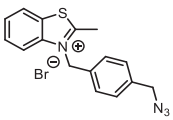
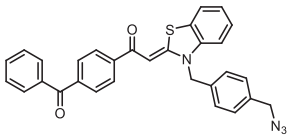
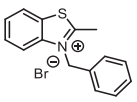
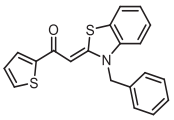
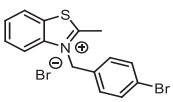
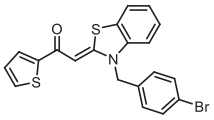
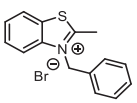
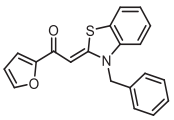
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
87	 **4an**, 0.185 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5ck**, 0.285 (73)
88	 **4ao**, 0.220 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cl**, 0.080 (19)
89	 **4an**, 0.185 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5cm**, 0.207 (44)
90	 **4ap**, 0.244 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cn**, 0.192 (44)
91	 **4ap**, 0.610 (1.03)	 **3h**, 1.03 (2.20)	 **5co**, 0.568 (45)
92	 **4aq**, 0.147 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cp**, 0.305 (87)
93	 **4aq**, 0.147 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5cq**, 0.306 (72)
94	 **4ar**, 0.140 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cr**, 0.317 (95)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

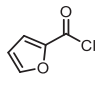
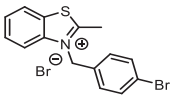
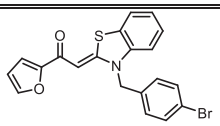
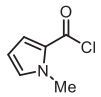
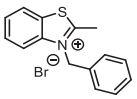
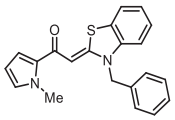
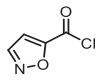
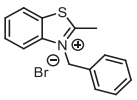
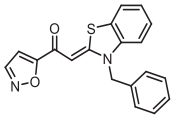
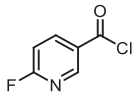
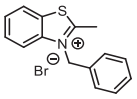
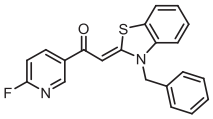
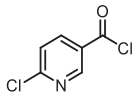
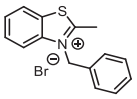
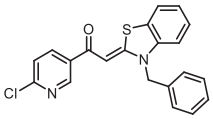
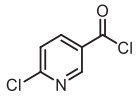
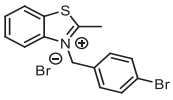
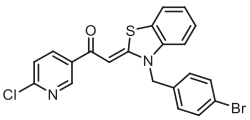
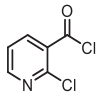
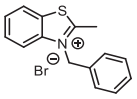
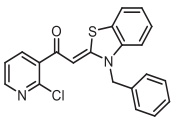
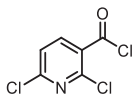
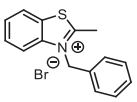
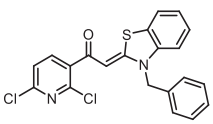
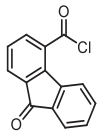
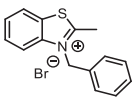
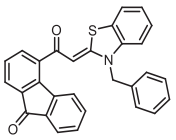
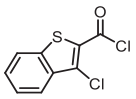
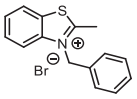
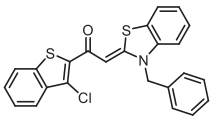
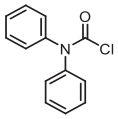
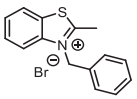
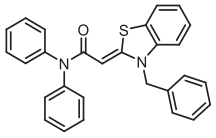
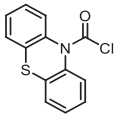
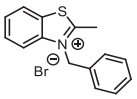
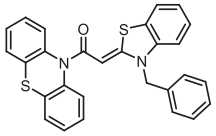
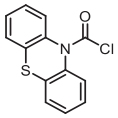
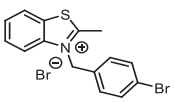
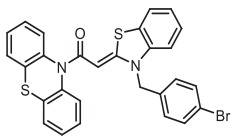
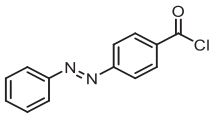
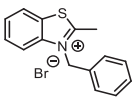
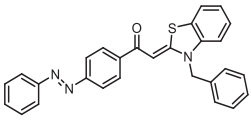
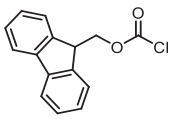
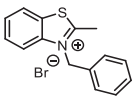
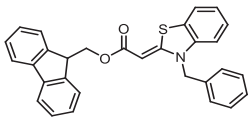
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
95	 **4ar**, 0.140 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5cs**, 0.315 (77)
96	 **4as**, 0.144 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5ct**, 0.112 (32)
97	 **4at**, 0.132 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cu**, 0.130 (39)
98	 **4au**, 0.159 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cv**, 0.033 (9)
99	 **4av**, 0.175 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cw**, 0.234 (27)
100	 **4av**, 0.175 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5cx**, 0.124 (27)
101	 **4aw**, 0.175 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cy**, 0.213 (56)
102	 **4ax**, 0.210 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5cz**, 0.120 (29)

Tabelle 42: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **5**.

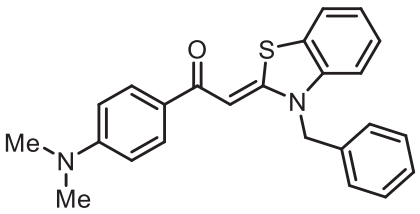
Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Benzylbenzo-thiazoliumsalz **3** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [g] (%)
103	 **4ay**, 0.242 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5da**, 0.133 (30)
104	 **4az**, 0.231 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5db**, 0.302 (70)
105	 **4ba**, 0.231 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5dc**, 0.150 (35)
106	 **4bb**, 0.261 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5dd**, 0.355 (77)
107	 **4bb**, 0.261 (1.00)	 **3q**, 0.431 (1.10)	 **5de**, 0.433 (80)
108	 **4bc**, 0.245 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5df**, 0.356 (80)
109	 **4bd**, 0.259 (1.00)	 **3j**, 0.351 (1.10)	 **5dg**, 0.346 (75)

(a): Anstelle von Triethylamin wurde Diisopropylethylamin und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwendet.

(b): 1,4-Dioxan wurde als Lösungsmittel verwendet.

6.3.1.1 Spektroskopische Daten

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on (5a)



$C_{24}H_{22}N_2OS$

[386.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.278 g (0.720 mmol, 72 %) des Produktes **5a** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 212 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.26.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.02 (s, 6 H), 5.47 (s, 2 H), 6.62 – 6.70 (m, 4 H), 7.14 – 7.38 (m, 7 H), 7.63 – 7.85 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 40.2 (CH_3), 40.3 (CH_3), 49.7 (CH_2), 88.0 (CH), 110.8 (CH), 111.8 (CH), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 128.5 (CH), 129.6 (C_{quart}), 129.7 (C_{quart}), 132.2 (CH), 136.3 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 153.1 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 183.7 (C_{quart}).

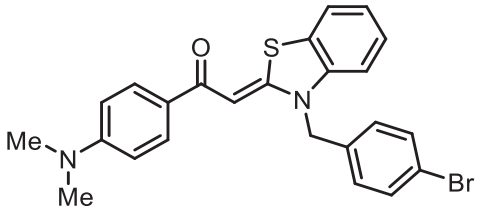
MALDI-TOF (*m/z*): 387.2 ($C_{24}H_{22}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 656 (m), 692 (m), 712 (s), 733 (m), 745 (s), 766 (s), 795 (m), 814 (m), 826 (m), 874 (m), 903 (m), 930 (m), 945 (m), 968 (w), 999 (m), 1024 (m), 1047 (m), 1063 (m), 1090 (m), 1125 (m), 1169 (s), 1180 (s), 1234 (m), 1269 (m), 1294 (m), 1341 (m), 1366 (m), 1400 (m), 1425 (m), 1441 (s), 1477 (s), 1530 (m), 1545 (m), 1578 (m), 1612 (m), 1665 (w), 2552 (w), 2637 (w), 2671 (w), 2778 (w), 2812 (w), 2859 (w), 2884 (w), 3030 (w), 3059 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 404 (60300).

EA ber. für $C_{24}H_{22}N_2OS$ [386.2]: C 74.58, H 5.74, N 7.25, S 8.29; gef.: C 74.43, H 5.89, N 7.25, S 8.42.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)-phenyl)ethan-1-on (5b)



$C_{24}H_{21}BrN_2OS$

[464.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.317 g (0.683 mmol, 68 %) des Produktes **5b** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 178 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.11.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.03 (s, 6 H), 5.45 (s, 2 H), 6.62 – 6.75 (m, 4 H), 7.13 – 7.32 (m, 4 H), 7.51 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.64 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 7.20 – 7.22 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 40.2 (CH_3), 40.4 (CH_3), 49.1 (CH_2), 88.0 (CH), 110.6 (CH), 111.8 (CH), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (C_{quart}), 127.1 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.5 (C_{quart}), 129.6 (CH), 132.1 (CH), 132.8 (CH), 132.9 (CH), 135.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 183.7 (C_{quart}).

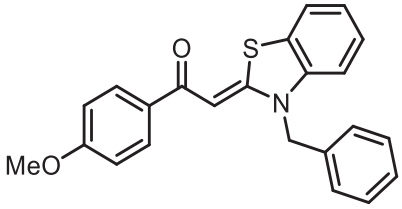
MALDI-TOF (*m/z*): 467.1 ($C_{24}H_{21}{}^{81}BrN_2OS+H^+$), 465.1 ($C_{24}H_{21}{}^{79}BrN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 658 (w), 689 (w), 698 (w), 712 (m), 745 (s), 768 (s), 799 (m), 822 (m), 881 (m), 945 (m), 970 (m), 1009 (m), 1047 (m), 1063 (m), 1088 (w), 1125 (m), 1163 (s), 1184 (s), 1242 (m), 1294 (m), 1319 (m), 1341 (m), 1371 (m), 1406 (m), 1443 (m), 1477 (s), 1533 (m), 1545 (s), 1578 (s), 1686 (w), 1734 (w), 2533 (w), 2806 (w), 2889 (w), 2913 (w), 3049 (w), 3906 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 404 (57700).

EA ber. für $C_{24}H_{21}BrN_2OS$ [464.1]: C 61.94, H 4.55, N 6.02, S 6.89; gef.: C 62.29, H 4.82, N 6.23, S 6.64.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on (5c)



$C_{23}H_{19}NO_2S$

[373.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.317 g (0.683 mmol, 68 %) des Produktes **5c** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 210 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.52 (s, 2 H), 6.75 (s, 1 H), 6.90 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H), 7.18 – 7.21 (m, 1 H), 7.27 – 7.36 (m, 6 H), 7.70 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H), 7.88 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.6 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 111.1 (CH), 114.1 (CH), 123.0 (CH), 123.5 (CH), 127.2 (C_{quart}), 127.4 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 133.2 (CH), 136.1 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

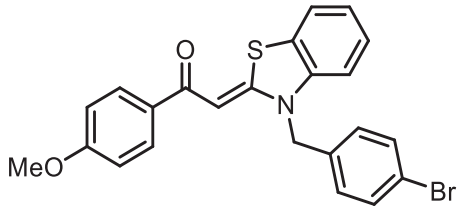
MALDI-TOF (*m/z*): 374.2 ($C_{23}H_{19}NO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 658 (m), 692 (m), 718 (s), 729 (m), 745 (s), 768 (s), 793 (w), 812 (w), 820 (m), 841 (m), 849 (m), 874 (s), 907 (m), 924 (w), 970 (w), 1008 (s), 1047 (m), 1065 (s), 1078 (m), 1092 (m), 1111 (m), 1132 (m), 1159 (m), 1175 (s), 1225 (s), 1254 (m), 1294 (m), 1308 (m), 1331 (m), 1352 (m), 1379 (m), 1395 (m), 1414 (m), 1437 (s), 1560 (m), 1597 (m), 2805 (w), 2832 (w), 2901 (m), 2924 (m), 2968 (m), 2986 (m), 3065 (w), 3653 (w), 3672 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 384 (43500).

EA ber. für $C_{23}H_{18}BrNO_2S$ [451.0]: C 73.97, H 5.13, N 3.75, S 8.59; gef.: C 73.88, H 5.28, N 3.58, S 8.32.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on (5d)



$C_{23}H_{18}BrNO_2S$

[451.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.309 g (0.685 mmol, 69 %) des Produktes **5d** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 169 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.18.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.56 (s, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 6.92 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H), 7.20 – 7.22 (m, 1 H), 7.27 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H), 7.31 – 7.36 (m, 2 H), 7.49 – 7.54 (m, 2 H), 7.72 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1 H), 7.93 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 48.2 (CH_2), 54.9 (CH_3), 87.1 (CH), 110.4 (CH), 113.4 (CH), 121.1 (CH), 122.3 (CH), 122.9 (CH), 126.6 (CH), 127.1 (C_{quart}), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 131.9 (CH), 132.3 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

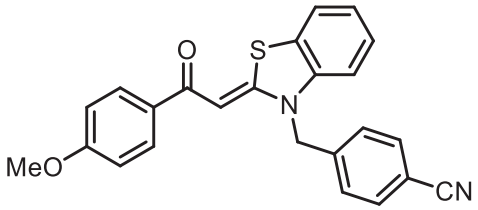
MALDI-TOF (*m/z*): 454.1 ($C_{23}H_{18}{}^{81}BrNO_2S+H^+$), 452.1 ($C_{23}H_{18}{}^{79}BrNO_2S^+ + H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 708 (m), 735 (s), 764 (s), 797 (m), 843 (m), 880 (s), 1007 (m), 1024 (m), 1036 (m), 1065 (m), 1088 (m), 1113 (m), 1138 (w), 1165 (s), 1184 (m), 1227 (s), 1254 (m), 1294 (m), 1308 (m), 1329 (m), 1358 (m), 1406 (m), 1439 (m), 1456 (s), 1566 (m), 1591 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (42800).

EA ber. für $C_{23}H_{18}BrNO_2S$ [451.0]: C 61.07, H 4.01, N 3.10, S 7.09; gef.: C 61.31, H 4.11, N 2.99, S 6.96.

(*Z*)-2-(3-(4-Cyanobenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on (5e)



$C_{24}H_{18}N_2O_2S$

[398.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.289 g (0.725 mmol, 73 %) des Produktes **5e** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 198 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.23.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.66 (s, 2 H), 6.74 (s, 1 H), 6.86 – 6.91 (m, 2 H), 7.18 – 7.36 (m, 3 H), 7.47 – 7.51 (m, 2 H), 7.69 – 7.75 (m, 3 H), 7.84 – 7.89 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 88.0 (CH), 110.9 (CH), 112.5 (CH), 114.1 (CH), 118.7 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.8 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.3 (CH), 129.8 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.4 (CH), 140.6 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}).

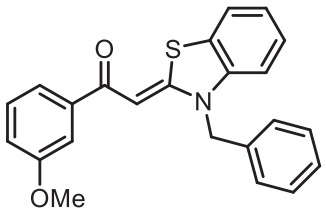
MALDI-TOF (*m/z*): 399.2 ($C_{24}H_{18}N_2O_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (m), 629 (w), 648 (m), 704 (m), 716 (m), 741 (s), 768 (s), 800 (m), 818 (m), 837 (m), 853 (m), 881 (m), 899 (w), 926 (w), 964 (w), 1024 (m), 1047 (m), 1065 (m), 1068 (m), 1111 (m), 1134 (w), 1153 (w), 1179 (m), 1196 (m), 1229 (m), 1256 (m), 1296 (m), 1312 (w), 1341 (m), 1384 (w), 1395 (w), 1412 (m), 1427 (m), 1443 (m), 1456 (m), 1470 (s), 1481 (s), 1506 (w), 1537 (w), 1566 (m), 1599 (m), 2232 (w), 2625 (w), 2830 (w), 2901 (w), 2936 (w), 2953 (w), 2972 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 271 (16000), 383 (43400).

EA ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2S$ [398.1]: C 72.34, H 4.55, N 7.03, S 8.05; gef.: C 72.22, H 4.71, N 6.99, S 7.83.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3-methoxyphenyl)ethan-1-on (5f)



$C_{23}H_{19}NO_2S$

[373.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.342 g (0.917 mmol, 92 %) des Produktes **5f** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 74 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.37.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 2.35 (s, 3 H), 5.61 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.22 – 7.47 (m, 9 H), 7.74 – 7.89 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 21.4 (CH_3), 49.6 (CH_2), 88.4 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 125.1 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 132.2 (CH), 136.4 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.8 (C_{quart}).

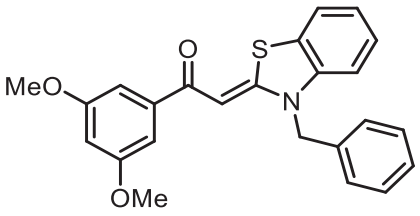
MALDI-TOF (*m/z*): 374.2 ($C_{23}H_{19}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 637 (w), 652 (w), 664 (m), 677 (m), 698 (m), 733 (m), 745 (s), 754 (s), 808 (m), 829 (w), 866 (m), 891 (m), 907 (m), 934 (m), 995 (m), 1042 (s), 1076 (w), 1105 (m), 1121 (m), 1157 (w), 1179 (m), 1229 (m), 1242 (m), 1285 (s), 1308 (s), 1350 (w), 1416 (m), 1429 (m), 1464 (m), 1487 (m), 1558 (w), 1582 (m), 1605 (m), 1645 (w), 1665 (m), 1682 (s), 2533 (w), 2567 (w), 2583 (w), 2641 (w), 2675 (w), 2832 (w), 2941 (w), 2961 (w), 3011 (w), 3069 (w),

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 289 (7600).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NO_2S$ [373.1]: C 73.97, H 5.13, N 3.75, S 8.58; gef.: C 73.74, H 5.31, N 3.60, S 8.47.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3,5-dimethoxyphenyl)ethan-1-on (5g)



$C_{24}H_{21}NO_3S$

[403.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.121 g (0.300 mmol, 30 %) des Produktes **5g** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 139 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.26.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.82 (s, 6 H), 5.62 (s, 2 H), 6.57 (t, ^3J = 2.3 Hz, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 7.09 (d, ^3J = 2.3 Hz, 2 H), 7.17 (d, ^3J = 2.3 Hz, 1 H), 7.23 – 7.46 (m, 7 H) 7.78 – 7.81 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.6 (CH), 103.5 (CH), 105.8 (CH), 108.0 (CH), 111.6 (CH), 123.2 (C_{quart}), 123.8 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 132.4 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 167.3 (C_{quart}), 170.9 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

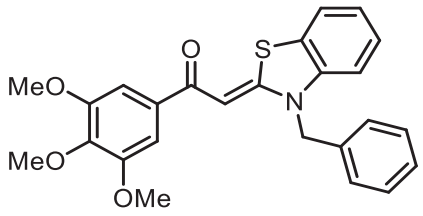
MALDI-TOF (*m/z*): 404.3 ($C_{24}H_{21}NO_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 633 (m), 675 (m), 700 (m), 713 (m), 741 (s), 764 (s), 822 (m), 831 (m), 854 (m), 881 (w), 905 (w), 926 (m), 991 (w), 1026 (m), 1045 (m), 1069 (m), 1107 (w), 1157 (m), 1207 (m), 1246 (w), 1271 (m), 1283 (m), 1304 (m), 1329 (m), 1348 (m), 1400 (w), 1422 (m), 1439 (m), 1452 (m), 1472 (m), 1493 (m), 1574 (m), 1599 (m), 1690 (m), 2833 (w), 2930 (w), 3005 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 269, 384 (32100).

EA ber. für $C_{24}H_{21}NO_3S$ [403.1]: C 71.44, H 5.25, N 3.47, S 7.95; gef.: C 71.45, H 5.33, N 3.22, S 7.74.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)ethan-1-on (5h)



$C_{25}H_{23}NO_4S$

[433.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.178 g (0.411 mmol, 41 %) des Produktes **5h** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 130 °C (Zersetzung).

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.56 (s, 3 H), 3.60 (s, 6 H), 5.35 (s, 2 H), 6.51 (s, 2 H), 6.76 (s, 1 H), 7.08 – 7.14 (m, 1 H), 7.25 – 7.33 (m, 5 H), 7.62 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.82 – 7.86 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 50.0 (CH_2), 56.4 (CH_3), 60.5 (CH_3), 88.3 (CH), 105.1 (CH), 111.4 (CH), 123.2 (C_{quart}), 123.8 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 138.8 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 154.7 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

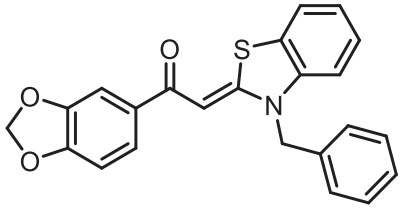
MALDI-TOF (*m/z*): 434.3 ($C_{25}H_{23}NO_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 681 (m), 700 (m), 716 (m), 748 (m), 760 (m), 833 (w), 858 (m), 918 (m), 930 (m), 1001 (m), 1036 (w), 1123 (s), 1182 (m), 1225 (m), 1267 (m), 1323 (m), 1416 (m), 1445 (m), 1460 (m), 1504 (m), 1585 (m), 1680 (m), 2502 (w), 2519 (w), 2563 (w), 2637 (w), 2642 (w), 2837 (w), 2876 (w), 2936 (w), 2957 (w), 3019 (w), 3202 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 261 (20100), 384 (1000).

EA ber. für $C_{25}H_{23}NO_4S$ [433.1]: C 69.26, H 5.35, N 3.23, S 7.40; gef.: C 69.27, H 5.46, N 3.22, S 7.37.

(*Z*)-1-(Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (5i)



$C_{23}H_{17}NO_3S$

[387.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.179 g (0.463 mmol, 46 %) des Produktes **5i** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 215 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.56 (s, 2 H), 6.03 (s, 2 H), 6.77 – 6.82 (m, 2 H), 7.19 – 7.24 (m, 1 H), 7.28 – 7.38 (m, 7 H), 7.43 (d, ^3J = 1.7 Hz, 1 H), 7.53 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H) 7.72 (dt, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.6 (CH_2), 88.0 (CH), 102.4 (CH_2), 108.1 (CH), 108.3 (CH), 111.3 (CH), 122.9 (CH), 123.0 (CH), 123.6 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 135.2 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

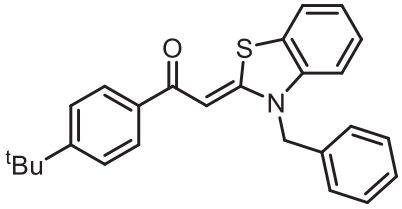
MALDI-TOF (*m/z*): 388.3 ($C_{23}H_{17}NO_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (m), 669 (m), 694 (m), 719 (s), 735 (s), 758 (s), 800 (m), 845 (m), 881 (m), 926 (m), 962 (w), 1001 (w), 1026 (m), 1034 (m), 1074 (w), 1117 (m), 1138 8m), 1188 (m), 1236 (s), 1298 (m), 1329 (m), 1342 (m), 1431 (m), 1450 (s), 1463 (s), 1572 (m), 2783 (w), 2851 (w), 2901 (w), 2953 (w), 3073 (w), 3138 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 385 (45200).

EA ber. für $C_{23}H_{17}NO_3S$ [387.1]: C 71.30, H 4.42, N 3.62, S 8.27; gef.: C 71.57, H 4.60, N 3.55, S 8.26.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-*tert*-butylphenyl)ethan-1-on (5j)



$C_{26}H_{25}NOS$

[399.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.258 g (0.647 mmol, 65 %) des Produktes **5j** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 245 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.37.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.35 (s, 9 H), 5.51 (s, 2 H), 6.73 (s, 1 H), 7.21 (t, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.27 – 7.30 (m, 4 H), 7.32 – 7.36 (m, 3 H), 7.40 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.70 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.81 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 31.6 (CH_3), 35.2 (C_{quart}), 49.7 (CH_2), 88.2 (CH), 111.1 (CH), 123.0 (CH), 123.6 (CH), 125.7 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.7 (CH), 135.9 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 154.3 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 183.9 (C_{quart}).

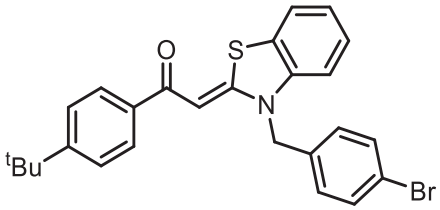
MALDI-TOF (*m/z*): 400.1 ($C_{26}H_{25}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 650 (m), 692 (m), 718 (s), 746 (s), 773 (s), 793 (m), 810 (m), 833 (m), 843 (m), 856 (m), 876 (m), 907 (m), 926 (w), 957 (w), 970 (w), 1001 (m), 1015 (m), 1045 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1109 (m), 1157 (m), 1188 (m), 1202 (m), 1231 (m), 1267 (m), 1298 (m), 1333 (m), 1350 (m), 1379 (m), 1396 (m), 1447 (s), 1460 (s), 1545 (m), 1555 (m), 1595 (m), 2864 (w), 2903 (w), 2951 (w), 2961 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (42700).

EA ber. für $C_{26}H_{25}NOS$ [399.2]: C 78.16, H 6.31, N 3.51, S 8.03; gef.: C 78.29, H 6.43, N 3.38, S 8.02.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-*tert*-butylphenyl)ethan-1-on (5k)



$C_{26}H_{24}BrNOS$

[477.08]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.228 g (0.478 mmol, 48 %) des Produktes **5k** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 196 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.35.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.34 (s, 9 H), 5.55 (s, 2 H), 6.80 (s, 1 H), 7.21 – 7.23 (m, 1 H), 7.27 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.32 – 7.37 (m, 3 H), 7.43 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.52 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 7.73 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.86 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 31.6 (CH_3), 35.3 (C_{quart}), 49.1 (CH_2), 88.3 (CH), 111.5 (CH), 122.2 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.5 (CH), 132.7 (CH), 135.5 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 154.6 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

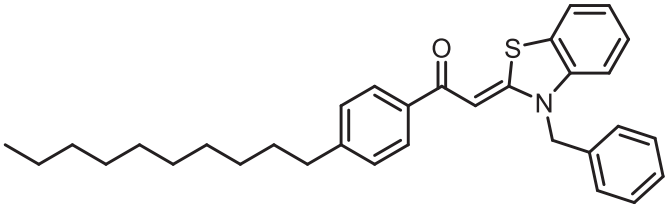
MALDI-TOF (*m/z*): 480.0 ($C_{26}H_{24}{}^{81}BrNOS+H^+$), 478.0 ($C_{26}H_{24}{}^{79}BrNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (m), 656 (m), 696 (m), 714 (s), 737 (s), 772 (s)812 (m), 843 (m), 881 (s), 1007 (m), 1020 (m), 1065 (m), 1101 (m), 1155 (m), 1180 (m), 1192 (m), 1234 (m), 1267 (m), 1296 (m), 1333 (m), 1362 (m), 1422 (m), 1433 (m), 1449 (s), 1468 (s), 1487 (s), 1514 (m), 1557 (m), 1599 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (44700).

EA ber. für $C_{26}H_{24}BrNOS$ [477.1]: C 65.27, H 5.06, N 2.93, S 6.70; gef.: C 65.56, H 5.10, N 2.89, S 6.59.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-decylphenyl)ethan-1-on (5l)



$C_{32}H_{37}NOS$

[483.26]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.428 g (0.886 mmol, 89 %) des Produktes **5l** in Form eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.45.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.83 – 0.89 (m, 3 H), 1.20 – 1.34 (m, 12 H), 1.59 – 1.69 (m, 2 H), 2.64 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2 H), 2.79 – 2.84 (m, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.21 – 7.41 (m, 10 H), 7.77 (dt, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.89 – 7.91 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 20.0 (CH_2), 23.3 (CH_2), 30.0 (CH_2), 30.2 (CH_2), 30.3 (CH_2), 32.1 (CH_2), 32.6 (CH_2), 36.4 (CH_2), 49.6 (CH_2), 88.2 (CH), 111.4 (CH), 122.4 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 136.4 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

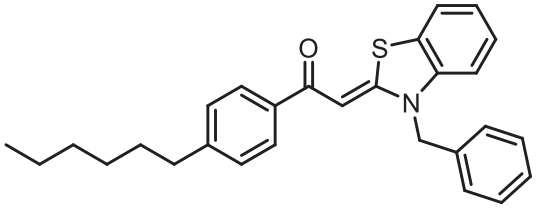
MALDI-TOF (*m/z*): 484.4 ($C_{32}H_{37}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 637 (m), 648 (m), 696 (m), 719 (m), 729 (m), 743 (m), 758 (m), 795 (w), 824 (w), 824 (w), 851 (w), 876 (m), 905 (m), 972 (w), 991 (w), 1018 (m), 1042 (w), 1065 (m), 1088 (m), 1119 (w), 1138 (w), 1157 (w), 1179 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1265 (w), 1292 (m), 1306 (m), 1329 (m), 1356 (m), 1393 (w), 1412 (w), 1450 (s), 1468 (s), 1510 (w), 1560 (m), 1601 (m), 1663 (w), 2779 (w), 2853 (w), 2922 (w), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 257 (21500), 383 (33600).

HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{37}NOS+H^+$ [483.3]: 484.2669; gef.: 484.2672.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-hexylphenyl)ethan-1-on (5m)



$C_{28}H_{29}NOS$

[427.20]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.187 g (0.438 mmol, 44 %) des Produktes **5m** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 99 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.84 – 0.89 (m, 3 H), 1.25 – 1.38 (m, 6 H), 1.56 – 1.64 (m, 2 H), 2.64 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.21 – 7.41 (m, 10 H), 7.71 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.88 – 7.91 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 29.7 (CH_2), 32.1 (CH_2), 32.4 (CH_2), 36.4 (CH_2), 49.6 (CH_2), 88.2 (CH), 111.4 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 127.48 (CH), 127.50 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 136.4 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

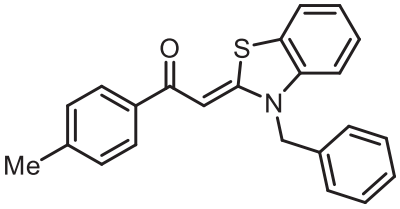
MALDI-TOF (*m/z*): 428.4 ($C_{28}H_{29}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 637 (m), 658 (m), 677 (w), 691 (m), 714 (m), 721 (m), 741 (s), 756 (m), 795 (w), 826 (w), 845 (w), 870 (m), 903 (m), 935 (w), 968 (w), 993 (w), 1016 (m), 1043 (m), 1067 (m), 1090 (w), 1117 (m), 1138 (w), 1179 (m), 1198 (m), 1229 (m), 1271 (w), 1296 (m), 1327 (m), 1339 (m), 1352 (m), 1349 (w), 1402 (w), 1414 (m), 1447 (s), 1460 (s), 1472 (s), 1506 (w), 1558 (m), 1595 (m), 2855 (w), 2926 (w), 2953 (w), 3021 (w), 3067 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (19700), 384 (38900).

EA ber. für $C_{28}H_{29}NOS$ [427.2]: C 78.65, H 6.84, N 3.28, S 7.50; gef.: C 78.72, H 7.09, N 3.25, S 7.64.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on (5n)



$C_{23}H_{19}NOS$

[357.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.287 g (0.804 mmol, 80 %) des Produktes **5n** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 176 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.22.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 2.36 (s, 3 H), 5.56 (s, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 7.19 – 7.36 (m, 10 H), 7.73 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.84 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 21.6 (CH_3), 49.7 (CH_2), 88.2 (CH), 111.3 (CH), 123.1 (CH), 123.7 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 132.6 (CH), 136.2 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

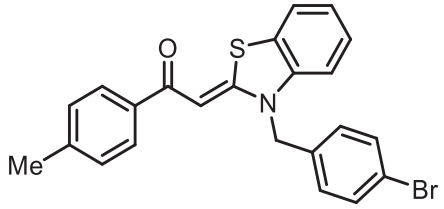
MALDI-TOF (*m/z*): 358.2 ($C_{23}H_{19}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (w), 657 (w), 681 (w), 694 (m), 735 (m), 752 (s), 822 (w), 876 (m), 908 (m), 970 (w), 1022 (w), 1067 (m), 1092 (w), 1115 (w), 1136 (w), 1155 (w), 1177 (m), 1198 (m), 1234 (m), 1265 (w), 1296 (w), 1331 (m), 1395 (w), 1406 (w), 1441 (m), 1466 (m), 1477 (m), 1512 (w), 1560 (m), 1595 (w), 2879 (w), 2990 (w), 3057 (w), 3906 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (40000).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NOS$ [357.1]: C 77.28, H 5.36, N 3.92, S 8.97; gef.: C 77.55, H 5.46, N 3.82, S 8.67.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on (5o)



$C_{23}H_{18}BrNOS$

[435.03]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.315 g (0.724 mmol, 72 %) des Produktes **5o** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 191 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.40.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 2.22 (s, 3 H), 5.43 (s, 2 H), 6.69 (s, 1 H), 7.06 – 7.13 (m, 5 H), 7.20 – 7.21 (m, 2 H), 7.38 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.60 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.71 (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 21.6 (CH_3), 49.0 (CH_2), 88.2 (CH), 111.2 (CH), 122.0 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.1 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 132.8 (CH), 135.6 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

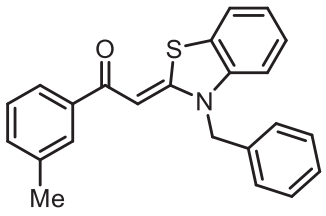
MALDI-TOF (*m/z*): 438.1 ($C_{23}H_{18}{}^{81}BrNOS+H^+$), 436 .1 ($C_{23}H_{18}{}^{79}BrNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 662 (m), 679 (m), 700 (m), 719 (m), 741 (s), 750 (s), 781 (m), 802 (m), 822 (m), 881 (m), 920 (w), 937 (w), 962 (w), 997 (m), 1011 (m), 1043 (m), 1069 (m), 1090 (m), 1115 (m), 11134 (m), 1153 (m), 1175 (m), 1196 (m), 1227 (m), 1263 (w), 1294 (m), 1333 (m), 1395 (m), 1449 (m), 1466 (m), 1479 (m), 1514 (m), 1557 (m), 1591 (w), 1597 (m), 2855 (w), 2914 (w), 2943 (w), 3026 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (40300).

EA ber. für $C_{23}H_{18}BrNOS$ [435.0]: C 63.31, H 4.16, N 3.21, S 7.35; gef.: C 63.62, H 4.37, N 3.05, S 7.06.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(*m*-tolyl)ethan-1-on (5p)



$C_{23}H_{19}NOS$

[357.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.161 g (0.451 mmol, 45 %) des Produktes **5p** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 162 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.19.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 2.35 (s, 3 H), 5.61 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.22 – 7.46 (m, 10 H), 7.74 – 7.87 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 21.4 (CH_3), 49.6 (CH_2), 88.4 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 125.1 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 132.2 (CH), 136.4 (C_{quart}), 138.6 (CH), 140.7 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.8 (C_{quart}).

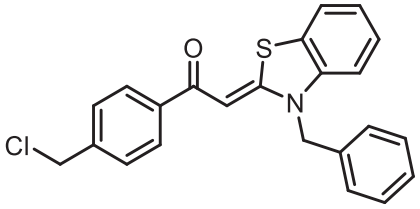
MALDI-TOF (*m/z*): 358.1 ($C_{23}H_{19}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 619 (m), 642 (m), 667 (m), 681 (m), 696 (m), 737 (s), 787 (m), 829 (m), 876 (w), 893 (w), 922 (m), 966 (w), 1003 (m), 1024 (m), 1042 (m), 1063 (m), 1082 (m), 1107 (w), 1140 (w), 1165 (m), 1188 (m), 1213 (w), 1248 (m), 1269 (w), 1283 (w), 1294 (m), 1304 (m), 1331 (m), 1360 (m), 1417 (m), 1566 (m), 1587 (w), 2736 (w), 2918 (w), 2972 (w), 3030 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (38000).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NOS$ [357.1]: C 77.28, H 5.36, N 3.92, S 8.97; gef.: C 77.10, H 5.47, N 3.84, S 8.82.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(4-chlormethylphenyl)ethan-1-on (5q)



$C_{23}H_{18}ClNOS$

[391.08]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.230 g (0.588 mmol, 59 %) des Produktes **5q** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 186 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.47.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.71 (s, 2 H), 5.59 (s, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.21 – 7.38 (m, 8 H), 7.45 – 7.50 (m, 2 H), 7.76 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.91 – 7.96 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 46.4 (CH_2), 49.7 (CH_2), 88.3 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 136.1 (C_{quart}), 140.4 (CH), 140.9 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}).

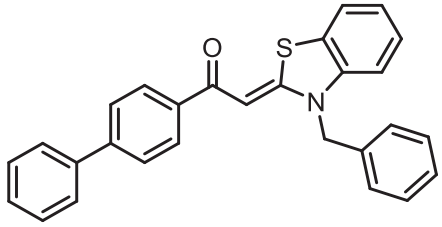
MALDI-TOF (*m/z*): 394.3 ($C_{23}H_{18}{}^{37}ClNOS+H^+$), 392.3 ($C_{23}H_{18}{}^{35}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 646 (m), 665 (m), 689 (m), 718 (s), 739 (m), 743 (s), 772 (m), 793 (m), 826 (m), 878 (m), 908 (m), 939 (w), 978 (w), 1016 (m), 1042 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1134 (w), 1157 (w), 1177 8m), 1194 (m), 1229 (m), 1263 (m), 1290 (w), 1304 (m), 1331 (m), 1339 (m), 1356 (w), 1414 (w), 1454 (s), 1485 (s), 1510 (m), 1558 (m), 1599 (m), 2868 (w), 3028 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 387 (42100).

EA ber. für $C_{23}H_{18}ClNOS$ [391.1]: C 70.49, H 4.63, N 3.57, S 8.18; gef.: C 70.46, H 4.71, N 3.46, S 8.13.

(*Z*)-1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (5r)



$C_{28}H_{21}NOS$

[419.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.188 g (0.449 mmol, 45 %) des Produktes **5r** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 180 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.21.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.21 – 7.34 (m, 2 H), 7.36 – 7.46 (m, 9 H), 7.57 – 7.63 (m, 4 H), 7.76 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.95 – 7.99 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (CH), 135.2 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

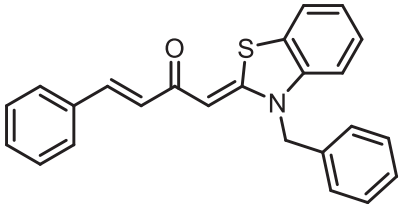
EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 420 (16), 419 ($[C_{28}H_{21}NOS]^+$, 57), 300 (11), 239 (17), 238 ($[C_{15}H_{12}NS]^+$, 73), 224 ($[C_{14}H_{10}NS]^+$, 11), 223 ($[C_{14}H_9NS]^+$, 14), 198 (22), 182 (13), 181 ($[C_{13}H_9O]^+$, 92), 165 (38), 153 ($[C_{12}H_9]^+$, 22), 152 ($[C_{12}H_8]^+$, 40), 151 (11), 91 ($[C_7H_7]^+$, 100), 65 ($[C_5H_5]^+$, 11).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 683 (m), 716 (s), 746 (s), 822 (m), 880 (m), 1024 (m), 1059 (m), 1227 (m), 1269 (m), 1292 (w), 1308 (m), 1341 (m), 1406 (m), 1433 (m), 1449 (m), 1474 (s), 1495 (m), 1595 (m), 1869 (w), 2180 (w), 2679 (w), 2766 (w), 2843 (w), 2889 (w), 2922 (w), 2994 (w), 3015 (w), 3030 (w), 3121 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 275 (25100), 391 (40400).

EA ber. für $C_{28}H_{21}NOS$ [419.1]: C 80.16, H 5.05, N 3.34, S 7.64; gef.: C 80.27, H 5.16, N 3.26, S 7.67.

(1*Z*)(3*E*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-4-phenyl)but-3-en-2-on (5s)



$C_{24}H_{19}NOS$

[369.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.040 g (0.108 mmol, 11 %) des Produktes **5s** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 77 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.17.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.23 (s, 1 H), 5.52 (s, 2 H), 6.41 (s, 1 H), 6.97 (d, ^3J = 15.5 Hz, 1 H), 7.15 – 7.52 (m, 10 H), 7.57 – 7.62 (m, 3 H), 7.78 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H).

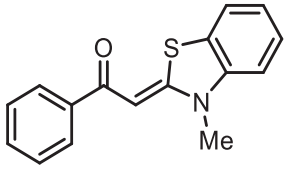
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.6 (CH_2), 85.7 (CH), 92.8 (CH), 111.5 (CH), 112.4 (CH), 123.2 (CH), 123.6 (CH), 123.8 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 131.7 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 370.1 ($C_{24}H_{19}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 696 (s), 731 (m), 746 (m), 797 (w), 822 (m), 845 (w), 860 (m), 880 (w), 916 (w), 945 (w), 972 (m), 1024 (m), 1070 (m), 1126 (m), 1157 (m), 1179 (m), 1200 (m), 1256 (m), 1304 (m), 1323 (m), 1356 (w), 1375 (w), 1396 (w), 1452 (s), 1572 (m), 1584 (m), 1603 (m), 1638 (m),1703 (w), 1719 (m), 2855 (w), 2901 (w), 2926 (w), 2961 (w), 3026 (w), 3059 (w).

HRMS (ESI) ber. für $C_{24}H_{19}NOS+H^+$ [369.1]: 369.1187; gef.: 369.1190.

(*Z*)-2-(3-Methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-phenylethan-1-on (5t)



$C_{16}H_{13}NOS$

[267.07]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.250 g (0.936 mmol, 94 %) des Produktes **5t** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 178 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.27.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.79 (s, 3 H), 6.78 (s, 1 H), 7.19 – 7.22 (m, 1 H), 7.38 – 7.48 (m, 6 H), 8.05 (d, ^3J = 6.9 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 33.1 (CH_3), 87.7 (CH), 111.1 (CH), 123.0 (CH), 123.4 (CH), 127.3 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.0 (C_{quart}), 131.4 (CH), 140.7 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.1 (C_{quart}).

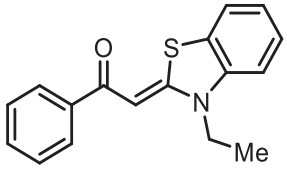
MALDI-TOF (*m/z*): 268.2 ($C_{16}H_{13}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 664 (m), 687 (s), 718 (s), 746 (m), 799 (m), 847 (m), 885 (m), 926 (m), 970 (m), 989 (m), 999 (m), 1022 (m), 1038 (m), 1061 (m), 1086 (m), 1101 (m), 1134 (m), 1153 (m), 1179 (m), 1217 (m), 1260 (m), 1288 (m), 1323 (m), 1346 (m), 1393 (m), 1418 (m), 1441 (m), 1456 (s), 1476 (s), 1564 (m), 1591 (m), 1722 (w), 1938 (w), 2479 (w), 2509 (w), 2540 (w), 2590 (w), 2679 (w), 2733 (w), 2791 (w), 2818 (w), 2855 (w), 2926 (w), 2957 (w), 3038 (w), 3080 (w), 3157 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (41400).

EA ber. für $C_{16}H_{13}NOS$ [267.1]: C 71.88, H 4.90, N 5.24, S 11.99; gef.: C 71.59, H 4.84, N 5.23, S 12.12.

(*Z*)-2-(3-Ethyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-phenylethan-1-on (5u)



$C_{17}H_{15}NOS$

[281.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.277 g (0.985 mmol, 99 %) des Produktes **5u** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 121 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.33.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.42 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3 H), 1.42 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 7.21 – 7.26 (m, 1 H), 7.40 – 7.52 (m, 5 H), 7.75 (dt, ^3J = 7.6 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 8.05 – 8.11 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 12.0 (CH_3), 41.4 (CH_2), 87.2 (CH), 111.1 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.1 (CH), 131.5 (CH), 140.4 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

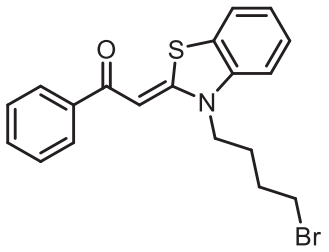
MALDI-TOF (*m/z*): 282.4 ($C_{16}H_{13}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (w), 650 (w), 662 (m), 694 (s), 712 (m), 731 (s), 752 (s), 777 (m), 804 (w), 839 (w), 899 (m), 922 (w), 937 (w), 968 (w), 999 (w), 1022 (m), 1047 (m), 1065 (m), 1088 (m), 1096 (m), 1134 (m), 1155 (m), 1215 (m), 1281 (m), 1300 (w), 1327 (m), 1356 (m), 1383 (w), 1396 (w), 1418 (m), 1435 (s), 1456 (s), 1479 (m), 1568 (m), 1593 (m), 2390 (w), 2872 (w), 2930 (w), 2978 (w), 3024 (w), 3055 (w), 3080 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (57300).

EA ber. für $C_{17}H_{15}NOS$ [281.1]: C 72.57, H 5.37, N 4.98, S 11.39; gef.: C 72.53, H 5.41, N 4.93, S 11.23.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombutyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5v)



$C_{19}H_{18}BrNOS$

[387.03]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.294 g (0.760 mmol, 76 %) des Produktes **5v** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 139 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.57 – 3.61 (m, 4 H), 4.27 – 4.9 (m, 4 H), 6.77 (s, 1 H), 7.07 – 7.13 (m, 1 H), 7.26 – 7.37 (m, 5 H), 7.60 – 7.63 (m, 1 H), 7.92 – 7.95 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 24.9 (CH_2), 45.4 (CH_2), 45.6 (CH_2), 45.7 (CH_2), 87.6 (CH), 111.3 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 131.5 (CH), 140.7 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

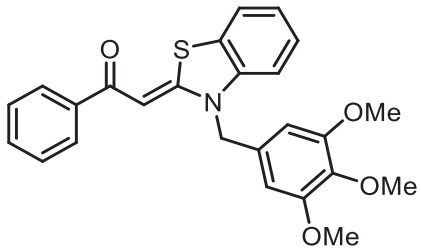
MALDI-TOF (*m/z*): 390.2 ($C_{19}H_{18}{}^{81}BrNOS+H^+$), 388.2 ($C_{19}H_{18}{}^{79}BrNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 667 (m), 689 (m), 702 (s), 735 (s), 799 (m), 858 (w), 907 (m), 926 (w), 968 (w), 986 (w), 1026 (m), 1038 (w), 1063 (m), 1101 (m), 1153 (w), 1165 (m), 1188 (w), 1204 (w), 1221 (m), 1271 (w), 1292 (w), 1300 (m), 1329 (m), 1362 (w), 1435 (s), 1456 (s), 1479 (m), 1568 (m), 1597 (m), 2864 (w), 2901 (w), 2922 (w), 2963 (w), 2986 (w), 3015 (w), 3087 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (44200).

EA ber. für $C_{19}H_{18}BrNOS$ [387.0]: C 58.77, H 4.67, N 3.61, S 8.26; gef.: C 58.63, H 5.07, N 3.88, S 8.54.

(*Z*)-2-(3-(3,4,5-Trimethoxybenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5w)



$C_{25}H_{23}NO_4S$

[433.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.120 g (0.277 mmol, 62 %) des Produktes **5w** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 187 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.19.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.68 (s, 3 H), 3.72 (s, 6 H), 5.49 (s, 2 H), 6.65 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.21 – 7.27 (m, 1 H), 7.35 – 7.48 (m, 5 H), 7.75 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.95 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 50.0 (CH_2), 56.4 (CH_3), 60.5 (CH_3), 88.3 (CH), 105.1 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 131.7 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 154.7 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

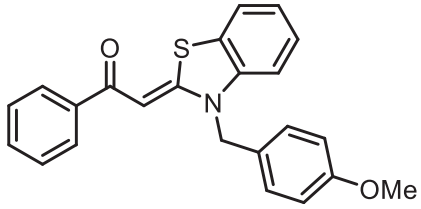
MALDI-TOF (*m/z*): 434.3 ($C_{25}H_{23}NO_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 637 (w), 664 (m), 692 (m), 739 (s), 752 (s), 779 (m), 802 (w), 826 (m), 845 (w), 858 (m), 878 (m), 914 (w), 935 (w), 968 (m), 988 (m), 997 (m), 1009 (m), 1034 (w), 1061 (m), 1092 (m), 1121 (s), 1153 (m), 1177 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1254 (m), 1292 (m), 1304 (m), 1323 (m), 1331 (m), 1350 (m), 1400 (m), 1427 (m), 1454 (s), 1464 (s), 1497 (m), 1512 (m), 1564 (m), 1595 (m), 2826 (w), 2839 (w), 2897 (w), 2932 (w), 2943 (w), 2965 (w), 3003 (w), 3073 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (35500).

EA ber. für $C_{25}H_{23}NO_4S$ [433.1]: C 69.26, H 5.35, N 3.23, S 7.40; gef.: C 69.14, H 5.21, N 3.16, S 7.30.

(*Z*)-2-(3-(4-Methoxybenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5x)



$C_{23}H_{19}NO_2S$

[373.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.213 g (0.571 mmol, 57 %) des Produktes **5x** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 169 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.35.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.74 (s, 3 H), 5.54 (s, 2 H), 6.88 – 6.95 (m, 3 H), 7.21 – 7.30 (m, 3 H), 7.36 – 7.49 (m, 5 H), 7.78 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H), 7.98 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.2 (CH_2), 55.5 (CH_3), 88.2 (CH), 111.6 (CH), 115.1 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 140.7 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 160.3 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

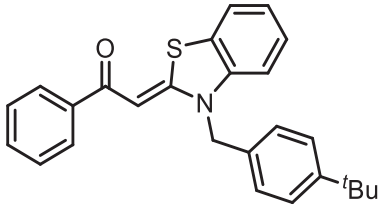
MALDI-TOF (*m/z*): 374.3 ($C_{23}H_{19}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 638 (w), 667 (m), 679 (m), 696 (m), 723 (m), 733 (s), 799 (w), 812 (m), 824 (m), 835 (w), 856 (w), 878 (m), 926 (w), 943 (w), 974 (w), 989 (w), 1013 (m), 1022 (m), 1063 (m), 1092 (w), 1117 (w), 1140 (w), 1157 (m), 1175 (m), 1202 (m), 1231 (m), 1242 (m), 1273 (w), 1288 (m), 1306 (w), 1341 (m), 1402 (w), 1422 (m), 1435 (m), 1464 (s), 1481 (s), 1497 (m), 1510 (m), 1537 (w), 1560 (m), 1591 (m), 2398 (w), 2413 (w), 2833 (w), 2992 (w), 3019 (w), 3034 (w), 3067 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (36800).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NO_2S$ [373.1]: C 73.97, H 5.13, N 3.75, S 8.58; gef.: C 73.71, H 5.14, N 3.61, S 8.32.

(*Z*)-2-(3-(4-(*tert*-Butyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5y)



$C_{26}H_{25}NOS$

[399.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.193 g (0.484 mmol, 48 %) des Produktes **5y** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 245 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.29 (s, 9 H), 5.55 (s, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 7.21 – 7.29 (m, 3 H), 7.34 – 7.48 (m, 7 H), 7.76 (dt, ^3J = 7.6 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.94 – 7.99 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 31.6 (CH_3), 35.0 (C_{quart}), 49.4 (CH_2), 88.2 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 126.6 (CH), 127.4 (CH), 127.97 (CH), 128.00 (C_{quart}), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 133.1 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

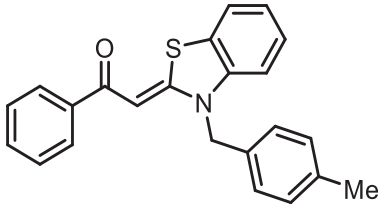
MALDI-TOF (*m/z*): 400.3 ($C_{26}H_{25}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 667 (m), 683 (m), 702 (m), 721 (s), 733 (s), 750 (s), 772 (w), 799 (w), 818 (w), 847 (w), 878 (m), 895 (w), 939 (w), 972 (w), 993 (w), 1020 (m), 1043 (m), 1063 (m), 1093 (m), 1113 (w), 1157 (w), 1173 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1269 (m), 1288 (w), 1339 (m), 1362 (w), 1393 (m), 1414 (m), 1439 (m), 1452 (s), 1470 (s), 1479 (s), 1568 (m), 1593 (m), 2864 (w), 2928 (w), 2953 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (38300), 383 (41000).

EA ber. für $C_{26}H_{25}NOS$ [399.2]: C 78.16, H 6.31, N 3.51, S 8.02; gef.: C 77.91, H 6.35, N 3.46, S 7.92.

(*Z*)-2-(3-(4-Methylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5z)



$C_{23}H_{19}NOS$

[357.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.256 g (0.717 mmol, 72 %) des Produktes **5z** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 207 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 2.28 (s, 3 H), 5.54 (s, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 7.14 – 7.27 (m, 5 H), 7.33 – 7.48 (m, 5 H), 7.76 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.95 – 7.99 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 21.2 (CH_3), 49.5 (CH_2), 88.2 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 127.46 (C_{quart}), 127.48 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 131.5 (CH), 133.1 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

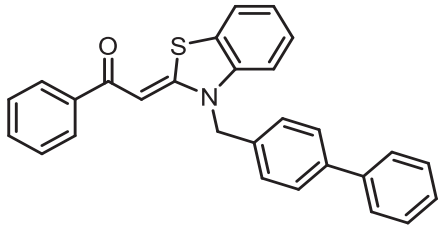
MALDI-TOF (*m/z*): 358.1 ($C_{23}H_{19}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 671 (m), 689 (m), 700 (m), 735 (s), 752 (m), 795 (m), 822 (m), 845 (m), 876 (m), 920 (w), 970 (w), 1018 (m), 1038 (m), 1065 (m), 1098 (m), 1159 (w), 1175 (m), 1188 (m), 1229 (m), 1260 (w), 1285 (w), 1300 (m), 1314 (m), 1327 (m), 1350 (w), 1389 (w), 1414 (m), 1441 (m), 1456 (s), 1468 (s), 1477 (s), 1514 (w), 1572 (m), 1607 (m), 2729 (w), 2918 (w), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (39700).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NOS$ [357.1]: C 77.28, H 5.36, N 3.92, S 8.97; gef.: C 77.04, H 5.47, N 3.93, S 8.93.

(*Z*)-2-(3-([1,1'-Biphenyl]-4-ylmethyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5aa)



$C_{28}H_{21}NOS$

[419.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.256 g (0.717 mmol, 72 %) des Produktes **5aa** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 180 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.27.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.68 (s, 2 H), 6.99 (s, 1 H), 7.24 – 7.35 (m, 2 H), 7.37 – 7.48 (m, 9 H), 7.59 – 7.67 (m, 4 H), 7.81 (ddd, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.6 Hz, 1 H), 7.99 – 8.04 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 88.2 (CH), 111.6 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.26 (CH), 128.29 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 131.6 (CH), 135.5 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

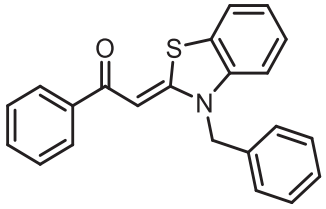
MALDI-TOF (*m/z*): 420.3 ($C_{28}H_{21}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (m), 673 (m), 685 (m), 718 (s), 746 (s), 822 (m), 845 (w), 880 (m), 1001 (m), 1059 (m), 1090 (w), 1128 (w), 1155 (m), 1198 (m), 1227 (m), 1269 (m), 1292 (w), 1308 (m), 1342 (m), 1385 (w), 1406 (m), 1435 (m), 1449 (m), 1474 (s), 1566 (m), 1595 (m), 1954 (w), 2741 (w), 2918 (w), 2930 (w), 3003 (w), 3030 (w), 3046 (w), 3084 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (28500).

EA ber. für $C_{28}H_{21}NOS$ [419.1]: C 80.16, H 5.05, N 3.34, S 7.64; gef.: C 79.95, H 5.08, N 3.28, S 7.54.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ab)



$C_{22}H_{17}NOS$

[343.10]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 1.98 g (5.77 mmol, 58 %) des Produktes **5ab** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 161 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.26.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.59 (s, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 7.20 – 7.52 (m, 11 H), 7.76 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.96 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.4 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 88.3 (CH), 111.6 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 131.6 (CH), 136.3 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

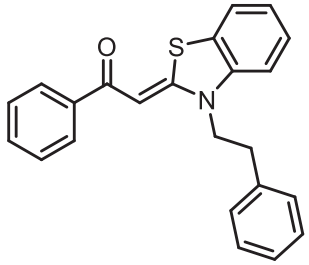
MALDI-TOF (*m/z*): 344.1 ($C_{22}H_{17}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 662 (m), 671 (m), 700 (m), 716 (s), 731 (s), 743 (s), 800 (m), 812 (m), 841 (m), 874 (m), 910 (m), 926 (m), 964 (m), 976 (m), 999 (m), 1022 (m), 1032 (m), 1061 (m), 1096 (m), 1179 (m), 1198 (s), 1227 (m), 1252 (m), 1292 (m), 1300 (m), 1344 (m), 1395 (m), 1418 (m), 1431 (s), 1447 (s), 1468 (s), 1477 (s), 1558 (s), 1593 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 377 (39100).

EA ber. für $C_{22}H_{17}NOS$ [343.1]: C 76.94, H 4.99, N 4.08, S 9.33; gef.: C 77.21, H 5.09, N 4.04, S 9.13.

(*Z*)-2-(3-Phenethylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ac)



$C_{23}H_{19}NOS$

[357.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.093 g (0.261 mmol, 67 %) des Produktes **5ac** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 139 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.20 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2 H), 4.59 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 7.16 – 7.30 (m, 4 H), 7.32 – 7.39 (m, 4 H), 7.43 – 7.52 (m, 3 H), 7.73 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 8.01 – 8.06 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 33.4 (CH_2), 47.9 (CH_2), 87.8 (CH), 111.4 (CH), 123.0 (CH), 123.5 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 130.0 (CH), 131.5 (CH), 139.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

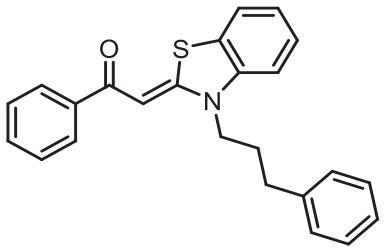
MALDI-TOF (*m/z*): 358.1 ($C_{23}H_{19}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 665 (m), 687 (m), 704 (s), 727 (s), 750 (m), 770 (w), 800 (w), 851 (w), 891 (w), 999 (w), 1022 (m), 1043 (m), 1065 (m), 1136 (w), 1182 (m), 1225 (m), 1271 (w), 1292 (w), 1335 (m), 1360 (m), 1404 (m), 1435 (s), 1452 (s), 1464 (s), 1495 (m), 1568 (m), 1593 (m), 1969 (w), 2621 (w), 2916 (w), 3030 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 384 (37800).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NOS$ [357.1]: C 77.28, H 5.36, N 3.92, S 8.97; gef.: C 77.19, H 5.39, N 3.90, S 9.17.

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(3-phenylpropyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (5ad)



$C_{24}H_{21}NOS$

[371.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.034 g (0.092 mmol, 9 %) des Produktes **5ad** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 134 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 2.19 – 2.25 (m, 2 H), 2.87 – 2.90 (m, 2 H), 4.32 – 4.37 (m, 2 H), 6.61 (s, 1 H), 7.18 – 7.30 (m, 3 H), 7.31 – 7.52 (m, 9 H), 7.75 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.90 – 7.95 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 33.3 (CH_2), 45.8 (CH_2), 87.2 (CH), 111.3 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 131.5 (CH), 140.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

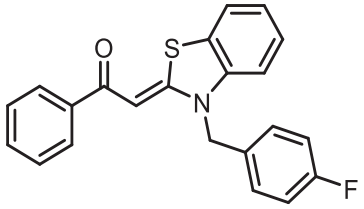
MALDI-TOF (*m/z*): 372.3 ($C_{24}H_{21}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 665 (m), 687 (m), 704 (s), 727 (s), 750 (m), 770 (w), 851 (w), 891 (m), 961 (w), 999 (m), 1022 (m), 1043 (m), 1065 (m), 1094 (w), 1136 (w), 1157 (w), 1182 (m), 1225 (m), 1242 (w), 1271 (m), 1292 (w), 1304 (m), 1335 (m), 1360 (m), 1377 (w), 1404 (m), 1418 (m), 1435 (s), 1454 (s), 1462 (s), 1495 (m), 1557 (w), 1568 (m), 1593 (m), 2922 (w), 2934 (w), 2984 (w), 3032 (w), 3059 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 384 (34100).

EA ber. für $C_{24}H_{21}NOS$ [371.1]: C 77.60, H 5.70, N 3.77, S 8.63; gef.: C 77.21, H 5.39, N 3.90, S 8.27.

(*Z*)-2-(3-(4-Fluorbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ae)



$C_{22}H_{16}FNOS$

[361.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.284 g (0.787 mmol, 79 %) des Produktes **5ae** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 160 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.39.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.63 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.09 – 7.17 (m, 2 H), 7.22 – 7.28 (m, 1 H), 7.35 – 7.49 (m, 7 H), 7.73 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H), 7.97 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.0 (CH_2), 88.2 (CH), 111.5 (CH), 116.7 (d, $^2J_{CF}$ = 21.8 Hz, CH), 123.3 (CH), 123.9 (d, $^5J_{CF}$ = 0.9 Hz, CH), 127.6 (d, $^3J_{CF}$ = 8.1 Hz, CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 131.6 (CH), 131.7 (CH), 132.39 (C_{quart}), 132.43 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 161.4 (C_{quart}), 162.5 (d, $^1J_{CF}$ = 247.3 Hz, C_{quart}), 164.7 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

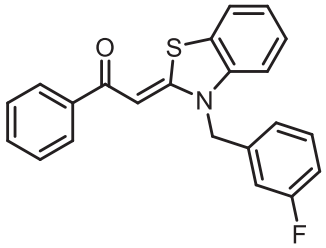
MALDI-TOF (*m/z*): 362.3 ($C_{22}H_{16}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 623 (m), 671 (m), 689 (m), 698 (m), 733 (s), 764 (w), 795 (m), 820 (w), 826 (m), 839 (m), 878 (m), 922 (w), 964 (w), 986 (w), 1001 (w), 1022 (m), 1040 (m), 1065 (m), 1099 (m), 1136 (w), 1155 (m), 1175 (m), 1190 (m), 1204 (m), 1261 (w), 1285 (w), 1302 (m), 1327 (m), 1350 (w), 1384 (w), 1395 (w), 1416 (m), 1439 (m), 1458 (s), 1468 (s), 1477 (s), 1557 (w), 1572 (m), 1601 (m), 1942 (w), 2725 (w), 2756 (w), 2768 (w), 2808 (w), 2886 (w), 2895 (w), 2945 (w), 2972 (w), 2986 (w), 3069 (w), 3657 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (37800).

EA ber. für $C_{22}H_{16}FNOS$ [361.1]: C 73.11, H 4.46, N 3.88, S 8.87; gef.: C 73.26, H 4.59, N 3.84, S 8.77.

(*Z*)-2-(3-(3-Fluorbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5af)



$C_{22}H_{16}FNOS$

[361.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.288 g (0.798 mmol, 80 %) des Produktes **5af** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 188 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.64 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 6.99 – 7.13 (m, 2 H), 7.20 – 7.29 (m, 2 H), 7.32 – 7.48 (m, 6 H), 7.78 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.95 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 88.2 (CH), 111.3 (CH), 114.2 (d, $^2J_{CF}$ = 21.7 Hz, CH), 123.18 (CH), 123.22 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (d, $^4J_{CF}$ = 3.2 Hz, CH), 127.9 (CH), 129.0 (CH), 131.5 (d, $^3J_{CF}$ = 7.8 Hz, CH), 131.6 (CH), 131.7 (CH), 139.0 (d, $^3J_{CF}$ = 6.9 Hz, C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.4 (d, $^1J_{CF}$ = 249.6 Hz, C_{quart}), 165.5 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

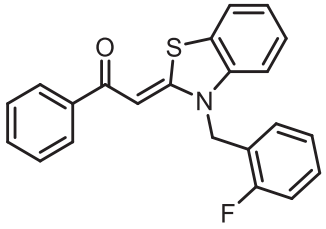
MALDI-TOF (*m/z*): 362.3 ($C_{22}H_{16}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 648 (w), 675 (m), 706 (m), 718 (s), 727 (s), 743 (s), 770 (m), 795 (m), 829 (w), 841 (w), 858 (w), 883 (m), 920 (m), 935 (w), 964 (w), 984 (w), 1003 (m), 1024 (m), 1047 (m), 1063 (m), 1077 (w), 1099 (m), 1126 (m), 1157 (m), 1175 (m), 1200 (m), 1229 (m), 1246 (m), 1271 (m), 1294 (w), 1333 (m), 1341 (m), 1377 (w), 1437 (s), 1452 (s), 1472 (s), 1566 (m), 1589 (m), 2089 (w), 2205 (w), 2340 (w), 2398 (w), 2534 (w), 2774 (w), 2849 (w), 2922 (w), 2946 (w), 3032 (w), 3057 (w), 3566 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 381 (42300).

EA ber. für $C_{22}H_{16}FNOS$ [361.1]: C 73.11, H 4.46, N 3.88, S 8.87; gef.: C 73.39, H 4.60, N 3.81, S 8.86.

(*Z*)-2-(3-(2-Fluorbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ag)



$C_{22}H_{16}FNOS$

[361.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.254 g (0.703 mmol, 70 %) des Produktes **5ag** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 150 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.43.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.00 – 7.14 (m, 3 H), 7.21 – 7.27 (m, 1 H), 7.35 – 7.44 (m, 6 H), 7.73 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H), 7.93 – 7.97 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 43.8 (CH_2), 88.2 (CH), 111.3 (CH), 116.3 (d, $^3J_{CF}$ = 9.9 Hz, CH), 116.5 (d, $^3J_{CF}$ = 21.1 Hz, CH), 122.8 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (d, $^4J_{CF}$ = 3.6 Hz, CH), 127.6 (CH), 127.8 (d, $^4J_{CF}$ = 2.6 Hz, CH), 127.9 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 131.6 (CH), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (d, $^2J_{CF}$ = 253.2 Hz, C_{quart}), 159.8 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 163.1 (d, J_{CF} = 2.8 Hz, C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

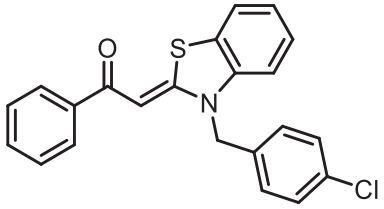
MALDI-TOF (*m/z*): 362.1 ($C_{22}H_{16}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 675 (m), 687 (m), 694 (m), 719 (s), 731 (s), 762 (m), 833 (m), 864 (m), 880 (m), 922 (w), 947 (w), 1024 (m), 1042 (m), 1063 (m), 1094 (m), 1138 (w), 1155 (m), 1175 (m), 1200 (m), 1231 (m), 1265 (w), 1292 (w), 1331 (w), 1342 (m), 1439 (s), 1454 (s), 1468 (s), 1568 (m), 1595 (w), 2529 (w), 2976 (w), 3019 (w), 1046 (w), 3067 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 256 (32300), 381 (38900).

EA ber. für $C_{22}H_{16}FNOS$ [361.1]: C 73.11, H 4.46, N 3.88, S 8.87; gef.: C 73.15, H 4.51, N 3.81, S 8.86.

(*Z*)-2-(3-(4-Chlorbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ah)



$C_{22}H_{16}ClNOS$

[377.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.291 g (0.771 mmol, 77 %) des Produktes **5ah** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 151 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.63 (s, 2 H), 6.93 (s, 1 H), 7.22 – 7.27 (m, 1 H), 7.32 – 7.48 (m, 9 H), 7.73 (dt, ^3J = 7.6 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.97 – 8.01 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.0 (CH_2), 88.2 (CH), 111.4 (CH), 123.3 (CF), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 131.6 (CH), 133.8 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

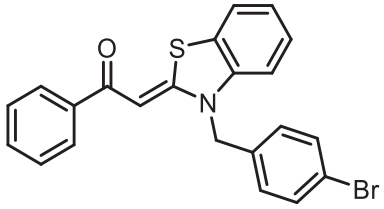
MALDI-TOF (*m/z*): 380.2 ($C_{22}H_{16}{}^{37}ClNOS+H^+$), 378.2 ($C_{22}H_{16}{}^{35}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (w), 631 (w), 660 (w), 681 (m), 692 (m), 719 (s), 745 (m), 791 (w), 802 (w), 816 (m), 878 (s), 897 (w), 926 (w), 963 (w), 988 (w), 1013 (m), 1043 (w), 1059 (m), 1090 (m), 1117 (w), 1136 (w), 1153 (w), 1180 (m), 1196 (m), 1229 (m), 1263 (w), 1294 (w), 1331 (m), 1408 (m), 1433 (s), 1454 (m), 1466 (s), 1481 (s), 1499 (m), 1562 (m), 1567 (w), 1607 (w), 3030 (w), 3049 (w), 3061 (w), 3084 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (39100).

EA ber. für $C_{22}H_{16}ClNOS$ [377.1]: C 69.92, H 4.27, N 3.71, S 8.49; gef.: C 70.16, H 4.22, N 3.63, S 8.64.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ai)



$C_{22}H_{16}BrNOS$

[421.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.273 g (0.648 mmol, 65 %) des Produktes **5ai** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 176 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.57 (s, 2 H), 6.83 (s, 1 H), 7.22 – 7.27 (m, 3 H), 7.32 – 7.43 (m, 5 H), 7.51 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H), 7.73 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.93 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.1 (CH_2), 88.2 (CH), 111.2 (CH), 122.2 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 131.5 (CH), 132.7 (CH), 135.4 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

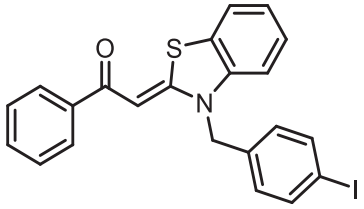
EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 423 ($[C_{22}H_{16}{}^{81}BrNOS]^+$, 30), 421 ($[C_{22}H_{16}{}^{79}BrNOS]^+$, 30), 406 ($[C_{22}H_{15}{}^{81}BrNS]^+$, 13), 404 ($[C_{22}H_{15}{}^{79}BrNS]^+$, 12), 318 ($[C_{15}H_{11}{}^{81}BrNS]^+$, 25), 316 ($[C_{15}H_{11}{}^{79}BrNS]^+$, 27), 237 (19), 236 ($[C_{15}H_{10}N^{32}S]^+$, 28), 225 (11), 224 (40), 223 ($[C_{14}H_9NS]^+$, 49), 171 ($[C_7H_6{}^{81}Br]^+$, 61), 169 ($[C_7H_6{}^{81}Br]^+$, 62), 105 ($[C_7H_6O]^+$, 100), 90 ($[C_7H_6]^+$, 30), 89 ($[C_7H_5]^+$, 21), 77 ($[C_6H_5]^+$, 29).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (w), 652 (m), 677 (m), 702 (m), 714 (s), 739 (m), 772 (w), 789 (m), 810 (m), 830 (m), 843 (w), 878 (m), 920 (w), 935 (w), 953 (w), 1001 (m), 1045 (m), 1059 (m), 1090 (m), 1111 (w), 1134 (w),1153 (m), 1177 (m), 1198 (m), 1227 (m), 1261 (w), 1275 (w), 1292 (m), 1306 (m), 1341 (m), 1396 (m), 1433 (m), 1449 (m), 1481 (s), 1555 (w), 1566 (m), 1601 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 376 (58300).

EA ber. für $C_{22}H_{16}BrNOS$ [421.1]: C 62.57, H 3.82, N 3.32, S 7.59; gef.: C 62.54, H 3.71, N 3.15, S 7.46.

(*Z*)-2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5aj)



$C_{22}H_{16}INOS$

[469.0]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.287 g (0.612 mmol, 61 %) des Produktes **5aj** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 172 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.39.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.61 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.14 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 7.22 – 7.29 (m, 1 H), 7.35 – 7.49 (m, 5 H), 7.72 – 7.81 (m, 3 H), 7.96 – 8.01 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.2 (CH_2), 88.2 (CH), 93.4 (CH), 111.5 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 131.6 (CH), 136.4 (C_{quart}), 138.8 (CH), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

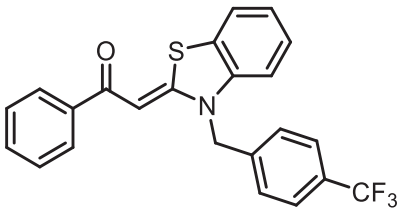
MALDI-TOF (*m/z*): 470.1 ($C_{22}H_{16}INOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 608 (w), 683 (m), 702 (m), 714 (s), 737 (m), 787 (m), 806 (w), 829 (w), 876 (m), 891 (w), 918 (w), 937 (w), 968 (w), 982 (w), 1004 (m), 1022 (m), 1045 (m), 1057 (m), 1088 (m), 1117 (w), 1134 (w), 1153 (m), 1177 (m), 1196 (m), 1225 (m), 1261 (w), 1292 (w), 1038 (w), 1339 (m), 1395 (m), 1433 (s), 1449 (m), 1481 (s), 1497 (s), 1564 (m), 1601 (w), 2884 (w), 2941 (w), 2972 (w), 2970 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (36600).

EA ber. für $C_{22}H_{16}INOS$ [469.0]: C 56.30, H 3.44, N 2.98, S 6.83; gef.: C 56.56, H 3.46, N 3.00, S 6.84.

(*Z*)-2-(3-(4-Trifluorbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ak)



$C_{23}H_{16}F_3NOS$

[411.1]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.133 g (0.324 mmol, 46 %) des Produktes **5ak** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 144 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.32.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ 5.76 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.25 – 7.29 (m, 1 H), 7.37 – 7.47 (m, 5 H), 7.55 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.73 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.80 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 7.96 – 7.98 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 126.7 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 131.7 (CH), 140.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 184.8 (C_{quart}).

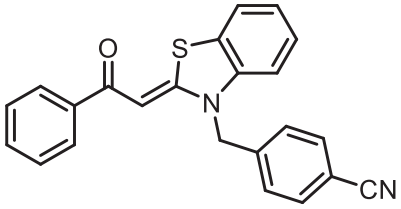
MALDI-TOF (*m/z*): 412.2 ($C_{23}H_{16}F_3NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 635 (m), 650 (m), 667 (m), 685 (w), 692 (m), 708 (m), 735 (s), 799 (m), 818 (m), 835 (m), 885 (m), 930 (w), 957 (w), 991 (w), 1013 (m), 1022 (m), 1034 (w), 1063 (m), 1090 (w), 1109 (s), 1150 (m), 1148 (w), 1193 (m), 1229 (m), 1263 (m), 1290 (m), 1308 (m), 1323 (m), 1350 (w), 1381 (w), 1398 (w), 1414 (m), 1435 (m), 1468 (s), 1499 (m), 1568 (m), 1593 (w), 2945 (w), 3034 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 267 (54500), 381 (39700).

EA ber. für $C_{23}H_{16}F_3NOS$ [411.1]: C 67.14, H 3.92, N 3.40, S 7.79; gef.: C 66.96, H 4.05, N 3.30, S 7.66.

(*Z*)-2-(3-(4-Cyanobenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5al)



$C_{23}H_{16}N_2OS$

[368.0]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.329 g (0.894 mmol, 89 %) des Produktes **5al** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 229 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.71 (s, 2 H), 6.81 (s, 1 H), 7.21 – 7.27 (m, 1 H), 7.30 – 7.60 (m, 7 H), 7.72 – 7.77 (m, 2 H), 7.90 – 7.93 (m, 2 H), 7.99 – 8.02 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.3 (CH_2), 88.3 (CH), 111.1 (CH), 112.5 (CH), 118.8 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 131.5 (CH), 133.4 (CH), 133.5 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

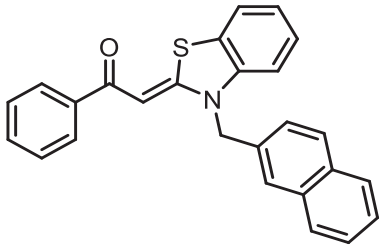
MALDI-TOF (*m/z*): 369.2 ($C_{23}H_{16}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 621 (m), 648 (w), 667 (m), 687 (m), 704 (m), 716 (s), 739 (m), 797 (m), 808 (m), 824 (m), 847 (m), 878 (m), 924 (w), 964 (w), 1001 (w), 1024 (m), 1117 (w), 1140 (w), 1152 (w), 1180 (m), 1192 (m), 1227 (m), 1265 (w), 1290 (w), 1306 (m), 1327 (m), 1356 (m), 1414 (m), 1437 (m), 1460 (s), 1497 (m), 1568 (m), 1593 (w), 1603 (w), 2228 (w), 3057 (w), 3069 (w), 3090 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 381 (35900).

EA ber. für $C_{23}H_{16}N_2OS$ [368.0]: C 74.98, H 4.38, N 7.60, S 8.70; gef.: C 74.74, H 4.41, N 7.35, S 8.98.

(*Z*)-2-(3-(Naphthalen-2-ylmethyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5am)



$C_{26}H_{19}NOS$

[393.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.200 g (0.509 mmol, 51 %) des Produktes **5am** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 208 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5,71 (s, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.19 – 7.24 (m, 1 H), 7.30 – 7.40 (m, 5 H), 7.42 – 7.48 (m, 3 H), 7.72 – 7.79 (m, 3 H), 7.82 – 7.93 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 50.0 (CH_2), 88.2 (CH), 111.3 (CH), 123.1 (CH), 123.7 (CH), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.48 (CH), 128.51 (CH), 128.8 (CH), 129.7 (CH), 131.3 (CH), 133.4 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 140.36 (C_{quart}), 140.38 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.1 (C_{quart}).

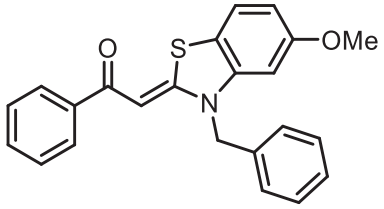
MALDI-TOF (*m/z*): 394.2 ($C_{26}H_{19}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 621 (m), 637 (w), 671 (m), 683 (m), 702 (m), 741 (s), 756 (m), 799 (w), 806 (m), 826 (m), 858 (m), 868 (m), 893 (m), 920 (w), 953 (w), 968 (w), 986 (m), 1024 (m), 1057 (m), 1088 (w), 1125 (m), 1138 (m), 1157 (m), 1175 (m), 1190 (m), 1211 (m), 1227 (m), 1265 (m), 1290 (m), 1308 (m), 1333 (w), 1342 (m), 1368 (m), 1385 (m), 1433 (m), 1474 (s), 1568 (m), 1603 (m), 3013 (w), 3061 (w), 3088 (w), 3497 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382.5 (41700).

EA ber. für $C_{26}H_{19}NOS$ [393.1]: C 79.36, H 4.87, N 3.56, S 8.15; gef.: C 79.56, H 4.92, N 3.54, S 8.24.

(*Z*)-2-(3-Benzyl-5-methoxybenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5an)



$C_{23}H_{19}NO_2S$

[373.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.277 g (0.742 mmol, 74 %) des Produktes **5an** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 189 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.43.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.81 (s, 3 H), 5.60 (s, 2 H), 6.85 – 6.90 (m, 2 H), 7.02 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1 H), 7.27 – 7.45 (m, 8 H), 7.65 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.94 – 7.99 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 56.1 (CH_3), 88.4 (CH), 97.8 (CH), 110.6 (CH), 119.1 (C_{quart}), 123.7 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 131.5 (CH), 136.4 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

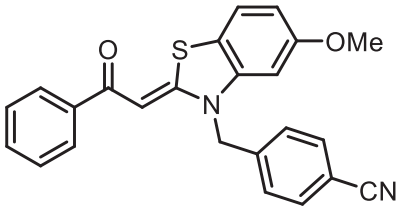
MALDI-TOF (*m/z*): 374.3 ($C_{23}H_{19}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 625 (m), 660 (m), 671 (m), 721 (s), 795 (m), 814 (m), 827 (m), 853 (m), 891 (m), 924 (m), 988 (w), 1028 (m), 1040 (m), 1063 (m), 1075 (m), 1099 (w), 1171 (m), 1196 (m), 1236 (m), 1269 (w), 1304 (w), 1319 (w), 1350 (m), 1385 (w), 1431 (s), 1450 (m), 1468 (s), 1493 (m), 1564 (m), 1593 (w), 2889 (w), 2972 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 253 (20400), 391 (38000).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NO_2S$ [373.1]: C 73.97, H 5.13, N 3.75, S 8.58; gef.: C 73.95, H 5.13, N 3.80, S 8.45.

(*Z*)-4-((5-Methoxy-2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)benzonitril (5ao)



$C_{24}H_{18}N_2O_2S$

[398.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.243 g (0.610 mmol, 61 %) des Produktes **5ao** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 104 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.19.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.80 (s, 3 H), 5.75 (s, 2 H), 6.86 – 6.96 (m, 2 H), 7.01 (d, ^3J = 2.3 Hz, 1 H), 7.37 – 7.48 (m, 3 H), 7.50 – 7.59 (m, 2 H), 7.65 – 7.73 (m, 1 H), 7.76 – 7.80 (m, 2 H), 7.93 – 7.97 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.3 (CH_2), 56.1 (CH_3), 88.4 (CH), 97.6 (CH), 110.8 (CH), 112.3 (CH), 119.1 (C_{quart}), 123.8 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.6 (CH), 133.1 (C_{quart}), 133.6 (CH), 140.5 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

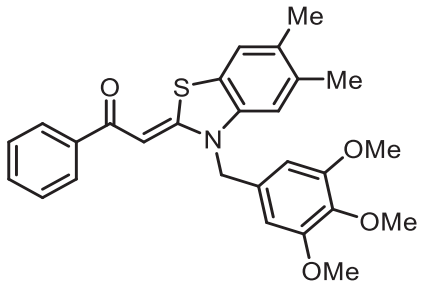
MALDI-TOF (*m/z*): 399.2 ($C_{24}H_{18}N_2O_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 604 (w), 633 (m), 671 (m), 691 (m), 700 (m), 729 (m), 799 (m), 814 (m), 853 (m), 872 (w), 891 (w), 914 (m), 953 (w), 974 (w), 1001 (m), 1026 (m), 1040 (m), 1061 (m), 1078 (m), 1098 (w), 1119 (m), 1169 (m), 1192 (m), 1234 (s), 1269 (m), 1285 (w), 1315 (m), 1342 (m), 1389 (m), 1414 (m), 1433 (s), 1470 (s), 1495 (m), 1539 (w), 1566 (w), 1595 (m), 1651 (w), 2228 (w), 2700 (w), 2837 (w), 2901 (w), 2937 (w), 2999 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 390 (28600).

EA ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2S$ [398.1]: C 72.34, H 4.55, N 7.03, S 8.05; gef.: C 72.08, H 4.74, N 6.77, S 7.96.

(*Z*)-2-(5,6-Dimethyl-3-(3,4,5-trimethoxybenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ap)



$C_{27}H_{27}NO_4S$

[461.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.042 g (0.091 mmol, 18 %) des Produktes **5ap** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 193 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.17.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 2.33 (s, 6 H), 3.68 (s, 3 H), 3.72 (s, 6 H), 5.49 (s, 2 H), 6.70 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.32 (s, 1 H), 7.39 – 7.46 (m, 3 H), 7.53 (s, 1 H), 7.97 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 18.5 (CH_3), 19.3 (CH_3), 48.2 (CH_2), 86.9 (CH), 111.4 (CH), 122.2 (CH), 122.9 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 161.1 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}).

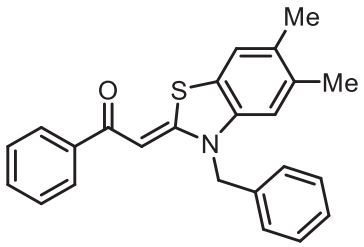
MALDI-TOF (*m/z*): 462.3 ($C_{27}H_{27}NO_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 617 (s), 656 (w), 669 (m), 691 (m), 727 (s), 781 (w), 797 (w), 812 (m), 833 (m), 868 (m), 889 (w), 916 (w), 957 (m), 991 (m), 1003 (m) 1042 (w), 1059 (m), 1076 (w), 1125 (s), 1180 (m), 1192 (m), 1217 (m), 1233 (m), 1288 (w), 1317 (w), 1331 (m), 1358 (m), 1400 (w), 1420 (m), 1437 (m), 1458 (m), 1477 (s), 1497 (m), 1558 (m), 1589 (m), 2822 (w), 2839 (w), 2922 (w), 2934 (w), 2965 (w), 2984 (w), 3046 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 390 (51600).

EA ber. für $C_{27}H_{27}NO_4S$ [461.2]: C 70.26, H 5.90, N 3.03, S 6.95; gef.: C 70.20, H 5.95, N 3.09, S 6.87.

(*Z*)-2-(3-Benzyl-5,6-dimethylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5aq)



$C_{24}H_{21}NOS$

[371.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.277 g (0.746 mmol, 75 %) des Produktes **5aq** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 282 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.41.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 2.30 (s, 6 H), 5.57 (s, 2 H), 6.78 (s, 1 H), 7.26 – 7.60 (m, 10 H), 7.89 – 7.96 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 20.3 (CH_3), 49.9 (CH_2), 56.5 (CH_3), 60.5 (CH_3), 105.3 (CH), 112.5 (CH), 123.6 (CH), 125.3 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 131.4 (CH), 132.1 (CH), 132.7 (CH), 136.5 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 164.4 (C_{quart}), 185.9 (C_{quart}).

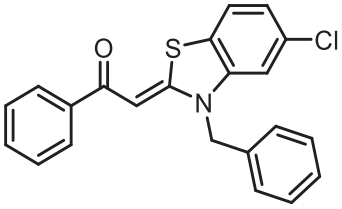
MALDI-TOF (*m/z*): 372.3 ($C_{24}H_{21}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 650 (w), 664 (m), 673 (m), 691 (m), 714 (s), 748 (w), 789 (m), 835 (m), 860 (m), 893 (m), 926 (w), 966 (m), 1001 (m), 1020 (m), 1059 (w), 1096 (w), 1157 (m), 1180 (m), 1217 (m), 1244 (m), 1261 (w), 1290 (m), 1298 (m), 1319 (m), 1348 (s), 1381 (m), 1400 (w), 1437 (s), 1449 (s), 1495 (m), 1560 (m), 1591 (m), 3034 (w), 3059 (w), 3086 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 389 (26600).

EA ber. für $C_{24}H_{21}NOS$ [371.1]: C 77.60, H 5.70, N 3.77, S 8.63; gef.: C 77.50, H 5.71, N 3.71, S 8.42.

(*Z*)-2-(3-Benzyl-5-chlorbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5ar)



$C_{22}H_{16}ClNOS$

[377.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.375 g (0.994 mmol, 99 %) des Produktes **5ar** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 222 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.61 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.23 (d, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 1.9 Hz, 1 H), 7.30 – 7.48 (m, 9 H), 7.23 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 7.92 – 7.97 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 89.0 (CH), 111.5 (CH), 123.7 (CH), 124.3 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 131.7 (CH), 133.2 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 184.7 (C_{quart}).

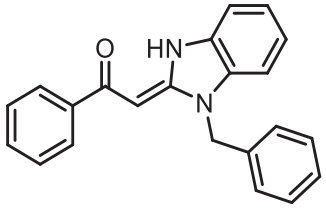
MALDI-TOF (*m/z*): 378.2 ($C_{22}H_{16}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 698 (s), 731 (s), 841 (m), 876 (m), 903 (m), 1013 (m), 1022 (m), 1042 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1107 (w), 1169 (m), 1198 (m), 1227 (m), 1265 (m), 1032 (m), 1327 (m), 1339 (m), 1362 (m), 1406 (m), 1420 (m), 1445 (s), 1560 (m), 1589 (m), 2967 (w), 3015 (w), 3032 (w), 3088 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (41400).

EA ber. für $C_{24}H_{21}NOS$ [371.1]: C 77.60, H 5.70, N 3.77, S 8.63; gef.: C 77.50, H 5.71, N 3.71, S 8.42.

(*E*)-2-(1-Benzyl-1,3-dihydro-2*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yliden)-1-phenylethan-1-on (5as)



$C_{22}H_{18}N_2O$

[326.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.095 g (0.297 mmol, 30 %) des Produktes **5as** in Form eines grünlichen Öles.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.64 (s, 2 H), 6.53 (s, 1 H), 7.11 – 7.35 (m, 5 H), 7.42 – 7.53 (m, 3 H), 7.42 – 7.53 (m, 2 H), 7.60 – 7.66 (m, 2 H), 7.76 – 7.84 (m, 1 H), 7.95 – 8.04 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 46.9 (CH_2), 81.9 (CH), 110.6 (CH), 114.6 (CH), 117.0 (CH), 123.1 (CH), 123.4 (CH), 124.5 (CH), 126.6 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (C_{quart}), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 133.8 (C_{quart}), 134.5 (CH), 137.1 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 153.7 (C_{quart}), 155.4 (C_{quart}), 168.1 (C_{quart}).

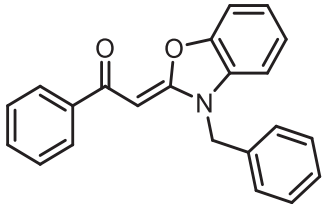
MALDI-TOF (*m/z*): 327.3 ($C_{22}H_{18}N_2O+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 633 (w), 654 (m), 675 (m), 700 (s), 712 (s), 741 (s), 787 (w), 851 (m), 878 (m), 918 (w), 937 (w), 976 (m), 1001 (m), 1015 (m), 1065 (m), 1099 (m), 1138 (m), 1159 (m), 1177 (m), 1219 (m), 1248 (m), 1269 (m), 1312 (m), 1383 (w), 1412 (m), 1431 (w), 1452 (m), 1477 (m), 1493 (m), 1510 (w), 1547 (w), 1578 (m), 1595 (m), 1626 (w), 1670 (m), 1686 (m), 1703 (m), 2872 (w), 2901 (w), 2926 (w), 2972 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 274 (11700), 280 (11400), 318 (8000).

HRMS (ESI) ber. für $C_{22}H_{18}N_2O+H^+$ [327.1]: 327.1492; gef.: 327.1490.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]oxazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5at)



$C_{22}H_{18}NO_2$

[326.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.157 g (0.480 mmol, 48 %) des Produktes **5at** in Form eines braunen Harzes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.37 (s, 2 H), 6.71 – 6.85 (m, 3 H), 6.99 – 7.02 (m, 1 H), 7.14 – 7.42 (m, 10 H), 7.49 – 7.63 (m, 1 H), 8.00 – 8.10 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 51.6 (CH_2), 117.6 (CH), 120.7 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (C_{quart}), 129.5 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 130.7 (CH), 130.9 (C_{quart}), 131.1 (CH), 133.7 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 154.0 (C_{quart}), 170.9 (C_{quart}).

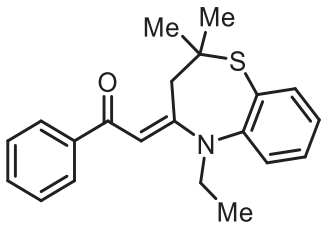
MALDI-TOF (*m/z*): 326.3 ($C_{22}H_{18}NO_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 662 (m), 671 (m), 700 (m), 716 (s), 731 (s), 743 (s), 800 (m), 812 (m), 841 (m), 874 (m), 910 (m), 926 (m), 964 (m), 976 (m), 999 (m), 1022 (m), 1032 (m), 1061 (m), 1096 (m), 1179 (m), 1198 (s), 1227 (m), 1252 (m), 1292 (m), 1300 (m), 1344 (m), 1395 (m), 1418 (m), 1431 (s), 1447 (s), 1468 (s), 1477 (s), 1558 (s), 1593 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 275 (35200).

HRMS (ESI) ber. für $C_{22}H_{18}NO_2$+H^+ [326.1]: 326.1259; gef.: 326.1261.

(*E*)-2-(5-Ethyl-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[*b*][1,4]thiazepin-4(5*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (5au)



$C_{21}H_{23}N_2OS$

[337.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.192 g (0.570 mmol, 57 %) des Produktes **5au** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 147 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.52.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 1.19 – 1.29 (m, 6 H), 1.42 (d, ^3J = 7.9 Hz, 3 H), 3.32 (s, 2 H), 3.87 – 4.05 (m, 2 H), 6.22 (s, 1 H), 7.25 – 7.31 (m, 1 H), 7.43 – 7.57 (m, 6 H), 7.89 – 7.93 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 11.5 (CH_3), 31.9 (CH_3), 39.1 (C_{quart}), 47.9 (CH_2), 54.7 (CH_2), 93.0 (CH), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 130.75 (CH), 130.83 (CH), 135.2 (CH), 142.2 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 159.2 (C_{quart}), 187.2 (C_{quart}).

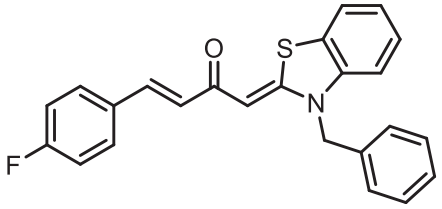
MALDI-TOF (*m/z*): 338.4 ($C_{21}H_{23}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 604 (m), 654 (m), 673 (s), 691 (m), 708 (s), 735 (m), 760 (s), 777 (m), 812 (m), 841 (w), 854 (m), 870 (m), 908 (m), 947 (w), 970 (m), 995 (w), 1024 (m), 1047 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1223 (m), 1142 (w), 1173 (m), 1202 (m), 1209 (s), 1236 (m), 1265 (m), 1298 (w), 1315 (m), 1348 (m), 1393 (w), 1408 (w), 1439 (m), 1468 (m), 1487 (m), 1518 (s), 1574 (m), 1595 (m), 1614 (m), 1630 (w), 1713 (w), 2812 (w), 2860 (w), 2895 (w), 2914 (w), 2928 (w), 2953 (w), 2970 (w), 3059 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 357 (30500).

EA ber. für $C_{21}H_{23}N_2OS$ [337.2]: C 74.74, H 6.87, N 4.15, S 9.50; gef.: C 75.00, H 7.12, N 4.25, S 9.54.

(1*Z*)(3*E*)-2-(3-Benzyl)benzo[d]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(4-fluorphenyl)but-3-en-2-on (5av)



$C_{24}H_{18}FNOS$

[387.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.121 g (0.313 mmol, 31 %) des Produktes **5av** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 133 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.48 (s, 2 H), 6.31 (s, 1 H), 6.85 (d, ^3J = 7.2 Hz, 1 H), 7.09 – 7.16 (m, 2 H), 7.21 – 7.26 (m, 3 H), 7.32 – 7.37 (m, 2 H), 7.46 (s, 1 H), 7.51 – 7.55 (m, 2 H), 7.61 – 7.65 (m, 3 H), 7.74 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 92.8 (CH), 111.3 (CH), 116.3 (d, $^2J_{CF}$ = 21.8 Hz, CH), 116.6 (CH), 122.3 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (d, $^3J_{CF}$ = 8.1 Hz, CH), 128.3 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 132.8 (CH), 133.5 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.4 (d, $^1J_{CF}$ = 247.4 Hz, C_{quart}), 165.7 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}).

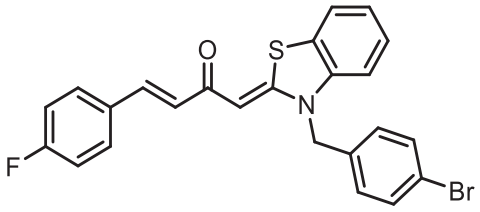
MALDI-TOF (*m/z*): 388.1 ($C_{24}H_{18}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 637 (m), 696 (s), 721 (m), 729 (s), 743 (s), 785 (m), 827 (s), 864 (w), 935 (m), 982 (m), 1015 (m), 1024 (m), 1043 (m), 1072 (m), 1094 (m), 1126 (m), 1157 (s), 1179 (m), 1229 (s), 1267 (m), 1287 (m), 1342 (m), 1395 (m), 1435 (m), 1450 (s), 1466 (s), 1477 (s), 1506 (s), 1574 (m), 1599 (m), 1628 (m), 1688 (m), 1697 (m), 2901 (w), 2922 (w), 2965 (w), 2986 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 411 (11000).

EA ber. für $C_{24}H_{18}FNOS$ [387.1]: C 74.39, H 4.68, N 3.61, S 8.28; gef.: C 74.14, H 4.96, N 3.72, S 8.10.

(1*Z*)(3*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluorphenyl)but-3-en-2-on (5aw)



$C_{24}H_{17}BrFNOS$

[465.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.100 g (0.215 mmol, 22 %) des Produktes **5aw** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 198 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.46 (s, 2 H), 6.83 (d, ^3J = 7.2 Hz, 1 H), 7.08 – 7.16 (m, 2 H), 7.20 – 7.25 (m, 3 H), 7.28 – 7.39 (m, 2 H), 7.45 (s, 1 H), 7.50 – 7.55 (m, 3 H), 7.58 – 7.65 (m, 2 H), 7.73 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 92.8 (CH), 111.3 (CH), 116.3 (d, $^2J_{CF}$ = 21.9 Hz, CH), 116.6 (CH), 122.3 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (d, $^3J_{CF}$ = 8.2 Hz, CH), 128.3 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 130.6 (CH), 132.8 (CH), 133.5 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.4 (d, $^1J_{CF}$ = 247.3 Hz, C_{quart}), 165.7 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}).

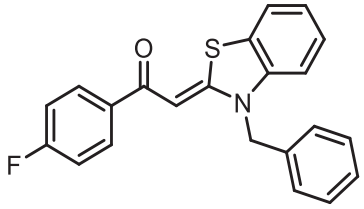
MALDI-TOF (*m/z*): 468.0 ($C_{24}H_{17}{}^{81}BrFNOS+H^+$), 466.0 ($C_{24}H_{17}{}^{79}BrFNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 743 (s), 802 (m), 826 (s), 970 (m), 1011 (m), 1070 (m), 1128 (m), 1136 (m), 1159 (m), 1229 (m), 1267 (m), 1329 (m), 1342 (m), 1400 (m), 1460 (s), 1508 (m), 1582 (m), 2887 (m), 3676 (m), 3784 (m), 3854 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 410 (41400).

EA ber. für $C_{24}H_{17}BrFNOS$ [465.0]: C 61.81, H 3.67, N 3.00, S 6.88; gef.: C 61.55, H 3.82, N 2.90, S 6.63.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(4-fluor)phenylethan-1-on (5ax)



$C_{22}H_{16}FNOS$

[361.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.306 g (0.847 mmol, 85 %) des Produktes **5ax** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 155 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.29.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.57 (s, 2 H), 6.83 (s, 1 H), 7.11 (t, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.21 – 7.24 (m, 1 H), 7.26 – 7.30 (m, 3 H), 7.32 – 7.36 (m, 4 H), 7.73 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 7.98 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 87.9 (CH), 111.4 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (d, $^2J_{CF}$ = 21.7 Hz, CH), 123.1 (C_{quart}), 123.8 (CH), 127.4 (d, $^3J_{CF}$ = 8.0 Hz, CH), 127.9 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 132.7 (d, $^4J_{CF}$ = 3.9 Hz, C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.6 (d, $^1J_{CF}$ = 247.0 Hz, C_{quart}), 164.2 (C_{quart}), 165.9 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}).

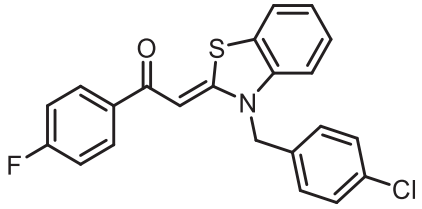
MALDI-TOF (*m/z*): 362.1 ($C_{22}H_{16}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 654 (m), 689 (m), 710 (m), 743 (s), 768 (s), 820 (w), 854 (m), 880 (m), 903 (m), 1003 (w), 1026 (m), 1043 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1101 (w), 1138 (m), 1150 (s), 1196 (m), 1219 (m), 1225 (m), 1269 (w), 1304 (m), 1331 (m), 1377 (w), 1414 (m), 1449 (s), 1474 (s), 1578 (m), 1595 (m), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 381 (47200).

EA ber. für $C_{22}H_{16}FNOS$ [439.0]: C 73.11, H 4.46, N 3.88, S 8.87; gef.: C 73.22, H 4.46, N 3.80, S 8.87.

(*Z*)-2-(3-(4-Chlorbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(4-fluor)phenylethan-1-on (5ay)



$C_{22}H_{15}ClFNOS$

[395.05]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.869 g (2.19 mmol, 55 %) des Produktes **5ay** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 151 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.42.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.62 (s, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 7.10 – 7.18 (m, 2 H), 7.22 – 7.44 (m, 7 H), 7.77 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^3J = 0.9 Hz, 1 H), 8.01 – 8.06 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.0 (CH_2), 87.9 (CH), 111.4 (CH), 115.6 (CH), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 21.6 Hz, CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.6 (d, $^3J_{CF}$ = 7.9 Hz, CH), 127.9 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 134.0 (d, $^4J_{CF}$ = 3.3 Hz, C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.7 (d, $^1J_{CF}$ = 246.9 Hz, C_{quart}), 166.8 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

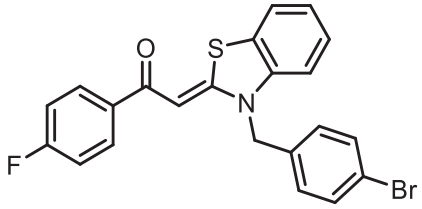
MALDI-TOF (*m/z*): 398.2 ($C_{22}H_{15}{}^{37}ClFNOS+H^+$), 396.2 ($C_{22}H_{15}{}^{35}ClFNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (m), 702 (m), 710 (m), 721 (m), 743 (s), 764 (s), 787 (m), 799 (m), 816 (m), 837 (m), 851 (m), 881 (m), 922 (w), 968 (w), 1013 (m), 1043 (m), 1063 (m), 1084 (m), 1113 (w), 1134 (w), 1152 (m), 1184 (m), 1196 (m), 1221 (m), 1260 (w), 1290 (m), 1304 (m), 1331 (m), 1385 (w), 1406 (m), 1447 (m), 1466 (m), 1477 (s), 1512 (m), 1566 (m), 1599 (w), 2129 (w), 2311 (w), 3020 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 381 (40800).

EA ber. für $C_{22}H_{15}ClFNOS$ [395.1]: C 66.75, H 3.82, N 3.54, S 8.10; gef.: C 66.88, H 3.91, N 3.52, S 7.76.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluor)phenylethan-1-on (5az)



$C_{22}H_{15}BrFNOS$

[439.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.304 g (0.692 mmol, 69 %) des Produktes **5az** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 181 °C.

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

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.58 (s, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 7.11 (t, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.22 – 7.27 (m, 3 H), 7.33 – 7.37 (m, 2 H), 7.52 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.79 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 7.99 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 87.9 (CH), 111.3 (CH), 115.6 (CH), 115.7 (d, $^2J_{CF}$ = 21.9 Hz, CH), 122.2 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (d, $^3J_{CF}$ = 7.9 Hz, CH), 127.9 (C_{quart}), 129.5 (CH), 130.4 (CH), 132.7 (CH), 135.4 (d, $^4J_{CF}$ = 3.3 Hz, C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.5 (d, $^1J_{CF}$ = 247.3 Hz, C_{quart}), 164.2 (C_{quart}), 165.9 (C_{quart}), 182.9 (C_{quart}).

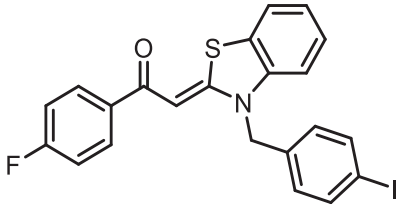
MALDI-TOF (*m/z*): 442.0 ($C_{22}H_{15}{}^{81}BrFNOS+H^+$), 440.0 ($C_{22}H_{15}{}^{79}BrFNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 664 (m), 679 (m), 700 (m), 710 (m), 721 (m), 743 (s), 764 (s), 787 (m), 797 (m), 816 (m), 829 (m), 835 (m), 851 (m), 881 (m), 922 (w), 945 (w), 974 (w), 1009 (m), 1043 (m), 1063 (m), 1134 (m), 1152 (m), 1186 (m), 1196 (m), 1223 (m), 1265 (w), 1290 (m), 1329 (m), 1342 (m), 1398 (m), 1445 (s), 1468 (s), 1479 (s), 1510 (m), 1566 (m), 1578 (m), 1603 (m), 1892 (w), 2947 (w), 3026 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 381 (41100).

EA ber. für $C_{22}H_{15}BrFNOS$ [439.0]: C 60.01, H 3.43, N 3.18, S 7.28; gef.: C 60.33, H 3.38, N 3.12, S 7.44.

(*Z*)-2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluor)phenylethan-1-on (5ba)



$C_{22}H_{15}IFNOS$

[486.99]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 1.28 g (2.63 mmol, 66 %) des Produktes **5ba** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 181 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.45.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.57 (s, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 7.08 – 7.16 (m, 4 H), 7.21 – 7.26 (m, 1 H), 7.31 – 7.39 (m, 2 H), 7.70 – 7.76 (m, 3 H), 7.97 – 8.04 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 87.9 (CH), 93.8 (C_{quart}), 111.4 (CH), 115.5 (CH), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 21.7 Hz, CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (d, $^3J_{CF}$ = 8.2 Hz, CH), 127.9 (CH), 129.6 (CH), 130.4 (CH), 136.0 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 138.8 (CH), 140.7 (C_{quart}), 162.6 (d, $^1J_{CF}$ = 246.9 Hz, C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 166.7 (C_{quart}), 182.9 (C_{quart}).

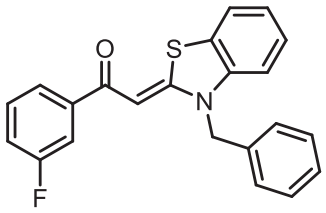
MALDI-TOF (*m/z*): 488.1 ($C_{22}H_{15}IFNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 660 (m), 681 (m), 702 (m); 716 (m), 764 (s), 781 (m), 795 (m), 810 (m), 843 (m), 881 (m), 916 (w), 939 (w), 951 (w), 993 (w), 1007 (m), 1043 (m), 1057 (m), 1067 (m), 1086 (m), 1111 (m), 1134 (w), 1152 (m), 1177 (m), 1188 (m), 1200 (m), 1223 (m), 1265 (w), 1292 (m), 1304 (m), 1339 (m), 1350 (m), 1398 (m), 1450 (m), 1466 (s), 1481 (s), 1578 (m), 1599 (m), 2533 (w), 2883 (w), 2953 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 381 (40800).

EA ber. für $C_{22}H_{15}IFNOS$ [487.0]: C 54.22, H 3.10, N 2.87, S 6.58; gef.: C 54.42, H 3.02, N 2.85, S 6.65.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(3-fluor)phenylethan-1-on (5bb)[4]



$C_{22}H_{16}FNOS$

[361.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.234 g (0.648 mmol, 65 %) des Produktes **5bb** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 143 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.43.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.60 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.11 (tdd, ^3J = 8.3 Hz, ^4J = 2.7 Hz, ^5J = 1.0 Hz, 1 H), 7.23 – 7.26 (m, 1 H), 7.27 – 7.31 (m, 3 H), 7.33 – 7.37 (m, 4 H), 7.41 – 7.43 (m, 1 H), 7.66 (d, ^3J = 10.1 Hz, 1 H), 7.76 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 88.1 (CH), 111.6 (CH), 114.4 (d, $^2J_{CF}$ = 22.7 Hz, CH), 118.1 (CH), 123.1 (C_{quart}), 123.8 (d, $^2J_{CF}$ = 21.9 Hz, CH), 127.4 (d, $^4J_{CF}$ = 2.9 Hz, CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 130.3 (d, $^3J_{CF}$ = 21.9 Hz, CH), 130.7 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 135.9 (d, $^3J_{CF}$ = 6.6 Hz, C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 163.2 (d, $^1J_{CF}$ = 249.9 Hz, C_{quart}), 164.4 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}).

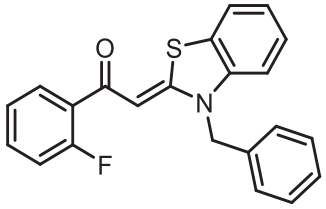
MALDI-TOF (*m/z*): 362.1 ($C_{22}H_{16}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (w), 673 (m), 694 (m), 739 (s), 752 (s), 795 (m), 839 (s), 876 (m), 903 (w), 934 (m), 968 (w), 995 (w), 1024 (m), 1045 (m), 1057 (m), 1076 (w), 1088 (w), 1109 (w), 1150 (m), 1175 (s), 1213 (m), 1238 (m), 1271 (m), 1300 (m), 1329 (m), 1341 (m), 1423 (s), 1441 (s), 1466 (s), 1493 (s), 1562 (m), 1572 (m), 1603 (w), 2208 (w), 3030 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 387 (74700).

EA ber. für $C_{22}H_{16}FNOS$ [439.0]: C 73.11, H 4.46, N 3.88, S 8.87; gef.: C 73.10, H 4.55, N 3.83, S 9.03.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-fluor)phenylethan-1-on (5bc)



$C_{22}H_{16}FNOS$

[361.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.175 g (0.485 mmol, 49 %) des Produktes **5bc** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 152 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.42.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.51 (s, 2 H), 6.70 (s, 1 H), 7.07 – 7.14 (m, 1 H), 7.20 – 7.38 (m, 7 H), 7.40 – 7.48 (m, 3 H), 7.77 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.89 (td, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 2.0 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 92.8 (CH), 111.6 (CH), 116.7 (d, $^2J_{CF}$ = 21.4 Hz, CH), 117.0 (CH), 123.3 (C_{quart}), 124.0 (CH), 125.0 (d, $^4J_{CF}$ = 3.5 Hz, CH), 125.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (d, $^4J_{CF}$ = 2.5 Hz, CH), 128.1 (C_{quart}), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 131.7 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.9 (d, $^3J_{CF}$ = 9.9 Hz, C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 159.8 (C_{quart}), 162.4 (d, $^1J_{CF}$ = 251.9 Hz, C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 180.6 (C_{quart}).

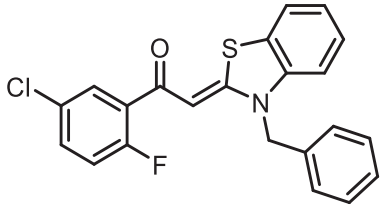
MALDI-TOF (*m/z*): 362.1 ($C_{22}H_{16}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 658 (m), 683 (w), 704 (m, 719 (m), 739 (s), 762 (s), 826 (m), 880 (m), 920 (w), 1022 (m), 1040 (w), 1084 (w), 1109 (m), 1152 (m), 1190 (m), 1204 (m), 1217 (w), 1261 (m), 1300 (m), 1312 (m), 1333 (m), 1352 (m), 1373 (w), 1410 (m), 1429 (m), 1439 (m), 1468 (s), 1558 (m), 1591 (m), 3647 (w), 3674 (w), 3688 (w), 3836 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (85400).

EA ber. für $C_{22}H_{16}FNOS$ [439.0]: C 73.11, H 4.46, N 3.88, S 8.87; gef.: C 72.87, H 4.51, N 3.83, S 8.66.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(2-fluor-5-chlor)phenylethan-1-on (5bd)



$C_{22}H_{15}ClFNOS$

[395.05]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.105 g (0.266 mmol, 27 %) des Produktes **5bd** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 177 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.55 (s, 2 H), 6.70 (s, 1 H), 7.15 – 7.21 (m, 1 H), 7.27 – 7.39 (m, 6 H), 7.40 – 7.51 (m, 3 H), 7.81 – 7.88 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 50.0 (CH_2), 92.2 (CH), 92.4 (d, $^3J_{CF}$ = 10.9 Hz, CH), 111.9 (CH), 118.8 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (d, $^4J_{CF}$ = 1.9 Hz, CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (C_{quart}), 131.1 (CH), 132.5 (CH), 132.6 (CH), 135.8 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 158.3 (C_{quart}), 161.6 (d, $^1J_{CF}$ = 253.2 Hz, C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 178.6 (C_{quart}).

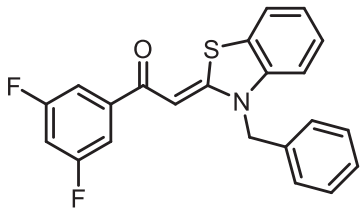
MALDI-TOF (*m/z*): 398.1 ($C_{22}H_{15}{}^{37}ClFNOS+H^+$), 396.1 ($C_{22}H_{15}{}^{35}ClFNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 630 (m), 644 (m), 669 (m), 681 (m), 700 (s), 746 (s), 768 (m), 814 (m), 833 (m), 893 (m), 918 (w), 937 (m), 970 (w), 989 (w), 1001 (w), 1022 (m), 1042 (m), 1074 (w), 1099 (m), 1119 (w), 1130 (w), 1244 (m), 1267 (w), 1283 (w), 1296 (w), 1315 (m), 1329 (m), 1354 (m), 1379 (w), 1406 (m), 1433 (m), 1452 (s), 1470 (s), 1560 (m), 1585 (m), 1873 (w), 1908 (w), 3019 (w), 3067 (w), 3090 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 388 (37100).

EA ber. für $C_{22}H_{15}ClFNOS$ [395.1]: C 66.75, H 3.82, N 3.54, S 8.10; gef.: C 66.82, H 3.87, N 3.56, S 8.11.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3,5-difluorphenyl)ethan-1-on (5be)



$C_{22}H_{15}F_2NOS$

[379.08]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.139 g (0.367 mmol, 37 %) des Produktes **5be** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 158 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.41.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.66 (s, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 7.08 (tt, ^3J = 8.9 Hz, ^4J = 2.4 Hz, 1 H), 7.22 – 7.44 (m, 8 H), 7.53 – 7.60 (m, 2 H) 7.79 – 7.91 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.8 (CH_2), 87.9 (CH), 106.4 (t, $^2J_{CF}$ = 19.9 Hz, CH), 110.6 (CH), 112.1 (t, $^2J_{CF}$ = 20.0 Hz, $^4J_{CF}$ = 3.0 Hz, CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 127.5 (CH), 127.77 (CH), 127.80 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 140.9 (t, $^2J_{CF}$ = 8.3 Hz, C_{quart}), 162.2 (dd, $^1J_{CF}$ = 243.6 Hz, $^3J_{CF}$ = 8.5 Hz, C_{quart}), 164.0 (C_{quart}), 165.5 (C_{quart}), 180.9 (C_{quart}).

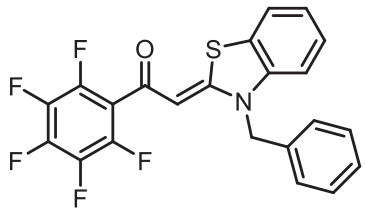
MALDI-TOF (*m/z*): 380.1 ($C_{22}H_{15}F_2NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 650 (m), 656 (m), 692 (m), 716 (m), 733 (s), 772 (m), 797 (w), 808 (w), 829 (s), 869 (w), 887 (m), 926 (w), 951 (w), 978 (s), 1003 (w), 1022 (m), 1045 (m), 1086 (w), 1113 (s), 1132 (w), 1159 (w), 1177 (m), 1196 (w), 1219 (m), 1266 (m), 1288 (s), 1308 (m), 1341 (m), 1356 (m), 1406 (m), 1439 (s), 1450 (s), 1468 (m), 1497 (m), 1558 (w), 1572 (m), 1622 (w), 1715 (m), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 390 (28000).

EA ber. für $C_{22}H_{15}F_2NOS$ [379.1]: C 69.64, H 3.98, N 3.69, S 8.45; gef.: C 69.37, H 4.04, N 3.46, S 8.14.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(perfluorphenyl)ethan-1-on (5bf)



$C_{22}H_{12}F_5NOS$

[433.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.125 g (0.189 mmol, 29 %) des Produktes **5bf** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 147 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.59 (s, 2 H), 6.43 (t, ^4J = 1.4 Hz, 1 H), 7.18 – 7.30 (m, 4 H), 7.31 – 7.39 (m, 2 H), 7.44 – 7.55 (m, 2 H), 7.89 – 7.92 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 50.0 (CH_2), 93.1 (CH), 112.5 (CH), 123.6 (CH), 124.7 (CH), 127.35 (m, C_{quart}), 127.44 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.8 (CH), 130.0 (CH), 130.4 (CH), 131.7 (CH), 135.7 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 140.6 (m, C_{quart}), 141.0 (m, C_{quart}), 163.5 (m, C_{quart}), 170.2 (C_{quart}), 174.4 (C_{quart}).

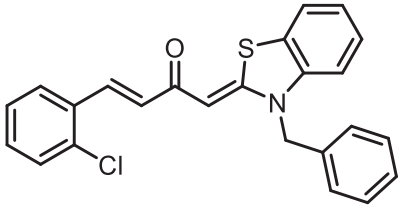
MALDI-TOF (*m/z*): 434.2 ($C_{22}H_{12}F_5NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (w), 637 (m), 685 (m), 698 (s), 721 (m), 745 (s), 760 (m), 770 (m), 797 (m), 808 (w), 826 (m), 864 (w), 910 (w), 926 (m), 980 (m), 1022 (m), 1061 (w), 1082 (m), 1092 (m), 1134 (w), 1159 (m), 1169 (m), 1202 (m), 1207 (m), 1261 (m), 1279 (m), 1302 (m), 1327 (m), 1350 (m), 1368 (w), 1393 (m), 1416 (w), 1452 (s), 1493 (m), 1589 (m), 1645 (w), 1667 (m), 1736 (m), 2930 (w), 2984 (w), 3034 (w), 3071 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 370 (25100).

EA ber. für $C_{22}H_{12}F_5NOS$ [433.1]: C 60.97, H 2.79, N 3.23, S 7.40; gef.: C 60.72, H 3.18, N 3.14, S 7.21.

(1*Z*)(3*E*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(4-chlorphenyl)but-3-en-2-on (5bg)



$C_{24}H_{18}ClNOS$

[403.08]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.142 g (0.352 mmol, 35 %) des Produktes **5bg** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 89 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.36.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.40 (s, 2 H), 6.29 (s, 1 H), 6.61 (d, ^3J = 7.2 Hz, 1 H), 7.03 – 7.34 (m, 11 H), 7.66 – 7.83 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 51.1 (CH_2), 93.0 (CH), 111.4 (CH), 111.7 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 126.5 (C_{quart}), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 130.8 (CH), 131.2 (CH), 132.0 (CH), 133.5 (CH), 134.4 (CH), 136.1 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 170.2 (C_{quart}), 171.8 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}).

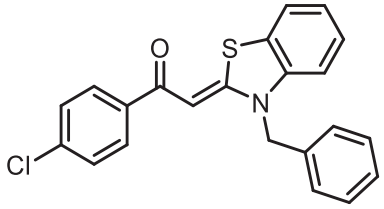
MALDI-TOF (*m/z*): 406.2 ($C_{24}H_{18}{}^{37}ClNOS+H^+$), 404.2 ($C_{24}H_{18}{}^{35}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (w), 637 (w), 665 (w), 679 (m), 698 (s), 731 (s), 745 (m), 806 (w), 822 (m), 858 (w), 876 (w), 903 (w), 920 (w), 941 (w), 968 (m), 1024 (m), 1070 (w), 1088 (w), 1130 (m), 1157 (m), 1180 (m), 1198 (m), 1258 (m), 1277 (m), 1300 (m), 1327 (m), 1354 (m), 1373 (m), 1393 (m), 1452 (s), 1468 (s), 1558 (w), 1574 (w), 1607 (w), 1651 (m), 1659 (m), 1728 (m), 2556 (w), 2849 (w), 2926 (w), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 360 (8400), 416 (6100).

EA ber. für $C_{24}H_{18}ClNOS$ [403.1]: C 71.37, H 4.49, N 3.47, S 7.94; gef.: C 71.14, H 4.41, N 3.71, S 8.02.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden-1-(4-chlor)phenylethan-1-on (5bh)



$C_{22}H_{16}ClNOS$

[377.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.332 g (0.881 mmol, 88 %) des Produktes **5bh** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 199 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.59 (s, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.20 – 7.45 (m, 10 H), 7.76 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.93 – 7.98 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.9 (CH_2), 88.1 (CH), 111.6 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 136.1 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}), 182.9 (C_{quart}).

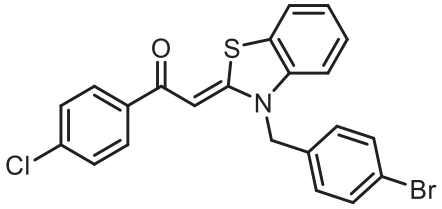
MALDI-TOF (*m/z*): 380.1 ($C_{22}H_{16}{}^{37}ClNOS+H^+$), 378.1 ($C_{22}H_{16}{}^{35}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 669 (w), 698 (s), 731 (s), 800 (w), 841 (m), 876 (m), 903 (m), 947 (w), 970 (w), 1013 (m), 1022 (m), 1042 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1107 (w), 1136 (w), 1161 (m), 1169 (m), 1198 (s), 1229 (m), 1265 (m), 1304 (m), 1329 (m), 1339 (m), 1362 (m), 1389 (m), 1406 (m), 1445 (s), 1560 (m), 1589 (m), 2560 (w), 2967 (w), 3034 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 387 (40000).

EA ber. für $C_{22}H_{16}ClNOS$ [377.1]: C 69.92, H 4.27, N 3.71, S 8.49; gef.: C 70.16, H 4.22, N 3.63, S 8.64.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-chlor)phenylethan-1-on (5bi)



$C_{22}H_{15}BrClNOS$

[454.97]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.376 g (0.826 mmol, 83 %) des Produktes **5bi** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 215 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.22.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.59 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.22 – 7.29 (m, 3 H), 7.34 – 7.43 (m, 4 H), 7.52 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 7.76 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.93 – 7.98 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.3 (CH_2), 88.1 (CH), 111.5 (CH), 122.3 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 132.9 (CH), 135.5 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

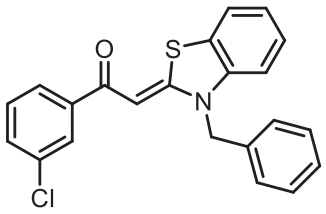
MALDI-TOF (*m/z*): 460.0 ($C_{22}H_{15}{}^{81}Br^{37}ClNOS+H^+$), 458.0 ($C_{22}H_{15}{}^{81}Br^{35}ClNOS+H^+$, $C_{22}H_{15}{}^{79}Br^{37}ClNOS+H^+$), 456.0 ($C_{22}H_{15}{}^{79}Br^{35}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (m), 660 (m), 673 (m), 689 (m), 696 (m), 708 (m), 719 (m), 739 (s), 754 (s), 789 (m), 800 (m), 818 (m), 837 (m), 880 (m), 908 (w), 924 (w), 961 (w), 997 (m), 1009 (m), 1022 (m), 1043 (m), 1069 (m), 1090 (m), 1134 (m), 1155 (m), 1173 (m), 1196 (m), 1231 (m), 1263 (m), 1290 (m), 1308 (m), 1331 (m), 1389 (m), 1433 (m), 1449 (s), 1466 (s), 1477 (m), 1497 (m), 1560 (m), 1589 (m), 2886 (w), 2945 (w), 2988 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 386 (39000).

EA ber. für $C_{22}H_{15}BrClNOS$ [455.0]: C 57.85, H 3.31, N 3.07, S 7.02; gef.: C 57.71, H 3.42, N 3.03, S 6.89.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3-chlorphenyl)ethan-1-on (5bj)



$C_{22}H_{16}ClNOS$

[377.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.256 g (0.679 mmol, 68 %) des Produktes **5bj** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 170 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.27.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.66 (s, 2 H), 6.97 (s, 1 H), 7.24 – 7.50 (m, 10 H), 7.81 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.93 (dt, ^3J = 7.2 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H), 7.68 (t, ^4J = 2.1 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 88.0 (CH), 111.8 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 126.3 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 130.8 (CH), 131.3 (CH), 134.8 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}).

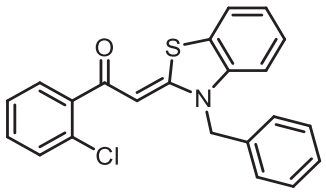
MALDI-TOF (*m/z*): 380.2 ($C_{22}H_{16}{}^{37}ClNOS+H^+$), 378.2 ($C_{22}H_{16}{}^{35}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 673 (m), 692 (m), 721 (m), 739 (s), 795 (m), 818 (m), 910 (m), 1024 (m), 1045 (m), 1069 (m), 1101 (w), 1155 (m), 1196 (s), 1227 (m), 1271 (w), 1292 (w), 1329 (m), 1416 (m), 1452 (s), 1477 (s), 1558 (m), 1593 (m), 3032 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 387 (39300).

EA ber. für $C_{22}H_{16}ClNOS$ [377.1]: C 69.93, H 4.27, N 3.71, S 8.48; gef.: C 70.12, H 4.40, N 3.71, S 8.48.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-chlorphenyl)ethan-1-on (5bk)



$C_{22}H_{16}ClNOS$

[377.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.197 g (0.522 mmol, 52 %) des Produktes **5bk** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 165 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.55 (s, 2 H), 6.47 (s, 1 H), 7.25 – 7.54 (m, 12 H), 7.84 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 92.5 (CH), 111.8 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 130.6 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 131.4 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 185.2 (C_{quart}).

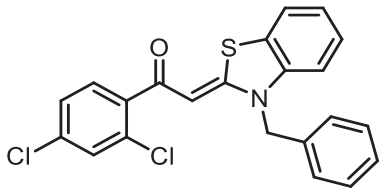
MALDI-TOF (*m/z*): 380.1 ($C_{22}H_{16}{}^{37}ClNOS+H^+$), 378.1 ($C_{22}H_{16}{}^{35}ClNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (m), 656 (m), 683 (m), 702 (w), 719 (s), 745 (s), 775 (m), 864 (m), 878 (m), 903 (m), 1026 (m), 1043 (m), 1072 (m), 1105 (m), 1130 (w), 1157 (m), 1179 (w), 1190 (m), 1200 (m), 1227 (m), 1260 (m), 1273 (m), 1298 (m), 1329 (m), 1346 (m), 1360 (m), 1385 (w), 1418 (w), 1429 (m), 1450 (s), 1470 (s), 1589 (m), 1599 (w), 2731 (w), 2853 (w), 2901 (w), 2972 (w), 2990 (w), 3022 (w), 3065 (w), 3088 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 370 (32600).

EA ber. für $C_{22}H_{16}ClNOS$ [377.1]: C 69.93, H 4.27, N 3.71, S 8.48; gef.: C 70.12, H 4.33, N 3.68, S 8.41.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2,4-dichlorphenyl)ethan-1-on (5bl)



$C_{22}H_{15}Cl_2NOS$

[411.03]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.156 g (0.380 mmol, 38 %) des Produktes **5bl** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 167 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.41.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.51 (s, 2 H), 6.44 (s, 1 H), 7.25 – 7.37 (m, 7 H), 7.40 – 7.45 (m, 3 H), 7.54 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.80 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.9 (CH_2), 92.3 (CH), 111.7 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 132.6 (CH), 135.8 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

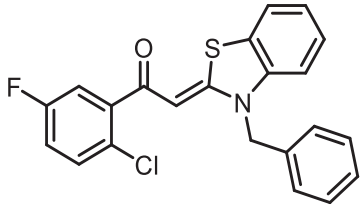
MALDI-TOF (*m/z*): 416.2 ($C_{22}H_{15}{}^{37}Cl_2NOS+H^+$), 414.2 ($C_{22}H_{15}{}^{37}Cl^{35}ClNOS+H^+$), 412.2 ($C_{22}H_{15}{}^{35}Cl_2NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 646 (m), 669 (m), 683 (m), 733 (s), 745 (s), 764 (s), 781 (m), 800 (w), 818 (m), 827 (m), 843 (w), 864 (m), 878 (m), 903 (m), 966 (w), 997 (w), 1024 (m), 1043 (m), 1072 (m), 1103 (m), 1138 (m), 1169 (w), 1192 (m), 1223 (m), 1252 (m), 1269 (m), 1300 (m), 1329 (m), 1381 (w), 1449 (s), 1545 (m), 1580 (m), 2961 (w), 3034 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 373 (42300).

EA ber. für $C_{22}H_{15}Cl_2NOS$ [411.0]: C 64.09, H 3.67, N 3.40, S 7.78; gef.: C 64.30, H 3.70, N 3.36, S 7.48.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-chlor-5-fluor)phenylethan-1-on (5bm)



$C_{22}H_{15}ClFNOS$

[395.05]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.239 g (0.605 mmol, 61 %) des Produktes **5bm** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 127 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.49.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.57 (s, 2 H), 6.50 (s, 1 H), 7.14 – 7.21 (m, 1 H), 7.25 – 7.38 (m, 7 H), 7.40 – 7.51 (m, 3 H), 7.85 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.8 (CH_2), 92.0 (CH), 111.9 (CH), 117.0 (d, $^2J_{CF}$ = 22.9 Hz, CH), 117.3 (CH), 117.9 (CH), 118.3 (CH), 123.4 (d, $^2J_{CF}$ = 22.2 Hz, CH), 124.2 (CH), 126.6 (d, $^4J_{CF}$ = 3.2 Hz,CH), 127.47 (CH), 127.53 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (d, $^3J_{CF}$ = 7.9 Hz, CH), 132.6 (CH), 132.8 (CH), 136.1 (d, $^2J_{CF}$ = 6.9 Hz, C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}), 162.6 (d, $^1J_{CF}$ = 245.8 Hz, C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

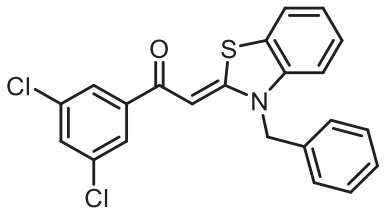
MALDI-TOF (*m/z*): 398.1 ($C_{22}H_{15}{}^{37}ClFNOS+H^+$), 396.1 ($C_{22}H_{15}{}^{35}ClFNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 619 (m), 638 (s), 671 (m), 692 (m), 719 (s), 741 (s), 770 (m), 791 (w), 799 (m), 620 (s), 841 (s), 885 (m), 943 (m), 972 (w), 997 (m), 1022 (m), 1045 (m), 1070 (m), 1098 (m), 1140 (w), 1169 (m), 1207 (m), 1229 (m), 1256 (m), 1279 (w), 1300 (m), 1315 (w), 1328 (m), 1346 (m), 1387 (m), 1406 (m), 1445 (s), 1566 (m), 1485 (s), 1568 (m), 1599 (m), 2320 (w), 2849 (w), 3090 (w), 3107 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 371 (37600).

EA ber. für $C_{22}H_{15}ClFNOS$ [395.1]: C 66.75, H 3.82, N 3.54, S 8.10; gef.: C 66.72, H 3.81, N 3.53, S 7.97.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3,5-dichlorphenyl)ethan-1-on (5bn)



$C_{22}H_{15}Cl_2NOS$

[411.03]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.165 g (0.401 mmol, 40 %) des Produktes **5bn** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 191 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.37.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.65 (s, 2 H), 6.95 (s, 1 H), 7.24 – 7.42 (m, 8 H), 7.49 (d, ^3J = 2.1 Hz, 1 H), 7.80 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.91 (d, ^4J = 2.1 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 87.9 (CH), 111.9 (CH), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 130.7 (CH), 135.7 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 163.9 (C_{quart}), 180.7 (C_{quart}).

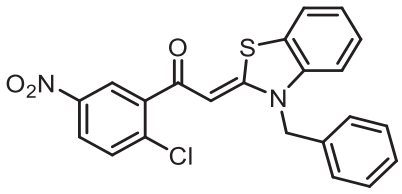
MALDI-TOF (*m/z*): 416.2 ($C_{22}H_{15}{}^{37}Cl_2NOS+H^+$), 414.2 ($C_{22}H_{15}{}^{37}Cl^{35}ClNOS+H^+$), 412.2 ($C_{22}H_{15}{}^{35}Cl_2NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 635 (m), 658 (m), 687 (m), 700 (s), 741 (s), 793 (m), 816 (m), 854 (m), 907 (m), 970 (w), 999 (w), 1022 (m), 1090 (m), 1128 (m), 1159 (m), 1188 (m), 1215 (m), 1238 (m), 1267 (w), 1285 (m), 1294 (m), 1327 (m), 1352 (m), 1373 (w), 1396 (w), 1408 (m); 1433 (m), 1454 (m), 1470 (m), 1489 (s), 1557 (m), 1601 (m), 1946 (w), 3034 (w), 3067 (w), 3088 (w), 3645 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 393 (35700).

EA ber. für $C_{22}H_{15}Cl_2NOS$ [411.0]: C 64.09, H 3.67, N 3.40, S 7.78; gef.: C 64.22, H 3.81, N 3.38, S 7.54.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-chlor-5-nitrophenyl)ethan-1-on (5bo)



$C_{22}H_{15}ClN_2O_3S$

[422.05]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.231 g (0.547 mmol, 55 %) des Produktes **5bo** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 174 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.22.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.57 (s, 2 H), 6.52 (s, 1 H), 7.26 – 7.38 (m, 6 H), 7.41 – 7.51 (m, 2 H), 7.69 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1 H), 7.84 – 7.87 (m, 1 H), 8.34 (d, ^3J = 8.8 Hz, ^4J = 2.8 Hz, 1 H), 8.34 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 50.0 (CH_2), 91.9 (CH), 112.0 (CH), 123.5 (CH), 124.4 (CH), 125.4 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 132.4 (CH), 135.7 (C_{quart}), 138.3 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 147.4 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}).

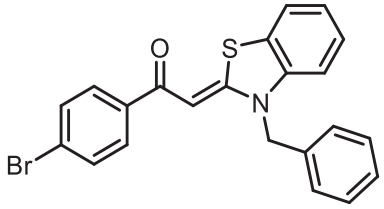
MALDI-TOF (*m/z*): 425.2 ($C_{22}H_{15}{}^{37}ClN_2O_3S+H^+$), 423.2 ($C_{22}H_{15}{}^{37}ClN_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 660 (m), 677 (m), 702 (s), 741 (s), 754 (m), 770 (m), 806 (m), 833 (m), 849 (m), 910 (m), 966 (w), 978 (w), 1003 (w), 1024 (m), 1042 (m), 1074 (w), 1099 (m), 1119 (m), 1155 (w), 1188 (m), 1211 (m), 1244 (m), 1261 (w), 1285 (w), 1296 (m), 1314 (w), 1327 (m), 1344 (s), 1381 (w), 1408 (m), 1452 (m), 1470 (s), 1479 (s), 1522 (m), 1587 (m), 1607 (w), 1667 (w), 1927 (w), 2860 (w), 2957 (w), 3069 (w), 3105 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 269 (17100), 372 (31400).

EA ber. für $C_{22}H_{15}ClN_2O_3S$ [422.1]: C 62.49, H 3.58, N 6.62, S 7.58; gef.: C 62.68, H 3.68, N 6.53, S 7.61.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-bromphenyl)ethan-1-on (5bp)



$C_{22}H_{16}BrNOS$

[421.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.370 g (0.879 mmol, 88 %) des Produktes **5bp** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 217 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.20.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.60 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.23 – 7.39 (m, 8 H), 7.57 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H), 7.77 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.89 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 88.0 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.5 (C_{quart}), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 132.2 (CH), 132.8 (CH), 136.0 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}).

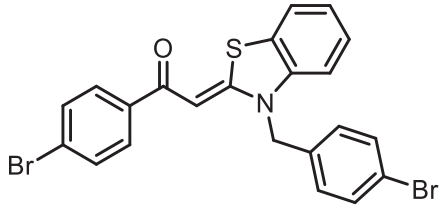
MALDI-TOF (*m/z*): 424.1 ($C_{22}H_{16}{}^{81}BrNOS+H^+$), 422.1 ($C_{22}H_{16}{}^{79}Br_2NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 650 (m), 675 (m), 689 (s), 714 (m), 748 (s), 795 (w), 827 (w), 837 (m), 870 (s), 899 (m), 939 (w), 999 (m), 1009 (m), 1026 (m), 1047 (m), 1070 (m), 1092 (m), 1136 w), 1177 (m), 1192 (m), 1227 (m), 1272 (m), 1294 (m), 1308 (m), 1327 (m), 1340 (m), 1354 (m), 1385 (m), 1449 (s), 1474 (s), 1491 (s), 1558 (m), 1587 (m), 2594 (w), 2886 (w), 2999 (w), 3059 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 388 (38400).

EA ber. für $C_{22}H_{16}BrNOS$ [421.0]: C 62.56, H 3.82, N 3.32, S 7.59; gef.: C 62.86, H 3.90, N 3.21, S 7.80.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-bromphenyl)ethan-1-on (5bq)



$C_{22}H_{15}Br_2NOS$

[500.92]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.273 g (0.545 mmol, 55 %) des Produktes **5bq** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 199 °C.

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

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.59 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.24 – 7.28 (m, 3 H), 7.35 – 7.41 (m, 2 H), 7.48 – 7.52 (m, 2 H), 7.53 – 7.58 (m, 2 H), 7.77 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 7.89 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 88.0 (CH), 111.5 (CH), 122.2 (CH), 123.3 (CH), 124.1 (CH), 125.8 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 132.2 (CH), 132.8 (CH), 135.5 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

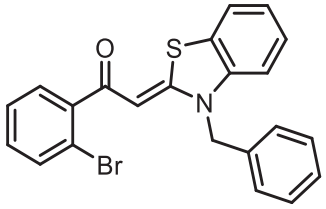
MALDI-TOF (*m/z*): 503.9 ($C_{22}H_{15}{}^{81}Br_2NOS+H^+$), 501.9 ($C_{22}H_{15}{}^{81}Br^{79}BrNOS+H^+$), 499.9 ($C_{22}H_{15}{}^{79}Br_2NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 658 (m), 673 (m), 689 (m), 706 (m), 739 (s), 752 (s), 789 (m), 800 (m), 816 (m), 837 (m), 880 (s), 924 (w), 937 (w), 962 (w), 995 (w), 1009 (m), 1022 (m), 1043 (m), 1070 (s), 1090 (m), 1105 (w), 1130 (w), 1153 (w), 1175 (m), 1196 (m), 1232 (m), 1263 (w), 1277 (w), 1290 (m), 1304 (w), 1333 (m), 1385 (m), 1396 (m), 1450 (s), 1466 (s), 1495 (m), 1557 (m), 1589 (m), 2382 (w), 2945 (w), 2984 (w), 3065 (w), 3084 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 387 (36800).

EA ber. für $C_{22}H_{15}Br_2NOS$ [500.9]: C 52.72, H 3.02, N 2.79, S 6.40; gef.: C 52.92, H 3.15, N 2.61, S 6.52.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-bromphenyl)ethan-1-on (5br)



$C_{22}H_{16}BrNOS$

[421.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.226 g (0.537 mmol, 54 %) des Produktes **5br** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 172 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.39.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 5.55 (s, 2 H), 6.40 (s, 1 H), 7.26 – 7.48 (m, 11 H), 7.59 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 1 H), 7.84 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 92.1 (CH), 111.8 (CH), 120.0 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 131.3 (CH), 134.1 (CH), 136.2 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 186.3 (C_{quart}).

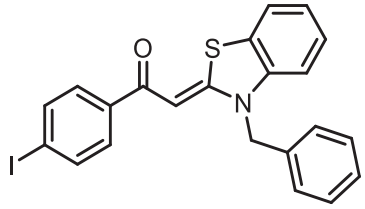
MALDI-TOF (*m/z*): 424.2 ($C_{22}H_{16}{}^{81}BrNOS+H^+$), 422.2 ($C_{22}H_{16}{}^{79}BrNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 635 (m), 654 (m), 667 (m), 687 (m), 710 (s), 729 (m), 746 (s), 775 (m), 793 (w), 808 (w), 839 (w), 866 (m), 874 (m), 908 (m), 932 (w), 951 (w), 978 (w), 989 (w), 1024 (m), 1072 (m), 1101 (m), 1140 (w), 1157 (m), 1198 (m), 1221 (m), 1258 (m), 1302 (m), 1331 (m), 1352 (m), 1373 (w), 1393 (m), 1418 (s), 1423 (s), 1557 (w), 1585 (m), 2793 (w), 2851 (w), 2920 (w), 3021 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 369 (35800).

EA ber. für $C_{22}H_{16}BrNOS$ [421.0]: C 62.57, H 3.82, N 3.32, S 7.59; gef.: C 62.77, H 4.06, N 3.41, S 7.80.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-iodphenyl)ethan-1-on (5bs)



$C_{22}H_{16}INOS$

[469.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.304 g (0.879 mmol, 65 %) des Produktes **5bs** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 238°C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.37.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.58 (s, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 7.23 – 7.37 (m, 8 H), 7.71 – 7.78 (m, 5 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 87.9 (CH), 98.3 (C_{quart}), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.6 (C_{quart}), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 136.0 (CH), 138.2 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

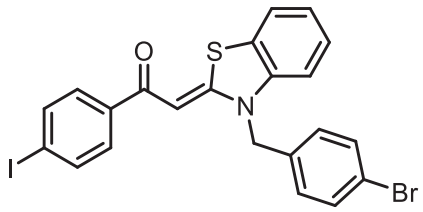
MALDI-TOF (*m/z*): 470.0 ($C_{22}H_{16}INOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 689 (m), 710 (m), 748 (s), 835 (m), 870 (s), 901 (m), 1005 (s), 1026 (m), 1047 (s), 1067 (s), 1082 (m), 1138 (m), 1179 (m), 1190 (m), 1231 (m), 1271 (m), 1292 (m), 1308 (m), 1327 (m), 1341 (m), 1350 (m), 1383 (m), 1408 (m), 1449 (s), 1474 (s), 1489 (s), 1549 (m), 1582 (m), 2886 (m), 2901 (m), 2972 (m), 3059 (m), 3653 (m), 3676 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 389 (88600).

EA ber. für $C_{22}H_{16}BrNOS$ [469.0]: C 56.30, H 3.44, N 2.98, S 6.83; gef.: C 56.25, H 3.31, N 2.93, S 6.81.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-iodphenyl)ethan-1-on (5bt)



$C_{22}H_{15}BrINOS$

[546.91]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.324 g (0.592 mmol, 59 %) des Produktes **5bt** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 236 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.43.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.51 (s, 2 H), 6.73 (s, 1 H), 7.20 – 7.23 (m, 3 H), 7.26 – 7.27 (m, 1 H), 7.32 – 7.35 (m, 1 H), 7.47 – 7.49 (m, 2 H), 7.66 – 7.68 (m, 2 H), 7.70 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 7.72 – 7.74 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 87.8 (CH), 98.7 (C_{quart}), 111.1 (CH), 122.4 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 132.7 (CH), 134.9 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}).

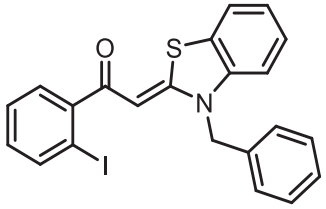
MALDI-TOF (*m/z*): 549.9 ($C_{22}H_{15}{}^{81}BrOS+H^+$), 547.9 ($C_{22}H_{15}{}^{79}BrINOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 658 (m), 675 (m), 692 (m), 704 (m), 719 (s), 739 (s), 748 (s), 793 (m), 808 (m), 835 (m), 878 (s), 920 (m), 941 (m), 953 (m), 1003 (m), 1022 (m), 1047 (m), 1067 (m), 1088 (m), 1107 (m), 1136 (m), 1152 (m), 1180 (m), 1194 (m), 1223 (m), 1261 (m), 1290 (m), 1304 (m), 1329 (m), 1375 (m), 1395 (m), 1433 (m), 1449 (m), 1487 (m), 1580 (m), 2380 (w), 2882 (w), 3090 (w), 2198 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 389 (70100).

EA ber. für $C_{22}H_{15}BrINOS$ [546.9]: C 48.20, H 2.76, N 2.55, S 5.85; gef.: C 47.94, H 2.92, N 2.64, S 5.68.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-iodphenyl)ethan-1-on (5bu)



$C_{22}H_{16}INOS$

[469.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.237 g (0.505 mmol, 51 %) des Produktes **5bu** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 147°C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.32.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.56 (s, 2 H), 6.35 (s, 1 H), 7.05 – 7.17 (m, 2 H), 7.23 – 7.36 (m, 7 H), 7.40 – 7.55 (m, 2 H), (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 1 H), 7.88 – 7.90 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 91.4 (CH), 111.8 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (C_{quart}), 129.77 (CH), 129.79 (CH), 129.9 (CH), 131.0 (C_{quart}), 131.2 (CH), 136.2 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 170.2 (C_{quart}), 188.1 (C_{quart}).

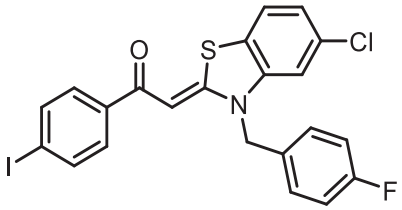
MALDI-TOF (*m/z*): 470.1 ($C_{22}H_{16}INOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 635 (m), 671 (m), 696 (s), 721 (m), 731 (s), 743 (s), 777 (w), 806 (w), 876 (m), 905 (m), 949 (w), 972 (w), 1001 (w), 1013 (m), 1040 (m), 1069 (m), 1082 (w), 1099 (m), 1125 (w), 1136 (w), 1157 (w), 1192 (m), 1221 (m) 1240 (w), 1258 (m), 1296 (m), 1329 (m), 1356 (m), 1391 (m), 1447 (s), 1466 (s), 1557 (w), 1582 (m), 1593 (m), 1651 (m), 1659 (m), 1721 (w), 2741 (w), 2872 (w), 2922 (w), 3028 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 370 (32700).

EA ber. für $C_{22}H_{16}INOS$ [469.0]: C 56.30, H 3.44, N 2.98, S 6.83; gef.: C 56.17, H 3.36, N 2.95, S 6.73.

(*Z*)-2-(5-Chlor-3-(4-fluorbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-iodphenyl)ethan-1-on (5bv)



$C_{22}H_{14}ClFINOS$

[520.95]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.140 g (0.269 mmol, 59 %) des Produktes **5bv** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 228 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.51.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.60 (s, 2 H), 6.89 (d, ^3J = 11.8 Hz, 1 H), 7.07 – 7.14 (m, 2 H), 7.23 – 7.41 (m, 4 H), 7.72 – 7.81 (m, 5 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 88.6 (CH), 98.7 (C_{quart}), 111.5 (CH), 116.4 (CH), 116.7 (d, $^3J_{CF}$ = 22.2 Hz, CH), 123.3 (CH), 123.9 (d, $^3J_{CF}$ = 8.2 Hz, CH), 127.6 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.9 (CH), 133.3 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.3 (CH), 142.1 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

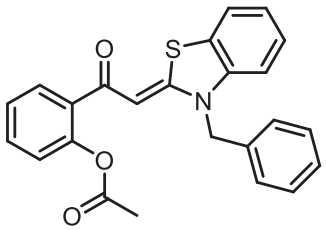
MALDI-TOF (*m/z*): 522.0 ($C_{22}H_{14}ClFINOS+H^+$), 488.1 ($C_{22}H_{14}FINOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 702 (m), 745 (s), 758 (m), 818 (m), 827 (m), 851 (m), 872 (m), 887 (s), 984 (m), 1003 (m), 1038 (m), 1057 (m), 1090 (m), 1140 (w), 1155 (m), 1179 (m), 1225 (m), 1281 (w), 1346 (w), 1373 (w), 1418 (m), 1435 (m), 1452 (m), 1476 (s), 1489 (s), 1557 (m), 1580 (m), 1605 (m), 2886 (w), 2972 (w), 3069 (w), 3096 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 266 (28900), 389 (45700).

EA ber. für $C_{22}H_{14}ClFINOS$ [521.0]: C 50.64, H 2.70, N 2.68, S 6.14; gef.: C 50.94, H 2.83, N 2.81, S 6.42.

(*Z*)-2-(2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)phenylacetat (5bw)



$C_{24}H_{19}NO_3S$

[401.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.252 g (0.628 mmol, 63 %) des Produktes **5bw** und 0.095 g (0.265 mmol, 27 %) des Produktes **5bx** beide in Form gelber Feststoffe.

Smp: 138 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.23.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 2.02 (s, 3 H), 5.55 (s, 2 H), 6.55 (s, 1 H), 7.09 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.24 – 7.32 (m, 5 H), 7.34 – 7.47 (m, 5 H), 7.72 (dd, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 1 H), 7.82 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 20.9 (CH_3), 49.7 (CH_2), 91.3 (CH), 111.6 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 124.4 (CH), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 131.6 (CH), 135.0 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 169.6 (C_{quart}), 183.9 (C_{quart}).

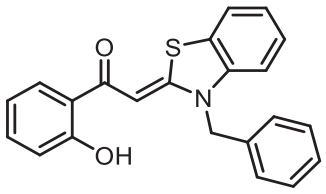
MALDI-TOF (*m/z*): 402.3 ($C_{24}H_{19}NO_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 654 (m), 667 (m), 719 (m), 735 (m), 743 (m), 824 (m), 866 (m), 880 (m), 907 (m), 978 (w), 1011 (m), 1024 (m), 1042 (m), 1061 (m), 1086 (m), 1109 (m), 1157 (m), 1180 (s), 1213 (m), 1267 (m), 1302 (m), 1329 (m), 1362 (m), 1435 (s), 1454 (s), 1595 (m), 1755 (m), 2872 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 376 (33800).

EA ber. für $C_{24}H_{19}NO_3S$ [401.1]: C 71.80, H 4.77, N 3.49, S 7.99; gef.: C 71.77, H 4.82, N 3.59, S 8.28.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-hydroxyphenyl)ethan-1-on (5bx)



$C_{22}H_{17}NO_2S$

[359.10]

Smp: 232 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.69 (s, 2 H), 6.73 – 6.84 (m, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.28 – 7.41 (m, 7 H), 7.43 – 7.49 (m, 2 H), 7.78 – 7.86 (m, 2 H), 13.60 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.9 (CH_2), 87.5 (CH), 112.2 (CH), 118.7 (CH), 118.9 (CH), 121.2 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.4 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 134.3 (CH), 135.9 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 188.2 (C_{quart}).

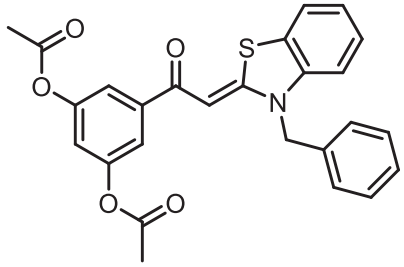
MALDI-TOF (*m/z*): 360.3 ($C_{22}H_{17}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 637 (m), 669 (m), 687 (w), 704 (s), 719 (m), 745 (s), 800 (m), 827 (m), 841 (m), 885 (m), 968 (w), 976 (m), 1018 (m), 1063 (w), 1086 (w), 1132 (m), 1155 (m), 1192 (m), 1211 (m), 1242 (m), 1260 (w), 1273 (m), 1287 (m), 1296 (m), 1312 (m), 1325 (m), 1344 (m), 1385 (w), 1410 (w), 1439 (m), 1466 (m), 1481 (s), 1495 (m), 1510 (m), 1557 (m), 1589 (m), 1614 (w), 2679 (w), 2723 (w), 2749 (w), 2812 (w), 2841 (w), 3028 (w), 3113 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 256 (14900), 388 (43400), 401 (44500).

EA ber. für $C_{22}H_{17}NO_2S$ [359.1]: C 73.51, H 4.77, N 3.90, S 8.92; gef.: C 73.17, H 4.67, N 3.84, S 8.74.

(*Z*)-5-(2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)-1,3-phenylendiacetat (5by)



$C_{26}H_{21}NO_5S$

[459.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.150 g (0.326 mmol, 33 %) des Produktes **5by** und 0.095 g (0.265 mmol, 27 %) des Produktes **5bz** beide in Form gelber Feststoffe.

Smp: 169 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.14.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.99 (s, 3 H), 2.27 (s, 3 H), 5.56 (s, 2 H), 6.56 (s, 1 H), 7.11 – 7.14 (m, 1 H), 7.19 (d, ^4J = 2.8 Hz, 1 H), 7.21 – 7.33 (m, 4 H), 7.34 – 7.44 (m, 4 H), 7.47 (d, ^4J = 2.8 Hz, 1 H), 7.83 (dt, ^3J = 7.2 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 20.8 (CH_3), 20.9 (CH_3), 49.8 (CH_2), 91.1 (CH), 111.8 (CH), 123.3 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 136.0 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 146.6 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 169.6 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}).

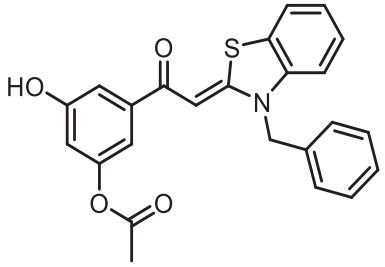
MALDI-TOF (*m/z*): 460.2 ($C_{26}H_{21}NO_5S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 667 (m), 692 (m), 721 (m), 737 (m), 760 (m), 797 (m), 808 (w), 827 (m), 847 (m), 851 (m), 881 (m), 903 (m), 910 (m), 953 (m), 1013 (m), 1047 (m), 1070 (w), 1080 (w), 1107 (w), 1126 (m), 1157 (s), 1182 (s), 1206 (s), 1254 (w), 1271 (w), 1300 (w), 1329 (m), 1346 (m), 1354 (m), 1366 (m), 1410 (m), 1452 (s), 1557 (m), 1751 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 269 (38700), 379 (41100).

EA ber. für $C_{26}H_{21}NO_5S$ [459.1]: C 67.96, H 4.61, N 3.05, S 6.98; gef.: C 67.95, H 4.64, N 2.98, S 6.85.

(*Z*)-3-(2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)-5-hydroxyphenylacetat (5bz)



$C_{24}H_{19}NO_4S$

[417.10]

Smp: 235 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 2.20 (s, 3 H), 5.67 (s, 2 H), 6.82 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 7.02 – 7.08 (m, 1 H), 7.18 – 7.55 (m, 9 H), 7.85 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1 H), 13.54 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 20.9 (CH_3), 47.3 (CH_2), 87.5 (CH), 112.3 (CH), 119.0 (CH), 120.9 (CH), 121.9 (CH), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 124.5 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.5 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 132.2 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 169.5 (C_{quart}), 178.8 (C_{quart}), 183.7 (C_{quart}).

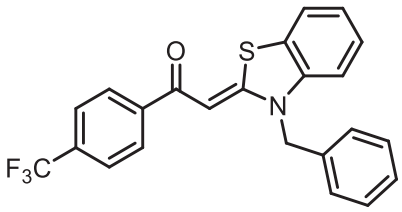
MALDI-TOF (*m/z*): 418.3 ($C_{24}H_{19}NO_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 645 (m), 677 (m), 695 (m), 722 (m), 737 (m), 760 (m), 797 (m), 808 (w), 827 (m), 847 (m), 850 (m), 871 (m), 901 (m), 913 (m), 943 (m), 1011 (m), 1047 (m), 1070 (w), 1080 (w), 1100 (w), 1122 (m), 1147 (s), 1161 (s), 1202 (s), 1251 (w), 1269 (w), 1301 (w), 1327 (m), 1341 (m), 1354 (m), 1366 (m), 1385 (w), 1410 (w), 1439 (m), 1466 (m), 1481 (s), 1495 (m), 1555 (m), 1766 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 271, 357 (9200), 392 (10400).

EA ber. für $C_{24}H_{19}NO_4S$ [417.1]: C 69.05, H 4.59, N 3.36, S 7.68; gef.: C 68.88, H 4.49, N 3.27, S 7.66.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethan-1-on (5ca)[221]



$C_{23}H_{16}F_3NOS$

[411.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.207 g (0.504 mmol, 50 %) des Produktes **5ca** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 165 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.25.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.60 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.21 – 7.44 (m, 8 H), 7.73 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.80 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 8.14 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 88.1 (CH), 111.6 (CH), 122.2 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 125.9 (CH), 125.7 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.3 (C_{quart}), 129.6 (CH), 132.2 (CH), 132.4 (C_{quart}), 132.8 (CH), 135.4 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

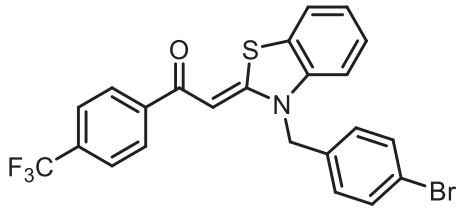
MALDI-TOF (*m/z*): 412.1 ($C_{23}H_{16}F_3NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (w), 637 (m), 667 (m), 675 (m), 698 (s), 710 (s), 739 (s), 750 (m), 768 (s), 802 (w), 814 (w), 831 (m), 862 (s), 876 (m), 914 (m), 934 (w), 951 (w), 964 (m), 1003 (m), 1015 (s), 1026 (m), 1064 (s), 1090 (m), 1105 (s), 1165 (s), 1223 (m), 1265 (m), 1308 (s), 1323 (s), 1354 (m), 1391 (m), 1406 (m), 1454 (s), 1468 (s), 1512 (m), 1564 (m), 1582 (w), 1601 (w), 1651 (w), 1661 (m), 2382 (w), 2733 (w), 2930 (w), 3015 (w), 3030 (w), 3061 (w), 3088 (w), 3127 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 391 (31800).

EA ber. für $C_{23}H_{16}F_3NOS$ [411.1]: C 67.14, H 3.92, N 3.40, S 7.79; gef.: C 67.44, H 3.96, N 3.38, S 8.09.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(trifluormethyl)-phenyl)ethan-1-on (5cb)[221]



$C_{23}H_{15}BrF_3NOS$

[489.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.352 g (0.720 mmol, 72 %) des Produktes **5cb** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 209 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.26.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.26 – 7.28 (m, 3 H), 7.39 – 7.40 (m, 2 H), 7.51 – 7.53 (m, 2 H), 7.72 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H), 7.79 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.14 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 88.3 (CH), 111.7 (CH), 122.2 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.5 (CH), 132.2 (CH), 132.4 (C_{quart}), 132.8 (CH), 135.4 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

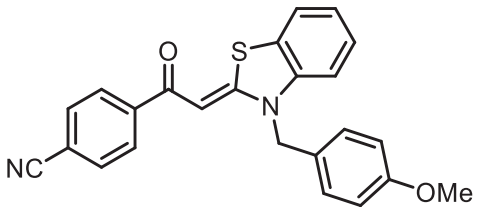
MALDI-TOF (*m/z*): 492.1 ($C_{23}H_{15}{}^{81}BrF_3NOS+H^+$), 490.1 ($C_{23}H_{15}{}^{79}BrF_3NOS^+ + H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (m), 656 (m), 702 (s), 745 (s), 770 (s), 791 (m), 800 (m), 818 (m), 831 (m), 851 (s), 881 (m), 930 (m), 939 (m), 957 (m), 966 (m), 997 (m), 1011 (s), 1024 (m), 1043 (m), 1063 (s), 1090 (m), 1105 (s), 1115 (s), 1157 (m), 1186 (m), 1198 (m), 1227 (m), 1265 (m), 1296 (m), 1308 (m), 1321 (m), 1396 (m), 1433, (m), 1452 (m), 1468 (m), 1485 (s), 1514 (m), 1564 (m), 1603 (w), 2637 (w), 2889 (w), 2955 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 390 (36600).

EA ber. für $C_{23}H_{15}BrF_3NOS$ [489.0]: C 56.34, H 3.08, N 2.86, S 6.54; gef.: C 56.57, H 3.17, N 2.78, S 6.63.

(*Z*)-4-(2-(4-Methoxybenzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5cc)



$C_{24}H_{18}N_2O_2S$

[398.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.169 g (0.425 mmol, 43 %) des Produktes **5cc** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 178 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.37.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.75 (s, 3 H), 5.56 (s, 2 H), 6.85 – 6.91 (m, 2 H), 6.97 (s, 1 H), 7.23 – 7.32 (m, 3 H), 7.38 – 7.48 (m, 2 H), 7.78 – 7.82 (m, 3 H), 8.12 – 8.16 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.4 (CH_2), 55.5 (CH_3), 88.4 (CH), 112.0 (CH), 114.6 (C_{quart}), 115.1 (CH), 119.0 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.1 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 132.9 (CH), 140.8 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}).

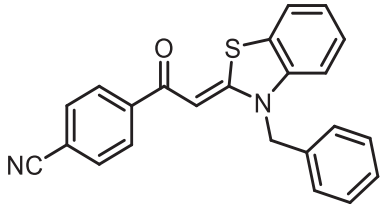
MALDI-TOF (*m/z*): 399.2 ($C_{24}H_{18}N_2O_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (w), 650 (m), 681 (m), 712 (m), 743 (s), 764 (s), 799 (m), 818 (m), 839 (m), 880 (m), 922 (w), 966 (w), 1016 (m), 1026 (m), 1047 (m), 1069 (m), 1092 (m), 1107 (m), 1123 (w), 1155 (w), 1173 (m), 1198 (m), 1233 (m), 1244 (s), 1267 (m), 1290 (m), 1310 (m), 1329 (m), 1344 (m), 1404 (m), 1420 (m), 1437 (m), 1460 (s), 1508 (m), 1559 (w), 1595 (w), 1611 (w), 1659 (w), 2226 (w), 2594 (w), 2828 (w), 2891 (w), 2911 (w), 3069 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 254 (13600), 410 (14300).

EA ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2S$ [398.1]: C 72.34, H 4.55, N 7.03, S 8.05; gef.: C 72.12, H 4.75, N 6.77, S 7.91.

(*Z*)-4-(2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5cd)



$C_{23}H_{16}N_2OS$

[368.10]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 226 mg (0.655 mmol, 66 %) des Produktes **5cd** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 198 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.08.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.65 (s, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 7.23 – 7.47 (m, 8 H), 7.76 – 7.82 (m, 3 H), 8.12 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.9 (CH_2), 88.5 (CH), 112.0 (CH), 114.7 (C_{quart}), 119.1 (C_{quart}), 123.5 (CH), 124.3 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.7 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 133.0 (CH), 136.3 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 163.8 (C_{quart}), 182.2 (C_{quart}).

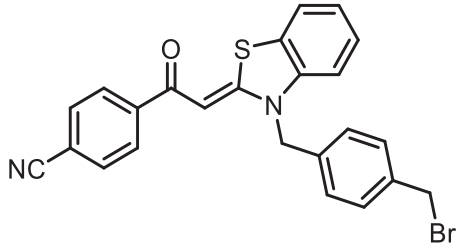
EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 348 ($[C_{23}H_{16}N_2OS]^+$, 16), 257 (13), 238 ($[C_{15}H_{12}NS]^+$, 21), 224 ($[C_{14}H_{10}NS]^+$, 17), 215 (12), 214 ($[C_{12}H_8NOS]^+$, 18), 136 ($[C_7H_6NS]^+$, 13), 91 ($[C_7H_6]^+$, 100), 65 ($[C_5H_5]^+$, 11).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (w), 638 (m), 665 (w), 677 (m), 698 (s), 723 (m), 743 (s), 781 (w), 812 (w), 831 (w), 847 (m), 874 (m), 914 (w), 932 (w), 972 (w), 1003 (w), 1018 (m), 1042 (w), 1067 (w), 1088 (w), 1113 (w), 1132 (w), 1157 (w), 1177 (m), 1192 (m), 1223 (m), 1261 (w), 1283 (w), 1296 (w), 1317 (w), 1329 (m), 1354 (w), 1406 (m), 1452 (s), 1508 (m), 1555 (w), 1595 (w), 1665 (w), 2222 (w), 3030 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 397 (43600).

EA ber. für $C_{23}H_{16}N_2OS$ [368.1]: C 74.98, H 4.28, N 7.60, S 8.70; gef.: C 74.92, H 4.43, N 7.34, S 8.65.

(*Z*)-4-(2-(3-(4-(Brommethyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5ce)



$C_{24}H_{17}BrN_2OS$

[460.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.295 g (0.641 mmol, 64 %) des Produktes **5ce** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 177 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 4.44 (s, 2 H), 5.62 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.25 – 7.33 (m, 4 H), 7.39 – 7.43 (m, 3 H), 7.75 – 7.81 (m, 3 H), 8.11 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H).

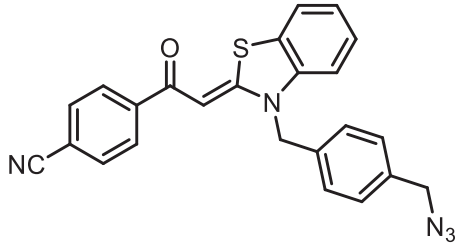
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 46.4 (CH_2), 49.7 (CH_2), 88.4 (CH), 111.8 (CH), 114.6 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 130.1 (CH), 132.9 (CH), 134.8 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 463.1 ($C_{24}H_{17}{}^{81}BrN_2OS+H^+$), 461.1 ($C_{24}H_{17}{}^{79}BrN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (m), 677 (w), 689 (m), 706 (m), 746 (s), 808 (m), 837 (m), 851 (m), 876 (m), 970 (w), 1016 (m), 1037 (w), 1067 (m), 1088 (m), 1101 (m), 1138 (w), 1155 (w), 1177 (m), 1190 (m), 1223 (m), 1260 (w), 1294 (w), 1325 (m), 1350 (w), 1404 (m), 1454 (s), 1476 (s), 1504 (m), 1557 (m), 1599 (m), 2224 (m), 2870 (w), 2926 (w), 2970 (w).

EA ber. für $C_{24}H_{17}BrN_2OS$ [460.0]: C 62.48, H 3.71, N 6.07, S 6.95; gef.: C 62.21, H 4.00, N 6.23, S 6.88.

(*Z*)-4-(2-(3-(4-(Azidomethyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5cf)



$C_{24}H_{17}N_5OS$

[423.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.387 g (0.891 mmol, 45 %) des Produktes **5cf** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 151 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 4.42 (s, 2 H), 5.71 (s, 2 H), 7.03 (s, 1 H), 7.27 – 7.50 (m, 7 H), 7.81 – 7.88 (m, 3 H), 8.16 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H).

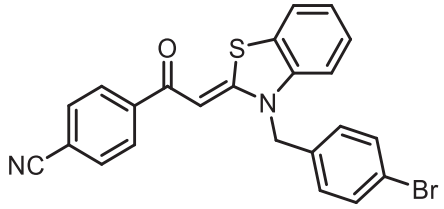
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 46.4 (CH_2), 49.7 (CH_2), 88.4 (CH), 111.8 (CH), 114.6 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 130.1 (CH), 132.9 (CH), 134.8 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 424.3 ($C_{24}H_{17}N_5OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 706 (m), 721 (m), 745 (s), 810 (w), 837 (w), 851 (m), 878 (m), 974 (w), 984 (w), 1018 (m), 1038 (m), 1067 (m), 1088 (m), 1111 (w), 1138 (w), 1155 (w), 1177 (m), 1190 (m), 1223 (m), 1260 (m), 1296 (m), 1329 (m), 1352 (w), 1395 (m), 1406 (m), 1454 (s), 1506 (m), 1557 (m), 1599 (m), 2093 (m), 2162 (w), 2223 (w), 2887 (w), 2972 (w), 2988 (w).

EA ber. für $C_{24}H_{17}N_5OS$ [423.1]: C 68.07, H 4.05, N 16.54, S 7.57; gef.: C 67.99, H 4.43, N 16.36, S 7.29.

(*Z*)-4-(2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5cg)



$C_{23}H_{15}BrN_2OS$

[446.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.251 g (0.563 mmol, 56 %) des Produktes **5cg** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 250 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.20.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 5.67 (s, 2 H), 7.04 (s, 1 H), 7.16 – 7.27 (m, 3 H), 7.36 – 7.52 (m, 5 H), 7.85 – 7.91 (m, 2 H), 8.13 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 47.8 (CH_2), 87.7 (CH), 111.4 (CH), 113.0 (C_{quart}), 118.6 (C_{quart}), 120.7 (CH), 122.8 (CH), 123.4 (C_{quart}), 126.1 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 131.7 (CH), 134.9 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 181.0 (C_{quart}).

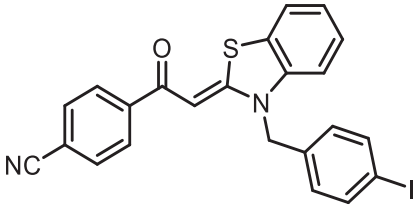
MALDI-TOF (*m/z*): 448.1 ($C_{23}H_{15}{}^{81}BrN_2OS+H^+$), 446.1 ($C_{23}H_{15}{}^{79}BrN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 662 (m), 681 (w), 716 (m), 750 (s), 766 (s), 791 (w), 818 (m), 841 (m), 856 (m), 881 (s), 934 (w), 1009 (m), 1045 (w), 1069 (m), 1092 (m), 1111 (w), 1134 (w), 1161 (w), 1174 (w), 1198 (m), 1229 (m), 1267 (w), 1290 (w), 1327 (m), 1337 (m), 1395 (m), 1447 (s), 1472 (s), 1501 (m), 1555 (m), 1594 (m), 2226 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 397 (31500).

EA ber. für $C_{23}H_{15}BrN_2OS$ [446.0]: C 61.75, H 3.38, N 6.26, S 7.17; gef.: C 61.46, H 3.29, N 6.01, S 7.13.

(*Z*)-4-(2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5ch)



$C_{23}H_{15}IN_2OS$

[493.99]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.794 g (1.61 mmol, 32 %) des Produktes **5ch** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 235 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.39.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.06 – 7.15 (m, 2 H), 7.24 – 7.35 (m, 1 H), 7.38 – 7.46 (m, 2 H), 7.64 – 7.82 (m, 5 H), 8.09 – 8.14 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.3 (CH_2), 88.4 (CH), 111.7 (CH), 114.7 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.3 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 132.3 (C_{quart}), 132.9 (CH), 135.9 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.8 (CH), 140.6 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}).

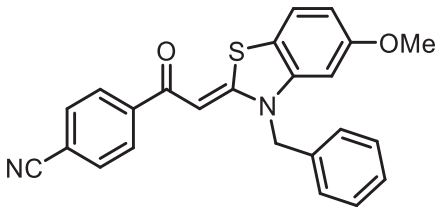
MALDI-TOF (*m/z*): 495.1 ($C_{23}H_{15}IN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 660 (m), 681 (w), 698 (w), 716 (m), 750 (s), 766 (s), 785 (m), 799 (m), 820 (m), 841 (m), 856 (m), 881 (s), 932 (w), 978 (w), 1005 (m), 1045 (m), 1057 (m), 1069 (m), 1092 (m), 1111 (m), 1159 (w), 1175 (m), 1198 (m), 1229 (m), 1265 (w), 1292 (m), 1038 (w), 1327 (m), 1393 (m), 1447 (s), 1474 (s), 1501 (m), 1555 (m), 1593 (m), 1711 (w), 1900 (w), 2224 (w), 3042 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 401 (25200).

EA ber. für $C_{23}H_{15}IN_2OS$ [494.0]: C 55.88, H 3.06, N 5.67, S 6.49; gef.: C 55.83, H 3.29, N 5.26, S 6.79.

(*Z*)-4-(2-(3-Benzyl-5-methoxybenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5ci)



$C_{24}H_{18}N_2O_2S$

[398.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.191 g (0.480 mmol, 48 %) des Produktes **5ci** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 200 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.82 (s, 3 H), 5.61 (s, 2 H), 6.87 – 6.91 (m, 2 H), 6.99 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1 H), 7.28 – 7.39 (m, 5 H), 7.66 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.75 – 7.79 (m, 2 H), 8.07 – 8.11 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 56.1 (CH_3), 88.5 (CH), 97.9 (CH), 111.2 (CH), 114.5 (C_{quart}), 119.0 (C_{quart}), 119.2 (C_{quart}), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 132.9 (CH), 136.0 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 164.7 (C_{quart}), 181.6 (C_{quart}).

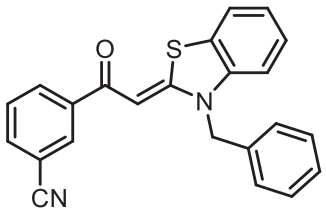
MALDI-TOF (*m/z*): 399.2 ($C_{24}H_{18}N_2O_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (w), 687 (m), 698 (m), 714 (m), 739 (m), 762 (m), 787 (m), 831 (m), 853 (m), 899 (m), 924 (m), 1018 (m), 1030 (m), 1042 (m), 1074 (m), 1098 (m), 1148 (w), 1169 (m), 1192 (m), 1233 (m), 1267 (w), 1279 (w), 1319 (m), 1344 (m), 1368 (m), 1396 (m), 1454 (s), 1470 (s), 1501 (m), 1555 (m), 1591 (m), 1607 (w), 2226 (w), 2839 (w), 2901 (w), 2943 (w), 2968 (w), 2999 (w), 3069 (w), 3644 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 402 (27900).

EA ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2S$ [398.1]: C 72.34, H 4.55, N 7.03, S 8.05; gef.: C 72.23, H 4.74, N 6.75, S 7.95.

(*Z*)-3-(2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (5cj)



$C_{23}H_{16}N_2OS$

[368.10]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.157 g (0.427 mmol, 43 %) des Produktes **5cj** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 186 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.26.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.66 (s, 2 H), 7.03 (s, 1 H), 7.25 – 7.43 (m, 8 H), 7.63 (d, ^3J = 7.2 Hz, 1 H), 7.80 – 7.84 (m, 2 H), 8.27 (d, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.6 Hz, 1 H), 8.33 (d, ^4J = 1.6 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 87.9 (CH), 111.9 (CH), 113.2 (C_{quart}), 119.1 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 130.3 (CH), 131.6 (CH), 132.2 (CH), 134.6 (CH), 136.1 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}), 181.7 (C_{quart}).

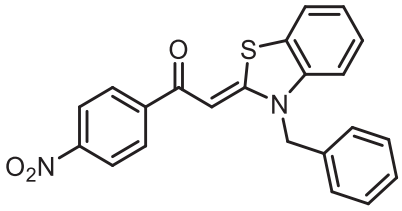
MALDI-TOF (*m/z*): 369.1 ($C_{23}H_{16}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 646 (w), 675 (m), 691 (m), 721 (s), 746 (s), 795 (w), 806 (m), 831 (m), 893 (w), 918 (m), 968 (w), 1001 (w), 1020 (m), 1045 (m), 1061 (m), 1084 (m), 1134 (w), 1157 (m), 1179 (m), 1206 (m), 1240 (m), 1265 (m), 1296 (m), 1306 (m), 1327 (m), 1348 (m), 1385 (w), 1402 (w), 1450 (s), 1497 (s), 1564 (m), 1587 (m), 1601 (m), 2162 (w), 2234 (w), 2799 (w), 3030 (w), 3061 (w), 3111 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 391 (36100).

EA ber. für $C_{23}H_{16}N_2OS$ [368.1]: C 74.98, H 4.38, N 7.60, S 8.70; gef.: C 75.19, H 4.34, N 7.47, S 8.80.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-on (5ck)



$C_{22}H_{16}N_2O_3S$

[388.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.285 g (0.734 mmol, 73 %) des Produktes **5ck** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 266 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.12.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 5.74 (s, 2 H), 7.12 (s, 1 H), 7.26 – 7.36 (m, 6 H), 7.43 (t, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.53 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 7.92 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.22 – 8.30 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 48.5 (CH_2), 88.0 (CH), 111.6 (CH), 122.8 (CH), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (C_{quart}), 128.3 (C_{quart}), 128.9 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 180.5 (C_{quart}).

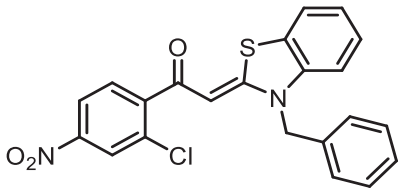
MALDI-TOF (*m/z*): 389.1 ($C_{22}H_{16}N_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 619 (w), 633 (w), 646 (m), 667 (m), 692 (m), 718 (s),777 (m), 800 (w), 818 (w), 847 (s), 866 (m), 880 (m), 914 (w), 970 (w), 984 (w), 1009 (m), 1018 (m), 1038 (m), 1057 (m), 1067 (m), 1088 (m), 1109 (m), 1132 (m), 1155 (m), 1173 (m), 1190 (m), 1223 (m), 1261 (m), 1279 (m), 1323 (m), 1339 (s), 1358 (w), 1400 (m), 1433 (m), 1449 (s), 1464 (s), 1477 (s), 1493 (s), 1512 (s), 1574 (m), 2376 (w), 2442 (w), 2886 (w), 2901 (w), 2924 (w), 2972 (w), 2990 (w), 3053 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 413 (22200).

EA ber. für $C_{22}H_{16}N_2O_3S$ [388.1]: C 68.02, H 4.15, N 7.21, S 8.25; gef.: C 68.26, H 4.37, N 6.94, S 8.46.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-chlor-4-nitrophenyl)ethan-1-on (5cl)



$C_{22}H_{15}ClN_2O_3S$

[422.05]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.080 g (0.190 mmol, 19 %) des Produktes **5cl** in Form eines roten Feststoffes.

Smp: 165 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.46.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.60 (s, 2 H), 6.50 (s, 1 H), 7.27 – 7.38 (m, 6 H), 7.44 – 7.56 (m, 2 H), 7.78 (d, ^3J = 8.4 Hz, 1 H), 7.88 – 7.91 (m, 1 H), 8.19 – 8.36 (m, 2 H),

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.9 (CH_2), 92.0 (CH), 112.2 (CH), 122.8 (CH), 123.6 (CH), 124.5 (CH), 125.8 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 131.5 (CH), 132.4 (CH), 132.8 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 149.1 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

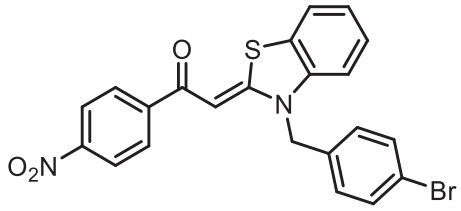
MALDI-TOF (*m/z*): 425.1 ($C_{22}H_{15}{}^{37}ClN_2O_3S+H^+$), 423.1 ($C_{22}H_{15}{}^{37}ClN_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 664 (m), 700 (s), 721 (s), 735 (s), 746 (s), 758 (m), 806 (m), 816 (m), 843 (m), 858 (m), 893 (m), 914 (w), 939 (w), 970 (m), 1018 (m), 1042 (m), 1063 (w), 1082 (w), 1105 (m), 1117 (m), 1134 (m), 1155 (w), 1188 (m), 1213 (m), 1246 (m), 1260 (m), 1283 (m), 1294 (m), 1329 (s), 1339 (s), 1373 (w), 1396 (m), 1452 (s), 1481 (s), 1514 (m), 1558 (m), 1568 (m), 2455 (w), 2583 (w), 2668 (w), 3067 (w), 3098 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 269 (17100), 372 (31400).

EA ber. für $C_{22}H_{15}ClN_2O_3S$ [422.1]: C 62.49, H 3.58, N 6.62, S 7.58; gef.: C 62.62, H 3.65, N 6.53, S 7.56.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-on (5cm)



$C_{22}H_{15}BrN_2O_3S$

[466.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.207 g (0.444 mmol, 44 %) des Produktes **5cm** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 232 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.22.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 5.71 (s, 2 H), 7.10 (s, 1 H), 7.22 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H), 7.30 (t, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.44 (t, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.50 – 7.56 (m, 3 H), 7.92 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 8.22 – 8.31 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6): δ 47.8 (CH_2), 87.9 (CH), 111.4 (CH), 122.8 (CH), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.8 (CH), 131.7 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 180.5 (C_{quart}).

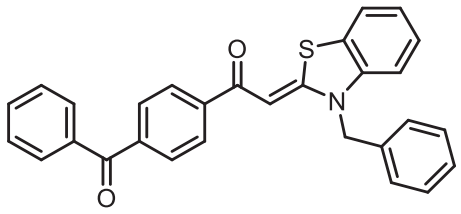
MALDI-TOF (*m/z*): 469.1 ($C_{22}H_{15}{}^{81}BrN_2O_3S+H^+$), 467.1 ($C_{22}H_{15}{}^{79}BrN_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 654 (m), 691 (m), 704 (m), 723 (s), 731 (s), 745 (s), 777 (m), 789 (m), 816 (m), 835 (m), 851 (s), 883 (m), 934 (m), 964 (w), 995 (m), 1011 (m), 1022 (m), 1040 (m), 1069 (s), 1092 (m), 1109 (m), 1132 (m), 1157 (m), 1180 (m), 1198 (m), 1227 (m), 1269 (m), 1294 (m), 1306 (m), 1321 (s), 1337 (s), 1375 (m), 1396 (m), 1433 (m), 1460 (s), 1481 (s), 1497 (s), 1574 (m), 1446 (w), 2851 (w), 2901 (w), 2914 (w), 2959 (w), 3065 (w), 3082 (w), 3103 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 413 (12000).

EA ber. für $C_{22}H_{15}BrN_2O_3S$ [466.0]: C 56.54, H 3.24, N 5.99, S 6.86; gef.: C 56.82, H 3.23, N 5.77, S 6.80.

(*Z*)-1-(4-Benzoylphenyl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (5cn)



$C_{29}H_{21}NO_2S$

[447.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.207 g (0.444 mmol, 44 %) des Produktes **5cn** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 191 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 5.71 (s, 2 H), 7.08 (s, 1 H), 7.24 – 7.30 (m, 2 H), 7.30 – 7.45 (m, 1 H), 7.51 – 7.61 (m, 6 H), 7.67 – 7.73 (m, 1 H), 7.75 – 7.91 (m, 7 H), 8.14 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 48.4 (CH_2), 87.9 (CH), 111.4 (CH), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 132.9 (CH), 135.5 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 138.7 (CH), 139.6 (CH), 140.3 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 169.2 (C_{quart}), 181.4 (C_{quart}), 195.3 (C_{quart}).

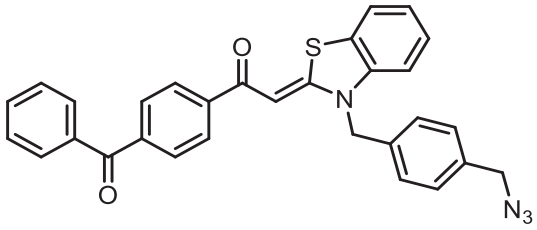
MALDI-TOF (*m/z*): 448.2 ($C_{29}H_{21}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (m), 700 (s), 721 (s), 795 (m), 839 (m), 853 (m), 868 (m), 908 (m), 918 (m), 939 (m), 1022 (m), 1042 (w), 1070 (m), 1088 (m), 1115 (w), 1136 (w), 1148 (w), 1179 (m), 1190 (m), 1231 (m), 1273 (m), 1302 (m), 1319 (m), 1354 (w), 1373 (w), 1398 (w), 1404 (w), 1450 (s), 1477 (s), 1558 (m), 1599 (m), 1657 (m), 3030 (w), 3059 (w), 3100 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 261 (27600), 401 (22900).

EA ber. für $C_{29}H_{21}NO_2S$ [447.1]: C 77.83, H 4.73, N 3.13, S 7.16; gef.: C 77.53, H 4.81, N 3.06, S 6.96.

(*Z*)-2-(3-(4-(Azidomethyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-benzoylphenyl)ethan-1-on (5co)



$C_{30}H_{22}N_4O_2S$

[502.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.568 g (1.13 mmol, 45 %) des Produktes **5co** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 141 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.28 (s, 2 H), 5.56 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.17 – 7.35 (m, 7 H), 7.38 – 7.46 (m, 2 H), 7.51 – 7.57 (m, 1 H), 7.63 – 7.78 (m, 5 H), 7.97 – 8.01 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.5 (CH_2), 54.6 (CH_2), 88.6 (CH), 111.8 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 130.55 (CH), 130.62 (CH), 133.5 (CH), 136.3 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}), 196.2 (C_{quart}).

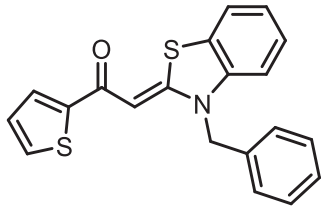
MALDI-TOF (*m/z*): 503.2 ($C_{30}H_{22}N_4O_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 644 (m), 660 (m), 683 (m), 702 (m), 721 (m), 737 (s), 770 (m), 799 (w), 814 (w), 841 (w), 864 (m), 880 (m), 920 (m), 941 (m), 966 (w), 1016 (m), 1045 (m), 1069 (m), 1092 (m), 1115 (w), 1182 (m), 1200 (m), 1233 (m), 1275 (m), 1300 (m), 1317 (m), 1331 (m), 1404 (m), 1418 (m), 1456 (s), 1479 (s), 1503 (m), 1557 (m), 1595 (m), 1659 (m), 2097 (m), 2926 (w), 3032 (w), 3055 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 267, 401 (29400).

EA ber. für $C_{30}H_{22}N_4O_2S$ [502.2]: C 71.69, H 4.41, N 11.15, S 6.38; gef.: C 71.52, H 4.67, N 10.94, S 6.09.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(thiophen-2-yl)ethan-1-on (5cp)



$C_{20}H_{15}NOS_2$

[349.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.305 g (0.874 mmol, 87 %) des Produktes **5cp** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 190 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.16.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.54 (s, 2 H), 6.74 (s, 1 H), 7.06 – 7.07 (m, 1 H), 7.18 – 7.25 (m, 1 H), 7.27 – 7.40 (m, 5 H), 7.51 (d, ^3J = 7.7 Hz, 2 H), 7.55 (dd, ^3J = 5.0 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.61 (dd, ^3J = 3.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.70 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.6 (CH_2), 88.1 (CH), 111.5 (CH), 123.1 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 136.1 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 178.0 (C_{quart}).

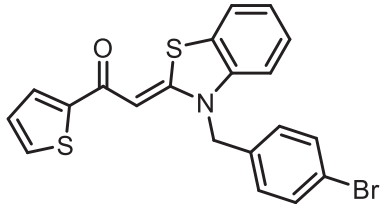
MALDI-TOF (*m/z*): 350.0 ($C_{20}H_{15}NOS_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 635 (m), 658 (m), 689 (m), 704 (s), 716 (s), 725 (s), 748 (s), 793 (m), 802 (m), 816 (m), 831 (m), 864 (m), 918 (w), 961 (w), 968 (w), 1005 (m), 1022 (m), 1040 (m), 1063 (m), 1088 (m), 1115 (w), 1140 (w), 1161 (m), 1188 (m), 1219 (m), 1231 (m), 1263 (w), 1298 (m), 1312 (m), 1331 (m), 1348 (m), 1400 (m), 1456 (s), 1470 (s), 1572 (m), 2793 (w), 2901 (w), 3009 (w), 3038 (w), 3069 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 392 (39200).

EA ber. für $C_{20}H_{15}NOS_2$ [427.0]: C 68.74, H 4.33, N 4.01, S 18.35; gef.: C 68.45, H 4.26, N 3.91, S 18.12.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(thiophen-2-yl)ethan-1-on (5cq)



$C_{20}H_{14}BrNOS_2$

[426.97]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.306 g (0.717 mmol, 72 %) des Produktes **5cq** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 210 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.11.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.50 (s, 2 H), 6.66 (s, 1 H), 7.04 – 7.06 (m, 1 H), 7.20 – 7.35 (m, 7 H), 7.58 (dd, ^3J = 5.0 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.66 (dd, ^3J = 3.6 Hz,^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.73 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.0 (CH_2), 88.1 (CH), 111.2 (CH), 122.3 (CH), 123.1 (CH), 123.8 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.4 (C_{quart}), 129.4 (CH), 131.0 (CH), 132.7 (CH), 136.1 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 177.8 (C_{quart}).

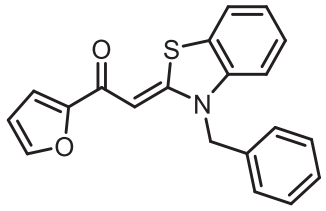
MALDI-TOF (*m/z*): 429.9 ($C_{20}H_{14}{}^{81}BrNOS_2$+$H^+$), 427.9 ($C_{20}H_{14}{}^{79}BrNOS_2$+$H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 640 (m), 658 (m), 702 (s), 743 (s), 797 (s), 820 (m), 833 (s), 847 (s), 870 (m), 895 (w), 953 (w), 984 (w), 1007 (m), 1022 (m), 1036 (m), 1061 (m), 1088 (m), 1113 (m), 1138 (m), 1163 (m), 1194 (m), 1234 (s), 1261 (m), 1292 (m), 1321 (m), 1331 (m), 1346 (m), 1405 (m), 1435 (s), 1464 (s), 1574 (m), 1585 (m), 2714 (w), 3024 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 391 (25500).

EA ber. für $C_{20}H_{14}BrNOS_2$ [427.0]: C 56.08, H 3.29, N 3.27, S 14.97; gef.: C 55.98, H 3.13, N 3.19, S 14.76.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(furan-2-yl)ethan-1-on (5cr)



$C_{20}H_{15}NO_2S$

[333.08]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.317 g (0.952 mmol, 95 %) des Produktes **5cr** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 177 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.22.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.54 (s, 2 H), 6.53 – 6.54 (m, 1 H), 6.66 (s, 1 H), 7.03 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1 H), 7.23 – 7.25 (m, 1 H), 7.28 – 7.30 (m, 3 H), 7.35 – 7.38 (m, 4 H), 7.60 (s, 1 H), 7.77 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 87.9 (CH), 111.6 (CH), 112.7 (CH), 113.2 (CH), 122.1 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 136.0 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 145.0 (CH), 155.6 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 174.7 (C_{quart}).

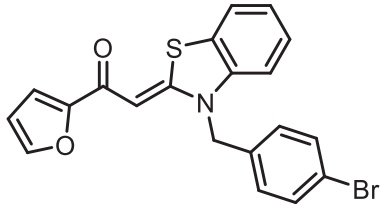
MALDI-TOF (*m/z*): 334.2 ($C_{20}H_{15}NO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (w), 638 (m), 667 (w), 696 (m), 710 (m), 746 (s), 795 (w), 833 (w), 847 (s), 899 (m), 934 (w), 980 (w), 1007 (m), 1040 (w), 1065 (m), 1103 (m), 1140 (w), 1157 (m), 1207 (m), 1240 (m), 1263 (w), 1296 (m), 1327 (m), 1369 (m), 1398 (w), 1418 (m), 1429 (m), 1450 (s), 1489 (s), 1558 (m), 1574 (s), 1595 (m), 2961 (w), 3028 (w), 3059 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 399 (43900).

EA ber. für $C_{20}H_{15}NO_2S$ [333.1]: C 72.05, H 4.53, N 4.20, S 9.62; gef.: C 71.95, H 4.60, N 4.09, S 9.65.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(furan-2-yl)ethan-1-on (5cs)



$C_{20}H_{14}BrNO_2S$

[410.99]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.315 g (0.766 mmol, 77 %) des Produktes **5cs** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 201 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.12.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.53 (s, 2 H), 6.53 – 6.54 (m, 1 H), 6.63 (s, 1 H), 7.04 (d, ^3J = 3.4 Hz, 1 H), 7.24 – 7.26 (m, 3 H), 7.35 – 7.38 (m, 2 H), 7.54 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H), 7.60 (s, 1 H), 7.76 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 88.1 (CH), 111.4 (CH), 112.7 (CH), 113.3 (CH), 122.1 (CH), 123.2 (CH), 124.0 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 129.5 (CH), 132.8 (CH), 135.4 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 145.0 (CH), 155.5 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 174.7 (C_{quart}).

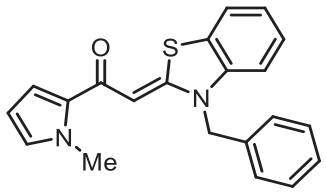
MALDI-TOF (*m/z*): 414.0 ($C_{20}H_{14}{}^{81}BrNO_2S+H^+$), 412.0 ($C_{20}H_{14}{}^{79}BrNO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 656 (m), 698 (m), 710 (m), 735 (s), 756 (s), 785 (m), 799 (m), 816 (m), 829 (m), 856 (s), 918 (w), 959 (w), 991 (w), 1007 (s), 1026 (m), 1047 (m), 1070 (m), 1103 (m), 1140 (w), 1155 (m), 1200 (m), 1219 (m), 1236 (m), 1263 (w), 1292 (m), 1333 (m), 1377 (m), 1391 (m), 1404 (m), 1452 (m), 1470 (s), 1497 (s), 1572 (m), 1597 (m), 2860 (w), 2887 (w), 2961 (w), 2990 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 398 (58800).

EA ber. für $C_{20}H_{14}BrNO_2S$ [411.0]: C 58.26, H 3.42, N 3.40, S 7.78; gef.: C 58.42, H 3.40, N 3.27, S 7.78.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(1-methyl-1*H*-pyrrol-2-yl)ethan-1-on (5ct)



$C_{21}H_{18}N_2OS$

[346.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.112 g (0.324 mmol, 32 %) des Produktes **5ct** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 132 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.35.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6): δ 4.00 (s, 3 H), 5.48 (s, 2 H), 5.99 – 6.00 (m, 1 H), 6.62 (s, 1 H), 6.76 – 6.86 (m, 2 H), 7.16 – 7.19 (m, 1 H), 7.26 – 7.39 (m, 7 H), 7.69 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6): δ 37.3 (CH_3), 49.6 (CH_2), 89.9 (CH), 108.0 (CH), 111.0 (CH), 114.9 (CH), 118.2 (C_{quart}), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 133.4 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}), 170.9 (C_{quart}), 178.8 (C_{quart}).

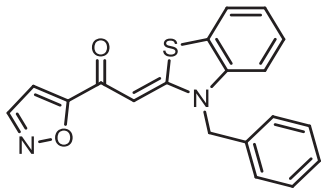
MALDI-TOF (*m/z*): 347.3 ($C_{21}H_{18}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 652 (m), 685 (m), 719 (m), 735 (s), 760 (m), 791 (m), 841 (m), 906 (m), 943 (w), 968 (w), 995 (m), 1011 (m), 1024 (m), 1034 (m), 1045 (m), 1063 (m), 1078 (m), 1090 (m), 1109 (m), 1153 (m), 1171 (m), 1194 (m), 1231 (m), 1246 (m), 1285 (m), 1307 (m), 1319 (m), 1344 (m), 1366 (m), 1400 (m), 1412 (m), 1491 (m), 1578 (m), 1701 (m), 2376 (w), 2505 (w), 2560 (w), 2652 (w), 2695 (w), 2756 (w), 2799 (w), 2853 (w), 2872 (w), 2930 (w), 2980 (w), 3032 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 269 (31300), 392 (51400).

EA ber. für $C_{21}H_{18}N_2OS$ [346.1]: C 72.80, H 5.24, N 8.09, S 9.25; gef.: C 72.81, H 5.36, N 7.88, S 9.02.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(isoxazol-5-yl)ethan-1-on (5cu)



$C_{19}H_{14}N_2O_2S$

[334.39]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.130 g (0.389 mmol, 39 %) des Produktes **5cu** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 211 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.65 (s, 2 H), 6.75 (s, 1 H), 6.84 (d, ^4J = 1.8 Hz, 1 H), 7.29 – 7.39 (m, 6 H), 7.42 – 7.51 (m, 2 H), 7.84 – 7.87 (m, 1 H), 8.41 (d, ^4J = 1.9 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.9 (CH_2), 88.8 (CH), 105.0 (CH), 112.2 (CH), 123.5 (CH), 124.5 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 135.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 151.5 (CH), 163.7 (C_{quart}), 169.3 (C_{quart}), 171.9 (C_{quart}).

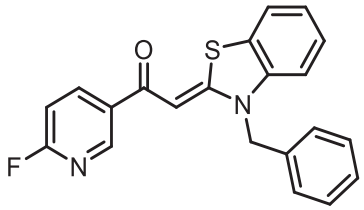
MALDI-TOF (*m/z*): 335.3 ($C_{19}H_{14}N_2O_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 692 (m), 704 (s), 721 (m), 741 (s), 754 (m), 804 (m), 818 (m), 853 (m), 881 (m), 914 (m), 966 (m), 1018 (m), 1070 (w), 1119 (m), 1153 (m), 1186 (m), 1198 (m), 1219 (m), 1285 (w), 1321 (m), 1333 (m), 1362 (m), 1400 (w), 1435 (m), 1452 (s), 1464 (m), 1485 (s), 1576 (m), 1599 (w), 2982 (w), 3028 (w), 3111 (w), 3838 (w), 3900 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 394 (32400).

EA ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_2S$ [334.4]: C 68.25, H 4.22, N 8.38, S 9.59; gef.: C 68.01, H 4.22, N 8.21, S 9.57.

(*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(6-fluorpyridin-3-yl)phenylethan-1-on (5cv)



$C_{21}H_{15}FN_2OS$

[362.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.033 g (0.091 mmol, 9 %) des Produktes **5cv** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 63 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.12.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.30 (s, 2 H), 6.73 – 6.76 (m, 1 H), 7.02 – 7.60 (m, 10 H), 7.72 – 7.91 (m, 1 H), 8.05 – 8.26 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 51.1 (CH_2), 91.3 (CH), 112.4 ($^2J_{CF}$ = 21.3 Hz, CH), 124.1 (CH), 126.5 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CF), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 131.0 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 138.0 ($^3J_{CF}$ = 7.6 Hz, CH), 139.0 (C_{quart}), 140.7 (d, $^3J_{CF}$ = 14.3 Hz, CH), 163.2 ($^1J_{CF}$ = 251.8 Hz, C_{quart}), 170.2 (C_{quart}), 180.7 (C_{quart}).

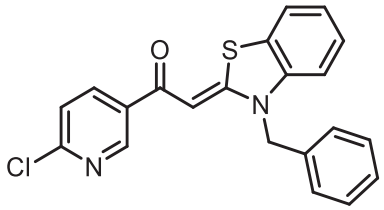
MALDI-TOF (*m/z*): 363.2 ($C_{21}H_{15}FN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (m), 637 (m), 698 (s), 731 (s), 748 (s), 822 (m), 845 (m), 918 (w), 941 (w), 974 (w), 1020 (m), 1028 (m), 1065 (m), 1078 (m), 1144 (m), 1157 (m), 1179 (m), 1204 (m), 1244 (m), 1258 (m), 1335 (w), 1352 (m), 1391 (m), 1439 (m), 1470 (m), 1495 (m), 1558 (w), 1582 (m), 1632 (m), 1651 (s), 1717 (m), 2926 (w), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 400 (11000).

HRMS (ESI) ber. für $C_{21}H_{15}FN_2OS$ +H^+: 363.0962; gef.: 363.0962.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(6-chlorpyridin-3-yl)phenylethan-1-on (5cw)



$C_{21}H_{15}ClN_2OS$

[378.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.100 g (0.265 mmol, 27 %) des Produktes **5cw** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 243 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.25.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.65 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.24 – 7.37 (m, 6 H), 7.40 – 7.48 (m, 3 H), 7.82 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 8.30 (dd, ^3J = 8.4 Hz, ^4J = 2.4 Hz, 1 H), 8.92 (d, ^4J = 2.4 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 88.1 (CH), 111.9 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 124.7 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 134.8 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 138.5 (CH), 140.8 (C_{quart}), 149.7 (CH), 153.5 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}), 180.9 (C_{quart}).

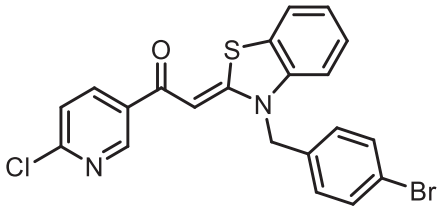
MALDI-TOF (*m/z*): 381.1 ($C_{21}H_{15}{}^{37}ClN_2OS+H^+$), 379.1 ($C_{21}H_{15}{}^{35}ClN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 631 (m), 644 (m), 692 (m), 716 (m), 737 (m), 804 (w), 837 (m), 878 (m), 908 (w), 934 (w), 984 (w), 1020 (m), 1043 (m), 1070 (w), 1099 (s), 1123 (w), 1163 (w), 1196 (m), 1227 (m), 1265 (w), 1288 (m), 1310 (m), 1331 (m), 1360 (m), 1389 (m), 1400 (m), 1443 (s), 1470 (s), 1481 (s), 1551 (m), 1578 (m), 1591 (m), 3032 (w), 3096 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 392 (34800).

EA ber. für $C_{21}H_{15}ClN_2OS$ [378.0]: C 66.57, H 3.99, N 7.39, S 8.46; gef.: C 66.67, H 4.10, N 7.11, S 8.75.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(6-chlorpyridin-3-yl)phenylethan-1-on (5cx)



$C_{21}H_{14}BrClN_2OS$

[455.97]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.124 g (0.272 mmol, 27 %) des Produktes **5cx** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 222 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 7.25 – 7.30 (m, 3 H), 7.39 – 7.54 (m, 5 H), 7.79 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 8.28 (dd, ^3J = 8.3 Hz, ^4J = 2.5 Hz, 1 H), 8.90 (d, ^3J = 2.5 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.3 (CH_2), 88.2 (CH), 111.8 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.3 (CH), 124.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 132.9 (CH), 134.7 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 138.5 (CH), 140.6 (C_{quart}), 149.7 (CH), 153.7 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 181.2 (C_{quart}).

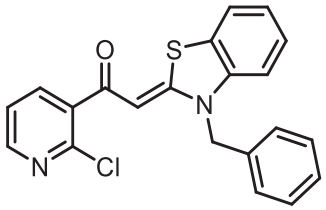
MALDI-TOF (*m/z*): 461.0 ($C_{21}H_{14}{}^{81}Br^{37}ClN_2OS+H^+$), 459.0 ($C_{21}H_{14}{}^{81}Br^{35}ClN_2OS+H^+$, $C_{21}H_{14}{}^{79}Br^{37}ClN_2OS+H^+$), 457.0 ($C_{21}H_{14}{}^{79}Br^{35}ClN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 660 (m), 691 (m), 719 (m), 741 (s), 760 (s), 791 (m), 820 (m), 835 (m), 881 (s), 997 (m), 1043 (m), 1069 (m), 1109 (m), 1198 (m), 1233 (m), 1267 (m), 1296 (m), 1339 (m), 1362 (m), 1396 (m), 1447 (s), 1468 (m), 1489 (s), 1551 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 391 (38400).

EA ber. für $C_{21}H_{14}BrClN_2OS$ [455.0]: C 55.10, H 3.08, N 6.12, S 7.00; gef.: C 55.37, H 3.15, N 5.95, S 7.01.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-chlorpyridin-3-yl)phenylethan-1-on (5cy)



$C_{21}H_{15}ClN_2OS$

[378.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.213 g (0.563 mmol, 56 %) des Produktes **5cy** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 87 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.23.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 5.57 (s, 2 H), 6.55 (s, 1 H), 7.26 – 7.37 (m, 6 H), 7.39 – 7.52 (m, 3 H), 7.82 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 8.30 (dd, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 2.0 Hz, 1 H), 8.30 (dd, ^3J = 4.8 Hz, ^4J = 2.0 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 49.8 (CH_2), 92.1 (CH), 112.0 (CH), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 124.3 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (CH), 129.8 (CH), 136.0 (C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 139.4 (CH), 140.8 (C_{quart}), 148.1 (C_{quart}), 150.6 (CH), 162.6 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

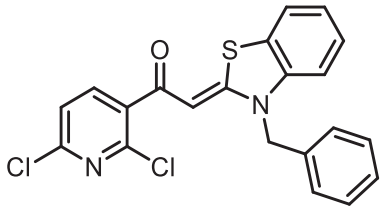
MALDI-TOF (*m/z*): 381.1 ($C_{21}H_{15}{}^{37}ClN_2OS+H^+$), 379.1 ($C_{21}H_{15}{}^{35}ClN_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 652 (m), 696 (m), 721 (m), 742 (s), 810 (m), 876 (s), 905 (m), 926 (w), 984 (w), 1002 (w), 1022 (m), 1049 (m), 1063 (m), 1113 (m), 1157 (m), 1190 (m), 1213 (w), 1231 (w), 1256 (m), 1300 (m), 1327 (m), 1355 (m), 1385 (m), 1435 (s), 1454 (s), 1574 (m), 1587 (m), 1865 (w), 2282 (w), 2744 (w), 2798 (w), 2820 (w), 2886 (w), 2901 (w), 2972 (w), 2986 (w), 3062 (w), 3663 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 372 (31400).

EA ber. für $C_{21}H_{15}ClN_2OS$ [378.1]: C 66.57, H 3.99, N 7.39, S 8.46; gef.: C 66.61, H 4.12, N 7.24, S 8.48.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2,6-dichlorpyridin-3-yl)phenylethan-1-on (5cz)



$C_{21}H_{14}Cl_2N_2OS$

[412.02]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.120 g (0.291 mmol, 29 %) des Produktes **5cz** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 168 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.38.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.59 (s, 2 H), 6.58 (s, 1 H), 7.26 – 7.39 (m, 6 H), 7.43 – 7.55 (m, 3 H), 7.88 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1 H), 8.00 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.9 (CH_2), 92.0 (CH), 112.1 (CH), 123.5 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 129.8 (CH), 136.0 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 142.4 (CH), 147.2 (C_{quart}), 150.3 (CH), 163.0 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}).

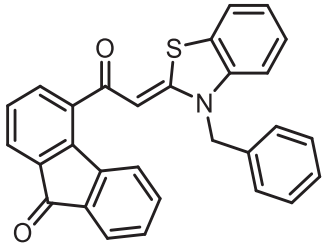
MALDI-TOF (*m/z*): 416.3 ($C_{21}H_{14}{}^{37}Cl_2N_2OS+H^+$), 414.3 ($C_{21}H_{14}{}^{37}Cl^{35}ClN_2OS+H^+$), 412.3 ($C_{21}H_{15}{}^{35}Cl_2N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 698 (s), 723 (m), 745 (s), 766 (m), 839 (m), 878 (m), 1024 (m), 1053 (m), 1076 (w), 1113 (m), 1128 (m), 1144 (m), 1194 (m),1223 (w), 1263 (w), 1281 (w), 1296 (w), 1325 (m), 1354 (m), 1420 (m), 1452 (m), 1468 (s), 1477 (s), 1533 (m), 1564 (m), 1587 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 274 (12000), 372 (31400).

EA ber. für $C_{21}H_{14}Cl_2N_2OS$ [378.1]: C 61.03, H 3.41, N 6.78, S 7.76; gef.: C 61.18, H 3.38, N 6.68, S 7.50.

(*Z*)-4-(2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)-9*H*-fluoren-9-on (5da)



$C_{23}H_{19}NO_2S$

[445.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.133 g (0.298 mmol, 30 %) des Produktes **5da** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 236 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.39

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.56 (s, 2 H), 6.52 (s, 1 H), 7.24 – 7.44 (m, 11 H), 7.57 – 7.63 (m, 3 H), 7.85 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.92 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.9 (CH_2), 91.5 (CH), 111.8 (CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 124.9 (CH), 126.3 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.6 (C_{quart}), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 134.4 (CH), 135.0 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.68 (CH), 135.70 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 186.6 (C_{quart}).

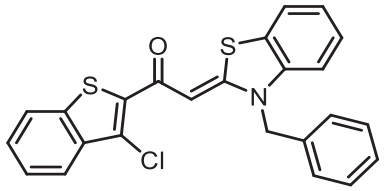
MALDI-TOF (*m/z*): 446.3 ($C_{23}H_{19}NO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 646 (m), 669 (m), 696 (m), 729 (s), 756 (m), 768 (m), 791 (m), 820 (m), 887 (m), 903 (m), 930 (w), 961 (m), 1005 (m), 1028 (m), 1042 (m), 1067 (m), 1090 (w), 1126 (m), 1157 (w), 1173 (m), 1203 (m), 1231 (m), 1246 (w), 1273 (w), 1300 (m), 1331 (m), 1360 (m), 1406 (m), 1452 (s), 1477 (s), 1557 (w), 1568 (m), 1591 (m), 1603 (m), 1711 (m), 2386 (w), 3034 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 374 (27200).

EA ber. für $C_{23}H_{19}NO_2S$ [445.1]: C 78.18, H 4.30, N 3.14, S 7.20; gef.: C 78.16, H 4.46, N 3.41, S 7.47.

(Z)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3-chlorbenzo[*b*]thiophen-2-yl)ethan-1-on (5db)



$C_{24}H_{16}ClNOS_2$

[433.04]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.302 g (0.696 mmol, 70 %) des Produktes **5db** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 213 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.62 (s, 2 H), 7.13 (s, 1 H), 7.30 – 7.40 (m, 6 H), 7.45 – 7.59 (m, 4 H), 7.84 – 7.89 (m, 2 H), 7.93 – 7.97 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 50.3 (CH_2), 91.3 (CH), 108.0 (CH), 111.9 (CH), 115.2 (C_{quart}), 123.5 (CH), 123.71 (CH), 123.73 (CH), 124.4 (CH), 126.1 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.90 (CH), 127.93 (CH), 128.8 (CH), 129.8 (CH), 135.8 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 158.5 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}), 167.2 (C_{quart}), 170.3 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

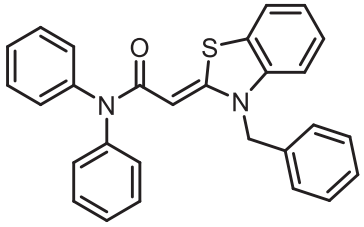
MALDI-TOF (*m/z*): 434.2 ($C_{24}H_{16}{}^{35}ClNOS_2$+$H^+$), 436.2 ($C_{24}H_{16}{}^{37}ClNOS_2$+$H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 637 (m), 665 (w), 698 (s), 718 (s), 773 (m), 799 (w), 826 (m), 862 (m), 880 (w), 901 (w), 918 (m), 930 (m), 972 (m), 1022 (m), 1063 (m), 1082 (m), 1134 (m), 1157 (m), 1188 (m), 1202 (m), 1240 (m), 1254 (m), 1281 (m), 1321 (m), 1358 (m), 1387 (m), 1447 (m), 1352 (m), 1468 (s), 1489 (m), 1553 (m), 1582 (m), 1601 (w), 1622 (w), 1651 (m), 1659 (s), 2629 (w), 2787 (w), 2853 (w), 2926 (w), 2976 (w), 3007 (w), 3028 (w), 3061 (w), 3084 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 411 (24500).

EA ber. für $C_{24}H_{16}ClNOS_2$ [433.0]: C 66.43, H 3.72, N 3.23, S 14.78; gef.: C 66.10, H 4.01, N 3.60, S 14.40.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-*N*,*N*-diphenylacetamid (5dc)



$C_{28}H_{22}N_2OS$

[434.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.150 g (0.346 mmol, 35 %) des Produktes **5dc** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 91 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.98 (s, 2 H), 6.93 – 7.00 (m, 1 H), 7.10 – 7.25 (m, 7 H), 7.26 – 7.48 (m, 11 H), 7.67 – 7.70 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 52.3 (CH_2), 84.1 (CH), 110.4 (CH), 122.7 (CH), 122.8 (CH), 126.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (C_{quart}), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 131.4 (CH), 131.5 (CH), 138.7 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 159.5 (C_{quart}), 166.7 (C_{quart}), 170.2 (C_{quart}).

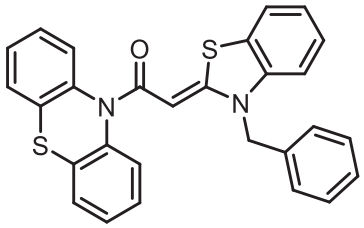
MALDI-TOF (*m/z*): 435.3 ($C_{28}H_{22}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (m), 635 (m), 654 (m), 673 (m), 692 (s), 735 (m), 754 (m), 822 (m), 841 (m), 874 (w), 916 (w), 957 (m), 1003 (m), 1028 (m), 1063 (w), 1074 (m), 1144 (m), 1159 (m), 1175 (w), 1211 (m), 1236 (m), 1261 (m), 1341 (m), 1356 (w), 1452 (m), 1472 (m), 1489 (m), 1158 (m), 1589 (m), 1622 (m), 1651 (m), 1659 (m), 1678 (m), 2853 (w), 2926 (w), 3028 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} = 349 (13200).

HRMS (ESI) ber. für $C_{28}H_{22}N_2OS+H^+$: 435.1526; gef.: 435.1523.

(Z)-2-(3-(4-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(10*H*-phenothiazin-10-yl)ethan-1-on (5dd)



$C_{28}H_{20}N_2OS_2$

[464.10]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.355 g (0.765 mmol, 77 %) des Produktes **5dd** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 139 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.45.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.10 (s, 2 H), 5.56 (s, 1 H), 7.04 – 7.07 (m, 2 H), 7.14 – 7.21 (m, 2 H), 7.22 – 7.28 (m, 4 H), 7.29 – 7.39 (m, 4 H), 7.41 – 7.46 (m, 2 H), 7.47 – 7.52 (m, 2 H), 7.65 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 81.3 (CH), 110.6 (CH), 122.8 (CH), 123.1 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.7 (CH), 133.5 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 165.9 (C_{quart}).

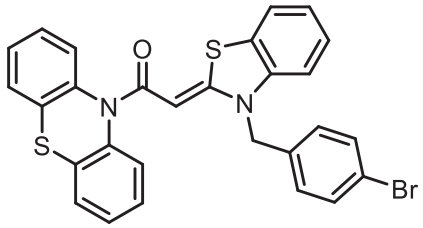
MALDI-TOF (*m/z*): 465.2 ($C_{28}H_{20}N_2OS_2$+H^+), 465.2 ($C_{16}H_{10}NOS$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 660 (m), 687 (m), 696 (m), 733 (s), 746 (s), 831 (m), 843 (m), 866 (w), 889 (w), 903 (w), 961 (w), 1028 (m), 1065 (m), 1126 (m), 1159 (s), 1234 (s), 1298 (m), 1339 (m), 1395 (m), 1445 (m), 1460 (s), 1472 (m), 1514 (s), 1585 (m), 1622 (m), 1682 (w), 2816 (w), 2855 (w), 2868 (w), 2895 (w), 2901 (w), 2968 (w), 2990 (w), 3321 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} = 351 (46100).

EA ber. für $C_{28}H_{20}N_2OS_2$ [464.1]: C 72.38, H 4.34, N 6.03, S 13.80; gef.: C 72.12, H 4.36, N 5.71, S 13.56.

(Z)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(10*H*-phenothiazin-10-yl)ethan-1-on (5de)



$C_{28}H_{19}BrN_2OS_2$

[542.01]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.433 g (0.799 mmol, 80 %) des Produktes **5de** in Form eines farblosen Feststoffes.

Smp: 241 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.39.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 5.05 (s, 2 H), 5.38 (s, 1 H), 6.93 – 6.95 (m, 2 H), 7.14 (t, ^3J = 7.4 Hz, 1 H), 7.24 – 7.50 (m, 12 H), 7.68 (d, ^3J = 7.4 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 47.6 (CH_2), 80.1 (CH), 109.7 (CH), 120.2 (C_{quart}), 121.7 (CH), 122.0 (CH), 125.6 (C_{quart}), 125.9 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 128.3 (CH), 131.3 (CH), 131.8 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 159.1 (C_{quart}), 164.5 (C_{quart}).

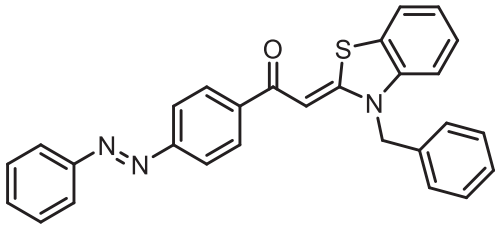
MALDI-TOF (*m/z*): 545.1 ($C_{28}H_{19}{}^{81}BrN_2OS_2$+$H^+$), 543.1 ($C_{28}H_{19}{}^{79}BrN_2OS_2$+$H^+$), 346.1 ($C_{16}H_{11}{}^{81}BrNOS$+$H^+$), 344.1 ($C_{16}H_{11}{}^{81}BrNOS$+$H^+$), 306.1 ($C_{14}H_{10}{}^{81}BrNOS$+$H^+$), 304.1 ($C_{14}H_{10}{}^{79}BrNOS$+$H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 608 (w), 660 (m), 683 (m), 698 (m), 710 (m), 737 (s), 791 (m), 831 (w), 899 (w), 922 (w), 937 (w), 959 (w), 984 (w), 1007 (m), 1022 (m), 1057 (m), 1069 (m), 1115 (m), 1130 (m), 1161 (s), 1213 (m), 1233 (s), 1261 (m), 1279 (m), 1294 (m), 1304 (m), 1331 (m), 1337 (m), 1375 (w), 1395 (m), 1452 (s), 1474 (s), 1504 (s), 1585 (m), 1616 (m), 2380 (w), 2699 (w), 2880 (w), 2930 (w), 2957 (w), 3127 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 350 (37500).

EA ber. für $C_{28}H_{19}BrN_2OS_2$ [542.0]: C 61.88, H 3.52, N 5.15, S 11.80; gef.: C 61.62, H 3.63, N 5.17, S 11.75.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((*E*)-phenyldiazenyl)phenyl)ethan-1-on (5df)



$C_{28}H_{21}N_3OS$

[447.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.356 g (0.797 mmol, 80 %) des Produktes **5df** in Form eines orangen Feststoffes.

Smp: 140 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.94 – 7.05 (m, 2 H), 7.09 – 7.12 (m, 1 H), 7.20 – 7.29 (m, 3 H), 7.34 – 7.42 (m, 6 H), 7.55 – 7.59 (m, 2 H), 7.79 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.93 – 7.97 (m, 3 H), 8.13 – 8.18 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.8 (CH_2), 88.6 (CH), 109.7 (CH), 111.6 (CH), 122.5 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 125.8 (C_{quart}), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.8 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 144.8 (C_{quart}), 154.4 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 170.0 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

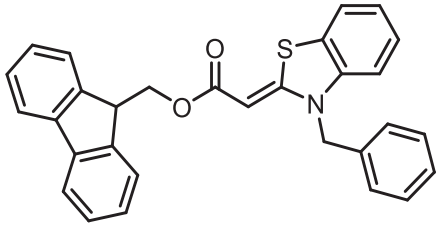
MALDI-TOF (*m/z*): 448.3 ($C_{28}H_{21}N_3OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 633 (m), 683 (m), 733 (s), 745 (s), 762 (m), 800 (m), 822 (w), 833 (w), 856 (m), 876 (m), 905 (m), 922 (w), 953 (w), 970 (w), 995 (w), 1022 (m), 1045 (w), 1059 (w), 1092 (w), 1130 (w), 1155 (m), 1188 (m), 1231 (m), 1263 (w), 1279 (m), 1304 (m), 1321 (m), 1350 (m), 1393 (m), 1452 (m), 1472 (s), 1558 (m), 1585 (m), 1655 (m), 1884 (w), 3024 (w), 3048 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 316 (20200), 402 (16500).

EA ber. für $C_{28}H_{21}N_3OS$ [447.1]: C 75.14, H 4.73, N 9.39, S 7.16; gef.: C 75.10, H 4.87, N 9.41, S 7.28.

(9*H*-Fluoren-9-yl)methyl (*Z*)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetat (5dg)



$C_{30}H_{23}NO_2S$

[461.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS2**. Dies lieferte 0.346 g (0.750 mmol, 75 %) des Produktes **5dg** in Form eines roten Feststoffes.

Smp: 80 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.51.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 2.14 (t, ^3J = 0.5 Hz, 1 H), 3.82 (d, ^3J = 1.2 Hz, 2 H), 5.59 (s, 2 H), 6.83 – 6.99 (m, 2 H), 7.17 – 7.31 (m, 1 H), 7.33 – 7.44 (m, 4 H), 7.48 – 7.60 (m, 3 H), 7.64 – 7.82 (m, 6 H), 7.90 – 7.95 (m, 1 H), 8.12 – 8.15 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 47.6 (CH_2), 55.6 (CH_2), 67.6 (CH), 88.0 (CH), 111.2 (CH), 114.1 (CH), 121.4 (CH), 122.1 (CH), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 132.6 (CH), 132.7 (CH), 132.9 (CH), 135.0 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 155.4 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 462.2 ($C_{30}H_{23}NO_2S$+H^+).

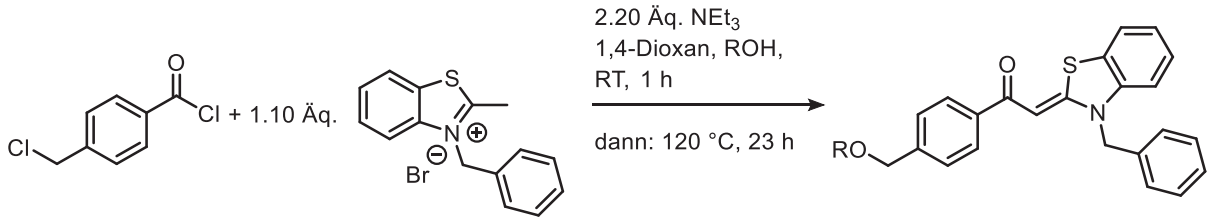
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 621 (m), 638 (m), 658 (m), 696 (m), 733 (s), 797 (w), 826 (w), 843 (w), 860 (w), 878 (w), 932 (w), 961 (w), 993 (m), 1030 (m), 1061 (m), 1074 (m), 1105 (m), 1144 (s), 1194 (m), 1244 (m), 1263 (m), 1282 (m), 1325 (m), 1354 (w), 1393 (m), 1450 (m), 1472 (m), 1495 (m), 1526 (s), 1584 (w), 1651 (m), 1659 (m), 1805 (w), 2857 (w), 2887 (w), 2926 (w), 3028 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (27200), 301 (11700), 334 (21200).

HRMS (ESI) ber. für $C_{30}H_{23}NO_2S$+H^+: 462.1522; gef.: 462.1523.

6.4 Synthese und analytische Daten der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 6

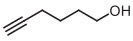
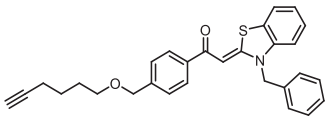
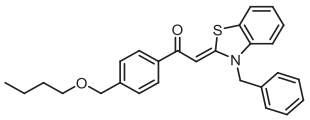
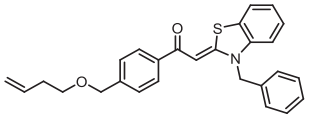
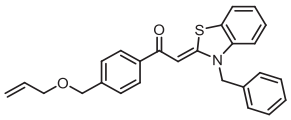
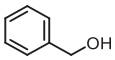
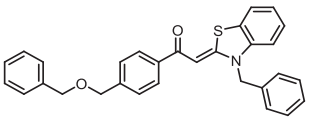
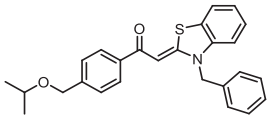
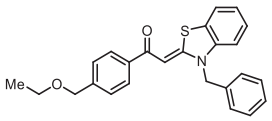
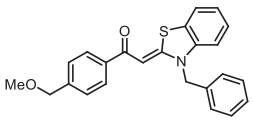
6.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS3



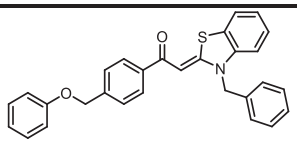
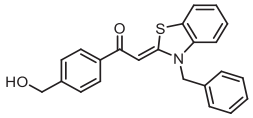
4l **3j** **6**

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 4-(Chloromethyl)benzoylchlorid **4l** 0.189 g. (1.00 Äq., 1.00 mmol) und 0.351 g (1.10 Äq, 1.10 mmol) des Benzylbenzothiazoliumsalzes **3j** vorgelegt und in 5 mL trockenem 1,4-Dioxan und 2 mL Alkohol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.300 mL (2.20 Äq., 2.20 mmol) Triethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurden Gemische aus *n*-Hexan und Aceton verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde.

Tabelle 43: Experimentelle Details zur Synthese der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **6**.

Eintrag	ROH	Ausbeute **6** [g] (%)
1		 **6a**, 0.415 (92)
2		 **6b**, 0.178 (41)
3		 **6c**, 0.217 (51)
4		 **6d**, 0.178 (45)
5		 **6e**, 0.116 (25)
6		 **6f**, 0.262 (65)
7	EtOH	 **6g**, 0.193 (48)
8	MeOH	 **6h**, 0.115 (30)

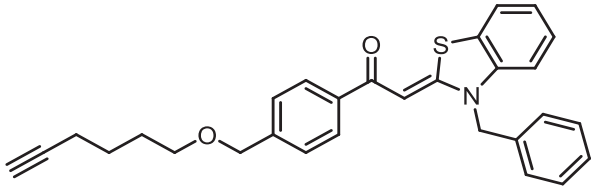
Fortsetzung Tabelle 43: Experimentelle Details zur Synthese der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **6**.

Eintrag	ROH	Ausbeute **6** [g] (%)
9		 **6i**, 0.163 (36)
10[(a)]	H_2O	 **6j**, 0.128 (34)

(a): Es wurden1.00 g KOH zur Reaktionslösung hinzugegeben.

6.4.1.1 Spektroskopische Daten

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((hex-5-in-1-yloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6a)



$C_{29}H_{27}NO_2S$

[453.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1. Dies lieferte 0.415 g (0.916 mmol, 92 %) des Produktes **6a** in Form eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.51 – 1.66 (m, 4 H), 2.16 – 2.22 (m, 2 H), 2.30 (t, ^3J = 2.8 Hz, 2 H), 3.55 (t, ^3J = 6.2 Hz, 4 H), 5.63 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.23 – 7.45 (m, 7 H), 7.48 – 7.52 (m, 1 H), 7.69 – 7.85 (m, 1 H), 7.90 – 8.08 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 18.6 (CH_2), 25.9 (CH_2), 32.7 (CH_2), 49.7 (CH_2), 61.8 (CH_2), 69.8 (CH_2), 85.0 (CH_2), 95.5 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 131.4 (CH), 136.3 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 154.2 (C_{quart}), 154.6 (C_{quart}), 164.5 (C_{quart}), 185.6 (C_{quart}).

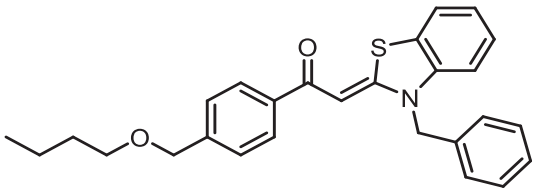
MALDI-TOF (*m/z*): 454.2 ($C_{29}H_{27}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (s), 700 (m), 733 (m), 818 (w), 843 (w), 860 (w), 878 (w), 924 (m), 937 (m), 964 (m), 989 (m), 1040 (m), 1061 (m), 1121 (w), 1177 (m), 1203 (m), 1271 (m), 1312 (m), 1329 (m), 1354 (w), 1391 (w), 1412 (m), 1433 (m), 1454 (m), 1557 (w), 1589 (w), 1607 (w), 1651 (w), 1665 (m), 1721 (m), 2116 (w), 2866 (w), 2940 (w), 3034 (w), 3065 (w), 3154 (w), 3296 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 385 (6700).

HRMS (ESI) ber. für $C_{29}H_{27}NO_2S+H^+$: 453.1762; gef.: 462.1760.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(butoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6b)



$C_{27}H_{27}NO_2S$

[429.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Dies lieferte 0.178 g (0.414 mmol, 41 %) des Produktes **6b** in Form eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.46.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.90 (td, ^3J = 7.4 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 4 H), 1.32 – 1.62 (m, 5 H), 3.45 – 3.54 (m, 2 H), 5.62 (s, 2 H), 7.22 – 7.45 (m, 9 H), 7.47 – 7.60 (m, 1 H), 7.78 – 7.82 (m, 1 H), 7.95 – 8.00 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.2 (CH_3), 20.1 (CH_2), 32.6 (CH_2), 35.9 (CH_2), 46.3 (CH_2), 49.7 (CH_2), 70.8 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 136.4 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

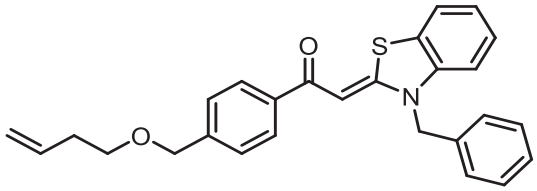
MALDI-TOF (*m/z*): 430.3 ($C_{27}H_{27}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 637 (m), 656 (m), 675 (m), 696 (m), 719 (m), 731 (m), 743 (m), 795 (m), 824 (m), 853 (m), 876 (m), 905 (m), 834 (w), 970 (w), 991 (w), 1018 (m), 1042 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1157 (m), 1177 (m), 1194 (m), 1229 (m), 1265 (m), 1294 (m), 1304 (m), 1329 (m), 1356 (m), 1410 (m), 1450 (s), 1464 (s), 1510 (m), 1562 (m), 1599 (m), 1657 (w), 1713 (w), 2868 (w), 2930 (w), 2957 (w), 3030 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 386 (31100).

HRMS (ESI) ber. für $C_{27}H_{27}NO_2S+H^+$: 430.1835; gef.: 430.1842.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((but-3-en-1-yloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6c)



$C_{27}H_{25}NO_2S$

[427.16]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1. Dies lieferte 0.178 g (0.414 mmol, 41 %) des Produktes **6c** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 153 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.35.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 2.33 – 2.37 (m, 2 H), 3.53 (t, ^3J = 6.5 Hz, 2 H), 4.54 (s, 2 H), 4.74 (s, 3 H), 5.62 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.24 – 7.43 (m, 9 H), 7.50 (t, ^3J = 8.7 Hz, 1 H), 7.78 – 7.81 (m, 1 H), 7.95 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 34.9 (CH), 46.3 (CH_2), 49.7 (CH_2), 70.4 (CH_2), 72.7 (CH_2), 88.3 (CH), 111.6 (CH), 116.5 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.91 (CH), 127.93 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 136.3 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 183.8 (C_{quart}).

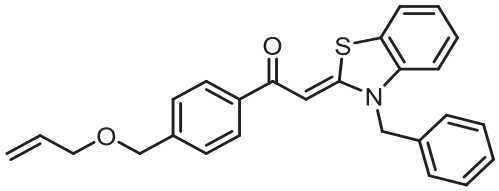
MALDI-TOF (*m/z*): 428.3 ($C_{27}H_{25}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 637 (m), 667 (m), 694 (m), 716 (s), 745 (s), 770 (m), 793 (m), 826 (m), 878 (m), 907 (m), 976 (w), 993 (w), 1016 (m), 1042 (m), 1065 (m), 1157 (w), 1177 (m), 1194 (m), 1229 (m), 1263 (m), 1302 (m), 1331 (m), 1356 (m), 1387 (m), 1412 (m), 1452 (s), 1472 (s), 1510 (m), 1558 (m), 1599 (m), 1661 (w), 1713 (w), 2853 (w), 2926 (w), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 387 (35300).

HRMS (ESI) ber. für $C_{27}H_{25}NO_2S+H^+$: 428.1679; gef.: 428.1679.

(*Z*)-1-(4-((Allyloxy)methyl)phenyl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (6d)



$C_{26}H_{23}NO_2S$

[413.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Dies lieferte 0.178 g (0.446 mmol, 45 %) des Produktes **6d** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 130 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.35.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 4.03 (d, ^3J = 5.4 Hz, 2 H), 4.55 (s, 2 H), 4.74 (s, 3 H), 5.62 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.23 – 7.30 (m, 2 H), 7.32 – 7.43 (m, 7 H), 7.50 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.79 (t, ^3J = 7.3 Hz, 1 H), 7.96 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 46.3 (CH), 49.7 (CH_2), 71.7 (CH_2), 72.1 (CH_2), 88.3 (CH), 100.9 (CH), 111.6 (CH), 116.6 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 136.1 (C_{quart}), 136.3 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 183.8 (C_{quart}).

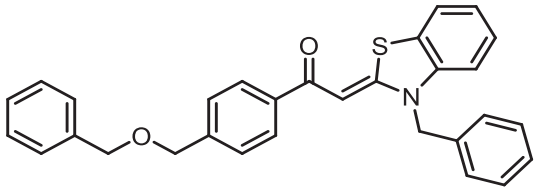
MALDI-TOF (*m/z*): 414.3 ($C_{26}H_{23z}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 625 (w), 637 (m), 644 (m), 694 (m), 716 (s), 745 (s), 793 (m), 824 (m), 837 (w), 853 (w), 878 (m), 907 (m), 922 (w), 976 (w), 993 (w), 1016 (m), 1041 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1134 (w), 1157 (w), 1177 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1263 (m), 1292 (m), 1302 (m), 1331 (m), 1356 (m), 1410 (m), 1452 (s), 1470 (s), 1510 (m), 1562 (m), 1567 (m), 1661 (w), 1713 (w), 2440 (w), 2848 (w), 2926 (w), 3028 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 386 (30700).

HRMS (ESI) ber. für $C_{27}H_{25}NO_2S+H^+$: 414.1522; gef.: 414.1526.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((benzyloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6e)



$C_{30}H_{25}NO_2S$

[463.16]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Dies lieferte 0.116 g (0.250 mmol, 25 %) des Produktes **6e** in Form eines roten Harzes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.04 (s, 2 H), 4.49 (s, 4 H), 7.05 – 7.11 (m, 3 H), 7.15 – 7.24 (m, 16 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 63.6 (CH_2), 64.7 (CH_2), 88.3 (CH), 106.9 (CH), 110.1 (CH), 111.6 (CH), 114.2 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 136.6 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 153.2 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}).

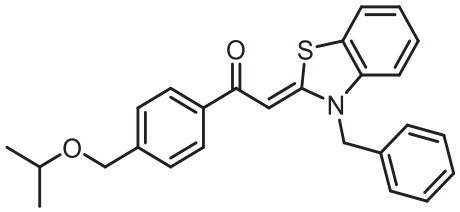
MALDI-TOF (*m/z*): 464.3 ($C_{30}H_{25}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 650 (m), 696 (s), 733 (s), 804 (m), 814 (m), 847 (w), 878 (w), 910 (m), 1011 (m), 1036 (m), 1080 (m), 1103 (w), 1157 (w), 1177 (w), 1206 (m), 1273 (m), 1310 (w), 1329 (w), 1368 (w), 1391 (w), 1402 (w), 1414 (w), 1452 (m), 1497 (m), 1585 (w), 1607 (w), 1807 (w), 1950 (w), 2872 (w), 2914 (w), 2932 (w), 3030 (w), 3063 (w), 3088 (w), 3111 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 385 (1600).

HRMS (ESI) ber. für $C_{30}H_{25}NO_2S+H^+$: 464.1679; gef.: 464.1680.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(isopropoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6f)



$C_{26}H_{25}NO_2S$

[415.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1. Dies lieferte 0.262 g (0.648 mmol, 65 %) des Produktes **6f** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 157 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.38.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.19 (d, ^3J = 6.1 Hz, 6 H), 4.54 (s, 1 H), 4.71 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.23 – 7.38 (m, 9 H), 7.45 – 7.49 (m, 1 H), 7.73 – 7.78 (m, 1 H), 7.89 – 7.96 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 22.5 (CH_3), 46.4 (CH), 49.7 (CH_2), 70.0 (CH_2), 71.7 (CH), 88.3 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.52 (CH), 128.54 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 136.1 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 183.8 (C_{quart}).

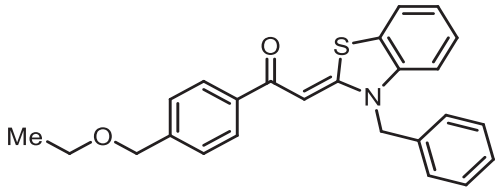
EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 415 ($[C_{26}H_{25}NO_2S]^+$, 39), 398 (22), 391 (18), 239 (20), 253 ($[C_{16}H_{15}NS]^+$, 18), 238 ($[C_{15}H_{12}NS]^+$, 94), 236 (31), 224 (18), 238 ($[C_{14}H_9NS]^+$, 33), 177 ($[C_{11}H_{13}O_2]^+$, 43), 153 (21), 104 ($[C_8H_8]^+$, 66), 91 ($[C_7H_7]^+$, 100), 89 (11), 65 ($[C_5H_5]^+$, 13).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 646 (m), 664 (m), 694 (m), 718 (s), 745 (s), 754 (m), 772 (m), 793 (m), 826 (m), 860 (m), 878 (m), 907 (m), 993 (w), 1016 (m), 1043 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1107 (w), 1126 (m), 1157 (w), 1180 (m), 1194 (m), 1229 (m), 1263 (m), 1292 (w), 1302 (m), 1331 (m), 1339 (m), 1379 (m), 1412 (m), 1452 (s), 1470 (s), 1485 (s), 1560 (m), 1597 (m), 2864 (w), 2968 (w), 3028 (w), 3059 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 386 (41300).

HRMS (ESI) ber. für $C_{26}H_{25}NO_2S+H^+$: 416.1679; gef.: 416.1686.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(ethoxymethyl)phenyl)ethan-1-one (6g)



$C_{25}H_{23}NO_2S$

[401.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1. Dies lieferte 0.193 g (0.481 mmol, 48 %) des Produktes **6g** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 131 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.30.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.18 (t, ^3J = 7.0 Hz, 3 H), 3.52 (q, ^3J = 7.0 Hz, 2 H), 4.52 (s, 2 H), 5.62 (s, 2 H), 7.22 – 7.51 (m, 11 H), 7.77 – 7.81 (m, 1 H), 7.94 – 8.01 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 15.5 (CH_3), 49.7 (CH_2), 66.3 (CH_2), 72.5 (CH_2), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.5 (CH), 127.86 (CH), 127.92 (CH), 128.3 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 136.4 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

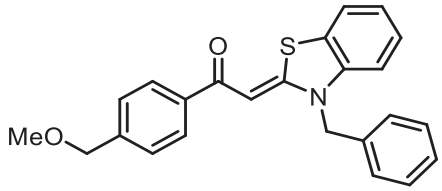
MALDI-TOF (*m/z*): 402.3 ($C_{25}H_{23}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 627 (w), 662 (w), 692 (m), 708 (m), 733 (m), 743 (s), 756 (m), 799 (w), 826 (m), 849 (m), 876 (m), 893 (w), 908 (m), 935 (w), 972 (w), 1001 (w), 1018 (m), 1045 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1111 (m), 1134 (w), 1159 (w), 1177 (m), 1202 (m), 1229 (m), 1271 (m), 1300 (m), 1331 (m), 1344 (m), 1371 (w), 1398 (w), 1416 (m), 1452 (s), 1470 (s), 1510 (w), 1557 (m), 1601 (m), 1672 (w), 1713 (w), 2386 (w), 2791 (w), 2874 (w), 2926 (w), 2968 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 385 (39000).

EA ber. für $C_{25}H_{23}NO_2S$ [401.1]: C 74.78, H 5.77, N 3.49, S 7.98; gef.: C 74.60, H 5.68, N 3.47, S 7.98.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(methoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6h)



$C_{24}H_{21}NO_2S$

[387.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1. Dies lieferte 0.115 g (0.297 mmol, 30 %) des Produktes **6h** in Form eines gelben Feststoffes.

Smp: 111 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.30.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 3.34 (s, 3 H), 4.47 (s, 2 H), 5.69 (s, 2 H), 6.91 – 6.95 (m, 1 H), 7.21 – 7.47 (m, 9 H), 7.50 – 7.60 (m, 1 H), 7.80 – 7.82 (m, 1 H), 7.96 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 58.2 (CH_3), 74.5 (CH_2), 88.2 (CH), 111.6 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.8 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.96 (CH), 127.98 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (CH), 131.1 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

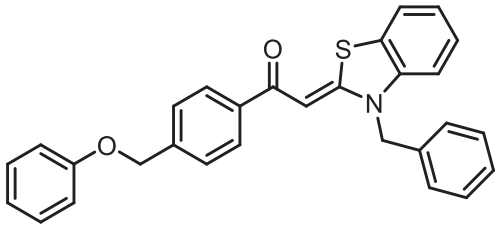
MALDI-TOF (*m/z*): 388.3 ($C_{24}H_{21}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 635 (m), 698 (m), 721 (m), 733 (m), 797 (w), 824 (m), 853 (m), 876 (m), 905 (m), 968 (m), 1003 (w), 1018 (m), 1042 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1138 (w), 1159 (w), 1177 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1279 (m), 1329 (m), 1356 (m), 1393 (m), 1410 (m), 1450 (s), 1464 (s), 1510 (w), 1562 (m), 1599 (m), 1651 (m) ,1659 (m). 1717 (m), 2822 (w), 2849 (w), 2891 (w), 2926 (w), 2980 (w), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 385 (15500).

HRMS (ESI) ber. für $C_{24}H_{21}NO_2S+H^+$: 388.1366; gef.: 388.1369.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(phenoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6i)



$C_{29}H_{23}NO_2S$

[449.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1. Dies lieferte 0.163 g (0.363 mmol, 36 %) des Produktes **6i** in Form eines orangen Harzes.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.44 (s, 2 H), 5.49 (s, 2 H), 6.76 – 6.85 (m, 2 H), 7.08 (td, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H), 7.15 – 7.19 (m, 2 H), 7.21 – 7.37 (m, 7 H), 7.44 – 7.50 (m, 2 H), 7.58 (dd, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.4 Hz, 1 H), 7.69 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H), 8.12 – 8.16 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 36.1 (CH_2), 51.2 (CH_2), 122.7 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 130.25 (CH), 130.29 (CH), 131.0 (CH), 131.1 (CH), 137.2 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 165.2 (C_{quart}), 170.2 (C_{quart}), 187.0 (C_{quart}).

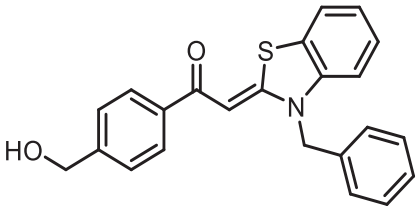
MALDI-TOF (*m/z*): 450.3 ($C_{29}H_{23}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 635 (m), 662 (w), 689 (s), 731 (s), 824 (m), 856 (m), 878 (m), 907 (m), 914 (m), 972 (m), 1001 (m), 1018 (m), 1040 (w), 1069 (s), 1111 (w), 1130 (w), 1161 (m), 1177 (s), 1192 (s), 1263 (s), 1294 (m), 1358 (m), 1391 (m), 1414 (m), 1435 (m), 1454 (m), 1470 (m), 1558 (m), 1582 (m), 1607 (m), 1651 (m), 1659 (m), 1732 (m), 2857 (w), 2926 (w), 2953 (w), 3007 (w), 3030 (w), 3061 (w), 3501 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 385 (4600).

HRMS (ESI) ber. für $C_{29}H_{23}NO_2S+H^+$: 449.1449; gef.: 449.1444.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6j)



$C_{23}H_{19}NO_2S$

[373.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS3** unter Verwendung eines Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Dies lieferte 0.128 g (0.343 mmol, 34 %) des Produktes **6j** in Form eines roten Feststoffes.

Smp: 102 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.58 (s, 2 H), 4.67 (s, 1 H), 5.61 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.03 – 7.56 (m, 10 H), 7.78 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 7.90 – 7.97 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.6 (CH_2), 67.6 (CH_2), 88.2 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 136.4 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 146.4 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 374.3 ($C_{23}H_{19}NO_2S+H^+$).

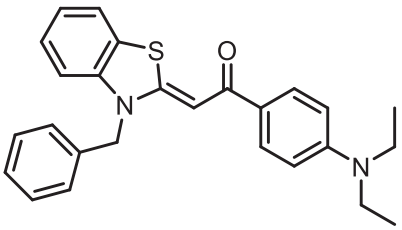
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 694 (m), 721 (m), 733 (s), 743 (s), 781 (w), 806 (w), 818 (m), 876 (m), 905 (m), 989 (w), 1001 (m), 1016 (m), 1040 (m), 1065 (m), 1088 (m), 1119 (m), 1136 (m), 1157 (m), 1179 (m), 1229 (m), 1261 (w), 1304 (m), 1329 (m), 1354 (m), 1383 (m), 1393 (m), 1408 (w), 1449 (s), 1464 (s), 1512 (m), 1557 (m), 1597 (m), 2966 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 256 (15300), 385 (22400).

HRMS (ESI) ber. für $C_{23}H_{19}NO_2S+H^+$: 374.1209; gef.: 374.1215.

6.5 Synthese und analytische Daten der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 7

6.5.1 (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(diethylamino)phenyl)ethan-1-on (7a)



$C_{26}H_{26}N_2OS$

[414.18]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.203 g. (1.00 mmol) Terephthaloylchlorid (**4be**) und 0.352 g (1.10 mmol) Benzyl-methyllbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3j**) vorgelegt und in 7 mL trockenem 1,4-Dioxan und 3 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.600 mL (4.40 mmol) Triethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 3:1 zu 1:1 verwendet. Anschließend wurde das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 0.264 g (0.637 mmol, 64 %) des gewünschten Produktes **7a** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden

Smp: 208°C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.41.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2): δ 1.39 (t, ^3J = 7.0 Hz, 6 H), 4.39 (q, ^3J = 7.0 Hz, 4 H), 5.60 (s, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 7.23 – 7.39 (m, 8 H), 7.77 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 8.02 (s, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2): δ 14.8 (CH_3), 49.2 (CH_2), 61.5 (CH_2), 88.5 (CH), 111.6 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 130.0 (CH), 132.9 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}), 166.0 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

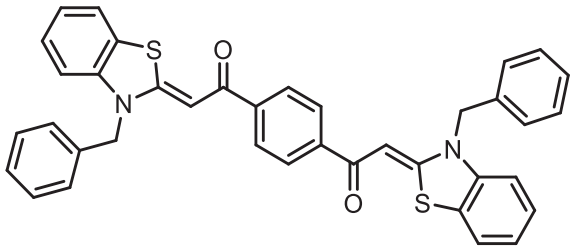
MALDI-TOF (*m/z*): 415.3 ($C_{26}H_{26}N_2OS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 631 (m), 650 (m), 679 (m), 691 (m), 716 (m), 741 (s), 783 (w), 793 (m), 849 (m), 876 (m), 901 (m), 924 (m), 968 (w), 1020 (m), 1045 (m), 1070 (m), 1088 (w), 1104 (m), 1157 (w), 1173 (m), 1198 (m), 1231 (m), 1269 (m), 1296 (w), 1327 (m), 1354 (m), 1379 (w), 1393 (w), 1408 (m), 1450 (s), 1466 (s), 1477 (s), 1564 (m), 1602 (m), 1713 (m), 2868 (w), 2901 (w), 2928 (w), 2972 (w), 3030 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 397 (33900).

EA ber. für $C_{26}H_{26}N_2OS$ [414.2]: C 75.33, H 6.32, N 6.76, S 7.73; gef.: C 75.61, H 5.94, N 6.46, S 7.62.

6.5.2 (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(1,4-Phenylen)bis(2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7b)



$C_{38}H_{28}N_2O_2S_2$

[608.17]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.203 g. (1.00 mmol) Terephthaloylchlorid (**4be**) und 0.702 g (2.20 mmol) Benzyl-methyllbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3j**) vorgelegt und in 8 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.700 mL (4.40 mmol) Diisopropylethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die grüne Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, mehrfach mit 1,4-Dioxan gewaschen, das Produkt mehrfach mit *n*-Hexan suspendiert, das Lösungsmittel abdekantiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Somit wurden 0.557 g (0.916 mmol, 92 %) des gewünschten Produktes **7b** in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp: 237 °C.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 5.65 (s, 4 H), 6.93 (s, 2 H), 7.24 – 7.30 (m, 9 H), 7.34 – 7.36 (m, 4 H), 7.39 – 7.41 (m, 3 H), 7.48 – 7.49 (m, 2 H), 7.99 (s, 4 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 48.3 (CH_2), 87.6 (CH), 110.8 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.7 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 127.2 (C_{quart}), 128.4 (CH), 135.0 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 153.8 (C_{quart}), 161.2 (C_{quart}), 183.9 (C_{quart}).

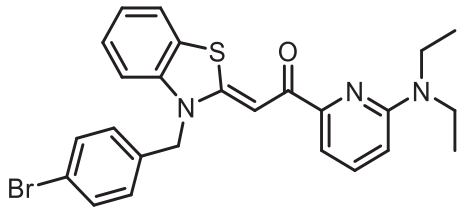
MALDI-TOF (*m/z*): 609 ($C_{38}H_{28}N_2O_2S_2^+$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 719 (m), 737 (s), 758 (m), 858 (m), 866 (m), 934 (w), 1024 (m), 1045 (m), 1067 (m), 1094 (m), 1115 (m), 1134 (m), 1161 (m), 1182 (m), 1231 (m), 1242 (m), 1269 (w), 1302 (w), 1327 (m), 1341 (m), 1404 (m), 1435 (m), 1447 (s), 1470 (s), 1479 (s), 1574 (m), 2455 (w), 2482 (w), 2515 (w), 2650 (w), 2659 (w), 2766 (w), 2870 (w), 2938 (w), 2988 (w),

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 398 (36700).

EA ber. für $C_{38}H_{28}N_2O_2S_2$ [608.2]: C 74.62, H 4.54, N 4.84, S 10.55; gef.: C 74.97, H 4.64, N 4.60, S 10.52.

6.5.3 (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(6-(diethylamino)pyridin-2-yl)ethan-1-on (7c)



$C_{25}H_{24}BrN_3OS$

[493.08]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.203 g. (1.00 mmol) Pyridin-2,6-dicarbonylchlorid (**4bf**) und 0.862 g (2.20 mmol) 4-Brombenzyl-methyllbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3q**) vorgelegt und in 6 mL trockenem 1,4-Dioxan und 3 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.600 mL (4.40 mmol) Triethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 3:1 verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 0.222 g (0.450 mmol, 45 %) des gewünschten Produktes **7c** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden

Smp: 209 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.39.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 1.36 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H), 4.39 (q, ^3J = 7.3 Hz, 4 H), 5.55 (s, 2 H), 7.22 – 7.26 (m, 2 H), 7.30 (dt ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 2 H), 7.46 (dt ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 1 H), 7.54-7.58 (m, 2 H), 7.64 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.93 (dd^3J = 7.9 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1 H), 8.12 – 8.14 (m, 2 H), 8.22 – 8.25 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 14.0 (CH_3), 48.2 (CH_2), 61.2 (CH_2), 86.2 (CH), 111.2 (CH), 120.7 (CH), 122.8 (CH), 123.3 (CH), 124.1 (CH), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (C_{quart}), 128.9 (CH), 131.7 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 154.6 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 164.3 (C_{quart}), 181.2 (C_{quart}).

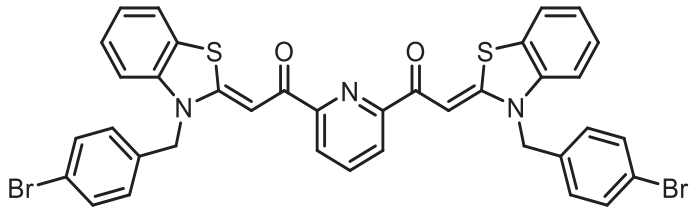
MALDI-TOF (*m/z*): 495.1 ($C_{25}H_{24}{}^{81}BrN_3OS^+$), 493.1 ($C_{25}H_{24}{}^{79}BrN_3OS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 689 (w), 716 (m), 746 (s), 760 (s), 791 (m), 810 (w), 833 (m), 847 (m), 870 (w), 816 (w), 972 (w), 993 (m), 1013 (m), 1024 (m), 1034 (m), 1067 (m), 1098 (m), 1136 (m), 1148 (m), 1163 (m), 1198 (w), 1219 (m), 1261 (m), 1290 (m), 1329 (m), 1360 (m), 1391 (w), 1410 (m), 1420 (m), 1441 (s), 1477 (s), 1564 (w), 1578 (w), 1603 (m), 1732 (m), 2907 (w), 2928 (w), 2976 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 401 (65700).

EA ber. für $C_{25}H_{24}BrN_3OS$ [493.1]: C 60.73, H 4.89, N 8.50, S 6.49; gef.: C 60.46, H 4.93, N 8.69, S 6.38.

6.5.4 (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-(3-(4-brombenzyl)-benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7d)



$C_{37}H_{25}Br_2N_3O_2S_2$

[764.98]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.203 g. (1.00 mmol) Pyridin-2,6-dicarbonylchlorid (**4bf**) und 0.862 g (2.20 mmol) 4-Brombenzyl-methyllbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3q**) vorgelegt und in 8 mL trockenem 1,4-Dioxan und 3 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.700 mL (4.40 mmol) Diisopropylethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die grüne Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 2:1, gefolgt von einem Verhältnis von 1:1, gefolgt von der Zugabe von 1 % Methanol und schließlich Aceton mit einem Zusatz von 1 % Methanol gefolgt von Aceton mit einem Zusatz von 2 % Methanol verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 0.222 g (0.450 mmol, 45 %) des gewünschten Produktes **7d** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 308 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.47.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 5.61 (s, 4 H), 7.08 (d, ^3J = 8.2 Hz, 4 H), 7.28 (t, ^3J = 7.4 Hz, 4 H), 7.41 – 7.44 (m, 6 H), 7.51 (s, 2 H), 7.55 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.90 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H), 8.11 (t, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 8.18 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 47.9 (CH_2), 86.8 (CH), 111.6 (CH), 121.1 (C_{quart}), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 123.5 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (C_{quart}), 128.8 (CH), 131.9 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 138.5 (CH), 139.3 (C_{quart}), 153.9 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 181.9 (C_{quart}).

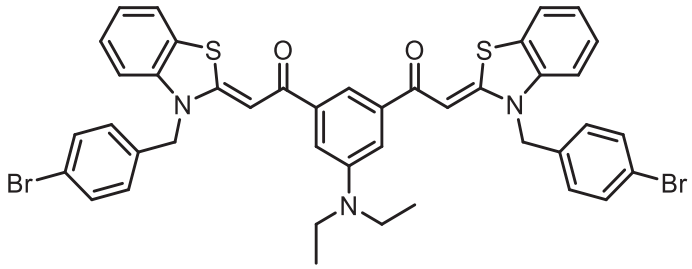
MALDI-TOF (*m/z*): 770.0 ($C_{37}H_{25}{}^{81}Br_2N_3O_2S_2{}^+$+$H^+$), 768.0 ($C_{37}H_{25}{}^{79}Br^{81}BrN_3O_2S_2{}^+$+$H^+$), 766.0 ($C_{37}H_{25}{}^{79}Br_2N_3O_2S_2{}^+$+$H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (m), 721 (m), 745 (s), 777 (m), 797 (m), 835 (m), 876 (m), 920 (m), 1013 (m), 1022 (m), 1045 (m), 1069 (m), 1092 (m), 1115 (m), 1136 (m), 1159 (m), 1182 (m), 1306 (m), 1327 (m), 1350 (m), 1377 (m), 1393 (m), 1433 (s), 1450 (m), 1464 (s), 1487 (s), 1591 (m), 2664 (w), 2685 (m), 2901 (m), 2930 (m), 2978 (m), 2990 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 385 (49300), 407 (44500).

EA ber. für $C_{25}H_{24}BrN_3OS$ [493.1]: C 60.73, H 4.89, N 8.50, S 6.49; gef.: C 60.46, H 4.93, N 8.69, S 6.38.

6.5.5 (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(5-(Diethylamino)-1,3-phenylen)bis(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7e)



$C_{42}H_{35}Br_2N_3O_2S_2$

[835.05]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.264 g (1.00 mmol) Trimesoylchlorid **4bg** und 1.29 g (3.30 mmol) des 4-Brombenzyl-methyllbenzo[*d*]thiazoliumbromid **3q** vorgelegt und in 8 mL trockenem 1,4-Dioxan und 4 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.900 mL (6.60 mmol) Base hinzugegeben und 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung 23 h lang bei 120 °C zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 3:1 gefolgt von 2:1 und 1:1 verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 0.140 g (0.167 mmol, 17 %) des gewünschten Produktes **7e** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden

Smp: 312 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.33.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 1.38 (t, ^3J = 7.3 Hz, 6 H), 4.39 (q, ^3J = 7.3 Hz, 2 H), 5.74 (s, 4 H), 7.09 (s, 2 H), 7.21 – 7.31 (m, 6 H), 7.43 (t, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 7.46 (d, ^3J = 8.5 Hz, 6 H), 7.91 (d, ^3J = 7.8 Hz, 4 H), 8.55 (s, 2 H), 8.71 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 14.1 (CH_3), 47.8 (CH_2), 61.0 (CH_2), 87.6 (CH), 111.2 (CH), 120.6 (CH), 122.6 (CH), 123.2 (CH), 126.1 (CH), 126.9 (C_{quart}), 128.8 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (CH), 131.6 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 165.1 (C_{quart}), 181.5 (C_{quart}).

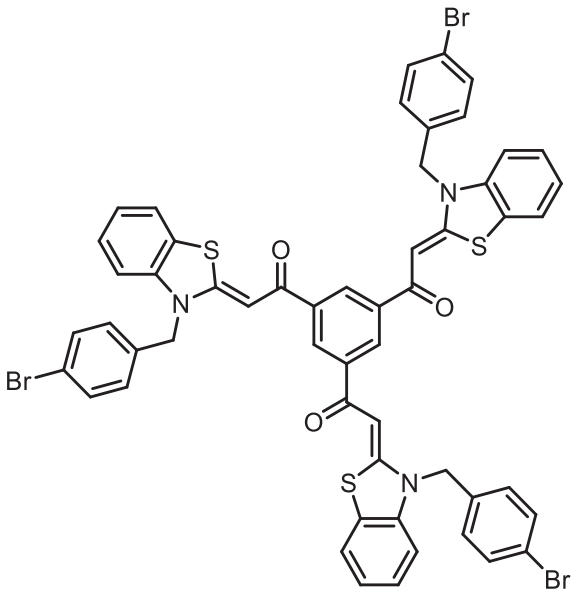
MALDI-TOF (*m/z*): 839.1 ($C_{42}H_{35}{}^{81}Br_2N_3O_2S_2{}^+$), 837.1 ($C_{42}H_{35}{}^{79}Br^{81}BrN_3O_2S_2{}^+$), 835.1 ($C_{42}H_{35}{}^{79}Br_2N_3O_2S_2{}^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 638 (m), 660 (m), 700 (m), 716 (m), 737 (s), 793 (m), 824 (m), 853 (m), 868 (m), 926 (m), 941 (m), 1001 (m), 1024 (m), 1067 (m), 1096 (m), 1130 (m), 1138 (m), 1179 (s), 1217 (m), 1261 (m), 1285 (m), 1329 (m), 1356 (m), 1387 (m), 1400 (m), 1420 (m), 1481 (s), 1570 (m), 1719 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 399 (72000).

EA ber. für $C_{42}H_{35}Br_2N_3O_2S_2$ [835.1]: C 57.90, H 3.28, N 5.47, S 8.36; gef.: C 58.20, H 3.48, N 5.23, S 8.48.

6.5.6 (2*Z*,2'*Z*,2''*Z*)-1,1',1''-(Benzol-1,3,5-triyl)tris(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7f)



$C_{54}H_{36}Br_3N_3O_3S_3$

[1108.94]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.264 g. (1.00 mmol) Trimesoylchlorid (**4bg**) und 1.29 g (3.30 mmol) 4-Brombenzyl-methyllbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3q**) vorgelegt und in 8 mL trockenem 1,4-Dioxan und 4 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 1.17 mL (6.60 mmol) Diisopropylethylamin hinzugegeben und 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung 23 h lang bei 120 °C zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 3:1, gefolgt von einem Verhältnis von 1:1 und schließlich Aceton mit einem Zusatz von 5 % Methanol verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 0.565 g (0.509 mmol, 51 %) des gewünschten Produktes **7f** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 277 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.25.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 5.73 (s, 6 H), 7.09 (d ^3J = 9.5 Hz, 2 H), 7.07 – 7.52 (m, 22 H), 7.89 (d, ^3J = 6.8 Hz, 3 H), 8.56 (d, ^3J = 9.1 Hz, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 47.8 (CH_2), 87.6 (CH), 111.2 (CH), 120.7 (CH), 122.7 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.0 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 130.5 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 165.2 (C_{quart}), 181.6 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 1115.0 ($C_{54}H_{36}{}^{81}Br_3N_3O_3S_3{}^+$), 1113.0 ($C_{54}H_{36}{}^{81}Br_2{}^{79}BrN_3O_3S_3{}^+$), 1111.0 ($C_{54}H_{36}{}^{81}Br^{79}Br_2N_3O_3S_3{}^+$+$H^+$), 1109.0 ($C_{54}H_{36}{}^{79}Br_3N_3O_3S_3{}^+$+$H^+$), 807.0 ($C_{40}H_{26}{}^{81}Br_2N_2O_3S_2{}^+$), 805.0 ($C_{40}H_{26}{}^{81}Br^{79}BrN_2O_3S_2{}^+$), 803.0 ($C_{40}H_{26}{}^{79}Br_2N_2O_3S_2{}^+$), 663.0 ($C_{35}H_{22}{}^{81}BrN_2O_3S_2{}^+$), 661.0 ($C_{35}H_{22}{}^{79}BrN_2O_3S_2{}^+$).

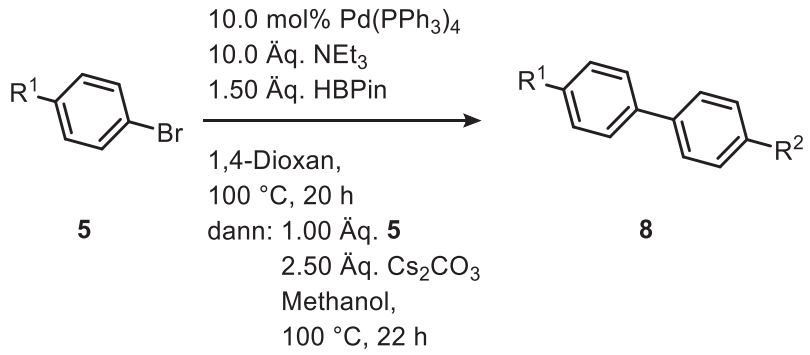
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 640 (m), 662 (w), 685 (m), 721 (m), 737 (s), 773 (w), 793 (m), 822 (m), 841 (m), 864 (w), 928 (w), 945 (w), 974 (w), 991 (w), 1011 (m), 1022 (m), 1038 (m), 1069 (m), 1098 (m), 1130 (m), 1175 (s), 1215 (m), 1261 (m), 1287 (m), 1329 (m), 1406 (m), 1425 (m), 1454 (s), 1466 (s), 1477 (s), 1555 (w), 1572 (m), 1612 (m), 1719 (w), 2857 (w), 2972 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 396 (90700).

EA ber. für $C_{54}H_{36}Br_3N_3O_3S_3$ [1108.9]: C 58.39, H 3.27, N 3.78, S 8.66; gef.: C 58.11, H 3.53, N 3.56, S 8.38.

6.6 Synthese und analytische Daten der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale 8

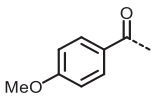
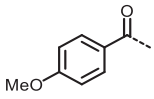
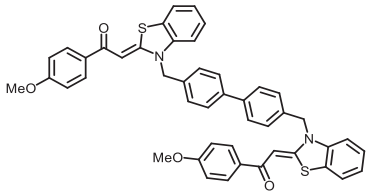
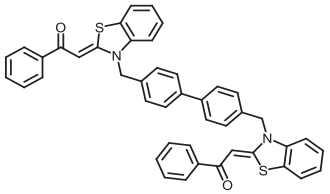
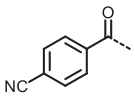
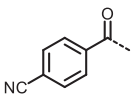
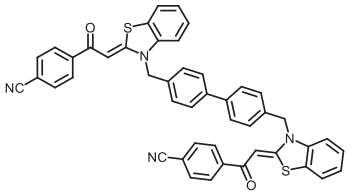
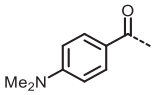
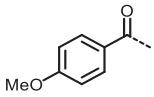
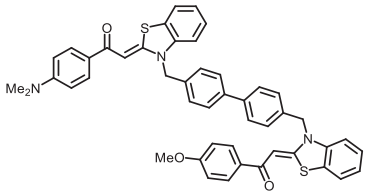
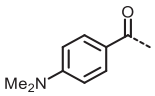
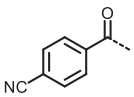
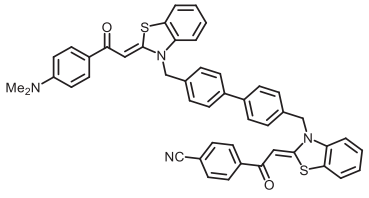
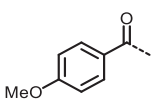
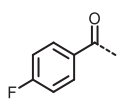
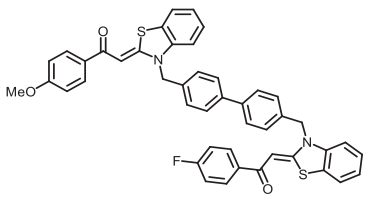
6.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS4



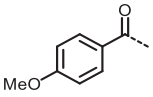
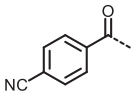
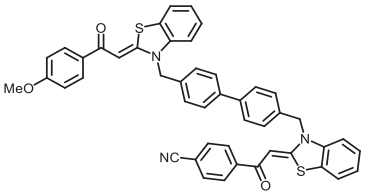
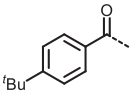
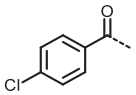
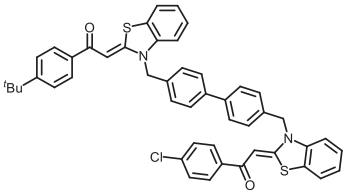
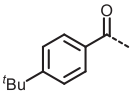
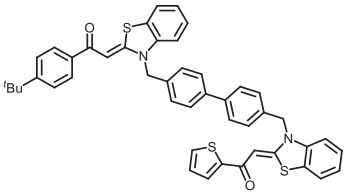
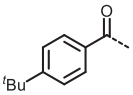
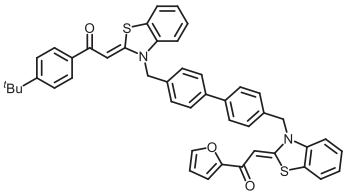
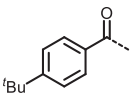
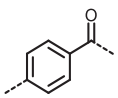
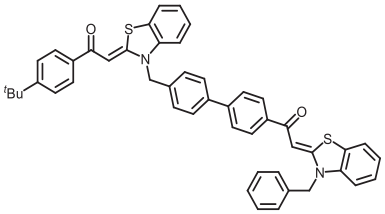
5 **8**

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.00 Äq. (0.500 mmol) Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5** und 0.058 g (0.100 Äq., 0.050 mmol). Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) vorgelegt und in 6 mL/mmol trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 0.680 mL (10.0 Äq., 5.00 mmol) Triethylamin sowie 0.145 mL (1.50 Äq., 1.00 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (HBPin) hinzugegeben und der Reaktionsansatz bei 100 °C 20 h lang zum Rückfluss erhitzt. Es folgte die Zugabe von 1.00 Äq. (0.500 mmol) eines weiteren Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5**, 0.408 g (2.50 Äq., 1.50 mmol) Cäsiumcarbonat und 2 mL/mmol Methanol. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 100 °C 22 h lang gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1,4-Dioxan in einen Rundkolben überführt und an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und anschließend mehrfach mit *n*-Hexan suspendiert.

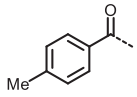
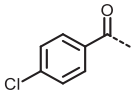
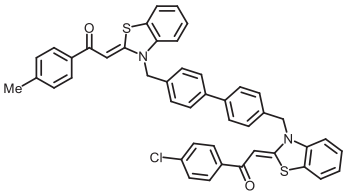
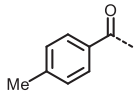
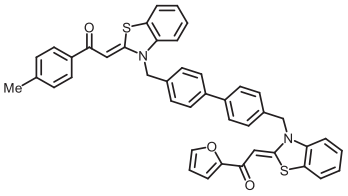
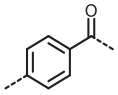
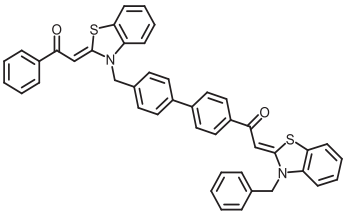
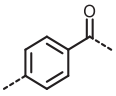
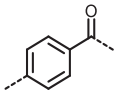
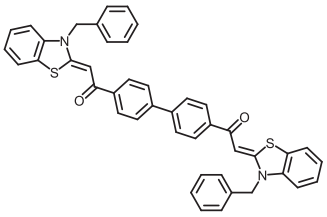
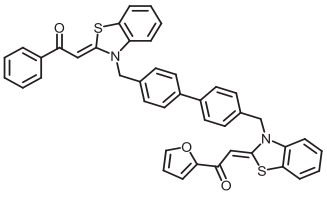
Tabelle 44: Experimentelle Details zur Synthese der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Aroyleinheit des 1. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Aroyleinheit des 2. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Ausbeute **8** [mg] (%)
1	 **5d**, 226 (0.500)	 **5d**, 226 (0.500)	 **8a**, 220 (59)
2	 **5ai**, 211 (0.500)	 **5ai**, 211 (0.500)	 **8b**, 222 (65)
3	 **5cg**, 223 (0.500)	 **5cg**, 223 (0.500)	 **8c**, 274 (75)
4	 **5b**, 232 (0.500)	 **5d**, 226 (0.500)	 **8d**, 312 (82)
5	 **5b**, 232 (0.500)	 **5cg**, 223 (0.500)	 **8e**, 214 (66)
6	 **5d**, 226 (0.500)	 **5az**, 220 (0.500)	 **8f**, 184 (50)

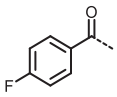
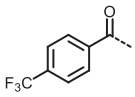
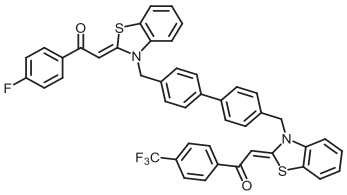
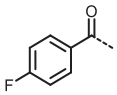
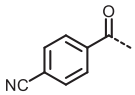
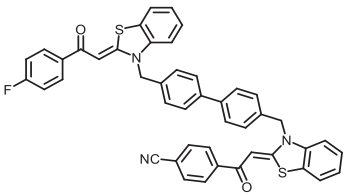
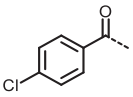
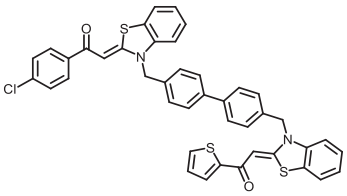
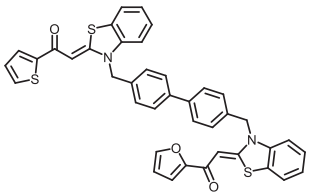
Fortsetzung Tabelle 44: Experimentelle Details zur Synthese der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Aroyleinheit des 1. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Aroyleinheit des 2. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Ausbeute **8** [mg] (%)
7	 **5d**, 226 (0.500)	 **5cg**, 223 (0.500)	 **8g**, 241 (65)
8	 **5k**, 239 (0.500)	 **5bi**, 228 (0.500)	 **8h**, 266 (68)
9	 **5k**, 239 (0.500)	 **5cq**, 214 (0.500)	 **8i**, 252 (69)
10	 **5k**, 239 (0.500)	 **5cs**, 205 (0.500)	 **8j**, 183 (50)
11	 **5k**, 239 (0.500)	 **5bp**, 211 (0.500)	 **8k**, 296 (89)

Fortsetzung Tabelle 44: Experimentelle Details zur Synthese der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8**.

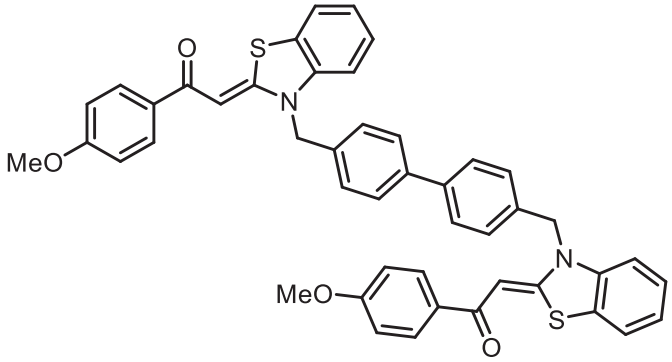
Eintrag	Aroyleinheit des 1. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Aroyleinheit des 2. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Ausbeute **8** [mg] (%)
12	 **5o**, 218 (0.500)	 **5bi**, 228 (0.500)	 **8l**, 271 (74)
13	 **5o**, 218 (0.500)	 **5cs**, 205 (0.500)	 **8m**, 242 (70)
14	 **5ai**, 211 (0.500)	 **5bp**, 211 (0.500)	 **8n**, 185 (54)
15	 **5bp**, 211 (0.500)	 **5bp**, 211 (0.500)	 **8o**, 175 (51)
16	 **5ai**, 211 (0.500)	 **5cs**, 205 (0.500)	 **8p**, 299 (89)

Fortsetzung Tabelle 44: Experimentelle Details zur Synthese der Bisaroyl-*S,N*-Ketenacetale **8**.

Eintrag	Aroyleinheit des 1. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Aroyleinheit des 2. Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** [mg] ([mmol])	Ausbeute **8** [mg] (%)
17	 **5az**, 220 (0.500)	 **5cb**, 245 (0.500)	 **8q**, 162 (42)
18	 **5az**, 220 (0.500)	 **5cg**, 223 (0.500)	 **8r**, 111 (30)
19	 **5bi**, 228 (0.500)	 **5cq**, 214 (0.500)	 **8s**, 353 (98)
20	 **5cq**, 214 (0.500)	 **5cs**, 205 (0.500)	 **8t**, 303 (88)

6.6.1.1 Spektroskopische Daten

(2*Z*,2'*Z*)-2,2'-(([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on) (8a)



$C_{46}H_{36}N_2O_4S_2$

[744.21]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 233 mg (0.240 mmol, 48 %) des Produktes **8a** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 91 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.11.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 6 H), 5.53 (s, 4 H), 6.78 (s, 2 H), 6.87 – 6.93 (m, 4 H), 7.16 – 7.37 (m, 10 H), 7.52 (d, ^3J= 8.4 Hz, 4 H), 7.70 (d, ^3J= 7.7 Hz, 2 H), 7.91 (d, ^3J= 8.4 Hz, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.1 (CH), 111.1 (CH), 114.2 (CH), 122.2 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.7 (CH), 127.4 (CH), 128.2 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.9 (CH), 132.8 (CH), 133.3 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 183.8 (C_{quart}).

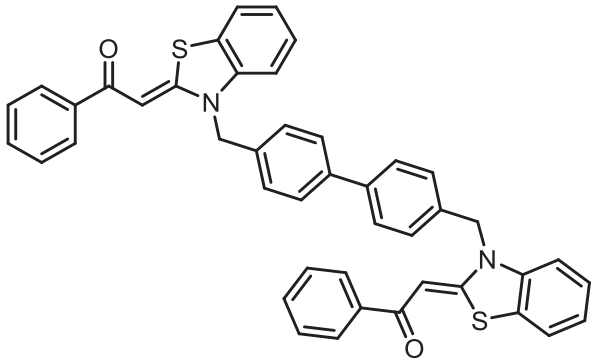
MALDI-TOF (*m/z*): 745 ($C_{46}H_{37}N_2O_4S_2^+$), 462 ($C_{30}H_{24}NO_2S^+$), 372 ($C_{23}H_{18}NO_2S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 658 (m), 692 (m), 718 (m), 729 (m), 745 (s), 770 (m), 795 (m), 820 (m), 841 (m), 876 (m), 907 (m), 970 (w), 1018 (m), 1047 (m), 1065 (m), 1092 (m), 1111 (m), 1159 (m), 1175 (s), 1225 (m), 1254 (m), 1294 (m), 1308 (m), 1333 (w), 1354 (m), 1418 (m), 1435 (m), 1447 (s), 1558 (s), 1597 (m), 2833 (w), 2901 (w), 2926 (w), 2965 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 359 (72200).

EA ber. für $C_{46}H_{36}N_2O_4S_2$ [744.2]: C 74.17, H 4.87, N 3.76, S 8.61; gef.: C 74.39, H 5.14, N 3.54, S 8.39.

(2*Z*,2'*Z*)-2,2'-(([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-phenylethan-1-on) (8b)



$C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$

[684.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 7:1 zu 6:1 zu 5:1 zu 4:1 zu 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 222 mg (0.325 mmol, 65 %) des Produktes **8b** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 101 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.14.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.58 (s, 4 H), 6.85 (s, 2 H), 7.22 – 7.44 (m, 20 H), 7.74 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.94 (d, ^3J = 7.8 Hz, 4 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 88.2 (CH), 111.4 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.7 (CH), 131.4 (C_{quart}), 136.1 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

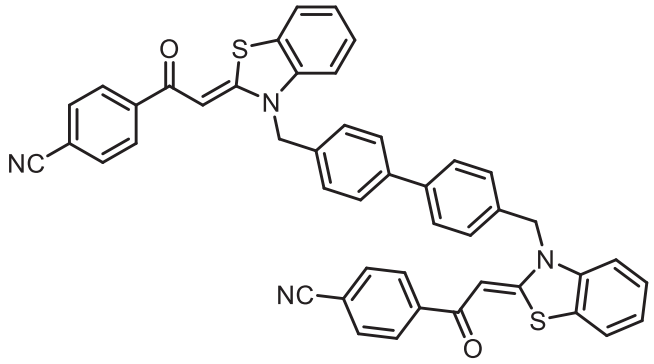
MALDI-TOF (*m/z*): 685 ($C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (m), 633 (w), 656 (w), 698 (m), 719 (m), 745 (s), 768 (s), 795 (m), 843 (m), 880 (s), 972 (w), 1005 (w), 1022 (s), 1065 (m), 1090 (m), 1113 (m), 1200 (m), 1227 (s), 1254 (s), 1294 (m), 1304 (m), 1331 (m), 1358 (m), 1404 (m), 1454 (s), 1506 (m), 1537 (m), 1564 (m), 1593 (m), 1634 (w), 1639 (w), 1695 (w), 1730 (w), 2926 (w), 2957 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 379 (31100).

EA ber. für $C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$ [684.2]: C 77.17, H 4.71, N 4.09, S 9.36; gef.: C 76.90, H 4.96, N 4.13, S 9.38.

4,4'-((2*Z*,2'*Z*)-2,2'-(([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diylbis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(acetyl))dibenzonitril (8c)



$C_{46}H_{30}N_4O_2S_2$

[734.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 5:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 274 mg (0.373 mmol, 75 %) des Produktes **8c** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 110 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.38.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.59 (s, 4 H), 6.87 (s, 2 H), 7.22 – 7.29 (m, 6 H), 7.32 – 7.39 (m, 4 H), 7.47 – 7.51 (m, 4 H), 7.72 – 7.78 (m, 6 H), 8.06 – 8.10 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 88.3 (CH), 111.5 (CH), 114.7 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 128.6 (C_{quart}), 129.3 (CH), 132.7 (CH), 135.0 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 181.9 (C_{quart}).

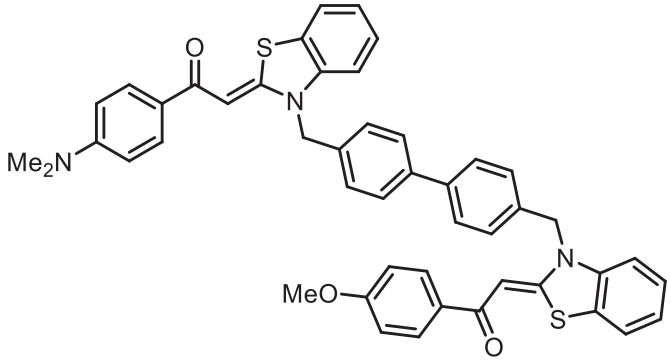
MALDI-TOF (*m/z*): 735 ($C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$+H^+), 489 ($C_{30}H_{21}N_2OS_2$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 696 (m), 721 (m), 746 (s), 802 (w), 820 (m), 854 (m), 872 (s), 934 (w), 976 (w), 1016 (m), 1042 (w), 1069 (w), 1082 (m), 1119 (s), 1161 (w), 1177 (m), 1196 (m), 1229 (m), 1254 (m), 1288 (m), 1329 (m), 1398 (m), 1456 (s), 1504 (m), 1557 (w), 1591 (w), 1649 (w), 2228 (w), 2849 (w), 2887 (w), 2911 (w), 2953 (w), 3030 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 399 (17100).

EA ber. für $C_{46}H_{30}N_4O_2S_2$ [734.2]: C 75.18, H 4.11, N 7.62, S 8.73; gef.: C 75.38, H 4.14, N 7.30, S 8.76.

(*Z*)-1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8d)



$C_{47}H_{39}N_3O_3S_2$

[757.24]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 312 mg (0.412 mmol, 82 %) des Produktes **8d** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 87 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.01 (s, 3 H), 3.83 (s, 6 H), 5.49 (s, 2 H), 5.53 (s, 2 H), 6.65 – 6.79 (m, 3 H), 6.88 – 6.99 (m, 3 H), 7.16 – 7.36 (m, 9 H), 7.49 – 7.54 (m, 4 H), 7.65 – 7.72 (m, 2 H), 7.80 – 7.97 (m, 5 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ δ 40.3 (CH_3), 48.9 (CH_2), 49.0 (CH_2), 55.7 (CH_3), 87.9 (CH), 110.7 (CH), 111.1 (CH), 111.5 (CH), 111.7 (CH), 114.1 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.9 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.19 (C_{quart}), 128.24 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.7 (CH), 132.9 (CH), 133.1 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 183.59 (C_{quart}), 183.62 (C_{quart}).

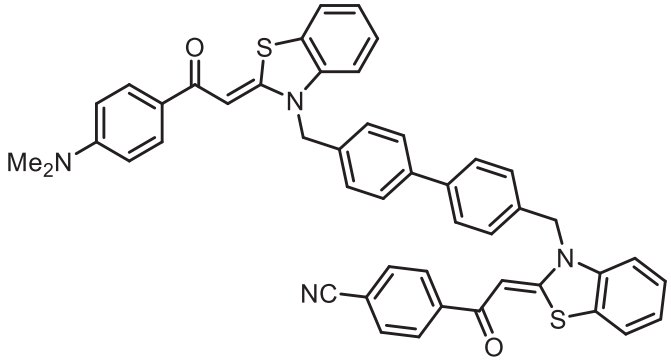
MALDI-TOF (*m/z*): 758 ($C_{47}H_{39}N_3O_3S_2$+H^+), 513 ($C_{32}H_{20}N_2OS$+H^+), 332 ($C_{20}H_{15}NO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 633 (w), 664 (w), 694 (w), 719 (m), 745 (m), 768 (m), 791 (w), 822 (w), 829 (w), 880 (m), 947 (w), 970 (w), 980 (w), 1005 (m), 1028 (s), 1043 (s), 1055 (s), 1115 (m), 1163 (s), 1238 (m), 1294 (w), 1312 (w), 1329 (w), 1362 (m), 1395 (w), 1404 (w), 1439 (m), 1468 (s), 1541 (m), 1578 (m), 1589 (m), 2803 (w), 2901 (w), 2968 (w), 3416 (w), 3669 (w), 3946 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (23900), 404 (28100).

EA ber. für $C_{47}H_{39}N_3O_3S_2$ [757.2]: C 74.48, H 5.19, N 5.54, S 8.46; gef.: C 74.47, H 5.01, N 5.40, S 8.81.

4-((*Z*)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-ylidene)acetyl)benzonitril (8e)



$C_{47}H_{36}N_4O_2S_2$

[752.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 289 mg (0.384 mmol, 77 %) des Produktes **8e** in Form eines roten Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 97 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.13.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 3.03 (s, 6 H), 5.43 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.62 – 6.67 (m, 3 H), 6.72 – 6.74 (m, 1 H), 7.15 – 7.19 (m, 2 H), 7.23 – 7.30 (m, 6 H), 7.32 – 7.38 (m, 2 H), 7.48 – 7.51 (m, 4 H), 7.64 (d, ^3J= 7.7 Hz, 1 H), 7.72 – 7.76 (m, 4 H), 7.81 (d, ^3J= 8.9 Hz, 1 H), 7.87 (d, ^3J= 8.9 Hz, 1 H), 8.07 (d, ^3J= 8.5 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 40.4 (CH_3), 49.1 (CH_2), 49.3 (CH_2), 100.7 (CH), 110.5 (CH), 111.5 (CH), 111.76 (CH), 111.80 (CH), 114.8 (CH), 122.3 (C_{quart}), 122.5 (C_{quart}), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.36 (C_{quart}), 128.44 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.76 (CH), 132.81 (CH), 132.9 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}).

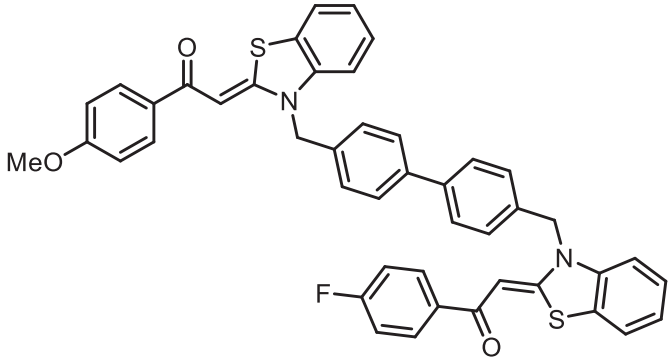
MALDI-TOF (*m/z*): 753 ($C_{47}H_{36}N_4O_2S_2$+H^+), 387.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 637 (w), 675 (m), 696 (m), 721 (m), 746 (s), 793 (w), 881 (m), 945 (w), 980 (m), 1005 (w), 1016 (w), 1038 (w), 1067 (w), 1092 (m), 1167 (s), 1229 (m), 1288 (w), 1296 (w), 1327 (m), 1362 (m), 1404 (w), 1435 (m), 1456 (s), 1506 (w), 1526 (w), 1558 (m), 1595 (m), 2224 (w), 2781 (w), 2976 (w), 3676 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 388 (22800).

EA ber. für $C_{47}H_{36}N_4O_2S_2$ [752.2]: C 74.97, H 4.82, N 7.44, S 8.52; gef.: C 74.73, H 5.09, N 7.36, S 8.36.

(*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8f)



$C_{45}H_{33}FN_2O_3S_2$

[732.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 3:2 zu 1:1. Somit konnten 184 mg (0.251 mmol, 50 %) des Produktes **8f** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 77 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.66.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.84 (s, 3 H), 5.53 (s, 2 H), 5.57 (s, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 6.82 (s, 1 H), 6.90 – 6.92 (m, 1 H), 7.09 – 7.13 (m, 3 H), 7.19 – 7.38 (m, 10 H), 7.52 (d, ^3J = 8.5 Hz, 4 H), 7.70 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.74 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 7.90 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1 H), 7.98 – 8.02 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 55.7 (CH_2), 88.0 (CH), 111.1 (CH), 111.4 (CH), 114.2 (CH), 115.6 (CH), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 22.3 Hz, CH), 122.3 (C_{quart}), 123.2 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (d, $^3J_{CF}$ = 9.3 Hz, CH), 128.1 (C_{quart}), 128.2 (C_{quart}), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 132.82 (CH),132.84 (CH), 133.3 (d, $^4J_{CF}$ = 4.3 Hz, C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.7 (d, $^1J_{CF}$ = 248.3 Hz, C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 164.2 (C_{quart}), 166.2 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}), 183.7 (C_{quart}).

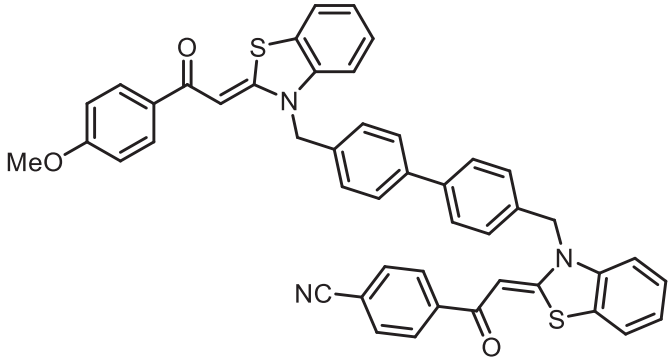
ESI-MS (*m/z*): 733 ($C_{45}H_{33}FN_2O_3S_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 696 (m), 721 (m), 745 (s), 764 (m), 791 (w), 847 (m), 881 (s), 949 (w), 980 (w), 1005 (w), 1015 (w), 1024 (m), 1067 (w), 1088 (m), 1119 (m), 1153 (s), 1194 (m), 1221 (m), 1254 (w), 1288 (w), 1304 (w), 1331 (m), 1358 (w), 1402 (w), 1454 (s), 1528 (w), 1574 (m), 1599 (m), 2909 (w), 2940 (w), 2976 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 256 (32400), 378 (34000).

EA ber. für $C_{45}H_{33}FN_2O_3S_2$ [732.2]: C 73.75, H 4.54, N 3.82, S 8.75; gef.: C 73.79, H 4.87, N 3.72, S 8.73.

4-((*Z*)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[d]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (8g)



$C_{46}H_{33}N_3O_3S_2$

[739.20]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 3:2 zu 1:1. Somit konnten 241 mg (0.326 mmol, 65 %) des Produktes **8g** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 148 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.26.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.46 (s, 2 H), 5.56 (s, 2 H), 6.65 (s, 1 H), 6.83 – 6.87 (m, 3 H), 7.15 – 7.25 (m, 7 H), 7.27 – 7.37 (m, 3 H), 7.46 – 7.51 (m, 4 H), 7.63 – 7.75 (m, 4 H), 7.82 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 8.05 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.5 (CH_3), 87.8 (CH), 88.2 (CH), 110.7 (CH), 111.4 (CH), 114.0 (CH), 114.7 (CH), 122.3 (C_{quart}), 122.5 (C_{quart}), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 123.5 (CH), 124.1 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 132.6 (CH), 132.65 (CH), 132.68 (CH), 132.9 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 161.4 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 181.7 (C_{quart}), 183.2 (C_{quart}).

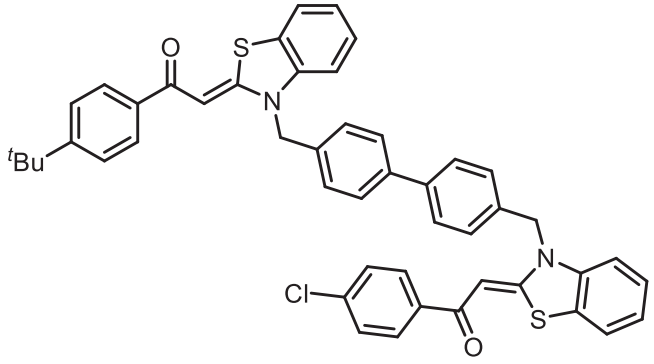
MALDI-TOF (*m/z*): 740 ($C_{46}H_{33}N_3O_3S_2$+2 H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 698 (m), 719 (m), 731 (m), 745 (m), 770 (m), 791 (w), 851 (m), 881 (m), 972 (w), 1015 (m), 1040 (w), 1065 (m), 1092 (m), 1121 (m), 1153 (m), 1186 (w), 1198 (m), 1225 (m), 1281 (w), 1321 (s), 1362 (w), 1400 (w), 1454 (s), 1466 (s), 1537 (m), 1597 (m), 2363 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 384 (36900).

EA ber. für $C_{46}H_{33}N_3O_3S_2$ [739.2]: C 74.67, H 4.50, N 5.68, S 8.67; gef.: C 74.40, H 4.73, N 5.39, S 8.59.

(*Z*)-1-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-chlorphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8h)



$C_{48}H_{39}ClN_2O_2S_2$

[774.21]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:2 zu reinem Aceton. Somit konnten 266 mg (0.344 mmol, 68 %) des Produktes **8h** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 92 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.34 (s, 9 H), 5.54 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.78 (s, 1 H), 6.84 (s, 1 H), 7.19 – 7.28 (m, 5 H), 7.30 – 7.44 (m, 6 H), 7.49 – 7.54 (m, 4 H), 7.68 – 7.76 (m, 5 H), 7.85 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H), 7.95 (d, ^3J= 8.6 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 31.6 (CH_3), 35.2 (C_{quart}), 49.1 (CH_2), 49.2 (CH_2), 88.0 (CH), 88.3 (CH), 111.1 (CH), 111.4 (CH), 122.17 (C_{quart}), 122.20 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 124.0 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.85 (CH), 127.92 (C_{quart}), 128.0 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 132.7 (CH), 135.3 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.7 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 154.5 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

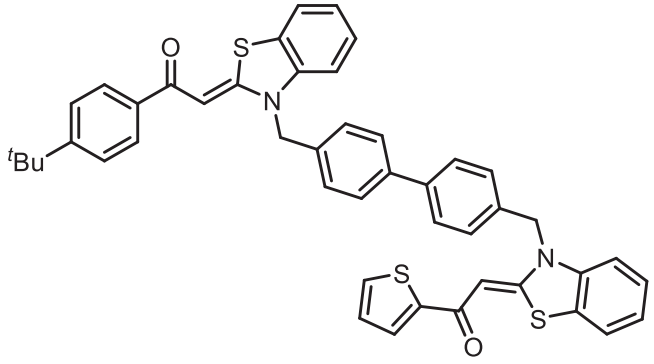
MALDI-TOF (*m/z*): 775 ($C_{48}H_{39}ClN_2O_2S_2$+H^+), 466.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 694 (m), 719 (m), 745 (m), 795 (w), 849 (w), 880 (m), 949 (w), 980 (w), 1013 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1109 (m), 1155 (m), 1186 (m), 1229 (w), 1267 (w), 1327 (m), 1362 (m), 1404 (w), 1466 (s), 1533 (w), 1557 (w), 1589 (w), 2870 (w), 2924 (w), 2965 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 257 (49800), 383 (40500).

EA ber. für $C_{48}H_{39}ClN_2O_2S_2$ [774.2]: C 74.35, H 5.07, N 3.61, S 8.27; gef.: C 74.61, H 5.33, N 3.61, S 7.99.

(*Z*)-1-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(thiophen-2-yl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8i)



$C_{46}H_{38}N_2O_2S_3$

[746.21]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:2 zu reinem Aceton. Somit konnten 183 mg (0.251 mmol, 50 %) des Produktes **8i** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 72 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.34 (s, 9 H), 5.52 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.53 (q, ^3J= 1.7 Hz, 1 H), 6.62 (s, 1 H), 6.82 (s, 1 H), 6.53 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.20 – 7.29 (m, 6 H), 7.33 – 7.37 (m, 4 H), 7.42 – 7.46 (m, 2 H), 7.51 – 7.55 (m, 4 H), 7.58 – 7.59 (m, 1 H), 7.51 – 7.55 (m, 2 H), 7.85 – 7.90 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 31.5 (CH_3), 35.2 (C_{quart}), 49.07 (CH_2), 49.14 (CH_2), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.2 (CH), 111.4 (CH), 112.7 (CH), 113.3 (CH), 122.09 (C_{quart}), 122.13 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 125.9 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 132.8 (CH), 135.3 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 154.6 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 174.6 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

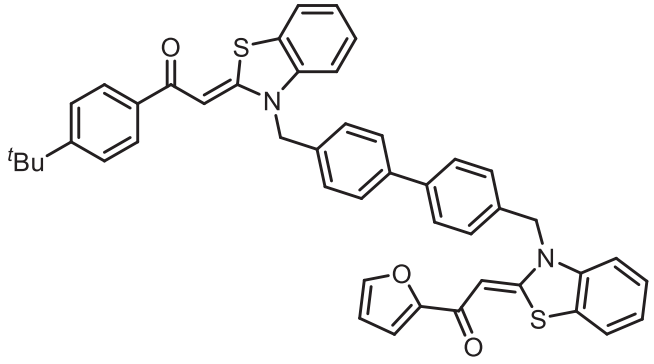
MALDI-TOF (*m/z*): 747 ($C_{46}H_{38}N_2O_2S_3$+H^+), 438.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 662 (w), 675 (w), 694 (m), 721 (m), 745 (m), 791 (w), 829 (w), 847 (w), 880 (m), 949 (w), 982 (w), 1013 (m), 1042 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1111 (m), 1136 (w), 1159 (w), 1175 (m), 1196 (m), 1227 (w), 1267 (w), 1283 (w), 1312 (w), 1329 (m), 1362 (m), 1404 (w), 1454 (s), 1533 (m), 1589 (w), 2976 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 259 (52600), 380 (58300).

EA ber. für $C_{46}H_{38}N_2O_2S_3$ [746.2]: C 73.96, H 5.13, N 3.75, S 12.88; gef.: C 74.30, H 5.43, N 3.90, S 8.56.

(*Z*)-1-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(furan-2-yl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8j)



$C_{46}H_{38}N_2O_3S_2$

[730.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 252 mg (0.345 mmol, 69 %) des Produktes **8j** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 92 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.47.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.31 (s, 9 H), 5.55 (s, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 6.55 (q, ^3J= 1.7 Hz, 1 H), 6.67 (s, 1 H), 6.88 (s, 1 H), 6.53 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.21 – 7.30 (m, 6 H), 7.36 – 7.39 (m, 4 H), 7.44 – 7.47 (m, 2 H), 7.52 – 7.57 (m, 4 H), 7.62 – 7.63 (m, 1 H), 7.75 – 7.79 (m, 2 H), 7.89 – 7.93 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 31.5 (CH_3), 35.4 (C_{quart}), 48.96 (CH_2), 49.04 (CH_2), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.3 (CH), 111.5 (CH), 112.7 (CH), 113.3 (CH), 121.89 (C_{quart}), 121.93 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 125.9 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.8 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 132.78 (CH), 132.81 (CH), 135.3 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 154.9 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 174.8 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

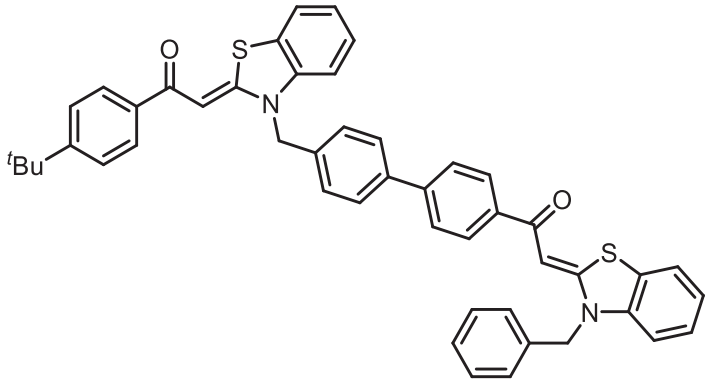
MALDI-TOF (*m/z*): 731 ($C_{46}H_{38}N_2O_3S_2$+H^+), 488.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 621 (w), 694 (s)719 (s), 748 (s), 795 (w), 841 (m), 868 (w), 883 (w), 926 (w), 951 (w), 982 (w), 1013 (w), 1042 (m), 1057 (m), 1065 (m), 1078 (m), 1090 (m), 1109 (m), 1142 (w), 1157 (m), 1177 (m), 1233 (m), 1269 (w), 1312 (w), 1329 (m), 1350 (m), 1395 (w), 1423 (w), 1437 (m), 1456 (s), 1466 (s), 1518 (w), 1533 (w), 1570 (w), 1634 (w), 2884 (w), 2901 (w), 2928 (w), 2970 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 260 (47500), 390 (39900).

EA ber. für $C_{46}H_{38}N_2O_3S_2$ [730.2]: C 75.59, H 5.24, N 3.83, S 8.77; gef.: C 75,43, H 5.34, N 3.85, S 8.70.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4'-(((*Z*)-2-(2-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethan-1-on (8k)



$C_{48}H_{40}N_2O_2S_2$

[740.25]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 296 mg (0.400 mmol, 89 %) des Produktes **8k** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 81 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.34 (s, 9 H), 5.54 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.79 (s, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 7.19 – 7.45 (m, 17 H), 7.49 – 7.53 (m, 2 H), 7.70 – 7.76 (m, 2 H), 7.83 – 7.88 (m, 2 H), 7.92 – 7.97 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): 31.6 (CH_3), 35.2 (C_{quart}), 49.1 (CH_2), 49.7 (CH_2), 88.0 (CH), 88.3 (CH), 111.1 (CH), 111.5 (CH), 122.2 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 123.9 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (C_{quart}), 127.8 (CH), 127.95 (C_{quart}), 128.00 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 132.7 (CH), 135.5 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 154.5 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

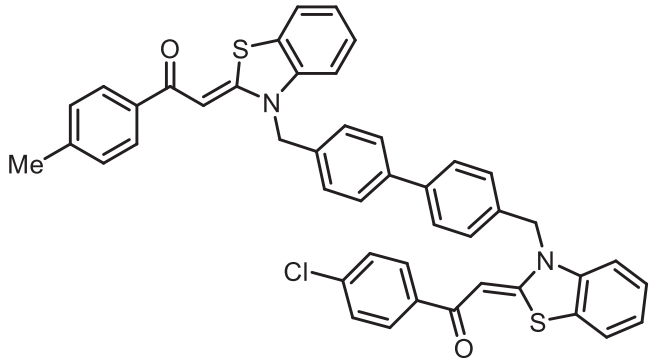
MALDI-TOF (*m/z*): 741 ($C_{48}H_{40}N_2O_2S_2$+H^+), 599.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (w), 675 (w), 696 (m), 721 (m), 745 (m), 795 (w), 831 (w), 851 (m), 876 (m), 905 (w), 951 (w) 972 (w), 980 (w), 1013 (m), 1038 (w), 1057 (w), 1067 (m), 1094 (m), 1105 (m), 1138 (w), 1155 (w), 1179 (m), 1225 (m), 1265 (w), 1294 (w), 1310 (w), 1329 (m), 1360 (w)1393 (w), 1404 (w), 1450 (s), 1531 (w), 1551 (w), 1589 (w), 1634 (w), 2224 (w), 2872 (w), 2884 (w), 2901 (w), 2930 (w), 2972 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 257 (29900), 392 (38600).

EA ber. für $C_{48}H_{40}N_2O_3S_2$ [740.3]: C 77.81, H 5.44, N 3.78, S 8.65; gef.: C 77.63, H 5.73, N 3.63, S 8.41.

(*Z*)-1-(4-Chlorphenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(*p*-tolyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8l)



$C_{45}H_{33}ClN_2O_2S_2$

[732.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:2 zu reinem Aceton. Somit konnten 271 mg (0.370 mmol, 74 %) des Produktes **8l** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 85 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.47.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 2.37 (s, 3 H), 5.55 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.80 (s, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 7.17 – 7.30 (m, 9 H), 7.32 – 7.42 (m, 6 H), 7.51 – 7.54 (m, 3 H), 7.70 – 7.77 (m, 2 H), 7.81 – 7.85 (m, 2 H), 7.93 – 7.97 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 21.6 (CH_3), 49.0 (CH_2), 49.1 (CH_2), 88.0 (CH), 88.1 (CH), 111.2 (CH), 111.4 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.2 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.00 (C_{quart}), 128.04 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.60 (CH), 129.64 (CH), 132.73 (CH), 132.74 (CH), 135.4 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

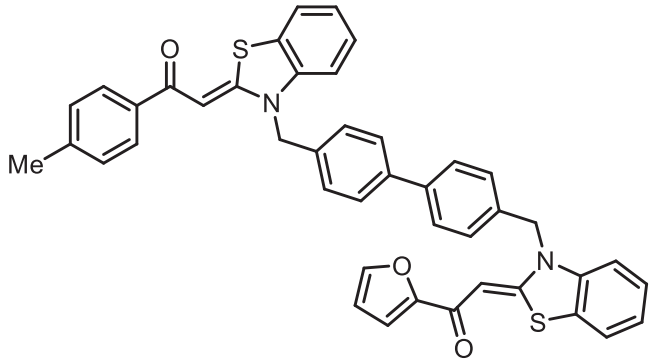
MALDI-TOF (*m/z*): 733 ($C_{45}H_{33}ClN_2O_2S_2$+H^+), 466.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 698 (m), 719 (m), 731 (m), 745 (m), 770 (m), 791 (w), 851 (m), 881 (m), 972 (w), 1015 (m), 1040 (w), 1065 (m), 1092 (m), 1121 (m), 1153 (m), 1186 (w), 1198 (m), 1225 (m), 1281 (w), 1321 (s), 1362 (w), 1400 (w), 1454 (s), 1466 (s), 1537 (m), 1597 (m2363 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 257 (38800), 383 (28100).

EA ber. für $C_{45}H_{33}ClN_2O_2S_2$ [732.2]: C 73.70, H 4.54, N 3.82, S 8.74; gef.: C 73.44, H 4.58, N 3.74, S 8.38.

(*Z*)-1-(Furan-2-yl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(*p*-tolyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8m)



$C_{43}H_{32}N_2O_3S_2$

[688.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:2 zu reinem Aceton. Somit konnten 242 mg (0.352 mmol, 70 %) des Produktes **8m** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 94 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.09.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 2.36 (s, 3 H), 5.52 (s, 2 H), 5.57 (s, 2 H), 6.53 (q, ^3J= 1.8 Hz, 1 H), 6.63 (s, 1 H), 6.83 (s, 1 H), 7.03 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H), 7.19 – 7.28 (m, 8 H), 7.32 – 7.40 (m, 4 H), 7.50 – 7.55 (m, 4 H), 7.59 – 7.60 (m, 1 H), 7.72 – 7.77 (m, 2 H), 7.83 – 7.86 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 21.6 (CH_3), 49.0 (CH_2), 49.1 (CH_2), 87.9 (CH), 88.2 (CH), 111.2 (CH), 111.4 (CH), 112.7 (CH), 113.3 (CH), 122.0 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 123.17 (CH), 123.21 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.0 (C_{quart}), 128.1 (CH), 129.5 (CH), 129.55 (CH), 129.64 (CH), 132.7 (CH), 132.8 (CH), 135.4 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 144.9 (C_{quart}), 155.5 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 174.6 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

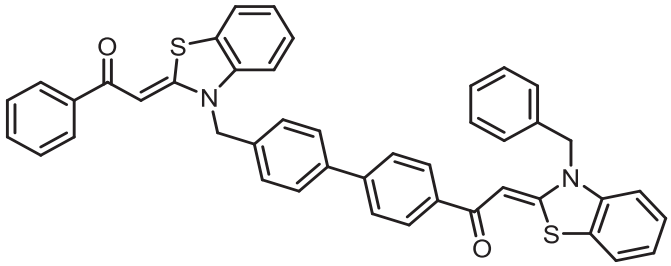
MALDI-TOF (*m/z*): 689 ($C_{43}H_{32}N_2O_3S_2$+H^+), 446.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 603 (m), 638 (m), 652 (w), 694 (m), 721 (m), 745 (s), 781 (m), 800 (m), 824 (m), 851 (w), 881 (m), 928 (w), 947 (w), 982 (w), 1005 (w), 1016 (m), 1042 (w), 1059 (w), 1090 (m), 1119 (m), 1136 (w), 1155 (m), 1179 (m), 1192 (m), 1234 (m), 1265 (w), 1288 (w), 1298 (w), 1314 (w), 1329 (m), 1356 (m), 1379 (w), 1400 (w), 1439 (m), 1458 (s), 1466 (s), 1533 (w), 1591 (w), 2972 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 260 (37800), 378 (36700).

EA ber. für $C_{43}H_{32}N_2O_3S_2$ [688.2]: C 74.98, H 4.68, N 4.07, S 9.31; gef.: C 74.78, H 4.94, N 3.94, S 9.07.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethan-1-on (8n)



$C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$

[684.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:2. Somit konnten 185 mg (0.270 mmol, 54 %) des Produktes **8n** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 95 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.57 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 6.84 (s, 1 H), 7.20 – 7.44 (m, 16 H), 7.46 – 7.57 (m, 4 H), 7.72 – 7.76 (m, 2 H), 7.85 – 7.90 (m, 2 H), 7.91 – 7.95 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 49.7 (CH_2), 87.9 (CH), 88.2 (CH), 111.2 (CH), 111.5 (CH), 122.2 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 125.8 (C_{quart}), 127.38 (CH), 127.44 (CH), 127.5 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.5 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 131.5 (CH), 132.0 (CH), 132.7 (CH), 135.4 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}) , 184.3 (C_{quart}).

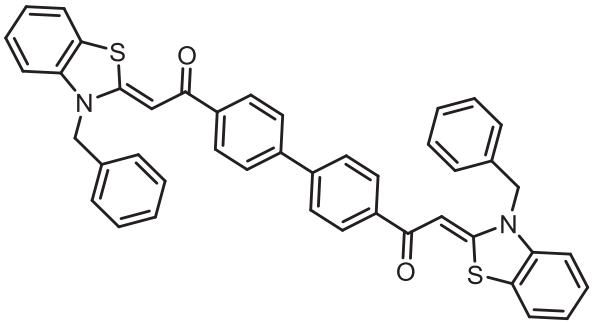
MALDI-TOF (*m/z*): 685 ($C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (s), 704 (m), 721 (m), 835 (w), 880 (m), 899 (m), 972 (w), 1010 (m), 1047 (s), 1057 (s), 1148 (w), 1171 (w), 1184 (m), 1213 (m), 1225 (m), 1329 (w), 1389 (m), 1452 (m), 2901 (m), 2972 (m), 2990 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 390 (46100).

EA ber. für $C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$ [684.2]: C 77.17, H 4.71, N 4.09, S 9.36; gef.: C 77.10, H 4.98, N 4.02, S 9.06.

(2*Z*,2'*Z*)-1,1'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl)bis(2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (8o)



$C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$

[684.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:2. Somit konnten 175 mg (0.260 mmol, 51 %) des Produktes **8o** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 98 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.58 (s, 4 H), 6.85 (s, 2 H), 7.21 – 7.40 (m, 16 H), 7.53 – 7.58 (m, 4 H), 7.74 – 7.77 (m, 2 H), 7.86 – 7.90 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 88.0 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 125.8 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (CH), 136.0 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}).

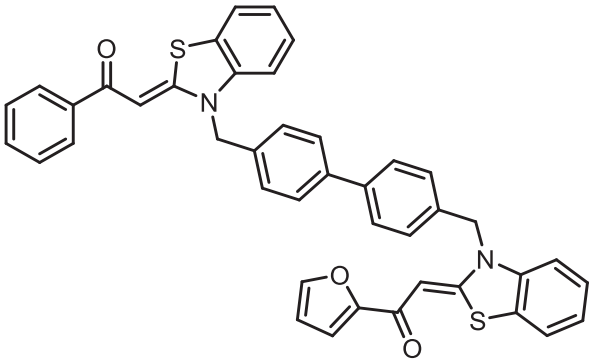
MALDI-TOF (*m/z*): 685 ($C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 621 (m), 631 (m), 698 (s), 733 (s), 741 (s), 791 (w), 806 (w), 827 (w), 841 (w), 874 (m), 905 (w), 951 (m), 980 (w), 1003 (w), 1013 (m), 1024 (m), 1040 (w) 1067 (w), 1082 (m), 1094 (m), 1111 (w), 1138 (w), 1157 (m), 1179 (m), 1196 (m), 1229 (m), 1283 (w), 1329 (m), 1362 (m), 1450 (s), 1464 (s), 1537 (m), 1587 (m), 1638 (w), 2976 (w), 3030 (w), 3061 (w), 3107 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 393 (23500).

EA ber. für $C_{44}H_{32}N_2O_2S_2$ [684.2]: C 77.17, H 4.71, N 4.09, S 9.36; gef.: C 76.95, H 5.07, N 4.00, S 9.10.

(*Z*)-1-(Furan-2-yl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[d]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8p)



$C_{42}H_{30}N_2O_3S_2$

[674.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:2 zu 1:3 zu reinem Aceton. Somit konnten 299 mg (0.444 mmol, 89 %) des Produktes **8p** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 76 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.52 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.52 (q, ^3J= 1.8 Hz, 1 H), 6.61 (s, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 7.02 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 0.8 Hz 1 H), 7.21 – 7.29 (m, 6 H), 7.32 – 7.45 (m, 7 H), 7.47 – 7.58 (m, 5 H), 7.73 – 7.77 (m, 2 H), 7.92 – 7.96 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 49.3 (CH_2), 88.1 (CH), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 111.5 (CH), 112.8 (CH), 113.4 (CH), 122.26 (C_{quart}), 122.31 (C_{quart}), 123.32 (CH), 123.34 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 131.6 (CH), 132.88 (CH), 132.90 (CH), 135.4 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 155.6 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 174.7 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

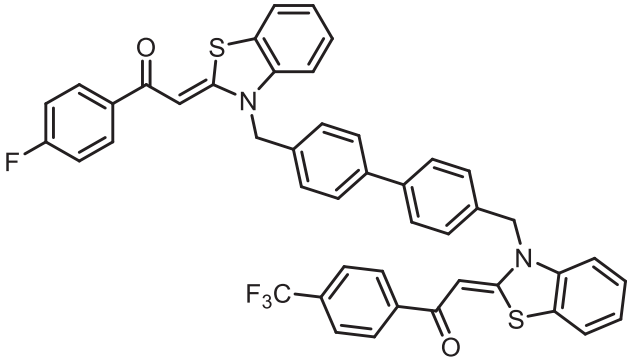
MALDI-TOF (m/z): 675 ($C_{42}H_{30}N_2O_3S_2$+H^+), 464.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (w), 629 (w), 673 (m), 698 (m), 721 (m), 745 (m), 797 (w), 827 (w), 851 (m), 880(m), 926 (w), 949 (m), 982 (w), 1009 (w), 1043 (w), 1061 (m), 1094 (m), 1107 (m), 1146 (m), 1153 (m), 1179 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1294 (w), 1329 (m), 1408 (w), 1435 (s), 1454 (s), 1464 (s), 1520 (w), 1531 (w), 1568 (m), 1595 (w), 1634 (w), 2934 (w), 2976 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 255 (33600), 380 (36600).

EA ber. für $C_{42}H_{30}N_2O_3S_2$ [674.2]: C 74.75, H 4.48, N 4.15, S 9.50; gef.: C 74.57, H 4.76, N 4.15, S 9.34.

(*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8q)



$C_{45}H_{30}F_4N_2O_2S_2$

[770.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reingung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:2 zu reinem Aceton. Somit konnten 161 mg (0.209 mmol, 42 %) des Produktes **8q** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 102 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.26.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.59 (s, 2 H), 5.61 (s, 2 H), 6.85 (s, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 7.09 – 7.15 (m, 2 H), 7.21 – 7.30 (m, 6 H), 7.35 – 7.40 (m, 4 H), 7.52 (d, ^3J = 8.0 Hz, 4 H), 7.71 – 7.81 (m, 4 H), 7.99 – 8.04 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 49.2 (CH_2), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 111.7 (CH), 115.6 (q, $^2J_{CF}$ = 22.4 Hz, CH), 122.1 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.4 (CH), 123.9 (CH), 125.9 (q, $^3J_{CF}$ = 3.4 Hz, CF_3), 127.5 (d, $^3J_{CF}$ = 8.4 Hz, CH), 127.7 (CH), 127.86 (C_{quart}), 127.91 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 132.75 (CH), 132.78 (CH), 135.4 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 162.6 (d, $^1J_{CF}$ = 249.9 Hz, C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 166.8 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

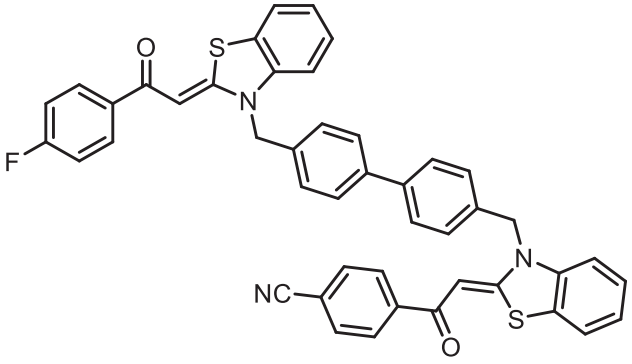
MALDI-TOF (*m/z*): 771 ($C_{45}H_{30}F_4N_2O_2S_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 656 (m), 694 (m), 721 (m), 745 (m), 770 (m), 791 (m), 818 (w), 856 (m), 881 (m), 953 (w), 976 (w), 1015 (m), 1042 (w), 1067 (m), 1088 (m), 1111 (m), 1123 (m), 1142 (m), 1153 (m), 1184 (w), 1200 (m), 1225 (m), 1279 (w), 1323 (s), 1360 (m), 1398 (w), 1468 (s), 1541 (m), 1568 (w), 1595 (m), 2976 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 355 (32000).

EA ber. für $C_{45}H_{30}F_4N_2O_2S_2$ [770.2]: C 70.12, H 3.92, N 3.63, S 8.32; gef.: C 70.35, H 4.21, N 3.68, S 8.36.

4-((*Z*)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-Fluorphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (8r)



$C_{45}H_{30}FN_3O_2S_2$

[727.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 111 mg (0.152 mmol, 30 %) des Produktes **8r** in Form eines orange-gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 82 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.56 (s, 2 H), 5.61 (s, 2 H), 6.80 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 7.07 – 7.13 (m, 2 H), 7.20 – 7.40 (m, 10 H), 7.48 – 7.53 (m, 4 H), 7.71 – 7.80 (m, 3 H), 7.95 – 8.02 (m, 3 H), 8.08 – 8.11 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 49.2 (CH_2), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 111.7 (CH), 115.6 (d, $^2J_{CF}$ = 22.2 Hz, CH), 122.16 (C_{quart}), 122.23 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.4 (CH), 124.0 (CH), 127.6 (d, $^3J_{CF}$ = 8.3 Hz, CH), 127.7 (CH), 127.89 (C_{quart}), 127.94 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.6 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 132.78 (CH), 132.81 (CH), 135.4 (d, $^4J_{CF}$ = 3.1 Hz, C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 162.6 (d, $^1J_{CF}$ = 254.4 Hz, C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 166.8 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

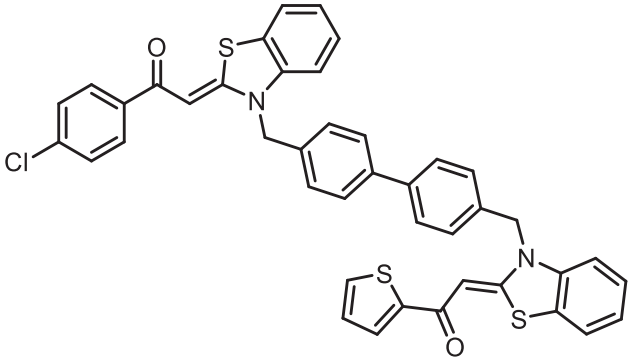
MALDI-TOF (*m/z*): 729($C_{45}H_{30}FN_3O_2S_2$+2 H^+), 352.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 673 (s), 698 (m), 721 (w), 731 (w), 746 (m), 764 (m), 793 (m), 851 (s), 881 (m), 926 (w), 951 (m), 982 (m), 1009 (m), 1026 (w), 1040 (w), 1057 (w), 1090 (m), 1144 (s), 1202 (m), 1225 (m), 1263 (w), 1273 (w), 1329 (s), 1360 (m), 1371 (m), 1452 (s), 1470 (s), 1506 (m), 1533 (w), 1595 (w), 1633 (w), 2228 (w), 2887 (w), 2899 (w), 2930 (w), 2978 (m), 3067 (w), 3142 (w), 3208 (w), 3304 (w), 3319 (w), 3391 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 351 (12600), 398 (11400).

EA ber. für $C_{45}H_{30}FN_3O_2S_2$ [770.2]: C 74.26, H 4.15, N 5.77, S 8.81; gef.: C 73.90, H 4.54, N 5.51, S 8.74.

(*Z*)-1-(4-Chlorphenyl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(thiophen-2-yl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8s)



$C_{42}H_{29}ClN_2O_2S_3$

[724.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 353 mg (0.487 mmol, 98 %) des Produktes **8s** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 89 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.50.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.52 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.69 (s, 1 H), 6.83 (s, 1 H), 7.05 – 7.07 (m, 1 H), 7.20 – 7.28 (m, 6 H), 7.30 – 7.41 (m, 6 H), 7.50 – 7.53 (m, 4 H), 7.52 (dd, ^3J = 3.7 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1 H), 7.52 (dd, ^3J = 3.7 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1 H), 7.74 (q, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.93 – 7.96 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 49.3 (CH_2), 88.1 (CH), 88.3 (CH), 111.3 (CH), 111.5 (CH), 122.3 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 124.0 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.05 (C_{quart}), 128.06 (C_{quart}), 128.4 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 132.8 (CH), 135.5 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 178.1 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

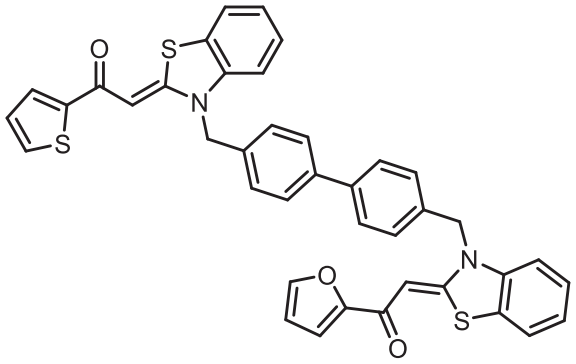
MALDI-TOF (m/z): 725 ($C_{42}H_{29}ClN_2O_2S_2$+H^+), 432.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 619 (m), 633 (w), 669 (m), 696 (m), 719 (s), 745 (s), 789 (w), 814 (w), 837 (m), 880 (m), 949 (w), 982 (w), 1005 (w), 1022 (w), 1042 (w), 1061 (m), 1090 (m), 1113 (w), 1142 (w), 1155 (m), 1177 (m), 1192 (m), 1231 (m), 1269 (w), 1294 (w), 1300 (w), 1329 (m), 1350 (m), 1396 (w), 1437 (s), 1454 (s), 1518 (w), 1537 (w), 1587 (w), 1630 (w), 2359 (w), 2874 (w), 2926 (w), 2976 (w), 3385 (w), 3497 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 255 (46100), 383 (51500).

EA ber. für $C_{42}H_{29}ClN_2O_2S_3$ [724.1]: C 69.55, H 4.03, N 3.86, S 13.26; gef.: C 69.31, H 4.27, N 3.87, S 13.24.

(*Z*)-1-(Furan-2-yl)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(thiophen-2-yl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (8t)



$C_{40}H_{28}N_2O_3S_3$

[680.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS4**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 303 mg (0.445 mmol, 88 %) des Produktes **8t** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 85 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.23.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 5.50 (s, 2 H), 5.52 (s, 2 H), 6.51 (q, ^3J = 1.8 Hz, 1 H), 6.60 (s, 1 H), 6.70 (s, 1 H), 7.01 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H), 7.05 – 7.07 (m, 1 H), 7.20 – 7.29 (m, 7 H), 7.31 – 7.37 (m, 4 H), 7.51 – 7.52 (m, 3 H), 7.55 – 7.58 (m, 2 H), 7.64 (dd, ^3J = 3.7 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.70 – 7.73 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ49.0 (CH_2), 49.1 (CH_2), 87.9 (CH), 88.2 (CH), 111.3 (CH), 112.7 (CH), 113.3 (CH), 121.7 (C_{quart}), 122.1 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.85 (CH), 123.92 (CH), 125.1 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.37 (CH), 128.43 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 130.6 (C_{quart}), 130.8 (C_{quart}), 131.1 (CH), 132.74 (CH),132.75 (CH), 135.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 149.0 (C_{quart}), 152.8 (C_{quart}), 155.4 (C_{quart}), 171.6 (C_{quart}), 179.2 (C_{quart}), 179.6 (C_{quart}).

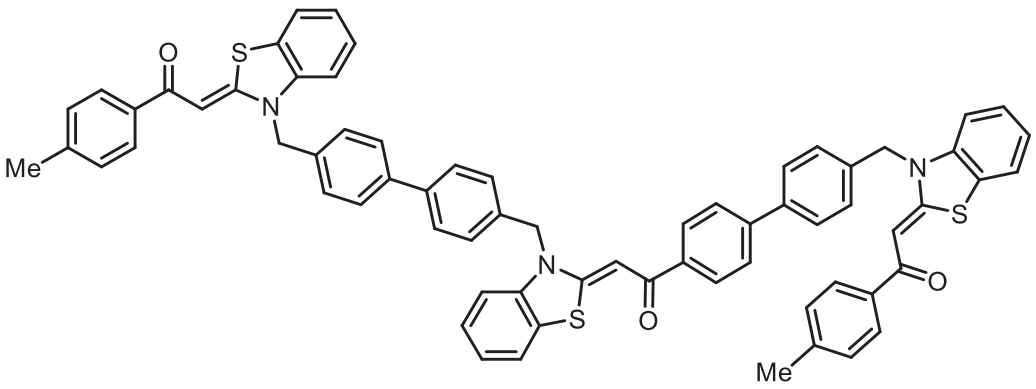
MALDI-TOF (*m/z*): 680 ($C_{40}H_{28}N_2O_3S_3$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 625 (m), 662 (m), 675 (m), 694 (m), 721 (s), 745 (s), 791 (w), 802 (w), 831 (w), 843 (m), 883 (m), 928 (w), 949 (m), 982 (w), 1015 (m), 1042 (w), 1065 (m), 1090 (m), 1119 (m), 1153 (m), 1179 (m), 1233 (m), 1283 (w), 1325 (m), 1350 (m), 1437 (m), 1458 (s), 1522 (w), 1570 (m), 1587 (w), 1636 (w), 2941 (w), 2976 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 261 (37300), 388 (40600).

EA ber. für $C_{40}H_{28}N_2O_3S_3$ [680.1]: C 70.56, H 4.15, N 4.11, S 14.13; gef.: C 70.30, H 4.43, N 4.07, S 14.13.

6.6.2 (*Z*)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-Oxo-2-(4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(*p*-tolyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[d]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on (8u)



$C_{68}H_{51}N_3O_3S_3$

[1053.31]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.261 g (2.40 Äq., 0.500 mmol) 4-Methyl-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal (**5o**) und 0.058 g (0.200 Äq., 0.050 mmol). Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) vorgelegt und in 12 mL/mmol trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 0.680 mL (20.0 Äq., 5.00 mmol) Triethylamin sowie 0.145 mL (4.00 Äq., 1.00 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hinzugegeben und der Reaktionsansatz bei 100 °C 20 h lang erhitzt. Es folgte die Zugabe von 0.125 g (1.00 Äq., 0.250 mmol) des 4-Brom-Aroyl-*S,N*-Ketenacetals (**5bq**), 0.408 g (5.00 Äq., 1.50 mmol) Cäsiumcarbonat und 4 mL/mmol Ethanol. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 22 h bei 100 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1,4-Dioxan in einen Rundkolben überführt und an Celite® adsorbiert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 225 mg (0.214 mmol, 85 %) des Produktes **8u** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 132 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 2.37 (s, 6 H), 5.55 (s, 4 H), 5.59 (s, 2 H), 6.81 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.18 – 7.28 (m, 13 H), 7.30 – 7.42 (m, 8 H), 7.49 – 7.54 (m, 6 H), 7.71 – 7.75 (m, 3 H), 7.81 – 7.85 (m, 4 H), 7.93 – 7.98 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 21.6 (CH_3), 49.0 (CH_2), 49.1 (CH_2), 88.0 (CH), 88.1 (CH), 111.2 (CH), 111.4 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.2 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (C_{quart}), 127.99 (C_{quart}), 128.04 (CH), 129.1 (CH), 129.5 (CH), 129.60 (CH), 129.64 (CH), 132.73 (CH), 132.74 (CH), 135.4 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 1054 ($C_{68}H_{51}N_3O_3S_3^+$+H^+), 557 ($C_{34}H_{24}N_2O_2S_2^+$+H^+).

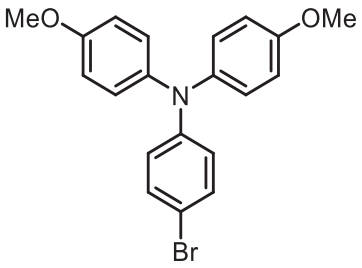
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 675 (m), 694 (m), 723 (m), 745 (m), 787 (m), 818 (w), 880 (m), 951 (w), 982 (m), 1016 (m), 1040 (m), 1053 (m), 1090 (m), 1119 (m), 1146 (m), 1175 (m), 1198 (m), 1227 (w), 1283 (m), 1312 (w), 1327 (m), 1362 (m), 1404 (w), 1437 (m), 1456 (s), 1472 (s), 1533 (m), 1574 (m), 1587 (m), 1607 (m), 1636 (m), 2814 (w), 2886 (w), 2901 (w), 2976 (w), 3057 (w), 3308 (w), 3840 (w), 3904 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 261 (42800), 353 (21700), 394 (16100).

EA ber. für $C_{68}H_{51}N_3O_3S_3$ [1053.3]: C 77.46, H 4.88, N 3.99, S 9.12; Found.: C 77.40, H 4.99, N 3.91, S 8.87.

6.7 Synthese und analytische Daten der Fluorogene

6.7.1 4-Brom-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)anilin (11a)[358]



$C_{20}H_{18}BrNO_2$

[383.05]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 2.57 g (2.20 Äq., 11.0 mmol) 4-Iodanisol (**9a**), 0.956 g (1.00 Äq., 5.00 mmol) 4-Bromanilin (**10b**), 20.0 mg (0.200 mmol, 4.00 mol%) Kupfer(I)-chlorid, 36.0 mg (0.200 mmol, 4.00 mol%) 1,10-Phenanthrolin und 2.18 g (7.80 Äq., 39.0 mmol) Kaliumhydroxid in 30 mL trockenem Toluol vorgelegt. Die Lösung wurde mit Argon 5 min lang entgast und anschließend bei 120 °C 20 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 50 mL destilliertem Wasser und 50 mL Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 100:1) gereinigt, wodurch 1.44 g (3.76 mmol, 75 %) des gewünschten Produktes **11a** in Form eines orangen Feststoffes erhalten werden konnte.

Smp: 99 °C (Lit.: 98-99 °C[494]).

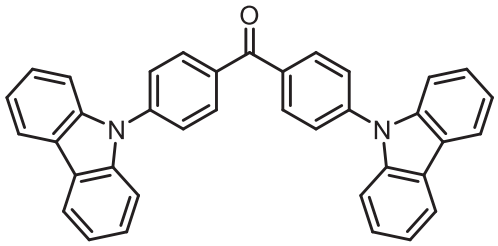
R_f (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.65.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.70 (s, 6 H), 6.70 (d, ^3J = 9.0 Hz, 4 H), 6.73 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H), 6.94 (d, ^3J = 9.0 Hz, 4 H), 7.14 (d,^3J = 9.0 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 55.6 (CH_3), 112.5 (C_{quart}), 114.9 (C_{quart}), 122.1 (CH), 126.7 (CH), 131.9 (CH), 138.0 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 156.2 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 385.13 ($C_{20}H_{18}{}^{81}BrNO_2{}^+$), 383.13 ($C_{20}H_{18}{}^{79}BrNO_2{}^+$).

6.7.2 Bis(4-(9*H*-carbazol-9yl)phenyl)methanon (14)[358]



$C_{37}H_{24}N_2O$

[512.61]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 1.09 g (1.00 Äq., 5.00 mmol,) Bis-(4-fluorphenyl)methanon (**12**), 1.48 g (2.64 Äq., 13.2 mmol,) Kalium-*tert*-butanolat und 1.92 g (2.28 Äq., 11.4 mmol,) 9*H*-Carbazol (**13a**) in 14 mL *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt. Die Lösung wurde bei 60 °C 30 min lang gerührt und anschließend bei 110 °C 18 h lang gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in 300 mL destilliertes Wasser gegeben. Der ausfallende Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, getrocknet und anschließend in Aceton umkristallisiert. Somit konnten 2.54 g (4.96 mmol, 99 %) des gewünschten Produktes **14** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 182 °C.

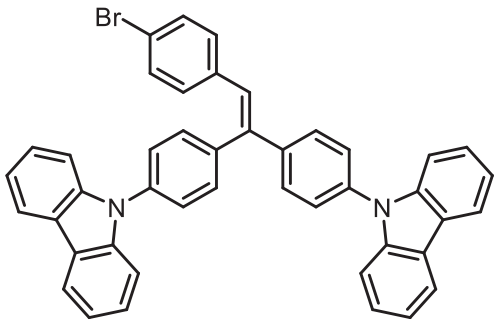
R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.27.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.39 (t, ^3J = 7.6 Hz, 4 H), 7.51 (t, ^3J = 7.6 Hz, 4 H), 7.62 (d, ^3J = 8.1 Hz, 4 H), 7.82 (d, ^3J = 8.1 Hz, 4 H), 8.21 (d,^3J = 8.1 Hz, 8 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 109.9 (CH), 120.6 (CH), 120.8 (CH), 124.1 (C_{quart}), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 131.9 (CH), 136.0 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 194.4 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 512.2 ($C_{37}H_{24}N_2O^+$).

6.7.3 9,9'-((2-(4-Bromphenylethen-1,1-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(9*H*-carbazol)) (16)[495]



$C_{44}H_{29}BrN_2$

[665.63]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 1.48 g (1.00 Äq., 2.89 mmol) des Bis(4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl)methanons (**14**), 0.340 g (1.05 Äq., 3.03 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 0.65 mL (1.00 Äq., 2.90 mmol) Diethyl-(4-Brombenzyl)phosphonat (**15**) vorgelegt und in 30 mL trockenem THF gelöst. Der Ansatz wurde bei Raumtemperatur 15 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mit Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 20 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Suspension wurde filtriert, das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Gemisch bestehend aus *n*-Hexan und Dichlormethan (2:1) verwendet. Somit konnten 1.55 g (2.33 mmol, 81 %) des gewünschten Produktes **16** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 138 °C.

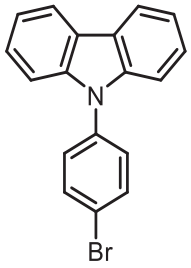
R_f (*n*-Hexan/Dichlormethan 2:1): 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.06 – 7.08 (m, 2 H), 7.13 (s, 1 H), 7.33 – 7.71 (m, 18 H), 8.19 – 8.23 (m, 8 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 109.9 (CH), 110.0 (CH), 120.2 (CH), 120.3 (CH), 120.5 (CH), 120.6 (CH), 121.3 (C_{quart}), 123.7 (C_{quart}), 123.8 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 129.1 (CH), 131.3 (CH), 131.5 (CH), 132.1 (CH), 136.2 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 666.1 ($C_{44}H_{29}{}^{81}BrN_2{}^+$), 664.1 ($C_{44}H_{29}{}^{79}BrN_2{}^+$).

6.7.4 9-(4-Bromphenyl)-9*H*-carbazol (17)[496]



$C_{18}H_{12}BrN$

[321.01]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 0.836 g (1.00 Äq., 5.00 mmol) Carbazol (**13a**), 2.11 g (1.50 Äq., 7.50 mmol) 4-Iodbrombenzol (**9b**), 1.38 g (2.00 Äq., 10.0 mmol,) Kaliumcarbonat und 0.380 g (1.20 Äq., 6.00 mmol) Kupferpulver vorgelegt und in 10 mL Dimethylacetamid gelöst. Der Ansatz wurde auf 180 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 40 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Kupferpulver abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrere Male mit wenig Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend in Ethylacetat aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase fünfmal mit jeweils 20 mL destilliertem Wasser und einmal mit 30 mL gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel wurde abfiltriert, das Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Gemisch bestehend aus *n*-Hexan und Dichlormethan (6:1) verwendet. Somit konnten 1.61 g (4.99 mmol, 99 %) des gewünschten Produktes **17** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 149 °C.

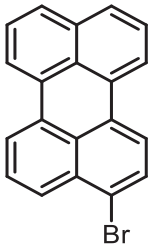
R_f (*n*-Hexan/Dichlormethan 2:1): 0.65.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.37 (ddd, ^3J = 8.1 Hz, ^3J = 6.6 Hz, ^4J = 1.6 Hz, 2 H), 7.42 – 7.51 (m, 6 H), 7.77 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H), 8.21 (d, ^3J = 7.7 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 109.7 (CH), 120.4 (CH), 120.5 (CH), 121.0 (C_{quart}), 123.7 (C_{quart}), 126.2 (CH), 128.9 (CH), 133.2 (CH), 136.9 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 324 (18), 323 ($[C_{18}H_{12}{}^{81}BrN]^+$, 99), 322 (21), 321 ($[C_{18}H_{12}{}^{79}BrN]^+$, 100), 243 (11), 242 (39), 241 ($[C_{18}H_{12}N, 80]^+$), 240 (19), 239 (10), 140 ($[C_{18}H_{12}N, 12]^+$),121 (70), 120 (15), 108 (11).

6.7.5 3-Bromperylen (19)[497]



$C_{20}H_{11}Br$

[330.00]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 0.630 g (1.00 Äq., 2.50 mmol,) Perylen (**18**) vorgelegt und in 30 mL trockenem THF gelöst. Dann wurde eine Lösung bestehend aus 0.445 g (1.00 Äq., 2.50 mmol,) *N*-Bromsuccinimid in 30 mL trockenem THF hinzugegeben. Der Ansatz bei Raumtemperatur 40 h lang gerührt. Nach verstrichener Reaktionszeit wurden 10 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und der Ansatz bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde der Ansatz in einen Scheidetrichter überführt und mit 40 mL Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal mit 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Somit konnten 0.829 g (2.50 mmol, 100 %) des gewünschten Produktes **19** in Form eines orangen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 239 °C.

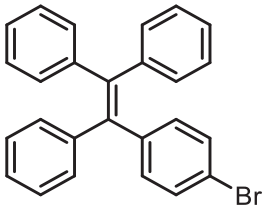
R_f (*n*-Hexan): 0.35.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:2): δ 7.46 – 7.51 (m, 2 H), 7.60 – 7.63 (m, 1 H), 7.68 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 7.74 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 3.0 Hz, 2 H), 7.77 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.05 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.19 – 8.23 (m, 1 H), 8.25 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 8.30 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:2): δ 121.5 (CH), 121.6 (CH), 121.8 (CH), 122.0 (CH), 123.2 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (C_{quart}), 129.1 (CH),.129.6 (C_{quart}), 131.1 (CH), 131.2 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 131.8 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 332.0 ($C_{20}H_{11}{}^{81}Br^+$), 330.0 ($C_{20}H_{11}{}^{79}Br^+$).

6.7.6 2-(4-Bromphenyl)ethen-1,1,2-triyl)tribenzol (22a)[498]



$C_{26}H_{19}Br$

[410.07]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 1.12 g (1.34 Äq., 6.70 mmol) Diphenylmethan (**20**) in 5 mL trockenem THF vorgelegt und mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Es wurden 3.50 mL (1.10 Äq., 5.50 mmol) *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) tropfenweise üÜber einen Zeitraum von 30 min hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz bei dieser Temperatur 30 min lang gerührt. Im Stickstoffgegenstrom wurden dann 1.30 g (1.00 Äq., 5.00 mmol) 4-Brombenzophenon (**21**) hinzugegeben, das Eisbad wurde entfernt und der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde der Ansatz bei Raumtemperatur 5 h lang gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt, in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit 40 mL Dichlormethan extrahiert. Das somit erhaltene, farblose Rohprodukt wurde im folgenden Reaktionsschritt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das Rohprodukt wurde in ein sekuriertes *Schlenk*-Rohr überführt, in 40 mL Toluol gelöst und 0.195 g (0.224 Äq., 1.12 mmol) *para*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 120 °C erwärmt und 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach verstrichener Reaktionszeit wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 50 mL destilliertem Wasser und 50 mL Dichlormethan versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel wurde abfiltriert, das Rohprodukt an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Eluenten bestehend aus n-Hexan/ Aceton 100:1 gereinigt. Somit konnten 1.958 g (4.76 mmol, 95 %) des gewünschten Produktes **22a** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 135 °C.

R_f (*n*-Hexan): 0.41.

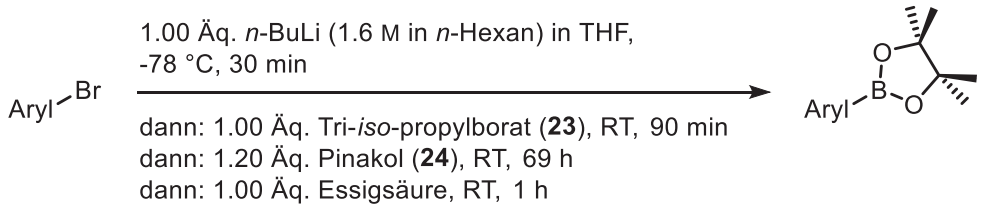
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.06 – 7.08 (m, 2 H), 7.17 – 7.21 (m, 6 H), 7.25 – 7.29 (m, 3 H), 7.35 – 7.39 (m, 6 H), 7.41 – 7.45 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ 120.6 (C_{quart}), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 131.0 (CH), 131.4 (CH), 131.4 (CH), 133.1 (CH), 139.8 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 143.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 412.1 ($C_{26}H_{19}{}^{81}Br^+$), 410.1 ($C_{26}H_{19}{}^{79}Br^+$), 332.1 ($C_{26}H_{19}+H^+$).

6.8 Synthese und analytische Daten der Pinakolboronsäureester 27[499]

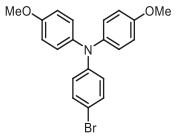
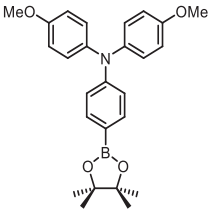
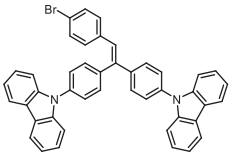
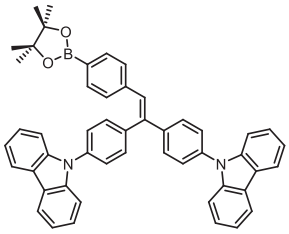
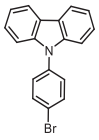
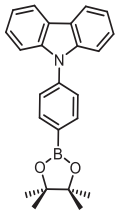
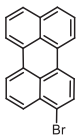
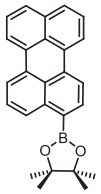
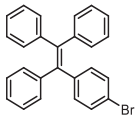
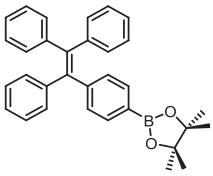
6.8.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS5



27

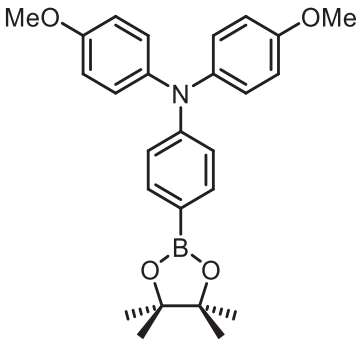
In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.00 Äq. des Arylbromids vorgelegt und in trockenem Tetrahydrofuran (3 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mittels eines Aceton-Trockeneis-Bads auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 10 min lang gerührt. Im Anschluss wurde langsam 1.00 Äq. einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft, die Lösung färbte sich gelb bzw. braun. Es wurde bei -78 °C anschließend 30 min lang gerührt und danach 1.00 Äq. Tri-*iso*-propylborat (**23**) tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung bei -78 °C weitere 10 min gerührt, bevor die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Es wurde bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt und anschließend 1.20 Äq. Pinakol (**24**) zugegeben. Im Folgenden wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 68 h lang gerührt. Um die Reaktion abzubrechen, wurden 1.75 Äq. konzentrierte Essigsäure zugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 mL destilliertem Wasser sowie 15 mL Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie, wobei ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton verwendet wurde.

Tabelle 45: Experimentelle Details zur Synthese der Pinakolboronsäureester **27**.

Eintrag	Bromid [g] ([mmol])	*n*-Butyllithium [mL] ([mmol])	Tri-*iso*-propylborat **23** [mL] ([mmol])	Pinakol **24** [g] ([mmol])	Ausbeute **27** [mg] (%)
1	 **11a**, 1.15 (3.00)	1.88 (3.00)	0.710 (3.00)	0.426 (3.60)	 **27a**, 1.28 (99)
2	 **16**, 1.00 (1.50)	0.936 (1.50)	0.353 (1.50)	0.213 (1.80)	 **27b**, 0.959 (90)
3	 **17**, 1.61 (5.00)	3.12 (5.00)	1.18 (5.00)	0.710 (6.00)	 **27c**, 1.72 (93)
4	 **19**, 0.828 (2.50)	1.56 (2.50)	0.588 (2.50)	0.355 (3.00)	 **27d**, 0.610 (64)
5	 **22a**, 2.06 (5.00)	3.12 (5.00)	1.18 (5.00)	0.710 (6.00)	 **27e**, 1.90 (83)

6.8.1.1 Spektroskopische Daten

4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)anilin (27a)[496]



$C_{26}H_{30}BNO_4$

[431.23]

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **AS5**. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 10:1), wodurch 1.28 g (2.97 mmol, 99 %) des Produktes **27a** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden konnten.

Smp: 128 °C.

R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1): 0.17.

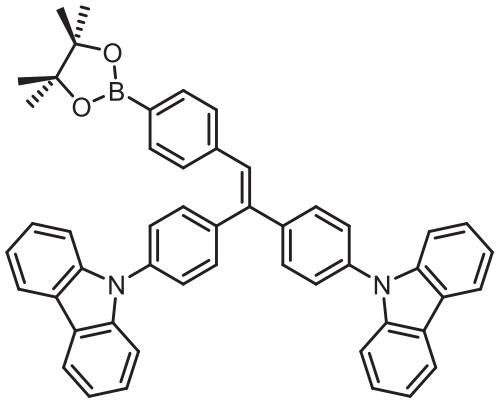
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.30 (s, 12 H), 3.80 (s, 6 H), 6.84 (d, ^3J = 9.0 Hz, 4 H), 6.88 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H), 7.07 (d, ^3J = 9.0 Hz, 4 H), 7.61 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.0 (CH_3), 55.6 (CH_3), 83.5 (C_{quart}), 114.8 (CH), 118.8 (CH), 127.3 (CH), 135.9 (CH), 140.5 (C_{quart}), 151.5 (C_{quart}), 156.3 (C_{quart}).*

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 432 (27), 431 ($[C_{26}H_{30}BNO_4]^+$, 100), 430 (24), 417 (13), 416 ($[C_{25}H_{27}BNO_4]^+$, 52), 415 (13), 316 ($[C_{20}H_{18}BNO_2]^+$, 24), 305 ($[C_{20}H_{18}NO_2]^+$, 18), 290 ($[C_{17}H_{12}N]^+$, 14), 57 ($[C_3H_5O]^+$, 19), 56 ($[C_3H_4O]^+$, 28).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

9,9‘-((2-(4-(4,4,5,5,-Tetramethyl)-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethen-1,1-diyl)bis(4,1-phenylen)bis(9*H*-carbazol) (27b)[496]



$C_{50}H_{41}BN_2O_2$

[712.70]

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **AS5**. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 4:1), wodurch 0.959 g (1.38 mmol, 90 %) des Produktes **27b** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden konnten.

Smp: 140 °C.

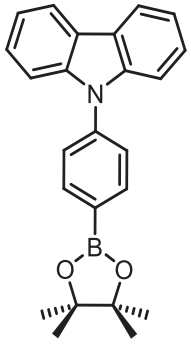
R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.26 (s, 12 H), 7.16 – 7.23 (m, 4 H), 7.30 – 7.75 (m, 21 H), 8.16 – 8.21 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.0 (CH_3), 84.0 (C_{quart}), 109.9 (CH), 110.0 (CH), 120.2 (CH), 120.3 (CH), 120.5 (CH), 120.6 (CH), 123.7 (C_{quart}), 123.7 (C_{quart}), 123.8 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 127.0 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (CH), 137.3 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 712.4 ($C_{50}H_{41}BN_2O_2^+$).

9-((4-(4,4,5,5,-Tetramethyl)-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9*H*-carbazol (27c)[496]



$C_{24}H_{24}BNO_2$

[369.27]

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **AS5**. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 4:1), wodurch 1.72 g (4.65 mmol, 93 %) des Produktes **27c** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden konnten.

Smp: 159 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.16.

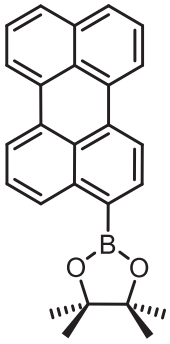
^{1}**H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ 1.37 (s, 12 H), 7.26 (ddd, ^3J = 8.1 Hz, ^3J = 6.7 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 2 H), 7.35 – 7.45 (m, 2 H), 7.56 – 7.60 (m, 4 H), 8.04 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 8.11 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H).

^{13}**C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$):** δ 25.0 (CH_3), 84.3 (C_{quart}), 110.0 (CH), 120.2 (CH), 120.4 (CH), 123.8 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 136.5 (CH), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}).*

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 369 ($[C_{24}H_{24}BNO_4]^+$, 3), 244 (19), 243 ($[C_{18}H_{13}N]^+$, 100), 242 (23), 241 (21), 415 (13), 56 ($[C_6H_5BO_2]^+$, 12).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-((perylen-3-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (27d)[496]



$C_{26}H_{23}BO_2$

[378.18]

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **AS5**. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 10:1 zu 5:1), wodurch 0.610 g (1.61 mmol, 64 %) des Produktes **27d** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden konnten.

Smp: 224 °C.

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

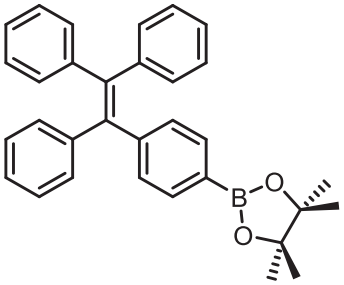
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 1.45 (s, 12 H), 7.46 – 7.51 (m, 3 H), 7.69 – 7.79 (m, 2 H), 8.03 – 8.12 (m, 1 H), 8.22 – 8.31 (m, 4 H), 8.68 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 25.5 (CH_3), 84.4 (C_{quart}), 120.3 (CH), 120.4 (CH), 120.5 (CH), 121.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.7 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 131.8 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 378.2 ($C_{26}H_{23}BO_2^+$).

[*] Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (27e)[496]



$C_{32}H_{31}BO_2$

[458.28]

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **AS5**. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 100:1 zu 10:1), wodurch 1.90 g (4.14 mmol, 83 %) des Produktes **27e** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden konnten.

Smp: 119 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 20:1): 0.46.

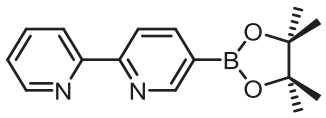
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.50 (s, 12 H), 7.19 – 7.24 (m, 6 H), 7.25 – 7.28 (m, 8 H), 7.35 – 7.47 (m, 3 H), 7.71 – 7.74 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.1 (CH_3), 83.8 (C_{quart}), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (C_{quart}), 130.8 (CH), 131.4 (CH), 131.5 (CH), 134.3 (CH), 141.1 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}).*

MALDI-TOF (*m/z*): 458.3 ($C_{32}H_{31}BO_2^+$).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

6.8.2 5-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,2'-bipyridin (27f)



$C_{16}H_{19}BN_2O_2$

[282.15]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Rühren 0.470 g (1.00 Äq., 2.00 mmol) 5-Brom-2,2‘-bipyridin (**25**) in 5.00 mL/mmol Dimethylsulfoxid gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 1.02 g (5.00 Äq., 10.0 mmol) Kaliumacetat, 0.533 g (1.05 Äq., 2.1 mmol) Bis(pinakolato)dibor (**26**) und 0.140 g (10.0 mol%, 0.020 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid hinzugefügt. Der braune Reaktionsansatz wurde auf 80 °C 19 h lang erhitzt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Chloroform versetzt. Die Lösung wurde fünfmal mit 50 mL Wasser gewaschen, bevor die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 4:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 118 mg (0.418 mmol, 21 %) des Produktes **27f** in Form eines farblosen Feststoffes ergaben.

Smp: 87 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.22.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.30 (s, 12 H), 7.28 – 7.30 (m, 1 H), 7.76 – 7.82 (m, 1 H), 8.01 – 8.05 (m, 1 H), 8.38 – 8.50 (m, 2 H), 8.64 – 8.66 (m, 1 H), 8.92 – 8.95 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.0 (CH_3), 84.4 (C_{quart}), 121.4 (CH), 124.1 (CH), 133.3 (CH), 135.3 (CH), 137.3 (CH), 147.6 (CH), 149.4 (CH), 155.6 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}).

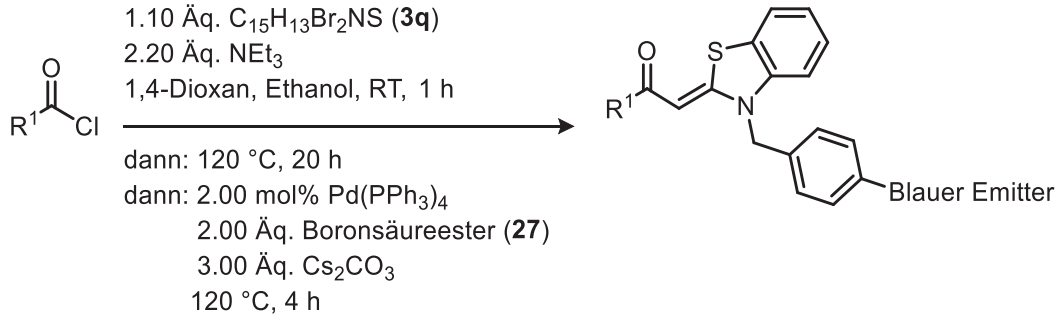
EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 282 ($[C_{16}H_{19}BN_2O_2]^+$, 42), 281 (12), 267 ($[C_{15}H_{16}BN_2O_2]^+$, 12), 266 (29), 239 (10), 225 ($[C_{12}H_{10}BN_2O_2]^+$, 17), 196 ($[C_{10}H_6BN_2O_2]^+$, 17), 185 (31), 184 (15), 183 (52), 182 ($[C_{10}H_7BN_2O]^+$, 43), 180 (20), 156 (12), 155 ($[C_{10}H_7N_2]^+$, 18), 154 (10), 129 ($[C_6H_{14}B_2]^+$, 68), 128 (27), 103 (25), 102 (10), 101 ($[C_7H_3N]^+$, 12), 85 (33), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 64), 83 (26), 59 ($[C_3H_7O]^+$, 100), 58 (14), 57 (29), 55 (13).

---

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

6.9 Synthese und analytische Daten der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore 28

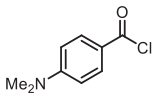
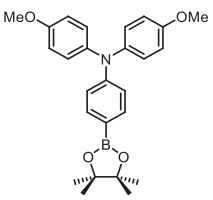
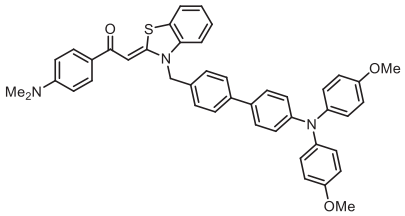
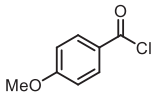
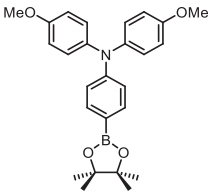
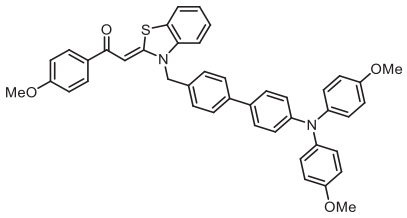
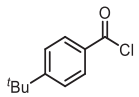
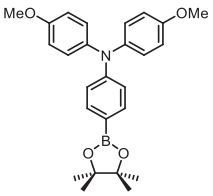
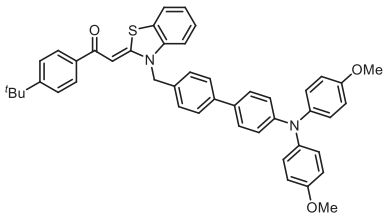
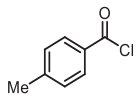
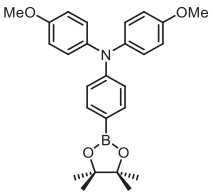
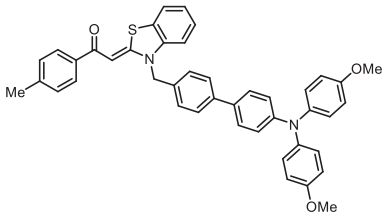
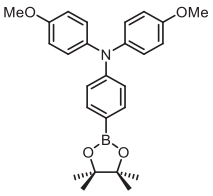
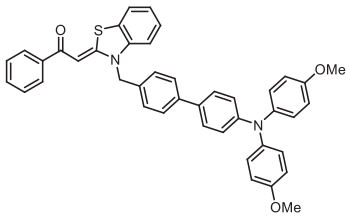
6.9.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS6



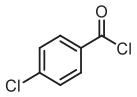
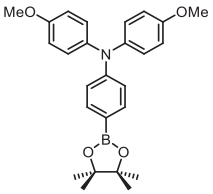
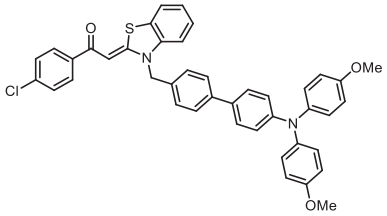
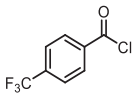
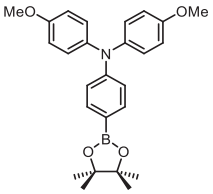
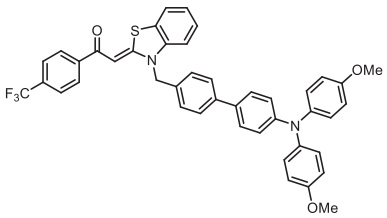
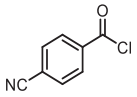
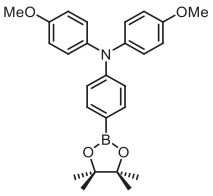
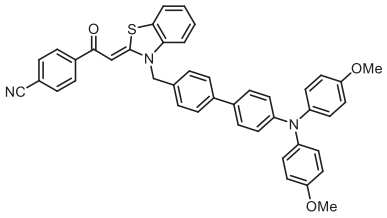
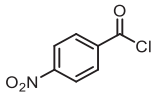
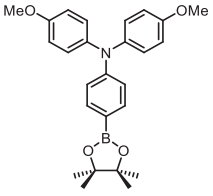
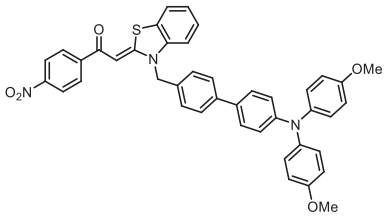
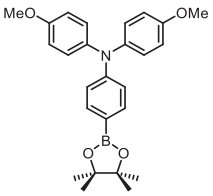
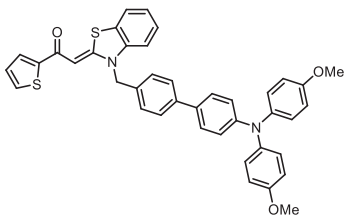
4 **28**

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.00 Äq. (0.500 mmol) Säurechlorid **4** und 0.219 g (1.10 Äq., 0.550 mmol) 3-(4-Brombenzyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazol-3-iumbromid (**3q**) vorgelegt und in 6 mL/mmol trockenem 1,4-Dioxan und 2 mL/mmol Ethanol gelöst. Anschließend wurden 2.20 Äq. der Base hinzugegeben und der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Danach wurde der Reaktionsansatz bei 100 °C zum Rückfluss 20 h lang erhitzt. Es folgte die Zugabe von 2.00 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0), 2.00 Äq. (1.00 mmol) Boronsäureester (**27**) und 3.00 Äq. (1.50 mmol) Cäsiumcarbonat. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 120 °C 4 h lang gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1,4-Dioxan in einen Rundkolben überführt und an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Als Eluent wurde ein Laufmittel aus *n*-Hexan und Aceton verwendet. Anschließend wurde das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde.

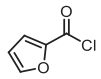
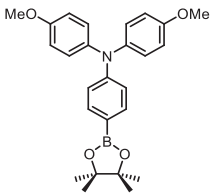
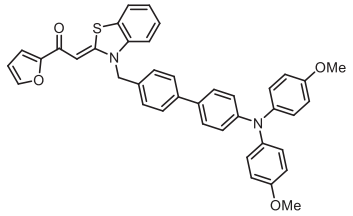
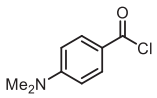
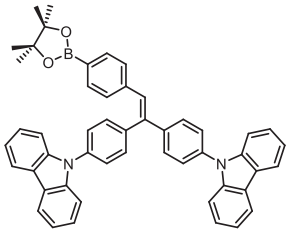
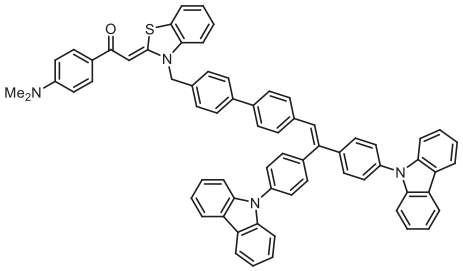
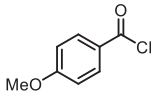
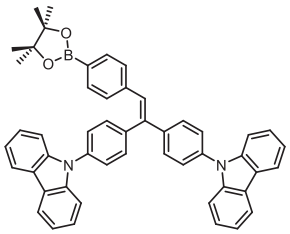
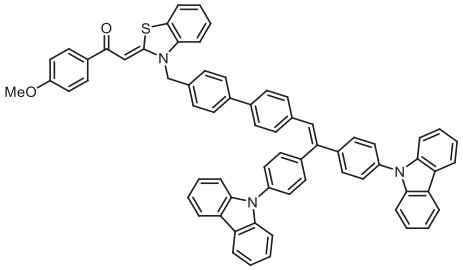
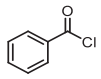
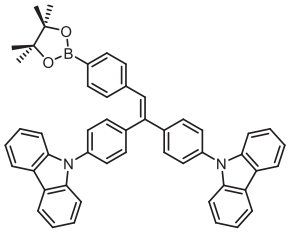
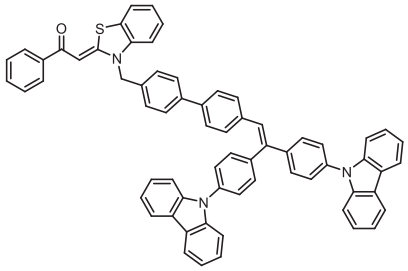
Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4** [mg] ([mmol])	Boronsäureester **27** [mg] ([mmol])	Ausbeute **28** [mg] (%)
1[(a)]	 **4a**, 92.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28a**, 245 (72)
2	 **4b**, 85.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28b**, 276 (79)
3	 **4g**, 99.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28c**, 255 (80)
4	 **4j**, 79.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28d**, 225 (77)
5	 **4o**, 70.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28e**, 214 (66)

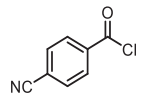
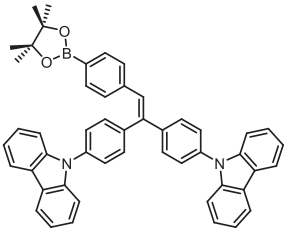
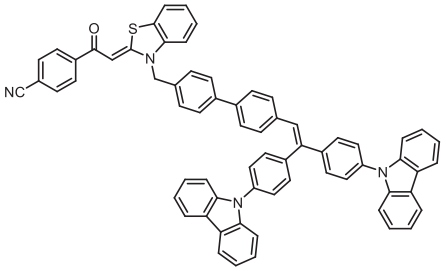
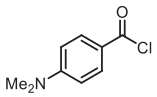
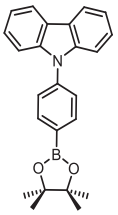
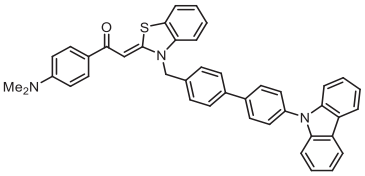
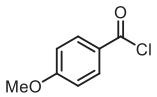
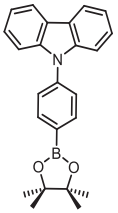
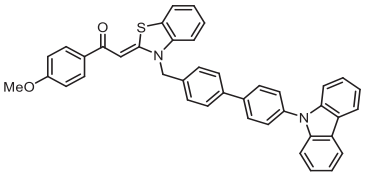
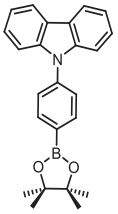
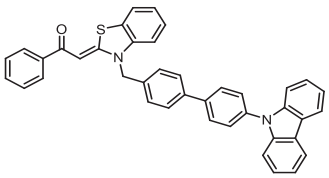
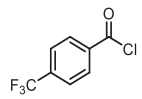
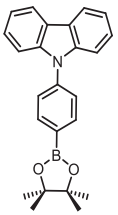
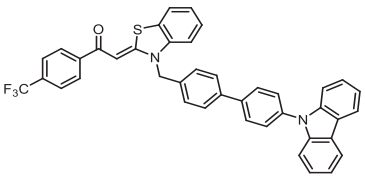
Fortsetzung Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4** [mg] ([mmol])	Boronsäureester **27** [mg] ([mmol])	Ausbeute **28** [mg] (%)
6	 **4x**, 85.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28f**, 194 (57)
7	 **4ak**, 99.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28g**, 133 (37)
8[(b)]	 **4al**, 165 (1.00)	 **27a**, 862 (2.00)	 **28h**, 291 (43)
9	 **4an**, 93.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28i**, 203 (59)
10	 **4aq**, 79.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28j**, 251 (77)

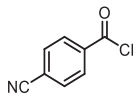
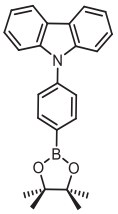
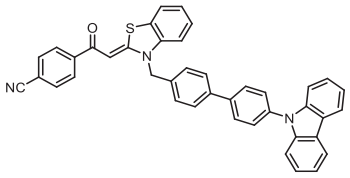
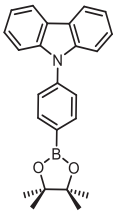
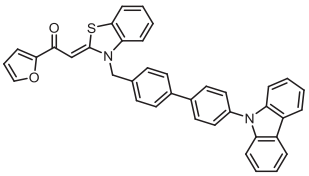
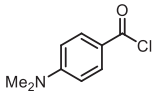
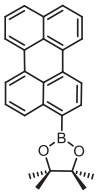
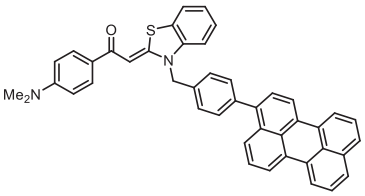
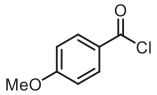
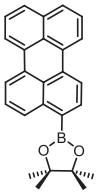
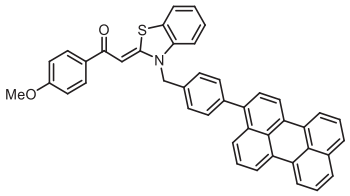
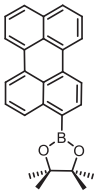
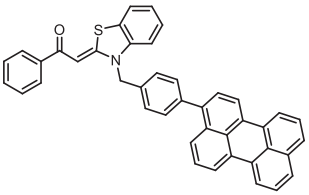
Fortsetzung Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4** [mg] ([mmol])	Boronsäureester **27** [mg] ([mmol])	Ausbeute **28** [mg] (%)
11	 **4ar**, 65.0 (0.500)	 **27a**, 431 (1.00)	 **28k**, 173 (62)
12[(a)]	 **4a**, 92.0 (0.500)	 **27b**, 713 (1.00)	 **28l**, 233 (48)
13	 **4b**, 85.0 (0.500)	 **27b**, 713 (1.00)	 **28m**, 434 (91)
14	 **4o**, 70.0 (0.500)	 **27b**, 713 (1.00)	 **28n**, 187 (40)

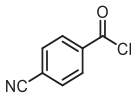
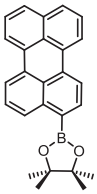
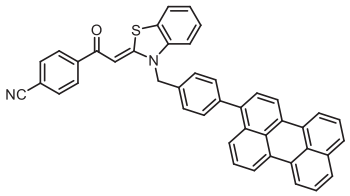
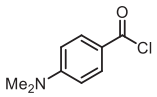
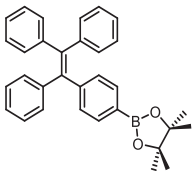
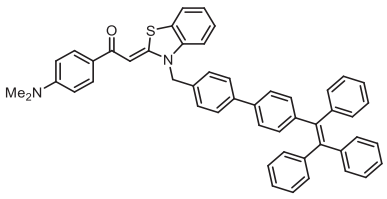
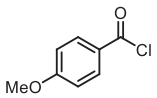
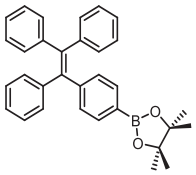
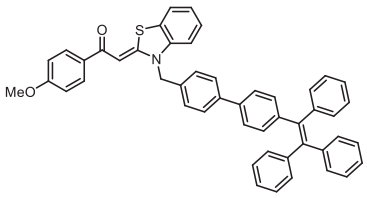
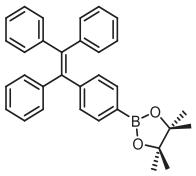
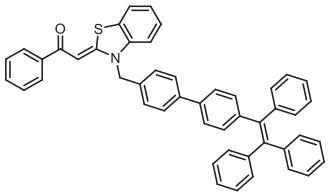
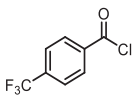
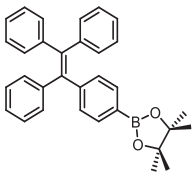
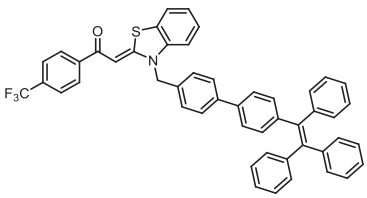
Fortsetzung Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4** [mg] ([mmol])	Boronsäureester **27** [mg] ([mmol])	Ausbeute **28** [mg] (%)
15	 **4al**, 83.0 (0.500)	 **27b**, 713 (1.00)	 **28o**, 316 (66)
16[(a)]	 **4a**, 92.0 (0.500)	 **27c**, 369 (1.00)	 **28p**, 301 (96)
17	 **4b**, 85.0 (0.500)	 **27c**, 369 (1.00)	 **28q**, 221 (72)
18	 **4o**, 70.0 (0.500)	 **27c**, 369 (1.00)	 **28r**, 252 (86)
19	 **4ak**, 99.0 (0.500)	 **27c**, 369 (1.00)	 **28s**, 189 (58)

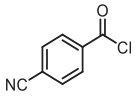
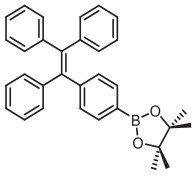
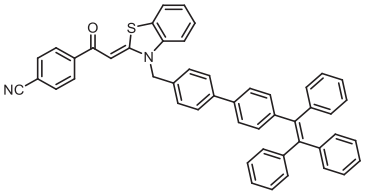
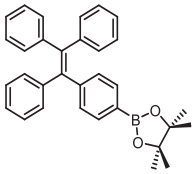
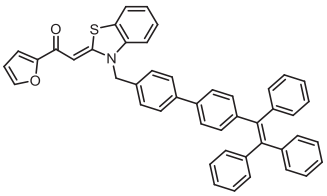
Fortsetzung Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4** [mg] ([mmol])	Boronsäureester **27** [mg] ([mmol])	Ausbeute **28** [mg] (%)
20	 **4al**, 83.0 (0.500)	 **27c**, 369 (1.00)	 **28t**, 139 (46)
21	 **4ar**, 65.0 (0.500)	 **27c**, 369 (1.00)	 **28u**, 215 (75)
22[(a)]	 **4a**, 92.0 (0.500)	 **27d**, 378 (1.00)	 **28v**, 144 (45)
23	 **4b**, 85.0 (0.500)	 **27d**, 378 (1.00)	 **28w**, 98.0 (31)
24	 **4o**, 70.0 (0.500)	 **27d**, 378 (1.00)	 **28x**, 113 (38)

Fortsetzung Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

Eintrag	Säurechlorid **4** [mg] ([mmol])	Boronsäureester **27** [mg] ([mmol])	Ausbeute **28** [mg] (%)
25	 **4al**, 83.0 (0.500)	 **27d**, 378 (1.00)	 **28y**, 102 (33)
26	 **4a**, 92.0 (0.500)	 **27e**, 458 (1.00)	 **28z**, 244 (68)
27	 **4b**, 85.0 (0.500)	 **27e**, 458 (1.00)	 **28aa**, 317 (90)
28	 **4o**, 70.0 (0.500)	 **27e**, 458 (1.00)	 **28ab**, 283 (84)
29	 **4ak**, 99.0 (0.500)	 **27e**, 458 (1.00)	 **28ac**, 217 (59)

Fortsetzung Tabelle 46: Experimentelle Details zur Synthese der Aroyl-*S,N*-Ketenacetal Bichromophore **28**.

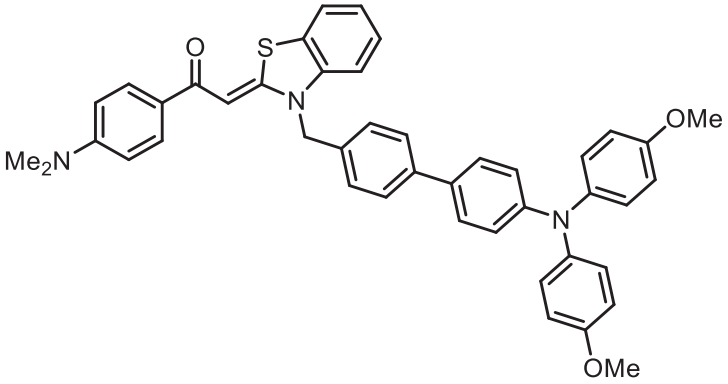
Eintrag	Säurechlorid **4** [mg] ([mmol])	Boronsäureester **27** [mg] ([mmol])	Ausbeute **28** [mg] (%)
30	 **4al**, 83.0 (0.500)	 **27e**, 458 (1.00)	 **28ad**, 397 (79)
31	 **4ar**, 65.0 (0.500)	 **27e**, 458 (1.00)	 **28ae**, 293 (88)

(a) Diisopropylethylamin wurde anstelle von Triethylamin als Base verwendet (0.200 mL, 1.10 mmol) und ausschließlich 1,4-Dioxan wurde als Lösungsmittel verwendet. 1 mL Ethanol wurde im zweiten Reaktionsschritt hinzugegeben.

(b) Die Ansatzgröße wurde verdoppelt: C_8H_4ClNO (**4al**): 165 mg (1.00 mmol), $C_{15}H_{14}Br_2NS$ (**3q**): 437 mg (1.10 mmol), NEt_3: 0.300 mL (2.20 mmol), $C_{26}H_{30}BNO_4$ (**27a**): 862 mg (2.00 mmol), $Pd(PPh_3)_4$: 30.0 mg (0.025 mmol), Cs_2CO_3: 978 mg (1.50 mmol).

6.9.1.1 Spektroskopische Daten

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on (28a)



$C_{44}H_{39}N_3O_3S$

[689.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 245 mg (0.358 mmol, 72 %) des Produktes **28a** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 143 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.34.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 2.95 (s, 6 H), 3.75 (s, 6 H), 5.50 (s, 2 H), 6.64 – 6.66 (m, 2 H), 6.84 – 6.88 (m, 7 H), 7.01 – 7.03 (m, 4 H), 7.14 – 7.17 (m, 1 H), 7.29 – 7.33 (m, 4 H), 7.40 – 7.42 (m, 2 H), 7.54 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H), 7.68 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 7.87 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 40.2 (CH_3), 49.3 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.0 (CH), 111.0 (CH), 111.7 (CH), 115.6 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 122.9 (CH), 123.3 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 129.6 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 153.2 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 184.1 (C_{quart}).

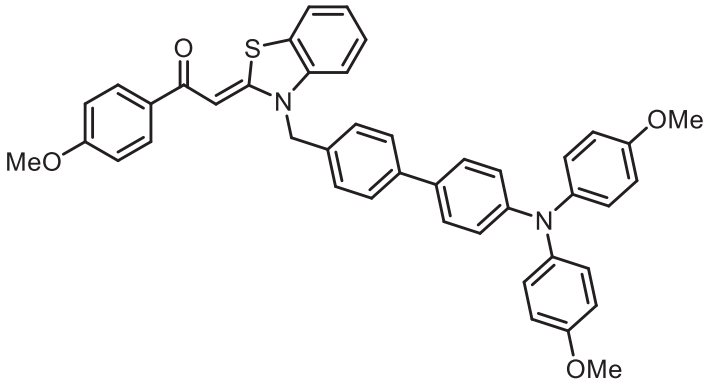
ESI-MS (*m/z*): 690.3 ($C_{44}H_{39}N_3O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 635 (m), 690 (m), 718 (m), 745 (m), 768 (m), 808 (m), 826 (m), 881 (m), 914 (w), 935 (w), 980 (w), 1028 (m), 1067 (m), 1088 (m), 1105 (m), 1165 (s), 1236 (s), 1281 (m), 1395 (m), 1406 (m), 1449 (s), 1477 (s), 1591 (m), 2901 (m), 2922 (m), 2957 (m), 2990 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 378 (54900), 395 (72400).

EA ber. für $C_{44}H_{39}N_3O_3S$ [689.3]: C 76.61, H 5.70, N 6.09, S 4.65; gef.: C 76.42, H 6.00, N 5.85, S 4.34.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(methoxy)phenyl)ethan-1-on (28b)



$C_{43}H_{36}N_2O_4S$

[676.24]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 276 mg (0.395 mmol, 79 %) des Produktes **28b** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 109 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.36.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 3.76 (s, 6 H), 3.81 (s, 3 H), 5.57 (s, 2 H), 6.85 – 6.93 (m, 9 H), 7.19 – 7.21 (m, 4 H), 7.21 – 7.23 (m, 1 H), 7.32 – 7.38 (m, 4 H), 7.41 – 7.43 (m, 2 H), 7.56 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.74 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.95 – 7.98 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 55.68 (CH_3), 55.70 (CH_3), 88.0 (CH), 111.4 (CH), 114.2 (CH), 115.5 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.6 (CH), 127.43 (CH), 127.44 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.8 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 183.8 (C_{quart}).

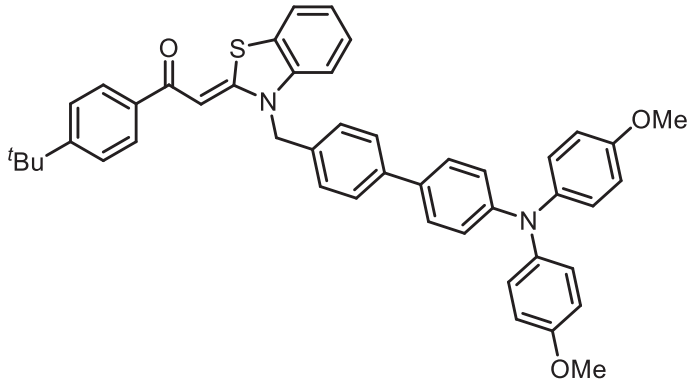
ESI-MS (*m/z*): 677.2 ($C_{43}H_{36}N_2O_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 660 (w), 689 (w), 718 (m), 743 (m), 768 (m), 806 (m), 826 (m), 826 (m), 881 (m), 949 (w), 1030 (s), 1065 (m), 1090 (m), 1105 (m), 1165 (s), 1196 (m), 1234 (s), 1288 (m), 1404 (m), 1441 (s), 1454 (s), 1568 (m), 1595 (m), 2833 (w), 2907 (w), 2953 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 344 (34900), 371 (46300), 383 (44000).

EA ber. für $C_{43}H_{36}N_2O_4S$ [676.2]: C 76.31, H 5.36, N 4.14, S 4.74; gef.: C 76.05, H 5.57, N 3.91, S 4.46.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(*tert*-butyl)phenyl)ethan-1-on (28c)



$C_{46}H_{42}N_2O_3S$

[702.29]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 281 mg (0.400 mmol, 80 %) des Produktes **28c** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 117 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.34.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 1.30 (s, 9 H), 3.76 (s, 6 H), 5.60 (s, 2 H), 6.88 – 6.90 (m, 7 H), 6.93 (s, 1 H), 7.23 (t, ^3J = 7.5 Hz, 4 H), 7.34 – 7.38 (m, 3 H), 7.41 – 7.45 (m, 5 H), 7.57 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H), 7.77 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.92 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 31.5 (CH_3), 35.4 (C_{quart}), 49.4 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.3 (CH), 111.5 (CH), 115.3 (CH), 115.6 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 125.2 (C_{quart}), 125.9 (CH), 126.4 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 132.6 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 154.8 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

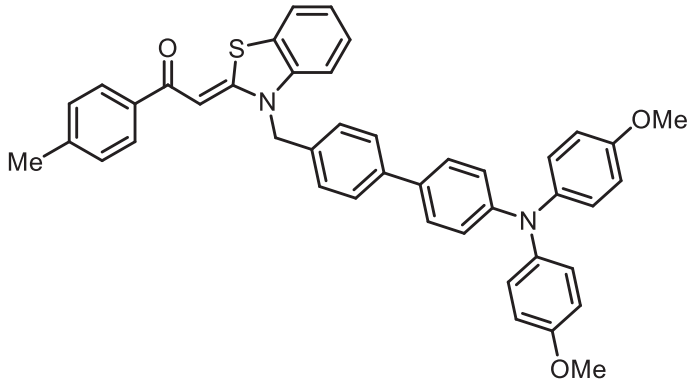
ESI-MS (*m/z*): 703.2 ($C_{46}H_{42}N_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (w), 638 (m), 654 (m), 692 (m), 719 (m), 745 (m), 773 (m), 814 (m), 827 (m), 881 (m), 912 (w), 949 (w), 972 (w), 1015 (m), 1034 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1109 (m), 1138 (m), 1186 (m), 1236 (s), 1269 (m), 1298 (m), 1319 (m), 1362 (m), 1393 (m), 1402 (m), 1450 (s), 1557 (m), 1601 (m), 2833 (w), 2866 (w), 2903 (w), 2930 (w), 2951 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 342 (26300), 374 (32700).

EA ber. für $C_{46}H_{42}N_2O_3S$ [702.3]: C 78.60, H 6.02, N 3.99, S 4.56; gef.: C 78.69, H 6.21, N 3.65, S 4.29.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(*p*-tolyl)ethan-1-on (28d)



$C_{43}H_{36}N_2O_3S$

[660.24]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 225 mg (0.385 mmol, 77 %) des Produktes **28d** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 129 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:2): 0.66.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 2.33 (s, 3 H), 3.77 (s, 6 H), 5.59 (s, 2 H), 6.85 – 6.89 (m, 6 H), 6.93 (s, 1 H), 7.02 – 7.05 (m, 4 H), 7.20 – 7.24 (m, 3 H), 7.33 – 7.44 (m, 6 H), 7.56 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2 H), 7.76 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.89 (d, ^3J = 7.5 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 21.4 (CH_3), 49.4 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.2 (CH), 111.5 (CH), 115.3 (CH), 115.6 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.7 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 141.8 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

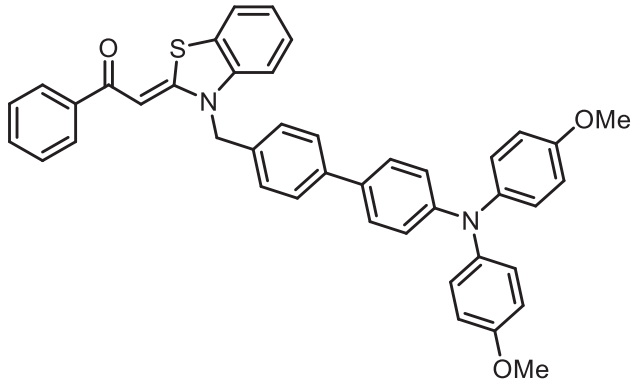
ESI-MS (*m/z*): 661.1 ($C_{43}H_{36}N_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 719 (m), 743 (m), 754 (m), 824 (m), 881 (m), 1018 (m), 1034 (m), 1177 (m), 1194 (m), 1236 (s), 1285 (m), 1323 (m), 1454 (s), 1601 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 375 (39200).

EA ber. für $C_{43}H_{36}N_2O_3S$ [660.2]: C 78.15, H 5.49, N 4.24, S 4.85; gef.: C 78.25, H 5.78, N 3.98, S 4.84.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)-benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (28e)



$C_{42}H_{34}N_2O_3S$

[646.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 214 mg (0.331 mmol, 66 %) des Produktes **28e** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 148 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.14.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.75 (s, 6 H), 5.58 (s, 2 H), 6.84 – 6.89 (m, 8 H), 6.96 (s, 1 H), 7.00 – 7.03 (m, 4 H), 7.18 – 7.24 (m, 1 H), 7.30 – 7.42 (m, 8 H), 7.54 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.75 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.99 (dd, ^3J = 7.4 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.2 (CH_2), 55.4 (CH_3), 88.0 (CH), 111.3 (CH), 115.4 (CH), 120.6 (CH), 123.2 (CH), 123.2 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 131.6 (CH), 134.3 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 149.3 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

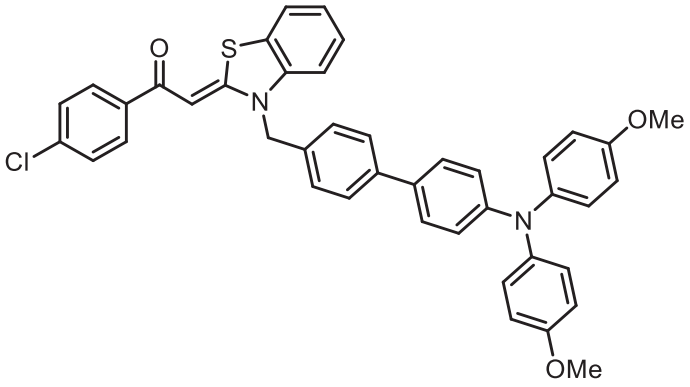
MALDI-TOF (*m/z*): 646.3 ($C_{42}H_{34}N_2O_3S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 669 (m), 691 (m), 702 (m), 720 (m), 743 (m), 816 (m), 828 (m), 880 (m), 1001 (m), 1034 (m), 1061 (m), 1074 (m), 1103 (m), 1177 (m), 1194 (m), 1236 (s), 1285 (m), 1319 (m), 1400 (m), 1437 (s), 1452 (s), 1570 (m), 1603 (m), 2832 (m), 2901 (m), 2961 (m), 2990 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 340 (sh), 373 (39400).

EA ber. für $C_{42}H_{34}N_2O_3S$ [646.2]: C 77.99, H 5.30, N 4.33, S 4.96; gef.: C 77.80, H 5.49, N 4.14, S 4.66.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(chlorphenyl))ethan-1-on (28f)



$C_{42}H_{33}ClN_2O_3S$

[680.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 194 mg (0.285 mmol, 57 %) des Produktes **28f** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 119 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.19.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 3.77 (s, 6 H), 5.63 (s, 2 H), 6.86 – 6.91 (m, 6 H), 6.98 (s, 1 H), 7.03 – 7.05 (m, 4 H), 7.25 (t, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 7.33 – 7.34 (m, 2 H), 7.38 – 7.44 (m, 6 H), 7.57 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2 H), 7.80 (d, ^3J = 7.9 Hz, 1 H), 8.01 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 49.5 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.0 (CH), 111.8 (CH), 115.6 (CH), 120.8 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 131.0 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 157.3 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

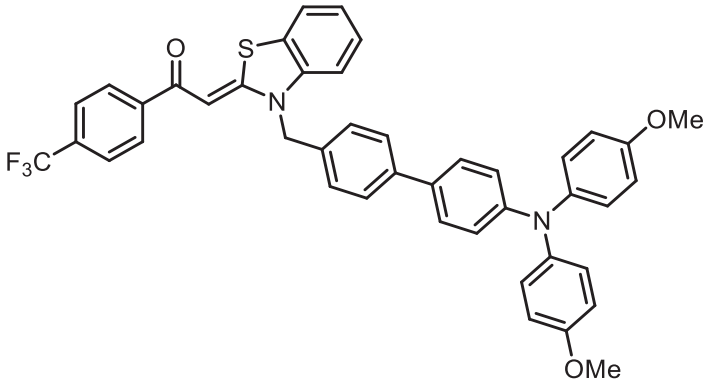
ESI-MS (*m/z*): 680.3 ($C_{42}H_{33}ClN_2O_3S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (w), 719 (m), 745 (m), 758 (m), 781 (w), 826 (m), 880 (m), 914 (w), 968 (w), 1013 (m), 1034 (m), 1065 (w), 1090 (m), 1105 (w), 1138 (w), 1177 (m), 1194 (m), 1236 (s), 1281 (m), 1319 (m), 1358 (w), 1391 (w), 1402 (w), 1452 (s), 1495 (s), 1562 (m), 1589 (m), 1599 (m), 1663 (w), 1734 (w), 2933 (w), 2930 (w), 3034 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 339 (32900), 381 (37700).

EA ber. für $C_{42}H_{33}ClN_2O_3S$ [680.2]: C 74.05, H 4.88, N 4.11, S 4.71; gef.: C 74.31, H 4.99, N 4.40, S 4.52.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-trifluormethylphenyl)ethan-1-on (28g)



$C_{43}H_{33}F_3N_2O_3S$

[714.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 133 mg (0.186 mmol, 37 %) des Produktes **28g** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 100 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.32.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 3.78 (s, 6 H), 5.69 (s, 2 H), 6.86 – 6.92 (m, 7 H), 7.04 – 7.08 (m, 5 H), 7.29 (t, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 7.36 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H), 7.41 – 7.50 (m, 3 H), 7.59 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H), 7.76 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H), 7.85 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 8.20 (d, ^3J = 7.6 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 55.8 (CH_3), 88.5 (CH), 112.1 (CH), 115.5 (CH), 115.8 (C_{quart}), 120.9 (C_{quart}), 123.5 (CH), 124.3 (CH), 126.2 (CH), 127.6 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 127.7 (C_{quart}), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 129.7 (C_{quart}), 129.9 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 149.6 (C_{quart}), 157.4 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}), 170.3 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

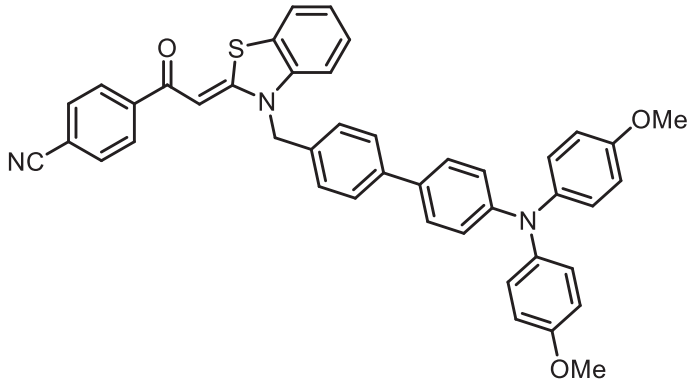
ESI-MS (*m/z*): 715.0 ($C_{43}H_{33}F_3N_2O_3S+H^+$), 394.5 ($C_{27}H_{24}NO_2^+$), 321.3 ($C_{16}H_9F_3NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 700 (m), 770 (m), 827 (m), 860 (m), 881 (m), 914 (w), 951 (w), 1015 (m), 1034 (m), 1069 (m), 1092 (m), 1107 (m), 1123 (m), 1165 (m), 1179 (m), 1196 (m), 1236 (s), 1265 (m), 1287 (m), 1321 (s), 1354 (w), 1404 (m), 1441 (m), 1464 (s), 1477 (s), 1566 (w), 1601 (m), 2835 (w), 2909 (w), 2932 (w), 2961 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 337 (27300), 386 (23100).

EA ber. für $C_{43}H_{33}F_3N_2O_3S$ [714.2]: C 72.25, H 4.65, N 3.92, S 4.49; gef.: C 72.05, H 4.56, N 3.78, S 4.20.

(*Z*)-4-(2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)-benzo[*d*] thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (28h)



$C_{43}H_{33}N_3O_3S$

[671.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 291 mg (0.434 mmol, 43 %) des Produktes **28h** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 110 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.20.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.76 (s, 6 H), 5.65 (s, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 6.84 – 6.90 (m, 9 H), 6.99 – 7.04 (m, 5 H), 7.29 – 7.33 (m, 2 H), 7.29 – 7.33 (m, 4 H), 7.55 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.77 – 7.83 (m, 2 H), 8.14 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.6 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.4 (CH), 112.0 (CH), 115.6 (C_{quart}), 119.4 (C_{quart}), 120.8 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 129.0 (CH), 129.7 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 132.5 (CH), 134.2 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 163.8 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}).

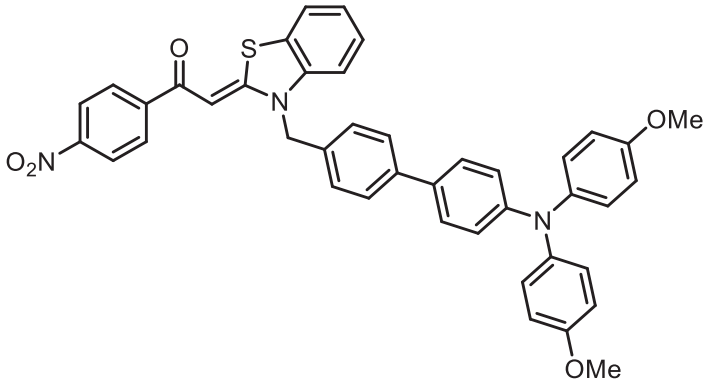
MALDI-TOF (*m/z*): 671.2 ($C_{43}H_{33}N_3O_3S^+$), 394.2 ($C_{27}H_{24}NO_2^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 604 (m), 629 (m), 644 (m), 698 (m), 718 (m), 731 (m), 745 (m), 762 (m), 781 (m), 820 (m), 856 (m), 881 (m), 912 (w), 945 (w), 976 (w), 1016 (m), 1032 (m), 1067 (w), 1088 (m), 1105 (m), 1132 (w), 1179 (m), 1198 (m), 1236 (s), 1273 (m), 1319 (m), 1356 (m), 1379 (w), 1389 (m), 1406 (m), 1433 (m), 1449 (s), 1501 (s), 1522 (w), 1555 (w), 1601 (m), 1709 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 336 (28600), 396 (18200).

EA ber. für $C_{43}H_{33}N_3O_3S$ [671.2]: C 76.88, H 4.95, N 6.25, S 4.77; gef.: C 77.11, H 5.22, N 5.98, S 4.56.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-nitrophenyl)ethan-1-on (28i)



$C_{42}H_{33}N_3O_5S$

[691.21]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 203 mg (0.293 mmol, 59 %) des Produktes **28i** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 133 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.78 (s, 6 H), 5.65 (s, 2 H), 6.83 – 6.92 (m, 6 H), 7.00 – 7.06 (m, 4 H), 7.26 – 7.47 (m, 8 H), 7.53 – 7.56 (m, 2 H), 7.81 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 8.17 – 8.26 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.9 (CH_2), 55.8 (CH_3), 88.8 (CH), 112.0 (CH), 115.7 (CH), 121.2 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 124.3 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 129.1 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 146.0 (C_{quart}), 149.4 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 163.8 (C_{quart}), 181.7 (C_{quart}).

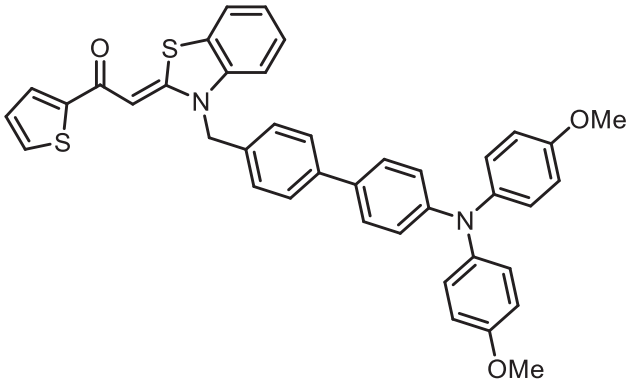
ESI-MS (*m/z*): 691.4 ($C_{42}H_{33}N_3O_5S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 654 (w), 721 (m), 746 (m), 779 (w), 827 (m), 851 (m), 883 (m), 912 (w), 1034 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1105 (m), 1165 (m), 1194 (m), 1236 (s), 1285 (m), 1319 (m), 1341 (m), 1395 (w), 1404 (m), 1452 (s), 1497 (s), 1522 (m), 1601 (w), 2833 (w), 2891 (w), 2901 (w), 2930 (w), 3676 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 330 (33400), 415 (19500).

EA ber. für $C_{42}H_{33}N_3O_5S$ [691.2]: C 72.92, H 4.81, N 6.07, S 4.63; gef.: C 72.72, H 5.10, N 6.14, S 4.42.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(thiophen-2-yl)ethan-1-on (28j)



$C_{40}H_{32}N_2O_3S_2$

[652.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 251 mg (0.385 mmol, 77 %) des Produktes **28j** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 100 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.76 (s, 6 H), 5.56 (s, 2 H), 6.83 – 6.91 (m, 7 H), 7.01 – 7.08 (m, 5 H), 7.19 – 7.24 (m, 1 H), 7.32 – 7.44 (m, 6 H), 7.54 – 7.62 (m, 3 H), 7.71 – 7.77 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.6 (CH_2), 55.8 (CH_3), 88.3 (CH), 111.7 (CH), 115.8 (CH), 121.0 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 131.1 (CH), 132.8 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 157.4 (C_{quart}), 162.1 (C_{quart}), 178.7 (C_{quart}).

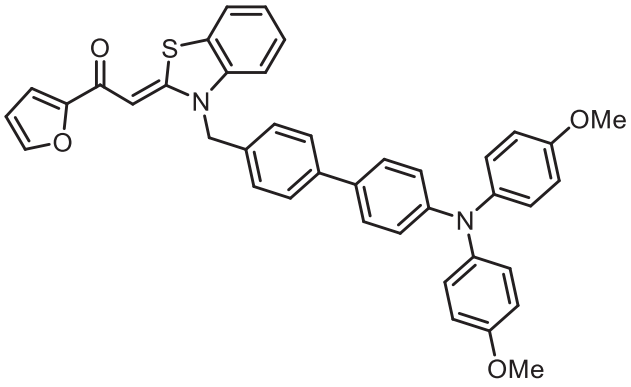
ESI-MS (*m/z*): 652.3 ($C_{40}H_{32}N_2O_3S_2^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 615 (m), 718 (m), 745 (m), 768 (m), 806 (m), 827 (m), 874 (m), 881 (m), 1032 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1105 (m), 1165 (m), 1196 (m), 1234 (s), 1317 (m), 1435 (m), 1449 (s), 1474 (s), 1597 (m), 2208 (m), 3524 (m), 3568 (m), 3854 (m), 3904 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 339 (37700), 384 (30200).

EA ber. für $C_{40}H_{32}N_2O_3S_2$ [652.2]: C 73.59, H 4.94, N 4.29, S 9.82; gef.: C 73.34, H 5.21, N 4.00, S 9.55.

(*Z*)-2-(3-((4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(furan-2-yl)ethan-1-on (28k)



$C_{40}H_{32}N_2O_4S$

[636.21]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1. Somit konnten 173 mg (0.309 mmol, 62 %) des Produktes **28k** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 123 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.33.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.77 (s, 6 H), 5.56 (s, 2 H), 6.54 (q, ^3J = 1.7 Hz, 1 H), 6.73 (s, 1 H), 6.84 – 6.92 (m, 6 H), 7.02 – 7.07 (m, 5 H), 7.21 – 7.27 (m, 1 H), 7.31 – 7.46 (m, 6 H), 7.56 – 7.62 (m, 3 H), 7.77 – 7.80 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.6 (CH_2), 55.8 (CH_3), 88.0 (CH), 111.7 (CH), 112.7 (CH), 113.2 (CH), 115.8 (CH), 121.0 (C_{quart}), 123.2 (CH), 124.0 (CH), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 132.8 (C_{quart}), 134.3 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 149.5 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 157.4 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 174.9 (C_{quart}).

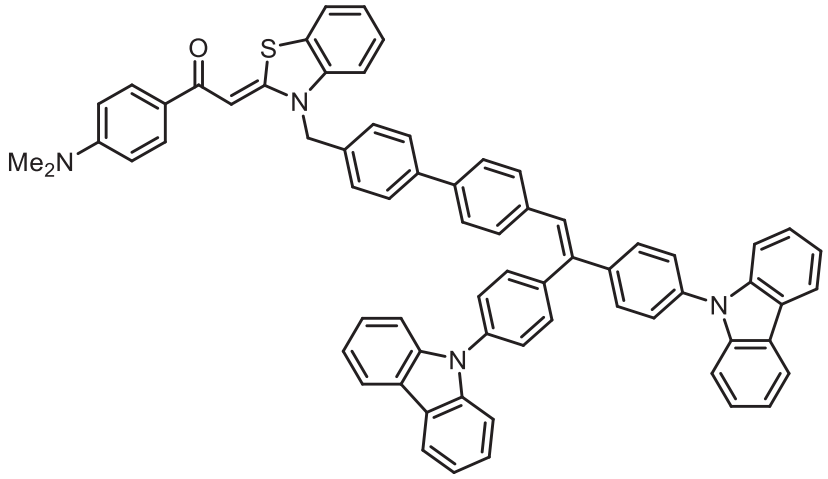
ESI-MS (*m/z*): 637.2 ($C_{40}H_{32}N_2O_4S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 743 (m), 762 (m), 808 (m), 827 (m), 856 (m), 1032 (m), 1236 (s), 1452 (s), 1487 (s).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 338 (29500), 375 (36800), 392 (37900).

EA ber. für $C_{40}H_{32}N_2O_4S$ [636.2]: C 75.45, H 5.07, N 4.40, S 5.04; gef.: C 75.25, H 5.34, N 4.17, S 4.87.

(*Z*)-2-(3-((4'-(2,2-Bis(4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl)vinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on (28l)



$C_{68}H_{50}N_4OS$

[970.37]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, gefolgt von *n*-Hexan/Aceton 10:1 zu 6:1 zu 4:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton gefolgt von Aceton + 2 % Methanol. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 233 mg (0.240 mmol, 48 %) des Produktes **28l** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 105 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.59.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 3.51 (s, 6 H), 6.01 (s, 2 H), 7.09 – 7.16 (m, 5 H), 7.58 – 7.87 (m, 5 H), 7.91 – 7.99 (m, 10 H), 8.01 – 8.04 (m, 4 H), 8.06 – 8.09 (m, 11 H), 8.22 – 8.30 (m, 5 H), 8.63 (d, ^3J = 7.7 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ 40.4 (CH_3), 70.8 (CH_2), 86.0 (CH), 102.9 (CH), 109.8 (CH), 120.3 (CH), 120.4 (CH), 120.8 (CH), 122.9 (C_{quart}), 123.0 (C_{quart}), 124.6 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (C_{quart}), 129.3 (CH), 131.9 (CH), 134.5 (C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 136.4 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 149.9 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

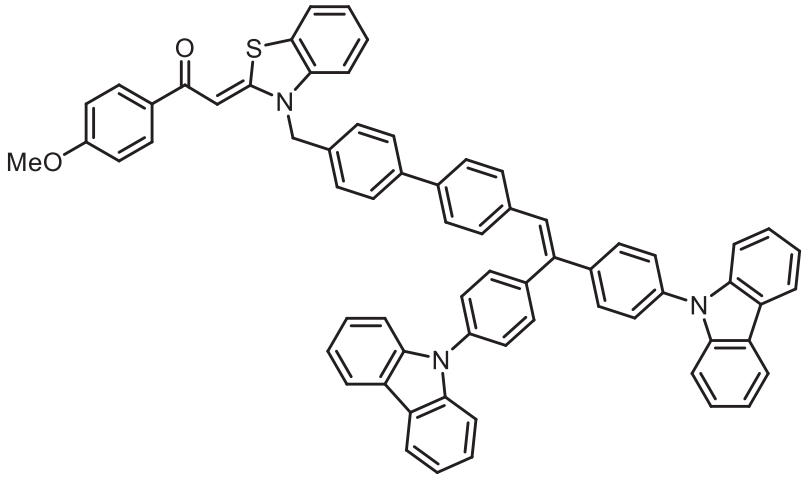
MALDI-TOF (*m/z*): 971.4 ($C_{68}H_{50}N_4OS+H^+$), 675.3 ($C_{51}H_{35}N_2+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 662 (m), 692 (m), 723 (s), 746 (s), 837 (m), 957 (w), 1003 (m), 1016 (m), 1063 (w), 1094 (m), 1148 (w), 1169 (m), 1229 (m), 1260 (w), 1298 (w), 1315 (m), 1335 (m), 1364 (m), 1449 (s), 1477 (m), 1512 (m), 1597 (m), 2810 (w), 2864 (w), 2893 (w), 2924 (w), 3022 (w), 3046 (w), 3221 (w), 3566 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 292 (95400), 326 (58300), 339 (42600).

EA ber. für $C_{68}H_{50}N_4OS$ [970.4]: C 84.09, H 5.19, N 5.77, S 3.30; gef.: C 83.89, H 4.92, N 5.61, S 2.95.

(*Z*)-2-(3-((4'-(2,2-Bis(4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl)vinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on (28m)



$C_{67}H_{47}N_4O_2S$

[957.34]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 20:1 zu 10:1 zu 6:1 zu 3:1 zu 1:1. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 434 mg (0.454 mmol, 91 %) des Produktes **28m** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 148 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.22.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.82 (s, 3 H), 5.52 (s, 2 H), 6.88 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.24 – 7.35 (m, 13 H), 7.38 – 7.53 (m, 10 H), 7.60 – 7.71 (m, 7 H), 7.75 – 7.81 (m, 2 H), 7.86 – 7.91 (m, 2 H), 8.14 – 8.19 (m, 5 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 55.6 (CH_3), 88.0 (CH), 110.5 (CH), 111.1 (CH), 114.1 (CH), 121.0 (CH), 121.2 (C_{quart}), 123.0 (C_{quart}), 123.6 (CH), 124.3 (CH), 125.3 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.35 (CH), 127.39 (C_{quart}), 128.00 (CH), 128.04 (CH), 128.1 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 131.1 (CH), 132.8 (CH), 133.1 (CH), 135.3 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}).

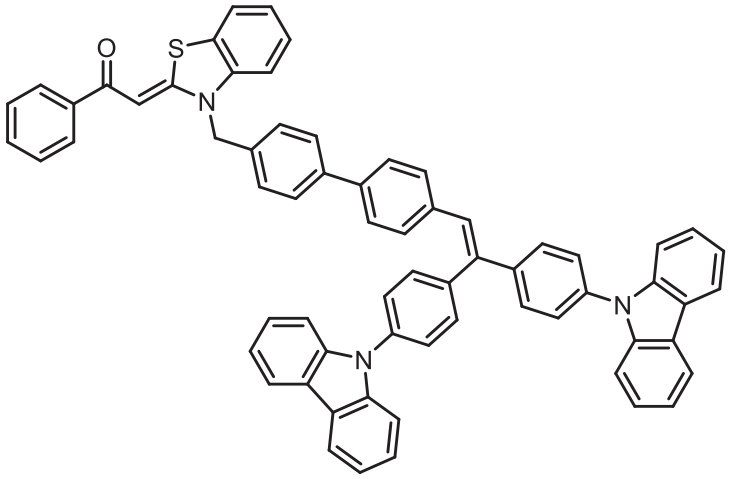
ESI-MS (*m/z*): 958 ($C_{67}H_{47}N_4O_2S+H^+$), 374 ($C_{23}H_{19}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 625 (m), 654 (w), 692 (m), 723 (s), 746 (s), 768 (m), 804 (w), 820 (m), 837 (m), 881 (m), 914 (w), 935 (w), 959 (w), 1003 (m), 1018 (m), 1063 (w), 1092 (w), 1119 (m), 1167 (m), 1198 (w), 1229 (m), 1256 (m), 1296 (w), 1315 (m), 1335 (m), 1362 (m), 1418 (w), 1450 (s), 1477 (m), 1512 (m), 1558 (m), 1568 (w), 1595 (m), 2833 (w), 2918 (w), 2930 (w), 3049 (w), 3076 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 281 (67300), 292 (60300), 340 (25900).

EA ber. für $C_{67}H_{47}N_4O_2S$ [957.3]: C 83.98, H 4.94, N 4.39, S 3.35; gef.: C 84.02, H 5.24, N 3.99, S 3.24.

(*Z*)-2-(3-((4'-(2,2-Bis(4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl)vinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)-benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (28n)



$C_{66}H_{45}N_3OS$

[927.33]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 6:1 zu 5:1 zu 4:1 zu 3:1. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 187 mg (0.208 mmol, 40 %) des Produktes **28n** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 192 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 7.25 – 7.32 (m, 8 H), 7.35 – 7.47 (m, 11 H), 7.49 – 7.55 (m, 6 H), 7.63 – 7.82 (m, 11 H), 7.94 – 7.97 (m, 2 H), 8.19 (d, ^3J = 7.9 Hz, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 88.3 (CH), 110.6 (CH), 111.3 (CH), 121.0 (CH), 121.2 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 124.3 (CH), 126.9 (CH), 127.36 (CH), 127.41 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.06 (CH), 128.10 (CH), 128.9 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 131.2 (CH), 131.4 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.5 (CH), 135.2 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

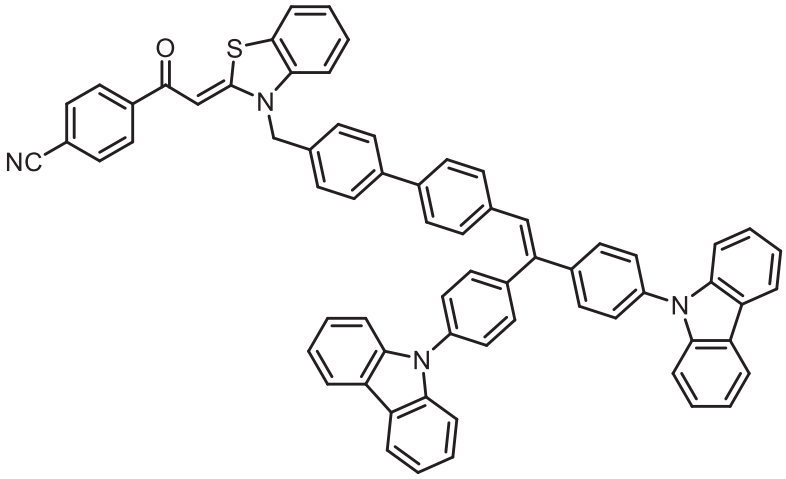
ESI-MS (*m/z*): 928 ($C_{66}H_{45}N_3OS+H^+$), 810 ($C_{58}H_{39}N_3S+H^+$), 675.3 ($C_{51}H_{35}N_2+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 625 (m), 667 (m), 689 (m), 721 (s), 746 (s), 814 (m), 835 (m), 880 (m), 961 (w), 1003 (m), 1016 (m), 1043 (w), 1061 (m), 1094 (w), 1119 (w), 1150 (w), 1171 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1263 (w), 1296 (w), 1315 (m), 1335 (m), 1360 (m), 1402 (w), 1418 (w), 1439 (m), 1450 (s), 1470 (m), 1477 (m), 1512 (m), 1595 (m), 2918 (w), 3022 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 281 (46500), 291 (26500), 340 (14400).

HRMS (ESI) ber. für $C_{66}H_{45}N_3OS+H^+$: 928.3346; gef.: 928.3347.

(*Z*)-4-(2-(3-((4'-(2,2-Bis(4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl)vinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (28o)



$C_{67}H_{44}N_4OS$

[952.33]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten, zunächst bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, gefolgt von *n*-Hexan/Aceton 10:1 zu 6:1 zu 4:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde eine weitere säulenchromatographische Reinigung mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 7:1 zu 5:1 zu 4:1 zu 1:1. Dann wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 316 mg (0.332 mmol, 66 %) des Produktes **28o** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 126 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.44.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.70 (s, 2 H), 6.78 – 6.82 (m, 1 H), 6.93 – 7.14 (m, 2 H), 7.19 – 7.32 (m, 7 H), 7.37 – 7.56 (m, 11 H), 7.62 – 7.83 (m, 12 H), 7.99 – 8.07 (m, 2 H), 8.09 – 8.20 (m, 7 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 51.4 (CH_2), 88.4 (CH), 110.6 (CH), 121.2 (CH), 124.3 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.7 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 131.2 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.6 (CH), 134.8 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 166.8 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}).

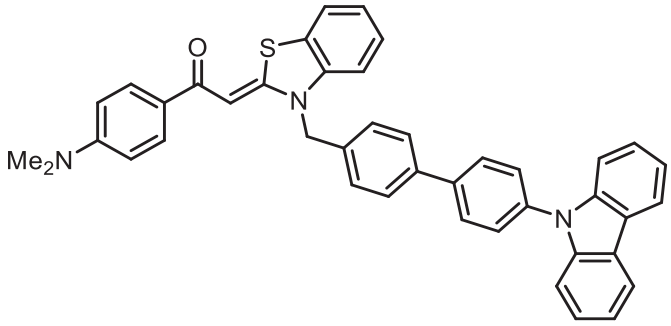
ESI-MS (*m/z*): 953 ($C_{67}H_{44}N_4OS+H^+$), 603, 481, 369 ($C_{23}H_{16}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 640 (m), 698 (m), 723 (s), 748 (s), 822 (m), 831 (m), 853 (m), 881 (m), 949 (m), 1005 (w), 1016 (m), 1040 (w), 1067 (m), 1094 (m), 1107 (m), 1157 (m), 1171 (m), 1229 (m), 1275 (w), 1296 (w), 1315 (m), 1335 (m), 1362 (m), 1450 (s), 1470 (m), 1514 (m), 1597 (m), 2864 (w), 2926 (m), 2978 (w), 3026 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 290 (51600), 292 (53200), 340 (31200), 400 (29500).

HRMS (ESI) ber. für $C_{67}H_{44}N_4OS+H^+$: 953.3300; gef.: 953.3299.

(*Z*)-2-(3-((4'-(9*H*-Carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on (28p)



$C_{42}H_{33}N_2OS$

[627.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 4:1 zu 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 301 mg (0.480 mmol, 96 %) des Produktes **28p** in Form eines gelb-orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 262 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.54.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d$_6$): δ 3.19 (s, 6 H), 5.84 (s, 2 H), 6.94 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1 H), 7.05 (s, 1 H), 7.41 – 7.57 (m, 4 H), 7.58 – 7.74 (m, 8 H), 7.84 – 7.93 (m, 3 H), 7.95 – 8.02 (m, 2 H), 8.06 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1 H), 8.12 – 8.14 (m, 2 H), 8.43 – 8.45 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d$_6$): δ 40.1 (CH_3), 48.0 (CH_2), 66.2 (C_{quart}), 87.2 (CH), 99.3 (CH), 109.3 (CH), 109.3 (CH), 109.5 (CH), 110.8 (CH), 110.3 (CH), 116.5 (C_{quart}), 119.3 (CH), 119.9 (CH), 120.0 (CH), 120.2 (CH), 122.0 (CH), 122.3 (C_{quart}), 122.7 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.26 (C_{quart}), 126.32 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.4 (CH), 135.0 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 138.4 (C_{quart}), 138.7 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}), 152.1 (C_{quart}), 159.4 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}).

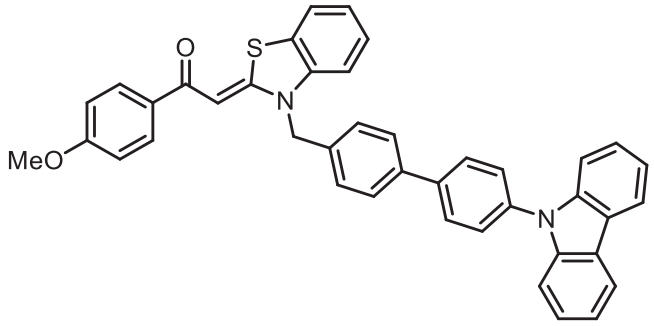
ESI-MS (*m/z*): 628.5 ($C_{42}H_{33}N_2OS+H^+$), 387.3 ($C_{24}H_{22}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 658 (w), 710 (m), 746 (s), 766 (m), 816 (m), 831 (m), 854 (w), 880 (m), 916 (w), 943 (w), 1007 (m), 1020 (m), 1045 (w), 1063 (m), 1090 (m), 1121 (m), 1167 (m), 1180 (m), 1231 (m), 1265 (w), 1294 (m), 1317 (m), 1335 (m), 1364 (m), 1402 (m), 1423 (m), 1450 (s), 1466 (m), 1477 (s), 1526 (m), 1547 (m), 1582 (m), 2814 (w), 2857 (w), 2891 (w), 2922 (w), 3030 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 239 (34200), 293 (50000), 326 (58300), 404 (15900).

EA ber. für $C_{42}H_{33}N_2OS$ [627.2]: C 80.35, H 5.30, N 6.69, S 5.11; gef.: C 80.07, H 5.52, N 6.46, S 4.86.

(*Z*)-2-(3-((4'-(9*H*-Carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on (28q)



$C_{41}H_{30}N_2O_2S$

[614.20]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 4:1 zu 3:1 zu 1:1. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 221 mg (0.360 mmol, 72 %) des Produktes **28q** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 258 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.50.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.60 (s, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 6.88 – 6.92 (m, 2 H), 7.19 – 7.29 (m, 3 H), 7.33 – 7.47 (m, 7 H), 7.64 – 7.76 (m, 6 H), 7.87 – 7.95 (m, 4 H), 8.13 – 8.17 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.6 (CH_3), 55.7 (CH_2), 88.1 (CH), 110.6 (CH), 111.1 (CH), 114.2 (CH), 121.0 (CH), 121.2 (CH), 123.1 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (C_{quart}), 128.4 (CH), 129.2 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 135.7 (C_{quart}), 140.4 (CH), 141.0 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}).

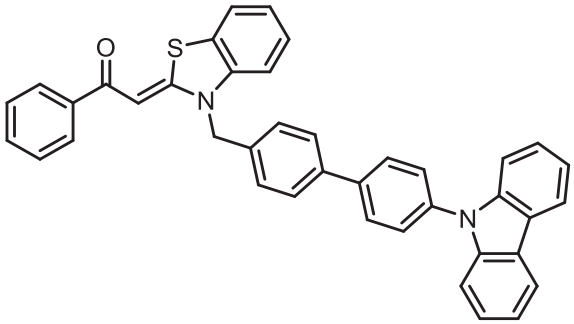
ESI-MS (*m/z*): 615.3 ($C_{41}H_{30}N_2O_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (w), 633 (w), 658 (w), 687 (w), 698 (w), 710 (m), 719 (m), 746 (s), 768 (m), 818 (m), 843 (w), 851 (m), 881 (m), 916 (w), 968 (w), 984 (w), 1007 (m), 1020 (m), 1065 (w), 1088 (m), 1111 (m), 1167 (m), 1194 (m), 1229 (m), 1254 (m), 1296 (w), 1306 (m), 1315 (m), 1335 (m), 1402 (m), 1450 (s), 1466 (m), 1479 (m), 1504 (m), 1558 (w), 1597 (m), 2837 (w), 2930 (w), 3024 (w), 3046 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 281 (51800), 292 (51900), 340 (14500), 384 (42100).

EA ber. für $C_{41}H_{30}N_2O_2S$ [614.2]: C 80.10, H 4.92, N 4.56, S 5.22; gef.: C 79.95, H 5.10, N 4.26, S 4.92.

(*Z*)-2-(3-((4'-(9*H*-Carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (28r)



$C_{40}H_{28}N_2OS$

[584.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 4:1 zu 2:1 zu 1:1. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 252 mg (0.431 mmol, 86 %) des Produktes **28r** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 116 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.17.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 5.58 (s, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 7.11 – 7.18 (m, 3 H), 7.25 – 7.35 (m, 12 H), 7.52 – 7.58 (m, 2 H), 7.60 – 7.71 (m, 2 H), 7.76 – 7.83 (m, 2 H), 7.85 – 7.91 (m, 1 H), 8.06 – 8.10 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 88.3 (CH), 110.6 (CH), 111.6 (CH), 121.0 (CH), 121.2 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 124.3 (C_{quart}), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 130.6 (CH), 131.6 (CH), 135.9 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

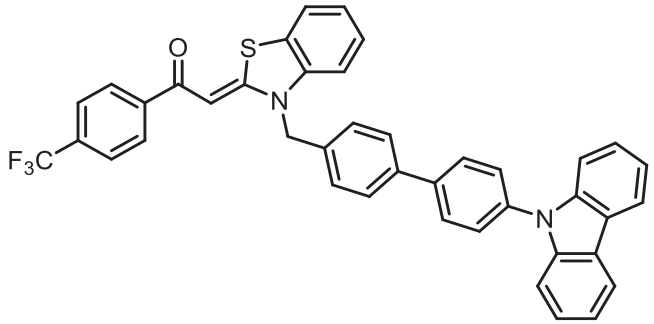
ESI-MS (*m/z*): 585.4 ($C_{40}H_{28}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 619 (s), 638 (s), 721 (s), 746 (m), 814 (m), 845 (w), 880 (m), 914 (w), 951 (w), 1005 (w), 1028 (s), 1061 (m), 1107 (m), 1155 (m), 1194 (w), 1225 (m), 1252 (m), 1260 (m), 1315 (w), 1333 (w), 1362 (w), 1420 (w), 1437 (m), 1450 (m), 1466 (s), 1603 (w), 2791 (w), 2853 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 292 (34900), 340 (11300), 382 (27100).

EA ber. für $C_{40}H_{28}N_2OS$ [584.2]: C 82.16, H 4.83, N 4.79, S 5.48; gef.: C 81.91, H 4.79, N 4.51, S 5.59.

(*Z*)-2-(3-((4'-(9*H*-Carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethan-1-on (28s)



$C_{41}H_{29}F_3N_2OS$

[652.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 4:1. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 189 mg (0.290 mmol, 58 %) des Produktes **28s** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 165 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.52.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.72 (s, 2 H), 7.02 (s, 1 H), 7.24 – 7.32 (m, 3 H), 7.37 – 7.49 (m, 9 H), 7.64 – 7.71 (m, 2 H), 7.72 – 7.77 (m, 4 H), 7.81 – 7.85 (m, 1 H), 7.88 – 7.93 (m, 2 H), 8.15 – 8.20 (m, 5 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.7 (CH_2), 88.5 (CH), 110.6 (CH), 111.9 (CH), 121.1 (CH), 121.3 (CH), 123.5 (CH), 124.3 (CH), 124.4 (q, $^3J_{CF}$ = 3.4 Hz, CF_3), 126.06 (CH), 126.11 (CH), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.36 (CH), 128.42 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 132.2 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}).

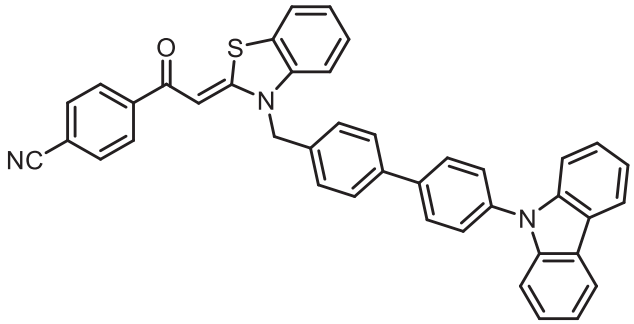
ESI-MS (*m/z*): 653.3 ($C_{41}H_{29}F_3N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 625 (m), 642 (w), 669 (w), 685 (m), 723 (m), 743 (s), 770 (m), 797 (m), 810 (m), 820 (m), 853 (m), 881 (m), 914 (w), 928 (w), 951 (w), 974 (w), 1005 (m), 1015 (m), 1043 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1117 (m), 1167 (m), 1198 (m), 1229 (m), 1265 (m), 1310 (m), 1325 (s), 1364 (m), 1400 (m), 1450 (s), 1514 (m), 1566 (m), 1597 (m), 2927 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 281 (46800), 292 (47300), 339 (11800), 391 (30000).

EA ber. für $C_{41}H_{29}F_3N_2OS$ [652.2]: C 75.44, H 4.17, N 4.29, S 4.91; gef.: C 75.56, H 4.31, N 3.95, S 4.89.

(*Z*)-4-(2-(3-((4'-(9*H*-Carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (28t)



$C_{41}H_{27}N_3OS$

[609.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 4:1 zu 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 139 mg (0.228 mmol, 46 %) des Produktes **28t** in Form eines gelb-orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 123 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.28.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 5.74 (s, 2 H), 7.05 (s, 1 H), 7.24 – 7.34 (m, 3 H), 7.38 – 7.49 (m, 6 H), 7.64 – 7.70 (m, 3 H), 7.74 – 7.83 (m, 4 H), 7.89 – 7.93 (m, 3 H), 8.15 – 8.20 (m, 5 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 49.7 (CH_2), 88.6 (CH), 110.6 (CH), 112.0 (CH), 114.7 (C_{quart}), 121.1 (CH), 121.3 (CH), 123.5 (CH), 124.4 (CH), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.7 (CH), 131.2 (C_{quart}), 133.1 (CH), 133.3 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 144.2 (C_{quart}), 163.8 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}).

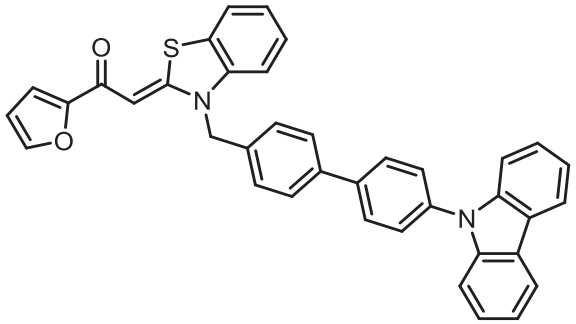
ESI-MS (*m/z*): 610.3 ($C_{41}H_{27}N_3OS$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 623 (m), 644 (m), 685 (m), 723 (s), 748 (s), 816 (m), 853 (m), 881 (m), 914 (w), 949 (w), 1005 (m), 1016 (m), 1040 (w), 1066 (m), 1090 (m), 1111 (w), 1140 (w), 1175 (m), 1196 (m), 1229 (m), 1263 (w), 1298 (w), 1317 (m), 1335 (m), 1362 (m), 1398 (m), 1450 (s), 1466 (s), 1503 (m), 1526 (w), 1557 (m), 1593 (m), 2226 (w), 2855 (w), 2855 (w), 2895 (w), 2963 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 292 (46400), 339 (10200), 401 (16800).

EA ber. für $C_{41}H_{27}N_3OS$ [610.3]: C 80.76, H 4.46, N 6.89, S 5.26; gef.: C 80.67, H 4.54, N 6.64, S 5.37.

(*Z*)-2-(3-((4'-(9*H*-Carbazol-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(furan-2-yl)ethan-1-on (28u)



$C_{38}H_{26}N_2O_2S$

[574.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 4:1 zu 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 215 mg (0.374 mmol, 75 %) des Produktes **28u** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 259 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.17.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 5.59 (s, 2 H), 6.56 (dd, ^4J = 3.5 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 1 H), 6.70 (s, 1 H), 7.14 – 7.25 (m, 3 H), 7.30 – 7.38 (m, 7 H), 7.44 – 7.64 (m, 4 H), 7.67 – 7.70 (m, 2 H), 7.75 – 7.76 (m, 1 H), 7.79 – 7.85 (m, 3 H), 8.15 – 8.18 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 48.0 (CH_2), 87.1 (CH), 109.6 (CH), 111.1 (CH), 112.0 (CH), 113.0 (CH), 120.0 (CH), 122.5 (CH), 122.7 (C_{quart}), 123.1 (CH), 126.0 (C_{quart}), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.8 (C_{quart}), 127.16 (CH), 127.23 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 131.3 (CH), 131.4 (CH), 131.87 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 136.2 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 144.9 (CH), 153.8 (C_{quart}), 160.6 (C_{quart}), 173.3 (C_{quart}).

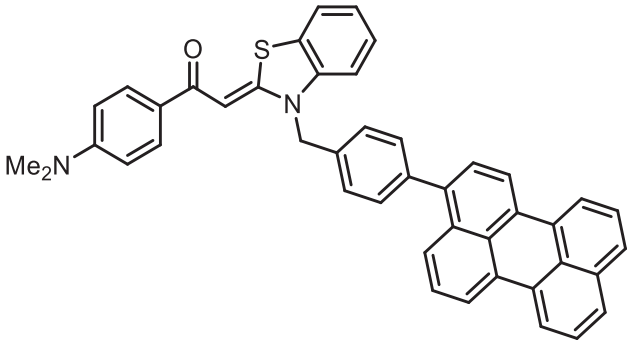
ESI-MS (*m/z*): 575.3 ($C_{38}H_{26}N_2O_2S$+H^+), 279.3.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 656 (m), 689 (m), 710 (m), 719 (m), 745 (s), 764 (m), 808 (m), 822 (m), 841 (m), 851 (m), 883 (w), 916 (w), 930 (w), 1007 (m), 1043 (w), 1065 (m), 1103 (m), 1121 (w), 1161 (m), 1173 (w), 1184 (w), 1200 (w), 1233 (m), 1265 (w), 1304 (m), 1319 (m), 1335 (m), 1362 (m), 1379 (m), 1404 (w), 1443 (m), 1468 (m), 1479 (s), 1555 (w), 1570 (m), 1595 (w), 3030 (w), 3102 (w), 3177 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 282 (54500), 292 (55700), 340 (13600), 399 (48100).

EA ber. für $C_{38}H_{26}N_2O_2S$ [574.2]: C 79.42, H 4.56, N 4.87, S 5.58; gef.: C 79.57, H 4.86, N 4.87, S 5.84.

(*Z*)-1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2-(3-(4-(perylen-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (28v)



$C_{44}H_{32}N_2OS$

[636.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1, gefolgt von *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde eine weitere säulenchromatographische Reinigung vorgenommen und das Produkt mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, gefolgt von *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton gereinigt. Das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 144 mg (0.226 mmol, 45 %) des Produktes **28v** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 243 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.16.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 2.99 (s, 6 H), 5.66 (s, 2 H), 6.70 – 6.75 (m, 3 H), 6.87 (s, 1 H), 6.87 (t, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 7.39 – 7.43 (m, 2 H), 7.45 – 7.55 (m, 7 H), 7.63 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 7.75 – 7.80 (m, 4 H), 7.84 – 7.87 (m, 2 H), 8.32 – 8.36 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 39.8 (CH_3), 47.9 (CH_2), 87.1 (CH), 110.2 (CH), 110.5 (CH), 110.7 (CH), 117.0 (C_{quart}), 120.0 (CH), 120.3 (CH), 120.4 (CH), 120.5 (CH), 121.9 (CH), 122.2 (CH), 125.0 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.2 (CH), 126.49 (CH), 126.51 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (C_{quart}), 127.45 (CH), 127.50 (CH), 127.54 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.3 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (C_{quart}), 130.1 (C_{quart}), 130.3 (C_{quart}), 130.5 (CH), 130.6 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 138.5 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 152.9 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}), 167.0 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}).

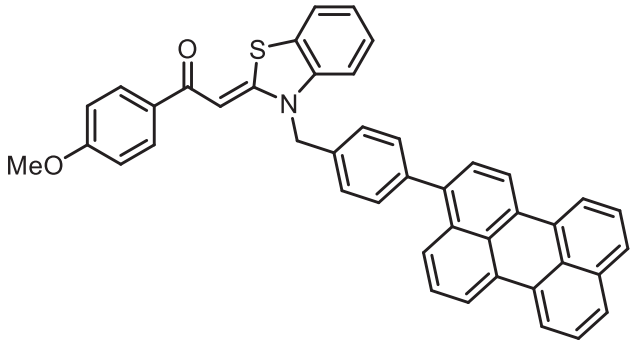
MALDI-TOF (*m/z*): 637.3 ($C_{44}H_{32}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 650 (w), 687 (m), 698 (m), 716 (m), 743 (m), 766 (s), 812 (m), 826 (m), 880 (m), 905 (w), 945 (m), 986 (w), 1022 (w), 1043 (w), 1061 (m), 1088 (m), 1126 (m), 1165 (s), 1180 (s), 1236 (m), 1294 (m), 1312 (m), 1339 (m), 1354 (m), 1389 (m), 1406 (m), 1423 (m), 1443 (s), 1474 (s), 1526 (m), 1545 (m), 1578 (m), 1589 (m), 2805 (w), 2943 (w), 2988 (w), 3044 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 405 (17000), 443 (9600).

EA ber. für $C_{44}H_{32}N_2OS$ [636.2]: C 82.99, H 5.07, N 4.40, S 5.04; gef.: C 82.63, H 5.14, N 4.41, S 5.12.

(*Z*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(3-(4-(perylen-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (28w)



$C_{43}H_{29}NO_2S$

[623.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, gefolgt von *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 98.0 mg (0.157 mmol, 31 %) des Produktes **28w** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 208 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.31.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.85 (s, 3 H), 5.67 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 6.94 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H), 7.23 – 7.27 (m, 1 H), 7.39 – 7.46 (m, 4 H), 7.49 – 7.54 (m, 6 H), 7.71 – 7.76 (m, 4 H), 7.95 – 7.98 (m, 2 H), 8.29 – 8.32 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.1 (CH), 111.3 (CH), 114.2 (CH), 121.1 (CH), 121.3 (CH), 121.5 (CH), 123.1 (CH), 123.7 (CH), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.75 (C_{quart}), 128.80 (CH), 128.82 (CH), 129.9 (CH), 131.2 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 162.8 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}).

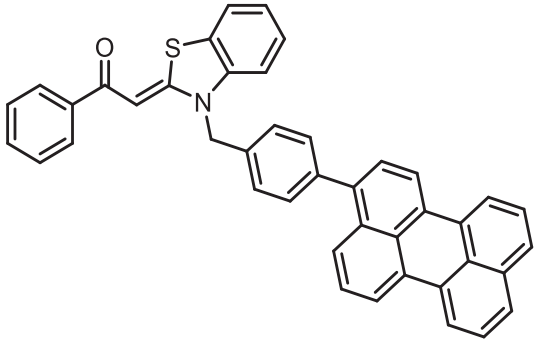
ESI-MS (*m/z*): 624.3 ($C_{43}H_{29}NO_2S$+H^+), 481.4 ($C_{32}H_{19}NO_2S^+$), 374.3 ($C_{23}H_{19}NO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 633 (m), 654 (w), 700 (m), 710 (m), 741 (s), 768 (s), 810 (s), 843 (m), 881 (m), 972 (m), 1018 (m), 1065 (m), 1086 (m), 1111 (w), 1171 (m), 1196 (m), 1227 (m), 1256 (m), 1296 (m), 1308 (m), 1335 (w), 1389 (m), 1410 (w), 1433 (m), 1450 (s), 1470 (s), 1562 (m), 1597 (m), 2837 (w), 2855 (w), 2926 (w), 3030 (w), 3046 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (61500), 391 (36100), 417 (22700), 443 (25700).

EA ber. für $C_{43}H_{29}NO_2S$ [624.3]: C 82.53, H 4.99, N 2.24, S 5.12; gef.: C 82.45, H 4.85, N 2.26, S 5.04.

(*Z*)-2-(3-(4-(Perylen-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (28x)



$C_{42}H_{27}NOS$

[593.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 6:1 zu 5:1 zu 4:1 zu 2:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde eine weitere säulenchromatographische Reinigung durchgeführt mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, gefolgt von *n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 2:1 zu reinem Aceton. Das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 113 mg (0.191 mmol, 38 %) des Produktes **28x** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 264 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.27.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.69 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.24 – 7.33 (m, 1 H), 7.39 – 7.46 (m, 7 H), 7.48 – 7.56 (m, 6 H), 7.71 – 7.79 (m, 4 H), 7.95 – 7.99 (m, 2 H), 8.26 – 8.31 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.6 (CH_2), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 121.0 (CH), 121.3 (C_{quart}), 121.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.47 (CH), 126.52 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.6 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.9 (C_{quart}), 131.2 (CH), 131.4 (C_{quart}), 131.5 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 155.9 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 167.6 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

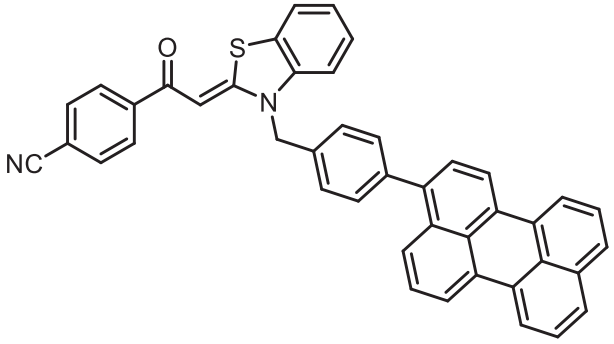
ESI-MS (*m/z*): 594.3 ($C_{42}H_{27}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (m), 667 (m), 691 (m), 719 (m), 745 (m), 766 (s), 810 (s), 880 (m), 926 (w), 1024 (w), 1061 (w), 1096 (w), 1111 (w), 1192 (m), 1215 (w), 1227 (w), 1261 (w), 1281 (w), 1314 (w), 1331 (w), 1437 (m), 1458 (m), 1591 (w), 2851 (w), 2928 (w), 3032 (w), 3049 (w), 3080 (w), 3370 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 390 (21400), 416 (16700), 443 (18400).

EA ber. für $C_{42}H_{27}NOS$ [593.2]: C 84.96, H 4.58, N 2.36, S 5.40; gef.: C 84.90, H 4.91, N 2.11, S 5.40.

(*Z*)-4-(2-(3-(4-(Perylen-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (28y)



$C_{43}H_{26}N_2OS$

[618.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten, zunächst bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1, gefolgt von *n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 3:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Dann wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 102 mg (0.165 mmol, 33 %) des Produktes **28y** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 160 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.29.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.77 (s, 2 H), 7.08 (s, 1 H), 7.20 – 7.28 (m, 1 H), 7.32 (t, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 7.36 – 7.43 (m, 2 H), 7.45 – 7.54 (m, 8 H), 7.68 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.74 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.82 – 7.86 (m, 2 H), 8.19 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 8.29 – 8.33 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 48.9 (CH_2), 87.7 (CH), 111.2 (CH), 113.9 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 120.2 (CH), 120.5 (C_{quart}), 120.70 (CH), 120.73 (CH), 122.6 (CH), 123.5 (CH), 125.6 (CH), 126.9 (CH), 126.96 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.89 (CH), 127.94 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.0 (C_{quart}), 130.3 (C_{quart}), 130.4 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 132.2 (CH), 132.4 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 181.4 (C_{quart}).

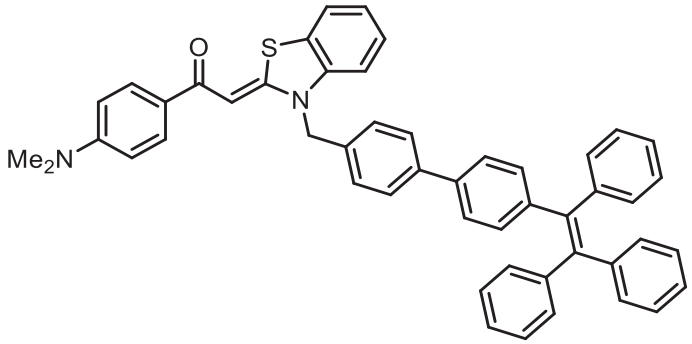
ESI-MS (*m/z*): 619.3 ($C_{43}H_{26}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 683 (m), 702 (m), 719 (m), 745 (m), 762 (s), 799 (w), 812 (s), 853 (m), 881 (m), 953 (w), 1018 (m), 1042 (w), 1067 (m), 1090 (m), 1111 (w), 1134 (w), 1159 (w), 1175 (m), 1196 (m), 1227 (m), 1263 (w), 1296 (w), 1312 (w), 1329 (m), 1350 (w), 1389 (m), 1435 (m), 1456 (s), 1506 (m), 1557 (m), 1591 (w), 2226 (w), 2853 (w), 2926 (w), 2968 (w), 3048 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 398 (27000), 416 (34500), 442 (29500).

EA ber. für $C_{43}H_{26}N_2OS$ [618.2]: C 83.20, H 4.55, N 4.51, S 5.17; gef.: C 83.44, H 4.72, N 4.26, S 5.36.

(*Z*)-1-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2-(3-((4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (28z)



$C_{50}H_{40}N_2OS$

[716.29]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 7:1 zu 6:1 zu 4:1 zu 1:1. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 244 mg (0.341 mmol, 68 %) des Produktes **28z** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 240 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.27.

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 3.02 (s, 6 H), 5.50 (s, 2 H), 6.64 – 6.74 (m, 7 H), 7.00 – 7.19 (m, 16 H), 7.26 – 7.93 (m, 5 H), 7.57 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1 H), 7.67 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.81 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6): δ 40.4 (CH_3), 48.0 (CH_2), 88.1 (CH), 111.0 (CH), 111.8 (CH), 123.1 (CH), 123.4 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.39 (CH), 127.43 (C_{quart}), 127.5 (C_{quart}), 128.1 (CH), 128.4 (C_{quart}), 128.6 (CH), 128.67 (CH), 128.73 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (CH), 132.2 (CH), 132.7 (CH), 135.5 (C_{quart}), 139.0 (CH), 139.1 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 141.2 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 142.1 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 153.2 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}), 183.9 (C_{quart}).

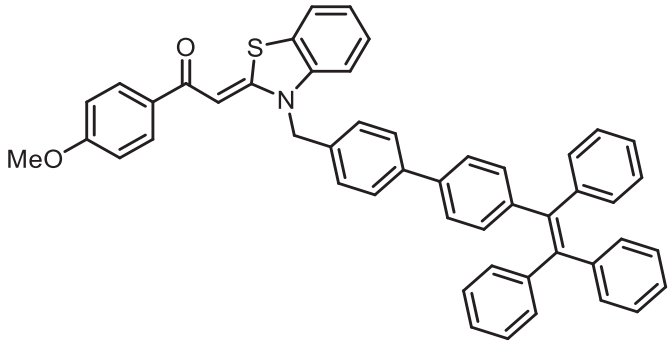
ESI-MS (*m/z*): 717.3 ($C_{50}H_{40}N_2OS+H^+$), 387.2 ($C_{24}H_{22}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (s), 696 (m), 766 (m), 795 (w), 816 (w), 849 (w), 880 (m), 949 (w), 1155 (w), 1165 (m), 1184 (m), 1238 (w), 1275 (w), 1294 (w), 1308 (w), 1321 (w), 1472 (m), 1570 (w), 1589 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 318 (25700), 405 (57000).

EA ber. für $C_{50}H_{40}N_2OS$ [627.2]: C 83.76, H 5.62, N 3.91, S 4.47; gef.: C 83.61, H 5.62, N 3.77, S 4.51.

(*Z*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(3-((4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (28aa)



$C_{49}H_{37}NO_2S$

[703.25]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 7:1 zu 4:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 317 mg (0.451 mmol, 90 %) des Produktes **28aa** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 127 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.18.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 3.81 (s, 3 H), 5.60 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 6.93 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H), 7.01 – 7.13 (m, 17 H), 7.21 (t, ^3J = 7.1 Hz, 1 H), 7.33 – 7.39 (m, 6 H), 7.56 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H), 7.75 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.97 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 48.5 (CH_2), 54.8 (CH_3), 87.1 (CH), 110.5 (CH), 113.4 (CH), 122.3 (CH), 122.8 (CH), 125.9 (CH), 126.45 (CH), 126.49 (CH), 126.54 (CH), 126.6 (CH), 122.0 (CH), 122.3 (C_{quart}), 122.7 (C_{quart}), 126.0 (CH), 126.26 (C_{quart}), 126.32 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 127.65 (CH), 127.67 (CH), 127.72 (CH), 127.8 (CH), 129.0 (CH), 131.0 (CH), 131.06 (CH), 131.09 (CH), 131.12 (CH), 131.6 (CH), 132.4 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 138.1 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 143.68 (C_{quart}), 143.70 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 161.0 (C_{quart}), 183.0 (C_{quart}).

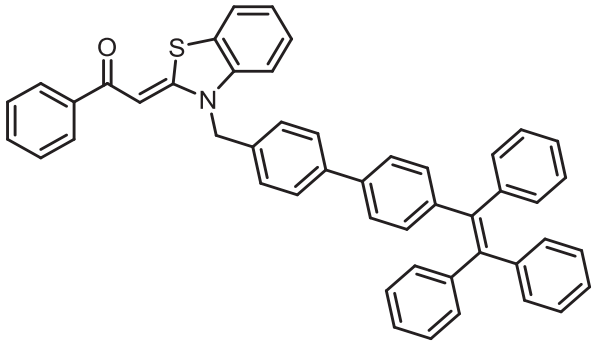
ESI-MS (*m/z*): 704.2 ($C_{49}H_{37}NO_2S$+H^+), 374.1 ($C_{23}H_{19}NO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 698 (s), 745 (m), 766 (m), 808 (m), 843 (m), 881 (m), 951 (w), 1005 (w), 1024 (m), 1065 (m), 1090 (w), 1165 (m), 1198 (w), 1229 (m), 1254 (m), 1308 (m), 1323 (w), 1443 (m), 1454 (m), 1468 (s), 1568 (m), 1595 (m), 3021 (w), 3671 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 271 (52300), 320 (27800), 382 (46200).

EA ber. für $C_{49}H_{37}NO_2S$ [703.3]: C 83.61, H 5.30, N 1.99, S 4.56; gef.: C 83.89, H 5.27, N 1.86, S 4.37.

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-((4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (28ab)



$C_{48}H_{35}NOS$

[673.24]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 7:1 zu 6:1 zu 4:1. Anschließend wurde das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 283 mg (0.420 mmol, 84 %) des Produktes **28ab** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 223 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.61 (s, 2 H), 6.88 (s, 1 H), 7.00 – 7.18 (m, 18 H), 7.21 – 7.26 (m, 1 H), 7.33 – 7.47 (m, 7 H), 7.52 – 7.60 (m, 2 H), 7.76 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.93 – 7.97 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.95 (CH), 128.02 (CH), 128.48 (CH), 128.54 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 130.3 (CH), 131.5 (CH), 131.9 (CH), 131.96 (CH), 132.00 (CH), 132.03 (CH), 132.6 (CH), 135.1 (C_{quart}), 138.9 (CH), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 142.0 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 144.39 (C_{quart}), 144.43 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

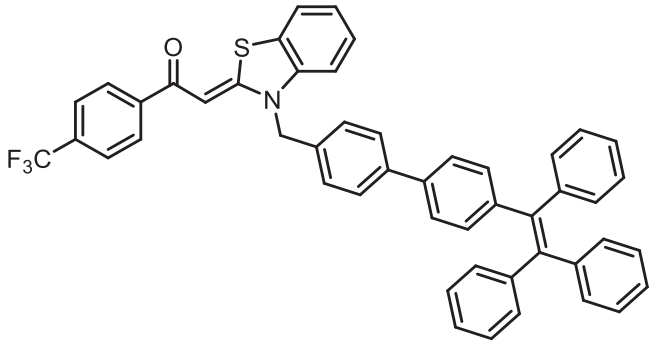
ESI-MS (*m/z*): 674.3 ($C_{48}H_{35}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 604 (m), 623 (m), 667 (m), 698 (s), 721 (m), 745 (m), 808 (m), 851 (m), 880 (m), 947 (w), 972 (w), 1005 (m), 1024 (m), 1063 (m), 1107 (m), 1155 (m), 1194 (m), 1229 (m), 1302 (w), 1331 (m), 1396 (w), 1422 (w), 1439 (m), 1468 (s), 1568 (m), 1597 (w), 3024 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 320 (23700), 381 (26700).

EA ber. für $C_{48}H_{35}NOS$ [673.2]: C 85.55, H 5.24, N 2.08, S 4.76; gef.: C 85.69, H 5.27, N 1.84, S 5.17.

(*Z*)-1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-2-(3-((4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (28ac)



$C_{49}H_{34}F_3NOS$

[741.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 7:1 zu 5:1 zu 1:1. Anschließend wurde eine weitere säulenchromatographische Reinigung durchgeführt mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 10:1 zu 2:1. Das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 217 mg (0.293 mmol, 59 %) des Produktes **28ac** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 125 °C.

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

^{1}**H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6):** δ 5.69 (s, 2 H), 7.01 – 7.21 (m, 19 H), 7.29 – 7.49 (m, 7 H), 7.57 – 7.61 (m, 2 H), 7.76 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H), 7.84 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H), 8.19 (d, ^3J = 8.1 Hz, 1 H).

^{13}**C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6):** δ 49.5 (CH_2), 88.3 (CH), 109.3 (CH), 111.9 (CH), 123.4 (CH), 124.2 (q, $^3J_{CF}$ = 3.4 Hz, CF_3), 126.05 (CH), 126.10 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.37 (CH), 127.41 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.59 (CH), 128.62 (CH), 130.4 (CH), 131.89 (CH), 131.89 (CH), 131.92 (CH), 131.95 (CH), 131.99 (CH), 132.4 (CH), 132.5 (CH), 135.2 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}).

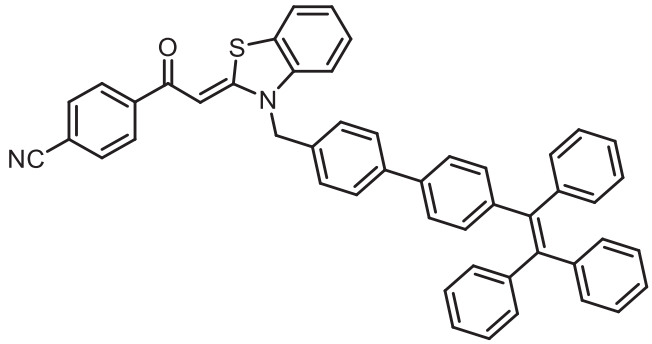
ESI-MS (*m/z*): 742.0 ($C_{49}H_{34}F_3NOS+H^+$), 421.3 ($C_{33}H_{25}^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 675 (w), 698 (s), 719 (m), 745 (m), 808 (m), 856 (m), 881 (m), 1003 (w), 1015 (m), 1045 (w), 1067 (m), 1090 (m), 1109 (m), 1123 (m), 1161 (m), 1198 (w), 1231 (w), 1277 (m), 1312 (m), 1323 (m), 1373 (w), 1410 (w), 1443 (m), 1456 (m), 1472 (s), 1568 (m), 1599 (w), 2901 (w), 2986 (w), 3048 (m), 3645 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 268 (39700), 317 (21200), 389 (18800).

EA ber. für $C_{49}H_{34}F_3NOS$ [741.2]: C 79.33, H 4.62, N 1.89, S 4.32; gef.: C 79.23, H 4.82, N 1.89, S 4.32.

(*Z*)-4-(2-(3-((4'-(1,2,2-Triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (28ad)



$C_{49}H_{34}N_2OS$

[698.24]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 6:1 zu 4:1 zu 2:1 zu 1:1. Anschließend wurde eine weitere säulenchromatographische Reinigung mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 5:1 zu 1:1 durchgeführt. Das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 277 mg (0.397 mmol, 79 %) des Produktes **28ad** in Form eines gelb-orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 173 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.15.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 5.69 (s, 2 H), 7.01 – 7.14 (m, 18 H), 7.27 – 7.30 (m, 1 H), 7.34 – 7.43 (m, 5 H), 7.45 – 7.47 (m, 1 H), 7.57 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H), 7.80 – 7.85 (m, 3 H), 8.15 (d, ^3J = 7.5 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 48.7 (CH_2), 87.5 (CH), 111.1 (C_{quart}), 113.7 (CH), 118.3 (C_{quart}), 122.6 (CH), 123.4 (CH), 125.9 (CH), 126.45 (CH), 126.49 (CH), 126.54 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.65 (CH), 127.72 (CH), 127.75 (CH), 127.77 (CH), 131.0 (CH), 131.1 (CH), 131.6 (CH), 132.2 (CH), 134.3 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 140.0 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 181.4 (C_{quart}).

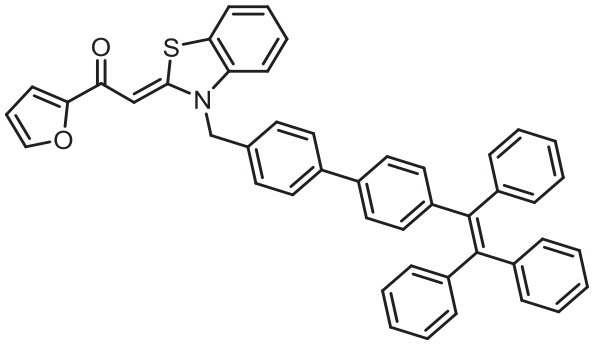
ESI-MS (*m/z*): 699.2 ($C_{49}H_{34}N_2OS+H^+$), 622.0 ($C_{43}H_{29}N_2OS+H^+$), 369.1 ($C_{23}H_{16}N_2OS+H^+$), 279.2 ($C_{16}H_{10}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 646 (w), 698 (s), 721 (w), 746 (m), 762 (m), 808 (w), 851 (m), 883 (m), 910 (w), 1005 (m), 1018 (m), 1043 (w), 1067 (m), 1101 (m), 1132 (w), 1155 (m), 1177 (w), 1198 (m), 1234 (m), 1275 (m), 1296 (w), 1310 (w), 1327 (m), 1379 (w), 1420 (w), 1445 (m), 1452 (s), 1572 (w), 1595 (w), 2228 (w), 3022 (w), 3051 (w), 3906 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 271 (50000), 320 (22600), 387 (44200), 399 (46600).

EA ber. für $C_{49}H_{34}N_2OS$ [698.2]: C 84.21, H 4.90, N 4.01, S 4.59; gef.: C 84.21, H 5.05, N 3.75, S 4.66.

(*Z*)-1-(Furan-2-yl)-2-(3-((4'-(1,2,2-triphenylvinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]-thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (28ae)



$C_{46}H_{33}NO_2S$

[663.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS6**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 6:1 zu 4:1 zu reinem Aceton. Anschließend wurde eine weitere säulenchromatographische Reinigung mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 8:1 zu 6:1 zu 4:1 zu 1:1 durchgeführt. Das Rohprodukt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Somit konnten 293 mg (0.442 mmol, 88 %) des Produktes **28ae** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 137 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.59 (s, 2 H), 6.54 – 6.56 (m, 1 H), 6.71 (s, 1 H), 7.01 – 7.15 (m, 17 H), 7.23 – 7.43 (m, 8 H), 7.58 – 7.63 (m, 3 H), 7.78 – 7.81 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 87.9 (CH), 111.6 (CH), 112.7 (CH), 113.3 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.37 (CH), 127.42 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 127.98 (CH), 128.02 (CH), 128.5 (CH), 128.60 (CH), 128.64 (CH), 129.8 (CH), 131.9 (CH), 132.0 (CH), 132.5 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}), 144.6 (C_{quart}), 145.1 (C_{quart}), 155.6 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 174.8 (C_{quart}).

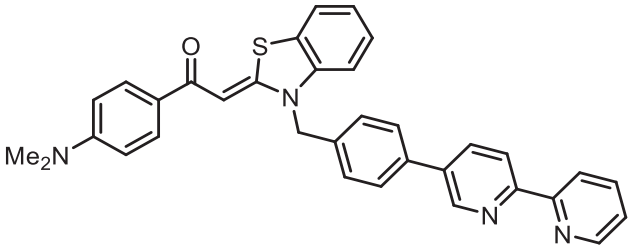
ESI-MS (*m/z*): 664.1 ($C_{46}H_{33}NO_2S+H^+$), 421.3 ($C_{33}H_{25}^+$), 396.7 ($C_{31}H_{24}^+$), 334.1 ($C_{20}H_{15}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 698 (s), 721 (m), 745 (m), 808 (w), 851 (m), 930 (w), 1005 (m), 1022 (m), 1067 (m), 1103 (m), 1153 (m), 1202 (w), 1236 (m), 1298 (m), 1327 (m), 1377 (m), 1418 (m), 1450 (m), 1468 (m), 1487 (s), 1572 (m), 1595 (m), 3022 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 239 (34200), 293 (50000), 326 (58300), 404 (15900).

EA ber. für $C_{46}H_{33}NO_2S$ [663.2]: C 83.23, H 5.01, N 2.11, S 4.83; gef.: C 82.98, H 5.09, N 2.25, S 5.11.

(*Z*)-2-(3-(4-([2,2'-Bipyridin]-5-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on (28af)



$C_{34}H_{28}N_4OS$

[540.20]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 0.139 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Dimethylamino-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal (**3a**), 0.085 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Bipyridin-Boronsäureester (**25v**), 0.293 g (3.00 Äq., 0.900 mmol) Cäsiumcarbonat und 0.015 g (2.00 mol%, 0.006 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) in 2 mL 1,4-Dioxan und 1 mL Ethanol gelöst. Der Reaktionsansatz wurde bei 120 °C 4 h lang gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das so erhaltene Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert, säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu reinem Aceton) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 157 mg (0.291 mmol, 97 %) des Produktes **28af** in Form eines gelben Feststoffes ergaben.

Smp: 190 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.19.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.03 (s, 6 H), 5.47 (s, 2 H), 6.63 – 6.76 (m, 3 H), 7.16 – 7.30 (m, 1 H), 7.38 – 7.42 (m, 2 H), 7.52 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1 H), 7.64 – 7.67 (m, 1 H), 7.77 – 7.92 (m, 2 H), 8.07 (dd, ^3J = 8.6 Hz, ^4J = 2.4 Hz, 2 H), 8.41 – 8.44 (m, 4 H), 8.65 (dq, ^3J = 4.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 2 H), 8.07 (dd, ^4J = 2.3 Hz, ^4J = 0.6 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 40.3 (CH_3), 48.9 (CH_2), 87.9 (CH), 119.7 (CH), 111.7 (CH), 121.4 (CH), 121.8 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.9 (CH), 123.1 (CH), 123.3 (CH), 125.0 (CH), 127.1 (CH), 129.5 (CH), 129.6 (CH), 132.7 (CH), 135.6 (C_{quart}), 137.7 (CH), 140.2 (CH), 140.9 (C_{quart}), 150.0 (CH), 150.7 (CH), 154.0 (C_{quart}), 155.6 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}), 183.7 (C_{quart}).

ESI-MS (m/z): 541 ($C_{34}H_{28}N_4OS$ +H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 652 (w), 694 (m), 719 (m), 746 (s), 768 (m), 793 (m), 810 (w), 826 (m), 856 (w), 874 (m), 910 (w), 930 (w), 947 (m), 972 (w), 989 (m), 1022 (m), 1043 (m), 1063 (m), 1090 (m), 1119 (m), 1169 (s), 1180 (m), 1236 (m), 1265 (w), 1294 (m), 1310 (w), 1342 (m), 1366 (m), 1408 (w), 1423 (m), 1439 (m), 1466 (m), 1477 (s), 1526 (m), 1543 (m), 1574 (m), 1811 (w), 2625 (w), 2814 (w), 2853 (w), 2903 (w), 2922 (w), 3455 (w).

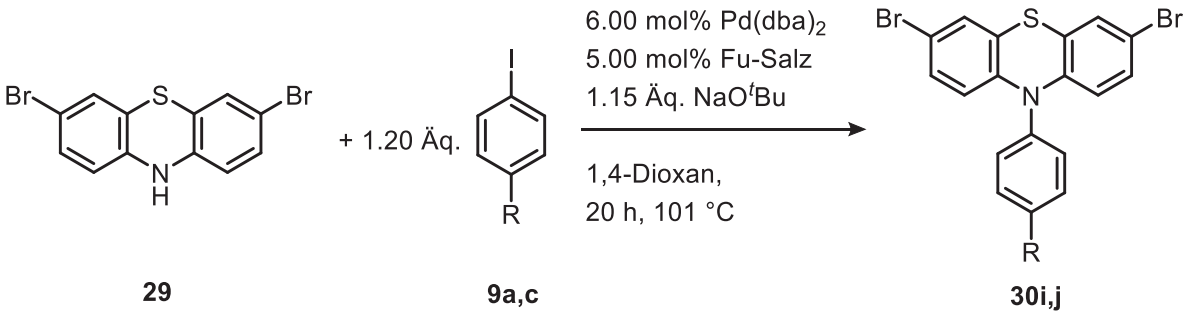
UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 404 (51600).

EA ber. für $C_{34}H_{28}N_4OS$ [540.2]: C 75.53, H 5.22, N 10.36, S 5.93; gef.: C 75.60, H 5.09, N 9.97, S 5.87.

6.10 Synthese und analytische Daten der dibromierten Fluorogene

6.10.1 Synthese und analytische Daten der *N*-arylierten 3,7-Dibromphenothiazine 30i und 30j[252]

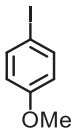
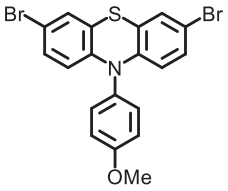
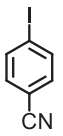
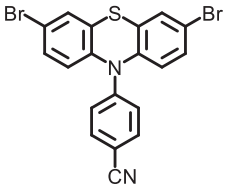
6.10.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS7



29 **9a,c** **30i,j**

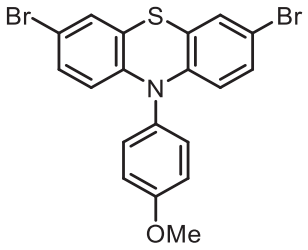
In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 1.43 g (1.00 Äq., 4.00 mmol) 3,7-Dibromphenothiazin (**29**), 1.20 Äq. (4.80 mmol) Aryliodid (**9**), 0.138 g (6.00 mol%, 0.240 mmol) Palladiumdibenzylidenaceton, 0.058 g (5 mol%, 0.200 mmol) *Fu*-Salz und 0.442 g (1.15 Äq., 4.60 mmol) Natrium-*tert*-Butoxid vorgelegt und in 12 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Der Ansatz wurde zunächst mit Stickstoff 5 min lang entgast, mittels eines Ölbades auf 101 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 20 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen Scheidetrichter überführt. Der Ansatz wurde mit 50 mL Dichlormethan, 15 mL gesättigter Na_2SO_3-Lösung und 30 mL destilliertem Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrennt, das Trockenmittel abfiltriert und das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 50:1 zu 20:1 zu 10:1 zu 2:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 47: Experimentelle Details zur Synthese der 3,7-Dibromphenothiazine **30i** und **30j**.

Eintrag	Aryliodid **9** [g] ([mmol])	Ausbeute [g] (%)
1		
	9a, 1.14 (4.80)	**30i**, 0.654 (35)
2		
	9c, 1.10 (4.80)	**30j**, 0.718 (39)

6.10.1.2 Spektroskopische Daten

3,7-Dibrom-10-(4-methoxyphenyl)-10*H*-phenothiazin (30i)



$C_{19}H_{13}Br_2NOS$

[462.91]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten somit 0.654 g (1.41 mmol, 35 %) des gewünschten Produkts **30i** in Form eines beigen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 77 °C.

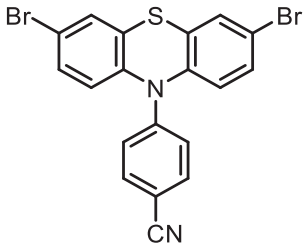
R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.43.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.77 (s, 3 H), 6.79 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.02 – 7.07 (m, 4 H), 7.15 – 7.20 (m, 2 H), 7.57 (d, ^4J = 2.0 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 55.0 (CH_3), 115.0 (CH), 118.2 (C_{quart}), 119.4 (CH), 122.1 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 131.3 (CH), 137.4 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 465 ($[C_{19}H_{13}{}^{81}Br_2NOS]^+$, 2), 463 ($[C_{19}H_{13}{}^{81}Br^{79}BrNOS]^+$, 4), 461 ($[C_{19}H_{13}{}^{79}Br_2NOS]^+$, 2), 445.2 (19), 340 (24), 339 (41), 237 (23), 210 (35), 198 (19), 197 ($[C_{12}H_7NS]^+$, 100), 194 (12), 178 (14), 166 (16), 165 (57), 153 (11), 152 (13), 135 (23), 131 (18), 105 (11), 103 (17), 91 (17), 77 ($[C_6H_5]^+$, 17), 57 (14), 56 (11).

3,7-Dibrom-10-(4-cyanophenyl)-10*H*-phenothiazin (30j)



$C_{19}H_{10}Br_2N_2S$

[457.89]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS7**. Es konnten somit 0.718 g (1.57 mmol, 39 %) des gewünschten Produkts **30j** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 80 °C.

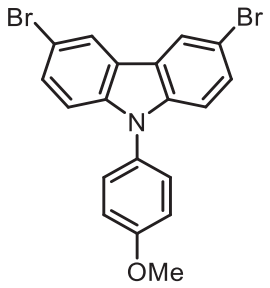
R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.38.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 6.87 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.36 – 7.40 (m, 4 H), 7.51 (d, ^4J = 2.3 Hz, 2 H), 7.82 – 7.85 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 55.0 (CH_3), 108.8 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 119.2 (C_{quart}), 123.8 (CH), 124.7 (CH), 130.5 (C_{quart}), 131.0 (CH), 142.0 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 460 ($[C_{19}H_{10}{}^{81}Br_2N_2S]^+$, 44), 459 (22), 458 ($[C_{19}H_{10}{}^{81}Br^{79}BrN_2S]^+$, 100), 456 ($[C_{19}H_{10}{}^{79}Br_2N_2S]^+$, 46), 380 (34), 379 ($[C_{19}H_{10}{}^{81}BrN_2S]^+$, 79), 378 (46), 377 ($[C_{19}H_{10}{}^{79}BrN_2S]^+$, 79), 358 ($[C_{12}H_6{}^{81}Br_2NS]^+$, 15), 356 ($[C_{12}H_6{}^{81}Br^{79}BrNS]^+$, 32), 354 ($[C_{12}H_6{}^{79}Br_2NS]^+$, 15), 300 (44), 299 (64), 298 ($[C_{19}H_{10}N_2S]^+$, 68), 296 (17), 278 (11), 277 (20), 276 (13), 275 (20), 268 (14), 267 (10), 266 (29), 265 (10), 253 (12), 234 (19), 233 (23), 229 (14), 199 (10), 198 (19), 197 (26), 196 ($[C_{12}H_6NS]^+$, 77), 190 (17), 189 (20), 169 (13), 164 (12), 153 (11), 152 (21), 150 (14), 148 (11), 136 (10), 135 (18), 127 (11), 103 (15), 102 ($[C_7H_4N]^+$, 33), 91 (17), 77 ($[C_6H_5]^+$, 14), 76 (14), 75 (26), 69 (15), 63 (14), 51 (15).

6.10.2 3,6-Dibrom-9-(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazol (30k)[496]



$C_{19}H_{13}Br_2NO$

[430.93]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 0.975 g (1.00 Äq., 3.00 mmol) Dibromcarbazol (**13b**), 1.05 g (1.50 Äq., 4.50 mmol) 4-Iodanisol (**9**), 0.828 g (2.00 Äq., 6.00 mmol) Kaliumcarbonat und 0.228 g (1.20 Äq., 3.60 mmol) Kupferpulver vorgelegt und in 8 mL Dimethylacetamid gelöst. Der Ansatz wurde auf 180 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 40 h lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Kupferpulver abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrere Male mit wenig Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wurde anschließend in Ethylacetat aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase fünfmal mit jeweils 20 mL destilliertem Wasser und einmal mit 30 mL gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel wurde abfiltriert, das Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Eluent wurde ein Gemisch bestehend aus *n*-Hexan und Dichlormethan (2:1 zu 1:1) verwendet. Somit konnten 0.789 g (1.83 mmol, 61 %) des gewünschten Produktes **30k** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp:103 °C.

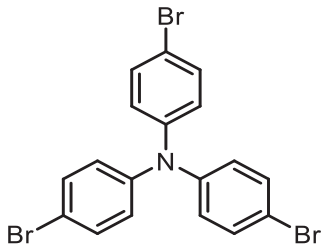
R_f (*n*-Hexan/Dichlormethan 2:1): 0.68.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.92 (s, 3 H), 7.19 – 7.32 (m, 4 H), 7.44 – 7.49 (m, 2 H), 7.52 – 7.62 (m, 2 H), 8.42 – 8.52 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 56.0 (CH_3), 112.5 (CH), 113.3 (CH), 113.4 (CH), 116.2 (CH), 117.4 (C_{quart}), 124.3 (CH), 125.3 (C_{quart}), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 135.9 (CH), 139.0 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 160.5 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 432 ($[C_{19}H_{13}{}^{81}Br_2NO]^+$, 17), 431 ($[C_{19}H_{13}{}^{81}Br^{79}BrNO]^+$, 90), 430 ($[C_{19}H_{13}{}^{79}Br_2NO]^+$, 42), 418 (14), 416 (32), 414 (15), 352 ($[C_{19}H_{13}{}^{81}BrNO]^+$, 11), 351 (11), 350 ($[C_{19}H_{13}{}^{79}BrNO]^+$, 10), 309 (20), 308 (18), 307 (22), 306 (15), 256 (20), 240 ($[C_{18}H_{10}N]^+$, 12), 239 (16), 234 ($[C_{16}H_{12}NO]^+$, 100), 229 (19), 228 (77), 227 (50), 226 (26), 219 (34), 201 (13), 200 (17), 191 (16), 188 (18), 186 (17), 176 (12), 175 (14), 164 (($[C_{12}H_6N]^+$, 17), 135 (22), 120 (12), 119 (17), 114 (47), 113 (20), 108 (23), 107 ($[C_7H_7O]^+$, 10), 100 (18), 92 (24), 78 (14), 77 (23), 65 (11), 64 ($[C_6H_4]^+$, 19), 63 (24), 50 (11).

6.10.4 Tris(4-bromphenyl)amin (30n)[384]



$C_{18}H_{12}Br_3N$

[482.01]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 1.47 g (1.00 Äq., 6.00 mmol) Triphenylamin (**11b**) in 18 ml DMF vorgelegt. Das Rohr wurde mit Aluminiumfolie abgedunkelt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 3.52 g (3.30 Äq., 19.8 mmol) NBS in kleinen Portionen hinzugegeben und die Lösung zunächst im Eisbad 1 h lang, dann bei Raumtemperatur 22 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser gegossen und dreimal mit Chloroform extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Als Eluent diente ein Gemisch aus *n*-Hexan/Aceton im Verhältnis 100:1. Es konnten 2.85 g (5.91 mmol, 99 %) des Produktes **30n** in Form eines farblosen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 122 °C.

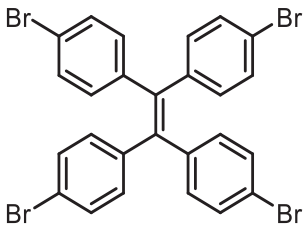
R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.70.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 7.02 – 7.06 (m, 6 H), 7.63 – 7.67 (m, 6 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.3 (CH_3), 84.1 (C_{quart}), 124.1 (CH), 136.8 (CH), 150.4 (C_{quart}).

EI + MS (70ev, *m/z* (%)): 485 ($[C_{18}H_{12}{}^{81}Br_3N]^+$, 16), 483 ($[C_{18}H_{12}{}^{81}Br_2{}^{79}BrN]^+$, 60), 481 ($[C_{18}H_{12}{}^{81}Br{}^{79}Br_2N]^+$, 56), 479 ($[C_{18}H_{12}{}^{79}Br_3N]^+$, 17), 403 ($[C_{18}H_{11}{}^{81}Br_2N]^+$, 11), 401 ($[C_{18}H_{11}{}^{81}Br{}^{79}BrN]^+$, 21), 399 ($[C_{18}H_{11}{}^{79}Br_2N]^+$, 11), 323 ($[C_{18}H_{12}{}^{81}BrN]^+$, 31), 322 (14), 321 ($[C_{18}H_{12}{}^{79}BrN]^+$, 39), 320 (10), 242 ($[C_{18}H_{12}N]^+$, 30), 241 (81), 240 (25), 139 (12), 166 (36), 165 (13), 164 (15), 155 (11), 140 (30), 139 (38), 121 (41), 121 (100), 119 (17), 76 (23), 75 (21).

6.10.5 1,1,2,2-Tetrakis(4-bromphenyl)ethen (30o)[385]



$C_{26}H_{16}Br_4$

[647.79]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 2.56 g (1.00 Äq., 7.70 mmol) Tetraphenylethen (**22b**) vorgelegt und in 15 mL Essigsäure gelöst. Der Ansatz wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und 3.0 mL (7.79 Äq., 60 mmol) Brom über einen Zeitraum von 20 min zugegeben. Nach Zugabe von 11 mL Dichlormethan wurde der rote Reaktionsansatz auf 50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 30 min lang gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Wasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und mehrfach mit Ethanol und destilliertem Wasser gewaschen. Somit konnten 5.01 g (7.70 mmol, 100 %) des gewünschten Produktes **30o** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 246 °C.

R_f (*n*-Hexan): 0.33.

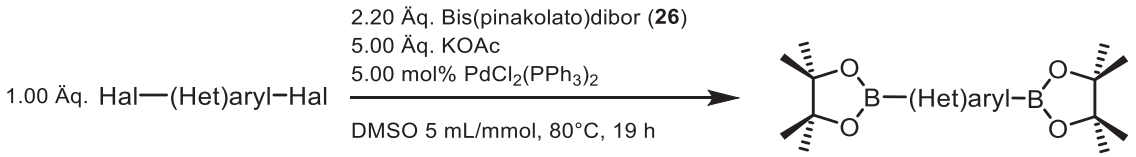
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 6.90 – 6.94 (m, 8 H), 7.29 – 7.34 (m, 8 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 121.4 (C_{quart}), 131.5 (CH), 132.9 (CH), 139.8 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 650 ($[C_{26}H_{16}{}^{81}Br_3{}^{79}Br]^+$, 27), 648 ($[C_{26}H_{16}{}^{81}Br_2{}^{79}Br_2]^+$, 48), 646 ($[C_{26}H_{16}{}^{81}Br{}^{79}Br_3]^+$, 30), 570 (13), 568 (16), 488 (15), 329 (15), 328 ($[C_{26}H_{16}]^+$, 44), 327 (40), 326 (37), 324 (14), 253 (14), 252 (39), 251 (10), 250 (26), 176 (11), 165 (15), 164 (74), 163 ($[C_{13}H_7]^+$, 44), 162 (52), 161 (11), 157 (60), 151 (15), 150 (35), 149 (12).

6.11 Synthese und analytische Daten der Bis(pinakolboronsäureester) 31[363]

6.11.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS8



30 **31**

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Rühren 1.00 Äq. Dihalogenid in 5.00 mL/mmol Dimethylsulfoxid gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 5.00 Äq. Kaliumacetat, 2.20 Äq. Bis(pinakolato)dibor (**26**) und 5.00 mol% Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid hinzugefügt. Der braune Reaktionsansatz wurde bei 80 °C 19 h lang gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Chloroform versetzt. Die Lösung wurde fünfmal mit 50 mL Wasser gewaschen, bevor die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Tabelle 48: Experimentelle Details zur Synthese der Diboronsäureester **31**.

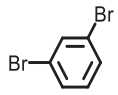
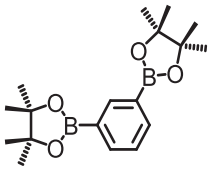
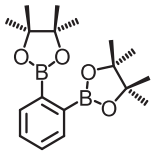
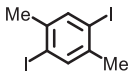
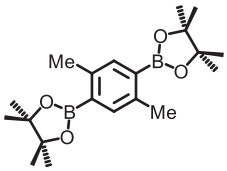
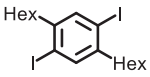
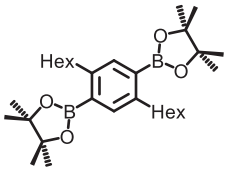
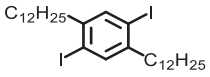
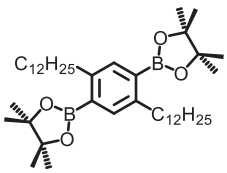
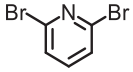
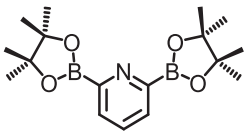
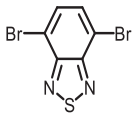
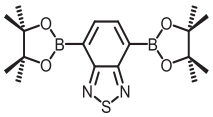
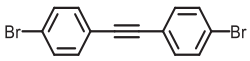
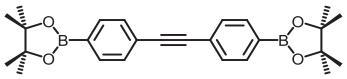
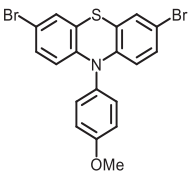
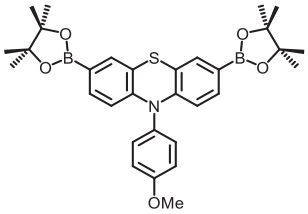
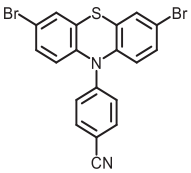
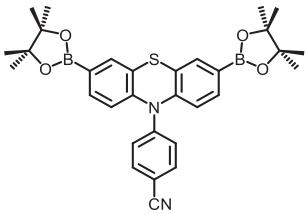
Eintrag	(Hetero)aryl-Br_2 **30** [g] ([mmol])	Ausbeute **31** [g] (%)
1[a]		
	30a, 0.610 (2.50)	**31c**, 0.523 (63)
2[a]		
	30b, 0.610 (2.50)	**31d**, 0.565 (68)
3[a]		
	30c, 0.895 (2.50)	**31e**, 0.772 (86)
4[a]		
	30d, 1.25 (2.50)	**31f**, 0.823 (68)
5[b]		
	30e, 0.999 (1.50)	**31g**, 0.866 (87)
6[a]		
	30f, 0.592 (2.50)	**31h**, 0.740 (89)

Tabelle 48: Experimentelle Details zur Synthese der Diboronsäureester **31**.

Eintrag	(Hetero)aryl-Br_2 **30** [g] ([mmol])	Ausbeute **31** [g] (%)
7[c]	 **30g**, 0.588 (2.00)	 **31j**, 0.545 (56)
8[a]	 **30h**, 0.840 (2.50)	 **31l**, 0.854 (79)
9[b]	 **30i**, 0.694 (1.50)	 **31p**, 0.222 (27)
10[d]	 **30j**, 0.458 (1.00)	 **31q**, 0.231 (42)

(a): KOAc: 1.30 g (12.5 mmol), Bis(pinakolato)dibor (**26**): 1.59 g (6.25 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$: 0.175 g (0.250 mmol).

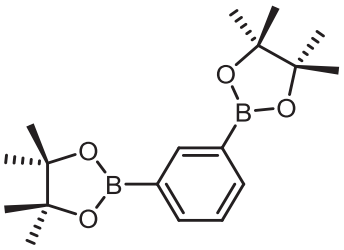
(b): KOAc: 0.768 g (7.50 mmol), Bis(pinakolato)dibor (**26**): 0.800 g (3.15 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$: 0.105 g (0.150 mmol).

(c): KOAc: 0.982 g (10.0 mmol), Bis(pinakolato)dibor (**26**): 1.22 g (4.80 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$: 0.351 g (0.500 mmol).

(d): KOAc: 0.512 g (5.00 mmol), Bis(pinakolat)dibor: (**26**) 0.533 g (2.10 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$: 0.070 g (0.100 mmol).

6.11.1.1 Spektroskopische Daten

Benzol-1,3-diborosäurebis(pinakol)ester (31c)



$C_{18}H_{28}B_2O_4$

[330.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Nach anschließender Umkristallisation aus Methanol konnten 0.523 g (1.58 mmol, 63 %) des gewünschten Produktes **31c** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 126 °C.

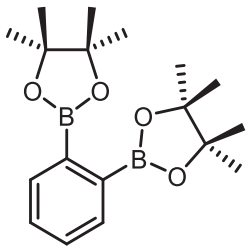
R_f (*n*-Hexan): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.34 (s, 24 H), 7.37 (td, ^3J = 7.4 Hz, ^4J = 0.7 Hz, 1 H), 7.91 (dd, ^3J = 7.4 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 2 H), 8.28 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.0 (CH_3), 83.9 (C_{quart}), 127.8 (CH), 137.8 (CH), 141.4 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 330 ($[C_{18}H_{27}B_2O_4]^+$, 27), 315 ($[C_{17}H_{25}B_2O_4]^+$, 49), 273 ($[C_{15}H_{23}B_2O_3]^+$, 20), 244 ($[C_{12}H_{16}B_2O_4]^+$, 100), 231 ($[C_{12}H_{17}B_2O_3]^+$, 89), 215 ($[C_{12}H_{17}B_2O_2]^+$, 19), 187 (10), 158 (22), 150 (11), 144 (20), 131 (25), 101 ($[C_6H_{13}O]^+$, 17), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 52), 59 (14), 57 (12), 43 (27).

Benzol-1,2-diboronsäurebis(pinakol)ester (31d)



$C_{18}H_{28}B_2O_4$

[330.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 20:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch 0.565 g (1.71 mmol, 68 %) des gewünschten Produktes **31d** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten wurde.

Smp: 69 °C.

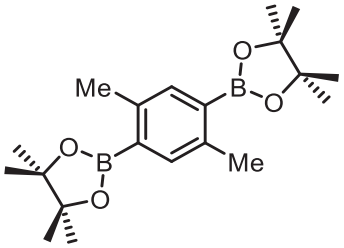
R_f (*n*-Hexan/Aceton 20:1): 0.31.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.37 (s, 24 H), 7.35 – 7.38 (m, 2 H), 7.63 – 7.66 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.0 (CH_3), 84.0 (C_{quart}), 129.3 (CH), 133.6 (CH).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 272 ($[C_{15}H_{22}B_2O_3]^+$, 20), 203 ($[C_{12}H_{16}BO_2]^+$, 10), 189 ($[C_{11}H_{14}BO_2]^+$, 100), 149 ($[C_5H_3B_2O_4]^+$, 21), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 42), 69 ($[C_5H_9]^+$, 11), 43 ($[C_2H_3O]^+$, 10), 41 ($[C_3H_5]^+$, 14).

2,2'-(2,5-Dimethyl-1,4-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (31e)



$C_{20}H_{32}B_2O_4$

[358.25]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 12:1 zu 10:1 zu 5:1) gereinigt. Es konnten so 0.772 g (2.15 mmol, 86 %) des gewünschten Produktes **31e** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 144 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.04.

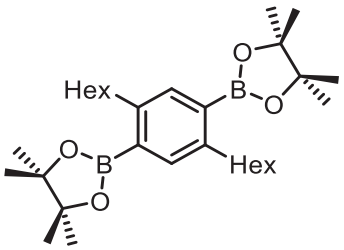
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.34 (s, 24 H), 2.49 (s, 6 H), 7.54 (s, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 21.6 (CH_3), 25.0 (CH_3), 83.5 (C_{quart}), 137.0 (CH), 140.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 358 ($[C_{20}H_{32}B_2O_4]^+$, 38), 357 (20), 301 (38), 300 (33), 299 (12), 259 ($[C_{13}H_{17}B_2O_4]^+$, 26), 258 (35), 257 ($[C_{14}H_{19}B_2O_3]^+$, 100), 256 (24), 243 ($[C_{13}H_{17}B_2O_3]^+$, 16), 243 ($[C_{12}H_{14}BO_2]^+$, 34), 200 (23), 199 (11), 159 (24), 158 (26), 157 (25), 150 (11), 131 ($[C_7H_4BO_2]^+$, 11), 101 ($[C_6H_{13}O]^+$, 18), 84 ($C_6H_{13}]^+$, 11), 83 (38), 59 (12), 57 (11), 55 (12).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

1,1'-(2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,4-phenylen)bis(hexan) (31f)



$C_{30}H_{52}B_2O_4$

[498.41]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 20:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch 0.823 g (1.65 mmol, 66 %) des gewünschten Produktes **31f** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten wurde.

Smp: 90 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.71.

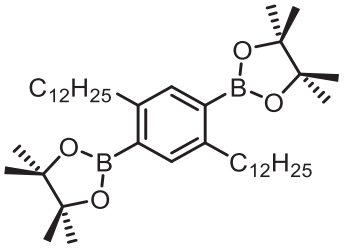
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.79 – 0.89 (m, 6 H), 1.19 – 1.31 (m, 36 H), 1.41 – 1.47 (m, 4 H), 2.71 – 2.76 (m, 4 H), 7.45 (s, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.3 (CH_3), 22.9 (CH_2), 25.0 (CH_3), 29.8 (CH_2), 32.0 (CH_2), 34.0 (CH_2), 35.7 (CH_2), 83.4 (C_{quart}), 136.6 (CH), 146.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 500 (11), 499 ($[C_{30}H_{52}B_2O_4]^+$, 37), 498 (19), 441 ($[C_{26}H_{43}B_2O_4]^+$, 13), 440 (21), 427 ($[C_{25}H_{41}B_2O_4]^+$, 20), 397 (11), 383 (33) 372 ($[C_{24}H_{40}BO_2]^+$, 14), 369 ($[C_{21}H_{32}B_2O_4]^+$, 12), 327 ($[C_{18}H_{25}B_2O_4]^+$, 11), 327 ($[C_{18}H_{25}B_2O_4]^+$, 11), 315 (28), 314 ($[C_{20}H_{31}BO_2]^+$, 26), 313 (14), 301 ($[C_{19}H_{29}BO_2]^+$, 13), 283 (12), 271 (21), 257 ($[C_{14}H_{19}B_2O_3]^+$, 16), 255 (10), 245 (28), 244 (59), 243 ($[C_{13}H_{17}B_2O_3]^+$, 31), 241 (11), 231 (14), 229 (12), 227 (11), 217 (10), 216 (16), 215 (38), 201 (35), 199 (12), 187 (13), 185 (10), 183 (10), 175 (13), 173 (15), 171 (15), 159 (12), 157 (21), 145 (14), 143 (18), 131 ($[C_7H_4BO_2]^+$, 31), 129 (14), 117 (15), 101 ($[C_6H_{13}O]^+$, 66), 85 (30), 84 ($[C_6H_{13}]^+$, 49), 83 ($[C_6H_{12}]^+$, 100), 59 (14), 57 (19), 55 (36).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

2,2'-(2,5-Didodecyl-1,4-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (31g)



$C_{42}H_{76}B_2O_4$

[666.59]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 100:1 zu 50:1 zu 5:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 0.866 g (1.30 mmol, 87 %) des gewünschten Produktes **31g** in Form eines beigen Feststoffes ergaben.

Smp: 66 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.73.

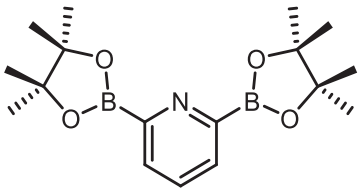
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.75 – 0.83 (m, 6 H), 1.18 – 1.23 (m, 32 H), 1.26 – 1.29 (m, 32 H), 2.70 – 2.76 (m, 4 H), 7.45 (s, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.3 (CH_3), 22.9 (CH_2), 25.0 (CH_3), 29.5 (CH_2), 29.79 (CH_2), 29.82 (CH_2), 29.9 (CH_2), 30.2 (CH_2), 32.1 (CH_2), 34.1 (CH_2), 35.7 (CH_2), 83.4 (C_{quart}), 136.6 (CH), 146.3 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 666 ($[C_{42}H_{76}B_2O_4]^+$, 24), 412 ($[C_{24}H_{38}B_2O_4]^+$, 16), 299 ($[C_{16}H_{21}B_2O_4]^+$, 29), 294 (13), 293 (12), 285 (14), 262 (11), 185 (14), 183 (33), 171 (13), 157 (11), 145 (15), 131 ($[C_7H_4BO_2]^+$, 14), 105 (17), 101 ($[C_6H_{13}O]^+$, 44), 85 (33), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 68), 83 ($[C_6H_{11}]^+$, 100), 71 (12), 69 ($[C_5H_9]^+$, 18),57 (32), 55 ($[C_4H_7]^+$, 28).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Pyridin-2,6-diboronsäurebis(pinakol)ester (31h)



$C_{17}H_{27}B_2O_4$

[331.21]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 20:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 0.902 g (2.72 mmol, 89 %) des gewünschten Produktes **31h** in Form eines farblosen Feststoffes ergaben.

Smp: 88 °C.

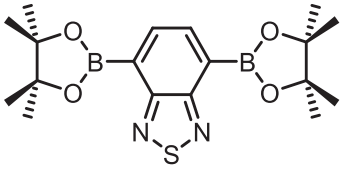
R_f (*n*-Hexan/ethyl acetate): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.26 (s, 24 H), 7.50 – 7.58 (m, 2 H), 7.75 – 7.78 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.1 (CH_3), 85.0 (C_{quart}), 130.0 (CH), 137.2 (CH), 143.4 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 239 ($[C_{12}H_{12}B_2NO_3]^+$, 20), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 100), 69 ($[C_5H_9]^+$, 19), 55 ($[C_4H_7]^+$, 11), 43 ($[C_2H_3O]^+$, 14), 41 ($[C_3H_5]^+$, 17).

4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (31j)



$C_{18}H_{26}B_2N_2O_4S$

[388.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 4:1 zu 2:1 zu reinem Aceton) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 0.545 g (1.40 mmol, 56 %) des gewünschten Produktes **31j** in Form eines braunen Feststoffes ergaben.

Smp: 77 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.32.

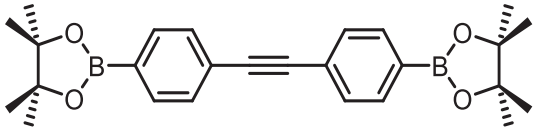
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.43 (s, 24 H), 8.12 (s, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.0 (CH_3), 84.6 (C_{quart}), 137.9 (CH), 157.1 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 388 ($[C_{18}H_{26}B_2N_2O_4S]^+$, 15), 332 ($[C_{18}H_{26}B_2O_4]^+$, 17), 331 ($[C_{14}H_{17}B_2N_2O_4S]^+$, 26), 330 ($[C_{14}H_{16}B_2N_2O_4S]^+$, 100), 329 (54), 289 ($[C_{15}H_{24}B_2O_4]^+$, 10), 248 (20), 247 ($[C_{11}H_{12}BN_2O_2S]^+$, 33), 247 (14), 230 ($[C_{10}H_7BN_2O_2S]^+$, 19), 229 (19), 215 (20), 207 (18), 206 (11), 189 ($[C_{11}H_{14}BO_2]^+$, 31), 188 ($[C_{11}H_{14}BO_2]^+$, 16), 185 ($[C_{11}H_{11}BO_2]^+$, 11), 183 (19), 129 (60), 128 (20), 118 (54), 105 (71), 104 (25), 103 ($[C_6H_4BO]^+$, 36), 101 (23), 85 (11), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 30), 83 (19), 69 ($[C_5H_9]^+$, 10), 59 ($[C_3H_7O]^+$, 15), 57 (14), 55 (12).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

1,2-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethin (31l)



$C_{26}H_{32}B_2O_4$

[430.29]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 15:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 0.854 g (1.98 mmol, 79 %) des gewünschten Produktes **31l** in Form eines farblosen Feststoffes ergaben.

Smp: 202 °C.

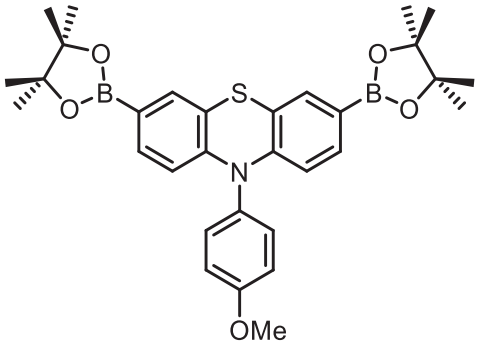
R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.34 (s, 24 H), 7.51 – 7.55 (m, 4 H), 7.76 – 7.79 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 24.9 (CH_3), 84.1 (C_{quart}), 91.0 (C_{quart}), 125.9 (C_{quart}), 129.3 (C_{quart}), 130.9 (CH), 134.7 (CH).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 430 ($[C_{26}H_{32}B_2O_4]^+$, 4), 255 (16), 229 ($[C_{14}H_{16}BO_2]^+$, 16), 204 ($[C_{12}H_{17}BO_2]^+$, 18), 189 ($[C_{11}H_{14}BO_2]^+$, 42), 188 ($[C_{11}H_{14}BO_2]^+$, 10), 185 ($[C_{11}H_{11}BO_2]^+$, 82), 184 (22), 129 (60), 128 (20), 118 (54), 105 (71), 104 (25), 103 ($[C_6H_4BO]^+$, 36), 101 (23), 85 (41), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 100), 83 (60), 69 ($[C_5H_9]^+$, 19), 59 ($[C_3H_7O]^+$, 11), 57 (35), 55 (29).

10-(4-Methoxyphenyl)-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin (31p)



$C_{31}H_{37}B_2NO_5S$

[557.26]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 2:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 0.222 g (0.398 mmol, 27 %) des gewünschten Produktes **31p** in Form eines orangen Feststoffes ergaben.

Smp: 72 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.38.

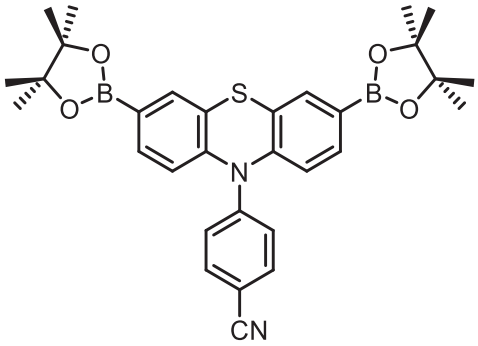
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.42 (s, 24 H), 3.76 (s, 3 H), 6.74 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.01 – 7.08 (m, 4 H), 7.13 – 7.22 (m, 2 H), 7.55 (d, ^4J = 2.0 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.2 (CH_3), 55.1 (CH_3), 83.2 (C_{quart}), 114.7 (CH), 118.0 (C_{quart}), 119.2 (CH), 122.3 (C_{quart}), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 131.2 (CH), 137.9 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 557 ($[C_{31}H_{37}B_2NO_5S]^+$, 1), 445 ($[C_{24}H_{25}B_2NO_4S]^+$, 10), 255 (14), 237 ($[C_{15}H_{11}B_2NS]^+$, 46), 198 ($[C_{12}H_8NS]^+$, 19), 197 ($[C_{12}H_7NS]^+$, 100), 195 (12), 194 (12), 185 (12), 183 (13), 178 (12), 170 (15), 169 (11), 166 (52), 155 (10), 154 (10), 153 (14), 152 (14), 135 (28), 131 (16), 129 (17), 128 (14), 121 (10), 105 (12), 103 (13), 91 (14), 84 (18), 83 (18), 77 ($[C_6H_5]^+$, 12).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

4-(3,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzonitril (31q)



$C_{31}H_{34}B_2N_2O_4S$

[552.24]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS8**. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 4:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 0.231 g (0.418 mmol, 42 %) des gewünschten Produktes **31q** in Form eines braunen Feststoffes ergaben.

Smp: 93 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.15.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.44 (s, 24 H), 6.79 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2 H), 7.32 – 7.38 (m, 4 H), 7.49 (d, ^4J = 2.3 Hz, 2 H), 7.77 – 7.81 (m, 2 H).

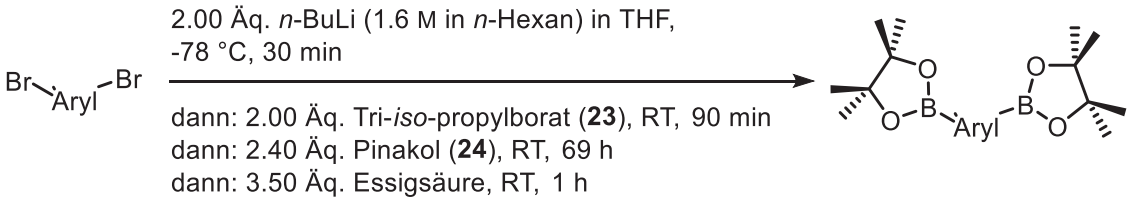
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.2 (CH_3), 85.3 (C_{quart}), 108.8 (C_{quart}), 118.2 (C_{quart}), 119.2 (C_{quart}), 123.8 (CH), 124.7 (CH), 130.5 (C_{quart}), 131.0 (CH), 147.6 (C_{quart}).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 552 ($[C_{31}H_{34}B_2N_2O_4S]^+$, 2), 255 (17), 229 (13), 185 ($[C_{12}H_{10}BO_2]^+$, 85), 184 (22), 128 ($[C_6H_{13}BO_2]^+$, 72), 127 (21), 115 (13), 103 (34), 101 ($[C_7H_3N]^+$, 22), 85 (21), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 100), 83 (52), 69 (17), 59 (36), 57 (17), 55 (18).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

6.12 Synthese und analytische Daten der Carbazol- und Perylenbispinakolboronsäureester 31m und 31o[499]

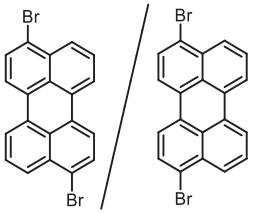
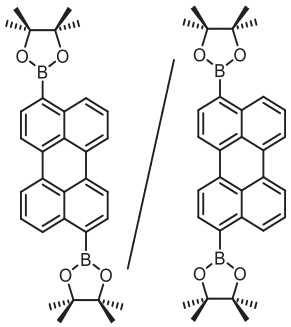
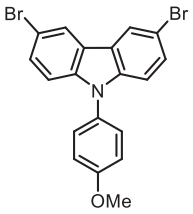
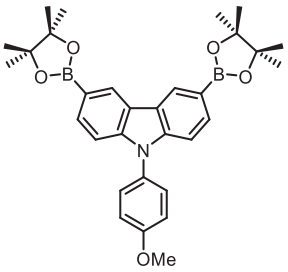
6.12.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS9



30m,o **31m, o**

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.00 Äq. des Arylbromids vorgelegt und in trockenem Tetrahydrofuran (3 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mittels eines Aceton-Trockeneis-Bads auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 10 min lang gerührt. Im Anschluss wurde langsam 1.00 Äq. einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft, die Lösung färbte sich gelb bzw. braun. Es wurde anschließend bei -78 °C 30 min lang gerührt und danach 2.00 Äq. Tri-*iso*-propylborat (**23**) tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung bei -78 °C 10 min lang gerührt, bevor die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Es wurde bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt und anschließend 2.40 Äq. Pinakol (**24**) zugegeben. Im Folgenden wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 68 h lang gerührt. Um die Reaktion abzubrechen, wurden 3.50 Äq. konzentrierte Essigsäure zugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 mL destilliertem Wasser sowie 15 mL Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie, wobei ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton verwendet wurde.

Tabelle 49: Experimentelle Details zur Synthese der Diboronsäureester **31m** und **31o**.

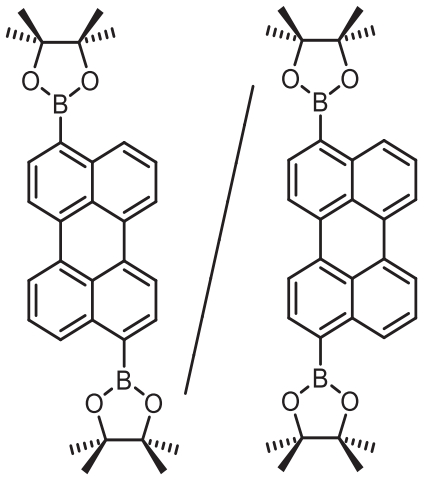
Eintrag	(Hetero)aryl-Br_2 **30** [g] ([mmol])	Ausbeute **31** [g] (%)
1[(a)]	 **30k**, 0.205 (0.500)	 **31m**, 0.205 (81)
2[(b)]	 **30l**, 0.646 (1.50)	 **31o**, 0.376 (47)

(a): *n*-BuLi: 1.87 mL (3.00 mmol), Tri-*iso*-propylborat: 0.578 mL (3.00 mmol), Pinakol: 0.426 g (3.60 mmol), Essigsäure: 0.360 mL (5.25 mmol), 6 mL THF.

(b): *n*-BuLi: 0.660 mL (1.00 mmol), Tri-*iso*-propylborat: 0.235 mL (1.00 mmol), Pinakol: 0.142 g (1.20 mmol), Essigsäure: 0.200 mL (1.75 mmol), 4 mL THF.

6.12.1.1 Spektroskopische Daten

3,9-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylen (31m)



$C_{32}H_{34}B_2O_4$

[504.26]

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **AS9**. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 30:1 zu 20:1 zu 10:1), wodurch 0.376 g (0.706 mmol, 47 %) des Produktes **31m** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten wurde.

Smp: 285 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 20:1): 0.33.

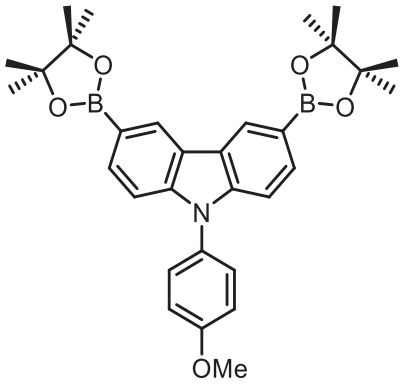
^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.45 (s, 24 H), 7.50 – 7.58 (m, 2 H), 8.06 – 8.09 (m, 2 H), 8.27 – 8.37 (m, 4 H), 8.67 – 8.74 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.4 (CH_3), 84.4 (C_{quart}), 120.5 (CH), 121.0 (CH), 121.3 (CH), 121.9 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (C_{quart}), 129.5 (CH), 130.2 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 137.3 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 139.2 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 504.4 ($C_{32}H_{34}B_2O_4^+$).

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

9-(4-Methoxyphenyl)-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9*H*-carbazol (31o)



$C_{31}H_{37}B_2NO_5$

[525.29]

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **AS9**. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 30:1 zu 20:1 zu 10:1), wodurch 0.376 g (0.706 mmol, 47 %) des Produktes **31o** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden konnten.

Smp: 103 °C.

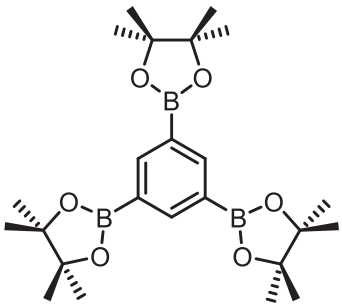
R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.38 (s, 24 H), 3.94 (s, 3 H), 7.22 – 7.25 (m, 2 H), 7.29 – 7.32 (m, 2 H), 7.49 – 7.52 (m, 2 H), 7.82 (dd, ^3J = 8.3 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 2 H), 8.66 – 8.67 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.0 (CH_3), 56.0 (CH_3), 84.3 (C_{quart}), 110.0 (CH), 116.2 (CH), 123.5 (C_{quart}), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 130.4 (CH), 133.3 (CH), 144.4 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}).*

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 526 (30), 525 ($[C_{31}H_{37}B_2NO_5]^+$, 100), 524 (54), 326 (16), 325 (16), 57 (12).

6.12.2 1,3,5-Tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (31r)[363]



$C_{24}H_{39}B_3O_6$

[456.30]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Rühren 0.784 g (1.00 Äq., 2.50 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol (**30m**) in 15 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 1.92 g (7.50 Äq., 18.8 mmol) Kaliumacetat, 2.03 g (3.20 Äq., 3.20 mmol) Bis(pinakolato)dibor (**26**) und 0.140 g (15.0 mol%, 0.038 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid hinzugefügt. Der braune Reaktionsansatz wurde bei 80 °C 19 h lang gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Chloroform versetzt. Die Lösung wurde fünfmal mit 50 mL Wasser gewaschen, bevor die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 15:1 zu 10:1 zu 5:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 968 mg (2.13 mmol, 85 %) des gewünschten Produktes **31r** in Form eines farblosen Feststoffes ergaben.

Smp: 256 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.25.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.33 (s, 36 H), 8.36 (s, 3 H).

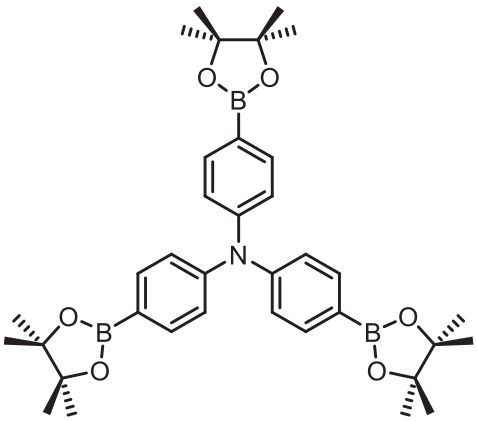
^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.0 (CH_3), 83.8 (C_{quart}), 144.2 (CH).

EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 456 ($[C_{24}H_{39}B_3O_6]^+$, 15), 455 (14), 441 ($[C_{23}H_{36}B_3O_6]^+$, 16), 440 (16), 399 (23), 398 (20), 372 ($[C_{18}H_{28}B_3O_6]^+$, 16), 370 49), 369 (26), 357 (19), 356 ($[C_{18}H_{28}B_3O_6]^+$, 17), 355 (12), 341 (10), 312 ($[C_{17}H_{22}B_2O_4]^+$, 12), 286 (13), 285 (11), 271 (15), 270 (19), 257 (15), 256 (11), 243 (11), 213 ($[C_{12}H_{15}B_2O_2]^+$, 17) 101 ($[C_7H_3N]^+$, 12), 85 (29), 84 ($[C_6H_{12}]^+$, 68), 83 ($[C_6H_{11}]^+$, 100), 59 ($[C_3H_7O]^+$, 24), 58 (16), 57 (23), 55 (28).

*

Der kovalent zum Borkern gebundene Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

6.12.3 Tris(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)amin (31s)[496]



$C_{36}H_{48}B_3NO_6$

[623.38]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.92 g (1.00 Äq., 3.98 mmol) Tris(4-bromphenyl)amin (**30n**) vorgelegt und mittels einer Spritze durch ein Septum 13 ml trockenes THF zugegeben. Die Lösung wurde mittels Aceton-Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Dann wurden 8.15 mL (3.27 Äq., 13.0 mmol) einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung langsam durch ein Septum hinzugetropft. Die Lösung wurde bei -78 °C 90 min lang gerührt und anschließend 3.03 mL (3.34 Äq., 2.50 g, 13.3 mmol) Tri-*iso*-propylborat (**23**) hinzugegeben. Die Lösung wurde zunächst bei -78 °C 15 min lang gerührt, dann bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurden 2.01 g (4.27 Äq., 17.0 mmol) Pinakol (**24**) zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur 99 h lang gerührt. Dann wurden 0.500 mL (2.20 Äq., 0.520 g, 8.70 mmol) Essigsäure hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Dann wurde die Lösung auf Wasser gegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Als Eluent wurden Gemische aus *n*-Hexan/Aceton in den Verhältnissen 10:1, gefolgt von 5:1, 3:1 und 2:1 verwendet. Dieses Vorgehen lieferte 1.45 g (2.32 mmol, 58 %) des Produktes **31s** in Form eines gelben Feststoffes. Dieser wurde in Ethanol umkristallisiert und heiß abfiltriert.

Smp: 322 °C.

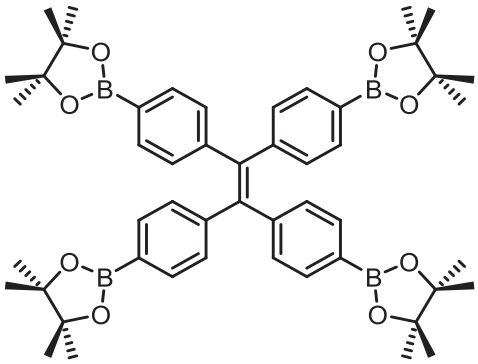
R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.55.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.34 (s, 36 H), 7.02 – 7.06 (m, 6 H), 7.63 – 7.67 (m, 6 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.3 (CH_3), 84.1 (C_{quart}), 124.1 (CH), 136.8 (CH), 150.4 (C_{quart}).

EI + MS (70ev, *m/z (%)*): 624 ($[C_{36}H_{48}{}^{11}B_3NO_6+H]^+$, 32), 623 ($[C_{36}H_{48}{}^{11}B_3NO_6]^+$, 100), 622 ($[C_{36}H_{48}{}^{11}B_2{}^{10}BNO_6]^+$, 84), 101 ($[C_6H_{12}O+H]^+$, 16), 85 ($[C_6H_{12}+H]^+$, 14), 83 ($[C_6H_{12}-H]^+$, 23), 57 ($[C_3H_5O]^+$, 10), 55 (10).

6.12.4 1,1,2,2-Tetrakis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethen (31t)[500]



$C_{50}H_{64}B_4O_8$

[836.50]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.62 g (1.00 Äq., 2.50 mmol) Tetrabromtetraphenylethen (**30o**) vorgelegt und in trockenem Tetrahydrofuran (4.80 mL/mmol) gelöst. Anschließend wurde die Lösung mittels eines Aceton-Trockeneis-Bads auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 10 min lang gerührt. Im Anschluss wurde langsam 7.80 mL (5.00 Äq., 12.5 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft, die Lösung färbte sich gelb bzw. braun. Es wurde anschließend bei -78 °C 30 min lang gerührt und danach 2.40 mL (5.00 Äq., 12.5 mmol). Tri-*iso*-propylborat (**23**) tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung bei -78 °C 10 min lang gerührt, bevor die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Es wurde bei Raumtemperatur 30 min lang gerührt und anschließend 1.63 g (5.52 Äq., 13.8 mmol) Pinakol (**24**) zugegeben. Im Folgenden wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 68 h lang gerührt. Um die Reaktion abzubrechen, wurden 1.75 mL (10.0 Äq., 25.0 mmol). konzentrierte Essigsäure zugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 mL destilliertem Wasser sowie 15 mL Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert. Die Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie, wobei ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton (40:1 zu 10:1 zu 3:2) verwendet wurde. Somit konnten 1.40 g (1.67 mmol, 67 %) des gewünschten Produktes **31t** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Smp: 242 °C.

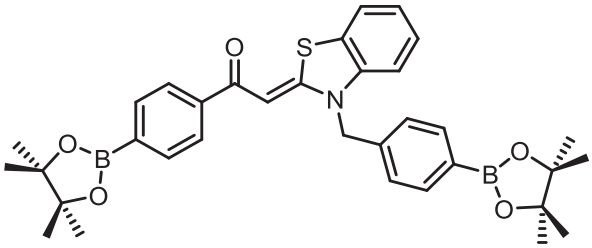
R_f (*n*-Hexan/Aceton 10:1): 0.48.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.32 (s, 48 H), 6.98 – 7.09 (m, 8 H), 7.49 – 7.55 (m, 8 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 25.0 (CH_3), 83.8 (C_{quart}), 127.8 (C_{quart}), 130.8 (CH), 131.5 (C_{quart}), 134.3 (CH), 146.5 (C_{quart}).

EI + MS (70ev, *m/z (%)*): 854.3 ($C_{50}H_{64}B_4O_8^+ + NH_4^+$), 836.5 ($C_{50}H_{64}B_4O_8^+$).

6.12.5 (*Z*)-2-(3-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethan-1-on (32a)



$C_{34}H_{39}B_2NO_5S$

[595.27]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Rühren 0.501 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) Aroyl-*S,N*-Ketenacetal (**5bq**) in 6 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.512 g (5.00 Äq., 5.00 mmol) Kaliumacetat, 0.533 g (2.10 Äq., 2.10 mmol) Bis(pinakolato)dibor (**26**) und 0.070 g (10.0 mol%, 0.010 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid hinzugefügt. Der braune Reaktionsansatz wurde bei 80 °C 19 h lang gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Chloroform versetzt. Die Lösung wurde fünfmal mit 30 mL Wasser gewaschen, bevor die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 412 mg (0.692 mmol, 69 %) des gewünschten Produktes **32a** in Form eines gelben Feststoffes ergaben.

Smp:301 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.35.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.31 (s, 12 H), 1.35 (s, 12 H), 5.58 (s, 2 H), 6.81 (s, 1 H), 7.20 – 7.38 (m, 5 H), 7.71 – 7.77 (m, 5 H), 7.87 – 7.90 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 25.27 (CH_3), 25.31 (CH_3), 49.9 (CH_2), 84.3 (C_{quart}), 84.4 (C_{quart}), 88.5 (C_{quart}), 111.3 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (C_{quart}), 135.3 (CH), 136.1 (CH), 139.0 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.0 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 596 ($C_{34}H_{39}N\ B_2NO_5S$ +H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 654 (m), 669 (m), 719 (m), 746 (m), 770 (m), 826 (m), 860 (m), 883 (m), 964 (m), 1020 (m), 1047 (w), 1067 (w), 1092 (m), 1144 (s), 1167 (w), 1206 (m), 1229 (w), 1267 (m), 1296 (w), 1308 (w), 1327 (m), 1360 (s), 1439 (w), 1460 (m), 1477 (s), 1510 (m), 1549 (m), 1587 (m), 1612 (w), 2930 (w), 2978 (w), 3069 (w).

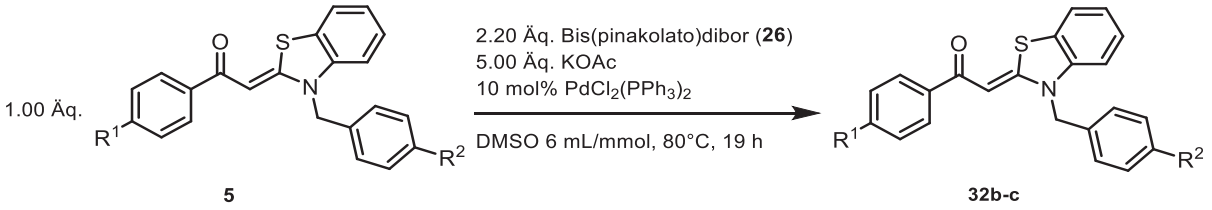
UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 255 (26800), 390 (36500).

EA ber. für $C_{34}H_{39}B_2NO_5S$ [595.3]: C 68.59, H 6.60, N 2.35, S 5.38; gef.: C 68.69, H 6.86, N 2.39, S 5.17.

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

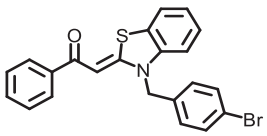
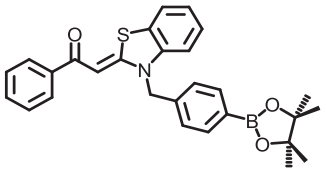
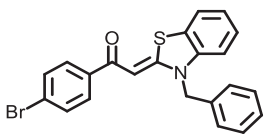
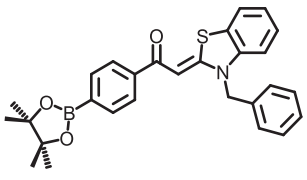
6.13 Synthese und analytische Daten der monoborylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 32b und c

6.13.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS10



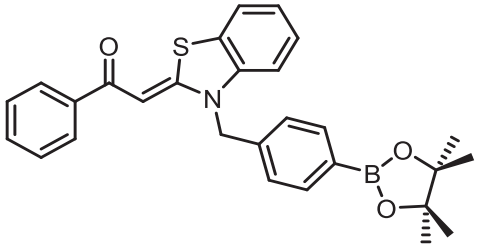
In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Rühren 0.421 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) bromiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5** in 6.00 mL/mmol Dimethylsulfoxid gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.512 g (5.00 Äq., 5.00 mmol) Kaliumacetat, 0.305 g (1.20 Äq., 1.20 mmol) Bis(pinakolato)dibor (**26**) und 0.070 g (10.0 mol%, 0.100 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid hinzugefügt. Der braune Reaktionsansatz wurde bei 80 °C 19 h lang gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Chloroform versetzt. Die Lösung wurde fünfmal mit 50 mL Wasser gewaschen, bevor die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 3:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 50: Experimentelle Details zur Synthese der monoborylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **32b** und **c**.

Eintrag	Bromierte Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5**	Ausbeute **32** [g] (%)
1	 **5ai**	 **32b**, 0.344 (73)
2	 **5bp**	 **32c**, 0.372 (79)

6.13.1.1 Spektroskopische Daten

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (32b)



$C_{28}H_{28}BNO_3S$

[469.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS10**. Es konnten somit 344 mg (0.733 mmol, 73 %) des gewünschten Produktes **32b** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 230 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.31 (s, 12 H), 5.61 (s, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 7.21 – 7.26 (m, 1 H), 7.30 – 7.44 (m, 7 H), 7.72 – 7.77 (m, 3 H), 7.92 – 7.95 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 25.2 (CH_3), 49.8 (CH_2), 84.4 (C_{quart}), 88.2 (CH), 111.4 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 131.5 (CH), 136.1 (CH), 139.2 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 470 ($C_{28}H_{28}BNO_3S$ +H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 614 (s), 652 (m), 667 (m), 698 (m), 719 (m), 731 (s), 748 (m), 783 (w), 820 (w), 831 (w), 860 (m), 881 (m), 922 (w), 935 (w), 951 (w), 962 (m), 988 (w), 1001 (w), 1020 (m), 1047 (m), 1063 (m), 1092 (m), 1115 (w), 1146 (m), 1175 (m), 1202 (m), 1231 (m), 1269 (m), 1292 (w), 1300 (m), 1325 (m), 1344 (m), 1364 (s), 1398 (m), 1439 (m), 1458 (m), 1468 (s), 1516 (w), 1558 (w), 1570 (m), 1597 (m), 1614 (w), 1699 (w), 1865 (w), 1960 (w), 1977 (w), 1992 (w), 2147 (w), 2737 (w), 2847 (w), 2884 (w), 2901 (w), 2913 (w), 2928 (w), 2943 (w), 2978 (w), 3044 (w), 3055 (w), 3417 (w), 3645 (w).

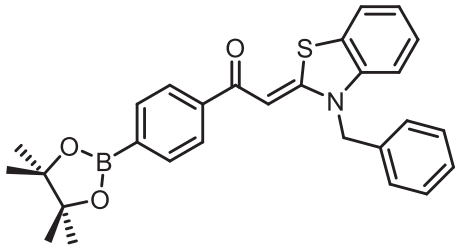
UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (35700).

EA ber. für $C_{28}H_{28}BNO_3S$ [470.2]: C 71.65, H 6.01, N 2.98, S 6.83; gef.: C 71.41, H 6.13, N 2.82, S 6.66.

---

[*] Der kovalent zum Borkern gebundene Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

(*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethan-1-on (32c)



$C_{28}H_{28}BNO_3S$

[469.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS10**. Es konnten somit 372 mg (0.793 mmol, 79 %) des gewünschten Produktes **32c** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 214 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.38.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.35 (s, 12 H), 5.60 (s, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 7.22 – 7.39 (m, 8 H), 7.75 – 7.79 (m, 3 H), 7.92 – 7.95 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 25.3 (CH_3), 49.7 (CH_2), 84.5 (C_{quart}), 88.5 (CH), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 135.4 (CH), 136.1 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.1 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 470 ($C_{28}H_{28}BNO_3S$ +H^+).

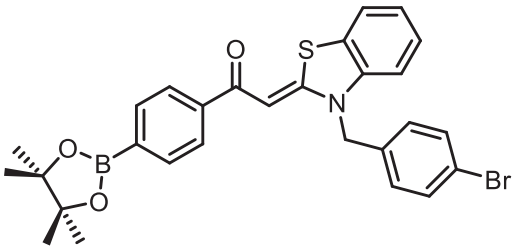
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 650 (m), 667 (m), 694 (m), 718 (s), 743 (s), 772 (m), 795 (w), 810 (m), 822 (m), 858 (m), 870 (m), 905 (m), 924 (w), 951 (w), 962 (m), 982 (w), 1001 (w), 1016 (m), 1045 (m), 1066 (m), 1087 (s), 1109 (m), 1142 (m), 1167 (w), 1182 (m), 1200 (m), 1227 (m), 1269 (m), 1296 (m), 1327 (m), 1354 (m), 1410 (m), 1435 (m), 1447 (s), 1510 (m), 1548 (w), 1597 (m), 2868 (w), 2928 (w), 2974 (w), 3063 (w), 3385 (w), 3470 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 261 (42300), 390 (37400).

EA ber. für $C_{28}H_{28}BNO_3S$ [470.2]: C 71.65, H 6.01, N 2.98, S 6.83; gef.: C 71.44, H 6.15, N 2.84, S 6.61.

[*] Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

6.13.2 (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethan-1-on (32d)



$C_{28}H_{27}BBrNO_3S$

[547.10]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurde unter Rühren 0.383 g (1.00 Äq., 0.700 mmol) Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5bt** in 4 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.358 g (5.00 Äq., 3.50 mmol) Kaliumacetat, 0.180 g (1.01 Äq., 0.710 mmol) Bis(pinakolato)dibor (**26**) und 0.049 g (10.0 mol%, 0.07 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid hinzugefügt. Der braune Reaktionsansatz wurde bei 80 °C 19 h lang gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde mit 20 mL Chloroform versetzt. Die Lösung wurde fünfmal mit 30 mL Wasser gewaschen, bevor die organische Phase mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 227 mg (0.415 mmol, 59 %) des Produktes **32d** in Form eines gelben Feststoffes ergaben.

Smp: 209 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.37.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.34 (s, 12 H), 5.63 (s, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 7.24 – 7.32 (m, 3 H), 7.38 – 7.42 (m, 2 H), 7.54 – 7.57 (m, 2 H), 7.75 – 7.82 (m, 3 H), 7.97 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 25.2 (CH_3), 49.1 (CH_2), 84.7 (C_{quart}), 88.4 (CH), 111.5 (CH), 121.9 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 126.9 (C_{quart}), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 129.7 (CH), 132.8 (CH), 135.4 (CH), 135.8 (CH), 136.1 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 550 ($C_{28}H_{27}B^{81}BrNO_3S$ +H^+), 548 ($C_{28}H_{27}B^{79}BrNO_3S$ +H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (m), 689 (w), 718 (s), 739 (m), 770 (m), 787 (m), 824 (m), 858 (m), 878 (m), 924 (w), 951 (w), 962 (m), 982 (w), 993 (w), 1011 (m), 1040 (w), 1070 (m), 1090 (s), 1142 (m), 1179 (m), 1192 (m), 1225 (m), 1263 (m), 1294 (m), 1308 (w), 1327 (m), 1354 (s), 1389 (m), 1445 (m), 1460 (s), 1508 (m), 1549 (m), 1595 (m), 2845 (w), 2884 (w), 2901 (w), 2913 (w), 2974 (w).

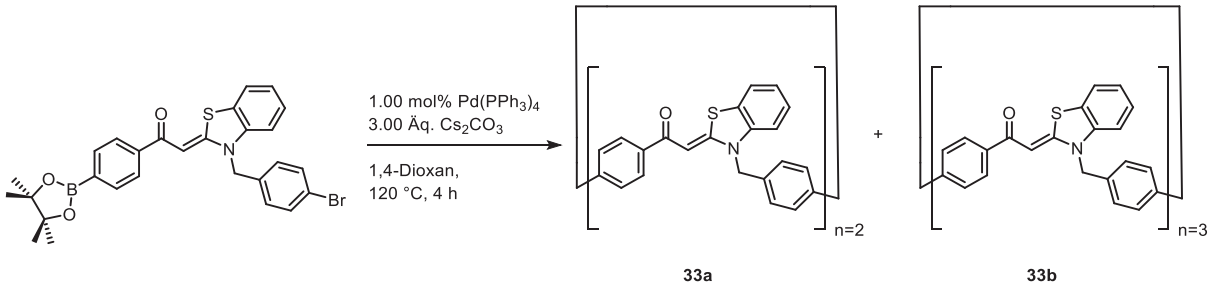
UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 390 (32600).

EA ber. für $C_{28}H_{27}BBrNO_3S$ [547.1]: C 61.34, H 4.96, N 2.55, S 5.85; gef.: C 61.01, H 5.33, N 2.30, S 5.52.

---

*Der kovalent zum Borkern gebundene quartäre Kohlenstoffkern konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

6.13.3 Makrocyclische Aroyl-*S,N*-ketenacetale (33a-b)

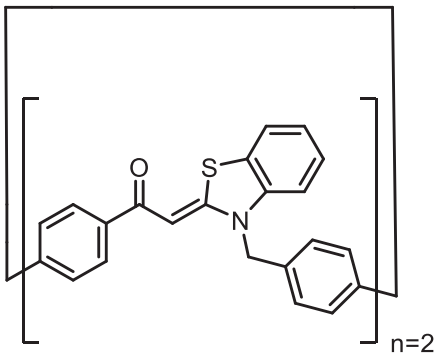


33a **33b**

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden 0.109 g (1.00 Äq., 0.200 mmol) Aroyl-*S,N*-Ketenacetal (**32d**), 0.196 g (3.00 Äq., 0.600 mmol) Cäsiumcarbonat und 0.012 g (1.00 mol%, 0.002 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) in 2 mL 1,4-Dioxan und 1 mL Ethanol gelöst. Der Reaktionsansatz wurde bei 120 °C 4 h lang gerührt. Der entstandene Feststoff wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit Aceton und destilliertem Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der grünliche Filterkuchen wurde mehrfach mit Dichlormethan gewaschen und gelöst, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das grüne Produkt mehrfach mit Propan-2-ol suspendiert, das Lösungsmittel abdekantiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Somit ergaben sich 35 mg (0.051 mmol, 26 %) des aus zwei Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen bestehenden Cyclus **33a**.

Das gelbe Filtrat wurde mit weiteren 30 mL destilliertem Wasser und 30 mL Dichlormethan versetzt, und in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde mehrfach mit 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und die Lösung über eine kurze, mit Celite® gefüllte Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das gelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet. Somit ergaben sich 102 mg (0.100 mmol, 50 %) des aus drei Aroyl-*S,N*-Ketenacetalen bestehenden Cyclus **33b**.

(4^2Z,10^2Z)-4^2,4^3,10^2,10^3-Tetrahydro-4,10(3,2)-dibenzo[*d*]thiazola-1,2,7,8(1,4)-tetrabenzenacyclododecaphan-6,12-dion (33a)



$C_{44}H_{30}N_2O_2S_2$

[682.17]

Smp: 290 °C (Zersetzung).

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 2:1): δ 5.53 (s, 4 H), 6.77 (s, 2 H), 7.20 – 7.33 (m, 9 H), 7.34 – 7.39 (m, 5 H), 7.47 – 7.52 (m, 4 H), 7.70 – 7.73 (m, 2 H), 7.89 – 7.92 (4 H).

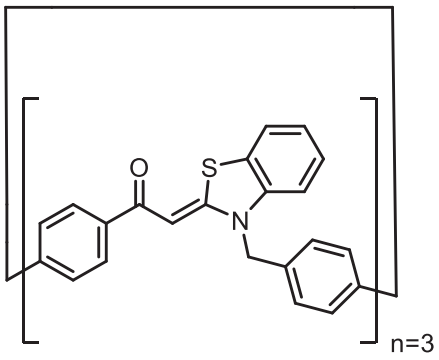
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 2:1): δ 49.1 (CH_2), 87.9 (CH), 111.2 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 132.7 (CH), 135.1 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}).

MALDI-TOF (m/z): 683 ($C_{44}H_{30}N_2O_2S_2$ +H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 667 (w), 694 (m), 719 (m), 745 (s), 768 (s), 814 (m), 860 (m), 881 (s), 968 (w), 1005 (m), 1022 (m), 1042 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1115 (w), 1142 (w), 1161 (m), 1186 (m), 1227 (m), 1269 (w), 1296 (m), 1312 (m), 1329 (m), 1356 (m), 1400 (w), 1418 (m), 1452 (s), 1524 (w), 1548 (m), 1572 (m), 1595 (m), 3028 (w).

EA ber. für $C_{44}H_{30}N_2O_2S_2$ [682.2]: C 77.39, H 4.43, N 4.10, S 9.39; gef.: C 76.99, H 4.02, N 4.03, S 9.25.

(4²*Z*,10²*Z*,17²*Z*)-4²,4³,10²,10³,17²,17³-hexahydro-4,10(3,2),17(2,3)-tribenzo[*d*]thiazola-1,2,7,8,13,14(1,4)-hexabenzenacyclooctadecaphan-6,12,15-trion (33b)



$C_{66}H_{45}N_3O_3S_3$

[1023.26]

Smp: 230 °C (Zersetzung).

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 2:1): δ 5.54 (s, 6 H), 6.77 (s, 3 H), 7.20 – 7.39 (m, 15 H), 7.47 – 7.55 (m, 12 H), 7.70 – 7.74 (m, 3 H), 7.81 – 7.86 (m, 6 H).

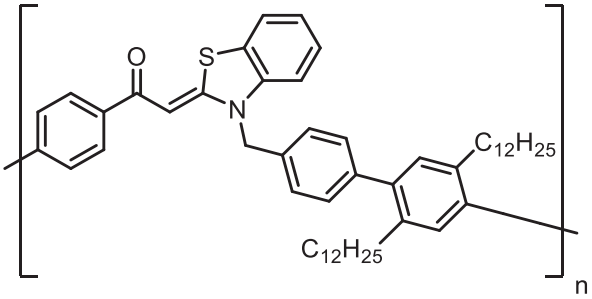
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 2:1): δ 49.1 (CH_2), 87.9 (CH), 111.2 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 125.9 (CH), 127.4 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 132.0 (CH), 132.7 (CH), 135.1 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 182.7 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 1024 ($C_{66}H_{45}N_3O_3S_3$ +H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 694 (s), 719 (m), 743 (m), 768 (m), 795 (w), 831 (s), 880 (m), 924 (w), 943 (w), 991 (m), 1022 (m), 1043 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1119 (m), 1138 (w), 1161 (m), 1180 (m), 1227 (m), 1265 (w), 1300 (m), 1314 (m), 1331 (m), 1352 (s), 1391 (s), 1437 (m), 1449 (m), 1551 (m),, 1595 (m), 1636 (m), 2812 (w), 2895 (w), 2918 (w), 3026 (w), 3213 (w).

EA ber. für $C_{66}H_{45}N_3O_3S_3$ [1023.3]: C 77.39, H 4.43, N 4.10, S 9.39; gef.: C 76.85, H 4.05, N 4.10, S 9.30.

6.13.4 Aroyl-*S,N*-Ketenacetal-Oligomer (34)



Mw = 3200 g/mol

$[C_{52}H_{47}NOS]_n$

$[733.35]_n$

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.150 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5bq** in 2 mL Dimethylsulfoxid und 1 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.294 g (3.00 Äq., 0.900 mmol) Cäsiumcarbonat, 0.200 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Diboronsäureester (**31g**) und 0.013 g (1.00 mol%, 0.030 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(0) hinzugefügt. Der braune Reaktionsansatz wurde bei 120 °C 4 h lang gerührt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde an Celite 545® adsorbiert und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 5:1 zu 2:1 zu Aceton) gereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet, wodurch sich 101 mg (67 %) in Form eines orangen Harzes ergaben.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.54.

M_w [Da]: 3200; **M_n [Da]:** 2200; **M_w/M_n:** 1.48.

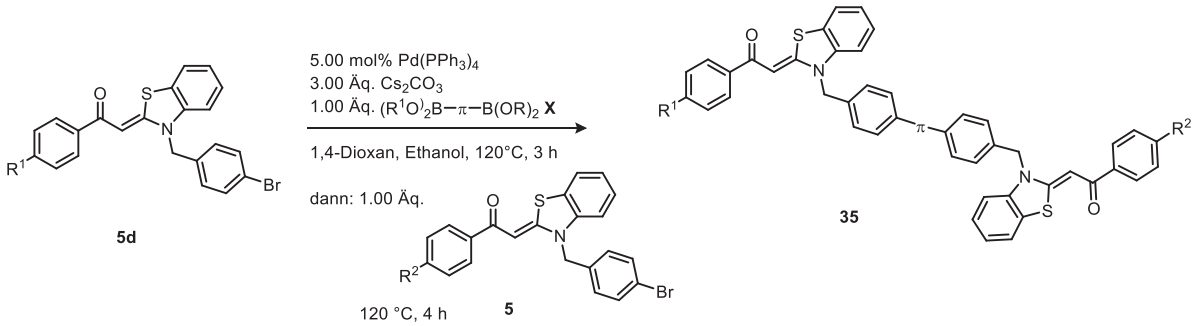
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 637 (m), 646 (m), 698 (s), 719 (s), 745 (s), 773 (m), 808 (w), 858 (m), 880 (m), 903 (w), 949 (w), 968 (m), 1016 (m), 1042 (w), 1072 (m), 1090 (m), 1109 (m), 1144 (m), 1177 (m), 1194 (m), 1229 (m), 1273 (m), 1294 (w), 1038 (w), 1339 (m), 1371 (w), 1389 (m), 1439 (m), 1454 (s), 1468 (s), 1553 (w), 1603 (m), 1667 (m), 1713 (w), 2851 (m), 2922 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 254 (54500), 380 (41300).

EA ber. für $[C_{52}H_{47}NOS]_n$ $[733.35]_n$: C 82.59, H 9.20, N 1.85, S 4.24; gef.: C 82.33, H 9.11, N 1.60, S 4.12.

6.14 Synthese und analytische Daten der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 35

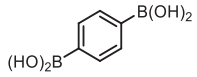
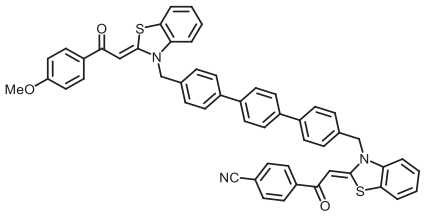
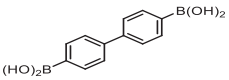
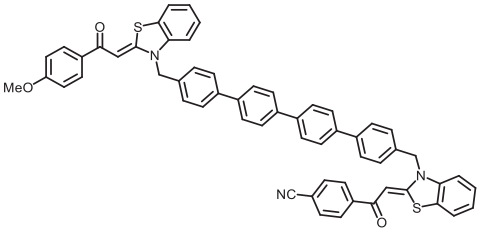
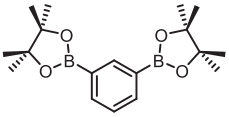
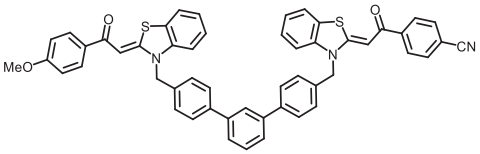
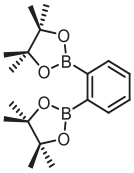
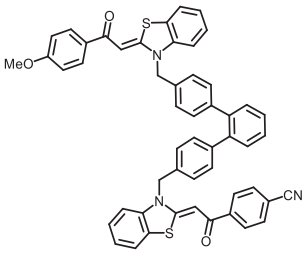
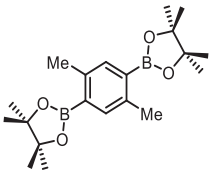
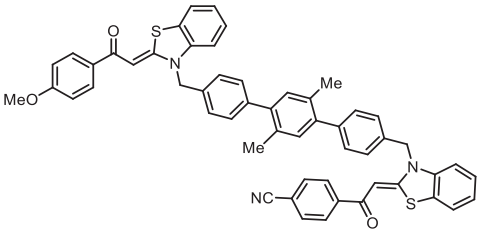
6.14.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS11



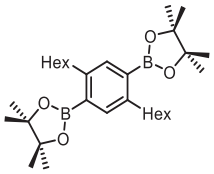
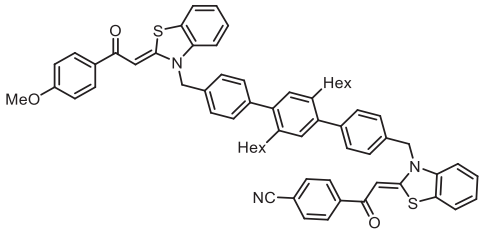
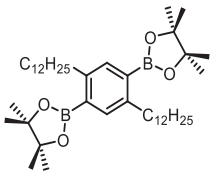
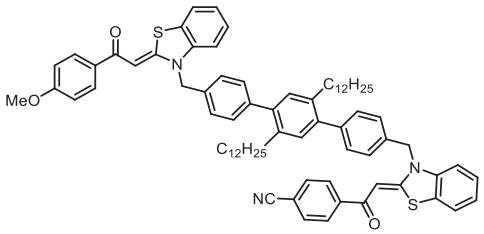
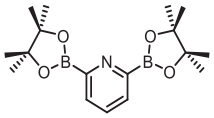
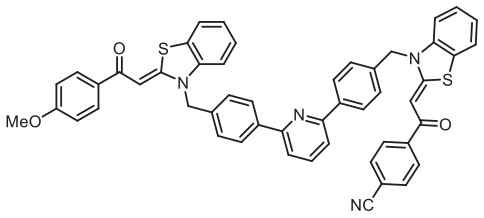
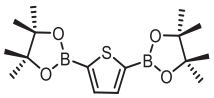
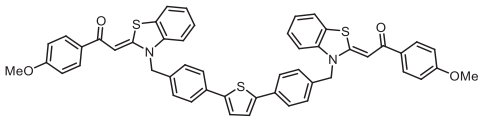
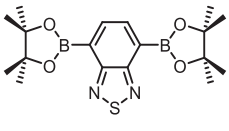
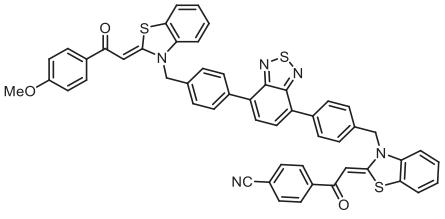
In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.00 Äq. Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5**, 5.00 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 3.00 Äq. Cäsiumcarbonat vorgelegt, in 3 mL trockenem 1,4-Dioxan und 1 mL Ethanol gelöst und der Reaktionsansatz bei 120 °C 3 h lang gerührt. Es folgte die Zugabe von 0.500 mmol eines weiteren Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5** und der Reaktionsansatz bei 120 °C 4 h lang zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1,4-Dioxan in einen Rundkolben überführt und an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton) gereinigt und anschließend mehrfach mit *n*-Hexan suspendiert.

.

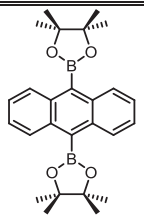
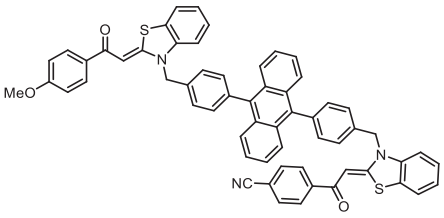
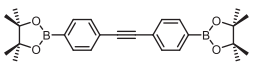
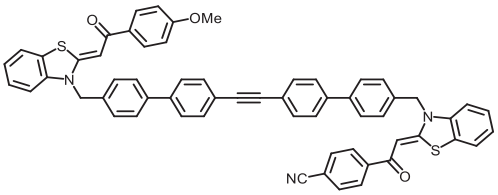
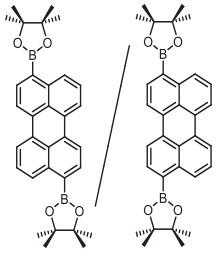
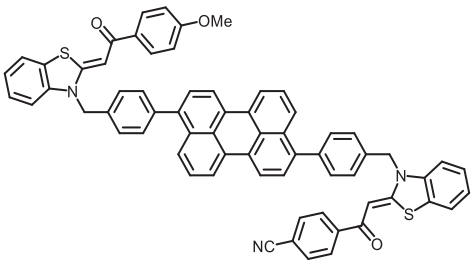
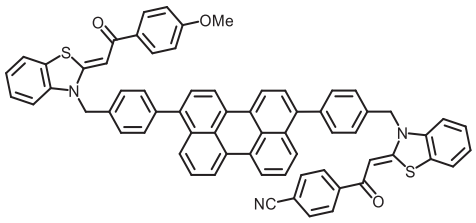
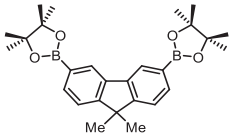
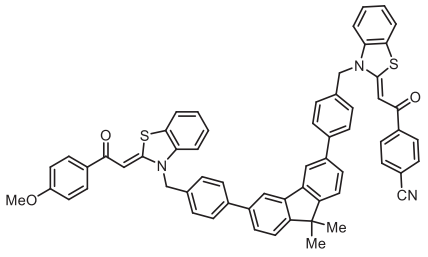
Tabelle 51: Experimentelle Details zur Synthese der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **35**.

Eintrag	R [g] ([mmol])	Dibroronsäure **31** [g] ([mmol])	Ausbeute **35** [mg] (%)
1[(a)]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31a**, 0.083 (0.500)	 **35a**, 0.263 (64)
2[(a)]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31b**, 0.122 (0.500)	 **35b**, 0.178 (40)
3[(a)]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31c**, 0.116 (0.500)	 **35c**, 0.296 (73)
4[(a)]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31d**, 0.116 (0.500)	 **35d**, 0.176 (43)
5[(a)]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31e**, 0.179 (0.500)	 **35e**, 0.397 (94)

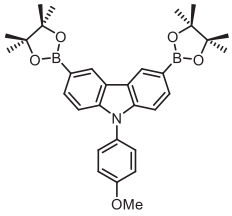
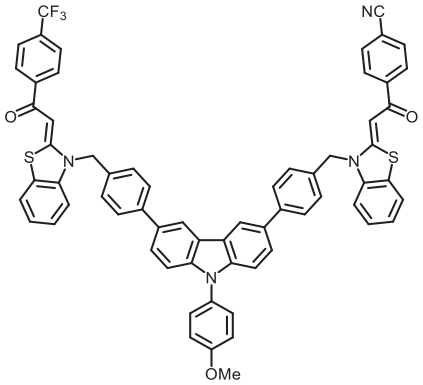
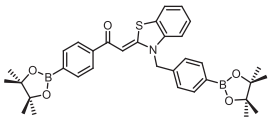
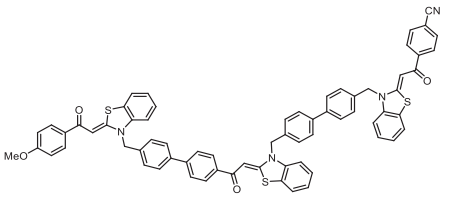
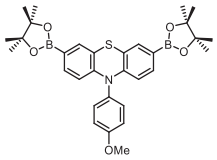
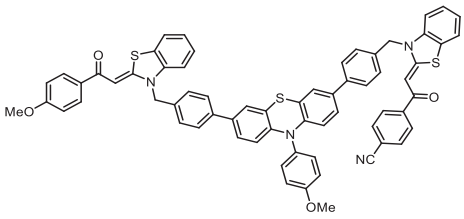
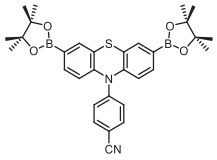
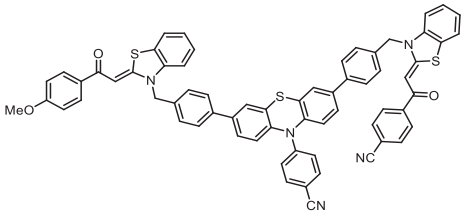
Fortsetzung Tabelle 51: Experimentelle Details zur Synthese der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **35**.

Eintrag	R [g] ([mmol])	Dibroronsäure **31** [g] ([mmol])	Ausbeute **35** [mg] (%)
6[a]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31f**, 0.249 (0.500)	 **35f**, 0.286 (58)
7[b]	**5cg**, CN 0.134 (0.300)	 **31g**, 0.200 (0.300)	 **35g**, 0.199 (59)
8[c]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31h**, 0.132 (0.400)	 **35h**, 0.062 (19)
9[a]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31i**, 0.118 (0.500)	 **35i**, 0.097 (47)
10[a]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31j**, 0.144 (0.500)	 **35j**, 0.312 (71)

Fortsetzung Tabelle 51: Experimentelle Details zur Synthese der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **35**.

Eintrag	R [g] ([mmol])	Dibroronsäure **31** [g] ([mmol])	Ausbeute **5** [mg] (%)
11[c]	**5cg**, CN 0.179 (0.400)	 **31k**, 0.172 (0.400)	 **35k**, 0.101 (28)
12[a]	**5cg**, CN 0.224 (0.500)	 **31l**, 0.215 (0.500)	 **35l**, 0.277 (61)
13[b]	**5cg**, CN 0.134 (0.300)	 **31m**, 0.151 (0.300)	  **35m**, 0.219 (74)
14[b]	**5cg**, CN 0.179 (0.400)	 **31n**, 0.178 (0.400)	 **35n**, 0.282 (76)

Fortsetzung Tabelle 51: Experimentelle Details zur Synthese der verbrückten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **35**.

Eintrag	R [g] ([mmol])	Dibroronsäure **31** [g] ([mmol])	Ausbeute **35** [mg] (%)
15[d]	**5cb**, CF_3 0.196 (0.400)	 **31o**, 0.240 (0.400)	 **35o**, 0.314 (72)
16[a]	**5cg**, CN 0.112 (0.250)	 **32a**, 0.149 (0.250)	 **35p**, 0.205 (76)
17[e]	**5cg**, CN 0.112 (0.250)	 **31p**, 0.139 (0.250)	 **35q**, 0.143 (55)
18[e]	**5cg**, CN 0.112 (0.250)	 **31q**, 0.138 (0.250)	 **35r**, 0.153 (49)

(a): $C_{23}H_{18}BrNO_2S$ (**5d**): 226 mg (0.500 mmol), $Pd(PPh_3)_4$: 29.0 mg (0.025 mmol), Cs_2CO_3: 489 mg (1.50 mmol).

(b): $C_{23}H_{18}BrNO_2S$ (**5d**): 135 mg (0.300 mmol), $Pd(PPh_3)_4$: 17.0 mg (0.015 mmol), Cs_2CO_3: 293 mg (0.900 mmol).

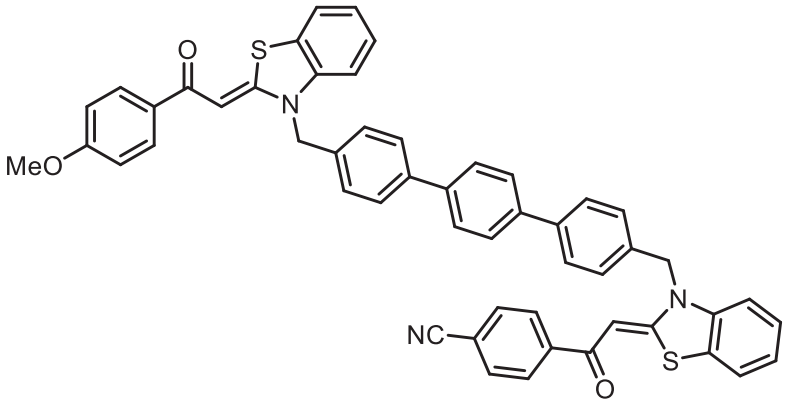
(c): $C_{23}H_{18}BrNO_2S$ (**5d**): 181 mg (0.400 mmol), $Pd(PPh_3)_4$: 24.0 mg (0.020 mmol), Cs_2CO_3: 392 mg (1.20 mmol).

(d): Anstelle von Verbindung **5d** wurde **5cg** verwendet. $C_{23}H_{15}BrN_2OS$ (**5cg**): 178 mg (0.400 mmol), $Pd(PPh_3)_4$: 23.0 mg (0.020 mmol), Cs_2CO_3: 391 mg (1.20 mmol).

(e): $C_{23}H_{18}BrNO_2S$ (**5d**): 113 mg (0.250 mmol), $Pd(PPh_3)_4$: 15.0 mg (0.0125 mmol), Cs_2CO_3: 245 mg (0.750 mmol).

6.14.1.1 Spektroskopische Daten

4-((*Z*)-2-(3-((4''-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35a)



$C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$

[815.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 3:1 zu 2:1 zu 1:2. Somit konnten 263 mg (0.321 mmol, 64 %) des Produktes **35a** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 180 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.30.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d$_6$): δ 3.73 (s, 3 H), 5.61 (s, 2 H), 5.69 (s, 2 H), 6.89 – 6.93 (m, 3 H), 7.06 (s, 1 H), 7.13 – 7.66 (m, 18 H), 7.76 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.82 – 7.92 (m, 5 H), 8.09 – 8.12 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d$_6$): δ 47.9 (CH_2), 48.2 (CH_2), 55.4 (CH_3), 87.2 (CH), 87.8 (CH), 111.0 (CH), 111.6 (CH), 113.1 (CH), 113.6 (CH), 118.7 (CH), 122.6 (C_{quart}), 122.86 (C_{quart}), 122.94 (C_{quart}), 123.5 (CH), 126.18 (CH), 126.22 (CH), 127.0 (CH), 127.05 (CH), 127.12 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.5 (CH), 133.4 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 138.6 (C_{quart}), 138.66 (C_{quart}), 138.68 (C_{quart}), 138.85 (C_{quart}), 138.94 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 160.9 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 164.4 (C_{quart}), 181.0 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}).

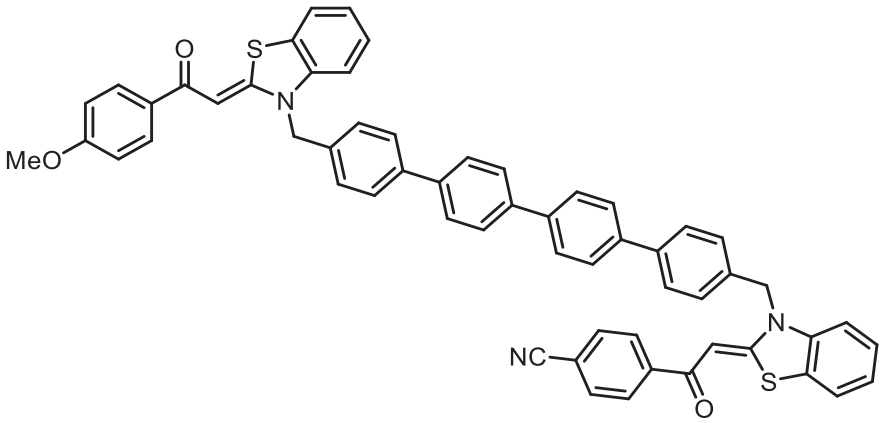
MALDI-TOF (*m/z*): 816.3 ($C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$+H^+), 533.3 ($C_{36}H_{25}N_2OS$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 635 (m), 673 (m), 689 (m), 710 (m), 719 (m), 743 (s), 764 (s), 791 (m)), 806 (m), 826 (w), 841 (w), 881 (m), 926 (w), 955 (w), 976 (w), 1005 (m), 1018 (m), 1067 (m), 1088 (m), 1113 (m), 1165 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1254 (m), 1296 (w), 1304 (m), 1331 (m), 1354 (m), 1437 (s), 1456 (s), 1506 (m), 1558 (m), 1591 (w), 1844 (w), 3011 (w), 3107 (w), 3200 (w), 3211 (w); 3435 (w), 3487 (w), 3547 (w), 3566 (w), 3800 (w), 3898 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 281 (30000), 389 (31300).

EA ber. für $C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$ [815.2]: C 76.54, H 4.57, N 5.15, S 7.86; gef.: C 76.81, H 4.76, N 4.86, S 7.66.

4-((*Z*)-2-(3-((4'''-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1':4',1'':4'',1'''-quarterphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35b)



$C_{58}H_{41}N_3O_3S_2$

[891.26]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:1 zu 1:4 zu reinem Aceton. Somit konnten 178 mg (0.199 mmol, 40 %) des Produktes **35b** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 173 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.54.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.71 (s, 3 H), 5.57 (s, 2 H), 5.61 (s, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 7.14 – 7.37 (m, 14 H), 7.40 – 7.68 (m, 17 H), 7.96 – 7.98 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.3 (CH_2), 49.5 (CH_2), 55.2 (CH_3), 88.0 (CH), 88.4 (CH), 111.2 (CH), 111.7 (CH), 114.1 (CH), 114.7 (CH), 118.9 (CH), 121.77 (C_{quart}), 121.79 (C_{quart}), 123.4 (C_{quart}), 124.3 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 132.47 (CH), 132.54 (CH), 132.6 (CH), 132.8 (CH), 133.3 (CH), 134.0 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 139.96 (C_{quart}), 140.01 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 154.5 (C_{quart}), 154.8 (C_{quart}), 166.8 (C_{quart}), 169.2 (C_{quart}), 181.4 (C_{quart}), 183.2 (C_{quart}).

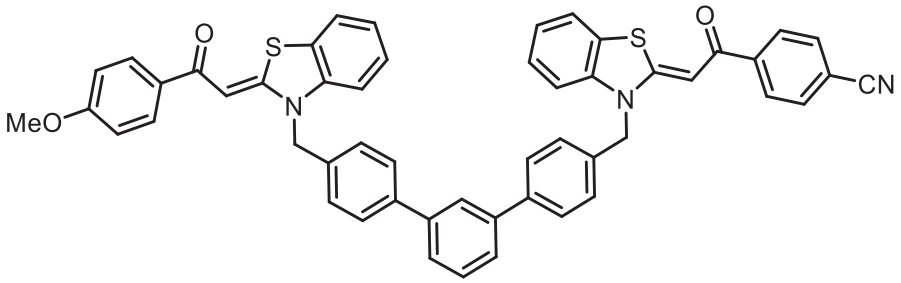
MALDI-TOF (*m/z*): 892.3 ($C_{58}H_{41}N_3O_3S_2$+H^+), 574.2.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 694 (s), 719 (s), 745 (m), 768 (s), 806 (s), 827 (m), 862 (m), 880 (w), 955 (m), 1003 (w), 1020 (w), 1051 (m), 1067 (w), 1082 (m), 1119 (m), 1167 (m), 1227 (w), 1246 (m), 1254 (w), 1306 (m), 1364 (w), 1379 (m), 1437 (s), 1472 (m), 1541 (m), 1580 (m), 3055 (w), 3092 (w); 3111 (w), 3298 (w), 3318 (w), 3649 (w), 3869 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 274 (24800), 391 (15900).

EA ber. für $C_{58}H_{41}N_3O_3S_2$ [891.3]: C 78.09, H 4.63, N 4.71, S 7.19; gef.: C 78.22, H 4.81, N 4.66, S 6.88.

4-((*Z*)-2-(3-((4''-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35c)



$C_{52}H_{38}N_3O_3S_2$

[815.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:2. Somit konnten 296 mg (0.363 mmol, 73 %) des Produktes **35c** in Form eines gelb-orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 95 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.52 (s, 2 H), 5.61 (s, 2 H), 6.75 (s, 1 H), 6.88 – 6.98 (m, 3 H), 7.17 – 7.39 (m, 10 H), 7.49 – 7.55 (m, 7 H), 7.68 – 7.77 (m, 4 H), 7.86 – 7.98 (m, 3 H), 8.09 – 8.12 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.0 (CH), 111.6 (CH), 114.1 (CH), 114.4 (CH), 114.7 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.3 (C_{quart}), 123.6 (CH), 123.8 (CH), 124.2 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH),131.2 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.5 (CH), 132.70 (CH), 132.74 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 133.03 (C_{quart}), 133.04 (C_{quart}), 134.6 (CH), 135.2 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

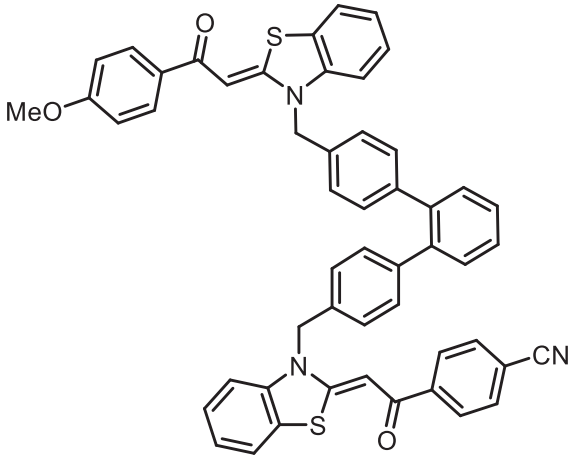
MALDI-TOF (*m/z*): 816.3 ($C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$+H^+), 538.2.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 627 (w), 675 (w), 696 (m), 719 (m), 743 (m), 768 (m), 791 (w), 814 (w), 829 (w); 843 (m), 880 (s), 912 (w), 924 (w), 949 (w), 982 (w); 1024 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1117 (m), 1144 (m), 1167 (m), 1194 (m), 1229 (m), 1254 (m), 1294 (m), 1306 (m), 1331 (m), 1379 (m), 1395 (m), 1406 (m), 1437 (s), 1452 (s), 1547 (w), 1555 (m), 1560 (m), 1591 (m), 1643 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 255 (60700), 389 (47700).

EA ber. für $C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$ [815.2]: C 76.54, H 4.57, N 5.15, S 7.86; gef.: C 76.38, H 4.18, N 4.78, S 7.67.

4-((*Z*)-2-(3-((4''-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35d)



$C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$

[815.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 176 mg (0.126 mmol, 43 %) des Produktes **35d** in Form eines gelb-orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 132 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.51 (s, 2 H), 5.61 (s, 2 H), 6.74 (s, 1 H), 6.87 – 6.97 (m, 4 H), 7.17 – 7.38 (m, 10 H), 7.45 – 7.53 (m, 5 H), 7.67 – 7.79 (m, 5 H), 7.85 – 7.97 (m, 4 H), 8.07 – 8.11 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 110.9 (CH), 111.6 (CH), 114.1 (CH), 114.3 (CH), 114.7 (CH), 118.8 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.3 (C_{quart}), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 134.6 (CH), 135.1 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 164.0 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

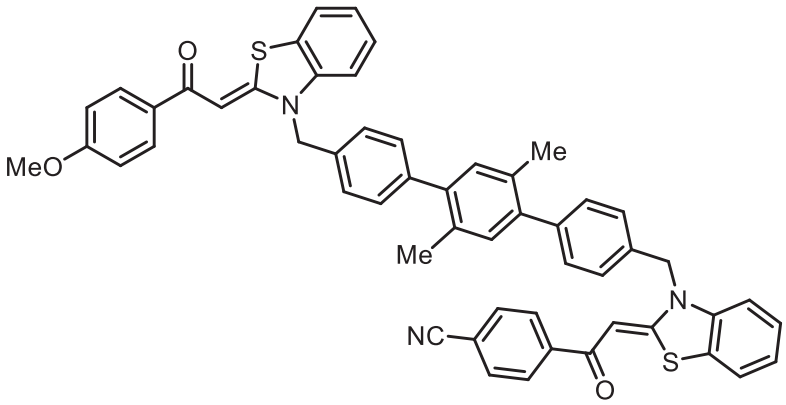
MALDI-TOF (*m/z*): 816.3 ($C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$+H^+), 538.2.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 642 (w), 656 (w), 677 (w), 698 (m), 719 (m), 745 (s), 764 (m), 800 (w), 822 (w), 843 (m), 861 (s), 926 (w), 949 (w), 972 (w), 984 (w), 1007 (w), 1022 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1111 (m), 1167 (s), 1196 (m), 1229 (m), 1256 (m), 1296 (m), 1306 (m), 1331 (m), 1350 (m), 1381 (w), 1404 (m), 1454 (s), 1464 (s), 1539 (w), 1557 (m), 1564 (m), 1593 (m), 1651 (w), 1661 (w), 1711 (w), 2837 (w), 2853 (w), 2866 (w), 2926 (w), 2953 (w), 3057 (w), 3316 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 386 (54600).

EA ber. für $C_{52}H_{37}N_3O_3S_2$ [815.2]: C 76.54, H 4.57, N 5.15, S 7.86; gef.: C 76.46, H 4.56, N 4.83, S 7.69.

4-((*Z*)-2-(3-((4''-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-2',5'-dimethyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35e)



$C_{54}H_{41}N_3O_3S_2$

[843.26]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:4 zu reinem Aceton. Somit konnten 397 mg (0.471 mmol, 94 %) des Produktes **35e** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 246 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.33.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 2.33 (s, 6 H), 3.79 (s, 3 H), 5.48 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 6.72 (s, 1 H), 6.84 – 6.94 (m, 4 H), 7.14 – 7.39 (m, 10 H), 7.42 – 7.49 (m, 4 H), 7.67 – 7.76 (m, 5 H), 7.82 – 7.92 (m, 3 H), 8.05 – 8.08 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 27.2 (CH_3), 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 101.6 (CH), 111.0 (CH), 111.6 (CH), 114.1 (CH), 114.4 (C_{quart}), 114.6 (C_{quart}), 118.9 (C_{quart}), 122.1 (CH), 122.2 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (C_{quart}), 128.0 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.69 (CH), 132.8 (CH), 133.0 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 135.4 (CH), 140.1 (CH), 140.7 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

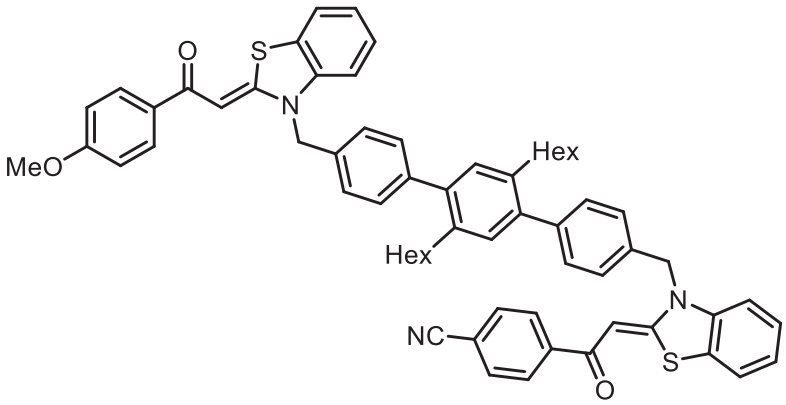
MALDI-TOF (*m/z*): 844.3 ($C_{54}H_{41}N_3O_3S_2$+H^+), 566.3 ($C_{38}H_{32}NO_2S^+$), 284.4 ($C_{22}H_{20}^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (w), 700 (m), 748 (m), 764 (m), 802 (m), 843 (m), 881 (s), 930 (w), 949 (w), 968 (w), 980 (w), 997 (w), 1018 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1111 (m), 1167 (s), 1198 (m), 1229 (m), 1256 (m), 1277 (w), 1294 (w), 1306 (m), 1337 (m), 1408 (m), 1450 (s), 1468 (s), 1557 (m), 1593 (m), 1645 (w), 1703 (w), 2922 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 254 (37000), 390 (24300).

EA ber. für $C_{54}H_{41}N_3O_3S_2$ [843.3]: C 76.84, H 4.90, N 4.98, S 7.60; gef.: C 76.73, H 4.82, N 4.89, S 7.74.

4-((*Z*)-2-(3-((2',5'-Dihexyl-4''-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35f)



$C_{64}H_{61}N_3O_3S_2$

[983.42]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:1 zu 1:2 zu 1:4. Somit konnten 286 mg (0.291 mmol, 58 %) des Produktes **35f** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 55 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 0.94 (t, ^3J = 7.2 Hz, 6 H), 1.34 – 1.46 (m, 12 H), 1.56 – 1.62 (m, 4 H), 2.66 (t, ^3J = 7.5 Hz, 4 H), 3.83 (s, 3 H), 5.50 (s, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 6.72 (s, 1 H), 6.87 – 6.90 (m, 3 H), 7.17 – 7.39 (m, 12 H), 7.48 – 7.53 (m, 5 H), 7.66 – 7.70 (m, 3 H), 7.86 (d, ^3J = 9.0 Hz, 2 H), 8.09 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 14.8 (CH_3), 23.6 (CH_2), 32.6 (CH_2), 40.6 (CH_2), 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 101.4 (CH), 110.9 (CH), 111.6 (CH), 114.1 (CH), 114.7 (CH), 118.8 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.4 (C_{quart}), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 132.69 (CH), 132.72 (CH), 132.8 (CH), 133.0 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 140.1 (CH), 140.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 145.6 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 181.94 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

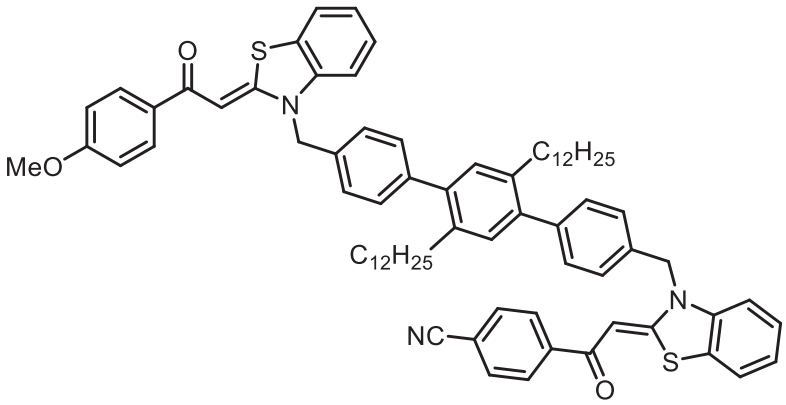
MALDI-TOF (*m/z*): 984.3 ($C_{64}H_{61}N_3O_3S_2$+H^+), 706.2 ($C_{48}H_{52}NO_2S^+$), 424.3 ($C_{32}H_{40}^+$), 373.3 ($C_{23}H_{18}NO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 633 (m), 700 (m), 719 (m), 743 (m), 766 (m), 816 (w), 843 (m), 876 (m), 905 (w), 926 (w), 949 (w), 968 (w), 984 (w), 1022 (m), 1065 (m), 1090 (m), 1111 (m), 1165 (s), 1196 (m), 1227 (m), 1254 (m), 1296 (m), 1306 (m), 1329 (m), 1354 (m), 1377 (w), 1408 (m), 1450 (s), 1462 (s), 1539 (w), 1554 (m), 1564 (m), 1593 (m), 1651 (w) 1665 (w), 1703 (w), 2226 (w), 2290 (w), 2725 (w), 2853 (w), 2899 (w), 2926 (w), 2953 (w), 3034 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 257 (70400), 388 (59900).

EA ber. für $C_{64}H_{61}N_3O_3S_2$ [983.4]: C 78.09, H 6.25, N 4.27, S 6.51; gef.: C 78.27, H 6.05, N 3.90, S 6.81.

4-((*Z*)-2-(3-((2',5'-Didodecyl-4''-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35g)



$C_{76}H_{85}N_3O_3S_2$

[1151.60]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1. Somit konnten 199 mg (0.176 mmol, 59 %) des Produktes **35g** in Form eines orangen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.66.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 0.92 (t, ^3J = 7.4 Hz, 6 H), 1.32 – 1.43 (m, 36 H), 1.57 – 1.62 (m, 4 H), 2.66 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3 H), 3.82 (s, 3H), 5.49 (s, 2 H), 5.59 (s, 2 H), 6.72 (s, 1 H), 6.86 – 6.90 (m, 3 H), 7.16 – 7.37 (m, 12 H), 7.47 – 7.52 (m, 5 H), 7.65 – 7.68 (m, 3 H), 7.71 – 7.77 (m, 3 H), 7.87 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 14.8 (CH_3), 23.7 (CH_2), 30.2 (CH_2), 30.3 (CH_2), 30.4 (CH_2), 30.55 (CH_2), 30.64 (CH_2), 31.1 (CH_2), 32.9 (CH_2), 40.5 (CH_2), 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 101.4 (CH), 110.9 (CH), 111.5 (CH), 114.0 (CH), 114.6 (CH), 118.8 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.4 (C_{quart}), 123.0 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 132.66 (CH), 132.69 (CH), 132.71 (CH), 135.0 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 140.1 (CH), 140.4 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 145.5 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 181.9 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

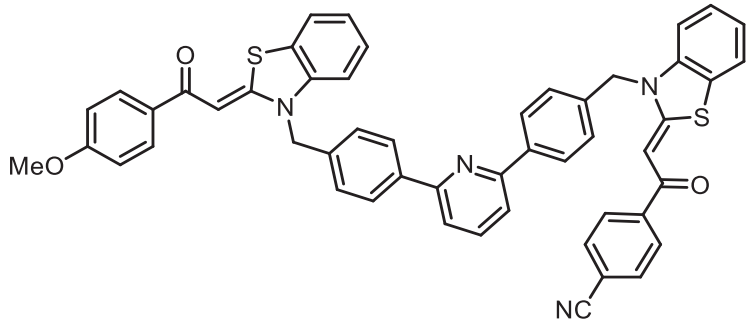
MALDI-TOF (*m/z*): 1152.6 ($C_{76}H_{85}N_3O_3S_2$+H^+), 874.6 ($C_{60}H_{76}NO_2S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 700 (m), 719 (m), 743 (m), 766 (m), 814 (w), 841 (m), 880 (m), 905 (w), 926 (w), 949 (w), 972 (w), 993 (w), 1016 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1111 (m), 1136 (w), 1165 (s), 1196 (m), 1227 (m), 1256 (m), 1296 (m), 1306 (m), 1329 (m), 1354 (m), 1377 (w), 1408 (m), 1452 (s), 1464 (s), 1564 (m), 1593 (m), 1699 (w), 2228 (w), 2851 (w), 2922 (m), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (74800), 389 (76200).

EA ber. für $C_{76}H_{85}N_3O_3S_2$ [1151.6]: C 80.60, H 5.79, N 3.71, S 5.66; gef.: C 80.24, H 5.99, N 3.61, S 5.97.

4-((*Z*)-2-(3-(4-(6-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)pyridin-2-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35h)



$C_{51}H_{36}N_4O_3S_2$

[816.22]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:4 zu reinem Aceton + 2 % MeOH. Somit konnten 62 mg (0.076 mmol, 19 %) des Produktes **35h** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 69 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.23.

^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.84 (s, 3 H), 5.54 (s, 2 H), 5.63 (s, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 6.90 – 6.93 (m, 2 H), 7.19 – 7.22 (m, 1 H), 7.25 – 7.36 (m, 7 H), 7.39 – 7.40 (m, 1 H), 7.51 – 7.53 (m, 4 H), 7.62 – 7.72 (m, 6 H), 7.77 – 7.80 (m, 3 H), 7.91 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H), 8.11 (d, ^3J = 7.7 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 49.4 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.1 (CH), 88.4 (CH), 111.1 (CH), 111.8 (CH), 114.3 (CH), 114.8 (CH), 119.0 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 124.3 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.2 (C_{quart}), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (CH), 132.8 (CH), 132.86 (CH), 132.94 (CH), 133.29 (C_{quart}), 133.30 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 142.0 (CH), 144.1 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 163.58 (C_{quart}), 163.62 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}), 183.8 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 817.3 ($C_{51}H_{36}N_4O_3S_2$+H^+), 574.2 ($C_{34}H_{28}N_3O_2S_2^+$), 553.3 ($C_{35}H_{27}N_3S_2^+$).

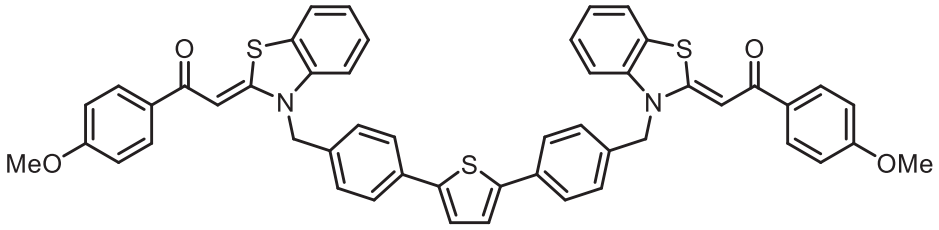
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 604 (w), 640 (m), 675 (m), 692 (s), 719 (s), 746 (m), 814 (w), 851 (m), 881 (m), 926 (w), 953 (w), 982 (m), 997 (w), 1018 (w), 1043 (w), 1069 (m), 1092 (m), 1117 (s), 1446 (m), 1169 (m), 1229 (m), 1258 (w), 1310 (w), 1331 (m), 1371 (m), 1389 (m), 1402 (m),

1437 (m), 1456 (m), 1471 (m), 1504 (w), 1557 (w), 1564 (w), 1591 (w), 1667 (w), 2226 (w), 2860 (w), 2926 (w), 2976 (w), 3057 (w), 3280 (w), 3343 (w), 3456 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 267 (46000), 392 (20700).

EA ber. für $C_{51}H_{36}N_4O_3S_2$ [816.2]: C 74.98, H 4.44, N 6.86, S 7.85; gef.: C 74.97, H 4.15, N 6.62, S 7.49.

(2*Z*,2'*Z*)-2,2'-(((Thiophen-2,5-diylbis(4,1-phenylen))bis(methylen))-bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-on) (35i)



$C_{50}H_{38}N_2O_4S_3$

[826.20]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan and Aceton 3:1. Somit konnten (0.097 g, 0.117 mmol, 47 %) des Produktes **35i** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 211 °C

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.50.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.82 (s, 6 H), 5.52 (s, 4 H), 6.74 (s, 2 H), 6.84 – 6.90 (m, 4 H), 7.16 – 7.22 (m, 2 H), 7.28 – 7.37 (m, 10 H), 7.59 – 7.64 (m, 4 H), 7.66 – 7.70 (m, 2 H), 7.80 – 7.90 (m, 4 H).

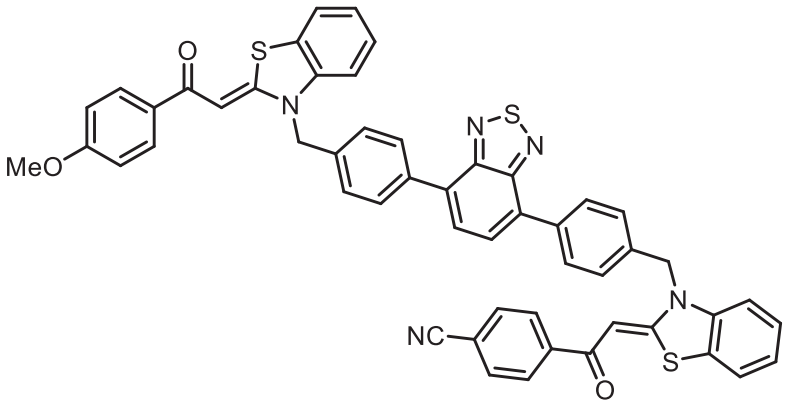
^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_3), 55.6 (CH_2), 87.9 (CH), 111.0 (CH), 114.1 (CH), 123.0 (CH), 123.6 (CH), 125.4 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 128.1 (CH), 129.8 (CH), 132.7 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 183.4 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 827.2 ($C_{50}H_{38}N_2O_4S_3$+H^+), 544.2 ($C_{34}H_{26}NO_2S_2^+$), 487.2 ($C_{31}H_{22}NOS_2$-H^+), 262.4 ($C_{18}H_{14}S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 708 (m), 743 (s), 764 (s), 795 (m), 843 (w), 878 (s), 972 (w), 1026 (m), 1065 (w), 1088 (w), 1117 (w), 1167 (s), 1192 (m), 1223 (s), 1254 (m), 1304 (m), 1329 (w), 1350 (w), 1410 (m), 1452 (s), 1566 (m), 1595 (m), 2833 (w), 2930 (w), 3065 (w).

EA ber. für $C_{50}H_{38}N_2O_4S_3$ [826.2]: C 72.61, H 4.63, N 3.39, S 11.63; gef.: C 72.78, H 4.61, N 3.65, S 11.37.

4-((*Z*)-2-(3-(4-(7-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35j)



$C_{52}H_{35}N_5O_3S_3$

[873.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:2 zu 1:5. Somit konnten 312 mg (0.357 mmol, 71 %) des Produktes **35j** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 149 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.84 (s, 3 H), 5.53 (s, 2 H), 5.63 (s, 2 H), 6.76 (s, 1 H), 6.88 – 6.93 (m, 3 H), 7.18 – 7.34 (m, 8 H), 7.38 – 7.40 (m, 2 H), 7.50 – 7.53 (m, 4 H), 7.69 – 7.72 (m, 1 H), 7.76 – 7.81 (m, 3 H), 7.88 – 7.91 (m, 4 H), 8.09 – 8.12 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.0 (CH), 111.7 (CH), 114.1 (CH), 114.7 (CH), 118.9 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 125.97 (CH), 126.02 (CH), 127.3 (CH),127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.1 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 132.7 (CH), 132.8 (CH), 132.9 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.5 (CH), 135.2 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 153.7 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

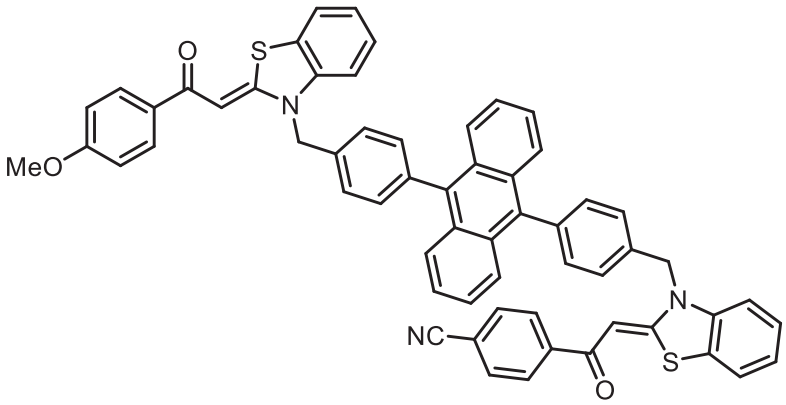
MALDI-TOF (*m/z*): 874.3 ($C_{52}H_{35}N_5O_3S_3$+H^+), 314.2 ($C_{20}H_{14}N_2S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 633 (m), 642 (m), 675 (m), 694 (s), 721 (s), 746 (s), 766 (m), 800 (w), 829 (m), 843 (m), 881 (s), 949 (m), 982 (m), 997 (w), 1022 (m), 1066 (m), 1092 (m), 1119 (m), 1167 (s), 1194 (m), 1229 (m), 1256 (m), 1308 (m), 1331 (m), 1366 (m), 1408 (m), 1439 (s), 1454 (s), 1464 (s), 1557 (m), 1593 (m), 1697 (w), 2228 (w), 2839 (w), 2934 (w), 2976 (w), 3057 (w), 3238 (w), 3257 (w), 3311 (w), 3339 (w), 3389 (w), 3402 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 272 (51800), 387 (34400).

EA ber. für $C_{52}H_{35}N_5O_3S_3$ [873.2]: C 71.46, H 4.04, N 8.01, S 11.00; gef.: C 71.13, H 3.81, N 8.03, S 11.27.

4-((*Z*)-2-(3-(4-(10-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)anthracen-9-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35k)



$C_{60}H_{41}N_3O_3S_2$

[915.26]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS5**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 101 mg (0.110 mmol, 28 %) des Produktes **35k** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 165 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.35.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 1:1): δ 3.58 (s, 3 H), 5.73 (s, 2 H), 5.83 (s, 2 H), 6.89 – 6.94 (m, 4 H), 7.02 – 7.07 (m, 1 H), 7.25 – 7.33 (m, 3 H), 7.40 – 7.53 (m, 10 H), 7.55 – 7.68 (m, 8 H), 7.72 – 7.81 (m, 3 H), 7.93 – 7.96 (m, 3 H), 8.06 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1 H), 8.13 – 8.18 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 1:1): δ 50.7 (CH_2), 52.7 (CH_2), 55.2 (CH_3), 67.6 (C_{quart}), 87.0 (CH), 87.4 (CH), 111.1 (CH), 112.0 (CH), 114.1 (CH), 117.9 (CH), 120.5 (CH), 120.7 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.4 (C_{quart}), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 124.7 (CH), 125.9 (CH), 125.97 (CH), 126.02 (CH), 126.3 (CH), 127.2 (CH), 127.36 (CH), 127.39 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 130.6 (CH), 132.46 (C_{quart}), 132.53 (CH), 132.7 (CH), 132.8 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 137.18 (C_{quart}), 137.20 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 157.7 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 163.46 (C_{quart}), 163.53 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}), 184.8 (C_{quart}).

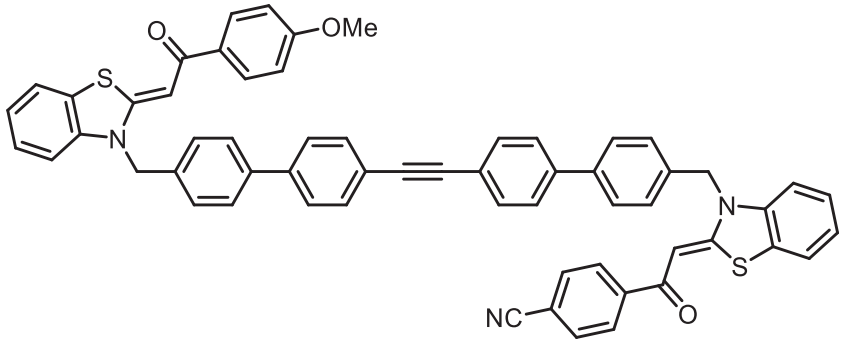
MALDI-TOF (*m/z*): 916.3 ($C_{60}H_{41}N_3O_3S_2$+H^+), 638.2 ($C_{44}H_{32}NO_2S^+$), 356.2 ($C_{28}H_{20}^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (m), 673 (m), 698 (m), 721 (m), 739 (m), 768 (s), 799 (w), 876 (m), 943 (m), 980 (w), 1022 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1111 (m), 1169 (s), 1196 (m), 1227 (m), 1254 (m), 1294 (w), 1308 (m), 1331 (m), 1354 (w), 1393 (m), 1408 (m), 1441 (m), 1468 (s), 1564 (m), 1593 (m), 1653 (w), 1663 (w), 1699 (w), 2835 (w), 2893 (w), 3026 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 257 (73000), 391 (25000).

EA ber. für $C_{60}H_{41}N_3O_3S_2$ [915.3]: C 78.66, H 4.51, N 4.59, S 7.00; gef.: C 78.42, H 4.66, N 4.34, S 7.24.

4-((*Z*)-2-(3-((4'-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35l)



$C_{60}H_{41}N_3O_3S_2$

[915.26]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 277 mg (0.303 mmol, 61 %) des Produktes **35l** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 80 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.46.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.54 (s, 2 H), 5.63 (s, 2 H), 6.78 (s, 1 H), 6.89 – 6.94 (m, 4 H), 7.20 – 7.40 (m, 11 H), 7.44 – 7.60 (m, 12 H), 7.69 – 7.79 (m, 3 H), 7.89 – 7.96 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 60.9 (C_{quart}), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 90.3 (C_{quart}), 111.1 (CH), 111.7 (CH), 114.1 (CH), 118.9 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.2 (C_{quart}), 122.8 (CH), 123.1 (C_{quart}), 123.5 (CH), 123.7 (CH), 124.3 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (C_{quart}), 132.6 (CH), 132.7 (CH), 132.8 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 134.0 (CH), 135.3 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}).

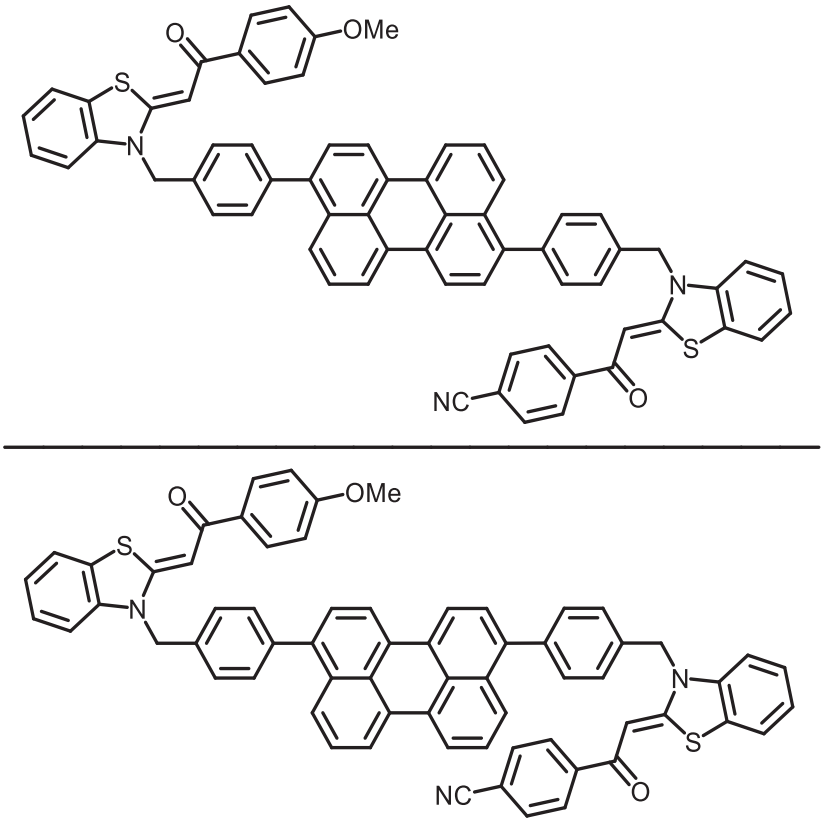
MALDI-TOF (*m/z*): 916 ($C_{60}H_{41}N_3O_3S+H^+$), 640 ($C_{44}H_{34}NO_2S^+$), 574 ($C_{39}H_{28}NO_2S^+$), 451, 358 ($C_{22}H_{16}NO_2S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 669 (m), 700 (m), 721 (m), 745 (m), 768 (m), 804 (m), 822 (m), 843 (m), 883 (m), 949 (m), 982 (w), 1022 (m), 1067 (m), 1092 (m), 1117 (m), 1167 (s), 1231 (m), 1256 (m), 1286 (w), 1310 (m), 1333 (m), 1348 (w), 1368 (m), 1400 (w), 1452 (s), 1468 (s), 1560 (m), 1593 (m), 3404 (w), 3420 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 273 (21600), 388 (17700).

EA ber. für $C_{60}H_{41}N_3O_3S_2$ [915.3]: C 78.66, H 4.51, N 4.59, S 7.00; gef.: C 78.94, H 4.49, N 4.76, S 6.78.

4-((*Z*)-2-(3-(4-(9-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)perylen-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35m)



$C_{66}H_{43}N_3O_3S_2$

[989.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:2 zu reinem Aceton zu Aceton + 3 % Methanol. Somit konnten 219 mg (0.221 mmol, 74 %) des Produktes **35m** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 165 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.53.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.84 (s, 3 H), 5.53 (s, 2 H), 5.62 (s, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 6.89 – 6.93 (m, 3 H), 7.18 – 7.40 (m, 10 H), 7.47 – 7.54 (m, 8 H), 7.69 – 7.81 (m, 7 H), 7.88 – 7.92 (m, 2 H), 8.09 – 8.13 (m, 1 H), 8.26 – 8.29 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.7 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.0 (CH), 111.7 (CH), 114.1 (CH), 114.7 (CH), 118.9 (CH), 121.3 (CH), 122.1 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 123.1 (C_{quart}), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 124.3 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 131.9 (C_{quart}), 132.7 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}).

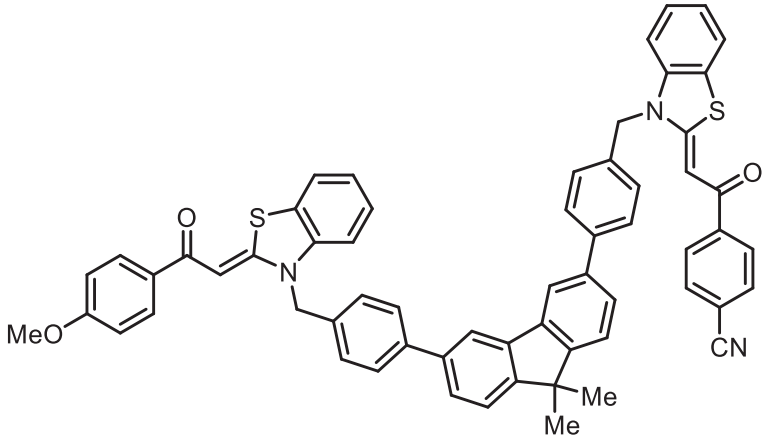
MALDI-TOF (*m/z*): 990 ($C_{66}H_{43}N_3O_3S_2$+H^+), 712 ($C_{50}H_{43}NO_2S^+$), 430 ($C_{34}H_{22}$), 341 ($C_{27}H_{17}$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606(m), 719 (m), 745 (m), 764 (s), 812 (m), 839 (m), 881 (s), 972 (w), 1022 (m), 1032 (m), 1067 (m), 1088 (m), 1111 (m), 1165 (s), 1194 (m), 1227 (m), 1254 (m), 1294 (m), 1308 (m), 1331 (m), 1350 (m), 1395 (m), 1406 (m), 1454 (s), 1466 (s), 1566 (m), 1593 (m), 2833 (w), 2872 (w), 2901 (w), 2932 (w), 2972 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (23300), 393 (18200).

EA ber. für $C_{66}H_{43}N_3O_3S_2$ [989.3]: C 80.06, H 4.38, N 4.24, S 6.48; gef.: C 80.37, H 4.71, N 3.89, S 6.20.

4-((*Z*)-2-(3-(4-(6-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-9,9-dimethyl-9*H*-fluoren-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35n)



$C_{61}H_{45}N_3O_3S_2$

[931.29]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 282 mg (0.303 mmol, 76 %) des Produktes **35n** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 115 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.17.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.58 (s, 6 H), 3.82 (s, 3 H), 5.59 (s, 2 H), 5.69 (s, 2 H), 6.83 (s, 1 H), 6.89 – 6.92 (m, 2 H), 6.99 (s, 1 H), 7.21 – 7.24 (m, 1 H), 7.26 – 7.31 (m, 1 H), 7.33 – 7.44 (m, 7 H), 7.48 – 7.61 (m, 4 H), 7.62 – 7.82 (m, 12 H), 7.91 – 7.95 (m, 2 H), 8.12 – 8.15 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 25.3 (CH_3), 49.4 (CH_2), 49.6 (CH_2), 55.6 (CH_3), 67.6 (CH), 74.7 (CH), 88.0 (CH), 88.4 (CH), 111.2 (CH), 111.9 (CH), 114.1 (CH), 114.6 (CH), 118.9 (CH), 121.4 (CH), 122.1 (C_{quart}), 123.1 (C_{quart}), 123.4 (CH), 123.6 (CH), 124.2 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 132.5 (CH), 132.6 (CH), 132.7 (CH), 132.9 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 134.8 (C_{quart}), 135.0 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 155.4 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

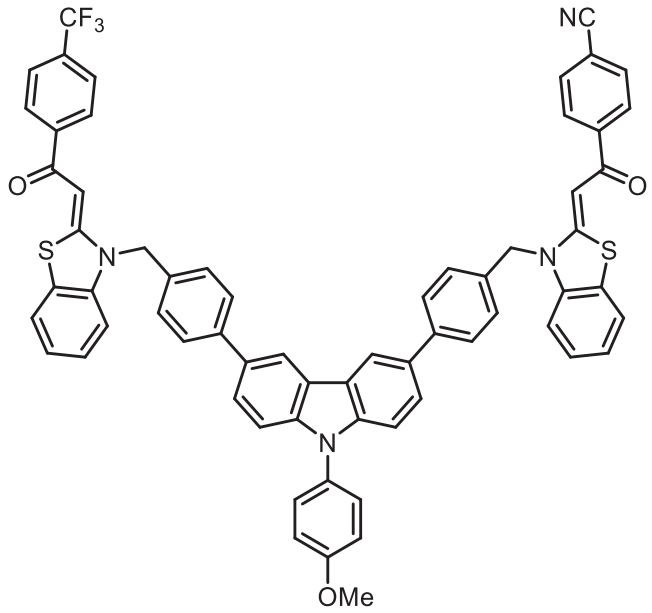
MALDI-TOF (*m/z*): 932.3 ($C_{61}H_{45}N_3O_3S_2$+H^+), 654.2 ($C_{45}H_{36}NO_2S^+$), 372.3 ($C_{29}H_{24}$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 623 (m), 669 (w), 694 (m), 721 (m), 745 (m), 766 (m), 816 (m), 843 (m), 881 (s), 949 (w), 984 (w), 1016 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1117 (m), 1142 (w), 1167 (s), 1196 (m), 1229 (m), 1256 (m), 1296 (m), 1308 (m), 1331 (m), 1358 (m), 1379 (m), 1406 (m), 1452 (s), 1560 (m), 1593 (m), 1697 (w), 2226 (w), 2839 (w), 2930 (w), 2965 (w), 3022 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 274 (44100), 328 (28600), 388 (30900).

EA ber. für $C_{61}H_{45}N_3O_3S_2$ [931.3]: C 78.60, H 4.87, N 4.51, S 6.88; gef.: C 78.27, H 4.80, N 4.79, S 6.99.

4-((*Z*)-2-(3-(4-(9-(4-Methoxyphenyl)-6-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35o)



$C_{65}H_{43}F_3N_4O_3S_2$

[1048.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 314 mg (0.282 mmol, 72 %) des Produktes **35o** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 101 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.19.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.93 (s, 3 H), 5.59 (s, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 6.73 – 6.78 (m, 1 H), 6.88 (d, ^3J = 4.6 Hz, 1 H), 7.07 – 7.17 (m, 9 H), 7.22 – 7.28 (m, 5 H), 7.34 – 7.40 (m, 8 H), 7.44 – 7.76 (m, 6 H), 8.07 – 8.13 (m, 3 H), 8.32 – 8.42 (m, 2 H), 8.51 – 8.59 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 50.6 (CH_2), 56.0 (CH_3), 88.25 (CH), 88.30 (CH), 111.5 (CH), 111.6 (CH), 112.3 (CH), 112.4 (CH), 112.8 (CH), 113.7 (CH), 114.7 (CH), 116.2 (CH), 116.3 (CH), 118.8 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.31 (C_{quart}), 123.34 (C_{quart}), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 124.6 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 129.39 (CH), 129.40 (CH), 129.6 (C_{quart}), 130.1 (CH), 130.3 (CH), 130.8 (C_{quart}), 131.8 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 132.75 (CH), 132.78 (CH), 135.09 (C_{quart}), 135.13 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}),

143.8 (C_{quart}), 160.2 (C_{quart}), 163.1 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 169.7 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}).

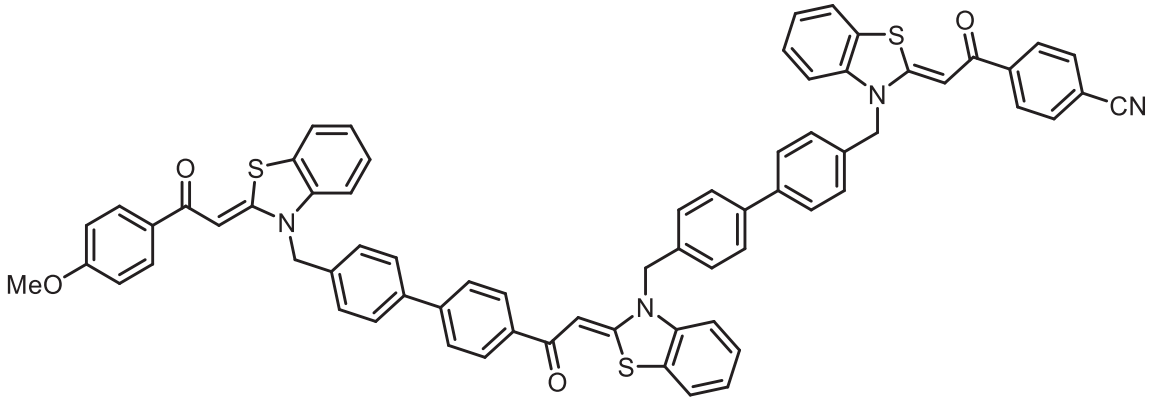
MALDI-TOF (*m/z*): 1048 ($C_{65}H_{43}F_3N_4O_3S_2^+$), 799 ($C_{51}H_{33}N_3O_3S_2^+$), 771 ($C_{49}H_{33}F_3N_2O_2S^+$), 728 ($C_{49}H_{34}N_3O_2S^+$), 692 ($C_{47}H_{36}N_2O_2S_2^+$), 451 ($C_{33}H_{25}NO^+$), 412 ($C_{23}H_{17}F_3NOS^+$), 378 ($C_{24}H_{14}N_2OS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 654 (w), 675 (w), 698 (m), 719 (m), 745 (m), 764 (m), 804 (m), 829 (m), 854 (m), 881 (s), 947 (m), 984 (w), 1015 (m), 1065 (m), 1092 (m), 1111 (m), 1123 (m), 1157 (m), 1233 (m), 1246 (m), 1271 (w), 1281 (w), 1292 (w), 1323 (s), 1362 (w), 1368 (m), 1404 (m), 1456 (s), 1512 (m), 1558 (w), 1562 (w), 1601 (w), 2228 (w), 2320 (w), 2359 (w), 2853 (w), 2926 (w), 2976 (w), 3065 (w), 3217 (w), 3275 (w), 3358 (w), 3516 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 255.5 (61200), 291.3 (44500), 395.0 (34000).

EA ber. für $C_{65}H_{43}F_3N_4O_3S_2$ [1048.3]: C 74.41, H 4.13, N 5.34, S 6.11; gef.: C 74.19, H 4.23, N 5.63, S 5.89.

4-((*Z*)-2-(3-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4'-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35p)



$C_{68}H_{48}N_4O_3S_3$

[1080.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 1:1 zu 1:2 zu 1:4 zu reinem Aceton + 2 % MeOH. Somit konnten 205 mg (0.190 mmol, 76 %) des Produktes **35p** in Form eines gelb-orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 119 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.53 (s, 2 H), 5.58 (s, 2 H), 5.63 (s, 2 H), 6.77 (s, 1 H), 6.84 (s, 1 H), 6.88 – 6.93 (m, 3 H), 7.20 – 7.40 (m, 15 H), 7.50 – 7.57 (m, 8 H), 7.68 – 7.80 (m, 5 H), 7.86 – 7.92 (m, 4 H), 8.09 – 8.13 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.2 (CH_2), 49.3 (CH_2), 49.4 (CH_2), 55.8 (CH_3), 88.1 (CH), 88.5 (CH), 111.2 (CH), 111.6 (CH), 111.9 (CH), 114.3 (CH), 114.8 (CH), 119.1 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 122.4 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 126.0 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (CH), 129.95 (CH), 130.00 (CH), 132.2 (CH), 132.90 (CH), 132.91 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 135.5 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 144.1 (C_{quart}), 161.8 (C_{quart}), 162.9 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}), 182.3 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}), 183.7 (C_{quart}).

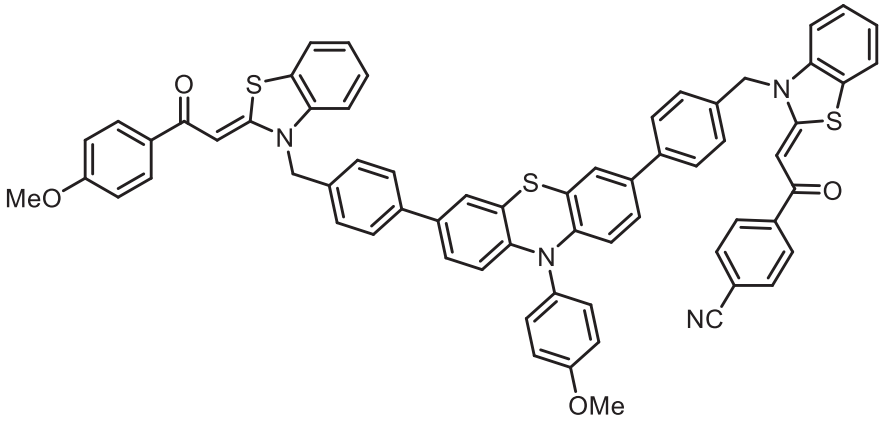
MALDI-TOF (*m/z*): 1081.2 ($C_{68}H_{48}N_4O_3S_3$+H^+), 803.3 ($C_{52}H_{39}N_2O_3S_2^+$), 775.3 ($C_{50}H_{34}N_3O_2S_2^+$), 451.2 ($C_{31}H_{17}NOS^+$), 327.3 ($C_{21}H_{13}NOS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 644 (m), 675 (m), 696 (m), 719 (m), 745 (m), 766 (m), 802 (w), 820 (m), 843 (m), 881 (s), 928 (w), 951 (w), 984 (w), 1005 (m), 1022 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1117 (m), 1136 (w), 1165 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1256 (m), 1296 (m), 1308 (m), 1331 (m), 1350 (m), 1402 (m), 1423 (m), 1454 (s), 1553 (m), 1564 (m), 1593 (m), 1661 (w), 1703 (w), 2833 (w), 2856 (w), 2899 (w), 2916 (w), 2972 (w), 3026 (w), 3053 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 272 (60000), 391 (17000).

EA ber. für $C_{68}H_{48}N_4O_3S_3$ [1080.2]: C 75.53, H 4.85, N 4.52, S 8.89; gef.: C 75.46, H 4.92, N 4.91, S 8.93.

4-((*Z*)-2-(3-(4-(10-(4-Methoxyphenyl)-7-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35q)



$C_{65}H_{46}N_4O_4S_3$

[1042.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:4 zu reinem Aceton + 2 % MeOH. Somit konnten 143 mg (0.137 mmol, 55 %) des Produktes **35q** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 141 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.15.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d$_6$): δ 2.13 (s, 3 H), 3.80 (s, 3 H), 5.65 (s, 2 H), 5.73 (s, 2 H), 6.19 – 6.24 (m, 1 H), 6.95 – 7.04 (m, 3 H), 7.10 – 7.45 (m, 7 H), 7.51 – 7.67 (m, 19 H), 7.92 – 8.00 (m, 4 H), 8.15 – 8.18 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d$_6$): δ 47.9 (CH_2), 48.5 (CH_2), 55.3 (CH_3), 55.8 (CH_3), 73.5 (CH), 81.4 (CH), 87.2 (CH), 87.8 (CH), 110.9 (CH), 111.6 (CH), 113.0 (CH), 118.6 (CH), 122.5 (C_{quart}), 122.8 (C_{quart}), 122.9 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.2 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.0 (CH), 132.1 (CH), 132.5 (C_{quart}), 133.4 (CH), 134.3 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 161.5 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 180.9 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}).

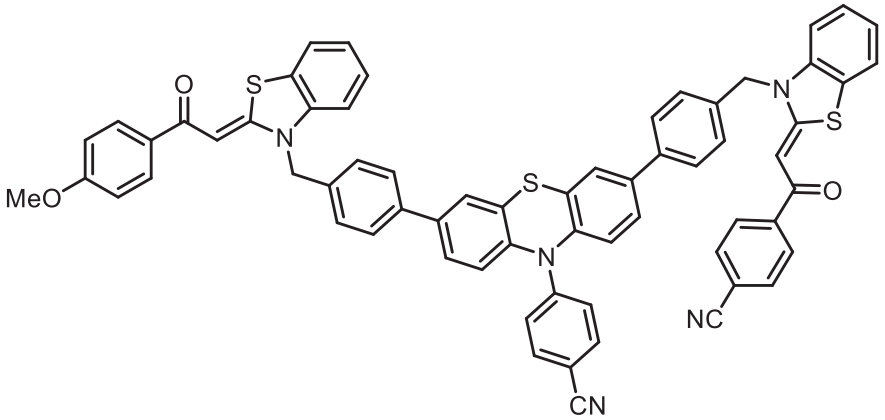
MALDI-TOF (*m/z*): 1042 ($C_{65}H_{46}N_4O_4S_3^+$), 856 ($C_{53}H_{34}N_3O_3S_3^+$), 732 ($C_{47}H_{30}N_3O_2S_2^+$), 574 ($C_{37}H_{22}N_2OS_2^+$), 485 ($C_{33}H_{27}NOS^+$), 369 ($C_{23}H_{17}N_2OS^+$), 279 ($C_{16}H_{11}N_2OS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 694 (s), 719 (s), 745 (m), 766 (m), 810 (m), 841 (m), 880 (m), 907 (w), 924 (w), 949 (w), 982 (w), 997 (w), 1024 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1117 (m), 1167 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1256 (m), 1296 (m), 1306 (m), 1331 (m), 1379 (w), 1406 (w), 1437 (m), 1464 (s), 1557 (m), 1591 (m), 2224 (w), 2837 (w), 2857 (w), 2924 (w), 3223 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 271 (68800), 388 (14000).

EA ber. für $C_{65}H_{46}N_4O_4S_3$ [1042.3]: C 74.83, H 4.44, N 5.37, S 9.22; gef.: C 75.25, H 4.40, N 5.56, S 9.23.

4-(3-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-Cyanophenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-7-(4-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin-10-yl)benzonitril (35r)



$C_{71}H_{43}N_5O_3S_3$

[1038.27]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS11**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:2 zu reinem Aceton. Somit konnten 153 mg (0.145 mmol, 58 %) des Produktes **35r** in Form eines gelb-orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 132 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.23.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d$_6$): δ 3.80 (s, 3 H), 5.68 (s, 2 H), 5.70 (s, 2 H), 6.90 – 6.99 (m, 7 H), 7.20 – 7.39 (m, 6 H), 7.49 – 7.66 (m, 16 H), 7.75 – 7.96 (m, 6 H), 8.06 – 8.17 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d$_6$): δ 55.2 (CH_2), 55.4 (CH_2), 55.9 (CH_3), 73.6 (CH), 81.4 (CH), 86.3 (CH), 87.8 (CH), 110.8 (CH), 111.0 (CH), 113.6 (CH), 114.9 (CH), 119.1 (CH), 122.6 (C_{quart}), 122.7 (C_{quart}), 123.0 (C_{quart}), 125.9 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 131.2 (CH), 131.35 (CH), 131.44 (CH), 131.5 (CH), 131.6 (C_{quart}), 132.0 (CH), 132.06 (CH), 132.10 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 133.4 (CH), 134.3 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 143.2 (C_{quart}), 155.8 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 180.0 (C_{quart}), 182.4 (C_{quart}).

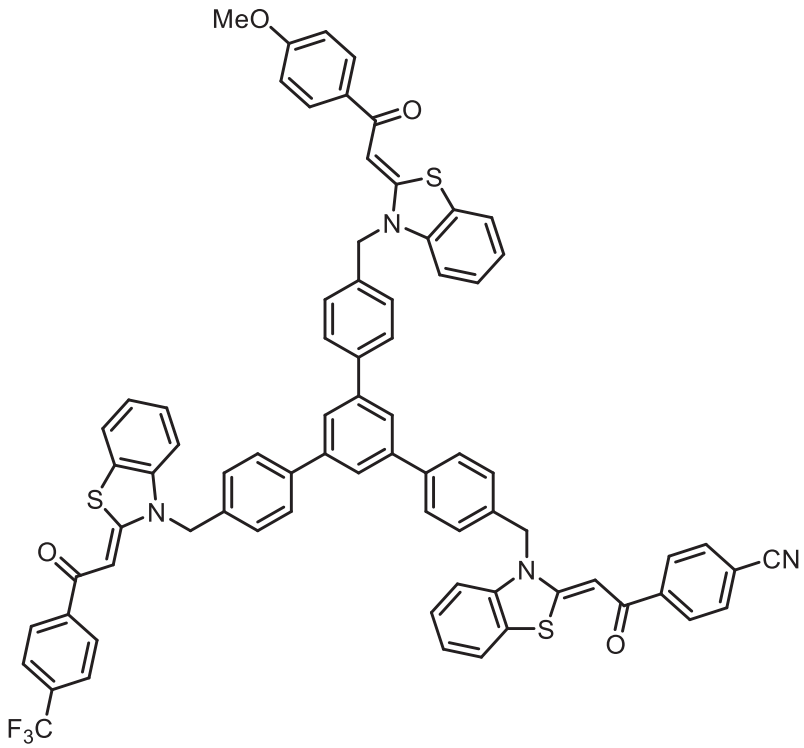
MALDI-TOF (m/z): 1038 ($C_{71}H_{43}N_5O_3S_3^+$), 985 ($C_{63}H_{43}N_3O_3S_3^+$), 703 ($C_{47}H_{31}N_2OS_2^+$), 574 ($C_{37}H_{22}N_2OS_2^+$), 374 ($C_{23}H_{19}NO_2S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 638 (m), 657 (w), 694 (s), 721 (s), 746 (m), 824 (m), 881 (m), 924 (w), 947 (w), 997 (w), 1024 (m), 1069 (m), 1092 (m), 1119 (m), 1169 (s), 1231 (m), 1260 (m), 1320 (m), 1362 (w), 1404 (m), 1437 (m), 1460 (s), 1504 (m), 1558 (m), 1568 (m), 1593 (m), 1699 (w), 2216 (w), 2918 (w), 2930 (w), 2974 (w), 3053 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 269 (44800), 391 (56300).

EA ber. für $C_{71}H_{43}N_5O_3S_3$ [1038.3]: C 75.19, H 4.17, N 6.75, S 9.26; gef.: C 75.27, H 4.20, N 6.60, S 9.33.

6.14.2 4-((*Z*)-2-(3-((4''-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-5'-(4-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethyliden)benzo[d]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35s)



$C_{75}H_{51}F_3N_4O_4S_3$

[1224.30]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.137 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) dreifach boryliertes Benzol **31r**, 0.135 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Methoxy-substituiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5d**, 0.017 g (0.050 Äq., 0.015 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 0.391 g (3.00 Äq., 1.20 mmol) Cäsiumcarbonat vorgelegt, in 3 mL trockenem 1,4-Dioxan und 1 mL Ethanol gelöst und der Reaktionsansatz bei 120 °C 2 h lang gerührt. Danach wurden 0.134 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Cyano-substituiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5cg** und der Reaktionsansatz bei 120 °C 3 h lang zum Rückfluss erhitzt. Schließlich wurden 0.147 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Trifluormethyl-substituiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5cb** hinzugegeben und der Ansatz bei 120 °C 12 h lang gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1,4-Dioxan in einen Rundkolben überführt und an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:1 zu 1:3 zu reinem Aceton zu reinem Aceton + 2 % MeOH gereinigt. Das Produkt wurde mehrfach mit *n*-Hexan suspendiert, gefolgt von einer

weiteren säulenchromatographischen Reinigung mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Dichlormethan/Aceton 2:1:1. Somit konnten 303 mg (0.247 mmol, 50 %) des Produktes **35s** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 98 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.50.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.83 (s, 3 H), 5.51 (s, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 5.61 (s, 2 H), 6.74 (s, 1 H), 6.87 – 6.91 (m, 4 H), 7.17 – 7.31 (m, 11 H), 7.33 – 7.39 (m, 4 H), 7.49 – 7.52 (m, 6 H), 7.67 – 7.73 (m, 3 H), 7.74 – 7.79 (m, 8 H), 7.85 – 7.90 (m, 2 H), 8.08 – 8.13 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.0 (CH_2), 49.1 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.26 (CH), 88.31 (CH), 110.9 (CH), 111.5 (CH), 111.6 (CH), 114.1 (CH), 114.7 (C_{quart}), 118.8 (CH), 122.2 (C_{quart}), 122.26 (C_{quart}), 122.31 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.31 (CH), 123.34 (CH), 123.6 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 124.3 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.7 (C_{quart}), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 132.1 (q, $^3J_{CF}$ = 3.8 Hz, CF_3), 132.70 (CH), 132.74 (CH), 132.8 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.8 (CH), 135.1 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

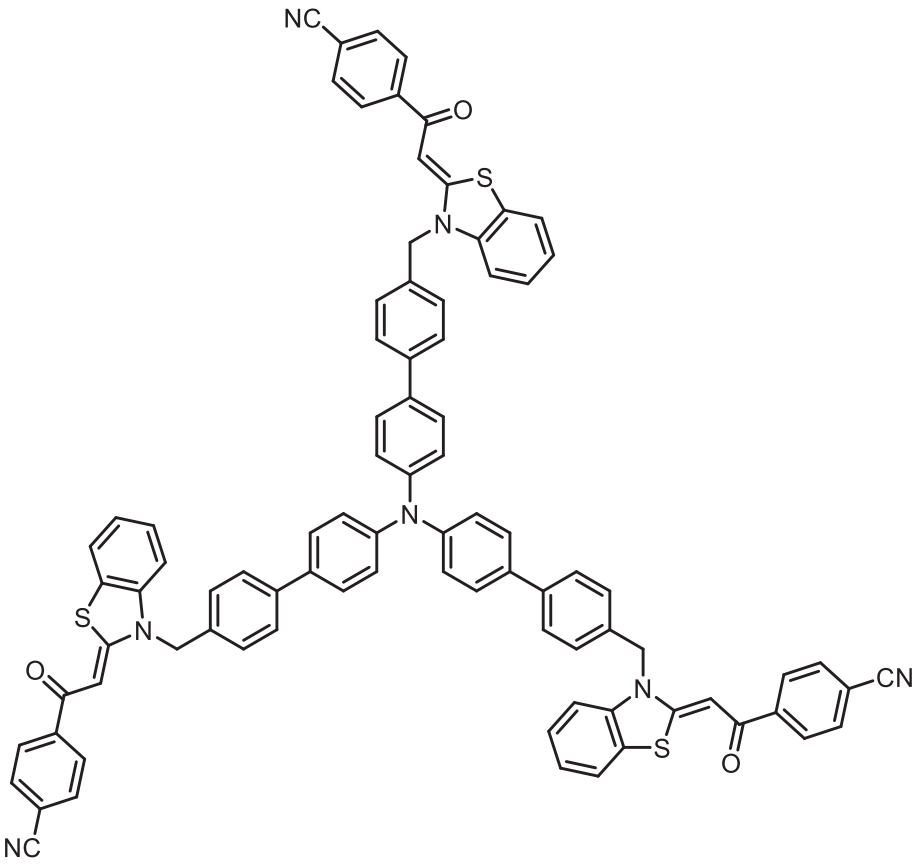
MALDI-TOF (*m/z*): 1225 ($C_{75}H_{51}F_3N_4O_4S_3$+H^+), 665 ($C_{43}H_{30}F_3NOS^+$), 495 ($C_{35}H_{29}NS^+$), 345 ($C_{27}H_{21}^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 635 (m), 654 (m), 694 (m), 721 (m), 745 (m), 770 (m), 802 (m), 822 (m), 854 (m), 880 (s), 949 (m), 964 (w), 1015 (m), 1067 (s), 1092 (s), 1111 (s), 1165 (s), 1231 (m), 1258 (m), 1312 (m), 1323 (s), 1368 (m), 1454 (s), 1464 (s), 1514 (w), 1558 (w), 1593 (w), 2928 (w), 2976 (w), 3343 (w), 3368 (w), 3381 (w), 3406 (w), 3424 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 269 (44800), 391 (56300).

EA ber. für $C_{75}H_{51}F_3N_4O_4S_3$ [1224.3]: C 73.51, H 4.05, N 4.57, S 7.85; gef.: C 73.61, H 4.05, N 4.41, S 7.63.

6.14.3 4,4',4''-((2*Z*,2'*Z*,2''*Z*)-2,2',2''-(((Nitrilotris([1,1'-biphenyl]-4',4-diyl))tris(methylen))-tris(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))tris(acetyl))tribenzonitril (35t)



$C_{87}H_{57}N_7O_3S_3$

[1343.37]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.187 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) des Triboronsäureesters **31s** und 0.446 g (3.33 Äq., 1.00 mmol) des Cyano-Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5cg** zusammen mit dem Katalysatorsystem, bestehend aus 0.058 g (16.7 mol%, 0.050 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 0.391 g (4.00 Äq., 1.20 mmol) Cäsiumcarbonat, vorgelegt und 5 ml 1,4-Dioxan und 2 ml Ethanol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C 5 h lang gerührt. Das Rohprodukt wurde anschließend an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt. Es wurden Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton in den Verhältnissen 3:1, gefolgt von 2:1, 1:1 und 1:2 verwendet. Zuletzt wurden dem Eluenten 7 % Methanol beigesetzt. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad mehrfach suspendiert und abdekantiert. Anschließend wurde das Produkt aus *n*-Hexan umkristallisiert und bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 0.270 g (0.201 mmol, 67 %) des Produktes **35t** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 197 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.50.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.59 (s, 6H), 6.85 – 6.91 (m, 2 H), 6.97 – 7.03 (m, 7 H), 7.20 – 7.28 (m, 9 H), 7.32 – 7.37 (m, 6 H), 7.38 – 7.44 (m, 9 H), 7.47 – 7.52 (m, 6 H), 7.71 – 7.76 (m, 6 H), 8.05 – 8.10 (m, 6 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.2 (CH_2), 88.3 (CH), 111.5 (CH), 114.7 (C_{quart}), 116.8 (C_{quart}), 122.4 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 126.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.3 (CH), 132.7 (CH), 133.0 (CH), 133.3 (CH), 135.0 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 163.3 (C_{quart}), 181.9 (C_{quart}).

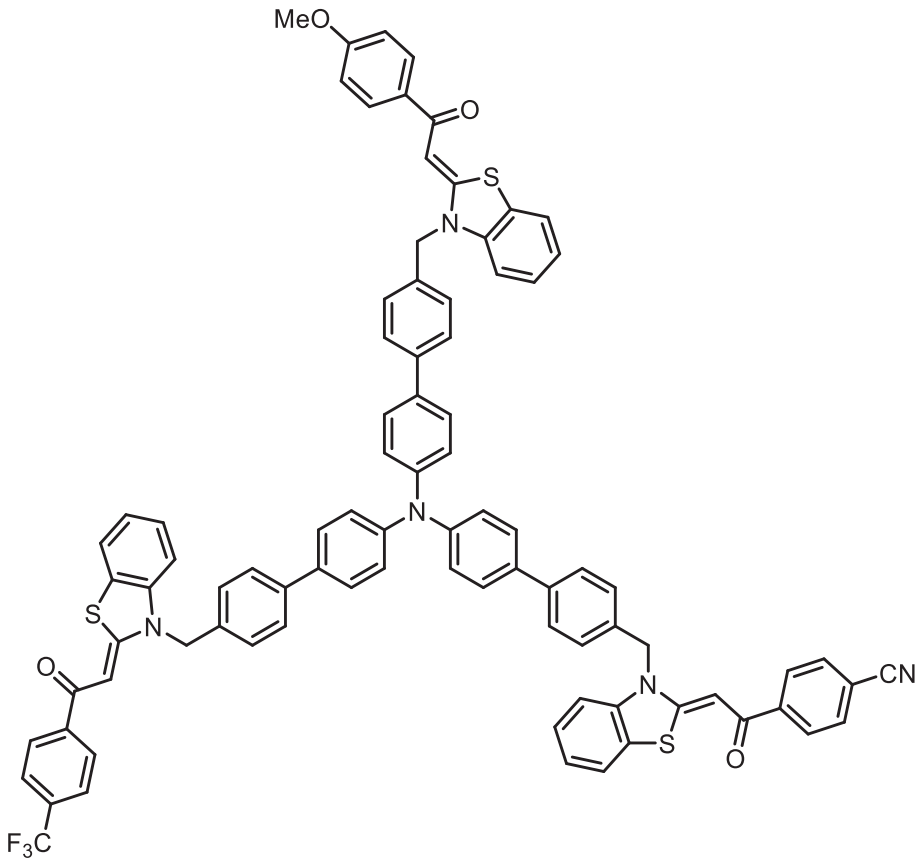
MALDI-TOF (*m/z*): 1112.4, ($C_{72}H_{48}N_4O_3S_3^+$), 1066.3 ($C_{71}H_{48}N_5O_2S_2^+$), 1014.3 ($C_{68}H_{47}N_4O_2S_2$-H^+), 939.3 ($C_{63}H_{44}N_3O_2S_2$+H^+), 836.0, 789.3 ($C_{55}H_{39}N_2OS^+$), 716.3, 638.6, 569.2, 512.3 ($C_{39}H_{30}N^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 632 (w), 640 (w), 683 (w), 700 (m), 719 (m), 745 (m), 762 (m), 808 (w), 818 (w), 853 (w), 881 (m), 926 (w), 949 (w), 972 (w), 1005 (w), 1016 (w), 1042 (w), 1069 (w), 1092 (w), 1117 (w), 1142 (w), 1159 (w), 1177 (m), 1196 (m), 1227 (w), 1265 (w), 1294 (m), 1323 (m), 1398 (m), 1456 (s), 1558 (w), 1597 (w), 2226 (w), 3034 (w), 3115 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 271.5, 400.7 (18400).

EA ber. für $C_{87}H_{57}N_7O_3S_3$ [1343.4]: C 77.71, H 4.27, N 7.29, S 7.15; gef.: C 77.62, H 4.02, N 7.13, S 7.26.

6.14.4 4-((*Z*)-2-(3-((4'-((4'-(((*Z*)-2-(2-(4-Methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)-benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)(4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35u)



$C_{87}H_{60}F_3N_5O_4S_3$

[1391.38]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.312 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) Triboronsäureesters **31s** und 0.226 g (1.00 Äq., 0.501 mmol) Methoxy-Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5d** zusammen mit dem Katalysatorsystem, bestehend aus 0.029 g (5.00 mol%, 0.025 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0.652 g (4.00 Äq., 2.00 mmol) Cäsiumcarbonat, vorgelegt und 5 mL 1,4-Dioxan und 2 mL Ethanol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120 °C 2 h langgerührt. Anschließend wurden 0.223 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) des Cyano-Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5cg** im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 120°C 3 h lang gerührt. Dann wurden 0.244 g (1.00 Äq., 0.499 mmol) des Trifluormethyl-Aroyl-*S,N*-Ketenacetals **5cb** im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben, und bei 120 °C 12 h lang gerührt Das Rohprodukt wurde anschließend an Celite® adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt. Es wurden Eluenten bestehend

aus *n*-Hexan/Aceton in den Verhältnissen 4:1, gefolgt von 3:1, 2:1 und 1:1 verwendet. Zuletzt wurden dem Eluenten 5 % Methanol beigesetzt. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet, mehrfach im Ultraschallbad suspendiert und abdekantiert. Anschließend wurde das Produkt bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 381 mg (0.274 mmol, 55 %) des Produktes **35u** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 230 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.37.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.83 (s, 3 H), 5.52 (s, 2 H), 5.59 – 5.63 (m, 4 H), 6.74 (s, 1 H), 6.86 – 6.92 (m, 5 H), 6.97 – 7.03 (m, 5 H), 7.19 – 7.39 (m, 15 H), 7.40 – 7.46 (m, 6 H), 7.48 – 7.54 (m, 6 H), 7.61 (dd, ^3J = 8.5 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 1 H), 7.67 – 7.72 (m, 3 H), 7.73 – 7.78 (m, 3 H), 8.85 – 8.91 (m, 2 H), 8.07 – 8.14 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.0 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 87.9 (CH), 88.3 (CH), 111.0 (CH), 111.5 (CH), 111.6 (CH), 114.1 (CH), 114.7 (C_{quart}), 116.8 (C_{quart}), 118.8 (C_{quart}), 122.2 (C_{quart}), 122.3 (C_{quart}), 123.1 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 124.5 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.6 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (C_{quart}), 129.8 (CH), 132.7 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 132.8 (CH), 132.8 (CH), 133.0 (C_{quart}), 133.1 (CH), 133.3 (CH), 135.2 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 146.1 (C_{quart}), 146.9 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}), 182.5 (C_{quart}), 183.5 (C_{quart}).

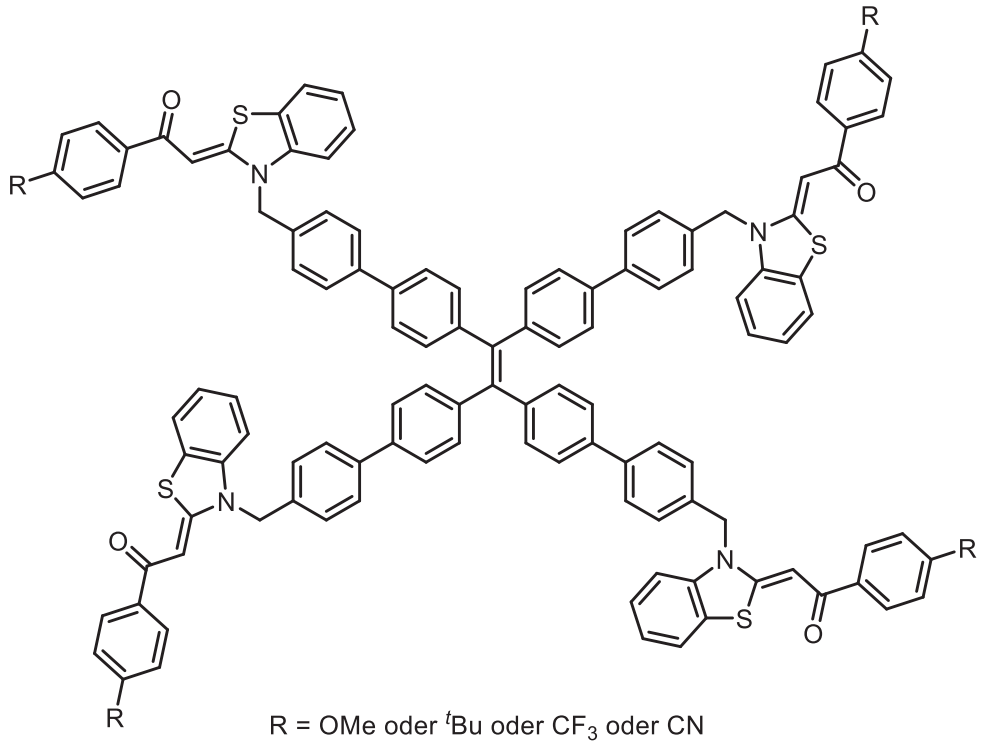
MALDI-TOF (*m/z*): 1326.5, 1152.4, 1114.4 ($C_{71}H_{51}F_3N_3O_3S_2^+$), 1066.4 ($C_{69}H_{48}F_3N_5O_4$-$H^+$), 1014.3 ($C_{68}H_{47}N_4O_2S_2$-$H^+$), 939.3 ($C_{63}H_{44}N_3O_2S_2$ + H^+), 836.1, 832.3 ($C_{55}H_{39}F_3N_2OS^+$), 789.3 ($C_{55}H_{39}N_3OS^+$), 700.3, 512.3 ($C_{39}H_{30}N^+$), 451.2, 406.4, 374.3 350.3.

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 679 (w), 704 (m), 718 (m), 743 (s), 764 (m), 806 (m), 818 (m), 841 (m), 881 (s), 924 (w), 949 (w), 982 (w), 1005 (m), 1067 (m), 1090 (m), 1113 (m), 1165 (s), 1196 (m), 1227 (m), 1258 (m), 1294 (m), 1310 (m), 1323 (s), 1398 (m), 1454 (s), 1558 (m), 1568 (w), 1597 (m), 2226 (w), 2776 (w), 2835 (w), 2874 (w), 2901 (w), 3674 (w), 3688 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 266.5, 386.7 (8700).

EA ber. für $C_{87}H_{60}F_3N_5O_4S_3$ [1391.4]: C 75.03, H 4.34, N 5.03, S 6.91; gef.: C 74.88, H 4.41, N 5.22, S 7.02.

6.14.5 4-((*Z*)-2-(3-((4'-(1-(4'-(((*Z*)-2-(2-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4'-(((*Z*)-2-(2-(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-(4'-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)ethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (35v)



R = OMe oder ^{t}Bu oder CF_3 oder CN

$C_{121}H_{88}F_3N_5O_5S_4$

[1876.57]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.418 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) tetraboryliertes Tetraphenylethen **31t**, 0.226 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) Methoxy-substituiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5d**, 0.087 g (0.150 Äq., 0.075 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 0.544 g (4.00 Äq., 2.00 mmol) Cäsiumcarbonat vorgelegt, in 6 mL/mmol trockenem 1,4-Dioxan und 2 mL/mmol Ethanol gelöst und der Reaktionsansatz bei 120 °C 2 h lang gerührt. Danach wurden 0.239 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) *tert*-Butyl-substituiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5k** zugegeben und der Reaktionsansatz bei 120 °C 2 h lang zum Rückfluss erhitzt. Es folgte die Zugabe von 0.223 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) Cyano-substituiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5cg**. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 120 °C 2 h lang gerührt. Schließlich wurden 0.245 g (1.00 Äq.,

0.500 mmol) Trifluormethyl-substituiertes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5cb** hinzugegeben und der Ansatz bei 120 °C 14 h lang gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1,4-Dioxan in einen Rundkolben überführt und an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:1 zu reinem Aceton. Somit konnten 735 mg (0.392 mmol, 78 %) des Produktes **35v** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 109 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.50.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.35 (s, 9 H), 3.84 (s, 3 H), 5.54 (s, 2 H), 5.55 (s, 2 H), 5.63 (s, 2 H), 5.64 (s, 2 H), 6.78-6.79 (m, 2 H), 6.89 – 6.99 (m, 9 H), 7.08 – 7.11 (m, 1 H), 7.23 – 7.47 (m, 31 H), 7.50 – 7.54 (m, 9 H), 7.70 – 7.75 (m, 4 H), 7.77 – 7.92 (m, 8 H), 8.10 – 8.15 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 35.3 (CH_3), 49.0 (CH_2), 49.07 (CH_2), 49.13 (CH_2), 49.2 (CH_2), 55.7 (CH_3), 87.9 (CH), 88.28 (CH), 88.29 (CH), 88.4 (CH), 111.1 (CH), 111.2 (CH), 111.6 (CH), 111.7 (CH), 114.1 (CH), 114.7 (C_{quart}), 121.9 (CH), 122.1 (CH), 122.2 (CH), 122.3 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 123.36 (CH), 123.39 (CH), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 124.2 (CH), 124.3 (CH), 125.8 (CH), 125.8 (C_{quart}), 126.0 (C_{quart}), 126.8 (C_{quart}), 127.35 (CH), 127.42 (CH), 127.68 (CH), 127.73 (CH), 127.86 (CH), 127.89 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.1 (C_{quart}), 128.3 (C_{quart}), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (C_{quart}), 129.50 (CH), 129.51 (CH), 129.8 (CH), 130.9 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 131.8 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 132.0 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 132.4 (CH), 132.7 (CH), 132.75 (CH), 132.78 (CH), 132.9 (CH), 133.1 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 139.0 (C_{quart}), 139.9 (C_{quart}), 140.57 (C_{quart}), 140.59 (C_{quart}), 140.63 (C_{quart})140.74 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.9 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 154.6 (C_{quart}), 161.7 (C_{quart}), 161.9 (C_{quart}), 162.7 (C_{quart}), 163.2 (C_{quart}), 163.3(C_{quart}), 166.8 (C_{quart}), 182.1 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}), 183.6 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

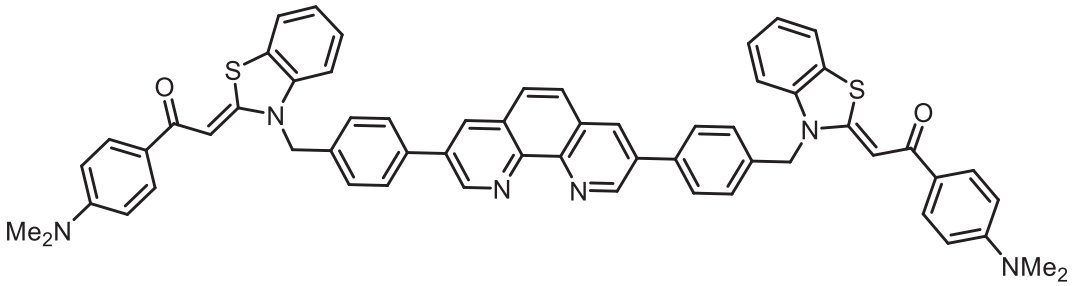
MALDI-TOF (*m/z*): 890 ($C_{57}H_{40}F_3N_2OS_2^+$), 746 ($C_{54}H_{36}NOS^+$), 688 ($C_{54}H_{32}^+$), 510 ($C_{40}H_{30}^+$), 451 ($C_{29}H_{24}NO_2S^+$), 400 ($C_{26}H_{28}NOS^+$), 339 ($C_{22}H_{13}NO^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 657 (m), 694 (m), 721 (m), 746 (m), 768 (m), 797 (w), 822 (m), 881 (s), 926 (w), 949 (m), 982 (m), 1005 (m), 1042 (w), 1067 (m), 1092 (m), 1113 (m), 1117 (m), 1146 (m), 1167 (m), 1231 (m), 1256 (w), 1310 (m), 1325 (m), 1369 (m), 1439 (s), 1452 (s), 1557 (m), 1593 (m), 2874 (w), 2936 (w), 2974 (w), 3026 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 384 (22500).

EA ber. für $C_{121}H_{88}F_3N_5O_5S_4$ [1876.6]: C 77.42, H 4.73, N 3.73, S 6.83; gef.: C 77.69, H 5.02, N 3.62, S 6.83.

6.14.6 (2*Z*,2'*Z*)-2,2'-((((1,10-Phenanthrolin-3,8-diyl)bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on) (35w)



$C_{60}H_{48}N_6O_2S_2$

[948.33]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.278 g. (2.00 Äq., 0.600 mmol) Dimethylamino-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5b** und 0.058 g (0.020 Äq., 0.050 mmol). Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) vorgelegt und in 3 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 0.680 mL (20.0 Äq., 5.00 mmol) Triethylamin sowie 0.145 mL (4.00 Äq., 1.00 mmol) Pinakolboran hinzugegeben und der Reaktionsansatz bei 100 °C 20 h lang zum Rückfluss erhitzt. Es folgte die Zugabe von 0.085 g (1.00 Äq., 0.250 mmol) 3,7-Dibrom-1,10-Phenanthrolin (**30p**) und 0.408 g (6.00 Äq., 1.50 mmol) Cäsiumcarbonat und 1 mL MeOH. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 100 °C 22 h lang gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 1,4-Dioxan in einen Rundkolben überführt und an Celite® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt mit einem Eluenten aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:2 zu 1:4 zu Aceton zu Aceton + 2 % MeOH. Anschließend wurde das Produkt mehrfach mit *n*-Hexan suspendiert. Somit konnten 116 mg (0.122 mmol, 49 %) des Produktes **35w** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 166 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 1:1): 0.19.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 2.98 (s, 12 H), 5.54 (s, 2 H), 5.56 (s, 2 H), 6.70 (d, ^3J = 8.4 Hz, 4 H), 6.77 – 6.81 (m, 4 H), 7.17 – 7.25 (m, 5 H), 7.33 – 7.40 (m, 3 H), 7.54 – 7.55 (m, 3 H), 7.74 – 7.77 (m, 2 H), 7.81 – 7.85 (m, 5 H), 8.01 (s, 2 H), 8.83 (d, ^4J = 2.5 Hz, 2 H), 9.15 (s, 2 H).

^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d$_6$): δ 39.8 (CH_3), 39.9 (CH_3), 47.4 (CH_2), 87.0 (CH), 110.3 (CH), 110.7 (CH), 111.0 (CH), 113.9 (C_{quart}), 116.9 (C_{quart}), 119.5 (C_{quart}), 120.4 (C_{quart}), 122.2 (CH), 122.4 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 127.1 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.6 (C_{quart}), 130.7 (CH), 131.6 (CH), 131.9 (CH), 135.1 (C_{quart}), 137.7 (CH), 139.6 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 150.6 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}), 153.0 (C_{quart}), 154.1 (C_{quart}), 159.3 (C_{quart}), 167.3 (C_{quart}), 182.6 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 949 ($C_{60}H_{48}N_6O_2S + H^+$).

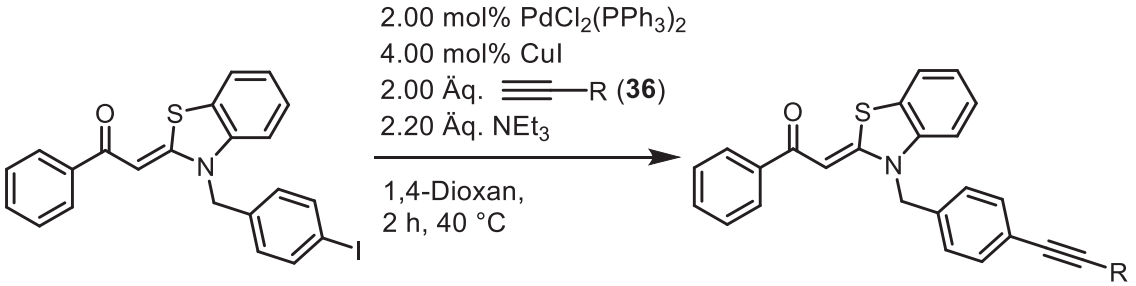
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 633 (m), 696 (m), 729 (m), 770 (m), 789 (m), 827 (m), 872 (w), 881 (w), 914 (w), 945 (m), 1001 (w), 1038 (m), 1059 (m), 1119 (m), 1165 (s), 1231 (m), 1287 (m), 1317 (m), 1366 (m), 1418 (m), 1470 (m), 1504 (m), 1524 (m), 1557 (m), 1595 (s), 1634 (w), 1638 (w), 1667 (w), 1703 (w), 1931 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 373 (25400).

EA ber. für $C_{60}H_{48}N_6O_2S_2$ [948.3]: C 75.92, H 5.10, N 8.85, S 6.76; gef.: C 75.70, H 5.17, N 8.65, S 6.64.

6.15 Synthese und analytische Daten der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 37

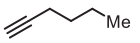
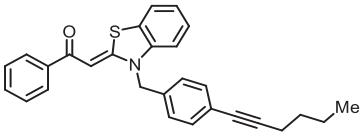
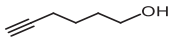
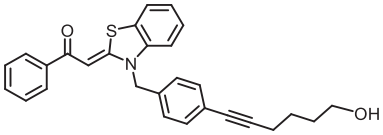
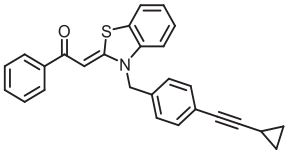
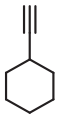
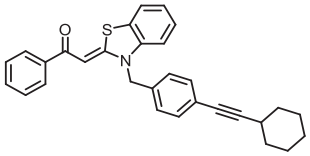
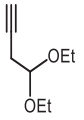
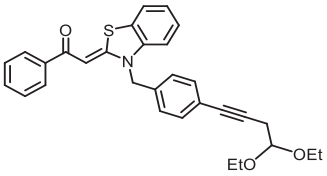
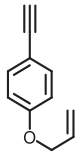
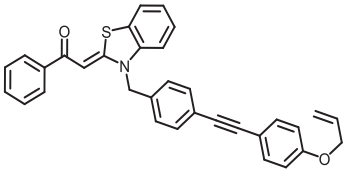
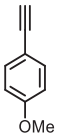
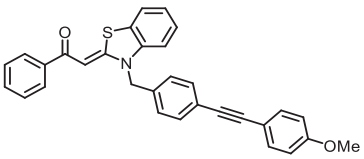
6.15.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS12



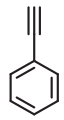
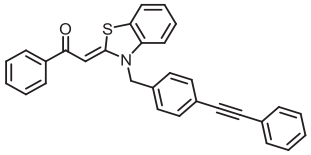
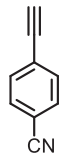
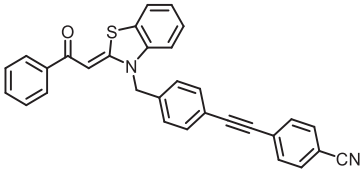
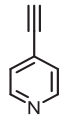
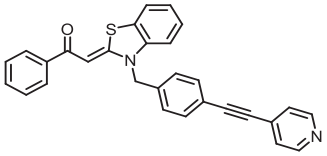
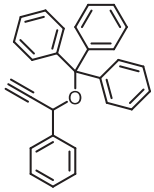
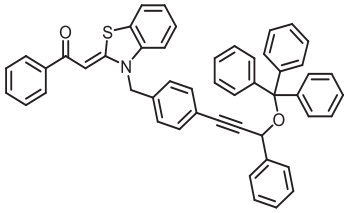
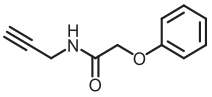
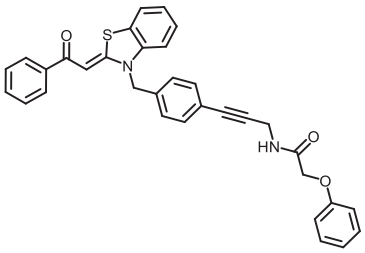
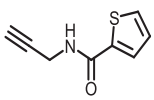
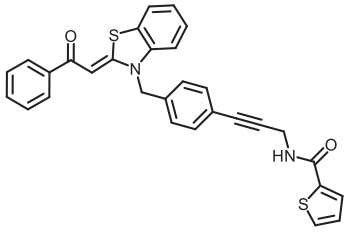
5aj **37**

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.235 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) (*Z*)-2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (**5aj**), 0.007 g (2.00 mol%, 0.010 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid, 0.004 g (4.00 mol%, 0.020 mmol) Kupferiodid und 2.00 Äq. Alkin **36** vorgelegt und in 3 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden noch 0.111 g (2.20 Äq., 0.150 mL, 1.10 mmol) Triethylamin hinzugegeben und der Ansatz bei 40 °C 2 h lang gerührt. Danach wurde das Produkt an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton) gereinigt und anschließend mehrfach mit *n*-Hexan suspendiert.

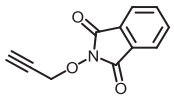
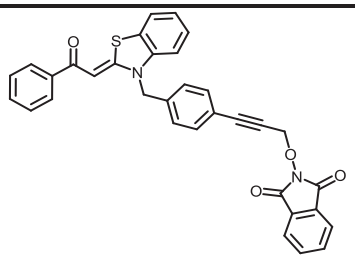
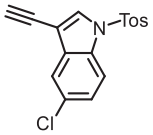
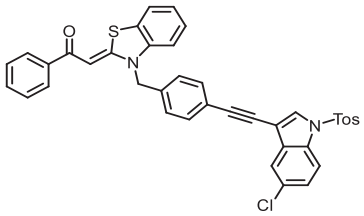
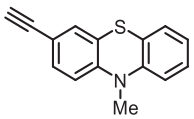
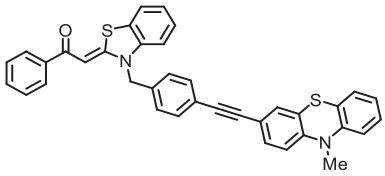
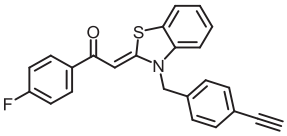
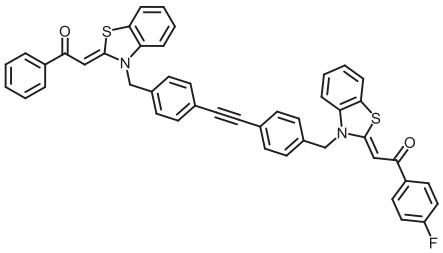
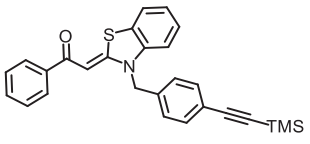
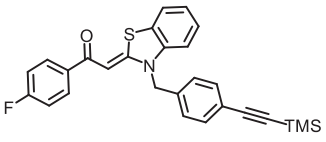
Tabelle 52: Experimentelle Details zur Synthese der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	Alkin **36** [g] ([mmol])	Ausbeute **37** [g] (%)
1	 **36a**, 0.082 (1.00)	 **37a**, 0.190 (90)
2	 **36b**, 0.098 (1.00)	 **37b**, 0.157 (71)
3	 **36c**, 0.066 (1.00)	 **37c**, 0.203 (100)
4	 **36d**, 0.108 (1.00)	 **37d**, 0.218 (97)
5	 **36e**, 0.142 (1.00)	 **37e**, 0.232 (96)
6	 **36f**, 0.235 (1.00)	 **37f**, 0.142 (57)
7	 **36g**, 0.158 (1.00)	 **37g**, 0.129 (91)

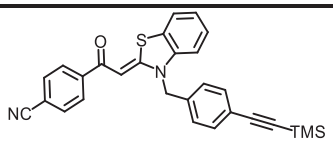
Fortsetzung Tabelle 52: Experimentelle Details zur Synthese der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	Alkin **36** [g] ([mmol])	Ausbeute **37** [g] (%)
8	 **36h**, 0.102 (1.00)	 **37h**, 0.459 (92)
9	 **36i**, 0.127 (1.00)	 **37i**, 0.223 (95)
10[(a)]	 **36j**, 0.063 (0.614)	 **37j**, 0.121 (89)
11	 **36k**, 0.375 (1.00)	 **37k**, 0.357 (100)
12	 **36l**, 0.189 (1.00)	 **37l**, 0.203 (76)
13	 **36m**, 0.165 (1.00)	 **37m**, 0.132 (52)

Forsetzung Tabelle 52: Experimentelle Details zur Synthese der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	Alkin **36** [g] ([mmol])	Ausbeute **37** [g] (%)
14	 **36n**, 0.201 (1.00)	 **37n**, 0.140 (52)
15[b]	 **36o**, 0.252 (0.760)	 **37o**, 0.247 (96)
16[b]	 **36p**, 0.181 (0.760)	 **37p**, 0.190 (86)
17[c]	 **37v**, 0.231 (0.600)	 **37q**, 0.091 (42)
18[d]	**36q**, 0.590 (6.00)	 **37r**, 1.30 (99)
19[e]	**36q**, 0.098 (1.00)	 **37s**, 0.230 (99)

Fortsetzung Tabelle 52: Experimentelle Details zur Synthese der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37**.

Eintrag	Alkin **36** [g] ([mmol])	Ausbeute **37** [g] (%)
20[(f)]	**36q**, 0.246 (2.50)	 **37t**, 0.378 (65)

(a): Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj**: 0.144 g (0.307 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$: 0.004 g (0.00614 mmol), CuI: 0.002 g (0.0123 mmol), NEt_3: 0.068 g (0.092 mL, 0.675 mmol), 2 mL 1,4-Dioxan.

(b): Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj**: 0.180 g (0.382 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$: 0.004 g (0.00614 mmol), CuI: 0.002 g (0.0123 mmol), NEt_3: 0.084 g (0.115 mL, 0.840 mmol), 2 mL 1,4-Dioxan.

(c): Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj**: 0.141 g (0.300 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$: 0.004 g (0.00614 mmol), CuI: 0.002 g (0.0123 mmol), NEt_3: 0.067 g (0.090 mL, 0.660 mmol), 2 mL 1,4-Dioxan.

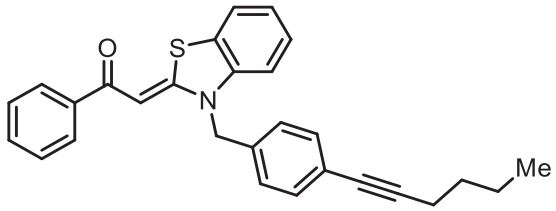
(d): Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj**: 1.41 g (3.00 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$: 0.022 g (0.030 mmol), CuI: 0.012 g (0.060 mmol), NEt_3: 0.607 g (0.830 mL, 6.00 mmol), 10 mL 1,4-Dioxan.

(e): Anstelle von Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj** wurde 4-Fluor-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5ba** (0.244 g, 0.500 mmol), verwendet.

(f): Anstelle von Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj** wurde 4-Cyano-Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5ch** verwendet. Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5ch**: 0.617 g (1.25 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$: 0.009 g (0.0125 mmol), CuI: 0.005 g (0.025 mmol), NEt_3: 0.253 g (0.345 mL, 2.50 mmol), 4 mL 1,4-Dioxan.

6.15.1.1 Spektroskopische Daten

(Z)-2-(3-(4-(Hex-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37a)



$C_{28}H_{25}NOS$

[423.57]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 7:1. Somit konnten 0.190 g (0.449 mmol, 90 %) des Produktes **37a** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 138 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 7:1): 0.38.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.90 (t, ^3J = 6.9 Hz, 3 H), 1.37 – 1.59 (m, 4 H), 2.37 (t, ^3J = 6.9 Hz, 2 H), 5.63 (s, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 7.20 – 7.33 (m, 3 H), 7.33 – 7.51 (m, 7 H), 7.79 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.95 – 8.01 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 13.8 (CH_3), 19.4 (CH_2), 22.6 (CH_2), 31.5 (CH_2), 49.4 (CH_2), 80.8 (C_{quart}), 88.2 (CH), 91.4 (C_{quart}), 111.5 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 124.5 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (CH), 135.9 (CH), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

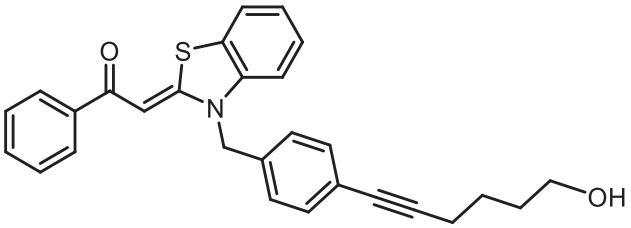
MALDI-TOF (*m/z*): 424.3 ($C_{28}H_{25}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 619 (w), 646 (w), 667 (w), 691 (w), 702 (m), 719 (s), 743 (m), 797 (w), 820 (w), 878 (s), 926 (w), 945 (w), 972 (w), 972 (w), 991 (w), 1001 (w), 1024 (w), 1043 (w), 1061 (m), 1092 (w), 1111 (w), 1138 (w), 1157 (w), 1179 (w), 1192 (m), 1227 (m), 1265 (w), 1294 (w), 1300 (w), 1331 (w), 1377 (w), 1412 (w), 1435 (s), 1464 (s), 1495 (m), 1558 (w), 1568 (w), 1595 (w), 1711 (w), 2559 (w), 2803 (w), 2860 (w), 2870 (w), 2930 (w), 2957 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 256 (50700), 382 (37000).

EA ber. für $C_{28}H_{25}NOS$ [423.6]: C 79.40, H 9.95, N 3.31, S 7.57; gef.: C 79.18, H 9.89, N 3.22, S 7.47.

(*Z*)-2-(3-(4-(6-Hydroxyhex-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37b)



$C_{28}H_{25}NO_2S$

[439.16]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Somit konnten 0.157 g (0.358 mmol, 71 %) des Produktes **37b** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 92 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.13.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.59 – 1.66 (m, 3 H), 2.38 – 2.43 (m, 2 H), 2.85 (s, 2 H), 3.48 – 3.58 (m, 2 H), 5.63 (s, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 7.23 – 7.31 (m, 3 H), 7.35 – 7.49 (m, 7 H), 7.79 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.95 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 19.5 (CH_2OH), 26.1 (CH_2), 32.9 (CH_2), 49.4 (CH_2), 61.9 (CH_2), 80.9 (C_{quart}), 88.2 (CH), 91.5 (C_{quart}), 111.5 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 124.5 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (CH), 135.9 (CH), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

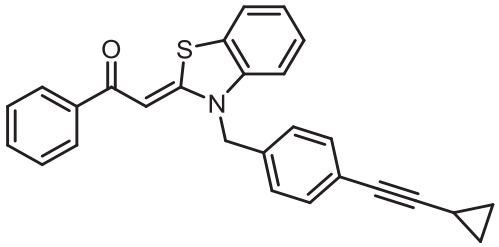
MALDI-TOF (*m/z*): 440.3 ($C_{28}H_{25}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 608 (m), 669 (m), 691 (m), 702 (m), 721 (s), 741 (s), 797 (m), 820 (m), 837 (w), 878 (s), 928 (w), 970 (w), 988 (w), 1022 (m), 1061 (m), 1138 (w), 1157 (m), 1179 (m), 1192 (m), 1227 (m), 1265 (w), 1294 (m), 1302 (m), 1329 (m), 1389 (w), 1412 (m), 1437 (s), 1450 (s), 1497 (m), 1560 (m), 1593 (w), 1973 (w), 2154 (w), 2189 (w), 2224 (w), 2829 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 256 (37500), 382 (35300).

EA ber. für $C_{28}H_{25}NO_2S$ [439.2]: C 76.51, H 5.73, N 3.19, S 7.29; gef.: C 76.60, H 5.73, N 3.21, S 7.64.

(Z)-2-(3-(4-(Cyclopropylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37c)



$C_{27}H_{21}NOS$

[407.53]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1. Somit konnten 0.203 g (0.499 mmol, 100 %) des Produktes **37c** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 175 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.39.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 0.66 – 0.78 (m, 2 H), 0.82 – 0.95 (m, 2 H), 1.44 (tt, ^3J = 8.2 Hz, ^3J = 5.0 Hz, 1 H), 5.56 (s, 2 H), 6.81 (s, 1 H), 7.19 – 7.28 (m, 3 H), 7.29 – 7.48 (m, 7 H), 7.74 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H), 7.90 – 7.96 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 0.8 (CH), 9.1 (CH_2), 49.5 (CH_2), 76.1 (C_{quart}), 88.2 (CH), 94.8 (C_{quart}), 111.3 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 124.4 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 132.7 (CH), 135.4 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

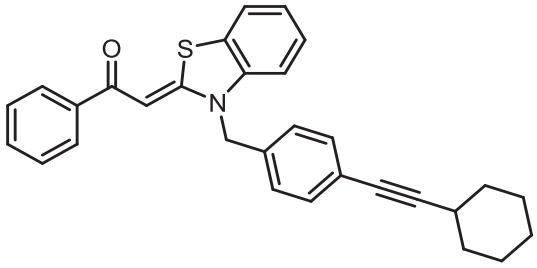
MALDI-TOF (*m/z*): 408.3 ($C_{27}H_{21}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 689 (m), 704 (w), 718 (s), 741 (m), 758 (m), 779 (w), 816 (w), 878 (m), 924 (w), 955 (w), 1061 (w), 1092 (w), 1153 (w), 1177 (w), 1190 (m), 1225 (w), 1254 (w), 1300 (w), 1331 (w), 1410 (w), 1437 (m), 1468 (s), 1566 (m), 1595 (w), 2170 (w), 2247 (w), 2342 (w), 2401 (w), 2413 (w), 2448 (w), 2837 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 257, 382.2 (37400).

EA ber. für $C_{27}H_{21}NOS$ [407.5]: C 79.58, H 5.19, N 3.44, S 7.87; gef.: C 79.38, H 5.25, N 3.39, S 7.70.

(Z)-2-(3-(4-(Cyclohexylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37d)



$C_{30}H_{27}NOS$

[449.61]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1. Somit konnten 0.218 g (0.485 mmol, 97 %) des Produktes **37d** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 192 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.42.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.22 – 1.94 (m, 10 H), 2.57 (tt, ^3J = 8.9 Hz, ^3J = 3.7 Hz, 1 H), 5.63 (s, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 7.20 – 7.32 (m, 3 H), 7.34 – 7.50 (m, 7 H), 7.80 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.98 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 25.4 (CH_2), 26.5 (CH_2), 33.4 (CH_2), 49.4 (CH_2), 80.9 (C_{quart}), 88.2 (CH), 95.3 (C_{quart}), 111.5 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 124.5 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (CH), 135.8 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

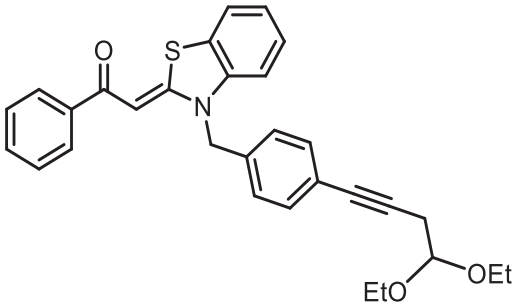
MALDI-TOF (*m/z*): 450.3 ($C_{30}H_{27}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (w), 673 (w),691 (w), 719 (m), 733 (s), 746 (m), 818 (w), 843 (w), 881 (m), 922 (w), 1022 (w), 1047 (w), 1061 (w), 1096 (w), 1155 (w), 1180 (w), 1192 (w), 1204 (w), 1233 (w), 1269 (w), 1298 (w), 1325 (w), 1346 (w), 1393 (w), 1412 (w), 1437 (m), 1458 (m), 1477 (s), 1568 (w), 1595 (w), 2853 (w), 2928 (w), 3024 (w), 3046 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 258, 382 (35500).

EA ber. für $C_{30}H_{27}NOS$ [423.6]: C 80.14, H 6.05, N 3.12, S 7.13; gef.: C 79.92, H 6.03, N 2.99, S 6.86.

(*Z*)-2-(3-(4-(4,4-Diethoxybut-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37e)



$C_{30}H_{29}NO_3S$

[483.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1. Somit konnten 0.232 g (0.480 mmol, 96 %) des Produktes **37e** in Form eines orangen Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.14 (t, ^3J = 7.8 Hz, 6 H), 2.65 (d, ^3J = 5.8 Hz, 2 H), 3.52 – 3.70 (m, 4 H), 4.17 (t, ^3J = 5.8 Hz, 1 H), 5.61 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.12 – 7.16 (m, 1 H), 7.22 – 7.31 (m, 2 H), 7.33 – 7.49 (m, 6 H), 7.72 – 7.81 (m, 2 H), 7.96 – 8.01 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): 15.6 (CH_3), 26.3 (CH_2), 49.2 (CH_2), 62.4 (CH_2), 62.6 (CH), 81.8 (C_{quart}), 88.2 (CH), 93.4 (C_{quart}), 111.5 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.3 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.9 (C_{quart}), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 131.6 (CH), 132.8 (CH), 136.3 (CH), 138.8 (CH), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

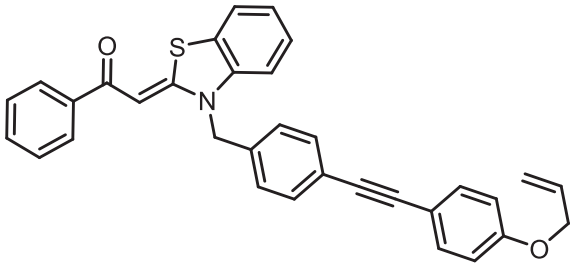
MALDI-TOF (*m/z*): 483.3 ($C_{30}H_{29}NO_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 625 (w), 648 (w), 667 (m), 687 (m), 696 (m), 719 (s), 791 (m), 814 (m), 841 (w), 878 (s), 926 (w), 1005 (m), 1022 (m), 1045 (m), 1059 (m), 1090 (m), 1115 (m), 1155 (w), 1177 (m), 1196 (m), 1227 (m), 1261 (w), 1292 (m), 1300 (m), 1331 (m), 1373 (w), 1402 (m), 1435 (s), 1464 (s), 1495 (m), 1566 (m), 1595 (m), 1732 (w), 1884 (w), 2174 (w), 2536 (w), 2594 (w), 2733 (w), 2799 (w), 2870 (w), 2884 (w), 2901 (w), 2972 (w), 3019 (w), 3057 (w), 3296 (w), 3522 (w), 3649 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 382 (38000).

EA ber. für $C_{30}H_{29}NO_3S$ [483.2]: C 74.51, H 6.04, N 2.90, S 6.63; gef.: C 74.82, H 6.23, N 2.97, S 6.96.

(*Z*)-2-(3-(4-((4-(Allyloxy)phenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37f)



$C_{33}H_{25}NO_2S$

[499.16]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1. Somit konnten 0.142 g (0.285 mmol, 57 %) des Produktes **37f** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 120 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.61 (dt, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 1.6 Hz, 2 H), 5.25 (dq, ^3J = 10.7 Hz, ^4J = 1.6 Hz, 1 H), 5.41 (dq, ^3J = 15.6 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 1 H), 5.67 (s, 2 H), 6.00 – 6.22 (m, 1 H), 6.92 – 7.01 (m, 3 H), 7.13 – 7.16 (m, 1 H), 7.24 – 7.32 (m, 1 H), 7.36 – 7.53 (m, 9 H), 7.73 – 7.83 (m, 2 H), 7.97 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.2 (CH_2), 49.5 (CH_2), 69.4 (CH_2), 88.17 (C_{quart}), 88.23 (CH), 90.5 (C_{quart}), 111.5 (CH), 115.8 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (C_{quart}), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 129.8 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 131.6 (CH), 132.6 (CH), 133.8 (CH), 134.3 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 138.9 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

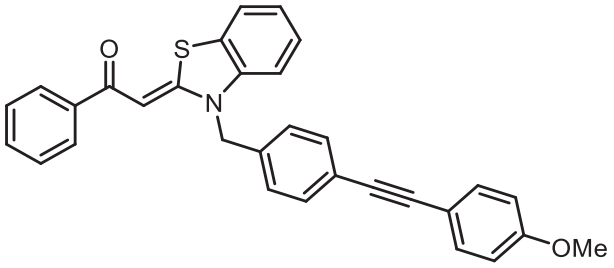
MALDI-TOF (*m/z*): 500.3 ($C_{33}H_{25}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (w), 667 (m), 692 (m), 719 (s), 797 (w), 829 (m), 878 (s), 926 (w), 999 (m), 1022 (m), 1043 (m), 1061 (m), 1092 (m), 1109 (w), 1136 (m), 1157 (m), 1175 (m), 1192 (m), 1227 (s), 1285 (m), 1302 (m), 1331 (m), 1412 (m), 1433 (s), 1452 (s), 1495 (m), 1566 (m), 1599 (m), 1672 (w), 1730 (w), 2122 (w), 2868 (w), 2901 (w), 2911 (w), 2972 (w), 3551 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 293 (31000), 312 (25300), 382 (38900).

EA ber. für $C_{33}H_{25}NO_2S$ [499.2]: C 79.33, H 5.04, N 2.80, S 6.42; gef.: C 79.43, H 4.87, N 3.05, S 6.48.

(*Z*)-2-(3-(4-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37g)



$C_{31}H_{23}NO_2S$

[473.59]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1. Somit konnten 0.129 g (0.273 mmol, 91 %) des Produktes **37g** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 188 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.82 (s, 3 H), 5.62 (s, 2 H), 6.85 – 6.97 (m, 3 H), 7.21 – 7.29 (m, 1 H), 7.30 – 7.54 (m, 11 H), 7.76 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.91 – 7.99 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 55.7 (CH_3), 88.3 (CH), 88.4 (C_{quart}), 90.8 (C_{quart}), 111.4 (CH), 115.0 (CH), 115.8 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 132.6 (CH), 133.8 (CH), 136.2 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

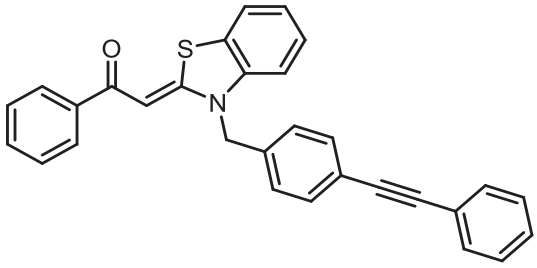
MALDI-TOF (*m/z*): 474.3 ($C_{31}H_{23}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (w), 669 (w), 706 (w), 719 (s), 743 (s), 818 (m), 831 (m), 883 (m), 1001 (w), 1024 (w), 1061 (w), 1092 (w), 1105 (w), 1138 (w), 1173 (w), 1200 (w), 1230 (m), 1248 (m), 1269 (w), 1287 (w), 1339 (w), 1350 (w), 1385 (w), 1410 (w), 1435 (m), 1477 (s), 1495 (m), 1568 (m), 1601 (w), 2220 (w), 2263 (w), 2511 (w), 2833 (w), 2932 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 382 (49800).

EA ber. für $C_{31}H_{23}NO_2S$ [423.6]: C 78.62, H 4.90, N 2.96, S 6.77; gef.: C 78.42, H 4.95, N 2.87, S 6.89.

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(phenylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37h)



$C_{30}H_{21}NOS$

[443.56]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1. Somit konnten 0.203 g (0.459 mmol, 92 %) des Produktes **37h** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 230 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.35.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.60 (s, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 7.23 (ddd, ^3J = 8.0 Hz, ^3J = 6.2 Hz, ^4J = 1.9 Hz, 1 H), 7.30 – 7.57 (m, 14 H), 7.74 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H), 7.89 – 7.98 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 88.2 (CH), 89.9 (C_{quart}), 90.7 (C_{quart}), 111.2 (CH), 123.2 (CH), 123.5 (C_{quart}), 123.8 (CH), 123.9 (C_{quart}), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 131.4 (CH), 132.2 (CH), 132.8 (CH), 136.4 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

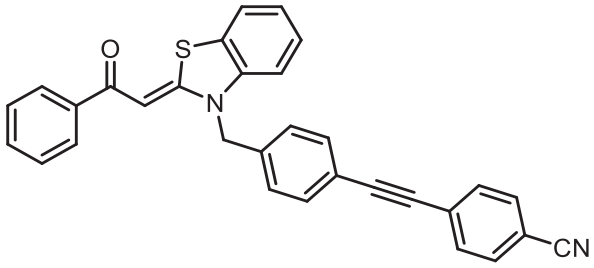
MALDI-TOF (*m/z*): 444.3 ($C_{30}H_{21}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 669 (w), 689 (m), 706 (m), 733 (s), 748 (m), 816 (w), 851 (w), 883 (m), 1001 (w), 1042 (w), 1063 (w), 1098 (w), 1138 (w), 1157 (w), 1177 (w), 1202 (m), 1234 (w), 1275 (w), 1302 (w), 1335 (w), 1362 (w), 1387 (w), 1412 (w), 1441 (m), 1458 (m), 1474 (s), 1495 (m), 1570 (w), 1593 (w), 2592 (w), 2918 (w), 3061 (w), 3092 (w), 3343 (w), 3528 (w), 3657 (w), 3771 (w), 3906 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 381.9 (45700).

EA ber. für $C_{30}H_{21}NOS$ [443.6]: C 81.24, H 4.77, N 3.16, S 7.23; gef.: C 80.99, H 4.80, N 3.08, S 7.12.

(*Z*)-4-((4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)ethinyl)benzonitril (37i)



$C_{31}H_{20}N_2OS$

[468.57]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 3:1 zu 2:1. Somit konnten 0.223 g (0.476 mmol, 95 %) des Produktes **37i** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 194 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.20.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.65 (s, 2 H), 6.85 (s, 1 H), 7.25 (ddd, ^3J = 8.1 Hz, ^3J = 5.3 Hz, ^4J = 3.1 Hz, 1 H), 7.33 – 7.49 (m, 7 H), 7.53 – 7.62 (m, 2 H), 7.64 – 7.72 (m, 2 H), 7.73 – 7.82 (m, 3 H), 7.91 – 7.99 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 88.3 (CH), 89.0 (C_{quart}), 93.8 (C_{quart}), 111.3 (CH), 112.6 (C_{quart}), 118.8 (C_{quart}), 122.5 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.6 (C_{quart}), 129.0 (CH), 131.5 (CH), 133.0 (CH), 133.1 (CH), 133.5 (C_{quart}), 137.5 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

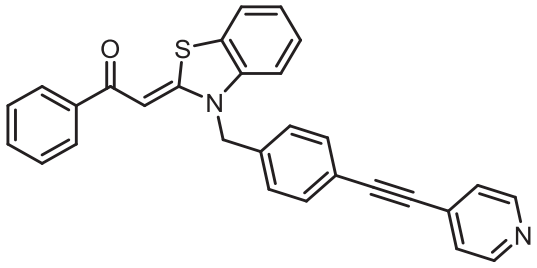
MALDI-TOF (*m/z*): 469.2 ($C_{31}H_{20}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 631 (w), 667 (w), 689 (w), 706 (w), 719 (s), 741 (m), 799 (w), 822 (w), 841 (m), 878 (m), 928 (w), 972 (w), 1016 (w), 1038 (w), 1061 (w), 1092 (w), 1107 (w), 1134 (w), 1155 (w), 1177 (w), 1190 (w), 1227 (w), 1263 (w), 1292 (w), 1304 (w), 1327 (w), 1354 (w), 1408 (w), 1437 (m), 1450 (w), 1470 (s), 1497 (m), 1557 (w), 1568 (w), 1603 (w), 2220 (w), 3019 (w), 3057 (w), 3088 (w), 3252 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 316, 382 (34100).

EA ber. für $C_{31}H_{20}N_2OS$ [423.6]: C 79.46, H 4.30, N 5.98, S 6.84; gef.: C 79.59, H 4.19, N 6.26, S 6.60.

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(pyridin-4-ylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37j)



$C_{29}H_{20}N_2OS$

[444.55]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 3:1 zu 2:1. Somit konnten 0.121 g (0.273 mmol, 89 %) des Produktes **37j** in Form eines beigen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 237 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.63 (s, 2 H), 6.81 (s, 1 H), 7.24 (ddd, ^3J = 7.9 Hz, ^3J = 6.2 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H), 7.29 – 7.51 (m, 9 H), 7.53 – 7.62 (m, 2 H), 7.74 (d, ^3J = 7.5 Hz, 1 H), 7.88 – 7.96 (m, 2 H), 8.53 – 8.66 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 88.0 (C_{quart}), 88.3 (CH), 94.0 (C_{quart}), 111.2 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.0 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 133.1 (CH), 137.5 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 150.6 (CH), 162.3 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

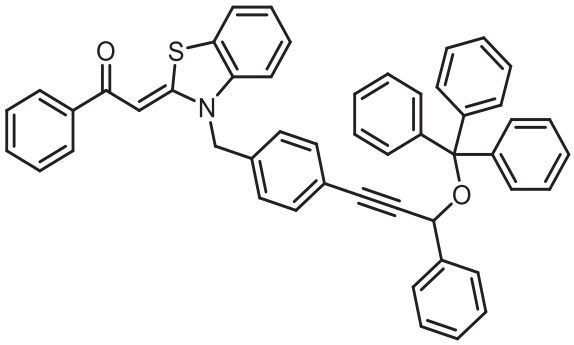
MALDI-TOF (*m/z*): 445.3 ($C_{29}H_{20}N_2OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 691 (w), 702 (m), 719 (m), 731 (s), 789 (w), 814 (w), 831 (m), 878 (m), 1022 (w), 1065 (w), 1098 (w), 1175 (w), 1194 (w), 1204 (w), 1229 (w), 1273 (w), 1292 (w), 1308 (w), 1327 (w), 1362 (w), 1396 (w), 1414 (w), 1441 (m), 1458 (m), 1477 (s), 1570 (w), 1587 (m), 1605 (w), 2216 (w), 3026 (w), 3246 (w), 3507 (w), 3566 (w), 3904 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 285.9 (41900), 382.5 (32800).

HPLC-HRMS (*m/z*): HRMS (ESI) ber. für $C_{29}H_{20}N_2OS+H^+$: 445.1369; gef.: 445.1370. HPLC-rein.

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(3-phenyl-3-(trityloxy)prop-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37k)



$C_{50}H_{37}NO_2S$

[715.91]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1. Somit konnten 0.357 g (0.499 mmol, 99 %) des Produktes **37k** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 128 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.24 (s, 1 H), 5.59 (s, 2 H), 6.87 (s, 1 H), 7.08 – 7.50 (m, 24 H), 7.51 – 7.62 (m, 6 H), 7.78 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.93 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 67.9 (CH), 86.9 (C_{quart}), 88.2 (CH), 89.4 (C_{quart}), 90.7 (C_{quart}), 111.4 (CH), 123.1 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (CH), 136.6 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 145.2 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

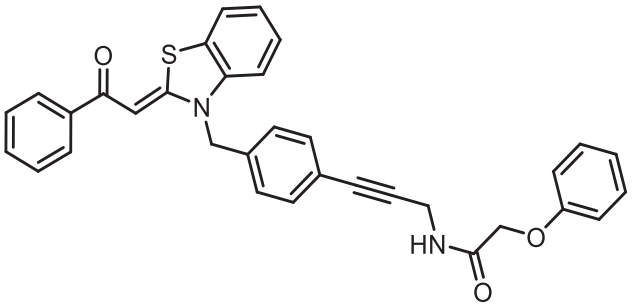
MALDI-TOF (*m/z*): 716.3 ($C_{50}H_{37}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 696 (s), 743 (m), 766 (w), 880 (m), 1001 (w), 1024 (m), 1038 (w), 1059 (w), 1076 (w), 1192 (w), 1227 (w), 1331 (w), 1412 (w), 1439 (m), 1468 (s), 1570 (w), 2886 (w), 2972 (w), 2990 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 383 (31100).

EA ber. für $C_{50}H_{37}NO_2S$ [715.9]: C 83.89, H 5.21, N 1.96, S 4.48; gef.: C 83.86, H 5.27, N 1.90, S 4.36.

(*Z*)-*N*-(3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)-2-phenoxyacetamid (37l)



$C_{33}H_{26}N_2O_3S$

[530.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:3. Somit konnten 0.203 g (0.386 mmol, 76 %) des Produktes **37l** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 101 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.11.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.58 (s, 2 H), 4.22 (dd, ^3J = 9.8 Hz, ^4J = 2.5 Hz, 1 H), 4.51 (d, ^4J = 2.5 Hz, 2 H), 5.65 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 6.94 – 7.01 (m, 4 H), 7.23 – 7.33 (m, 5 H), 7.38 – 7.46 (m, 6 H), 7.79 – 7.85 (m, 1 H), 7.95 – 7.99 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 67.6 (CH_2), 68.0 (CH_2), 82.0 (C_{quart}), 87.4 (C_{quart}), 88.2 (CH), 111.5 (CH), 115.6 (CH), 122.3 (CH), 122.4 (C_{quart}), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 130.37 (CH), 130.39 (CH), 131.6 (CH), 132.9 (CH), 135.2 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 158.7 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 168.4 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

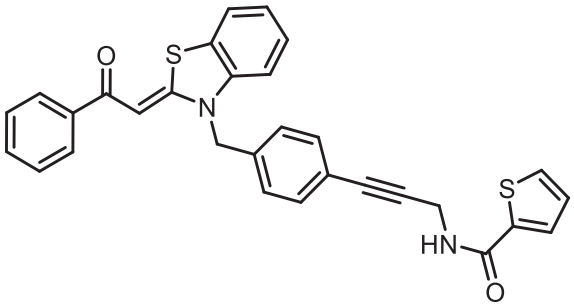
MALDI-TOF (*m/z*): 531.3 ($C_{33}H_{26}N_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 648 (m), 667 (m), 689 (s), 721 (m), 746 (s), 795 (m), 822 (m), 835 (m), 880 (s), 926 (w), 970 (w), 1001 (w), 1022 (m), 1045 (m), 1061 (m), 1082 (m), 1119 (w), 1138 (w), 1157 (w), 1175 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1261 (m), 1292 (m), 1302 (m), 1331 (m), 1385 (w), 1414 (m), 1435 (s), 1456 (s), 1557 (w), 1568 (m), 1597 (m), 1645 (w), 1661 (m), 1728 (w), 1742 (w), 2116 (w), 2216 (w), 2251 (w), 2394 (w), 2853 (w), 2911 (w), 2961 (w), 3011 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 256 (34000), 382 (29900).

EA ber. für $C_{33}H_{26}N_2O_3S$ [530.2]: C 74.69, H 4.94, N 5.28, S 6.04; gef.: C 74.27, H 5.22, N 5.01, S 6.28.

(*Z*)-*N*-(3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)thiophen-2-carboxamid (37m)



$C_{30}H_{22}N_2O_2S_2$

[506.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 2:1 zu 1:3. Somit konnten 0.132 g (0.261 mmol, 52 %) des Produktes **37m** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 230 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.17.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.58 (s, 1 H), 4.51 (d, ^3J = 5.6 Hz, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 6.82 (s, 1 H), 7.07 – 7.11 (m, 1 H), 7.21 – 7.30 (m, 3 H), 7.33 – 7.47 (m, 6 H), 7.63 (dd, ^3J = 5.0 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.70 (dd, ^3J = 3.9 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.75 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.91 – 8.04 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.4 (CH_2), 65.1 (CH_2), 82.2 (C_{quart}), 88.3 (CH), 91.0 (C_{quart}), 111.3 (CH), 118.26 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.1 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (C_{quart}), 129.0 (CH), 131.3 (CH), 131.5 (CH), 132.9 (CH), 136.4 (C_{quart}), 140.2 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 161.6 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 167.7 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

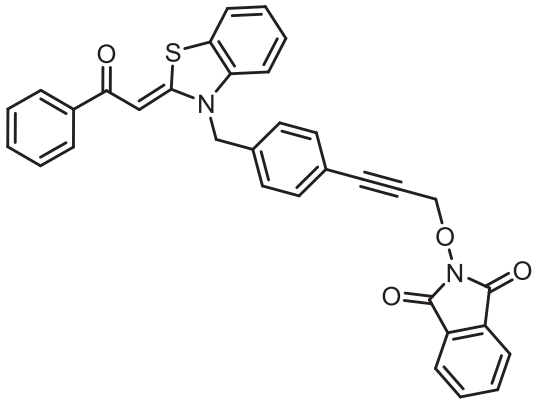
MALDI-TOF (*m/z*): 507.2 ($C_{30}H_{22}N_2O_2S_2$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 669 (m), 683 (m), 704 (m), 714 (s), 791 (w), 820 (m), 845 (m), 856 (m), 881 (m), 941 (w), 972 (w), 1024 (m), 1042 (m), 1061 (m), 1078 (w), 1092 (w), 1128 (m), 1157 (w), 1175 (m), 1198 (m), 1231 (m), 1281 (m), 1335 (m), 1356 (m), 1381 (w), 1416 (m), 1435 (s), 1470 (s), 1477 (s), 1495 (m), 1510 (m), 1537 (m), 1568 (m), 1599 (m), 1641 (m), 3069 (w), 3329 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 382 (33400).

EA ber. für $C_{30}H_{22}N_2O_2S_2$ [506.1]: C 71.12, H 4.38, N 5.53, S 12.66; gef.: C 71.41, H 4.26, N 5.46, S 12.26.

(*Z*)-2-((3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)isoindolin-1,3-dion (37n)



$C_{33}H_{22}N_2O_4S$

[542.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:2 zu 1:4. Somit konnten 0.140 g (0.258 mmol, 52 %) des Produktes **37n** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 70 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.09.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.58 (s, 2 H), 5.66 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.25 – 7.33 (m, 2 H), 7.37 – 7.46 (m, 4 H), 7.78 – 7.92 (m, 10 H), 7.95 – 7.98 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 66.2 (CH_2), 67.6 (C_{quart}), 72.7 (C_{quart}), 74.9 (C_{quart}), 83.5 (C_{quart}), 88.2 (CH), 89.2 (C_{quart}), 111.5 (CH), 122.1 (CH), 123.3 (CH), 123.7 (CH), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 127.6 (C_{quart}), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 131.6 (C_{quart}), 133.0 (CH), 135.2 (CH), 135.6 (CH), 135.7 (CH), 137.5 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 163.8 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}), 188.4 (C_{quart}).

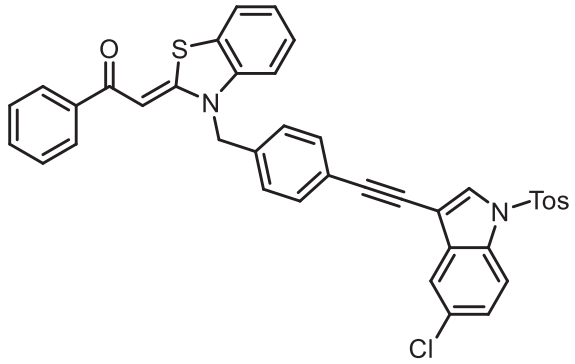
MALDI-TOF (*m/z*): 543.2 ($C_{33}H_{22}N_2O_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (m), 629 (w), 667 (m), 698 (s), 721 (m), 748 (m), 785 (m), 876 (m), 970 (m), 1015 (m), 1042 (w), 1063 (w), 1082 (m), 1121 (m), 1157 (w), 1186 (m), 1231 (m), 1292 (w), 1327 (m), 1358 (m), 1373 (m), 1418 (w), 1431 (m), 1464 (m), 1495 (m), 1549 (w), 1568 (w), 1593 (m), 1724 (s), 1790 (m), 2853 (w), 3038 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 382 (15600).

EA ber. für $C_{33}H_{22}N_2O_4S$ [542.1]: C 73.05, H 4.09, N 5.16, S 5.91; gef.: C 72.87, H 3.80, N 5.48, S 5.61.

(Z)-2-(3-(4-((5-Chlor-1-tosyl-1*H*-indol-3-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37o)



$C_{39}H_{27}ClN_2O_3S_2$

[671.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 3:1. Somit konnten 0.247 g (0.368 mmol, 96 %) des Produktes **37o** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 143 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.15.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:2): δ 5.59 (s, 2 H), 6.78 (s, 1 H), 7.21 – 7.26 (m, 1 H), 7.29 – 7.46 (m, 12 H), 7.55 – 7.58 (m, 1 H), 7.63 (d, ^4J = 2.1 Hz, 1 H), 7.73 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.84 – 7.92 (m, 6 H), 7.95 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:2): δ 21.9 (C_{quart}), 49.5 (CH_2), 105.2 (C_{quart}), 111.1 (CH_3), 115.8 (CH), 120.7 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.88 (CH), 127.91 (CH), 128.9 (CH), 130.6 (C_{quart}), 131.0 (CH), 131.1 (CH), 131.4 (CH), 132.7 (C_{quart}), 132.8 (CH), 133.3 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 146.7 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 168.5 (C_{quart}).

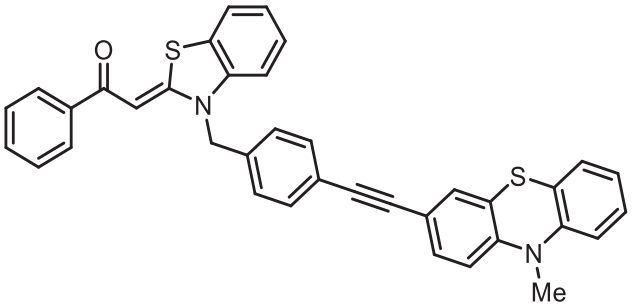
MALDI-TOF (*m/z*): 673.2 ($C_{39}H_{27}{}^{37}ClN_2O_3S_2$+$H^+$), 671.2 ($C_{39}H_{27}{}^{35}ClN_2O_3S_2$+$H^+$), 418.2 ($C_{24}H_{17}{}^{37}ClNO_2S^+$), 416.2 ($C_{24}H_{17}{}^{35}ClNO_2S^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 671 (s), 706 (w), 716 (w), 743 (w), 772 (w), 791 (w), 799 (w), 810 (w), 852 (w), 878 (w), 972 (w), 1061 (w), 1099 (w), 1119 (w), 1150 (w), 1177 (s), 1227 (w), 1277 (w), 1294 (w), 1335 (w), 1368 (w), 1325 (w), 1412 (w), 1439 (w), 1452 (w), 1470 (w), 1481 (s), 1497 (w), 1595 (w), 1676 (w), 1811 (w), 2023 (w), 3098 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 308 (19800), 382 (15200).

EA ber. für $C_{39}H_{27}ClN_2O_3S_2$ [671.2]: C 69.79, H 4.05, N 4.17, S 9.55; gef.: C 69.89, H 4.43, N 4.13, S 9.17.

(Z)-2-(3-(4-((10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37p)



$C_{37}H_{26}N_2OS_2$

[578.75]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 3:1. Somit konnten 0.190 g (0.329 mmol, 86 %) des Produktes **37p** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 143 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.39 (s, 3 H), 5.62 (s, 2 H), 6.83 – 7.00 (m, 4 H), 7.10 (dd, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.6 Hz, 1 H), 7.15 – 7.27 (m, 3 H), 7.28 – 7.53 (m, 10 H), 7.76 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.91 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 35.8 (CH_3), 49.5 (CH_2), 88.3 (CH), 89.7 (C_{quart}), 90.2 (C_{quart}), 111.4 (CH), 115.1 (CH), 115.5 (CH), 117.7 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 124.2 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 130.2 (CH), 131.5 (CH), 131.9 (CH), 132.6 (CH), 136.3 (CH), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 146.8 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.4 (C_{quart}).

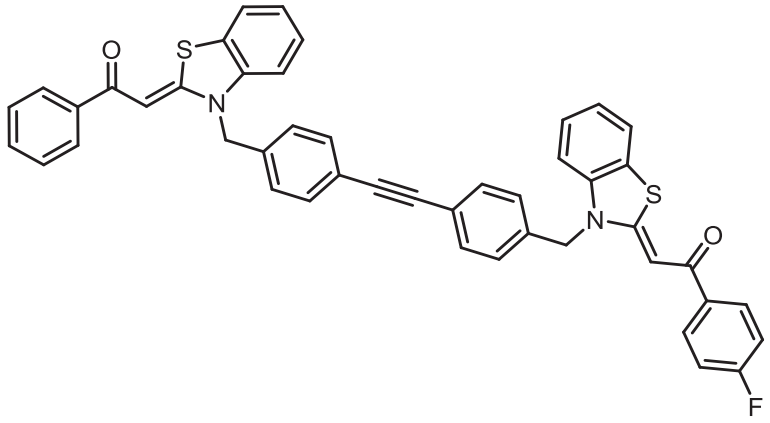
MALDI-TOF (*m/z*): 579.2 ($C_{37}H_{26}N_2OS_2$+H^+), 326.3 ($C_{22}H_{16}NS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 667 (w), 691 (w), 702 (w), 719 (m), 745 (m), 795 (w), 820 (w), 854 (w), 878 (m), 926 (w), 1022 (w), 1038 (w), 1061 (w), 1092 (w), 1105 (w), 1140 (w), 1155 (w), 1179 (w), 1190 (w), 1225 (w), 1260 (w), 1290 (w), 1300 (w), 1333 (m), 1396 (w), 1412 (w), 1439 (m), 1460 (s), 1477 (s), 1510 (w), 1568 (w), 1595 (w), 2818 (w), 2880 (w), 2961 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 272, 379 (40400).

EA ber. für $C_{37}H_{26}N_2OS_2$ [578.8]: C 76.79, H 4.53, N 4.84, S 11.08; gef.: C 76.68, H 4.70, N 4.69, S 10.81.

(*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-(4-((4-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37q)



$C_{46}H_{31}FN_2O_2S_2$

[726.88]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 2:1, gefolgt von einer weiteren säulenchromatographischen Reinigung mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 5:1. Somit konnten 0.091 g (0.125 mmol, 42 %) des Produktes **37q** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 250 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.06.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:2): δ 5.59 (s, 4 H), 6.79 (s, 2 H), 7.04 – 7.14 (m, 2 H), 7.19 – 7.54 (m, 17 H), 7.73 (d, ^3J = 7.7 Hz, 2 H), 7.87 – 8.02 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:2): δ 49.5 (CH_2), 87.9 (CH), 88.2 (CH), 90.3 (C_{quart}), 111.2 (CH), 111.3 (CH), 115.5 (CH), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 22.0 Hz, CH), 123.2 (CH), 123.4 (C_{quart}), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 127.40 (d, $^3J_{CF}$ = 8.0 Hz, CH), 127.43 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 131.4 (d, CH), 132.8 (CH), 140.4 ($^4J_{CF}$ = 3.1 Hz, C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.2 (C_{quart}), 162.3 (d, $^1J_{CF}$ = 252.1 Hz, C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}).

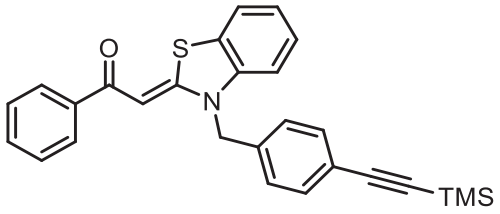
MALDI-TOF (*m/z*): 727.2 ($C_{46}H_{31}FN_2O_2S_2$+H^+), 474.2 ($C_{31}H_{21}FNOS^+$), 456.3 ($C_{31}H_{22}NOS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (w), 702 (w), 719 (m), 741 (m), 762 (w), 816 (w), 849 (w), 881 (m), 1063 (w), 1086 (w), 1153 (w), 1196 (w), 1223 (m), 1267 (w), 1302 (w), 1341 (w), 1412 (w), 1437 (m), 1458 (s), 1570 (w), 1597 (w), 2488 (w), 2507 (w), 2847 (w), 2930 (w), 3202 (w), 3213 (w), 3277 (w), 3397 (w), 3485 (w), 3505 (w), 3566 (w), 3647 (w), 3688 (w), 3815 (w), 3836 (w), 3854 (m), 3902 (w), 3979 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 288 (39000), 307 (30500), 382 (61500).

HPLC-HRMS (*m/z*): HRMS (ESI) ber. für $C_{46}H_{31}FN_2O_2S_2+H^+$: 727.1884; gef.: 727.1874. HPLC-rein.

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37r)



$C_{27}H_{25}NOSSi$

[439.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1. Somit konnten 1.30 g (2.97 mmol, 99 %) des Produktes **37r** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 202 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.32.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.20 (s, 9 H), 5.66 (s, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 7.23 – 7.28 (m, 1 H), 7.30 – 7.35 (m, 2 H), 7.38 – 7.49 (m, 7 H), 8.83 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.96 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 0.1 (CH_3), 49.4 (CH_2), 88.9 (CH), 94.9 (C_{quart}), 105.5 (C_{quart}), 111.5 (CH), 123.27 (CH), 123.33 (CH), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 129.8 (CH), 131.6 (CH), 133.1 (CH), 137.2 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

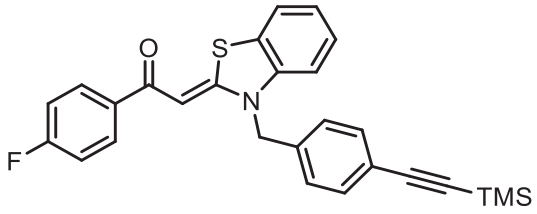
ESI-MS (m/z): 901 (($C_{27}H_{25}NOSSi)_2$+Na^+), 462 ($C_{27}H_{25}NOSSi$+Na^+), 440 ($C_{27}H_{25}NOSSi$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 627 (m), 652 (m), 677 (m), 719 (s), 731 (s), 743 (m), 758 (m), 802 (m), 818 (m), 843 (m), 862 (m), 1022 (m), 1061 (m), 1094 (w), 1155 (w), 1182 (m), 1200 (m), 1233 (m), 1252 (m), 1300 (m), 1348 (m), 1410 (m), 1437 (m), 1458 (m), 1477 (s), 1497 (m), 1566 (m), 1595 (m), 1904 (w), 1979 (w), 2021 (w), 2029 (w), 2158 (m), 2220 (w), 2934 (w), 3046 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 263 (37700), 381 (35500).

EA ber. für $C_{27}H_{25}NOSSi$ [439.1]: C 73.76, H 5.73, N 3.19, S 7.29; gef.: C 73.55, H 5.65, N 3.18, S 7.29.

(*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37s)



$C_{27}H_{24}FNOSSi$

[457.13]

Synthesevorschrift 1

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 5:1. Somit konnten 0.230 g (0.500 mmol, 99 %) des Produktes **37s** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Synthesevorschrift 2

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.080 g (1.00 Äq., 0.06 mL, 0.500 mmol) 4-Fluorbenzoylchlorid **4q** und 0.245 g (1.10 Äq., 0.550 mmol) Benzylbenzothiazoliumbromid **3aj** vorgelegt und in 3 mL trockenem 1,4-Dioxan. Zur Reaktionslösung wurden 0.15 mL (2.20 Äq., 1.10 mmol) Triethylamin hinzugegeben und 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung 22 h lang bei 120 °C zum Rückfluss erhitzt. Dann wurden im Stickstoffgegenstrom 7.00 mg (2.00 mol%, 0.010 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid(II), 0.15 mL (2.20 Äq., 1.10 mmol) Triethylamin, 4.00 mg (4.00 mol%, 0.020 mmol) Kupfer(I)iodid und 0.098 g (2.00 Äq., 0.14 mL, 1.00 mmol) TMSA **36q** hinzugegeben und 2 h lang bei 40 °C gerührt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton (5:1) verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 218 mg (0.477 mmol, 95 %) des Produktes **37s** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 102 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.20 (s, 9 H), 5.66 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.13 – 7.19 (m, 2 H), 7.23 – 7.32 (m, 3 H), 7.37 – 7.40 (m, 2 H), 7.44 – 7.48 (m, 2 H), 8.83 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 8.01 – 8.08 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 0.1 (CH_3), 49.4 (CH_2), 87.9 (CH), 94.9 (C_{quart}), 105.4 (C_{quart}), 111.5 (CH), 115.7 (CH), 115.9 (d, $^2J_{CF}$ = 21.8 Hz, CH), 123.28 (CH), 123.34 (CH), 124.0 (CH), 127.6 (d, $^3J_{CF}$ = 7.9 Hz, CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 130.4 (CH), 133.1 (CH), 136.98 (d, $^4J_{CF}$ = 3.5 Hz, C_{quart}), 137.02 (C_{quart}), 137.1 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 162.8 (d, $^1J_{CF}$ = 252.2 Hz, C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 166.9 (C_{quart}), 183.2 (C_{quart}).

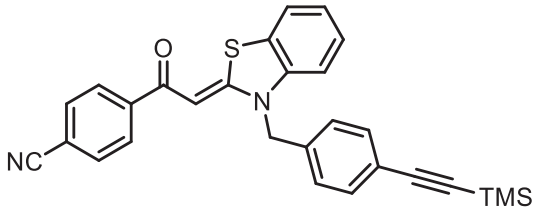
MALDI-TOF (m/z): 458.2 ($C_{27}H_{24}FNOSSi+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 627 (m), 660 (w), 700 (m), 743 (m), 762 (m), 841 (s), 862 (m), 881 (m), 1013 (w), 1043 (w), 1065 (m), 1086 (m), 1153 (m), 1192 (m), 1223 (m), 1248 (m), 1302 (w), 1331 (m), 1408 (m), 1454 (s), 1468 (s), 1506 (m), 1574 (m), 1599 (m), 2158 (w), 2849 (w), 2897 (w), 2926 (w), 2957 (w), 3069 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 253 (61400), 264 (65500), 381 (35100).

EA ber. für $C_{27}H_{24}FNOSSi$ [457.1]: C 70.86, H 5.29, N 3.06, S 7.01; gef.: C 71.03, H 5.56, N 2.96, S 6.82.

(*Z*)-4-(2-(3-(4-((Trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (37t)



$C_{28}H_{24}N_2OSSi$

[464.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS12**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Somit konnten 0.378 g (0.814 mmol, 65 %) des Produktes **37t** in Form eines gelben Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 250 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.17.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 0.22 (s, 9 H), 5.68 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.26 – 7.34 (m, 3 H), 7.39 – 7.45 (m, 4 H), 7.77 – 7.83 (m, 3 H), 8.10 – 8.14 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 0.1 (CH_3), 49.6 (CH_2), 88.4 (CH), 95.1 (C_{quart}), 105.5 (C_{quart}), 111.8 (CH), 114.7 (C_{quart}), 119.0 (C_{quart}), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 133.0 (CH), 133.1 (CH), 136.7 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 182.2 (C_{quart}).

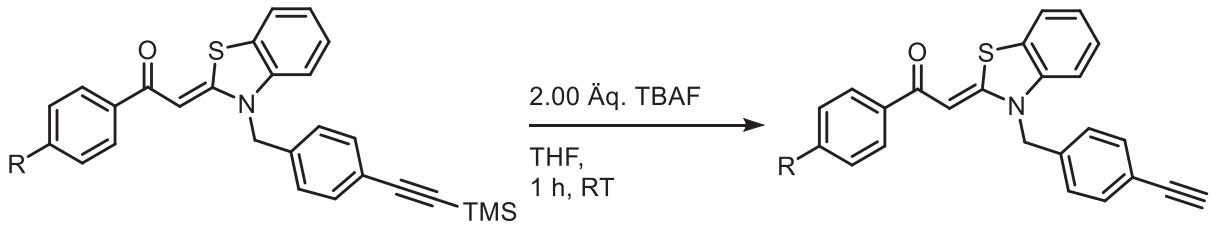
ESI-MS (m/z): 464 ($C_{287}H_{24}N_2OSSi+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 642 (m), 667 (m), 681 (m), 696 (m), 737 (s), 787 (m), 829 (m), 880 (w), 922 (m), 966 (w), 1003 (w), 1024 (m), 1042 (m), 1063 (m), 1082 (m), 1107 (w), 1140 (w), 1165 (m), 1188 (m), 1215 (w), 1283 (w), 1296 (m), 1304 (m), 1331 (m), 1360 (m), 1420 (m), 1449 (s), 1555 (w), 1566 (m), 1587 (w), 2887 (w), 2916 (w), 2972 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 262 (50300), 400 (38400).

EA ber. für $C_{28}H_{24}N_2OSSi$ [464.1]: C 72.38, H 5.21, N 6.03, S 6.90; gef.: C 72.36, H 5.22, N 5.92, S 6.86.

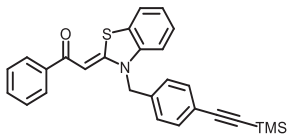
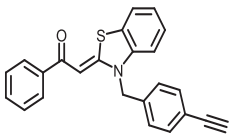
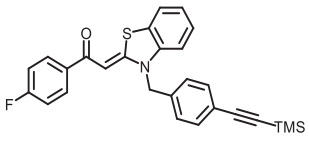
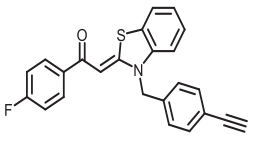
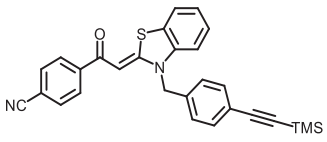
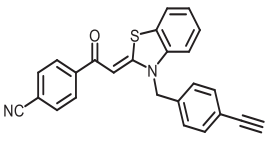
6.15.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS13



37r-t **37u-w**

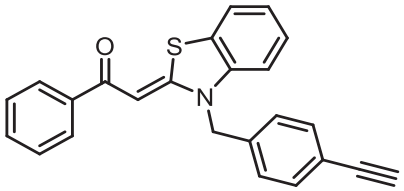
In einem 50 mL Rundkolben wurden 1.00 Äq. TMS-geschütztes Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **37** und 2.00 Äq. Tetra-*N*-butylammoniumfluorid vorgelegt, in 6 mL/mmol THF gelöst und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Dann wurde die Lösung zum Abbrechen der Reaktion mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mit 30 mL Dichlormethan in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton (4:1) verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde.

Tabelle 53: Experimentelle Details zur Synthese der entschützten alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **37u-w**.

Eintrag	TMS-geschütztes Alkin **37** [g] ([mmol])	TBAF [g] ([mmol])	Produkt **37** [g] (%)
1	 **37r**, 0.930 (2.12)	0.989 (4.24)	 **37u**, 0.707 (91)
2	 **37s**, 0.160 (0.415)	0.217 (0.930)	 **37v**, 0.150 (94)
3	 **37t**, 0.332 (0.715)	0.334 (1.43)	 **37w**, 0.275 (98)

6.15.2.1 Spektroskopische Daten

(*Z*)-2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37u)



$C_{24}H_{17}NOS$

[367.10]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS13**. Es konnten somit 0.707 mg (1.93 mmol, 91 %) des Produktes **37u** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 198 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.45.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.64 (s, 1 H), 5.67 (s, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 7.23 – 7.29 (m, 1 H), 7.32 – 7.36 (m, 2 H), 7.38 – 7.51 (m, 7 H), 7.80 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.96 – 8.00 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 79.5 (C_{quart}), 83.7 (C_{quart}), 88.2 (CH), 111.5 (CH), 122.6 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 133.3 (CH), 137.3 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

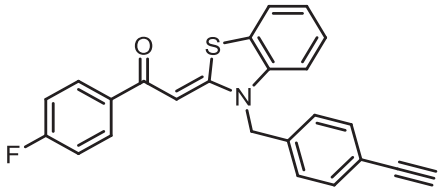
MALDI-TOF (*m/z*): 368.1 ($C_{24}H_{17}NOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 627 (m), 646 (m), 675 (s), 691 (s), 719 (s), 737 (s), 797 (m), 816 (m), 878 (s), 928 (w), 951 (w), 972 (w), 1001 (m), 1020 (m), 1043 (m), 1059 (m), 1090 (m), 1134 (m), 1153 (m), 1179 (m), 1190 (m), 1229 (m), 1261 (m), 1294 (m), 1304 (m), 1329 (m), 1339 (m), 1375 (w), 1414 (m), 1431 (s), 1456 (s), 1477 (s), 1497 (m), 1558 (m), 1570 (m), 1595 (w), 1892 (w), 2151 (w), 2160 (w), 2270 (w), 2855 (w), 2930 (w), 2961 (w), 3034 (w), 3256 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 251 (40400), 382 (41300).

EA ber. für $C_{24}H_{17}NOS$ [367.1]: C 78.45, H 4.66, N 3.81, S 8.72; gef.: C 78.21, H 4.73, N 3.64, S 8.54.

(*Z*)-2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluorphenyl)ethan-1-on (37v)



$C_{24}H_{16}FNOS$

[385.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS13**. Es konnten somit 0.150 g (0.390 mmol, 94 %) des Produktes **37v** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 145 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.51 (s, 1 H), 5.54 (s, 2 H), 6.78 (s, 1 H), 7.00 – 7.06 (m, 2 H), 7.10 – 7.15 (m, 1 H), 7.17 – 7.21 (m, 2 H), 7.25 – 7.27 (m, 2 H), 7.34 – 7.38 (m, 2 H), 7.67 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 0.9 Hz 1 H), 7.89 – 7.94 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 79.6 (C_{quart}), 83.7 (C_{quart}), 87.9 (CH), 111.6 (CH), 115.7 (CH), 116.0 (d, $^2J_{CF}$ = 20.9 Hz, CH), 122.6 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 127.6 (d, $^3J_{CF}$ = 8.6 Hz, CH), 127.7 (CH), 127.8 (C_{quart}), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 133.3 (CH), 137.00 (d, $^4J_{CF}$ = 3.4 Hz, C_{quart}), 137.04 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 162.8 (d, $^1J_{CF}$ = 248.7 Hz, C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 166.9 (C_{quart}), 183.2 (C_{quart}).

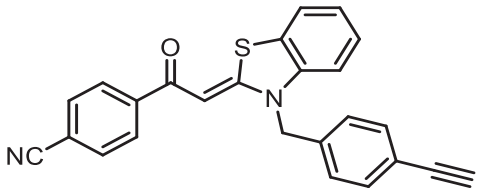
MALDI-TOF (m/z): 386.3 ($C_{24}H_{16}FNOS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (m), 631 (m), 654 (m), 679 (m), 719 (m), 745 (s), 766 (s), 791 (w), 808 (m), 826 (w), 835 (m), 851 (m), 881 (s), 928 (w), 948 (w), 970 (w), 999 (w), 1020 (m), 1045 (m), 1063 (m), 1084 (m), 1119 (w), 1136 (w), 1153 (s), 1188 (s), 1223 (s), 1261 (w), 1290 (m), 1304 (m), 1329 (m), 1344 (m), 1404 (m), 1449 (s), 1466 (s), 1477 (s), 1506 (m), 1537 (w), 1562 (m), 1575 (m), 1599 (m), 2392 (w), 3065 (w), 3250 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 263 (74800), 386 (76200).

EA ber. für $C_{24}H_{16}FNOS$ [385.1]: C 74.79, H 4.18, N 3.63, S 8.32; gef.: C 74.69, H 4.42, N 3.49, S 8.25.

(*Z*)-4-(2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (37w)



$C_{25}H_{16}N_2OS$

[392.10]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS13**. Es konnten somit 0.275 g (0.702 mmol, 98 %) des Produktes **37w** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 216 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.37.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.46 (s, 1 H), 5.61 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.21 – 7.27 (m, 3 H), 7.31 – 7.36 (m, 2 H), 7.38 – 7.43 (m, 2 H), 7.69 – 7.76 (m, 3 H), 8.03 – 8.07 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.5 (CH_2), 67.6 (CH), 79.7 (C_{quart}), 83.7 (C_{quart}), 88.3 (CH), 111.6 (CH), 114.7 (CH), 118.8 (CH), 122.7 (CH), 123.3 (CH), 124.2 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.6 (CH), 132.8 (CH), 133.3 (CH), 136.6 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 182.0 (C_{quart}).

ESI-MS (m/z): 393 ($C_{25}H_{16}N_2OS + H^+$).

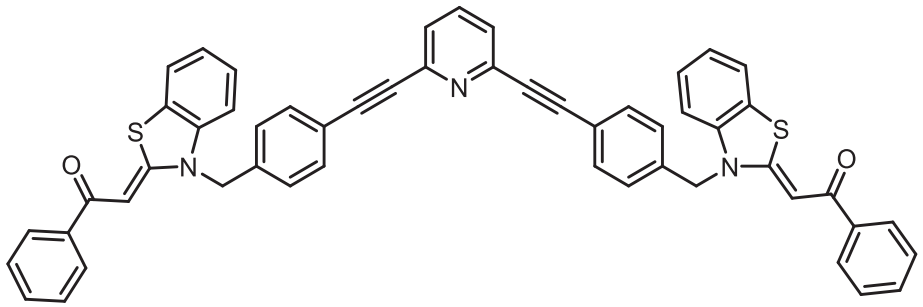
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 652 (m), 719 (m), 746 (s), 806 (s), 874 (m), 968 (w), 1022 (m), 1057 (w), 1105 (m), 1132 (m), 1152 (m), 1167 (m), 1242 (m), 1256 (m), 1283 (m), 1312 (m), 1333 (m), 1373 (m), 1410 (w), 1456 (s), 1506 (m), 1599 (w), 1667 (m), 1705 (m), 1744 (w), 2851 (m), 2920 (m), 2955 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 401 (28300).

EA ber. für $C_{25}H_{16}N_2OS$ [392.1]: C 76.51, H 4.11, N 7.14, S 8.14; gef.: C 76.58, H 4.01, N 6.95, S 7.91.

6.15.3 Synthese und spektroskopische Daten der über ein bisalkinyliertes Pyridin verbrückten Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetale 38

(2*Z*,2'*Z*)-2,2'-((((Pyridin-2,6-diylbis(ethin-2,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-phenylethan-1-on) (38a)



$C_{53}H_{35}N_3O_2S_2$

[810.00]

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.281 g (2.00 Äq., 0.600 mmol) (*Z*)-2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (**5aj**), 0.008 g (4.00 mol%, 0.012 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid, 0.005 g (8.00 mol%, 0.024 mmol) Kupfer(I)iodid und 0.038 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) 2,6-Diethinylpyridin (**36r**) vorgelegt, welche dann in 3 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst wurden. Nach Zugabe von 0.067 g (1.10 Äq., 0.092 mL, 0.660 mmol) Triethylamin wurde der Ansatz bei 40 °C 3 h lang gerührt. Das Produkt wurde dann an Celite 545® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Für die darauffolgende säulenchromatographische Reinigung wurde ein *n*-Hexan/Aceton-Gemisch als Eluent verwendet im Verhältnis 4:1, gefolgt von 2:1, gefolgt von 1:1, gefolgt von 1:2 und schließlich 1:3. Auf diese Weise wurde das Produkt **38a** in Form eines braunen Feststoffes mit einer Ausbeute von 0.045 g (0.056 mmol, 19 %) erhalten.

Smp: 139 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.06.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.62 (s, 4 H), 6.80 (s, 2 H), 7.21 – 7.26 (m, 2 H), 7.31 – 7.43 (m, 14 H), 7.49 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2 H), 7.57 – 7.61 (m, 4 H), 7.73 – 7.81 (m, 3 H), 7.89 – 7.92 (m, 4 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.5 (CH_2), 88.3 (CH), 100.7 (C_{quart}), 111.2 (CH), 121.0 (CH), 122.4 (CH), 123.8 (C_{quart}), 127.1 (CH), 127.4 (C_{quart}), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

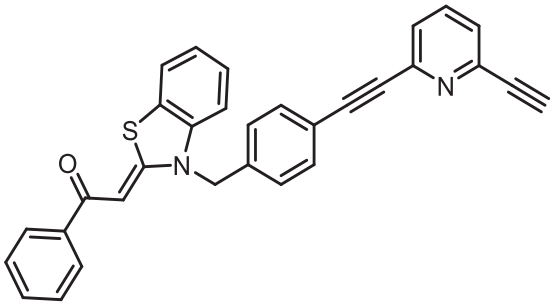
MALDI-TOF (*m/z*): 810.3 ($C_{53}H_{35}N_3O_2S_2$+H^+), 557.2 ($C_{38}H_{25}N_2OS^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (w), 662 (w), 689 (w), 719 (m), 743 (m), 806 (w), 880 (m), 945 (w), 984 (w), 1022 (w), 1042 (w), 1061 (w), 1092 (w), 1119 (w), 1140 (w), 1155 (w), 1167 (w), 1177 (w), 1192 (w), 1227 (w), 1263 (w), 1292 (w), 1331 (w), 1398 (w), 1414 (w), 1435 (s), 1456 (s), 1553 (w), 1568 (w), 1595 (w), 2208 (w), 3051 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 271 (33200), 321 (21600), 381 (31500).

EA ber. für $C_{53}H_{35}N_3O_2S_2$ [810.0]: C 78.59, H 4.36, N 5.19, S 7.92; gef.: C 78.46, H 4.66, N 4.91, S 7.59.

(*Z*)-2-(3-(4-((6-Ethinylpyridin-2-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (38b)



$C_{31}H_{20}N_2OS$

[468.57]

Smp: 93 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.12.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.82 (s, 1 H), 5.71 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.24 – 7.30 (m, 1 H), 7.39 – 7.47 (m, 7 H), 7.49 – 7.58 (m, 1 H), 7.60 – 7.67 (m, 3 H), 7.80 – 7.88 (m, 2 H), 7.97 – 8.06 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.5 (CH_2), 79.1 (CH), 88.3 (CH), 89.1 (C_{quart}), 111.5 (CH), 122.2 (C_{quart}), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 133.3 (CH), 137.9 (C_{quart}), 138.0 (CH), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 143.7 (C_{quart}), 144.3 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 469.2 ($C_{31}H_{20}N_2OS+H^+$).

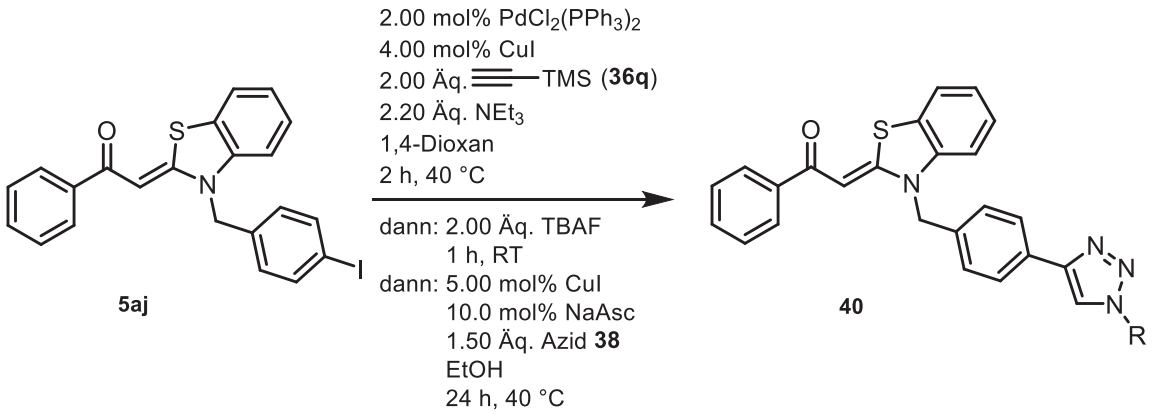
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (w), 656 (w), 667 (m), 687 (w), 721 (m), 729 (m), 808 (m), 880 (m), 930 (w), 972 (w), 986 (w), 1022 (w), 1042 (w), 1061 (w), 1092 (w), 1109 (w), 1155 (w), 1167 (w), 1179 (w), 1192 (w), 1229 (w), 1265 (w), 1292 (w), 1302 (w), 1331 (w), 1412 (w), 1439 (s), 1468 (s), 1495 (w), 1555 (w), 1568 (w), 1595 (w), 1668 (w), 2104 (w), 2212 (w), 2922 (w), 3030 (w), 3053 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 284 (21600), 310 (17500), 382 (15700).

EA ber. für $C_{31}H_{20}N_2OS$ [468.6]: C 79.46, H 4.30, N 5.98, S 6.84; gef.: C 79.26, H 4.16, N 5.91, S 6.53.

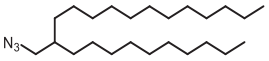
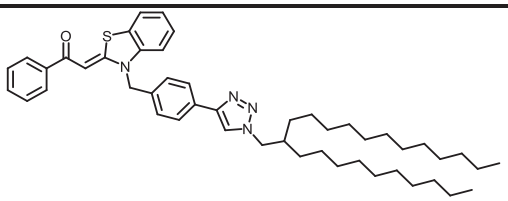
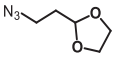
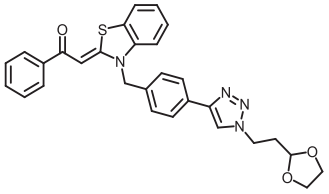
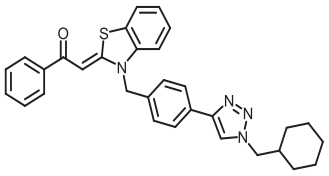
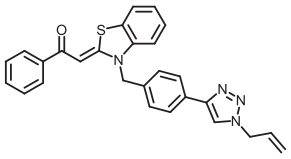
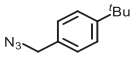
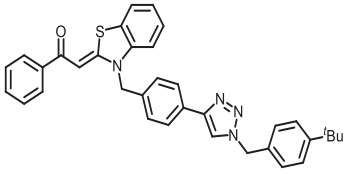
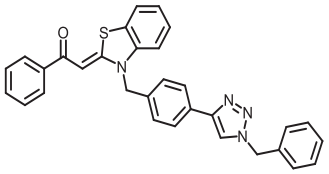
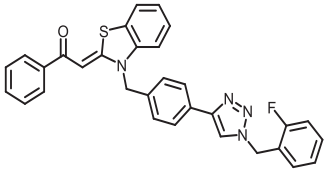
6.16 Synthese und analytische Daten der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40

6.16.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS14

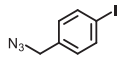
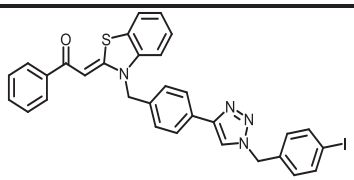
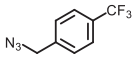
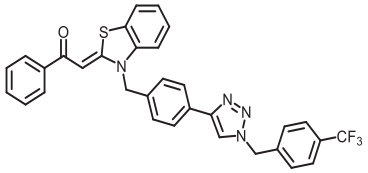
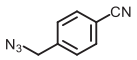
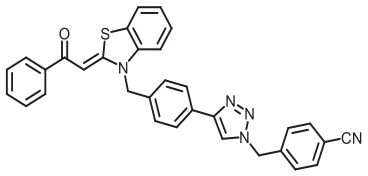
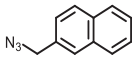
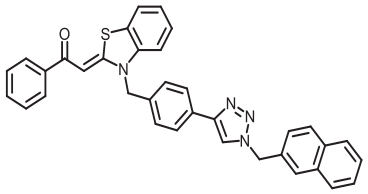


In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.094 g (1.00 Äq., 0.200 mmol) (*Z*)-2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (**5aj**), 0.003 g (2.00 mol%, 0.004 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid, 0.001 g (4.00 mol%, 0.009 mmol) Kupferiodid und 0.039 g (2.00 Äq., 0.057 mL, 0.400 mmol) TMSA (**36q**) vorgelegt und in 2 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden noch 0.040 g (2.20 Äq., 0.056 mL, 0.400 mmol) Triethylamin hinzugegeben und der Ansatz bei 40 °C 2 h lang gerührt. Anschließend wurden 0.140 mL (2.00 Äq., 0.400 mmol) Tetra-*N*-butylammoniumfluorid (75 % in Wasser) im Stickstoffgegenstrom hinzugegeben und der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Nach DC-Kontrolle wurden 0.002 g (5.00 mol%, 0.018 mmol) Kupferiodid, 0.004 g (10.0 mol%, 0.02 mmol) Natriumascorbat, 1.50 Äq. (0.300 mmol) Azid **40** und 1 mL Ethanol hinzugegeben und der Reaktionsansatz bei 40 °C 24 h lang gerührt. Danach wurde das Produkt an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan/Aceton) gereinigt und anschließend mehrfach mit *n*-Hexan suspendiert.

Tabelle 54: Experimentelle Details zur Synthese der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40**.

Eintrag	Azid **39** [g] ([mmol])	Produkt **40** [g] (%)
1	 **39a**, 0.083 (0.300)	 **40a**, 0.124 (83)
2	 **39b**, 0.043 (0.300)	 **40b**, 0.061 (60)
3	 **39c**, 0.042 (0.300)	 **40c**, 0.039 (39)
4	 **39d**, 0.025 (0.300)	 **40d**, 0.078 (87)
5	 **39e**, 0.057 (0.300)	 **40e**, 0.036 (32)
6[(a)]	 **39f**, 0.080 (0.675)	 **40f**, 0.146 (65)
7	 **39g**, 0.045 (0.300)	 **40g**, 0.056 (54)

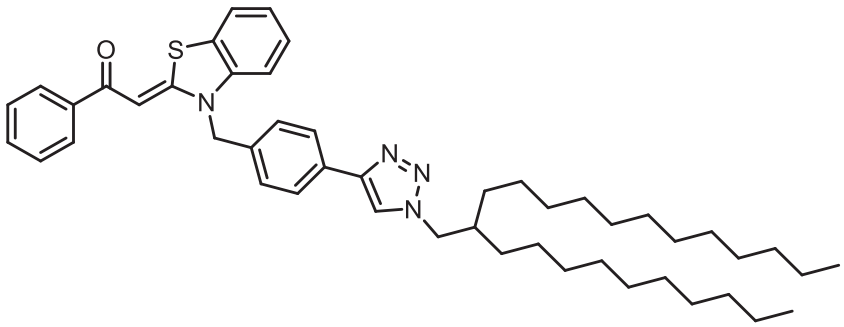
Fortsetzung Tabelle 54: Experimentelle Details zur Synthese der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **40**.

Eintrag	Azid **39** [g] ([mmol])	Produkt **40** [g] (%)
8	 **39h**, 0.078 (0.300)	 **40h**, 0.111 (89)
9	 **39i**, 0.060 (0.300)	 **40i**, 0.085 (75)
10	 **39j**, 0.047 (0.300)	 **40j**, 0.095 (90)
11	 **39k**, 0.055 (0.300)	 **40k**, 0.114 (95)

(a): Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5aj**: 0.211 g (0.450 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$: 0.007 g (0.009 mmol), CuI: 0.004 g (0.018 mmol), NEt_3: 0.091 g (0.125 mL, 0.900 mmol), 3 mL 1,4-Dioxan, TBAF (75 % in H_2O): 0.314 mL (0.900 mmol), CuI: 0.005 g (0.0225 mmol), NaAsc: 0.009 g (0.045 mmol), 1 mL EtOH.

6.16.1.1 Spektroskopische Daten

(*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-Decyltetradecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40a)



$C_{48}H_{66}N_4OS$

[746.50]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1. Es konnten somit 0.124 g (0.166 mmol, 83 %) des Produktes **40a** in Form eines gelben Harzes erhalten werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.43.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.83 – 0.89 (m, 6 H), 1.25 – 1.36 (m, 41 H), 4.35 (d, ^3J = 6.9 Hz, 2 H), 5.66 (s, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 7.23 – 7.29 (m, 1 H), 7.37 – 7.48 (m, 7 H), 7.80 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H), 7.88 (d, ^3J = 8.4 Hz, 2 H), 7.99 (dd, ^3J = 7.9 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 2 H), 8.30 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_2), 23.32 (CH_2), 23.33 (CH_2), 26.9 (CH_2), 30.2 (CH_2), 30.5 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.61 (CH_2), 32.63 (CH_2), 39.8 (CH), 49.6 (CH_2), 54.3 (CH_2), 88.3 (CH), 111.6 (CH), 121.9 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (C_{quart}), 127.96 (CH), 128.02 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 132.0 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 147.2 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

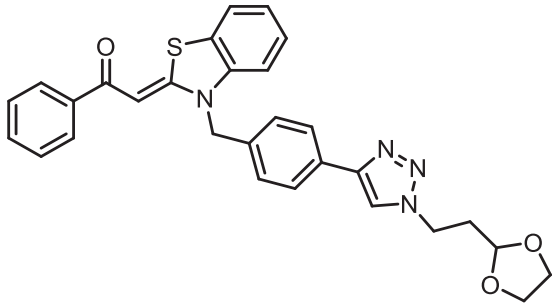
MALDI-TOF (*m/z*): 747.5 ($C_{48}H_{66}N_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 667 (w), 685 (m), 704 (m), 716 (s), 743 (s), 797 (m), 820 (m), 849 (w), 880 (s), 974 (m), 1022 (m), 1045 (m), 1061 (m), 1138 (w), 1155 (w), 1179 (m), 1196 (m), 1229 (m), 1269 (w), 1294 (w), 1312 (m), 1331 (m), 1342 (m), 1377 (w), 1416 (m), 1437 (s), 1470 (s), 1495 (s), 1568 (m), 1597 (m), 1674 (w), 2671 (w), 2851 (m), 2922 (m).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (29100).

EA ber. für $C_{48}H_{66}N_4OS$ [746.5]: C 77.27, H 8.78, N 7.51, S 4.30; gef.: C 77.11, H 8.59, N 7.39, S 4.45.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40b)



$C_{29}H_{26}N_4O_3S$

[510.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.124 g (0.166 mmol, 83 %) des Produktes **40b** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 200 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.13.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.84 – 1.93 (m, 2 H), 2.22 – 2.28 (m, 2 H), 3.42 (dt, ^3J = 7.3 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 2 H), 4.50 (tt, ^3J = 7.3 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 2 H), 4.90 (td, ^3J = 4.3 Hz, ^4J = 1.8 Hz, 1 H), 5.59 (s, 2 H), 6.85 (s, 1 H), 7.21 – 7.28 (m, 1 H), 7.33 – 7.46 (m, 7 H), 7.75 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.82 – 7.86 (m, 2 H), 7.91 – 7.96 (m, 2 H), 8.23 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 35.0 (CH_2), 45.9 (CH), 49.6 (CH_2), 65.7 (CH_2), 88.3 (CH), 102.3 (CH), 111.4 (CH), 121.3 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.7 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 135.3 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

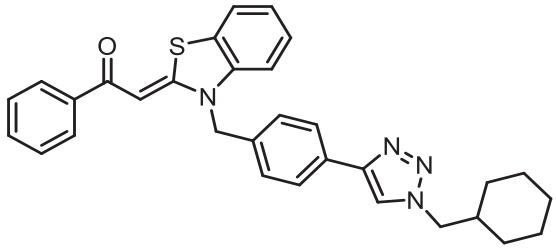
MALDI-TOF (*m/z*): 511.2 ($C_{29}H_{26}N_4O_3S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 635 (w), 654 (m), 667 (m), 689 (m), 704 (m), 716 (s), 739 (s), 799 (m), 812 (m), 837 (w), 880 (s), 899 (m), 921 (w), 947 (m), 972 (m), 1013 (m), 1043 (m), 1061 (m), 1074 (m), 1092 (m), 1128 (m), 1179 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1267 (m), 1288 (m), 1339 (m), 1346 (m), 1375 (w), 1393 (m), 1416 (m), 1429 (m), 1458 (s), 1470 (s), 1497 (m), 1568 (m), 1595 (m), 2097 (m), 2745 (w), 2862 (w), 2876 (w), 2930 (w), 2957 (w), 3069 (w), 3134 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 381 (24400).

EA ber. für $C_{29}H_{26}N_4O_3S$ [510.2]: C 68.22, H 5.13, N 10.97, S 6.28; gef.: C 68.22, H 5.41, N 10.74, S 6.60.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-(Cyclohexylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40c)



$C_{31}H_{30}N_4OS$

[506.21]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.039 g (0.077 mmol, 39 %) des Produktes **40c** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 211 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.13.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 0.98 – 1.32 (m, 5 H), 1.62 – 1.77 (m, 5 H), 1.87 – 1.97 (m, 1 H), 4.24 (d, ^3J = 7.5 Hz, 2 H), 5.60 (s, 2 H), 6.86 (s, 1 H), 7.21 – 7.27 (m, 1 H), 7.32 – 7.48 (m, 7 H), 7.75 (dt, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.84 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H), 7.92 – 7.96 (m, 2 H), 8.18 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 26.5 (CH), 27.1 (CH_2), 31.2 (CH_2), 39.6 (CH_2), 49.6 (CH_2), 56.7 (CH_2), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 121.6 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.7 (CH), 127.5 (CH), 127.88 (C_{quart}), 127.94 (CH), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 131.4 (CH), 132.0 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.48 (C_{quart}), 140.50 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 147.0 (C_{quart}), 162.36 (C_{quart}), 162.41 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

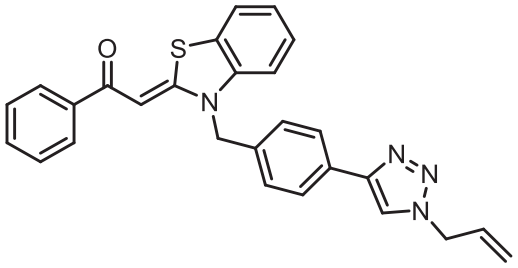
MALDI-TOF (*m/z*): 507.2 ($C_{31}H_{30}N_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 652 (m), 718 (s), 743 (s), 799 (m), 816 (m), 851 (w), 878 (s), 922 (w), 976 (m), 1024 (m), 1047 (m), 1061 (m), 1092 (w), 1138 (w), 1155 (m), 1179 (m), 1198 (m), 1229 (m), 1271 (m), 1294 (m), 1308 (m), 1333 (m), 1342 (m), 1416 (m), 1439 (s), 1460 (s), 1470 (s), 1495 (s), 1566 (m), 1599 (m2851 (w), 2926 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (37800).

EA ber. für $C_{31}H_{30}N_4OS$ [506.2]: C 73.49, H 5.97, N 11.06, S 6.33; gef.: C 73.26, H 5.83, N 10.98, S 6.49.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-Allyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40d)



$C_{27}H_{22}N_4OS$

[450.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.078 g (0.173 mmol, 87 %) des Produktes **40d** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 194 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.09.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$): δ 5.06 (dt, ^3J = 6.2 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 2 H), 5.25 (dq, ^3J = 6.8 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1 H), 5.30 (t, ^4J = 1.6 Hz, 2 H), 5.66 (s, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 7.23 – 7.28 (m, 1 H), 7.37 – 7.47 (m, 7 H), 7.75 (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1 H), 7.84 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H), 7.99 (dd, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 2.1 Hz, 2 H), 8.27 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$): δ 49.5 (CH_2), 53.0 (CH_2), 88.2 (CH), 111.6 (CH), 119.3 (CH), 121.4 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 126.8 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (C_{quart}), 133.4 (CH), 135.9 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141. 0 (C_{quart}), 147.5 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

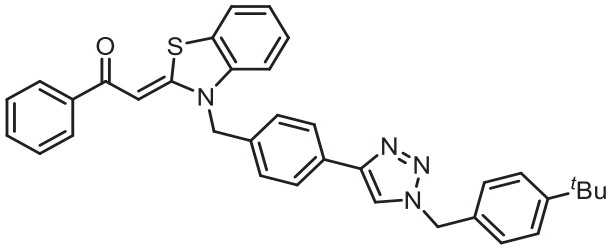
MALDI-TOF (*m/z*): 451.2 ($C_{27}H_{22}N_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 654 (m), 675 (m), 691 (m), 704 (m), 714 (s), 743 (s), 775 (m), 799 (m), 837 (w), 853 (w), 878 (s), 924 (w), 939 (m), 968 (w), 962 (m), 1001 (w), 1022 (m), 1047 (m), 1061 (m), 1076 (m), 1092 (m), 1136 (w), 1153 (m), 1179 (m), 1198 (m), 1227 (m), 1261 (m), 1292 (m), 1312 (m), 1333 (m), 1385 (w), 1414 (m), 1439 (s), 1460 (s), 1468 (s), 1495 (m), 1522 (w), 1564 (m), 1595 (m), 1722 (w), 2795 (w), 2857 (w), 2901 (w), 2926 (w), 2961 (w), 3011 (w), 3046 (w), 3073 (w), 3096 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (33900).

EA ber. für $C_{27}H_{22}N_4OS$ [450.2]: C 71.98, H 4.92, N 12.44, S 7.12; gef.: C 71.87, H 5.17, N 12.04, S 6.88.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-(*tert*-Butyl)benzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40e)



$C_{35}H_{32}N_4OS$

[556.23]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.036 g (0.065 mmol, 32 %) des Produktes **40e** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 230 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.08.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 1.30 (s, 9 H), 5.56 (s, 2 H), 5.59 (s, 2 H), 6.85 (s, 1 H), 7.20 – 7.29 (m, 3 H), 7.33 – 7.43 (m, 9 H), 7.75 (dd, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.82 – 7.85 (m, 2 H), 7.91 – 7.94 (m, 2 H), 8.20 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 31.6 (CH_3), 35.0 (C_{quart}), 49.6 (CH_2), 54.0 (CH_2), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 121.2 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.5 (CH), 127.4 (CH), 127.88 (CH), 127.94 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 131.4 (CH), 131.8 (C_{quart}), 133.8 (CH), 135.5 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 151.8 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

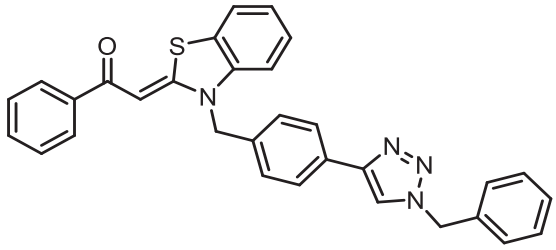
MALDI-TOF (*m/z*): 557.2 ($C_{35}H_{32}N_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 656 (w), 675 (m), 714 (s), 745 (s), 773 (m), 799 (m), 816 (m), 839 (w), 858 (w), 878 (m), 974 (m), 1024 (m), 1047 (m), 1063 (m), 1078 (m), 1094 (m), 1107 (m), 1136 (w), 1157 (m), 1179 (m), 1196 (m), 1227 (m), 1267 (w), 1296 (w), 1310 (m), 1331 (m), 1342 (m), 1412 (m), 1439 (m), 1460 (s), 1474 (s), 1495 (m), 1562 (m), 1593 (m), 1962 (w), 1977 (w), 2023 (w), 2158 (w), 2868 (w), 2941 (w), 2953 (w), 3021 (w), 3049 (w), 3063 (w), 3094 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (37400).

EA ber. für $C_{35}H_{32}N_4OS$ [556.2]: C 75.51, H 5.79, N 10.06, S 5.76; gef.: C 75.51, H 5.79, N 9.94, S 5.76.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40f)



$C_{31}H_{24}N_4OS$

[500.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.146 g (0.293 mmol, 65 %) des Produktes **40f** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 134 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.18.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.58 (s, 2 H), 5.65 (s, 2 H), 6.95 (s, 1 H), 7.22 – 7.28 (m, 1 H), 7.32 – 7.45 (m, 12 H), 7.78 – 7.81 (m, 1 H), 7.86 – 7.89 (m, 2 H), 7.97 – 8.01 (m, 2 H), 8.33 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.5 (CH_2), 54.3 (CH_2), 67.6 (C_{quart}), 88.2 (CH), 111.6 (CH), 121.6 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 126.8 (CH), 127.6 (CH), 127.85 (CH), 127.94 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.7 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (C_{quart}), 135.9 (C_{quart}), 137.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

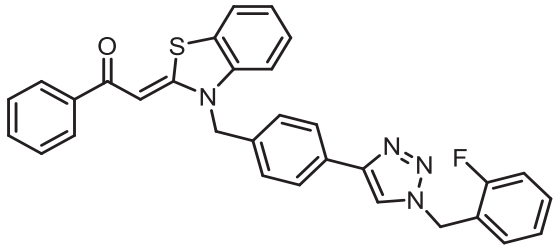
MALDI-TOF (*m/z*): 501.2 ($C_{31}H_{24}N_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 633 (w), 650 (m), 667 (m), 683 (m), 694 (s), 708 (s), 718 (s), 741 (s), 802 (m), 820 (m), 839 (m), 880 (s), 916 (w), 939 (w), 976 (m), 1001 (w), 1022 (m), 1045 (m), 1063 (m), 1076 (m), 1094 (w), 1115 (m), 1136 (w), 1161 (w), 1180 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1271 (w), 1296 (w), 1308 (m), 1333 (m), 1344 (m), 1416 (m), 1439 (s), 1462 (s), 1472 (s), 1495 (m), 1568 (m), 1595 (m), 2309 (w), 2853 (w), 2922 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 383 (26700).

EA ber. für $C_{31}H_{24}N_4OS$ [500.2]: C 74.38, H 4.83, N 11.19, S 6.40; gef.: C 74.18, H 5.17, N 10.92, S 6.15.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-Fluorbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40g)



$C_{31}H_{23}FN_4OS$

[518.16]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.056 g (0.108 mmol, 54%) des Produktes **40g** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 191 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.13.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.67 (s, 2 H), 5.80 (s, 2 H), 6.95 (s, 1 H), 7.26 – 7.29 (m, 1 H), 7.37 – 7.47 (m, 7 H), 7.55 – 7.58 (m, 2 H), 7.72 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2 H), 7.81 (dt, ^3J = 7.6 Hz, ^4J = 0.7 Hz, 1 H), 7.87 – 7.90 (m, 2 H), 7.97 – 8.01 (m, 2 H), 8.41 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.5 (CH_2), 67.6 (CH_2), 88.3 (CH), 111.6 (CH), 121.9 (d, $^2J_{CF}$ = 22.0 Hz, CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 126.6 (d, $^4J_{CF}$ =2.4 Hz, CH), 126.8 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.4 (CH), 131.60 (d, $^3J_{CF}$ = 8.5 Hz, CH), 131.64 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 162.6 (d, $^1J_{CF}$ = 249.2 Hz, C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

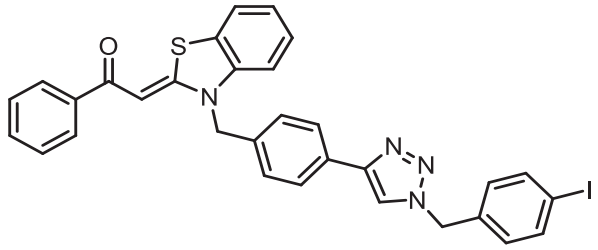
MALDI-TOF (*m/z*): 519.2 ($C_{31}H_{23}FN_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (w), 652 (w), 689 (m), 700 (m), 721 (m), 743 (s), 775 (m), 802 (m), 820 (m), 843 (m), 874 (m), 880 (s), 928 (w), 978 (m), 999 (w), 1016 (m), 1047 (m), 1065 (s), 1080 (w), 1094 (m), 1117 (s), 1157 (m), 1196 (m), 1231 (m), 1263 (w), 1296 (w), 1325 (s), 1344 (m), 1416 (m), 1439 (s), 1462 (s), 1495 (m), 1564 (m), 1595 (m), 2390 (w), 2849 (w), 3057 (w), 3103 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (32300).

EA ber. für $C_{31}H_{23}FN_4OS$ [518.2]: C 71.80, H 4.47, N 10.80, S 6.18; gef.: C 71.62, H 4.45, N 10.72, S 6.03.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-Iodbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40h)



$C_{31}H_{23}IN_4OS$

[626.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.111 g (0.177 mmol, 89%) des Produktes **40h** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 206 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.07.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.60 (s, 4 H), 6.86 (s, 1 H), 7.15 – 7.19 (m, 2 H), 7.21 – 7.26 (m, 1 H), 7.34 – 7.46 (m, 8 H), 7.70 – 7.79 (m, 2 H), 7.82 – 7.85 (m, 2 H), 7.92 – 7.96 (m, 2 H), 8.26 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.6 (CH_2), 53.7 (CH_2), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 121.4 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 127.92 (CH), 127.94 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.0 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (C_{quart}), 131.5 (CH), 131.7 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 136.7 (C_{quart}), 138.7 (CH), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 147.7 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

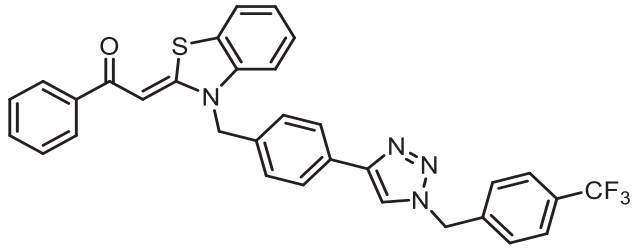
MALDI-TOF (*m/z*): 627.1 ($C_{31}H_{23}IN_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 650 (w), 669 (w), 687 (m), 719 (s), 741 (s), 770 (m), 800 (m), 818 (m), 845 (w), 880 (s), 978 (m), 1020 (m), 1049 (m), 1063 (m), 1080 (w), 1092 (w), 1113 (w), 1142 (w), 1157 (w), 1180 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1265 (w), 1292 (w), 1312 (w), 1329 (m), 1346 (m), 1404 (m), 1437 (s), 1458 (s), 1564 (m), 1593 (m), 2097 (w), 2851 (w), 2901 (w), 2972 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (31200).

EA ber. für $C_{31}H_{23}IN_4OS$ [626.1]: C 59.43, H 3.70, N 8.94, S 5.12; gef.: C 59.09, H 3.75, N 9.06, S 4.87.

(*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(1-(4-(trifluormethyl)benzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (40i)



$C_{32}H_{23}F_3N_4OS$

[568.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.085 g (0.150 mmol, 75 %) des Produktes **40i** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 154 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.07.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.62 (s, 2 H), 5.69 (s, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.15 – 7.26 (m, 3 H), 7.32 – 7.46 (m, 9 H), 7.76 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H), 7.84 – 7.88 (m, 2 H), 7.94 – 7.98 (m, 2 H), 8.29 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 48.0 (CH_2), 49.6 (CH_2), 67.6 (C_{quart}), 88.3 (CH), 111.5 (CH), 116.2 (CH), 116.5 (CH), 121.6 (CH), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (C_{quart}), 126.8 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 129.0 (CH), 131.4 (C_{quart}), 131.5 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 131.6 (CH), 131.7 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 163.0 (C_{quart}),184.4 (C_{quart}).

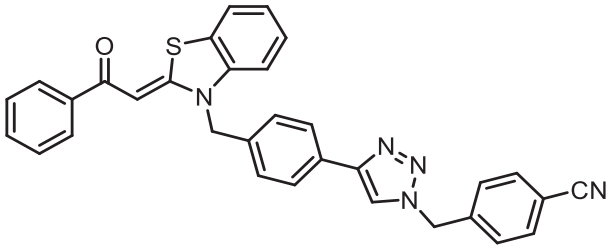
MALDI-TOF (*m/z*): 569.2 ($C_{32}H_{23}F_3N_4OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (w), 650 (w), 669 (w), 679 (m), 698 (m), 719 (s), 791 (w), 802 (w), 820 (m), 845 (m), 880 (s), 932 (w), 976 (m), 1001 (w), 1024 (m), 1045 (m), 1061 (m), 1076 (m), 1094 (m), 1117 (m), 1156 (m), 1180 (m), 1192 (m), 1229 (m), 1263 (m), 1296 (m), 1319 (m), 1333 (m), 1344 (m), 1381 (w), 1416 (m), 1439 (s), 1464 (s), 1474 (s), 1495 (m), 1566 (m), 1595 (m), 2100 (w), 2848 (w), 2922 (w), 2961 (w), 3103 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (39400).

EA ber. für $C_{32}H_{23}F_3N_4OS$ [568.2]: C 67.59, H 4.08, N 9.85, S 5.64; gef.: C 67.49, H 4.12, N 10.03, S 5.57.

(*Z*)-4-((4-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)benzonitril (40j)



$C_{32}H_{23}N_5OS$

[525.16]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.095 g (0.181 mmol, 90 %) des Produktes **40j** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 105 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.08.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.66 (s, 2 H), 5.80 (s, 2 H), 6.95 (s, 1 H), 7.23 – 7.32 (m, 2 H), 7.36 – 7.48 (m, 6 H), 7.51 – 7.54 (m, 2 H), 7.76 – 7.82 (m, 3 H), 7.86 – 7.90 (m, 2 H), 7.97 – 8.00 (m, 2 H), 8.41 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.5 (CH_2), 53.7 (CH_2), 67.6 (C_{quart}), 88.3 (CH), 111.6 (CH), 112.9 (CH), 119.0 (C_{quart}), 122.0 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 127.6 (CH), 127.86 (C_{quart}), 127.94 (CH), 128.1 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 131.6 (CH), 133.5 (CH), 136.0 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 142.3 (C_{quart}), 147.9 (C_{quart}), 151.9 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

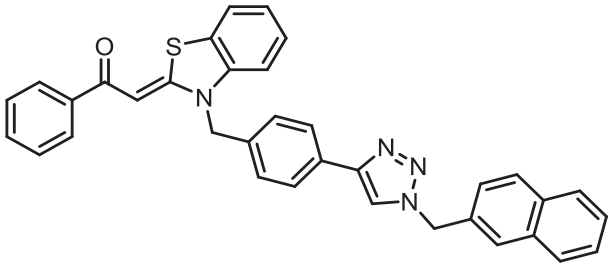
MALDI-TOF (*m/z*): 526.2 ($C_{32}H_{23}N_5OS+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 604 (w), 654 (m), 681 (m), 700 (m), 719 (s), 745 (s), 770 (m), 800 (m), 818 (m), 849 (m), 880 (m), 937 (w), 957 (w), 976 (m), 1001 (w), 1020 (m), 1045 (m), 1063 (m), 1082 (m), 1094 (w), 1117 (m), 1140 (w), 1159 (m), 1179 (m), 1192 (m), 1231 (m), 1254 (m), 1265 (m), 1290 (m), 1304 (m), 1331 (m), 1346 (m), 1412 (m), 1437 (s), 1466 (s), 1495 (m), 1564 (m), 1593 (m), 2097 (w), 2226 (w), 2887 (w), 2905 (w), 2914 (w), 2930 (w), 2955 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (39400).

EA ber. für $C_{32}H_{23}N_5OS$ [525.2]: C 73.12, H 4.41, N 13.32, S 6.10; gef.: C 72.84, H 4.18, N 13.70, S 5.90.

(*Z*)-2-(3-(4-(1-(Naphthalen-2-ylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40k)



$C_{35}H_{26}N_4OS$

[550.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS14**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.114 g (0.189 mmol, 95 %) des Produktes **40k** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 180 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.08.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.57 (s, 2 H), 5.78 (s, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 7.21 – 7.23 (m, 1 H), 7.34 – 7.46 (m, 8 H), 7.48 – 7.53 (m, 4 H), 7.73 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.82 – 7.94 (m, 6 H), 8.26 (s, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.6 (CH_2), 55.4 (CH_2), 67.6 (C_{quart}), 88.3 (CH), 111.4 (CH), 121.4 (CH), 123.1 (CH), 123.8 (CH), 126.4 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH). 127.4 (CH), 127.85 (C_{quart}), 127.93 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 131.4 (CH), 131.7 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 134.2 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 147.6 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.2 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 551.2 ($C_{35}H_{26}N_4OS+H^+$).

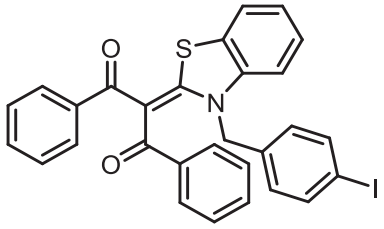
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 606 (m), 631 (w), 652 (w), 667 (m), 694 (m), 718 (s), 741 (s), 777 (m), 799 (m), 824 (s), 854 (m), 878 (m), 974 (m), 1016 (m), 1049 (m), 1061 (m), 1092 (w), 1117 (w), 1144 (w), 1179 (m), 1190 (m), 1227 (m), 1260 (m), 1273 (m), 1290 (m), 1317 (m), 1327 (m), 1364 (w), 1422 (m), 1435 (s), 1454 (s), 1470 (s), 1495 (m), 1564 (m), 1595 (m), 1711 (w), 1800 (w), 1954 (w), 2099 (w), 2212 (w), 2520 (w), 2590 (w), 2625 (w), 2853 (w), 2884 (w), 2907 (w), 2938 (w), 2972 (w), 3021 (w), 3055 (w), 3130 (w), 3339 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (25300).

EA ber. für $C_{35}H_{26}N_4OS$ [550.2]: C 76.34, H 4.76, N 10.17, S 5.82; gef.: C 76.24, H 4.84, N 10.09, S 5.58.

6.17 Synthese und analytische Daten der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41

6.17.1 2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (41a)



$C_{29}H_{20}INO_2S$

[573.45]

In einem zuvor sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.245 g (1.10 Äq., 0.550 mmol) 3-(Iodbenzyl)-2-methylbenzothiazoliumbromid (**3r**) in 3 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 0.070 g (1.00 Äq., 0.058 mL, 0.500 mmol) Benzoylchlorid (**4o**) und 0.111 g (2.20 Äq., 0.150 mL, 1.10 mmol) Triethylamin wurde der Ansatz zunächst bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde der Ansatz bei 120 °C 23 h lang gerührt. Nach der Reaktionszeit wurden im Stickstoffgegenstrom 0.007 g (2.00 mol%, 0.010 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)dichlorid, 0.004 g (4.00 mol%, 0.020 mmol) Kupfer(I)iodid und 0.082 g (2.00 Äq., 0.112 mL, 1.00 mmol) 1-Hexin (**36a**) hinzugegeben und der Ansatz wurde weitere bei 40 °C 2 h lang gerührt. Das Produkt wurde dann an Celite 545® adsorbiert und das 1,4-Dioxan wurde unter verminderten Druck entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung, wobei ein *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 6:1 zu 4:1 als Eluent diente. Das Produkt **41a** konnte so als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.129 g (0.225 mmol, 45 %) gewonnen werden.

Smp: 176 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.43.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.42 (s, 2 H), 6.55 – 6.62 (m, 2 H), 7.01 – 7.48 (m, 15 H), 7.91 (dt, ^3J = 7.3 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 52.2 (CH_2), 93.7 (C_{quart}), 108.7 (C_{quart}), 113.1 (CH), 123.1 (CH), 125.1 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 131.2 (CH), 135.1 (C_{quart}), 138.2 (CH), 141.6 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 192.1 (C_{quart}).

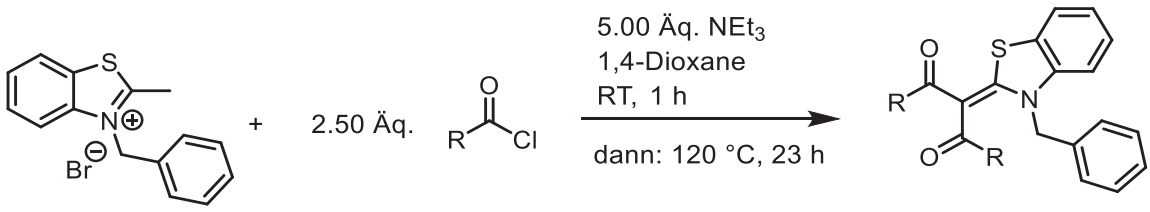
MALDI-TOF (*m/z*): 574.1 ($C_{29}H_{20}INO_2S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (w), 665 (w), 677 (w), 691 (m), 704 (w), 727 (m), 743 (s), 754 (m), 791 (w), 808 (w), 837 (w), 887 (w), 928 (w), 962 (w), 980 (w), 1001 (w), 1024 (w), 1055 (w), 1096 (w), 1117 (w), 1142 (w), 1159 (w), 1175 (w), 1194 (w), 1236 (w), 1263 (w), 1281 (m), 1323 (m), 1339 (m), 1398 (m), 1414 (s), 1449 (w), 1466 (m), 1547 (w), 1584 (w), 1593 (w), 1614 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 373 (27700).

EA ber. für $C_{29}H_{20}NO_2S$ [573.45]: C 60.74, H 3.52, N 2.44, S 5.59; gef.: C 60.91, H 3.45, N 2.39, S 5.69.

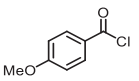
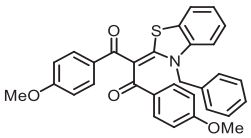
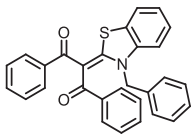
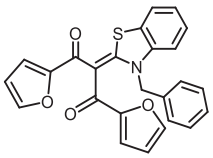
6.17.2 Allgemeine Synthesevorschrift AS15



3j **4** **41b-d**

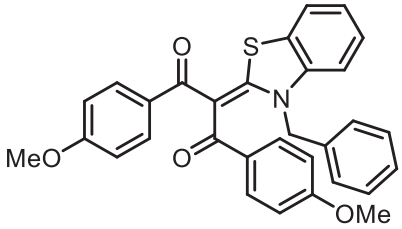
In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.319 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) 3-Benzyl-2-methylbenzothiazoliumbromid (**3j**) und 2.50 Äq. (2.50 mmol) Säurechlorid (**4**) in 5 mL 1,4-Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Nach Zugabe von 0.680 mL (5.00 Äq., 5.00 mmol) Triethylamin wurde der Ansatz bei 120 °C 23 h lang gerührt. Das Produkt wurde dann an Celite 545® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung. Als Eluenten dienten dabei Gemische aus *n*-Hexan und Aceton. Zur weiteren Reinigung der Verbindungen wurden die Produkte mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, abdekantiert und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 55: Experimentelle Details zur Synthese der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41b-d**.

Eintrag	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Produkt **41** [g] (%)
1	 **4b**, 0.427 (2.50)	 **41b**, 0.231 (46)
2	 **4o**, 0.350 (2.50)	 **41c**, 0.340 (76)
3	 **4ar**, 0.326 (2.50)	 **41d**, 0.365 (85)

6.17.2.1 Spektroskopische Daten

2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (41b)



$C_{31}H_{25}INO_4S$

[507.60]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS15**. Als Eluent für die säulenchromatographische Reinigung diente ein Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan/Aceton im Verhältnis 4:1. Das Produkt wurde noch ein weiteres Mal mit Diethylether überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert abdekantiert und im Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung **41b** noch einer weiteren säulenchromatographischen Reinigung unterzogen. Als Eluent diente ein *n*-Hexan/Ethylacetat-Gemisch im Verhältnis 5:1. Das Produkt **41b** konnte somit als ein oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.231 g (0.455 mmol, 46 %) isoliert werden.

Smp: 166 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.16.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.72 (s, 6 H), 5.39 (s, 2 H), 6.59 – 6.66 (m, 4 H), 6.81 (ddd, ^3J = 4.9 Hz, ^4J = 2.4 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 2 H), 7.03 – 7.09 (m, 3 H), 7.26 – 7.40 (m, 8 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 52.5 (CH_3), 55.6 (CH_2), 108.5 (C_{quart}), 113.1 (CH), 113.8 (CH), 122.8 (CH), 124.6 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), 131.5 (CH), 134.9 (C_{quart}), 135.7 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}),162.6 (C_{quart}), 164.6 (C_{quart}).

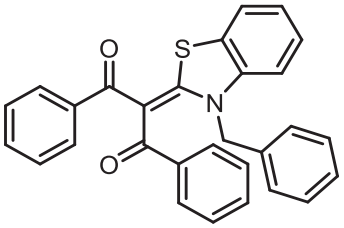
MALDI-TOF (*m/z*): 508.3 ($C_{31}H_{25}NO_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (w), 656 (w), 692 (w), 723 (w), 746 (m), 763 (w), 839 (m), 883 (w), 904 (w), 980 (w), 997 (w), 1024 (m), 1076 (w), 1111 (w), 1165 (s), 1246 (s), 1288 (w), 1325 (w), 1342 (w), 1417 (m), 1456 (w), 1506 (w), 1555 (s), 1593 (m), 2837 (w), 2932 (w), 3005 (w), 3838 (m).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 280 (20300), 378 (26100).

EA ber. für $C_{31}H_{25}NO_4S$ [507.6]: C 73.35, H 4.96, N 2.76, S 6.32; gef.: C 73.12, H 5.06, N 2.68, S 6.24.

2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (41c)



$C_{29}H_{21}NO_2S$

[447.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS15**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1, gefolgt von 3:1. Das Produkt **41c** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.340 g (0.761 mmol, 76 %) gewonnen werden.

Smp: 150 °C.

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

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.48 (s, 2 H), 6.78 – 6.82 (m, 2 H), 7.03 – 7.09 (m, 7 H), 7.14 – 7.19 (m, 2 H), 7.27 – 7.31 (m, 4 H), 7.35 – 7.50 (m, 3 H), 7.92 – 7.96 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 52.7 (CH_2), 108.8 (C_{quart}), 113.5 (CH), 123.1 (CH), 125.1 (CH), 127.2 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (C_{quart}), 128.3 (C_{quart}), 128.4 (CH), 129.3 (CH), 131.3 (CH), 135.5 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 165.8 (C_{quart}), 192.6 (C_{quart}).

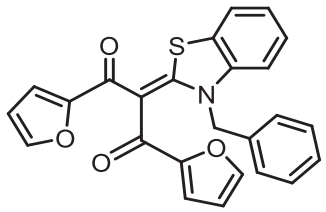
MALDI-TOF (*m/z*): 448.2 ($C_{29}H_{21}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 644 (m), 667 (m), 691 (s), 706 (m), 718 (m), 729 (s), 756 (m), 791 (m), 806 (m), 839 (m), 883 (m), 905 (m), 930 (m), 964 (w), 978 (m), 1024 (m), 1055 (m), 1072 (w), 1098 (w), 1157 (w), 1196 (m), 1246 (m), 1287 (m), 1323 (m), 1358 (m), 1408 (s), 1445 (m), 1456 (m), 1466 (m), 1545 (m), 1560 (m), 1582 (m), 1614 (w), 1638 (w), 2043 (w), 2135 (w), 2336 (w), 3026 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 260, 373 (25500).

EA ber. für $C_{29}H_{21}NO_2S$ [447.1]: C 77.83, H 4.73, N 3.13, S 7.16; gef.: C 78.06, H 4.99, N 3.12, S 7.08.

2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-di(furan-2-yl)propan-1,3-dion (41d)



$C_{25}H_{17}INO_4S$

[427.47]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS15**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 4:1, gefolgt von 2:1. Das Produkt **41d** konnte somit als ein gelb-oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.365 g (0.855 mmol, 85 %) gewonnen werden.

Smp: 161 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.15.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.52 (s, 2 H), 6.29 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 2 H), 6.69 (dd, ^3J = 3.5 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 2 H), 6.84 – 6.87 (m, 2 H), 7.05 – 7.12 (m, 3 H), 7.34 (ddd, ^3J = 7.8 Hz, ^3J = 5.4 Hz, ^4J = 2.4 Hz, 1 H), 7.36 – 7.42 (m, 4 H), 7.86 (dt, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 52.4 (CH_2), 106.5 (C_{quart}), 112.5 (CH), 113.1 (CH), 117.4 (CH), 122.9 (CH), 124.9 (CH), 126.9 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (C_{quart}), 129.2 (CH), 135.5 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 146.2 (C_{quart}), 155.0 (C_{quart}), 164.5 (C_{quart}), 178.3 (C_{quart}).

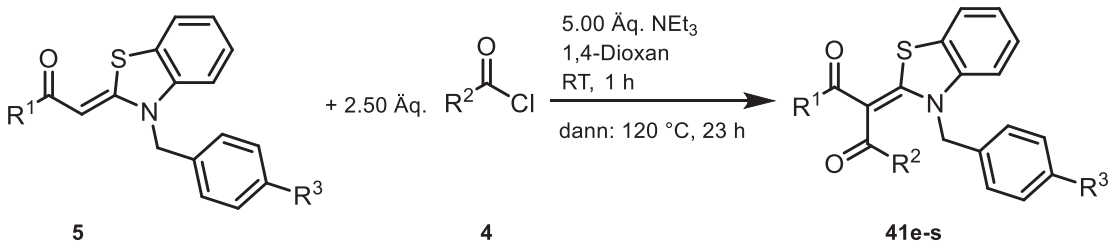
MALDI-TOF (*m/z*): 428.2 ($C_{25}H_{17}NO_4S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 696 (w), 721 (w), 735 (m), 746 (s), 808 (m), 858 (m), 883 (w), 914 (w), 935 (w), 982 (w), 1016 (w), 1057 (w), 1082 (w), 1103 (w), 1140 (w), 1182 (w), 1207 (w), 1233 (w), 1265 (w), 1285 (w), 1300 (m), 1327 (w), 1346 (w), 1387 (w), 1418 (s), 1456 (s), 1549 (w), 1574 (w), 1630 (w), 3019 (w), 3032 (w), 3564 (w), 3671 (w), 3836 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 277, 390 (34900).

EA ber. für $C_{25}H_{17}NO_4S$ [427.5]: C 70.24, H 4.01, N 3.28, S 7.50; gef.: C 70.38, H 3.93, N 3.30, S 7.57.

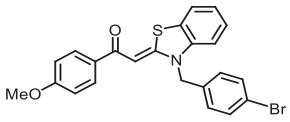
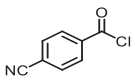
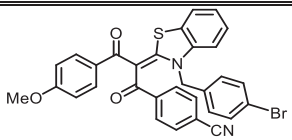
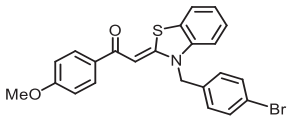
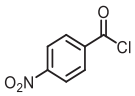
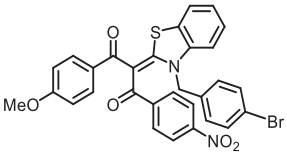
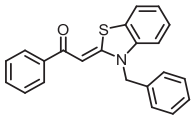
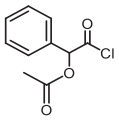
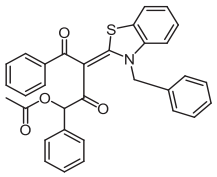
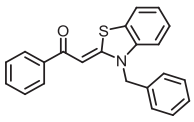
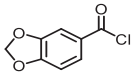
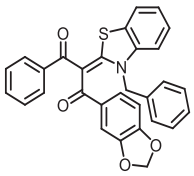
6.17.3 Allgemeine Synthesevorschrift AS16



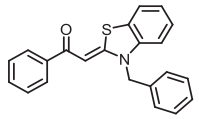
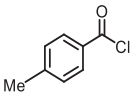
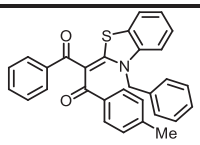
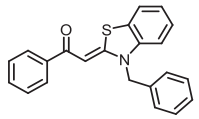
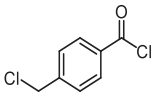
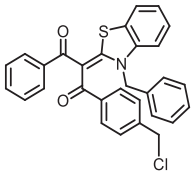
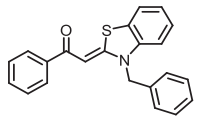
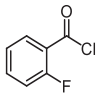
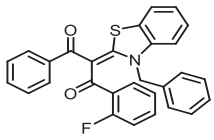
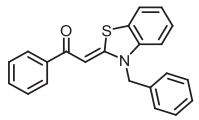
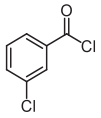
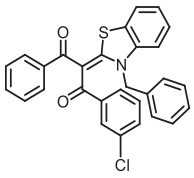
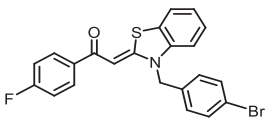
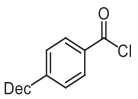
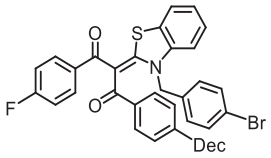
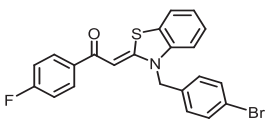
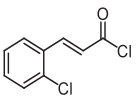
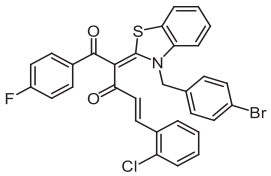
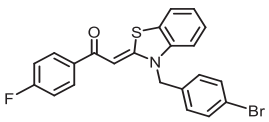
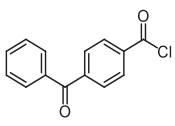
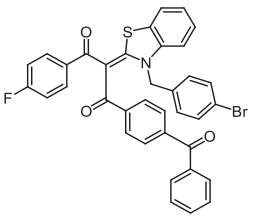
5 **4** **41e-s**

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 1.00 Äq. (0.500 mmol) Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5** und 2.50 Äq. (1.25 mmol) Säurechlorid **4** in 5 mL 1,4-Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 0.340 mL (5.00 Äq., 2.50 mmol) Triethylamin wurde der Ansatz bei 120 °C 23 h lang gerührt. Das Produkt wurde dann an Celite 545® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung. Als Eluenten dienten dabei Gemische aus *n*-Hexan und Aceton. Zur weiteren Reinigung der Verbindungen wurden die Produkte mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, abdekantiert und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

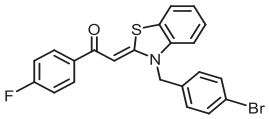
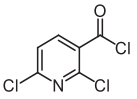
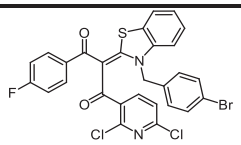
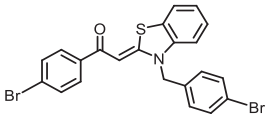
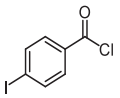
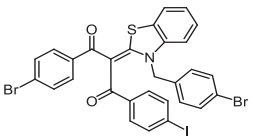
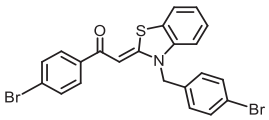
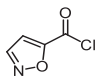
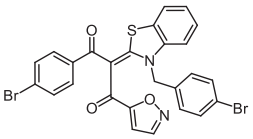
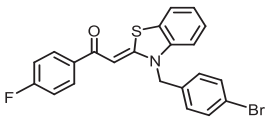
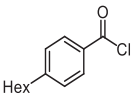
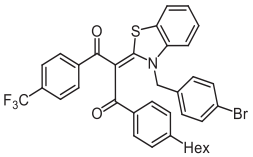
Tabelle 56: Experimentelle Details zur Synthese der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41e-s**.

Eintrag	Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5** [g] ([mmol])	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Produkt **41** [g] (%)
1[(a)]	 **5d**, 0.451 (1.00)	 **4al**, 0.414 (2.50)	 **41e**, 0.549 (94)
2	 **5d**, 0.226 (0.500)	 **4an**, 0.231 (1.25)	 **41f**, 0.164 (55)
3	 **5ab**, 0.172 (0.500)	 **4bh**, 0.266 (1.25)	 **41g**, 0.048 (18)
4	 **5ab**, 0.172 (0.500)	 **4f**, 0.230 (1.25)	 **41h**, 0.161 (66)

Fortsetzung Tabelle 56: Experimentelle Details zur Synthese der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41e-s**.

Eintrag	Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5** [g] ([mmol])	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Produkt **41** [g] (%)
5[(a)]	 **5ab**, 0.343 (1. 00)	 **4j**, 0.385 (2.50)	 **41i**, 0.428 (93)
6	 **5ab**, 0.172 (0.500)	 **4l**, 0.236 (1.25)	 **41j**, 0.164 (66)
7	 **5ab**, 0.172 (0.500)	 **4s**, 0.198 (1.25)	 **41k**, 0.178 (77)
8	 **5ab**, 0.172 (0.500)	 **4y**, 0.219 (1.25)	 **41l**, 0.226 (94)
9	 **5az**, 0.172 (0.500)	 **4h**, 0.351 (1.25)	 **41m**, 0.239 (70)
10	 **5az**, 0.172 (0.500)	 **4h**, 0.250 (1.25)	 **41n**, 0.263 (87)
11	 **5az**, 0.172 (0.500)	 **4ap**, 0.305 (1.25)	 **41o**, 0.246 (76)

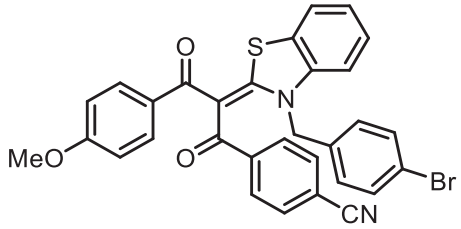
Fortsetzung Tabelle 56: Experimentelle Details zur Synthese der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **41e-s**.

Eintrag	Aroyl-*S,N*-Ketenacetal **5** [g] ([mmol])	Säurechlorid **4** [g] ([mmol])	Produkt **41** [g] (%)
12	 **5az**, 0.172 (0.500)	 **4ax**, 0.305 (1.25)	 **41p**, 0.156 (51)
13	 **5bq**, 0.250 (0.500)	 **4ag**, 0.332 (1.25)	 **41q**, 0.286 (78)
14	 **5bq**, 0.250 (0.500)	 **4at**, 0.164 (1.25)	 **41r**, 0.187 (63)
15	 **5cb**, 0.245 (0.500)	 **4i**, 0.280 (1.25)	 **41s**, 0.252 (74)

(a): Es wurden 0.505 g (0.680 mL) Triethylamin verwendet.

6.17.3.1 Spektroskopische Daten

(Z)-4-(2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoyl)benzonitril (41e)



$C_{31}H_{21}BrN_2O_3S$

[581.48]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 4:1. Das Produkt **41e** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.549 g (0.944 mmol, 94 %) gewonnen werden.

Smp: 188 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.76 (s, 3 H), 5.44 (s, 2 H), 6.56 – 6.74 (m, 4 H), 7.12 – 7.18 (m, 2 H), 7.26 – 7.49 (m, 9 H), 7.91 (dt, ^3J = 7.3 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 52.1 (CH_2), 55.8 (CH_3), 108.2 (C_{quart}), 113.2 (CH), 113.5 (C_{quart}), 114.0 (CH), 118.6 (C_{quart}), 121.9 (C_{quart}), 123.2 (CH), 125.2 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.2 (CH), 132.0 (CH), 132.2 (CH), 132.2 (CH), 134.1 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 146.5 (C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 187.1 (C_{quart}).

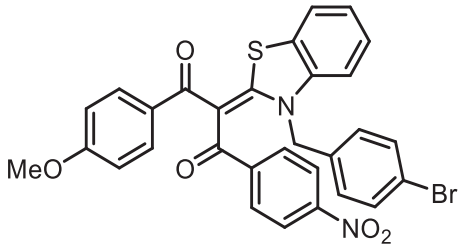
MALDI-TOF (*m/z*): 584.1 ($C_{31}H_{21}{}^{81}BrN_2O_3S+H^+$), 582.1 ($C_{31}H_{21}{}^{79}BrN_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 640 (w), 692 (w), 741 (s), 781 (m), 802 (w), 814 (w), 831 (w), 843 (s), 891 (s), 928 (w), 949 (w), 982 (w), 1022 (w), 1055 (w), 1072 (w), 1194 (w), 1115 (w), 1152 (w), 1165 (m), 1180 (w), 1196 (w), 1246 (m), 1258 (m), 1277 (w), 1290 (m), 1339 (s), 1404 (s), 1456 (w), 1474 (w), 1506 (w), 1570 (m), 1593 (w), 1630 (w), 2224 (w), 2843 (w), 2920 (w), 2988 (w), 3015 (w), 3904 (w), 3943 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 377 (21800).

EA ber. für $C_{31}H_{21}BrN_2O_3S$ [581.5]: C 64.03, H 3.64, N 4.82, S 5.51; gef.: C 64.28, H 3.64, N 4.96, S 5.42.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)propan-1,3-dion (41f)



$C_{30}H_{21}BrN_2O_5S$

[600.04]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1 zu 2:1. Das Produkt **41f** konnte somit als ein oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.164 g (0.273 mmol, 55 %) gewonnen werden.

Smp: 173 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.10.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 3.75 (s, 3 H), 5.46 (s, 2 H), 6.57 – 6.62 (m, 2 H), 6.70 – 6.73 (m, 2 H), 7.14 – 7.18 (m, 2 H), 7.29 – 7.34 (m, 2 H), 7.38 – 7.47 (m, 5 H), 7.92 – 7.97 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 52.2 (CH_2), 55.8 (CH_3), 108.3 (C_{quart}), 113.3 (CH), 114.1 (CH), 121.9 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 125.4 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 132.2 (CH), 132.3 (CH), 134.1 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 163.7 (C_{quart}), 165.1 (C_{quart}), 186.7 (C_{quart}).

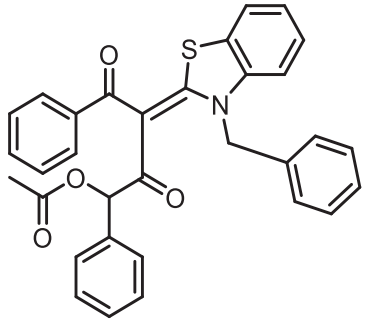
MALDI-TOF (*m/z*): 603.1 ($C_{30}H_{21}{}^{81}BrN_2O_5S+H^+$), 601.1 ($C_{30}H_{21}{}^{79}BrN_2O_5S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 654 (m), 673 (m), 706 (m), 721 (s), 739 (m), 750 (s), 777 (m), 789 (m), 822 (w), 847 (s), 891 (m), 980 (m), 1012 (m), 1147 (m), 1182 (w), 1200 (m), 1215 (w), 1236 (m), 1248 (m), 1271 (s), 1300 (s), 1329 (s), 1400 (m), 1412 (m), 1454 (m), 1491 (m), 1508 (m), 1555 (m), 1589 (m), 1636 (m), 2012 (w), 2147 (w), 2158 (w), 2345 (w), 3078 (w), 3090 (w), 3107 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 272 (50400), 378 (27100).

EA ber. für $C_{30}H_{21}BrN_2O_5S$ [600.0]: C 59.91, H 3.52, N 4.66, S 5.33; gef.: C 59.95, H 3.57, N 4.64, S 5.28.

(*E*)-3-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-2,4-dioxo-1,4-diphenylbutyl acetat (41g)



$C_{32}H_{25}NO_4S$

[519.62]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 4:1 zu 1:1. Das Produkt **41g** konnte somit als ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 0.048 g (0.094 mmol, 18 %) gewonnen werden.

Smp: 95 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.16.

^{1}H-NMR (600 MHz, Aceton-d_6): δ 2.78 (s, 1 H), 2.81 (s, 3 H), 5.64 (s, 2 H), 6.78 – 6.80 (m, 1 H), 7.06 – 7.12 (m, 2 H), 7.20 – 7.32 (m, 6 H), 7.42 – 7.48 (m, 3 H), 7.50 – 7.74 (m, 4 H), 7.80 – 7.81 (m, 1 H), 7.88 – 8.13 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (150 MHz, Aceton-d_6): δ 20.6 (CH_3), 54.0 (CH_2), 77.6 (CH), 99.3 (C_{quart}), 114.6 (CH), 123.2 (CH), 125.3 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (C_{quart}), 129.38 (CH), 129.41 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (C_{quart}), 130.3 (CH), 131.6 (CH), 133.4 (CH), 135.2 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 143.3 (C_{quart}), 145.4 (C_{quart}), 168.4 (C_{quart}), 173.6 (C_{quart}), 194.2 (C_{quart}).

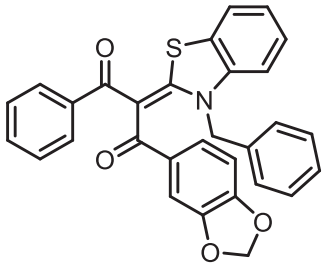
MALDI-TOF (*m/z*): 520.2 ($C_{32}H_{25}NO_4S+H^+$), 460.1 ($C_{30}H_{22}NO_2S$), 427.1 ($C_{25}H_{17}NO_4S$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 696 (s), 723 (m), 746 (m), 793 (w), 827 (w), 872 (m), 903 (m), 912 (m), 930 (m), 1003 (m), 1028 (s), 1038 (s), 1045 (s), 1074 (s), 1101 (m), 1136 (w), 1190 (m), 1229 (m), 1325 (m), 1341 (m), 1371 (m), 1412 (m), 1560 (w), 1589 (w), 1736 (w), 1773 (w), 2891 (m), 2943 (m), 2972 (m).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 274 (19100), 284 (18400), 345 (9900), 366 (9100).

EA ber. für $C_{32}H_{25}NO_4S$ [519.6]: C 73.97, H 4.85, N 2.70, S 6.17; gef.: C 73.87, H 4.93, N 2.43, S 6.05.

(*E*)-1-(Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-phenylpropan-1,3-dion (41h)



$C_{30}H_{21}NO_4S$

[491.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1 zu 2:1. Das Produkt **41h** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.161 g (0.328 mmol, 66 %) gewonnen werden.

Smp: 97 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.14.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.58 (s, 2 H), 5.47 (s, 2 H), 6.51 (d, ^3J = 8.8 Hz, 1 H), 6.79 – 6.83 (m, 3 H), 6.95 (dd, ^3J = 8.1 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1 H), 7.03 – 7.23 (m, 6 H), 7.27 – 7.32 (m, 2 H), 7.33 – 7.39 (m, 1 H), 7.41 – 7.44 (m, 2 H), 7.90 – 7.93 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 52.6 (CH_2), 67.6 (CH_2), 102.6 (C_{quart}), 107.9 (CH), 108.5 (C_{quart}), 108.9 (CH), 113.4 (CH), 123.0 (CH), 125.0 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 130.7 (CH), 135.6 (C_{quart}), 136.6 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 148.3 (C_{quart}), 151.4 (C_{quart}), 165.2 (C_{quart}), 190.4 (C_{quart}), 193.0 (C_{quart}).

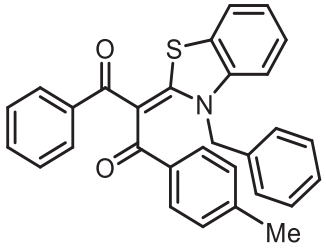
MALDI-TOF (*m/z*): 492.1 ($C_{30}H_{21}NO_4S$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (w), 644 (m), 665 (m), 692 (s), 723 (m), 745 (s), 779 (m), 791 (m), 804 (m), 826 (m), 853 (m), 874 (m), 881 (m), 903 (m), 912 (m), 932 (m), 984 (m), 1001 (m), 1026 (s), 1084 (m), 1103 (m), 1138 (m), 1190 (m), 1250 (s), 1287 (m), 1325 (m), 1341 (s), 1420 (s), 1560 (m), 1585 (m), 1622 (w), 1713 (w), 1773 (w), 2860 (w), 2901 (w), 2965 (w), 3028 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 375 (26600).

EA ber. für $C_{30}H_{21}NO_4S$ [491.1]: C 73.30, H 4.31, N 2.85, S 6.52; gef.: C 73.33, H 4.59, N 2.54, S 6.72.

(*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenyl-3-(*p*-tolyl)propan-1,3-dion (41i)



$C_{30}H_{23}NO_2S$

[461.14]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 4:1 zu 2:1. Das Produkt **41i** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.428 g (0.928 mmol, 93 %) gewonnen werden.

Smp: 99 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 2.17 (s, 3 H), 5.44 (s, 2 H), 6.80 – 6.83 (m, 2 H), 6.89 – 6.92 (m, 2 H), 7.04 – 7.11 (m, 5 H), 7.15 – 7.21 (m, 1 H), 7.24 – 7.44 (m, 7 H), 7.89 – 7.93 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 21.3 (CH_3), 52.7 (CH_2), 108.7 (C_{quart}), 113.5 (CH), 123.0 (CH), 124.9 (CH), 127.1 (CH), 127.7 (CH), 128.19 (C_{quart}), 128.22 (CH), 128.4 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 131.1 (CH), 135.5 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 142.2 (C_{quart}), 142.6 (C_{quart}), 165.5 (C_{quart}), 191.7 (C_{quart}), 193.2 (C_{quart}).

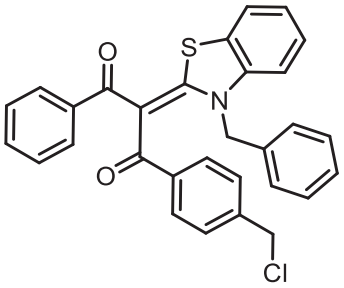
MALDI-TOF (*m/z*): 462.2 ($C_{30}H_{23}NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 637 (m), 669 (m), 677 (m), 692 (s), 719 (s), 733 (s), 745 (s), 771 (m), 785 (m), 839 (m), 881 (m), 905 (m), 928 (w), 978 (m), 1001 (m), 1020 (m), 1053 (m), 1076 (w), 1096 (w), 1113 (w), 1157 (m), 1173 (m), 1194 (m), 1242 (m), 1269 (s), 1285 (s), 1325 (s), 1342 (s), 1416 (s), 1555 (m), 1585 (m), 1632 (w), 2918 (w), 3026 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 374 (15500).

EA ber. für $C_{30}H_{23}NO_2S$ [461.1]: C 78.06, H 5.02, N 3.03, S 6.95; gef.: C 78.30, H 5.25, N 3.09, S 6.61.

(*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(chlormethyl)phenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41j)



$C_{30}H_{22}ClNO_2S$

[495.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1 zu 2:1. Das Produkt **41j** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.164 g (0.331 mmol, 66 %) gewonnen werden.

Smp: 82 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.25.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.55 (s, 2 H), 5.48 (s, 2 H), 6.78 – 6.81 (m, 1 H), 7.04 – 7.21 (m, 4 H), 7.25 – 7.61 (m, 9 H), 7.68 – 7.82 (m, 1 H), 7.94 – 8.06 (m, 2 H), 8.20 – 8.22 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.7 (CH_2), 52.8 (CH_2), 108.7 (C_{quart}), 113.6 (CH), 123.1 (CH), 125.2 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.4 (C_{quart}), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (CH), 130.2 (CH), 131.4 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 165.9 (C_{quart}), 191.0 (C_{quart}), 192.5 (C_{quart}).

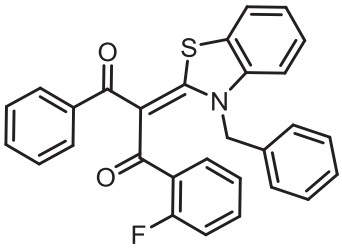
MALDI-TOF (*m/z*): 496.1 ($C_{30}H_{22}ClNO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 623 (m), 648 (m), 667 (s), 696 (s), 731 (s), 745 (s), 795 (m), 841 (m), 876 (m), 905 (m), 926 (w), 977 (m), 1014 (m), 1070 (m), 1159 (m), 1173 (m), 1198 (m), 1227 (s), 1265 (s), 1288 (m), 1327 (m), 1342 (m), 1414 (s), 1452 (s), 1464 (s), 1495 (m), 1562 (m), 1626 (w), 1682 (m), 1705 (m), 2872 (w), 2968 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 382 (25200).

EA ber. für $C_{30}H_{22}ClNO_2S$ [495.1]: C 72.64, H 4.47, N 2.82, S 6.46; gef.: C 72.71, H 4.82, N 2.70, S 6.16.

(*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-fluorphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41k)



$C_{29}H_{20}FNO_2S$

[465.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 4:1. Das Produkt **41k** konnte somit als ein oranger Feststoff in einer Ausbeute von 0.178 g (0.383 mmol, 77 %) gewonnen werden.

Smp: 76 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.49 (s, 2 H), 6.69 – 6.75 (m, 1 H), 6.81 – 6.92 (m, 3 H), 7.02 – 7.15 (m, 7 H), 7.22 – 7.27 (m, 1 H), 7.31 – 7.37 (m, 2 H), 7.39 – 7.55 (m, 3 H), 7.91 – 8.05 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 53.1 (CH_2), 109.8 (CH), 114.0 (CH), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 14.8 Hz, C_{quart},), 116.1 (d, $^2J_{CF}$ = 21.3 Hz, CH), 123.3 (CH), 124.2 (d, $^4J_{CF}$ = 3.3 Hz, CH), 125.4 (CH), 127.3 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.7 (CH), 129.99 (CH), 130.04 (CH), 131.4 (d, $^4J_{CF}$ = 2.0 Hz, C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 132.4 (CH), 135.4 (C_{quart}), 141.4 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 157.7 (C_{quart}), 160.9 (d, $^1J_{CF}$ = 252.9 Hz, C_{quart}), 166.7 (C_{quart}), 185.3 (C_{quart}), 194.5 (C_{quart}).

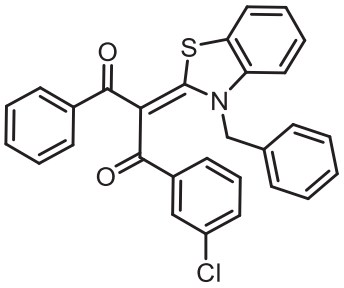
MALDI-TOF (*m/z*): 466.1 ($C_{29}H_{20}FNO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 611 (w), 640 (m), 671 (m), 692 (s), 723 (m), 733 (s), 750 (s), 800 (w), 818 (m), 839 (m), 887 (m), 907 (m), 887 (m), 907 (m), 932 (w), 982 (m), 1001 (m), 1026 (m), 1055 (m), 1078 (m), 1157 (m), 1173 (m), 1196 (m), 1219 (m), 1269 (m), 1300 (m), 1327 (s), 1342 (s), 1412 (s), 1449 (m), 1564 (m), 1585 (m), 1611 (m), 1634 (m), 1672 (w), 1715 (w), 2745 (w), 2849 (w), 2872 (w), 2934 (w), 2976 (w), 3030 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 371 (18000).

HPLC-HRMS (*m/z*): HRMS (ESI) ber. für $C_{29}H_{20}FNO_2S$ +H^+: 466.1272; gef.: 466.1278. HPLC-rein.

(*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3-chlorphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41l)



$C_{29}H_{20}ClNO_2S$

[481.09]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 4:1. Das Produkt **41l** konnte somit als ein oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 0.226 g (0.470 mmol, 94 %) gewonnen werden.

Smp: 80 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.38.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.53 (s, 2 H), 6.74 – 6.80 (m, 2 H), 7.00 – 7.22 (m, 10 H), 7.26 – 7.30 (m, 2 H), 7.38 – 7.50 (m, 2 H), 7.55 – 7.58 (m, 1 H), 7.96 – 8.00 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 52.8 (CH_2), 108.6 (C_{quart}), 113.7 (CH), 123.2 (CH), 125.3 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 129.0 (CH), 129.32 (CH), 129.34 (CH), 129.4 (CH), 130.1 (CH), 130.7 (CH), 131.6 (CH), 133.8 (C_{quart}), 135.2 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 142.4 (C_{quart}), 144.4 (C_{quart}), 166.3 (C_{quart}), 190.4 (C_{quart}), 192.8 (C_{quart}).

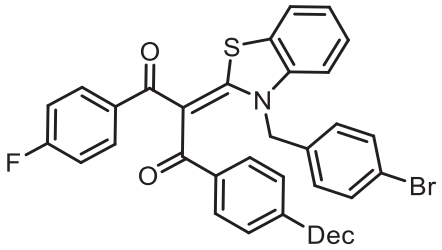
MALDI-TOF (*m/z*): 482.1 ($C_{29}H_{20}ClNO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 623 (w), 644 (m), 673 (m), 691 (s), 721 (m), 748 (s), 772 (m), 795 (m), 841 (m), 887 (m), 905 (m), 984 (m), 1001 (m), 1026 (m), 1055 (m), 1074 (m), 1099 (w), 1157 (m), 1175 (m), 1192 (m), 1238 (m), 1267 (m), 1327 (s), 1341 (s), 1412 (s), 1454 (m), 1466 (m), 1497 (w), 1557 (m), 1584 (m), 1634 (w), 1715 (w), 2860 (w), 2972 (w), 3028 (w), 3063 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 372 (24500).

EA ber. für $C_{29}H_{20}ClNO_2S$ [482.1]: C 72.27, H 4.18, N 2.91, S 6.65; gef.: C 72.06, H 4.41, N 2.90, S 6.46.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-decylphenyl)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41m)



$C_{39}H_{39}BrFNO_2S$

[683.19]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 3:1. Das Produkt **41m** konnte somit als ein gelbes Harz mit einer Ausbeute von 0.239 g (0.350 mmol, 70 %) gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.35.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.86 – 0.91 (m, 3 H), 1.22 – 1.35 (m, 12 H),1.49 – 1.54 (m, 2 H), 2.49 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2 H), 5.50 (s, 2 H), 6.70 – 6.74 (m, 2 H), 6.80 – 6.86 (m, 2 H), 6.91 – 6.94 (m, 2 H), 7.16 – 7.22 (m, 4 H), 7.28 – 7.33 (m, 2 H), 7.39 – 7.58 (m, 4 H), 7.95 – 8.11 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 23.3 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.3 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.6 (CH_2), 36.2 (CH_2), 52.1 (CH_2), 108.8 (C_{quart}), 113.2 (CH), 115.0 (CH), 115.3 (d, $^2J_{CF}$ = 20.8 Hz, CH), 123.1 (CH), 125.2 (d, $^3J_{CF}$ = 8.8 Hz, CH), 127.9 (CH), 128.0 (C_{quart}), 128.6 (CH), 129.4 (CH), 129.5 (CH), 130.3 (CH), 131.8 (CH), 132.3 (CH), 134.8 (d, $^4J_{CF}$ = 2.8 Hz, C_{quart}), 139.1 (C_{quart}), 139.8 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 147.1 (C_{quart}), 162.9 (d, $^1J_{CF}$ = 254.1 Hz, C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 166.2 (C_{quart}), 190.7 (C_{quart}), 192.7 (C_{quart}).

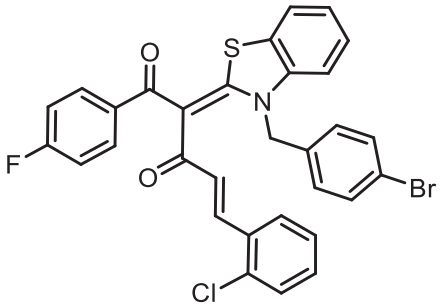
MALDI-TOF (*m/z*): 686.2 ($C_{39}H_{39}{}^{81}BrFNO_2S+H^+$), 684.2 ($C_{39}H_{39}{}^{79}BrFNO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 615 (m), 664 (m), 700 (w), 723 (m), 750 (s), 777 (m), 797 (m), 845 (m), 860 (m), 691 (s), 930 (w), 980 (m), 1011 (m), 1055 (m), 1070 (m), 1099 (m), 1115 (w), 1150 (m), 1176 (m), 1196 (m), 1223 (m), 1269 (m), 1292 (s), 1331 (m), 1377 (w), 1404 (s), 1468 (m), 1506 (m), 1547 (m), 1572 (w), 1599 (m), 1647 (m), 1682 (m), 1780 (w), 1904 (w), 2524 (w), 2664 (w), 2749 (w), 2851 (w), 2920 (w), 2953 (w), 2992 (w), 3030 (w), 3057 (w), 3073 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 379 (18900).

EA ber. für $C_{39}H_{39}BrFNO_2S$ [683.2]: C 68.41, H 5.74, N 2.05, S 4.68; gef.: C 68.54, H 5.41, N 1.97, S 4.48.

(2*Z*,4*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-5-(2-chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)pent-4-en-1,3-dion (41n)



$C_{31}H_{20}BrClFNO_2S$

[605.00]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 3:1. Das Produkt **41n** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.263 g (0.435 mmol, 87 %) gewonnen werden.

Smp: 141 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.25.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.36 (s, 1 H), 5.59 (s, 2 H), 6.69 – 6.84 (m, 2 H), 7.04 – 7.15 (m, 2 H), 7.21 – 7.29 (m, 3 H), 7.33 – 7.56 (m, 5 H), 7.68 – 7.77 (m, 1 H), 7.87 – 8.04 (m, 3 H), 8.24 (d, ^3J = 15.6 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.1 (CH_2), 87.9 (CH), 108.9 (C_{quart}), 111.4 (CH), 113.3 (CH), 115.6 (CH), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 21.8 Hz, CH), 120.4 (CH), 123.2 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (d, $^3J_{CF}$ = 7.8 Hz, CH), 128.1 (C_{quart}), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (CH), 131.0 (CH), 132.3 (CH), 132.8 (CH), 133.2 (CH), 135.5 (d, $^4J_{CF}$ = 3.2 Hz, C_{quart}), 135.8 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 162.4 (d, $^1J_{CF}$ = 254.6 Hz, C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 163.5 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 166.8 (C_{quart}), 180.8 (C_{quart}), 182.9 (C_{quart}).

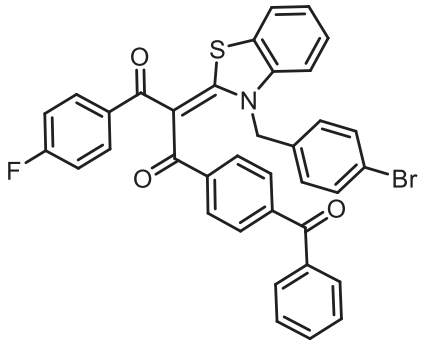
MALDI-TOF (*m/z*): 610.0 ($C_{39}H_{39}{}^{81}Br^{37}ClFNO_2S+H^+$), 608.0 ($C_{39}H_{39}{}^{81}Br^{35}ClFNO_2S+H^+$), 608.0 ($C_{39}H_{39}{}^{79}Br^{37}ClFNO_2S+H^+$), 606.0 ($C_{39}H_{39}{}^{79}Br^{35}ClFNO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 629 (w), 656 (w), 665 (m), 675 (m), 702 (m), 721 (m), 743 (s), 797 (m), 820 (m), 837 (m), 851 (m), 883 (m), 935 (m), 964 (m), 982 (m), 1009 (m),1034 (w), 1069 (m), 1094 (w), 1117 (m), 1140 (m), 1152 (m), 1177 (m), 1196 (m), 1223 (m), 1269 (m), 1290 (m), 1327 (m), 1344 (m), 1393 (m), 1408 (m), 1447 (m), 1479 (m), 1544 (m), 1564 (m), 1580 (m), 1609 (m), 1645 (w), 1657 (w), 1709 (w), 1761 (w), 3026 (w), 3034 (w), 3065 (w), 3092 (w), 3129 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 273 (35800), 382 (23700).

EA ber. für $C_{31}H_{20}BrClFNO_2S$ [605.0]: C 65.76, H 3.97, N 2.40, S 5.48; gef.: C 65.79, H 3.64, N 2.21, S 5.78.

(*Z*)-1-(4-Benzoylphenyl)-2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41o)



$C_{36}H_{23}BrFNO_3S$

[647.06]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1 zu 2:1. Das Produkt **41o** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.246 g (0.380 mmol, 76 %) gewonnen werden.

Smp: 146 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.28.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.57 (s, 2 H), 6.72 – 6.76 (m, 2 H), 6.83 – 6.91 (m, 2 H), 7.18 – 7.23 (m, 2 H), 7.29 – 7.36 (m, 4 H), 7.41 – 7.69 (m, 10 H), 8.00 – 8.03 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 52.3 (CH_2), 108.8 (C_{quart}), 113.5 (CH), 115.3 (CH), 115.6 (d, $^2J_{CF}$ = 20.8 Hz, CH), 121.9 (CH), 123.3 (CH), 125.5 (d, $^3J_{CF}$ = 7.8 Hz, CH), 128.1 (C_{quart}), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.57 (CH), 129.64 (CH), 130.6 (CH), 132.4 (CH), 133.5 (CH), 134.5 (d, $^4J_{CF}$ = 3.1 Hz, C_{quart}), 138.2 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 139.4 (C_{quart}), 141.7 (C_{quart}), 145.9 (C_{quart}), 165.8 (d, $^1J_{CF}$ = 244.8 Hz, C_{quart}), 190.2 (C_{quart}), 192.1 (C_{quart}), 196.0 (C_{quart}).

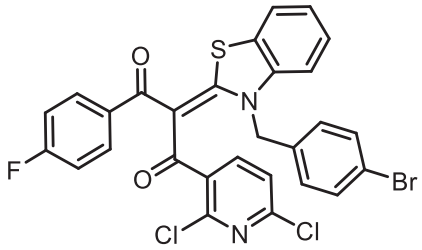
MALDI-TOF (*m/z*): 650.1 ($C_{36}H_{23}{}^{81}BrFNO_2S+H^+$), 648.1 ($C_{36}H_{23}{}^{79}BrFNO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 602 (m), 635 (m), 662 (m), 700 (s), 721 (s), 754 (s), 783 (m), 799 (m), 820 (m), 843 (m), 858 (s), 891 (s), 928 (m), 941 (m), 959 (w), 984 (m), 1001 (w), 1055 (m), 1070 (m), 1098 (w), 1111 (w), 1148 (m), 1177 (m), 1194 (m), 1233 (m), 1267 (s), 1339 (s), 1396 (s), 1414 (s), 1449 (w), 1458 (m), 1476 (m), 1501 (w), 1549 (w), 1574 (m), 1589 (m), 1634 (m), 1651 (m), 1904 (w), 1946 (w), 1977 (w), 2027 (w), 2093 (w), 2158 (w), 2197 (w), 2590 (w), 2884 (w), 2901 (w), 2972 (w), 2994 (w), 3100 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 373 (26400).

EA ber. für $C_{36}H_{23}BrFNO_3S$ [647.1]: C 66.67, H 3.57, N 2.16, S 4.94; gef.: C 66.44, H 3.79, N 2.06, S 4.70.

(*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2,6-dichlorpyridin-3-yl)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41p)



$C_{28}H_{16}BrCl_2FN_2O_2S$

[611.95]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1 zu 2:1. Das Produkt **41p** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.156 g (0.255 mmol, 51 %) gewonnen werden.

Smp: 182 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.25.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.56 (s, 2 H), 7.17 – 7.24 (m, 2 H), 7.43 – 7.53 (m, 2 H), 7.70 – 7.76 (m, 4 H), 7.85 – 7.88 (m, 2 H), 8.06 – 8.09 (m, 2 H), 8.65 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 52.0 (CH_2), 103.1 (C_{quart}), 116.2 (d, $^2J_{CF}$ = 21.1 Hz, CH), 116.5 (CH), 117.9 (CH), 118.3 (C_{quart}), 122.6 (CH), 124.1 (CH), 124.5 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (d, $^3J_{CF}$ = 6.8 Hz, CH), 129.7 (CH), 132.9 (CH), 133.0 (CH), 137.4 (d, $^4J_{CF}$ = 2.8 Hz, C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}), 155.2 (C_{quart}), 159.9 (C_{quart}), 160.2 (d, $^1J_{CF}$ = 251.1 Hz, C_{quart}), 165.3 (C_{quart}), 166.7 (C_{quart}), 176.4 (C_{quart}), 176.5 (C_{quart}).

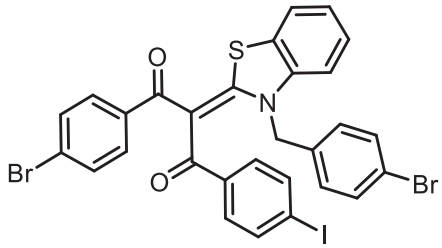
MALDI-TOF (*m/z*): 619.0 ($C_{28}H_{16}{}^{81}Br^{37}Cl_2FN_2O_2S+H^+$), 617.0 ($C_{28}H_{16}{}^{79}Br^{37}Cl_2FN_2O_2S+H^+$), 617.0 ($C_{28}H_{16}{}^{81}Br^{37}Cl^{35}ClFN_2O_2S+H^+$), 615.0 ($C_{28}H_{16}{}^{81}BrCl^{35}Cl_2FN_2O_2S+H^+$), 615.0 ($C_{28}H_{16}{}^{79}Br^{37}Cl^{35}ClFN_2O_2S+H^+$), 613.0 ($C_{28}H_{16}{}^{79}Br^{35}Cl_2FN_2O_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 646 (m), 664 (m), 698 (m), 727 (s), 757 (s), 790 (s), 810 (m), 824 (m), 831 (s), 881 (w), 908 (m), 926 (m), 941 (m), 974 (w), 984 (w), 1011 (m), 1074 (m), 1091 (w), 1121 (w), 1138 (m), 1157 (m), 1171 (m), 1198 (m), 1233 (s), 1256 (m), 1271 (w), 1283 (m), 1310 (m), 1346 (w), 1369 (m), 1396 (s), 1435 (m), 1454 (m), 1487 (m), 1508 (m), 1553 (m), 1582 (m), 1599 (m), 1614 (m), 1647 (m), 2143 (w), 2166 (w), 3049 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 292 (46400).

EA ber. für $C_{28}H_{16}BrCl_2FN_2O_2S$ [612.0]: C 54.75, H 2.63, N 4.56, S 5.22; gef.: C 54.66, H 2.66, N 4.78, S 5.11.

_(E)_-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[_d_]thiazol-2(3_H_)-yliden)-1-(4-bromphenyl)-3-(4-iodphenyl)propan-1,3-dion (41q)



$C_{29}H_{18}Br_2INO_2S$

[730.84]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1 zu 2:1. Das Produkt **41q** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.286 g (0.391 mmol, 78 %) gewonnen werden.

Smp: 197 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.39.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.46 (s, 2 H), 6.69 (d, ^3J = 8.3 Hz, 2 H), 6.99 – 7.03 (m, 1 H), 7.14 – 7.18 (m, 3 H), 7.25 – 7.29 (m, 2 H), 7.39 – 7.54 (m, 4 H), 7.91 – 7.95 (m, 2 H), 8.01 – 8.05 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 52.2 (CH_2), 98.6 (CH), 103.8 (CH), 108.0 (C_{quart}), 113.3 (CH), 122.3 (CH), 123.2 (CH), 125.4 (CH), 126.0 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.1 (C_{quart}), 129.3 (CH), 130.9 (CH), 131.1 (CH), 131.7 (CH), 132.3 (CH), 132.6 (CH), 134.2 (C_{quart}), 137.8 (CH), 139.4 (CH), 141.1 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 149.8 (C_{quart}), 160.1 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 165.5 (C_{quart}), 190.6 (C_{quart}), 191.0 (C_{quart}).

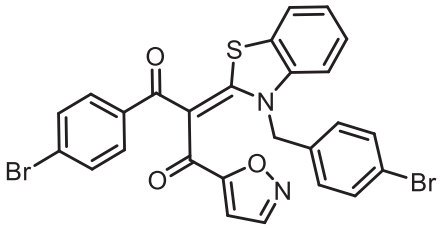
MALDI-TOF (*m/z*): 735.9 ($C_{29}H_{18}{}^{81}Br_2INO_2S+H^+$), 733.9 ($C_{29}H_{18}{}^{81}Br^{79}BrINO_2S+H^+$), 731.9 ($C_{29}H_{18}{}^{79}Br_2INO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 632 (w), 650 (w), 669 (m), 677 (m), 691 (w), 712 (w), 739 (s), 781 (m), 827 (m), 837 (s), 930 (w), 966 (m), 978 (m), 1003 (s), 1028 (m), 1055 (m) 1070 (s), 1111 (m), 1146 (w), 1175 (m), 1227 (s), 1275 (m), 1298 (m), 1331 (m), 1393 (m), 1412 (m), 1458 (w), 1468 (m), 1537 (m), 1554 (m), 1582 (s), 1645 (m), 1699 (w), 1782 (s), 1869 (w), 1904 (w), 2143 (w), 2162 (w), 2567 (w), 2583 (w), 2749 (w), 2953 (w), 2992 (w), 3032 (w), 3061 (w), 3084 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 270 (35600), 374 (11500).

EA ber. für $C_{29}H_{18}Br_2INO_2S$ [730.8]: C 47.63, H 2.48, N 1.92, S 4.38; gef.: C 47.79, H 2.17, N 1.96, S 4.45.

(*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-bromphenyl)-3-(isoxazol-5-yl)propan-1,3-dion (41r)



$C_{26}H_{16}Br_2N_2O_3S$

[593.92]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 5:1. Das Produkt **41r** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.187 g (0.315 mmol, 63 %) gewonnen werden.

Smp: 102 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.63 (s, 2 H), 6.69 (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.4 Hz, 1 H), 7.08 – 7.14 (m, 2 H), 7.25 – 7.34 (m, 2 H), 7.37 – 7.46 (m, 4 H), 7.49 – 7.63 (m, 4 H), 7.91 – 7.97 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 50.7 (CH_2), 111.7 (CH), 121.6 (CH), 122.0 (C_{quart}), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 125.7 (C_{quart}), 126.9 (CH), 127.8 (C_{quart}), 128.7 (CH), 129.6 (CH), 129.8 (CH), 129.9 (CH), 131.88 (CH), 131.93 (CH), 132.1 (CH), 132.2 (CH), 132.4 (CH), 132.8 (CH), 135.7 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 137.6 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 164.1 (C_{quart}), 170.3 (C_{quart}), 183.18 (C_{quart}), 183.22 (C_{quart}).

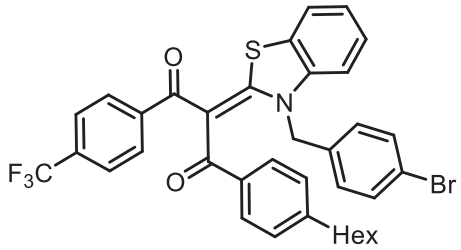
MALDI-TOF (*m/z*): 599.0 ($C_{26}H_{16}{}^{81}Br_2N_2O_3S+H^+$), 597.0 ($C_{26}H_{16}{}^{81}Br^{79}BrN_2O_3S+H^+$), 595.0 ($C_{26}H_{16}{}^{79}Br_2N_2O_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 739 (s), 800 (m), 816 (m), 835 (m), 880 (m), 1009 (s), 1069 (s), 1198 (m), 1233 (m), 1260 (m), 1290 (m), 1306 (m), 1335 (m), 1385 (m), 1450 (m), 1468 (s), 1557 (m), 1589 (m), 1659 (m).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 255 (24600), 387 (21800).

EA ber. für $C_{26}H_{16}Br_2N_2O_3S$ [593.9]: C 52.37, H 2.70, N 4.70, S 5.38; gef.: C 52.45, H 2.61, N 4.45, S 5.16.

(*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-hexylphenyl)-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)propan-1,3-dion (41s)



$C_{36}H_{31}BrF_3NO_2S$

[677.12]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS16**. Die Elution bei der säulenchromatographischen Reinigung erfolgte mit einem *n*-Hexan/Aceton-Gemisch im Verhältnis von 4:1 zu 2:1. Das Produkt **41s** konnte somit als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0.252 g (0.372 mmol, 74 %) gewonnen werden.

Smp: 150 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 4:1): 0.40.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 0.83 – 0.94 (m, 3 H), 1.18 – 1.35 (m, 6 H),1.45 – 1.53 (m, 2 H), 2.47 (t, ^3J = 7.2 Hz, 2 H), 5.51 (s, 2 H), 6.69 – 6.72 (m, 2 H), 6.88 – 6.91 (m, 2 H), 7.15 – 7.20 (m, 4 H), 7.34 – 7.57 (m, 7 H), 7.98 – 8.01 (m, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.4 (CH_3), 23.2 (CH_2), 29.5 (CH_2), 31.9 (CH_2), 32.3 (CH_2), 36.3 (CH_2), 52.3 (CH_2), 108.8 (C_{quart}), 113.4 (CH), 121.8 (CH), 123.3 (CH), 125.2 (q, $^3J_{CF}$ = 3.9 Hz, CF_3), 125.4 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 129.37 (CH), 129.41 (CH), 129.9 (CH), 132.3 (CH), 134.6 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 146.3 (C_{quart}), 147.8 (C_{quart}), 165.5 (C_{quart}), 189.3 (C_{quart}), 193.8 (C_{quart}).

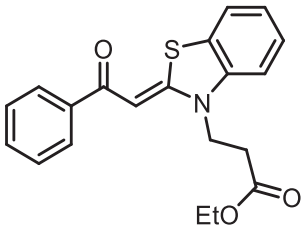
MALDI-TOF (*m/z*): 680.2($C_{36}H_{31}{}^{81}BrF_3NO_2S+H^+$), 678.2 ($C_{36}H_{31}{}^{79}BrF_3NO_2S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 633 (w), 652 (w), 664 (m), 685 (w), 708 (w), 721 (m), 746 (s), 768 (w), 800 (m), 818 (m), 839 (m), 849 (s), 897 (s), 926 (w), 945 (w), 961 (w), 988 (m), 1013 (m), 1032 (w), 1063 (s), 1107 (m), 1125 (s), 1159 (m), 1169 (m), 1200 (m), 1240 (m), 1271 (m), 1285 (m), 1300 (s), 1321 (s), 1352 (m), 1402 (m), 1423 (s), 1462 (m), 1491 (w), 1560 (m), 1578 (w), 1603 (m), 1643 (m), 1668 (w), 1784 (w), 1803 (w), 1892 (w), 1911 (w), 1927 (w), 2762 (w), 2855 (w), 2926 (w), 2953 (w), 3036 (w), 3084 (w).

UV/Vis (C_2H_6O): $\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 374 (32200).

EA ber. für $C_{36}H_{31}BrF_3NO_2S$ [677.1]: C 63.72, H 4.60, N 2.06, S 4.72; gef.: C 63.90, H 4.88, N 1.98, S 4.56.

6.18 Ethyl-(*Z*)-3-(2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)propanoat (42)



$C_{20}H_{19}NO_3S$

[353.11]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.140 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) Benzoylchlorid (**4o**) und 0.862 g (2.20 Äq., 2.20 mmol) 3-(3-Ethoxy-3-oxopropyl)-2-methyllbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3af**) vorgelegt und in 5 mL trockenem 1,4-Dioxan und 2 mL Ethanol gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.410 mL (2.00 Äq., 2.00 mmol) Triethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 4:1 zu 2:1 verwendet. Anschließend wurden das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 0.224 g (0.634 mmol, 63 %) des gewünschten Produktes **42** in Form eines roten Harzes gewonnen werden.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.34.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 1.14 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3 H), 2.94 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2 H), 4.07 (q, ^3J = 6.9 Hz, 2 H), 4.66 (t, ^3J = 6.9 Hz, 2 H), 6.93 (s, 1 H), 7.22 – 7.27 (m, 1 H), 7.41 – 7.54 (m, 4 H), 7.60 – 7.67 (m, 1 H), 7.74 – 7.77 (m, 1 H), 8.02 – 8.10 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 14.3 (CH_3), 32.1 (CH_2), 42.3 (CH_2), 61.4 (CH_2), 87.8 (CH), 111.5 (CH), 123.1 (CH), 123.7 (CH), 127.4 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 130.4 (CH), 131.5 (C_{quart}), 131.6 (CH), 133.7 (CH), 140.4 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 162.0 (C_{quart}), 167.6 (C_{quart}), 171.5 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

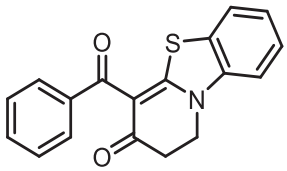
MALDI-TOF (*m/z*): 354.3 ($C_{20}H_{19}NO_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 648 (m), 665 (m), 687 (m), 712 (s), 743 (m), 783 (w), 853 (w), 872 (w), 895 (m), 930 (w), 1001 (w), 1024 (m), 1061 (m), 1096 (w), 1113 (w), 1175 (s), 1204 (m), 1225 (m), 1292 (m), 1315 (m), 1327 (m), 1377 (m), 1396 (m), 1435 (s), 1460 (s), 1557 (w), 1568 (m), 1595 (w), 1688 (m), 1717 (m), 2756 (w), 2980 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 382 (12700).

HPLC-HRMS (*m/z*): HRMS (ESI) ber. für $C_{20}H_{19}NO_3S + H^+$: 354.1158; gef.: 354.1164. HPLC-rein

6.19 4-Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (43)



$C_{18}H_{13}NO_2S$

[307.07]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.140 g (1.00 Äq., 1.00 mmol) Benzoylchlorid (**4o**) und 0.331 g (1.10 Äq., 1.10 mmol) 3-(3-Ethoxy-3-oxopropyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3af**) vorgelegt und in 6 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.410 mL (2.00 Äq., 2.00 mmol) Triethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Rohprodukt an Celite 545® adsorbiert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt, als Eluent wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Aceton im Verhältnis 3:1 zu 1:1 verwendet. Anschließend wurde das Produkt mit *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad suspendiert, bevor der Feststoff abfiltriert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet wurde. Es konnten somit 0.203 g (0.661 mmol, 66 %) des gewünschten Produktes **43** in Form eines roten Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 251 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.21.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 2.80 (t, ^3J = 7.2 Hz, 2 H), 4.59 (t, ^3J = 7.2 Hz, 2 H), 7.27 – 7.40 (m, 4 H), 7.50 – 7.63 (m, 4 H), 7.88 (d, ^3J = 7.8 Hz, 1 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 36.3 (CH_2), 43.9 (CH_2), 102.7 (C_{quart}), 107.2 (CH), 112.6 (CH), 118.5 (CH), 123.6 (CH), 125.0 (CH), 125.7 (C_{quart}), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 129.6 (CH), 130.6 (CH), 132.5 (C_{quart}), 139.6 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 165.9 (C_{quart}), 172.0 (C_{quart}), 184.7 (C_{quart}), 184.9 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 308.3 ($C_{18}H_{13}NO_2S$+H^+).

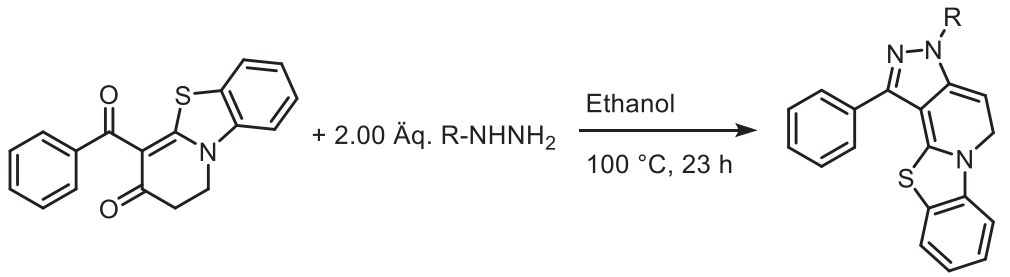
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 608 (m), 650 (m), 667 (m), 683 (m), 702 (s), 743 (s), 758 (m), 781 (m), 806 (w), 822 (w), 920 (m), 937 (m), 955 (m), 978 (w), 1005 (m), 1026 (m), 1059 (m), 1070 (m), 1101 (w), 1119 (w), 1161 (m), 1192 (m), 1213 (w), 1258 (m), 1273 (m), 1292 (m), 1312 (m), 1325 (m), 1350 (m), 1364 (m), 1383 (m), 1418 (m), 1427 (m), 1445 (m), 1464 (m), 1483 (w), 1497 (m), 1555 (w), 1578 (m), 1640 (m), 1682 (w), 2390 (w), 2641 (w), 2806 (w), 2841 (w), 2926 (w), 2961 (w), 3015 (w), 3051 (w), 3065 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 266 (12200), 356 (34700).

EA ber. für $C_{18}H_{13}NO_2S$ [307.1]: C 70.34, H 4.26, N 4.56, S 10.43; gef.: C 70.24, H 4.18, N 4.50, S 10.30.

6.20 Synthese und analytische Daten der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45

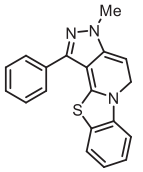
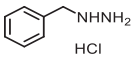
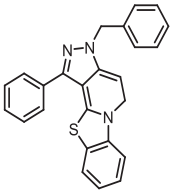
6.20.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS17



43 **44** **45**

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.154 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) 4-Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (**43**) in 5 mL Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 2.00 Äq. (1.00 mmol) Hydrazin **44** wurde der Ansatz bei 100 °C 23 h lang gerührt. Das Produkt wurde dann an Celite 545® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung. Als Eluenten dienten dabei Gemische aus *n*-Hexan und Aceton. Zur weiteren Reinigung der Verbindungen wurden die Produkte mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, abdekantiert und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

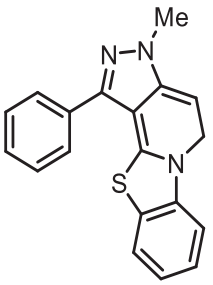
Tabelle 57: Experimentelle Details zur Synthese der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale **45**.

Eintrag	Hydrazin **44** [g] ([mmol])	Produkt **45** [g] (%)
1	$MeNHNH_2$ **44a**, 0.046 (1.00)	 **45a**, 0.118 (74)
2[(a)]	 **44b**, 0.158 (1.00)	 **45b**, 0.077 (39)

(a): Es wurden zusätzlich 0.151 g (0.200 mL, 1.50 mmol) Triethylamin hinzugegeben.

6.20.1.1 Spektroskopische Daten

3-Methyl-1-phenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45a)



$C_{19}H_{15}N_3S$

[317.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS17**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1 zu 1:3 zu reinem Aceton + 2 % MeOH. Somit konnten 0.118 g (0.372 mmol, 74 %) des Produktes **45a** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 222 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 2:1): 0.16.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d$_6$): δ 1.47 – 1.49 (m, 2 H), 3.74 (s, 3 H), 7.24 – 7.84 (m, 7 H), 7.94 – 8.04 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d$_6$): δ22.8 (CH_2), 50.1 (CH_2), 106.1 (C_{quart}), 109.7 (CH), 119.9 (CH), 124.1 (CH), 126.2 (CH), 127.3 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.1 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (CH), 132.8 (C_{quart}), 139.3 (C_{quart}), 144.0 (C_{quart}), 150.7 (C_{quart}), 160.7 (C_{quart}), 161.3 (C_{quart}), 166.6 (C_{quart}), 167.3 (C_{quart}).

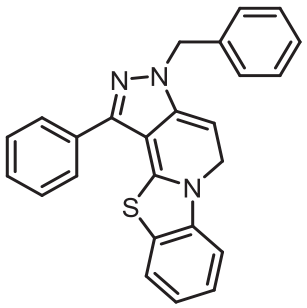
EI + MS (70 eV, *m/z* (%)): 318 (22), 317 ($[C_{19}H_{15}N_3S]^+$, 30), 316 (75), 306 (10), 303 (24), 302 ($[C_{18}H_{12}N_3S]^+$, 100), 273 (16), 257 (16), 253 (23), 252 (32), 230 (13), 225 (25), 211 (20), 201 (10), 200 (12), 176 (16), 173 (10), 148 (18), 136 (12), 127 (17), 105 ($[C_8H_9]^+$, 90), 77 ($[C_6H_5]^+$, 55), 55 (10), 51 (12).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 617 (m), 629 (m), 646 (m), 665 (m), 698 (s), 713 (m), 752 (s), 781 (m), 814 (w), 849 (w), 893 (m), 916 (m), 937 (w), 955 (w), 988 (w), 1024 (m), 1047 (m), 1069 (m), 1076 (m), 1096 (w), 1119 (w), 1157 (m), 1175 (m), 1207 (m), 1225 (m), 1250 (m), 1275 (w), 1314 (m), 1331 (m), 1354 (m), 1396 (m), 1439 (m), 1466 (s), 1557 (m), 1591 (m), 1632 (m), 1707 (w), 2687 (w), 2833 (w), 3053 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 354 (7000).

EA ber. für $C_{19}H_{15}N_3S$ [317.1]: C 71.90, H 4.76, N 13.24, S 10.10; gef.: C 71.64, H 4.98, N 13.27, S 10.14.

3-Benzyl-1-phenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45b)



$C_{25}H_{19}N_3S$

[393.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS17**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:2. Somit konnten 0.077 g (0.196 mmol, 39 %) des Produktes **45b** in Form eines orangen Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 200 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.29.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 4.61 – 4.66 (m, 2 H), 5.33 (s, 2 H), 7.10 – 7.24 (m, 1 H), 7.28 – 7.44 (m, 4 H), 7.49 – 7.70 (m, 6 H), 7.94 – 7.97 (m, 1 H), 8.03 – 8.06 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 36.0 (CH_2), 43.7 (CH_2), 102.6 (C_{quart}), 112.7 (CH), 118.8 (CH), 120.4 (CH), 124.9 (CH), 127.4 (C_{quart}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 128.9 (CH), 129.3 (CH), 129.4 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 131.1 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 140.4 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 157.2 (C_{quart}), 157.9 (C_{quart}), 166.3 (C_{quart}), 167.5 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}).

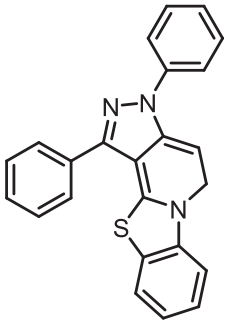
MALDI-TOF (*m/z*): 394.3 ($C_{25}H_{19}N_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (m), 646 (m), 658 (m), 679 (m), 694 (s), 718 (s), 750 (m), 789 (m), 822 (w), 851 (w), 860 (w), 893 (m), 920 (m), 957 (m), 972 (w), 1003 (m), 1024 (m), 1040 (w), 1059 (m), 1069 (m), 1096 (w), 1117 (m), 1140 (m), 1157 (m), 1173 (m), 1198 (m), 1209 (m), 1236 (m), 1312 (m), 1331 (m), 1356 (m), 1391 (m), 1436 (m), 1456 (s), 1466 (s), 1489 (m), 1562 (m), 1599 (m), 1630 (w), 1692 (w), 2791 (w), 2857 (w), 2926 (w), 2961 (w), 3026 (w), 3061 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 355 (18200).

EA ber. für $C_{25}H_{19}N_3S$ [393.1]: C 76.31, H 4.87, N 10.68, S 8.15; gef.: C 76.01, H 5.11, N 10.28, S 7.89.

1,3-Diphenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45c)



$C_{24}H_{17}N_3S$

[379.11]

In einem sekurierten, ausgeheizten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.140 g. (1.00 Äq., 1.00 mmol) Benzoylchlorid (**4o**) und 0.331 g (1.10 Äq., 1.10 mmol) des 3-(3-Ethoxy-3-oxopropyl)-2-methylbenzo[*d*]thiazoliumbromid (**3af**) vorgelegt und in 5 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 0.410 mL (2.00 Äq., 2.00 mmol) Triethylamin hinzugegeben und bei Raumtemperatur 1 h lang gerührt. Anschließend wurde die rote Reaktionslösung bei 120 °C 23 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 0.216 g (2.00 Äq., 1.00 mmol) Phenylhydrazin (**44c**) und 3 mL Ethanol wurde der Ansatz bei 100 °C 23 h lang gerührt. Das Produkt wurde dann an Celite® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung. Diese erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:3 zu Aceton. Somit konnten 0.276 g (0.727 mmol, 73%) des Produktes **45c** in Form eines roten Feststoffes gewonnen werden.

Smp: 202 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.35.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 3.10 – 3.18 (m, 2 H), 7.25 – 7.44 (m, 10 H), 7.46 – 7.53 (m, 2 H), 7.59 – 7.65 (m, 1 H), 8.03 – 8.06 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 51.2 (CH_2), 100.9 (C_{quart}), 112.5 (CH), 113.8 (CH), 120.5 (CH), 123.8 (CH), 126.6 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.3 (CH), 129.6 (C_{quart}), 129.68 (CH), 129.72 (CH), 130.4 (CH), 131.6 (CH), 133.7 (CH), 136.5 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 140.7 (C_{quart}), 142.5 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 145.0 (C_{quart}), 153.4 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 165.0 (C_{quart}), 167.7 (C_{quart}).

MALDI-TOF (*m/z*): 380.3 ($C_{24}H_{17}N_3S+H^+$).

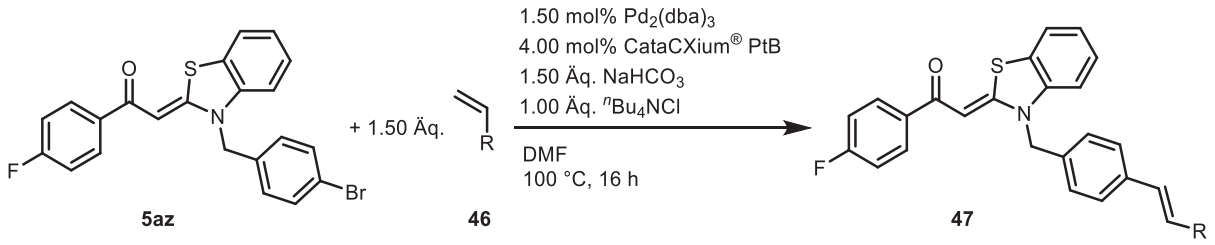
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 610 (w), 648 (m), 657 (m), 679 (m), 695 (s), 720 (s), 751 (m), 788 (m), 822 (w), 851 (w), 860 (w), 893 (m), 920 (m), 953 (m), 972 (w), 1001 (m), 1021 (m), 1040 (w), 1060 (m), 1069 (m), 1096 (w), 1113 (m), 1138 (m), 1158 (m), 1173 (m), 1198 (m), 1213 (m), 1236 (m), 1313 (m), 1331 (m), 1356 (m), 1392 (m), 1436 (m), 1456 (s), 1466 (s), 1489 (m), 1562 (m), 1599 (m), 1630 (w), 1692 (w), 2791 (w), 2857 (w), 2928 (w), 2991 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 356 (6800), 382 (6900).

EA ber. für $C_{24}H_{17}N_3S$ [379.1]: C 71.37, H 4.49, N 3.47, S 7.94; gef.: C 71.67, H 4.28, N 3.58, S 8.16.

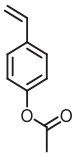
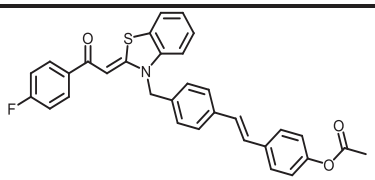
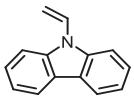
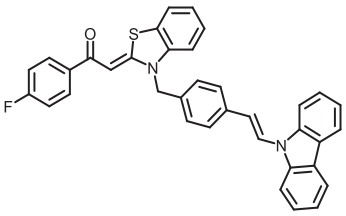
6.21 Synthese und analytische Daten der *Heck*-gekuppelten-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 47

6.21.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS18



In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.220 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5az**, 0.004 g (0.015 Äq., 0.0075 mmol) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), 0.008 g (0.040 Äq., 0.025 mmol) CataCXium® PtB, 0.063 g (1.50 Äq., 0.750 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 0.139 g (1.00 Äq., 0.500 mmol) Tetra-*N*-butylammoniumchlorid in 3 mL DMF gelöst. Nach Zugabe von 1.50 Äq. (0.750 mmol) Alken **46** wurde der Ansatz bei 100 °C 16 h lang gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde der Ansatz mit 20 mL Ethylacetat versetzt. Die Lösung wurde dreimal mit 25 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden zweimal mit 25 mL Ethylacetat gewaschen, bevor die vereinigten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das Produkt wurde dann an Celite 545® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung. Als Eluenten dienten dabei Gemische aus *n*-Hexan und Aceton. Zur weiteren Reinigung der Verbindungen wurden die Produkte mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, abdekantiert und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

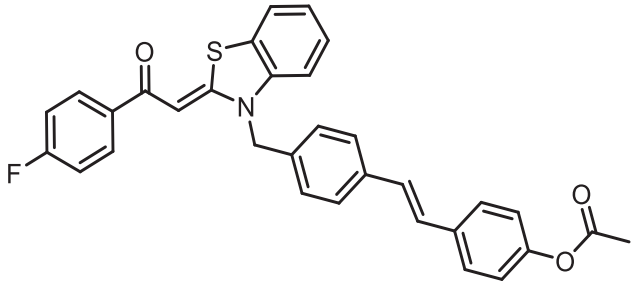
Tabelle 58: Experimentelle Details zur Synthese der *Heck*-gekuppelten-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **47**.

Eintrag	Alken **46** [g] ([mmol])	Produkt **47** [g] (%)
1	 **46a**, 0.123 (0.750)	 **47.a**, 0.182 (70)
2[(a)]	 **46b**, 0.145 (0.750)	 **47b**, 0.135 (49)

(a): Es wurden zusätzlich 0.151 g (0.200 mL, 1.50 mmol) Triethylamin hinzugegeben.

6.21.1.1 Spektroskopische Daten

4-((*E*)-4-(((*Z*)-2-(2-(4-Fluorphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[d]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)styryl)phenylacetat (47a)



$C_{32}H_{24}FNO_3S$

[521.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS18**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.182 g (0.349 mmol, 70 %) des Produktes **47a** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 206 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.11.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 2.24 (s, 3 H), 5.57 (s, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 7.05 – 7.15 (m, 6 H), 7.20 – 7.37 (m, 6 H), 7.51 – 7.57 (m, 3 H), 7.74 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H), 7.98 – 8.04 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 21.1 (CH_3), 49.6 (CH_2), 88.0 (CH), 111.4 (CH), 115.5 (CH), 115.8 (d, $^2J_{CF}$ = 20.8 Hz, CH), 116.4 (C_{quart}), 122.7 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 125.6 (C_{quart}), 126.7 (CH), 127.4 (d, $^3J_{CF}$ = 7.8 Hz, CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (d, $^4J_{CF}$ = 2.9 Hz, C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 135.6 (C_{quart}), 136.9 (C_{quart}), 137.8 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 151.3 (C_{quart}), 162.6 (d, $^1J_{CF}$ = 246.8 Hz, C_{quart}), 163.4 (C_{quart}), 166.7 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}), 182.8 (C_{quart}).

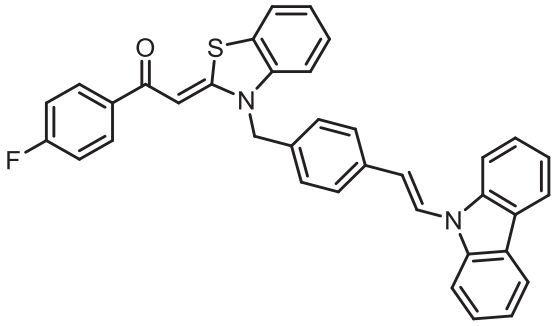
MALDI-TOF (m/z): 522.2 ($C_{32}H_{24}FNO_3S+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 629 (m), 650 (m), 698 (m), 708 (m), 752 (s), 790 (w), 812 (w), 831 (m), 847 (m), 883 (s), 914 (m), 941 (m), 968 (m), 1015 (m), 1042 (m), 1065 (m), 1084 (m), 1103 (w), 1152 (s), 1165 (m), 1198 (s), 1217 (m), 1271 (w), 1290 (w), 1304 (m), 1337 (m), 1358 (m), 1395 (w), 1406 (m), 1422 (m), 1452 (s), 1468 (s), 1514 (m), 1570 (m), 1597 (m), 1751 (w), 1948 (w), 1977 (w), 2162 (w), 3030 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 302 (33900), 315 (34400), 382 (39100).

EA ber. für $C_{32}H_{24}FNO_3S$ [521.2]: C 73.69, H 4.64, N 2.69, S 6.15; gef.: C 73.32, H 4.41, N 2.74, S 6.01.

(*Z*)-2-(3-(4-((*E*)-2-(9*H*-Carbazol-9-yl)vinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3H)-yliden)-1-(4-fluorphenyl)ethan-1-on (47b)



$C_{36}H_{25}FN_2OS$

[552.17]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS18**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1 zu 1:3. Es konnten somit 0.135 g (0.244 mmol, 49 %) des Produktes **47b** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 155 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.37.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 5.60 (s, 2 H), 5.61 (s, 1 H), 6.21 (s, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 7.10 – 7.30 (m, 7 H), 7.32 – 7.38 (m, 3 H), 7.40 – 7.51 (m, 1 H), 7.65 – 7.68 (m, 1 H), 7.73 – 7.81 (m, 1 H), 7.88 (dt, ^3J = 8.0 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 1 H), 7.97 – 8.09 (m, 3 H), 8.12 – 8.16 (m, 3 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1): δ 49.1 (CH_2), 88.1 (CH), 111.4 (CH), 111.6 (CH), 111.7 (C_{quart}), 111.9 (CH), 114.7 (CH), 115.7 (CH), 116.0 (d, $^2J_{CF}$ = 20.5 Hz, CH), 118.9 (C_{quart}), 120.8 (CH), 121.1 (CH), 121.8 (CH), 123.3 (CH), 124.0 (CH), 124.2 (CH), 124.8 (C_{quart}), 125.0 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (d, $^3J_{CF}$ = 8.3 Hz, CH), 127.55 (CH), 127.60 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 130.4 (CH), 130.5 (d, $^4J_{CF}$ = 3.2 Hz, C_{quart}), 134.9 (C_{quart}), 136.8 (C_{quart}), 137.2 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 140.9 (C_{quart}), 141.6 (C_{quart}), 142.8 (C_{quart}), 162.7 (d, $^1J_{CF}$ = 251.2 Hz, C_{quart}), 163.6 (C_{quart}), 166.9 (C_{quart}), 183.1 (C_{quart}).

MALDI-TOF (m/z): 553.3 ($C_{36}H_{25}FN_2OS+H^+$).

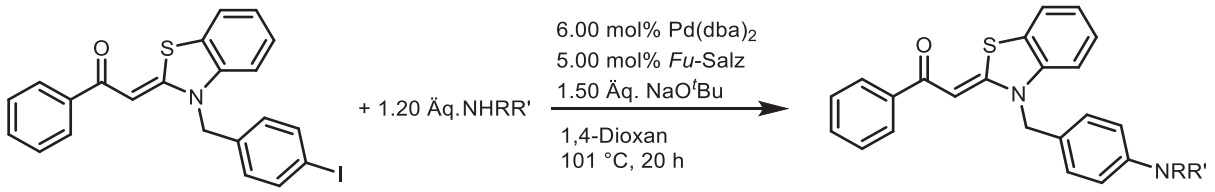
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 613 (m), 629 (m), 650 (m), 698 (m), 708 (m), 752 (s), 790 (w), 812 (w), 831 (m), 847 (m), 883 (s), 914 (m), 941 (m), 968 (m), 1015 (m), 1042 (m), 1065 (m), 1084 (m), 1103 (w), 1152 (s), 1165 (m), 1198 (s), 1217 (m), 1271 (w), 1290 (w), 1304 (m), 1337 (m), 1358 (m), 1395 (w), 1406 (m), 1422 (m), 1452 (s), 1468 (s), 1514 (m), 1570 (m), 1597 (m), 1751 (w), 1948 (w), 1977 (w), 2162 (w), 3030 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 292 (20800), 338 (15000), 382 (38300).

EA ber. für $C_{36}H_{25}FN_2OS$ [551.2]: C 78.24, H 4.56, N 5.07, S 5.80; gef.: C 78.26, H 5.01, N 4.86, S 5.88.

6.22 Synthese und analytische Daten der aminierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 49

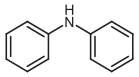
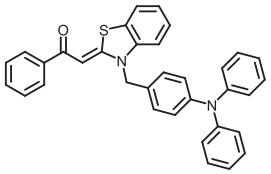
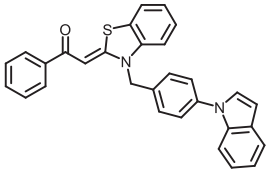
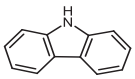
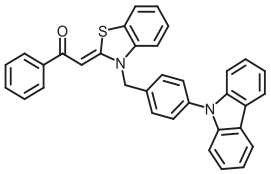
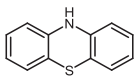
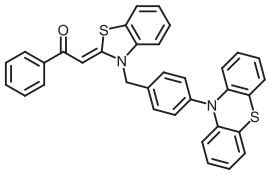
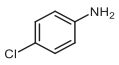
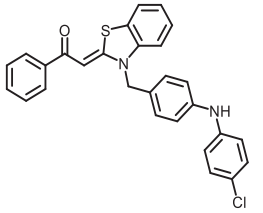
6.22.1 Allgemeine Synthesevorschrift AS19



5aj **48** **49**

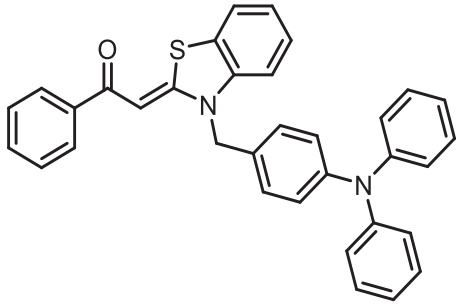
In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr wurden im Stickstoffgegenstrom 0.141 g (1.00 Äq., 0.300 mmol) Aroyl-*S*,*N*-Ketenacetal **5aj**, 0.010 g (0.060 Äq., 0.018 mmol) Di(dibenzylidenaceton)palladium(0), 0.004 g (0.05 Äq., 0.015 mmol) *Fu*-Salz und 0.039 g (1.35 Äq., 0.405 mmol) Natrium-*tert*-butoxid in 2 mL 1,4-Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 1.20 Äq. (0.360 mmol) Amin **48** wurde der Ansatz bei 101 °C 20 h lang gerührt. Der Katalysator wurde durch Filtration entfernt und nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde der Ansatz mit 30 mL Dichlormethan, 30 mL destilliertem Wasser und 15 mL gesättigter Natriumsulfit-Lösung versetzt und extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde an Celite 545® adsorbiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Reinigung. Als Eluenten dienten dabei Gemische aus *n*-Hexan und Aceton. Zur weiteren Reinigung der Verbindungen wurden die Produkte mit *n*-Hexan überschichtet, im Ultraschallbad suspendiert, abdekantiert und abschließend im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 59: Experimentelle Details zur Synthese der aminierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale **49**.

Eintrag	Amin **48** [g] ([mmol])	Produkt **49** [g] (%)
1	 **48a**, 0.061 (0.360)	 **49a**, 0.158 (92)
2	 **48b**, 0.042 (0.360)	 **49b**, 0.100 (73)
3	 **48c**, 0.060 (0.360)	 **49c**, 0.101 (66)
4	 **48d**, 0.072 (0.360)	 **49d**, 0.153 (94)
5	 **10a**, 0.046 (0.360)	 **49e**, 0.093 (66)

6.22.1.1 Spektroskopische Daten

(*Z*)-2-(3-(4-(Diphenylamino)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49a)



$C_{34}H_{26}N_2OS$

[510.18]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS19**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1. Es konnten somit 0.158 g (0.276 mmol, 92 %) des Produktes **49a** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 102 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.42.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$): δ 5.57 (s, 2 H), 6.96 – 7.04 (m, 8 H), 7.10 – 7.14 (m, 1 H), 7.21 – 7.29 (m, 7 H), 7.38 – 7.50 (m, 5 H), 7.79 (dd, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.98 – 8.02 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$): δ 49.3 (CH_2), 88.3 (CH), 111.6 (CH), 118.1 (CH), 121.0 (C_{quart}), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 124.5 (CH), 125.1 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 130.0 (CH), 130.2 (CH), 131.6 (CH), 140.7 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 148.4 (C_{quart}), 148.5 (C_{quart}), 162.5 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

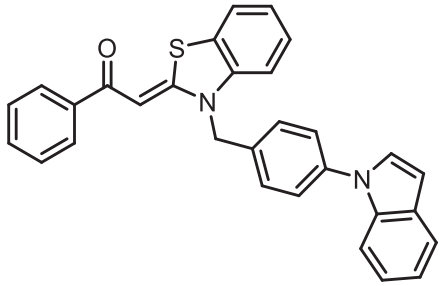
MALDI-TOF (*m/z*): 511.3 ($C_{34}H_{26}N_2OS+H^+$), 259.3 ($C_{19}H_{16}N+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 673 (m), 694 (m), 719 (m), 733 (m), 744 (m), 791 (w), 806 (w), 862 (m), 880 (m), 901 (m), 934 (w), 1003 (m), 1028 (m), 1053 (s), 1074 (s), 1153 (w), 1175 (w), 1194 (w), 1229 (m), 1314 (m), 1381 (m), 1406 (m), 1439 (m), 1456 (s), 1591 (w), 1699 (w), 2031 (w), 2153 (w), 2276 (w), 2824 (w), 2901 (w), 2972 (w), 3641 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 279 (48200), 382 (31900).

EA ber. für $C_{34}H_{26}N_2OS$ [510.2]: C 79.97, H 5.13, N 5.49, S 6.28; gef.: C 79.75, H 5.33, N 5.17, S 5.97.

(*Z*)-2-(3-(4-(1*H*-Indol-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49b)



$C_{30}H_{22}N_2OS$

[458.15]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS19**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 2:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.100 g (0.218 mmol, 73 %) des Produktes **49b** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 113 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.24.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d$_6$): δ 5.74 (s, 2 H), 6.66 (dd, ^3J = 3.4 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H), 7.03 (s, 1 H), 7.06 – 7.20 (m, 2 H), 7.28 (td, ^3J = 6.5 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1 H), 7.40 – 7.64 (m, 12 H), 7.83 (dd, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1 H), 7.97 – 8.05 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d$_6$): δ 49.2 (CH_2), 88.3 (CH), 111.1 (CH), 111.6 (CH), 121.2 (CH), 121.9 (CH), 123.2 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 125.3 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (C_{quart}), 128.0 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (CH), 130.5 (C_{quart}), 131.6 (CH), 134.5 (C_{quart}), 140.1 (C_{quart}), 140.6 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.6 (C_{quart}).

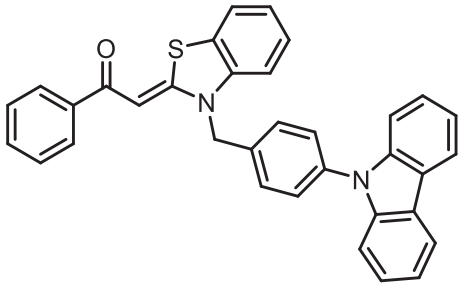
MALDI-TOF (*m/z*): 459.3 ($C_{30}H_{22}N_2OS+H^+$), 207.2 ($C_{15}H_{12}N+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 646 (m), 667 (m), 689 (m), 700 (m), 719 (s), 741 (s), 799 (m), 822 (m), 880 (m), 926 (w), 972 (w), 1001 (m), 1022 (m), 1042 (m), 1061 (m), 1092 (m), 1107 (m), 1134 (m), 1157 (m), 1179 (m), 1194 (m), 1211 (m), 1231 (m), 1261 (m), 1292 (m), 1315 (m), 1331 (m), 1381 (w), 1435 (m), 1456 (s), 1520 (m), 1568 (m), 1595 (w), 1948 (w), 1962 (w), 1977 (w), 2149 (w), 2158 (w), 2237 (w), 2911 (w), 2928 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 258 (35500), 382 (35800).

EA ber. für $C_{30}H_{22}N_2OS$ [458.2]: C 78.58, H 4.84, N 6.11, S 6.99; gef.: C 78.41, H 5.05, N 5.87, S 6.79.

(*Z*)-2-(3-(4-(9*H*-Carbazol-9-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49c)



$C_{34}H_{24}N_2OS$

[508.16]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS19**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.101 g (0.199 mmol, 66 %) des Produktes **49c** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 228 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.43.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 5.74 (s, 2 H), 6.94 (s, 1 H), 7.21 – 7.33 (m, 3 H), 7.36 – 7.48 (m, 9 H), 7.60 – 7.67 (m, 4 H), 7.76 – 7.79 (m, 1 H), 7.96 – 8.00 (m, 2 H), 8.12 (dt, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1): δ 49.4 (CH_2), 88.4 (CH), 110.4 (CH), 111.3 (CH), 121.0 (CH), 121.1 (CH), 123.3 (CH), 123.9 (CH), 124.2 (CH), 126.9 (CH), 127.5 (CH), 128.00 (CH), 128.03 (CH), 128.1 (C_{quart}), 129.0 (CH), 129.2 (CH), 131.5 (CH), 135.4 (C_{quart}), 137.9 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.3 (C_{quart}), 162.4 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

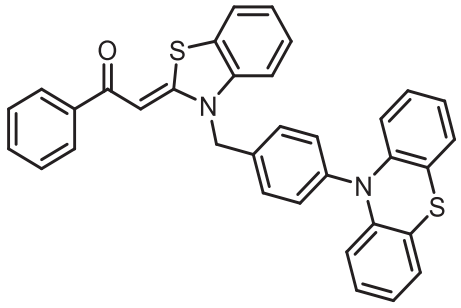
MALDI-TOF (*m/z*): 509.3 ($C_{34}H_{24}N_2OS+H^+$), 257.2 ($C_{19}H_{14}N+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 621 (m), 635 (m), 648 (m), 673 (m), 692 (m), 719 (s), 746 (s), 791 (m), 806 (m), 818 (m), 851 (m), 878 (m), 912 (m), 924 (m), 966 (w), 1001 (w), 1018 (m), 1043 (m), 1063 (m), 1094 (m), 1107 (w), 1117 (w), 1136 (w), 1169 (m), 1194 (m), 1225 (m), 1263 (m), 1294 (m), 1314 (m), 1335 (m), 1360 (m), 1379 (w), 1420 (m), 1437 (s), 1450 (s), 1477 (s), 1512 (m), 1570 (m), 1597 (m), 1701 (w), 1890 (w), 1979 (w), 2608 (w), 2851 (w), 2920 (w), 3057 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 281 (24200), 292 (23400), 339 (7200), 383 (27700).

EA ber. für $C_{34}H_{24}N_2OS$ [508.2]: C 80.29, H 4.76, N 5.51, S 6.30; gef.: C 80.09, H 4.92, N 5.26, S 6.30.

(*Z*)-2-(3-(4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49d)



$C_{34}H_{24}N_2OS_2$

[540.13]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS19**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 4:1 zu 3:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.153 g (0.283 mmol, 94 %) des Produktes **49d** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 240 °C (Zersetzung).

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.58.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 5.71 (s, 2 H), 6.19 – 6.26 (m, 2 H), 6.78 – 7.85 (m, 4 H), 6.88 (s, 1 H), 6.96 – 7.01 (m, 2 H), 7.23 – 7.29 (m, 1 H), 7.37 – 7.48 (m, 7 H), 7.60 – 7.63 (m, 2 H), 7.75 – 7.78 (m, 1 H), 7.92 – 7.96 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1): δ 49.4 (CH_2), 88.4 (CH), 111.3 (CH), 117.5 (CH), 121.8 (CH), 123.3 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C_{quart}), 130.0 (CH), 131.4 (CH), 131.5 (CH), 136.0 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 140.8 (C_{quart}), 141.5 (C_{quart}), 144.7 (C_{quart}), 162.3 (C_{quart}), 184.3 (C_{quart}).

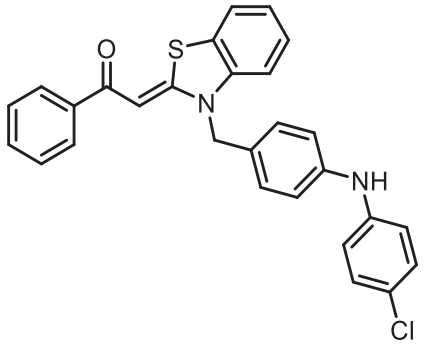
MALDI-TOF (m/z): 541.2 ($C_{34}H_{24}N_2OS_2$+H^+), 289.2 ($C_{19}H_{14}NS$+H^+).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 715 (s), 733 (m), 876 (m), 1188 (m), 1227 (m), 1236 (m), 1258 (m), 1288 (m), 1308 (m), 1437 (m), 1460 (s), 1929 (w), 1950 (w), 1994 (w), 2004 (w), 2021 (w), 2064 (w).

UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 256 (27700), 383 (13800).

EA ber. für $C_{34}H_{24}N_2OS_2$ [540.1]: C 75.53, H 4.47, N 5.18, S 11.86; gef.: C 75.27, H 4.74, N 4.96, S 11.65.

(*Z*)-2-(3-(4-((4-Chlorphenyl)amino)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49e)



$C_{28}H_{21}ClN_2OS$

[468.11]

Die Synthese erfolgte gemäß **AS19**. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit einem Eluenten bestehend aus *n*-Hexan/Aceton 3:1 zu 1:1. Es konnten somit 0.093 g (0.283 mmol, 66 %) des Produktes **49e** in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Smp: 97 °C.

R_f (*n*-Hexan/Aceton 3:1): 0.11.

^{1}H-NMR (300 MHz, Aceton-d_6): δ 5.54 (s, 2 H), 6.97 (s, 1 H), 7.03 – 7.15 (m, 4 H), 7.18 – 7.28 (m, 5 H), 7.38 – 7.50 (m, 5 H), 7.58 (s, 1 H), 7.79 (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.1 Hz, 1 H), 7.97 – 8.04 (m, 2 H).

^{13}C-NMR (75 MHz, Aceton-d_6): δ 49.4 (CH_2), 88.2 (CH), 111.7 (CH), 118.5 (CH), 118.6 (CH), 119.2 (CH), 119.3 (CH), 123.2 (CH), 123.8 (CH), 124.9 (C_{quart}), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 131.6 (CH), 140.7 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 143.8 (C_{quart}), 162.6 (C_{quart}), 184.5 (C_{quart}).

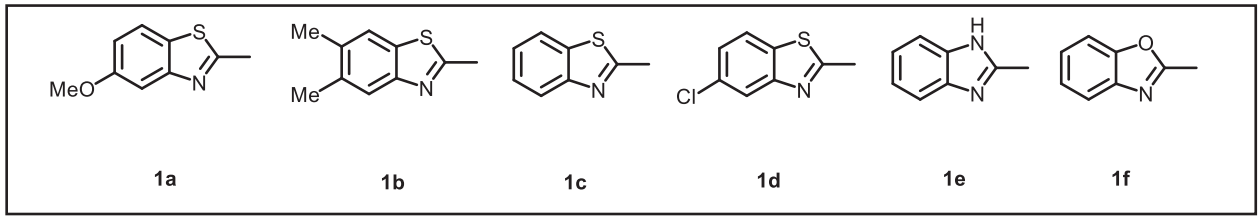
MALDI-TOF (m/z): 471.2 ($C_{28}H_{21}{}^{37}ClN_2OS+H^+$), 469.2 ($C_{28}H_{21}{}^{35}ClN_2OS+H^+$), 219.2 ($C_{13}H_{11}{}^{37}ClN+H^+$), 217.2 ($C_{13}H_{11}{}^{35}ClN+H^+$).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 623 (m), 640 (m), 669 (m), 689 (m), 702 (m), 721 (m), 743 (m), 816 (m), 878 (m), 928 (w), 972 (w), 1022 (m), 1043 (m), 1063 (m), 1090 (m), 1157 (w), 1175 (m), 1194 (m), 1227 (m), 1263 (m), 1312 (m), 1354 (w), 1395 (w), 1435 (s), 1460 (s), 1518 (m), 1564 (m), 1593 (m), 1938 (w), 1973 (w), 2012 (w), 2100 (w), 2160 (w), 2860 (w), 2901 (w), 2930 (w), 2970 (w), 2990 (w).

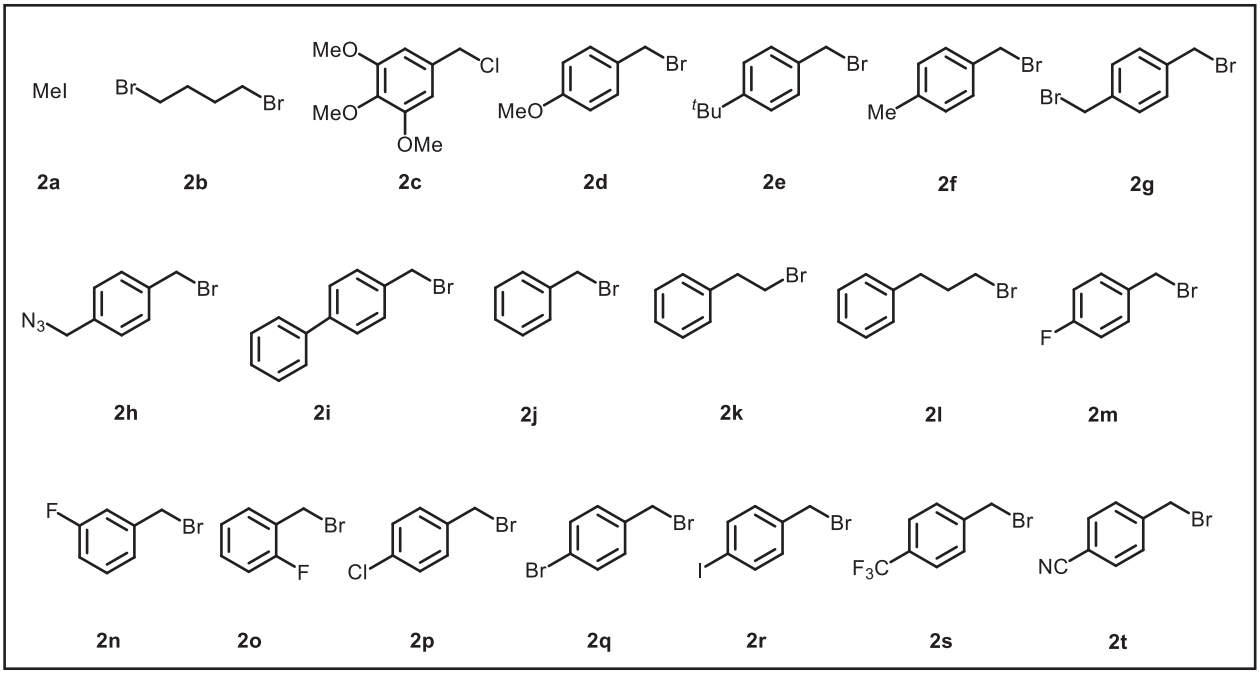
UV/Vis (C_3H_6O): λ_{max} (ε) = 292 (17700), 383 (18900).

EA ber. für $C_{28}H_{21}ClN_2OS$ [468.1]: C 71.71, H 4.51, N 5.97, S 6.84; gef.: C 71.88, H 4.79, N 5.79, S 6.56.

7 Molekülverzeichnis



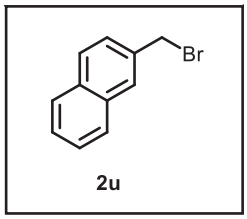
1a **1b** **1c** **1d** **1e** **1f**



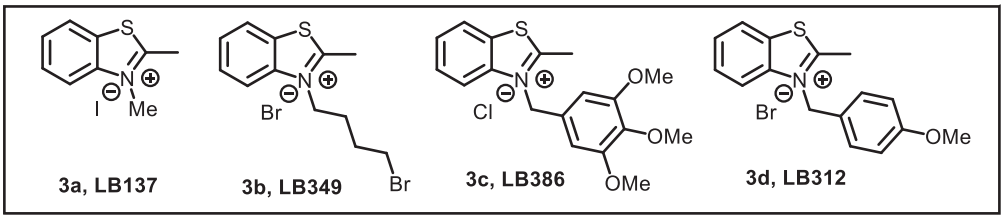
2a **2b** **2c** **2d** **2e** **2f** **2g**

2h **2i** **2j** **2k** **2l** **2m**

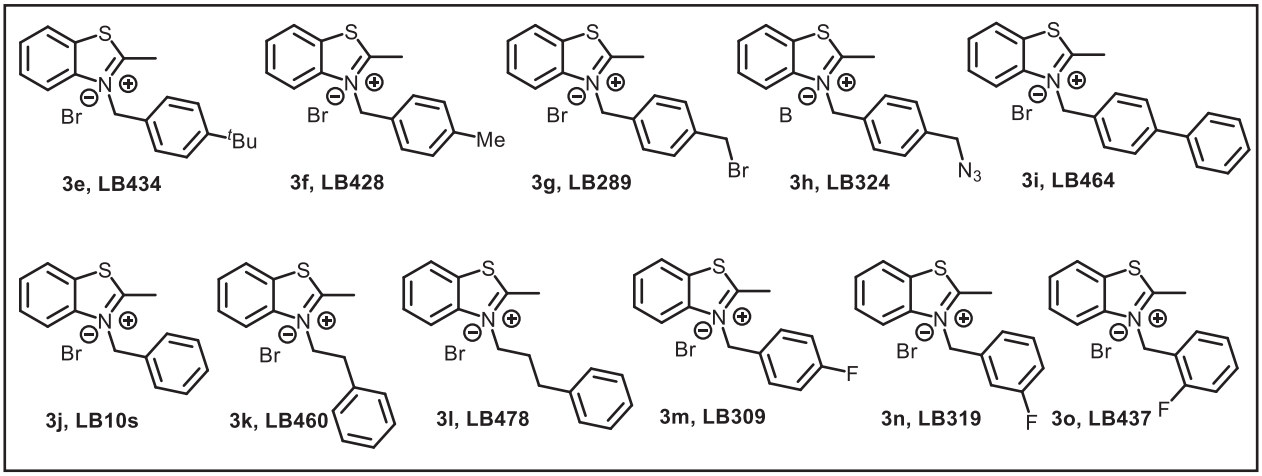
2n **2o** **2p** **2q** **2r** **2s** **2t**



2u

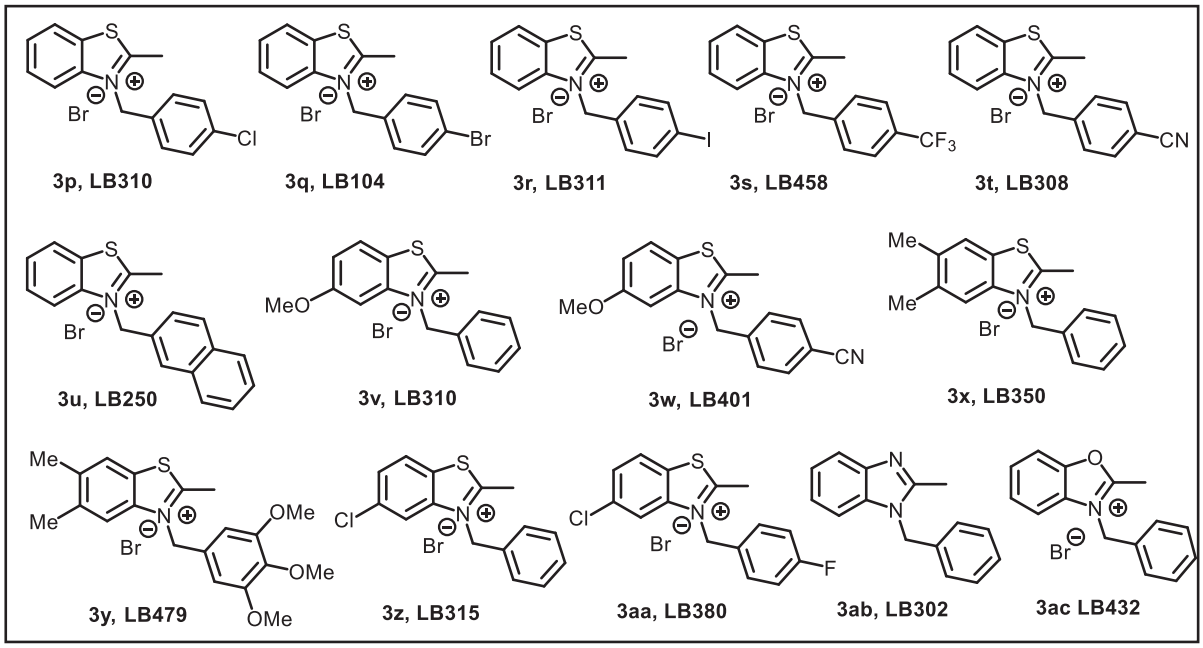


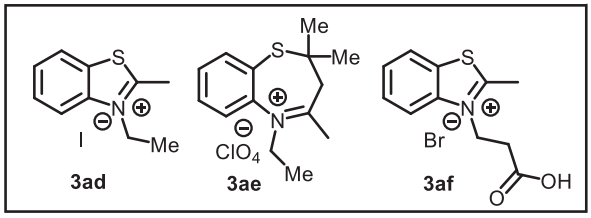
3a, LB137 **3b, LB349** **3c, LB386** **3d, LB312**

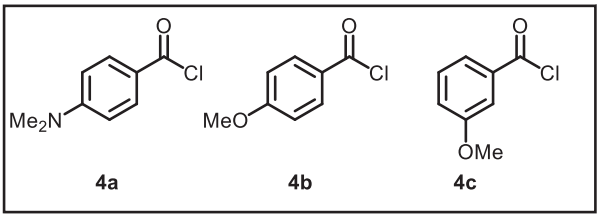


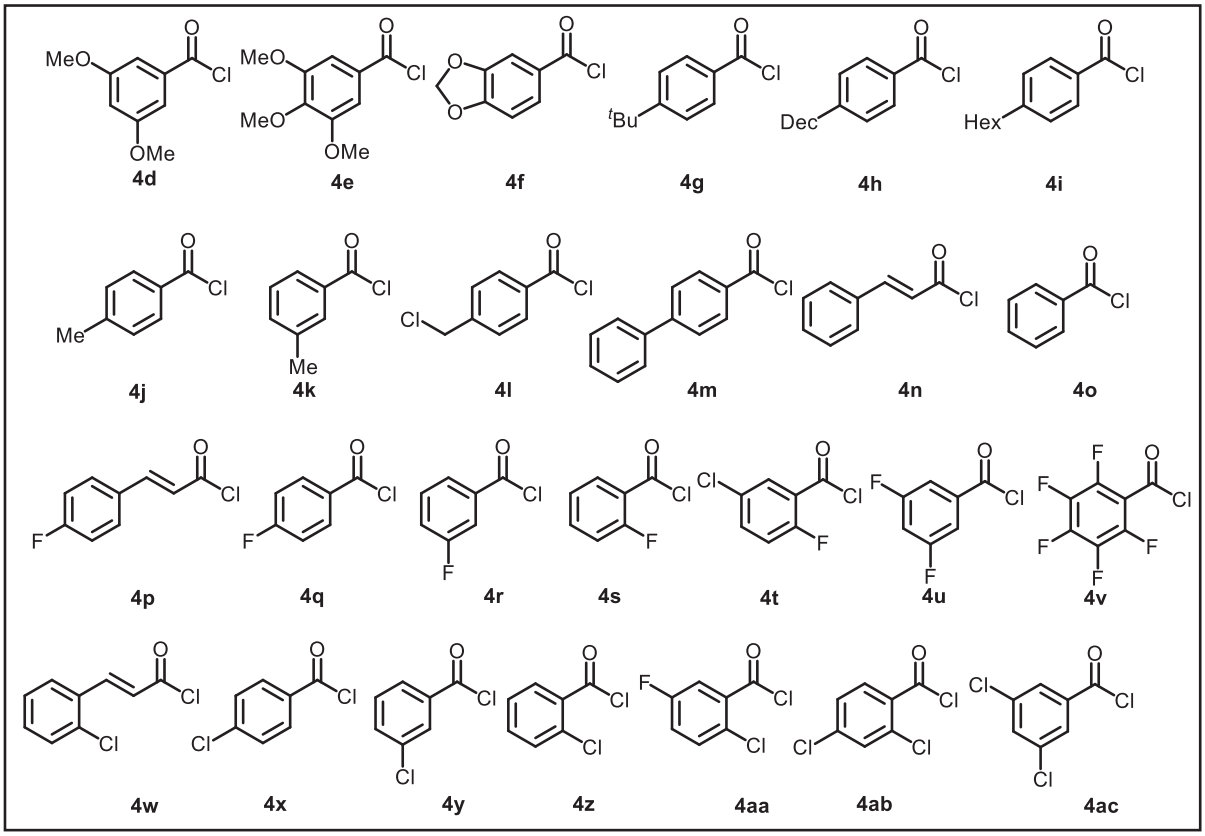
3e, LB434 **3f, LB428** **3g, LB289** **3h, LB324** **3i, LB464**

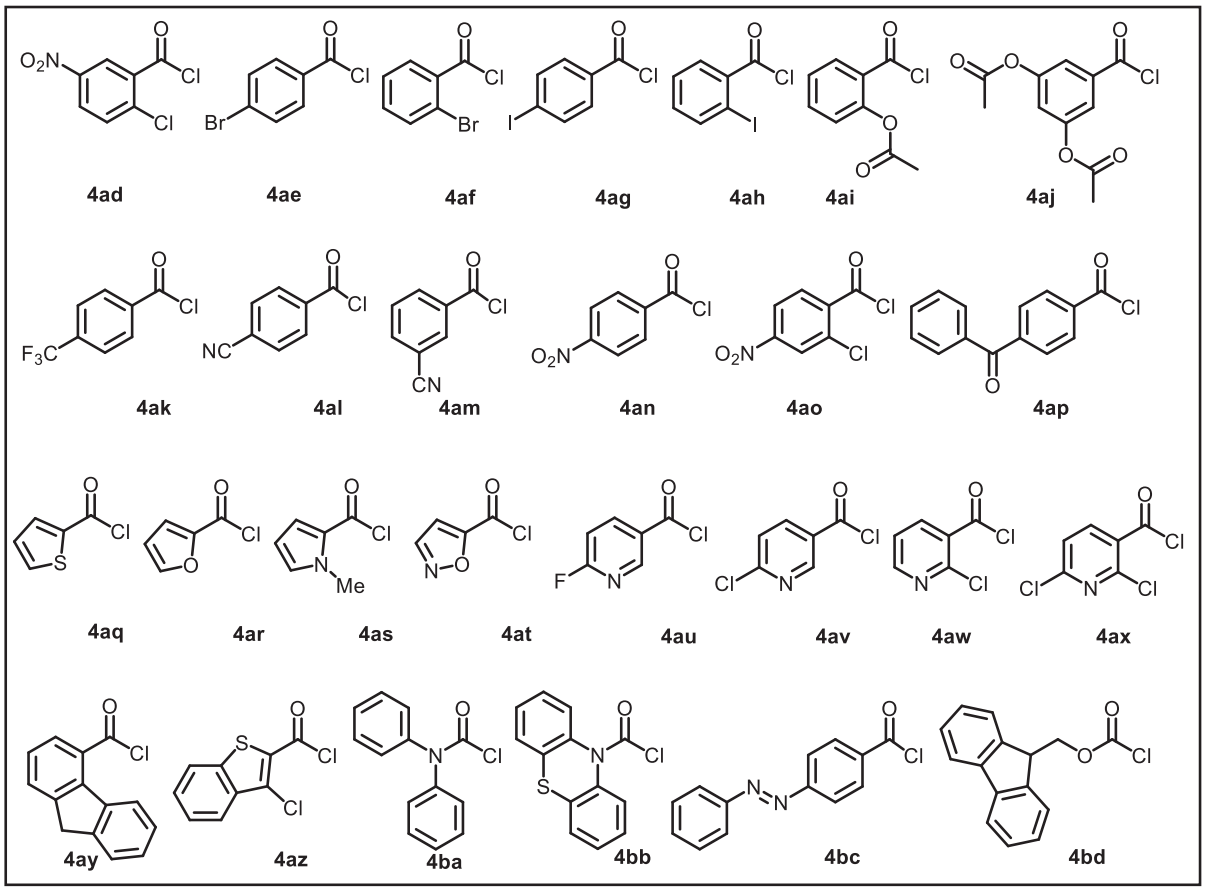
3j, LB10s **3k, LB460** **3l, LB478** **3m, LB309** **3n, LB319** **3o, LB437**

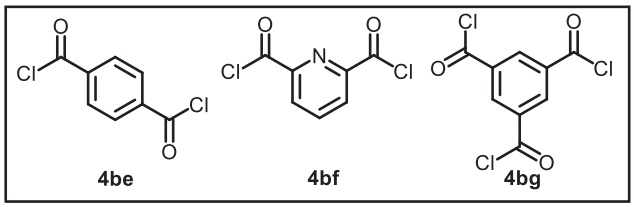

3p, LB310
3q, LB104
3r, LB311
3s, LB458
3t, LB308
3u, LB250
3v, LB310
3w, LB401
3x, LB350
3y, LB479
3z, LB315
3aa, LB380
3ab, LB302
3ac LB432

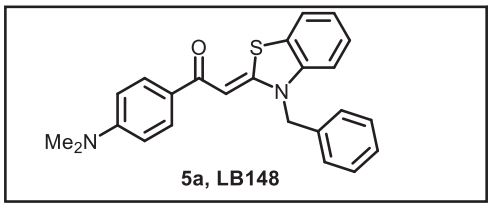

3ad
3ae
3af

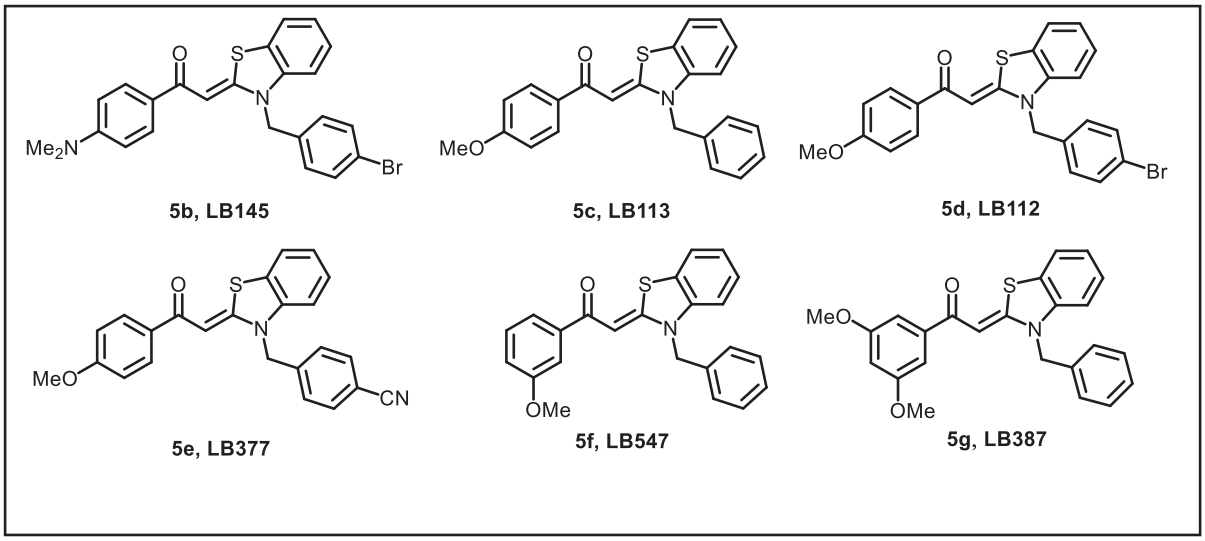

4a
4b
4c

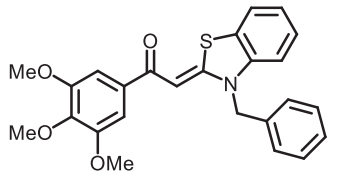

4d
4e
4f
4g
4h
4i
4j
4k
4l
4m
4n
4o
4p
4q
4r
4s
4t
4u
4v
4w
4x
4y
4z
4aa
4ab
4ac


4ad
4ae
4af
4ag
4ah
4ai
4aj
4ak
4al
4am
4an
4ao
4ap
4aq
4ar
4as
4at
4au
4av
4aw
4ax
4ay
4az
4ba
4bb
4bc
4bd

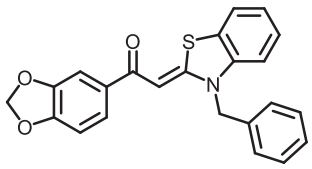

4be
4bf
4bg


5a, LB148

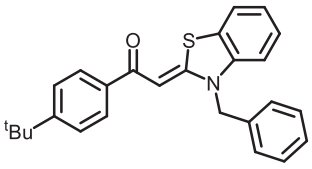

5b, LB145
5c, LB113
5d, LB112
5e, LB377
5f, LB547
5g, LB387



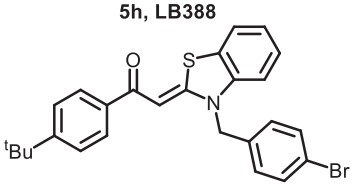
5h, LB388



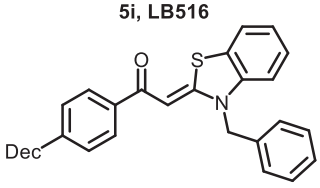
5i, LB516



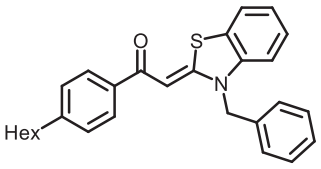
5j, LB129



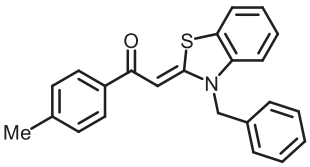
5k, LB128



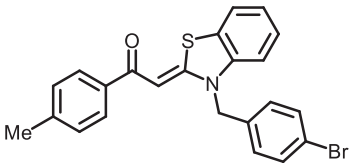
5l, LB513



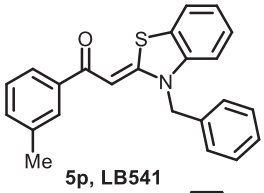
5m, LB511



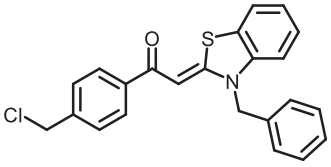
5n, LB107



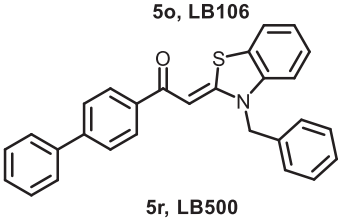
5o, LB106



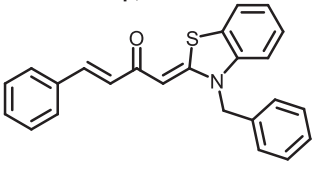
5p, LB541



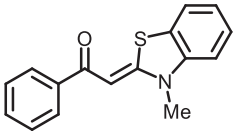
5q, LB489



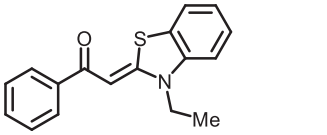
5r, LB500



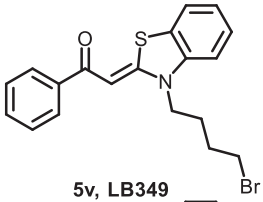
5s, LB334



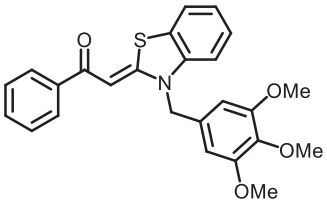
5t, LB137



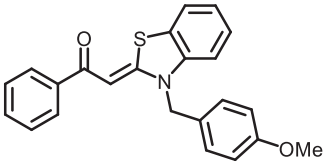
5u, LB347



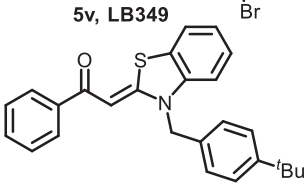
5v, LB349



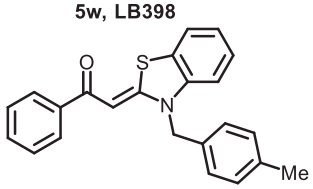
5w, LB398



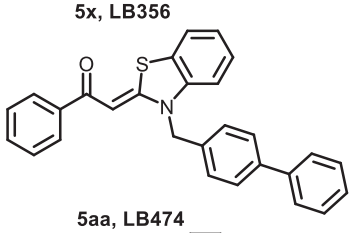
5x, LB356



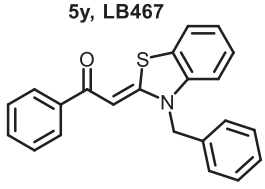
5y, LB467



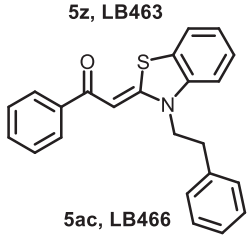
5z, LB463



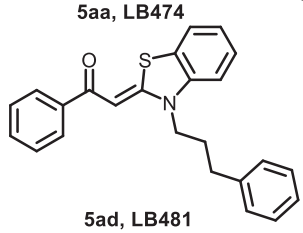
5aa, LB474



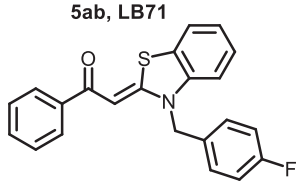
5ab, LB71



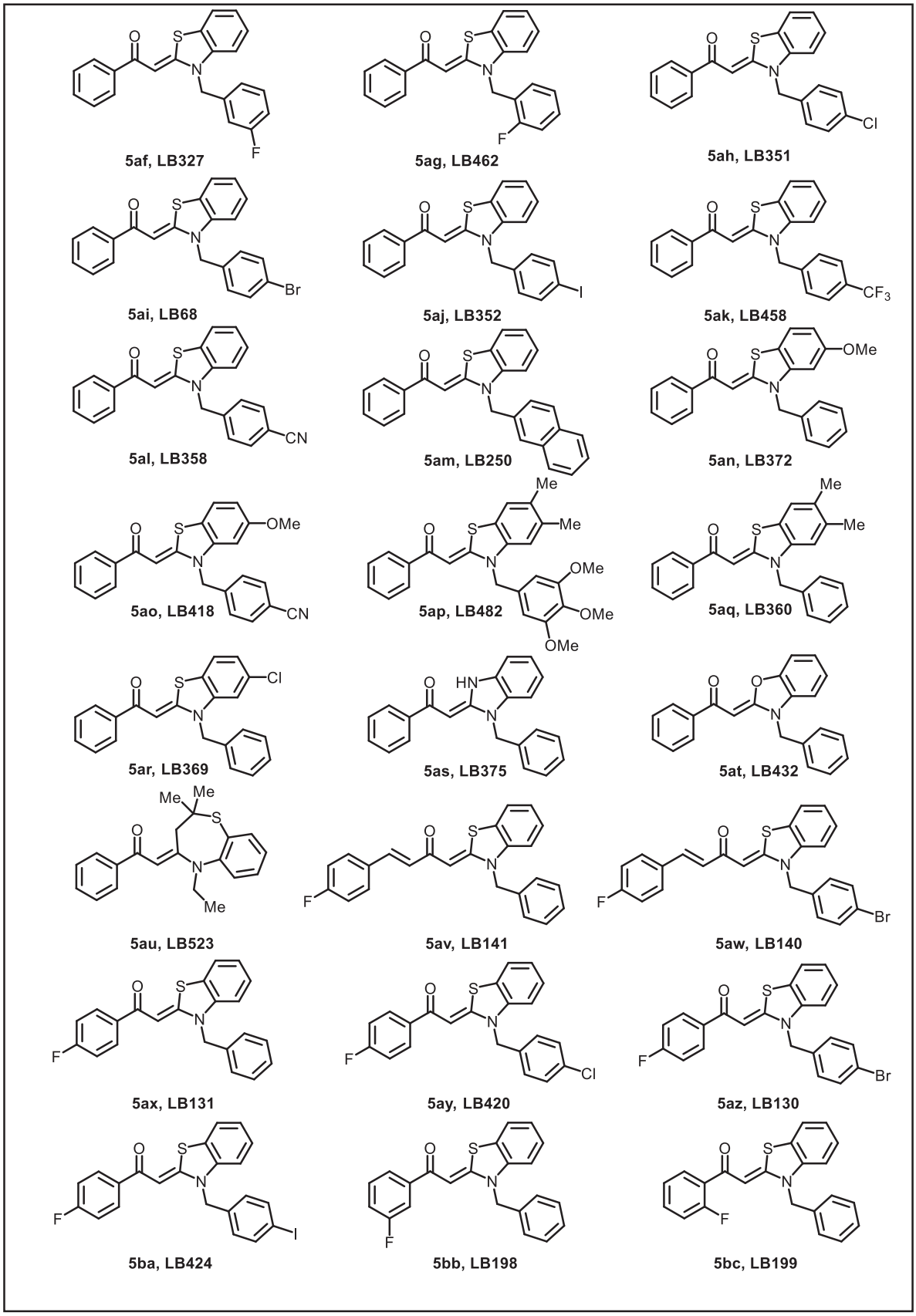
5ac, LB466

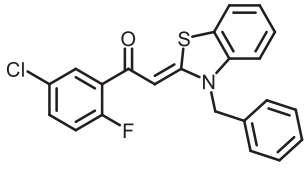


5ad, LB481

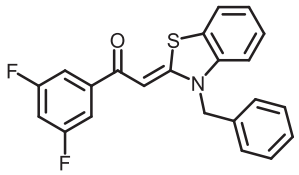


5ae, LB354

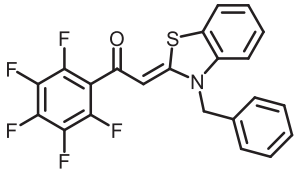

5af, LB327
5ag, LB462
5ah, LB351
5ai, LB68
5aj, LB352
5ak, LB458
5al, LB358
5am, LB250
5an, LB372
5ao, LB418
5ap, LB482
5aq, LB360
5ar, LB369
5as, LB375
5at, LB432
5au, LB523
5av, LB141
5aw, LB140
5ax, LB131
5ay, LB420
5az, LB130
5ba, LB424
5bb, LB198
5bc, LB199



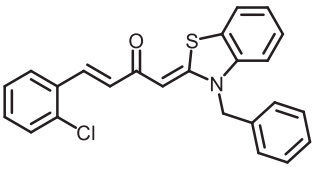
5bd, LB553



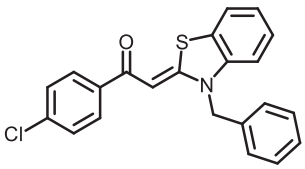
5be, LB550



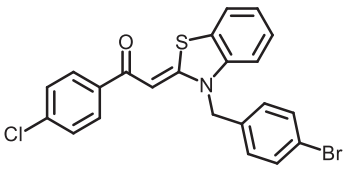
5bf, LB331



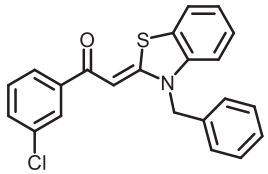
5bg, LB532



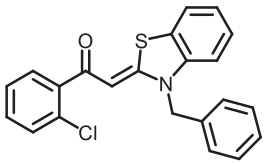
5bh, LB136



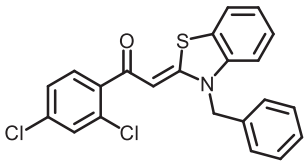
5bi, LB135



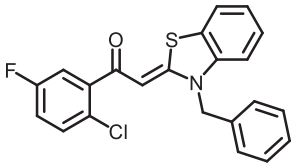
5bj, LB400



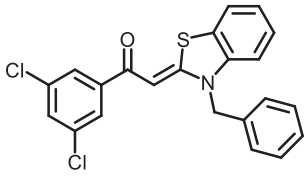
5bk, LB543



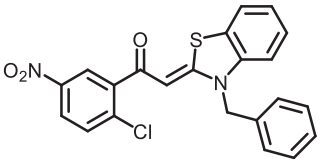
5bl, LB490



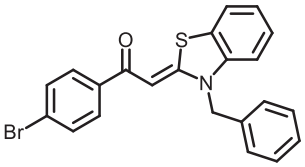
5bm, LB554



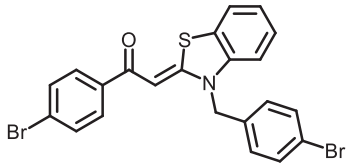
5bn, LB555



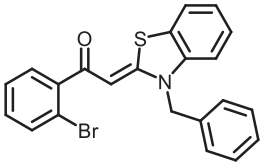
5bo, LB534



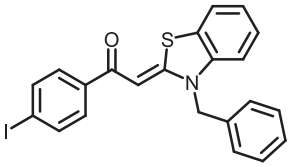
5bp, LB109



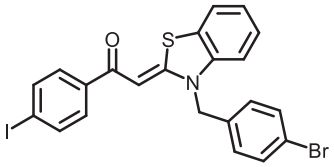
5bq, LB108



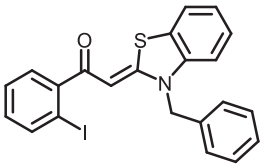
5br, LB546



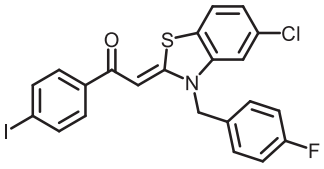
5bs, LB202



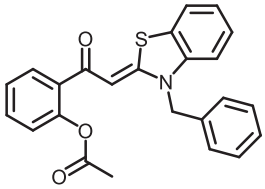
5bt, LB201



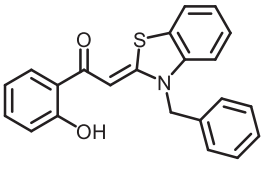
5bu, LB537



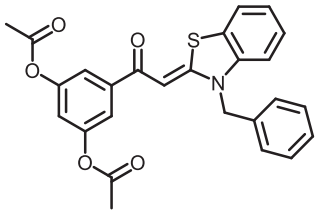
5bv, LB384



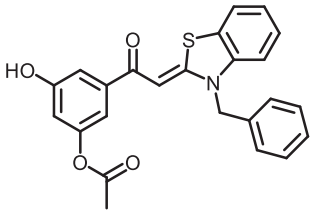
5bw, LB333



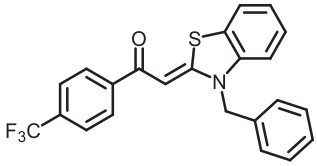
5bx, LB333



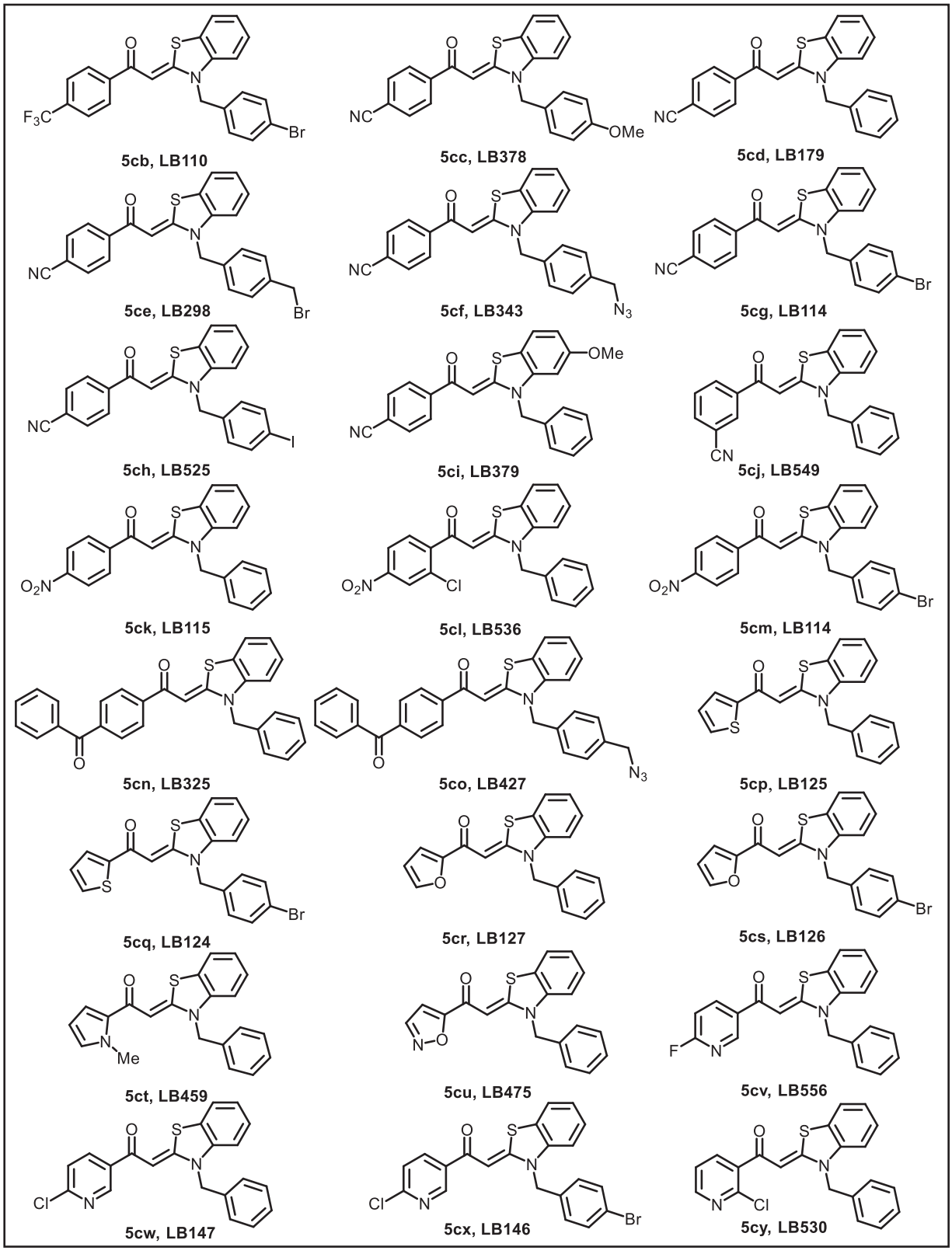
5by, LB426

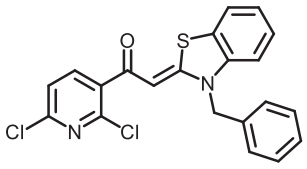


5bz, LB426

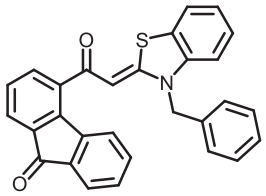


5ca, LB111

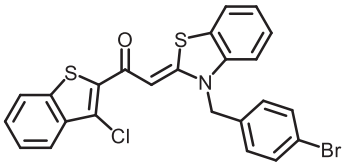

5cb, LB110
5cc, LB378
5cd, LB179
5ce, LB298
5cf, LB343
5cg, LB114
5ch, LB525
5ci, LB379
5cj, LB549
5ck, LB115
5cl, LB536
5cm, LB114
5cn, LB325
5co, LB427
5cp, LB125
5cq, LB124
5cr, LB127
5cs, LB126
5ct, LB459
5cu, LB475
5cv, LB556
5cw, LB147
5cx, LB146
5cy, LB530



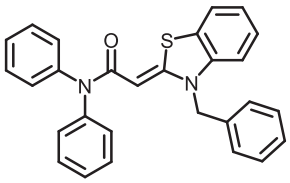
5cz, LB545



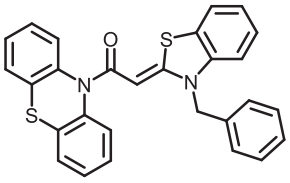
5da, LB515



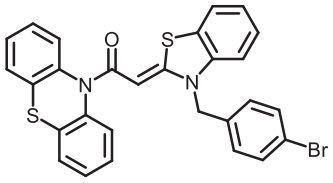
5db, LB332



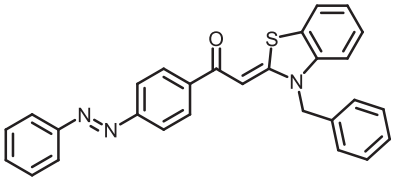
5dc, LB521



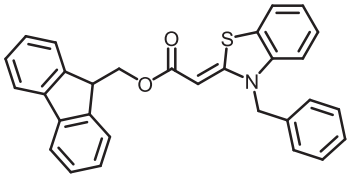
5dd, LB241



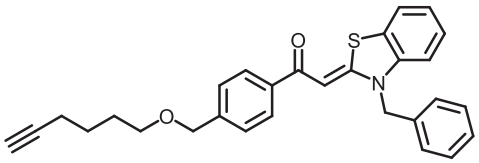
5de, LB240



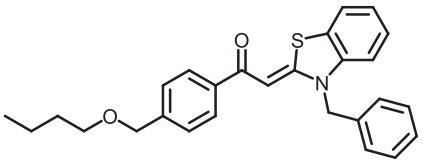
5df, LB330



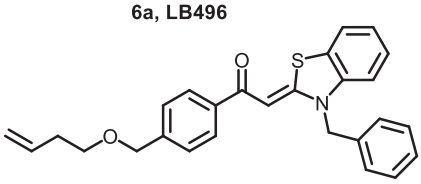
5dg, LB368



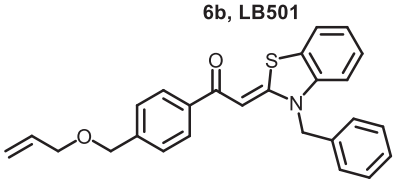
6a, LB496



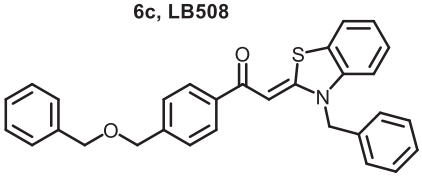
6b, LB501



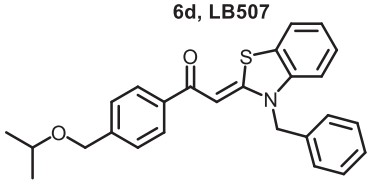
6c, LB508



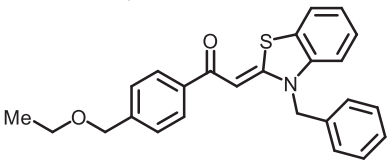
6d, LB507



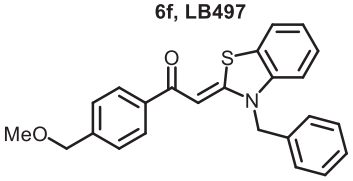
6e, LB504



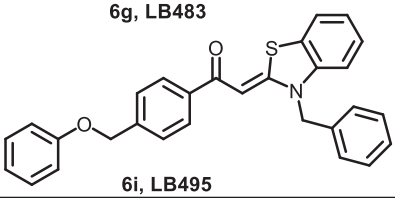
6f, LB497



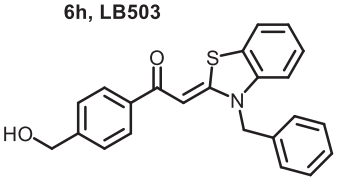
6g, LB483



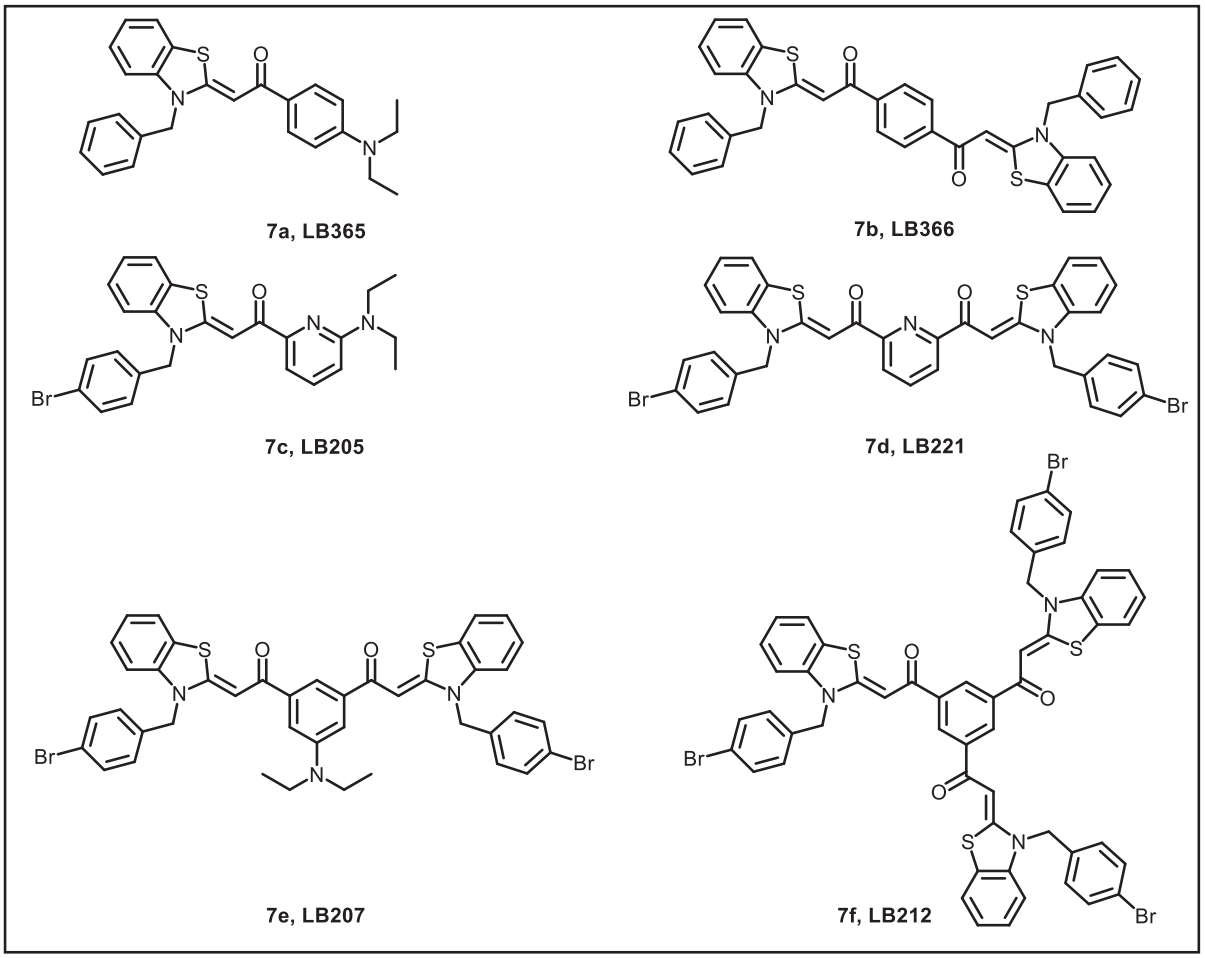
6h, LB503



6i, LB495



6j, LB502



7a, LB365

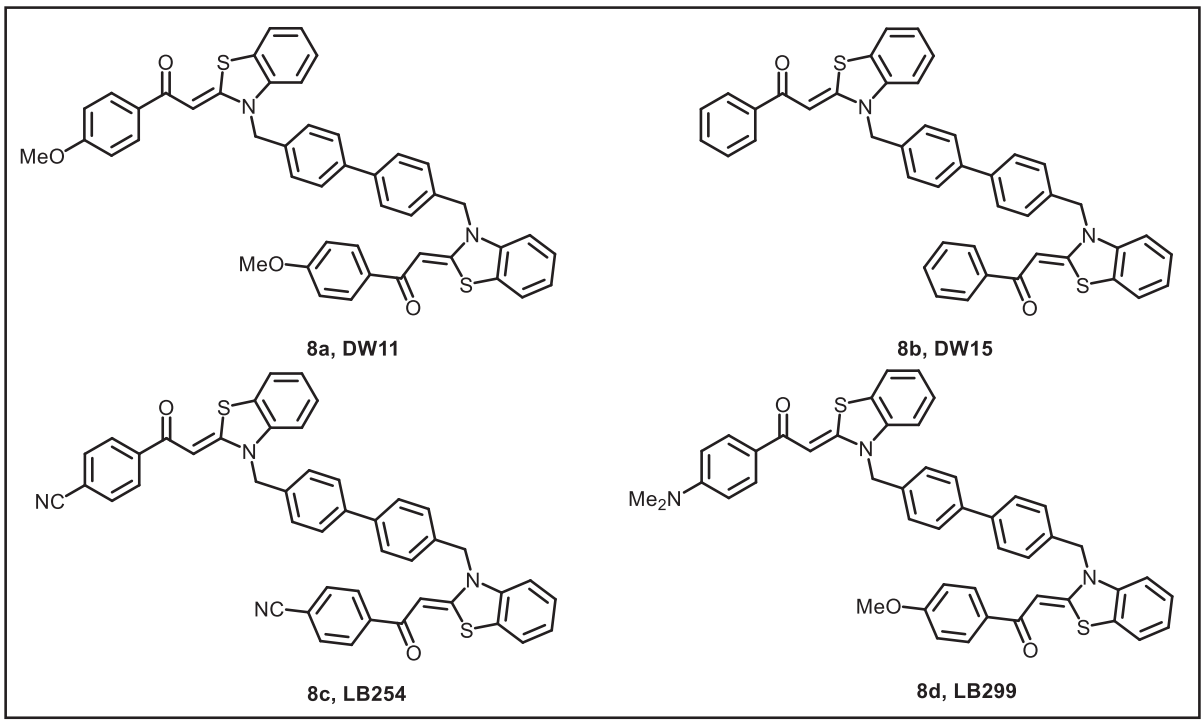
7b, LB366

7c, LB205

7d, LB221

7e, LB207

7f, LB212

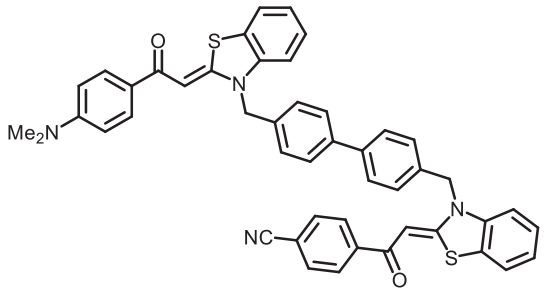


8a, DW11

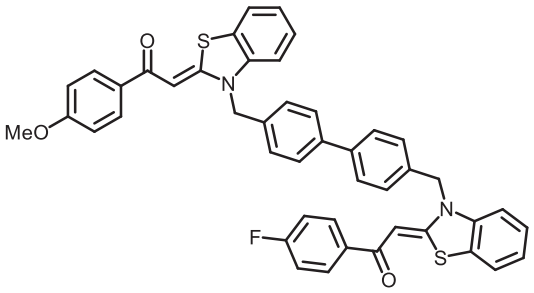
8b, DW15

8c, LB254

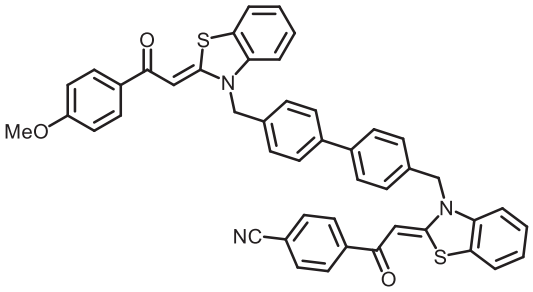
8d, LB299



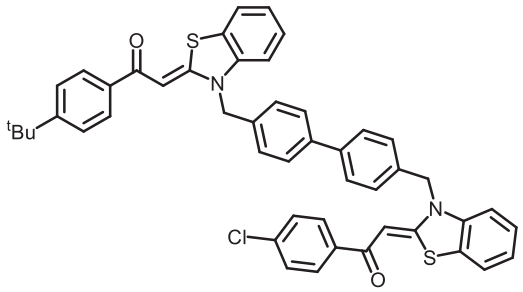
8e, LB287



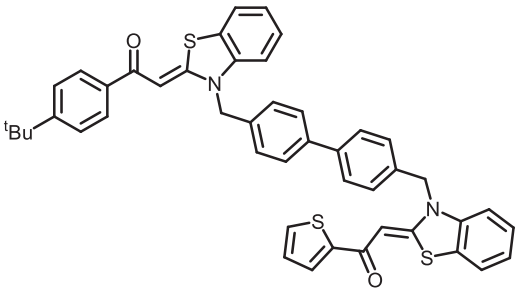
8f, LB290



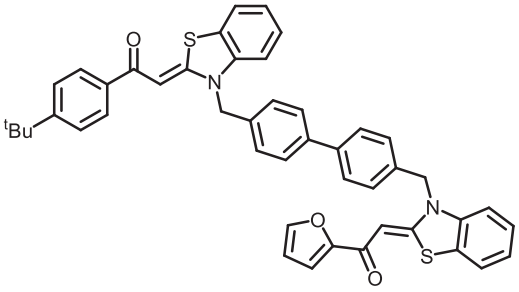
8g, LB269



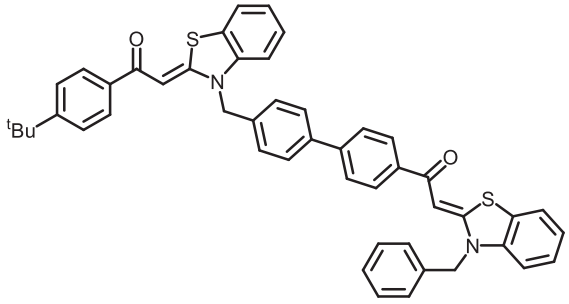
8h, LB277



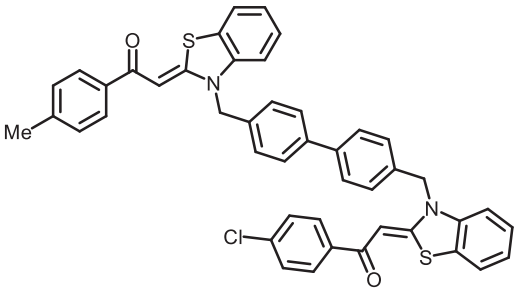
8i, LB284



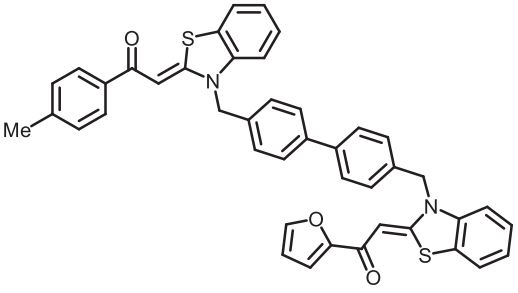
8j, LB307



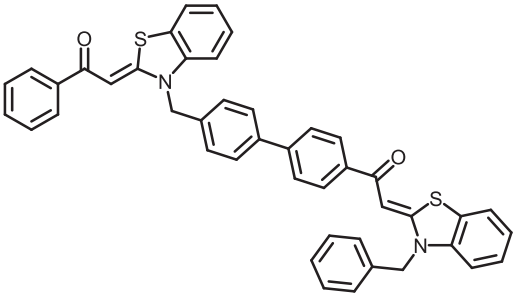
8k, LB306



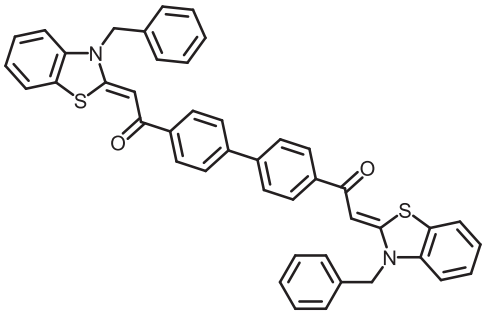
8l, LB281



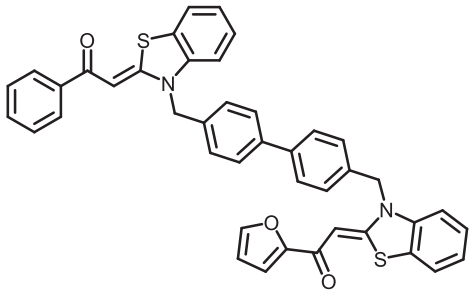
8m, LB296



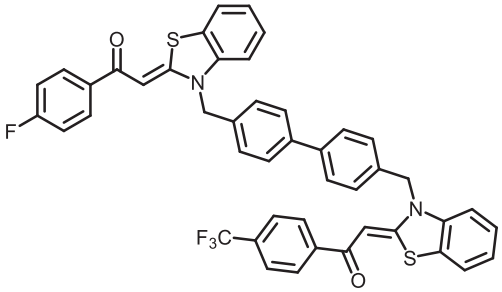
8n, LB267



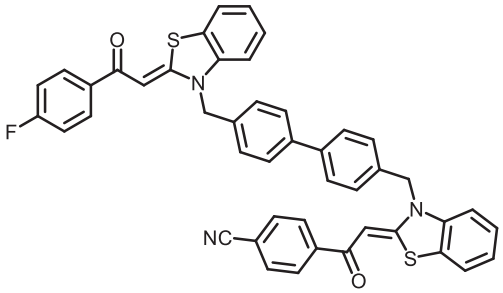
8o, LB265



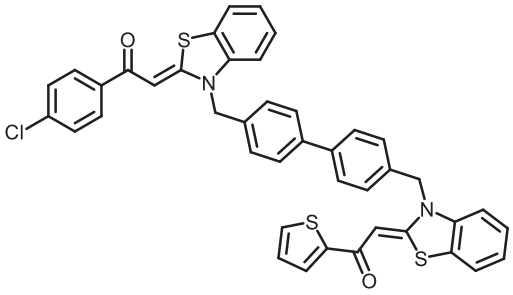
8p, LB301



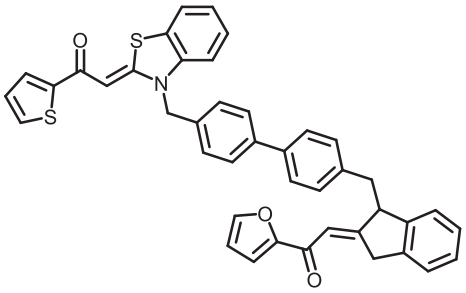
8q, LB271



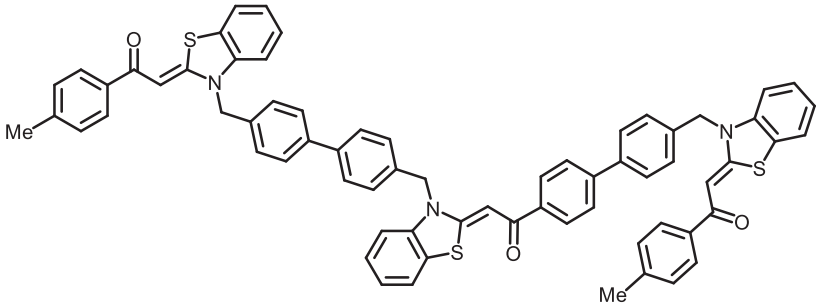
8r, LB300



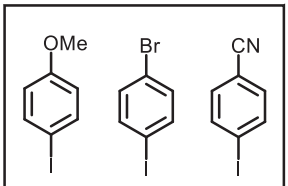
8s, LB294



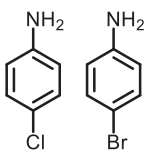
8t, LB273



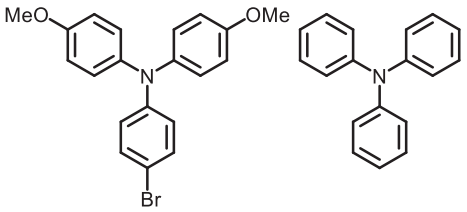
8u, LB259



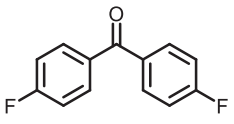
9a **9b** **9c**



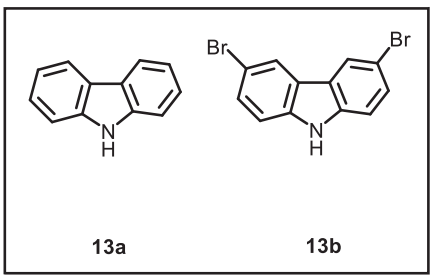
10a **10b**



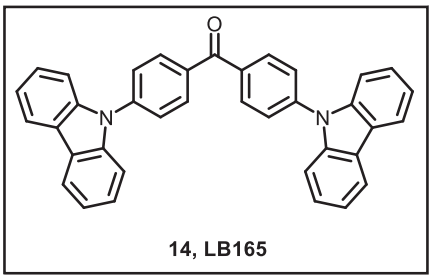
11a, LB144 **11b**



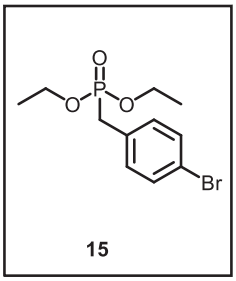
12



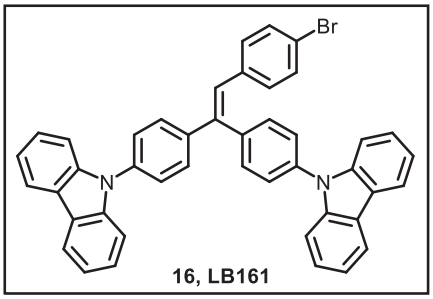
13a 13b



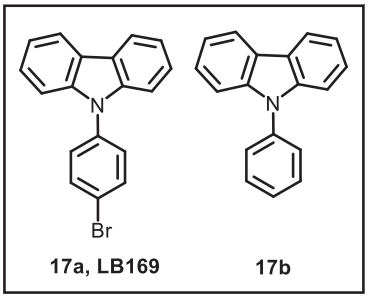
14, LB165



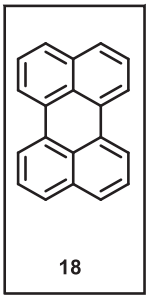
15



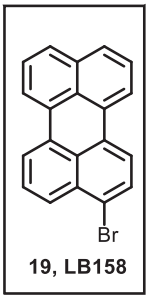
16, LB161



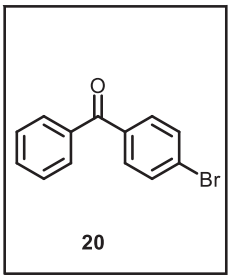
17a, LB169 17b



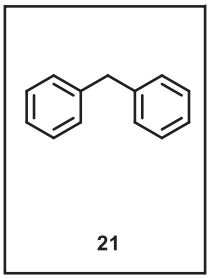
18



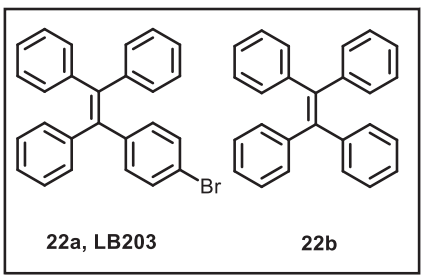
19, LB158



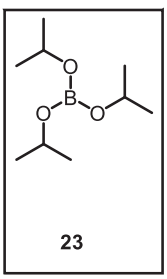
20



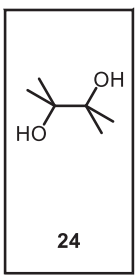
21



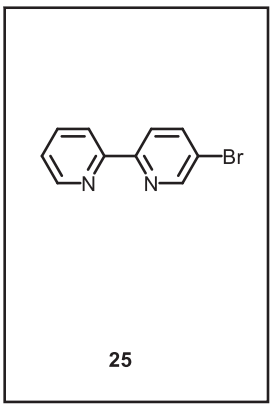
22a, LB203 22b



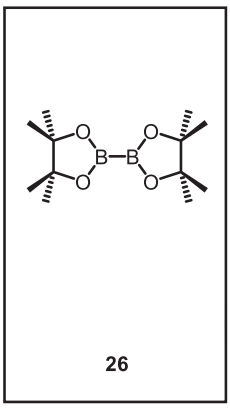
23



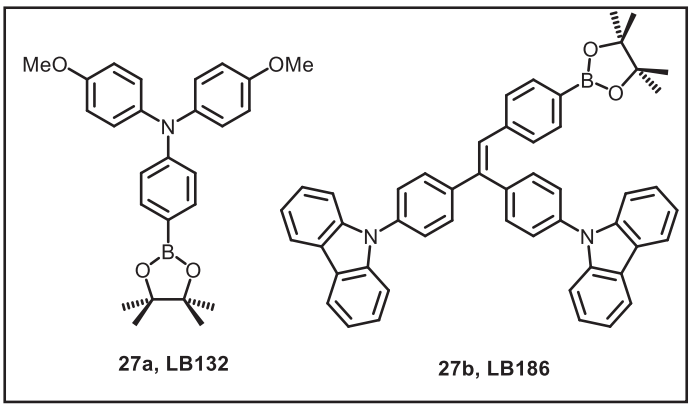
24



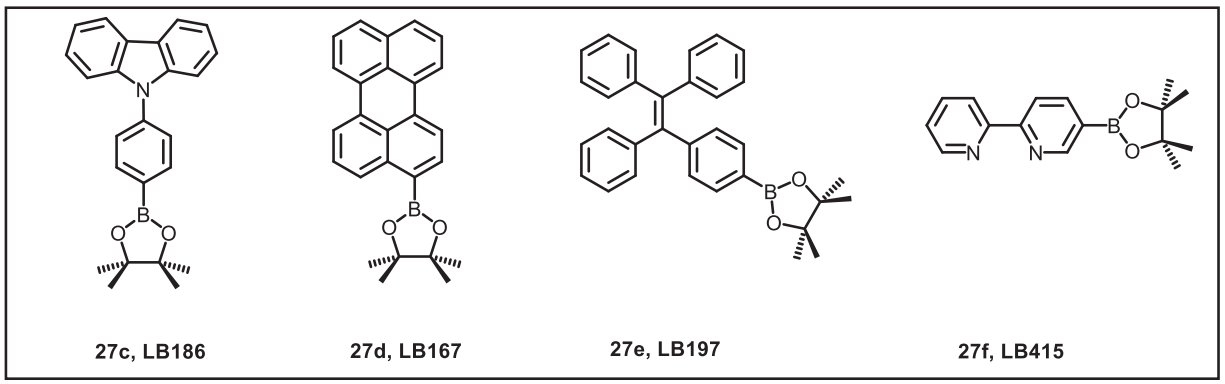
25



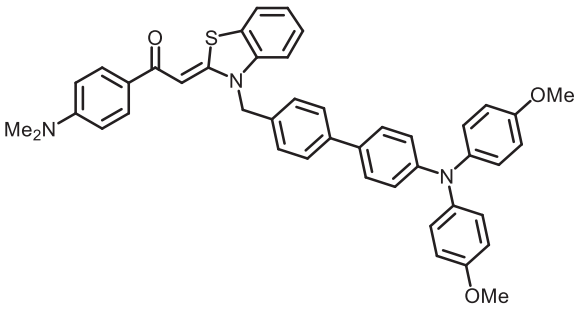
26



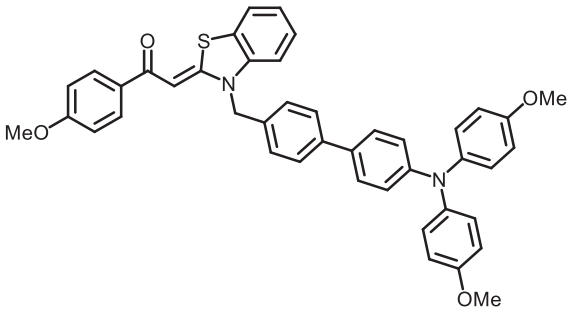
27a, LB132 27b, LB186



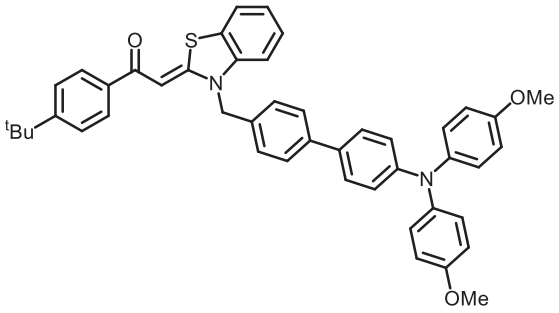
27c, LB186 27d, LB167 27e, LB197 27f, LB415



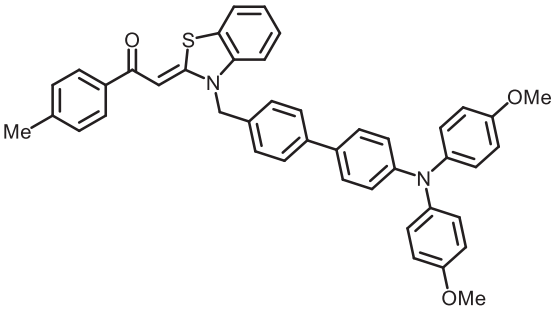
28a, LB195



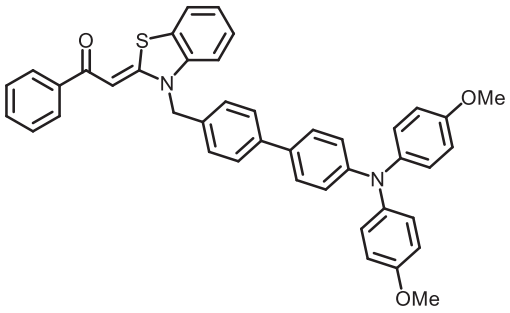
28b, LB170



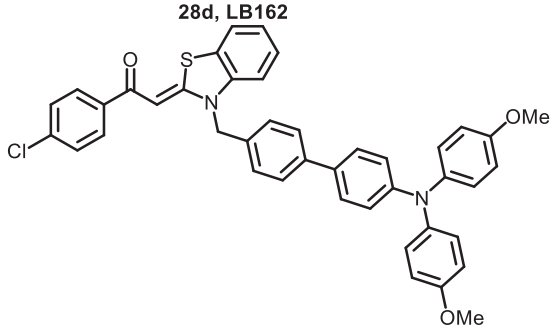
28c, LB183



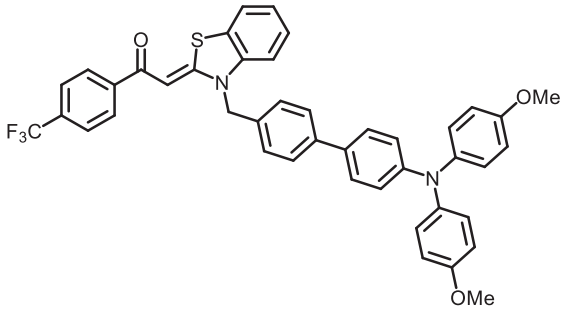
28d, LB162



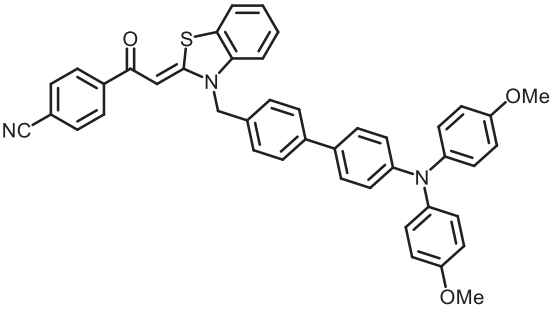
28e, LB97



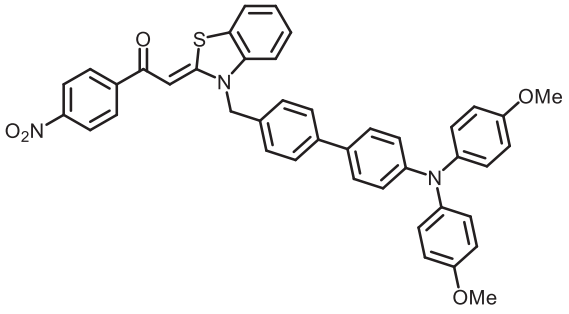
28f, LB185



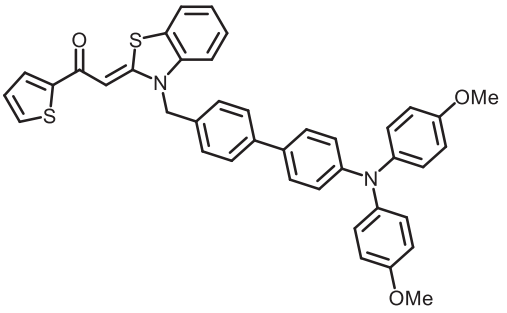
28g, LB168



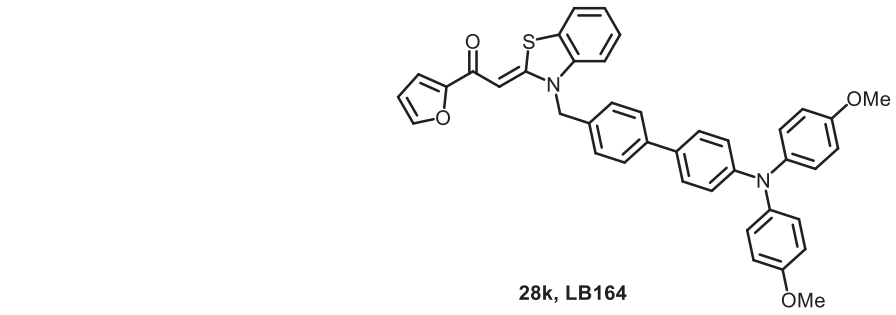
28h, LB88



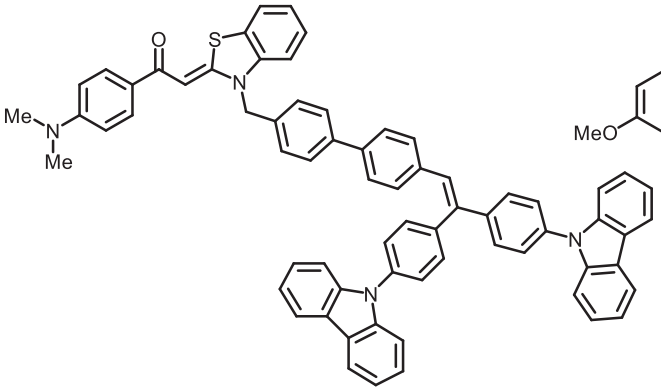
28i, LB178



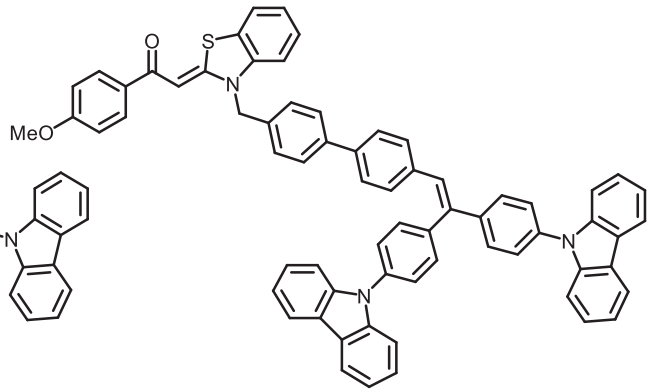
28j, LB175



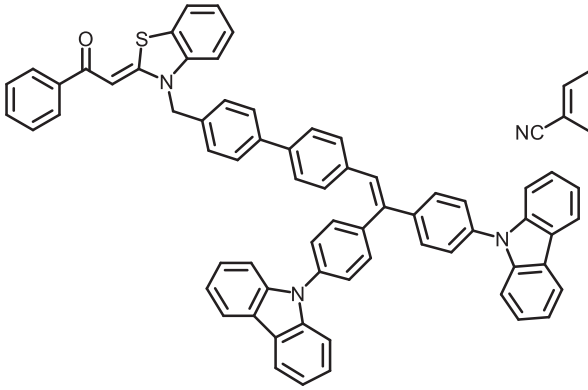
28k, LB164



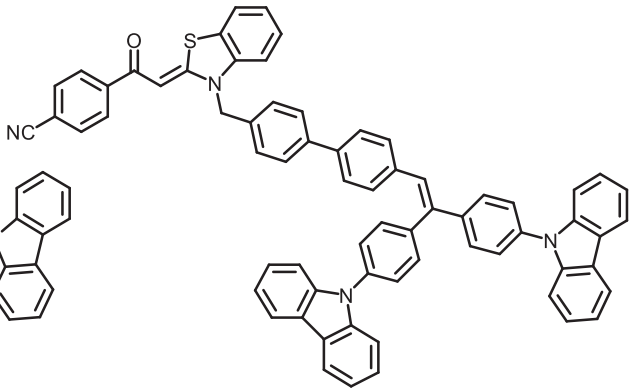
28l, LB232



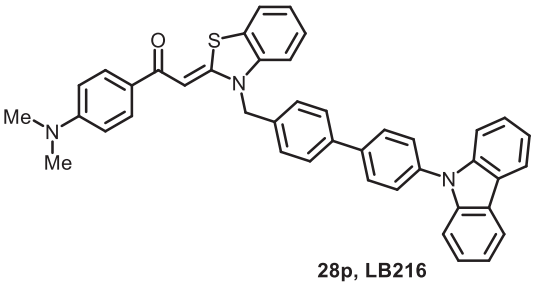
28m, LB231



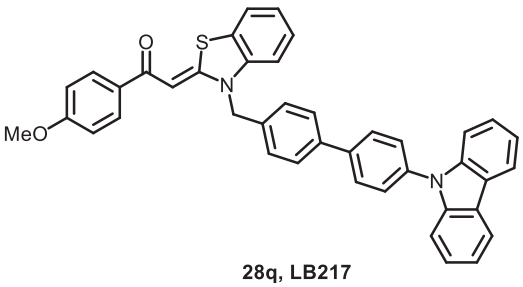
28n, LB229



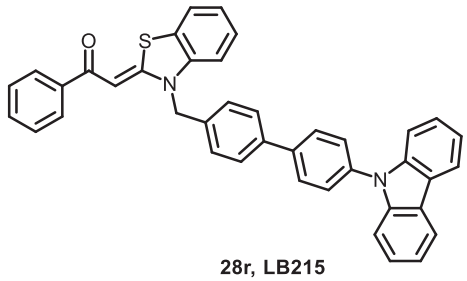
28o, LB233



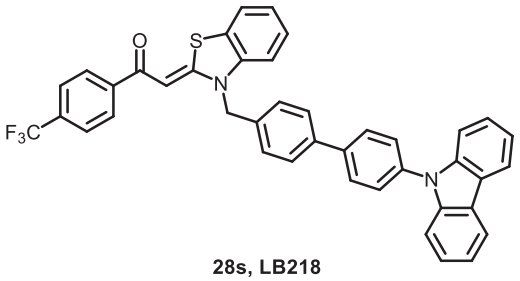
28p, LB216



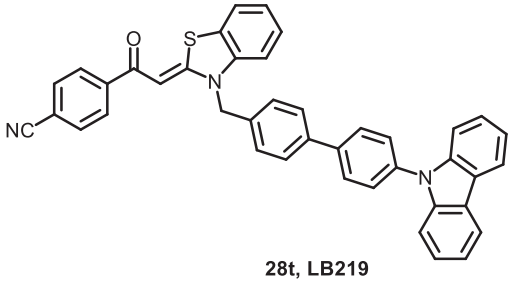
28q, LB217



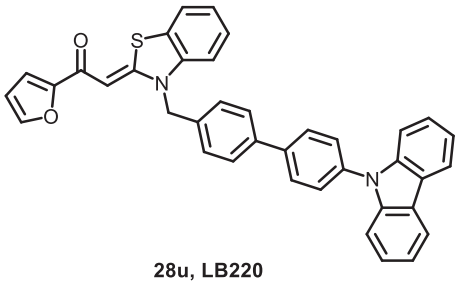
28r, LB215



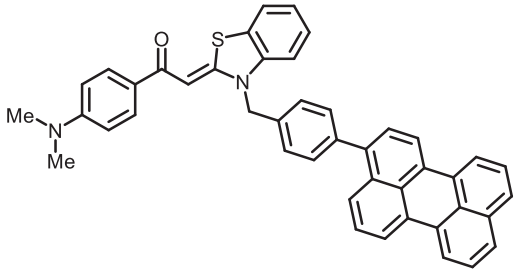
28s, LB218



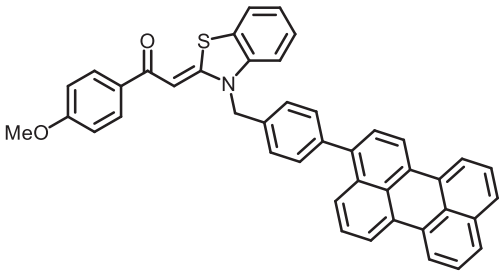
28t, LB219



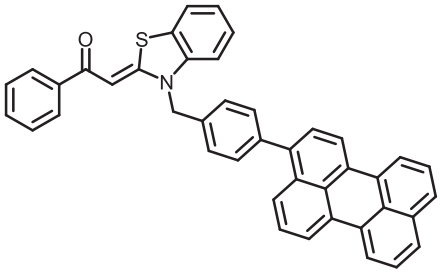
28u, LB220



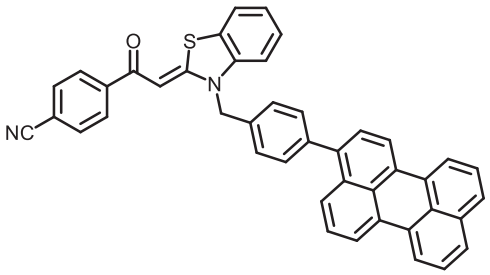
28v, LB223



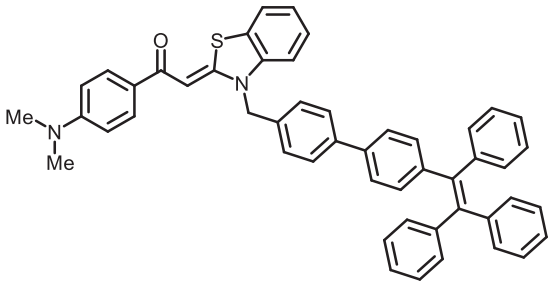
28w, LB224



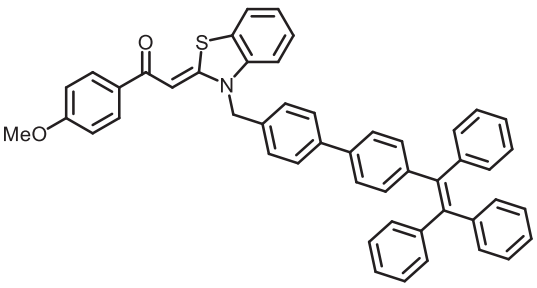
28x, LB222



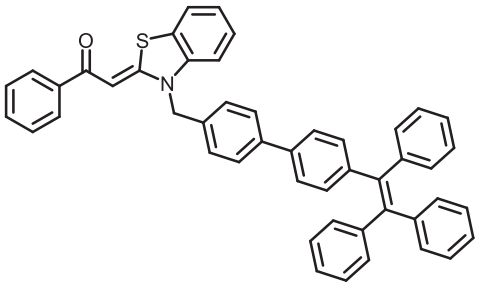
28y, LB225



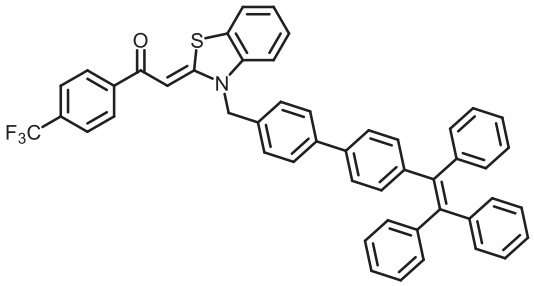
28z, LB237



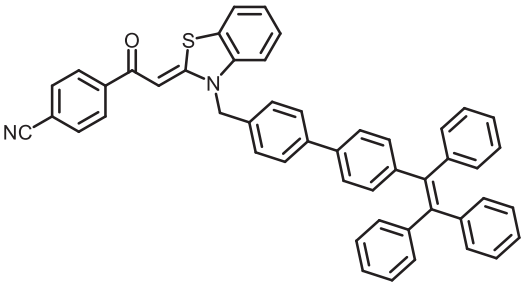
28aa, LB242



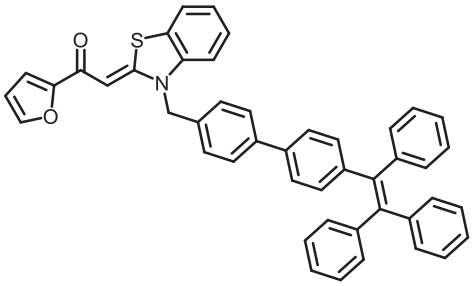
28ab, LB236



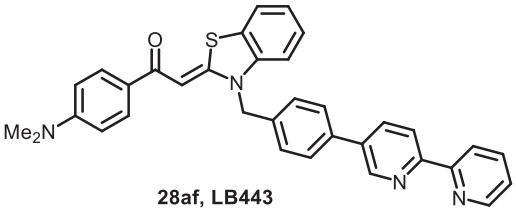
28ac, LB243



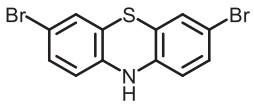
28ad, LB245



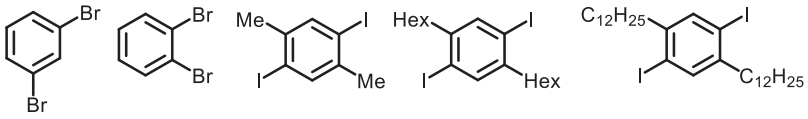
28ae, LB246



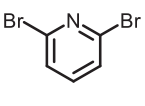
28af, LB443



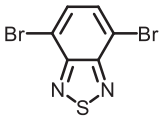
29



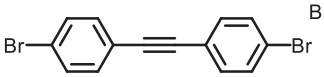
30a **30b** **30c** **30d** **30e**



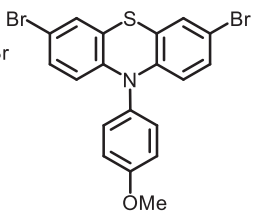
30f



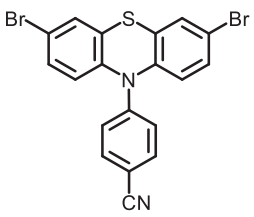
30g



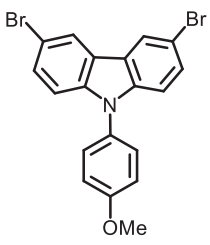
30h



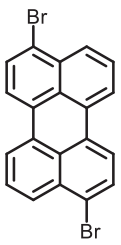
30i, LB423



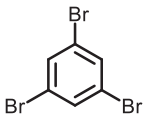
30j. LB411



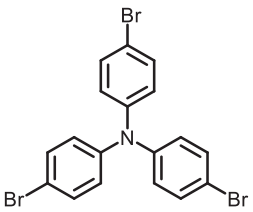
30k. LB328



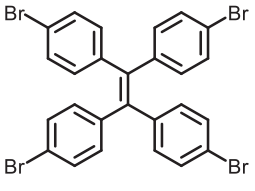
30l



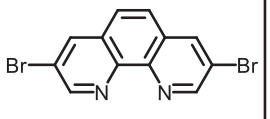
30m



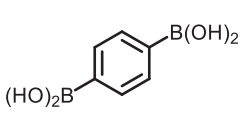
30n, JK16



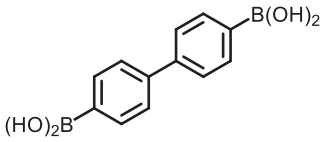
30o, LB337



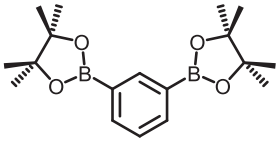
30p



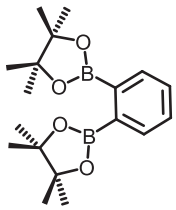
31a



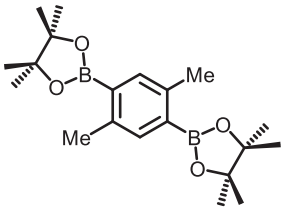
31b



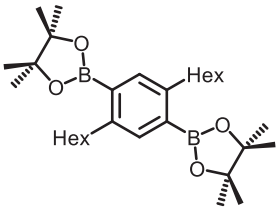
31c, LB367



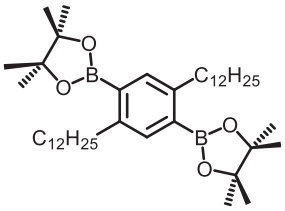
31d, LB371



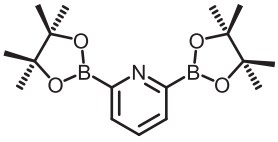
31e, LB396



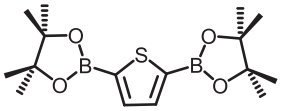
31f, LB402



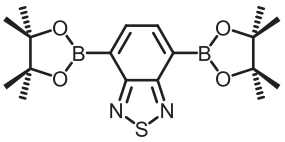
31g, LB397



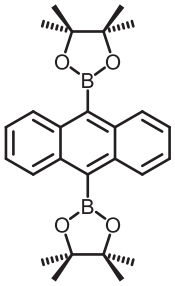
31h, LB374



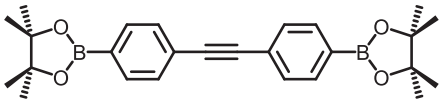
31i



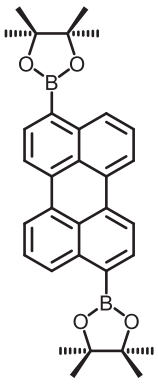
31j, LB393



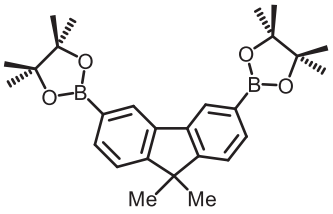
31k, LB393



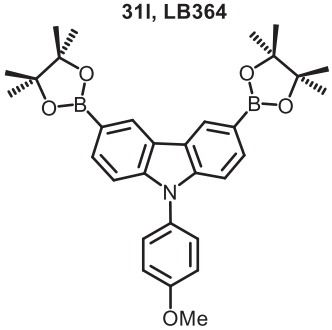
31l, LB364



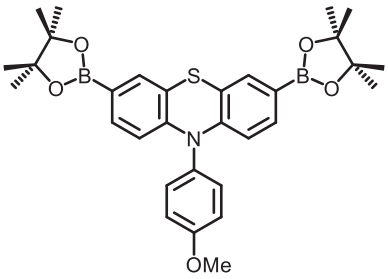
31m, LB335



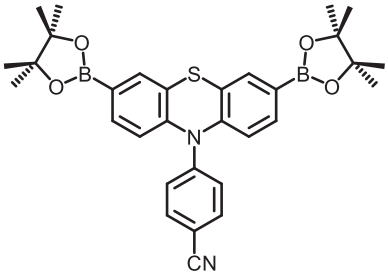
31n



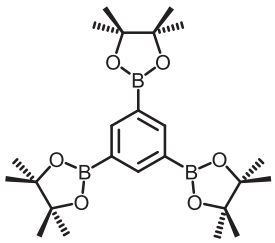
31o, LB338



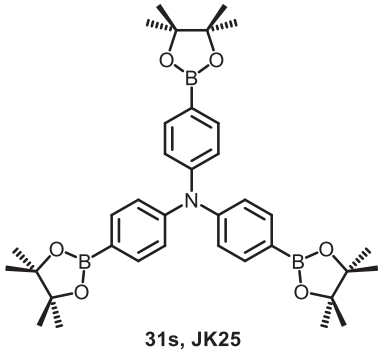
31p, LB410



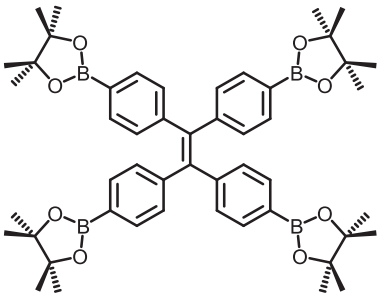
31q, LB417



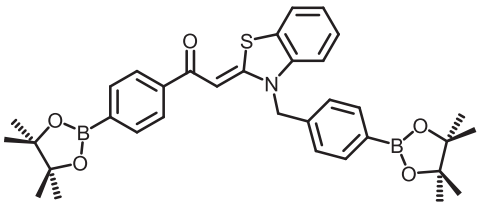
31r, LB392



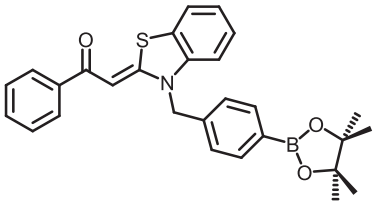
31s, JK25



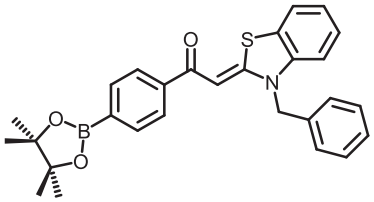
31t, LB341



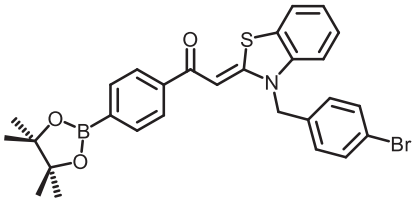
32a, LB409



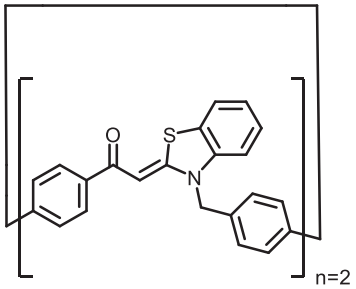
32b, LB421



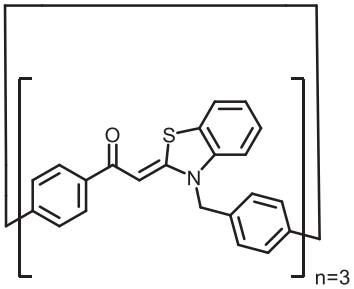
32c, LB422



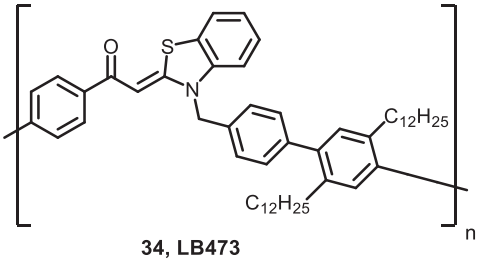
32d, LB431



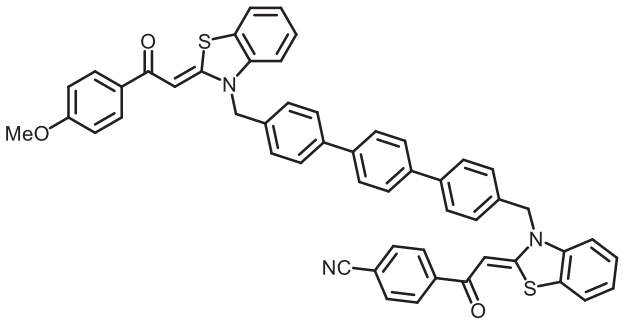
33a, LB472 Dimer



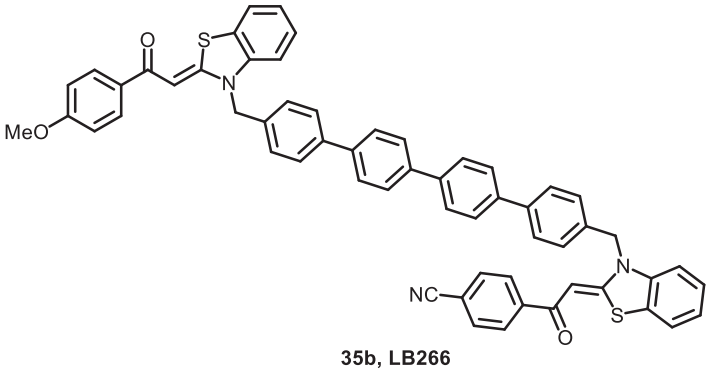
33b, LB472 Trimer



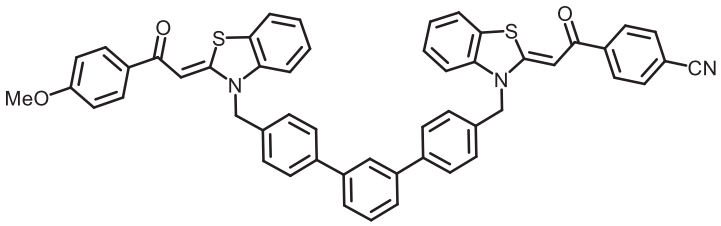
34, LB473



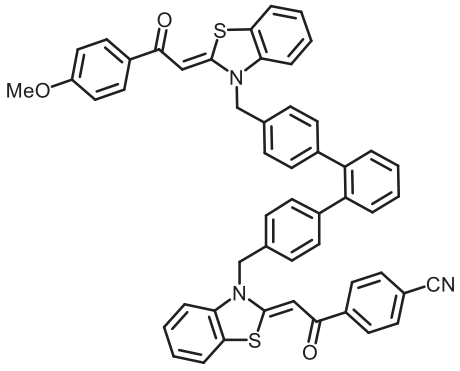
35a, LB263



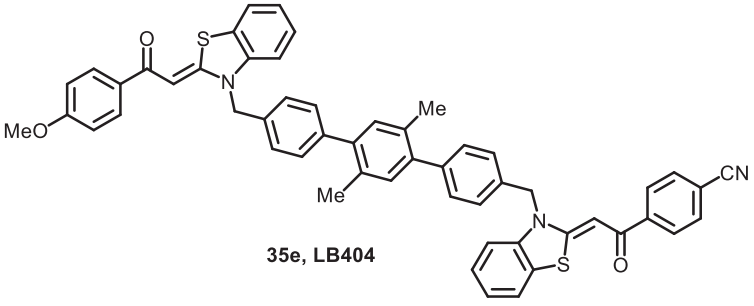
35b, LB266



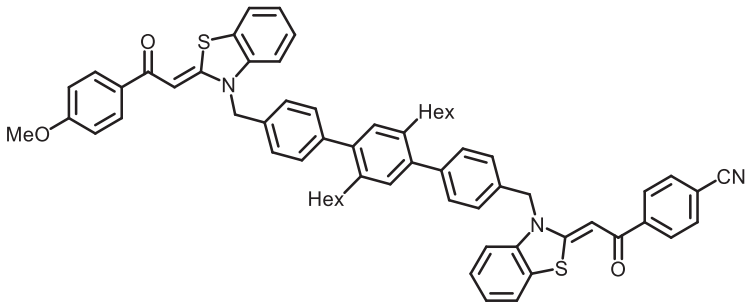
35c, LB373



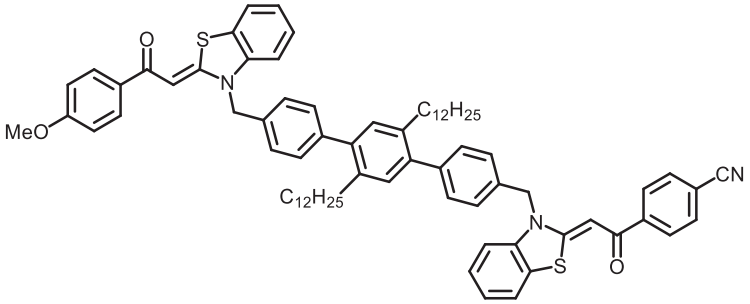
35d, LB382



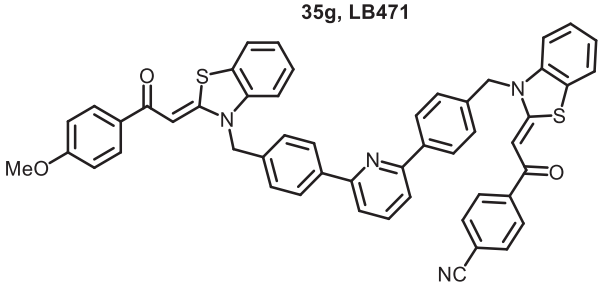
35e, LB404



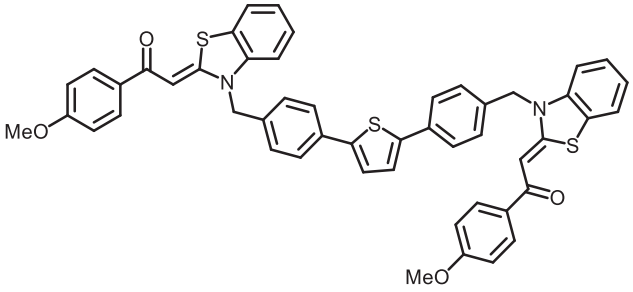
35f, LB449



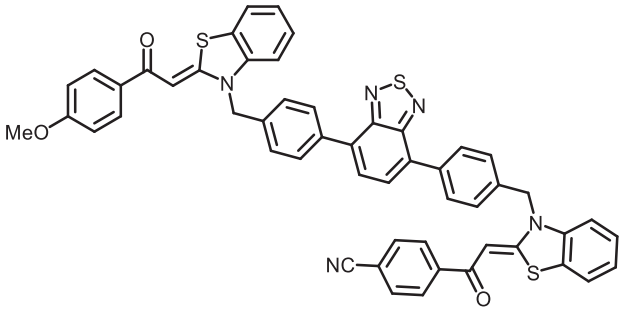
35g, LB471



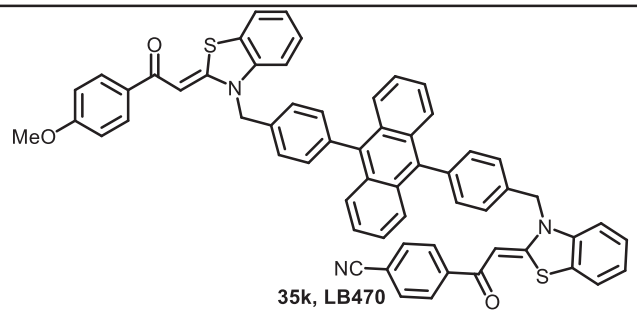
35h, LB461



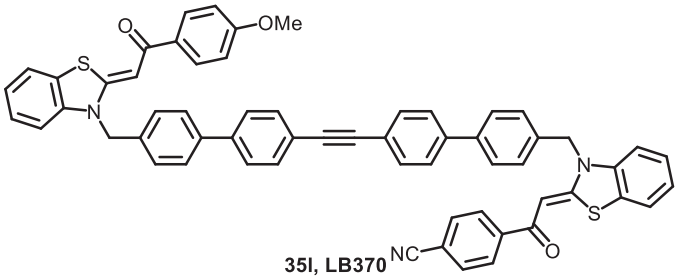
35i, JK31



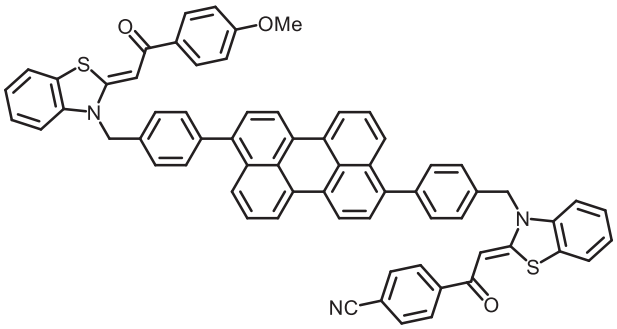
35j, LB450



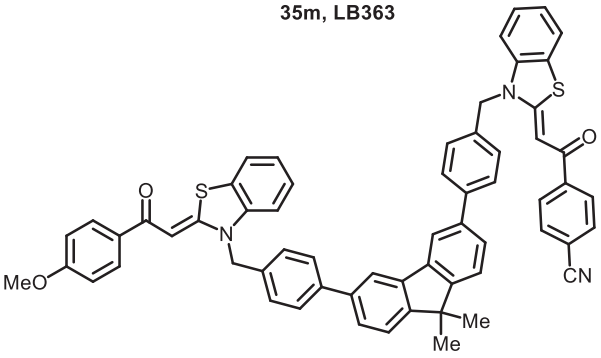
35k, LB470



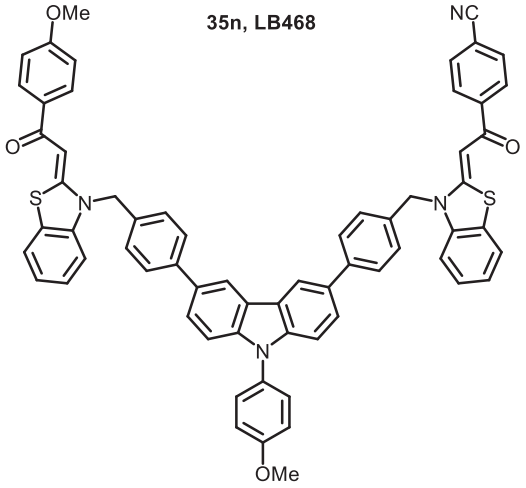
35l, LB370



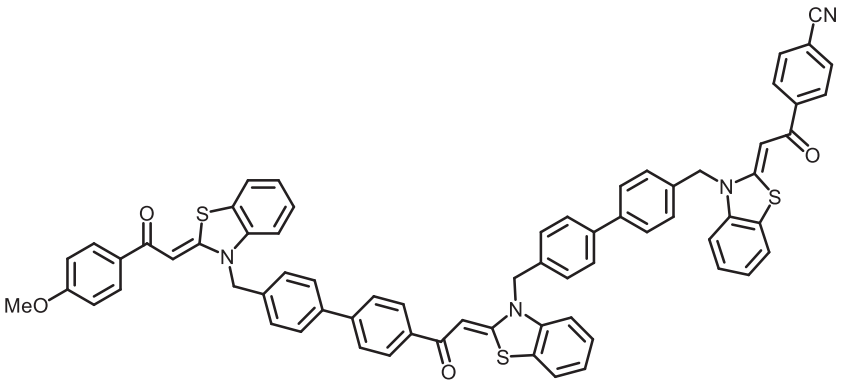
35m, LB363



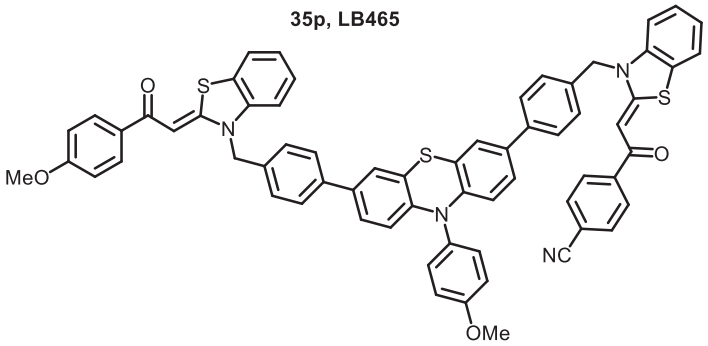
35n, LB468



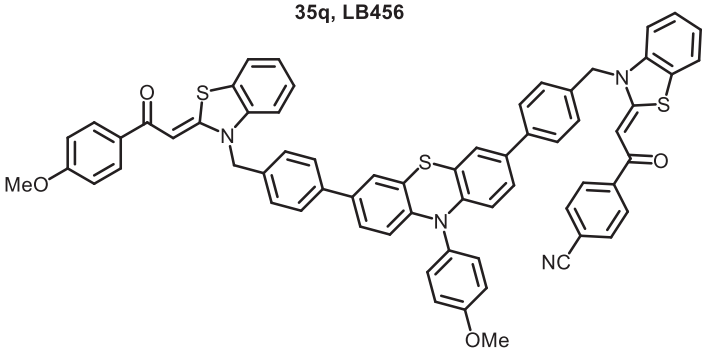
35o, LB340



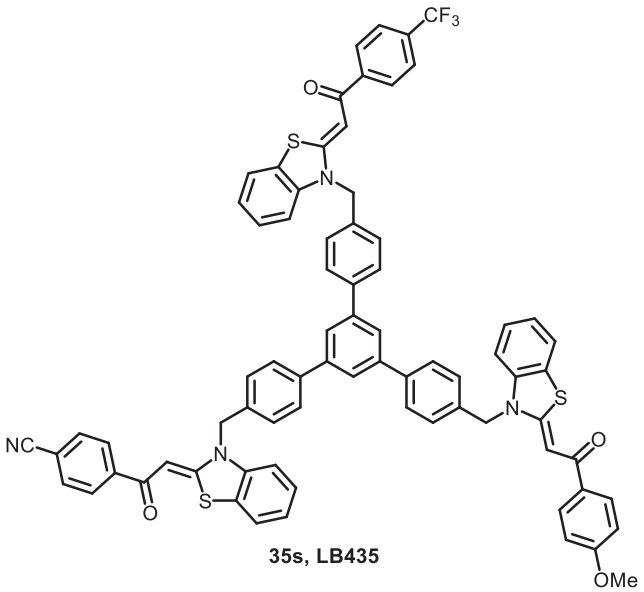
35p, LB465



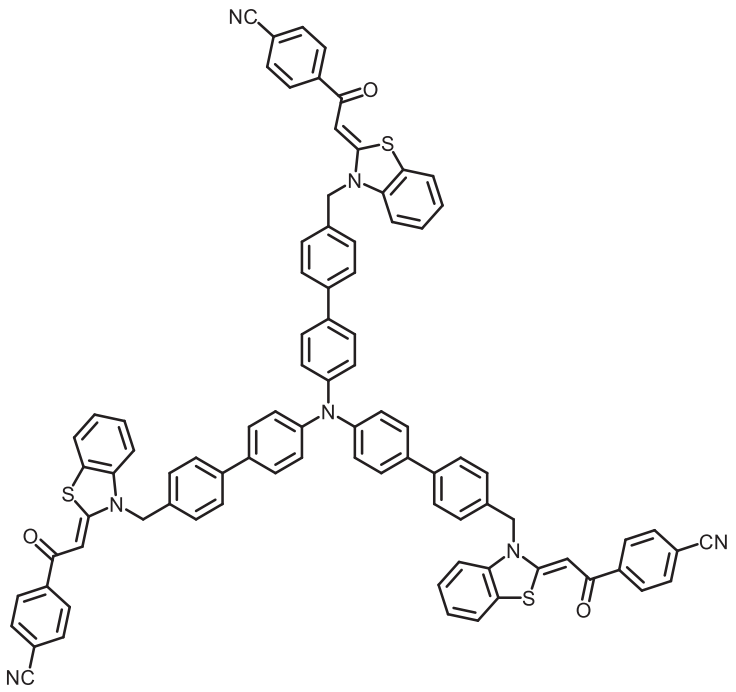
35q, LB456



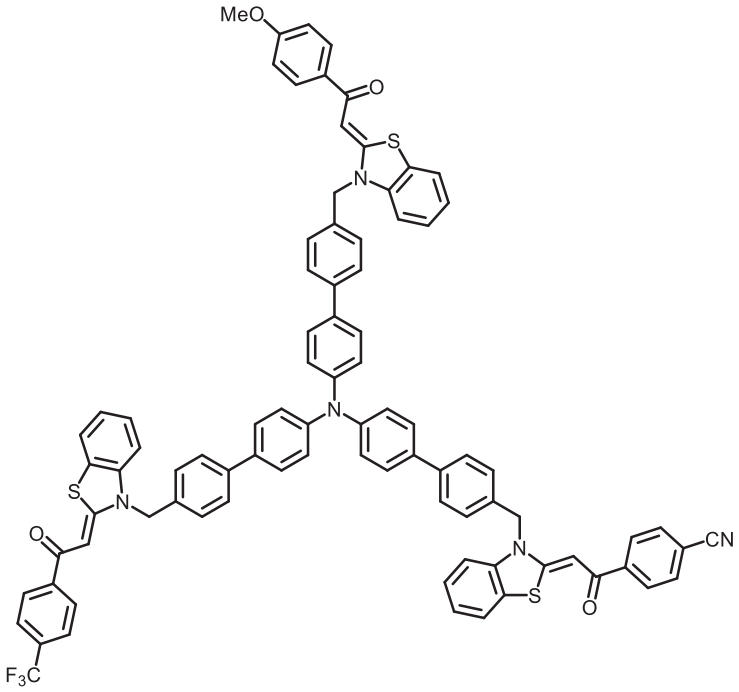
35r, LB454



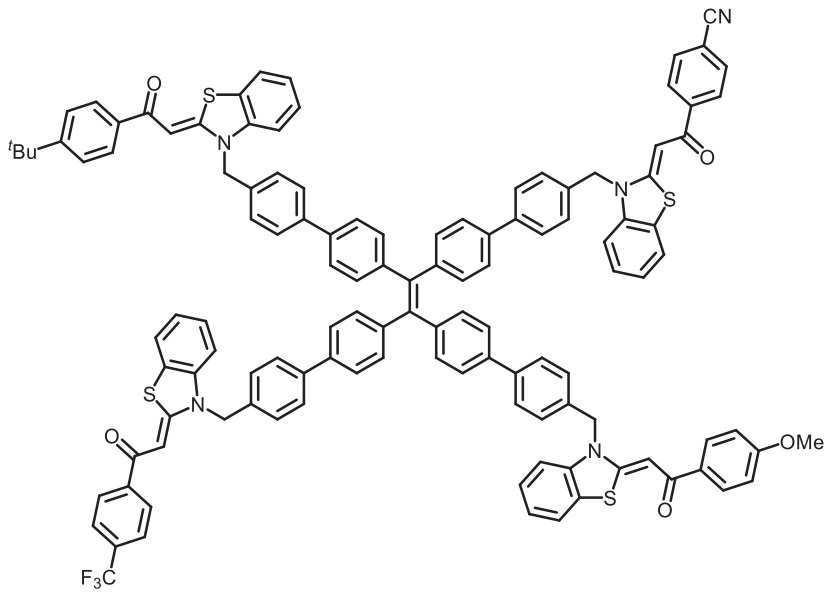
35s, LB435



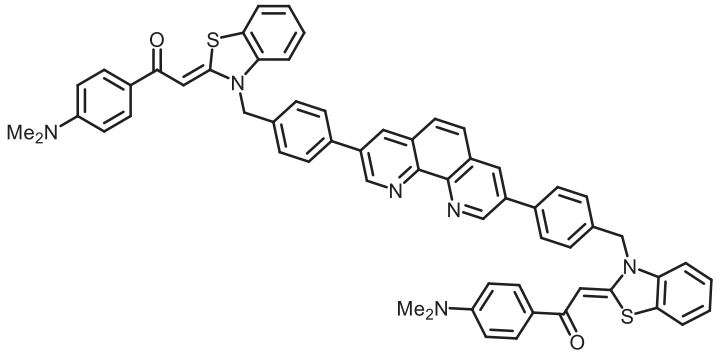
35t, JK20



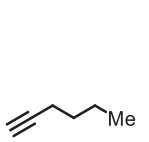
35u, JK19



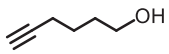
35v, LB345



35w, LB453



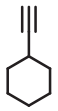
36a



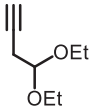
36b



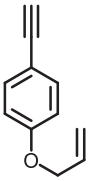
36c



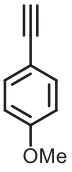
36d



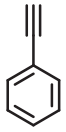
36e



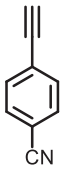
36f



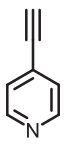
36g



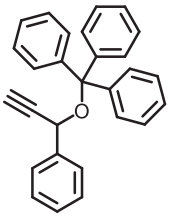
36h



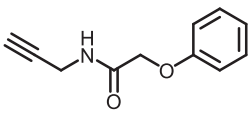
36i



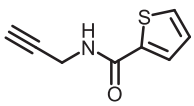
36j



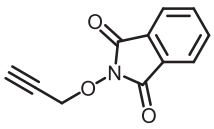
36k



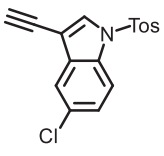
36l



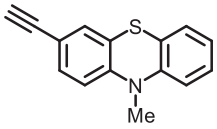
36m



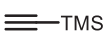
36n



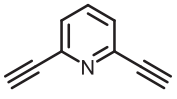
36o



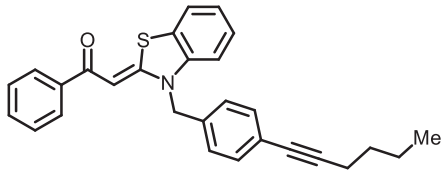
36p



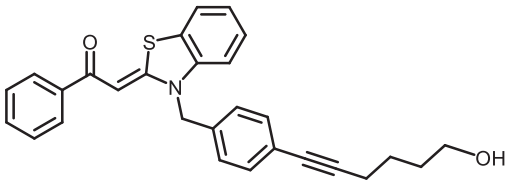
36q



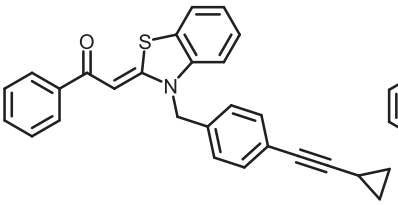
36r



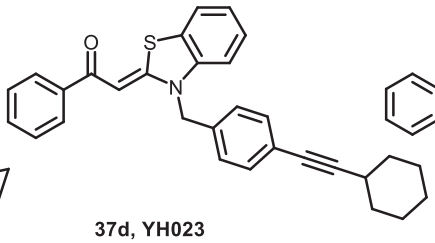
37a, YH017



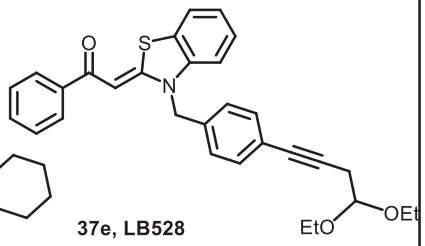
37b, LB533



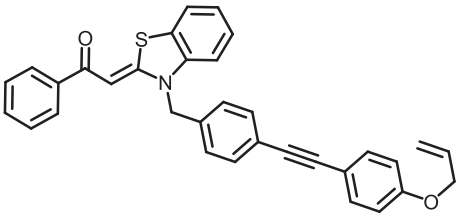
37c, YH018



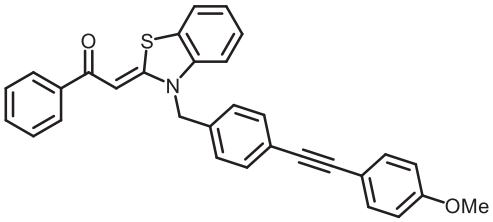
37d, YH023



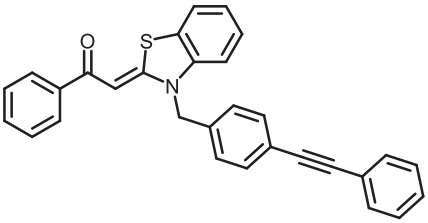
37e, LB528



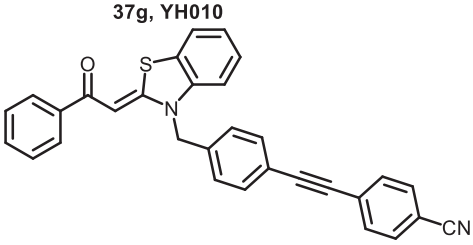
37f, LB531



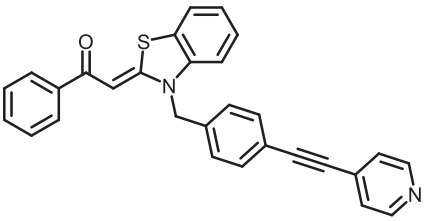
37g, YH010



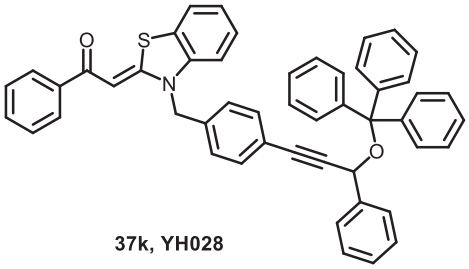
37h, YH003



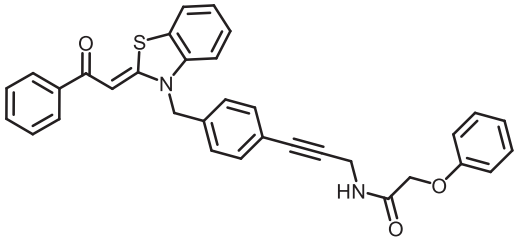
37i, YH010



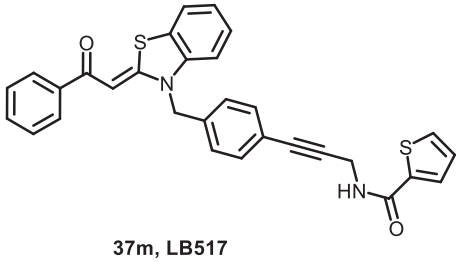
37j, YH022



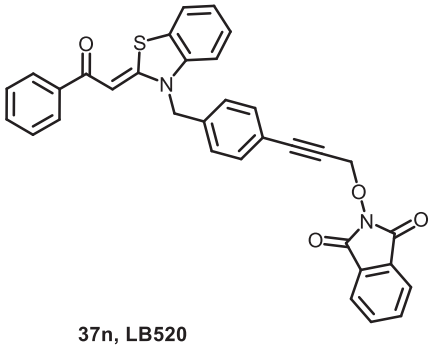
37k, YH028



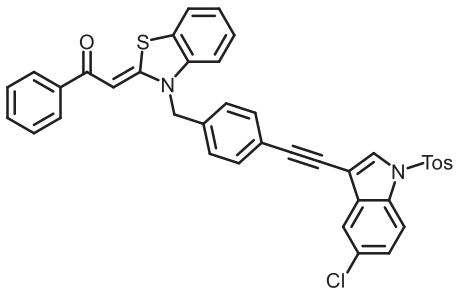
37l, LB524



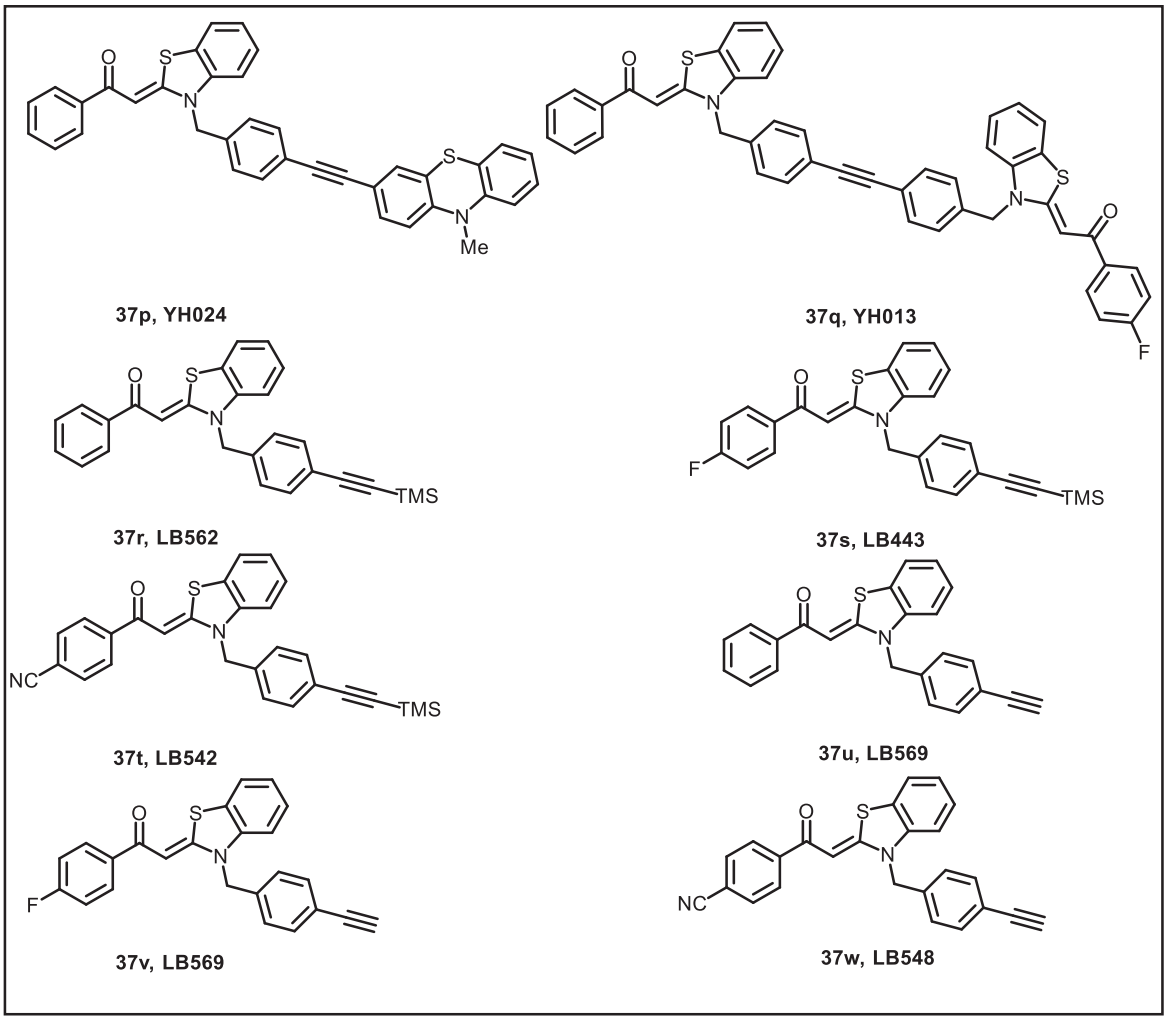
37m, LB517

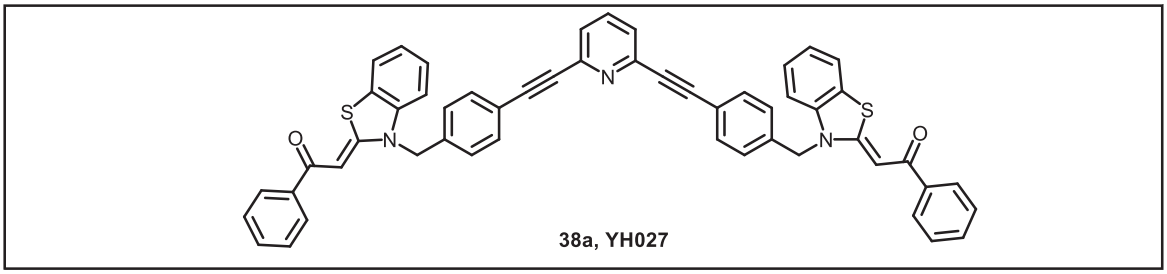


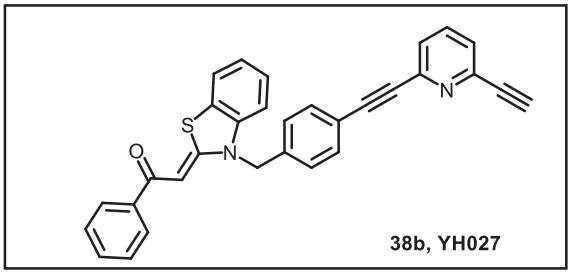
37n, LB520

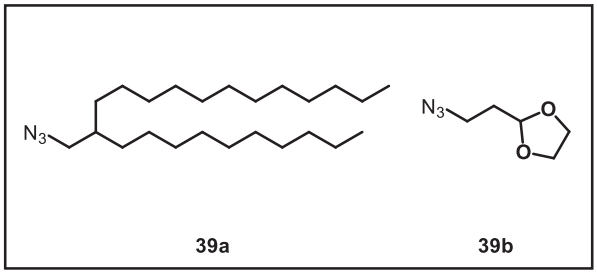


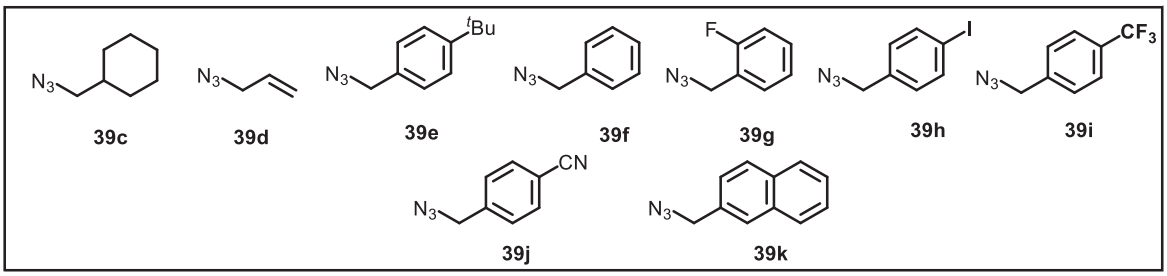
37o, YH029

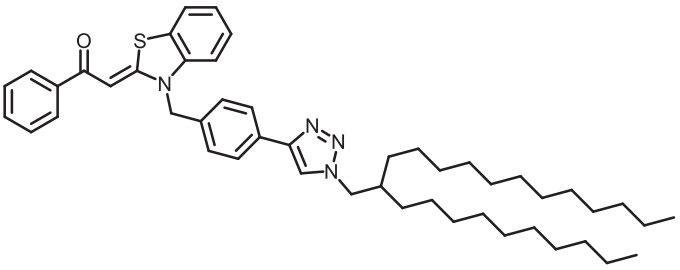

37p, YH024
37q, YH013
37r, LB562
37s, LB443
37t, LB542
37u, LB569
37v, LB569
37w, LB548


38a, YH027

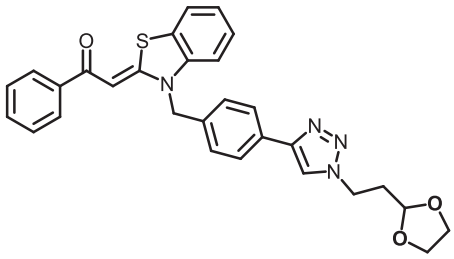

38b, YH027


39a
39b

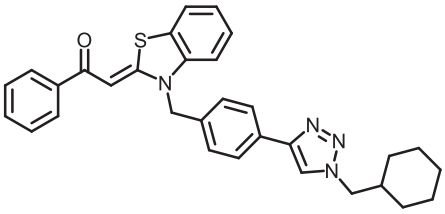

39c
39d
39e
39f
39g
39h
39i
39j
39k



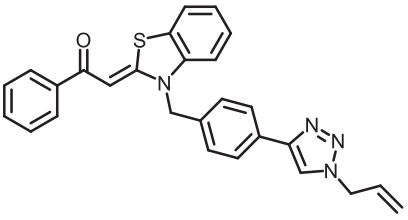
40a, LB574



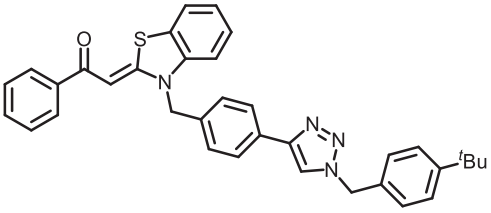
40b, LB581



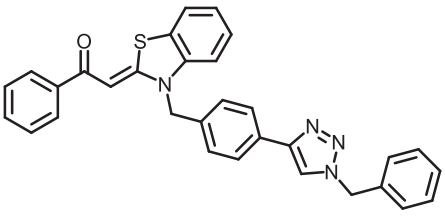
40c, LB580



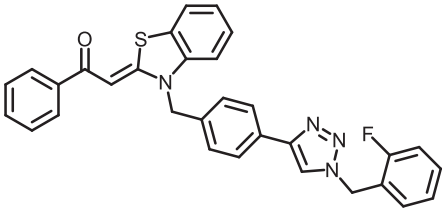
40d, LB578



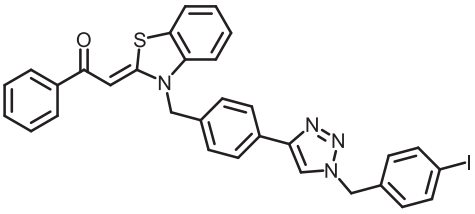
40e, LB571



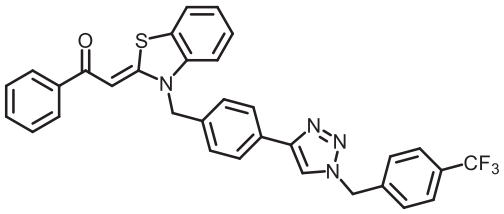
40f, LB575



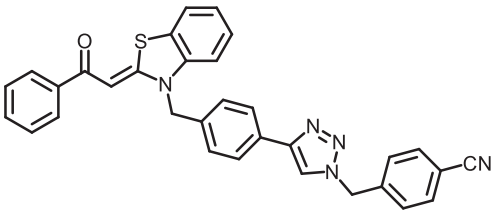
40g, LB582



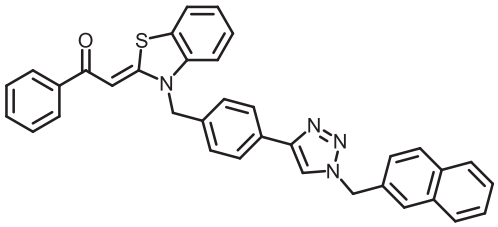
40h, LB577



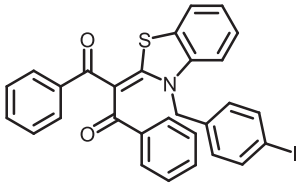
40i, LB583



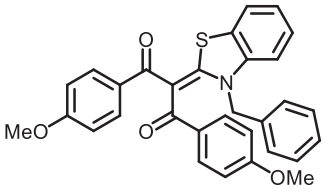
40j LB572



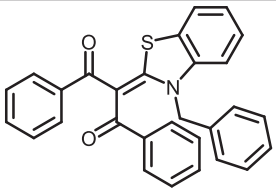
40k, LB576



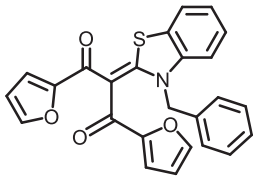
41a, YH011



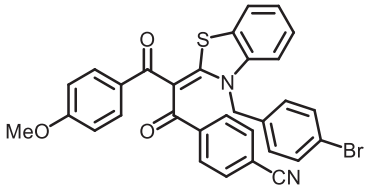
41b, YH019



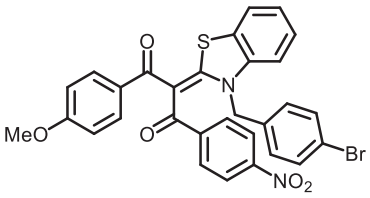
41c, LB476



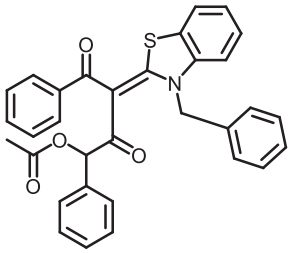
41d, YH026



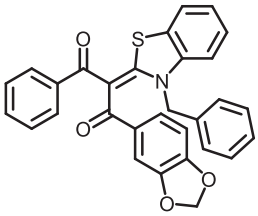
41e, YH025



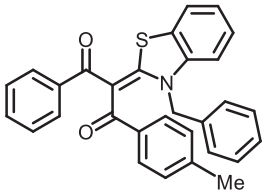
41f, LB596



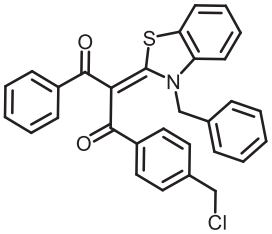
41g, LB573



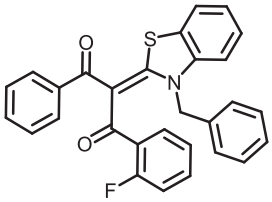
41h, LB588



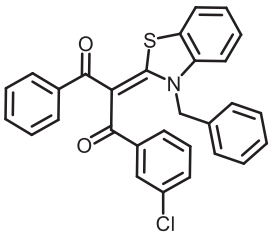
41i, LB480



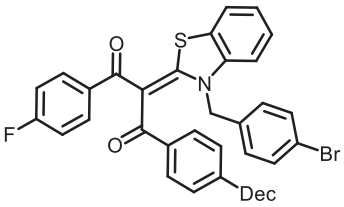
41j, LB593



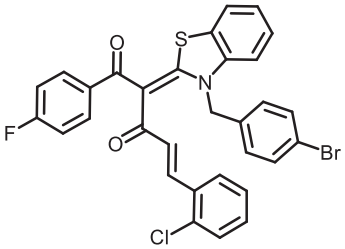
41k, LB585



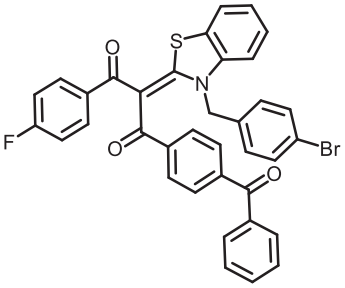
41l, LB586



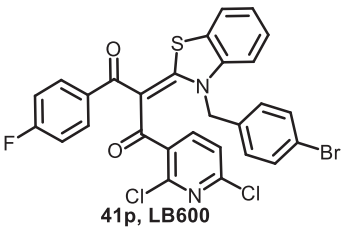
41m, LB584



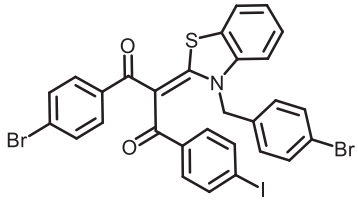
41n, LB597



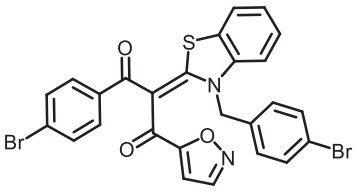
41o, LB595



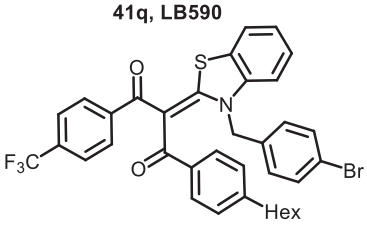
41p, LB600



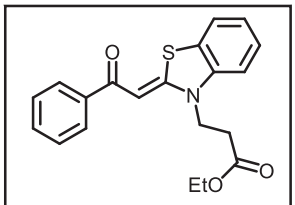
41q, LB590



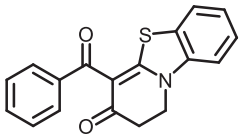
41r, LB591



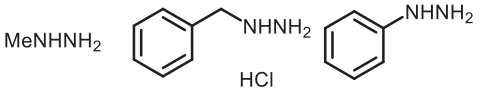
41s, LB587



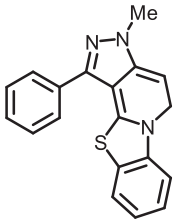
42, LB488



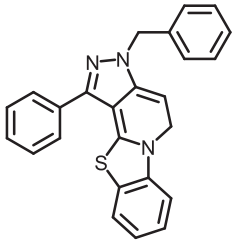
43, LB491



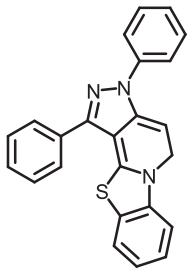
44a 44b 44c



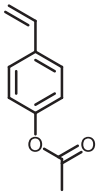
45a, LB505



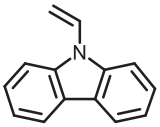
45b, LB512



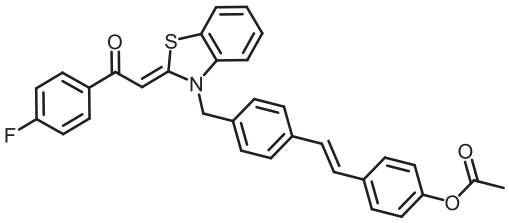
45c, LB514



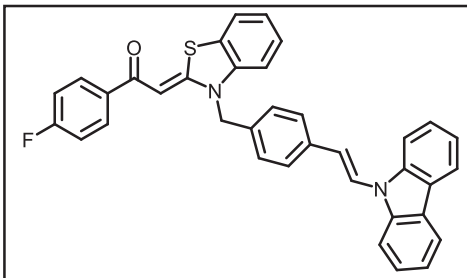
46a



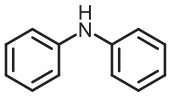
46b



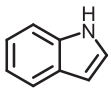
47a, LB539



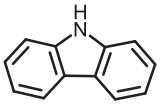
47b, LB540



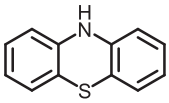
48a



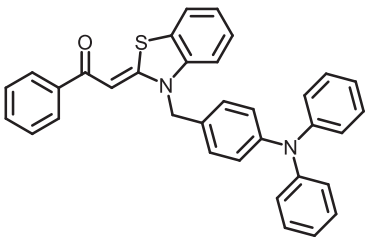
48b



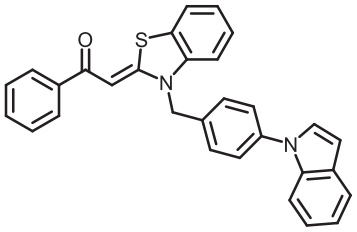
48c



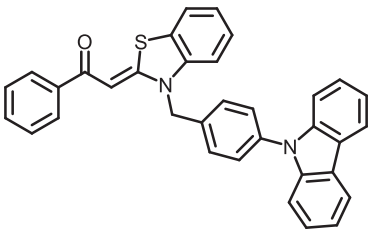
48d



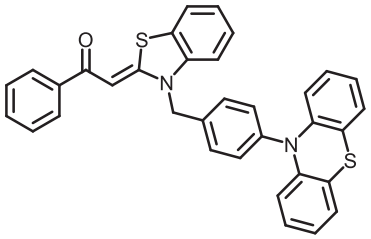
49a, LB551



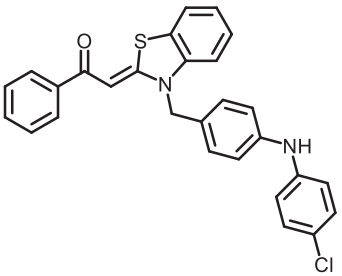
49b, LB559



49c, LB560



49d, LB558



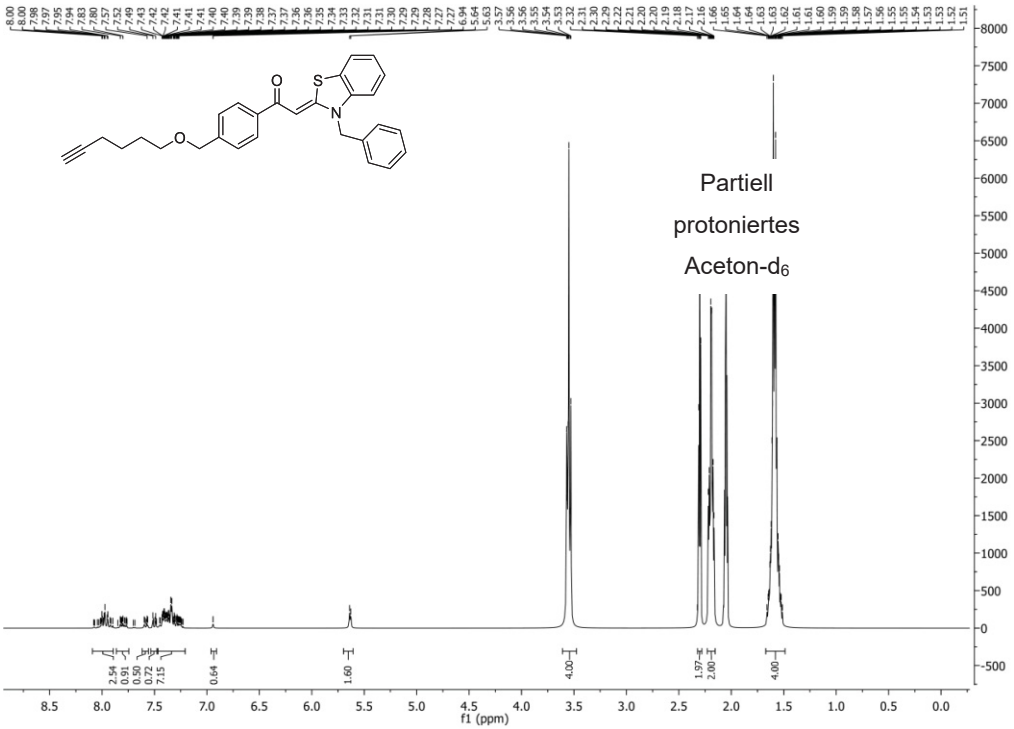
49e, LB561

I

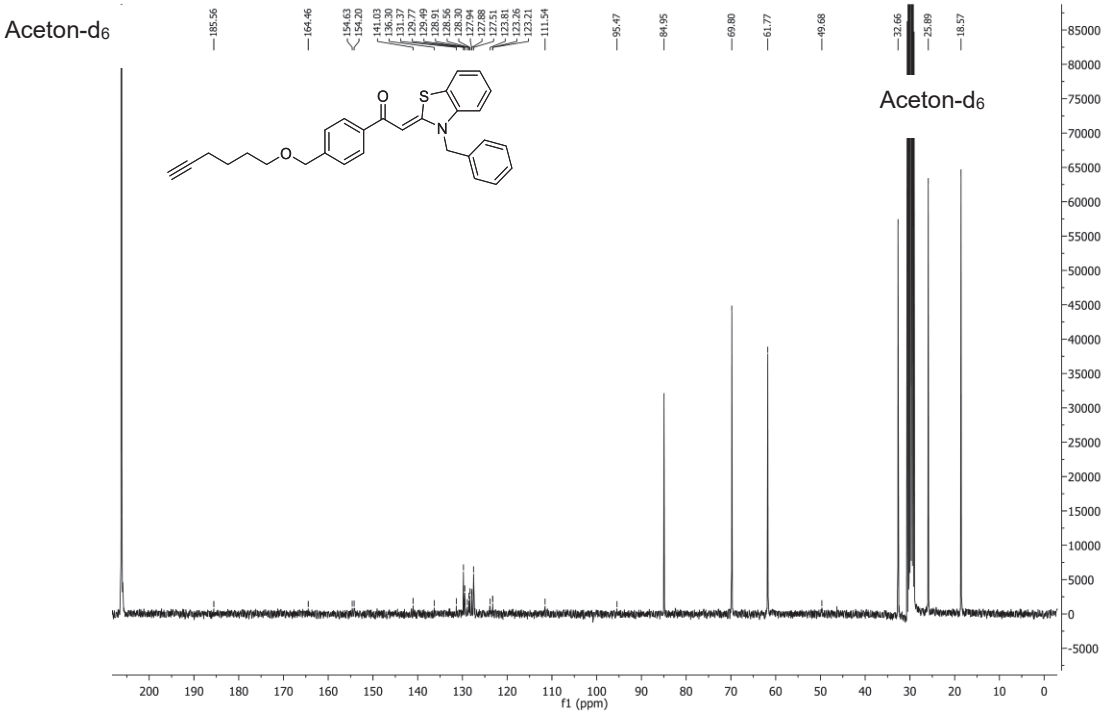
8 NMR-Spektren

8.1 NMR-Spektren der veretherten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 6

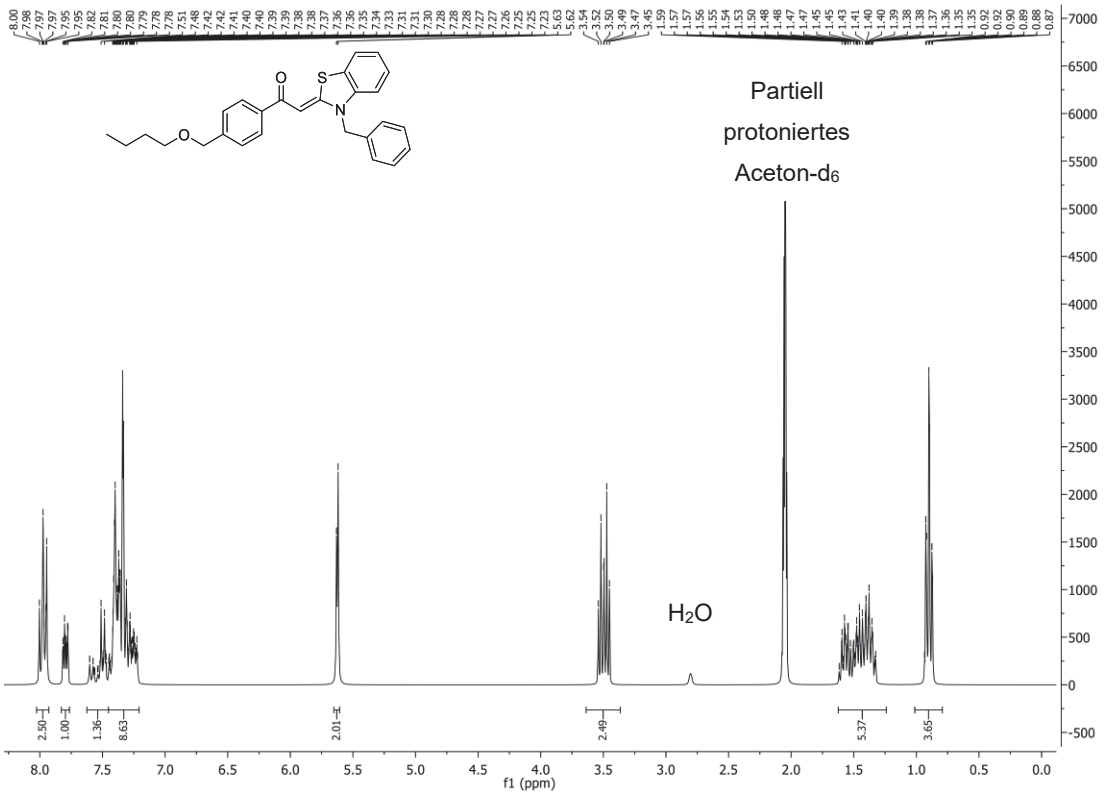
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((hex-5-in-1-yloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6a) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



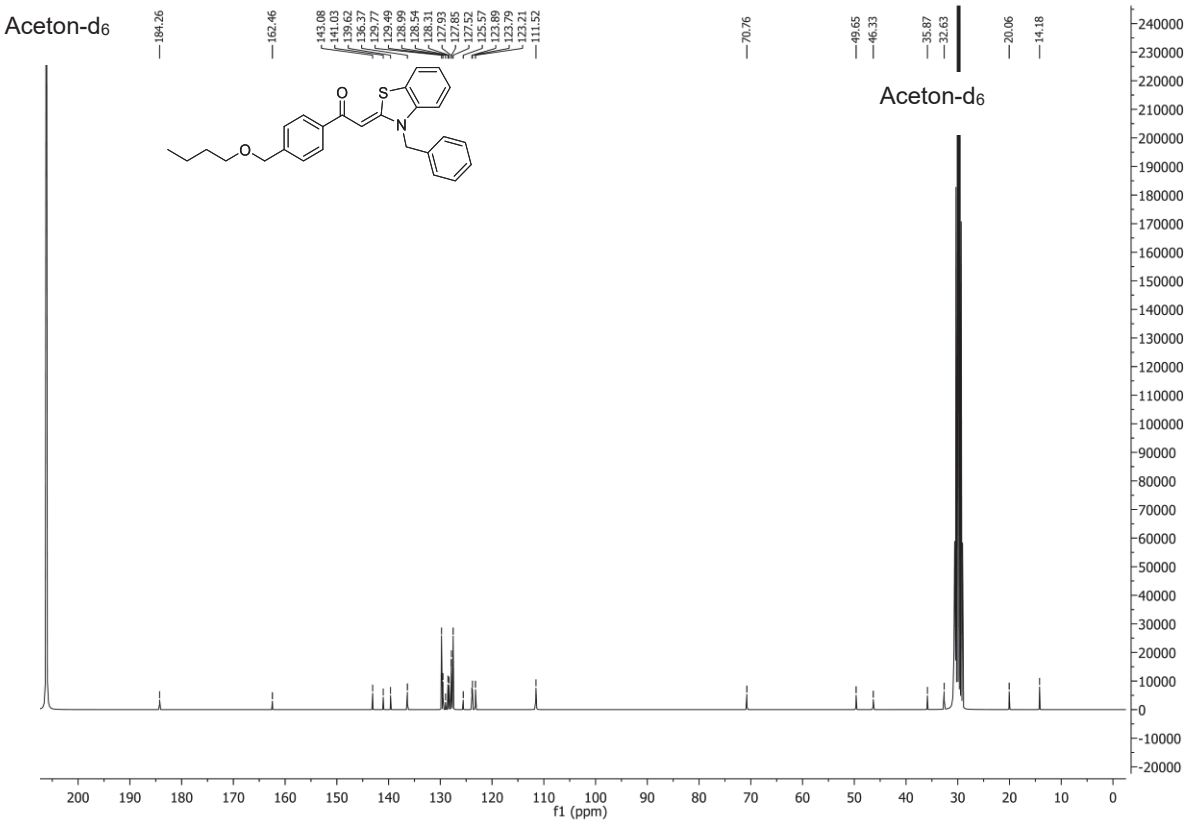
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((hex-5-in-1-yloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6a) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



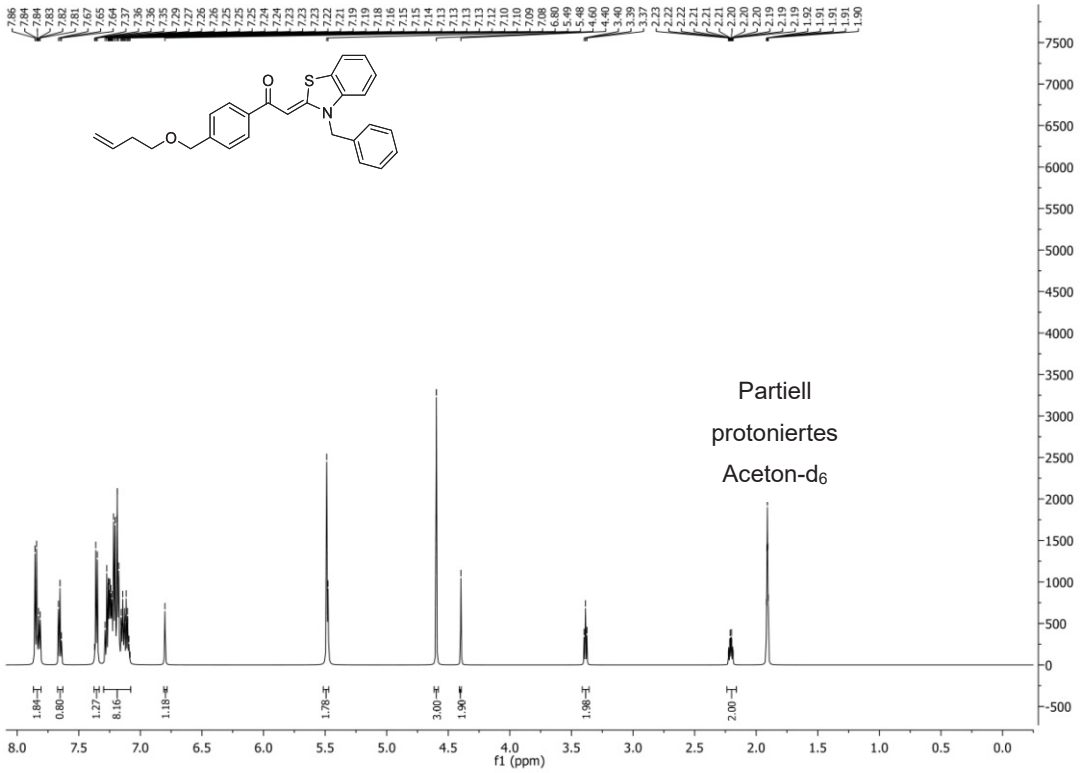
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(butoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6b) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



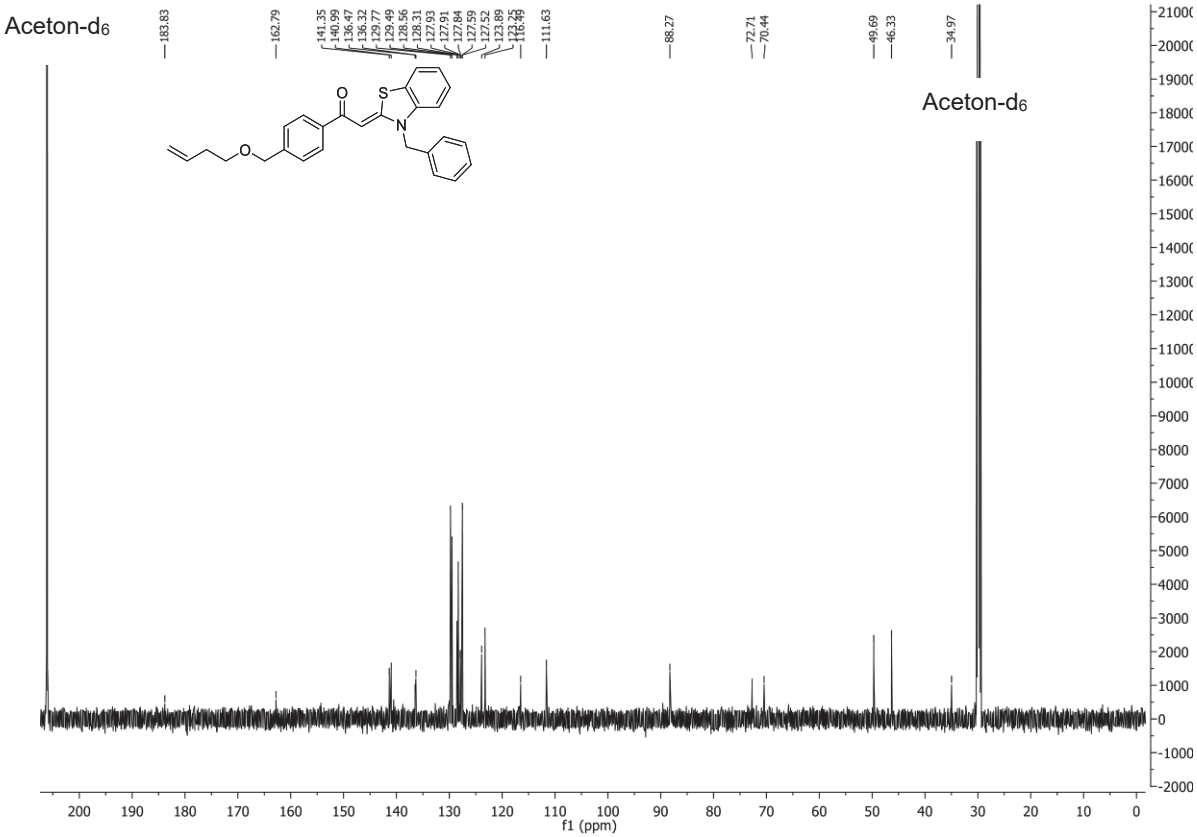
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(butoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6b) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



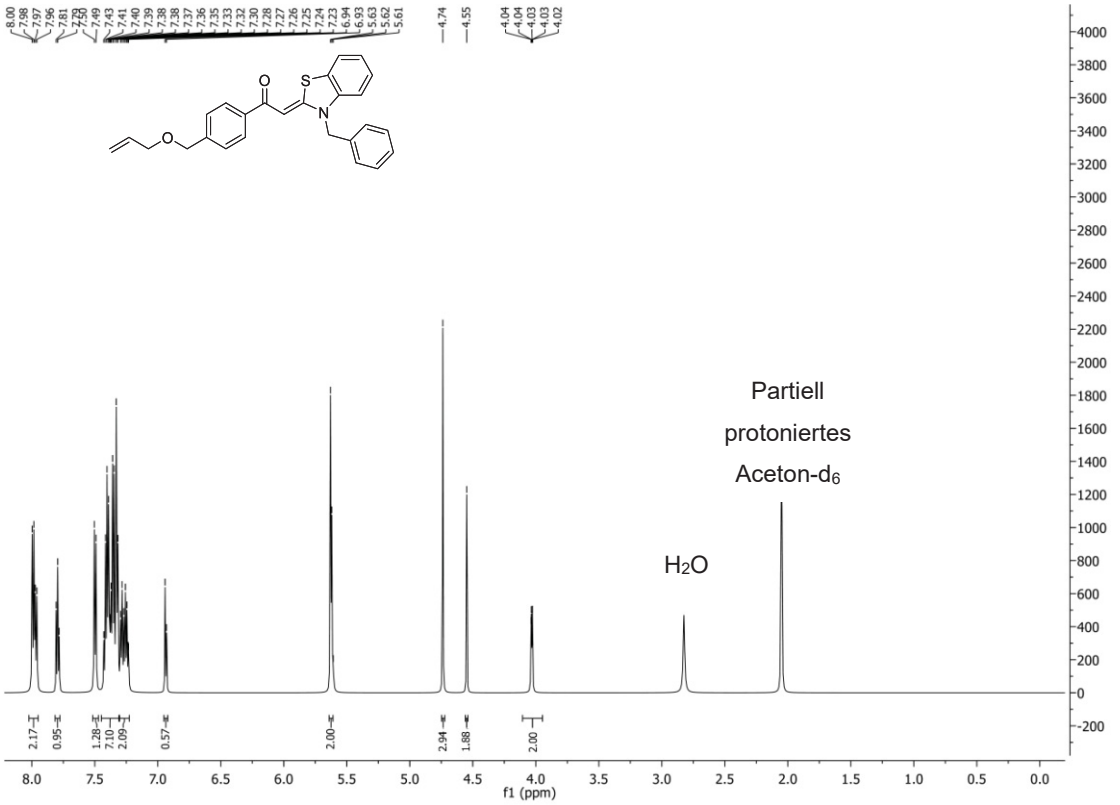
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((but-3-en-1-yloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6c) (600 MHz, Aceton-d$_6$, 293 K)



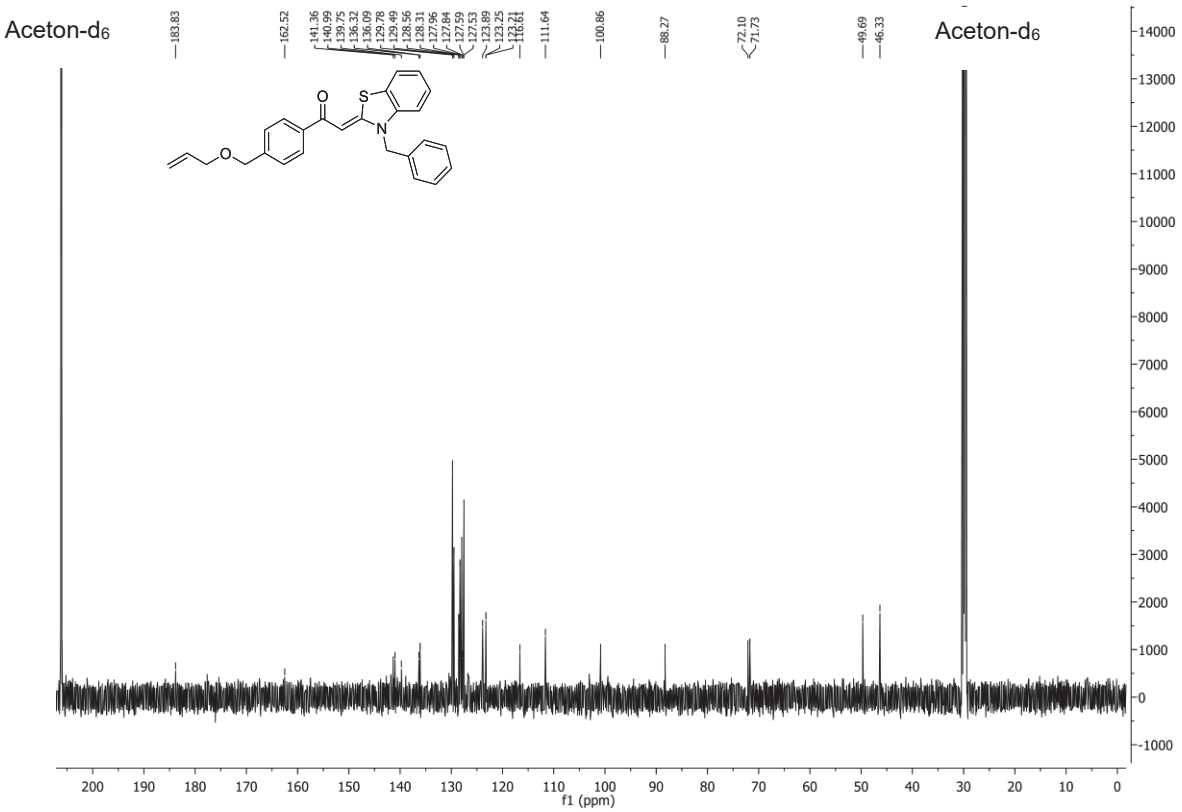
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((but-3-en-1-yloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6c) (150 MHz, Aceton-d$_6$, 293 K)



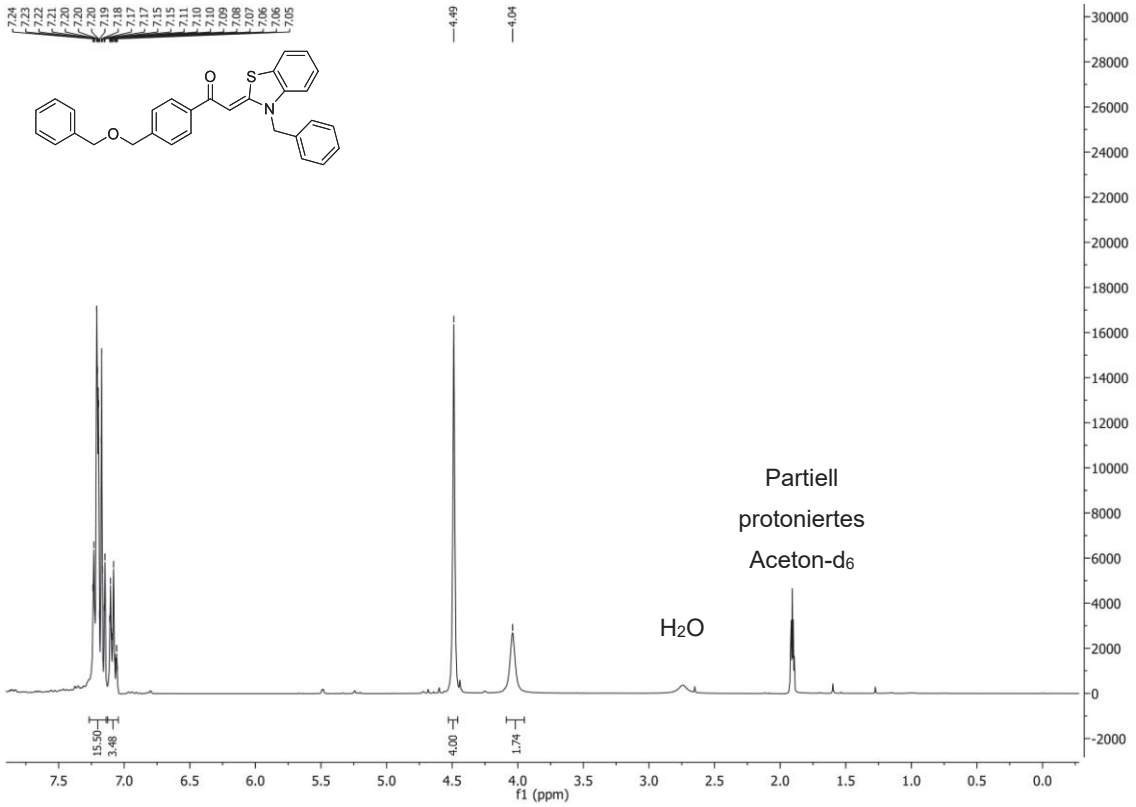
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-((Allyloxy)methyl)phenyl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (6d) (600 MHz, Acetone-d_6, 293 K)



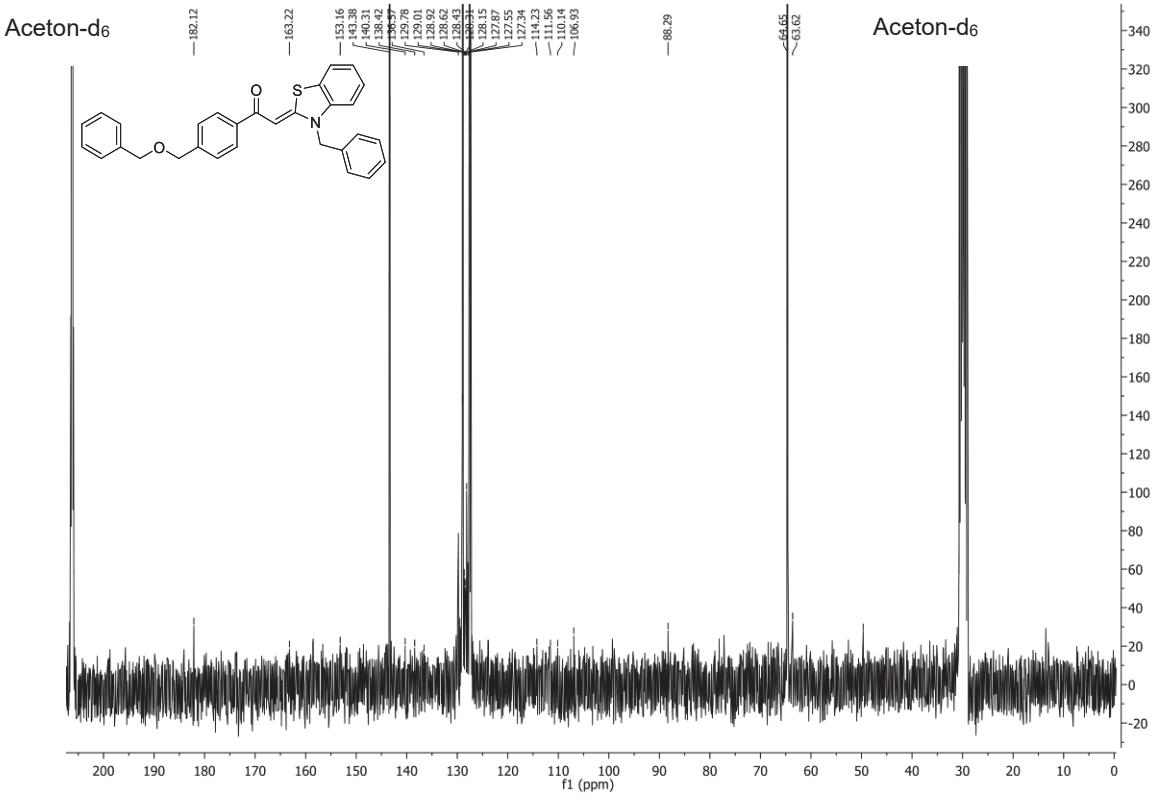
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-((Allyloxy)methyl)phenyl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (6d) (150 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



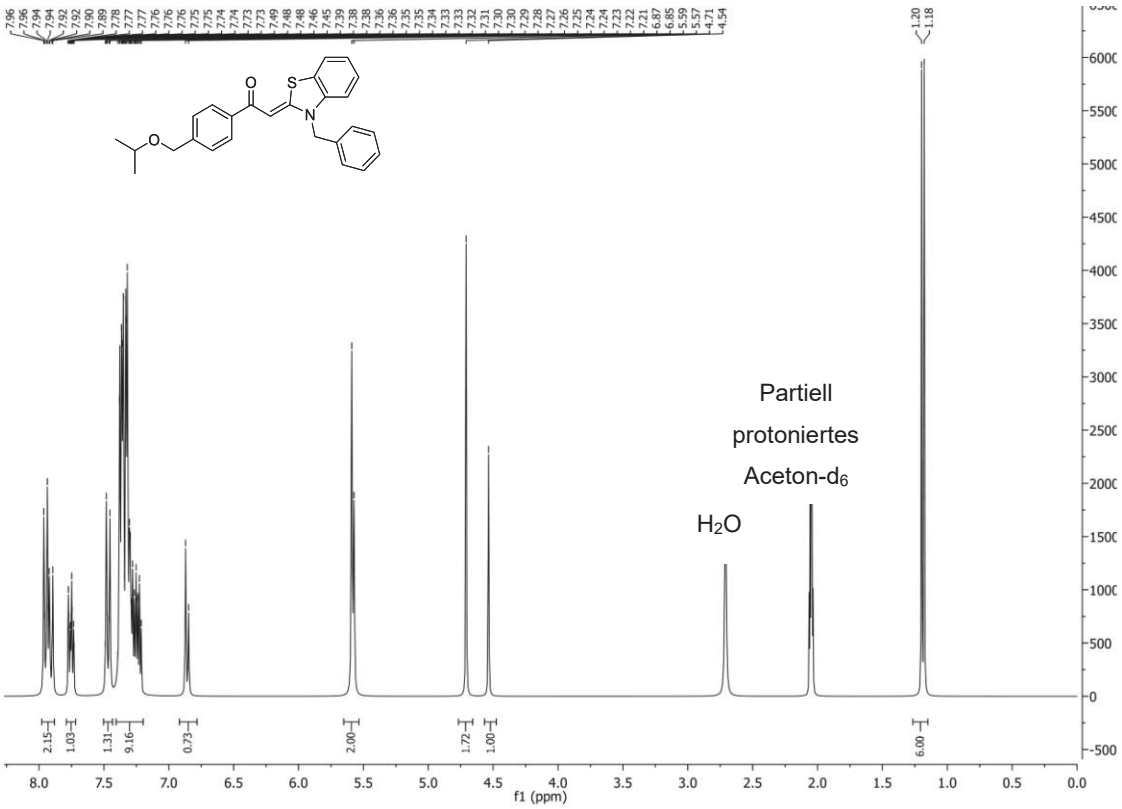
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((benzyloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (6e) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



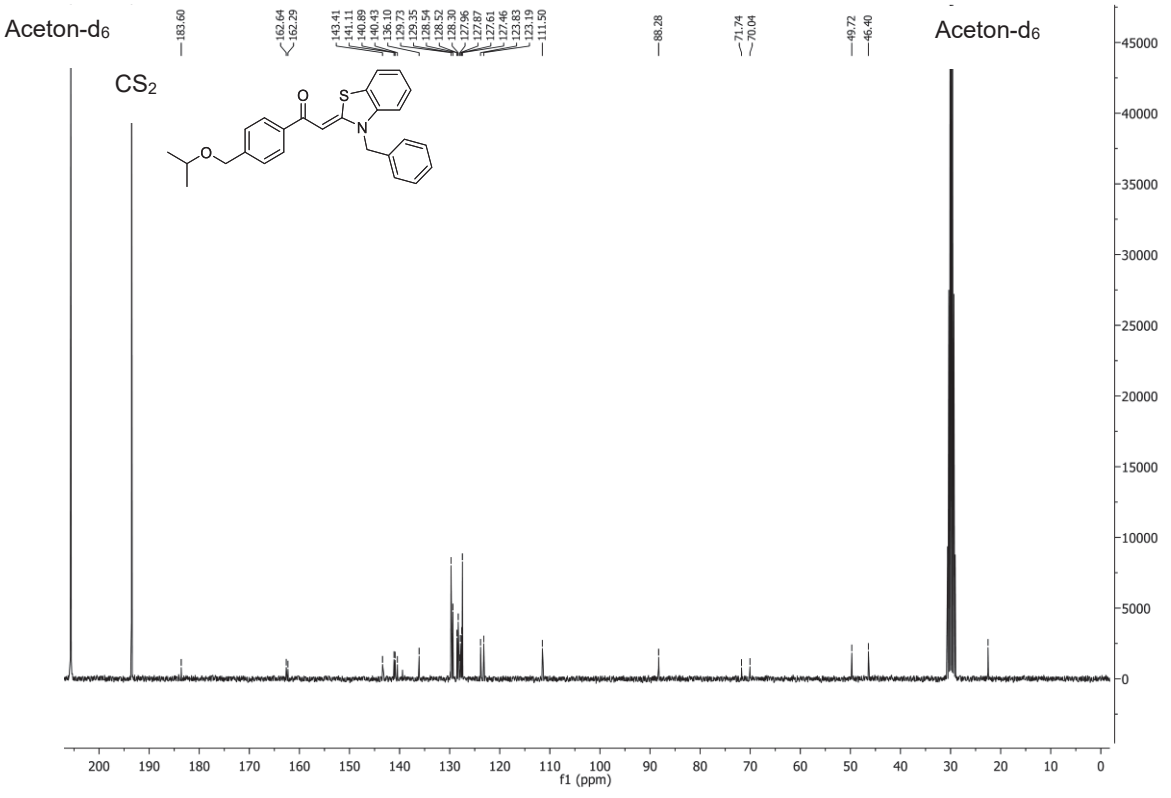
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-((benzyloxy)methyl)phenyl)ethan-1-on (4e) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



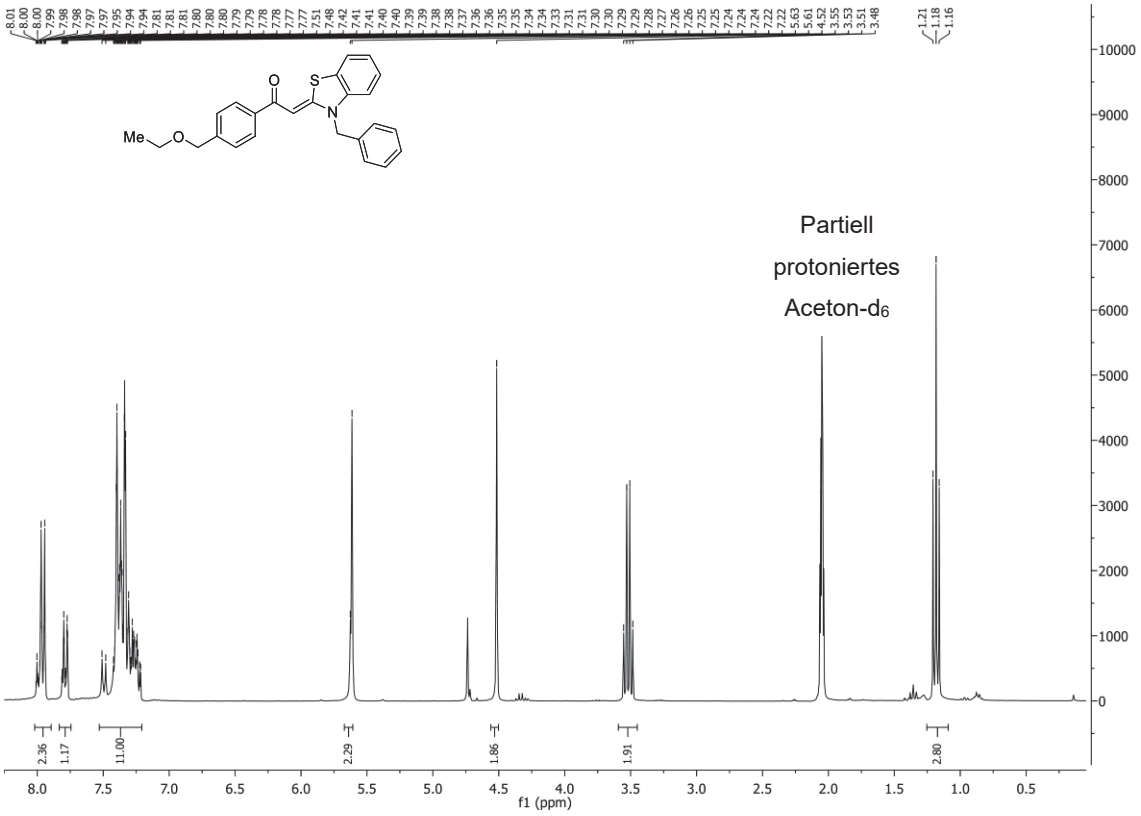
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(isopropoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6f) (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1, 293 K)



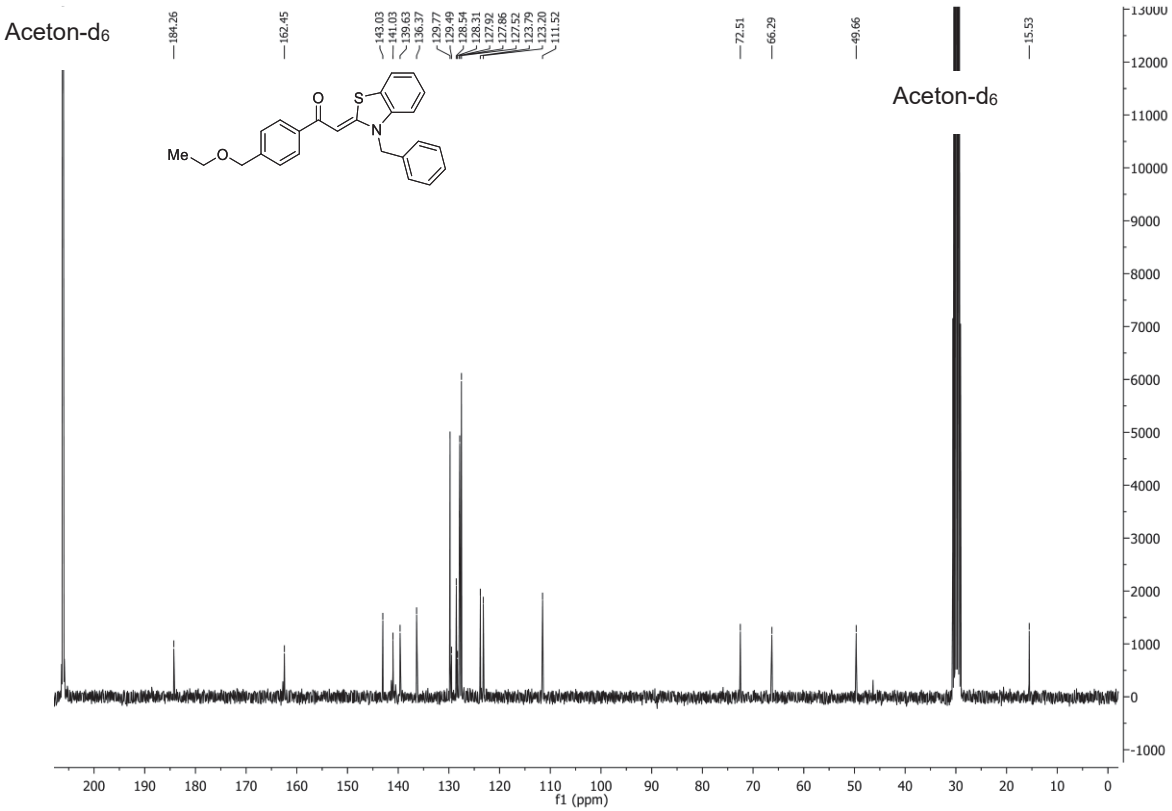
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(isopropoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6f) (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1, 293 K)



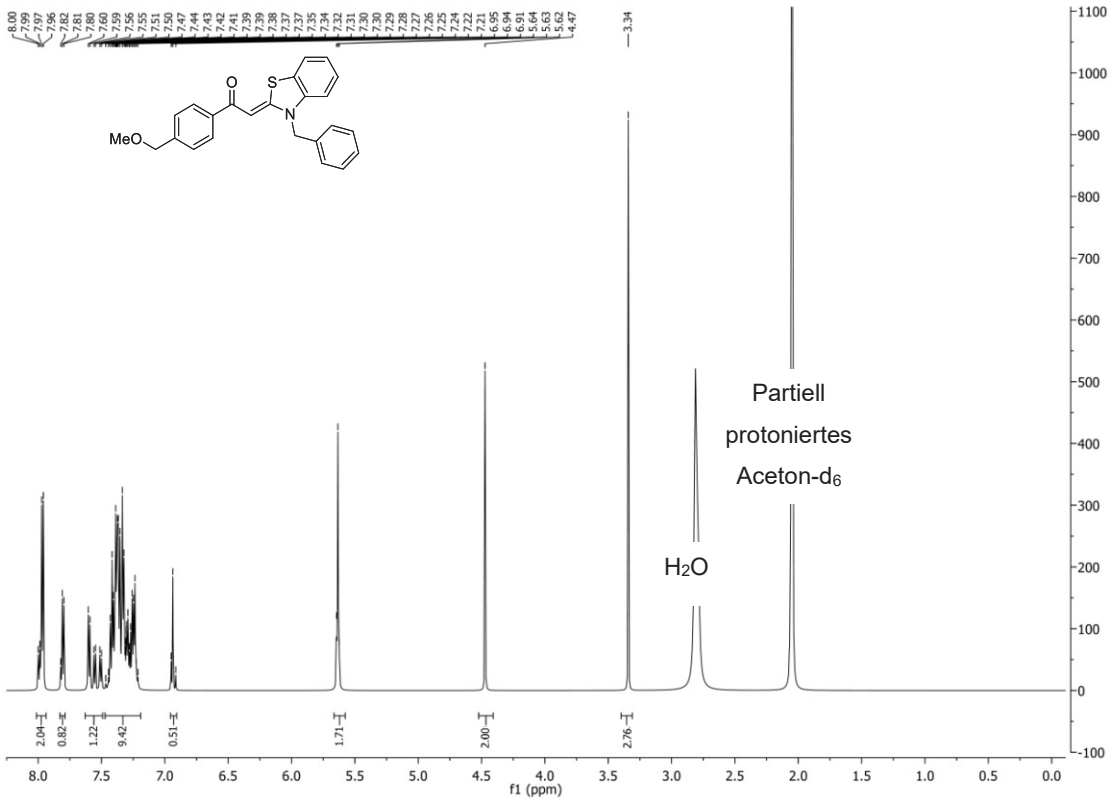
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(ethoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6g) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



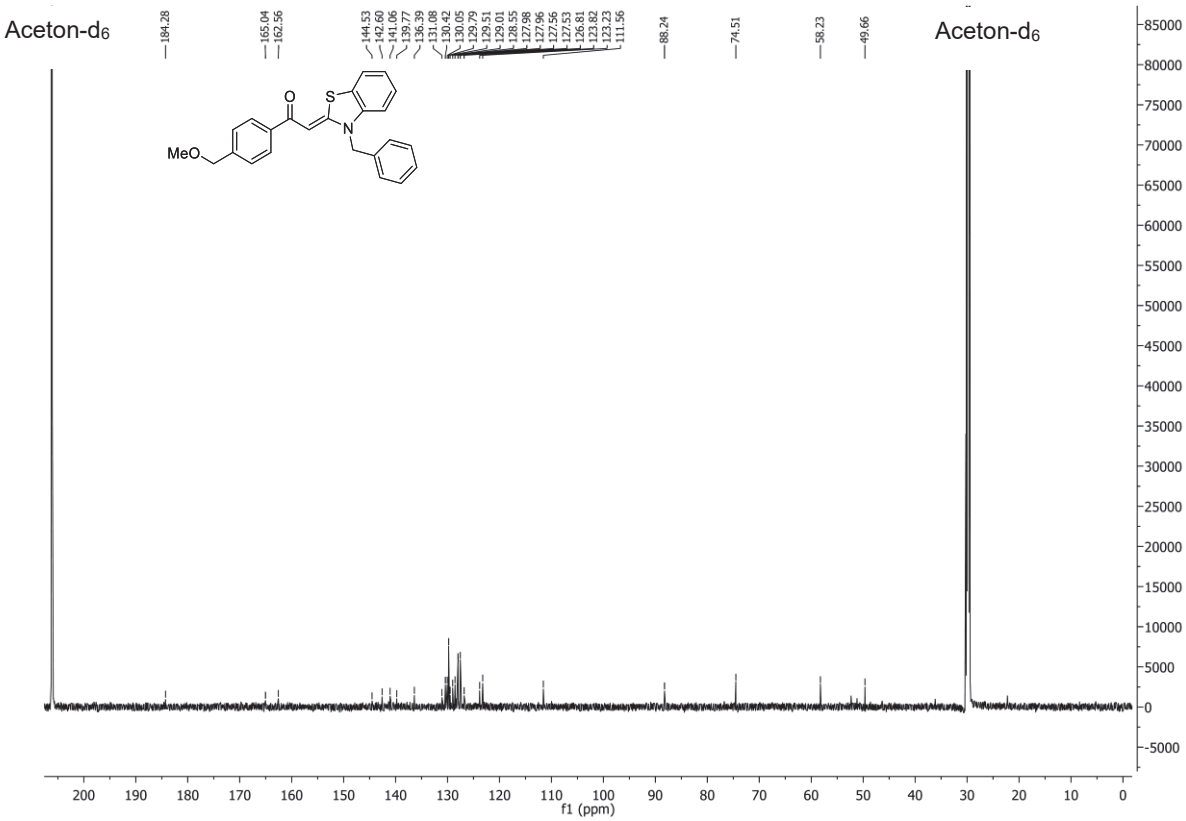
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(ethoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6g) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



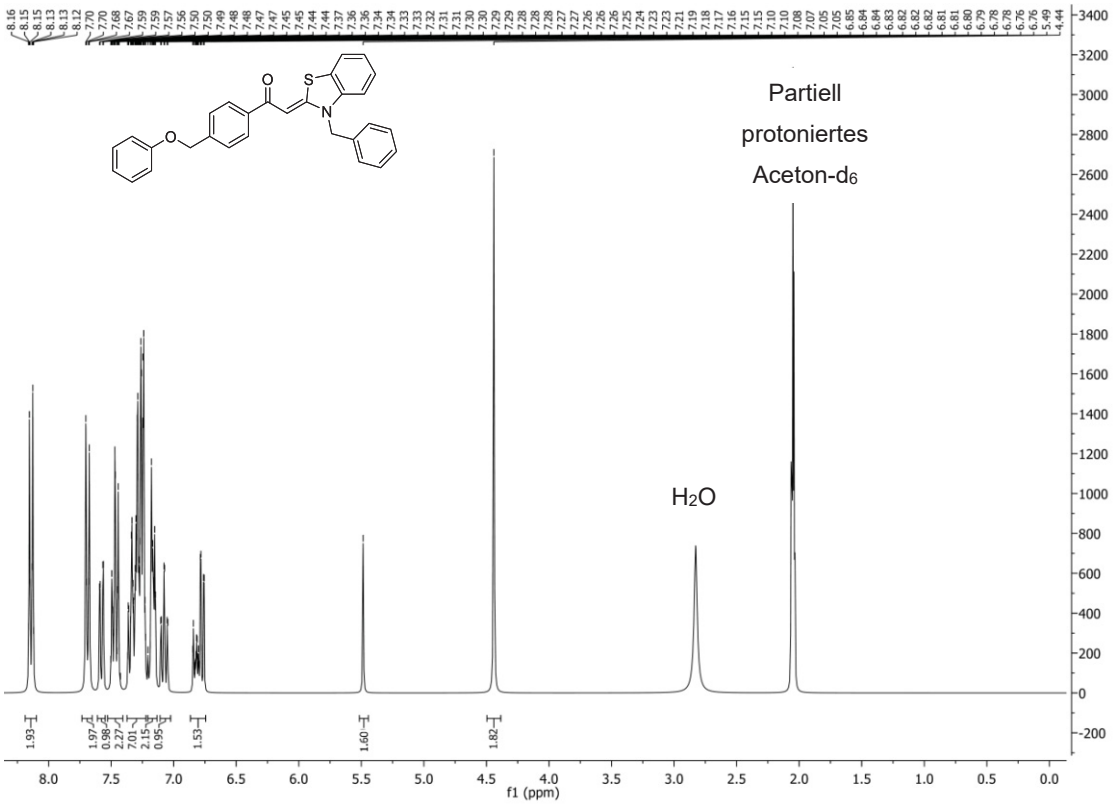
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(methoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6h) (600 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



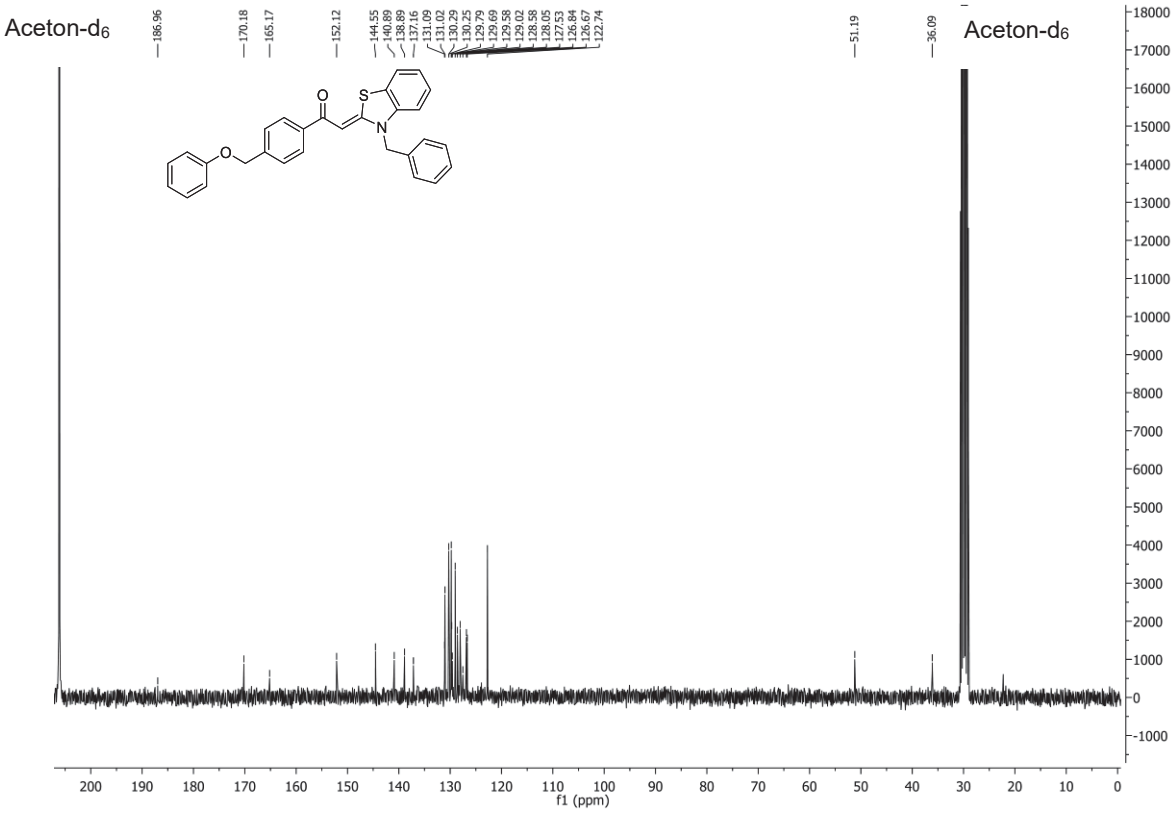
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(methoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6h) (150 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



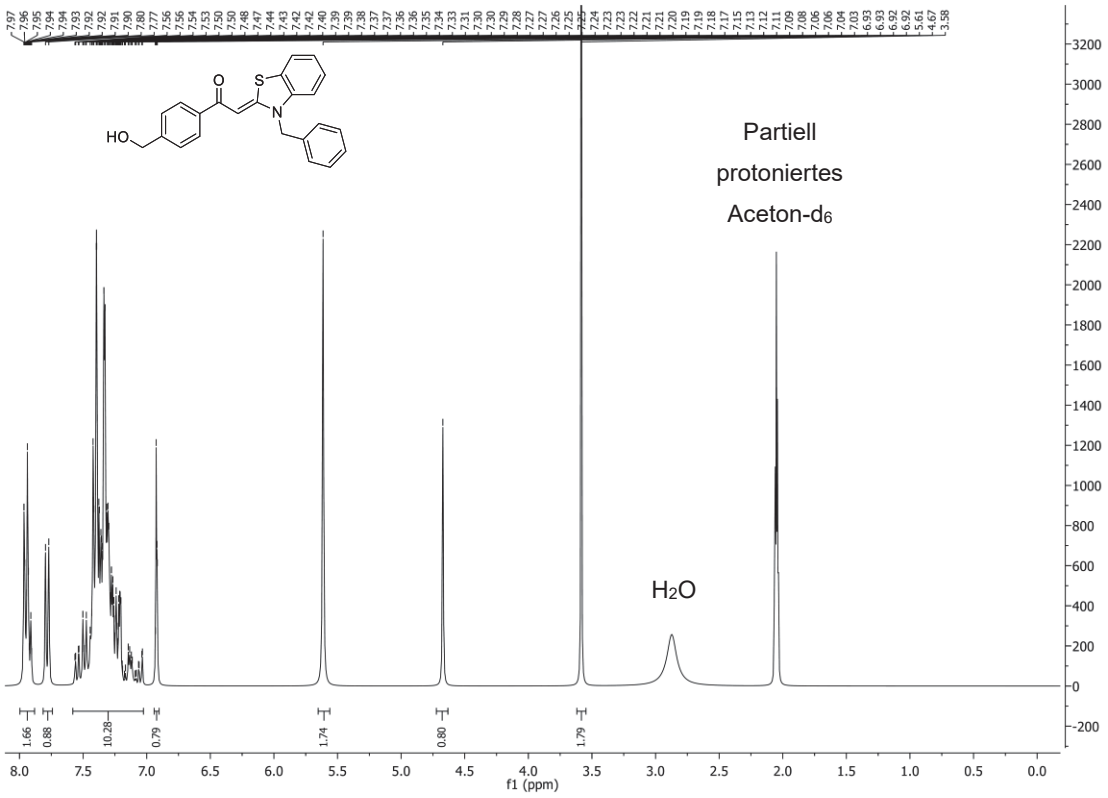
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(phenoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6i) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



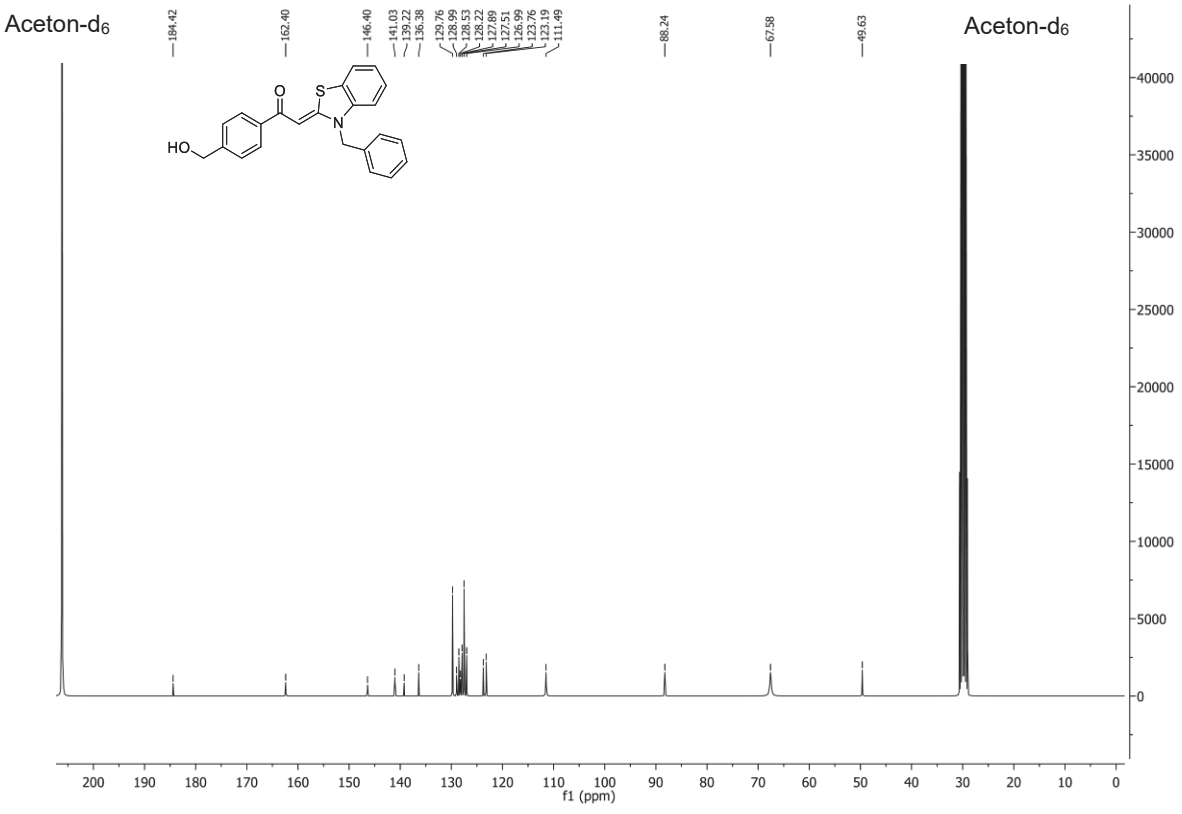
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(phenoxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6i) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6j) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)

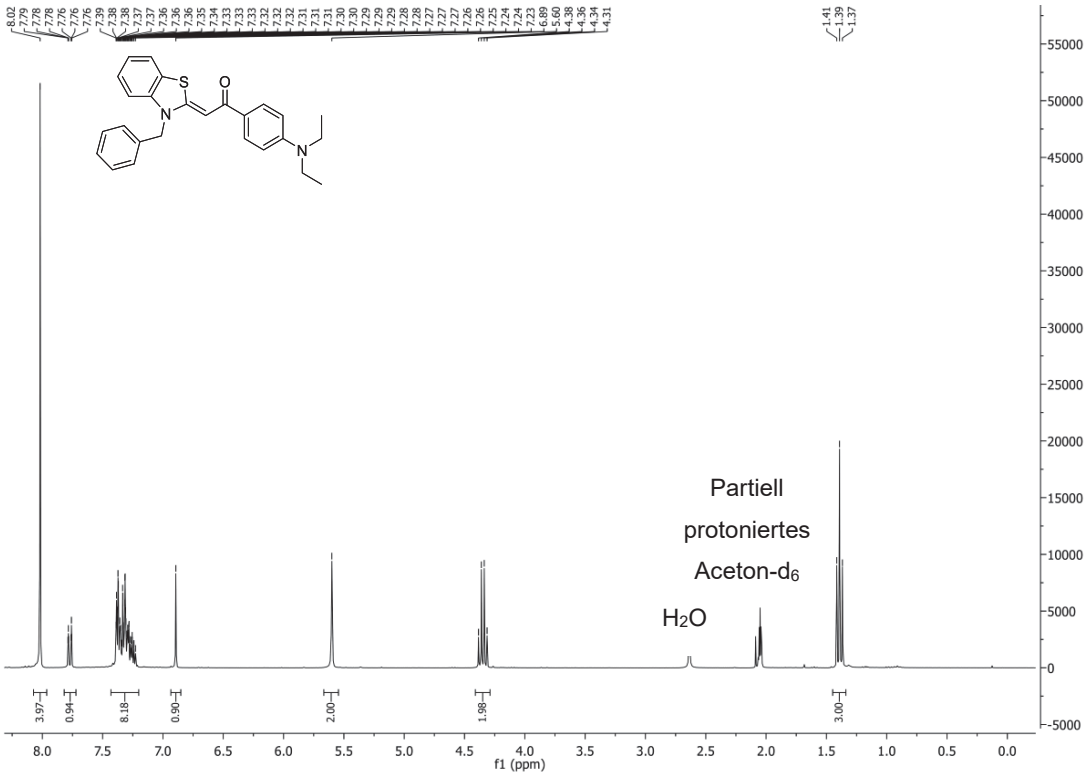


^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)ethan-1-on (6j) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)

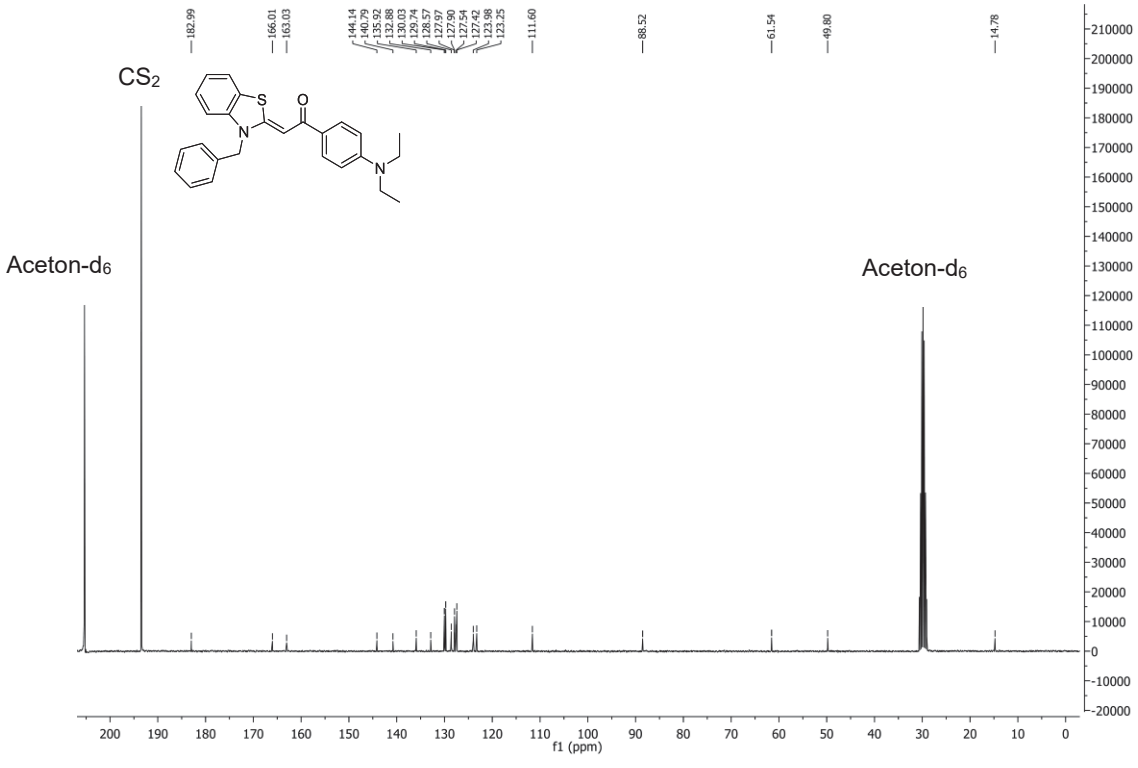


8.2 NMR-Spektren der erweiterten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 7

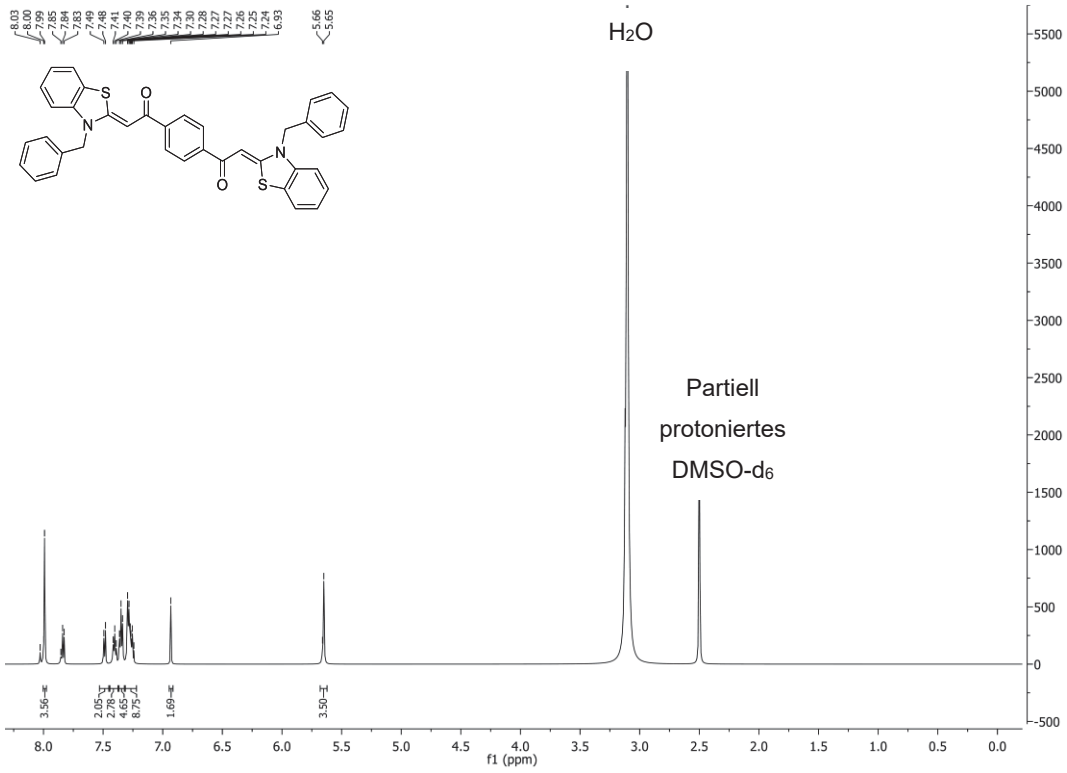
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(diethylamino)phenyl)ethan-1-on (7a) (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1, 293 K)



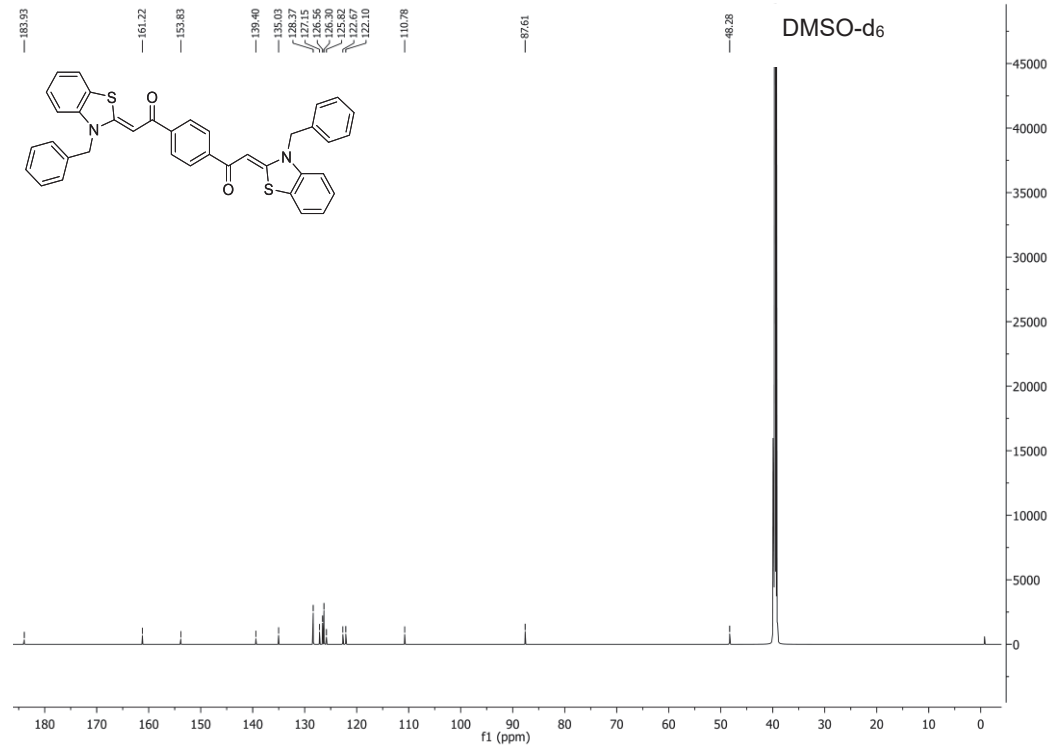
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-Benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(diethylamino)phenyl)ethan-1-on (7a) (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1, 293 K)



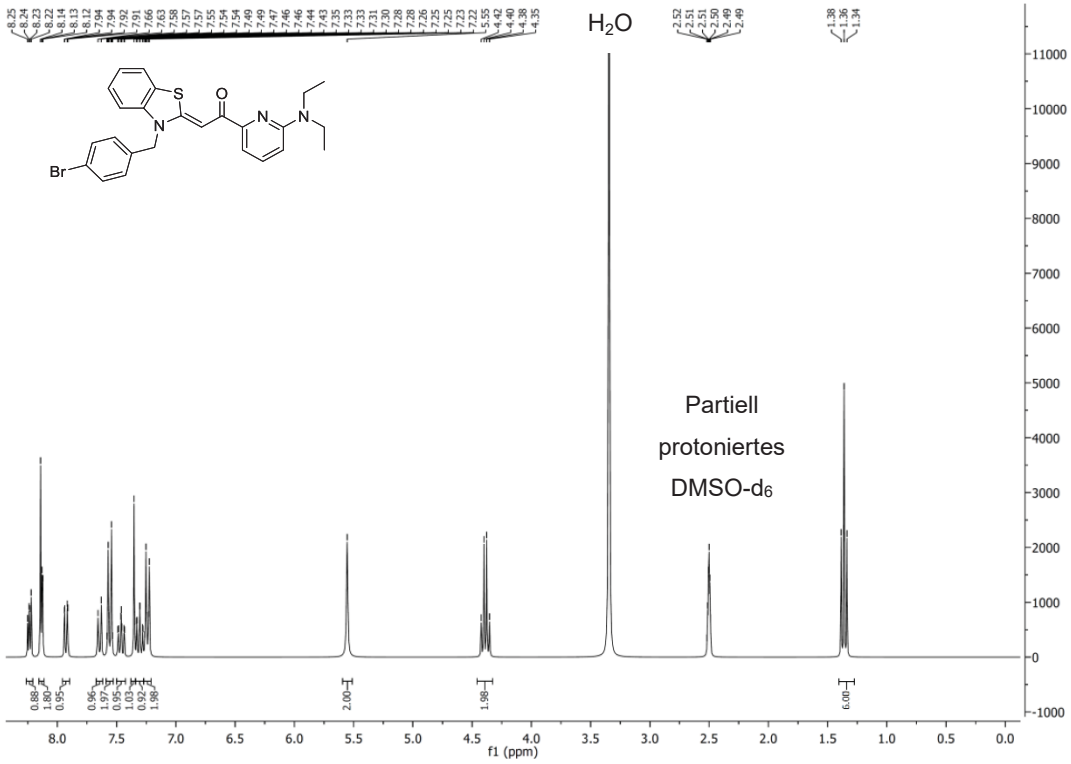
^{1}H-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(1,4-Phenylen)bis(2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7b) (600 MHz, DMSO-d_6, 353 K)



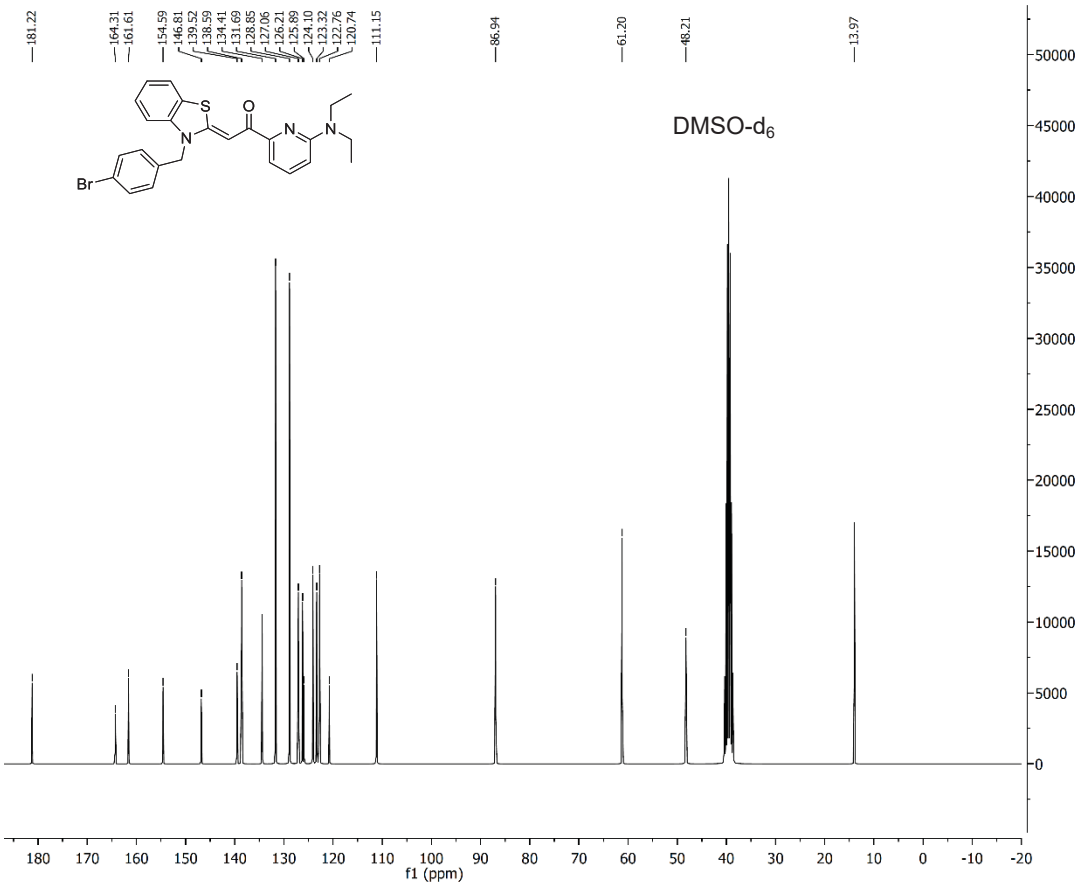
^{13}C-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(1,4-Phenylen)bis(2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7b) (150 MHz, DMSO-d_6, 353 K)



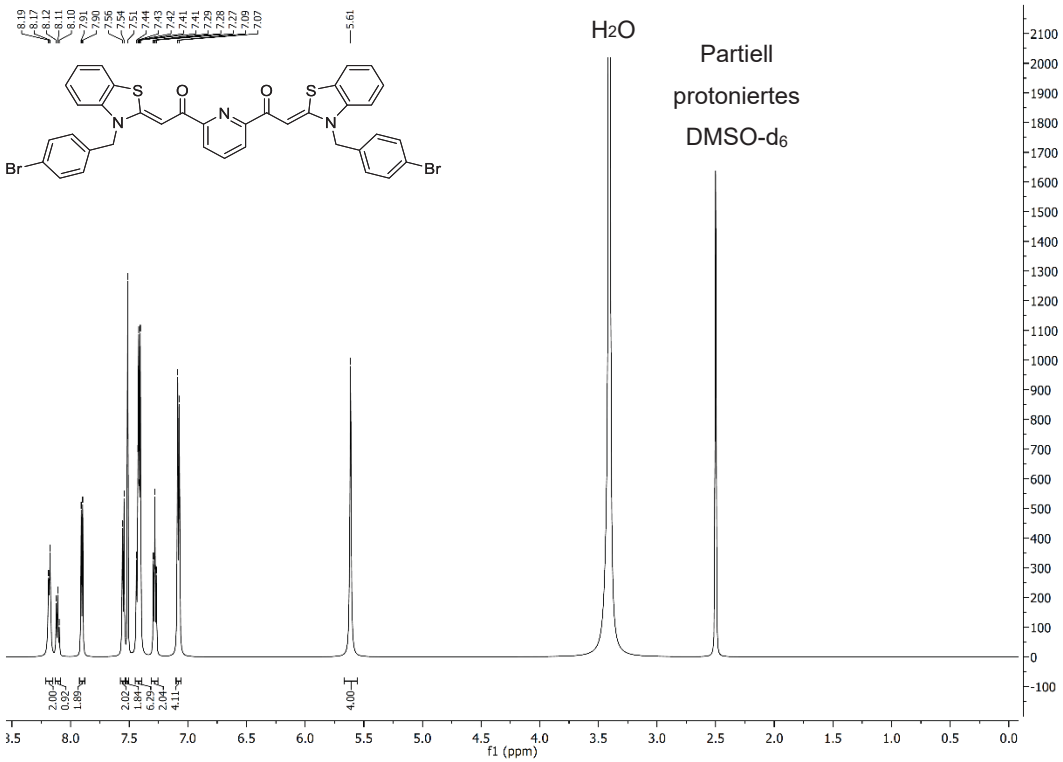
^{1}H-NMR-Spektrum ((*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(6-(diethylamino)pyridin-2-yl)ethan-1-on (7c) (DMSO-d_6, 300 MHz, 293 K)



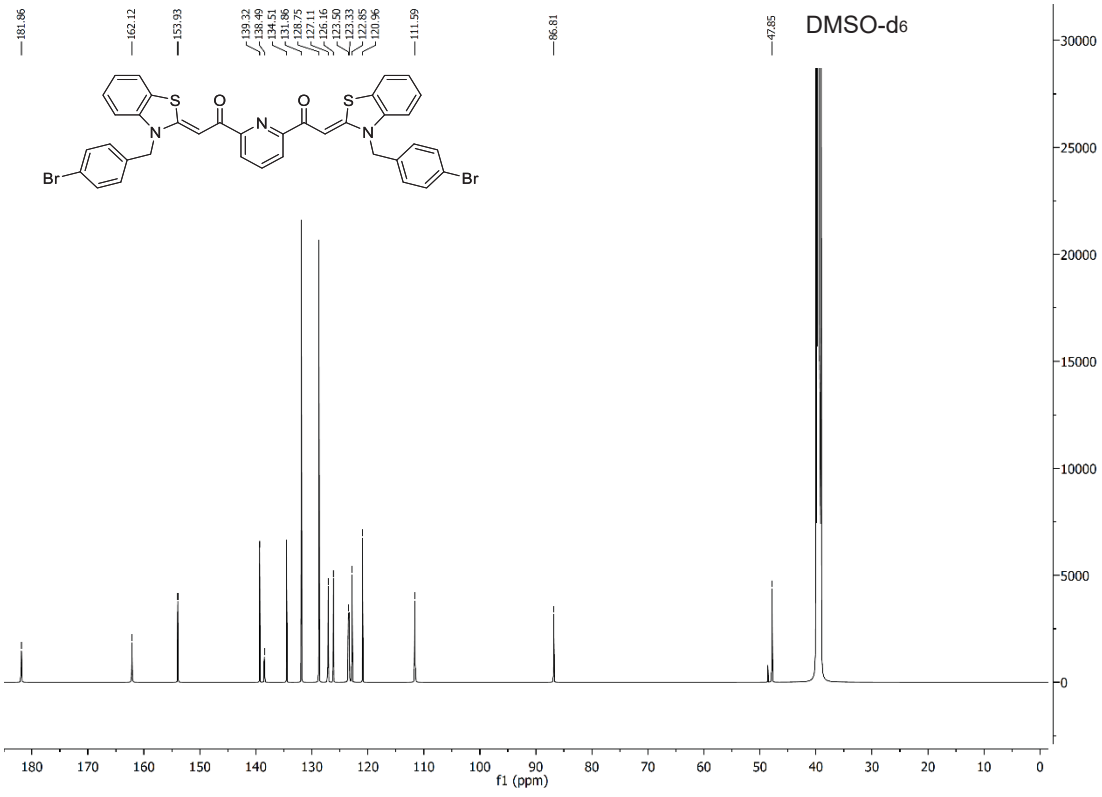
^{13}C-NMR-Spektrum ((*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(6-(diethylamino)pyridin-2-yl)ethan-1-on (7c) (DMSO-d_6, 75 MHz, 293 K)



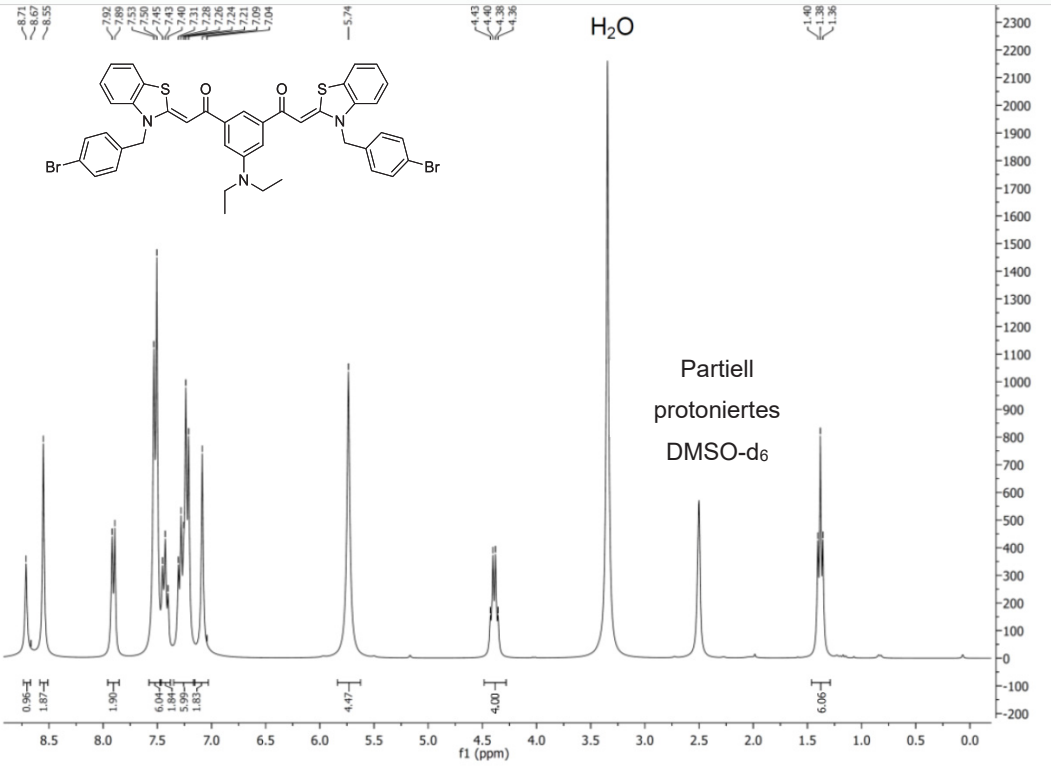
^{1}H-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-(3-(4-brombenzyl)-benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7d) (DMSO-d_6, 600 MHz, 293 K)



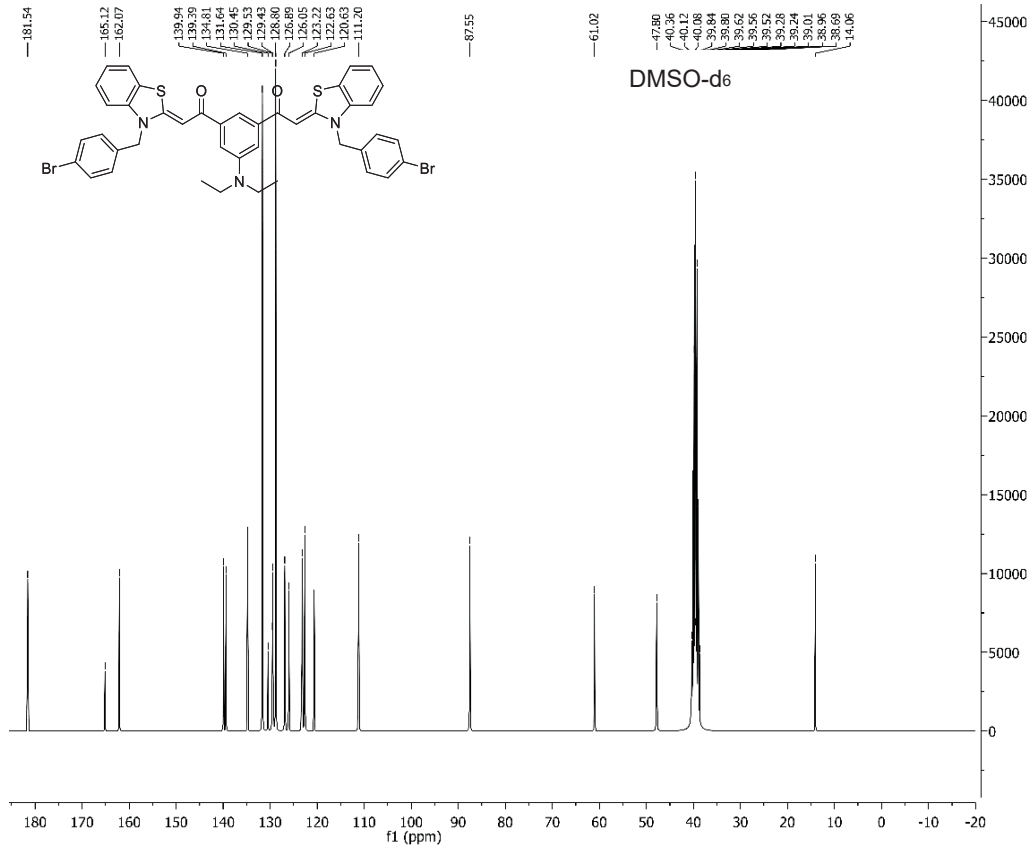
^{13}C-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-(3-(4-brombenzyl)-benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7d) (DMSO-d_6, 150 MHz, 293 K)



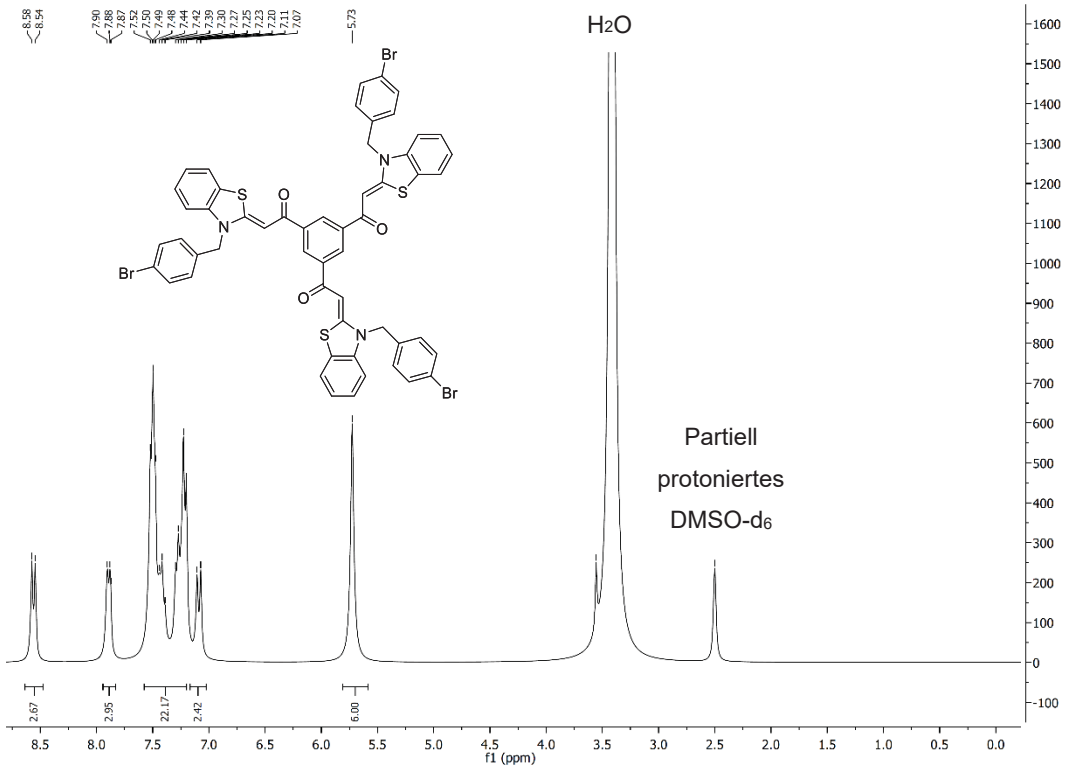
^{1}H-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(5-(Diethylamino)-1,3-phenylen)bis(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7e) (DMSO-d$_6$, 300 MHz, 293 K)



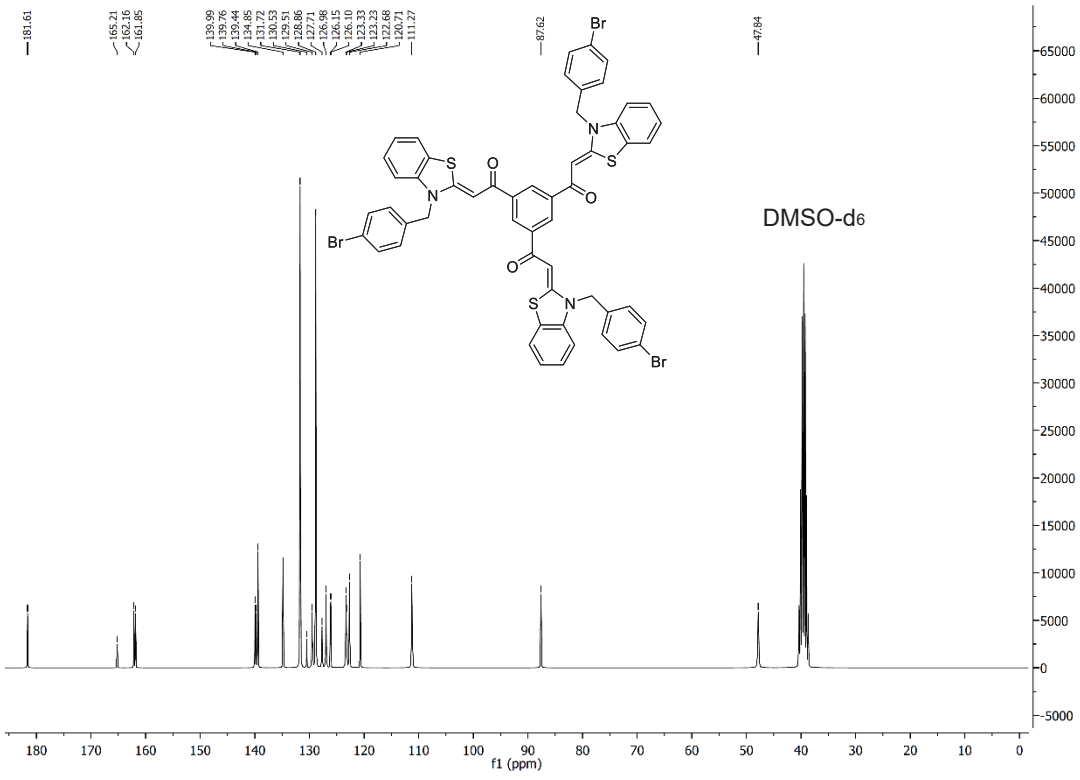
^{13}C-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-1,1'-(5-(Diethylamino)-1,3-phenylen)bis(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7e) (DMSO-d$_6$, 75 MHz, 293 K)



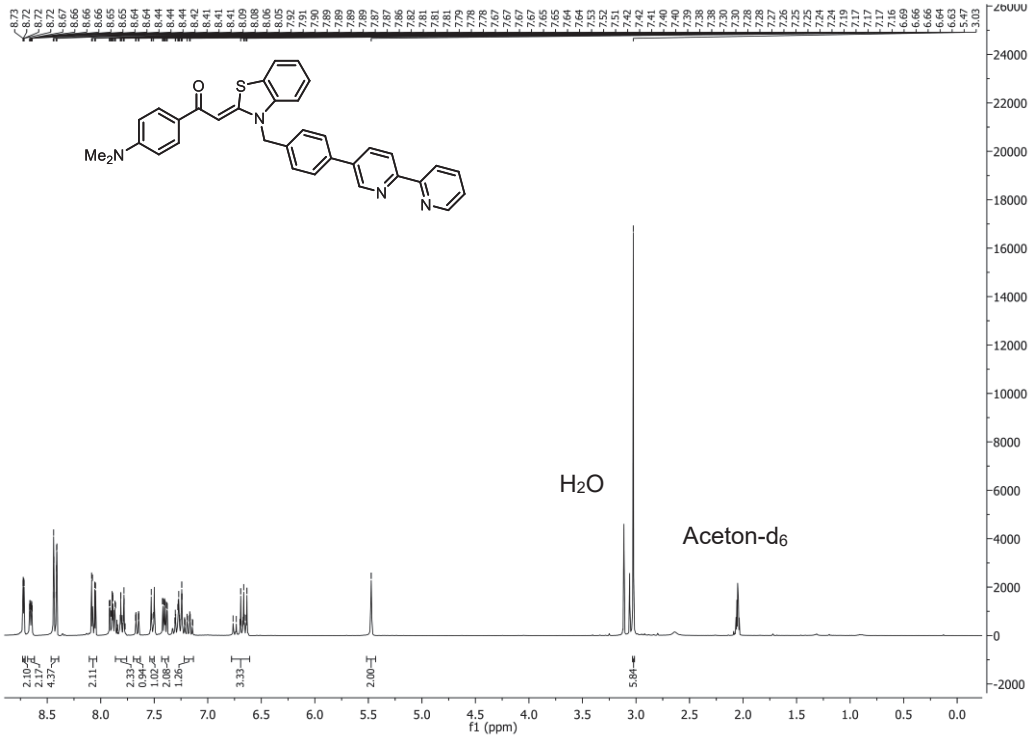
^{1}H-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*,2''*Z*)-1,1',1''-(Benzol-1,3,5-triyl)tris(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7f) (DMSO-d$_6$, 300 MHz, 293 K)



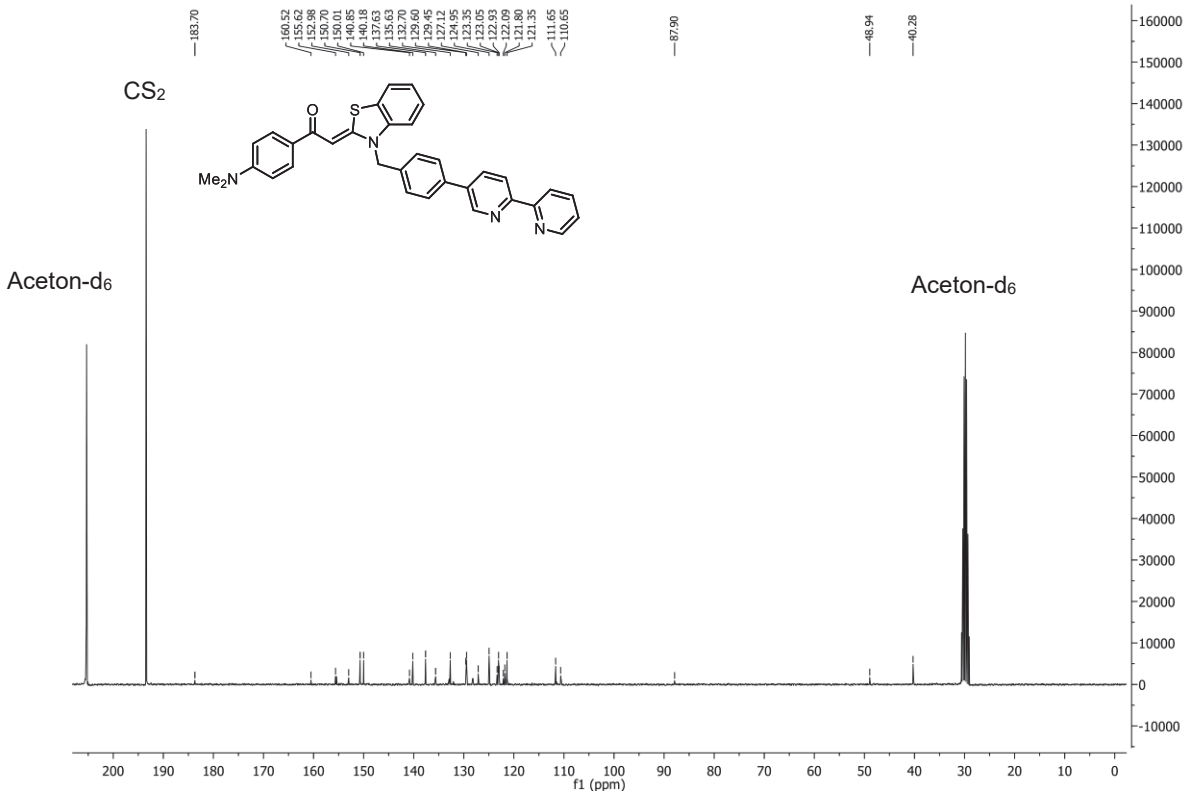
^{13}C-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*,2''*Z*)-1,1',1''-(Benzol-1,3,5-triyl)tris(2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on) (7f) (DMSO-d$_6$, 75 MHz, 293 K)



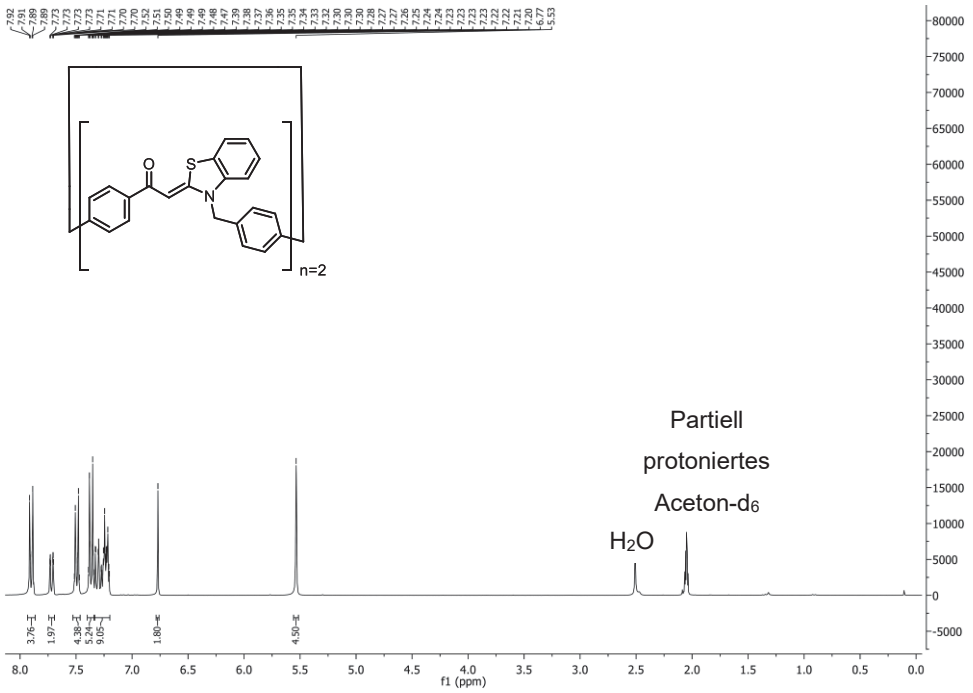
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-([2,2'-Bipyridin]-5-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on (28af) (300 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 293 K)



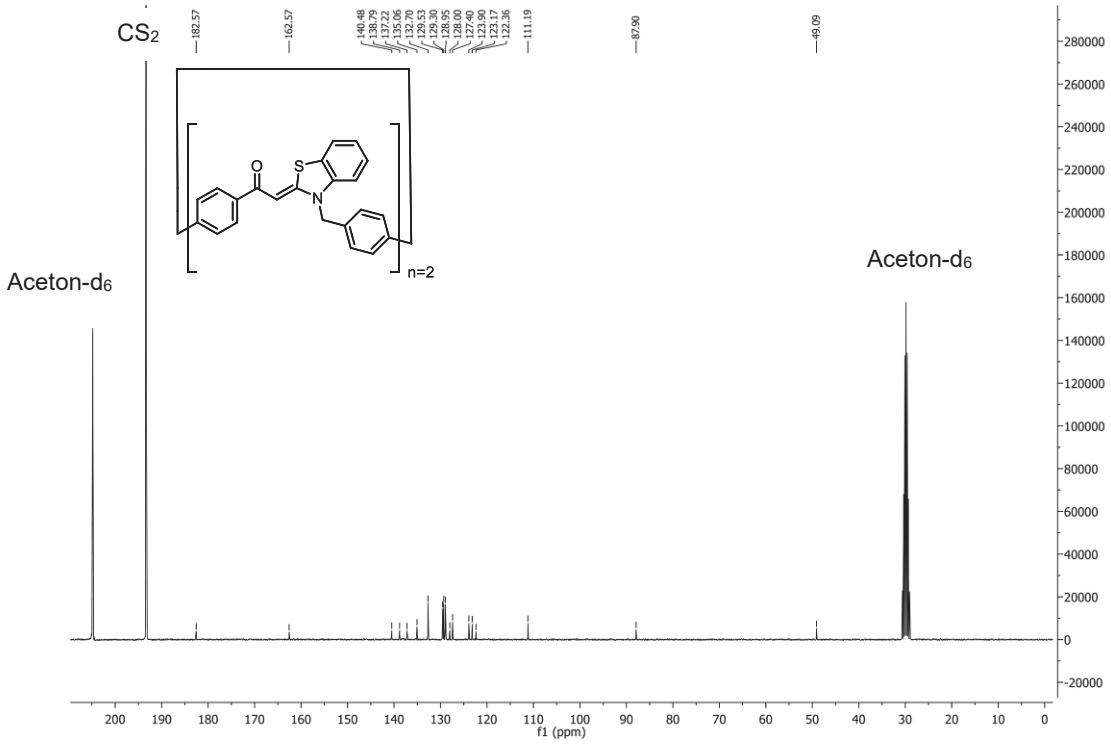
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-([2,2'-Bipyridin]-5-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)ethan-1-on (28af) (75 MHz, Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 293 K)



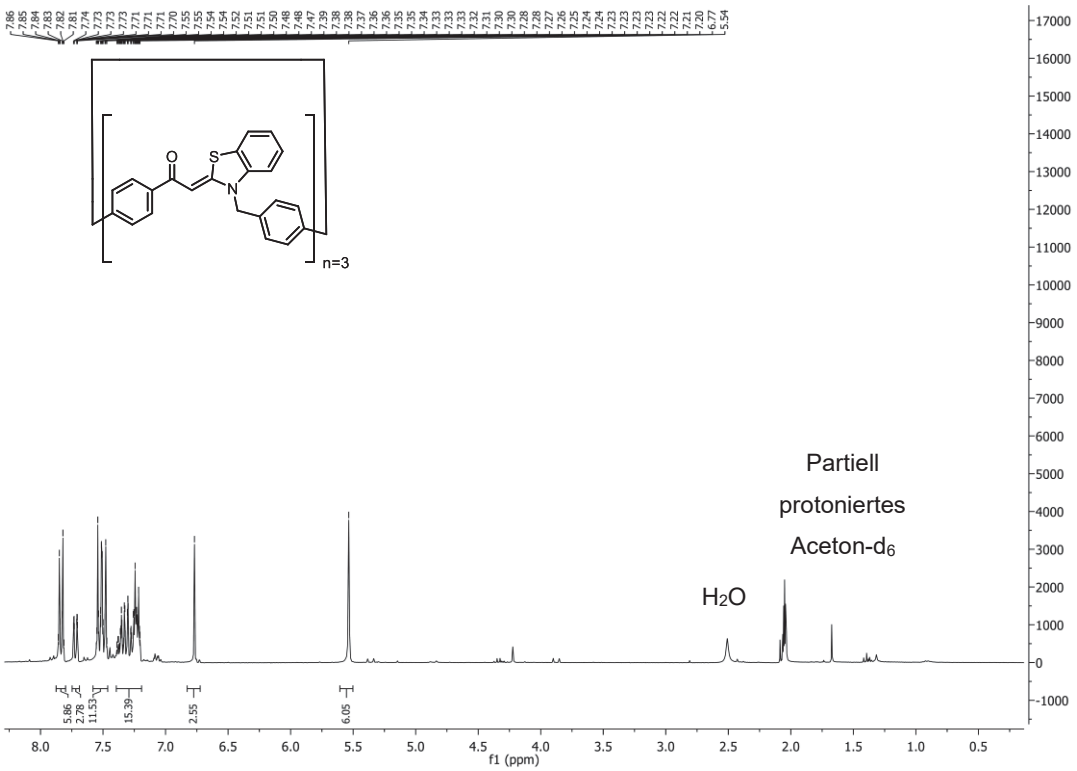
^{1}H-NMR-Spektrum ($4^{2}Z$,$10^{2}Z$)-4^{2},4^{3},10^{2},10^{3}-Tetrahydro-4,10(3,2)-dibenzo[*d*]thiazola-1,2,7,8(1,4)-tetrabenzenacyclododecaphan-6,12-dion (33a) (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 2:1, 293 K)



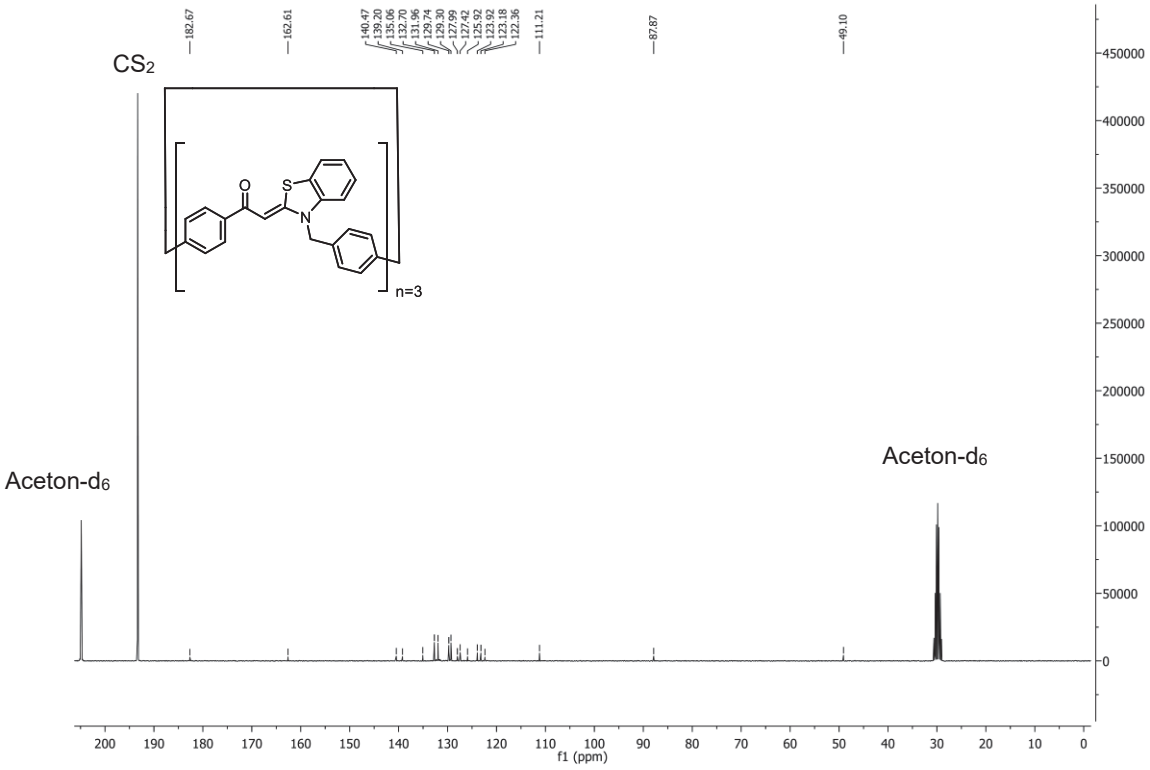
^{13}C-NMR-Spektrum ($4^{2}Z$,$10^{2}Z$)-4^{2},4^{3},10^{2},10^{3}-Tetrahydro-4,10(3,2)-dibenzo[*d*]thiazola-1,2,7,8(1,4)-tetrabenzenacyclododecaphan-6,12-dion (33a) (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 3:1, 293 K)



^{1}H-NMR-Spektrum ($4^2Z,10^2Z,17^2Z$)-4^2,4^3,10^2,10^3,17^2,17^3-hexahydro-4,10(3,2),17(2,3)-tribenzo[*d*]thiazola-1,2,7,8,13,14(1,4)-hexabenzenacyclooctadecaphan-6,12,15-trion (33b) (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 2:1, 293 K)

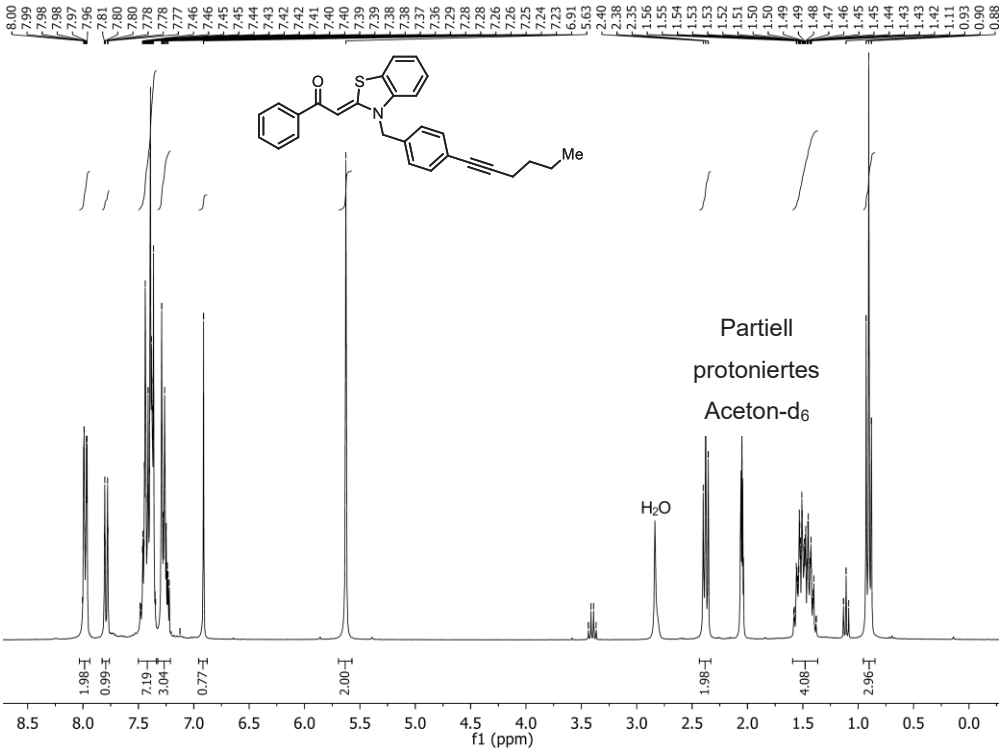


^{13}C-NMR-Spektrum ($4^2Z,10^2Z,17^2Z$)-4^2,4^3,10^2,10^3,17^2,17^3-hexahydro-4,10(3,2),17(2,3)-tribenzo[*d*]thiazola-1,2,7,8,13,14(1,4)-hexabenzenacyclooctadecaphan-6,12,15-trion (33b) (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 2:1, 293 K)

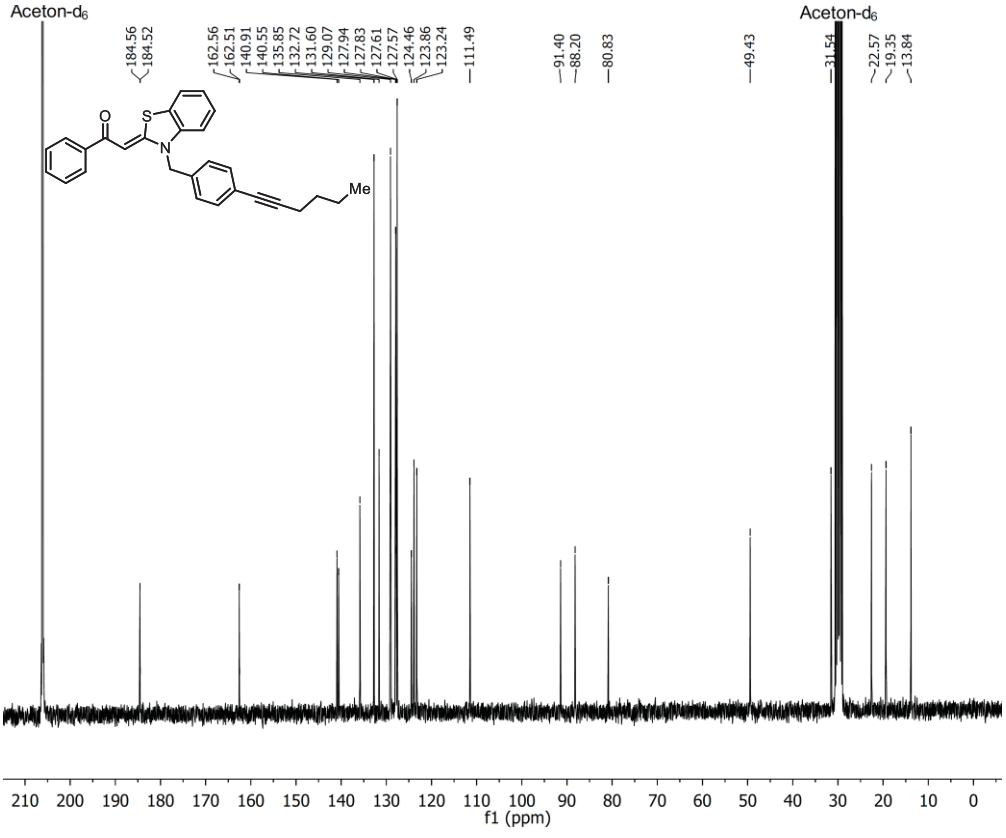


8.3 NMR-Spektren der alkinylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 37

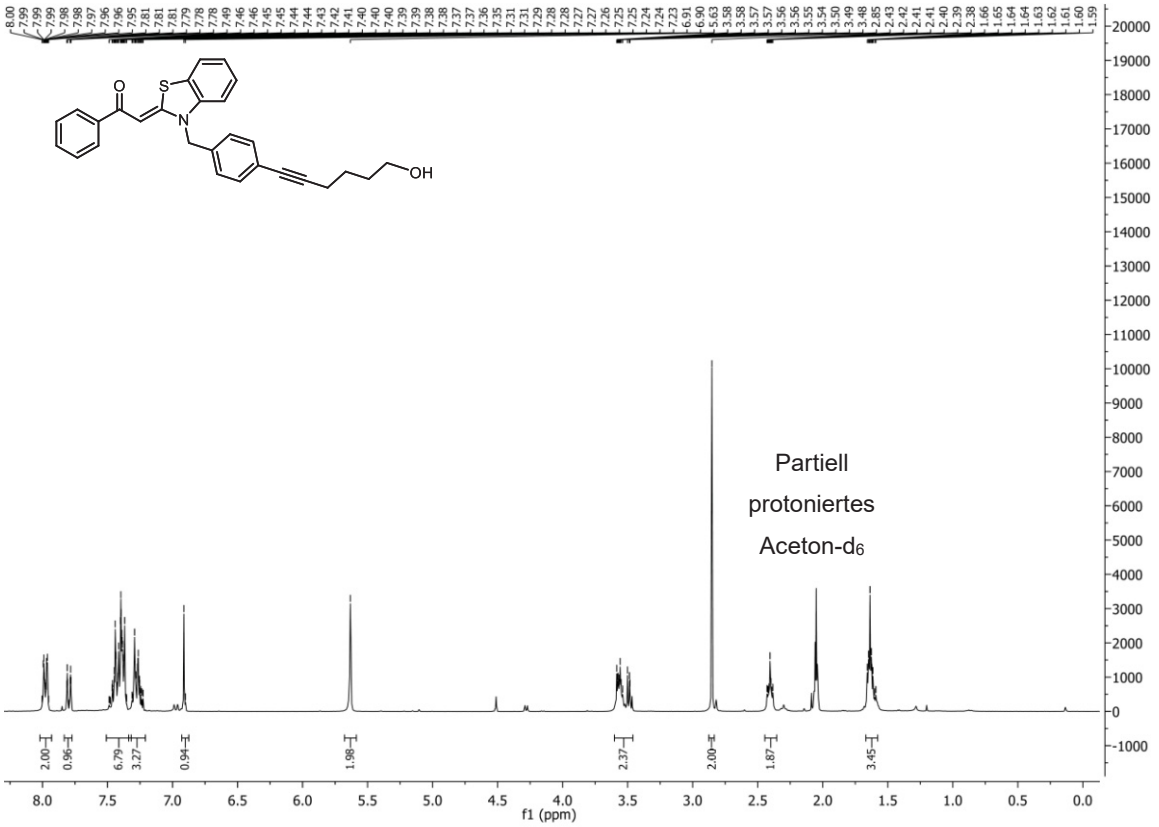
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Hex-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37a) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



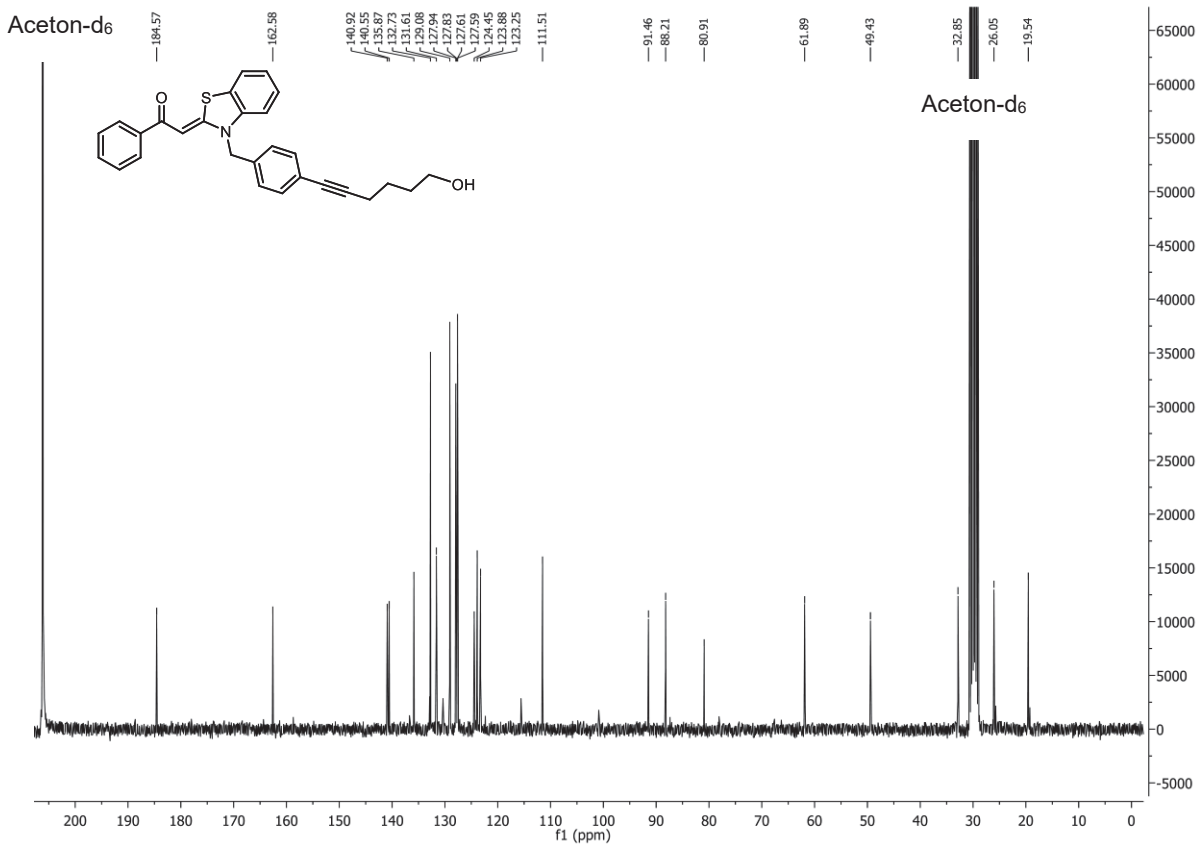
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Hex-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37a) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



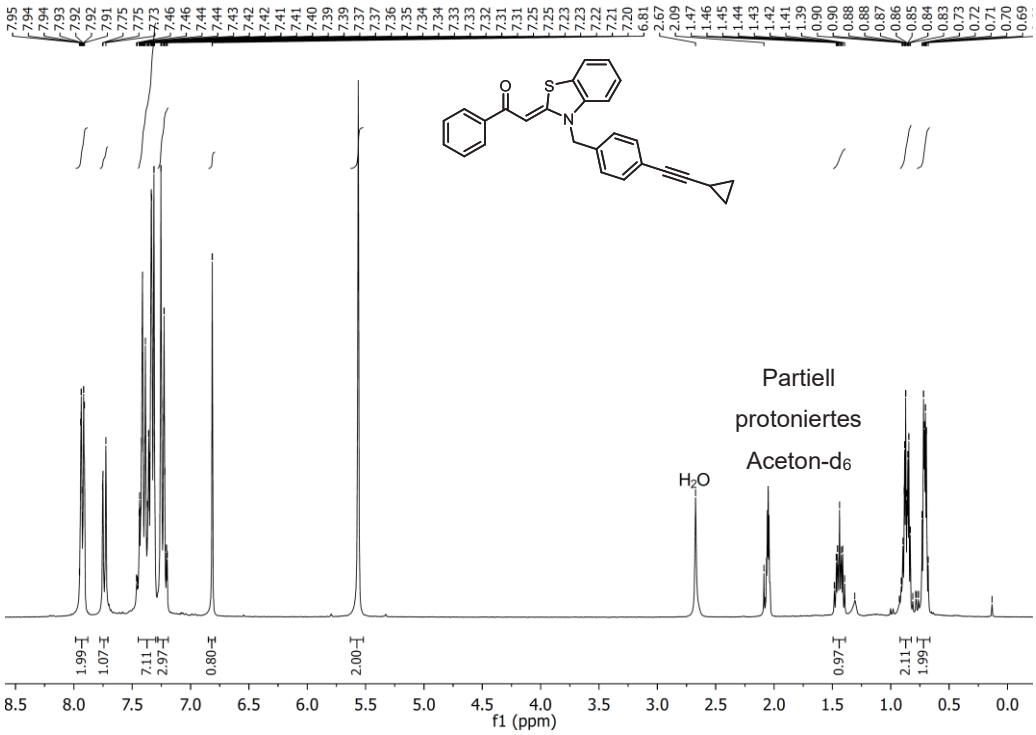
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(6-Hydroxyhex-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37b) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



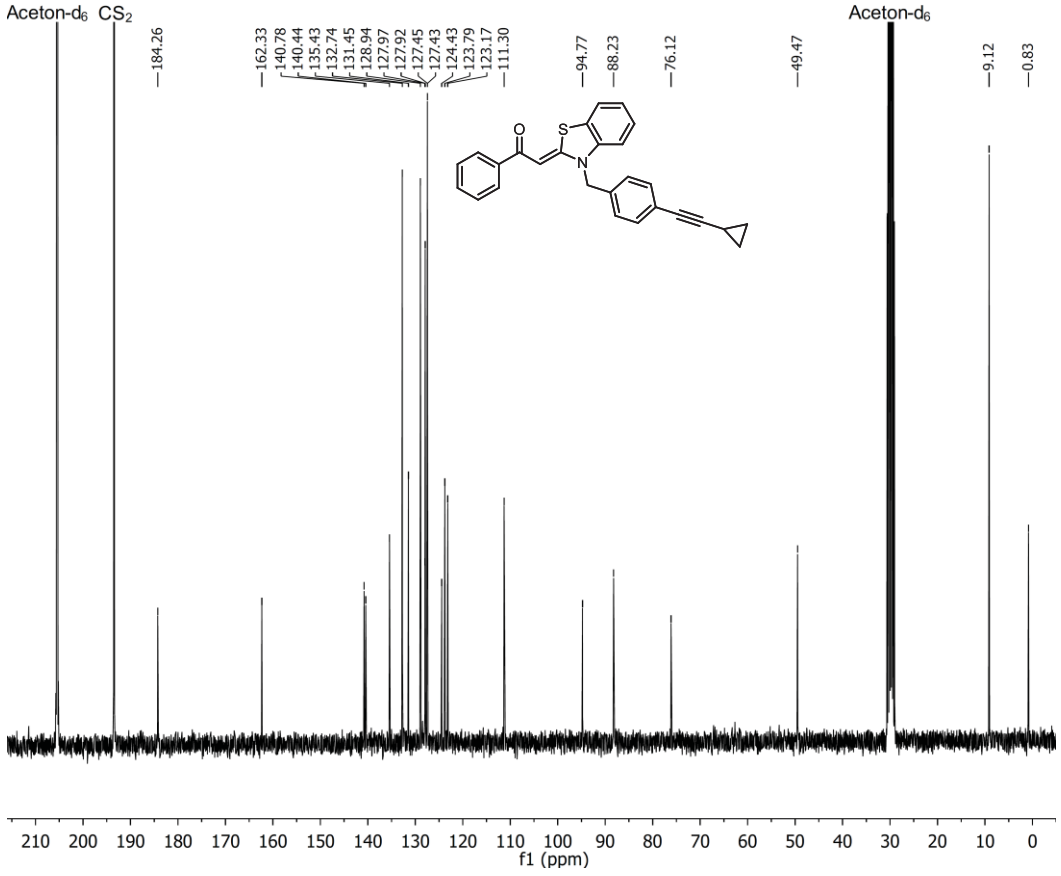
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(6-Hydroxyhex-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37b) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



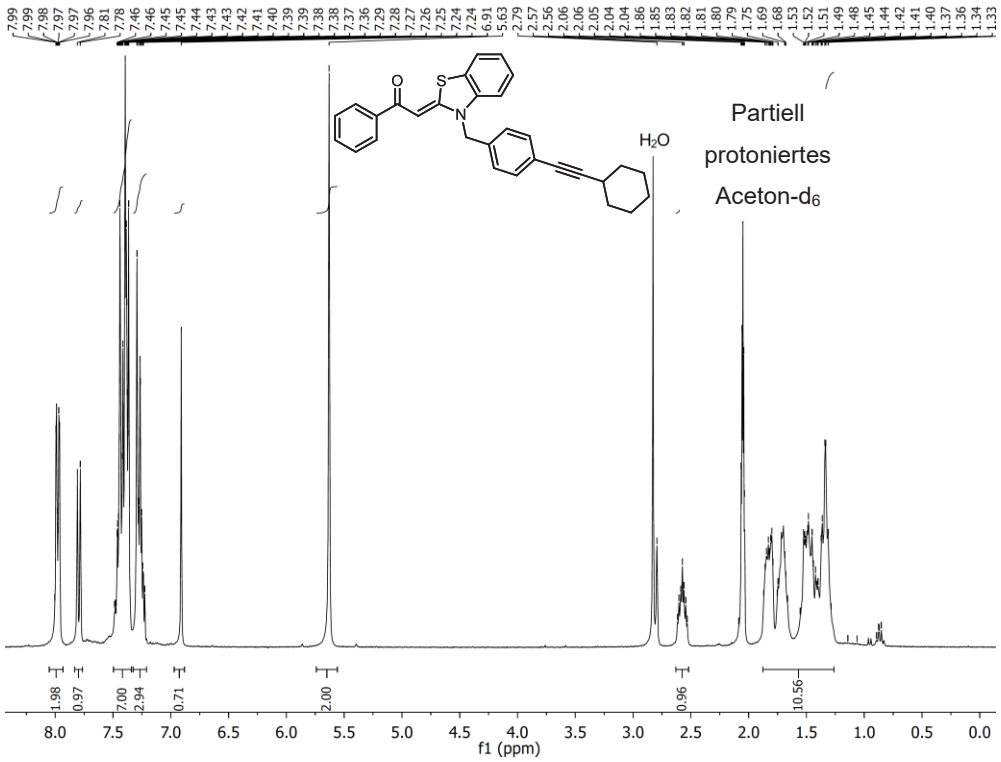
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Cyclopropylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37c) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



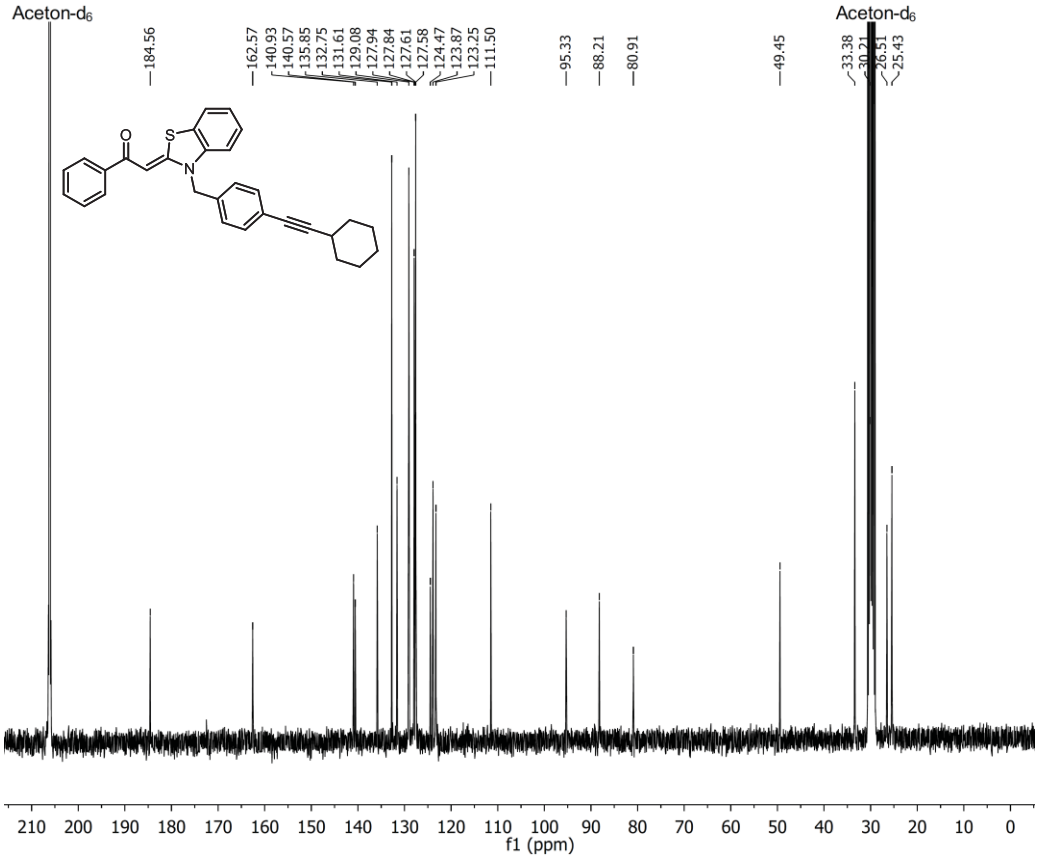
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Cyclopropylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37c) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



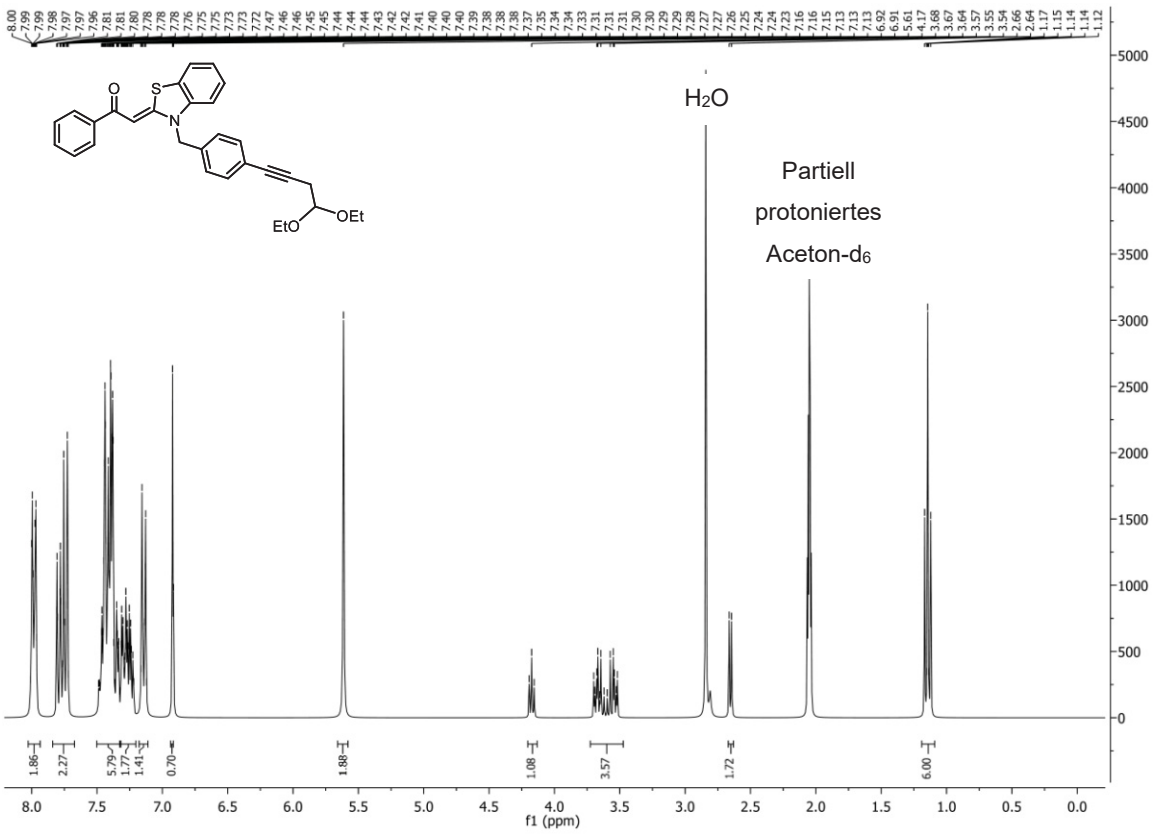
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Cyclohexylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37d) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



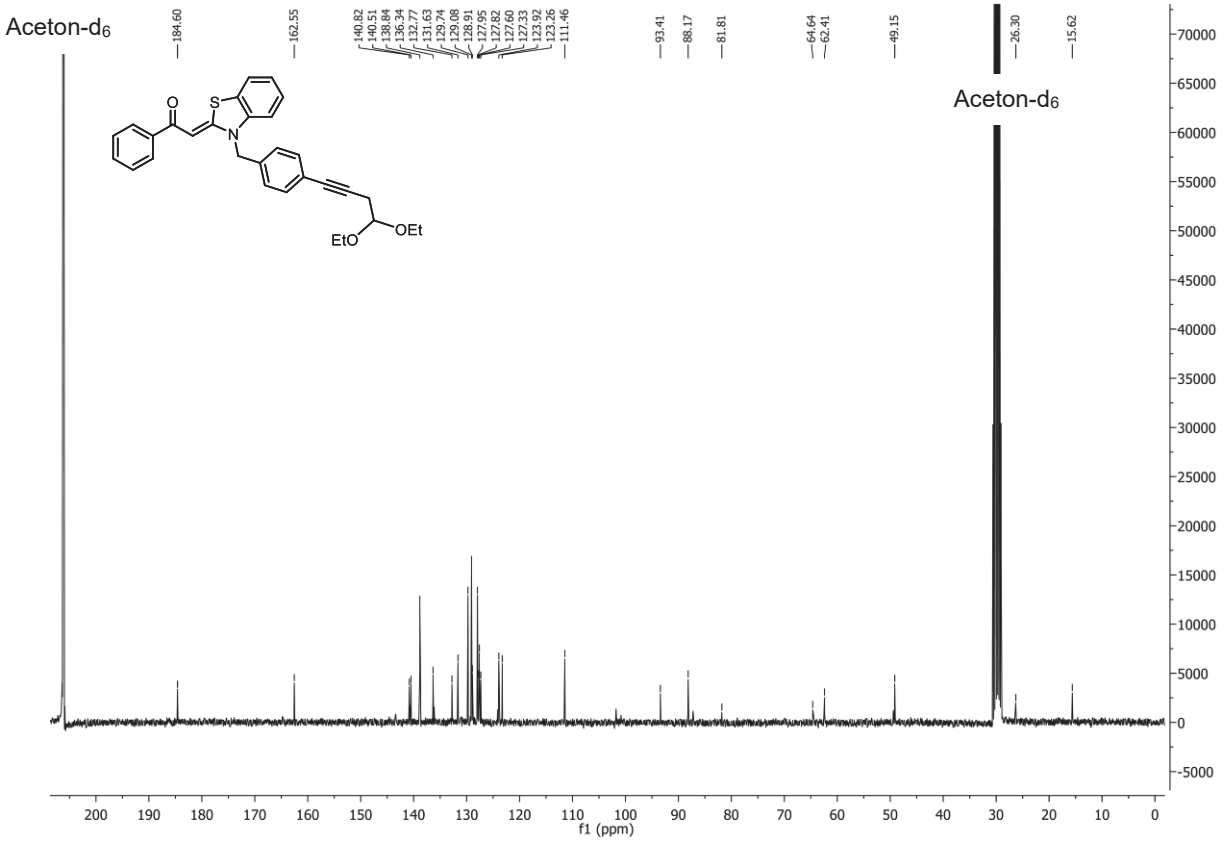
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Cyclohexylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37d) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



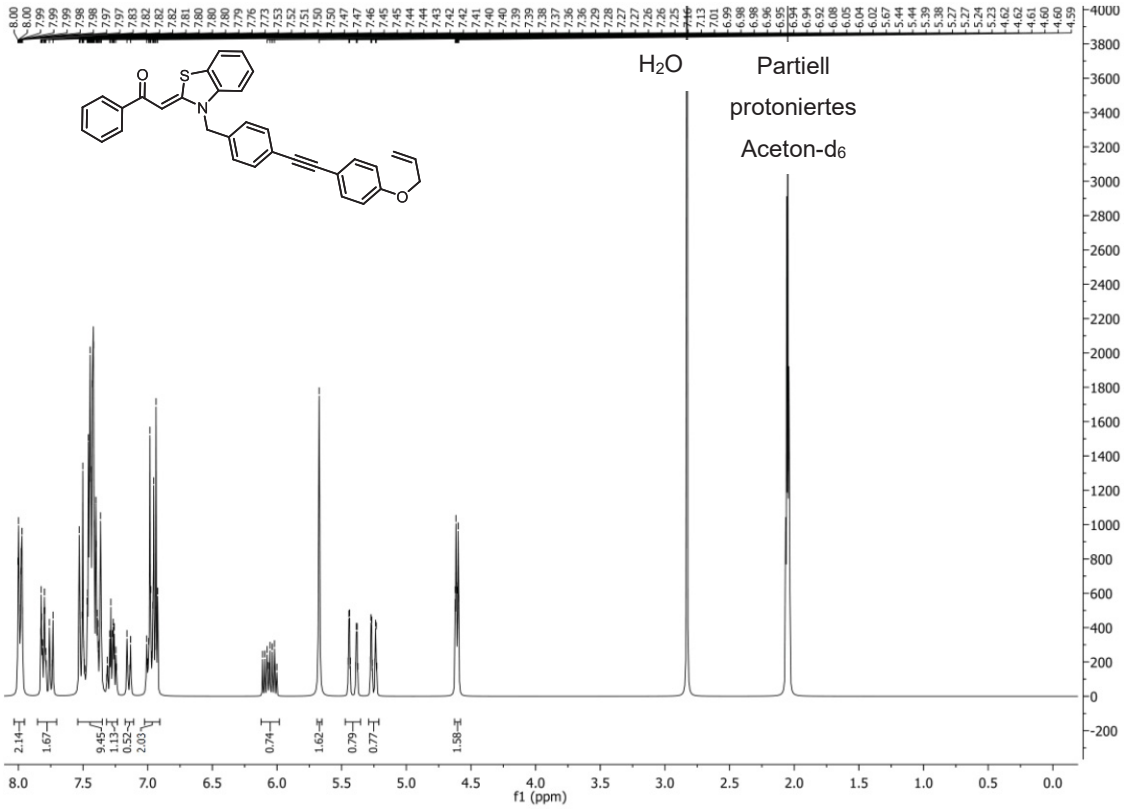
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(4,4-Diethoxybut-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37e) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



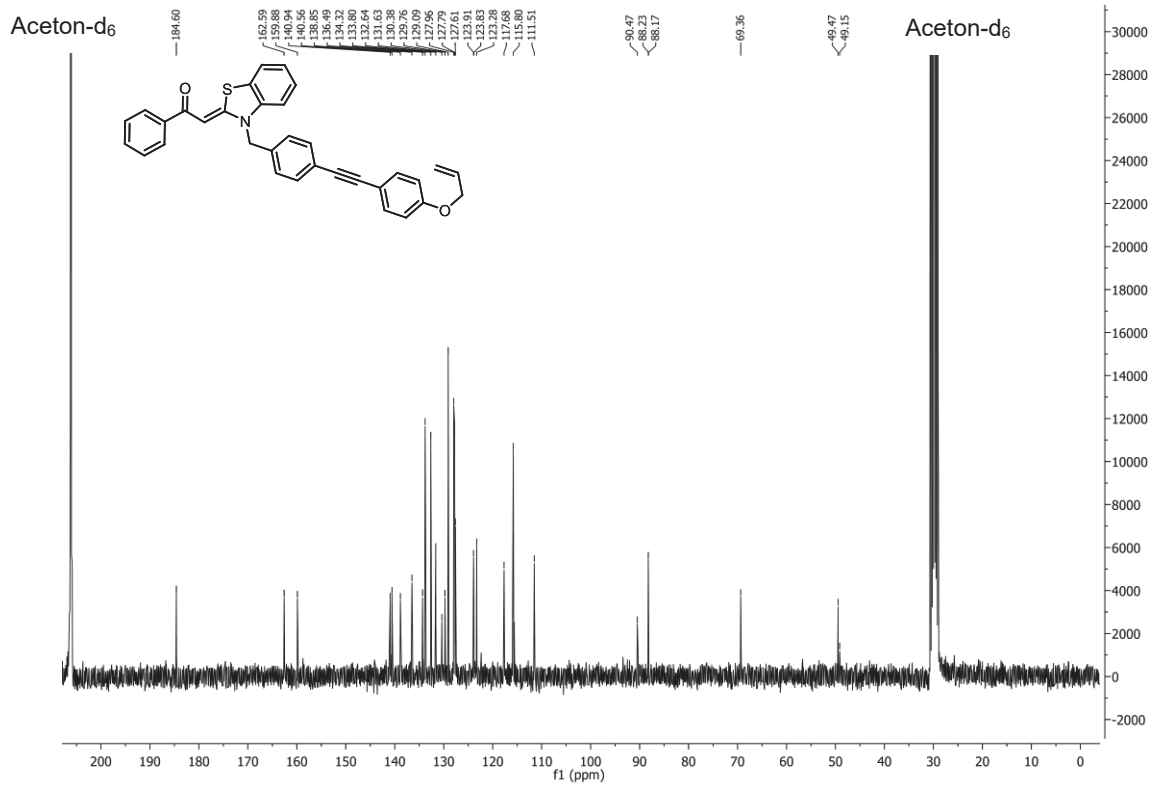
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(4,4-Diethoxybut-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37e) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



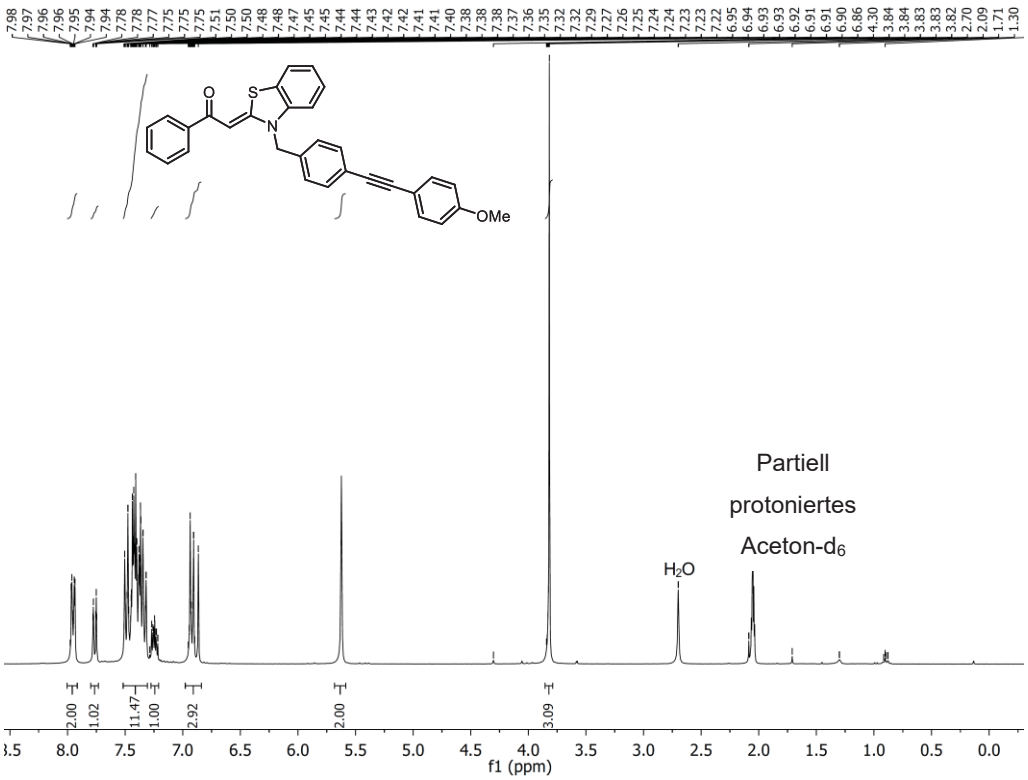
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((4-(Allyloxy)phenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37f) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



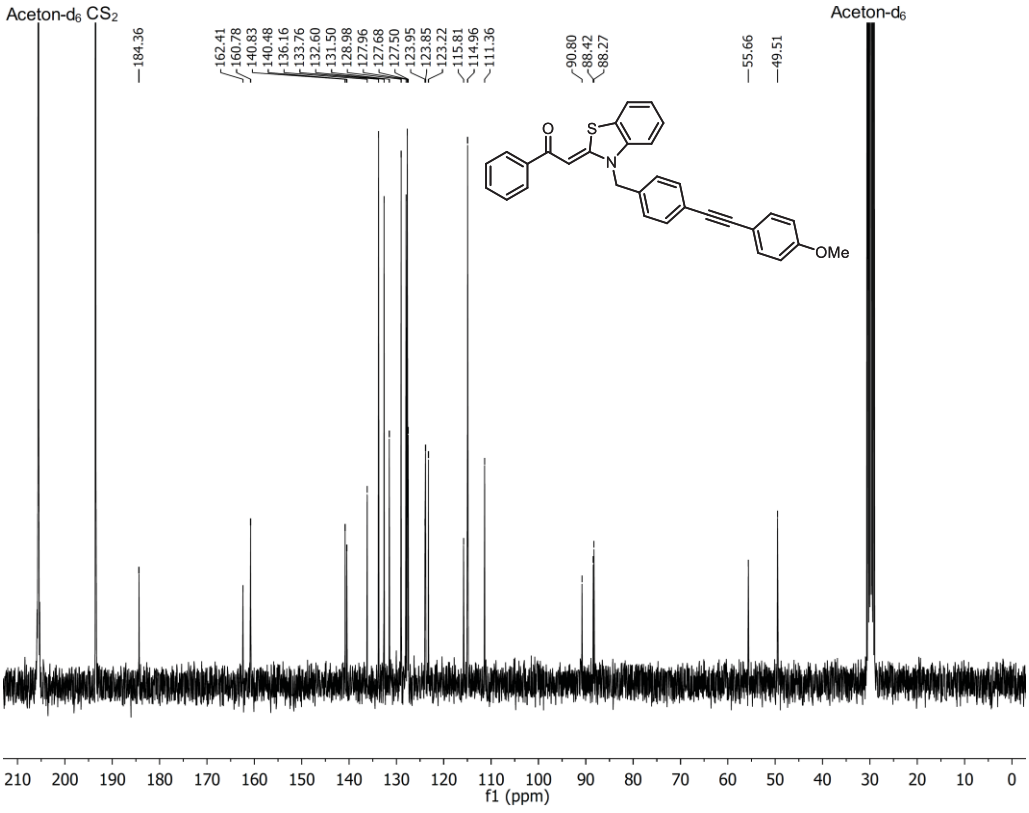
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((4-(Allyloxy)phenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37f) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



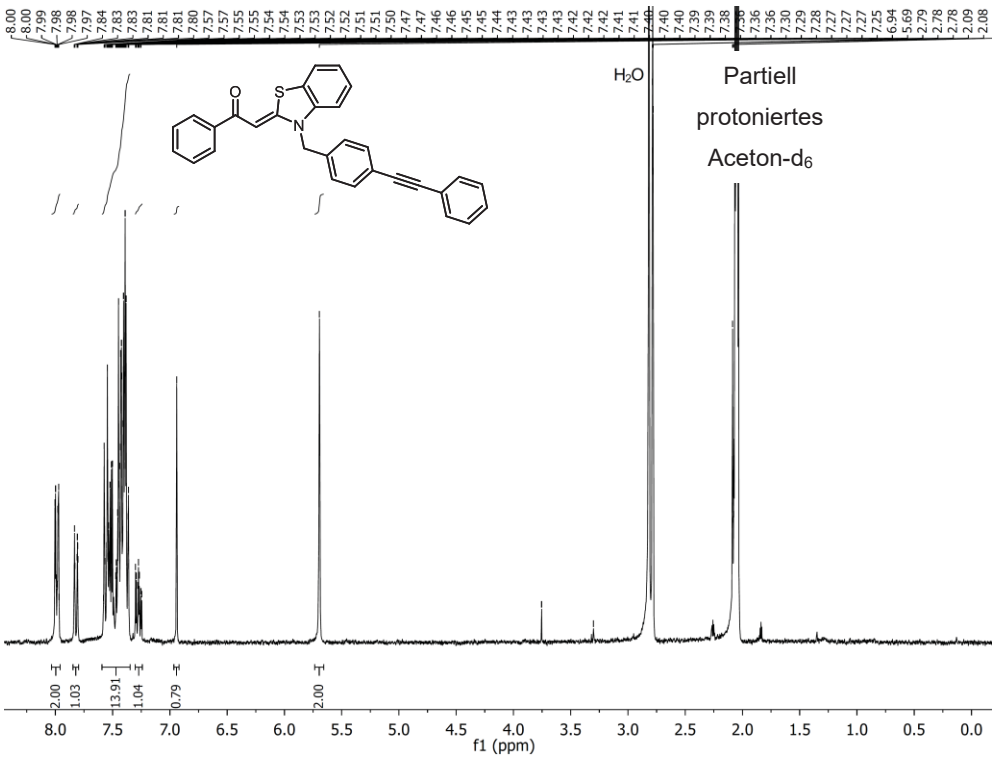
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37g) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



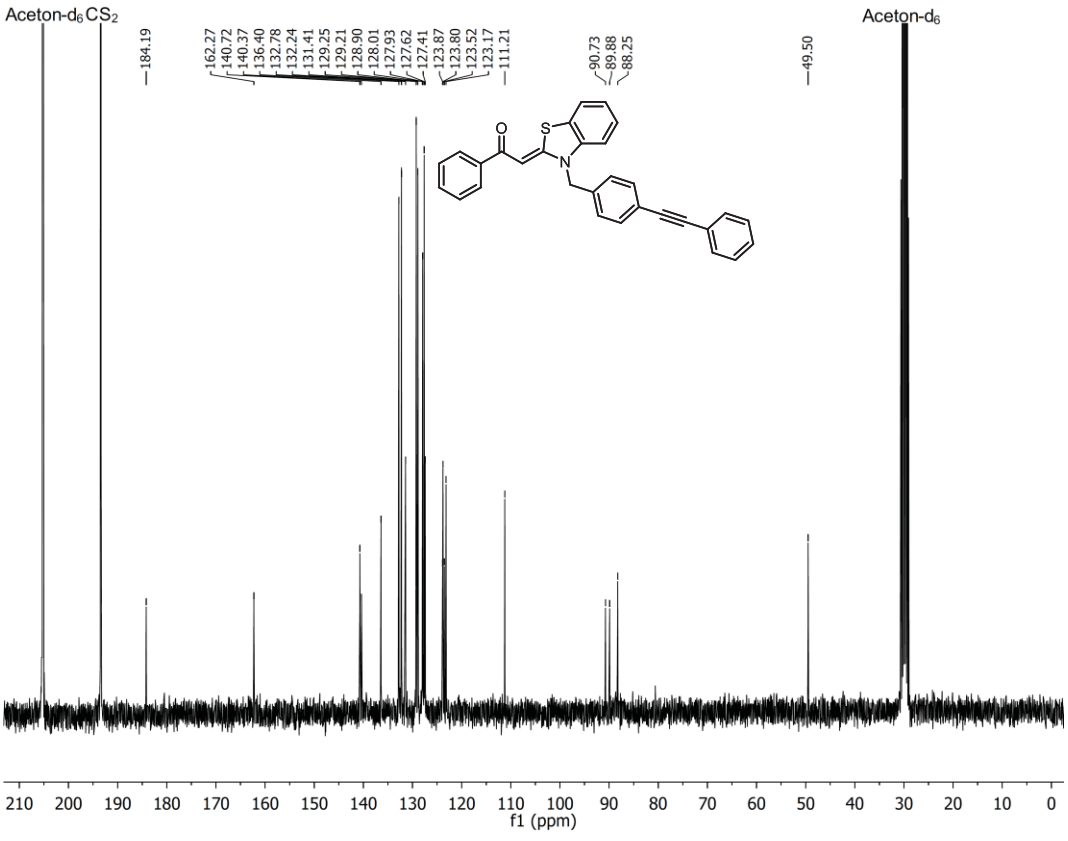
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((4-Methoxyphenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37g) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



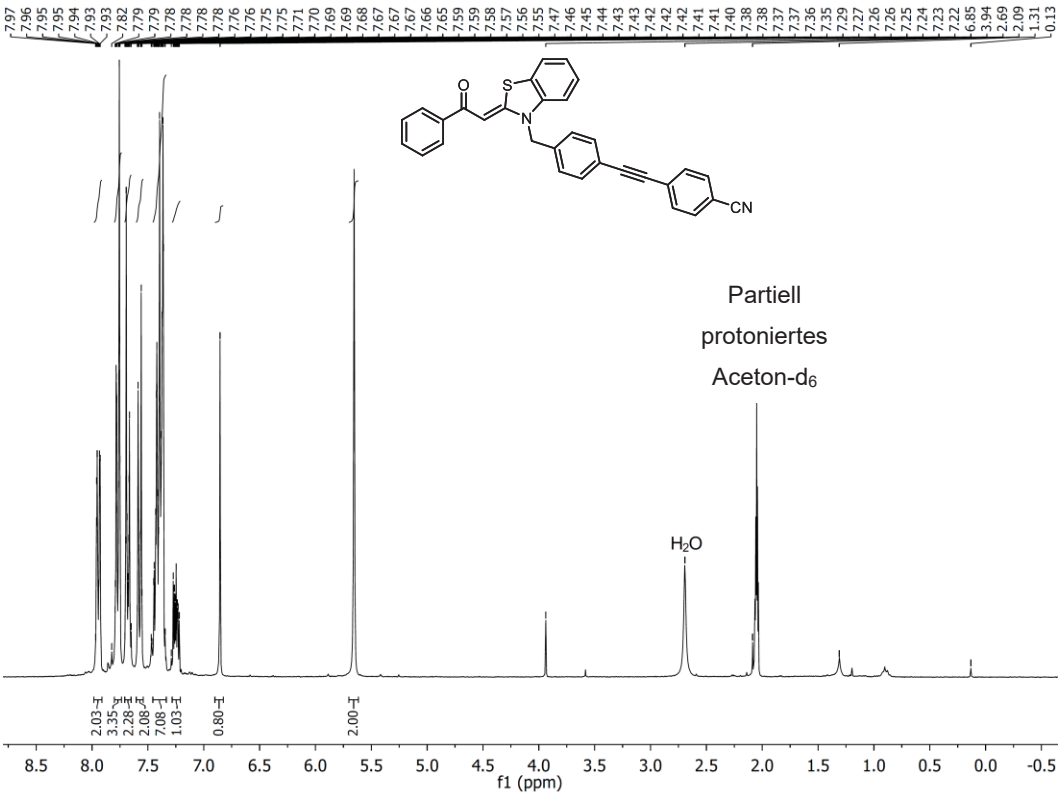
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(phenylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37h) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



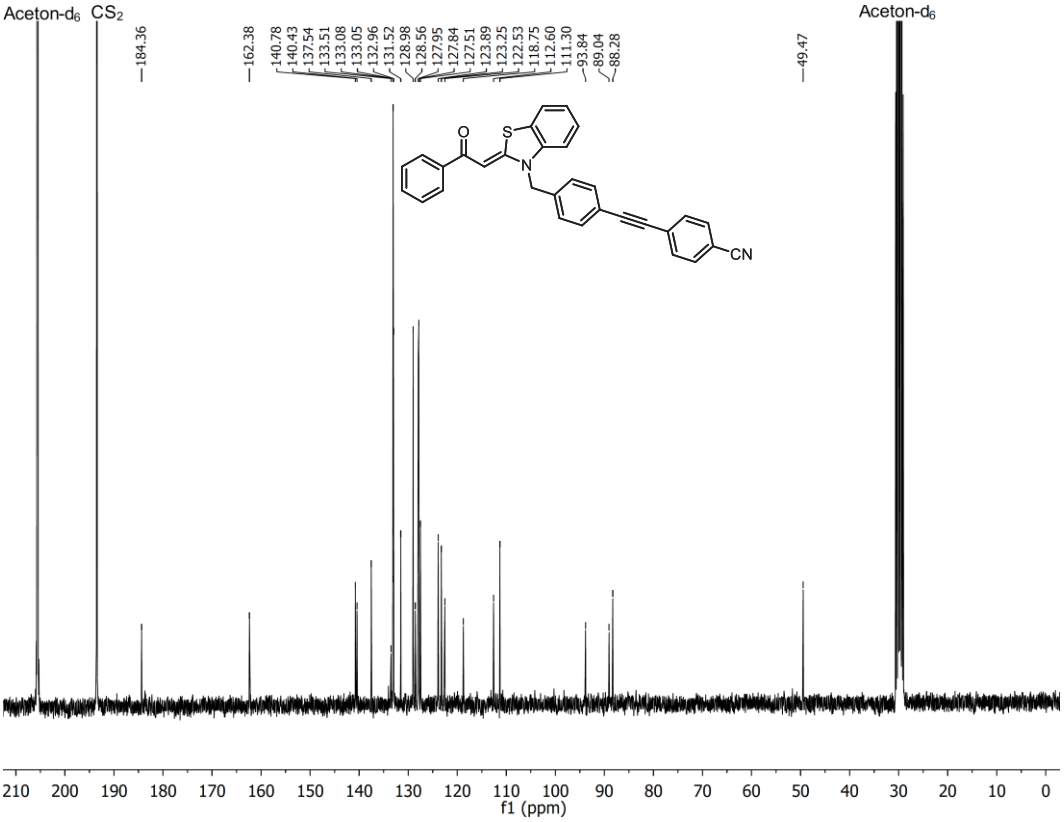
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(phenylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37h) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



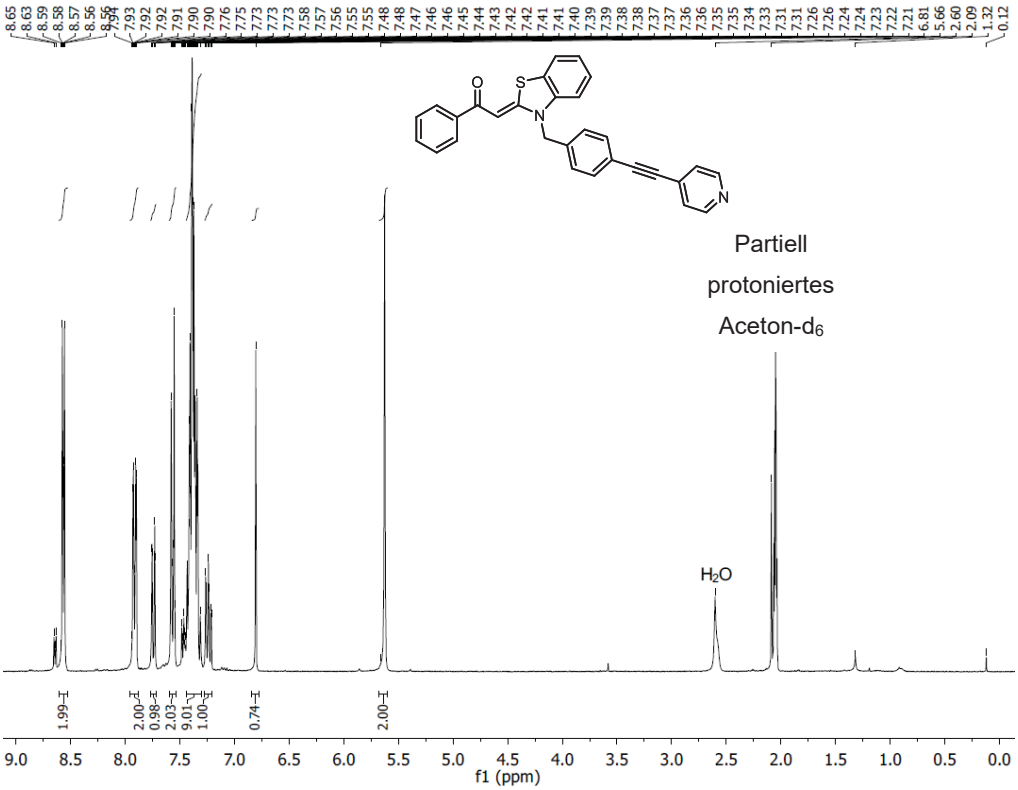
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-4-((4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)ethinyl)benzonitril (37i) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



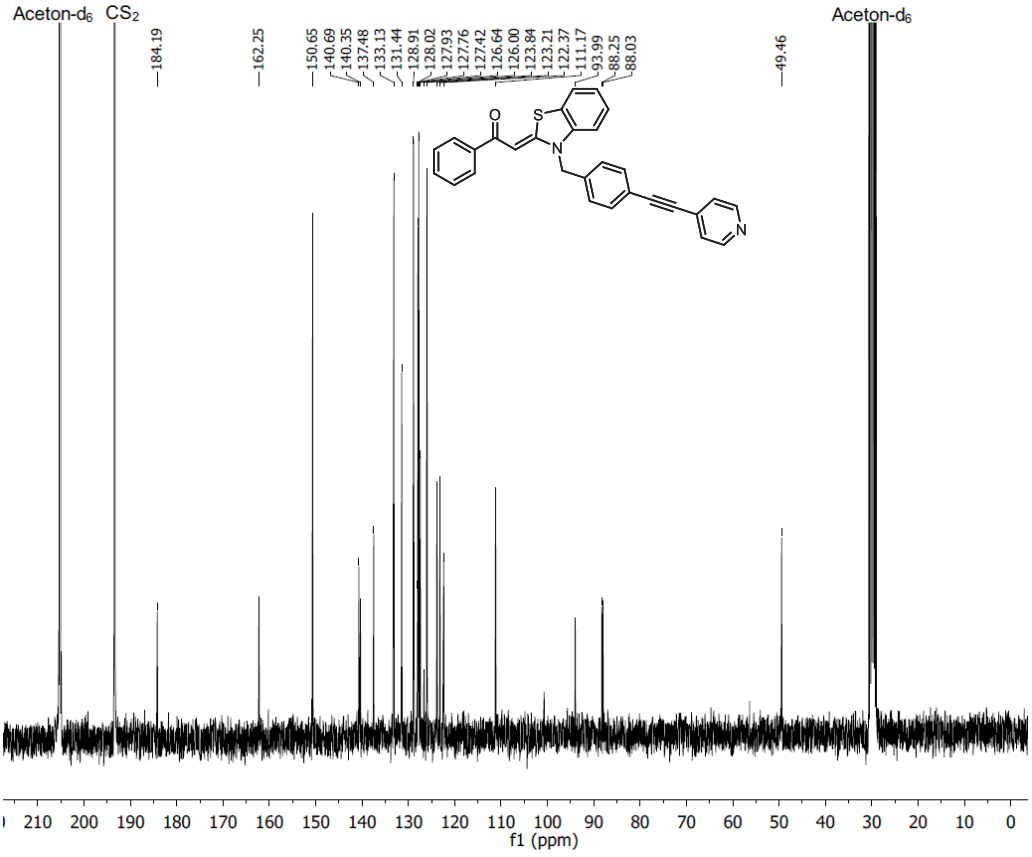
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-4-((4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)ethinyl)benzonitril (37i) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



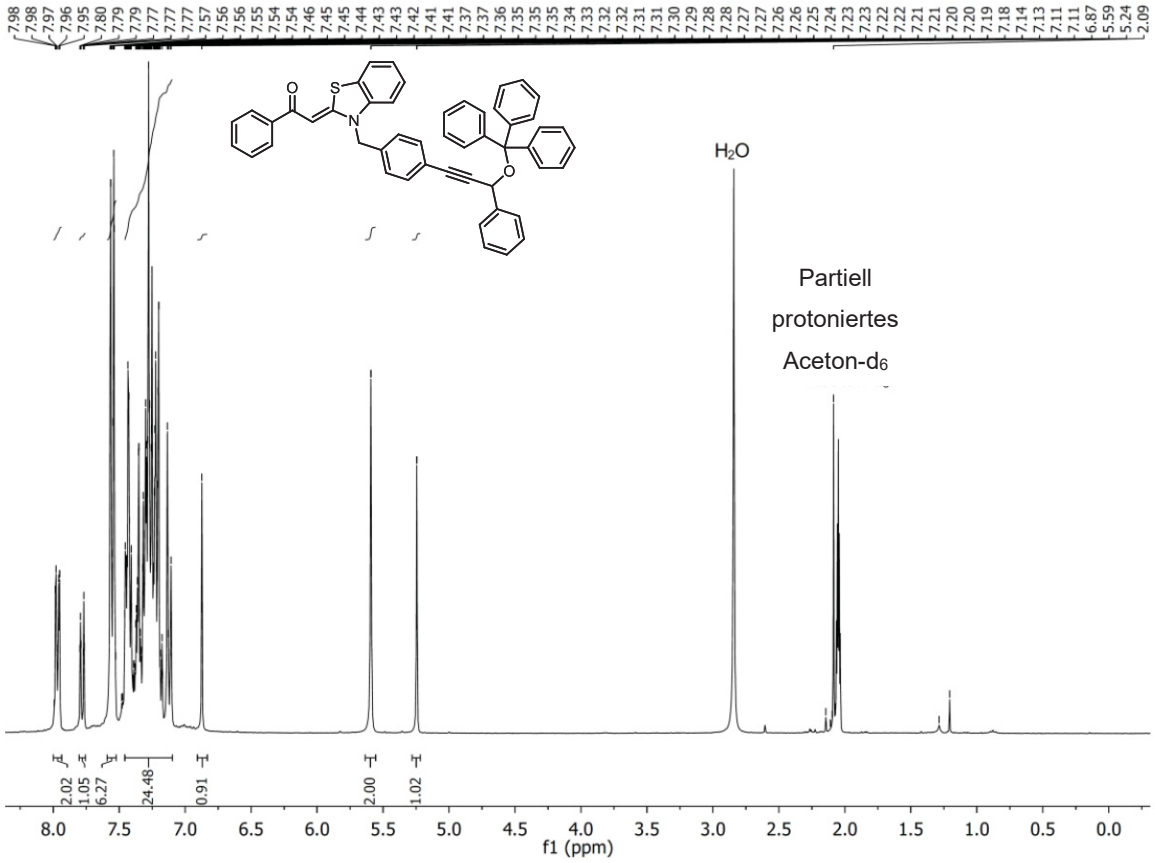
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(pyridin-4-ylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37j) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



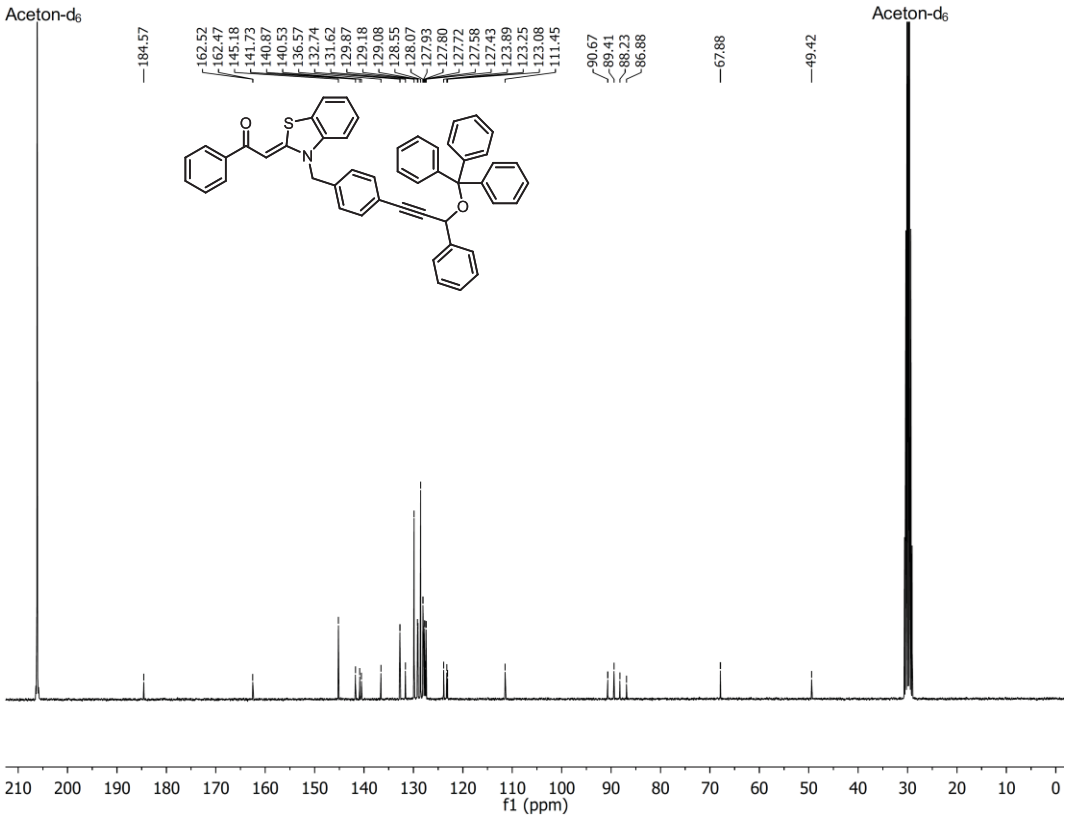
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(pyridin-4-ylethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37j) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



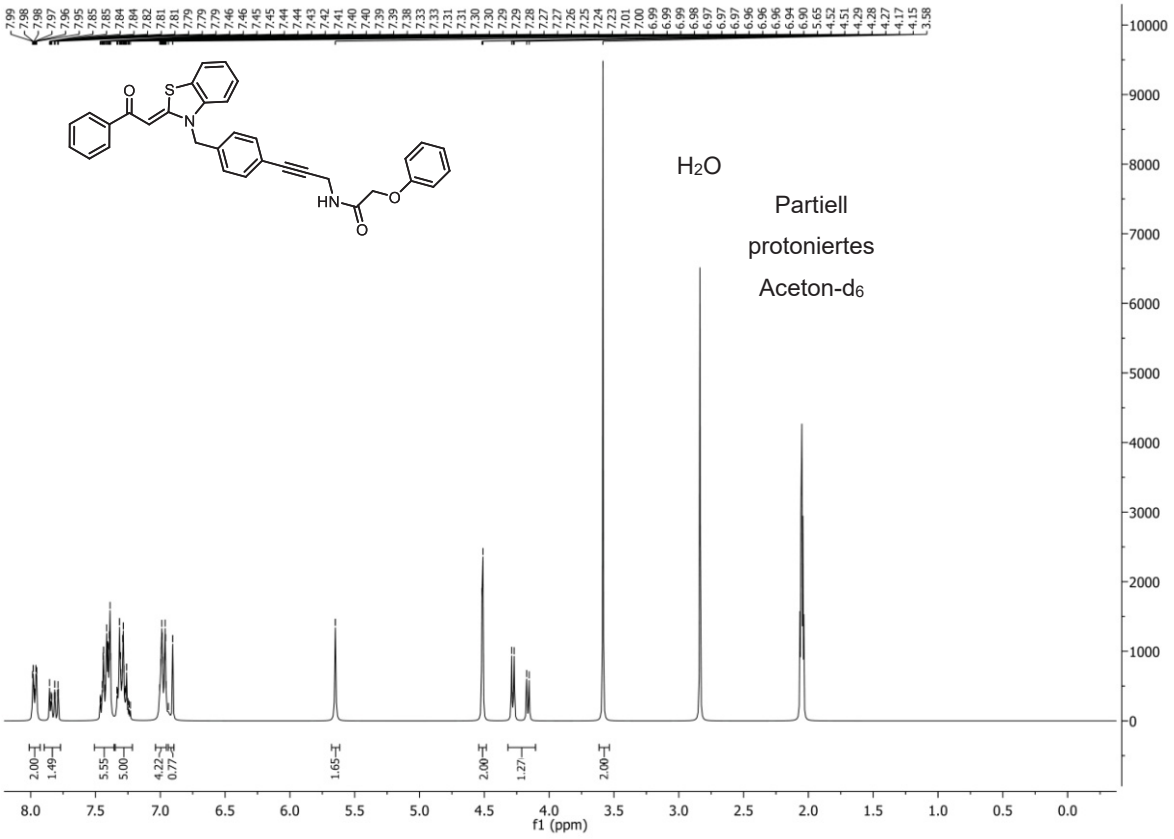
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(3-phenyl-3-(trityloxy)prop-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37k) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



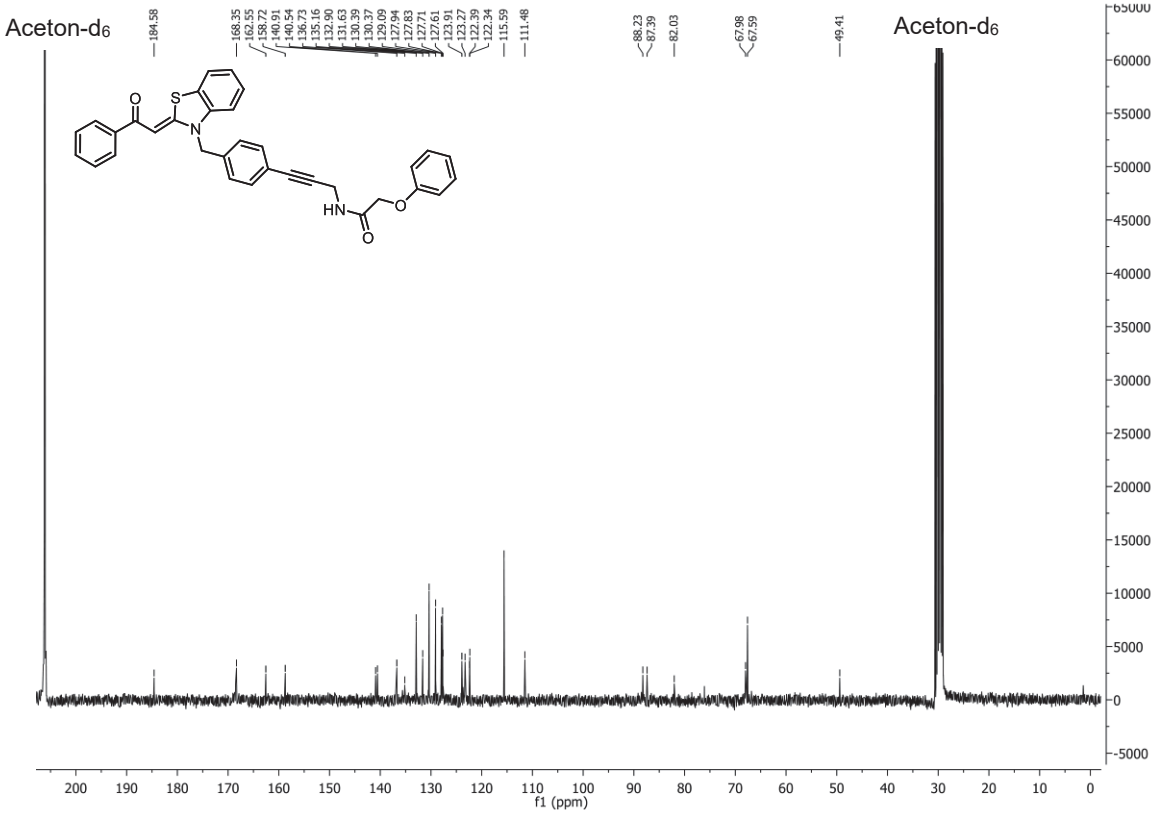
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-(3-phenyl-3-(trityloxy)prop-1-in-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37k) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



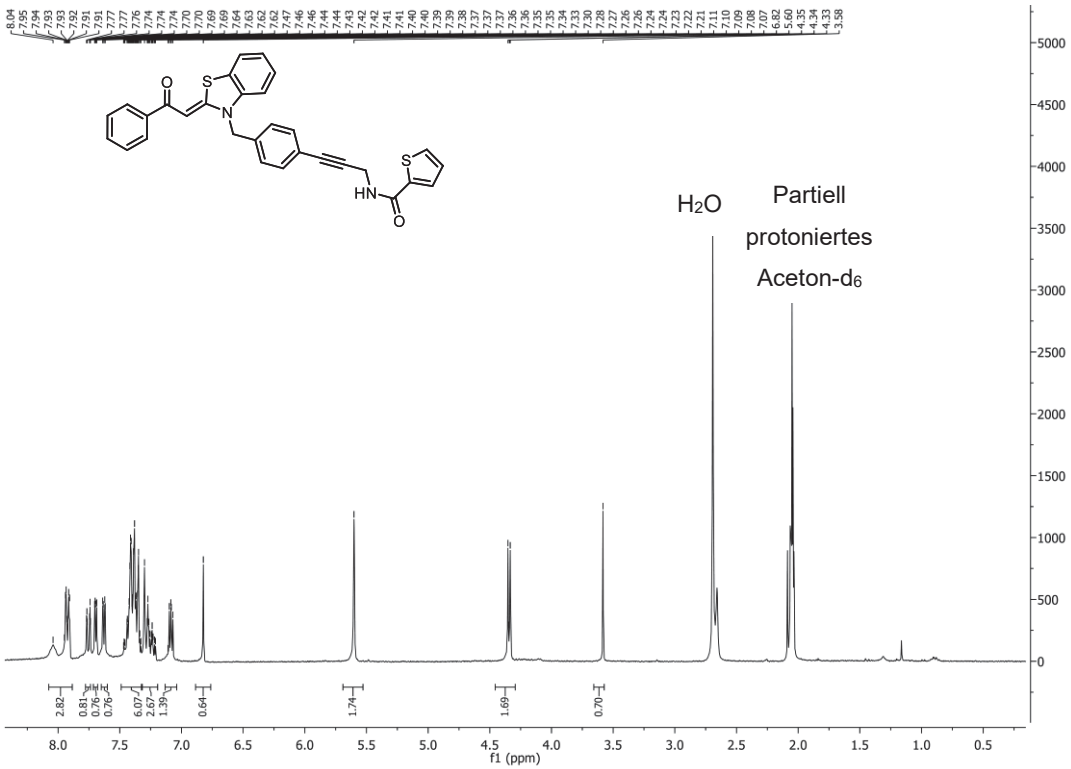
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-*N*-(3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)-2-phenoxyacetamid (37l) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



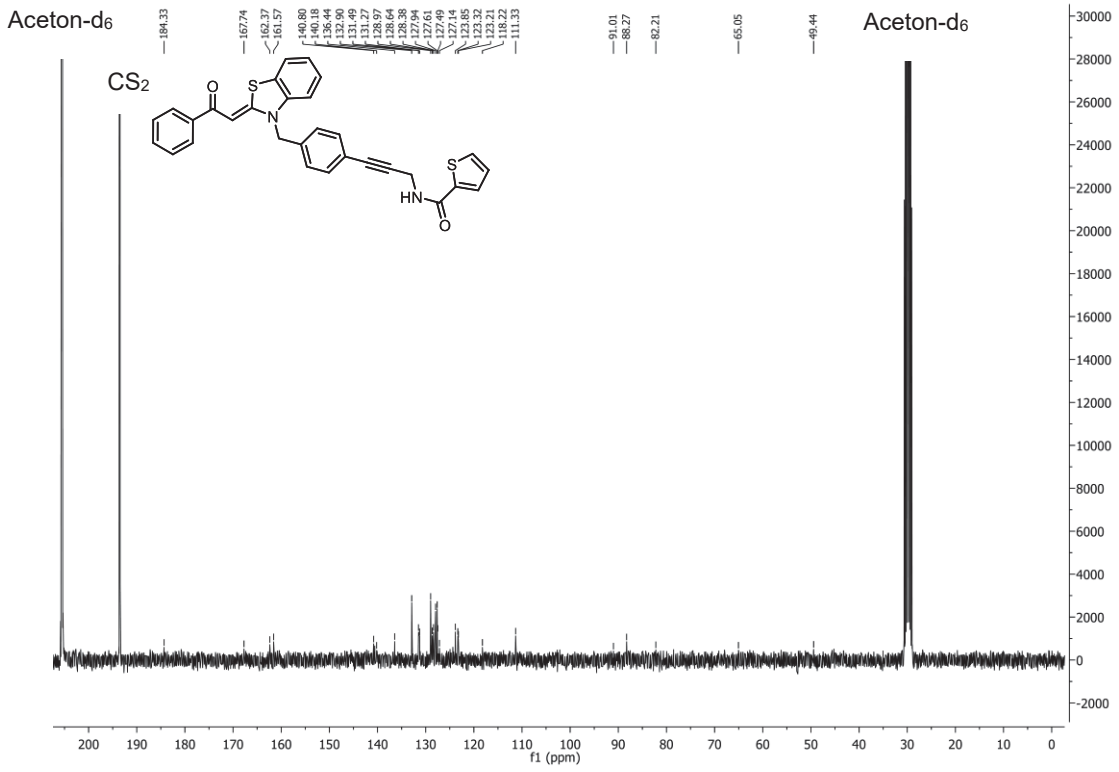
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-*N*-(3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)-2-phenoxyacetamid (37l) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



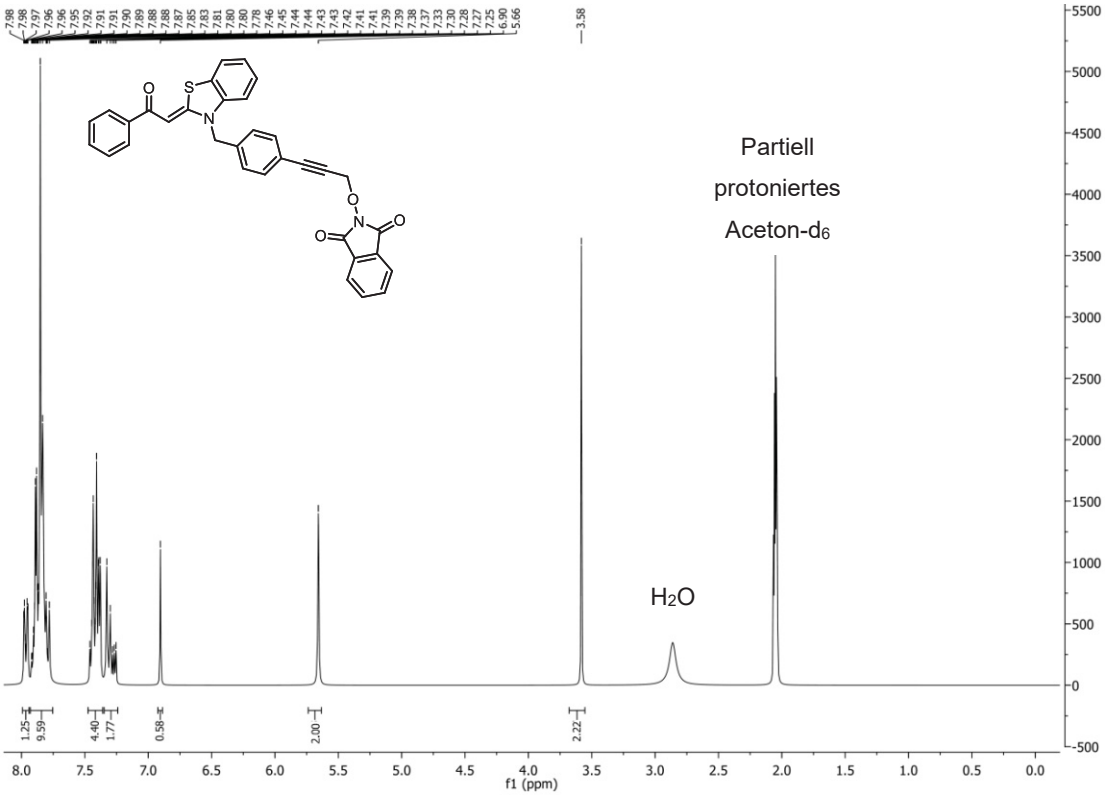
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-*N*-(3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)thiophen-2-carboxamid (37m) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



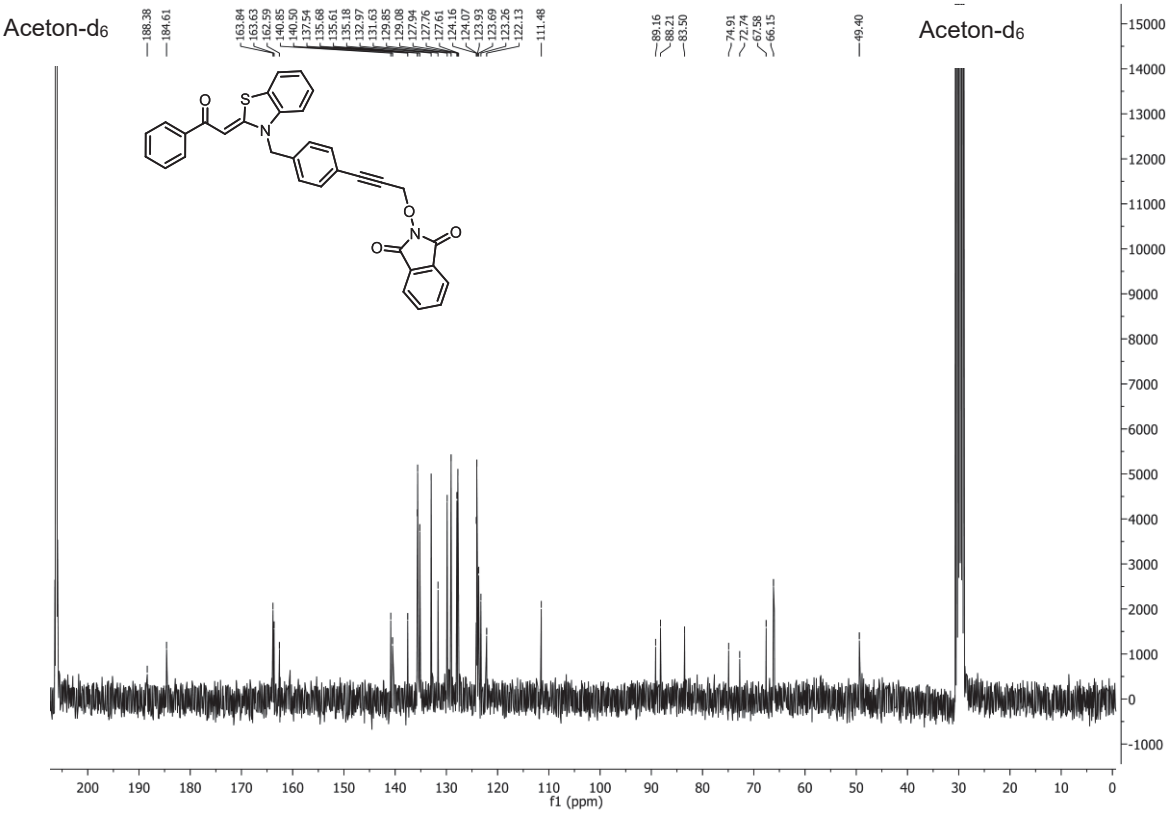
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-*N*-(3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)thiophen-2-carboxamid (37m) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



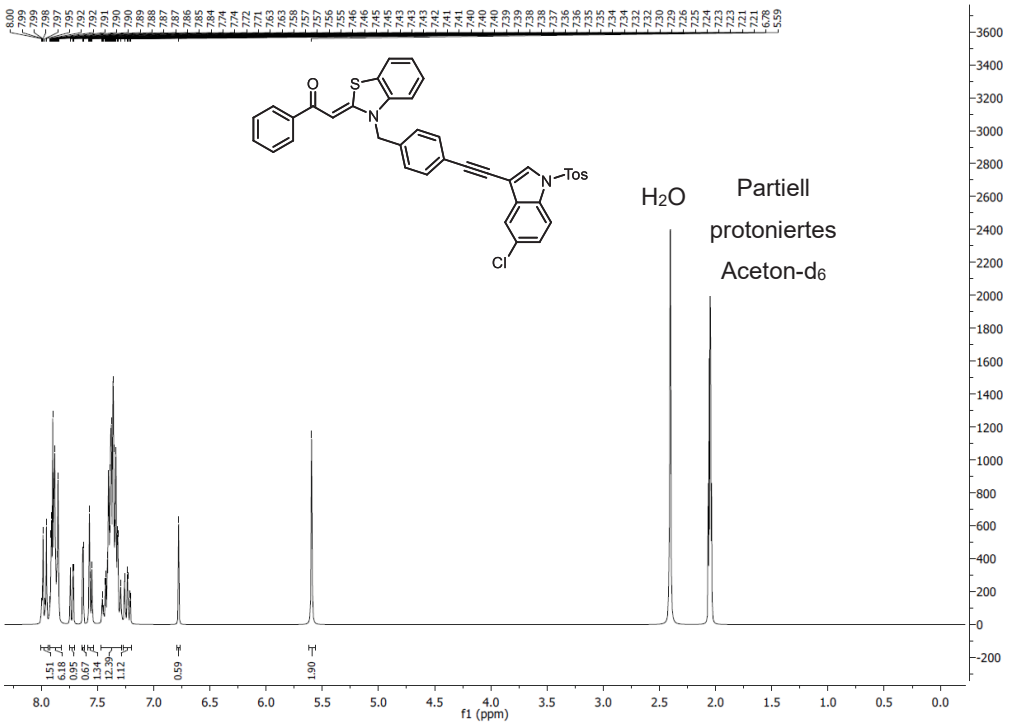
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-((3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)isoindolin-1,3-dion (37n) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



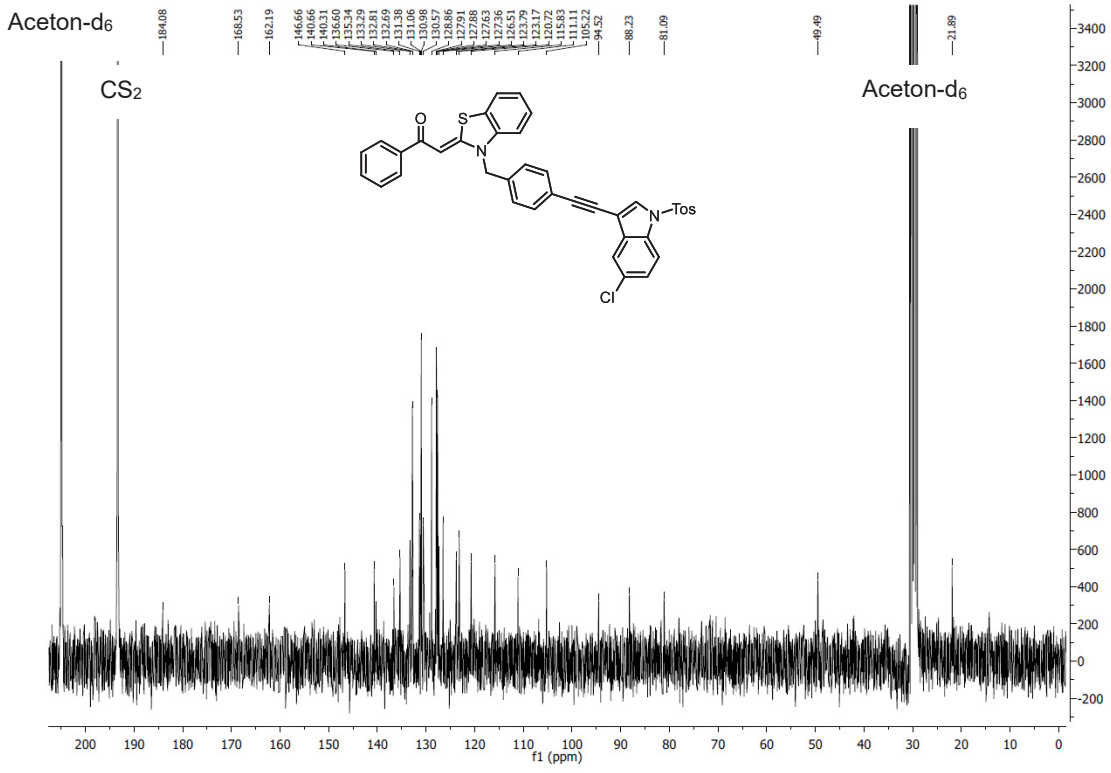
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-((3-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)prop-2-in-1-yl)oxy)isoindolin-1,3-dion (37n) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



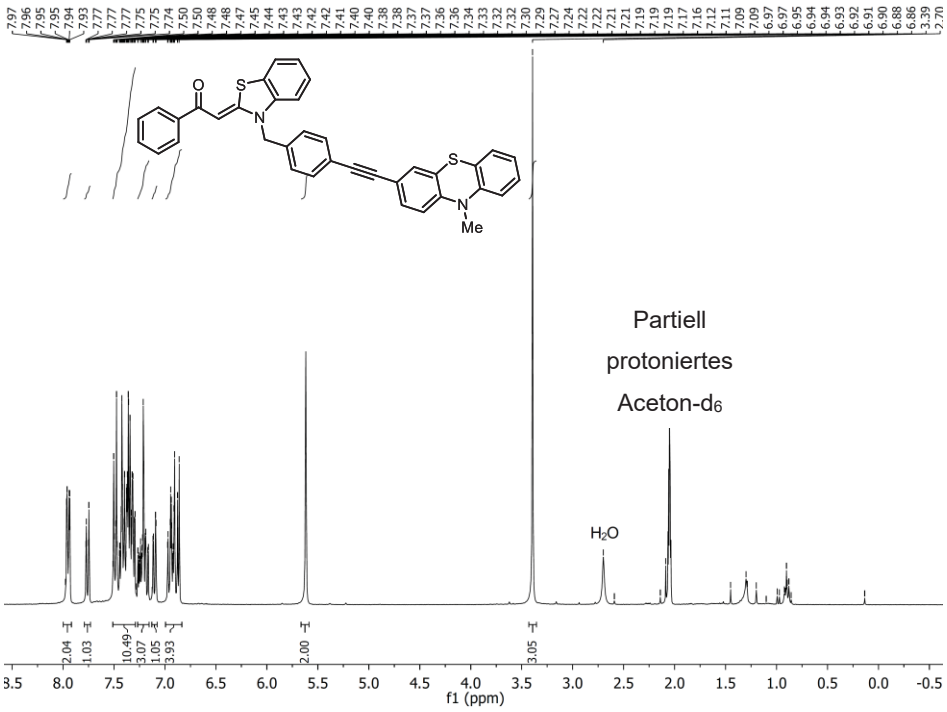
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((5-Chlor-1-tosyl-1*H*-indol-3-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37o) (Aceton-d_6/CS_2 5:2, 300 MHz, 298 K)



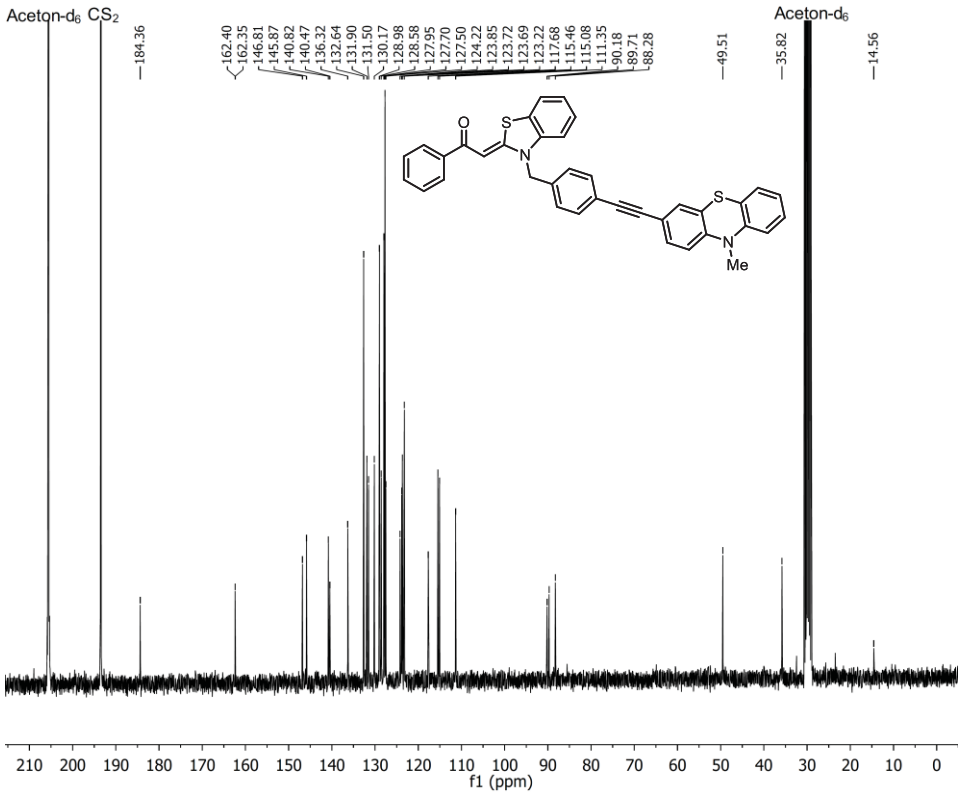
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((5-Chlor-1-tosyl-1*H*-indol-3-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37o) (Aceton-d_6/CS_2 5:2, 75 MHz, 298 K)



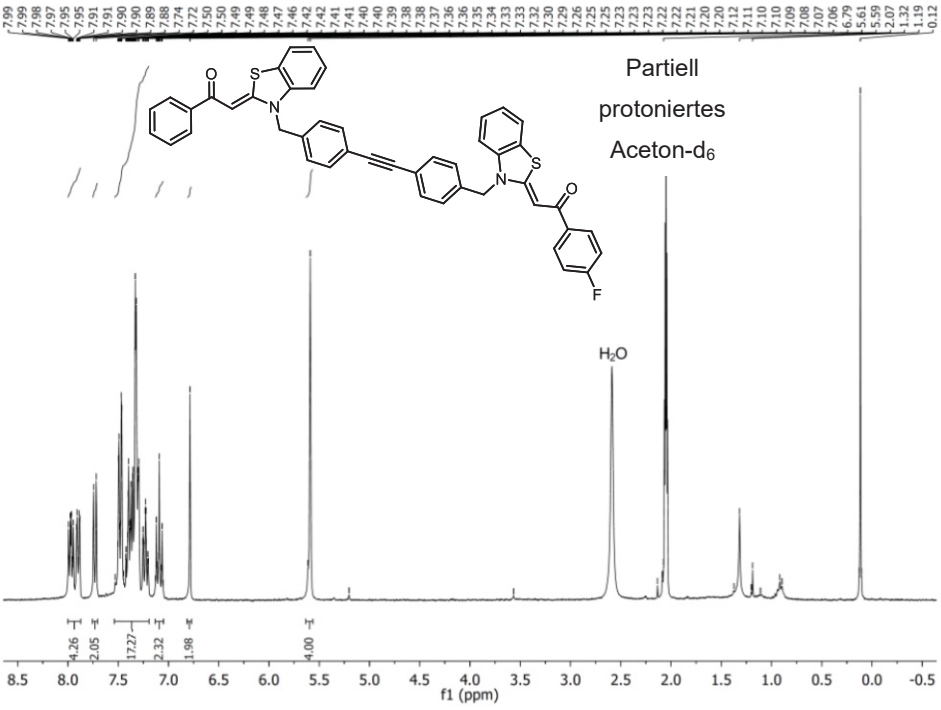
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37p) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



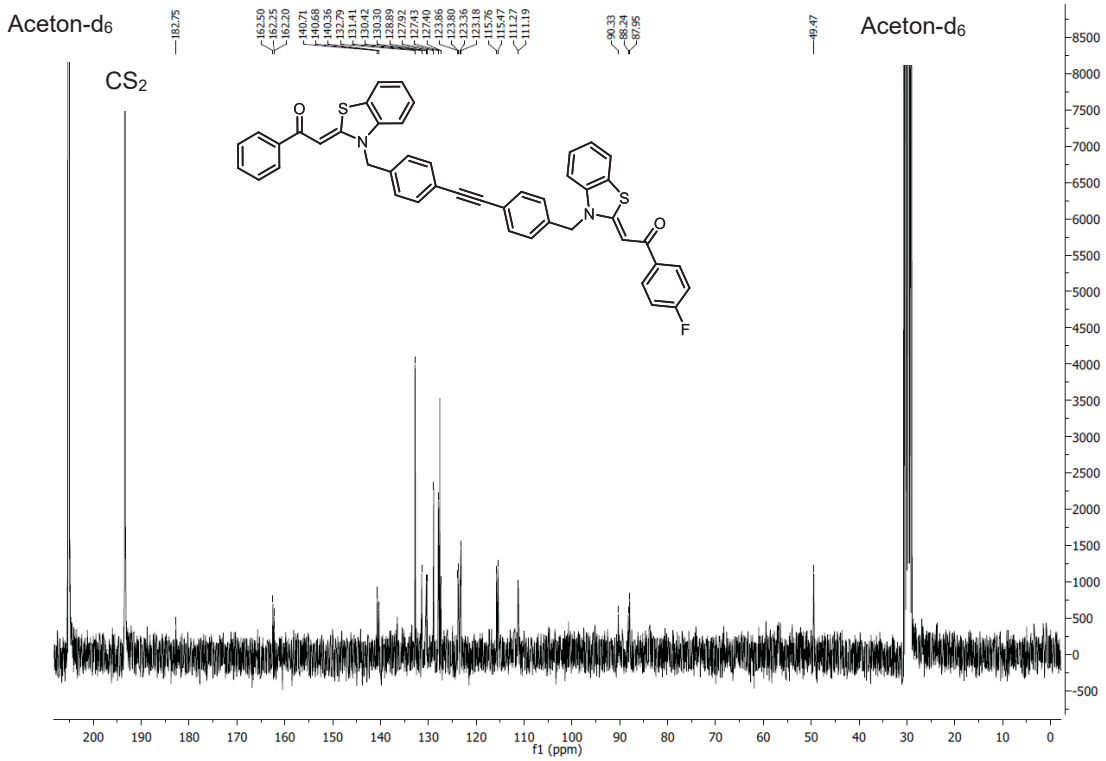
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((10-Methyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37p) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



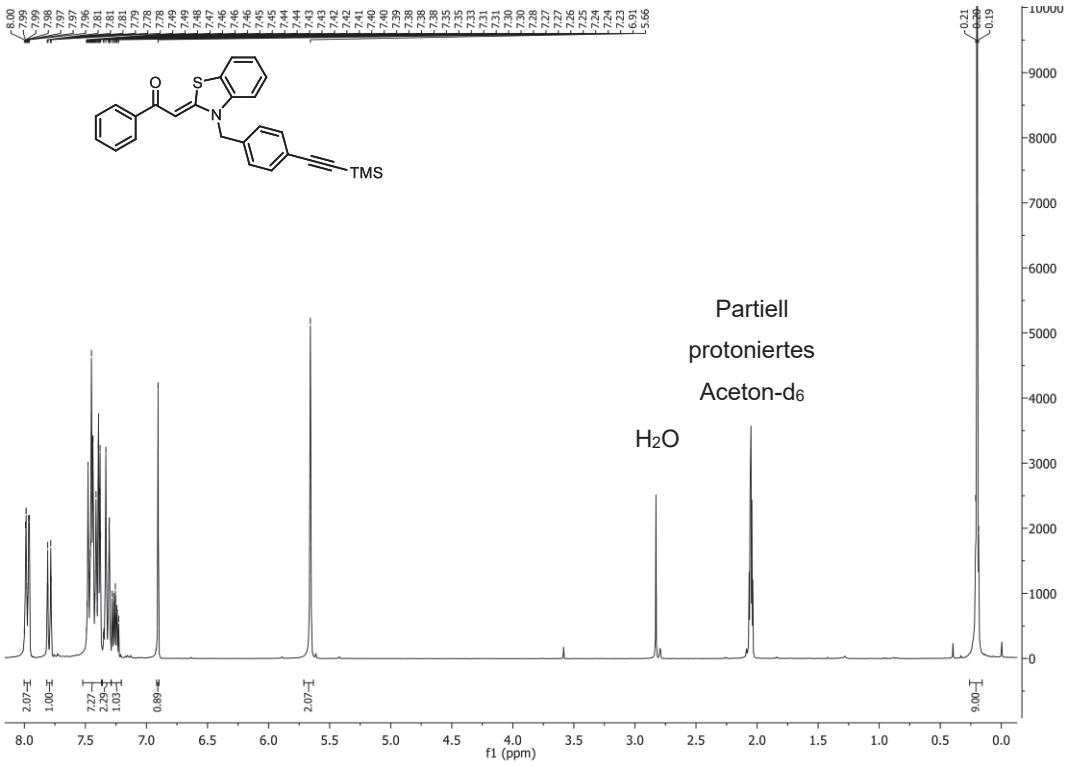
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-(4-((4-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37q) (Aceton-d_6/CS_2 5:2, 300 MHz, 298 K)



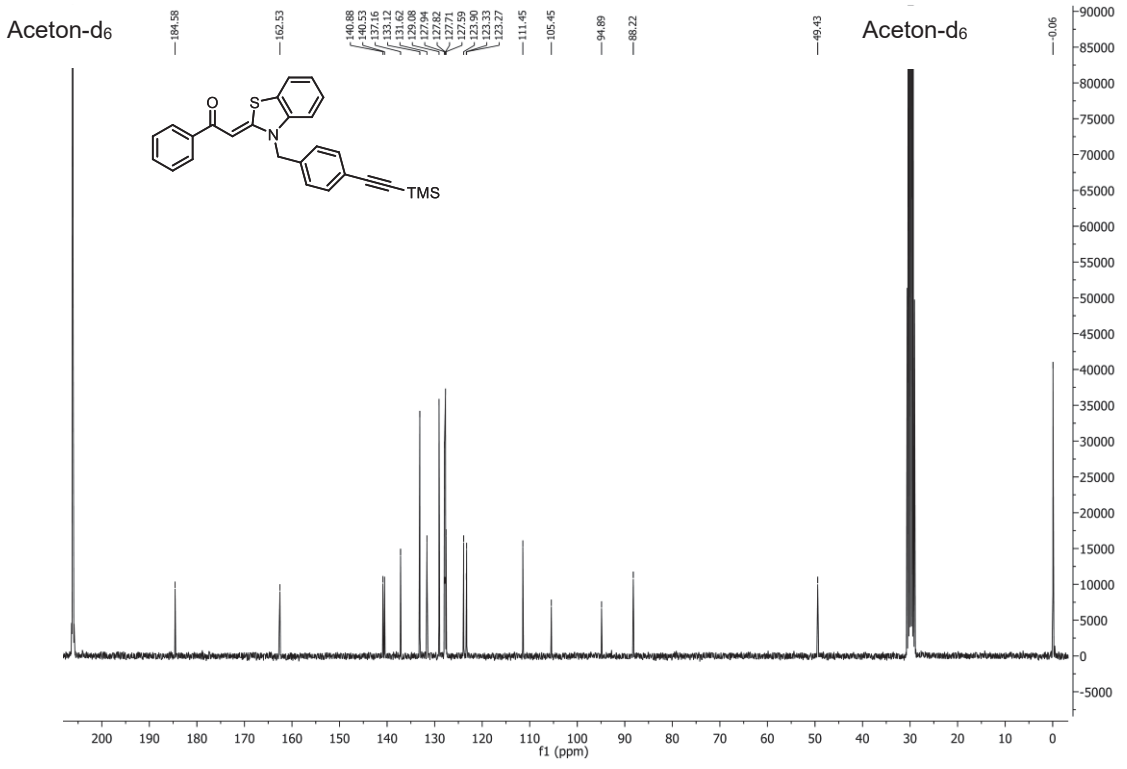
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-(4-((4-(((*Z*)-2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37q) (Aceton-d_6/CS_2 5:2, 75 MHz, 298 K)



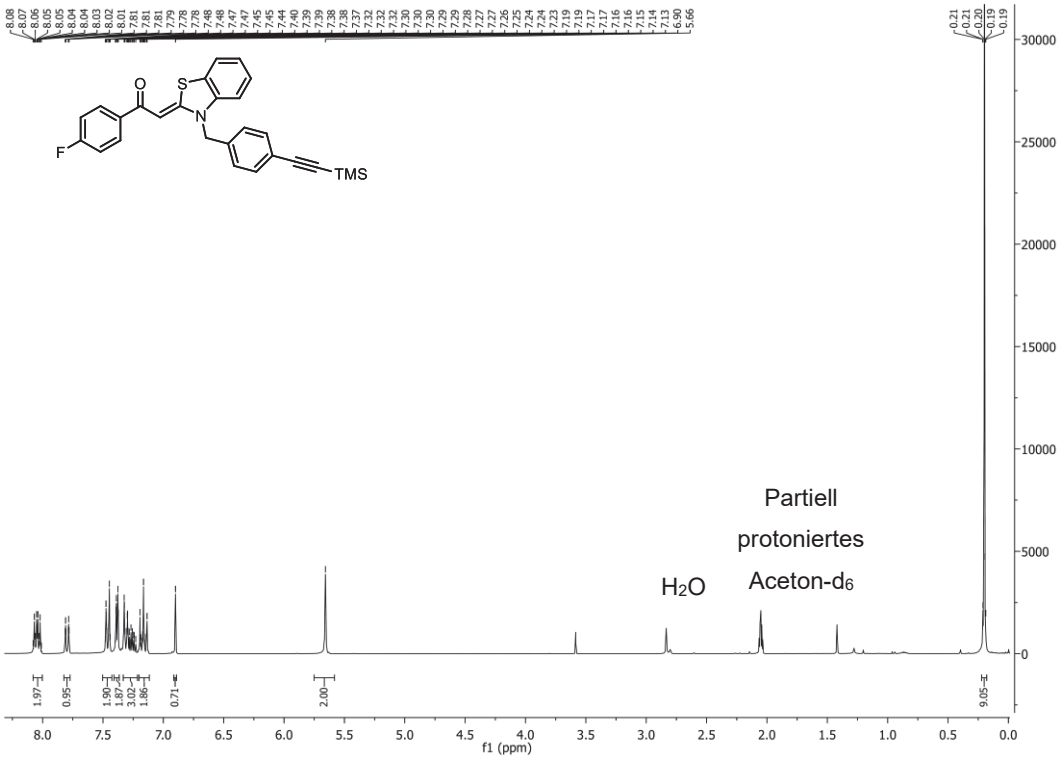
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37r) (300 MHz, Aceton-d$_6$, 293 K)



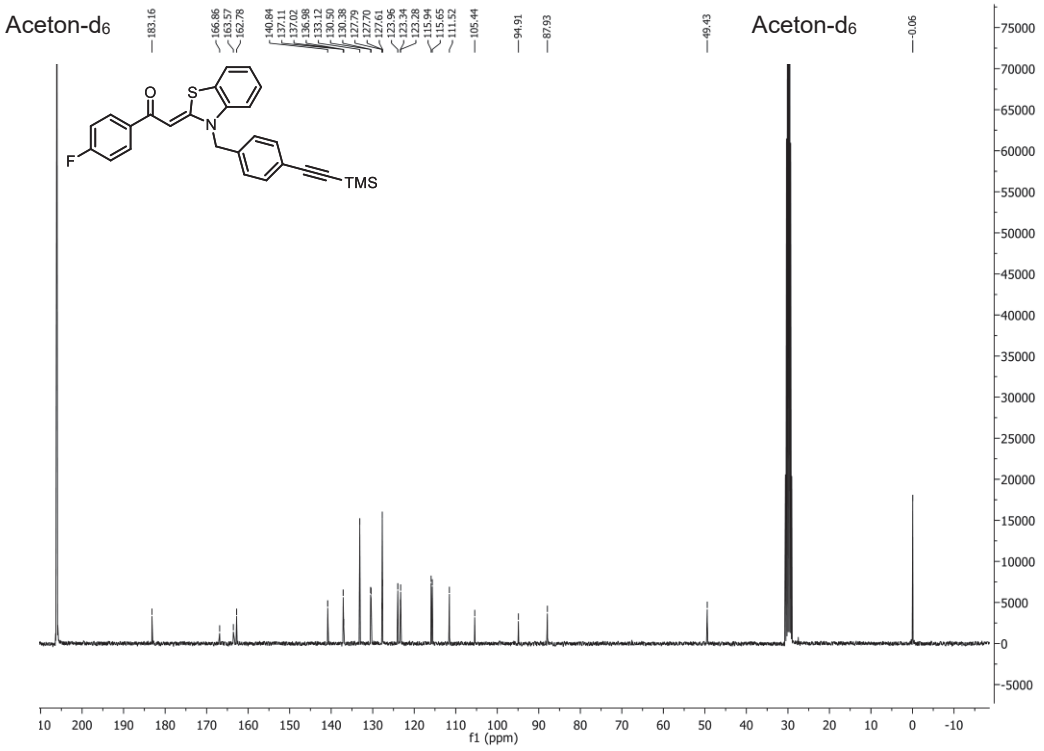
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-Phenyl-2-(3-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37r) (75 MHz, Aceton-d$_6$, 293 K)



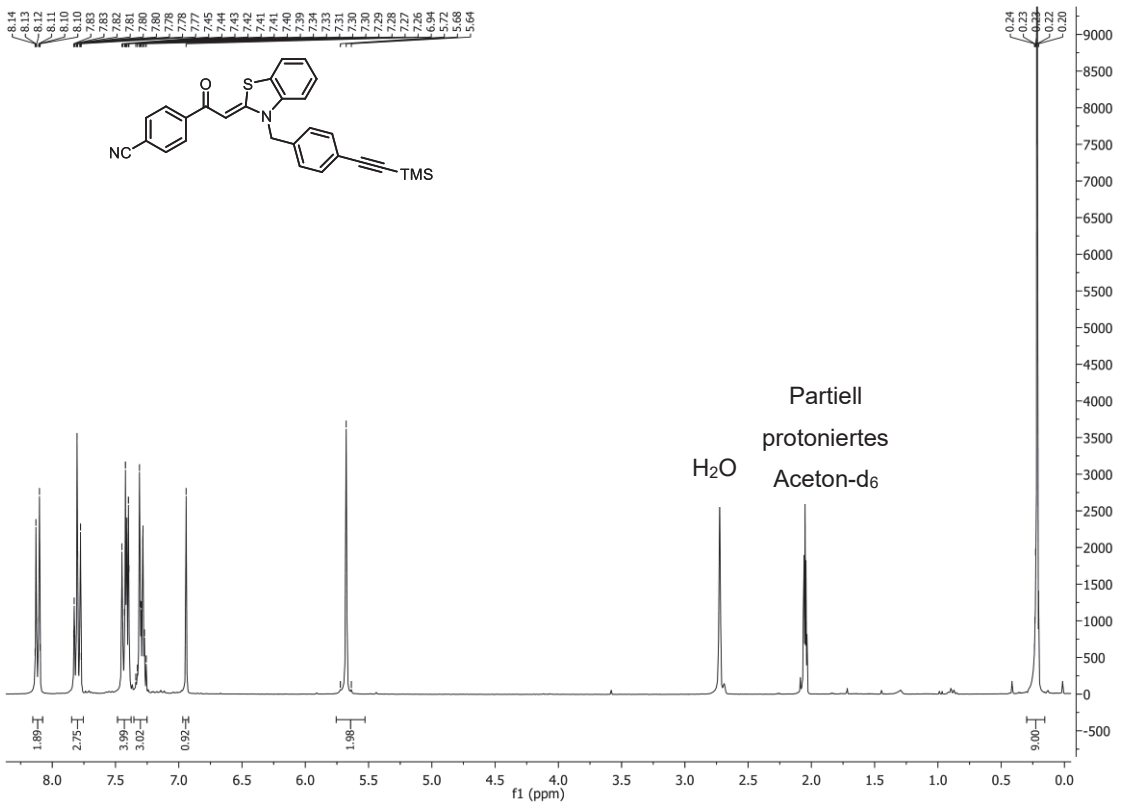
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37s) (300 MHz, Aceton-d$_6$, 293 K)



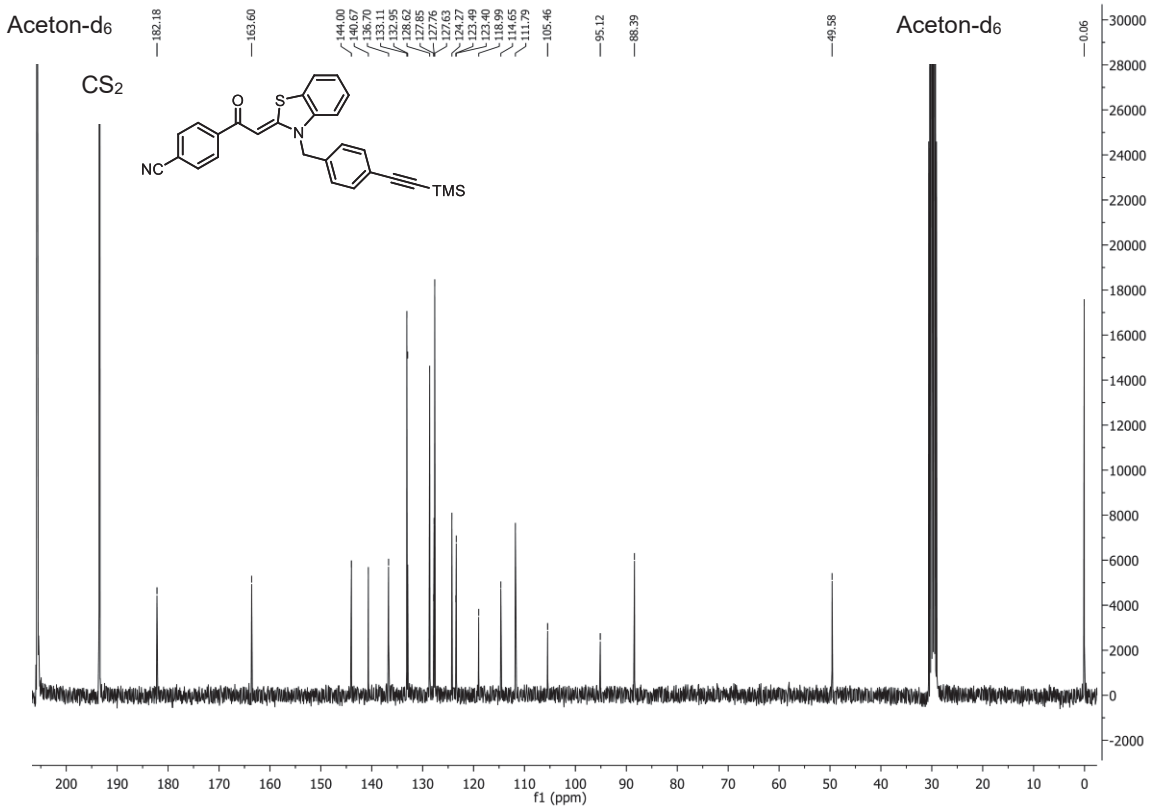
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-Fluorphenyl)-2-(3-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)ethan-1-on (37s) (75 MHz, Aceton-d$_6$, 293 K)



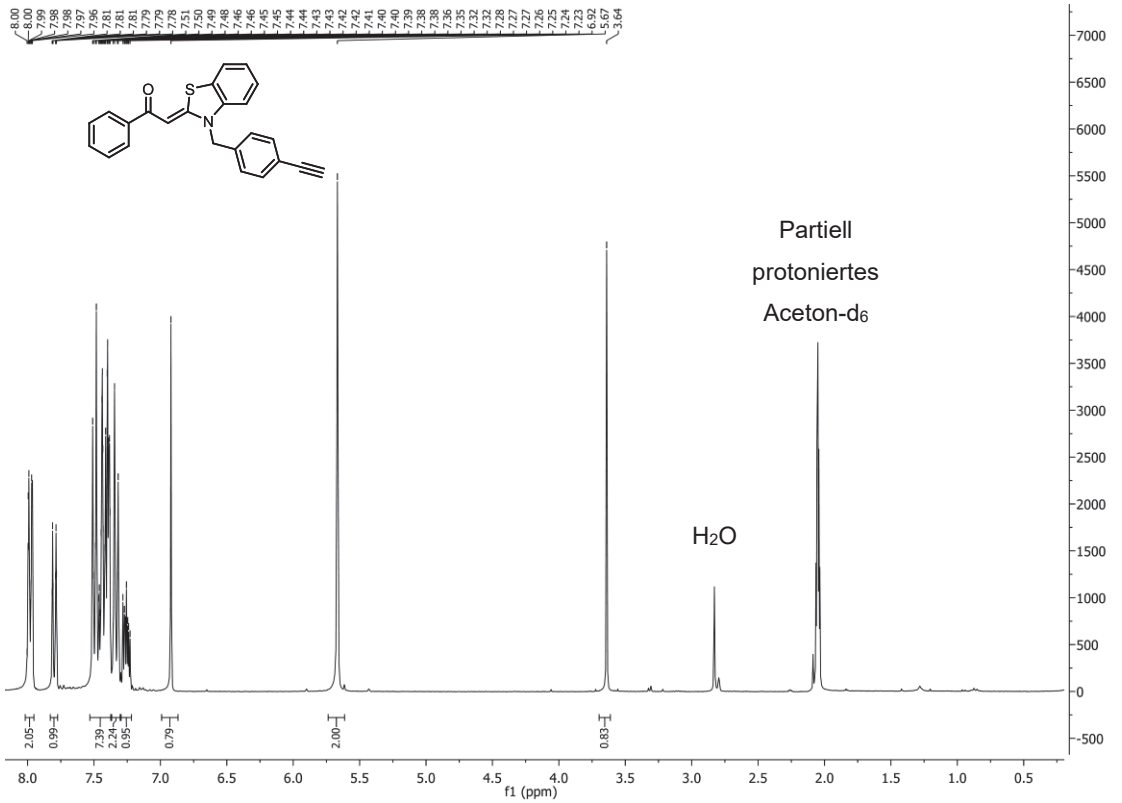
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-4-(2-(3-(4-((Trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (37t) (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1, 293 K)



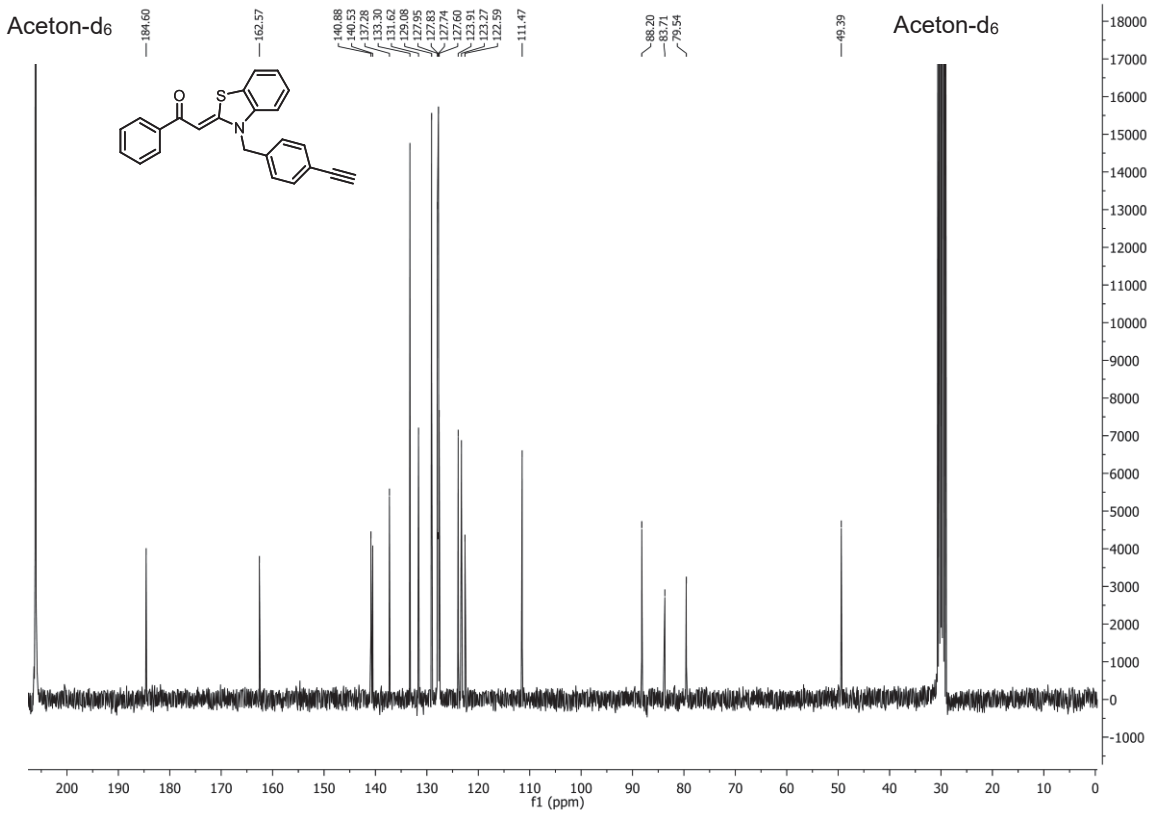
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-4-(2-(3-(4-((Trimethylsilyl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (37t) (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1, 293 K)



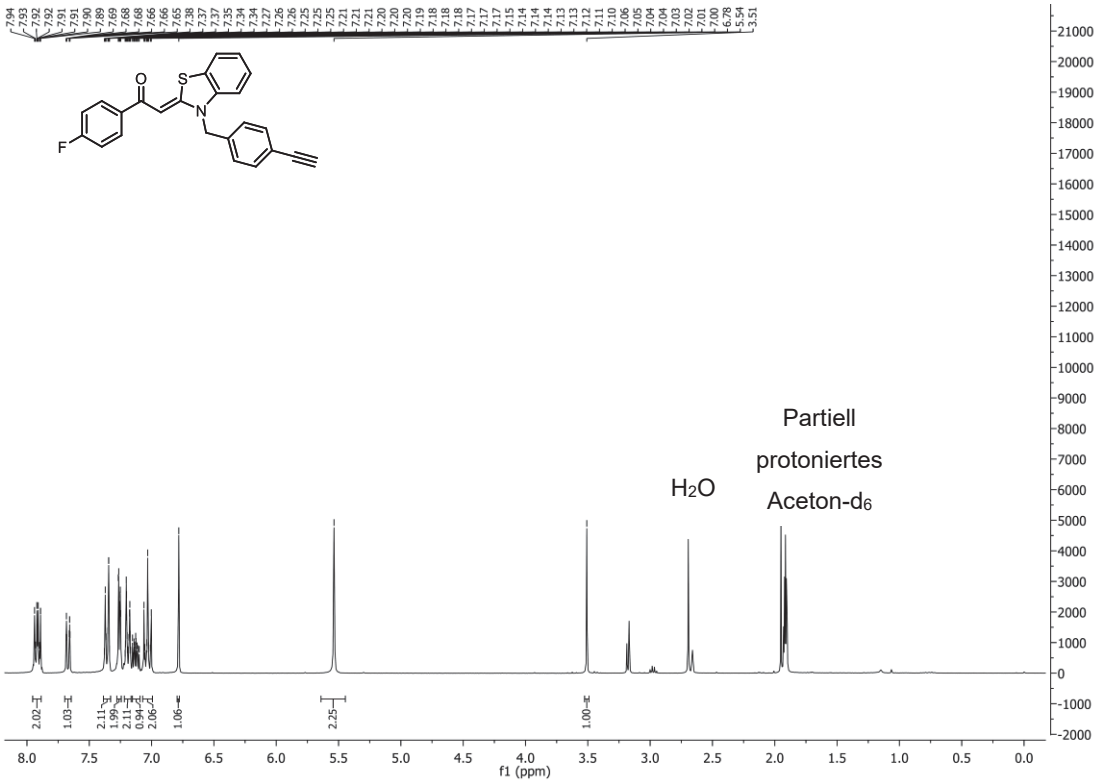
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37u) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



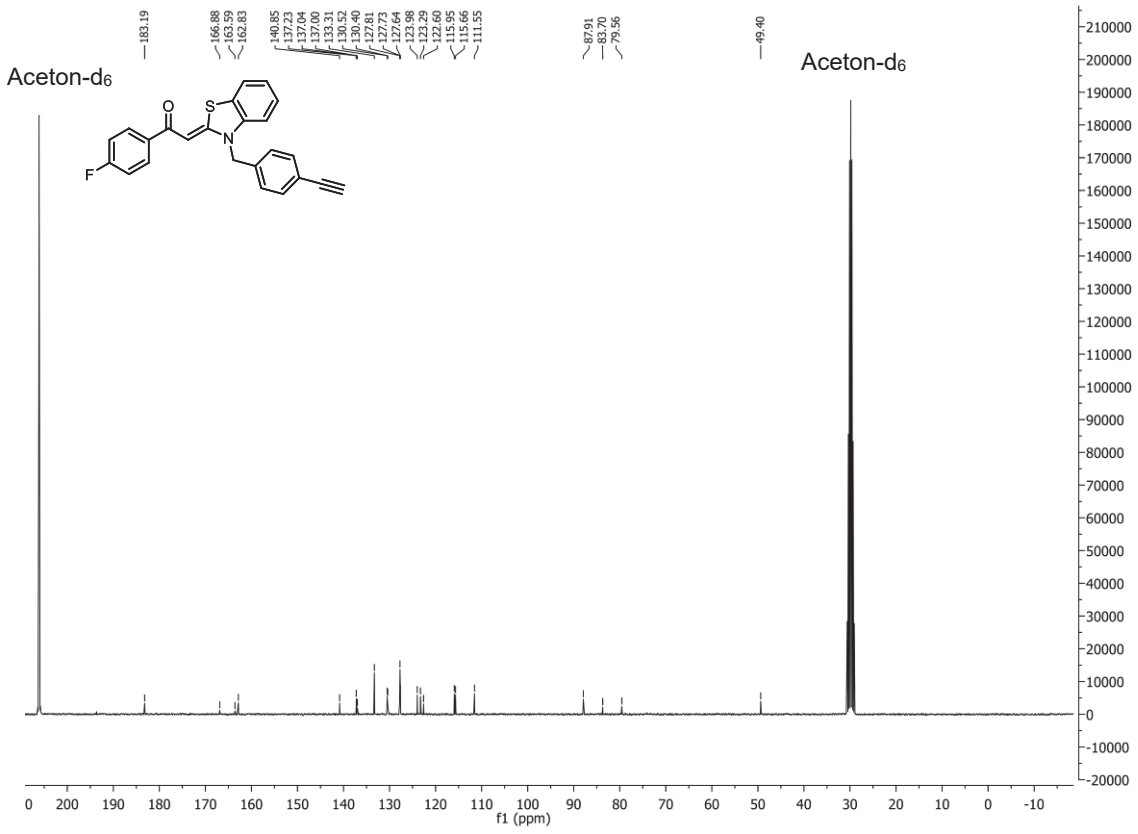
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (37u) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



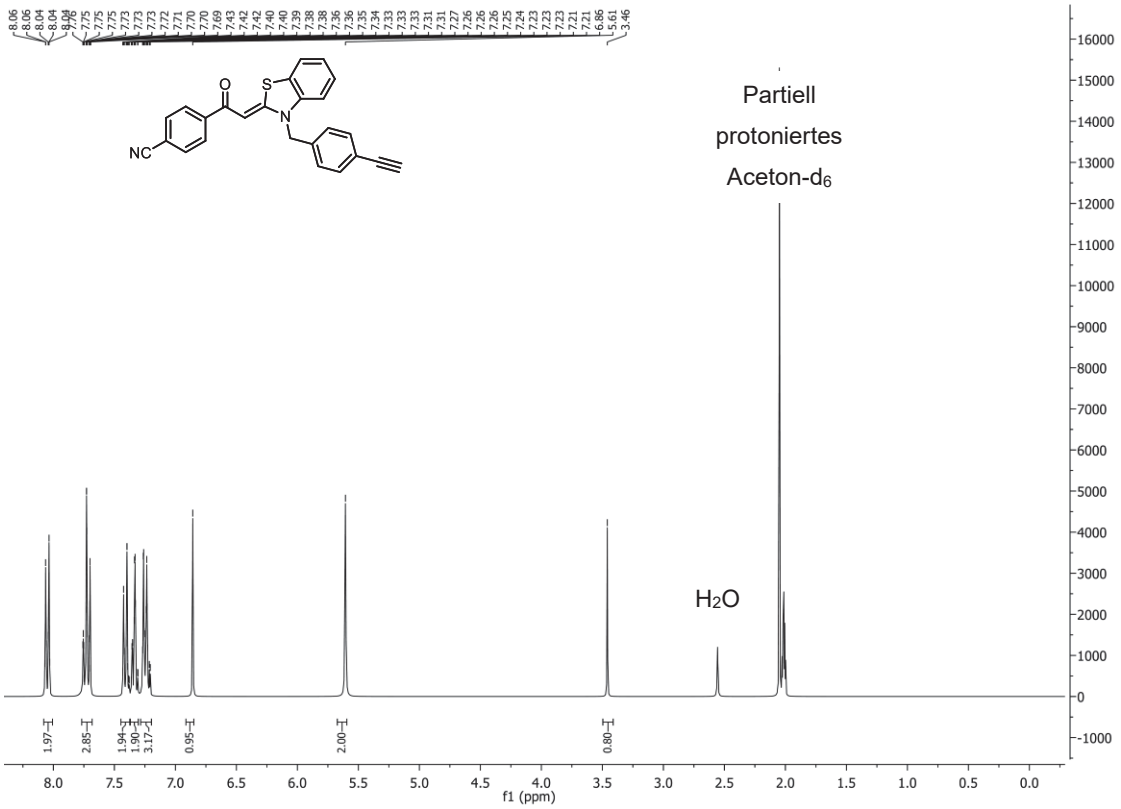
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluorphenyl)ethan-1-on (37v) (300 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



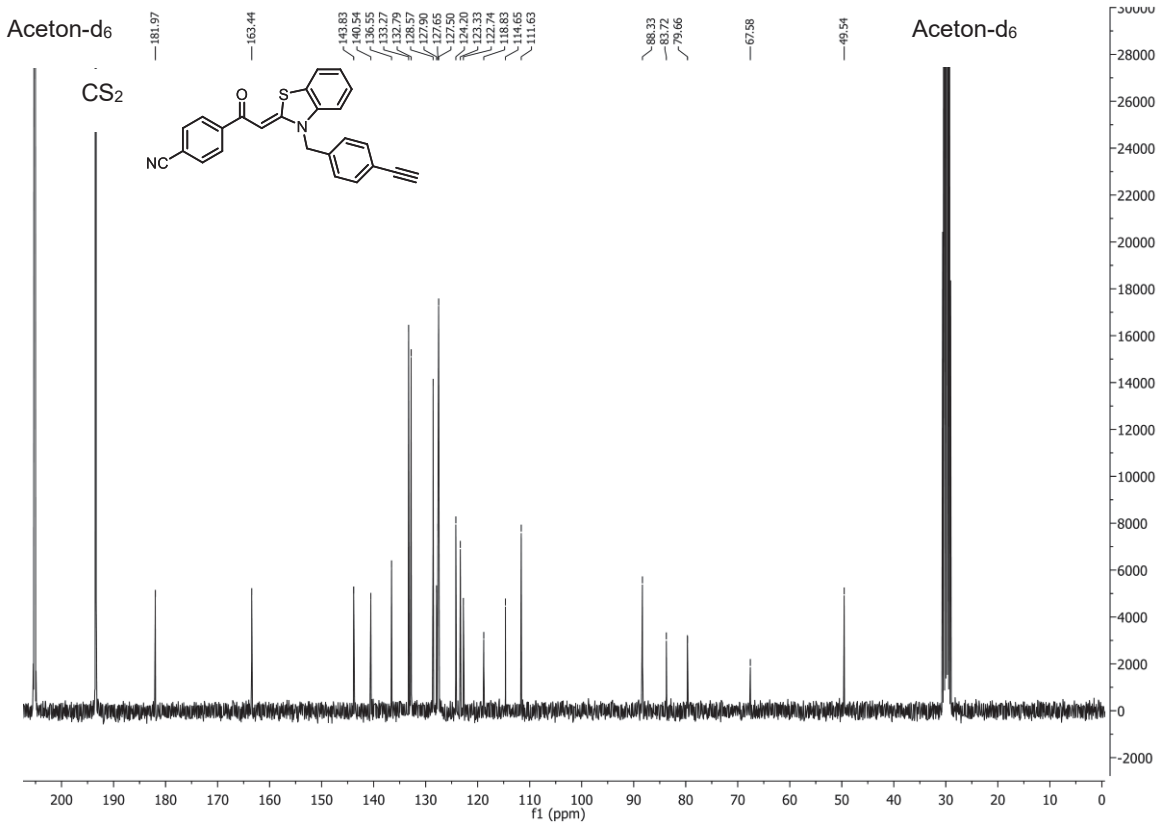
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluorphenyl)ethan-1-on (37v) (75 MHz, Aceton-d_6, 293 K)



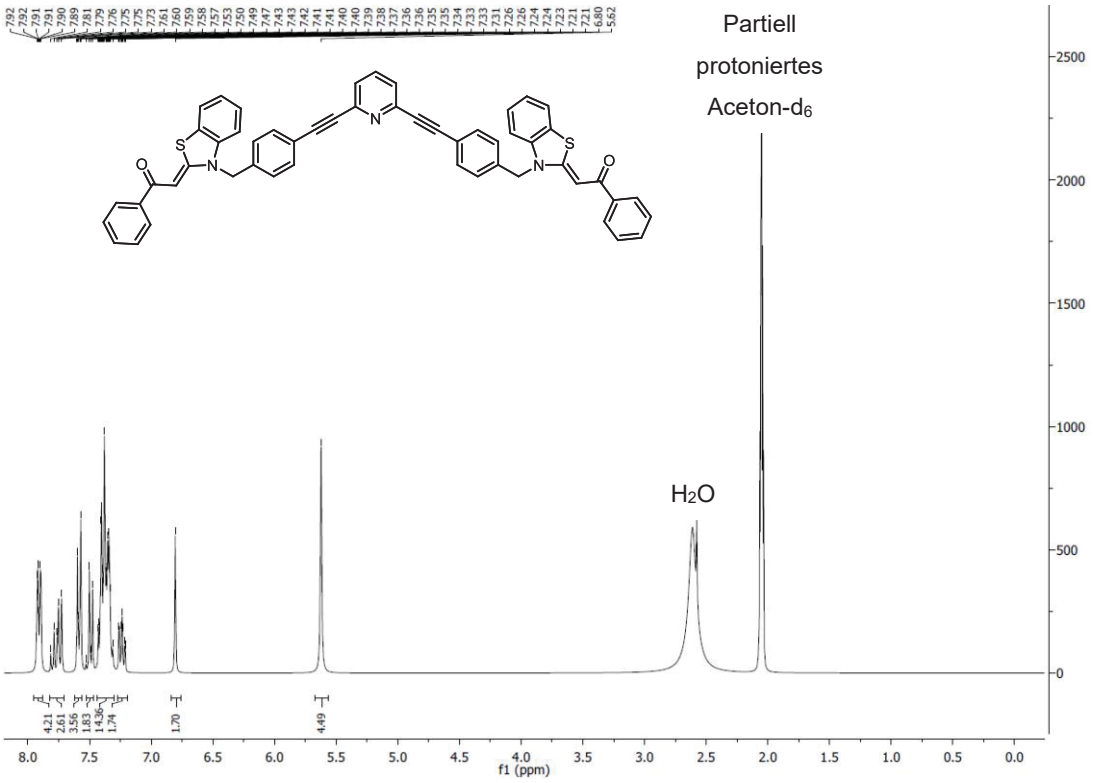
^{1}H-NMR-Spektrum ((*Z*)-4-(2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (37w) (300 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1, 293 K)



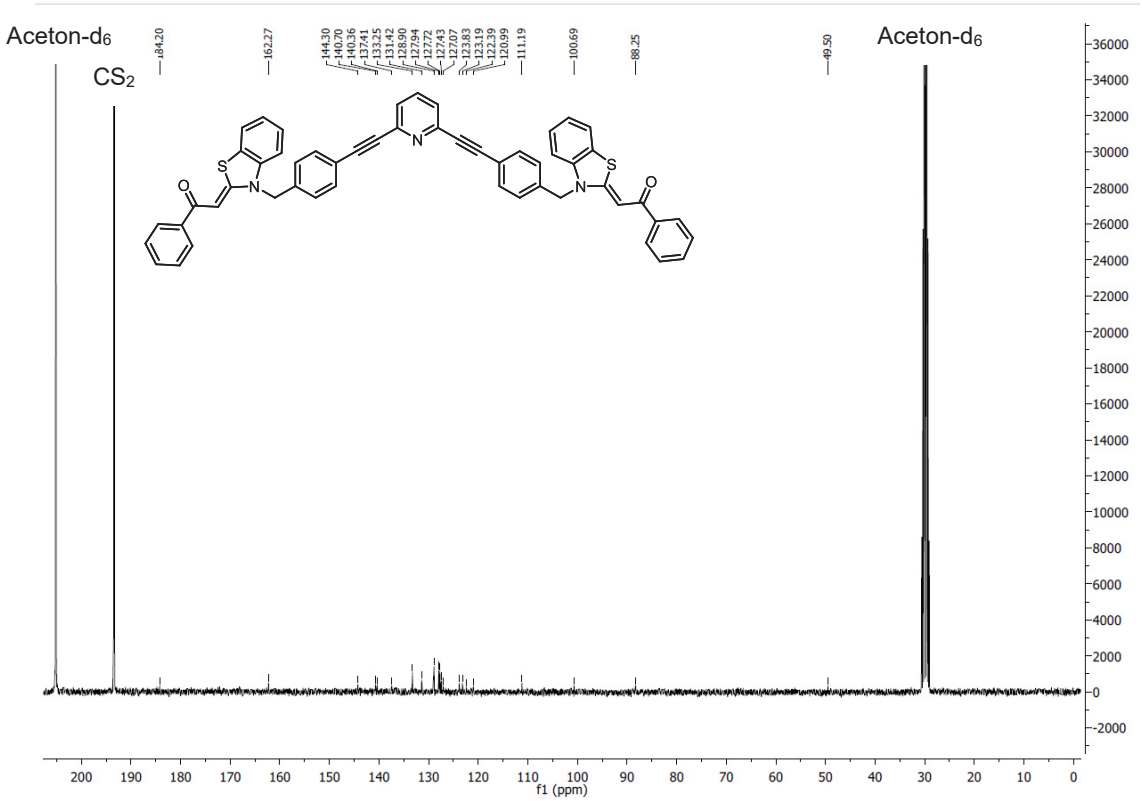
^{13}C-NMR-Spektrum ((*Z*)-4-(2-(3-(4-Ethinylbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)acetyl)benzonitril (37w) (75 MHz, Aceton-d_6/CS_2 5:1, 293 K)



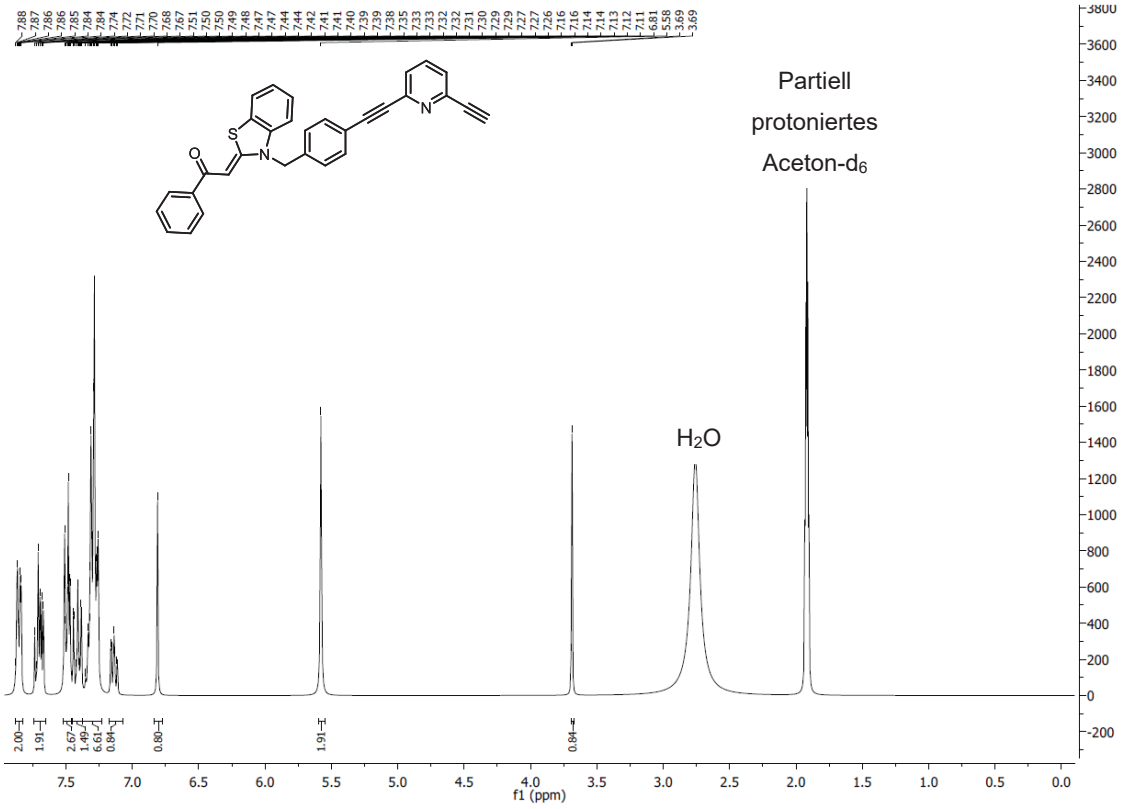
^{1}H-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-2,2'-((((Pyridin-2,6-diylbis(ethin-2,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-phenylethan-1-on) (38a) (Aceton-d_6/CS_2 5:2, 300 MHz, 298 K)



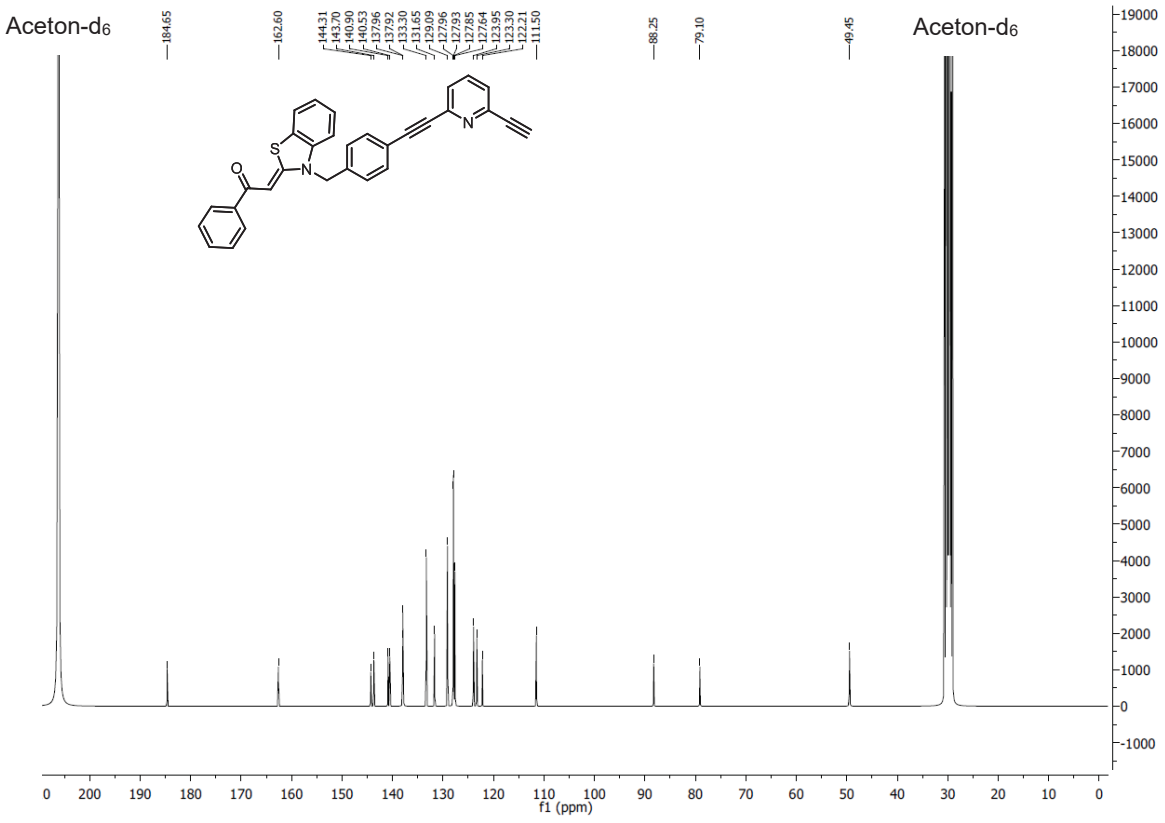
^{13}C-NMR-Spektrum (2*Z*,2'*Z*)-2,2'-((((Pyridin-2,6-diylbis(ethin-2,1-diyl))bis(4,1-phenylen))bis(methylen))bis(benzo[*d*]thiazol-3(3*H*)-yl-2(3*H*)-yliden))bis(1-phenylethan-1-on) (38a) (Aceton-d_6/CS_2 5:2, 75 MHz, 298 K)



^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((6-Ethinylpyridin-2-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (38b) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)

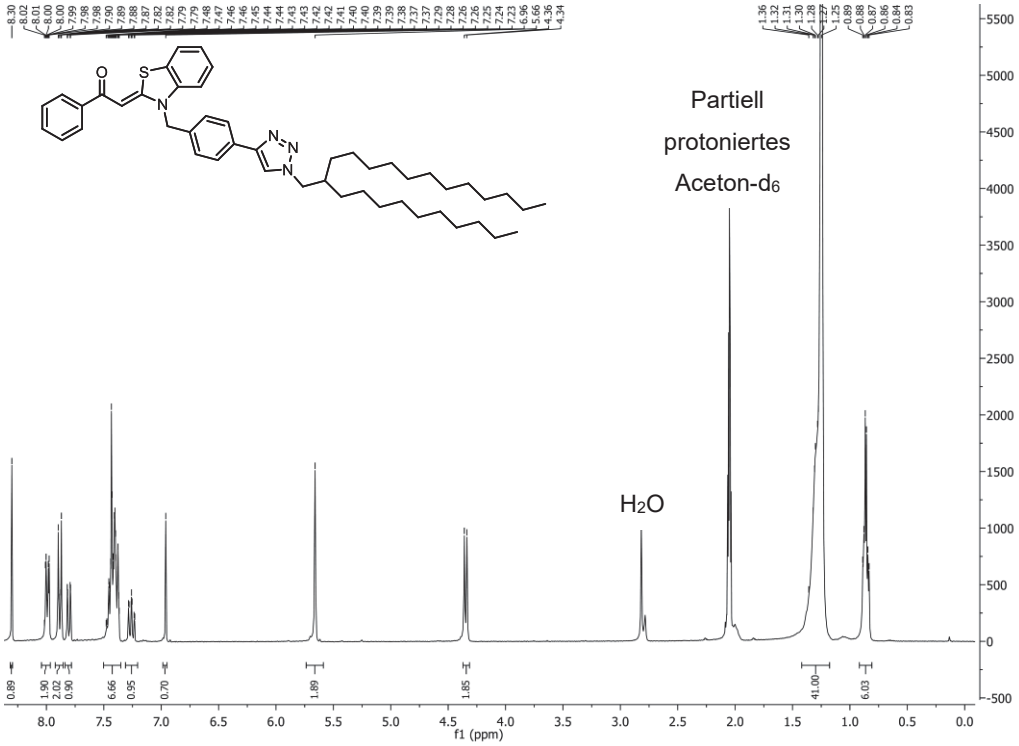


^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((6-Ethinylpyridin-2-yl)ethinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (38b) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)

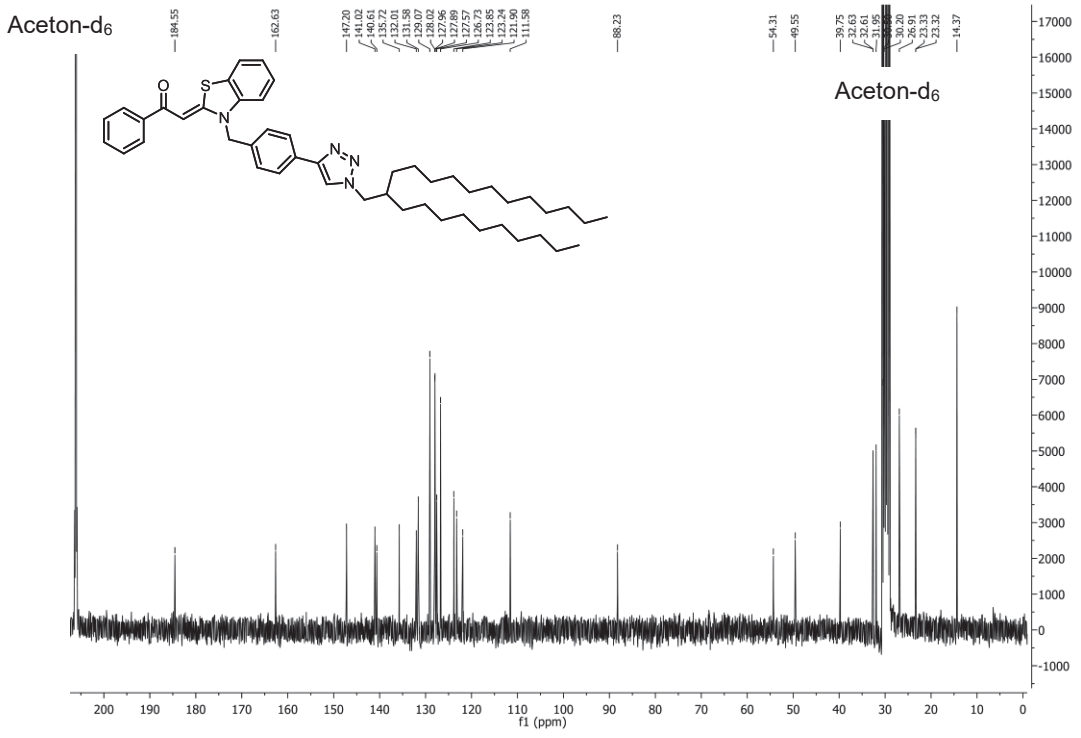


8.4 NMR-Spektren der Triazol-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 40

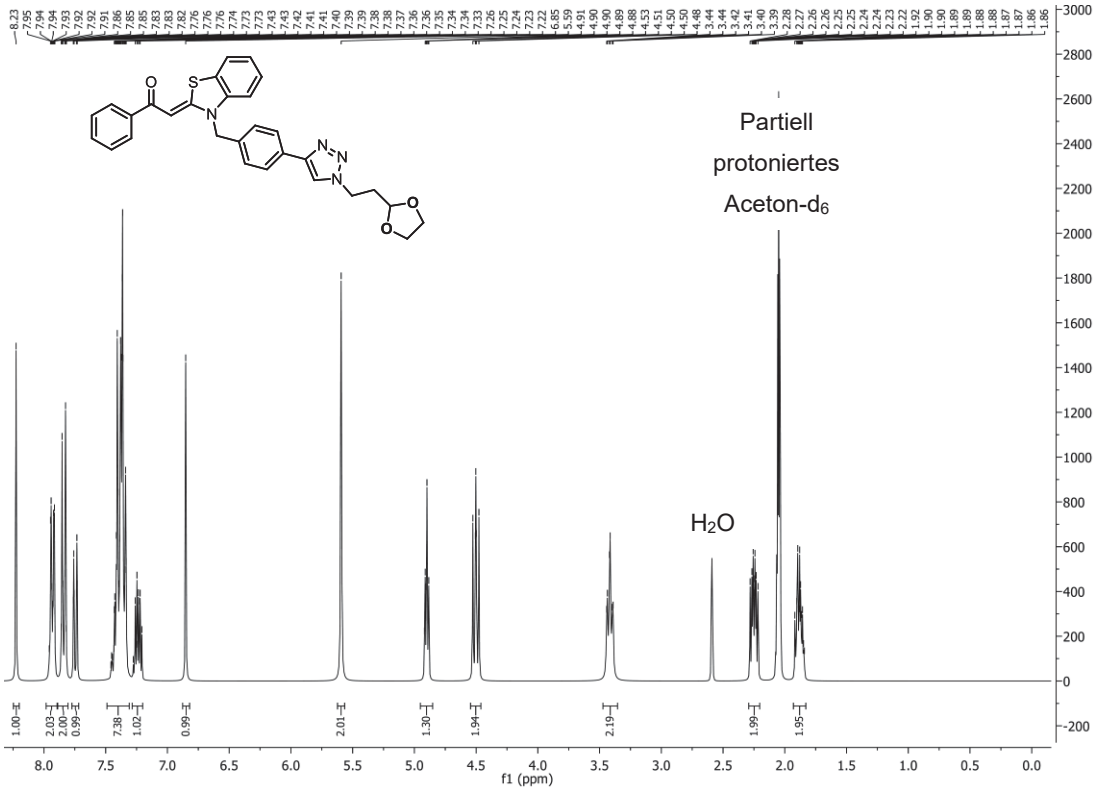
^{1}H-NMR-Spektrum-(*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-Decyltetradecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40a) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



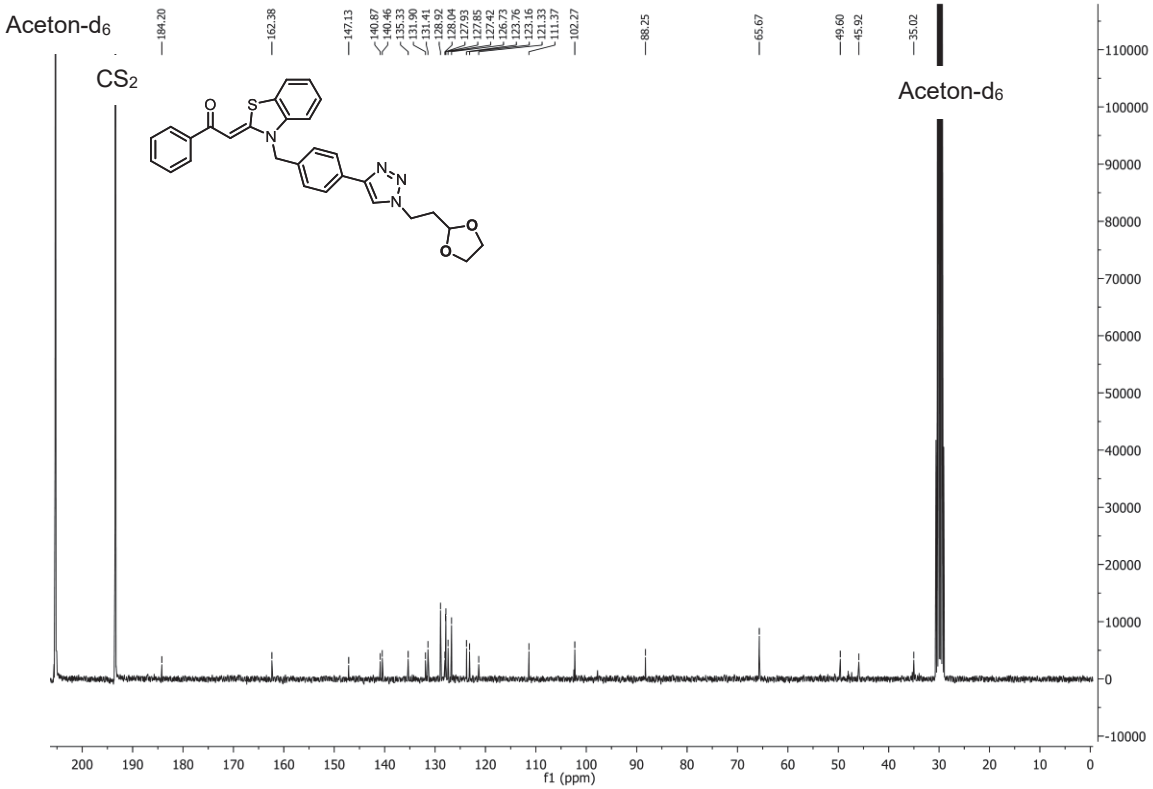
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-Decyltetradecyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40a) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



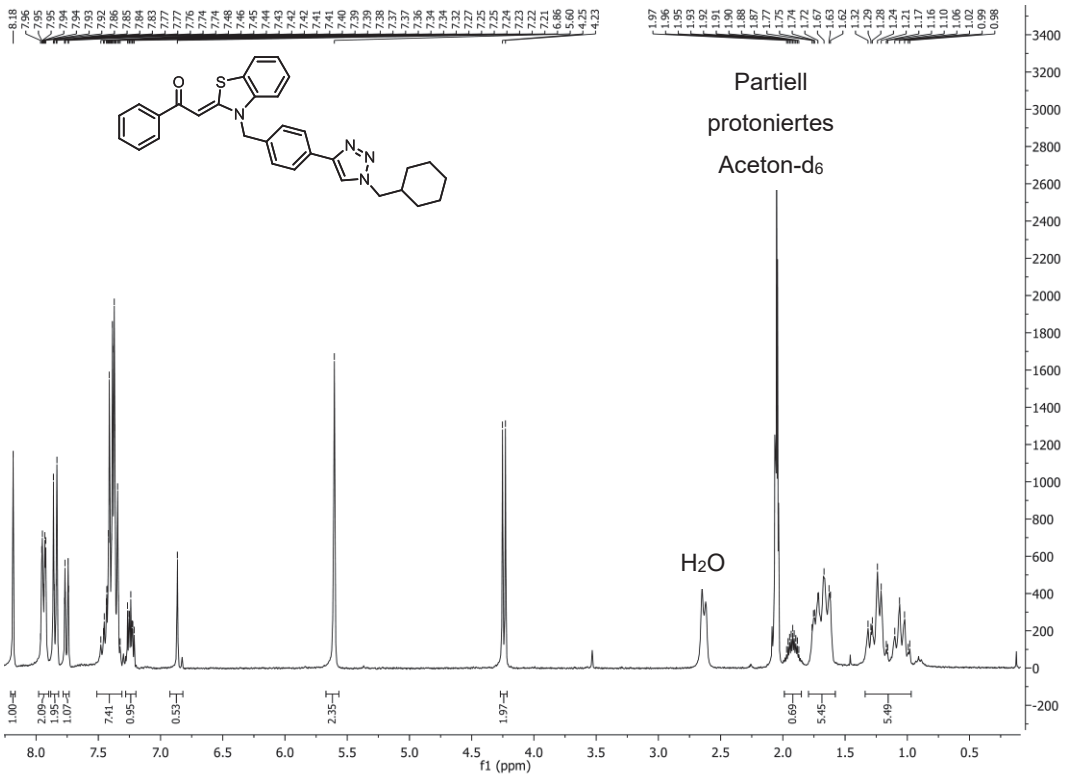
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40b) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



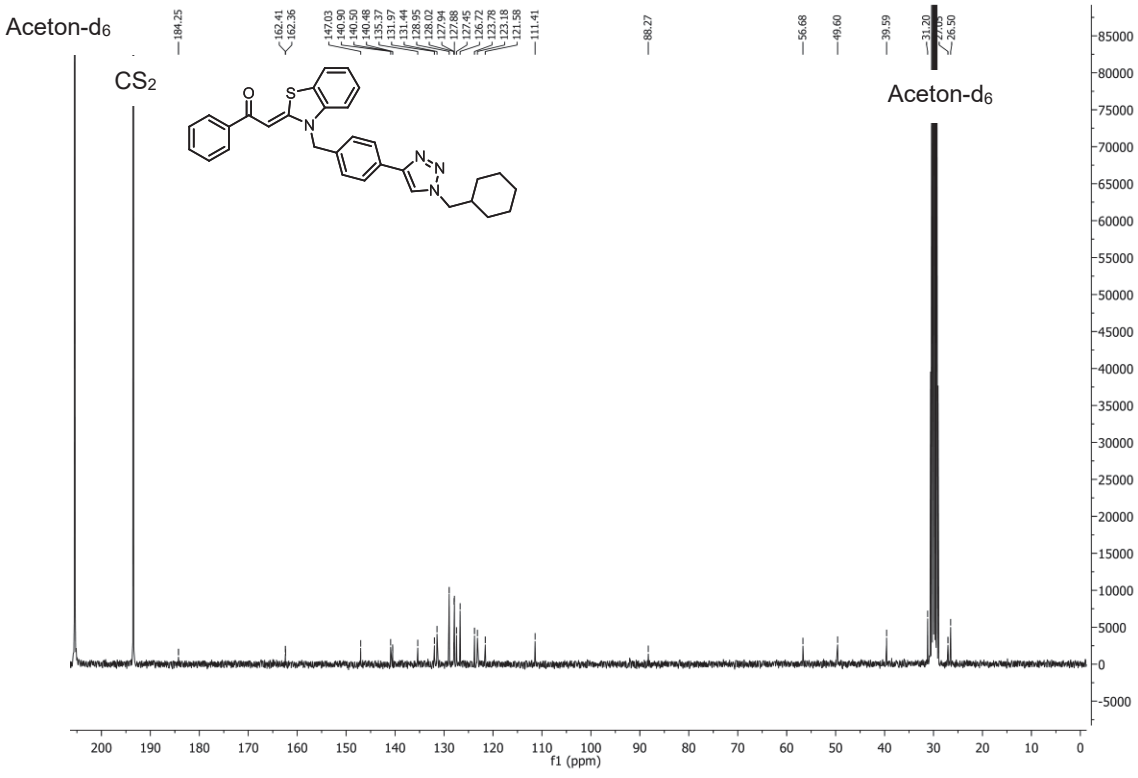
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40b) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



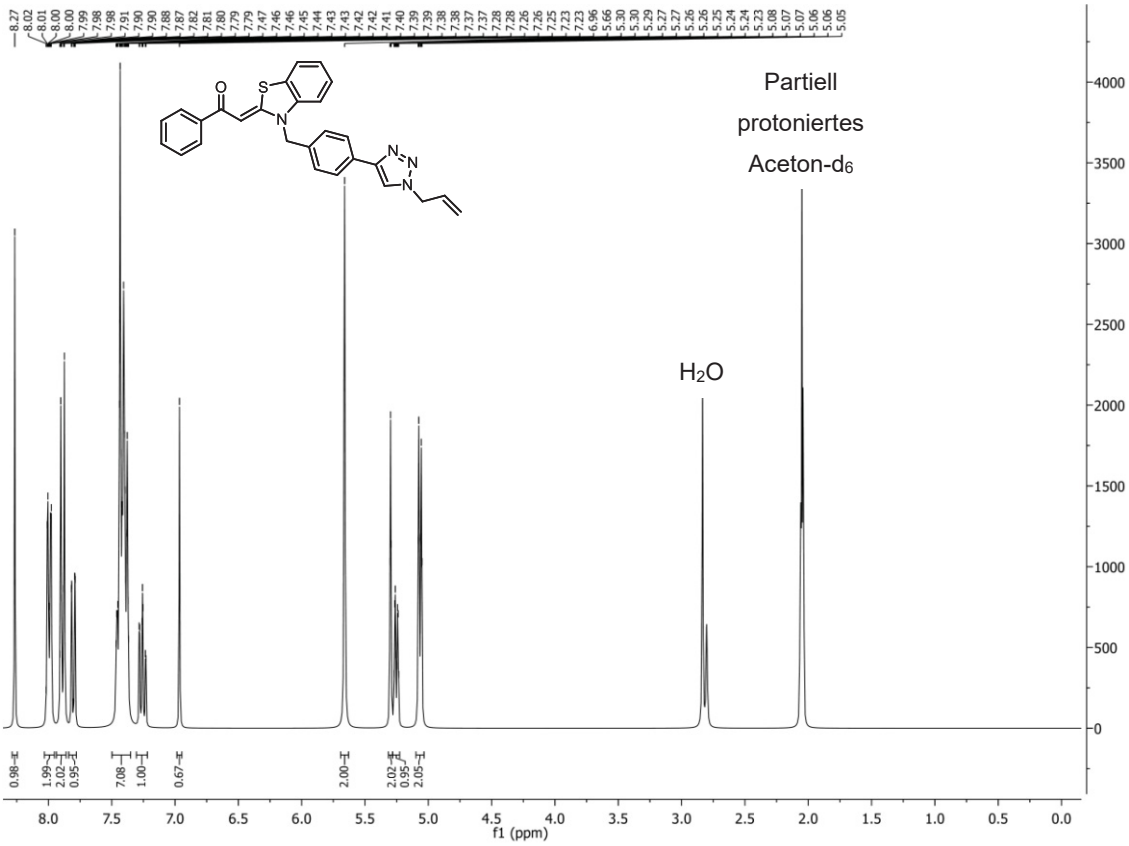
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(Cyclohexylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40c) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 300 MHz, 298 K)



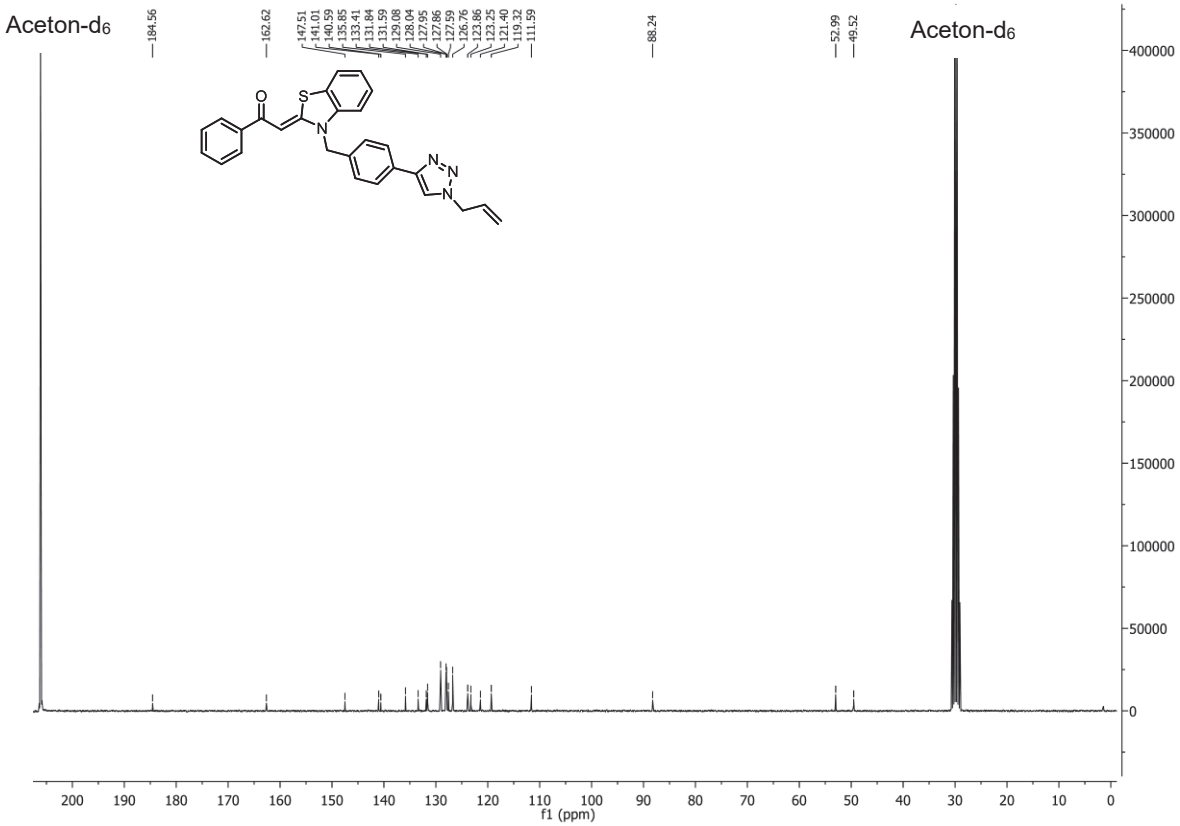
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(Cyclohexylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40c) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 75 MHz, 298 K)



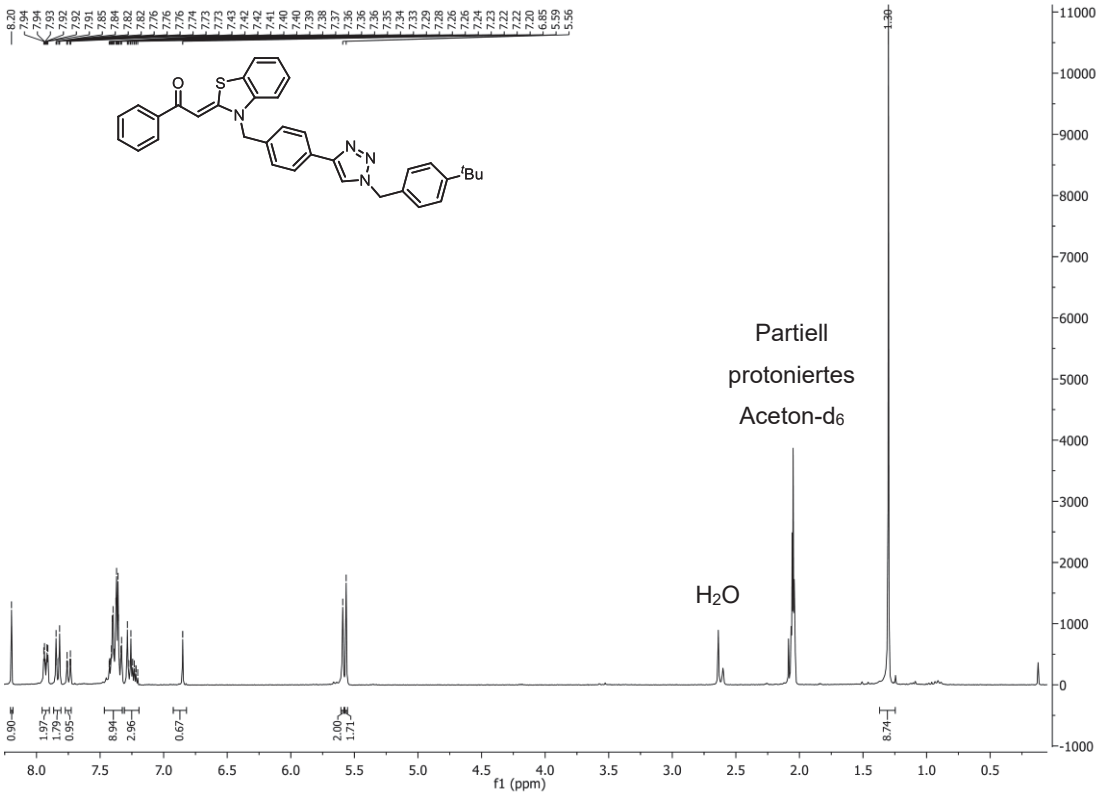
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-Allyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40d) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



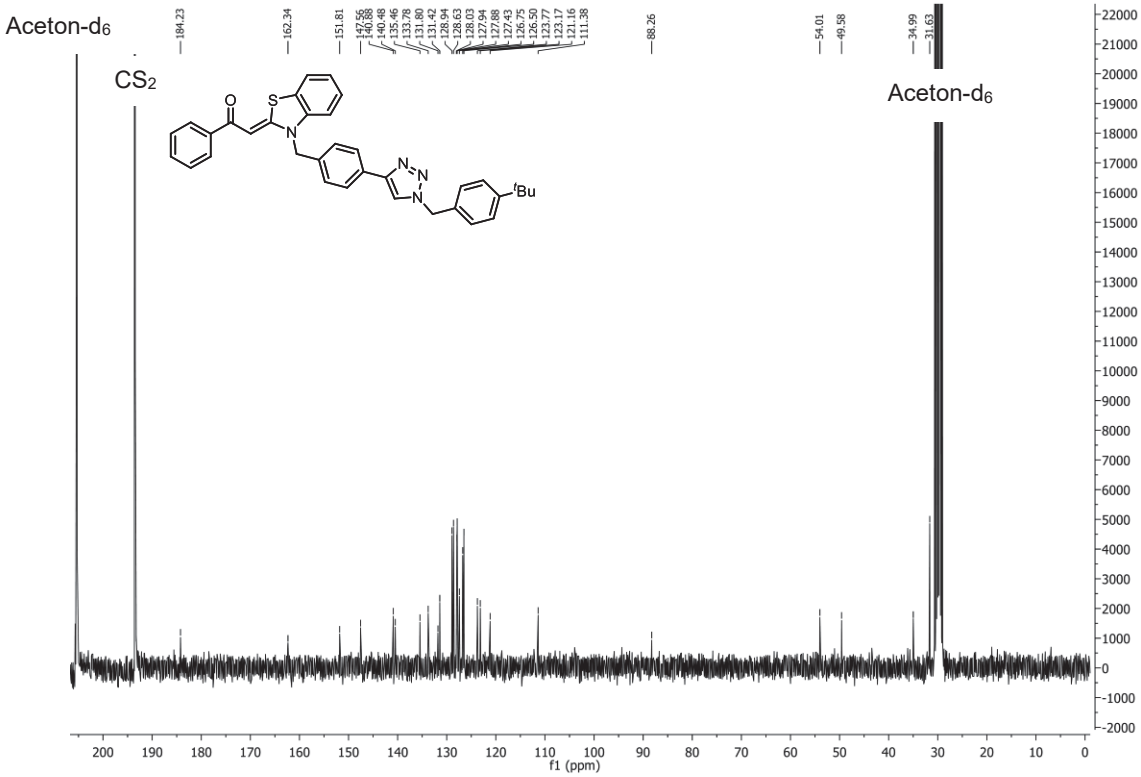
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-Allyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40d) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



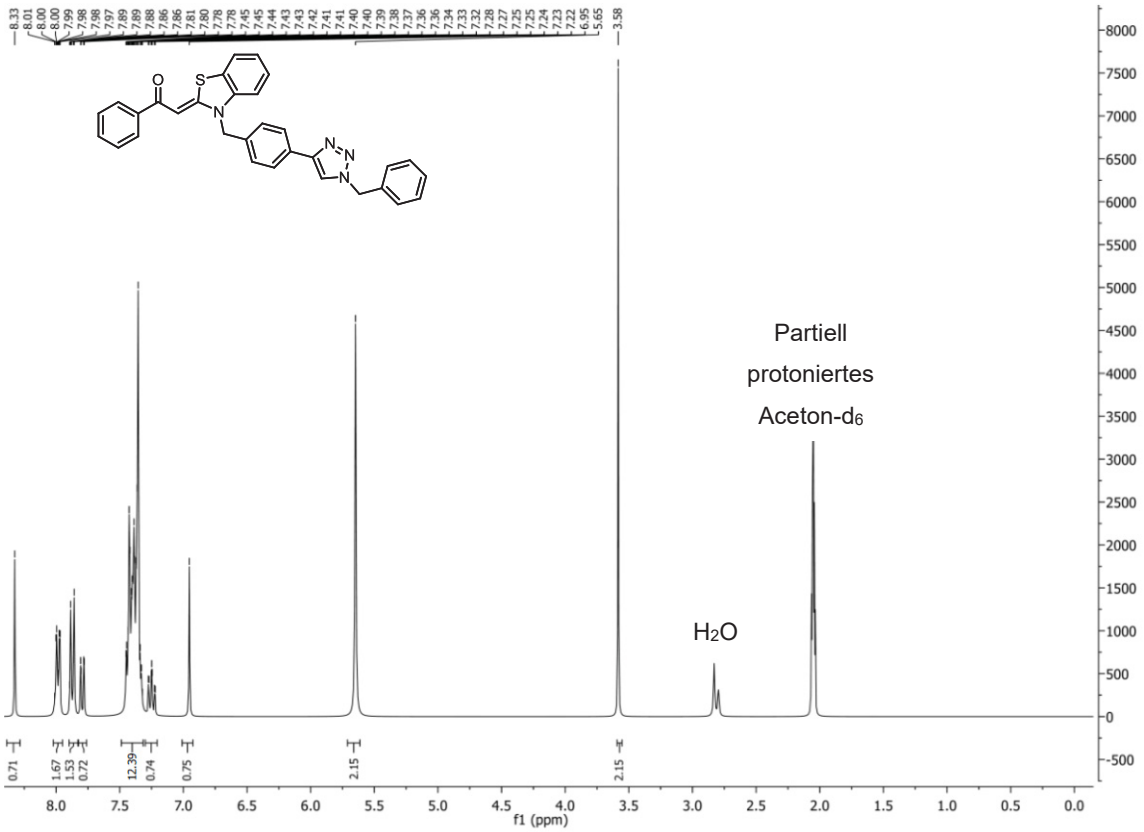
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-(*tert*-Butyl)benzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40e) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



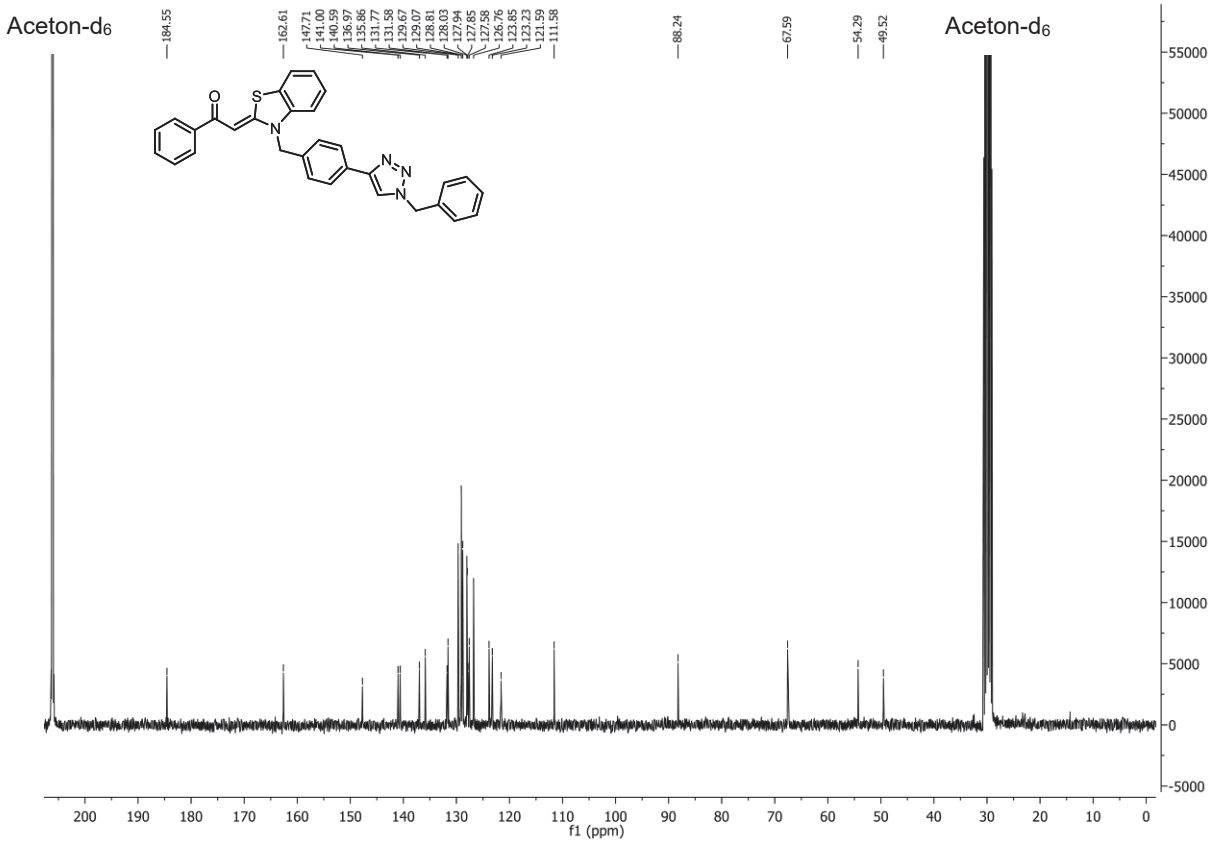
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-(*tert*-Butyl)benzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40e) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



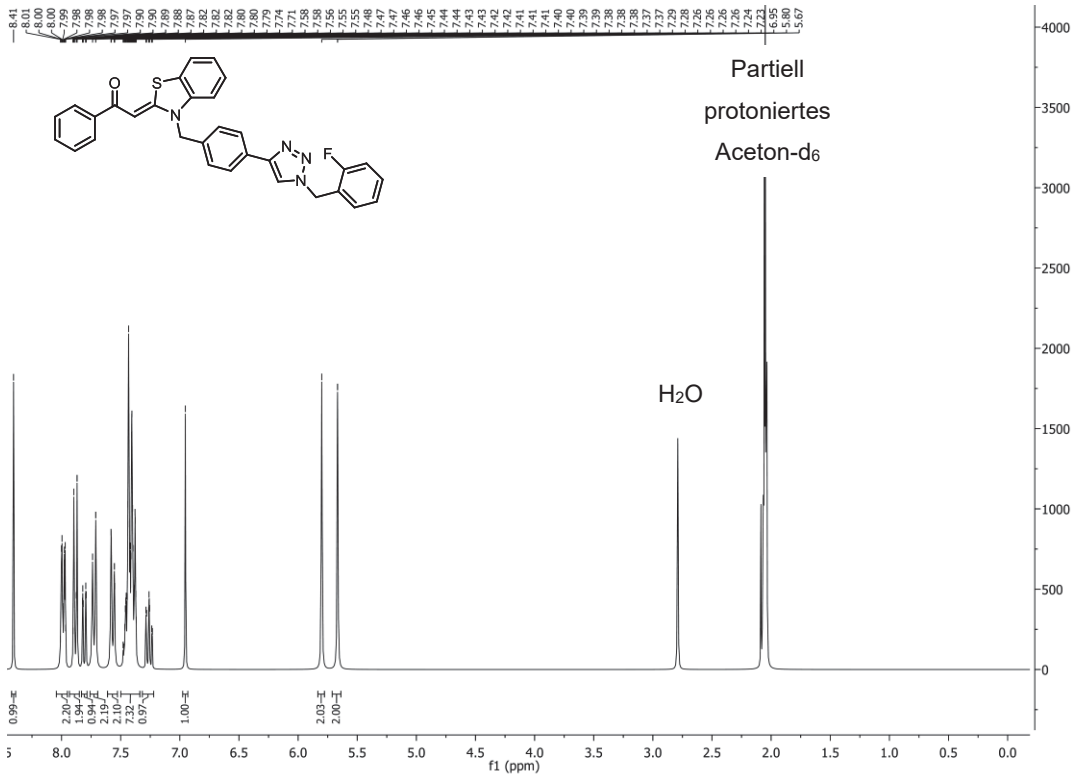
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40f) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



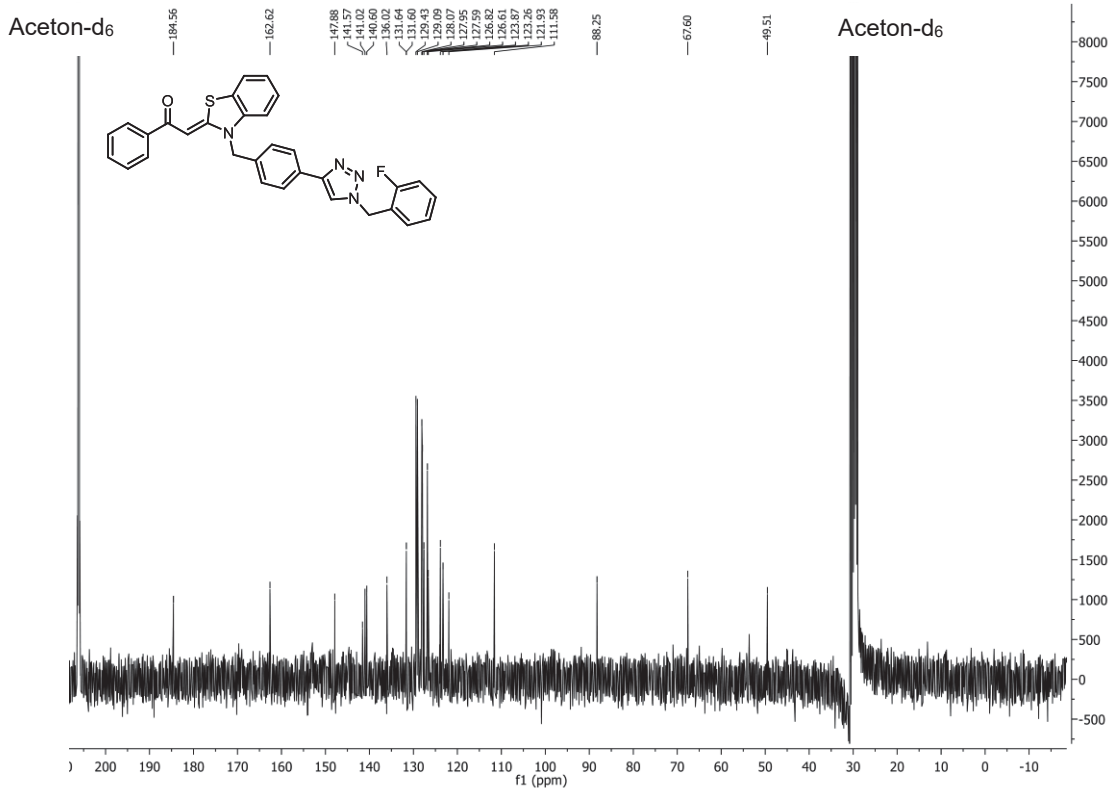
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40f) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



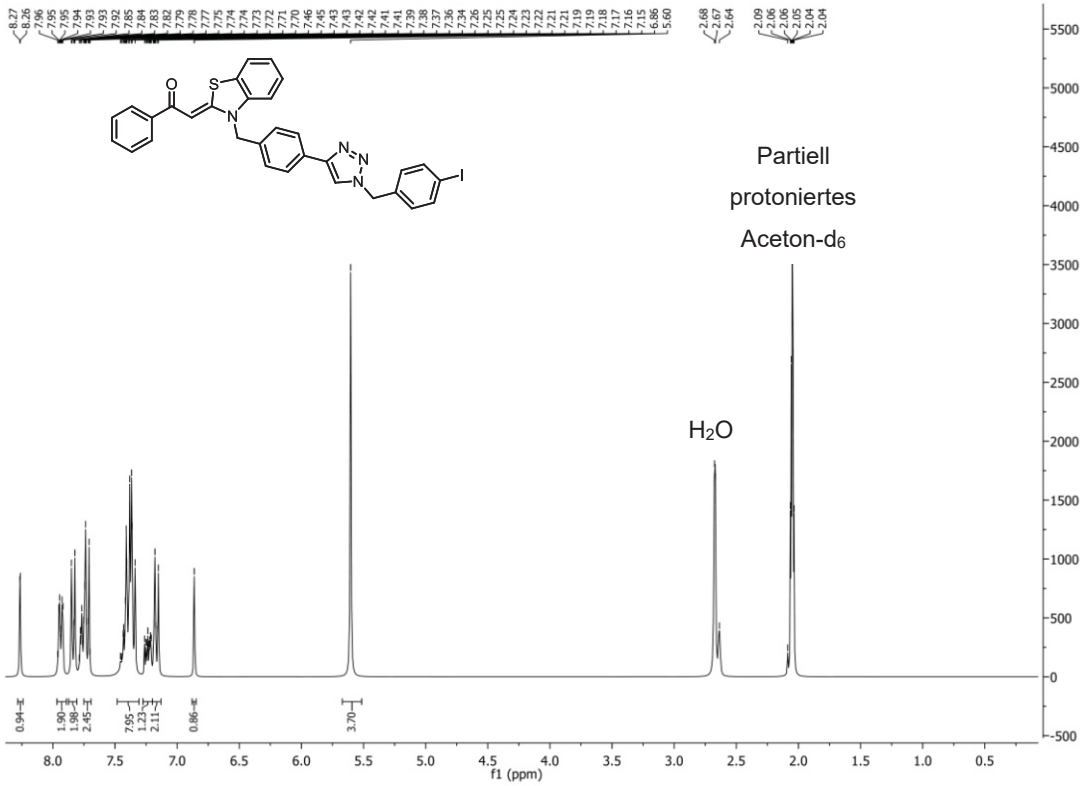
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-Fluorbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40g) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



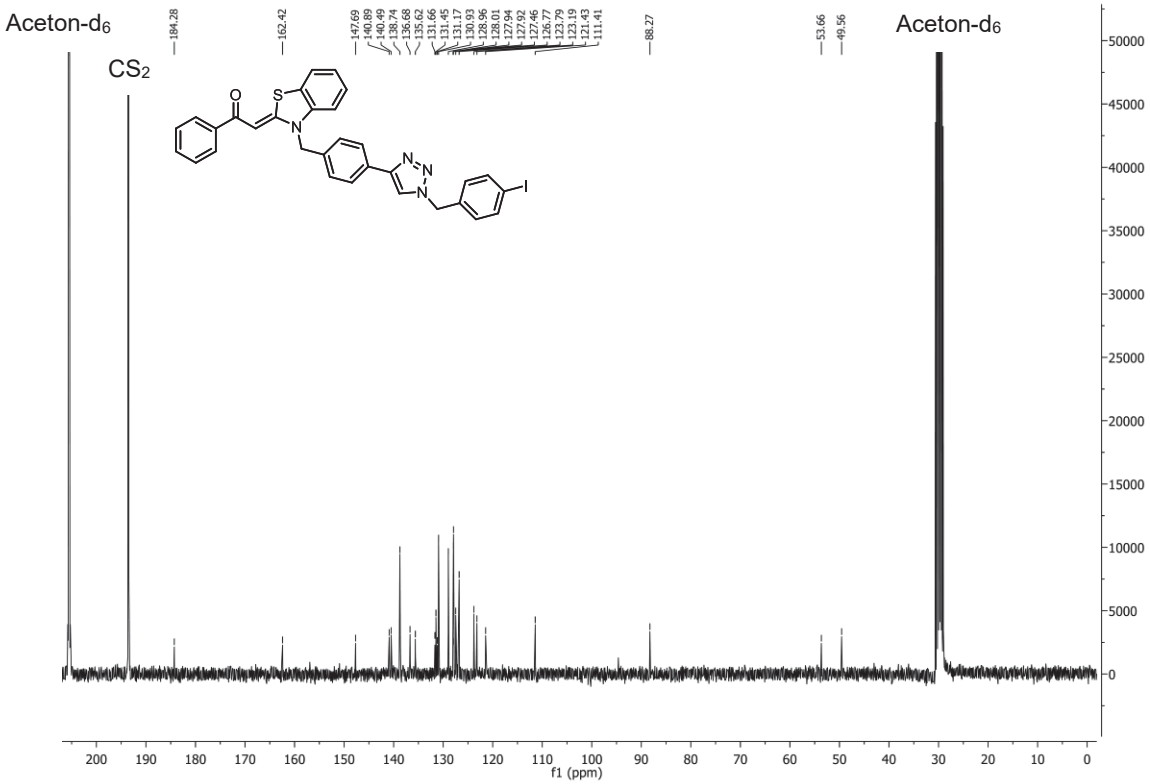
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(2-Fluorbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40g) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



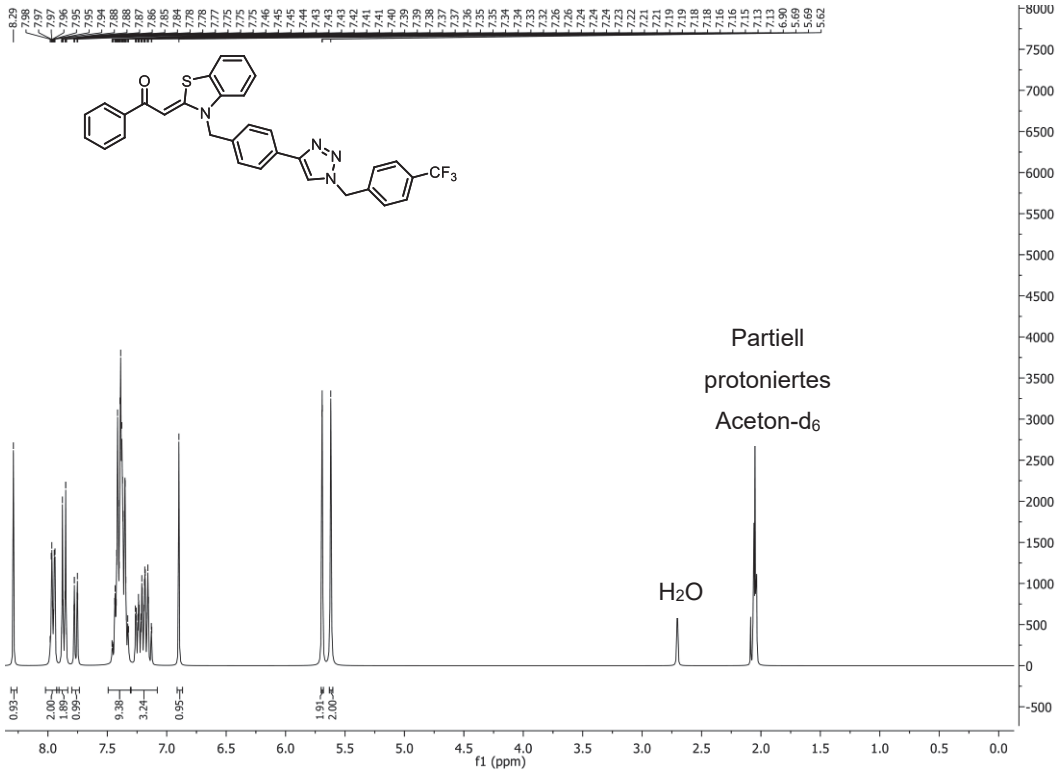
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-Iodbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40h) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



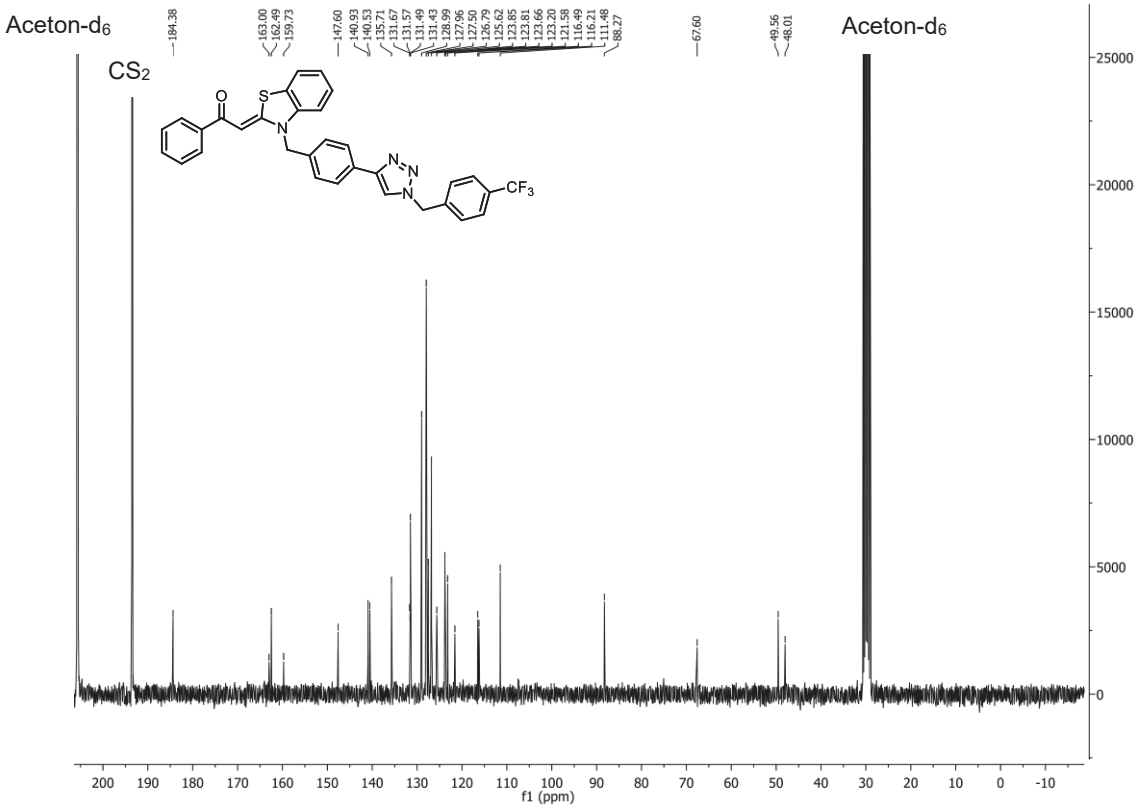
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-Iodbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40h) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



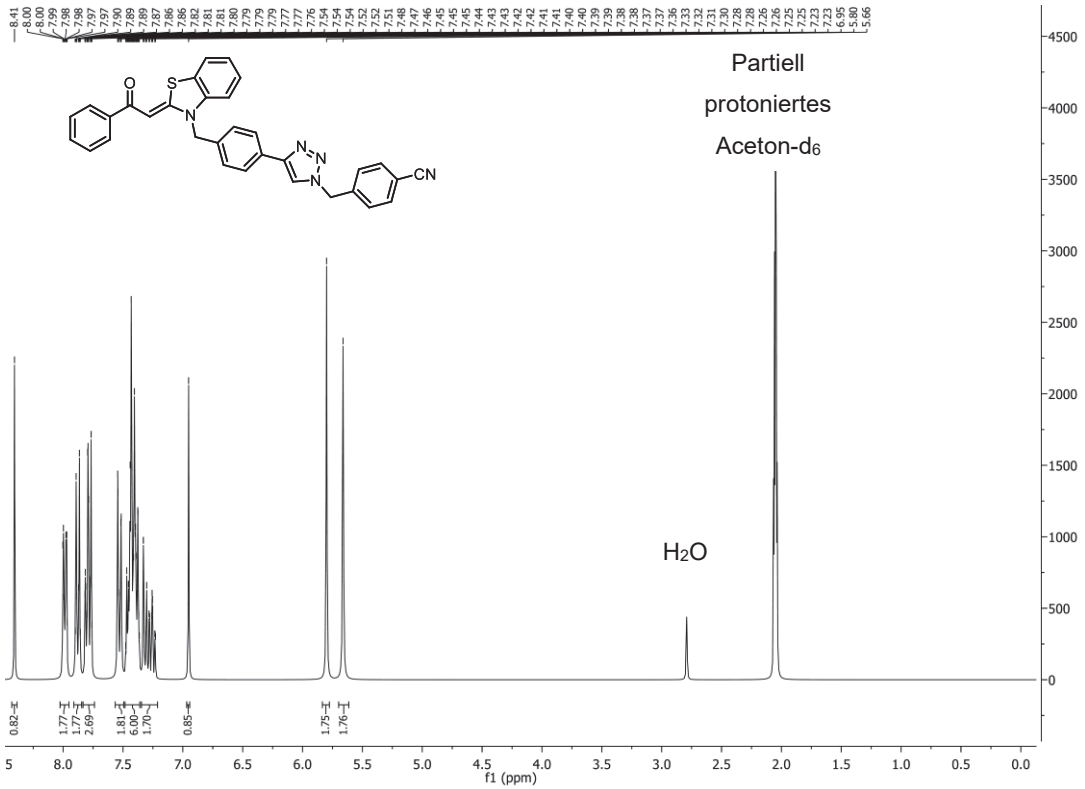
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-Trifluormethylbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40i) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



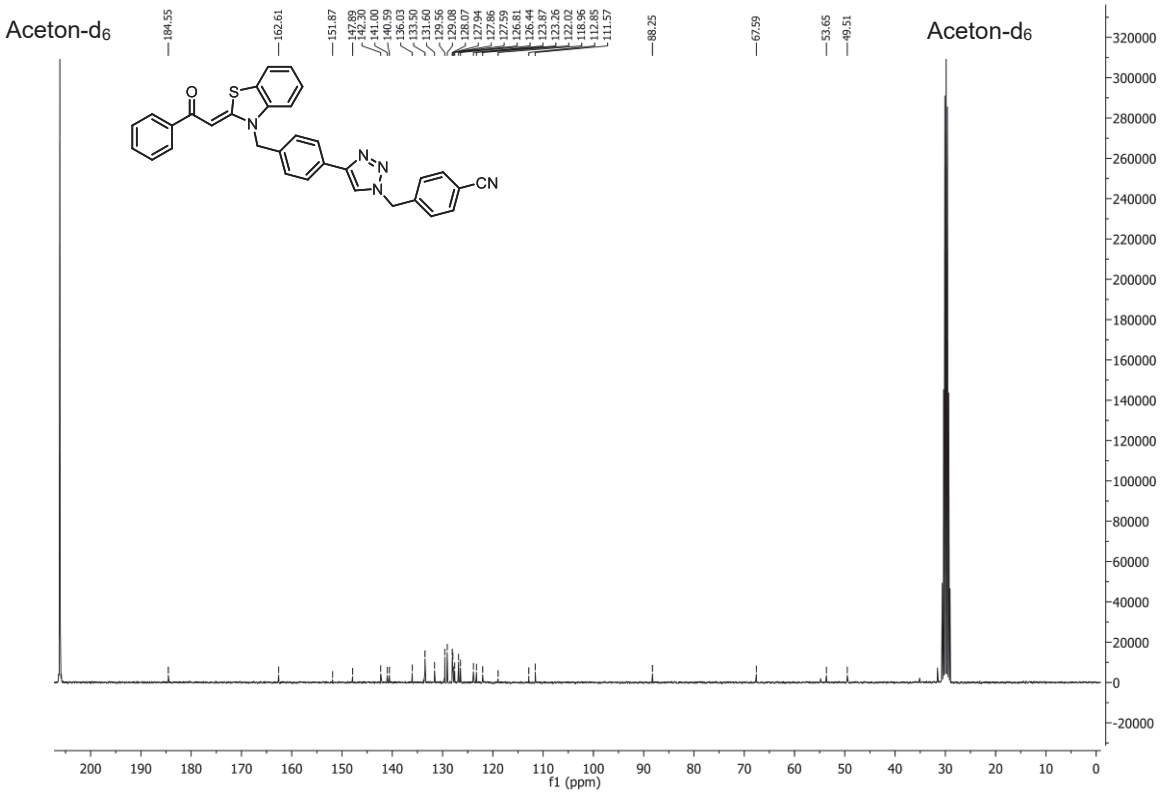
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(4-Trifluormethylbenzyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40i) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



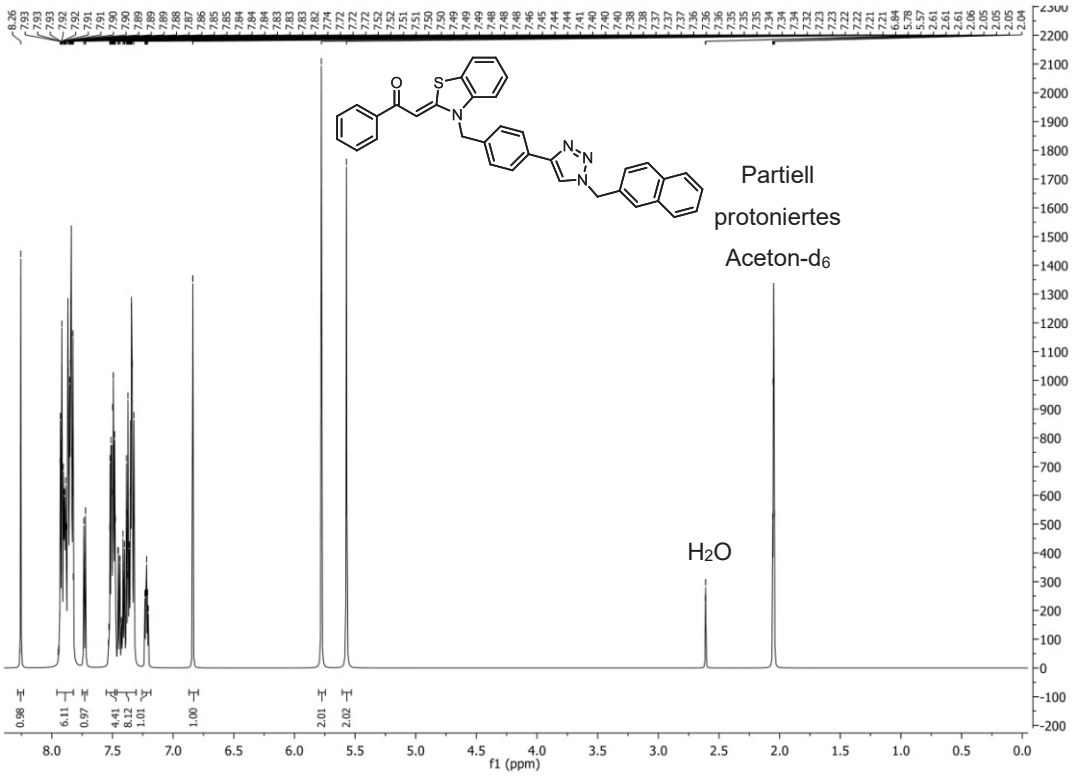
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-4-((4-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)benzonitril (40j) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



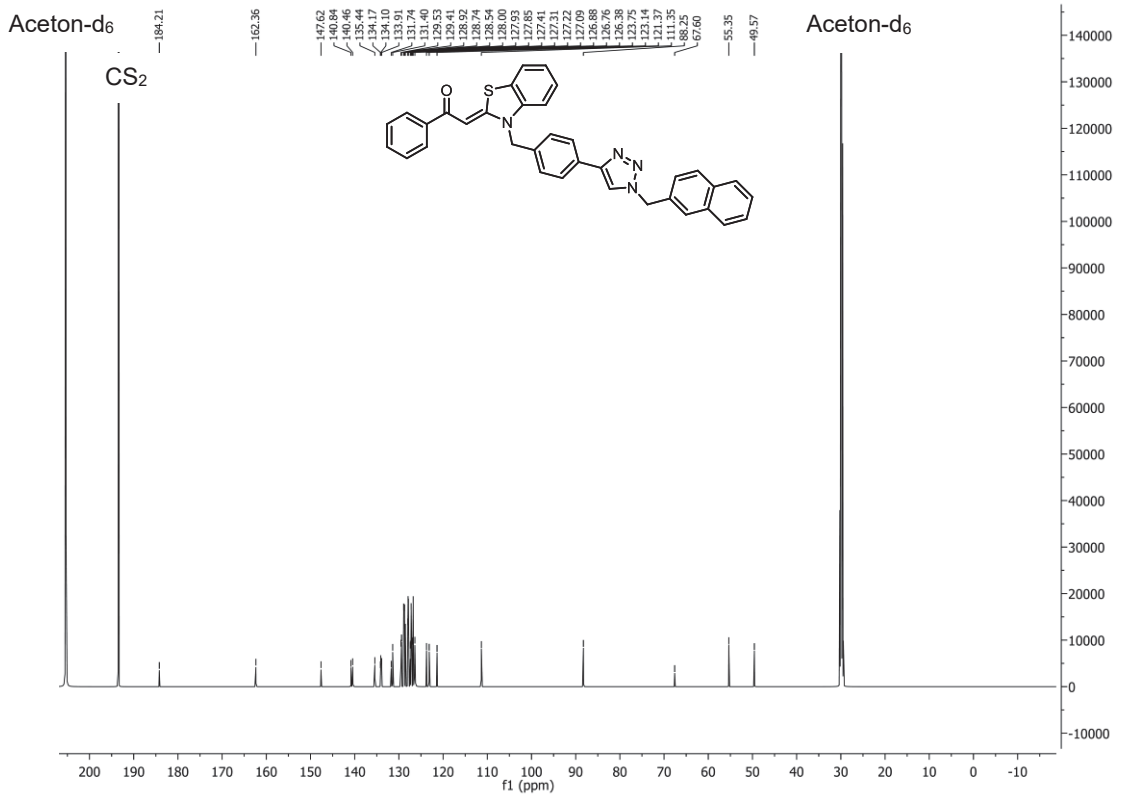
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-4-((4-(4-((2-(2-Oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)benzonitril (40j) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(Naphthalen-2-ylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40k) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 600 MHz, 298 K)

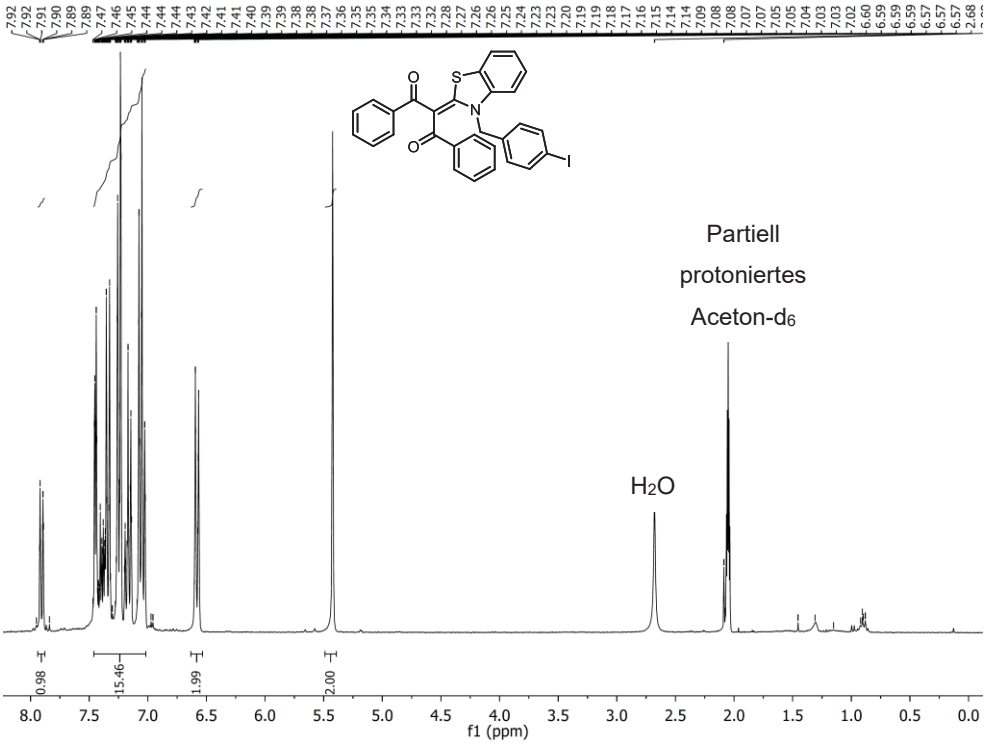


^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1-(Naphthalen-2-ylmethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (40k) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 150 MHz, 298 K)

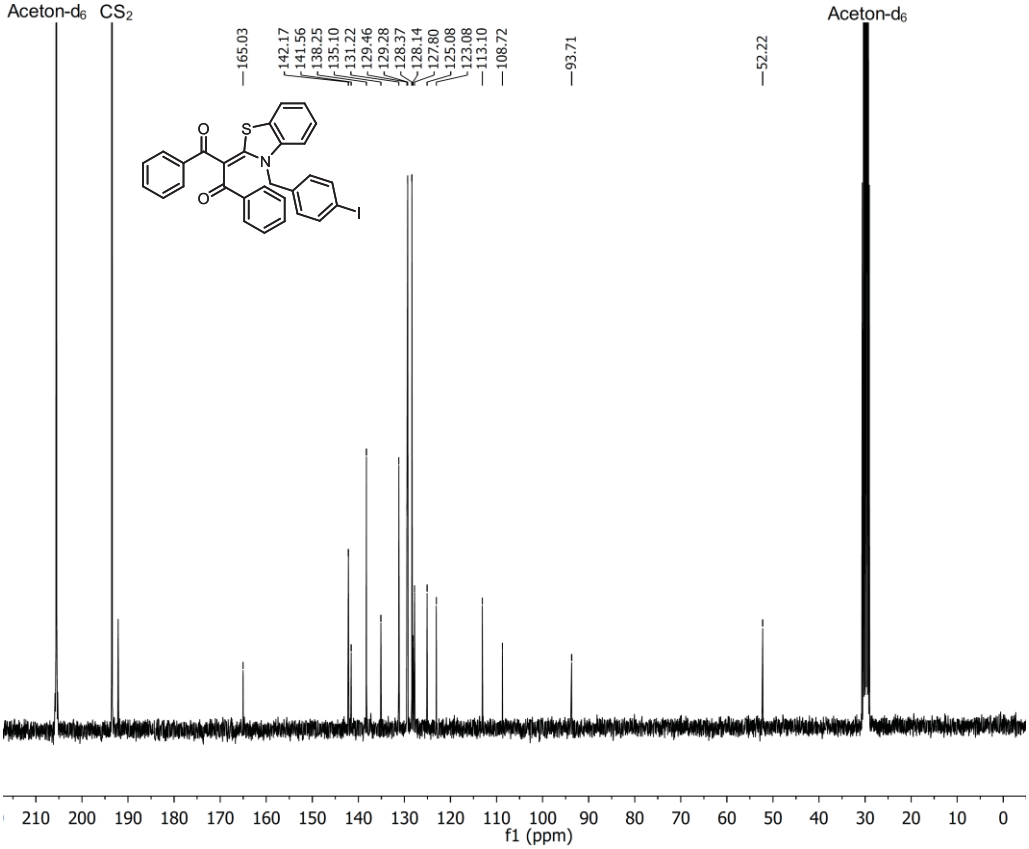


8.5 NMR-Spektren der aroylierten Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 41

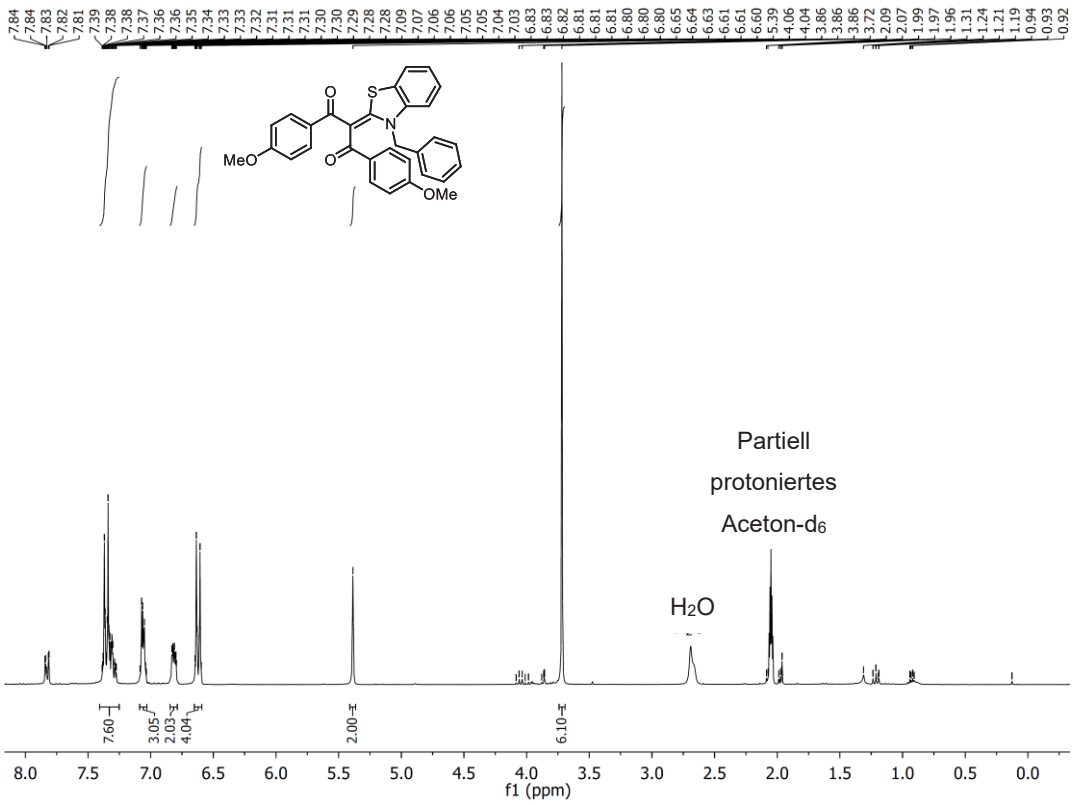
^{1}H-NMR-Spektrum 2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (41a) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



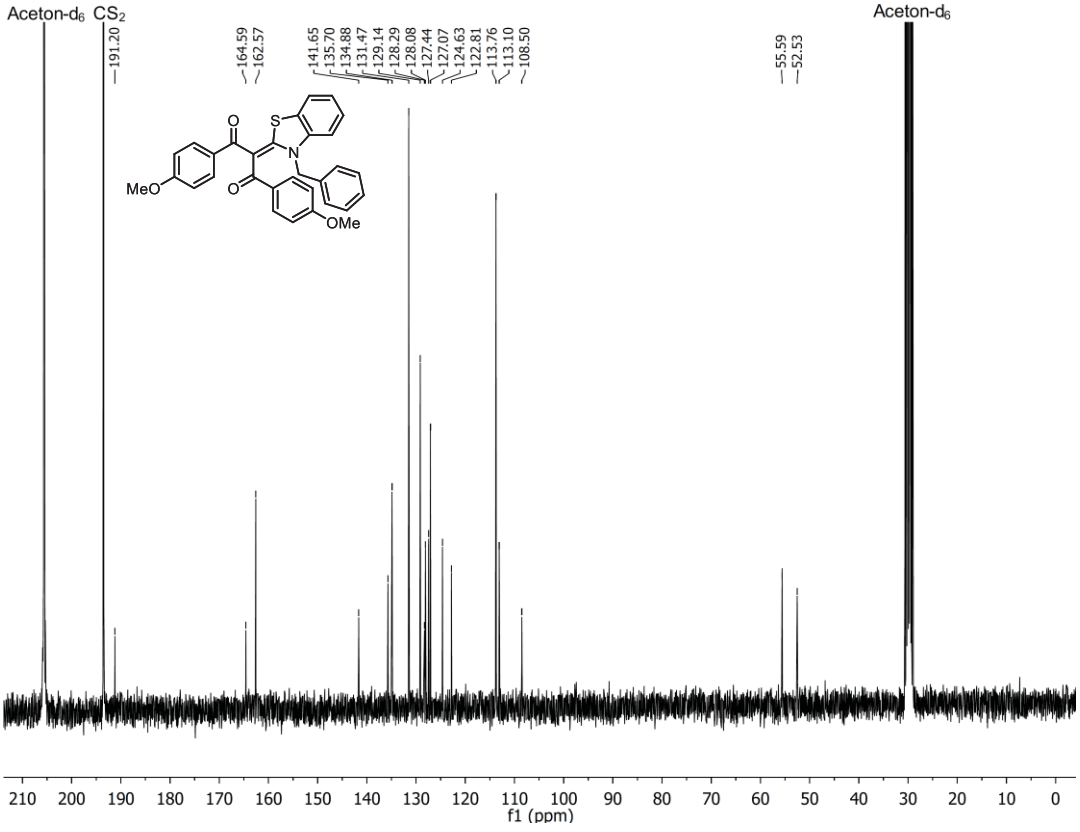
^{13}C-NMR-Spektrum 2-(3-(4-Iodbenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (41a) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



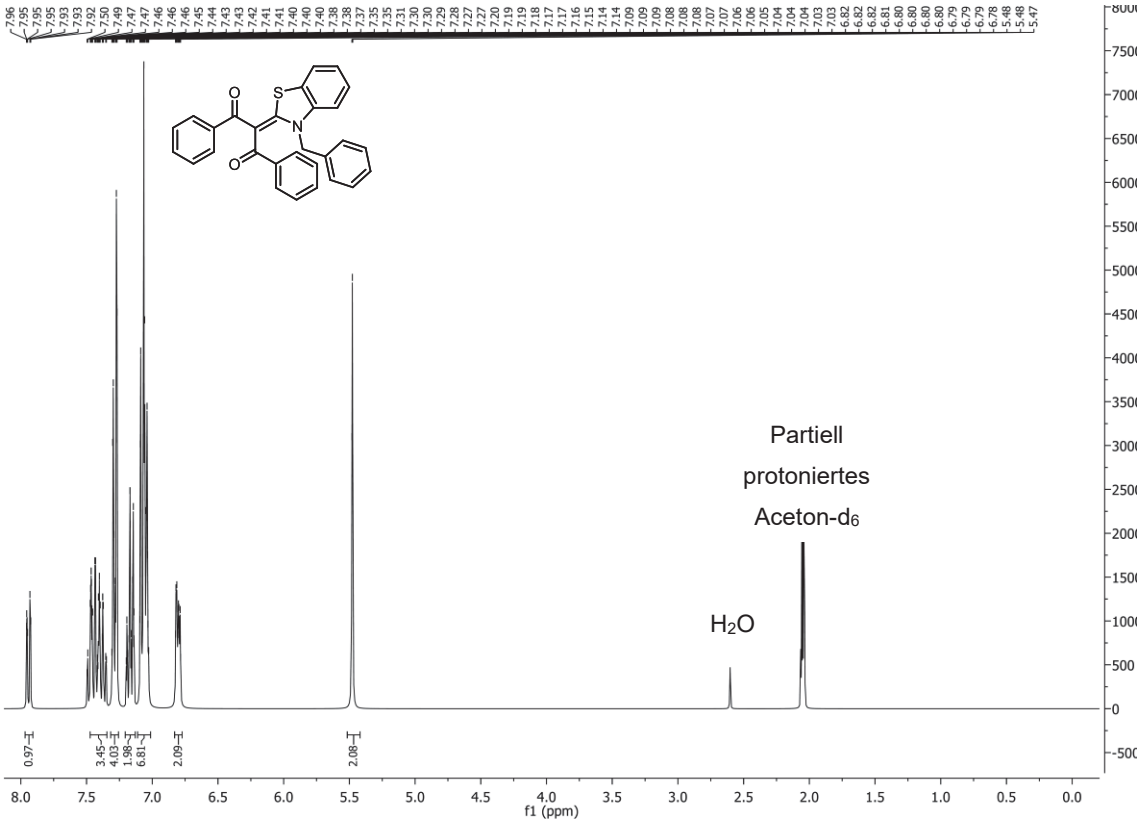
^{1}H-NMR-Spektrum 2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*) yliden)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (41b) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



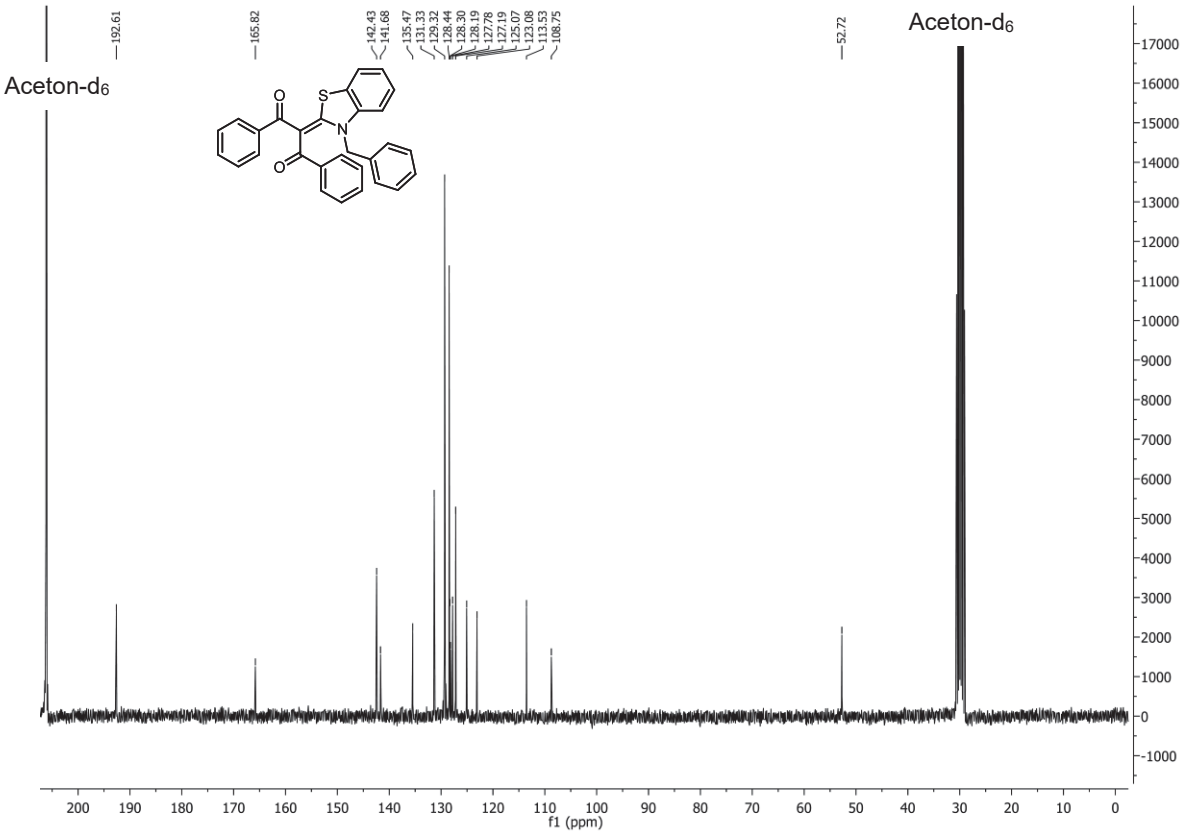
^{13}C-NMR-Spektrum 2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (41b) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



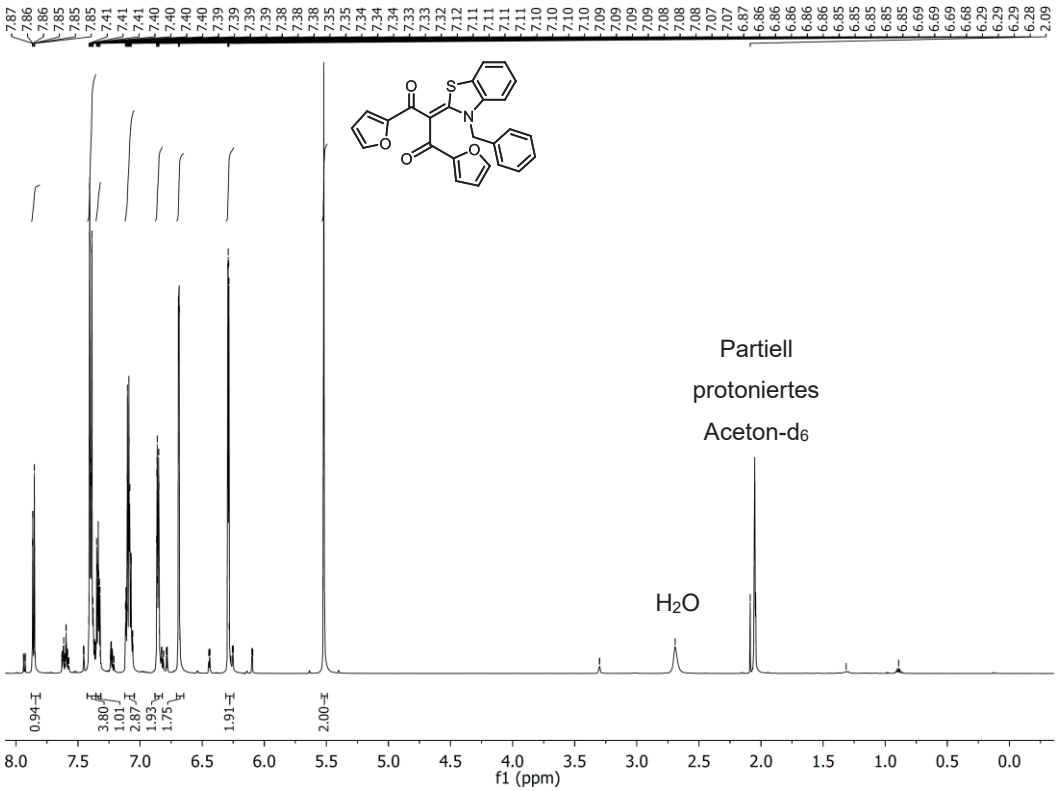
^{1}H-NMR-Spektrum 2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (41c) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



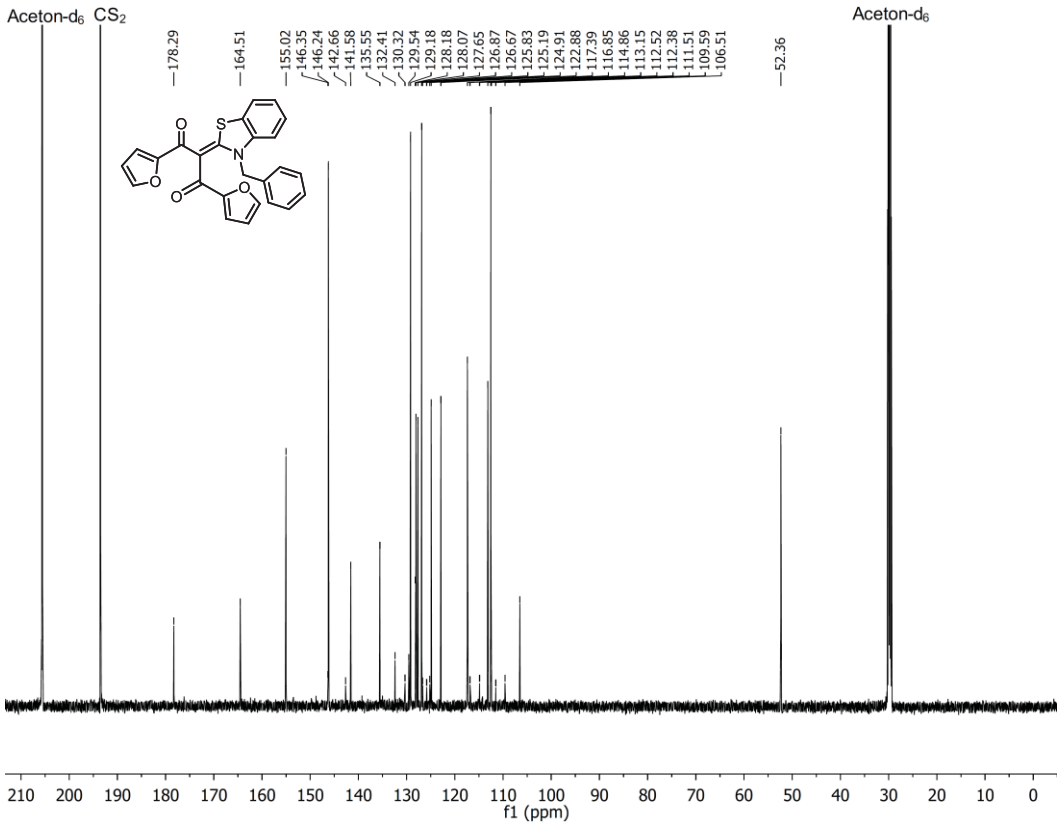
^{13}C-NMR-Spektrum 2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-diphenylpropan-1,3-dion (41c) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



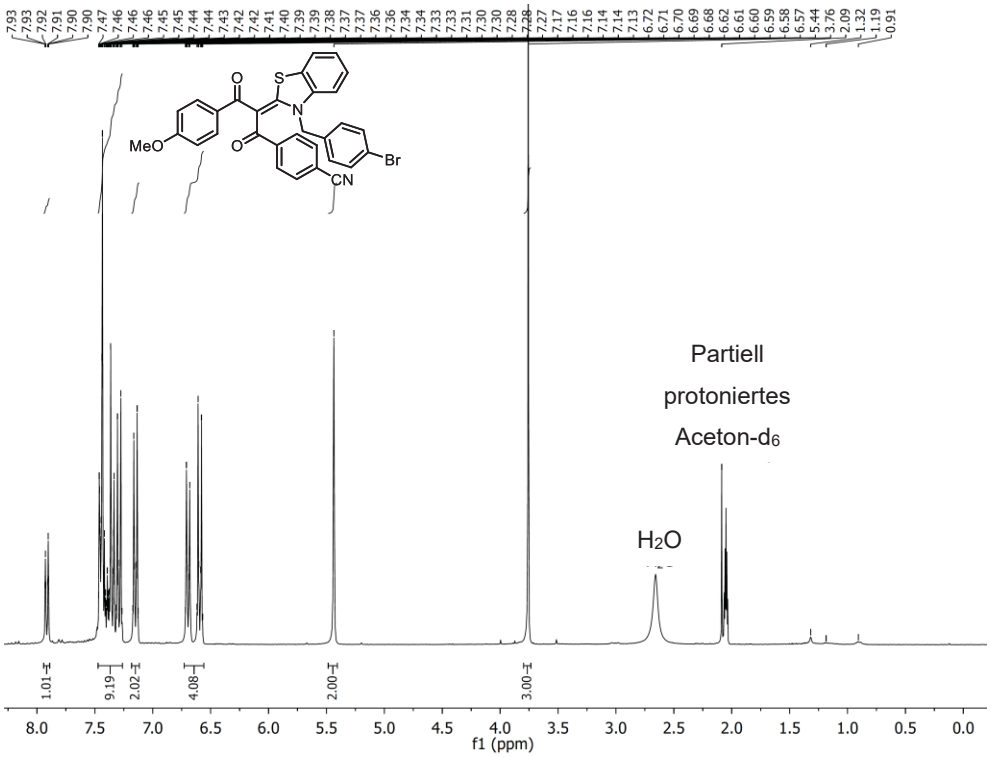
^{1}H-NMR-Spektrum 2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-di(furan-2-yl)propan-1,3-dion (41d) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 600 MHz, 298 K)



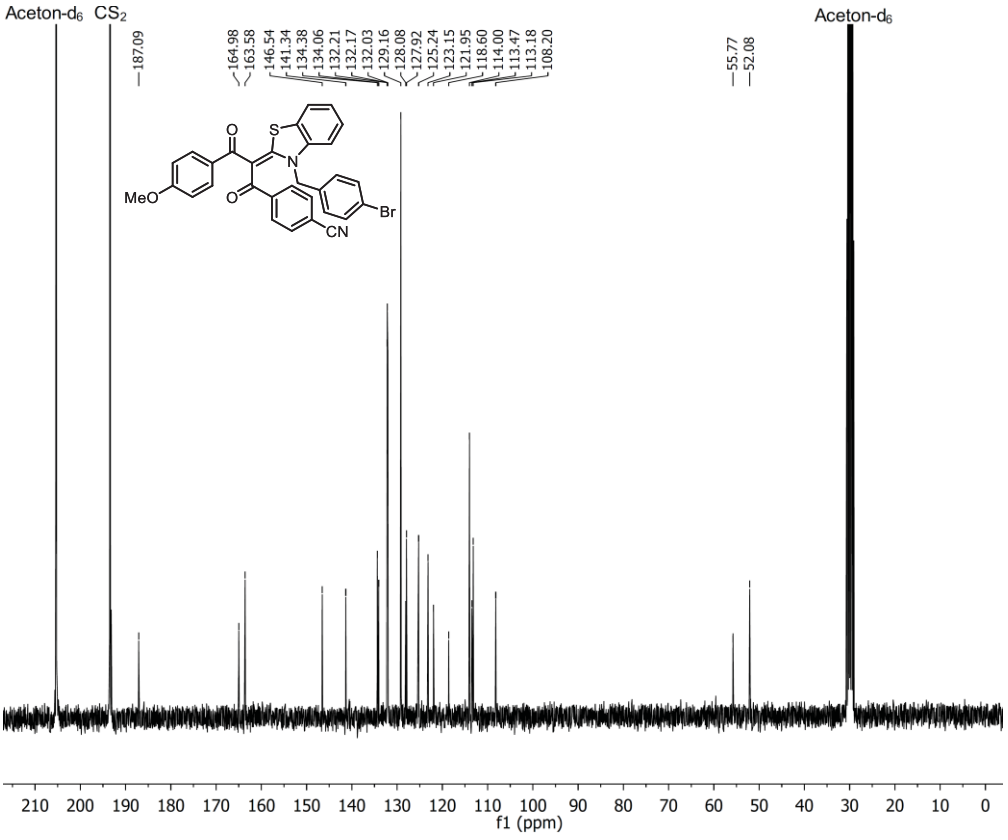
^{13}C-NMR-Spektrum 2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1,3-di(furan-2-yl)propan-1,3-dion (41d) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 150 MHz, 298 K)



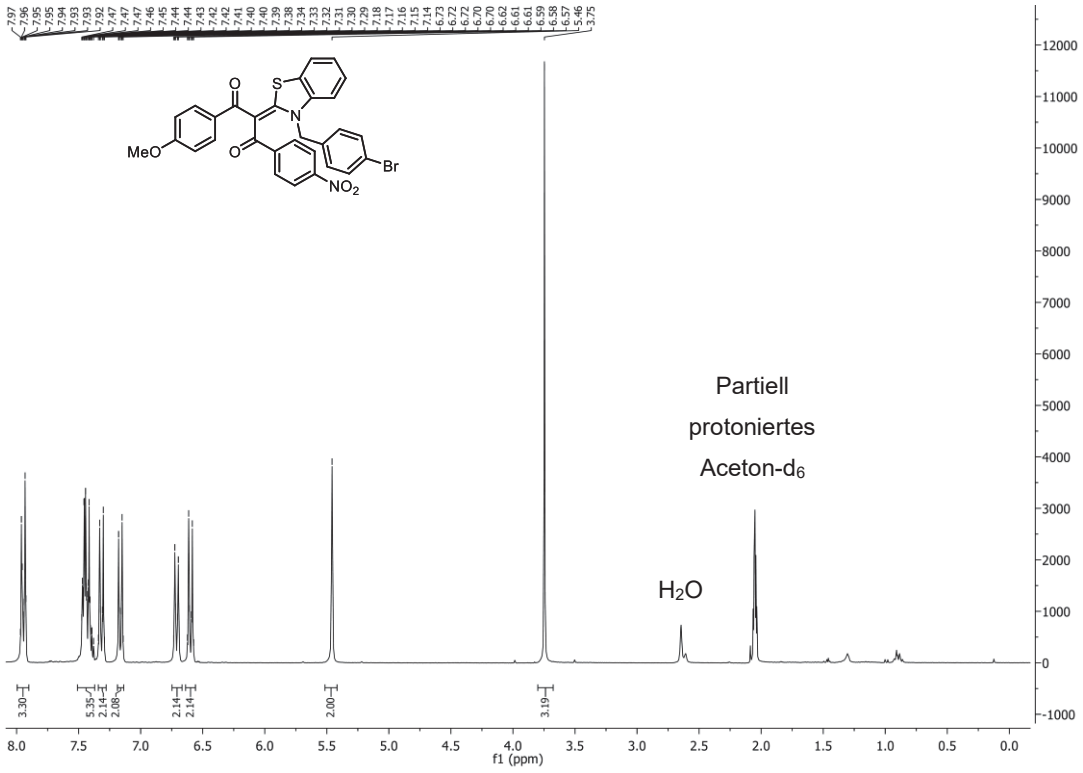
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-4-(2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoyl)benzonitril (41e) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



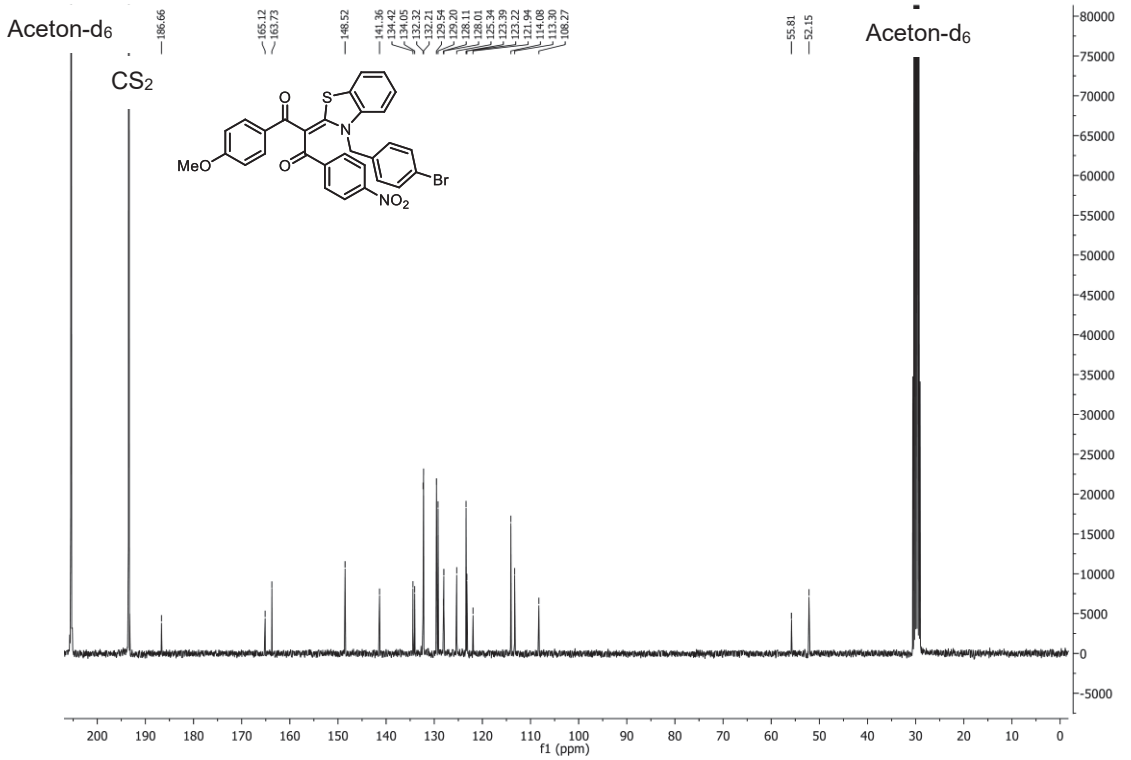
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-4-(2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoyl)benzonitril (41e) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



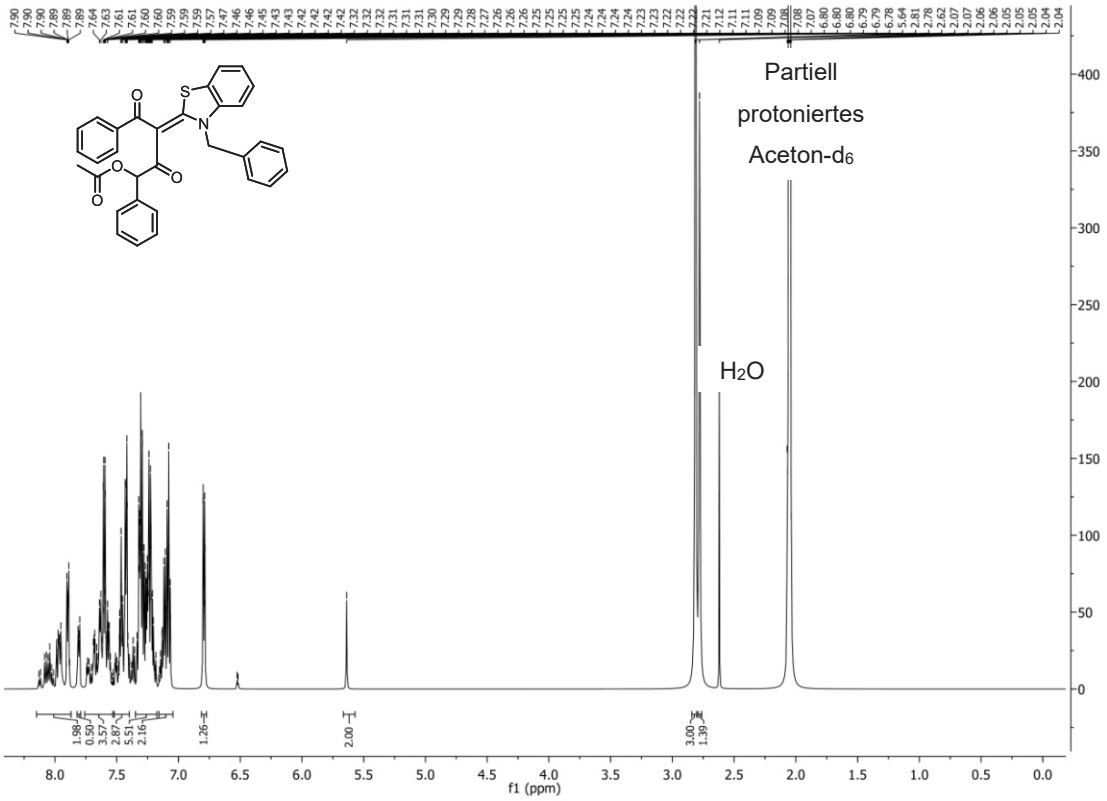
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)propane-1,3-dion (41f) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



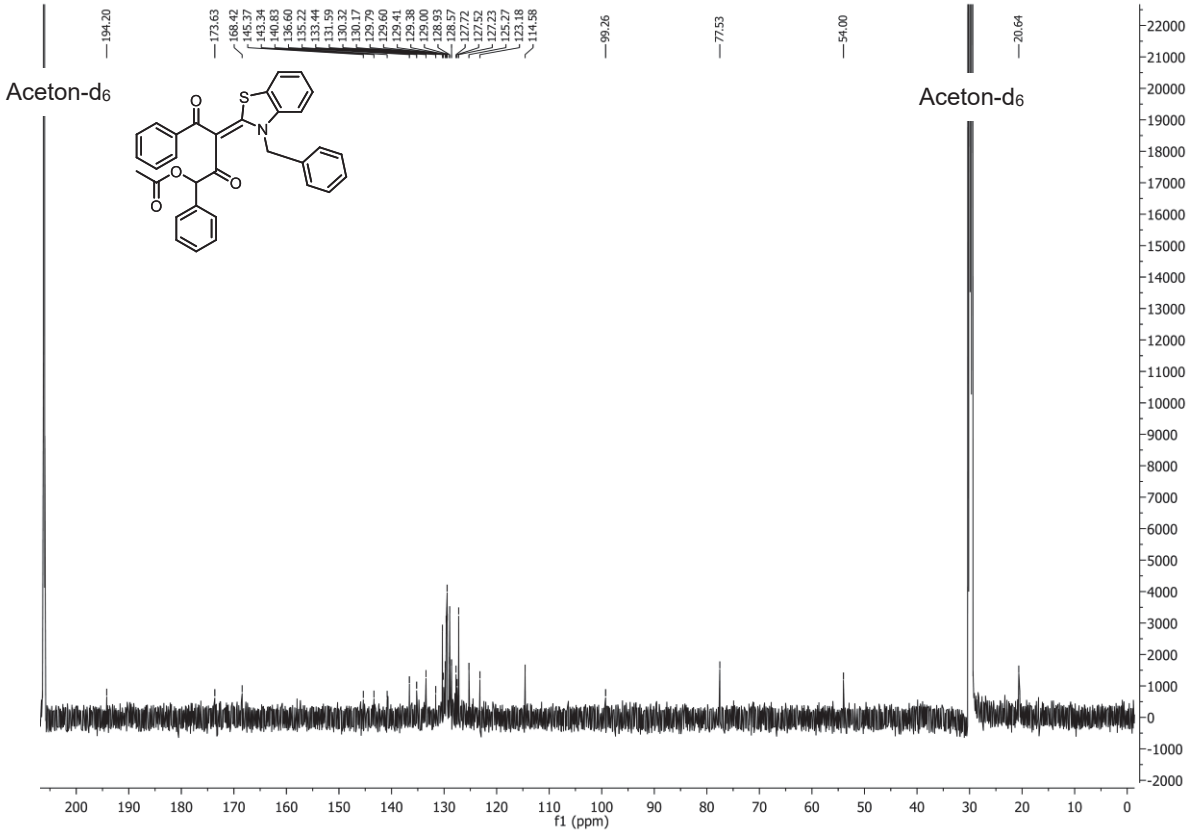
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)propane-1,3-dion (41f) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



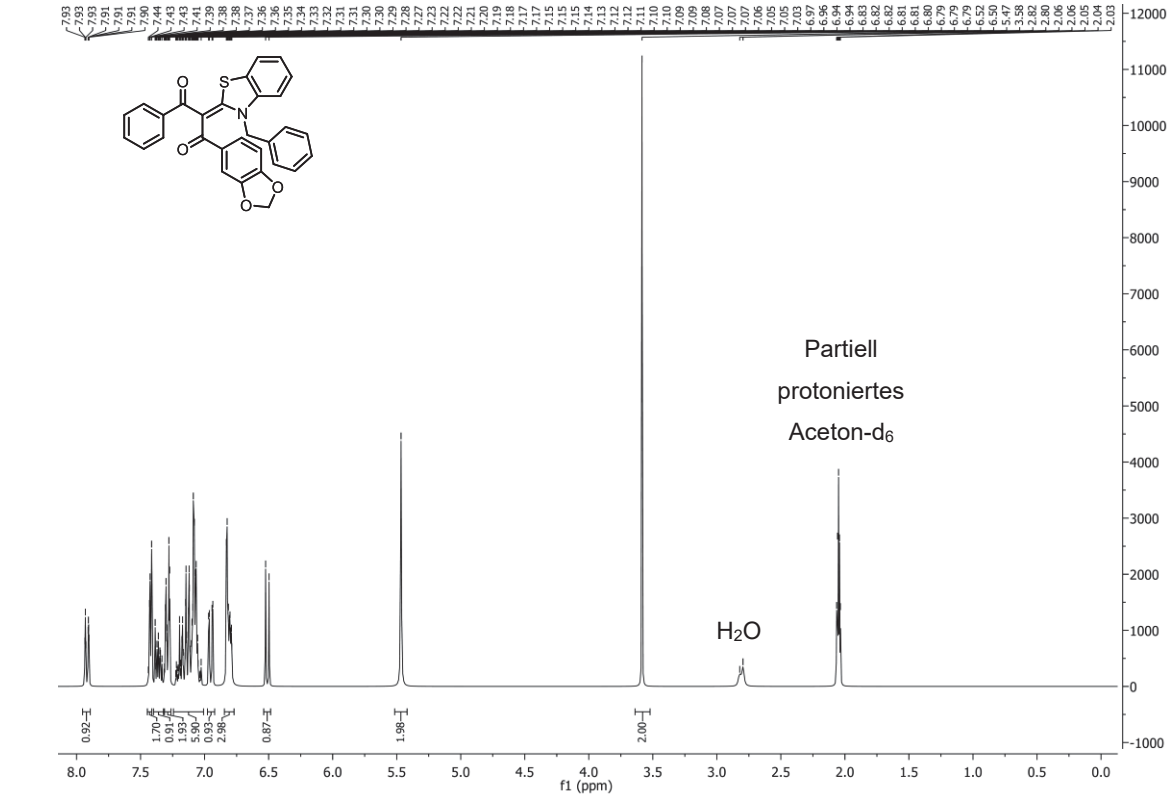
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-3-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-2,4-dioxo-1,4-diphenylbutyl acetat (41g) (Aceton-d_6, 600 MHz, 298 K)



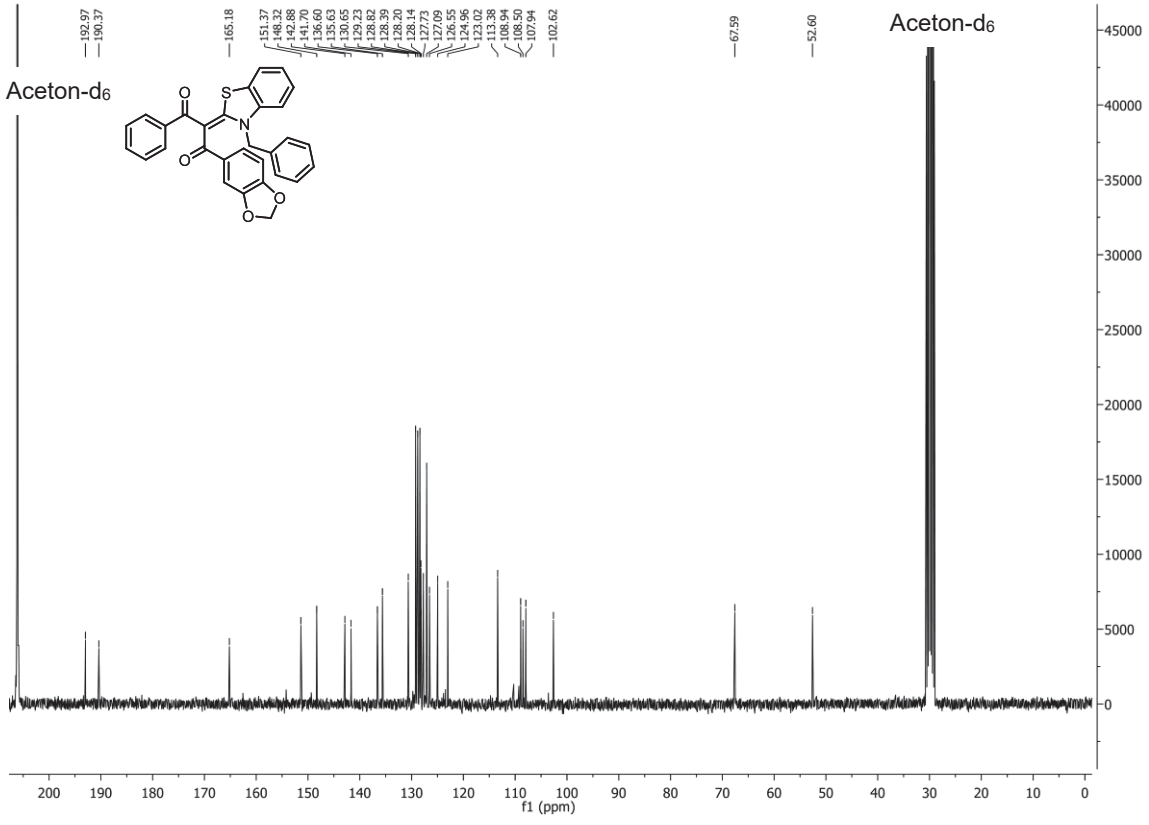
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-3-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-2,4-dioxo-1,4-diphenylbutyl acetat (41g) (Aceton-d_6, 150 MHz, 298 K)



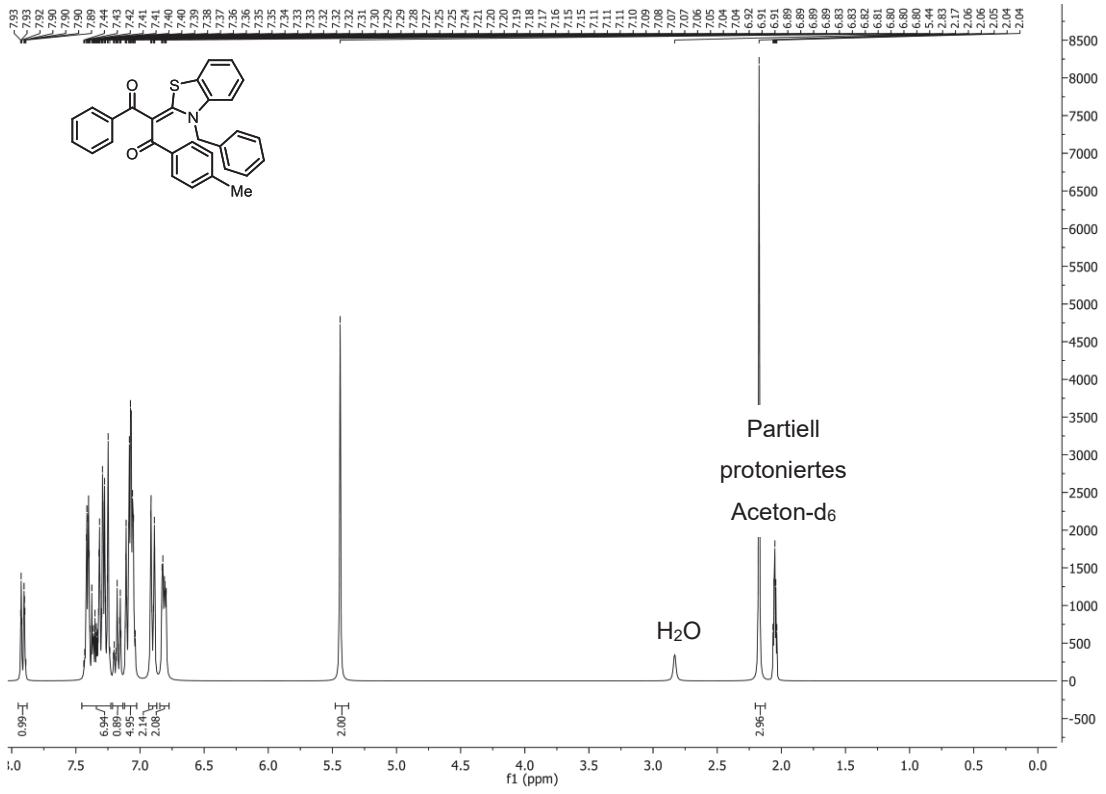
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-1-(Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-phenylpropan-1,3-dion (41h) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



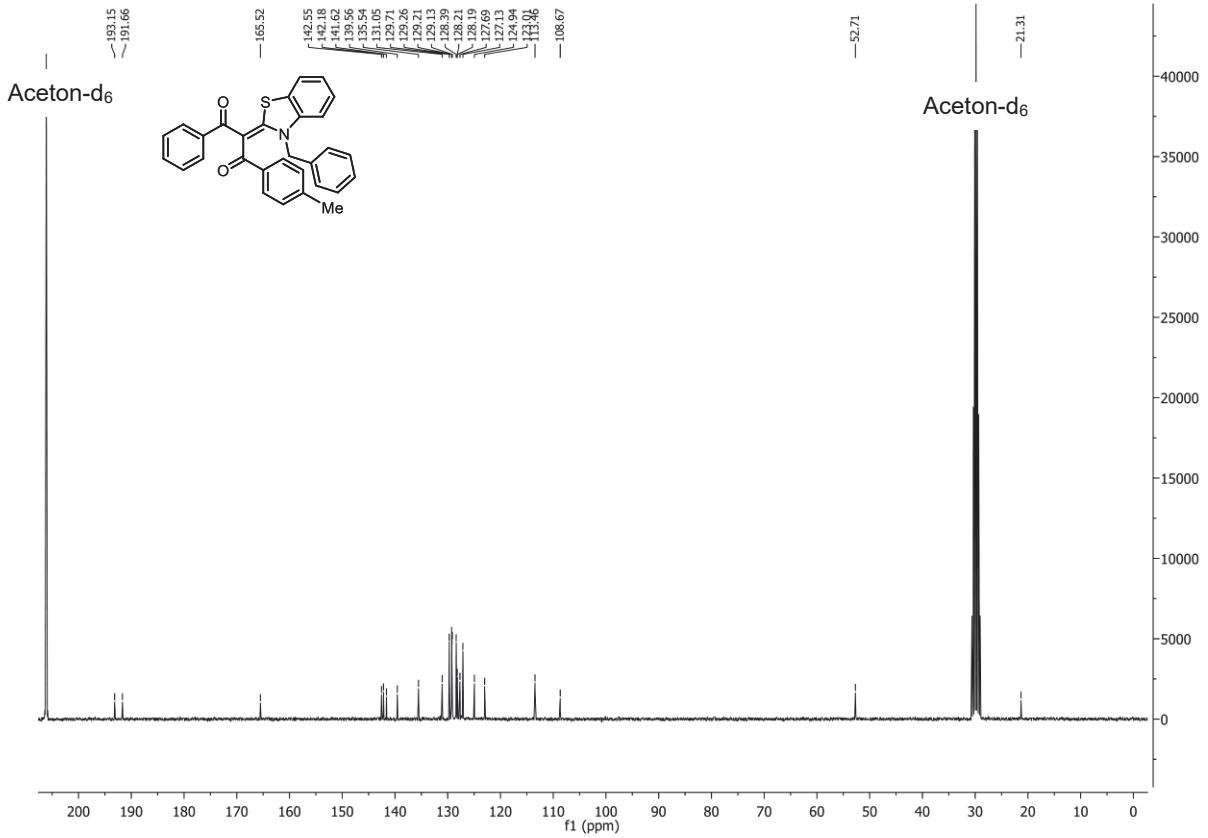
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-1-(Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-yl)-2-(3-benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-phenylpropan-1,3-dion (41h) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



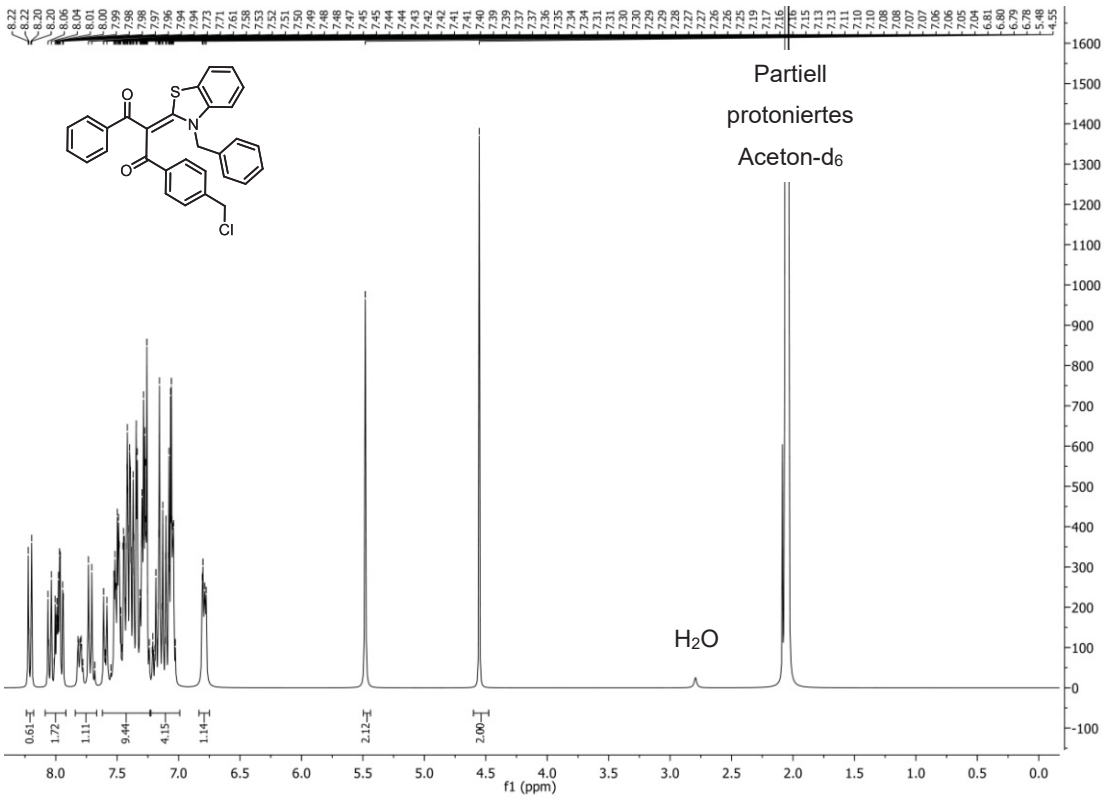
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenyl-3-(*p*-tolyl)propan-1,3-dion (41i) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



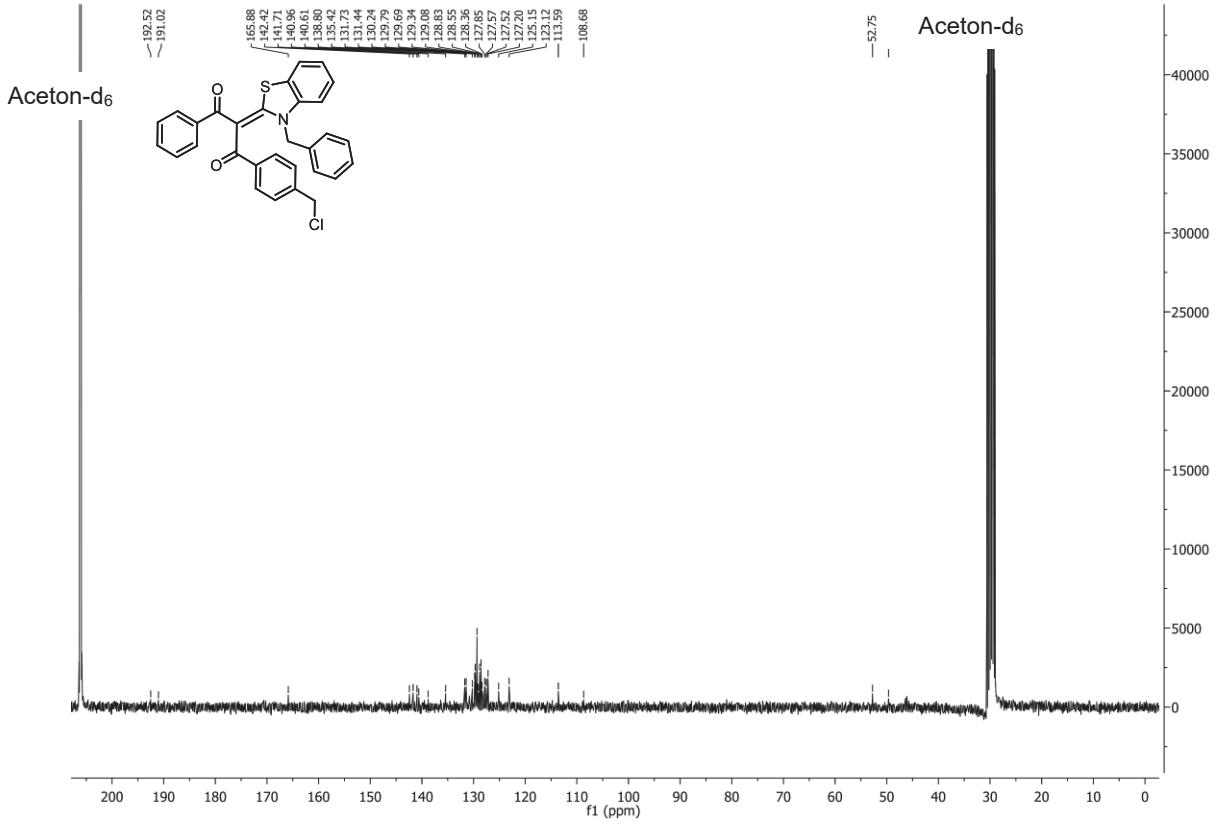
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenyl-3-(*p*-tolyl)propan-1,3-dion (41i) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



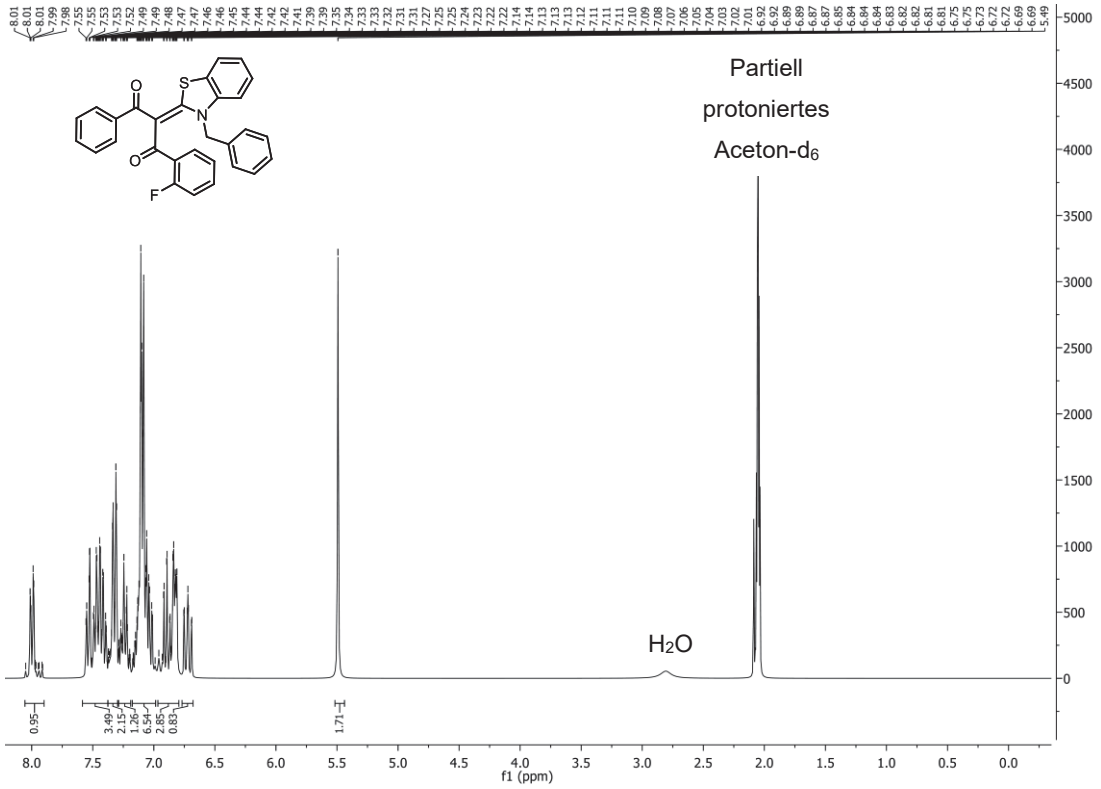
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(chlormethyl)phenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41j) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



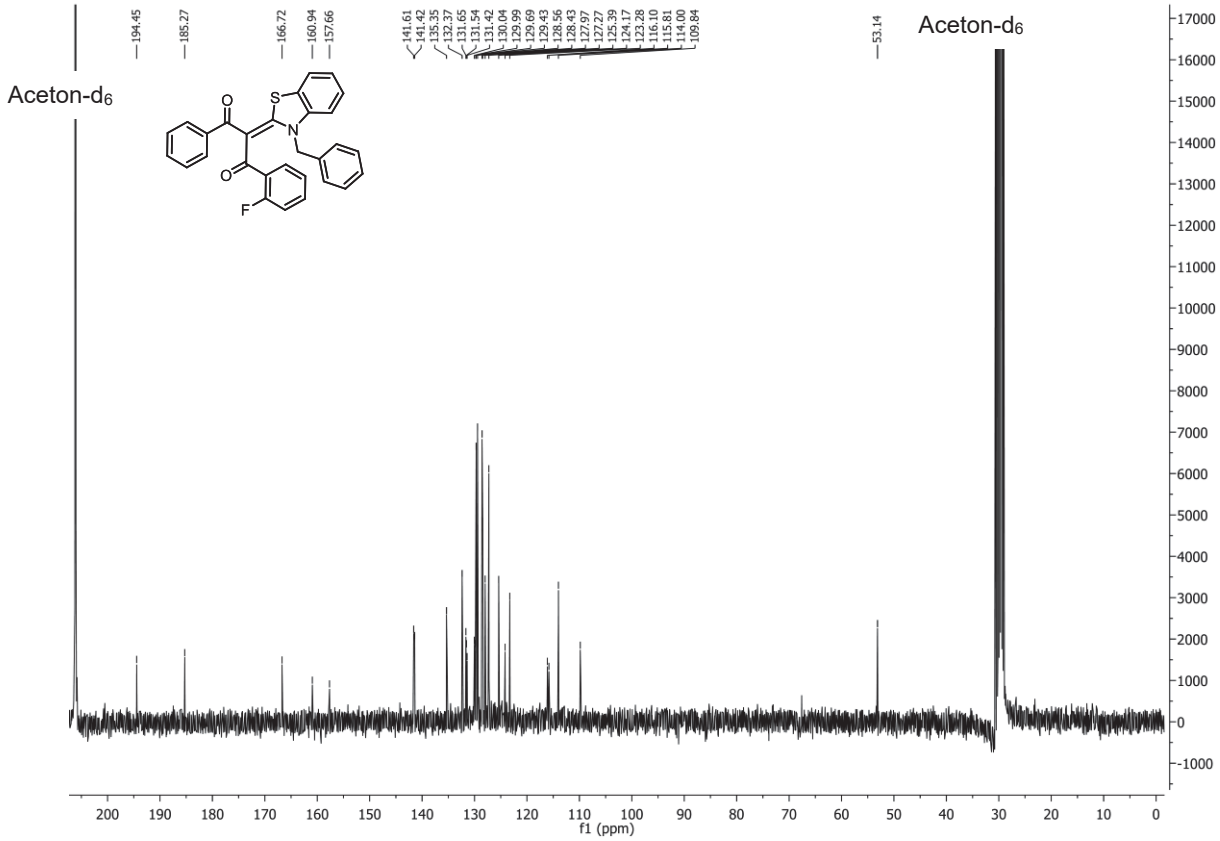
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-(chlormethyl)phenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41j) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



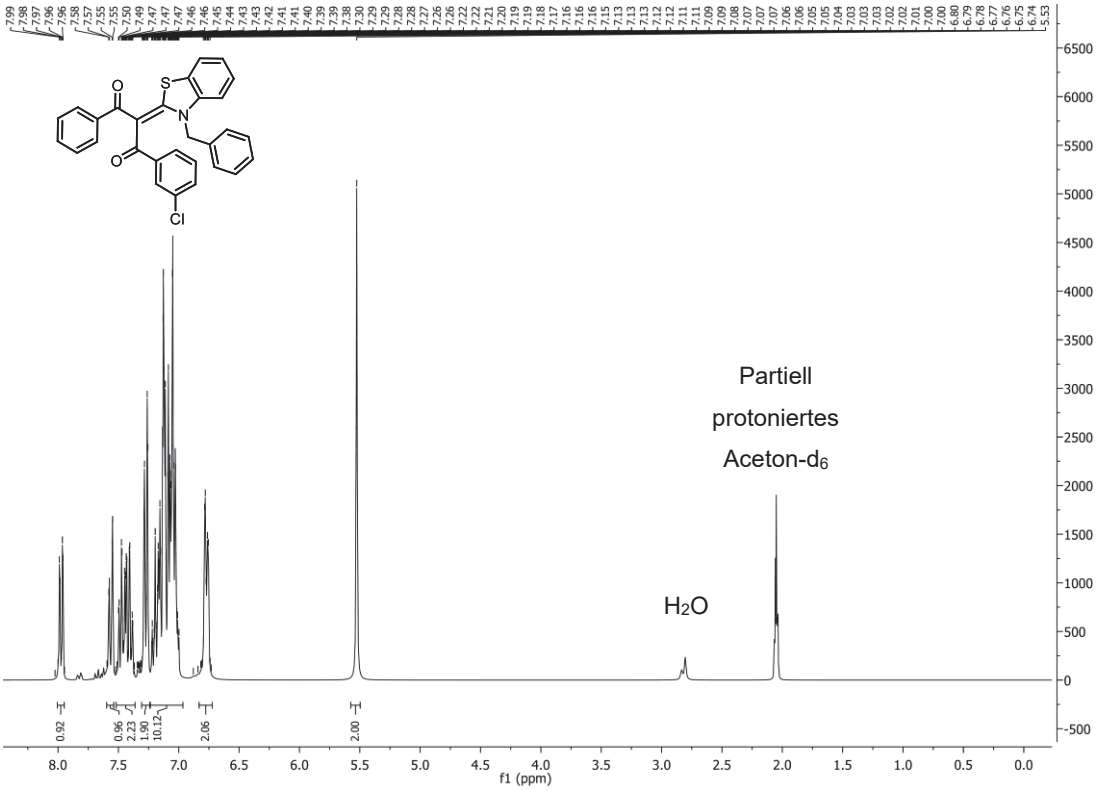
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-fluorphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41k) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



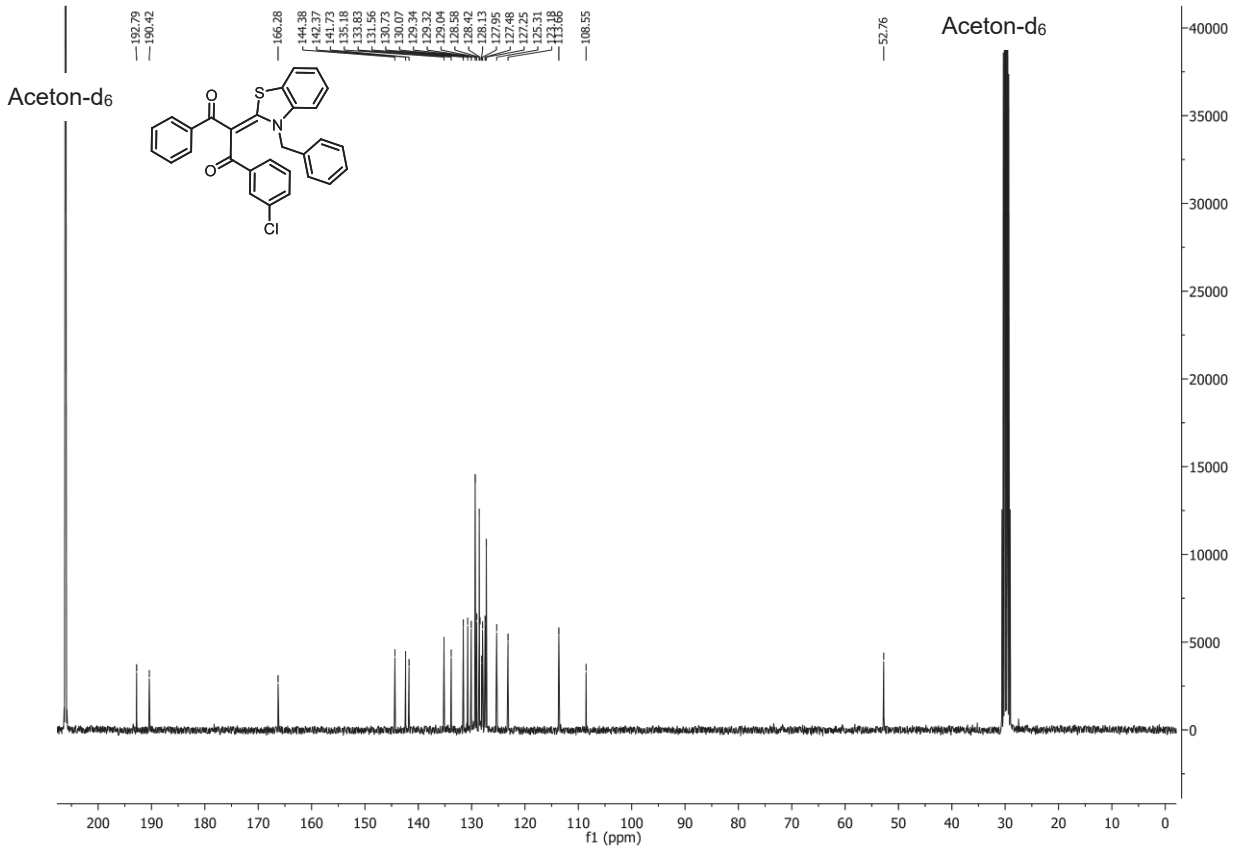
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2-fluorphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41k) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



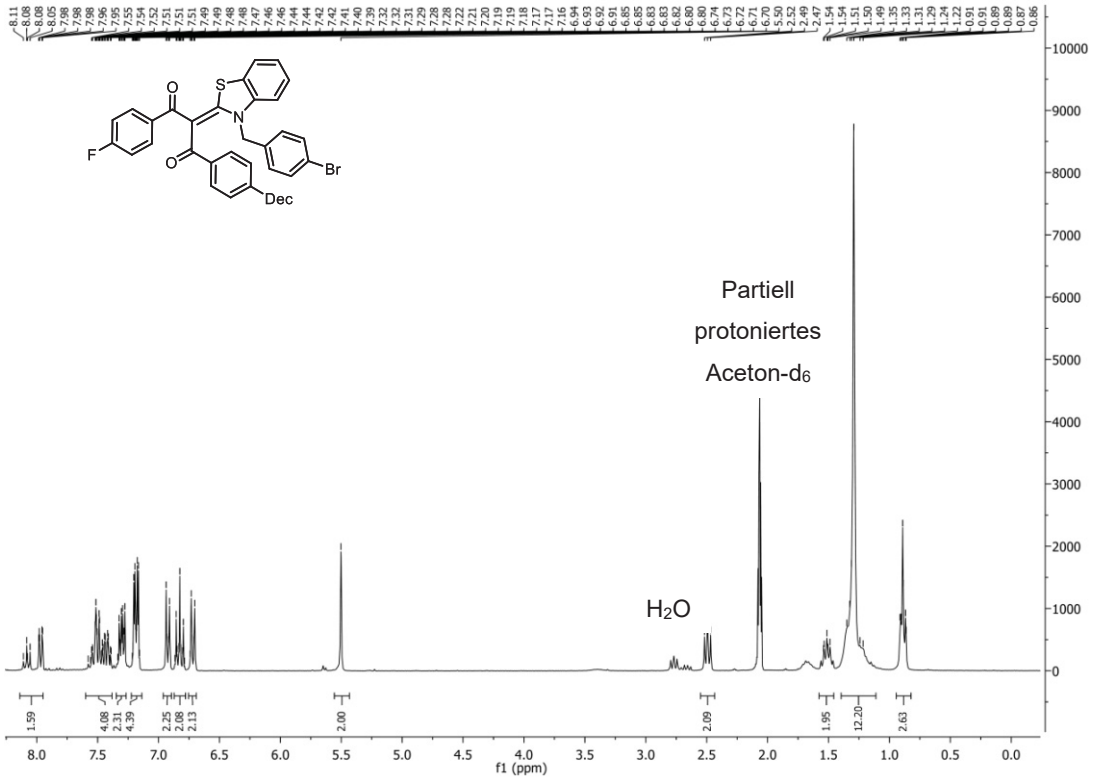
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3-chlorphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41l) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



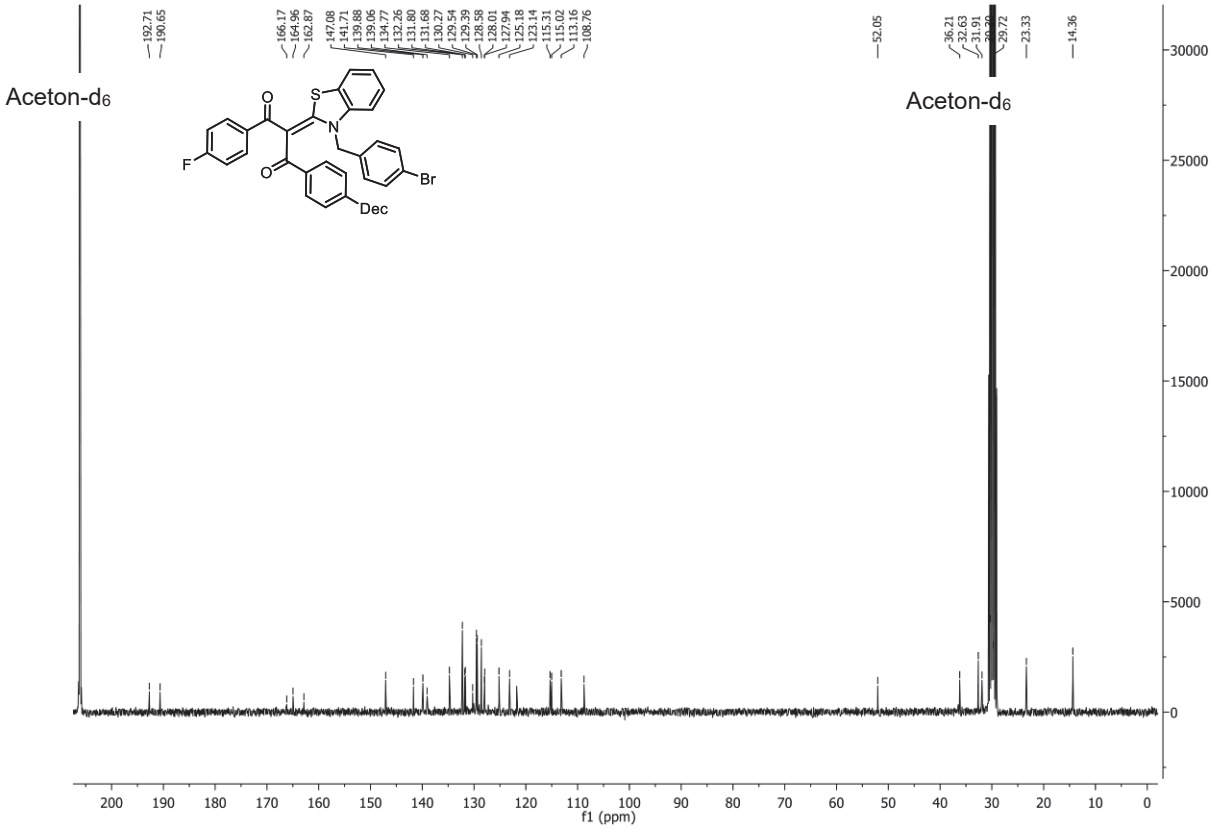
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-Benzylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(3-chlorphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion (41l) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



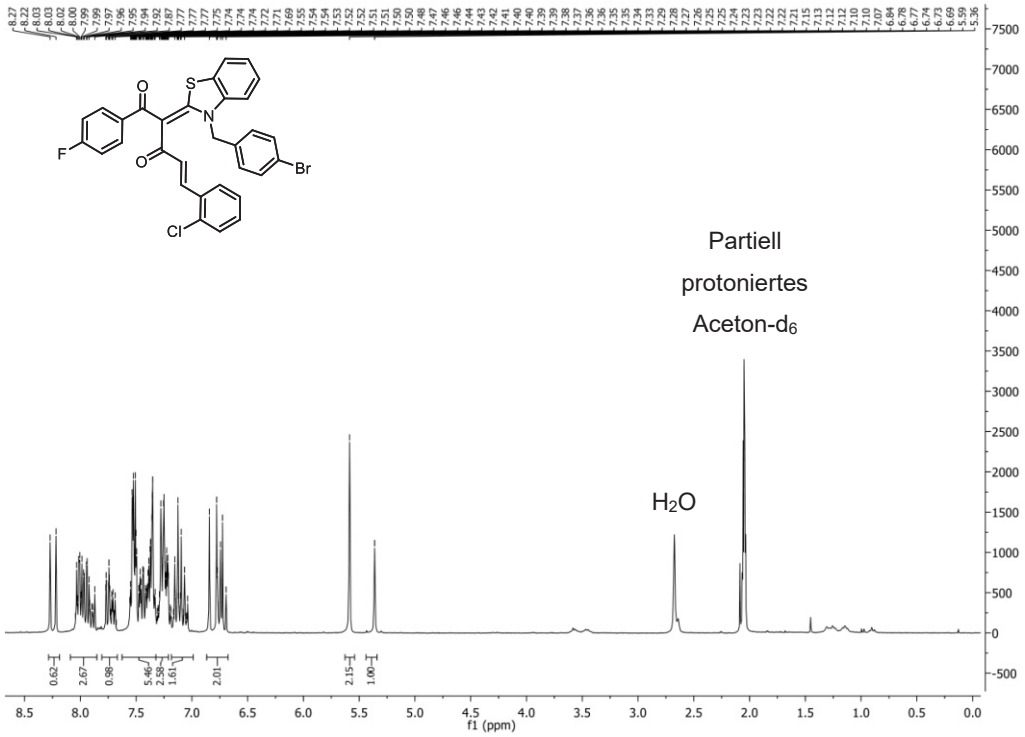
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-decylphenyl)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41m) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



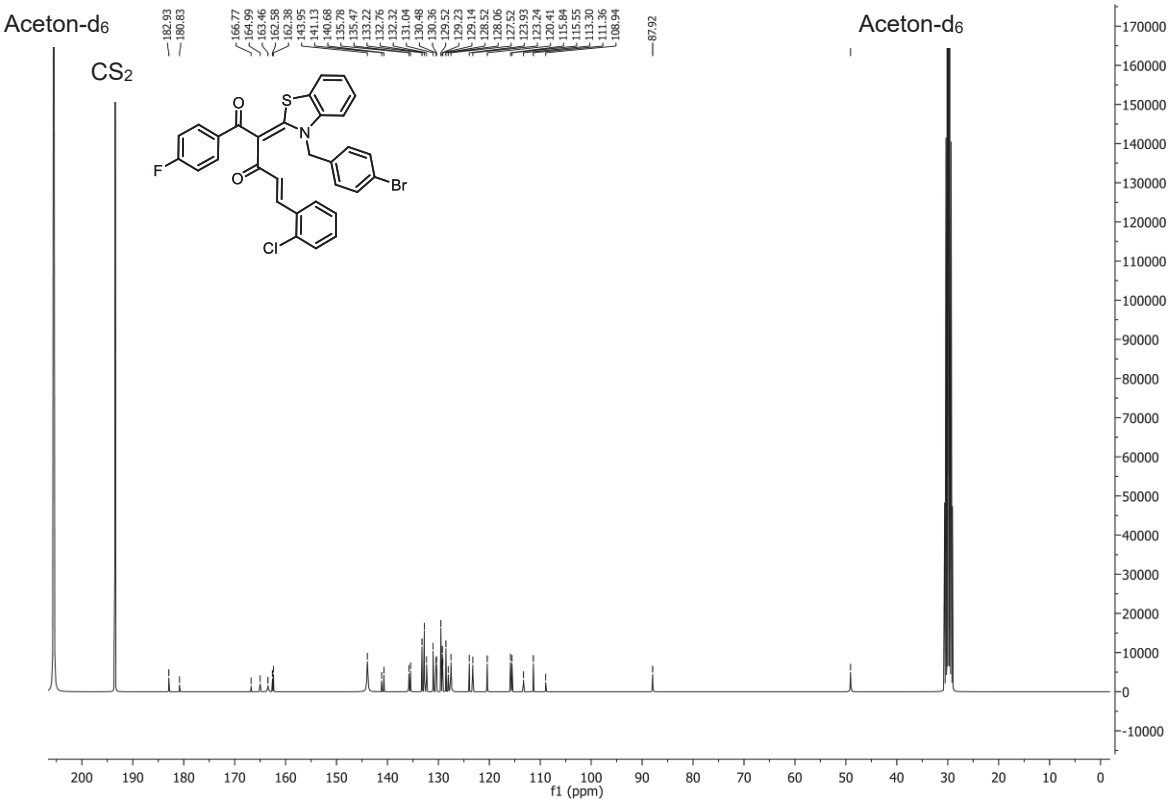
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-decylphenyl)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41m) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



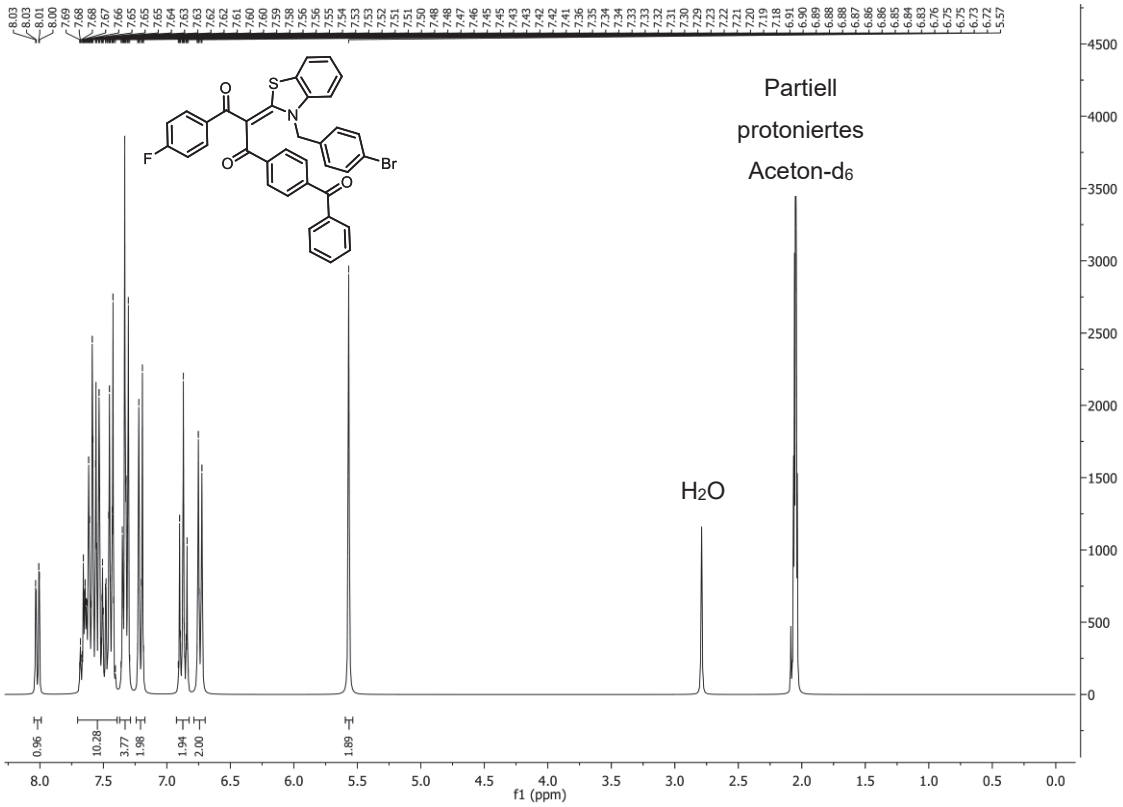
^{1}H-NMR-Spektrum (2*Z*,4*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-5-(2-chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)pent-4-en-1,3-dion (41n) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 300 MHz, 298 K)



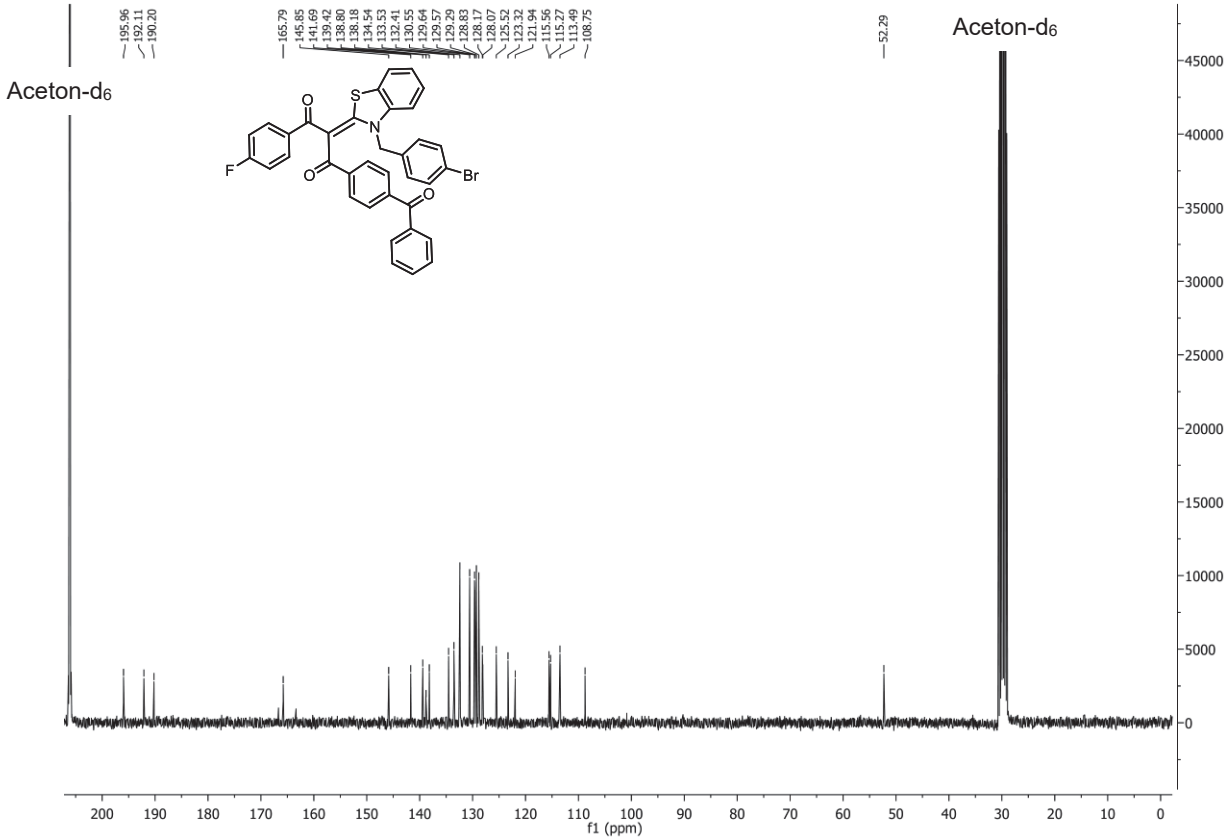
^{13}C-NMR-Spektrum (2*Z*,4*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-5-(2-chlorphenyl)-1-(4-fluorphenyl)pent-4-en-1,3-dion (41n) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 75 MHz, 298 K)



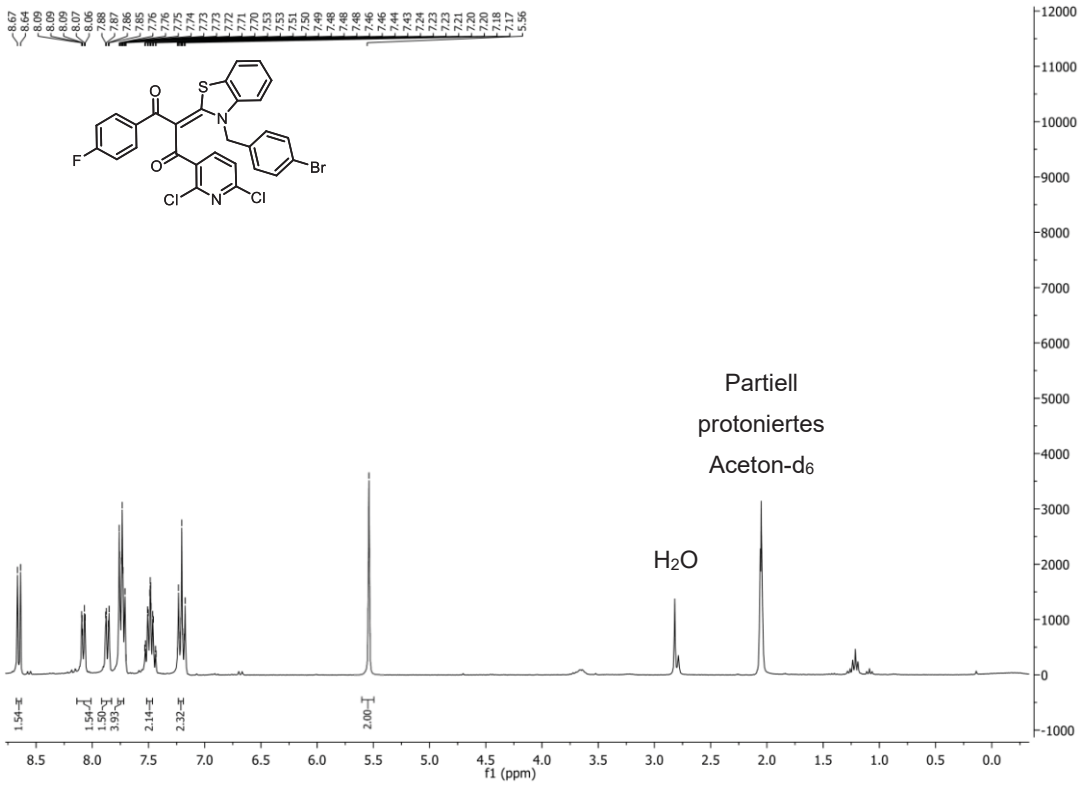
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-Benzoylphenyl)-2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41o) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



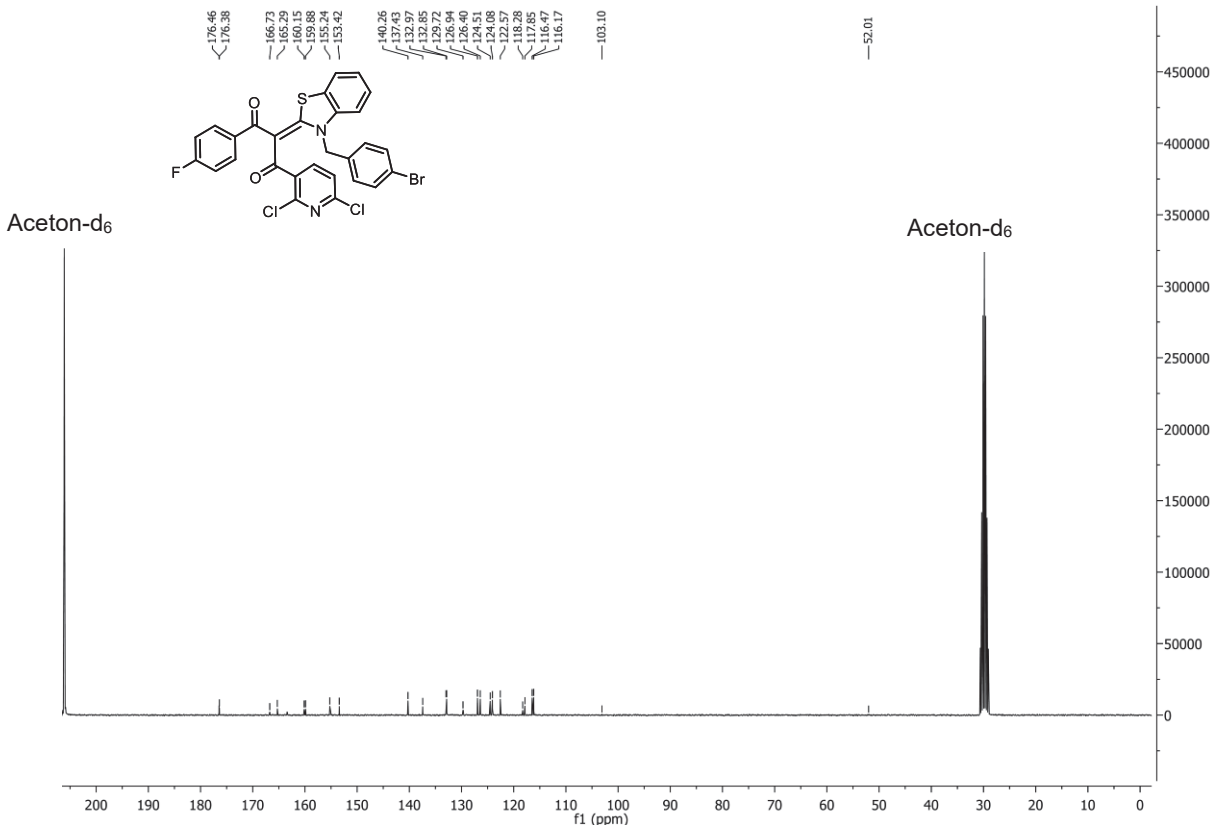
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-1-(4-Benzoylphenyl)-2-(3-(4-brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41o) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



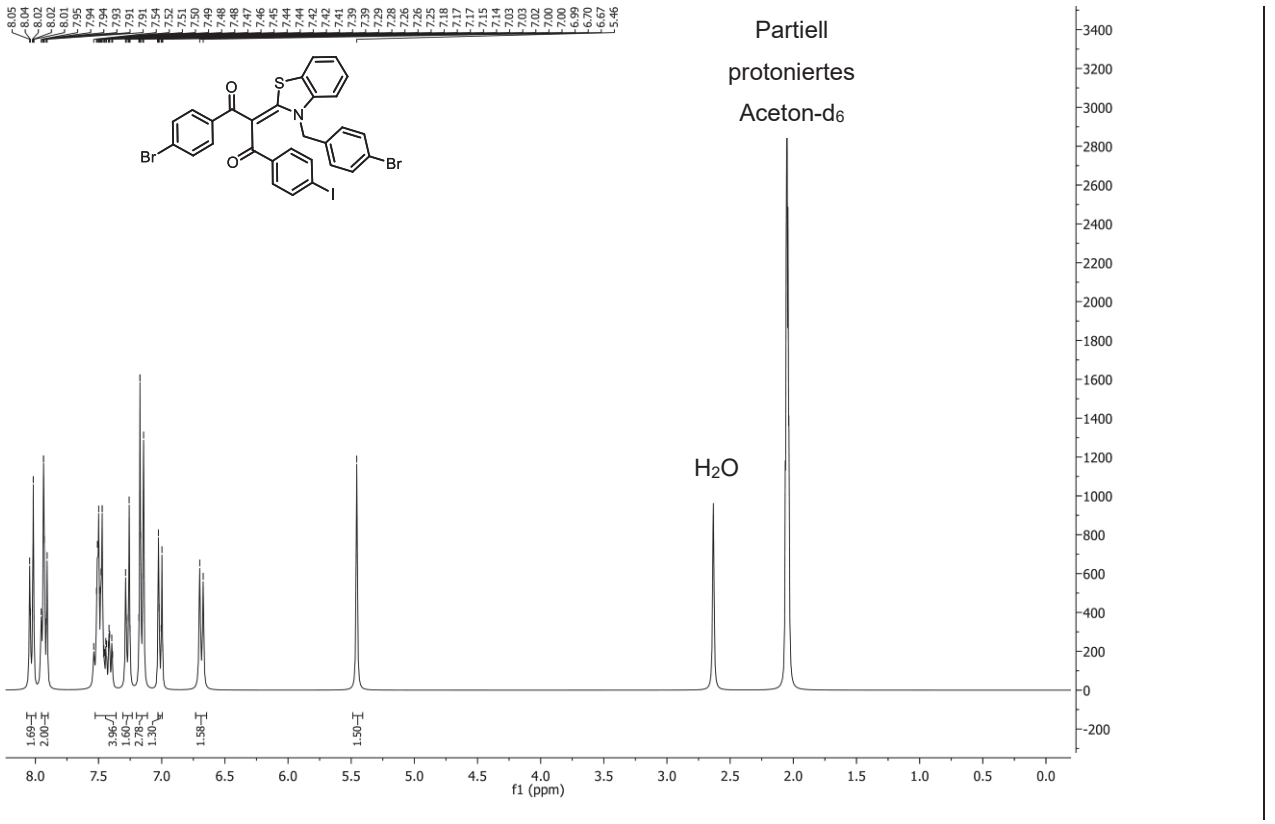
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2,6-dichlorpyridin-3-yl)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41p) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



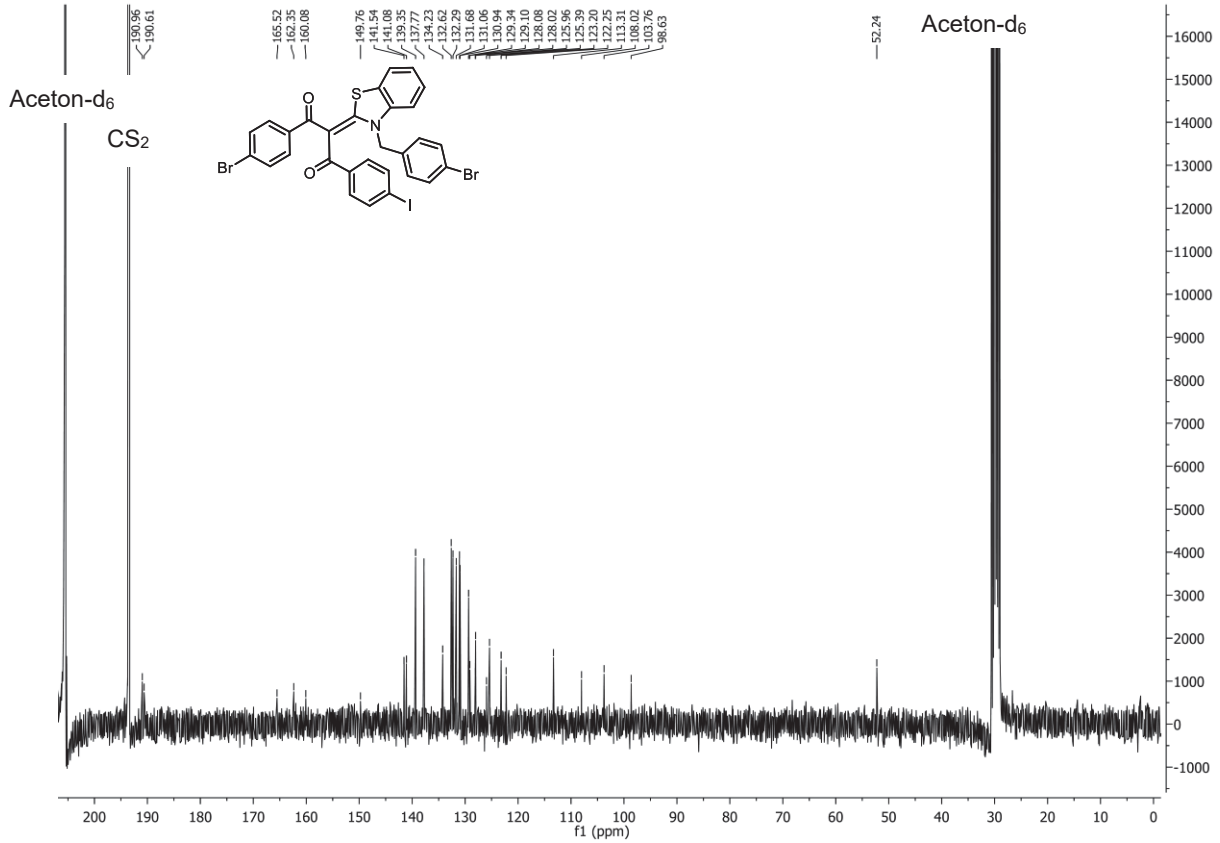
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(2,6-dichlorpyridin-3-yl)-3-(4-fluorphenyl)propan-1,3-dion (41p) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



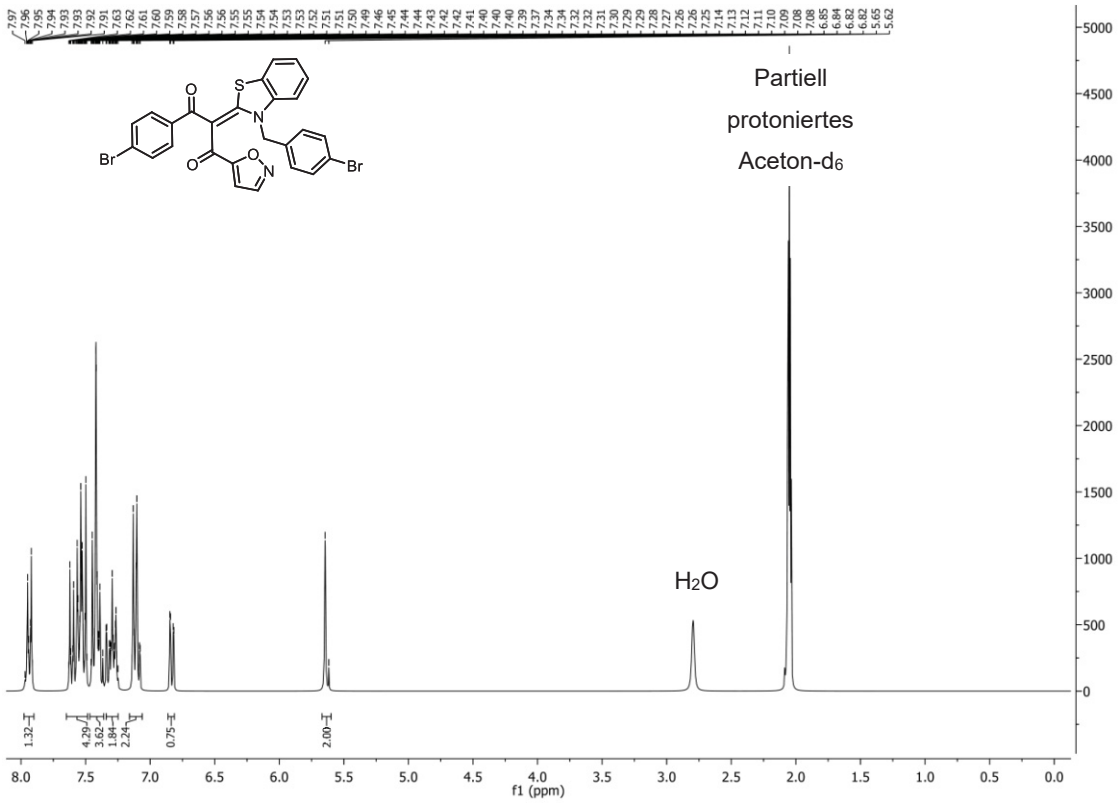
^{1}H-NMR-Spektrum *(E)*-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-bromphenyl)-3-(4-iodphenyl)propan-1,3-dion (41q) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



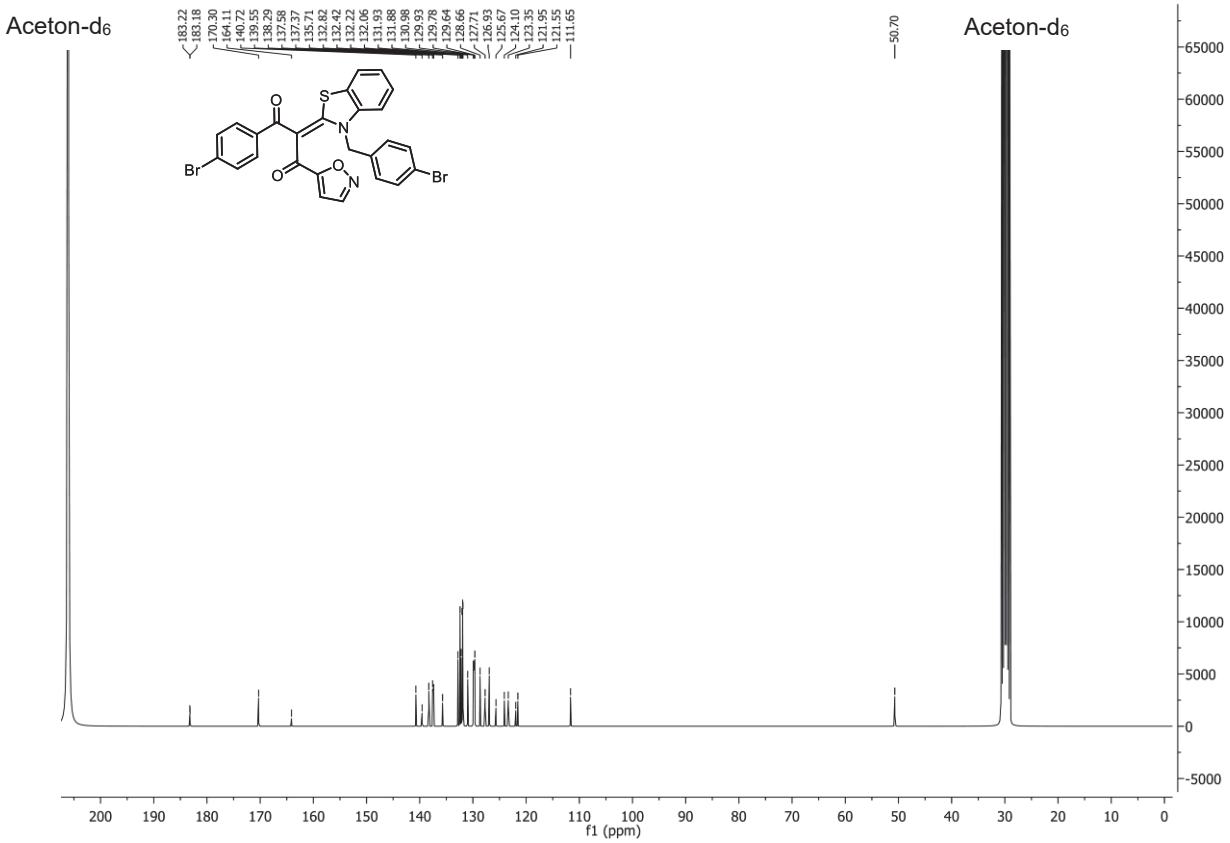
^{13}C-NMR-Spektrum *(E)*-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-bromphenyl)-3-(4-iodphenyl)propan-1,3-dion (41q) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



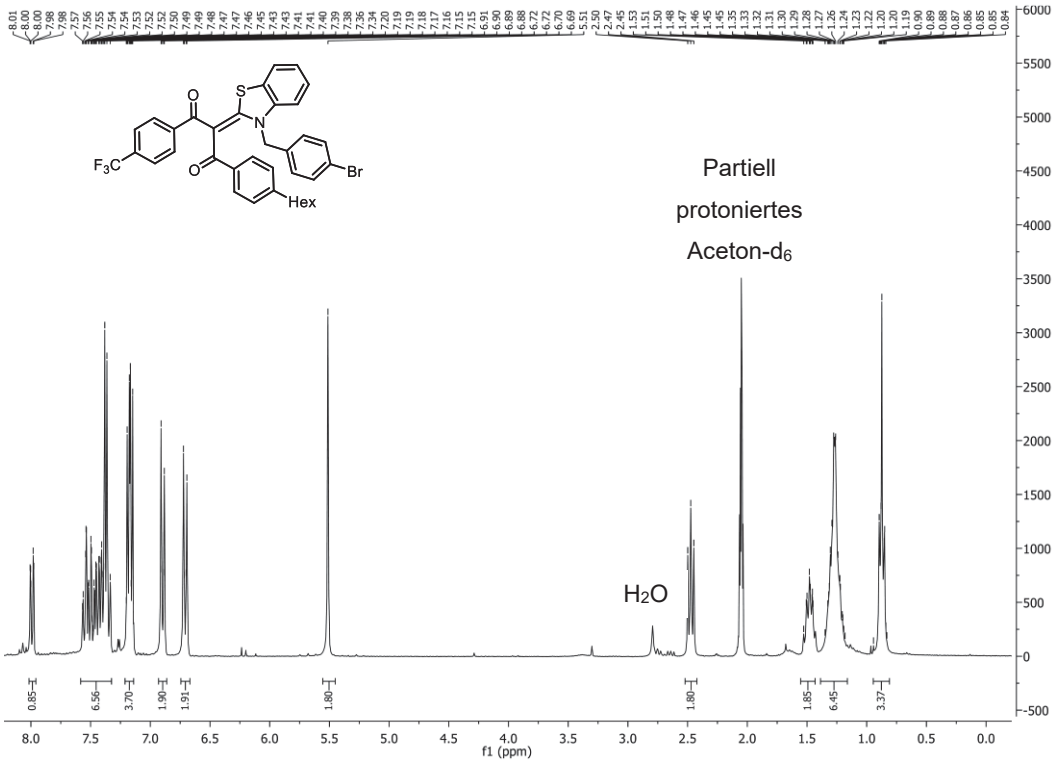
^{1}H-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-bromphenyl)-3-(isoxazol-5-yl)propan-1,3-dion (41r) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



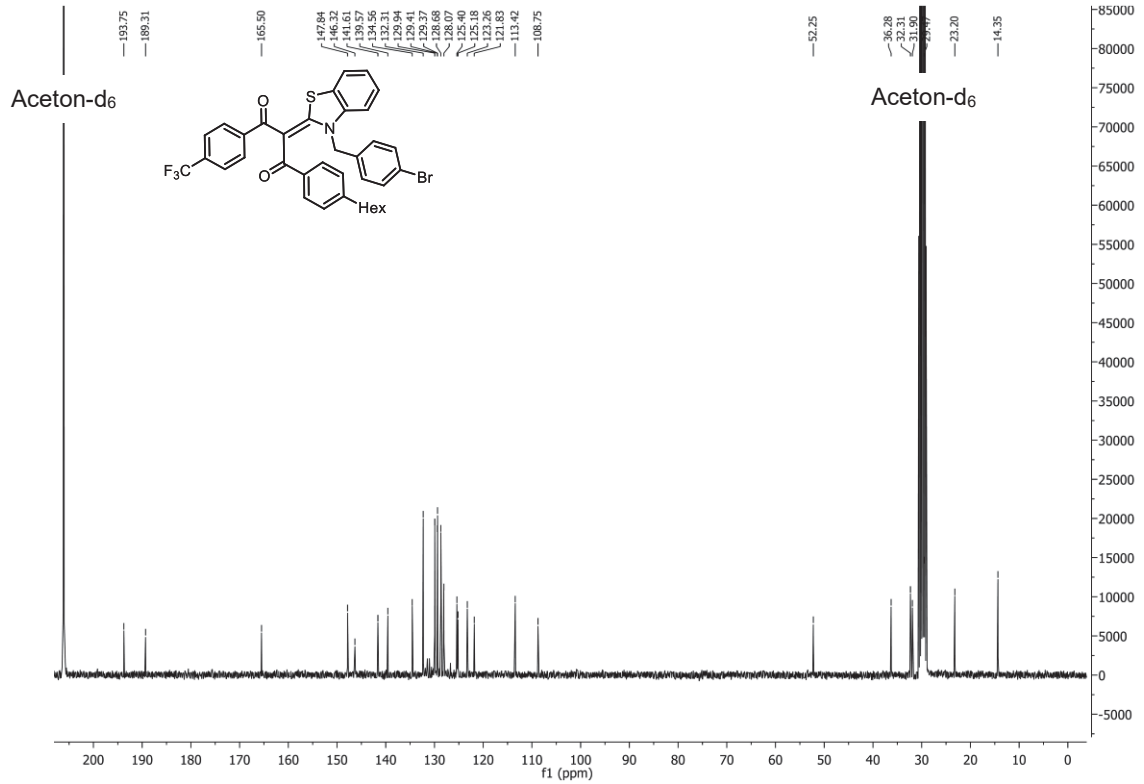
^{13}C-NMR-Spektrum (*E*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-bromphenyl)-3-(isoxazol-5-yl)propan-1,3-dion (41r) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



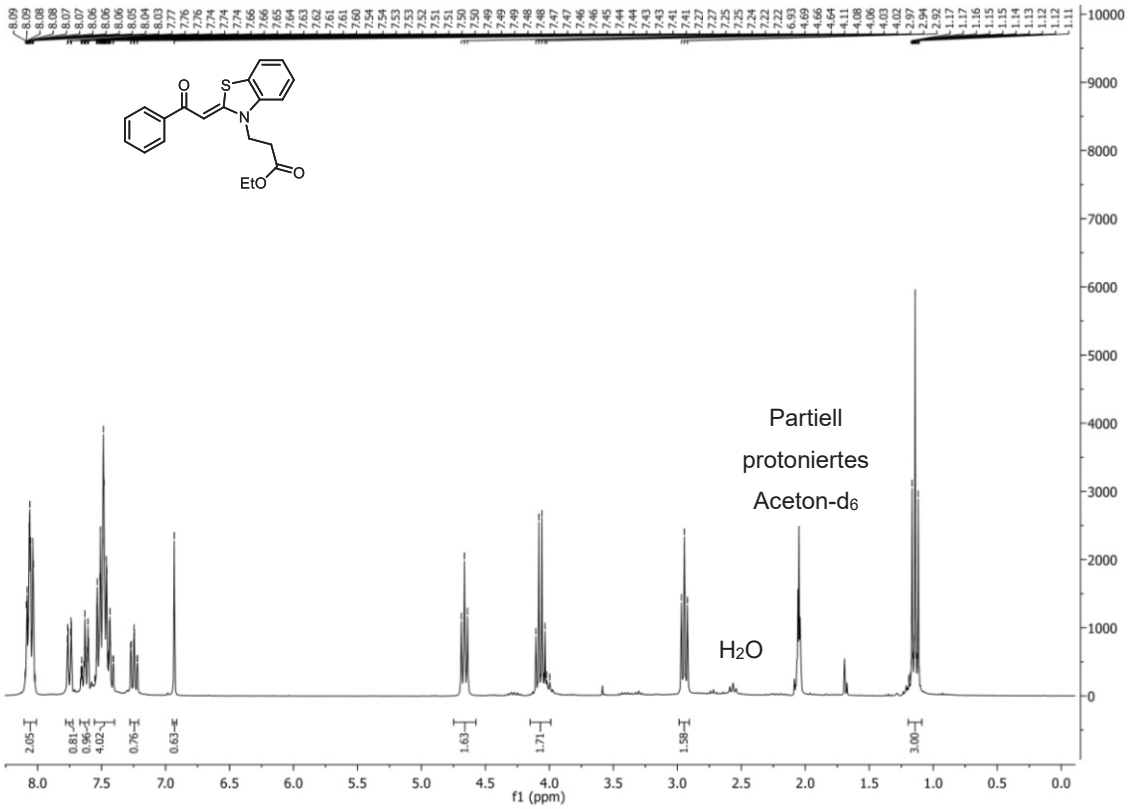
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-hexylphenyl)-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)propan-1,3-dion (41s) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



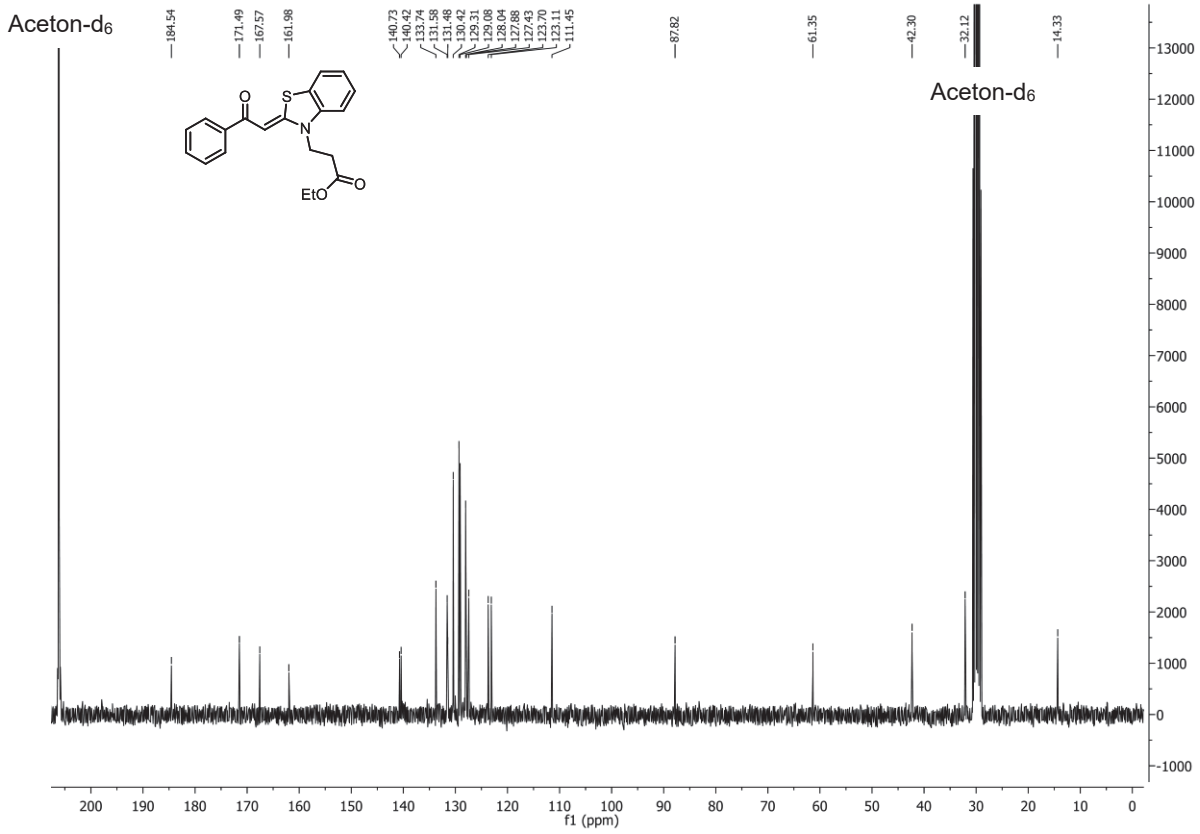
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-Brombenzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-hexylphenyl)-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)propan-1,3-dion (41s) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



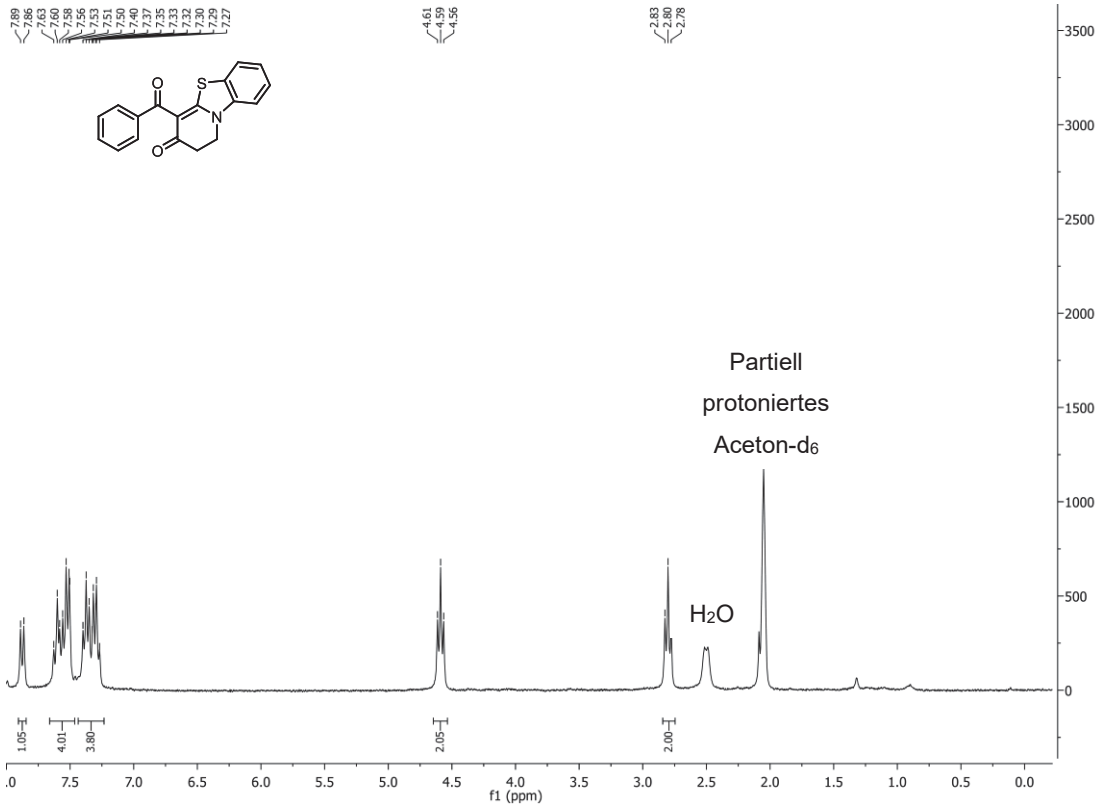
^{1}H-NMR-Spektrum Ethyl-(*Z*)-3-(2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)propanoat (42) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



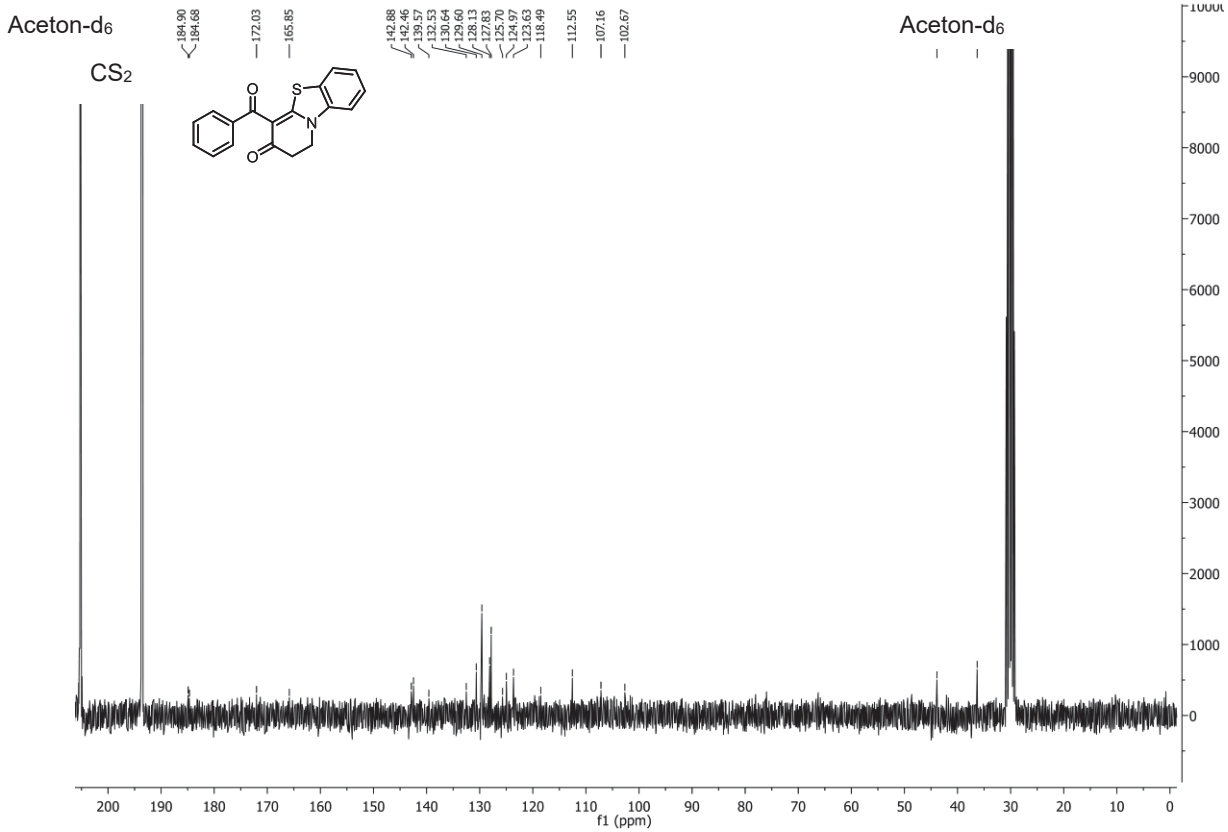
^{13}C-NMR-Spektrum Ethyl-(*Z*)-3-(2-(2-oxo-2-phenylethyliden)benzo[*d*]thiazol-3(2*H*)-yl)propanoat (42) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



^{1}H-NMR-Spektrum 4-Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (43) (Aceton-d_6/CS_2 3:1, 300 MHz, 298 K)

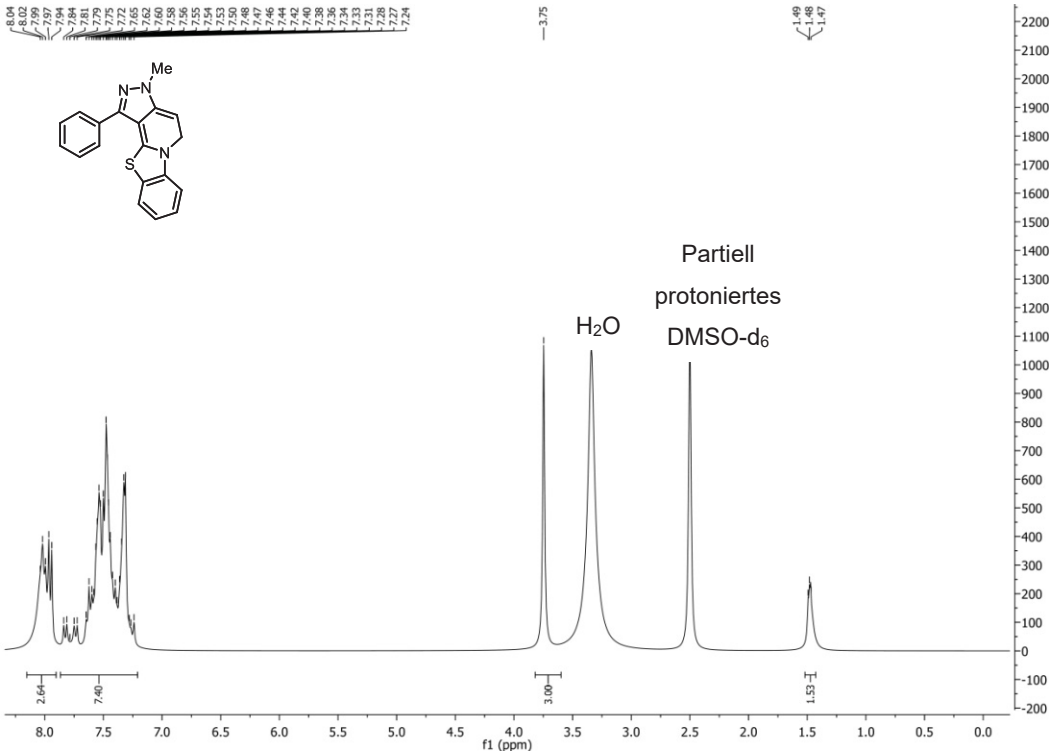


^{13}C-NMR-Spektrum 4-Benzoyl-1,2-dihydro-3*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyridin-3-on (43) (Aceton-d_6/CS_2 3:1, 75 MHz, 298 K)

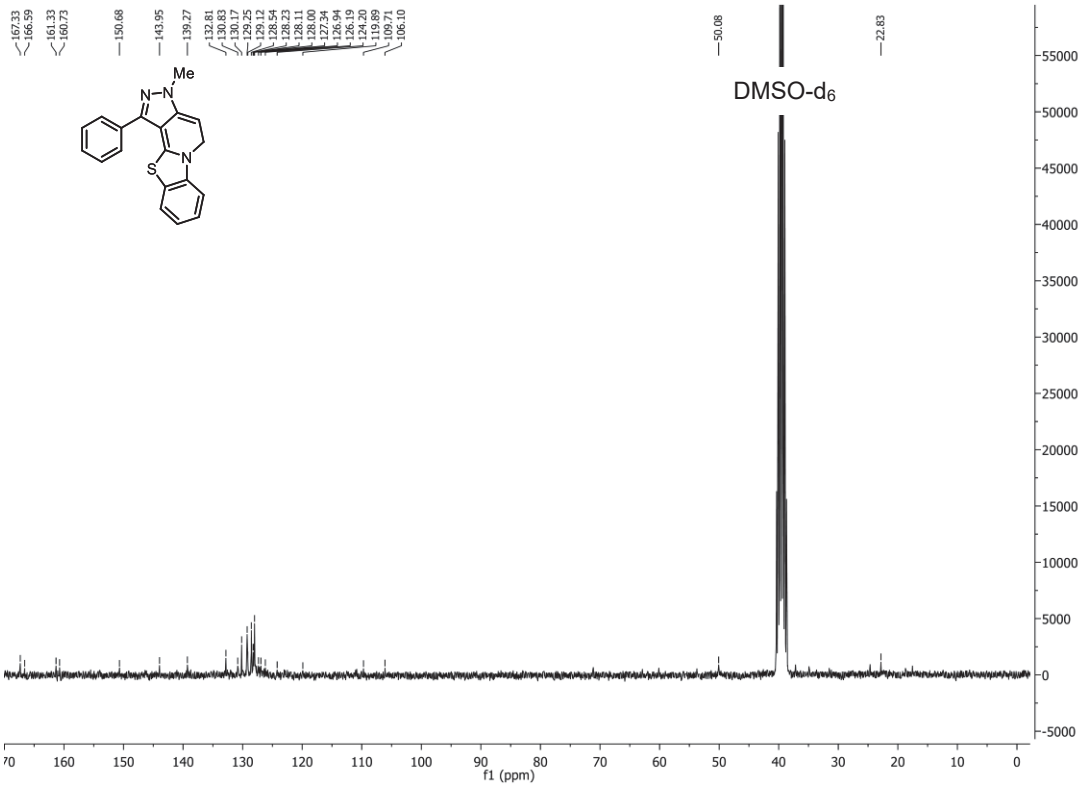


8.6 NMR-Spektren der anellierten Pyrazolo-*S,N*-Ketenacetale 45

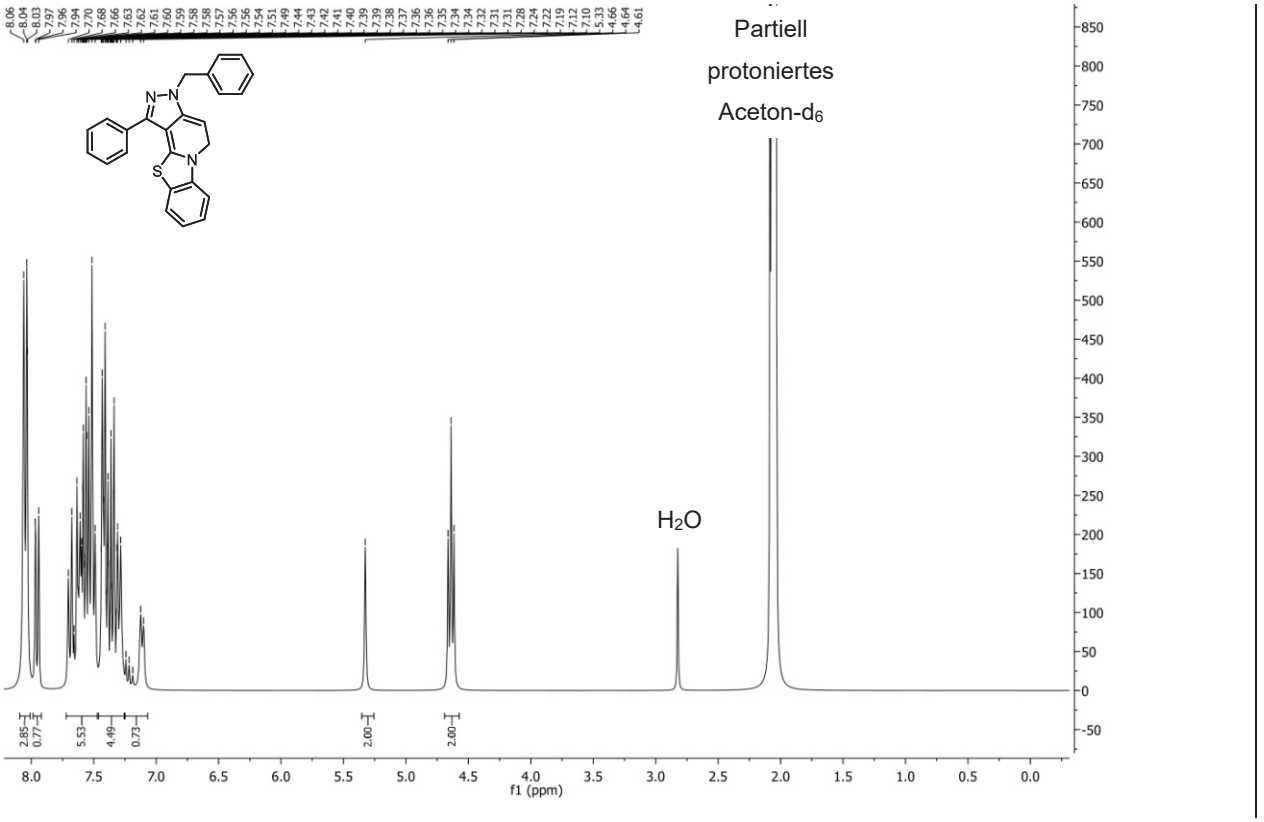
^{1}H-NMR-Spektrum 3-Methyl-1-phenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45a) (DMSO-d_6, 300 MHz, 298 K)



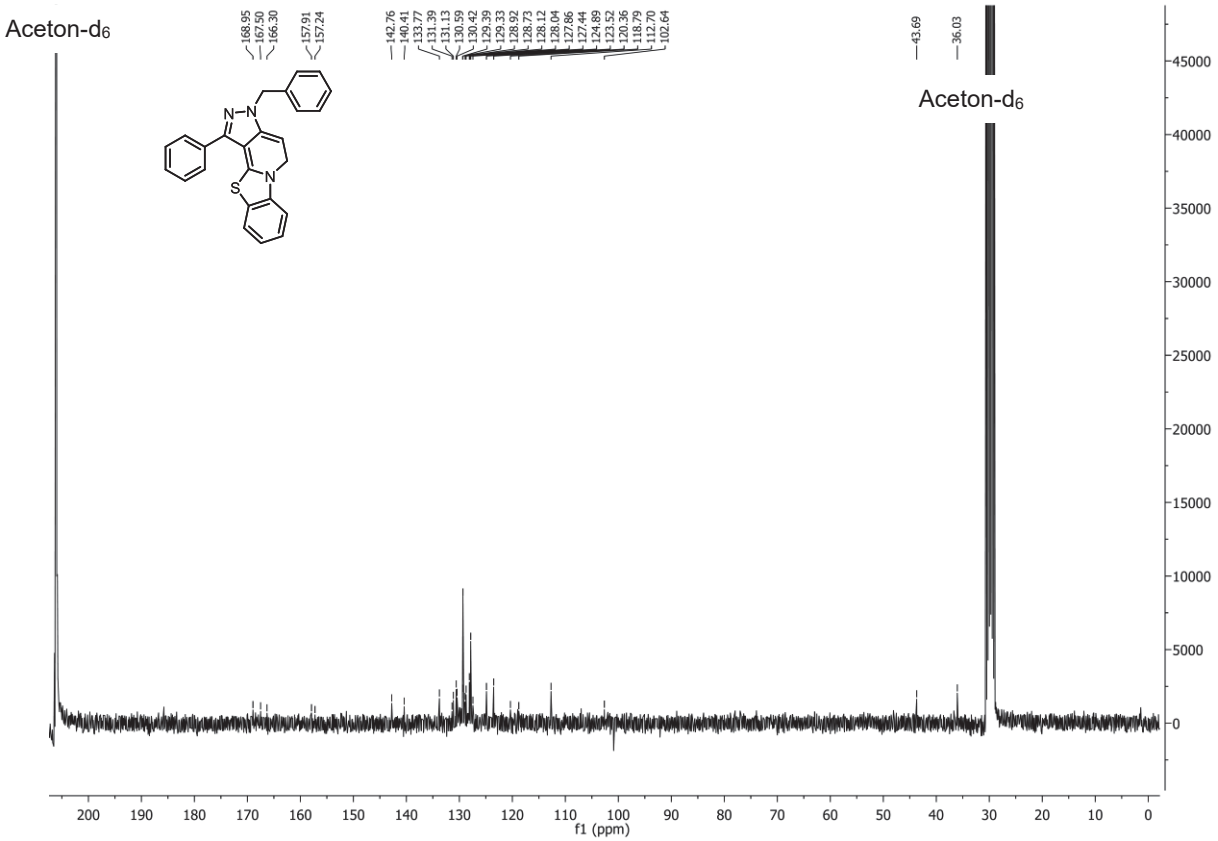
^{13}C-NMR-Spektrum 3-Methyl-1-phenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45a) (DMSO-d_6, 75 MHz, 298 K)



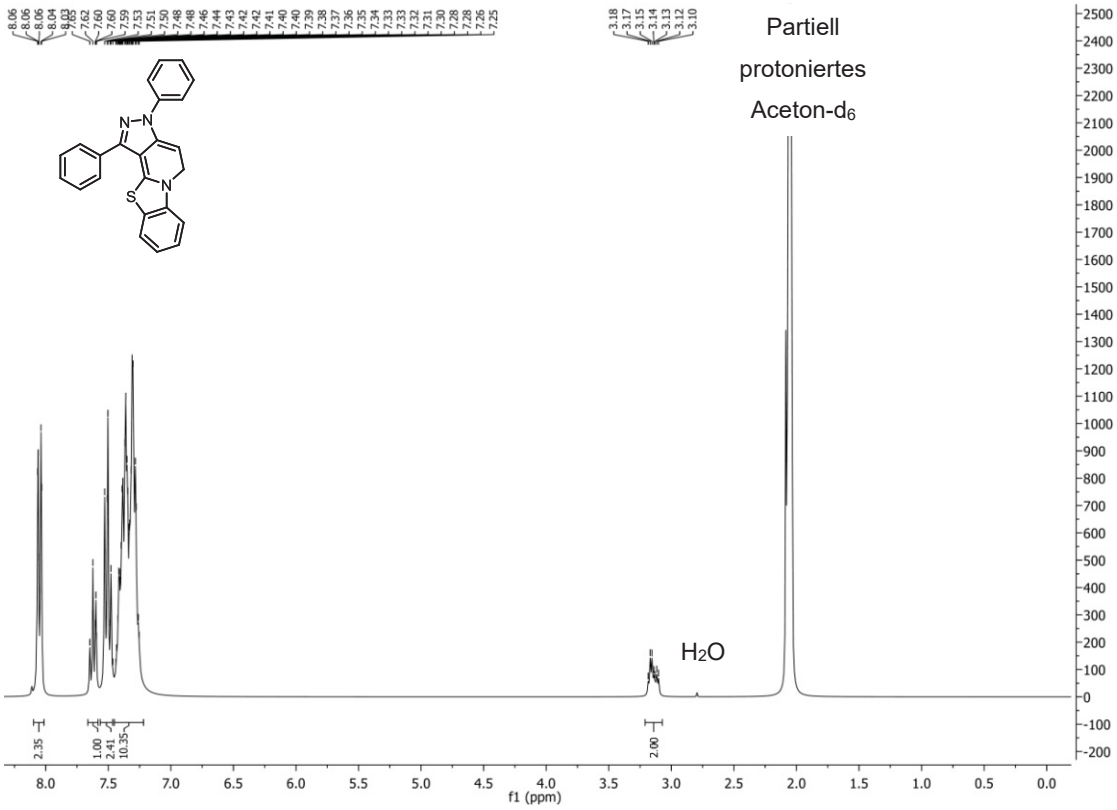
^{1}H-NMR-Spektrum 3-Benzyl-1-phenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45b) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



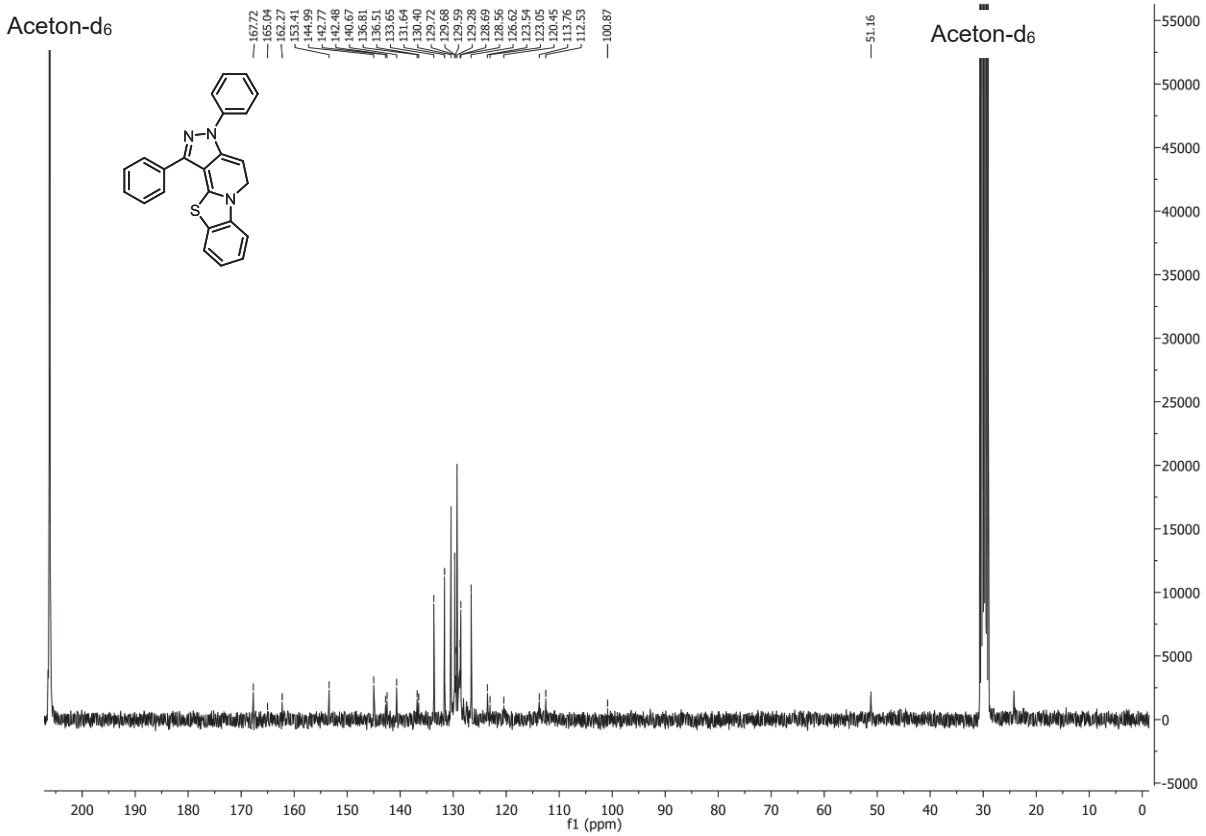
^{13}C-NMR-Spektrum 3-Benzyl-1-phenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45b) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



^{1}H-NMR-Spektrum 1,3-Diphenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45c) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)

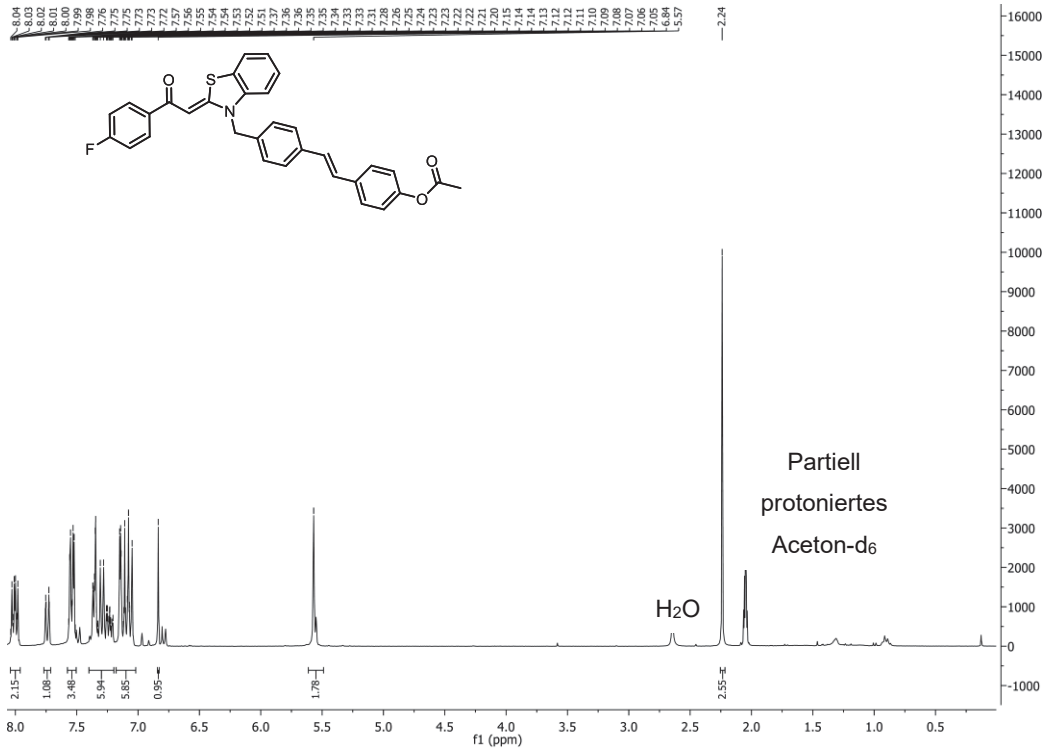


^{13}C-NMR-Spektrum 1,3-Diphenyl-3,5-dihydrobenzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrazolo[4,3-*c*]pyridin (45c) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)

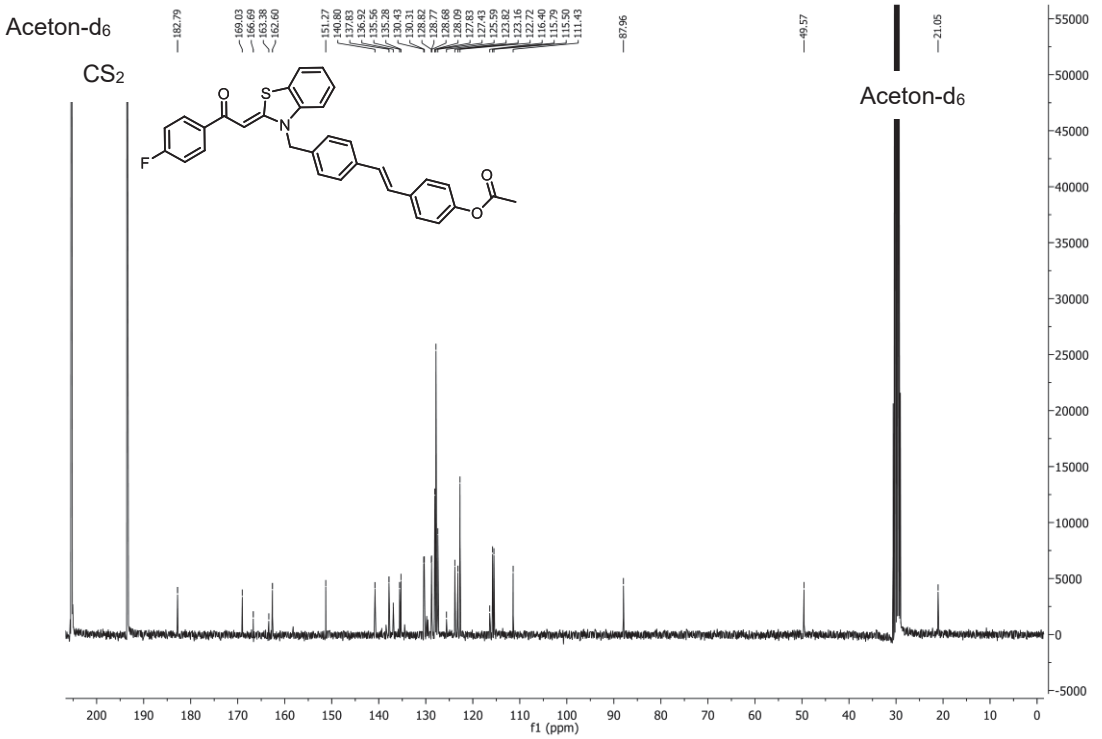


8.7 NMR-Spektren der *Heck*-gekuppelten-Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 47

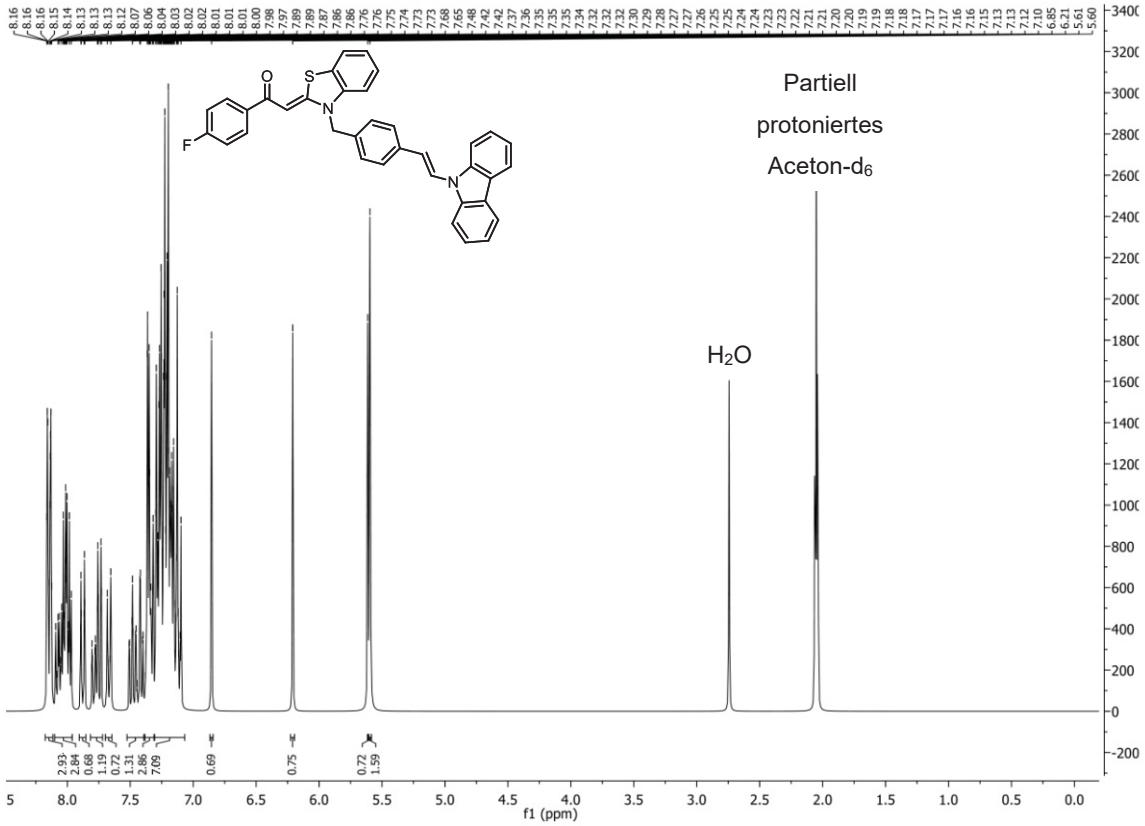
^{1}H-NMR-Spektrum 4-((*E*)-4-(((*Z*)-2-(2-(4-Fluorphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[d]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)styryl)phenylacetat (47a) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



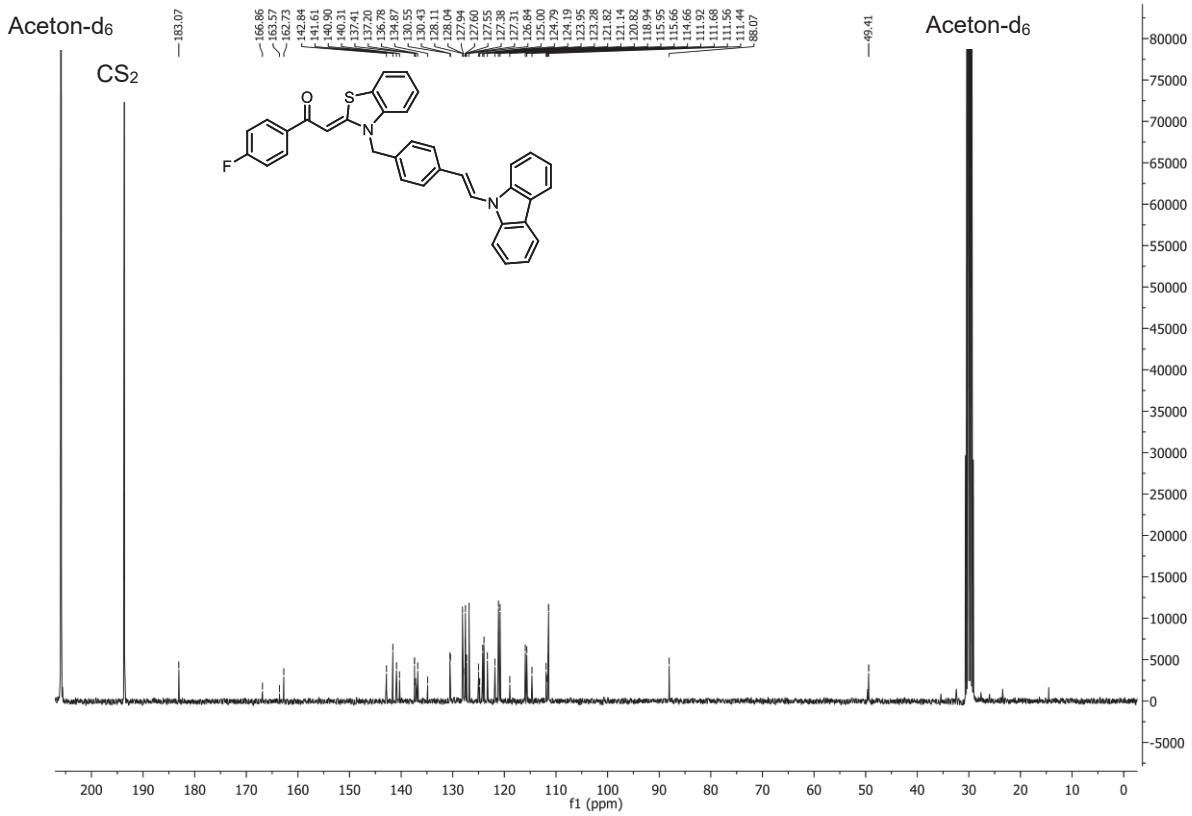
^{13}C-NMR-Spektrum 4-((*E*)-4-(((*Z*)-2-(2-(4-Fluorphenyl)-2-oxoethyliden)benzo[d]thiazol-3(2*H*)-yl)methyl)styryl)phenylacetat (47a) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((*E*)-2-(9*H*-Carbazol-9-yl)vinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluorphenyl)ethan-1-on (47b) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 300 MHz, 298 K)

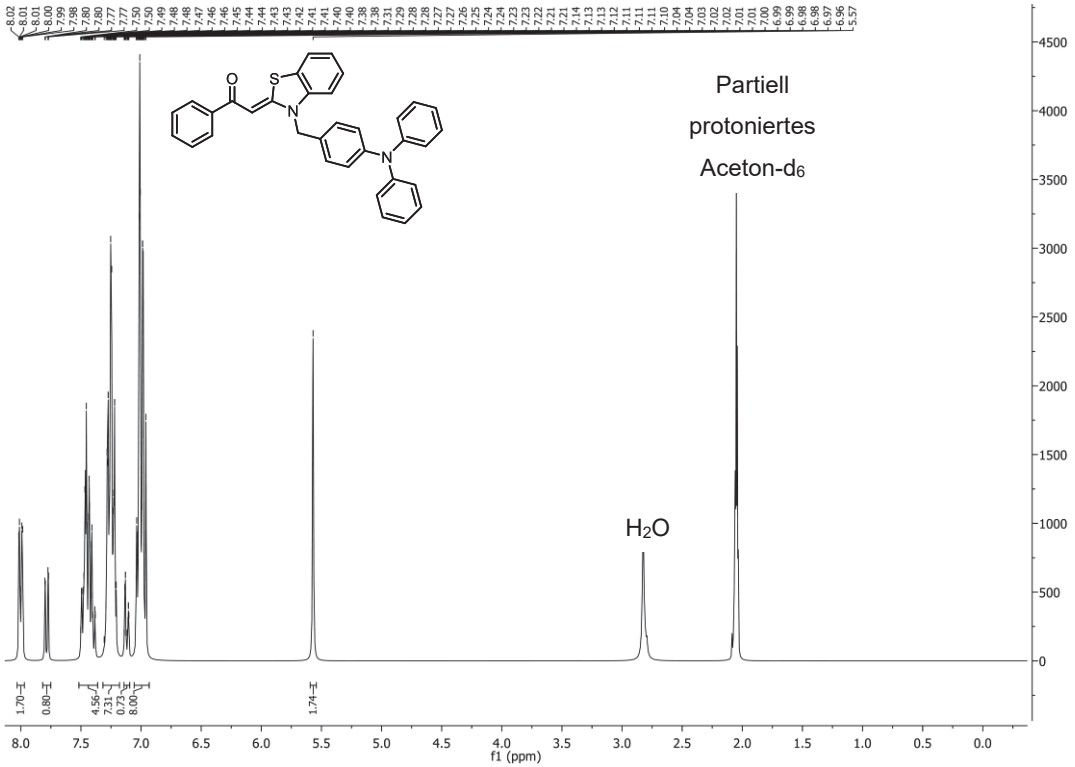


^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((*E*)-2-(9*H*-Carbazol-9-yl)vinyl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-(4-fluorphenyl)ethan-1-on (47b) (Aceton-d$_6$/CS$_2$ 5:1, 75 MHz, 298 K)

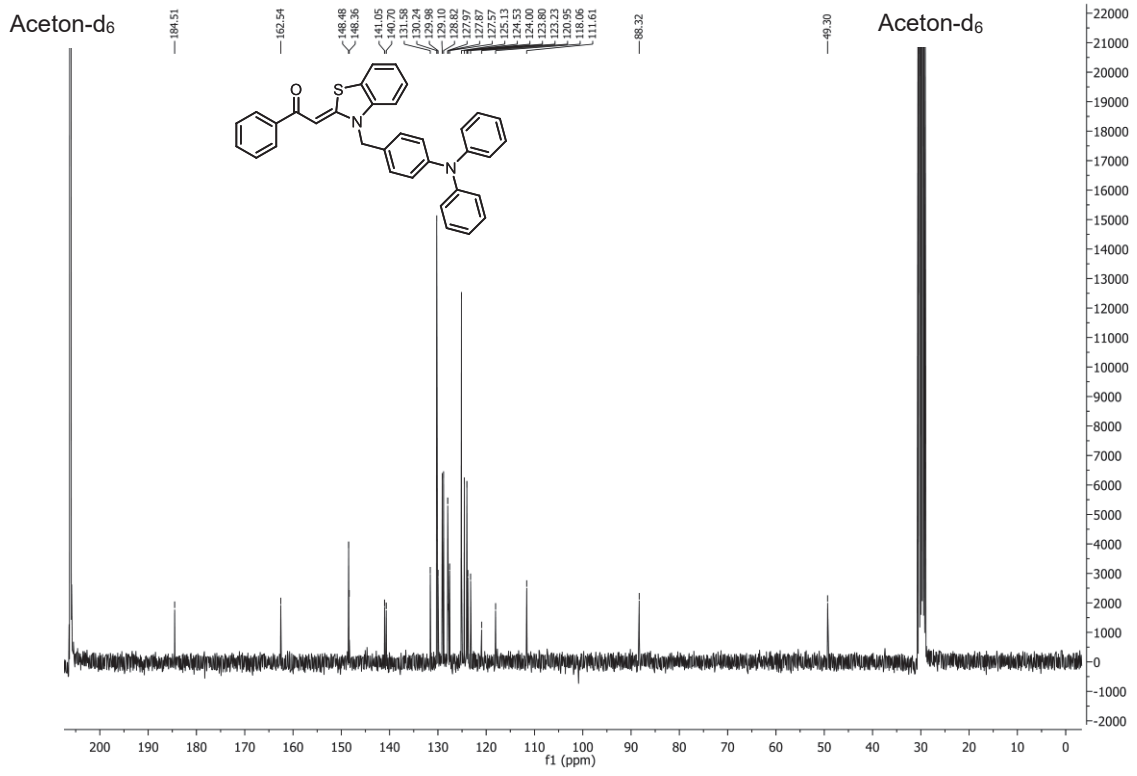


8.8 NMR-Spektren der aminierten -Aroyl-*S,N*-Ketenacetale 49

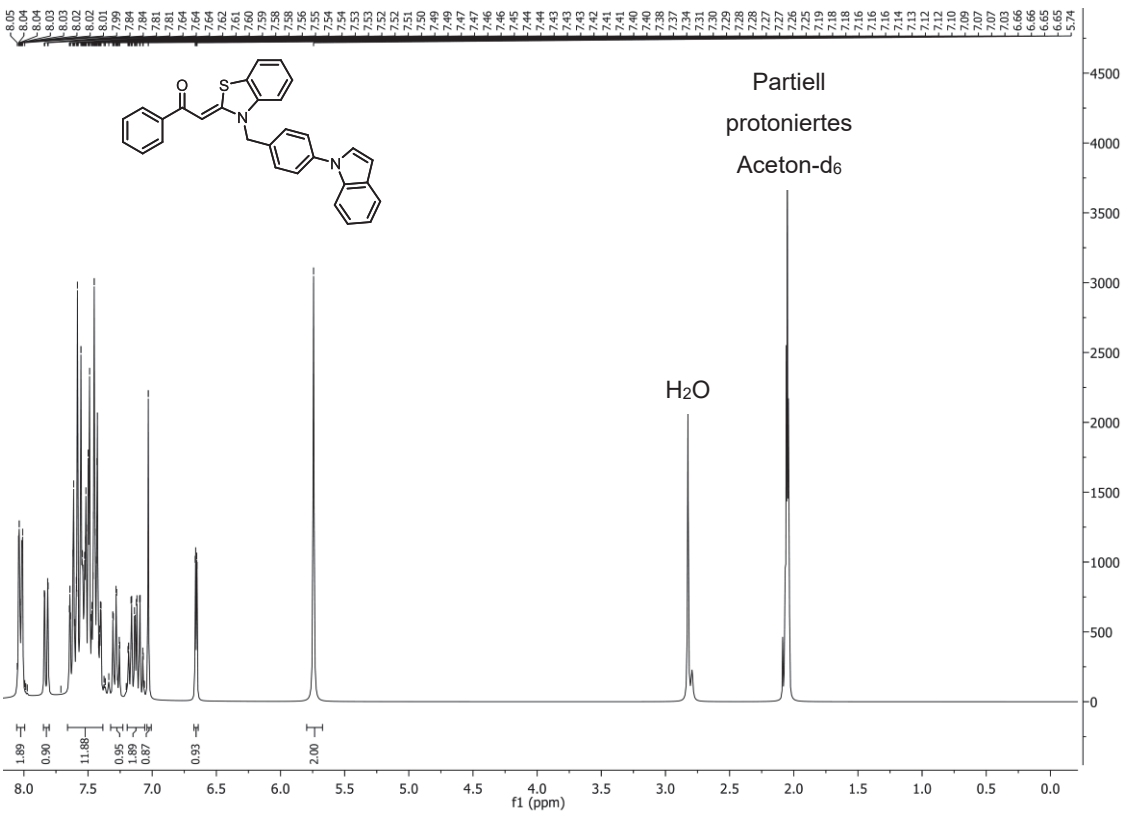
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Diphenylamino)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49a) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



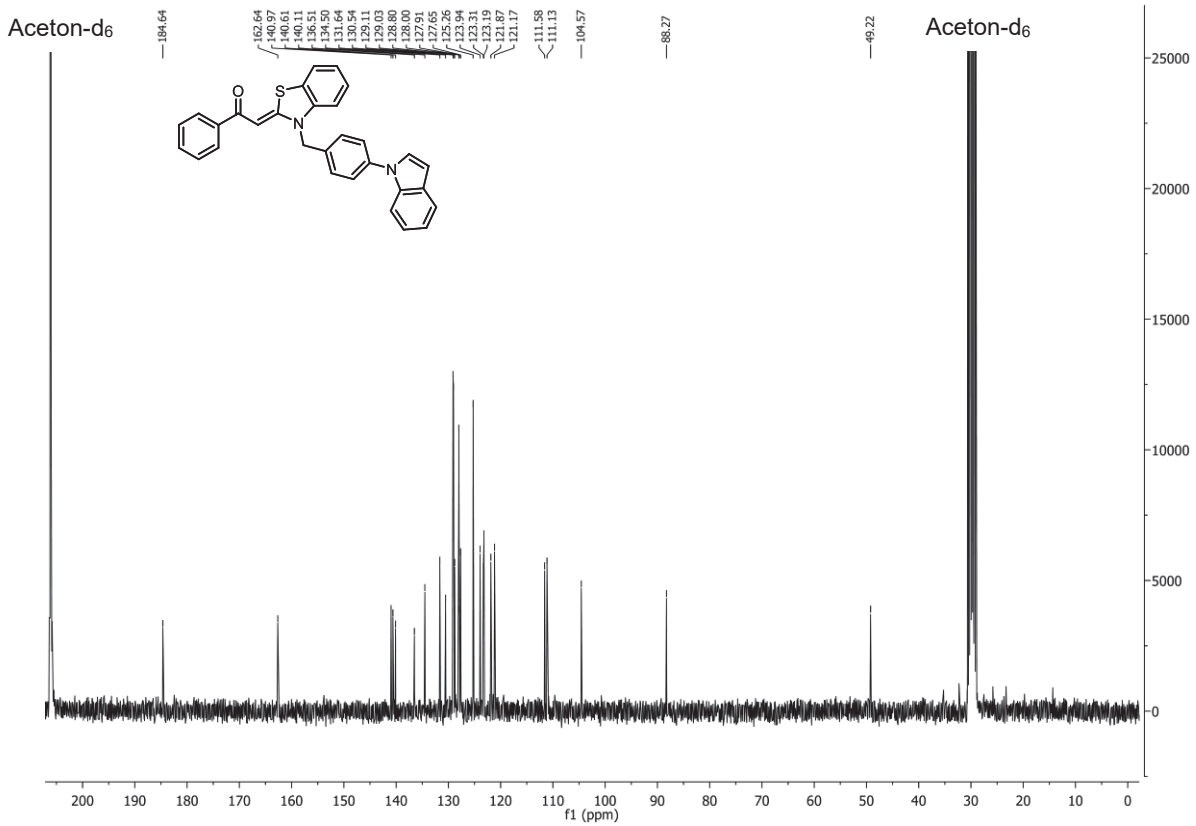
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(Diphenylamino)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49a) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



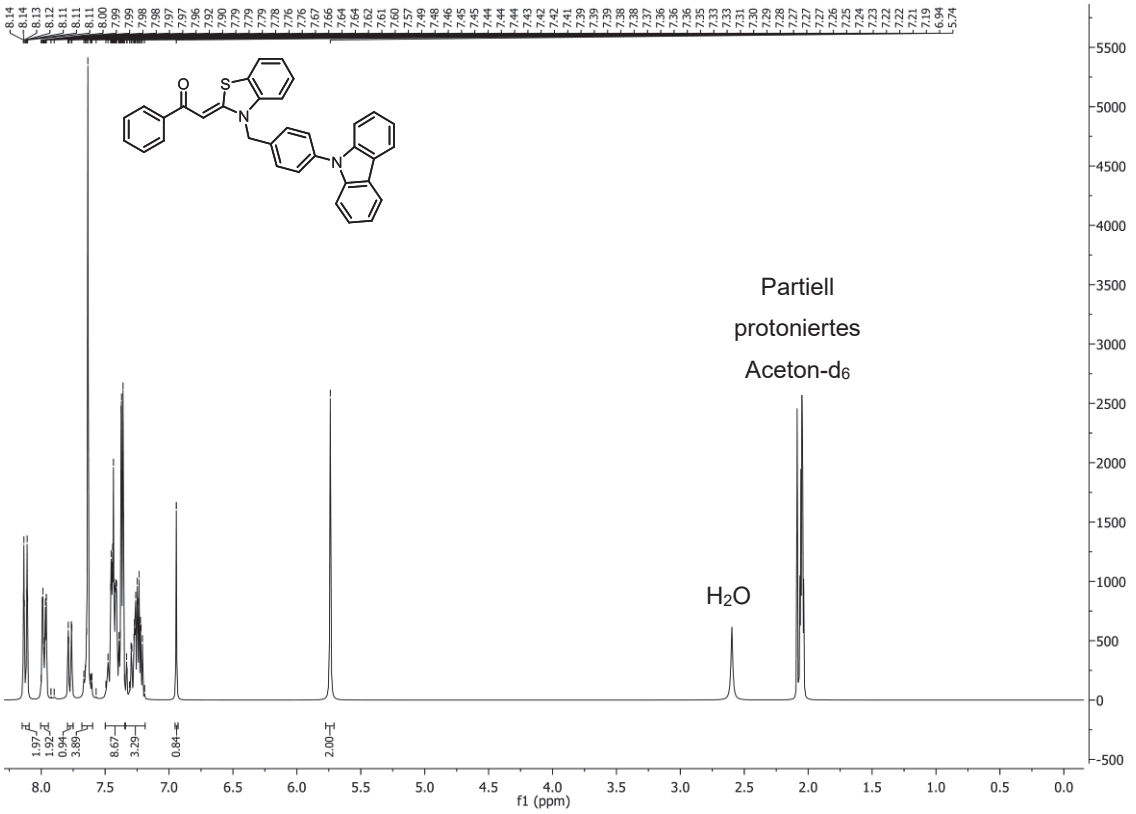
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1*H*-Indol-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49b) (Aceton-d_6, 300 MHz, 298 K)



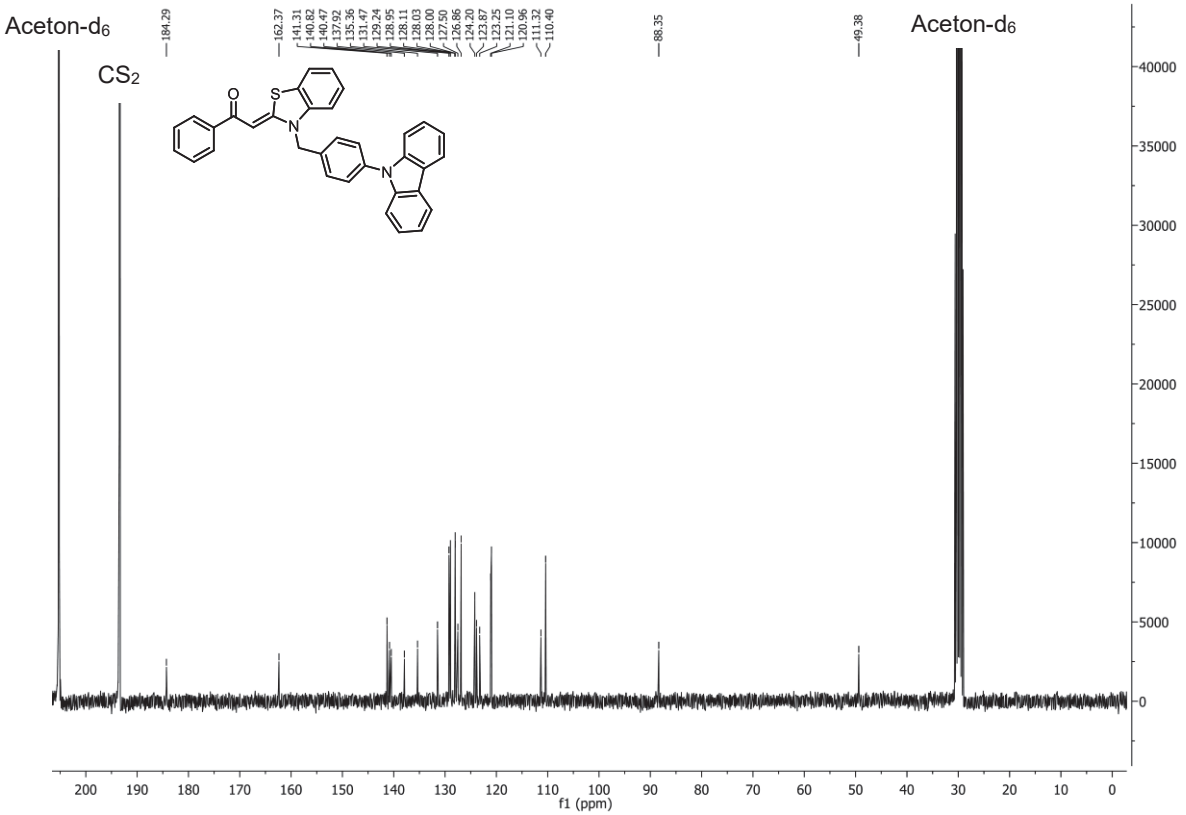
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(1*H*-Indol-1-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49b) (Aceton-d_6, 75 MHz, 298 K)



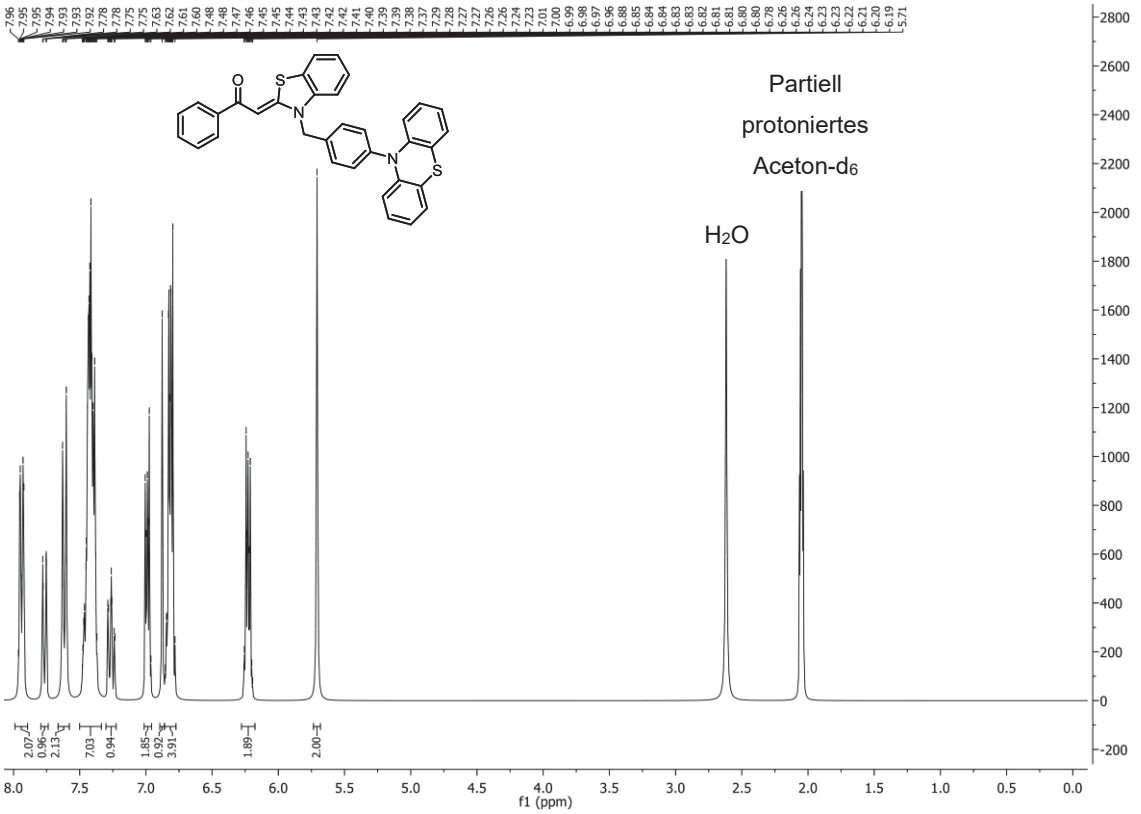
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(9*H*-Carbazol-9-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49c) (Aceton-d_6/CS_2 3:1, 300 MHz, 298 K)



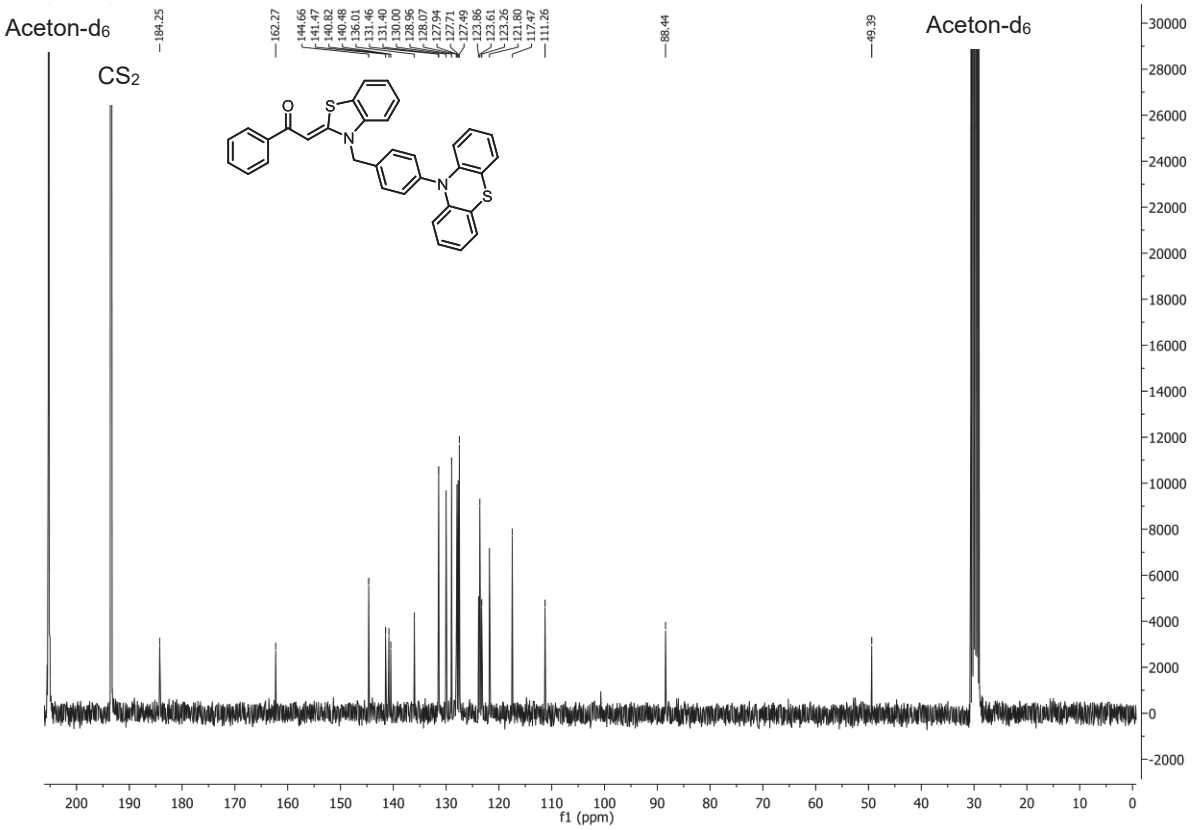
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(9*H*-Carbazol-9-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49c) (Aceton-d_6/CS_2 3:1, 75 MHz, 298 K)



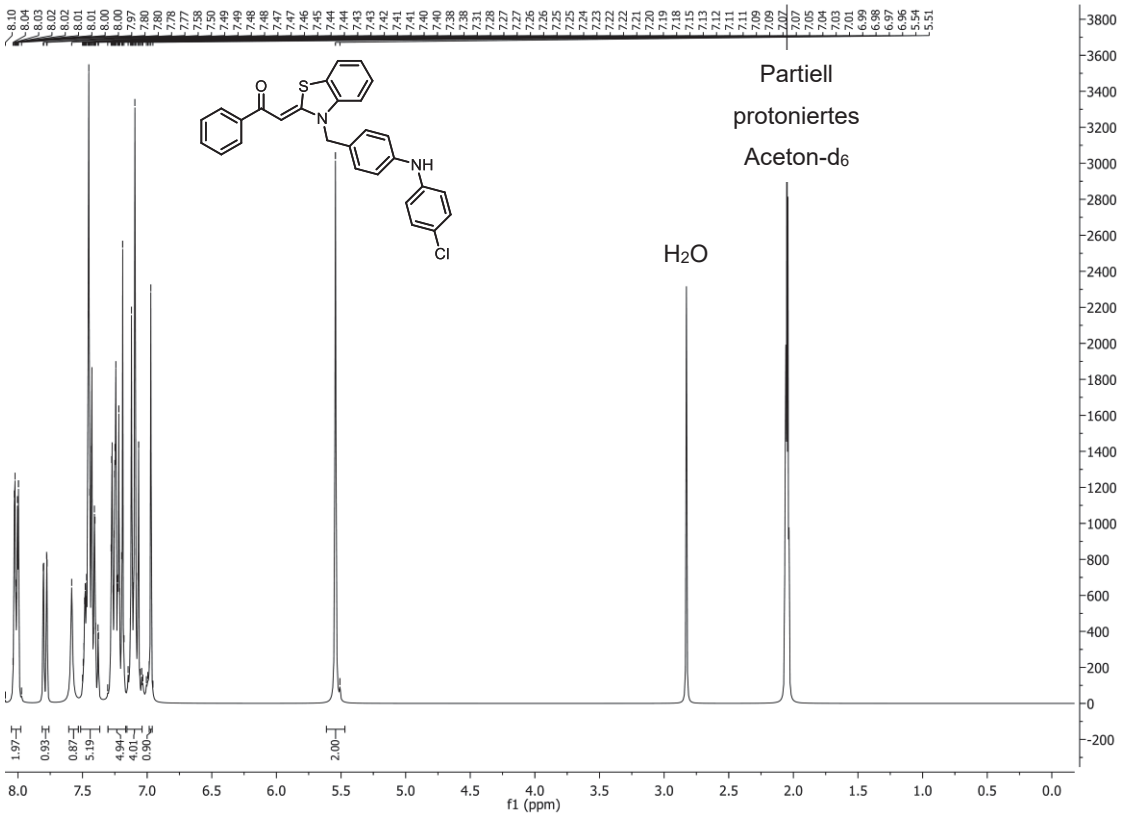
^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49d) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 300 MHz, 298 K)



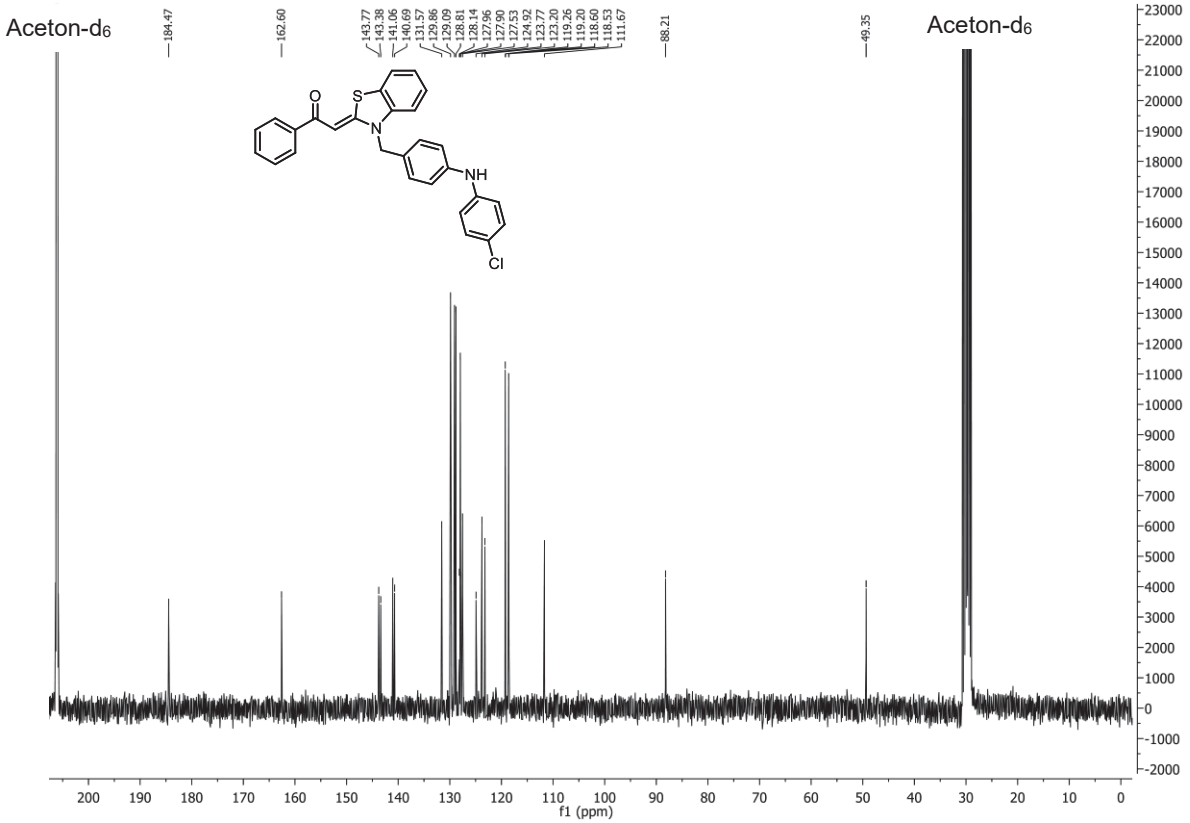
^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-(10*H*-Phenothiazin-10-yl)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49d) (Aceton-d_6/CS_2 5:1, 75 MHz, 298 K)



^{1}H-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((4-Chlorphenyl)amino)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49e) (Aceton-d$_6$, 300 MHz, 298 K)



^{13}C-NMR-Spektrum (*Z*)-2-(3-(4-((4-Chlorphenyl)amino)benzyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-yliden)-1-phenylethan-1-on (49e) (Aceton-d$_6$, 75 MHz, 298 K)



9 Literaturverzeichnis

[1] G. Orwell, *1984*, 1. Auflage, Harmondsworth: Penguin, München, **1949**.

[2] S. Kubrick, T. Southern, P. George, *Dr. Strangelove*, Colombia Tristar Home Vidéo, **1997**.

[3] J. G. Ballard, *High-Rise: A Novel*, 5. Auflage, WW Norton & Company, New York, **2012**.

[4] H. Harrison, *Make room! Make room!*, 3. Auflage, Macmillan, London, **2008**.

[5] J. Brunner, *Stand on Zanzibar: The Hugo Award-Winning Novel*, 1. Auflage, Orb Books, New York, **2011**.

[6] P. K. Dick, *Do Androids Dream of Electric Sheep?*, 4. Auflage, Simon and Schuster, New York, **2014**.

[7] O. T. Lewis, *Climate change, species–area curves and the extinction crisis*, *Philos. Trans. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci.* **2006**, *361*, 163-171. DOI: 10.1098/rstb.2005.1712

[8] (a) J. Podesta, *The climate crisis, migration, and refugees*, **2019**; (b) D. Archer, S. Rahmstorf, *The climate crisis: An introductory guide to climate change*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**.

[9] J. E. Hansen, M. Sato, in *Climate change*, 1. Auflage, Springer, Berkub, **2012**, 21-47. DOI: 10.1007/978-3-7091-0973-1_2

[10] R. J. Salawitch, T. P. Canty, A. P. Hope, W. R. Tribett, B. F. Bennett, *Paris climate agreement: Beacon of hope*, 1. Auflage, Springer Nature, Berlin, **2017**.

[11] R. J. Millar, J. S. Fuglestvedt, P. Friedlingstein, J. Rogelj, M. J. Grubb, H. D. Matthews, R. B. Skeie, P. M. Forster, D. J. Frame, M. R. Allen, *Emission budgets and pathways consistent with limiting warming to 1.5 C*, *Nat. Geosci.* **2017**, *10*, 741-747. DOI: 10.1038/nge3031

[12] (a) B. D. Fahlman, in *Materials chemistry*, 3. Auflage, Springer, Berlin, **2018**, 1-21; (b) G. M. Whitesides, *Physical-Organic Chemistry: A Swiss Army Knife*, *Isr. J. Chem.* **2016**, *56*, 66-82. DOI: 10.1002/ijch.201500061

[13] (a) S.-H. Kim, *Functional dyes*, 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **2006**; (b) R. M. El-Shishtawy, *Functional dyes, and some hi-tech applications*, *Int. J. Photoenergy* **2009**, *2009*, 1-21.DOI: 10.1155/2009/434897

[14] J. Griffiths, *Funktionelle Farbstoffe. Ein neuer Trend in der Farbstoffchemie*, *Chem. unserer Zeit* **1993**, *27*, 21-31. DOI: 10.1002/ciuz.19930270104

[15] W. H. Perkin, *I. On mauve or aniline-purple*, *Proc. R. Soc.Lond.* **1863**, 713-715. DOI: 10.1098/rspl.1862.0154

[16] A. S. Travis, *Perkin's mauve: ancestor of the organic chemical industry*, *Technol. Cult.* **1990**, *31*, 51-82. DOI: 10.2307/3105760

[17] (a) R. M. Christie, *Fluorescent dyes*, *Handbook of textile and industrial dyeing* 1. Auflage, *Woodhead Publishing Ltd*, Cambridge, **2011**, 562-587; (b) H. Shindy, *Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review*, *Dyes Pigm.* **2017**, *145*, 505-513. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.06.029

[18] X. Huang, T. Li, *Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 821-848. DOI: 10.1039/C9TC06054E

[19] (a) A. Facchetti, *π-Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications*, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733-758. DOI: 10.1021/cm102419z; (b) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Semiconducting π-conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics*, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267. DOI: 10.1021/cr100380z

[20] J. R. Sheats, *Manufacturing and commercialization issues in organic electronics*, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1974-1989. DOI: 10.1557/JMR.2004.0275

[21] G. Mueller, *The Czochralski Method-where we are 90 years after Jan Czochralski's invention*, *Cryt. Res. Technol.* **2007**, *42*, 1150-1161. DOI: 10.1002/crat.200711001

[22] B. Dold, *Sustainability in metal mining: from exploration, over processing to mine waste management*, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2008**, *7*, 275-285. DOI: 10.1007/s11157-008-9142-y

[23] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits,* 1. Auflage, McGraw-Hill, New York, **1965**.

[24] P. A. Packan, *Pushing the limits*, *Sci.* **1999**, *285*, 2079-2081. DOI:10.1126/science.285.5436.2079

[25] C. K. Chiang, C. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098. DOI: 10.1103/PhysRevLett.39.1098

[26] A. Mishra, P. Bäuerle, *Niedermolekulare organische Halbleiter auf dem Vormarsch - Ausblick auf künftige Solartechniken*, *Angew. Chem*. **2012**, *124*, 2060-2109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020-2067. DOI: 10.1002/anie.201102326

[27] R. Søndergaard, *M. Hosel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs*, *Mater. Today* **2012**, *15*, 36. DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70019-6

[28] (a) D. Devadiga, M. Selvakumar, P. Shetty, M. Santosh, *Dye-sensitized solar cell for indoor applications: a mini-review*, *J. Electron.Mater.* **2021**, *50*, 3187-3206. DOI: 10.1007/s11664-021-08854-3; (b) N. Mariotti, M. Bonomo, L. Fagiolari, N. Barbero, C. Gerbaldi, F. Bella, C. Barolo, *Recent advances in eco-friendly and cost-effective materials towards sustainable dye-sensitized solar cells*, *Green Chem.* **2020**, *22*, 7168-

7218. DOI: 10.1039/D0GC01148G; (c) A. Hagfeldt, *Brief overview of dye-sensitized solar cells*, *Ambio* **2012**, *41*, 151-155. DOI: 10.1007/s13280-012-0272-7

[29] Y. Huang, E.-L. Hsiang, M.-Y. Deng, S.-T. Wu, *Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: Present status and future perspectives*, *Light Sci. Appl.* **2020**, *9*, 1-16. DOI: 10.1038/s41377-020-0341-9

[30] H. Sasabe, J. Kido, *Development of high performance OLEDs for general lighting*, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1699-1707. DOI: 10.1039/C2TC00584K

[31] S. W. Hell, J. Wichmann, *Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy*, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 780-782. DOI:10.1364/OL.19000780

[32] H. Zhang, M. B. Chan-Park, M. Wang, *Functional Polymers and Polymer–Dye Composites for Food Sensing*, *Macromol. Rapid. Commun.* **2020**, *41*, 2000279. DOI:10.1002/marc.202000279

[33] (a) J. Freudenberg, F. Hinkel, D. Jänsch, U. H. Bunz, *Chemical tongues and noses based upon conjugated polymers*, *Polymer Synthesis Based on Triple-bond Building Blocks,* 1. Auflage, Springer*,* **2017**, Berlin, 191-239; (b) B. Wang, J. Han, H. Zhang, M. Bender, A. Biella, K. Seehafer, U. H. Bunz, *Detecting Counterfeit Brandies*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17361-17366. DOI: 10.1002/chem.201804607; (c) J. Han, C. Ma, B. Wang, M. Bender, M. Bojanowski, M. Hergert, K. Seehafer, A. Herrmann, U. H. Bunz, *A hypothesis-free sensor array discriminates whiskies for brand, age, and taste*, *Chem.* **2017**, *2*, 817-824. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.04.008; (d) J. Han, M. Bender, K. Seehafer, U. H. Bunz, *Identifikation von Weißweinen durch ionische Poly(para-phenylen-ethinylene) und ihre Komplexe, Angew. Chem.* **2016***, 128,* 7820-7823*; Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7689-7692. DOI: 10.1002/ange.201602385

[34] J. Yao, M. Yang, Y. Duan, *Chemistry, biology, and medicine of fluorescent nanomaterials and related systems: new insights into biosensing, bioimaging, genomics, diagnostics, and therapy*, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6130-6178. DOI: 10.1021/cr200359p

[35] S. Zhu, R. Tian, A. L. Antaris, X. Chen, H. Dai, *Near-infrared-II molecular dyes for cancer imaging and surgery*, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900321. DOI: 10.1002/adma.201900321

[36] W. Cheng, H. Chen, C. Liu, C. Ji, G. Ma, M. Yin, *Functional organic dyes for health-related applications*, *View* **2020**, *1*, 20200055. DOI: 10.10027VIW.20200055

[37] J. Qi, X. Hu, X. Dong, Y. Lu, H. Lu, W. Zhao, W. Wu, *Towards more accurate bioimaging of drug nanocarriers: turning aggregation-caused quenching into a useful tool*, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2019**, *143*, 206-225. DOI: 10.1016/j.addr.2019.05.009

[38] Y. Hong, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission*, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361-5388. DOI: 10.1039/C1CS15113D

[39] F. Würthner, *Aggregations-induzierte Emission (AIE): Eine historische Betrachtung*, Angew. Chem. **2020**, 132, 14296-14301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14192-14196. DOI: 10.1002/ange.202007525

[40] J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, *Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole*, *Chem. Commun.* **2001**, *2001*, 1740-1741. DOI: 10.1039/B105159H

[41] Q. Xia, Y. Zhang, Y. Li, Y. Li, Y. Li, Z. Feng, X. Fan, J. Qian, H. Lin, *A historical review of aggregation-induced emission from 2001 to 2020: A bibliometric analysis*, *Aggregate* **2022**, *3*, e152. DOI: 10.1002/agt2.152

[42] F. Gomollón-Bel, *Ten Chemical Innovations That Will Change Our World: IUPAC identifies emerging technologies in Chemistry with potential to make our planet more sustainable*, *Chem. Int.* **2019**, *41*, 12-17. DOI: 10.1515/ci-2019-0203

[43] J. Mei, N. L. Leung, R. T. Kwok, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar!*, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00263

[44] Q. Peng, Z. Shuai, *Molecular mechanism of aggregation-induced emission*, *Aggregate* **2021**, *2*, e91. DOI: 10.1002/agt2.91

[45] Z. He, C. Ke, B. Z. Tang, *Journey of aggregation-induced emission research*, *ACS Omega* **2018**, *3*, 3267-3277. DOI: 10.1021/acsomega.8b00062

[46] (a) R. Crespo-Otero, L. Blancafort, *A Global Potential Energy Surface Approach to the Photophysics of AIEgens: The Role of Conical Intersections*, *Handbook of Aggregation-Induced Emission*, 1. Auflage, John Wiley & Sons Ltd, New York, **2022**, 411-454; (b) J. Zhang, H. Zhang, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Restriction of intramolecular motion (RIM): investigating AIE mechanism from experimental and theoretical studies*, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2021**, *37*, 1-15. DOI: 10.1007/s40242-021-0381-6

[47] Y. Tu, J. Liu, H. Zhang, Q. Peng, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Restriction of access to the dark state: a new mechanistic model for heteroatom-containing AIE systems*, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15053-15056; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *131*, 15053-15056. DOI: 10.1002/ange.201907522

[48] W. Z. Yuan, X. Y. Shen, H. Zhao, J. W. Lam, L. Tang, P. Lu, C. Wang, Y. Liu, Z. Wang, Q. Zheng, *Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature*, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6090-6099. DOI: 10.1021/jp909388y

[49] P. Zhou, P. Li, Y. Zhao, K. Han, *Restriction of flip-flop motion as a mechanism for aggregation-induced emission*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6929-6935. DOI: 10.1021/acs.jpclett.9b02922

[50] Y. Hong, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications*, *Chem. Commun.* **2009**, *2009*, 4332-4353. DOI: 10.1039/B904665H

[51] J. Huang, Y. Yang, J. He, Z. He, H. Wu, *The important role of tetraphenylethene on designing bichromophores for organic nonlinear optical materials*, *Mater. Lett.* **2021**, *291*, 129521. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129521

[52] Y. Tang, B. Z. Tang, *Handbook of Aggregation-Induced Emission, Volume 2: Typical AIEgens Design*, 1.Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2022**.

[53] (a) J. Mei, Y. Hong, J. W. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: the whole is more brilliant than the parts*, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429-5479. DOI: 10.1002/adma.201401356; (b) F. K. Merkt, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of expanded 5-(hetero) aryl-thien-2-yl substituted 3-ethynyl quinoxalines with AIE characteristics*, *Sci China Chem.* **2018**, *61*, 909-924. DOI: 10.1007/s11426-018-9295-4

[54] Y. Tang, B. Z. Tang, *Handbook of Aggregation-Induced Emission, Volume 3: Emerging Applications*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2022**.

[55] (a) M. Denißen, R. Hannen, D. Itskalov, L. Biesen, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, G. J. Reiss, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer*, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7407-7410. DOI: 10.1039/D0CC03451G; (b) J. Tang, Y. Sun, Q. Tang, Y. Sun, *Molecular engineering of "ADDA" dual-emitting-cores emitters with thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission characteristics*, *Org. Electron.* **2021**, *96*, 106199. DOI: 10.1016/j.orgel.2021.106199

[56] C. Muschelknautz, W. Frank, T. J. J. Müller, *Rapid Access to Unusual Solid-State Luminescent Merocyanines by a Novel One-Pot Three-Component Synthesis*, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2556-2559. DOI: 10.1021/ol200655s

[57] C. Muschelknautz, *Neue Ein-Topf-Synthesen von Thiophenderivaten und festkörperemittierenden Merocyaninen*, *Inaugural Dissertation,* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*,* Düsseldorf, **2010**.

[58] L. Biesen, *Konzeption einer Ein-Topf-Synthese neuartiger Bichromophore*, *Masterarbeit,* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*,* Düsseldorf*,* **2018**.

[59] (a) E. B. Knott, *Compounds containing sulphur chromophores. Part I. The action of bases on heterocyclic sulphide quarternary salts*, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1955**, 916-927. DOI: 10.1039/jr9550000916; (b) G. Ciurdaru, M. Ciuciu, *The Acylation of 2-Methylbenzazoles*, *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 320-322. DOI: 10.1002/prac.19793210219; (c) M. Regitz, G. Weise, B. Lenz, U. Förster, K. Urgast, G.

Maas, *Diazoverbindungen-671) Elektrophile Diazoalkansubstitution Mit Donorsubstituierten Kationen*, *Bull. Soc. chim. belg.* **1985**, *94*, 499-520. DOI: 10.1002/bscb.19850940709

[60] (a) T. J. J. Müller, D. M. D'Souza, *Diversity-oriented syntheses of functional π-systems by multicomponent and domino reactions*, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 609-620. DOI: 10.1351/pac200880030609; (b) J. Zhu, Q. Wang, M. Wang, *Multicomponent reactions in organic synthesis*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2014**; (c) L. Levi, T. J. J. Müller, *Multicomponent syntheses of functional chromophores*, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2825-2846. DOI: 10.1039/C5CS00805K

[61] (a) T. Gaich, P. S. Baran, *Aiming for the ideal synthesis*, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657-4673. DOI: 10.1021/jo1006812; (b) P. Wender, *Towards the ideal synthesis*, *Chem. Ind.* **1997**, *31*, 765. DOI: 10.1039/c4np00013g

[62] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie eine Synthesestrategie mit Zukunft*, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137-170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131-163.DOI:10.1002/ange.19931050204

[63] I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *Multicomponent reactions in organic chemistry*, *Endeavour* **1994**, *18*, 115-122. DOI: 10.1016/S0160-9327(05)80086-9

[64] (a) E. Ruijter, R. Scheffelaar, R. V. Orru, *Mehrkomponentenreaktionen als Weg zu molekularer Komplexität und Diversität*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6358-6371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6234-6246. DOI: 10.1002/ange.201006515 (b) J. Zhu, H. Bienaymé, *Multicomponent reactions*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2006**; (c) T. J. J. Müller*, Multicomponent reactions*, *Beilstein J. Org. Chem*. **2011**, *7*, 960-961. DOI: 10.3762/bjoc.7.107

[65] (a) L. F. Tietze, *Domino reactions in organic synthesis*, *Chem. Rev* **1996**, *96*, 115-136. DOI: 10.1021/cr950027e; (b) L. F. Tietze, *Domino reactions: concepts for efficient organic synthesis*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2013**.

[66] (a) D. M. D'Souza, T. J. J. Müller, *Multi-component syntheses of heterocycles by transition-metal catalysis*, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1095-1108. DOI: 10.1039/B608235C; (b) S. Zhi, X. Ma, W. Zhang, *Consecutive multicomponent reactions for the synthesis of complex molecules*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 7632-7650. DOI:10.1039/C9OB00772E

[67] T. J. J. Müller, U. H. Bunz, *Functional organic materials: syntheses, strategies and applications*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2007**.

[68] A. Laurent, C. Gerhardt, *Ueber einige Stickstoffverbindungen des Benzoyls*, *Liebigs Ann. Chem.* **1838**, *28*, 265. DOI: 10.1002/jlac.18380280312

[69] A. Strecker, *Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper*, *Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 27-45. DOI: 10.1002/jlac.18500750103

[70] A. Hantzsch, *Ueber die synthese pyridinartiger verbindungen aus acetessigäther und aldehydammoniak*, *Liebigs Ann. Chem.* **1882**, *215*, 1-82. DOI: 10.1002/jlac.18822150102

[71] C. Mannich, W. Krösche, *Ueber ein kondensationsprodukt aus formaldehyd, ammoniak und antipyrin*, *Arch. Pharm.* **1912**, *250*, 647-667. DOI: 10.1002/ardp.19122500151

[72] L. Banfi, R. Riva, *The Passerini Reaction*, *Org. React.* **2004**, *65*, 1-140. DOI: 10.1002/0471264180.or065.01

[73] H. Nagarajaiah, A. Mukhopadhyay, J. N. Moorthy, *Biginelli reaction: an overview*, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 5135-5149. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.09.047

[74] I. Ugi, *The α-addition of immonium ions and anions to isonitriles accompanied by secondary reactions*, *Angew. Chem*. **1962**, *74*, 9-22; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 8-21. DOI: 10.1002/ange.19620740103

[75] (a) M. A. Fouad, H. Abdel-Hamid, M. S. Ayoup, *Two decades of recent advances of Ugi reactions: synthetic and pharmaceutical applications*, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 42644-42681. DOI: 10.1039/D0RA07501A; (b) S. Shaabani, A. Dömling, *Die katalytische enantioselektive Ugi-Vierkomponentenreaktion*, *Angew. Chem*. **2018**, *130*, 16502-16504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16266-16268. DOI: 10.1002/ange.201811129

[76] A. S. Karpov, T. J. J. Müller, *Straightforward novel one-pot enaminone and pyrimidine syntheses by coupling-addition-cyclocondensation sequences*, *Synthesis* **2003**, *2003*, 2815-2826. DOI: 10.1055/s-2003.42480

[77] J. Schönhaber, *Synthese, Struktur und Eigenschaften neuartiger Mono-und Bichromophore auf Indolonbasis*, *Inaugural Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,* **2010**.

[78] Z. Zhao, H. Zhang, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission: new vistas at the aggregate level*, *Angew. Chem.* **2020**, 17, 16322-16341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9888-9907. DOI: 10.1002/anie.201916729

[79] G. C. Schmidt, *Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz*, *Ann. Phys.* **1896**, *294*, 103-130. DOI: 10.1002/andp.18962940507

[80] G. C. Schmidt, *Über Lumineszenz von festen Lösungen*, *Ann. Phys.* **1921**, *370*, 247-256. DOI: 10.1002/andp.19213701105

[81] D. Gegiou, K. Muszkat, E. Fischer, *Temperature dependence of photoisomerization. V. Effect of substituents on the photoisomerization of stilbenes and azobenzenes*, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3907-3918. DOI: 10.1021/ja01017a002

[82] G. Oster, Y. Nishijima, *Fluorescence and Internal Rotation: Their Dependence on Viscosity of the Medium1*, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1581-1584. DOI: 10.1021/ja01589a021

[83] T. Förster, G. Hoffmann, *Die viskositätsabhängigkeit der fluoreszenzquantenausbeuten einiger farbstoffsysteme*, *Z. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 63-76. DOI: 10.1524/zpch.1971.75.1_2.063

[84] (a) Z. Rappoport, S. E. Biali, *Sterically crowded stable simple enols*, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 442-449. DOI: 10.1021/ar00156a002; (b) D. A. Shultz, M. A. Fox, *Effect of phenyl ring torsional rigidity on the photophysical behavior of tetraphenylethylenes*, *JJ. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6311-6320. DOI: 10.1021/ja00198a049

[85] Y. Ren, J. W. Lam, Y. Dong, B. Z. Tang, K. S. Wong, *Enhanced emission efficiency and excited state lifetime due to restricted intramolecular motion in silole aggregates*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1135-1140. DOI: 10.1021/jp046659z

[86] (a) E. E. Jelley, *Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state*, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010. DOI: 10.1038/1381009a0; (b) G. Scheibe, *Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache*, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212-219. DOI: 10.1002/ange.19370501103

[87] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *J-Aggregate: von ihrer zufälligen Entdeckung bis zum gezielten supramolekularen Aufbau funktioneller Farbstoffmaterialien*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3436-3473; *Angew*. *Chem*. *Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410. DOI: 10.1002/ange.201002307

[88] G. Scheibe, L. Kandler, H. Ecker, *Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen*, *Sci. Nat.* **1937**, *25*, 75-75. DOI: 10.1007/bf01493278

[89] (a) G. D. Scholes, G. Rumbles, *Excitons in nanoscale systems*, *Mater. Sus. Energy* **2011**, *2010*, 12-25. DOI: 10.1142/9789814317665_0002; (b) T. Brixner, R. Hildner, J. Köhler, C. Lambert, F. Würthner, *Exciton transport in molecular aggregates–from natural antennas to synthetic chromophore systems*, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700236. DOI: 10.1002/aenm.201700236

[90] (a) L. G. Lee, C. H. Chen, L. A. Chiu, *Thiazole orange: a new dye for reticulocyte analysis*, *J. Int. Soc. Anal. Cytol.* **1986**, *7*, 508-517. DOI: 10.1002/cyto.990070603 ; (b) J. Nygren, N. Svanvik, M. Kubista, *The interactions between the fluorescent dye thiazole orange and DNA*, *Biopolymers* **1998**, *46*, 39-51. DOI: 10.1002/(sici)1097-0282(199807)46:1<39::aid-bip4>3.0.co;2-z

[91] (a) A. N. Glazer, H. S. Rye, *Stable dye–DNA intercalation complexes as reagents for high-sensitivity fluorescence detection*, *Nature* **1992**, *359*, 859-861. DOI: 10.1038/359859a0; (b) V. Karunakaran, J. L. Pérez Lustres, L. Zhao, N. P. Ernsting,

O. Seitz, *Large dynamic Stokes shift of DNA intercalation dye Thiazole Orange has contribution from a high-frequency mode*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2954-2962. DOI: 10.1021/ja056862n

[92] H.-B. Fu, J.-N. Yao, *Size effects on the optical properties of organic nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1434-1439. DOI: 10.1021/ja0026298

[93] (a) D. Oelkrug, A. Tompert, H.-J. Egelhaaf, M. Hanack, E. Steinhuber, M. Hohloch, H. Meier, U. Stalmach, *Towards highly luminescent phenylene vinylene films*, *Synth. Met.* **1996**, *83*, 231-237. DOI: 10.1016/S0379-6779(96)04484-0; (b) D. Oelkrug, A. Tompert, J. Gierschner, H.-J. Egelhaaf, M. Hanack, M. Hohloch, E. Steinhuber, *Tuning of fluorescence in films and nanoparticles of oligophenylenevinylenes*, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1902-1907. DOI: 10.1021/jp973225d

[94] (a) W.-S. Xia, R. H. Schmehl, C.-J. Li, J. T. Mague, C.-P. Luo, D. M. Guldi, *Chemosensors for lead (II) and alkali metal ions based on self-assembling fluorescence enhancement (SAFE)*, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 833-843. DOI: 10.1021/jp013274x; (b) W.-S. Xia, R. H. Schmehl, C.-J. Li, *A highly selective fluorescent chemosensor for K+ from a bis-15-crown-5 derivative*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5599-5600. DOI: 10.1021/ja984462c

[95] B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410-14415. DOI: 10.1021/ja0269082

[96] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Expanded theory of H-and J-molecular aggregates: the effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7069-7163. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00581

[97] Y. Tang, B. Z. Tang, *Handbook of Aggregation-Induced Emission, Volume 1: Tutorial Lectures and Mechanism Studies*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2022**.

[98] S. Sharafy, K. Muszkat, *Viscosity dependence of fluorescence quantum yields*, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4119-4125. DOI: 10.1021/ja00746a004

[99] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *J-Aggregate: von ihrer zufälligen Entdeckung bis zum gezielten supramolekularen Aufbau funktioneller Farbstoffmaterialien, Angew. Chem.* **2011***, 123,* 3436-3473*; Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410. DOI: 10.1002/ange.201002307

[100] S. Ma, S. Du, G. Pan, S. Dai, B. Xu, W. Tian, *Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property*, *Aggregate* **2021**, *2*, e96.

[101] J. Shi, L. E. Aguilar Suarez, S.-J. Yoon, S. Varghese, C. Serpa, S. Y. Park, L. Luer, D. Roca-Sanjuan, B. Milian-Medina, J. Gierschner, *Solid state luminescence enhancement in π-conjugated materials: unraveling the mechanism beyond the*

framework of AIE/AIEE, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23166-23183. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08060

[102] (a) Z. Li, Y. Dong, B. Mi, Y. Tang, M. Häussler, H. Tong, Y. Dong, J. W. Lam, Y. Ren, H. H. Sung, *Structural control of the photoluminescence of silole regioisomers and their utility as sensitive regiodiscriminating chemosensors and efficient electroluminescent materials*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10061-10066. DOI: 10.1021/jp0503462; (b) J. Yang, Z. Chi, W. Zhu, B. Z. Tang, Z. Li, *Aggregation-induced emission: a coming-of-age ceremony at the age of eighteen*, *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1090-1098. DOI: 10.1007/s11426-019-9512-x; (c) J. Yang, M. Fang, Z. Li, *Organic luminescent materials: The concentration on aggregates from aggregation‐induced emission*, *Aggregate* **2020**, *1*, 6-18. DOI: 10.1002/agt2.2

[103] J. Chen, C. C. Law, J. W. Lam, Y. Dong, S. M. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, B. Z. Tang, *Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1, 1-substituted 2, 3, 4, 5-tetraphenylsiloles*, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1535-1546. DOI: 10.1021/cm021715z

[104] Y. Gu, K. Wang, Y. Dai, G. Xiao, Y. Ma, Y. Qiao, B. Zou, *Pressure-induced emission enhancement of carbazole: the restriction of intramolecular vibration*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4191-4196. DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b01796

[105] (a) N. L. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, Q. Miao, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Restriction of intramolecular motions: the general mechanism behind aggregation‐induced emission*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15349-15353. DOI: 10.1002/chem.201403811; (b) Y. Tu, Z. Zhao, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Mechanistic connotations of restriction of intramolecular motions (RIM)*, *Nat. Sci. Rev.* **2021**, *8*, nwaa260. DOI: 10.1093/nsr/nwaa260; (c) R. Crespo-Otero, Q. Li, L. Blancafort, *Exploring Potential Energy Surfaces for Aggregation‐Induced Emission—From Solution to Crystal*, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 700-714. DOI: 10.1002/asia.201801649

[106] (a) Y. Niu, W. Li, Q. Peng, H. Geng, Y. Yi, L. Wang, G. Nan, D. Wang, Z. Shuai, *MOlecular MAterials Property Prediction Package (MOMAP) 1.0: a software package for predicting the luminescent properties and mobility of organic functional materials*, *Mol. Phys.* **2018**, *116*, 1078-1090. DOI: 10.1080/00268976.2017.1402966; (b) Z. Shuai, Q. Peng, *Organic light-emitting diodes: theoretical understanding of highly efficient materials and development of computational methodology*, *Nat. Sci Rev.* **2017**, *4*, 224-239. DOI: 10.1093/nsr/nww024; (c) Z. Shuai, D. Wang, Q. Peng, H. Geng, *Computational evaluation of optoelectronic properties for organic/carbon materials*, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3301-3309. DOI: 10.1021/ar400306k; (d) W. Li, L. Zhu, Q. Shi, J. Ren, Q. Peng, Z. Shuai, *Excitonic coupling effect on the nonradiative decay rate*

in molecular aggregates: Formalism and application, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *683*, 507-514. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.03.077

[107] X.-L. Peng, S. Ruiz-Barragan, Z.-S. Li, Q.-S. Li, L. Blancafort, *Restricted access to a conical intersection to explain aggregation induced emission in dimethyl tetraphenylsilole*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2802-2810. DOI: 10.1039/CSTC03322E

[108] (a) D. R. Yarkony, *Conical intersections: The new conventional wisdom*, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6277-6293. DOI: 10.1021/jp003731u; (b) F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Potential energy surface crossings in organic photochemistry*, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 321-328. DOI: 10.1039/CS9962500321

[109] S. Suzuki, S. Sasaki, A. S. Sairi, R. Iwai, B. Z. Tang, G. i. Konishi, *Principles of Aggregation-Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9940-9951; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 9856-9867. DOI: 10.1002/ange.202000940

[110] (a) B. Wang, X. Wang, W. Wang, F. Liu, *Exploring the mechanism of fluorescence quenching and aggregation-induced emission of a phenylethylene derivative by QM (CASSCF and TDDFT) and ONIOM (QM: MM) calculations*, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21850-21857. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07963; (b) S. Sasaki, S. Suzuki, W. Sameera, K. Igawa, K. Morokuma, G.-i. Konishi, *Highly twisted N, N-dialkylamines as a design strategy to tune simple aromatic hydrocarbons as steric environment-sensitive fluorophores*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8194-8206. DOI: 10.1021/jacs.6b03749; (c) Y.-J. Gao, X.-P. Chang, X.-Y. Liu, Q.-S. Li, G. Cui, W. Thiel, *Excited-state decay paths in tetraphenylethene derivatives*, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 2572-2579. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b00197

[111] M. G. Londesborough, J. Dolanský, L. Cerdan, K. Lang, T. Jelínek, J. M. Oliva, D. Hnyk, D. Roca-Sanjuán, A. Francés-Monerris, J. Martinčík, *Thermochromic Fluorescence from B18H20 (NC5H5) 2: An Inorganic–Organic Composite Luminescent Compound with an Unusual Molecular Geometry*, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1600694. DOI: 10.1002/adom.201600694

[112] R. Crespo-Otero, M. Barbatti, *Recent advances and perspectives on nonadiabatic mixed quantum–classical dynamics*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7026-7068. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00577

[113] X. Gao, Q. Peng, Y. Niu, D. Wang, Z. Shuai, *Theoretical insight into the aggregation induced emission phenomena of diphenyldibenzofulvene: a nonadiabatic molecular dynamics study*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14207-14216. DOI: 10.1039/C2CP40347A

[114] A. Prlj, N. Došlić, C. Corminboeuf, *How does tetraphenylethylene relax from its excited states?*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11606-11609. DOI: 10.1039/C5CP04546K

[115] (a) L. Stojanovic, R. Crespo-Otero, *Aggregation-Induced Emission in the Tetraphenylthiophene Crystal: The Role of Triplet States*, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17752-17761. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04856; (b) S. K. Behera, S. Y. Park, J. Gierschner, *Duale Emission: Klassen, Mechanismen und Bedingungen*, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 22804-22820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22624-22638. DOI: 10.1002/ange.202009789

[116] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures*, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4032. DOI: 10.1021/cr940745l

[117] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, 1. Auflage, University science books, Melville, **1991**.

[118] S. Lower, M. El-Sayed, *The triplet state and molecular electronic processes in organic molecules*, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199-241. DOI: 10.1021/cr60240a004

[119] L. Wang, Y. Qin, Y. Cheng, W. Fan, S. Yang, L. Zheng, Q. Cao, *Intermolecular hydrogen bonds induce restriction of access to the dark state for triggering aggregation-induced emission*, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 5356-5363. DOI: 10.1039/D2TC00085G

[120] T. Tran, A. Prlj, K.-H. Lin, D. Hollas, C. Corminboeuf, *Mechanisms of fluorescence quenching in prototypical aggregation-induced emission systems: excited state dynamics with TD-DFTB*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9026-9035. DOI: 10.1039/C9CP00691E

[121] H. Qian, M. E. Cousins, E. H. Horak, A. Wakefield, M. D. Liptak, I. Aprahamian, *Suppression of Kasha's rule as a mechanism for fluorescent molecular rotors and aggregation-induced emission*, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 83. DOI: 10.1038/nchem.2612

[122] S. Huang, J. Ding, A. Bi, K. Yu, W. Zeng, *Insights into Optical Probes Based on Aggregation-Induced Emission: from Restriction of Intramolecular Motions to Dark State*, *Adv. Opt. Mater,* **2021**, *9*, 2100832. DOI: 10.1002/adom.202100832

[123] (a) H. Zhang, X. Zheng, N. Xie, Z. He, J. Liu, N. L. Leung, Y. Niu, X. Huang, K. S. Wong, R. T. Kwok, *Why do simple molecules with "isolated" phenyl rings emit visible light?*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16264-16272. DOI: 10.1021/jacs.7b08592; (b) J. Sturala, M. K. Etherington, A. N. Bismillah, H. F. Higginbotham, W. Trewby, J. A. Aguilar, E. H. Bromley, A.-J. Avestro, A. P. Monkman, P. R. McGonigal, *Excited-state aromatic interactions in the aggregation-induced emission of molecular rotors*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17882-17889. DOI: 10.1021/jacs.7b08570

[124] X. Jiang, W. Tao, C. Chen, G. Xu, H. Zhang, P. Wei, *An unexpected non-conjugated AIEgen with a discrete dimer for pure intermolecular through-space charge transfer emission*, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 15928-15934. DOI: 10.1039/D1SC05426K

[125] J. Li, P. Shen, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Through-space conjugation: a thriving alternative for optoelectronic materials*, *CCS Chem.* **2019**, 181-196. DOI: 10.31635/ccschem.019.20180020

[126] (a) J. Zhang, L. Hu, K. Zhang, J. Liu, X. Li, H. Wang, Z. Wang, H. H. Sung, I. D. Williams, Z. Zeng, *How to manipulate through-space conjugation and clusteroluminescence of simple AIEgens with isolated phenyl rings*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9565-9574. DOI: 10.1021/jacs.1c03882; (b) J. Zhang, P. Alam, S. Zhang, H. Shen, L. Hu, H. H. Sung, I. D. Williams, J. Sun, J. W. Lam, H. Zhang, *Secondary through-space interactions facilitated single-molecule white-light emission from clusteroluminogens*, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1-10. DOI: 10.1038/s41467-022-31184-9

[127] H. Zhang, Z. Zhao, P. R. McGonigal, R. Ye, S. Liu, J. W. Lam, R. T. Kwok, W. Z. Yuan, J. Xie, A. L. Rogach, *Clusterization-triggered emission: uncommon luminescence from common materials*, *Mater. Today* **2020**, *32*, 275-292. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.08.010

[128] X. Li, M. Li, M. Yang, H. Xiao, L. Wang, Z. Chen, S. Liu, J. Li, S. Li, T. D. James, *"Irregular" aggregation-induced emission luminogens*, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *418*, 213358. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213358

[129] (a) P. Liao, J. Huang, Y. Yan, B. Z. Tang, *Clusterization-triggered emission (CTE): one for all, all for one*, *Mater. Chem. Front.* **2021**, 5, 6693-6718. DOI: 10.1039/d1qm00808k; (b) Z. Wang, H. Zhang, S. Li, D. Lei, B. Zhong Tang, R. Ye, *Recent advances in clusteroluminescence*, *Aggregation-Induced Emission,* 1. Auflage, Springer, Berlin, **2022**, 43-64.

[130] (a) X. Zhou, W. Luo, H. Nie, L. Xu, R. Hu, Z. Zhao, A. Qin, B. Z. Tang, *Oligo (maleic anhydride) s: a platform for unveiling the mechanism of clusteroluminescence of non-aromatic polymers*, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 4775-4779. DOI: 10.1039/C7TC00868F; (b) E. Zhao, J. W. Lam, L. Meng, Y. Hong, H. Deng, G. Bai, X. Huang, J. Hao, B. Z. Tang, *Poly [(maleic anhydride)-alt-(vinyl acetate)]: A pure oxygenic nonconjugated macromolecule with strong light emission and solvatochromic effect*, *Macromolecules* **2015**, *48*, 64-71. DOI: 10.1021/ma502160w

[131] H. Zhang, B. Z. Tang, *Through-Space Interactions in Clusteroluminescence*, *JACS Au* **2021**, *1*, 1805-1814. DOI: 10.1021/jacsau.1c00311

[132] (a) G. Gopan, P. Salini, S. Deb, M. Hariharan, *V-shaped oxydiphthalimides: side-chain engineering regulates crystallisation-induced emission enhancement*, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 419-425. DOI: 10.1039/C6CE01738J; (b) K. Garg, E. Ganapathi, P.

Rajakannu, M. Ravikanth, *Stereochemical modulation of emission behaviour in E/Z isomers of diphenyldipyrroethene from aggregation induced emission to crystallization induced emission*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19465-19473. DOI: 10.1039/C5CP02400E

[133] (a) L. Wilbraham, M. Louis, D. Alberga, A. Brosseau, R. Guillot, F. Ito, F. Labat, R. Métivier, C. Allain, I. Ciofini, *Revealing the origins of mechanically induced fluorescence changes in organic molecular crystals*, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800817. DOI: 10.1002/adma.201800817; (b) X. Zheng, Q. Peng, L. Zhu, Y. Xie, X. Huang, Z. Shuai, *Unraveling the aggregation effect on amorphous phase AIE luminogens: a computational study*, *Nanoscale* **2016**, *8*, 15173-15180. DOI: 10.1039/C6NR03599J

[134] (a) J. I. Zink, *Triboluminescence*, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 289-295. DOI: 10.1021/ar50128a001; (b) G. Chen, W. Hong, *Mechanochromism of Structural‐Colored Materials*, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000984. DOI: 10.1002/adom.202000984; (c) P. Xue, J. Ding, P. Wang, R. Lu, *Recent progress in the mechanochromism of phosphorescent organic molecules and metal complexes*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6688-6706. DOI: 10.1039/C6TC01503D

[135] (a) T. Jadhav, B. Dhokale, S. M. Mobin, R. Misra, *Aggregation induced emission and mechanochromism in pyrenoimidazoles*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9981-9988. DOI: 10.1039/C5TC02181B; (b) S. Mukherjee, P. Thilagar, *Renaissance of organic triboluminescent materials*, *Angew. Chem*. **2018**, *131*, 8004-8014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7922-7932. DOI: 10.1002/ange.201811542

[136] J. W. Chung, S.-J. Yoon, B.-K. An, S. Y. Park, *High-contrast on/off fluorescence switching via reversible E–Z isomerization of diphenylstilbene containing the α-cyanostilbenic moiety*, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11285-11291. DOI: 10.1021/jp401440s

[137] (a) H. Ma, W. Shi, J. Ren, W. Li, Q. Peng, Z. Shuai, *Electrostatic interaction-induced room-temperature phosphorescence in pure organic molecules from QM/MM calculations*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2893-2898. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01156; (b) S. Yang, P. A. Yin, L. Li, Q. Peng, X. Gu, G. Gao, J. You, B. Z. Tang, *Crystallization‐Induced Reversal from Dark to Bright Excited States for Construction of Solid‐Emission‐Tunable Squaraines*, *Angew. Chem.* **2019**, *132*, 10222-10228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10136-10142. DOI: 10.1002/ange.201914437

[138] G. J. Small, *Herzberg–Teller vibronic coupling and the Duschinsky effect*, *J. Phys. Chem.* **1971**, *54*, 3300-3306. DOI: 10.1063/1.1675343

[139] P. A. Yin, Q. Wan, Y. Niu, Q. Peng, Z. Wang, Y. Li, A. Qin, Z. Shuai, B. Z. Tang, *Theoretical and Experimental Investigations on the Aggregation‐Enhanced Emission*

from Dark State: Vibronic Coupling Effect, *Adv. Elect. Mater.* **2020**, *6*, 2000255. DOI: 10.1002/aelm.202000255

[140] (a) J. Li, Y. Qian, L. Xie, Y. Yi, W. Li, W. Huang, *From Dark TICT State to Emissive quasi-TICT State: The AIE Mechanism of N-(3-(benzo [d] oxazol-2-yl) phenyl)-4-tert-butylbenzamide*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2133-2141. DOI: 10.1021/jp5089433; (b) M. Zhang, J. Li, L. Yu, X. Wang, M. Bai, *Tuning the fluorescence based on the combination of TICT and AIE emission of a tetraphenylethylene with D–π–A structure*, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 14520-14524. DOI: 10.1039/D0RA00107D; (c) H. Sun, X.-X. Tang, B.-X. Miao, Y. Yang, Z. Ni, *A new AIE and TICT-active tetraphenylethene-based thiazole compound: synthesis, structure, photophysical properties and application for water detection in organic solvents*, *Sens. Actuator B: Chem.* **2018**, *267*, 448-456. DOI: 10.1016/j.snb.2018.04.022; (d) S. Sasaki, G. P. Drummen, G.-i. Konishi, *Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731-2743. DOI: 10.1039/C5TC03933A

[141] (a) P. Zhou, K. Han, *ESIPT-based AIE luminogens: Design strategies, applications, and mechanisms*, *Aggregate* **2022**, e160. DOI: 10.1002/agt2.160; (b) T. Mutai, H. Sawatani, T. Shida, H. Shono, K. Araki, *Tuning of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence of imidazo [1, 2-a] pyridine in rigid matrices by substitution effect*, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2482-2489. DOI: 10.1021/jo302711t; (c) M. Dommett, M. Rivera, M. T. Smith, R. Crespo-Otero, *Molecular and crystalline requirements for solid state fluorescence exploiting excited state intramolecular proton transfer*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 2558-2568. DOI: 10.1039/C9TC05717J

[142] (a) P. Barbara, L. Brus, P. Rentzepis, *Intramolecular proton transfer and excited-state relaxation in 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole*, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5631-5635. DOI: 10.1021/ja00537a038; (b) W. E. Brewer, M. L. Martinez, P. T. Chou, *Mechanism of the ground-state reverse proton transfer of 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole*, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1915-1918. DOI: 10.1021/j100368a036

[143] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Artificial force induced reaction (AFIR) method for exploring quantum chemical potential energy surfaces*, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2232-2248. DOI: 10.1002/tcr.201600043

[144] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Systematic exploration of the mechanism of chemical reactions: the global reaction route mapping (GRRM) strategy using the ADDF and AFIR methods*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683-3701. DOI: 10.1039/C3CP44063J

[145] D. Yan, Q. Wu, D. Wang, B. Z. Tang, *Innovative Synthetic Procedures for Luminogens Showing Aggregation-Induced Emission*, *Angew. Chem*. **2021**, *133*, 15856-15876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15724-15742. DOI: 10.1002/ange.202006191

[146] (a) Y. Xie, Z. Li, *Recent advances in the Z/E isomers of tetraphenylethene derivatives: stereoselective synthesis, AIE mechanism, photophysical properties, and application as chemical probes*, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2524-2541. DOI: 10.1002/asia.201900282; (b) B. Xu, Z. Chi, H. Li, X. Zhang, X. Li, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, *Synthesis and properties of aggregation-induced emission compounds containing triphenylethene and tetraphenylethene moieties*, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17574-17581. DOI: 10.1021/jp205525s

[147] (a) Z. Yang, Z. Chi, Z. Mao, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, M. P. Aldred, Z. Chi, *Recent advances in mechano-responsive luminescence of tetraphenylethylene derivatives with aggregation-induced emission properties*, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 861-890. DOI: 10.1039/C8QM00062J; (b) D. D. La, S. V. Bhosale, L. A. Jones, S. V. Bhosale, *Tetraphenylethylene-based AIE-active probes for sensing applications*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *10*, 12189-12216. DOI: 10.1021/acsami.7b12320; (c) M. Villa, P. Ceroni, A. Fermi, *Tetrachromophoric Systems Based On Rigid Tetraphenylmethane (TPM) and Tetraphenylethylene (TPE) Scaffolds*, *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202100558. DOI: 10.1002/cplu.202100558

[148] L. O. Khafizova, M. G. Shaibakova, U. M. Dzhemilev, *A New One-Pot Synthesis of Tetrasubstituted Pyrazines by the Ti-Catalyzed Reaction of Aromatic and Benzyl-Substituted Nitriles with EtAlCl2*, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 11451-11453. DOI: 10.1002/slct.201802787

[149] Y. Zhang, H. Mao, W. Xu, J. Shi, Z. Cai, B. Tong, Y. Dong, *Aggregation-Induced Emission of Multiphenyl-Substituted 1, 3-Butadiene Derivatives: Synthesis, Properties and Application*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15965-15977. DOI: 10.1002/chem.201802114

[150] J. Luo, K. Song, F. long Gu, Q. Miao, *Switching of non-helical overcrowded tetrabenzoheptafulvalene derivatives*, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2029-2034. DOI: 10.1039/C1SC00340B

[151] L. Biesen, T. J. J. Müller, *Multicomponent and One-pot Syntheses of Quinoxalines*, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 980-1006. DOI: 10.1002/adsc.202001219

[152] M. Teiber, T. J. J. Müller, *Rapid consecutive three-component coupling-Fiesselmann synthesis of luminescent 2, 4-disubstituted thiophenes and oligothiophenes*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2080-2082. DOI: 10.1039/C2CC17548G

[153] (a) M. Teiber, S. Giebeler, T. Lessing, T. J. J. Müller, *Efficient pseudo-five-component coupling-Fiesselmann synthesis of luminescent oligothiophenes and their modification*,

Org. Biomol. Chem. **2013**, *11*, 3541-3552. DOI: 10.1039/C3OB40124C; (b) N. Breuer, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of 5, 5 "-diacceptor substituted terthiophenes*, *Dyes Pigm.* **2018**, *149*, 676-685. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.11.038

[154] R. Hu, W. Li, B. Z. Tang, *Recent advances in alkyne-based multicomponent polymerizations*, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 213-224. DOI: 10.1002/macp.201500291

[155] J. Papadopoulos, K. Merkens, T. J. J. Müller, *Three-Component Synthesis and Photophysical Properties of Novel Coumarin-Based Merocyanines*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 974-983. DOI: 10.1002/chem.201704912

[156] M. Denißen, N. Nirmalananthan, T. Behnke, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *3-Piperazinyl propenylidene indolone merocyanines: consecutive three-component synthesis and electronic properties of solid-state luminophores with AIE properties*, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2013-2026. DOI: 10.1039/C7QM00198C

[157] X. Zhou, Z. Peng, H. Zhao, Z. Zhang, P. Lu, Y. Wang, *Rh-Catalyzed annulations of N-methoxybenzamides with ketenimines: synthesis of 3-aminoisoindolinones and 3-diarylmethyleneisoindolinones with strong aggregation induced emission properties*, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10676-10679. DOI: 10.1039/C6CC05456K

[158] S. Ding, B. Yao, L. Schobben, Y. Hong, *Barbituric acid based fluorogens: Synthesis, aggregation-induced emission, and protein fibril detection*, *Molecules* **2019**, *25*, 32. DOI: 10.3390/molecules25010032

[159] J. Dohe, J. Koßmann, T. J. J. Müller, *Diversity-oriented four-component synthesis of solid state luminescent difluoro oxazaborinines*, *Dyes Pigm.* **2018**, *157*, 198-217. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.001

[160] C. Dai, D. Yang, W. Zhang, X. Fu, Q. Chen, C. Zhu, Y. Cheng, L. Wang, *Boron ketoiminate-based conjugated polymers with tunable AIE behaviours and their applications for cell imaging*, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 7030-7036. DOI: 10.1039/C5TB01262G

[161] J. Wan, W. Zhang, H. Guo, J. Liang, D. Huang, H. Xiao, *Two spirobifluorene-based fluorescent probes with aggregation-induced emission properties: Synthesis and application in the detection of Zn 2+ and cell imaging*, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2240-2249. DOI: 10.1039/C8TC05526B

[162] M. Ahmed, O. Younis, E. A. Orabi, A. M. Sayed, A. M. Kamal El-Dean, R. Hassanien, R. L. Davis, O. Tsutsumi, M. S. Tolba, *Synthesis of novel biocompatible thienopyrimidine chromophores with aggregation-induced emission sensitive to molecular aggregation*, *ACS Omega* **2020**, *5*, 29988-30000. DOI: 10.1021/acsomega.0c04358

[163] S. R. Geenen, T. Schumann, T. J. J. Müller, *Fluorescent Donor–Acceptor Psoralen Cruciforms by Consecutive Suzuki–Suzuki and Sonogashira–Sonogashira One-Pot Syntheses*, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 9737-9750. DOI: 10.1021/acs.joc.0c01059

[164] L. Mayer, T. J. J. Müller, *3, 10-Diaryl Phenothiazines–One-pot Synthesis and Conformational Tuning of Ground and Excited State Electronics, Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 3516-3527. DOI: 10.1002/ejoc.202100659

[165] J.-M. Idée, S. Louguet, S. Ballet, C. Corot, *Theranostics and contrast-agents for medical imaging: a pharmaceutical company viewpoint*, *Quant. Imaging. Med. Surg.* **2013**, *3*, 292. DOI: 10.3978/j.issn.2223-4292.2013.12.06

[166] C. Gui, E. Zhao, R. T. Kwok, A. C. Leung, J. W. Lam, M. Jiang, H. Deng, Y. Cai, W. Zhang, H. Su, *AIE-active theranostic system: selective staining and killing of cancer cells*, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1822-1830. DOI: 10.1039/C6SC04947H

[167] Z. Wang, S. Chen, J. W. Lam, W. Qin, R. T. Kwok, N. Xie, Q. Hu, B. Z. Tang, *Long-term fluorescent cellular tracing by the aggregates of AIE bioconjugates*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8238-8245. DOI: 10.1021/ja312581r

[168] (a) K. Li, W. Qin, D. Ding, N. Tomczak, J. Geng, R. Liu, J. Liu, X. Zhang, H. Liu, B. Liu, *Photostable fluorescent organic dots with aggregation-induced emission (AIE dots) for noninvasive long-term cell tracing*, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1-10. DOI: 10.1038/srep01150; (b) S. Liu, G. Feng, B. Z. Tang, B. Liu, *Recent advances of AIE light-up probes for photodynamic therapy*, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6488-6506. DOI: 10.1039/D1SC00045D; (c) N. Song, Z. Zhang, P. Liu, Y. W. Yang, L. Wang, D. Wang, B. Z. Tang, *Nanomaterials with supramolecular assembly based on AIE luminogens for theranostic applications*, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004208. DOI: 10.1002/adma202004208; (d) D. Ding, K. Li, B. Liu, B. Z. Tang, *Bioprobes based on AIE fluorogens*, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2441-2453. DOI: 10.1021/ar3003464; (e) G. Niu, R. Zhang, X. Shi, H. Park, S. Xie, R. T. Kwok, J. W. Lam, B. Z. Tang, *AIE luminogens as fluorescent bioprobes*, *TRAC Trends Anal. Chem.* **2020**, *123*, 115769. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115769

[169] M. Y. Wu, J. K. Leung, L. Liu, C. Kam, K. Y. K. Chan, R. A. Li, S. Feng, S. Chen, *A Small-Molecule AIE Chromosome Periphery Probe for Cytogenetic Studies*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 10413-10417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10327-10331.DOI: 10.1002/ange.201916718

[170] D. Chen, H. Mao, Y. Hong, Y. Tang, Y. Zhang, M. Li, Y. Dong, *Hexaphenyl-1, 3-butadiene derivative: a novel "turn-on" rapid fluorescent probe for intraoperative pathological diagnosis of hepatocellular carcinoma*, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 2716-2722. DOI: 10.1039/D0QM00262C

[171] (a) Y. Zhang, X. Zhao, Y. Li, X. Wang, Q. Wang, H. Lu, L. Zhu, *A fluorescent photosensitizer with far red/near-infrared aggregation-induced emission for imaging*

and photodynamic killing of bacteria, *Dyes Pigm.* **2019**, *165*, 53-57. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.02.019; (b) E. Zhao, S. Chen, *Materials with aggregation-induced emission characteristics for applications in diagnosis, theragnosis, disease mechanism study and personalized medicine*, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 3322-3343. DOI: 10.1039/D0QM01132K

[172] S. Chen, Y. Hong, Y. Liu, J. Liu, C. W. Leung, M. Li, R. T. Kwok, E. Zhao, J. W. Lam, Y. Yu, *Full-range intracellular pH sensing by an aggregation-induced emission-active two-channel ratiometric fluorogen*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4926-4929. DOI: 10.1021/ja400337p

[173] J. J. Peterson, A. R. Davis, M. Werre, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *Carborane-containing poly (fluorene): response to solvent vapors and amines*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1796-1799. DOI: 10.1021/am2000856

[174] P. Alam, N. L. Leung, J. Zhang, R. T. Kwok, J. W. Lam, B. Z. Tang, *AIE-based luminescence probes for metal ion detection*, *Coor. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213693. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213693

[175] S. Pramanik, V. Bhalla, M. Kumar, *Mercury assisted fluorescent supramolecular assembly of hexaphenylbenzene derivative for femtogram detection of picric acid*, *Anal. Chim. Acta* **2013**, *793*, 99-106. DOI: 10.1016/j.aca.2013.07.023

[176] T. Han, X. Feng, B. Tong, J. Shi, L. Chen, J. Zhi, Y. Dong, *A novel "turn-on" fluorescent chemosensor for the selective detection of Al3+ based on aggregation-induced emission*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 416-418. DOI: 10.1039/C1CC15681K

[177] Y.-X. Liao, K. Li, M.-Y. Wu, T. Wu, X.-Q. Yu, *A selenium-contained aggregation-induced "turn-on" fluorescent probe for hydrogen peroxide*, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3004-3008.

[178] Z. Liu, W. Xue, Z. Cai, G. Zhang, D. Zhang, *A facile and convenient fluorescence detection of gamma-ray radiation based on the aggregation-induced emission*, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 14487-14491. DOI: 10.1039/C4OB00206G

[179] Y. Li, L. Xu, B. Su, *Aggregation induced emission for the recognition of latent fingerprints*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4109-4111. DOI: 10.1039/C2CC30553D

[180] (a) H. Wang, E. Zhao, J. W. Lam, B. Z. Tang, *AIE luminogens: emission brightened by aggregation*, *Mater. Today* **2015**, *18*, 365-377. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.03.004; (b) D. Wang, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission luminogens for activity-based sensing*, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2559-2570. DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00305; (c) C. Cheng, L. Chao-Yi, S.-A. Shahazad, Z. Hui-Peng, Y. Cong, J. Xing, *Phenothiazine and BN-doped AIE Probes Integrated Fluorescence Sensor Array for Detection and Discrimination of Nitro Explosives*, *Chin. J. Anal. Chem.* **2020**, *48*, e20075-e20080. DOI: 10.1016/S1872-2040(20)60034-2

[181] (a) J. Huang, R. Tang, T. Zhang, Q. Li, G. Yu, S. Xie, Y. Liu, S. Ye, J. Qin, Z. Li, *A new approach to prepare efficient blue AIE emitters for undoped OLEDs*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5317-5326. DOI: 10.1002/chem.201303522; (b) Z. Zhao, C. Deng, S. Chen, J. W. Lam, W. Qin, P. Lu, Z. Wang, H. S. Kwok, Y. Ma, H. Qiu, *Full emission color tuning in luminogens constructed from tetraphenylethene, benzo-2, 1, 3-thiadiazole and thiophene building blocks*, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8847-8849. DOI: 10.1039/C1CC12775F; (c) Z. Zhao, J. Geng, Z. Chang, S. Chen, C. Deng, T. Jiang, W. Qin, J. W. Lam, H. S. Kwok, H. Qiu, *A tetraphenylethene-based red luminophor for an efficient non-doped electroluminescence device and cellular imaging*, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11018-11021. DOI: 10.1039/C2JM31482G

[182] (a) Z. Zhao, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Tetraphenylethene: a versatile AIE building block for the construction of efficient luminescent materials for organic light-emitting diodes*, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23726-23740. DOI: 10.1039/C2JM31949G; (b) B. Kumari, R. Dahiwadkar, S. Kanvah, *White light emission from AIE-active luminescent organic materials*, *Aggregate* **2022**, e191. DOI: 10.1002/agt2.191; (c) S. Samanta, U. Manna, G. Das, *White-light emission from simple AIE–ESIPT-excimer tripled single molecular system*, *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 1064-1072. DOI: 10.1039/C6NJ03070J; (d) H. Wang, Y. Li, Y. Zhang, J. Mei, J. Su, *A new strategy for achieving single-molecular white-light emission: using vibration-induced emission (VIE) plus aggregation-induced emission (AIE) mechanisms as a two-pronged approach*, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1879-1882. DOI: 10.1039/C8CC08513G

[183] (a) H. Liu, J. Zeng, J. Guo, H. Nie, Z. Zhao, B. Z. Tang, *High-Performance Non-doped OLEDs with Nearly 100% Exciton Use and Negligible Efficiency Roll-Off*, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9434-9438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9290-9294. DOI: 10.1002/ange.201802060; (b) J. Huang, H. Nie, J. Zeng, Z. Zhuang, S. Gan, Y. Cai, J. Guo, S. J. Su, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Highly efficient nondoped OLEDs with negligible efficiency roll-off fabricated from aggregation-induced delayed fluorescence luminogens*, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13151-13156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12971-12976. DOI: 10.1002/ange.201706752; (c) J. Wang, C. Liu, C. Jiang, C. Yao, M. Gu, W. Wang, *Solution-processed aggregation-induced delayed fluorescence (AIDF) emitters based on strong π-accepting triazine cores for highly efficient nondoped OLEDs with low efficiency roll-off*, *Org. Electron.* **2019**, *65*, 170-178. DOI: 10.1016/.orgel.2018.11.018; (d) M. R. Bryce, *Aggregation-induced delayed fluorescence (AIDF) materials: a new break-through for nondoped OLEDs*, *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 1561-1562. DOI: 10.1007/s11426-017-9161-4

[184] B. Huang, Y. Cheng, H. Lei, L. Hu, Z. Li, X. Huang, L. Chen, Y. Chen, *A novel AIE molecule as a hole transport layer enables efficient and stable perovskite solar cells*, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4015-4018. DOI: 10.1039/D1CC00484K

[185] H. Li, H. Wen, J. Li, J. Huang, D. Wang, B. Z. Tang, *Doping AIE photothermal molecule into all-fiber aerogel with self-pumping water function for efficiency solar steam generation*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 26033-26040. DOI: 10.1021/acsami.0c06181

[186] C. Wang, Z. Liu, M. Li, Y. Xie, B. Li, S. Wang, S. Xue, Q. Peng, B. Chen, Z. Zhao, *The marriage of AIE and interface engineering: convenient synthesis and enhanced photovoltaic performance*, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3750-3758. DOI: 10.1039/C6SC05648B

[187] B. He, Z. Chang, Y. Jiang, X. Xu, P. Lu, H. S. Kwok, J. Zhou, H. Qiu, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Piezochromic luminescent and electroluminescent materials comprised of tetraphenylethene plus spirobifluorene or 9, 9-diphenylfluorene*, *Dyes Pigm.* **2014**, *106*, 87-93. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.02.026

[188] F. Würthner, K. Meerholz, *Systems chemistry approach in organic photovoltaics*, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9366-9373. DOI: 10.1002/chem.201001153

[189] S. Dähne, *Der ideale Polymethinzustand*, *Chimia,* **1991**, *45*, 288-296. DOI: 10.2533.chimia.1991.288

[190] M. Kawakami, K. Koya, T. Ukai, N. Tatsuta, A. Ikegawa, K. Ogawa, T. Shishido, L. B. Chen, *Synthesis and evaluation of novel rhodacyanine dyes that exhibit antitumor activity*, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3151-3160. DOI: 10.1021/jm9702692

[191] R. J. Clark, C. J. Cooksey, M. A. Daniels, R. Withnall, *Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present*, *Endeavour* **1993**, *17*, 191-199. DOI: 10.1016/0160-9327(93)90062-8

[192] F. Hamer, *Chapter VI: trimethincyanines with substituents on the chain*, *The chemistry of heterocyclic compounds. New York: Interscience* **1964**, *18*, 148-200. DOI: 10.1002/9780470186795.ch6

[193] V. Traven, V. Miroshnikov, T. Chibisova, V. Barachevsky, O. Venidiktova, Y. P. Strokach, *Synthesis and structure of indoline spiropyrans of the coumarin series*, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 2417-2424. DOI: 10.1007/s11172-006-0131-4

[194] U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruß, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Herausragende Kurzschlussströme in BHJ-Solarzellen auf Basis NIR-absorbierender, akzeptorsubstituierter Squaraine, Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8934-8937; *Angew. Chem. Int, Ed.* **2009**, *48*, 8776-8779. DOI: 10.1002/ange.200903125

[195] F. Würthner, *DMF in acetic anhydride: A useful reagent for multiple-component syntheses of merocyanine dyes*, *Synthesis* **1999**, *1999*, 2103-2113. DOI: 10.1055/s-1999-3635

[196] (a) M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H. G. Kuball, T. J. J. Müller, *Synthesis, Electronic, and Electro-Optical Properties of Emissive Solvatochromic Phenothiazinyl Merocyanine Dyes*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984-9998. DOI: 10.1002/chem.201100592; (b) T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, T. J. J. Müller, *Phenothiazinyl rhodanylidene merocyanines for dye-sensitized solar cells*, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715. DOI: 10.1021/jo202608w; (c) T. Meyer, R. Krug, T. J. J. Müller, *Three-Component Suzuki–Knoevenagel Synthesis of Merocyanine Libraries and Correlation Analyses of Their Oxidation Potentials and Optical Band Gaps*, *Molecules* **2021**, *26*, 5149. DOI: 10.3390/molecules26175149

[197] P. Pasch, J. Papadopoulos, A. Goralczyk, M. L. Hofer, M. Tabatabai, T. J. J. Müller, L. Hartmann, *Highly fluorescent merocyanine and cyanine PMMA copolymers*, *Macromol. Rapid. Commun.* **2018**, *39*, 1800277. DOI: 10.1002/marc.201800277

[198] D. M. D'Souza, C. Muschelknautz, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Unusual Solid-State Luminescent Push− Pull Indolones: A General One-Pot Three-component Approach*, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3364-3367. DOI: 10.1021/ol101165m

[199] M. Denißen, R. Hannen, D. Itskalov, L. Biesen, N. Nirmalananthan-Budau, K. Hoffmann, G. J. Reiss, U. Resch-Genger, T. J. J. Müller, *One-pot synthesis of a white-light emissive bichromophore operated by aggregation-induced dual emission (AIDE) and partial energy transfer*, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7407-7410. DOI: 10.1039/D0CC03451G

[200] L. Strekowski, *Heterocyclic polymethine dyes: synthesis, properties and applications, Vol. 14*, 1. Auflage, Springer, Berlin, **2008**.

[201] D. Citterio, M. Omagari, T. Kawada, S.-i. Sasaki, Y. Suzuki, K. Suzuki, *Chromogenic betaine lariates for highly selective calcium ion sensing in aqueous environment*, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *504*, 227-234. DOI: 10.1016/j.aca.2003.10.050

[202] N. A. Voloshin, A. V. Chernyshev, A. V. Metelitsa, S. O. Besugliy, E. N. Voloshina, L. P. Sadimenko, V. I. Minkina, *Photochromic spiro [indoline-pyridobenzopyrans]: fluorescent metal-ion sensors*, *Arkivoc* **2004**, *11*, 16-24. DOI: 10.3998/ark.5550190.0005.b03

[203] J. Ren, H. Tian, *Thermally stable merocyanine form of photochromic spiropyran with aluminum ion as a reversible photo-driven sensor in aqueous solution*, *Sensors* **2007**, *7*, 3166-3178. DOI: 10.3390/s7123166

[204] V. Sathya, A. Deepa, L. K. Sangeetha, V. Srinivasadesikan, S.-L. Lee, V. Padmini, *Development of Optical Biosensor for the Detection of Glutamine in Human Biofluids*

Using Merocyanine Dye, *J. Fluoresc.* **2022**, *32*, 1-8. DOI:10.1007/s10895-022-02937-y

[205] F. L. Coelho, R. da Costa Duarte, C. de Ávila Braga, J. M. Toldo, P. F. B. Gonçalves, F. da Silveira Santos, F. S. Rodembusch, *Benzothiazole merocyanine dyes as middle pH optical sensors*, *Dyes Pigm.* **2020**, *176*, 108193. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108193

[206] A. J. Van Riesen, R. E. Johnson, M. S. Al-Abdul-Wahid, C. Liota, A. Christyanton, R. A. Manderville, *Temperature Sensing of Thiolate Addition by Phenolate Merocyanine Dyes: Importance of the Quinone Methide Resonance Structure*, *J. Org. Chem.* **2020**, *86*, 1583-1590. DOI: 10.1021/acs.joc.0c02428

[207] G. S. Anderson, W. H. Günther, R. Searle, J. M. Bilitz, M. Krieg, F. Sieber, *Inactivation of photosensitizing merocyanine dyes by plasma, serum and serum components*, *Phorochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 683-687. DOI: 10.1111/j.1751-1097.1996tb03124.x

[208] N. M. Kronenberg, V. Steinmann, H. Bürckstümmer, J. Hwang, D. Hertel, F. Würthner, K. Meerholz, *Direct comparison of highly efficient solution-and vacuum-processed organic solar cells based on merocyanine dyes*, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4193-4197. DOI: 10.1002/adma.201000800

[209] H. Bürckstümmer, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Tailored merocyanine dyes for solution-processed BHJ solar cells*, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 240-243. DOI: 10.1039/B916181C

[210] K. Sayama, K. Hara, N. Mori, M. Satsuki, S. Suga, S. Tsukagoshi, Y. Abe, H. Sugihara, H. Arakawa, *Photosensitization of a porous TiO2 electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain*, *Chem. Commun.* **2000**, 1173-1174. DOI: 10.1039/B001517M

[211] Z.-H. Peng, X.-F. Zhou, S. Carroll, H. J. Geise, B.-x. Peng, R. Dommisse, E. Esmans, R. Carleer, *Structure of rhodanine cyanine dyes, spectroscopy and performance in photographic emulsions*, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1325-1333. DOI: 10.1039/JM9960601325

[212] K. Ponnuvel, J. Ramamoorthy, G. Sivaraman, V. Padmini, *Merocyanine Dye-Based Fluorescent Chemosensor for Highly Selective and Sensitive Detection of Hypochlorous Acid and Imaging in Live Cells*, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 91-95. DOI: 10.1002/sict.201701833

[213] U. Jabeen, T. Adhikari, S. M. Shah, S. U. Khan, D. Pathak, J. Nunzi, *Merocyanine-540 grafted on ZnS and CdS nanocrystals-an approach for enhancing the efficiency of inorganic-organic hybrid solar cell*, *Opt. Mater.* **2018**, *83*, 165-175. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.088

[214] (a) K.-B. Li, Y. Chen, T. Zhou, T. Wang, D. Wu, Y. Pan, S. Zhang, W. Shi, F. Wang, J. Ren, *Chloro-hydroxyl-merocyanine based turn-on fluorescent probes for the detection of hydrazine in water and living cells*, *Dyes Pigm.* **2022**, *200*, 110109. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110109; (b) K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *Photoelectrochemical properties of J aggregates of benzothiazole merocyanine dyes on a nanostructured TiO2 film*, *The J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1363-1371. DOI: 10.1021/jp0129380; (c) F. Herrmann-Westendorf, T. Sachse, M. Schulz, M. Kaufmann, V. Sivakov, R. Beckert, T. Martínez, B. Dietzek, M. Presselt, *Photoannealing of Merocyanine Aggregates*, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 9821-9832. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b09048; (d) A. Kumar, R. Kumar, S. Kumar, *Cyanide-Ion-Induced J-Aggregation of Merocyanine Dye for Paper-Based Colorimetric Detection in Water*, *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 3022-3032. DOI: 10.1002/slct.202100147

[215] (a) 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 (Pb2+) detection in semi-aqueous media*, *Dyes Pigm.* **2021**, *189*, 109238. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109238; (b) P. Nhien, T. Cuc, T. Khang, C. Wu, B. Hue, J. Wu, B. Mansel, H. Chen, H. Lin, *Highly Efficient Förster Resonance Energy Transfer Modulations of Dual-AIEgens between Tetraphenylethylene Donor and Merocyanine Acceptor in Photo-Switchable [2] Rotaxanes and Reversible Photo-Patterning Applications*, *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2020**, *12*, 47921-47938. DOI: 10.1021/acsami.0c12726

[216] V. I. Dénes, G. Ciurdaru, M. Fârcâsan, *Über heterocyclische Methylenbasen, III. Eine neue Reaktion der Thiolcarbonsäureester*, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2691-2695. DOI: 10.1002/cber.19630961024

[217] A. Takamizawa, Y. Matsushita, H. Harada, *On the Reaction of Dialkyl Acylphosphonate with 2-Methylthiazolium Salts*, *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, *25*, 991-1000. DOI: 10.1248/cpb.25991

[218] V. I. Dénes, M. Fârcâşan, G. Ciurdaru, *Über heterocyclische Methylenbasen, IV. Anlagerung von Säurechloriden an das N-Methyl-2-methylen-benzthiazolin-Dimere*, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1246-1251. DOI: 10.1002/cber.19640970505

[219] (a) J. Van Allan, J. D. Mee, C. Maggiulli, R. Henion, *The reaction of α-haloketones with N-alkyl benzothiazolium salts*, *J. Heterocyclic Chem.* **1975**, *12*, 1005-1007. DOI: 10.1002/jhet.5570120537; (b) A. Mistr, V. Láznička, M. Vavra, *Organische lichtempfindliche Stoffe II. Benzoylmethylenderivative heterocyclischer*

stickstoffhaltiger Basen als Sensibilisatoren für lichtempfindliche Polymere, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1971**, *36*, 150-163. DOI: 10.1135/cccc19710150

[220] (a) A. van Dormael, T. Ghys, *Dérivés acylméthyléniques de bases hétérocycliques III Nouveau Mode D'Obtention*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1950**, *59*, 593-596. DOI: 10.1002/bscb.19500590904; (b) A. van Dormael, T. Ghys, *Dérivés acylméthyléniques. II. Mérocyanines à substitution acylméthylénique*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1948**, *57*, 364-372. DOI: 10.1002/bscb.19480570710

[221] R. Doenges, H. Ruckert, U. Geissler, H. Steppan, *Carbonylmethylene containing trihalomethyl groups, methods for their manufacture light-sensitive mixture which contains these compounds*, Google Patents, **1990**.

[222] L. Levi, *Synthese und Eigenschaften von Phenothiazinyl-Merocyaninen mit konjugierten und nichtkonjugierten Donoren für neuartige DSSC-Farbstoffe*, *Inaugural Dissertation,* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf*,* **2016**.

[223] H. M. M. Hesse, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 8. Auflage, Thieme, Stuttgart*,* **2011**, *t*.

[224] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, 2. Auflage*,* Wiley-VCH, Weinheim*,* **2008**.

[225] A. Smakula, *Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXII. Lichtabsorption und chemische Konstitution*, *Angew. Chem.* **1934**, *47*, 657-665. DOI: 10.1002/ange.19340473802

[226] T. Meyer, *Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen*, *Inaugural Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf*,* **2014**.

[227] L. Mayer, *Synthese und Charakterisierung von N-Arylphenothiazinen*, *Masterarbeit,* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf*,* **2017**.

[228] H.-J. F. G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2012**.

[229] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. Auflage, Springer, Berlin, **2006**.

[230] M. Kasha, *Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates*, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-70. DOI: 10.2307/3571331

[231] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19. DOI: 10.1039/df9500900014

[232] L. Brooker, A. Sklar, H. Cressman, G. Keyes, L. Smith, R. Sprague, E. V. Lare, G. V. Zandt, F. White, W. Williams, *Color and constitution. VII. 1 Interpretation of absorptions of dyes containing heterocyclic nuclei of different basicities*, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1875-1889. DOI: 10.1021/ja01227a002

[233] (a) W. West, S. Pearce, *The dimeric state of cyanine dyes*, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1894-1903. DOI: 10.1021/j100890a019; (b) H. Mustroph, *Cyanine dyes*, *Phys. Sci. Rev.* **2020**, *5*. DOI: 10.1515/psr-2019-0145

[234] S. K. Yen, L. L. Koh, F. E. Hahn, H. V. Huynh, T. A. Hor, *Convenient entry to mono- and dinuclear palladium (II) benzothiazolin-2-ylidene complexes and their activities toward Heck coupling*, *Organometallics* **2006**, *25*, 5105-5112. DOI: 10.1021/om060510n

[235] S. Ye, Q. Liang, Z. Li, S. Xu, C. Yao, *A highly sensitive and selective naked-eye probe for detection of Fe3+ based on a 2, 5-bis [3-benzyl-2-methylbenzothiazole]-croconaine*, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 1350-1357. DOI: 10.1016/j.tet.2017.01.049

[236] (a) J.-T. Wu, H.-T. Lin, G.-S. Liou, *Synthesis and characterization of novel triarylamine derivatives with dimethylamino substituents for application in optoelectronic devices*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14902-14908. DOI: 10.1021/acsami.9b00402; (b) P. Changenet, P. Plaza, M. M. Martin, Y. H. Meyer, W. Rettig, *Photophysics of triphenylphosphines and their oxides: role of dimethylamino substituents*, *Chem. Phys.* **1997**, *221*, 311-322. DOI: 10.1016/S0301-0104(97)00167-5; (c) L. Gai, J. Mack, H. Lu, H. Yamada, D. Kuzuhara, G. Lai, Z. Li, Z. Shen, *New 2, 6-Distyryl-Substituted BODIPY Isomers: Synthesis, Photophysical Properties, and Theoretical Calculations*, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1091-1102. DOI: 10.1002/chem.201303291

[237] (a) A. Koch, V. Mizrahi, *Mycobacterium tuberculosis*, *Trends Microbiol.* **2018**, *26*, 555-556. DOI: 10.1016/j.tim.2018.02.012; (b) D. G. Russell, *Mycobacterium tuberculosis: here today, and here tomorrow*, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2001**, *2*, 569-578. DOI: 10.1038/35085034

[238] (a) T. J. Foster, *Staphylococcus aureus*, *Mol. Microbiol.* **2002**, 839-888. DOI: 10.1016/B978-012677530-3/50258; (b) N. Rehberg, G. A. Sommer, D. Drießen, M. Kruppa, E. T. Adeniyi, S. Chen, L. Wang, K. Wolf, B. O. Tasch, T. R. Ioerger, K. Zhu, T. J. J. Müller, R. Kalscheuer, *Nature-inspired (di) azine-bridged bisindole alkaloids with potent antibacterial in vitro and in vivo efficacy against methicillin-resistant Staphylococcus aureus*, *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 12623-12641. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.0c00826

[239] (a) W. Wu, Y. Jin, F. Bai, S. Jin, *J. Mol. Med. Microbiol.* **2015**, *41*. 753-767. DOI: 10.1016/B978-0-12-397169-2.00041-X; (b) K. Poole, *Pseudomonas aeruginosa: resistance to the max*, *Front. Microbiol.* **2011**, *2*, 65. DOI: 10.3389/fmicb.2011.000.65; (c) T. Strateva, D. Yordanov, *Pseudomonas aeruginosa–a phenomenon of bacterial resistance*, *J. Med. Microbiol.* **2009**, *58*, 1133-1148. DOI: 10.1099/jmm.0.009142-0

[240] (a) G. M. Sheldrick, *A short history of SHELX*, *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112-122. DOI: 10.1107/S0108767307043930; (b) G. M. Sheldrick, *Crystal structure refinement with*

SHELXL, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 3-8. DOI: 10.1107/S2053229614024218; (c) *Acta Cryst*. **2015**, 71, 3-8. DOI: 10.1107/s2053273314026370; (d) H. Putz, K. Brandenburg, *DIAMOND-Crystal and Molecular Structure Visualization Version 4.6. 2*, *Crystal Impact GbR: Bonn, Germany* **2020**; (e) H. Flack, G. Bernardinelli, *Absolute structure and absolute configuration*, *Acta Cryst.* **1999**, *55*, 908-915. DOI: 10.1107/S0108767399004262; (f)H. Flack, *On enantiomorph-polarity estimation*, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **1983**, *39*, 876-881; (g) H. D. Flack, M. Sadki, A. L. Thompson, D. J. Watkin, *Practical applications of averages and differences of Friedel opposites*, *Acta Cryst.* **2011**, *67*, 21-34. DOI: 10.1107/S01087673100428; (h) S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner, *Use of intensity quotients and differences in absolute structure refinement*, *Acta Cryst.* **2013**, *69*, 249-259. DOI: 10.1107/S2052519213010014; (i) H. Flack, G. Bernardinelli, *The use of X-ray crystallography to determine absolute configuration*, *Chirality,* **2008**, *20*, 681-690. DOI: 10.1002/chir.20473

[241] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 100. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin, **2019**.

[242] C. Muschelknautz, R. Visse, J. Nordmann, T. J. J. Müller, *One-pot three-component synthesis and photophysical characteristics of novel triene merocyanines*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 599-612. DOI: 10.3762/bjoc.10.51

[243] (a) R. Ortiz, S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, S. Cavagnero, J. W. Ziller, *The dependence of the molecular first hyperpolarizabilities of merocyanines on ground-state polarization and length*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2263-2264. DOI: 10.1039/C39940002263; (b) S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. B. Gorman, S. Gilmour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *Direct observation of reduced bond-length alternation in donor/acceptor polyenes*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2524-2526. DOI: 10.1021/ja00059a067

[244] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Merocyaninfarbstoffe im Cyaninlimit: eine neue Chromophorklassefür photorefraktive Materialien, Angew. Chem.* **1997***, 109,* 2933-2936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2765-2768. DOI: 10.1002/ange.19971092436

[245] L. P. Hammett, *The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives*, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103. DOI: 10.1021/ja01280a022

[246] (a) R. W. Taft Jr, I. C. Lewis, *Evaluation of resonance effects on reactivity by application of the linear inductive energy relationship. V. Concerning a σR scale of resonance effects1, 2*, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5343-5352. DOI:10.1021/ja01529a025; (b) R. W. Taft Jr, I. C. Lewis, *The general applicability of a fixed scale of inductive effects. II. Inductive effects of dipolar substituents in the reactivities of m-and p-substituted*

derivatives of benzene1, 2, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2436-2443. DOI: 10.1021/ja01543a023

[247] Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Resonance effect in Hammett relationship. II. Sigma constants in electrophilic reactions and their intercorrelation*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 965-971. DOI: 10.1246/bcsj.32.965

[248] C. G. Swain, E. C. Lupton, *Field and resonance components of substituent effects*, *J. Am. Chem Soc.* **1968**, *90*, 4328-4337. DOI: 10.1021/ja01018a024

[249] C. Reichardt, *Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als lineare „Freie Enthalpie-Beziehungen*, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 119-131; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 98-110. DOI: 10.1002/ange.19790910206

[250] C. Reichardt, R. Müller, *Über Pyridinium-N-phenolat-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, VIII. Der Substituenteneinfluß auf das Elektronenanregungsspektrum der Pyridinium-N-phenolat-betaine*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, *1976*, 1937-1952. DOI: 10.1002/jlac.197619761102

[251] C. Hansch, A. Leo, R. Taft, *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195. DOI: 10.1021/cr00002a004

[252] 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. DOI: 10.1039/D0QO00182A

[253] C. K. Ingold, *Structure and mechanism in organic chemistry*, 1. Auflage, Cornell Univ. Press, Ithaca, **1953**.

[254] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr. , J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02* **2009**.

[255] (a) R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Calculation of excitation energies within time-dependent density functional theory using auxiliary basis set expansions*, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573-578. DOI: 10.1016/S0009-2614(96)01343-7; (b) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub,

Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439-4449. DOI: 10.1063/1.475855; (c) R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules*, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218-8224. DOI: 10.1063/1.477483

[256] J. Wang, J. Mei, R. Hu, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, *Click synthesis, aggregation-induced emission, E/Z isomerization, self-organization, and multiple chromisms of pure stereoisomers of a tetraphenylethene-cored luminogen*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9956-9966. DOI: 10.1021/ja208883h

[257] (a) J. Zhou, Z. Chang, Y. Jiang, B. He, M. Du, P. Lu, Y. Hong, H. S. Kwok, A. Qin, H. Qiu, *From tetraphenylethene to tetranaphthylethene: structural evolution in AIE luminogen continues*, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2491-2493. DOI: 10.1039/C3CC00010A; (b) R. Hu, J. L. Maldonado, M. Rodriguez, C. Deng, C. K. Jim, J. W. Lam, M. M. Yuen, G. Ramos-Ortiz, B. Z. Tang, *Luminogenic materials constructed from tetraphenylethene building blocks: Synthesis, aggregation-induced emission, two-photon absorption, light refraction, and explosive detection*, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 232-240. DOI: 10.1039/C1JM13556B; (c) Y. Dong, J. W. Lam, A. Qin, Z. Li, J. Liu, J. Sun, Y. Dong, B. Z. Tang, *Endowing hexaphenylsilole with chemical sensory and biological probing properties by attaching amino pendants to the silolyl core*, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 124-127. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.08.030; (d) T. Zhang, Y. Jiang, Y. Niu, D. Wang, Q. Peng, Z. Shuai, *Aggregation effects on the optical emission of 1, 1, 2, 3, 4, 5-hexaphenylsilole (HPS): a QM/MM study*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9094-9104. DOI: 10.1021/jp5021017

[258] (a) M. C. Chen, D. G. Chen, P. T. Chou, *Fluorescent chromophores containing the nitro group: relatively unexplored emissive properties*, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 11-27. DOI: 10.1002/cplu.202000592; (b) C.-X. Zhao, T. Liu, M. Xu, H. Lin, C.-J. Zhang, *A fundamental study on the fluorescence-quenching effect of nitro groups in tetraphenylethene AIE dyes with electron-withdrawing groups*, *Chin Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1925-1928. DOI: 10.1016/j.cclet.2021.02.008

[259] J. Liu, H. Zhang, L. Hu, J. Wang, J. W. Lam, L. Blancafort, B. Z. Tang, *Through-Space Interaction of Tetraphenylethylene: What, Where, and How*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7901-7910. DOI: 10.1021/jacs.2c02381

[260] J. Guo, J. Fan, X. Liu, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Photomechanical Luminescence from Through-Space Conjugated AIEgens*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8913-8917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8828-8832. DOI: 10.1002/ange.201913383

[261] A. Kokil, J. M. Chudomel, B. Yang, M. D. Barnes, P. M. Lahti, J. Kumar, *Determining the critical particle size to induce enhanced emission in aggregates of a highly twisted triarylamine*, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3682-3686. DOI: 10.1002/cphc.201300667

[262] N. Mchedlov-Petrossyan, V. Klochkov, G. Andrievsky, A. Ishchenko, *Interaction between colloidal particles of C60 hydrosol and cationic dyes*, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 237-244. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00494-8

[263] (a) B. Derjaguin, N. Churaev, V. Muller, in *Surface Forces*, Springer, 1. Auflage, Berlin, **1987**, 293-310; (b) E. J. W. Verwey, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, *J. Phys. Chem.* **1947**, *51*, 631-636. DOI: 10.1021/j150453a001; (c) M. Boström, D. Williams, B. Ninham, *Specific ion effects: why DLVO theory fails for biology and colloid systems*, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 168103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.168103; (d) M. Hermansson, *The DLVO theory in microbial adhesion*, *Colloids Surf. B:* **1999**, *14*, 105-119. DOI: 10.1016/S0927-7765(99)00029-6

[264] (a) J. Li, J. Wang, H. Li, N. Song, D. Wang, B. Z. Tang, *Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications*, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1144-1172. DOI: 10.1039/C9CS00495E; (b) K. S. S. Kumar, Y. R. Girish, M. Ashrafizadeh, S. Mirzaei, K. P. Rakesh, M. H. Gholami, A. Zabolian, K. Hushmandi, G. Orive, F. B. Kadumudi, *AIE-featured tetraphenylethylene nanoarchitectures in biomedical application: Bioimaging, drug delivery and disease treatment*, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *447*, 214135. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214135

[265] (a) J. Saltiel, A. S. Waller, D. F. Sears Jr, E. Hoburg, D. Zeglinski, D. H. Waldeck, *Fluorescence quantum yields and lifetimes of substituted stilbenes in n-Alkanes. A reexamination of the relationship between solute size and medium effect on torsional relaxation*, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10689-10698. DOI: 10.1021/j100093a005; (b) G. Wiosna-Salyga, M. Gora, M. Zagorska, P. Toman, B. Luszczynska, J. Pfleger, I. Glowacki, J. Ulanski, J. Mieczkowski, A. Pron, *Diketopyrrolopyrroles disubstituted with alkylated thiophenes: effect of the donor unit size and solubilizing substituents on their redox, photo-and electroluminescence properties*, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59616-59629. DOI: 10.1039/C5RA06811H; (c) S. Nakamura, T. Kobayashi, A. Takata, K. Uchida, Y. Asano, A. Murakami, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yokojima, S. Kobatake, *Quantum yields and potential energy surfaces: a theoretical study*,*J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 821-829. DOI: 10.1002/poc.1245

[266] (a) A. L. Spek, *Structure validation in chemical crystallography*, *Acta Crys.* **2009**, *65*, 148-155. DOI: 10.110/s090744490804362x; (b) M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Hirshfeld surface analysis*, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32. DOI: 10.1039/B818330A; (c) J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces*, *Chem. Commun.* **2007**, 3814-3816.

DOI: 10.1039/B704980C; (d) F. L. Hirshfeld, *Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities*, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129-138. DOI: 10.1007/bf00549096

[267] A. L. Spek, P. A. M. C. Tool, PLATON, *Utrecht University*, *Utrecht,* **2005**.

[268] (a) P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals*, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006-1011. DOI: 10.1107/S1600576721002910; (b) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals*, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378-392. DOI: 10.1039/b203191b; (c) J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals*, *Acta Cryst.* **2004**, *60*, 627-668. DOI: 10.1107/S0108768104020300

[269] S. Wolff, D. Grimwood, J. McKinnon, M. Turner, D. Jayatilaka, M. Spackman, *CrystalExplorer;* University of Western Australia, Perth, **2012**.

[270] (a) C. Janiak, *A critical account on π–π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands*, *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **2000**, 3885-3896. DOI: 10.1039/B003010O; (b) X.-J. Yang, F. Drepper, B. Wu, W.-H. Sun, W. Haehnel, C. Janiak, *From model compounds to protein binding: syntheses, characterizations and fluorescence studies of [Ru II (bipy)(terpy) L] 2+ complexes (bipy= 2, 2'-bipyridine; terpy= 2, 2': 6', 2 "-terpyridine; L= imidazole, pyrazole and derivatives, cytochrome c)*, *Dalton Trans.* **2005**, 256-267. DOI: 10.1039/B414999H

[271] C. Janiak, S. Temizdemir, S. Dechert, W. Deck, F. Girgsdies, J. Heinze, M. J. Kolm, T. G. Scharmann, O. M. Zipffel, *Binary [Hydrotris (indazol-1-yl) borato] metal Complexes, M (Tp4Bo) 2 [1] with M= Fe, Co, Ni, Cu, and Zn: Electronic Properties and Solvent-Dependent Framework Structures through C− H··· π Interactions*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1229-1241. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0682(200006)2000:6<1229::AID-EJIC1229>3.0.CO;2-P

[272] (a) M. Nishio, *The CH/π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13873-13900. DOI: 10.1039/C1CP20404A; (b) M. Nishio, *CH/π hydrogen bonds in crystals*, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130-158. DOI: 10.1039/b313104a; (c) M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, H. Suezawa, *CH/π hydrogen bonds in organic and organometallic chemistry*, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757-1788. DOI: 10.1039/B902318F; (d) Y. Umezawa, S. Tsuboyama, K. Honda, J. Uzawa, M. Nishio, *CH/π interaction in the crystal structure of organic compounds. A database study*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1207-1213. DOI: 10.1246/bcsj.71.1207; (e) M. Nishio, M.

Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π interaction: evidence, nature, and consequences, Vol. 21*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1998**.

[273] (a) T. Behnke, C. Würth, K. Hoffmann, M. Hübner, U. Panne, U. Resch-Genger, *Encapsulation of hydrophobic dyes in polystyrene micro-and nanoparticles via swelling procedures*, *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 937-944. DOI: 10.1007/s10895-010-0632-2; (b) T. Behnke, C. Würth, E.-M. Laux, K. Hoffmann, U. Resch-Genger, *Simple strategies towards bright polymer particles via one-step staining procedures*, *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 247-257. DOI: 10.1016/j.dyepig.2012.01.021

[274] (a) L. Meng, X. Ma, S. Jiang, S. Zhang, Z. Wu, B. Xu, Z. Lei, L. Liu, W. Tian, *Twisted intramolecular charge transfer—aggregation-induced emission fluorogen with polymer encapsulation-enhanced near-infrared emission for bioimaging*, *CCS Chem.* **2021**, *3*, 2084-2094. DOI: 10.31635/ccschem.020.202000420; (b) Y. Du, N. Alifu, Z. Wu, R. Chen, X. Wang, G. Ji, Q. Li, J. Qian, B. Xu, D. Song, *Encapsulation-Dependent Enhanced Emission of Near-Infrared Nanoparticles Using in Vivo Three-Photon Fluorescence Imaging*, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8*, 1029. DOI: 10.3389/fbioe.2020.010

[275] A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijayakumar, S. J. George, *Molecular Wire Encapsulated into π Organogels: Efficient Supramolecular Light-Harvesting Antennae with Color-Tunable Emission*, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6376-6381; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, *46*, 6260-6265. .DOI: 10.1002/ange.200701925

[276] (a) W. C. Wu, C. Y. Chen, Y. Tian, S. H. Jang, Y. Hong, Y. Liu, R. Hu, B. Z. Tang, Y. T. Lee, C. T. Chen, *Enhancement of aggregation-induced emission in dye-encapsulating polymeric micelles for bioimaging*, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1413-1423. DOI: 10.1002/adfm.200902043; (b) R. Wang, J. Peng, F. Qiu, Y. Yang, *Enhanced white-light emission from multiple fluorophores encapsulated in a single layer of diblock copolymer micelles*, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2787-2789. DOI: 10.1039/C0CC04955G; (c) I. Shulov, S. Oncul, A. Reisch, Y. Arntz, M. Collot, Y. Mely, A. S. Klymchenko, *Fluorinated counterion-enhanced emission of rhodamine aggregates: ultrabright nanoparticles for bioimaging and light-harvesting*, *Nanoscale* **2015**, *7*, 18198-18210. DOI: 10.1039/C5NR04955E

[277] (a) S. Hünig, H. Herrmann, *Farbe und Konstitution, VII. Diaza-merocyanine*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *636*, 32-41. DOI: 10.1002/jlac.19606360105; (b) A. Painelli, F. Terenziani, *A non-perturbative approach to solvatochromic shifts of push–pull chromophores*, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 211-220. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00960-4

[278] (a) C. E. De Melo, L. G. Nandi, M. Domínguez, M. C. Rezende, V. G. Machado, *Solvatochromic behavior of dyes with dimethylamino electron-donor and nitro electron-*

acceptor groups in their molecular structure, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 250-260. DOI: 10.1002/poc.3402; (b) T. D. A. Korb, L. H. F. M. da Costa, M. F. da Rosa, *Synthesis and Solvatochromism of Oxazolone Derivative: Combining Organic Synthesis and Physical Organic Chemistry in a Single Experiment*, *Orbital: Electron. J. Chem.* **2022**, *14*, 134-138. DOI: 10.17807/orbital.v14i2.16293; (c) J. T. Wojtyk, A. Wasey, P. M. Kazmaier, S. Hoz, E. Buncel, *Thermal reversion mechanism of N-functionalized merocyanines to spiropyrans: a solvatochromic, solvatokinetic, and semiempirical study*, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9046-9055. DOI: 10.1021/jp001533x; (d) S. Spange, E. Vilsmeier, S. Adolph, A. Fährmann, *Unusual solvatochromism of the 4, 4'-bis (dimethylamino) benzophenone (Michler's ketone)–tetracyanoethene electron donor–acceptor complex*, *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, *12*, 547-556. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1395(199907)12:7<547::AID-POC162>3.0.CO;2-1

[279] (a) E. v. Lippert, *Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 962-975. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819; (b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipolemoments of excited molecules*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465-470. DOI: 10.1246/bcsj.29.465; (c) A. Varghese, K. Akshaya, *Application of Fluorescence in Solvatochromic Studies of Organic Compounds*, *Rev. Fluoresc. 2017* **2018**, 99-121. DOI: 10.1007/978-3-030-01569-5_5

[280] C. Reichardt, *Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators*, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358. DOI: 10.1021/cr00032a005

[281] (a) H. U. Reißig, *Eine Hommage an Siegfried Hünig und seine Forschung*, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 9264-9275; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, 60, 9180-9191. DOI: 10.1002/ange.202101550; (b) S. Hünig, G. Bernhard, W. Liptay, W. Brenninger, *Farbe und Konstitution, VIII1). Zum Problem der Solvatochromie bei Merocyaninen*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *690*, 9-32. DOI: 10.1002/jlac.19656900103

[282] (a) S. E. Lopez, J. Salazar, *Trifluoroacetic acid: Uses and recent applications in organic synthesis*, *J. Fluor. Chem.* **2013**, *156*, 73-100. DOI: 10.1016/j.fluchem.2013.09.004; (b) K. Santhiya, S. K. Sen, R. Natarajan, B. Murugesapandian, *Multifunctional behavior of bis-acylhydrazone: Real-time detection of moisture in organic solvents, halochromism and aggregation induced emission*, *Dyes Pigm.* **2021**, *185*, 108891. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108891

[283] (a) S. R. Geenen, L. Presser, T. Hölzel, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Electronic finetuning of 8-methoxy psoralens by palladium-catalyzed coupling: Acidochromicity and solvatochromicity*, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8064-8075. DOI: 10.1002/chem.201905676; (b) P. Niesobski, J. Nau, L. May, A.-E. Moubsit, T. J. J.

Müller, *A mild and sequentially Pd/Cu-catalyzed domino synthesis of acidochromic Indolo [3, 2-a] carbazoles–Free bases of apocyanine dyes*, *Dyes Pigm.* **2020**, *173*, 107890. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107890; (c) L. Moni, M. Denißen, G. Valentini, T. J. J. Müller, R. Riva, *Diversity-Oriented Synthesis of Intensively Blue Emissive 3-Hydroxyisoquinolines by Sequential Ugi Four-Component Reaction/Reductive Heck Cyclization*, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 753-762. DOI: 10.1002/chem.201404209

[284] (a) T. S. Singh, S. Mitra, *Fluorescence behavior of intramolecular charge transfer state in trans-ethyl p-(dimethylamino) cinamate*, *J. Lumin.* **2007**, *127*, 508-514. DOI: 10.1016/j.lumin.2007.03.001; (b) J. Dey, S. K. Dogra, *Dual fluorescence of 2-[4-(dimethylamino) phenyl] benzothiazole and its benzimidazole analog: effect of solvent and pH on electronic spectra*, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3638-3644. DOI: 10.1021/j100065a016; (c) J. Dey, I. M. Warner, *Dual fluorescence of 9-(N, N-Dimethylamino) anthracene: effect of solvent polarity and viscosity*, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4872-4878. DOI: 10.1021/jp9638696; (d) F. G. Bordwell, *Equilibrium Acidities in Dimethyl Sulfoxide Solution*, *Acc. Chem. Res*. **1988**, *21*, 456-463. DOI: 10.1021/ar00156a004; (e): I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr., S. Bhowmik, *Dissociation Constants of Uncharged and Monovalent Cation Acids in Dimethyl Sulfoxide*, *J. Am. Chem. Soc*. **1968**, *90*, 23-28. DOI: 10.1021/ja01003a005

[285] S. P. Eriksen, K. A. Connors, *Photometric titrations*, *J. Pharm. Sci.* **1964**, *53*, 465-479. DOI: 10.1002/jps.2600530502

[286] (a) M. H. Gehlen, *The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching: From the single line plot to the SV quenching map*, *J. Photochem. Photobiol. C.* **2020**, *42*, 100338. DOI: 10.1016/j.photochemrev.2019.10038; (b) R. Cinar, J. Nordmann, E. Dirksen, T. J. J. Müller, *Domino synthesis of protochromic "ON–OFF–ON" luminescent 2-styryl quinolines*, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2597-2604. DOI: 10.1039/C3OB27270B; (c) A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller, *First synthesis and electronic properties of diphenothiazine dumbbells bridged by heterocycles*, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 469-475. DOI: 10.1039/B814850C; (d) M. Wahba, N. El-Enany, F. Belal, *Application of the Stern–Volmer equation for studying the spectrofluorimetric quenching reaction of eosin with clindamycin hydrochloride in its pure form and pharmaceutical preparations*, *Anal. Methods* **2015**, *7*, 10445-10451. DOI: 10.1039/C3AY42093K

[287] (a) T. Wang, H. Xie, L. Liu, W.-X. Zhao, *N-heterocyclic carbene-palladium (II) complexes with benzoxazole or benzothiazole ligands: Synthesis, characterization, and application to Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction*, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *804*, 73-79. DOI: 10.1016/j.organchem.2015.12.039; (b) Z. Wang, S. W. B. Ng, L. Jiang, W. J. Leong, J. Zhao, T. A. Hor, *Cyclopentadienyl molybdenum (II) N, C-*

chelating benzothiazole-carbene complexes: synthesis, structure, and application in cyclooctene epoxidation catalysis, *Organometallics* **2014**, *33*, 2457-2466. DOI: 10.1021/om401128z; (c) Q. Li, J. Wang, Y. Wu, F. Zhao, H. He, Y. Wang, *Luminescent copper (I) complexes bearing benzothiazole-imidazolylidene ligand with various substituents: Synthesis, photophysical properties and computational studies*, *Polyhedron* **2022**, *218*, 115785. DOI: 10.1016/j.poly.2022.115785

[288] (a) J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, D. B. Collum, *Methode der kontinuierlichen Variation: Verwendung von Job-Plots zur Untersuchung molekularer Assoziatione in der metallorganischen Chemie*, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12218-12234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11998-12013. DOI: 10.1002/ange.201304157; (b)C. Y. Huang, in *Methods in enzymology, Vol. 87*, 1.Auflage, Elsevier, Amsterdam, **1982**, 509-525.

[289] (a) G. E. Collins, L.-S. Choi, J. H. Callahan, *Effect of solvent polarity, pH, and metal complexation on the triple fluorescence of 4-(N-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecyl) benzonitrile*, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1474-1478. DOI: 10.1021/ja972169r; (b) L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Luminescent chemosensors for transition metal ions*, *Coor. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 59-83. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00242-3; (c) L. R. Sousa, J. M. Larson, *Crown ether model systems for the study of photoexcited state response to geometrically oriented perturbers. The effect of alkali metal ions on emission from naphthalene derivatives*, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 307-310. DOI: 10.1021/ja00443a084; (d) F. Pina, P. Passaniti, M. Maestri, V. Balzani, F. Vögtle, M. Gorka, S. K. Lee, J. van Heyst, H. Fakhrnabavi, *Ground and Excited-State Electronic Interactions in Poly (propylene amine) Dendrimers Functionalized with Naphthyl Units: Effect of Protonation and Metal Complexation*, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 473-480. DOI: 10.1002/cphc.200301030

[290] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.

[291] (a) P. Charlier, R. Jerome, P. Teyssie, *Solution behavior of α, ι-(dimethylamino) polyisoprene coordinated to transition metal salts*, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1831-1837. DOI: 10.1021/ma00208a046; (b) T. Yamasaki, N. Ozaki, Y. Saika, K. Ohta, K. Goboh, F. Nakamura, M. Hashimoto, S. Okeya, *First Transition Metal Complex of 1, 8-Bis (dimethylamino) naphthalene (proton sponge)*, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 928-929. DOI: 10.1246/cl.2004.928; (c) D. Grove, G. Van Koten, H. Ubbels, R. Zoet, A. Spek, *Organonickel (II) complexes of the tridentate monoanionic ligand o, o'-bis [(dimethylamino) methylphenyl (NCN). Syntheses and the x-ray crystal structure of the stable nickel (II) formate [Ni (NCN) O2CH]*, *Organometallics* **1984**, *3*, 1003-1009. DOI: 10.1021/om00085a007

[292] (a) A. W. Williamson, *XXII.—On etherification*, *Q. J. Chem. Soc. Lond.* **1852**, *4*, 229-239. DOI: 10.1039/qj8520400229; (b) B. P. Mundy, M. G. Ellerd, F. G. Favaloro Jr, *Name reactions and reagents in organic synthesis*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **2005**.

[293] (a) Y. Tu, Z. Zhao, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Aggregate science: much to explore in the meso world*, *Matter* **2021**, *4*, 338-349. DOI: 10.1016/j.matt.2020.12.005; (b) S. Mukherjee, P. Thilagar, *Fine‐Tuning Dual Emission and Aggregation‐Induced Emission Switching in NPI–BODIPY Dyads*, *Chem. Eur. J,* **2014**, *20*, 9052-9062. DOI: 10.1002/chem.201305049; (c) X. Feng, C. Qi, H.-T. Feng, Z. Zhao, H. H. Sung, I. D. Williams, R. T. Kwok, J. W. Lam, A. Qin, B. Z. Tang, *Dual fluorescence of tetraphenylethylene-substituted pyrenes with aggregation-induced emission characteristics for white-light emission*, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5679-5687. DOI: 10.1039/C8SC01709C

[294] (a) J. Schanda, *Colorimetry: understanding the CIE system*, 1. AuflageJohn Wiley & Sons, New York, **2007**; (b) J. Orava, T. Jääskeläinen, J. Parkkinen, V. P. Leppanen, *Diffractive CIE 1931 chromaticity diagram*, *Color Res. Appl.* **2007**, *32*, 409-413. DOI: 10.1002/col.20342; (c) A. R. Robertson, *The CIE 1976 color‐difference formulae*, *Color Res. Appl.* **1977**, *2*, 7-11. DOI: 10.1002/j.1520-6378.1977.tb00104.x; (d) W. Galbraith, P. N. Marshall, *A survey of transforms of the CIE 1931 chromaticity diagram with some new non-linear transforms and histological illustrations of their utility*, *Acta Histochem.* **1985**, *77*, 79-100. DOI: 10.1016/S0065-1281(85)80020-9

[295] (a) A. D. Broadbent, *A critical review of the development of the CIE1931 RGB color‐matching functions*, *Color Res. Appl.* **2004**, *29*, 267-272. DOI: 10.1002/col.20020; (b) J. Guild, *The colorimetric properties of the spectrum*, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* **1931**, *230*, 149-187. DOI: 10.1098/rsta.1932.0005; (c) W. D. Wright, *A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours*, *Trans. Opt. Soc.* **1929**, *30*, 141. DOI: 10.1088/1475-4878/30/4/301

[296] (a) S. R. Galle Kankanamge, J. Ma, R. T. Mackin, F. M. Leonik, C. M. Taylor, I. V. Rubtsov, D. G. Kuroda, *Proving and Probing the Presence of the Elusive C− H··· O Hydrogen Bond in Liquid Solutions at Room Temperature*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 17160-17165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17012-17017. DOI: 10.1002/ange.202006210; (b) S. Xiao, Y. Zou, J. Wu, Y. Zhou, T. Yi, F. Li, C. Huang, *Hydrogen bonding assisted switchable fluorescence in self-assembled complexes containing diarylethene: controllable fluorescent emission in the solid state*, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2483-2489. DOI: 10.1039/B701712J; (c) N. Dey, S. Bhattacharya, *Hydrogen Bonding-Induced Unique Charge-Transfer Emission from Multichromophoric Polypyridyl Ligands: Ratiometric Probing of Methanol Impurity in Commercial Biofuels*,

ACS Sustainable Chem. Eng. **2021**, *9*, 17078-17084. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c06063; (d) Z. Fu, H. Liu, J. Zhao, X. Zhang, X. Zheng, B. Yang, X. Yang, K. Wang, B. Zou, *Pressure-induced emission enhancement by restricting chemical bond vibration*, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 14578-14582. DOI: 10.1039/D1TC04132K

[297] T. G. Mayerhöfer, J. Popp, *Beer's Law–Why Absorbance Depends (Almost) Linearly on Concentration*, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 511-515. DOI: 10.1002/cphc.20180173

[298] (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds*, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. DOI: 10.1021/cr00039a007; (b) T. Ishiyama, T.-a. Ahiko, N. Miyaura, *A synthesis of allylboronates via the palladium (0)-catalyzed cross-coupling reaction of bis (pinacolato) diboron with allylic acetates*, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6889-6892. DOI: 10.1016/0040-4039(96)01505-5; (c) T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaura, *Synthesis of arylboronates via the palladium (0)-catalyzed cross-coupling reaction of tetra (alkoxo) diborons with aryl triflates*, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3447-3450. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)00642-4

[299] (a) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Novel palladium (0)-catalyzed coupling reaction of dialkoxyborane with aryl halides: convenient synthetic route to arylboronates*, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458-6459. DOI: 10.1021/jo970963p

[300] K. C. Lam, T. B. Marder, Z. Lin, *Mechanism of the palladium-catalyzed borylation of aryl halides with pinacolborane*, *Organometallics* **2010**, *29*, 1849-1857. DOI: 10.1021/om9010802

[301] K. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Metathesereaktionen in der Totalsynthese*, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564-4601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527. DOI: 10.1002/ange.200500369

[302] X. F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Vom Edelmetall zum Nobelpreis: Palladiumkatalysierte Kupplungen als Schlüsselmethode in der organischen Synthese*, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231-9234; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, 49, 9047-9050. DOI: 10.1002/ange.201006374

[303] C. Bolm, M. Beller, *Transition metals for organic synthesis*, 1. Auflage, Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.

[304] O. Gropen, A. Haaland, *The hydroalumination of acetylene-a self-consistent field molecular-orbital study*, *Acta Chem. Scand.* **1981**, *35*, 305-309. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.35a-0305

[305] A. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Transmetallierung in der Suzuki-Miyaura-Kupplung: Gabelung des Reaktionsverlaufs*, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7506-7515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7362-7370. DOI: 10.1002/ange.201301737

[306] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden,* 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.

[307] T. Laue, A. Plagens, *Namen-und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2013**.

[308] J. P. Genet, M. Savignac, *Recent developments of palladium (0) catalyzed reactions in aqueous medium*, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305-317. DOI: 10.1016/S0022-328X(98)01088-2

[309] C. R. Johnson, M. P. Braun, *A two-step, three-component synthesis of PGE1: utilization of. alpha.-iodo enones in Pd (0)-catalyzed cross-couplings of organoboranes*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11014-11015. DOI: 10.1021/ja00076a079

[310] M. Sato, N. Miyaura, A. Suzuki, *Cross-coupling reaction of alkyl-or arylboronic acid esters with organic halides induced by thallium (I) salts and palladium-catalyst*, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1405-1408. DOI: 10.1246/cl.1989.1405

[311] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Die B-Alkyl-Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung: Entwicklung, Untersuchungen zum Mechanismus und Anwendungen in der Naturstoffsynthese*, *Angew. Chem,* **2001**, *113*, 4676-4701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544-4568. DOI: 10.1002/1521-3757(20011217)113:24<4676::AID-ANGE4676>3.0.CO;2-B

[312] A. Suzuki, *Kreuzkupplungen von Organoboranen: ein einfacher Weg zum Aufbau von C-C-Bindungen (Nobel-Aufsatz)*, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854-6869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, .*50*, 6722-6737. DOI: 10.1002/ange.201101379

[313] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)95429-2

[314] K. Matos, J. A. Soderquist, *Alkylboranes in the Suzuki− Miyaura coupling: Stereochemical and mechanistic studies*, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461-470. DOI: 10.1021/jo971681s

[315] P. A. Grieco, T. Takigawa, S. L. Bongers, H. Tanaka, *Complete transfer of chirality in the [3, 3]-sigmatropic rearrangement of allylic acetates catalyzed by palladium (II). Application to stereocontrolled syntheses of prostaglandins possessing either the C-15 (S) or C-15 (R) configuration*, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7587-7588. DOI: 10.1021/ja00545a044

[316] N. Miyaura, A. Suzuki, *Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867. DOI: 10.1039/C39790000866

[317] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *The palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases*, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519. DOI: 10.1080/00397918108063618

[318] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Palladium− Imidazol-2-ylidene Complexes as Catalysts for Facile and Efficient Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides with Arylboronic Acids*, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804-3805. DOI: 10.1021/jo990554o

[319] H. Gröger, *Moderne Methoden der Suzuki-Kreuzkupplung: Die langerwarteten universellen Synthesevarianten mit Arylchloriden*, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 334-339. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3897(200004)342:4<334::AID-PRAC334>3.0.CO;2-Q

[320] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions*, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028. DOI: 10.1021/ja0002058

[321] T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synthesis of sterically hindered biaryls via the palladium-catalyzed cross-coupling reaction of arylboronic acids or their esters with haloarenes*, *Synlett* **1992**, *1992*, 207-210. DOI: 10.1055/s-1992-21315

[322] (a) S. E. Hooshmand, B. Heidari, R. Sedghi, R. S. Varma, *Recent advances in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using efficient catalysts in eco-friendly media*, *Green Chem.* **2019**, *21*, 381-405. DOI: 10.1039/C8GC02860E; (b) I. P. Beletskaya, F. Alonso, V. Tyurin, *The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize*, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *385*, 137-173. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.01.012

[323] O. Baudoin, D. Guénard, F. Gueritte, *Palladium-catalyzed borylation of ortho-substituted phenyl halides and application to the one-pot synthesis of 2, 2'-disubstituted biphenyls*, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9268-9271. DOI: 10.1021/jo005663d

[324] O. Baudoin, M. Cesario, D. Guenard, F. Guéritte, *Application of the palladium-catalyzed borylation/Suzuki coupling (BSC) reaction to the synthesis of biologically active biaryl lactams*, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1199-1207. DOI: 10.1021/jo0160726

[325] P.-E. Broutin, I. Čerňa, M. Campaniello, F. Leroux, F. Colobert, *Palladium-Catalyzed Borylation of Phenyl Bromides and Application in One-Pot Suzuki− Miyaura Biphenyl Synthesis*, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4419-4422. DOI: 10.1021/ol048303b

[326] M. Penhoat, V. Levacher, G. Dupas, *Novel extension of Meyers' methodology: Stereoselective construction of axially chiral 7, 5-fused bicyclic lactams*, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9517-9520. DOI: 10.1021/jo035195i

[327] A. S. Abreu, P. M. Ferreira, M. J. R. Queiroz, I. C. Ferreira, R. C. Calhelha, L. M. Estevinho, *Synthesis of β-Benzo [b] thienyldehydrophenylalanine Derivatives by One-Pot Palladium-Catalyzed Borylation and Suzuki Coupling (BSC) and Metal-Assisted*

Intramolecular Cyclization–Studies of Fluorescence and Antimicrobial Activity, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 2951-2957. DOI: 10.1002/ejoc.200500040

[328] 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. DOI: 10.1039/C1OB05310H

[329] B. O. Tasch, D. Antovic, E. Merkul, T. J. J. Müller, *One-Pot Synthesis of Camalexins and 3, 3'-Biindoles by the Masuda Borylation–Suzuki Arylation (MBSA) Sequence*, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4564-4569. DOI: 10.1002/ejoc.201300133

[330] M. Kruppa, G. A. Sommer, T. J. J. Müller, *Concise Syntheses of Marine (Bis) indole Alkaloids Meridianin C, D, F, and G and Scalaridine A via One-Pot Masuda Borylation-Suzuki Coupling Sequence*, *Molecules* **2022**, *27*, 2233-2243. DOI: 10.3390/molecules27072233

[331] B. O. 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. DOI: 10.1039/C3OB41249K

[332] G. A. Sommer, L. N. Mataranga-Popa, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, 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. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b01511

[333] (a) A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Facile synthesis of functionalized oligophenothiazines via one-pot bromine-lithium exchange-borylation-Suzuki coupling (BLEBS)*, *Synthesis* **2008**, *2008*, 1121-1125. DOI: 10.1055/s-2008-1032118; (b) J. Wiefermann, P. Schmeinck, C. Ganter, T. J. J. Müller, *Highly Deep-Blue Luminescent Twisted Diphenylamino Terphenyl Emitters by Bromine-Lithium Exchange Borylation-Suzuki Sequence*, *Chem. Eur. J.* **2022**, e202200576. DOI: 10.1002/chem.202200576; (c) C. Muschelknautz, C. Dostert, T. J. J. Müller, *Dual Electrophilic Trapping-Negishi Coupling with Dilithiothiophenes in a Three-Component, One-Pot Process*, *Synlett* **2010**, *2010*, 415-418. DOI: 10.1055/s-0029-1219203; (d) D. Urselmann, K. Deilhof, B. Mayer, T. J. J. Müller, *Thiophene-forming one-pot synthesis of three thienyl-bridged oligophenothiazines and their electronic properties*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2055-2064. DOI: 10.3762/bjoc.12.194; (e) H. R. Berens, K. Mohammad, G. J. Reiss, T. J. J. Müller, *3, 9-Disubstituted Bis [1] benzothieno [3, 2-b; 2', 3'-e][1, 4] thiazines with Low Oxidation Potentials and Enhanced Emission*, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 8000-8014. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00397

[334] (a) A. Miyagawa, M. Harada, G. Fukuhara, T. Okada, *Space Size-Dependent Transformation of Tetraphenylethylene Carboxylate Aggregates by Ice Confinement*,

J. Phys. Chem. B **2020**, *124*, 2209-2217. DOI: 10.1021/acs.jpcb.9b11345; (b) X. Wang, Y. Chen, J. Gong, J. Hou, *Aggregation-induced emission and polymorphism/shape/size-dependent emission behaviours of fenamates for potential drug evaluation*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 3409-3415. DOI: 10.1039/C9OB00338J; (c) W. Yang, C. Liu, Q. Gao, J. Du, P. Shen, Y. Liu, C. Yang, *A morphology and size-dependent ON-OFF switchable NIR-emitting naphthothiazolium cyanine dye: AIE-active CIEE effect*, *Opt. Mater.* **2017**, *66*, 623-629. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.03.018

[335] (a) P. Singh, L. S. Mittal, V. Vanita, K. Kumar, A. Walia, G. Bhargava, S. Kumar, *Self-assembled vesicle and rod-like aggregates of functionalized Perylene diimide: reaction-based near-IR intracellular fluorescent probe for selective detection of palladium*, *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4*, 3750-3759. DOI: 10.1039/C6TB00512H; (b) Y. Liu, Y. Zhang, F. Fennel, W. Wagner, F. Würthner, Y. Chen, Z. Chen, *Coupled Cooperative Supramolecular Polymerization: A New Model Applied to the Competing Aggregation Pathways of an Amphiphilic aza-BODIPY Dye into Spherical and Rod-Like Aggregates*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16388-16394. DOI: 10.1002/chem.201803336; (c) D. Perahia, R. Traiphol, U. H. Bunz, *From single molecules to aggregates to gels in dilute solution: Self-organization of nanoscale rodlike molecules*, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1827-1832. DOI: 10.1063/1.1486215; (d) S. Dai, Z. Cai, Z. Peng, Z. Wang, B. Tong, J. Shi, S. Gan, Q. He, W. Chen, Y. Dong, *A stabilized lamellar liquid crystalline phase with aggregation-induced emission features based on pyrrolopyrrole derivatives*, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1105-1112. DOI: 10.1039/C9QM00124G

[336] (a) X. Zhang, Z. Chi, J. Zhang, H. Li, B. Xu, X. Li, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, *Piezofluorochromic properties and mechanism of an aggregation-induced emission enhancement compound containing N-hexyl-phenothiazine and anthracene moieties*, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7606-7611. DOI: 10.1021/jp202112e; (b) X. Zhou, H. Li, Z. Chi, X. Zhang, J. Zhang, B. Xu, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *Piezofluorochromism and morphology of a new aggregation-induced emission compound derived from tetraphenylethylene and carbazole*, *New. J. Chem.* **2012**, *36*, 685-693. DOI: 10.1039/C1NJ20782B; (c) H. Zhou, J. Li, M. H. Chua, H. Yan, Q. Ye, J. Song, T. T. Lin, B. Z. Tang, J. Xu, *Tetraphenylethene (TPE) modified polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS): unadulterated monomer emission, aggregation-induced emission and nanostructural self-assembly modulated by the flexible spacer between POSS and TPE*, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12478-12481. DOI: 10.1039/C6CC07216J; (d) S. K. Samanta, S. Bhattacharya, *Aggregation induced emission switching and electrical properties of chain length dependent π-gels derived*

from phenylenedivinylene bis-pyridinium salts in alcohol–water mixtures, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25277-25287. DOI: 10.1039/C2JM35012B

[337] B. Wang, J. Han, M. Bender, S. Hahn, K. Seehafer, U. H. Bunz, *Poly (para-phenyleneethynylene)-sensor arrays discriminate 22 different teas*, *ACS Sensors* **2018**, *3*, 504-511. DOI: 10.1021/acssensors.7b00943

[338] S. Takase, H. Murakami, *Studies on the Fluorescence of Saké: Part II. Factors Affecting the Formation of Harman in Saké*, *Agric. Biol. Chem.* **1967**, *31*, 142-149. DOI: 10.1080/00021369.1967.10858791

[339] X. Lyu, A. Matsumoto, T. Minami, *A polythiophene-based chemosensor array for Japanese rice wine (sake) tasting*, *Polym. J.* **2021**, *53*, 1287-1291. DOI: 10.1038/s41428-021-00521

[340] H. E. Kramer, P. Fischer, *The scientific work of Theodor Förster: a brief sketch of his life and personality*, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 555-558. DOI: 10.1002/cphx.201000733

[341] (a) T. Förster, *Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz*, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55-75. DOI: 10.1002/andp.19484370105; (b) R. M. Clegg, *Fluorescence resonance energy transfer*, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1995**, *6*, 103-110. DOI: 10.1016/0958-1669(95)80016-6; (c) R. M. Clegg, *Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it's done*, *Lab. Tech. Biochem. Mol. Biol.* **2009**, *33*, 1-57. DOI: 10.1016/S0075-7535(08)00001-6

[342] T. Förster, *Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie*, *Z. Naturforsch. A,* **1949**, *4*, 321-327. DOI: 10.1515/zna-1949-0501

[343] R. Roy, S. Hohng, T. Ha, *A practical guide to single-molecule FRET*, *Nat. Methods.* **2008**, *5*, 507-516. DOI: 10.1038/nmeth.1208

[344] W. R. Algar, N. Hildebrandt, S. S. Vogel, I. L. Medintz, *FRET as a biomolecular research tool—understanding its potential while avoiding pitfalls*, *Nat. Methods.* **2019**, *16*, 815-829. DOI: 10.1038/s41592-019-0530-8

[345] I. Rasnik, S. A. McKinney, T. Ha, *Surfaces and orientations: much to FRET about?*, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 542-548. DOI: 10.1021/ar040138c

[346] D. L. Dexter, *A theory of sensitized luminescence in solids*, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850. DOI: 10.1063/1.1699044

[347] (a) S. S. Skourtis, C. Liu, P. Antoniou, A. M. Virshup, D. N. Beratan, *Dexter energy transfer pathways*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, 8115-8120. DOI: 10.1073/pnas.1517189113; (b) A. Olaya-Castro, G. D. Scholes, *Energy transfer from Förster–Dexter theory to quantum coherent light-harvesting*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *30*, 49-77. DOI: 10.1080/0144235X.2010.537060; (c) A. Monguzzi, R. Tubino, F.

Meinardi, *Upconversion-induced delayed fluorescence in multicomponent organic systems: Role of Dexter energy transfer*, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155122. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.155122

[348] (a) B. Fierz, H. Satzger, C. Root, P. Gilch, W. Zinth, T. Kiefhaber, *Loop formation in unfolded polypeptide chains on the picoseconds to microseconds time scale*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 2163-2168. DOI: 10.1073/pnas.0611087104; (b) J. B. Geri, J. V. Oakley, T. Reyes-Robles, T. Wang, S. J. McCarver, C. H. White, F. P. Rodriguez-Rivera, D. L. Parker Jr, E. C. Hett, O. O. Fadeyi, *Microenvironment mapping via Dexter energy transfer on immune cells*, *Science* **2020**, *367*, 1091-1097. DOI: 10.1126/sciece.aay4106; (c) C. B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J. J. Martin, W. E. Jones, *Probing Förster and Dexter energy-transfer mechanisms in fluorescent conjugated polymer chemosensors*, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1537-1543. DOI: 10.1021/jp0301406

[349] R. van Grondelle, V. I. Novoderezhkin, *Energy transfer in photosynthesis: experimental insights and quantitative models*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 793-807. DOI: 10.1039/B514032C

[350] (a) T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Synthesis and characterization of dendritic multichromophores based on rylene dyes for vectorial transduction of excitation energy*, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1398-1414. DOI: 10.1002/chem.200305359; (b) F. Würthner, A. Sautter, *Energy transfer in multichromophoric self-assembled molecular squares*, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 240-243. DOI: 10.1039/B208582H; (c) Z. Dai, L. Dähne, E. Donath, H. Möhwald, *Downhill energy transfer via ordered multichromophores in light-harvesting capsules*, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11501-11508. DOI: 10.1021/jp0256490; (d) G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, R. Van Grondelle, *Lessons from nature about solar light harvesting*, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 763-774. DOI: 10.1038/nchem.1145

[351] L. Stryer, *Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler*, *Ann. Rev. Biochem.* **1978**, *47*, 819-846. DOI: 10.1146/annurev.bi.47.070178.004131

[352] (a) Y. Sun, S. R. Forrest, *High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers*, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 263503. DOI: 10.1063/1.2827178; (b) B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *White organic light‐emitting devices for solid‐state lighting*, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585-1595. DOI: 10.1002/adma.200400684

[353] R. Varghese, H. A. Wagenknecht, *White‐Light‐Emitting DNA (WED)*, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9307-9310. DOI: 10.1002/chem.200901147

[354] P. Schlichting, B. Duchscherer, G. Seisenberger, T. Basché, C. Bräuchle, K. Müllen, *A Bichromophore Based on Perylene and Terrylene for Energy Transfer Studies at the*

Single-Molecule Level, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388-2395. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19990802)5:8<2388::AID-CHEM2388>3.0.CO;2-2

[355] O. Grotkopp, B. Mayer, T. J. J. Müller, *Diversity-Oriented Synthesis and Optical Properties of Bichromophoric Pyrrole-Fluorophore Conjugates*, *Front. Chem.* **2018**, 579. DOI: 10.3389/fchem.2018.00

[356] A.-L. Elsner, L. Biesen, T. J. J. Müller, *Pseudo-five-component synthesis of indolone-3-aminopropenylidene merocyanine dimers and their attenuated aggregation-induced emission*, *Arkivoc* **2021**, *3*, 53-66. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.419

[357] Y.-J. Yu, S.-N. Zou, C.-C. Peng, Z.-Q. Feng, Y.-K. Qu, S.-Y. Yang, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, *Efficient Narrowband Electroluminescence based on a Hetero-Bichromophore Thermally Activated Delayed Fluorescence Dyad*, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4941-4946. DOI: 10.1039/D1TC05711A

[358] D. Lumpi, B. Holzer, J. Bintinger, E. Horkel, S. Waid, H. D. Wanzenböck, M. Marchetti-Deschmann, C. Hametner, E. Bertagnolli, I. Kymissis, *Substituted triphenylamines as building blocks for star shaped organic electronic materials*, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1840-1851. DOI: 10.1039/C4NJ01695E

[359] D. T. Sisk, S. R. Khan, A. Mochizuki, Google Patents, **2016**.

[360] É. Torres, M. N. Berberan-Santos, M. J. Brites, *Synthesis, photophysical and electrochemical properties of Perylene dyes*, *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 298-304. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.07.019

[361] S. K. Talloj, M. Mohammed, H.-C. Lin, *Construction of self-assembled nanostructure-based tetraphenylethylene dipeptides: supramolecular nanobelts as biomimetic hydrogels for cell adhesion and proliferation*, *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 7483-7493. DOI: 10.1039/D0TB01147A

[362] T. Meyer, *Phenothiazin-Merocyanine für farbstoffsensibilisierte Solarzellen-Diversitätsorientierte Ein-Topf-Synthese und Optimierung der elektronischen Eigenschaften, Inaugural-Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, **2014**

[363] F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth, *Diverse synthesis of novel bisterpyridines via Suzuki-type cross-coupling*, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 559-562. DOI: 10.1021/ol062788h

[364] G. C. Dos Santos, J. C. Roldao, J. Shi, B. Milián-Medina, L. C. da Silva-Filho, J. Gierschner, *Combined Spectroscopic and TD-DFT Analysis to Elucidate Substituent and Acidochromic Effects in Organic Dyes: A Case Study on Amino-versus Nitro-Substituted 2, 4-Diphenylquinolines*, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1797-1804. DOI: 10.1002/cphc.202000452

[365] (a) N. Y. Vasil'eva, I. V. Sokolova, L. G. Samsonova, T. N. Kopylova, G. V. Mayer, *Nature of the electron excited states and energy transfer in bichromophore coumarin molecules*, *J. Fluoresc.* **1999**, *9*, 17-25. DOI: 10.1023/a:1020527505660; (b) V. Fidler,

P. Kapusta, M. Nepraš, J. Schroeder, I. V. Rubtsov, K. Yoshihara, *Ultrafast electronic energy flow in a bichromophoric molecule*, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 1460-1472. DOI: 10.1135/cccc19981460

[366] (a) U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels*, *Nat. Methods* **2008**, *5*, 763-775. DOI: 10.1038/nmeth.1248; (b) M. Y. Berezin, S. Achilefu, *Fluorescence lifetime measurements and biological imaging*, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2641-2684. DOI: 10.1021/cr900343z

[367] Z. Yang, Z. Chi, T. Yu, X. Zhang, M. Chen, B. Xu, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, *Triphenylethylene carbazole derivatives as a new class of AIE materials with strong blue light emission and high glass transition temperature*, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5541-5546. DOI: 10.1039/B902802A

[368] S. Inanlou, R. Cortés-Mejía, A. D. Özdemir, S. Höfener, W. Klopper, W. Wenzel, W. Xie, M. Elstner, *Understanding excited state properties of host materials in OLEDs: simulation of absorption spectrum of amorphous 4, 4-bis (carbazol-9-yl)-2, 2-biphenyl (CBP)*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 4576-4587. DOI: 10.1039/D1CP04293A

[369] (a) W. Luo, H. Nie, B. He, Z. Zhao, Q. Peng, B. Z. Tang, *Spectroscopic and Theoretical Characterization of Through-Space Conjugation of Foldamers with a Tetraphenylethene Hinge*, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 18041-18048. DOI: 10.1002/chem.201704182; (b) V. S. Vyas, R. Rathore, *Preparation of a tetraphenylethylene-based emitter: Synthesis, structure and optoelectronic properties of tetrakis (pentaphenylphenyl) ethylene*, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1065-1067. DOI: 10.1039/B923915D

[370] (a) S. B. Yadav, S. Kothavale, N. Sekar, *Triphenylamine and N-phenyl carbazole-based coumarin derivatives: Synthesis, solvatochromism, acidochromism, linear and nonlinear optical properties*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, *382*, 111937. DOI: 10.1016/j.photochem.2019.111937; (b) C. L. Ramírez, A. R. Parise, S. G. Bertolotti, C. M. Previtali, E. M. Arbeloa, *Study on the triplet states of N-phenyl carbazoles. Transient spectra and singlet oxygen generation*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, *397*, 112503. DOI: 10.1016/j.photochem.2020.112503; (c) M. Frigoli, T. Jousselin-Oba, M. Mamada, J. Marrot, A. Zangarelli, D. Pannacci, C. Adachi, F. Ortica, *Synthesis and photochromic behaviour of a series of benzopyrans bearing an N-phenyl-carbazole moiety: photochromism control by the steric effect*, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, *19*, 1344-1355. DOI: 10.1039/d0pp00202j

[371] (a) P. Sarder, D. Maji, S. Achilefu, *Molecular probes for fluorescence lifetime imaging*, *Bioconjugate Chem.* **2015**, *26*, 963-974. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.5b00167; (b) I. V. Gopich, A. Szabo, *Theory of the energy transfer efficiency and fluorescence*

lifetime distribution in single-molecule FRET, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 7747-7752. DOI: 10.1073/pnas.1205120109

[372] J. Yuan, L. Jin, R. Chen, X. Tang, X. Xie, Y. Tang, W. Huang, *Eaton's reagent assisted aromatic C–C coupling of carbazoles for optoelectronic applications*, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 14704-14708. DOI: 10.1039/C8NJ03296C

[373] (a) J. Ferguson, *Absorption and emission spectra of the Perylene dimer*, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2677-2683. DOI: 10.1063/1.1727110; (b) Y. Nagao, *Synthesis and properties of Perylene pigments*, *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 43-49. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00017-9

[374] M. Marcia, A. Hirsch, F. Hauke, *Perylene-based non-covalent functionalization of 2D materials*, *FlatChem* **2017**, *1*, 89-103. DOI: 10.1016/j.flatc.2017.01.001

[375] A. Nowak-Król, F. Würthner, *Progress in the synthesis of Perylene bisimide dyes*, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1272-1318. DOI: 10.1039/C8QO01368C

[376] (a) L. Hu, J. Sun, J. Han, Y. Duan, T. Han, *An AIE luminogen as a multi-channel sensor for ethanol*, *Sens. Actuators B: Chem.* **2017**, *239*, 467-473. DOI: 10.1016/j.snb.2016.08.050; (b) M. Li, W. Fang, B. Wang, Y. Du, Y. Hou, L. Chen, S. Cui, Y. Li, X. Yan, *A novel dual-site ICT/AIE fluorescent probe for detecting hypochlorite and polarity in living cells*, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 21406-21414. DOI: 10.1039/D1NJ03558D; (c) Y. Mise, K. Imato, T. Ogi, N. Tsunoji, Y. Ooyama, *Fluorescence sensors for detection of water based on tetraphenylethene–anthracene possessing both solvatofluorochromic properties and aggregation-induced emission (AIE) characteristics*, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 4164-4173. DOI: 10.1039/D1NJ00186H

[377] W. Z. Yuan, P. Lu, S. Chen, J. W. Lam, Z. Wang, Y. Liu, H. S. Kwok, Y. Ma, B. Z. Tang, *Changing the behavior of chromophores from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission: development of highly efficient light emitters in the solid state*, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2159-2163. DOI: 10.1002/adma.200904056

[378] (a) A. S. Klymchenko, V. G. Pivovarenko, T. Ozturk, A. P. Demchenko, *Modulation of the solvent-dependent dual emission in 3-hydroxychromones by substituents*, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1336-1343. DOI: 10.1039/B302965D; (b) Y. Lei, Q. Liao, H. Fu, J. Yao, *Orange− blue− orange triblock one-dimensional heterostructures of organic microrods for white-light emission*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1742-1743. DOI: 10.1021/ja9084435

[379] (a) Y. Pan, R. Zhu, C. Qi, A. Wang, Q. Jia, C. Lin, H. Qi, Q. Zhou, J. Xu, S. Xiao, *Convergence of tetraphenylethene towards a series of large size AIE compounds*, *Dyes Pigm.* **2022**, 110429. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110429; (b) X. Nie, W. Huang, D. Zhou, T. Wang, X. Wang, B. Chen, X. Zhang, G. Zhang, *Kinetic and thermodynamic control of tetraphenylethene aggregation-induced emission behaviors*, *Aggregate*

2022, e165. DOI: 10.1002/agt2.165; (c) Z. Hu, H. Zhang, Y. Chen, Q. Wang, M. R. Elsegood, S. J. Teat, X. Feng, M. M. Islam, F. Wu, B. Z. Tang, *Tetraphenylethylene-based color-tunable AIE-ESIPT chromophores*, *Dyes Pigm.* **2020**, *175*, 108175. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108175

[380] T. Ishi-i, K. Ikeda, Y. Kichise, M. Ogawa, *Red-Light-Emitting System Based on Aggregation of Donor–Acceptor Derivatives in Polar Aqueous Media*, *Chem. Asian. J.* **2012**, *7*, 1553-1557. DOI: 10.1002/asia.201200136

[381] O. Stern, M. Volmer, *Uber die abklingungszeit der fluoreszenz*, *Phys Z* **1919**, *20*, 183-188. DOI: 10.1002/andp.19193641103

[382] (a) D. Sareen, P. Kaur, K. Singh, *Strategies in detection of metal ions using dyes*, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 125-154. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.01.015; (b) Z. Liu, W. He, Z. Guo, *Metal coordination in photoluminescent sensing*, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1568-1600. DOI: 10.1039/C2CS35363F; (c) K. Rurack, *Flipping the light switch 'ON'–the design of sensor molecules that show cation-induced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions*, *Spectrochim. Acta* **2001**, *57*, 2161-2195. DOI: 10.1016/S1386-1425(01)00492-9

[383] (a) P. S. Gangadhar, G. Reddy, S. Prasanthkumar, L. Giribabu, *Phenothiazine functional materials for organic optoelectronic applications*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 14969-14996. DOI: 10.1039/D1CP01185E; (b) I. J. Al-Busaidi, A. Haque, N. K. Al Rasbi, M. S. Khan, *Phenothiazine-based derivatives for optoelectronic applications: A review*, *Synth. Met.* **2019**, *257*, 116189. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.1161189

[384] M. Paramasivam, A. Gupta, N. J. Babu, K. Bhanuprakash, S. V. Bhosale, V. J. Rao, *Funnel shaped molecules containing benzo/pyrido [1, 2, 5] thiadiazole functionalities as peripheral acceptors for organic photovoltaic applications*, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66978-66989. DOI: 10.1039/C6RA06616J

[385] S.-L. Deng, T.-L. Chen, W.-L. Chien, J.-L. Hong, *Aggregation-enhanced emission in fluorophores containing pyridine and triphenylamine terminals: restricted molecular rotation and hydrogen-bond interaction*, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 651-659. DOI: 1039/C3TC31592D

[386] (a) L. Duyens, *The flattering of the absorption spectrum of suspensions, as compared to that of solutions*, *Biochim. Biophys. Acta* **1956**, *19*, 1-12. DOI: 10.1016/0006-3002(56)90380-8; (b) J. M. Stiegler, Y. Abate, A. Cvitkovic, Y. E. Romanyuk, A. J. Huber, S. R. Leone, R. Hillenbrand, *Nanoscale infrared absorption spectroscopy of individual nanoparticles enabled by scattering-type near-field microscopy*, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6494-6499. DOI: 10.1021/nn2017638

[387] (a) S. Mukherjee, P. Thilagar, *Stimuli and shape responsive 'boron-containing'luminescent organic materials*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2647-2662. DOI: 10.1039/C5TC02406D; (b) E. Jäger, A. Höcherl, O. Janoušková, A. Jäger, M. Hrubý, R. Konefał, M. Netopilik, J. Pánek, M. Šlouf, K. Ulbrich, *Fluorescent boronate-based polymer nanoparticles with reactive oxygen species (ROS)-triggered cargo release for drug-delivery applications*, *Nanoscale* **2016**, *8*, 6958-6963. DOI: 10.1039/C6NR00791K; (c) R. Hu, A. Qin, B. Z. Tang, *AIE polymers: Synthesis and applications*, *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *100*, 101176. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101176; (d) L. Guo, L. Yan, Y. He, W. Feng, Y. Zhao, B. Z. Tang, H. Yan, *Hyperbranched Polyborate: A Non-conjugated Fluorescent Polymer with Unanticipated High Quantum Yield and Multicolor Emission*, *Angew. Chem.* **2022**, 134, e202204383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204383. DOI: 10.1002/ange.202204383

[388] (a) M. Hauck, R. Turdean, K. Memminger, J. Schönhaber, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Luminescent, redox-active diphenothiazine dumbbells expanded by conjugated arenes and heteroarenes*, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8591-8603. DOI: 10.1021/jo101997t; (b) J. Nau, V. Brüning, L. Biesen, T. O. Knedel, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Synthesis and Electronic Properties of Conjugated syn, syn-Dithienothiazine Donor-Acceptor-Donor Dumbbells*, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202101398. DOI: 10.1002/ejoc.202101398

[389] J. Tanaka, *The electronic spectra of aromatic molecular crystals. II. The crystal structure and spectra of Perylene*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.***1963**, *36*, 1237-1249. DOI: 10.1246/bcsj.36.1237

[390] M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *Lasing action in a family of Perylene derivatives: singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanics and semiempirical molecular orbital calculations*, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7988-7996. DOI: 10.1021/j100199a032

[391] (a) A. K. Mahapatra, A. Karak, S. K. Manna, *Triphenylamine-based small-molecule fluorescent probes*, *Anal. Methods* **2022**, *14*, 972-1005. DOI: 10.1039/D2AY00134A; (b) P. Gayathri, M. Pannipara, A. G. Al-Sehemi, S. P. Anthony, *Triphenylamine-based stimuli-responsive solid state fluorescent materials*, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 8680-8696. DOI: 10.1039/D0NJ00588F; (c) R. Rybakiewicz, M. Zagorska, A. Pron, *Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics*, *Chem. Pap.* **2017**, *71*, 243-268. DOI: 10.1007/s11696-016-0097-0

[392] (a) H. Jiang, J. Sun, J. Zhang, *A review on synthesis of carbazole-based chromophores as organic light-emitting materials*, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2014-2025. DOI: 10.2174/138527212803251604; (b) N. A. Kukhta, M. R. Bryce, *Dual emission in purely organic materials for optoelectronic applications*, *Mater. Horizons* **2021**, *8*, 33-55. DOI: 10.1039/D0MH01316A

[393] C. Ceriani, F. Corsini, G. Mattioli, S. Mattiello, D. Testa, R. Po, C. Botta, G. Griffini, L. Beverina, *Sustainable by design, large Stokes shift benzothiadiazole derivatives for efficient luminescent solar concentrators*, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 14815-14826. DOI: 10.1039/D1TC03536C

[394] (a) A. Sanguineti, M. Sassi, R. Turrisi, R. Ruffo, G. Vaccaro, F. Meinardi, L. Beverina, *High Stokes shift Perylene dyes for luminescent solar concentrators*, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1618-1620. DOI: 10.1039/C2CC38708E; (b) Y. Qiao, J. Chen, X. Yi, W. Duan, B. Gao, Y. Wu, *Highly fluorescent Perylene dyes with large stokes shifts: synthesis, photophysical properties, and live cell imaging*, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2749-2753. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.04.026

[395] (a) P. S. S. Wakabayashi, R. da Costa Duarte, L. G. T. A. Duarte, F. da Silveira Santos, R. Cercená, E. Zapp, F. S. Rodembusch, A. G. Dal-Bó, *Synthesis and thermal, electrochemical, and photophysical investigation of carbazole/diphenyl benzothiadiazole-based fluorophores*, *Dyes Pigm.* **2020**, *182*, 108668. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108668; (b) J. Liu, L. Bu, J. Dong, Q. Zhou, Y. Geng, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Green light-emitting polyfluorenes with improved color purity incorporated with 4, 7-diphenyl-2, 1, 3-benzothiadiazole moieties*, *J Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2832-2838. DOI: 10.1039/B700004A; (c) S. Wen, J. Pei, Y. Zhou, P. Li, L. Xue, Y. Li, B. Xu, W. Tian, *Synthesis of 4, 7-diphenyl-2, 1, 3-benzothiadiazole-based copolymers and their photovoltaic applications*, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4977-4984. DOI: 10.1021/ma900598c

[396] (a) H. Xia, J. He, P. Peng, Y. Zhou, Y. Li, W. Tian, *Synthesis and photophysical properties of triphenylamine-based dendrimers with 1, 3, 5-triphenylbenzene cores*, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5877-5881. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.06.052; (b) J. Brunel, O. Mongin, A. Jutand, I. Ledoux, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, *Propeller-shaped octupolar molecules derived from triphenylbenzene for nonlinear optics: Synthesis and optical studies*, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4139-4148. DOI: 10.1021/cm030392j; (c) N. A. Kukhta, D. Volyniuk, L. Peciulyte, J. Ostrauskaite, G. Juska, J. V. Grazulevicius, *Structure–property relationships of star-shaped blue-emitting charge-transporting 1, 3, 5-triphenylbenzene derivatives*, *Dyes Pigm.* **2015**, *117*, 122-132. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.02.013

[397] C. Katan, F. Terenziani, O. Mongin, M. H. Werts, L. Porres, T. Pons, J. Mertz, S. Tretiak, M. Blanchard-Desce, *Effects of (multi) branching of dipolar chromophores on photophysical properties and two-photon absorption*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3024-3037. DOI: 10.1021/jp044193e

[398] D. Tu, J. Zhang, Y. Zhang, H. H. Sung, L. Liu, R. T. Kwok, J. W. Lam, I. D. Williams, H. Yan, B. Z. Tang, *How do molecular motions affect structures and properties at molecule and aggregate levels?*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11820-11827. DOI: 10.1021/jacs.1c05647

[399] R. M. Fiuza, C. Vesga-Hernández, J. Padilha, L. Maqueira, R. Q. Aucélio, J. Limberger, *A styryl-benzothiadiazole derivative with aggregation-induced enhanced emission for latent fingerprint recognition*, *J. Lumin.* **2022**, *248*, 118920. DOI: 10.1016/j.lumin.2022.118920

[400] A. Slodek, M. Filapek, E. Schab-Balcerzak, M. Grucela, S. Kotowicz, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, J. G. Malecki, A. Jedrzejowska, *Highly luminescence anthracene derivatives as promising materials for OLED applications*, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 4020-4031. DOI: 10.1002/ejoc.201600532

[401] (a) G. C. Bazan, *Novel organic materials through control of multichromophore interactions*, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8615-8635. DOI: 10.1021/jo071176n; (b) E. Collini, *Cooperative effects to enhance two-photon absorption efficiency: intra-versus inter-molecular approach*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3725-3736. DOI: 10.1039/C2CP24030K; (c) L. Xu, W. Lin, B. Huang, J. Zhang, X. Long, W. Zhang, Q. Zhang, *The design strategies and applications for organic multi-branched two-photon absorption chromophores with novel cores and branches: a recent review*,*J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 1520-1536. DOI: 10.1039/D0TC05910B; (d) J. Zhou, L. Stojanović, A. A. Berezin, T. Battisti, A. Gill, B. M. Kariuki, D. Bonifazi, R. Crespo-Otero, M. R. Wasielewski, Y.-L. Wu, *Organic room-temperature phosphorescence from halogen-bonded organic frameworks: hidden electronic effects in rigidified chromophores*, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 767-773. DOI: 10.1039/D0SC04646A; (e) Q. Y. Yang, J. M. Lehn, *Bright white-light emission from a single organic compound in the solid State*, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4660-4665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4572-4577. DOI: 10.1002/ange.201400155; (f) L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, S. Zhu, *FRET-based small-molecule fluorescent probes: rational design and bioimaging applications*, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1462-1473. DOI: 10.1021/ar300273v; (g) Z. Zhang, Y.-S. Wu, K.-C. Tang, C.-L. Chen, J.-W. Ho, J. Su, H. Tian, P.-T. Chou, *Excited-state conformational/electronic responses of saddle-shaped N, N'-disubstituted-dihydrodibenzo [a, c] phenazines: wide-tuning emission from red to deep blue and white light combination*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8509-8520. DOI:

10.1021/jacs.5b03491; (h) B. Xu, Y. Mu, Z. Mao, Z. Xie, H. Wu, Y. Zhang, C. Jin, Z. Chi, S. Liu, J. Xu, *Achieving remarkable mechanochromism and white-light emission with thermally activated delayed fluorescence through the molecular heredity principle*, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2201-2206. DOI: 10.1039/C5SC04155D

[402] (a) P. G. Sammes, G. Yahioglu, *1, 10-Phenanthroline: a versatile ligand*, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 327-334. DOI: 10.1039/cs9942300327; (b) A. Bencini, V. Lippolis, *1, 10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes*, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2096-2180. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.04.008

[403] (a) D. Gao, A. Liu, Y. Zhang, Y. Zhu, D. Wei, J. Sun, H. Luo, H. Fan, *Temperature triggered high-performance carbon dots with robust solvatochromic effect and self-quenching-resistant deep red solid state fluorescence for specific lipid droplet imaging*, *Chem. Eng. J.* **2021**, *415*, 128984. DOI: 10.1016/j.ce; (b) K. Zhang, J. Shu, W. Chu, X. Liu, B. Xu, W. Jiang, *Rational design of coumarin fluorophore with solvatochromism, AIE and mechanofluorochromic enhancement properties*, *Dyes Pigm.* **2021**, *185*, 108898. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108898; (c) R. Hu, C. A. Gómez-Durán, J. W. Lam, J. L. Belmonte-Vázquez, C. Deng, S. Chen, R. Ye, E. Peña-Cabrera, Y. Zhong, K. S. Wong, *Synthesis, solvatochromism, aggregation-induced emission and cell imaging of tetraphenylethene-containing BODIPY derivatives with large Stokes shifts*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10099-10101. DOI: 10.1039/C2CC35188A

[404] (a) T. Chen, Z.-Q. Chen, W.-L. Gong, C. Li, M.-Q. Zhu, *Ultrasensitive water sensors based on fluorenone-tetraphenylethene AIE luminogens*, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1841-1846. DOI: 10.1039/C7QM00172J; (b) Y. Zhang, S. Wang, X. Wang, Q. Zan, X. Yu, L. Fan, C. Dong, *Monitoring of the decreased mitochondrial viscosity during heat stroke with a mitochondrial AIE probe*, *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413*, 3823-3831. DOI: 10.1007/s00216-021-03335-2; (c) X. Wang, M. Xu, K. Huang, X. Lou, F. Xia, *AIEgens/nucleic acid nanostructures for bioanalytical applications*, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 689-699. DOI: 10.1002/asia.201801595

[405] (a) G. Rainò, T. Stöferle, C. Park, H. C. Kim, I. J. Chin, R. D. Miller, R. F. Mahrt, *Dye Molecules Encapsulated in a Micelle Structure: Nano-Aggregates with Enhanced Optical Properties*, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3681-3684. DOI: 10.1002/adma.201000233; (b) N. Nirmalananthan, T. Behnke, K. Hoffmann, D. Kage, C. F. Gers-Panther, W. Frank, T. J. J. Müller, U. Resch-Genger, *Crystallization and aggregation-induced emission in a series of pyrrolidinylvinylquinoxaline derivatives*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 11119-11127. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01425

[406] (a) C. Y. Chen, H. C. Lu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho, *New ruthenium complexes containing oligoalkylthiophene-substituted 1, 10-phenanthroline for nanocrystalline dye-sensitized solar cells*, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 29-36. DOI:

10.1002/adfm.200600059; (b) L. Guo, J. Deng, L. Zhang, Q. Xiu, G. Wen, C. Zhong, *Synthesis and applications of 3, 6-carbazole-based conjugated side-chain copolymers containing complexes of 1, 10-phenanthroline with Zn (II), Cd (II) and Ni (II) for dye-sensitized solar cells*, *Dyes pigm.* **2012**, *92*, 1062-1068. DOI: 10.1016/,dyepig.2011.07.007; (c) M. Freitag, Q. Daniel, M. Pazoki, K. Sveinbjörnsson, J. Zhang, L. Sun, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *High-efficiency dye-sensitized solar cells with molecular copper phenanthroline as solid hole conductor*, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2634-2637. DOI: 10.1039/C5EE01204J

[407] (a) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, D. Sacchi, A. Taglietti, *Sensing of transition metals through fluorescence quenching or enhancement. A review*, *Analyst* **1996**, *121*, 1763-1768. DOI: 10.1039/AN9962101763; (b) A. W. Varnes, R. B. Dodson, E. Wehry, *Interactions of transition-metal ions with photoexcited states of flavines. Fluorescence quenching studies*, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 946-950. DOI: 10.1021/ja00758a037; (c) W. Liu, J. Chen, Z. Xu, *Fluorescent probes for biothiols based on metal complex*, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213638. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213638

[408] G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, P. Piotrowiak, *A connection between intramolecular long-range electron, hole, and triplet energy transfers*, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3751-3753. DOI: 10.1021/ja00192a044

[409] (a) A. T. Afaneh, G. Schreckenbach, *Fluorescence enhancement/quenching based on metal orbital control: computational studies of a 6-thienyllumazine-based mercury sensor*, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8106-8116. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04691; (b) B. Bag, P. K. Bharadwaj, *Perturbation of the PET process in fluorophore− spacer−receptor systems through structural modification: Transition metal induced fluorescence enhancement and selectivity*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4377-4390. DOI: 10.1021/jp047557b; (c) S. Pal, N. Chatterjee, P. K. Bharadwaj, *Selectively sensing first-row transition metal ions through fluorescence enhancement*, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26585-26620. DOI: 10.1039/C4RA02054E

[410] (a) W. Likussar, D. Boltz, *Theory of continuous variations plots and a new method for spectrophotometric determination of extraction and formation constants*, *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1265-1272. DOI: 10.1021/ac60304a006; (b) E. Bruneau, D. Lavabre, G. Levy, J. Micheau, *Quantitative analysis of continuous-variation plots with a comparison of several methods: Spectrophotometric study of organic and inorganic 1: 1 stoichiometry complexes*, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 833. DOI: 10.1021/ed069p833; (c) V. M. Gil, N. C. Oliveira, *On the use of the method of continuous variations*, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 473. DOI: 10.1021/ed067p473

[411] (a) T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth, *Heteroatom-containing porphyrin analogues*, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3254-3328. DOI:

10.1021/acs.chemrev.6b00496; (b) Y. Ding, W.-H. Zhu, Y. Xie, *Development of ion chemosensors based on porphyrin analogues*, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2203-2256. DOI: 10.1021/acs.chemrev,6b00021; (c) J. L. Sessler, *Porphyrin analogues*, *J. Porphyr. Phthalocyanines.* **2000**, *4*, 331-336. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1409(200006/07)4:4<331::AID-JPP252>3.0.CO;2-Z; (d) M. P. Balanay, D. H. Kim, *DFT/TD-DFT molecular design of porphyrin analogues for use in dye-sensitized solar cells*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5121-5127. DOI: 10.1039/B806097E

[412] (a) Z. Zhao, B. He, B. Z. Tang, *Aggregation-induced emission of siloles*, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5347-5365. DOI: 10.1039/C5SC01946J; (b) C. J. Bhongale, C.-W. Chang, E. W.-G. Diau, C.-S. Hsu, Y. Dong, B. Z. Tang, *Formation of nanostructures of hexaphenylsilole with enhanced color-tunable emissions*, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 444-449. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.12.017; (c) G. N. Zhao, B. Tang, Y. Q. Dong, W. H. Xie, B. Z. Tang, *A unique fluorescence response of hexaphenylsilole to methyl parathion hydrolase: a new signal generating system for the enzyme label*, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 5093-5099. DOI: 10.1039/C4TB00624K

[413] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470. DOI: 10.1016/soo40-4039(oo)91094-3

[414] R. Stephens, C. Castro, *The substitution of aryl iodides with cuprous acetylides. A synthesis of tolanes and heterocyclics1*, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315. DOI: 10.1021/jo01047a008

[415] Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *A convenient synthesis of 1-alkynyl ketones and 2-alkynamides*, *Synthesis* **1977**, *1977*, 777-778. DOI: 10.1055/s-1977-24574

[416] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *A convenient synthesis of ethynylarenes and diethynylarenes*, *Synthesis* **1980**, *1980*, 627-630. DOI: 10.1055/s-1980-29145

[417] S. Atobe, H. Masuno, M. Sonoda, Y. Suzuki, H. Shinohara, S. Shibata, A. Ogawa, *Pd-catalyzed coupling reaction of acid chlorides with terminal alkynes using 1-(2-pyridylethynyl)-2-(2-thienylethynyl) benzene ligand*, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1764-1767. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.01.105

[418] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Pd (PhCN) 2Cl2/P (t-Bu) 3: a versatile catalyst for Sonogashira reactions of aryl bromides at room temperature*, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729-1731. DOI: 10.1021/ol0058947

[419] C. Torborg, A. Zapf, M. Beller, *Palladium catalysts for highly selective Sonogashira reactions of aryl and heteroaryl bromides*, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 91-96. DOI: 10.1002/cssc.200700004

[420] K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *General catalysts for the Suzuki–Miyaura and Sonogashira coupling reactions of aryl chlorides and for the coupling of challenging substrate combinations in water*, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6329-6333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6173-6177. DOI: 10.1002/ange.200502017

[421] (a) F. Mohajer, M. M. Heravi, V. Zadsirjan, N. Poormohammad, *Copper-free Sonogashira cross-coupling reactions: an overview*, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 6885-6925. DOI: 10.1039/D0RA10575A; (b) M. Gazvoda, M. Virant, B. Pinter, J. Košmrlj, *Mechanism of copper-free Sonogashira reaction operates through palladium-palladium transmetallation*, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1-9. DOI: 10.1038/s41467-018-07081-5

[422] F. Mohjer, P. Mofatehnia, Y. Rangraz, M. M. Heravi, *Pd-free, Sonogashira cross-coupling reaction. An update*, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *936*, 121712. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121712

[423] P. P. Nair, R. M. Philip, G. Anilkumar, *Nickel catalysts in Sonogashira coupling reactions*, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 4228-4242. DOI: 10.1039/D1OB00280E

[424] S. Amrutha, S. Radhika, G. Anilkumar, *Recent developments and trends in the iron- and cobalt-catalyzed Sonogashira reactions*, *Beilstein J. Org. Chem.* **2022**, *18*, 262-285. DOI: 10.3762/bjoc.18.31

[425] K. Sonogashira, *Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp2-carbon halides*, *J. Organgomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01158-0

[426] P. James, P. Sudeep, C. Suresh, K. G. Thomas, *Photophysical and theoretical investigations of oligo (p-phenyleneethynylene) s: effect of alkoxy substitution and alkyne− aryl bond rotations*, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4329-4337. DOI: 10.1021/jp055184o

[427] (a) E. Merkul, D. Urselmann, T. J. J. Müller, *Consecutive One-Pot Sonogashira-Glaser Coupling Sequence - Direct Preparation of Symmetrical Diynes by Sequential Pd/Cu Catalysis*, **2011**, *2011*, 238-242. DOI: 10.1002/ejoc.201001472; (b) A. S. Karpov, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Facile One-Pot Coupling− Aminovinylation Approach to Push− Pull Chromophores: Alkyne Activation by Sonogashira Coupling*, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1503-1511. DOI: 10.1021/jo026470o

[428] R. Chinchilla, C. Nájera, *The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922. DOI: 10.1021/cr050992x

[429] R. Chinchilla, C. Nájera, *Recent advances in Sonogashira reactions*, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121. DOI: 10.1039/C1CS15071E

[430] E. Merkul, F. Klukas, D. Dorsch, U. Grädler, H. E. Greiner, T. J. J. Müller, *Rapid preparation of triazolyl substituted NH-heterocyclic kinase inhibitors via one-pot*

Sonogashira coupling–TMS-deprotection–CuAAC sequence, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5129-5136. DOI: 10.1039/C1OB05586K

[431] (a) Y. Mizobe, T. Hinoue, A. Yamamoto, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Hasegawa, N. Tohnai, *Systematic Investigation of Molecular Arrangements and Solid-State Fluorescence Properties on Salts of Anthracene-2, 6-disulfonic Acid with Aliphatic Primary Amines*, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8175-8184. DOI: 10.1002/chem.200900773; (b) R. Davis, N. Saleesh Kumar, S. Abraham, C. Suresh, N. P. Rath, N. Tamaoki, S. Das, *Molecular packing and solid-state fluorescence of alkoxy-cyano substituted diphenylbutadienes: Structure of the luminescent aggregates*, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2137-2146. DOI: 10.1021/jp710352m; (c) S. Xue, X. Qiu, Q. Sun, W. Yang, *Alkyl length effects on solid-state fluorescence and mechanochromic behavior of small organic luminophores*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 1568-1578. DOI: 10.1039/C5TC04358A

[432] (a) Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *"Surface-fixation induced emission" of porphyrazine dye by a complexation with inorganic nanosheets*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20466-20471. DOI: 10.1021/jp506766t; (b) F. Nüesch, M. Grätzel, *H-aggregation and correlated absorption and emission of a merocyanine dye in solution, at the surface and in the solid state. A link between crystal structure and photophysical properties*, *Chem. Phys.* **1995**, *193*, 1-17. DOI: 10.1016/0301-0104(94)00405-Y

[433] (a) M. Zhang, X. Yin, T. Tian, Y. Liang, W. Li, Y. Lan, J. Li, M. Zhou, Y. Ju, G. Li, *AIE-induced fluorescent vesicles containing amphiphilic binding pockets and the FRET triggered by host–guest chemistry*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10210-10213. DOI: 10.1039/C5CC02377G; (b) H. Chen, M.-H. Li, *Recent progress in fluorescent vesicles with aggregation-induced emission*, *Chinese J. Polym. Sci.* **2019**, *37*, 352-371. DOI: 10.1007/s10118-019-2204-5

[434] (a) W. Zhuang, B. Ma, J. Hu, J. Jiang, G. Li, L. Yang, Y. Wang, *Two-photon AIE luminogen labeled multifunctional polymeric micelles for theranostics*, *Theranostics* **2019**, *9*, 6618;. DOI: 10.7150/thno.33901 (b) W. Guan, W. Zhou, C. Lu, B. Z. Tang, *Synthesis and design of aggregation-induced emission surfactants: direct observation of micelle transitions and microemulsion droplets*, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15375-15379; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015**, *54*, 15160-15164. DOI:10.1002/ange.201507236; (c) A.-X. Ding, Y.-D. Shi, K.-X. Zhang, W. Sun, Z.-L. Tan, Z.-L. Lu, L. He, *Self-assembled aggregation-induced emission micelle (AIE micelle) as interfacial fluorescence probe for sequential recognition of Cu2+ and ATP in water*, *Sens. Actuators B: Chem.* **2018**, *255*, 440-447. DOI: 10.1016/j.snb.2017.08.037

[435] M. Huang, H. Lu, M. Wang, B. Liu, Z. Ma, Z. Wang, J. Yang, *Phenothiazine-Based Luminophores with AIE, Solvatochromism, and Mechanochromic Characteristics*, *The J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 11548-11556. DOI: 10.1021/acs.jpcb.1c07304

[436] (a) S. Revoju, A. Matuhina, L. Canil, H. Salonen, A. Hiltunen, A. Abate, P. Vivo, *Structure-induced optoelectronic properties of phenothiazine-based materials*, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 15486-15506. DOI: 10.1039/D0TC03421E; (b) L. May, *Dithienothiazin als starker Donor in funktionellen Chromophoren - Diversitätsorientierte Synthese und physikalisch-organische Charakterisierung*, *Inaugural-Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2020**.

[437] G. Zhang, J. Sun, P. Xue, Z. Zhang, P. Gong, J. Peng, R. Lu, *Phenothiazine modified triphenylacrylonitrile derivates: AIE and mechanochromism tuned by molecular conformation*, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2925-2932. DOI: 10.1039/C4TC02925A

[438] (a) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Acetylenic coupling: a powerful tool in molecular construction*, *Angew. Chem*. **2000**, *39*, 2632-2657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657. DOI: 10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2632::AID-ANIE2632>3.0.CO;2-F; (b) K. Sindhu, G. Anilkumar, *Recent advances and applications of Glaser coupling employing greener protocols*, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 27867-27887. DOI: 10.1039/C4RA02416H; (c) C. Glaser, *Beiträge zur kenntniss des acetenylbenzols*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424. DOI: 10.1002/cber.186900201183

[439] Z. Qiu, T. Han, R. T. Kwok, J. W. Lam, B. Z. Tang, *Polyarylcyanation of diyne: A one-pot three-component convenient route for in situ generation of polymers with AIE characteristics*, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8888-8898. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02098

[440] T. Taniguchi, T. Yoshida, K. Echizen, K. Takayama, T. Nishimura, K. Maeda, *Facile and Versatile Synthesis of End-Functionalized Poly (phenylacetylene) s: A Multicomponent Catalytic System for Well-Controlled Living Polymerization of Phenylacetylenes*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8748-8758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8670-8680. DOI: 10.1002/ange.202000361

[441] H. C. Kolb, M. Finn, K. B. Sharpless, *Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen*, *Angew. Chem.* **2001***, 113,* 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021. DOI: 10.1002/1521-3757(20010601)113:11<2056::AID-ANGE2056>3.0.CO;2-W

[442] A. Michael, U. D. E. V. D. Auf, *Acetylendicarbonsäuremethylester*, *J. Prakt.. Chem.* **1893**, *48*, 94-95. DOI: 10.1002/prac.18930480114

[443] (a) R. Huisgen, *1, 3-Dipolare Cycloadditionen: Rückschau und Ausblick*, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604-637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565-598. DOI: 10.1002/ange.19630751304; (b) R. Huisgen, *Kinetik und Mechanismus 1, 3-Dipolarer Cycloadditionen*, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 742-754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633-645. DOI: 10.1002/ange.19630751603

[444] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *Peptidotriazoles on solid phase:[1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides*, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064. DOI: 10.1021/jo011148j

[445] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *A stepwise huisgen cycloaddition process: copper (I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes*, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599. DOI: 10.1002/1521-3757(20020715)114:14<2708::AID-ANGE2708>3.0.CO;2-0

[446] W. G. Lewis, F. G. Magallon, V. V. Fokin, M. Finn, *Discovery and characterization of catalysts for azide− alkyne cycloaddition by fluorescence quenching*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9152-9153. DOI: 10.1021/ja048425z

[447] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Copper (I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210-216. DOI: 10.1021/ja0471525

[448] J.-C. Meng, V. V. Fokin, M. Finn, *Kinetic resolution by copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition*, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4543-4546. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.05.019

[449] D. D. Díaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. Finn, *Click chemistry in materials synthesis. 1. Adhesive polymers from copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*, *J. Polym. Sci.* **2004**, *42*, 4392-4403. DOI: 10.1002/pola.20330

[450] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Cu-catalyzed azide− alkyne cycloaddition*, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015. DOI: 10.1021/cr0783479

[451] S. Neumann, M. Biewend, S. Rana, W. H. Binder, *The CuAAC: Principles, homogeneous and heterogeneous catalysts, and novel developments and applications*, *Macromol. Rapid. Commun.* **2020**, *41*, 1900359. DOI: 10.1002/marc.201900359

[452] (a) J. F. Lutz, *1, 3-Dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen: eine universelle Ligationsmethode in den Polymer-und Materialwissenschaften*, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1036-1043; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, 46, 1018-1025. DOI: 10.1002/ange.200604050; (b) R. A. Evans, *The rise of azide–alkyne 1, 3-dipolar 'click'cycloaddition and its application to polymer science and surface modification*, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 384-395. DOI: 10.1071/CH06457

[453] Y. L. Angell, K. Burgess, *Peptidomimetics via copper-catalyzed azide–alkyne cycloadditions*, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1674-1689. DOI: 10.1039/B701444A

[454] (a) S. Sathish Kumar, H. P Kavitha, *Synthesis and biological applications of triazole derivatives–a review*, *Mini. Rev. Org. Chem.* **2013**, *10*, 40-65. DOI: 10.2174/1570193x11310010004; (b) A. Lauria, R. Delisi, F. Mingoia, A. Terenzi, A. Martorana, G. Barone, A. M. Almerico, *1, 2, 3-Triazole in heterocyclic compounds, endowed with biological activity, through 1, 3-dipolar cycloadditions*, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3289-3306. DOI: 10.1002/ejoc.201301695; (c) M. S. Saini, J. Dwivedi, *Synthesis and biological significances of 1, 2, 4-triazole and its derivatives: a review*, *J. Pharm. Sci. Res.* **2013**, *4*, 2866. DOI: 10.13040/UPSR.0975-8232.4(8).2866-79

[455] S. Hassan, T. J. J. Müller, *Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition*, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 617-666. DOI: 10.1002/adsc.201400904

[456] F. K. Merkt, K. Pieper, M. Klopotowski, C. Janiak, T. J. J. Müller, *Sequential Cu-Catalyzed Four-and Five-Component Syntheses of Luminescent 3-Triazolylquinoxalines*, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9447-9455. DOI: 10.1002/chem.201900277

[457] E. Schreiner, T. Wilcke, T. J. J. Müller, *A Sequentially Copper-Catalyzed Alkyne Carboxylation–Propargylation–Azide Cycloaddition (CuACPAC) Synthesis of 1, 2, 3-Triazolylmethyl Arylpropiolates*, *Synlett* **2016**, *27*, 379-382. DOI: 10.1055/s-0035-1560827

[458] P. Niesobski, F. Klukas, H. Berens, G. Makhloufi, C. Janiak, T. J. J. Müller, *De Novo Ring-Forming Consecutive Four-Component Syntheses of 4-Pyrazolyl-1, 2, 3-triazoles from (Triisopropylsilyl) butadiyne as a C4 Building Block*, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4851-4858. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00430

[459] S. Hassan, R. Tschersich, T. J. J. Müller, *Three-component chemoenzymatic synthesis of amide ligated 1, 2, 3-triazoles*, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4641-4644. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.06.051

[460] J. Zheng, in *Biomedical applications of biophysics*, 1. Auflage, Springer, Berlin, **2010**, 119-136.

[461] (a) K. E. Beatty, *Chemical strategies for tagging and imaging the proteome*, *Mol. Biosyst.* **2011**, *7*, 2360-2367. DOI: 10.1039/C1MB05040K; (b) K. Horisawa, *Specific and quantitative labeling of biomolecules using click chemistry*, *Front. Physiol.* **2014**, *5*, 457. DOI: 10.3389/fphys.2014.004; (c) C. Le Droumaguet, C. Wang, Q. Wang, *Fluorogenic click reaction*, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1233-1239. DOI: 10.1039/B901975H

[462] V. Fiandanese, D. Bottalico, G. Marchese, A. Punzi, M. R. Quarta, M. Fittipaldi, *A Straightforward Synthesis of Benzofuran-and Indole-Substituted 1, 2, 3-Triazoles via Click Chemistry*, *Synthesis* **2009**, *2009*, 3853-3859. DOI: 10.1055/s-0029-1217017

[463] A. Altavilla, *Sequentielle Mehrkomponenten-Synthesen auf Basis der CAL-B-katalysierten Propargylaminolyse, Inaugural-Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2022**.

[464] (a) B. He, J. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, X. Wu, X. Chen, K. H. Kei, A. Qin, H. H. Sung, J. W. Lam, *Clusteroluminescence from cluster excitons in small heterocyclics free of aromatic rings*, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2004299. DOI: 10.1002/advs.202004299; (b) W.-F. Lai, *Non-aromatic clusteroluminogenic polymers: Structural design and applications in bioactive agent delivery*, *Mater. Today Chem.* **2022**, *23*, 100712. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100712

[465] (a) H. Liu, L. H. Xiong, R. T. K. Kwok, X. He, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *AIE bioconjugates for biomedical applications*, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000162. DOI: 10.1002/adom.202000162; (b) Y. Tang, D. Zhang, Y. Zhang, Y. Liu, L. Cai, E. Plaster, J. Zheng, *Fundamentals and exploration of aggregation-induced emission molecules for amyloid protein aggregation*, *J. Mater. Chem. B* **2022**, *10*, 2280-2295. DOI: 10.1039/D1TB01942B

[466] L. Viglianti, N. Xie, H. H. Sung, A. A. Voityuk, N. L. Leung, Y. Tu, C. Baldoli, I. D. Williams, R. T. Kwok, J. W. Lam, *Unusual Through-Space Interactions between Oxygen Atoms that Mediate Inverse Morphochromism of an AIE Luminogen*, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8630-8637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8552-8559. DOI: 10.1002/ange.201908573

[467] X. Cao, L. Meng, Z. Li, Y. Mao, H. Lan, L. Chen, Y. Fan, T. Yi, *Large red-shifted fluorescent emission via intermolecular π–π stacking in 4-ethynyl-1, 8-naphthalimide-based supramolecular assemblies*, *Langmuir* **2014**, *30*, 11753-11760. DOI: 10.1021/la503299j

[468] (a) H. Förster, F. Vögtle, *Sterische Wechselwirkungen in der organischen Chemie: Der Raumbedarf von Substituenten, Angew. Chem*. **1977**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 429-441. DOI: 10.1002/ange.19770890705; (b) P. Ertl, *Cheminformatics analysis of organic substituents: identification of the most common substituents, calculation of substituent properties, and automatic identification of drug-like bioisosteric groups*, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 374-380. DOI: 10.1021/ci0255782

[469] S. Pratihar, A. Bhattacharyya, E. Prasad, *Achieving ACQ-AIE modulation using isostructural organic fluorophores*, *J. Phorochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, *396*, 112458. DOI: 10.1016/j.photochem.2020.112458

[470] (a) J. Yang, L. Li, Y. Yu, Z. Ren, Q. Peng, S. Ye, Q. Li, Z. Li, *Blue pyrene-based AIEgens: inhibited intermolecular π–π stacking through the introduction of substituents with controllable intramolecular conjugation, and high external quantum efficiencies up to 3.46% in non-doped OLEDs*, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 91-99. DOI:

10.1039/C6QM00014B; (b) J. H. Kim, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Three dimensional molecular stacking and functionalities of aminonaphthoquinone by intermolecular hydrogen bondings and interlayer π–π interactions*, *Dyes pigm.* **1999**, *40*, 53-57. DOI: 10.1016/S0143-7208(98)00029-1; (c) K. Shirai, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Fluorescence quenching by intermolecular π–π interactions of 2, 5-bis (N, N-dialkylamino)-3, 6-dicyanopyrazines*, *Dyes pigm.* **1999**, *42*, 95-101. DOI: 10.1016/S0143-7208(99)00013-3; (d) H.-T. Feng, J.-B. Xiong, Y.-S. Zheng, B. Pan, C. Zhang, L. Wang, Y. Xie, *Multicolor emissions by the synergism of intra/intermolecular slipped π–π stackings of tetraphenylethylene-dibodipy conjugate*, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7812-7819. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03765

[471] A. Okamoto, N. Yonezawa, *Reversible ArSE Aroylation of Naphthalene Derivatives*, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 914-915. DOI: 10.1246/cl.2009.914

[472] (a) H. Sun, Y. Zhang, W. Yan, W. Chen, Q. Lan, S. Liu, L. Jiang, Z. Chi, X. Chen, J. Xu, *A novel ultrasound-sensitive mechanofluorochromic AIE-compound with remarkable blue-shifting and enhanced emission*, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5812-5817. DOI: 10.1039/C4TC00553H; (b) P. Lasitha, E. Prasad, *Orange red emitting naphthalene diimide derivative containing dendritic wedges: aggregation induced emission (AIE) and detection of picric acid (PA)*, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 41420-41427. DOI: 10.1039/C5RA04857E

[473] G. Wenska, B. Skalski, Z. Gdaniec, R. Adamiak, J. Matulic-Adamic, L. Beigelman, *Photophysical and photochemical properties of C-linked ribosides of pyridin-2-one*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *133*, 169-176. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00236-7

[474] L. Knorr, *Einwirkung von acetessigester auf phenylhydrazin*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2597-2599. DOI: 10.1002/cber.188301602194

[475] (a) S. T. Heller, S. R. Natarajan, *1, 3-Diketones from acid chlorides and ketones: a rapid and general one-pot synthesis of pyrazoles*, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2675-2678. DOI: 10.1021/ol060570p; (b) F. A. Rosa, P. Machado, P. S. Vargas, H. G. Bonacorso, N. Zanatta, M. A. Martins, *Straightforward and regiospecific synthesis of pyrazole-5-carboxylates from unsymmetrical enaminodiketones*, *Synlett* **2008**, *2008*, 1673-1678. DOI: 10.1055/s.200-1078482

[476] J. J. Li, *Name reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications*, 4. Auflage, Springer Science & Business Media, Berlin, **2010**.

[477] (a) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis and electronic properties of monodisperse oligophenothiazines*, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614. DOI: 10.1002/chem.200701341; (b) J. Bell, J. Blount, O. Briscoe, H. Freeman, *The crystal structure of phenothiazine*, *Chem. Commun.* **1968**, *1968*, 1656-1657. DOI:

10.1039/c19680001656; (c) K. Rurack, A. Danel, K. Rotkiewicz, D. Grabka, M. Spieles, W. Rettig, *1,3-Diphenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]quinoline: A Versatile Fluorophore for the Design of Brighly Emissive Molecular Sensors, Org. Lett*. **2002**, *4*, 4647-4650. DOI: 10.1021/ol027025i

[478] Y. Huang, J. Xing, Q. Gong, L.-C. Chen, G. Liu, C. Yao, Z. Wang, H.-L. Zhang, Z. Chen, Q. Zhang, *Reducing aggregation caused quenching effect through co-assembly of PAH chromophores and molecular barriers*, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1-9. DOI: 10.1038/s41467-018-08092-y

[479] 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**, *2020*, 2086-2092. DOI: 10.1002/ejoc.202000066

[480] V. F. Traven, A. Y. Bochkov, *Synthesis and photochromism of aryl (heteroaryl)-and diheteroarylethenes–coumarin derivatives*, *Heterocycl. Comm.* **2013**, *19*, 219-238. DOI: 10.1515/hc-2013-0056

[481] S. Sivalingam, K. Debsharma, A. Dasgupta, S. Sankararaman, E. Prasad, *Effect of Slip-Stack Self-Assembly on Aggregation-Induced Emission and Solid-State Luminescence in 1, 3-Diarylpropynones*, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 392-402. DOI: 10.1002/cplu.201900024

[482] S. Tobita, K. Ida, S. Shiobara, *Water-induced fluorescence quenching of aniline and its derivatives in aqueous solution*, *Res. Chem. Intermed.* **2001**, *27*, 205-218. DOI: 10.1163/156856701745087

[483] M. T Chhabria, S. Patel, P. Modi, P. S Brahmkshatriya, *Thiazole: A review on chemistry, synthesis and therapeutic importance of its derivatives*, *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 2841-2862. DOI: 10.2174/1568026616666160506130731

[484] (a) V. Šubr, K. Ulbrich, *Synthesis and properties of new N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide copolymers containing thiazolidine-2-thione reactive groups*, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1525-1538. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.05.002; (b) R. S. Keri, M. R. Patil, S. A. Patil, S. Budagumpi, *A comprehensive review in current developments of benzothiazole-based molecules in medicinal chemistry*, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *89*, 207-251. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.10.059

[485] J. Niedballa, *Ethylpropiolat als C3-Baustein in katalytischen konsekutiven Multikomponentenreaktionen, Inaugural-Dissertation,* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2021**.

[486] (a) A. C. Götzinger, F. A. Theßeling, C. Hoppe, T. J. J. Müller, *One-Pot Coupling–Coupling–Cyclocondensation Synthesis of Fluorescent Pyrazoles*, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10328-10338. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01326; (b) L. Levi, S. Scheuren, T. J. J.

Müller, *A Novel N-Benzylation of Phenothiazine with Benzyl Alcohols Activated by n-Propylphosphonic Acid Anhydride (T3P®)*, *Synthesis* **2014**, *46*, 3059-3066. DOI: 10.1055/s-0034-1378541

[487] (a) H. Lang, A. Jakob, B. Milde, *Copper (I) alkyne and alkynide complexes*, *Organometallics* **2012**, *31*, 7661-7693. DOI: 10.1021/om300628g; (b) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *η2-Alkyne copper (I) and silver (I) compounds; from polymeric [MIR] η to monomeric [MIR] units (M⁄Cu, Ag)*, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 113-168. DOI: 10.1016/0010-8545(94)07001-Z

[488] H. Khelwati, A. W. Franz, Z. Zhou, W. R. Thiel, T. J. J. Müller, *Triazolyl Conjugated (Oligo) Phenothiazines Building Blocks for Hybrid Materials—Synthesis and Electronic Properties*, *Molecules* **2021**, *26*, 2950. DOI: 10.3390/molecules26102950

[489] Q. Shi, C.-F. Chen, *Switchable complexation between (O-methyl) 6-2, 6-helic [6] arene and protonated pyridinium salts controlled by acid/base and photoacid*, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3175-3178. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01296

[490] (a) W. Wang, S. Nema, D. Teagarden, *Protein aggregation—pathways and influencing factors*, *Int. J. Pharm.* **2010**, *390*, 89-99. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2010.02.025; (b) C. A. Ross, M. A. Poirier, *Protein aggregation and neurodegenerative disease*, *Nat. Med.* **2004**, *10*, 10-17. DOI: 10.1038/nm1066

[491] (a) H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewald, R. Gluch, R. Mayer, *Organikum,* 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2001**, *21*, 536-537; (b) A. F. Burchat, J. Michael Chong, N. Nielsen, *Titration of alkyllithium with a simple reagent to a blue endpoint*, *J. Organomet. Chem*. **1997**, *542*, 281-283. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00143-5

[492] R. O. D. CrysAlisPro, release 1.171.40.103a, **2021**.

[493] G.-L. Gao, C. Yang, W. Xia, *Selective C–H trifluoromethylation of benzimidazoles through photoredox catalysis*, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1041-1044. DOI: 10.1039/C6CC08975E

[494] P. Bonhoˆte, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder, M. Grätzel, *Long-lived photoinduced charge separation and redox-type photochromism on mesoporous oxide films sensitized by molecular dyads*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1324-1336. DOI: 10.1021/ja981742j

[495] X. Zhang, Z. Yang, Z. Chi, M. Chen, B. Xu, C. Wang, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, *A multi-sensing fluorescent compound derived from cyanoacrylic acid*, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 292-298. DOI: 10.1039/B910718E

[496] M. Denißen, *Festkörperemittierende Oxindol-Merocyanine und blaufluoreszente Naphthalene und Pyrazole*, *Inaugural Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, **2015**.

[497] L. Rocard, D. Wragg, S. A. Jobbins, L. Luciani, J. Wouters, S. Leoni, D. Bonifazi, *Templated chromophore assembly on peptide scaffolds: a structural evolution*, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16136-16148. DOI: 10.1002/chem.201803205

[498] J. Huang, X. Yang, X. Li, P. Chen, R. Tang, F. Li, P. Lu, Y. Ma, L. Wang, J. Qin, *Bipolar AIE-active luminogens comprised of an oxadiazole core and terminal TPE moieties as a new type of host for doped electroluminescence*, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9586-9588. DOI: 10.1039/C2CC34966C

[499] S. F. Völker, M. Renz, M. Kaupp, C. Lambert, *Squaraine dyes as efficient coupling bridges between triarylamine redox centres*, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14147-14163. DOI: 10.1002/chem.201102227

[500] S. Dalapati, E. Jin, M. Addicoat, T. Heine, D. Jiang, *Highly emissive covalent organic frameworks*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5797-5800. DOI: 10.1021/jacs.6b02700