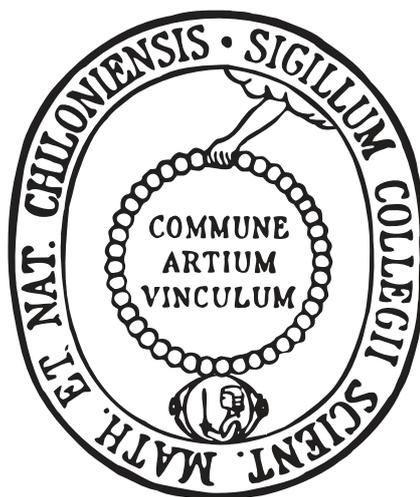


Molekulare Photoschalter

Durch Licht schaltbare Moleküle
zum Einbau in komplexere Systeme



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Marie Isabel Köhl

Kiel 2015

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges

Tag der mündlichen Prüfung: 22. April 2015

Zum Druck genehmigt: 22. April 2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Ulrich Lüning
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von Januar 2012 bis Februar 2015 angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden im SFB 677 „Funktion durch Schalten“
und wurden veröffentlicht:

I. Köhl, U. Lüning, *Synthesis* **2014**, *46*, 2376-2382.

Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.

Hiermit erkläre ich, Marie Isabel Köhl, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter der Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weder die gesamte Arbeit noch Teile davon habe ich an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, den 22. April 2015

Marie Isabel Köhl

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei einigen Leuten zu bedanken, die mich während meines Studiums und der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein besonderer Dank geht natürlich an meinen Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Möglichkeit zur Promotion und das damit verbundene interessante Thema. Auch für die hervorragende Betreuung mit zahlreichen spannenden Diskussionen und den Freiraum, den er mir beim Forschen gelassen hat, möchte ich mich bei ihm bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis Lüning danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen, teilweise auch weniger wissenschaftlichen, Diskussionsrunden. Die Arbeit in dieser Gruppe hat mir immer viel Freude bereitet.

Mein besonderer Dank geht an die Mitarbeiter der Spektroskopischen Abteilung, Holger Franzen, Marion Höftmann, Gitta Kohlmeyer-Yilmaz, Dirk Meyer, Rolf Schmied, Silke Rühl und Prof. Dr. Frank Sönnichsen. Sie haben nicht nur zahlreiche Spektren für mich angefertigt, sondern auch bei Sonderwünschen und Fragen immer bereitwillig und zuverlässig geholfen.

Auch bei Andreas Wilms möchte ich mich bedanken, dafür dass der Weg in die Chemikalienausgabe häufig mit netten Gesprächen und lustigen Anekdoten verbunden war. Bei Wiebke Wagner möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit während meiner Zeit als Studentenvertretung im Sonderforschungsbereich 677 bedanken. Für mich bist du die gute Seele des SFB, danke!

Besonders möchte ich mich auch bei meinen Laborkollegen aus Raum 318 bedanken, die mich in den letzten Jahren begleitet und unterstützt haben: Jens Eckelmann, Philipp Otte, Britta Hesseler, Katharina Holz und Ole Beyer. Jens danke ich ganz besonders dafür, dass er als „Computerjoker“ immer zur Stelle war.

Für die Fehlersuche in meiner Arbeit und das konstruktive Kritisieren möchte ich mich bei Svenja Fischmann, Britta Hesseler und besonders bei Carsten Grabosch bedanken. Auch für die vielen netten Gespräche und die aufmunternden Worte möchte ich mich bei Carsten bedanken. Danke, dass ich dich immer „nerven“ durfte!

Bei meinen Freunden und Kommilitonen bedanke ich mich für die gemeinsame Zeit und die gegenseitige Hilfe während des Studiums. Das „Semesteressen“ mit euch war jede Woche aufs neue eine willkommene Gelegenheit zum Austausch.

Für die schöne gemeinsame Zeit während des Studiums und auch darüber hinaus möchte ich mich ganz herzlich bei Janine Ackermann bedanken. Wir hatten eine tolle Zeit in Kiel und ich bin froh, auch in Berlin immer bei dir willkommen zu sein.

Besonders meiner Familie bin ich zu Dank verpflichtet. Sie hat mich in den letzten Jahren unterstützt, immer ein offenes Ohr für mich gehabt und mir den Rücken freigehalten. Die „Urlaube“ bei meinem Bruder Fabian waren immer eine schöne Abwechslung vom Arbeitsalltag.

Als letztes gilt mein Dank Christian. Wir haben nicht nur die Zeit des Studiums sondern auch die Zeit der Promotion miteinander verbracht, wobei er mit einer schier unendlichen Geduld meine Launen ertragen hat und auch häufig zurückstecken musste, wenn meine Arbeit mal wieder wichtiger war. Ich freue mich schon auf unseren weiteren gemeinsamen Lebensweg und eine hoffentlich schöne Zukunft mit dir!

Allen Freunden und Kollegen, die ich an dieser Stelle nicht namentlich erwähnt habe, sei gesagt, ich habe euch nicht vergessen und mein Dank gilt auch euch.

Vielen Dank!

*„Zwischen Können und Tun liegt ein großes Meer und auf seinem Grunde gar oft die
gescheiterte Willenskraft.“*

Marie von Ebner-Eschenbach

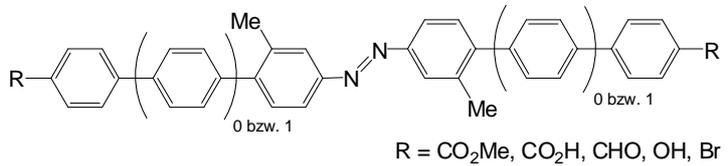
ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese einer Reihe neuer Azobenzole, welche über starre Phenyleinheiten verlängert wurden.

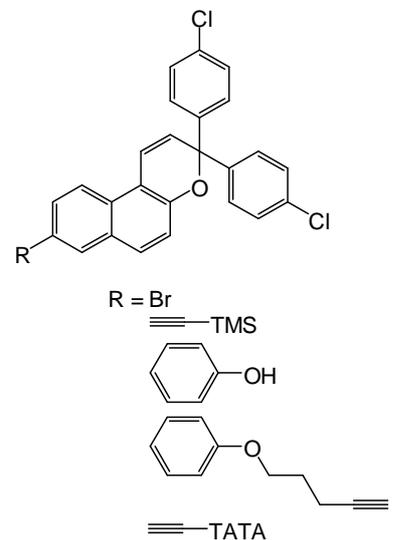
Um hierbei die Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln zu verbessern,



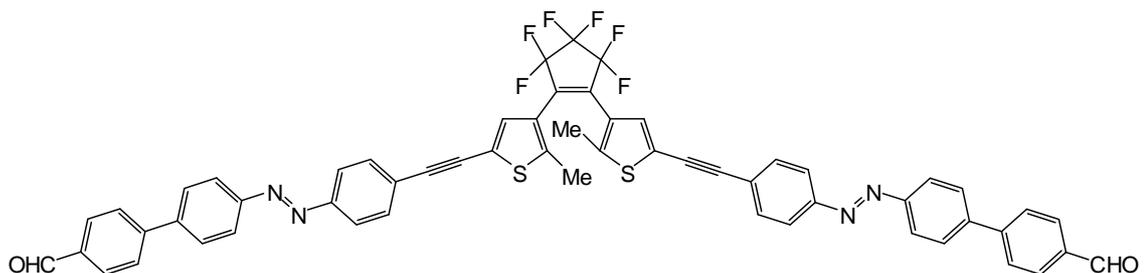
wurde das in der eigenen Diplomarbeit entwickelte Konzept der Methylsubstitution zur Löslichkeitsförderung weitergeführt. Neben den symmetrischen Azobiphenylen und Azoterphenylen konnten auf diese Weise auch eine Vielzahl unsymmetrischer Verbindungen erhalten werden. Alle synthetisierten Moleküle wurden in Lösung auf ihre *trans/cis*-Isomerisierung mittels UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Um einen Einbau in komplexere Systeme zu ermöglichen, ist je nach System eine entsprechende Funktionalisierung der photoschaltbaren Moleküle notwendig. In dieser Arbeit wurden daher die Azobenzole mit Hamilton-Rezeptoren, Alkinen und TATA-Plattformen verknüpft, um eine Verbindung zu supramolekularen Dendrimeren, azidfunktionalisierten Glasoberflächen oder Goldoberflächen zu ermöglichen.



Neben den Azobenzolen konnten auch Naphthopyrane für den Einbau in komplexere Systeme vorbereitet und ihr Schaltverhalten untersucht werden. Die Verknüpfung dieses Systems mit TATA-Plattform oder Alkin ermöglicht ebenfalls die Anbindung an eine Goldoberfläche oder funktionalisierte Glasoberfläche.



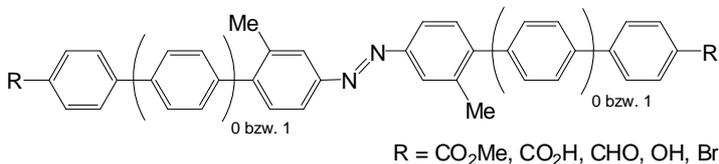
Durch Kombination von verschiedenen photoschaltbaren Systemen, in diesem Fall Azobenzol und Diarylethen, konnte ein Doppelphotoschalter aufgebaut und sein Schaltverhalten mittels UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht werden.



ABSTRACT

In this work, the syntheses of a series of new azobenzenes is reported. The azobenzenes were extended by rigid phenyl moieties.

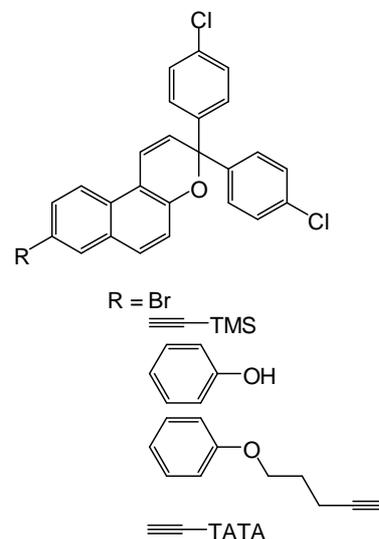
In order to enhance the solubility of these compounds, they were substituted with methyl groups, by



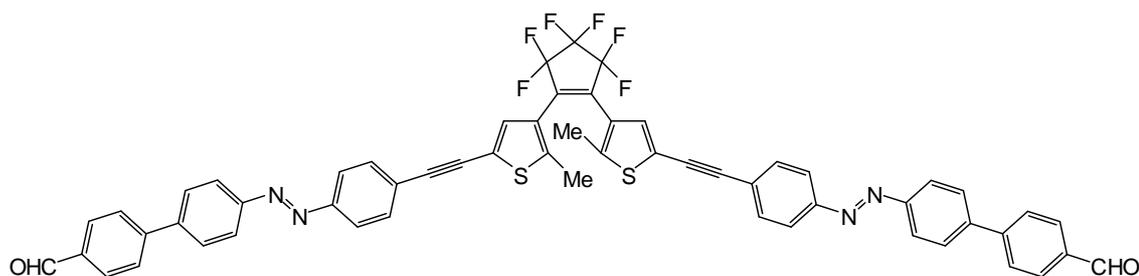
extending

the concept of the own Diplom thesis. In addition to the symmetric azobiphenyls and azoterphenyls, also a variety of unsymmetric compounds could be obtained in this manner. The *E/Z* isomerization of all synthesized azo compounds was investigated in solution by UV/vis and ¹H NMR spectroscopy. To incorporate these photo-switchable moieties in more complex systems, an appropriate functionalization of the photoswitch is necessary. Therefore, in this work azobenzenes were functionalized with Hamilton receptors, alkynes and TATA platforms, to connect the switch to supramolecular dendrimers, azide functionalized glass surfaces or gold surfaces.

In addition to the azobenzenes, also naphthopyrans were prepared for incorporation into more complex systems and their switching behaviour was investigated in solution. The combination of this system with a TATA platform or alkynes allows the connection to a gold surface or functionalized glass surfaces.



By a combination of different photo-switchable systems, in this case azobenzenes and diarylethene, a double photoswitch was built up. The switching behaviour was also investigated by UV/vis and ¹H NMR spectroscopy.



ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

)))	Ultraschall
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Äquiv.	Äquivalent
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (IR)
ber.	berechnet
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CI	chemische Ionisation (MS)
CI-CCA	4-Chlor- α -cyanozimtsäure (MALDI-Matrix)
COSY	Correlated Spectroscopy
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
demin.	demineralisiert
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DMAP	4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	<i>et alia</i>
Fa.	Firma
FT	Fourier-Transformation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HSQC	Hetero Single Quantum Coherence
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarotspektroskopie
Kap.	Kapitel

konz.	konzentriert
LED	Light Emitting Diode
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molekülpeak (MS)
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
org.	organisch
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat
quant.	quantitativ
Raumtemp.	Raumtemperatur
R_f	Retentionsfaktor
RNA	Ribonukleinsäure
Schmp.	Schmelzpunkt
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
Tab.	Tabelle
TATA	Triazatriangulenium
techn.	technisch
Temp.	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan (NMR)
TMSA	Trimethylsilylacetylen
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar (visible)
wässr.	wässrig

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1	Einleitung	1
1.1	Photochemie	2
1.2	Azobenzole als molekulare Schalter	3
1.3	Diarylethene und Naphthopyrane als molekulare Schalter.....	5
2	Aufgabenstellung	8
3	Azobenzolsynthesen	12
3.1	Symmetrische Azobenzole	12
3.1.1	Konzept und Syntheseübersicht	12
3.1.2	Einfache Azobenzole	15
3.1.3	Methylsubstituierte Azobenzole	19
3.2	Symmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle	20
3.2.1	Synthesis of Functionalized Azobiphenyls and Azoterphenyls with Improved Solubilities for Switching Applications.....	29
3.3	Unsymmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle	59
3.3.1	Konzept und Syntheseübersicht	59
3.3.2	Unsymmetrische Azobiphenyle.....	61
3.3.3	Unsymmetrische Azoterphenyle	68
4	Synthesen von Azobenzolen mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen	69
4.1	Bausteine für unsymmetrische Azobenzole	69
4.2	Hamilton-Azobenzole	71
4.3	Wasserstoffbrücken-Azobenzole	79
4.4	Alkoxy-Azobenzole	83
5	<i>trans/cis</i>-Isomerisierung der Azobenzole	88
5.1	UV/Vis-Untersuchungen	90
5.1.1	UV/Vis-Untersuchungen symmetrischer Azobenzole	91

5.1.2	UV/Vis-Untersuchungen symmetrischer Azobiphenyle	97
5.1.3	UV/Vis-Untersuchungen unsymmetrischer Azobiphenyle	100
5.1.4	UV/Vis-Untersuchungen der Azobenzole mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen..	105
5.2	Bestimmung der Halbwertszeiten	113
6	Diarylethene	129
6.1	Konzept und Syntheseübersicht	129
6.2	Synthese einfacher und Azobenzol-funktionalisierter Diarylethene	132
6.3	UV/Vis-Untersuchungen	139
7	Naphthopyrane	145
7.1	Konzept und Syntheseübersicht	145
7.2	Synthese funktionalisierter Naphthopyrane.....	147
7.3	UV/Vis-Untersuchungen	150
8	TATA-funktionalisierte Photoschalter	157
8.1	Konzept und Syntheseübersicht	157
8.2	Synthese TATA-funktionalisierter Photoschalter	158
8.2.1	Doppelt TATA-funktionalisierte Produkte	160
8.2.2	Einfach TATA-funktionalisierte Produkte.....	164
8.3	UV/Vis-Untersuchungen	166
9	Zusammenfassung und Ausblick	169

EXPERIMENTELLER TEIL

10	Hinweise zum experimentellen Teil	183
10.1	Verwendete Messgeräte.....	183
10.1.1	Schmelzpunktbestimmung	183
10.1.2	NMR-Spektroskopie.....	183
10.1.3	Massenspektrometrie.....	184
10.1.4	Elementaranalysen	185
10.1.5	IR-Spektroskopie	185

10.1.6	UV/Vis-Spektroskopie.....	185
10.1.7	Lichtquellen und Belichtungsaufbau	185
10.1.8	Ultraschallfinger.....	186
10.1.9	pH-Elektrode.....	186
10.2	Verwendete Chemikalien.....	187
10.3	Verwendete Lösungsmittel	189
10.4	Verwendete Adsorbentien zur Chromatographie und Trockenmittel	190
11	Synthesen.....	191
11.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	191
	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur symmetrischen Azokupplung (AAV1).....	191
	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur doppelten Suzuki-Kupplung (AAV2).....	191
	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur einfachen Suzuki-Kupplung (AAV3).....	191
	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Nitrosoverbindungen (AAV4) ^[57]	192
	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur unsymmetrischen Azokupplung (AAV5).....	192
11.2	Azobenzolsynthesen	192
11.2.1	Symmetrische Azobenzole (5-19).....	192
11.2.2	Symmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle (21-40).....	199
11.2.3	Unsymmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle (41-62).....	212
11.3	Synthesen von Azobenzolen mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen	227
11.3.1	Bausteine für unsymmetrische Azobenzole (65-73).....	227
11.3.2	Hamilton-Azobenzole (75-82)	228
11.3.3	Wasserstoffbrücken-Azobenzole (85-87)	233
11.3.4	Alkoxy-Azobenzole (89-97).....	236
11.4	Synthesen der Diarylethene (101-111)	243
11.5	Synthesen der Naphthopyrane (113-119).....	252
11.6	Synthesen TATA-funktionalisierter Photoschalter (120-132).....	257
12	Messungen und Auswertungen	267
13	Literaturverzeichnis.....	297

THEORETISCHER TEIL

1 Einleitung

Gerichtete mechanische Bewegung ist nicht nur für Technologien in der makroskopischen Welt von zentraler Bedeutung, sie spielt auch in biologischen Systemen auf der molekularen Ebene eine entscheidende Rolle. Im vergangenen Jahrhundert sind daher gerichtete molekulare Bewegung und schaltbare Moleküle zunehmend in den Fokus der Forschung gelangt.^[1] Dabei sind verschiedenste Anregungsmöglichkeiten der schaltbaren Moleküle denkbar: chemischer Input wie etwa pH-Änderung, Redox-Potential oder Licht. Besonders die Anregung von Molekülen mit Licht wird dabei intensiv untersucht, da diese Methode einfach zu handhaben ist und eine kontaktfreie Interaktion mit dem System erlaubt, welche zeitlich und räumlich gut zu begrenzen ist.^[2-4] Das Paradebeispiel für ein reversibel durch Licht schaltbares System aus der Natur ist das Rhodopsin-Retinal-Proteinsystem, welches für Teile des Sehvorgangs (Hell-Dunkel-Sehen) im Auge verantwortlich ist.^[5] Bei diesem System ist das photoschaltbare Retinalmolekül von den Opsin-Helices umschlossen (siehe Abb. 1.1). Durch die Absorption eines einzelnen Photons isomerisiert das Retinal von seiner 11-*cis*-Form in die all-*trans*-Anordnung um eine C=C-Doppelbindung. Die dadurch entstehende, nur wenige Ångström große, geometrische Änderung setzt eine Abfolge von Kaskaden immer und immer größerer geometrischer und chemischer Änderungen in Gang, welche in einem elektrischen Impuls an das Gehirn enden.^[5] Die Energie des einzelnen Photons wird in diesem Sehprozess somit um Größenordnungen verstärkt.

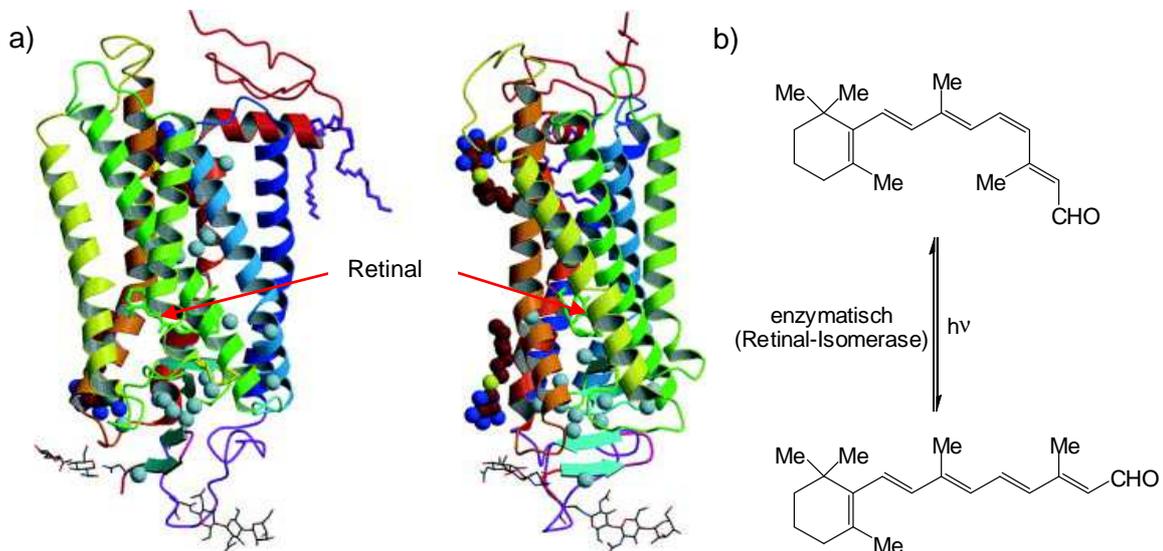


Abb. 1.1: a) Kristallstruktur-Modell des Rhodopsin-Proteinsystems vom Hausrind mit dem über eine Schiff-Base an das Opsin gebundene Retinal. Beide Abbildungen unterscheiden sich durch eine 90°-Drehung um die vertikale Achse.^[6] Die Lage des Retinals im Rhodopsin ist durch die roten Pfeile angedeutet. *Reprinted from The Retinal Conformation and its Environment in Rhodopsin in Light of a New 2.2 Å Crystal Structure*, T. Okada, M. Sugihara, A.-N. Bondar, M. Elstner, P. Entel, V. Buss, *J. Mol. Biol.* **2004**, 342, 571-583. © 2004, with permission from Elsevier. b) Struktur des freien Retinalmoleküls in seiner 11-*cis*-Form (oben) vor Belichtung und in der all-*trans*-Form (unten) nach Belichtung.

Nach der Isomerisierung wird das *trans*-Isomer durch komplexe biochemische Reaktionswege wieder in das *cis*-Isomer überführt, wodurch das System für eine weitere Kaskade zur Verfügung steht. Aufgrund der enzymatisch ablaufenden Rückisomerisierung ist dieses natürliche Vorbild eines photoschaltbaren Moleküls allerdings nicht direkt auf künstliche Systeme zu übertragen.^[7] Daher bedarf es anderer photoschaltbarer Moleküle, um größere Systeme aufzubauen und durch Lichtenergie komplexe Prozesse zu steuern. Dieses ist unter anderem eine Aufgabe mit der sich das Teilgebiet der Photochemie beschäftigt.

1.1 Photochemie

Die Photochemie ist ein Teilgebiet der Chemie, das sich mit chemischen Reaktionen beschäftigt, die unter Energiezufuhr in Form von Licht ablaufen. Das Licht kann dabei aus dem ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums stammen.^[8] Seit den sechziger Jahren besteht ein verstärktes Interesse an photochemischen Reaktionen,^[9] wobei bereits 1958 ein zusammenfassendes Buch zu diesem Gebiet von SCHÖNBERG veröffentlicht wurde.^[10] Die Photochemie hat sich seit ihren Anfängen zu einem wichtigen synthetischen Werkzeug der organischen Chemie entwickelt, da photochemische Reaktionen über einen angeregten Zustand des Moleküls verlaufen und somit andere Reaktionswege erlauben als Reaktionen, die thermisch erfolgen.^[9,11,12] Hierbei spielen die Woodward-Hoffmann-Regeln eine entscheidende Rolle. Sie erlauben durch Betrachtung der Orbitalsymmetrie eine Vorhersage des Verlaufs von perizyklischen Reaktionen (z. B. Ringschluss bei Diarylethenen, siehe Kap. 1.3) und liefern eine Erklärung für die geänderte Stereochemie zwischen thermisch und photochemisch ablaufender Reaktion.^[9,11,12]

Grundlage photochemischer Reaktionen ist die Absorption von Licht durch die photochemisch reagierende Verbindung, einen Sensibilisator oder aber einen Initiator. Die Energie der Strahlung muss dabei der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand im jeweiligen Molekül entsprechen.^[9] Bei der Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge geht das Molekül dann in einen angeregten Zustand über, aus welchem die Reaktion erfolgen kann. In Konkurrenz zur photochemischen Reaktion stehen dabei jedoch weitere Prozesse (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, strahlungslose Desaktivierung und Quenching), die zu einer Desaktivierung des Moleküls führen können. Nicht jedes angeregte Molekül geht somit auch tatsächlich eine photochemische Reaktion ein, daher ist die Quantenausbeute in der Photochemie von entscheidender Bedeutung.^[9] Wichtige photochemische Reaktionen sind neben Umlagerungen vor allem Cyclisierungsreaktionen und Isomerisierungen, wobei die photochemisch gebildeten Produkte thermisch nicht zugänglich wären.^[8] Verlaufen diese Reaktionen reversibel, so spricht man von einer Photochromie des Systems.

Der Begriff Photochromie wurde Anfang der fünfziger Jahre von HIRSHBERG und FISCHER geprägt.^[13] Er beschreibt die reversible Umwandlung einer molekularen Einheit zwischen zwei Formen durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung.^[8] Die beiden Formen A und B haben dabei unterschiedliche Absorptionsspektren, die häufig im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen. Die Farbänderung wird zudem von einer Änderung anderer physikalischer oder chemischer Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt, elektrische Leitfähigkeit, Dipolmoment oder Polarisierbarkeit) begleitet.^[14] Durch Belichtung geht die thermodynamisch stabile Form A in die Form B über (siehe Abb. 1.2). Die Rückreaktion kann dann ebenfalls photochemisch (P-Typ Photochromie) oder aber thermisch (T-Typ Photochromie) erfolgen.^[8,14]

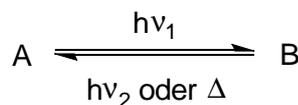


Abb. 1.2: Allgemeiner Verlauf einer photochemischen Umwandlung von einer thermodynamisch stabilen Form A in eine Form B. Die Rückreaktion kann dabei ebenfalls photochemisch oder thermisch verlaufen.

Von den unterschiedlichen möglichen Prozessen, die photochrome Eigenschaften auslösen, haben die *trans/cis*-Isomerisierung (z. B. bei Azobenzolen) und der elektrozyklische Ringschluss (z. B. bei Diarylethenen) die größten Änderungen in den strukturellen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen.^[14] Daher sind vor allem die Verbindungen mit einer solchen Photochromie interessant für den Aufbau komplexerer photoschaltbarer Systeme.

1.2 Azobenzole als molekulare Schalter

Die wohl am besten untersuchte Verbindung zum Nachbau photoschaltbarer Systeme nach natürlichem Vorbild ist, aufgrund von Reversibilität, Geschwindigkeit und Anbindungsmöglichkeiten, das Azobenzol.^[3,7] Das Azobenzol gilt als Prototyp einer durch Licht schaltbaren Verbindung.^[15] Ihre effektive *trans/cis*-Isomerisierung wurde 1937 von HARTLEY entdeckt^[15] und wird seither in vielfältiger Weise angewendet um mit Hilfe von Licht Systeme zu schalten.^[3,7,14,16–18] Die wohl bekanntesten Beispiele hierzu sind die Polymere von IKEDA.^[19,20] Ihm gelang es in seiner Arbeitsgruppe, Polymere in der Weise mit Azobenzolen zu funktionalisieren, dass diese bei Bestrahlung mit Licht eine gerichtete Bewegung ausführen und somit mechanische Arbeit verrichten. So lässt sich beispielsweise die Biegerichtung eines mit Azobenzolen funktionalisierten Polymerfilms (Abb. 1.3) exakt durch die Polarisation des eingestrahlt Lichts steuern.^[7,19]

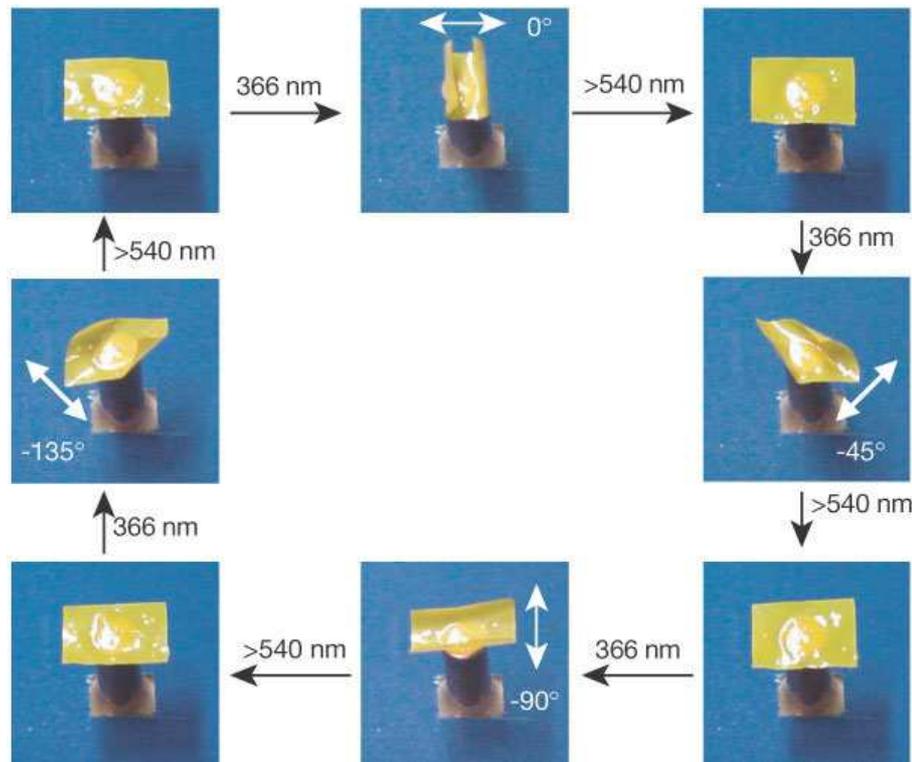


Abb. 1.3: Die Biegerichtung des Polymerfilms kann durch linear polarisiertes Licht beeinflusst werden. Durch Belichtung des Films mit 366 nm in verschiedenen Polarisationswinkeln biegt sich der Film gezielt in eine Richtung. Erfolgt die Belichtung jedoch mit sichtbarem Licht >540 nm, erhält der Film seine flache Form zurück.^[19] Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145. © 2003 Nature Publishing Group.

Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind Azobenzole nach wie vor als durch Licht gesteuerte Schalter von großem Interesse. Hinzu kommt, dass es eine Vielzahl an Möglichkeiten gibt, sie in meist guten Ausbeuten und mit verschiedenen Substitutionsmustern herzustellen.^[3,21–23]

Das *trans*-Isomer des Azobenzols ist planar und besitzt ein Dipolmoment von 0 D.^[15,24] Gegenüber dem *cis*-Isomer hat es eine um 56 kJ/mol höhere thermodynamische Stabilität.^[25] Durch Bestrahlung mit UV-Licht (typisch: 365 nm) erfolgt die Isomerisierung zum *cis*-Isomer, welches nicht mehr planar ist. Die Phenylringe sind hier gegeneinander verdreht und es ergibt sich in dieser Form ein Dipolmoment von 3.2 D.^[24] Die Rückisomerisierung aus diesem thermodynamisch weniger stabilen Zustand erfolgt durch sichtbares Licht (typisch: 440 nm) oder durch thermische Relaxation (mehr zur Isomerisierung siehe Kap. 5). Mit der Isomerisierung geht eine große strukturelle Änderung einher. So beträgt der Abstand der C-Atome in *para*-Position für das *trans*-Isomer 9.0 Å, im *cis*-Isomer hat sich dieser Abstand auf 5.5 Å reduziert (Abb. 1.4).^[16]

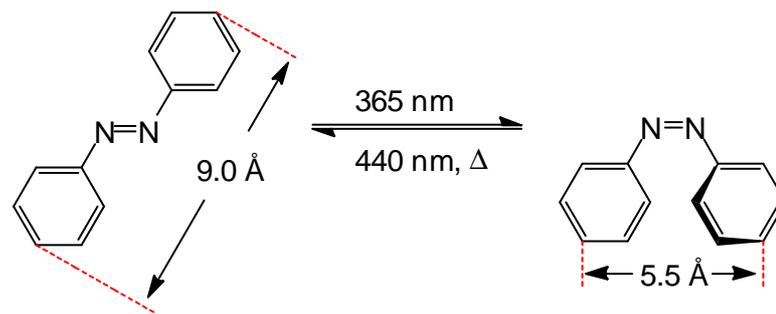


Abb. 1.4: *trans/cis*-Isomerisierung von Azobenzol und die daraus resultierende Abstandsänderung.

Der Schaltvorgang der Azobenzole zeichnet sich durch eine hohe Quantenausbeute und kurze Schaltzeiten (teilweise im Pikosekundenbereich) aus. Zudem kann zwischen *trans*- und *cis*-Isomer eine große Populationsdifferenz erzielt werden, wobei es während der Hin- und Rückisomerisierung nur zu einem minimalen Photobleaching, d. h. minimalen Verlusten trotz einer Vielzahl an Schaltzyklen, kommt.^[16] Sie sind somit optimal geeignet um mit ihnen durch Licht schaltbare Systeme zu konstruieren.

1.3 Diarylethene und Naphthopyrane als molekulare Schalter

Neben der *trans/cis*-Isomerisierung spielt auch die photoschaltbare Beeinflussung von Ringsystemen in der Photochemie eine wichtige Rolle. Dabei ist sowohl der photochemisch herbeigeführte Ringschluss, den Diarylethensysteme zeigen, als auch die durch Belichtung erzeugte Ringöffnung (z. B. bei Naphthopyranen und Spiropyranen) möglich.^[1,14,18] Die beiden unterschiedlichen Systeme (Diarylethen und Naphthopyran) unterscheiden sich jedoch deutlich in ihren photochromen Eigenschaften.

Die Diarylethene stellen noch eine relativ neue Klasse von photoschaltbaren Verbindungen dar. Sie wurden erst in den späten 1980er Jahren als Photoschalter entdeckt,^[1] erfreuen sich aber seither großer Beliebtheit beim Aufbau photoschaltbarer Systeme.^[14,26,27] Ein Grund hierfür ist die hohe thermische Stabilität der belichteten Form (P-Typ Photochromie) und die weitgehend ermüdungsresistente Photoisomerisierung.^[28] Zudem weisen beide Formen unterschiedliche elektronische Eigenschaften auf.^[28] Während in der offenen unbelichteten Form eine elektronische Konjugation des π -Systems durch deren Verdrillung unterbrochen ist, so ist in der geschlossenen belichteten Form eine solche Konjugation vorhanden (siehe Abb. 1.5).^[28] Die geschlossene Form erscheint dadurch intensiv gefärbt, was ein weiterer Vorteil dieses Systems ist, da hieraus der Schaltzustand optisch ermittelt werden kann.

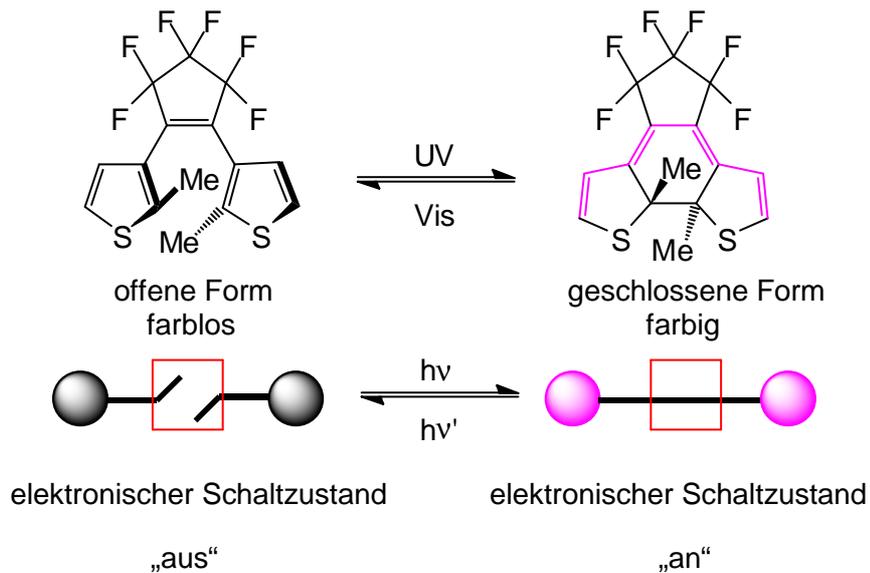


Abb. 1.5: Photoisomerisierung von Diarylethenen am Beispiel eines Dithienylethensystems und schematische Abbildung des daraus resultierenden elektronischen Schaltzustands des Systems. Die offene Form (links) kann durch Belichtung mit UV-Licht in die geschlossene Form (rechts) überführt werden. Durch die Isomerisierung ändert sich die elektronische Konjugation des π -Systems, wodurch das System im geschlossenen Zustand farbig erscheint.

Die Naphthopyrane hingegen liegen im unbelichteten Zustand in einer geschlossenen Form vor. Bei Belichtung mit UV-Licht findet in diesen Systemen eine Ringöffnung der Pyraneeinheit statt.^[14,29,30] Hierbei ändert sich ebenfalls, wie auch bei den Diarylethenen, die elektronische Konjugation des Systems und die offene Form erscheint stark gefärbt. Im Gegensatz zu den Diarylethenen ist jedoch der belichtete Zustand thermisch nicht stabil (T-Typ Photochromie), sodass die offene Form schnell (meist im Bereich von Sekunden) in die geschlossene Form zurückisomerisiert, sobald die Lichtquelle entfernt wird (mehr dazu siehe Kap. 7.1). Anwendung findet diese schnelle Hin- und Rückisomerisierung vor allem in der industriellen Nutzung. So gibt es bereits seit den 1990er Jahren selbsttönende Brillengläser auf dem Markt, bei denen Naphthopyransysteme verwendet werden.^[31–33]

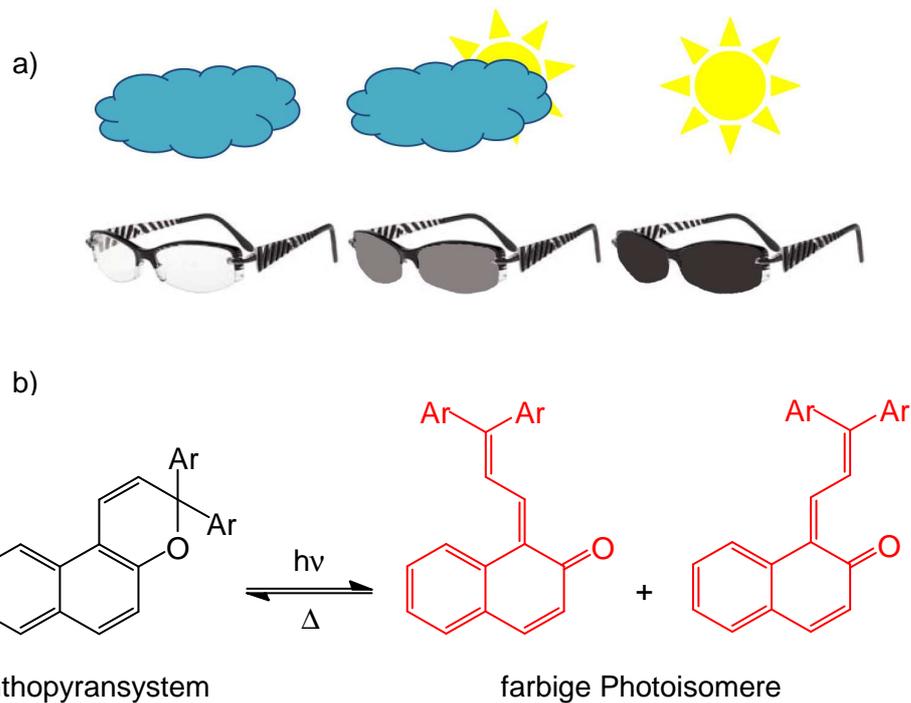


Abb. 1.6: a) Selbsttönende Brillengläser passen sich der Sonneneinstrahlung an, indem sie automatisch heller oder dunkler werden. Solche Gläser werden als „phototrop“ bezeichnet, was aus dem Griechischen übersetzt soviel wie „lichtwendig“ bedeutet. b) Lichtinduzierte Ringöffnung eines Naphthopyrans, wodurch die farblose geschlossene Form in gefärbte Merocyaninformen übergeht. Die Ringöffnung ist dabei thermisch reversibel.

Aufgrund ihrer guten photochromen Eigenschaften sind sowohl Diarylethene als auch Naphthopyrane für die Forschung interessant.^[1,14,18] Ihre möglichen Anwendungsbereiche unterscheiden sich dabei jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen photochromen Eigenschaften.

2 Aufgabenstellung

Der Aufbau funktioneller photoschaltbarer Systeme hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen (vgl. Kap. 1.2 und Kap. 1.3). Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher verschiedene Ziele zum Aufbau funktionalisierter photoschaltbarer Moleküle verfolgt werden. Um mit diesen dann komplexere Systeme aufbauen zu können, ist es notwendig, dass die Moleküle bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Die photoschaltbaren Moleküle sollten natürlich durch die Modifikation ihre photochemischen Eigenschaften nicht verlieren. Daher war es wichtig, nach den entsprechenden Funktionalisierungsschritten das Isomerisierungsverhalten der Verbindungen zu überprüfen. Auch eine gute Handhabbarkeit der Substanzen ist für den Einbau in komplexere Systeme von zentraler Bedeutung, hierbei spielt vor allem die Löslichkeit eine entscheidende Rolle.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Verlängerung der Azobenzole mit einer starren Einheit, um die Längenänderung während der Isomerisierung noch zu vergrößern, was die Effektivität solcher Photoschalter in molekularen Maschinen verstärken könnte. Substituiert man die Azobenzole in ihrer *para*-Position mit weiteren Benzolringen, so ergibt sich dadurch bei der Isomerisierung eine größere Abstandsänderung zwischen den *para*-Positionen von *trans*- und *cis*-Isomer. Bei entsprechender Verlängerung eines Azobenzols zum Azoterphenyl kann die Abstandsänderung von 0.35 nm auf etwa 1 nm vergrößert werden (siehe Abb. 2.1).

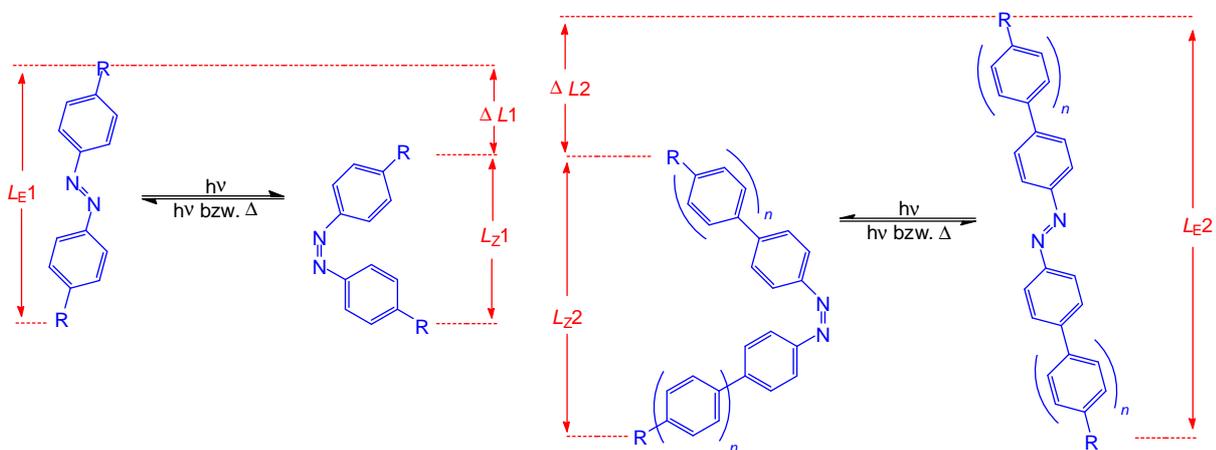


Abb. 2.1: Durch Belichtung werden die *trans*-Verbindungen zu den entsprechenden *cis*-Formen isomerisiert. Die dadurch erzielte Längenänderung ΔL ($\Delta L_E - \Delta L_Z$) vergrößert sich dabei mit jedem zusätzlich eingeführten Benzolring ($n = 1-2$) von $\Delta L_1 = \text{ca. } 0.35 \text{ nm}$ für Azobenzole auf $\Delta L_2 = \text{ca. } 1 \text{ nm}$ für Azoterphenyle (mit $n = 2$).

Zu beachten war bei der Verlängerung der Systeme, dass eine ausreichende Löslichkeit der Produkte in gängigen organischen Lösungsmitteln weiterhin gegeben sein musste. Grund hierfür ist, dass die Moleküle für weitere Funktionalisierungsschritte oder Anwendungen in Lösung vorliegen müssen, um eine entsprechende Umsetzung in organisch-chemischen Reaktionen zu ermöglichen.

Außerdem sollten die Moleküle in den *para*-Positionen der Phenylringe funktionelle Gruppen tragen, die eine Verbindung zwischen molekularem Schalter (Azobenzol) und dem Rest eines photoschaltbaren Systems ermöglichen. Dabei sollten sowohl symmetrische Azobenzolderivate, mit den jeweils gleichen funktionellen Gruppen in den *para*-Positionen, als auch unsymmetrische Azobenzolderivate, mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in den *para*-Positionen, synthetisiert werden. Hierbei sollten teilweise die Konzepte der eigenen Diplomarbeit weitergeführt werden (siehe Abb. 2.2).^[34]

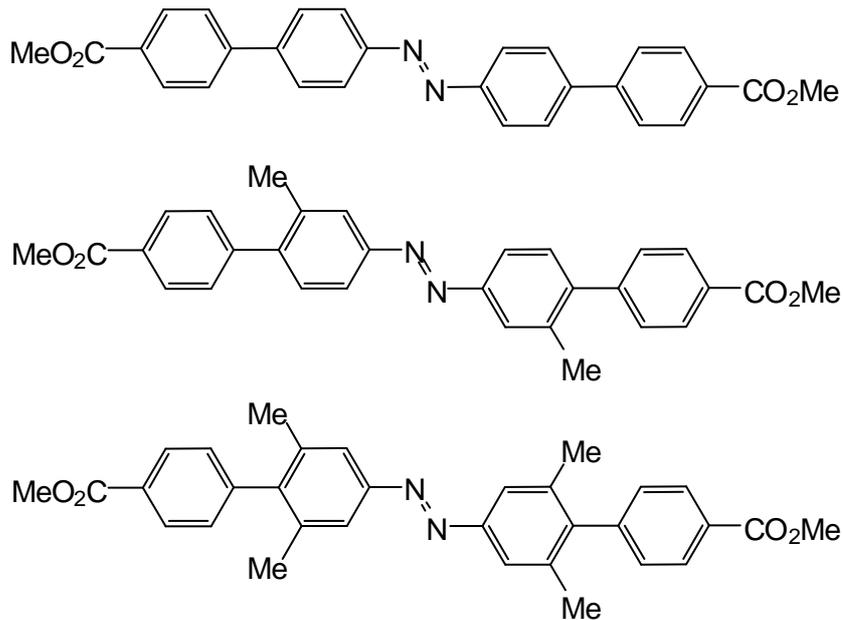


Abb. 2.2: Im Rahmen der eigenen Diplomarbeit neu synthetisierte Azobiphenyle mit Methylsubstituenten zur Verbesserung der Löslichkeit.^[34]

Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, die verlängerten Azobenzolderivate und funktionalisierte Naphthopyranderivate für eine Untersuchung der Schalteigenschaften auf Oberflächen zugänglich zu machen. Hierbei sollte sowohl ein System für die Funktionalisierung von Glasoberflächen^[35] als auch ein System für Goldoberflächen^[36] mit den neuen (verlängerten) photoschaltbaren Molekülen umgesetzt werden (siehe Abb. 2.3), um dadurch die entsprechend funktionalisierten Moleküle für weitere Untersuchungen bereitzustellen.

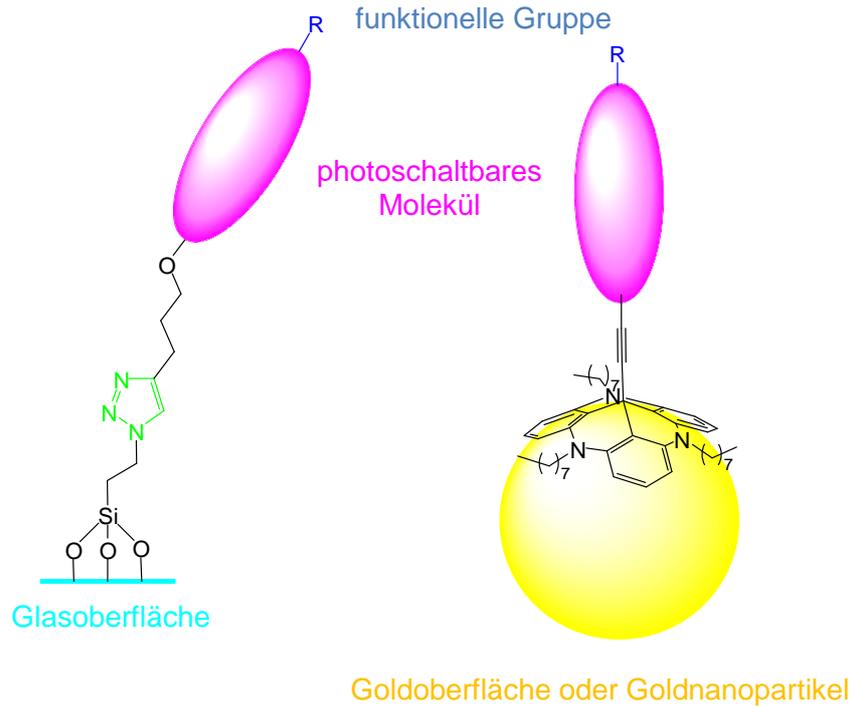


Abb. 2.3: Möglichkeiten der Anbindung photoschaltbarer Moleküle auf modifizierten Glasoberflächen (links) über eine 1,3-dipolare Cycloaddition („Click“-Reaktion) oder mittels einer TATA-Plattform auf Goldoberflächen (rechts).

Neben der Anbindung photoschaltbarer Moleküle auf Oberflächen ist auch die Verknüpfung der photoschaltbaren Einheit mit komplexeren Strukturen, wie etwa Dendrimern, möglich. Um den Aufbau eines photoschaltbaren supramolekularen Dendrimers zu ermöglichen, sollte ein Azobenzol mit einem Hamilton-Rezeptor verbunden werden und somit einer der Bausteine für dessen Aufbau zur Verfügung gestellt werden (siehe Abb. 2.4). Hamilton-Rezeptoren wurden im Arbeitskreis LÜNING in der Vergangenheit bereits zum erfolgreichen Aufbau eines supramolekularen Dendrimers zweiter Generation genutzt.^[37]

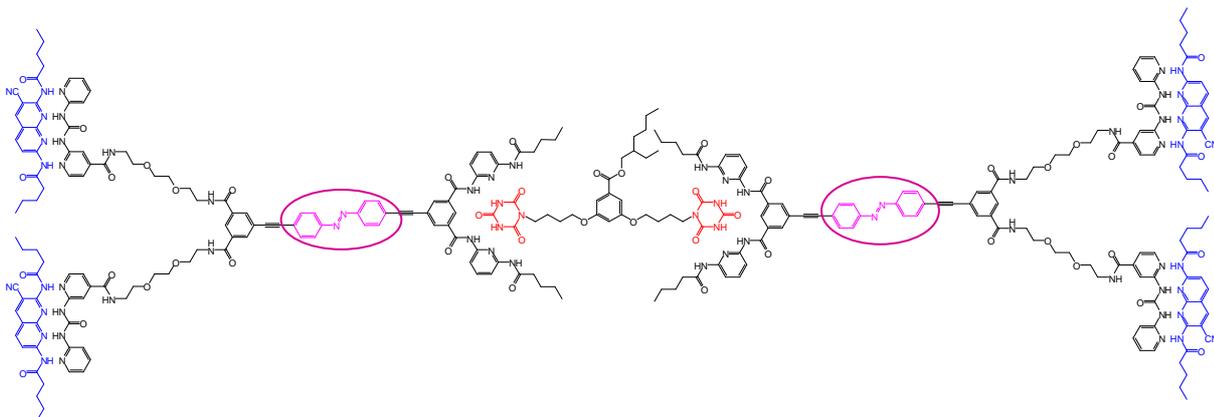


Abb. 2.4: Möglicher Aufbau eines photoschaltbaren Dendrimers zweiter Generation mit Azobenzolen als photoschaltbare Einheiten (pinkfarben umrandet) in Anlehnung an ein von ECKELMANN *et al.*^[37] hergestelltes System.

Außer dem Azobenzol mit Hamilton-Rezeptoreinheit sollten auch erste Untersuchungen zu einer entsprechenden Funktionalisierung an Naphthopyransystemen durchgeführt werden. Hierbei sollte vor allem das Isomerisierungsverhalten der Naphthopyrane nach einem weiteren Funktionalisierungsschritt betrachtet werden.

Da funktionelle Gruppen an photoschaltbaren Molekülen deren Isomerisierungsverhalten beeinflussen können, sollte es möglich sein, durch einen entsprechenden Aufbau der photoschaltbaren Verbindung die Isomerisierung zu steuern. Um dieses zu untersuchen, sollten zwei verschiedene Ansätze verfolgt werden. Zum einen sollte in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis HARTKE ein Azobenzol entwickelt werden, welches in der *cis*-Konfiguration in der Lage ist, eine Wasserstoffbrückenbindung auszubilden und dadurch die thermische Halbwertszeit dieser Form zu verlängern. Zum anderen sollte ein *ortho*-Hydroxy-substituiertes Azobenzol synthetisiert werden, welches bekanntermaßen in der *trans*-Form eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Hydroxy- und Azogruppe ausbildet.^[38] Ein solches System sollte zur Untersuchung der Änderung des pK_a -Werts zwischen *trans*- und *cis*-Form bereitgestellt werden.

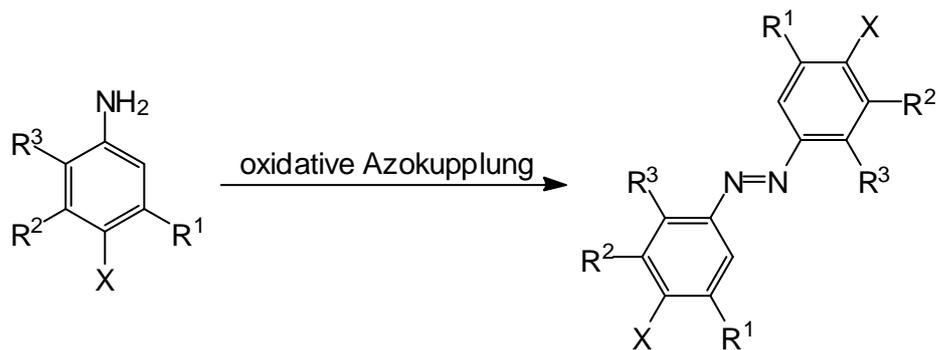
3 Azobenzolsynthesen

3.1 Symmetrische Azobenzole

Die Schaltbarkeit von Azobenzolen mit Licht wurde bereits 1937 von HARTLEY beschrieben.^[15] Seither gelten Azobenzole als Prototyp einer durch Licht schaltbaren Verbindung und wurden in der Vergangenheit bereits für vielfältige Anwendungsbereiche eingesetzt.^[16,17,19,20] Die wohl einfachste Form der Azobenzole sind die symmetrischen Azobenzole. Sie lassen sich durch verschiedene Synthesemethoden herstellen, wobei vor allem die Natur der funktionellen Gruppen für die Auswahl der Synthesemethode wichtig ist. Die wohl gängigste Synthesemethode für Azofarbstoffe (z. B. Methylrot, Methylorange) ist die Azokupplung über das Diazoniumion.^[21,39] Diese Methode ist allerdings auf bestimmte reaktive Edukte beschränkt, da das Diazoniumion nur ein schwaches Elektrophil ist und daher nur mit elektronenreichen Aromaten (Phenolen, Aminen) reagiert.^[39] Eine neuere Methode ist die oxidative Azokupplung aus den entsprechenden Anilinderivaten.^[21] Hierbei sind eine Reihe verschiedener Oxidationsmittel möglich, wobei die Ausbeuten je nach Oxidationsmittel stark variieren können.^[21] Diese Synthesemethode eignet sich naturgemäß nur zur Synthese symmetrischer Azoverbindungen, da beide Anilinderivate, die später das Azobenzol bilden, gleichzeitig der Reaktionsmischung zugefügt werden. Besonders für Halogenaniline hat sich die oxidative Azokupplung bewährt,^[34] wobei hier eine Mischung aus Kupfer(I)chlorid und Pyridin eingesetzt wurde, welche in situ mit Sauerstoff die oxidative Spezies bilden.^[21] Auch die reduktive Azokupplung, die von den entsprechenden Nitroverbindungen ausgeht, eignet sich ausschließlich zur Synthese symmetrischer Azobenzole. In diesem Fall wird häufig eine Mischung aus Natriumhydroxid und Glucose zur Reduktion der Nitroverbindung verwendet.

3.1.1 Konzept und Syntheseübersicht

In diesem Kapitel wird die Synthese verschiedener symmetrischer Azobenzole über drei verschiedene Varianten der Azokupplung (klassische, oxidative und reduktive Azokupplung) beschrieben. Als Grundstrukturen für weitere Funktionalisierungen wurden zuerst eine Reihe einfacher halogener Azobenzole hergestellt (siehe Abb. 3.1). Die Synthesen der halogenhaltigen Azobenzole sind in der Publikation unter Kap. 3.2.1 beschrieben.



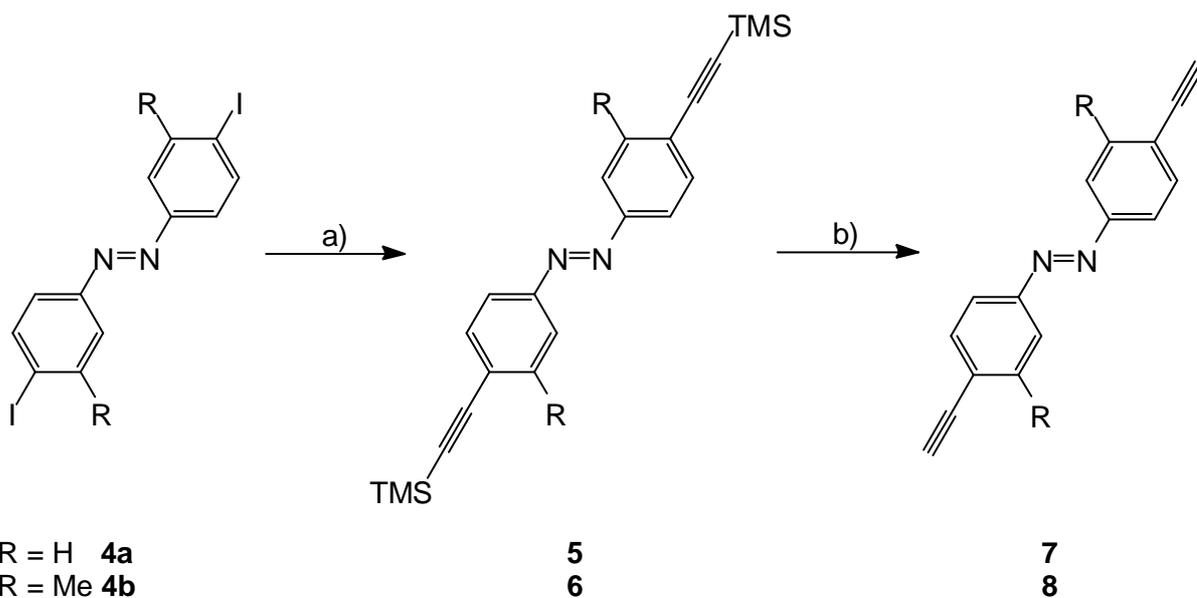
1 X = Br, 2 X = I

	R ¹	R ²	R ³
a	H	H	H
b	Me	H	H
c	Me	Me	H
d	H	H	Me

X = Br	X = I
3a	4a
3b	4b
3c	-
-	4d

Abb. 3.1: Syntheseübersicht zur Synthese der halogenhaltigen Azobenzole, deren Synthese in der Veröffentlichung im Kap. 3.2.1 beschrieben ist.

Die Iodazobenzole **4a** und **4b** wurden mit Trimethylsilylacetylen in einer Sonogashira-Reaktion zu den TMS-geschützten Alkinazobenzolen **5** und **6** umgesetzt, welche anschließend zu den freien Alkinazobenzolen **7** und **8** entschützt werden konnten (siehe Abb. 3.2) und somit für weitere Funktionalisierungsschritte zur Verfügung stehen.



R = H **4a**
R = Me **4b**

5
6

7
8

Abb. 3.2: Synthese der Alkinazobenzole **7** und **8** über a) Sonogashira-Reaktion mit b) anschließender Entschützung.

Azobenzole mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäuremethylestern konnten auf zwei verschiedenen Wegen der Azokupplung hergestellt werden. Der Methylester **12** konnte ebenfalls in einer oxidativen Azokupplung aus dem Anilin **11** hergestellt werden. Die freie Carbonsäure **13** wurde auf zwei verschiedenen Synthesewegen erhalten. Zum einen durch direkte reduktive Azokupplung der Nitroverbindung **9**, zum anderen durch Entschützung des Methylesters **12** (siehe Abb. 3.3).

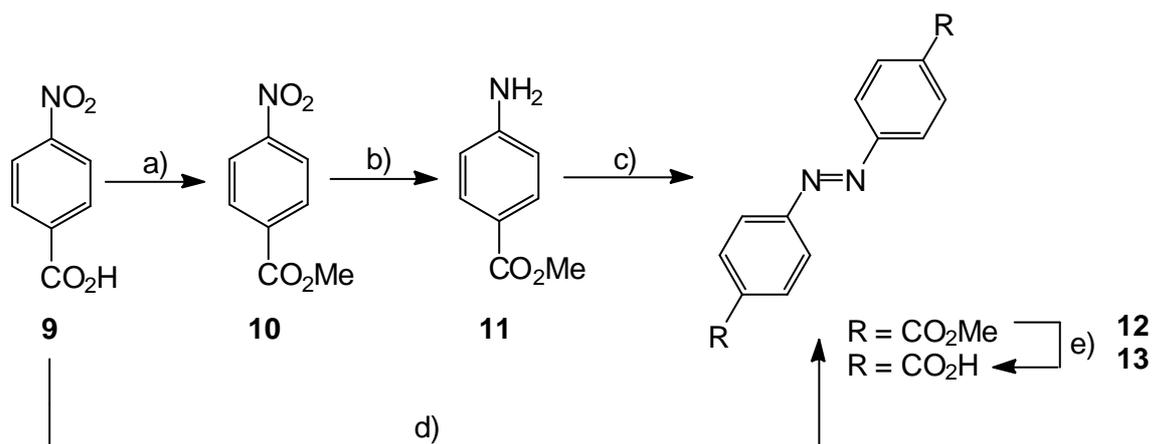


Abb. 3.3: Synthese des Methoxycarbonylazobenzols **12** bzw. des Hydroxycarbonylazobenzols **13**: a) Veresterung; b) Reduktion; c) oxidative bzw. d) reduktive Azokupplung; e) Verseifung.

Die klassische Azokupplung über ein Diazoniumion wurde bei der Synthese des Dihydroxyazobenzols **16** angewendet. Diese Methode ist im Prinzip auch für die Synthese unsymmetrischer Azobenzole geeignet, jedoch ist als Kupplungskomponente eine elektronenreiche Verbindung (Phenole, aromatische Amine) notwendig (siehe Abb. 3.4).

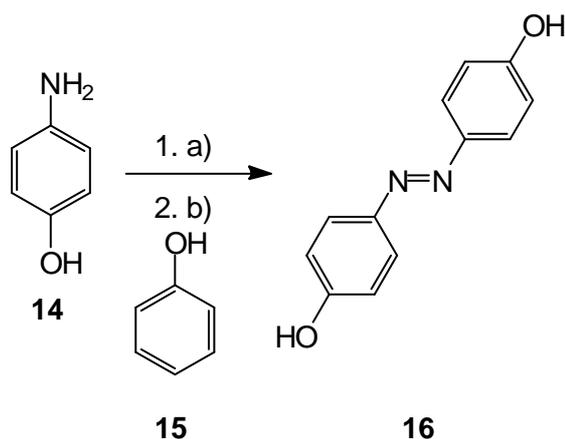


Abb. 3.4: Synthese des Dihydroxyazobenzol **16** über die klassische Variante der Azokupplung: a) Diazotierung; b) elektrophile Aromatensubstitution.

3.1.2 Einfache Azobenzole

Die Synthesen der einfachen Azobenzole **12** und **13** erfolgten in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[40] oxidativ aus den entsprechenden Anilinderivaten. Der 4-Aminobenzooesäuremethylester (**11**) wurde hierfür zunächst durch eine Reduktion aus der entsprechenden Nitroverbindung **10** dargestellt (siehe Abb. 3.5).

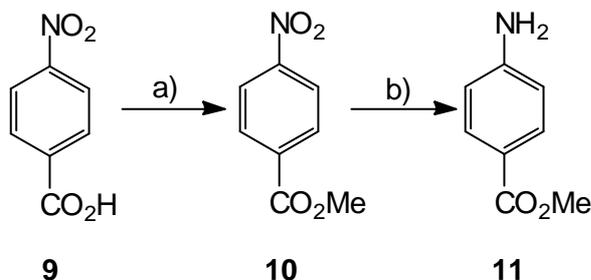


Abb. 3.5: Synthese des Anilinderivats **11**: a) MeOH, konz. H₂SO₄, 18 h, Rückfluss, 97 %; b) SnCl₂·H₂O, EtOH, 30 min, 70 °C, 83 %.

Für die Reduktion wurde zunächst 4-Nitrobenzooesäure (**9**) als Methylester **10** geschützt. Anschließend erfolgte die Reduktion mit Zinn(II)chlorid-Dihydrat. Im zweiten Syntheseschritt konnte die in der Literatur^[41] für den Ethylester beschriebene Ausbeute von 97 % mit den erhaltenen 83 % für den Methylester **11** fast erreicht werden. Der als Produkt erhaltene 4-Aminobenzooesäuremethylester (**11**) konnte nun in der symmetrischen Azokupplung eingesetzt werden (siehe Abb. 3.6). Die symmetrische Azokupplung erfolgte unter Katalyse von Kupfer(II), welches in situ aus dem eingesetzten Kupfer(I)chlorid und Pyridin durch Zusatz von Luftsauerstoff gebildet wird.^[21]

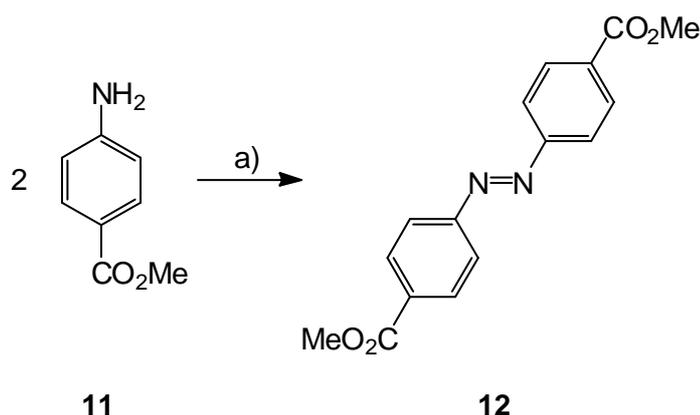


Abb. 3.6: Symmetrische Azokupplung zum 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)azobenzol (**12**): a) CuCl, Pyridin, Druckluft, 18 h, Raumtemp., 18 %.

Das Produkt **12** konnte hierbei allerdings nur in 18 % Ausbeute erhalten werden, was wohl durch die unzureichende Aktivierung der Aminogruppe erklärt werden kann.

Um für weitere Funktionalisierungen zugänglich zu werden, ist es notwendig, die Methylester-Schutzgruppe zu entfernen. Die Entschützung konnte in Methanol mit Natriumhydroxid als Base und anschließender saurer, wässriger Aufarbeitung in guter Ausbeute von 79 % realisiert werden (siehe Abb. 3.7).

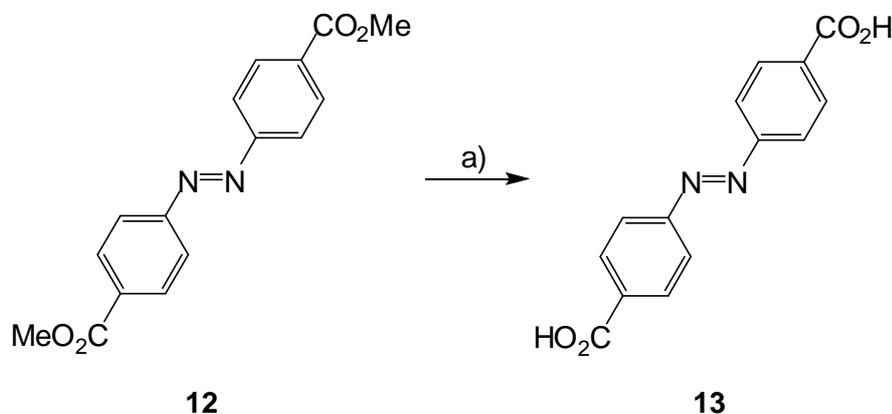


Abb. 3.7: Entschützung des 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)azobenzols (**12**) zur freien Carbonsäure **13**: a) 1. NaOH, MeOH, 75 °C, 20 h; 2. H₂O/H⁺, 79 %.

Aufgrund der geringen Ausbeute bei der Azokupplung bietet sich hier die direkte Synthese des Azobenzols **13** mit den freien Säuregruppen an. Diese Synthese erfolgte in Analogie zu einer Literaturvorschrift^[42] reduktiv aus 4-Nitrobenzoesäure (**9**) (siehe Abb. 3.8).

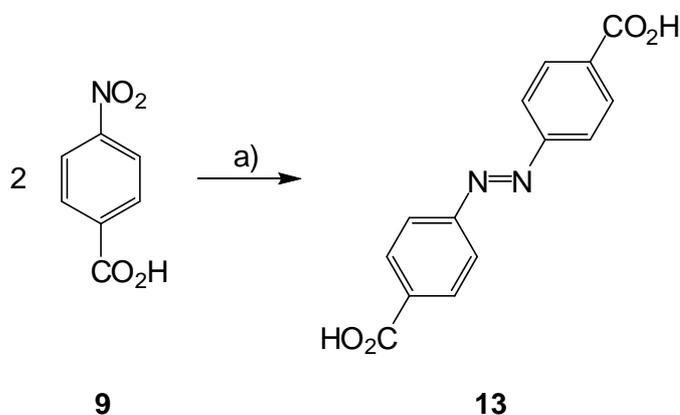


Abb. 3.8: Reduktive Azokupplung zum 4,4'-Bis(hydroxycarbonyl)azobenzol (**13**): a) D-(+)-Glucose, NaOH, H₂O, 70 °C, danach Druckluft, 5 h, Raumtemp., 82 %.

Die in der Literatur^[42] angegebene Ausbeute von 76 % konnte hierbei auf 82 % verbessert werden. Ein Nachteil des Azobenzols **13** ohne die Methylester-Schutzgruppen ist allerdings die im Vergleich zum geschützten Azobenzol **12** wesentlich schlechtere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Diese schlechte Löslichkeit stellte sich vor allem bei der späteren Untersuchung der *trans/cis*-Isomerisierung als störend heraus.

Um eine weitere Umsetzung der einfachen Azobenzole zu größeren Strukturen zu ermöglichen, bieten sich C-C-Verknüpfungsreaktionen an. Eine Reaktion dieser Art ist die Sonogashira-Reaktion.^[43] Hierbei wird ein Alkin mit einem Arylhalogenid unter Palladium-Katalyse verknüpft. Werden nun einfache halogenierte Azobenzole wie **4a** oder **4b** (Synthese siehe Kap. 3.2.1) mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) in einer Sonogashira-Reaktion umgesetzt, so werden Grundbausteine erhalten, die in einer weiteren Sonogashira-Reaktion mit einer Vielzahl unterschiedlich substituierter Arylhalogenide umgesetzt werden können. Die Synthese zu diesen Grundbausteinen erfolgte ausgehend von 4,4'-Diiodazobenzol (**4a**) und 4,4'-Diiod-3,3'-dimethylazobenzol (**4b**) und liefert nach Umsetzung mit TMSA die entsprechenden Alkinazobenzole **5** und **6** in guten Ausbeuten von 92 % bzw. 89 %. Bei der Synthese zum Alkinazobenzol **5** konnte die Literatúrausbeute^[44] von 64 % durch den Einsatz eines anderen Katalysators ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ statt $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) deutlich übertroffen werden, obwohl die Reaktionsdauer sogar von 7 h auf nur noch 3 h reduziert wurde. Auch die anschließende Entschützung der TMS-geschützten Alkinazobenzole **5** und **6** zu den freien Alkinen **7** und **8** gelang problemlos (siehe Abb. 3.9).

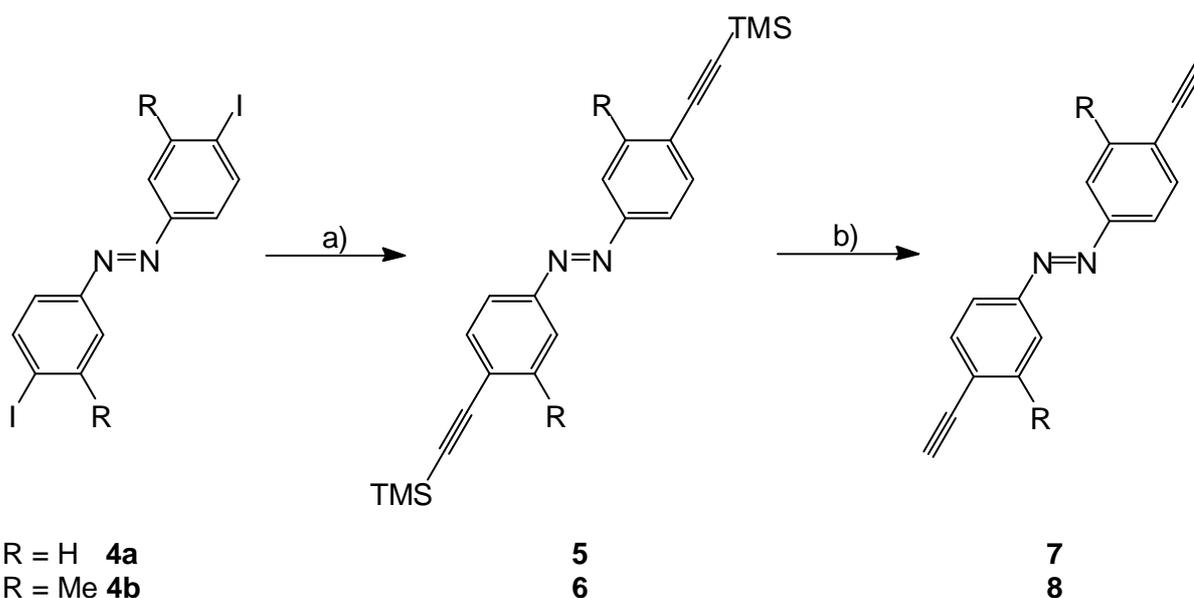


Abb. 3.9: Sonogashira-Reaktion und anschließende Entschützung zu den Alkinazobenzolen **7** und **8**: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , TMSA, NEt_3 , THF, 3 h, 40 °C, 92 % (**5**) bzw. 89 % (**6**); b) NaOH, EtOH, 1 h bzw. 24 h, Raumtemp., 56 % (**7**) bzw. 52 % (**8**).

Bei der Entschützung stellte sich heraus, dass die Ausbeute nicht mit der Reaktionszeit korreliert. Eine Verlängerung der Reaktionszeit zeigte keine Steigerung der Ausbeuten der freien Alkine **7** und **8**. Auch die Literatúrausbeute^[44] des freien Alkinazobenzols **7** von 85 % konnte auf diese Weise nicht erreicht werden.

Eine weitere Methode, um einfache Azobenzole herzustellen, ist die Azokupplung über das Diazoniumion. Hierbei handelt es sich um eine elektrophile Substitution am Aromaten. Diese Synthese ist nicht so breit anzuwenden wie die anfangs beschriebene oxidative Kupferkatalysierte Azokupplung, da sie auf bestimmte reaktive Edukte beschränkt ist. Das Diazoniumion ist kein besonders elektrophiles Reagenz, daher reagiert es nur mit sehr elektronenreichen Aromaten. Diese Azokupplung ist daher im Wesentlichen nur bei Phenolen und aromatischen Aminen möglich.^[39] Angewendet wurde diese Reaktion bei der Synthese von 4,4'-Dihydroxyazobenzol (**16**) (siehe Abb. 3.10). Hierbei wurde zunächst 4-Aminophenol (**14**) mit Natriumnitrit zum Diazoniumsalz **17** umgesetzt und anschließend erfolgte unter Zugabe von Phenol (**15**) die Azokupplung zum Azobenzol **16**. Dieses wurde mit einer Ausbeute von 72 % erhalten, wobei die Literatúrausbeute^[45] von 56 % übertroffen werden konnte. Ein Grund hierfür könnte der Verzicht auf Methanol als zusätzliches Lösungsmittel sein, wodurch das Produkt am Ende der Reaktion vollständiger aus der wässrigen Phase ausgefällt werden konnte.

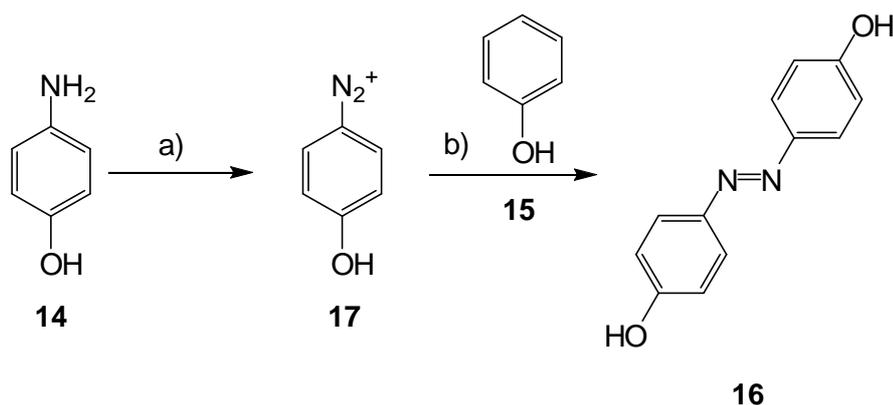


Abb. 3.10: Synthese von 4,4'-Dihydroxyazobenzol (**16**) über das Diazoniumsalz **17**: a) NaNO₂, konz. HCl, H₂O, 20 min, 0 °C; b) NaOH, H₂O, 20 min, Raumtemp., 72 %.

Ausgehend vom Hydroxyazobenzol **16** ist eine weitere Funktionalisierung möglich. So kann, wie nachfolgend gezeigt, beispielsweise über eine DCC-Kupplung der Ester **19** gebildet werden (siehe Abb. 3.11). Er trägt endständige Alkine, über welche es möglich wäre, eine 1,3-dipolare Cycloaddition („Click“-Reaktion) mit einem Azid durchzuführen, um die photoschaltbare Azoeinheit in oder an anderen Molekülen zu fixieren. Eine Probe des Moleküls **19** wurde bereits an die Arbeitsgruppe von WÖLL geschickt.^[46] Hier sollen erste Versuche unternommen werden, die photoschaltbare Einheit **19** in den von WÖLL entwickelten SURMOFs bzw. SURGELs zu verankern.^[47,48]

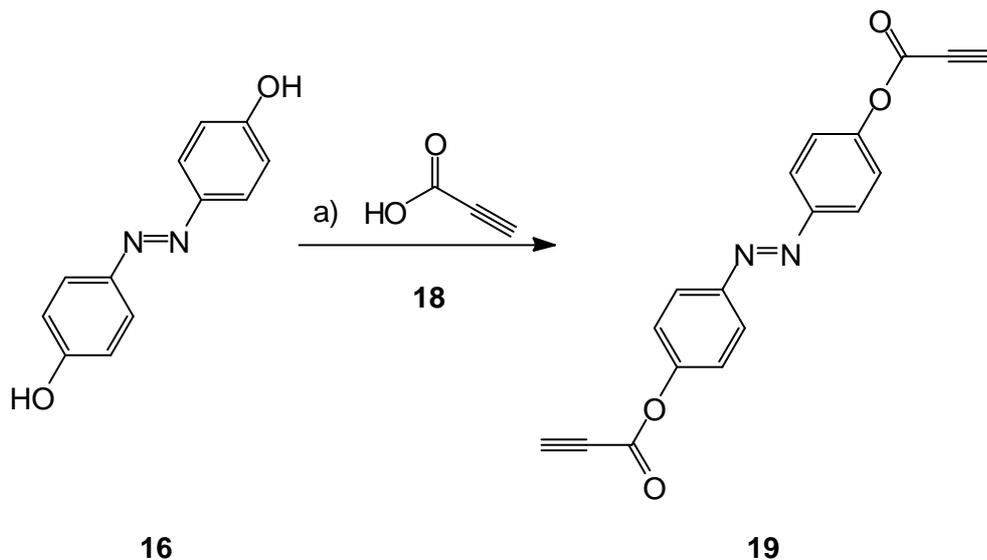


Abb. 3.11: DCC-Kupplung zum 4,4'-Bis(propinoyloxy)azobenzol (**19**): a) DCC, DMAP, Aceton, 15 min, Raumtemp., 4 %.

Die Ausbeute der DCC-Kupplung ist mit nur 4 % sehr gering. Ein Grund hierfür könnte die schlechte Löslichkeit des Edukts **16** sein. Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurde das Lösungsmittel der Reaktion von dem in der Literatur^[49] verwendeten Chloroform zu Aceton geändert, dieses könnte die Reaktivitäten beeinträchtigt haben.

3.1.3 Methylsubstituierte Azobenzole

Um eine Verbesserung bei der Löslichkeit der zum Teil schlecht löslichen Azobenzolderivate zu erreichen und vor allem um bei den verlängerten Azobiphenylen und Azoterphenylen eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erzielen, wurden Methylgruppen in *meta*-Position zur Azobindung eingeführt (siehe Kap. 3.2). Methylsubstituenten haben nur einen geringen sterischen Anspruch und sind weitgehend inert gegen weitere Reaktionsschritte. Wie sich zeigte, war die dadurch erhaltene Unsymmetrie groß genug, um zu einer verbesserten Löslichkeit der entsprechenden Azobenzole zu führen (siehe Kap. 3.2).

3.2 Symmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle

Wird die Azobenzoleinheit durch starre Gruppen verlängert, so führt dieses zu einer Vergrößerung der effektiven Längenänderung während der *trans/cis*-Isomerisierung. Für ein einfaches Azobenzol beträgt der Abstand zwischen den C-Atomen in *para*-Position für das *trans*-Isomer etwa 9.0 Å, im *cis*-Isomer verringert sich dieser Abstand auf etwa 5.5 Å.^[16] Die effektive Längenänderung beträgt somit etwa 3.5 Å (siehe Abb. 3.12).

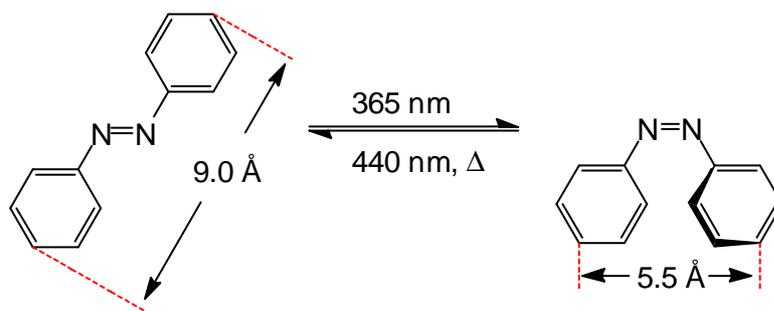


Abb. 3.12: *trans/cis*-Isomerisierung von Azobenzol und die daraus resultierende Abstandsänderung.

Für ein Azoterphenyl vergrößert sich die effektive Längenänderung um einen Faktor von etwa drei. Im *trans*-Isomer beträgt der Abstand zwischen den C-Atomen in *para*-Position etwa 26 Å. Im *cis*-Isomer hingegen verringert sich dieser Abstand um ganze 10 Å auf etwa 16 Å (siehe Abb. 3.13).

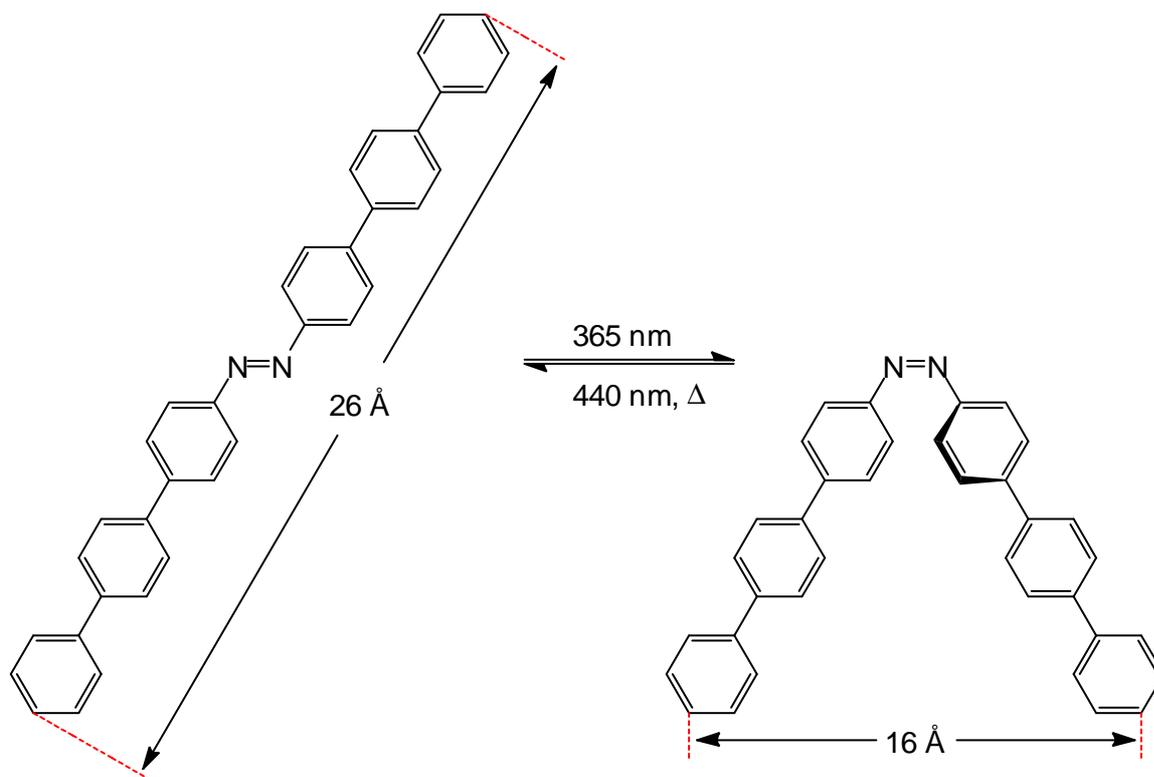


Abb. 3.13: *trans/cis*-Isomerisierung von Azoterphenyl und die daraus resultierende Abstandsänderung.

Bei Azobiphenylen und Azoterphenylen führt Belichtung und damit einhergehende *trans/cis*-Isomerisierung somit zu einer größeren strukturellen Änderung als in einfachen Azobenzolen. Diese größere effektive Längenänderung könnte für viele Anwendungsbereiche von großem Interesse sein.

Ein Problem der Verlängerung von Azobenzolen mit starren Substituenten besteht darin, dass die entstehenden Moleküle eine umso schlechtere Löslichkeit aufweisen, je länger sie werden. Abhilfe kann hierbei, wie bereits in Kap. 3.1.3 erwähnt, die Funktionalisierung der Azobenzole mit Methylgruppen schaffen (siehe hierzu auch Kap. 3.2.1). Zuerst wurde jedoch versucht, ein verlängertes Azobenzol **25** mit Hilfe von Ethylhexylsubstituenten als löslichkeitsfördernde Reste herzustellen. In einer ersten Synthesesequenz wurde hierfür der Baustein **24** mit dem löslichkeitsfördernden Substituenten über vier Synthesestufen aus 3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäure (**20**) hergestellt (siehe Abb. 3.14).

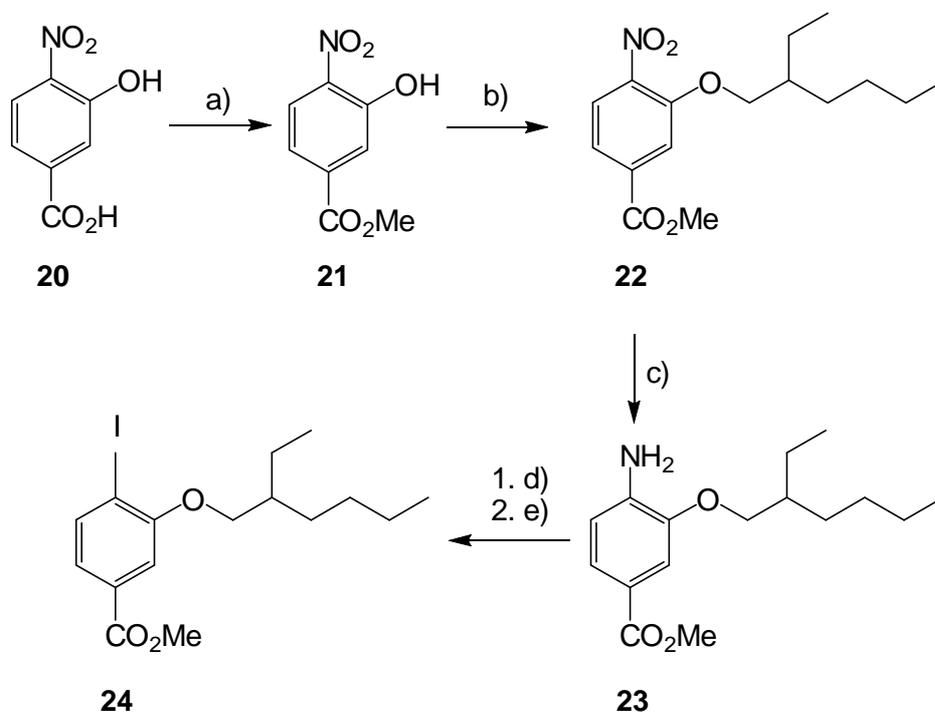


Abb. 3.14: Synthese zum Baustein **24** mit löslichkeitsförderndem Rest, welcher über eine Mitsunobu-Reaktion eingeführt wurde: a) konz. H_2SO_4 , MeOH, 24 h, Rückfluss, 99 %; b) 2-Ethylhexan-1-ol, PPh_3 , DIAD, THF, 2 h, Raumtemp., 99 %; c) $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, EtOH, 1 h, 70 °C, 67 %; d) NaNO_2 , HCl, Aceton, 2 h, 0 °C; e) KI, 15 min, 80 °C, 73 %.

Nach Schützung der Säuregruppe als Methylester wurde das Phenol **21** mit 99 % Ausbeute erhalten. Im weiteren Syntheseverlauf wurde es dann in einer Mitsunobu-Reaktion mit 2-Ethylhexan-1-ol umgesetzt. Auch diese Reaktion verlief mit einer sehr guten Ausbeute von 99 %. Die Nitrogruppe des daraus entstandenen Produkts **22** wurde im nächsten Schritt mit Zinn(II)chlorid-Dihydrat zum Amin **23** reduziert. Als letzter Schritt der Synthese folgte dann eine Sandmeyer-analoge Reaktion, in welcher das Amin **23** in den Iodbaustein **24** überführt

wurde, welcher nach diesem Syntheseschritt mit 73 % Ausbeute erhalten werden konnte. Der neue Baustein **24** mit dem löslichkeitsfördernden Ethylhexyl-Substituenten wurde dann in einer Sonogashira-Reaktion mit dem Alkinazobenzol **7** verknüpft (siehe Abb. 3.15). Das verlängerte Azobenzol **25** konnte mit einer Ausbeute von 45 % erhalten werden und wies auch eine gute Löslichkeit in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln auf.

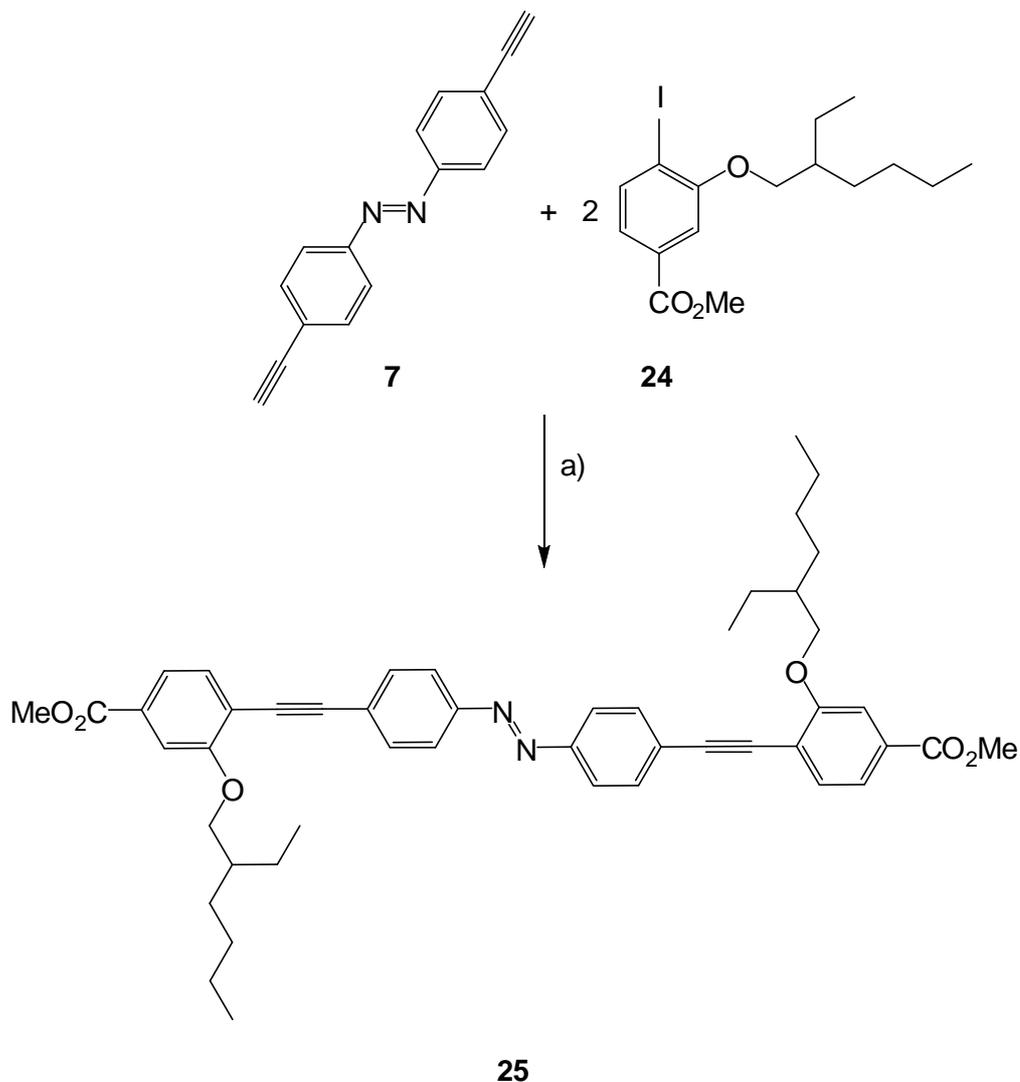


Abb. 3.15: Sonogashira-Reaktion zum verlängerten Azobenzol **25** mit löslichkeitsfördernden Substituenten:
 a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, NEt₃, THF, 3 h, 40 °C, 45 %.

Allerdings zeigten die Versuche zur *trans/cis*-Isomerisierung dieses Azobenzols **25** nicht die gewünschten Ergebnisse (siehe Kap. 5.1.2), sodass davon auszugehen ist, dass die sterisch anspruchsvollen Ethylhexyl-Substituenten die Isomerisierung stören. Aus diesem Grund wurde ein vergleichbares Azobenzol **28** synthetisiert, welches zur besseren Löslichkeit lediglich mit Methylgruppen in *meta*-Position zur Azobindung substituiert war.

Die Synthese erfolgte durch eine Sonogashira-Reaktion ausgehend vom Alkinazobenzol **8** und 4-Iodbenzoesäure (**26**), die als Methylester **27** eingesetzt wurde (siehe Abb. 3.16).

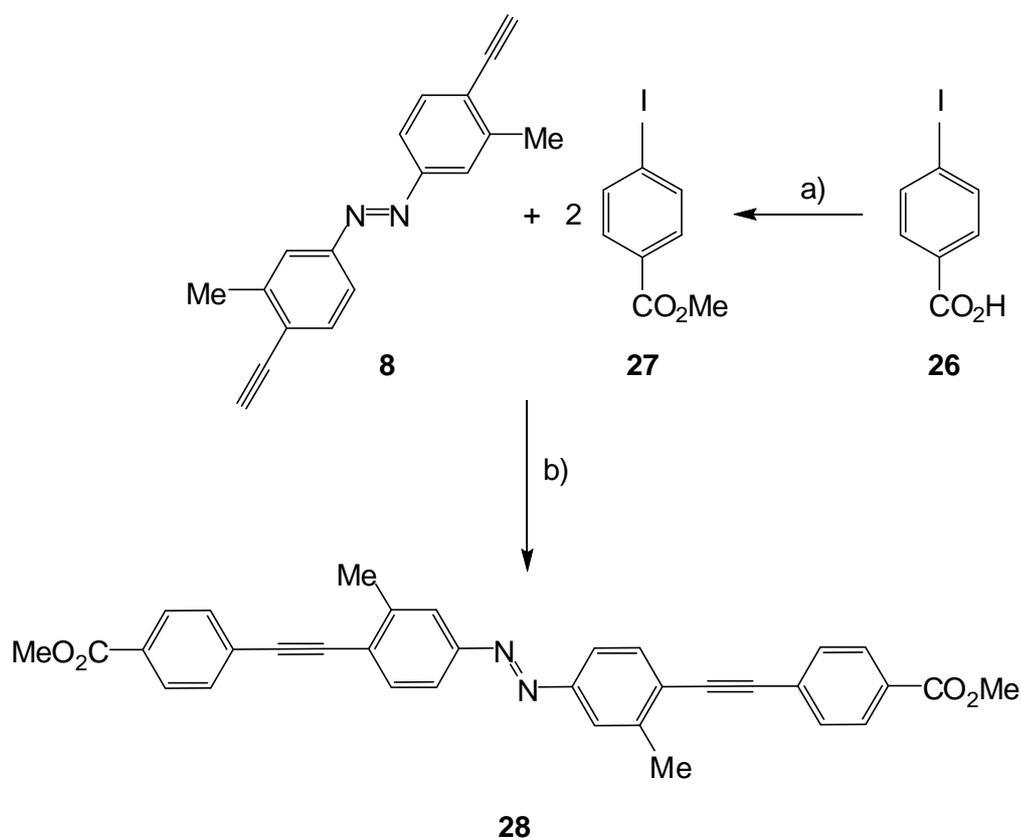


Abb. 3.16: Sonogashira-Reaktion zum verlängerten Azobenzol **28** mit löslichkeitsfördernden Methylgruppen: a) konz. H_2SO_4 , MeOH, 24 h, Rückfluss, 87 %; b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, NEt_3 , THF, 3 h, 40 °C, 43 %.

Als Produkt konnte das verlängerte Azobenzol **28** in einer Ausbeute von 43 % erhalten werden. Auch dieses Azobenzol **28** zeigte eine gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln, ohne dabei die bei der Isomerisierung störenden Ethylhexyl-Substituenten zu tragen.

Auch zwei weitere neue Azobenzole **30** und **32** zeigten nur eine schlechte bzw. keine Isomerisierung bei Belichtung. Bei diesen beiden Azobenzolen sind ebenfalls die Substituenten für dieses Verhalten verantwortlich. Bei dem Azobiphenyl **30**, welches Brommethyl-Substituenten in *meta*-Position zur Azogruppe trägt, könnten dabei sowohl sterische oder elektronische Gründe als auch Nebenreaktionen bei der Belichtung eine Rolle spielen. Synthetisiert wurde dieses Azobiphenyl **30** durch radikalische Bromierung ausgehend von 2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäuremethylester (**29**) (Synthese hierzu siehe Kap. 3.2.1) in 18 % Ausbeute (siehe Abb. 3.17).

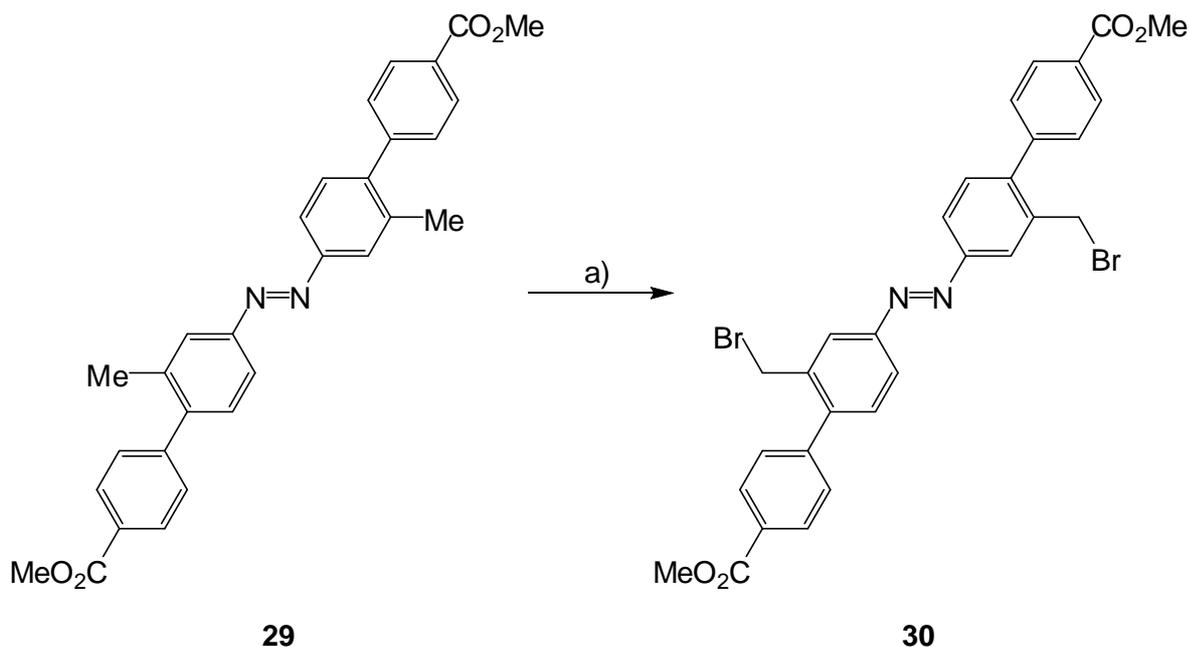


Abb. 3.17: Radikalische Bromierung zum Brommethyl-substituierten Azobenzol **30**: a) NBS, DBPO, CHCl_3 , 3 h, Rückfluss, 18 %.

Das Pyrenmethyl-substituierte Azobiphenyl **32** zeigte bei Belichtung eine *trans/cis*-Isomerisierung, allerdings ließ sich diese Isomerisierung in den UV/Vis-Spektren durch die Überlagerung mit den Absorptionsbanden des Pyrensubstituenten nur schlecht erkennen (mehr zur *trans/cis*-Isomerisierung in Kap. 5). Bei der Synthese des Pyrenmethyl-substituierten Azobiphenyls **32** wurde eine DCC-Kupplung genutzt. Hierbei wird der Diester **32** aus 1-Pyrenmethanol und der Dicarbonsäure **31** (Synthese hierzu siehe Kap. 3.2.1) gebildet. In der Literatur^[50] werden für eine vergleichbare doppelte DCC-Kupplungsreaktion mit Azobenzolen Ausbeuten zwischen 40-50 % angegeben. Die bei dieser Reaktion erhaltene Ausbeute lag hingegen nur bei 8 % (siehe Abb. 3.18). Ein Grund hierfür könnte der große sterische Anspruch der Pyrenmethyl-Substituenten oder aber die geringe Löslichkeit des Edukts **31** in dem verwendeten Lösungsmittel sein.

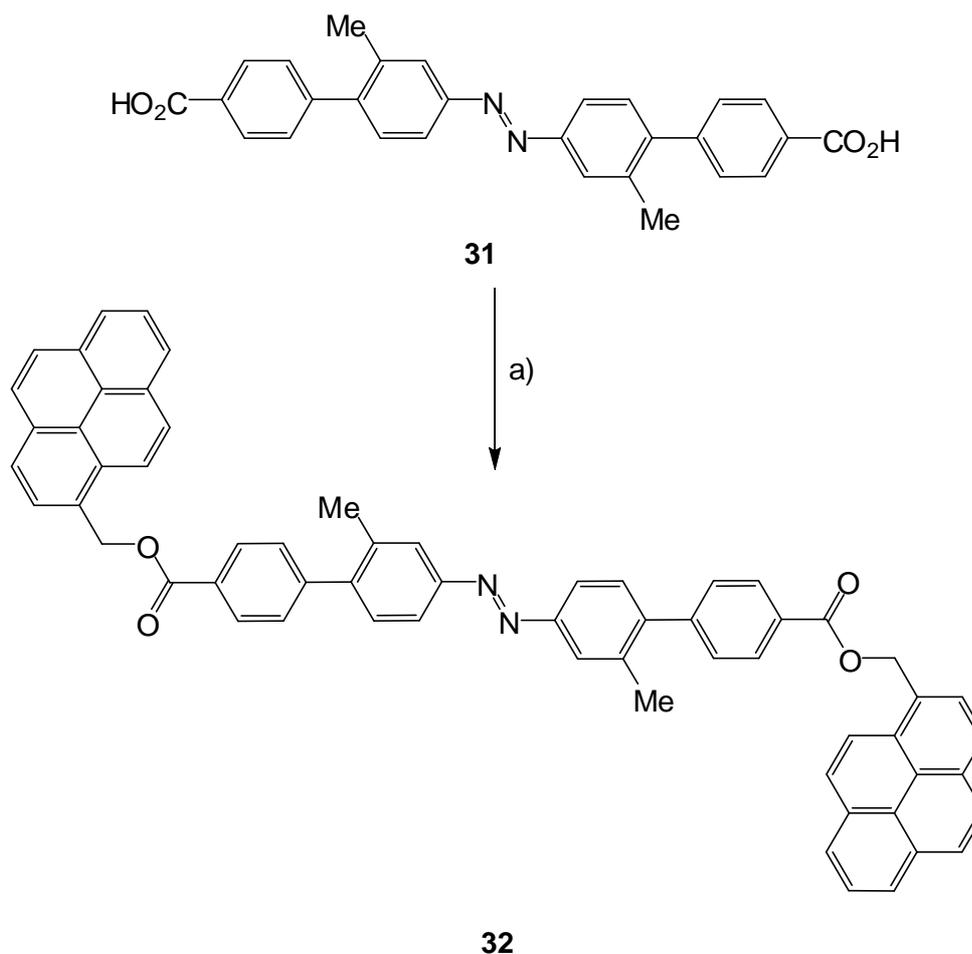


Abb. 3.18: DCC-Kupplung zum Pyrenylmethylester **32**: a) 1-Pyrenmethanol, DCC, DMAP, CH₂Cl₂, 24 h, Raumtemp., 8 %.

Funktionelle Gruppen spielen nicht nur bei der *trans/cis*-Isomerisierung eine große Rolle, sie haben zusätzlich auch noch einen großen Einfluss auf die Löslichkeit der Verbindung. So zeigte sich, dass 4'',4''''-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl (**34**) mit Methylgruppen in *para*-Position säulenchromatographisch mit Dichlormethan gereinigt werden konnte und auch NMR-Messungen waren in deuteriertem Chloroform problemlos möglich. Wurden die Methylgruppen jedoch gegen Aldehydgruppen ausgetauscht, wie bei 4,4'-Azobiphenyl-4'',4''''-dicarbaldehyd (**36**), war das Produkt kaum noch löslich. Es konnte nur ein ¹H-NMR in deuteriertem Dimethylsulfoxid erhalten werden, die Messung eines ¹³C-NMR war aufgrund der geringen Konzentration in dem entsprechenden Lösungsmittel bereits nicht mehr möglich. Auch bei der entsprechenden bromierten Verbindung **38** war die Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gering. Das Produkt fiel bereits während der Synthese als Feststoff aus und konnte aus der Reaktionsmischung abfiltriert werden. Die Synthese der drei Azobiphenyle **34**, **36** und **38** erfolgte jeweils durch Suzuki-Kupplung, allerdings mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (siehe Abb. 3.19).

Ausgegangen wurde hierbei jeweils vom 4,4'-Diodazobenzol (**4a**), welches mit den entsprechenden Boronsäuren **33**, **35** und **37** in einer doppelten Suzuki-Kupplung umgesetzt wurde.

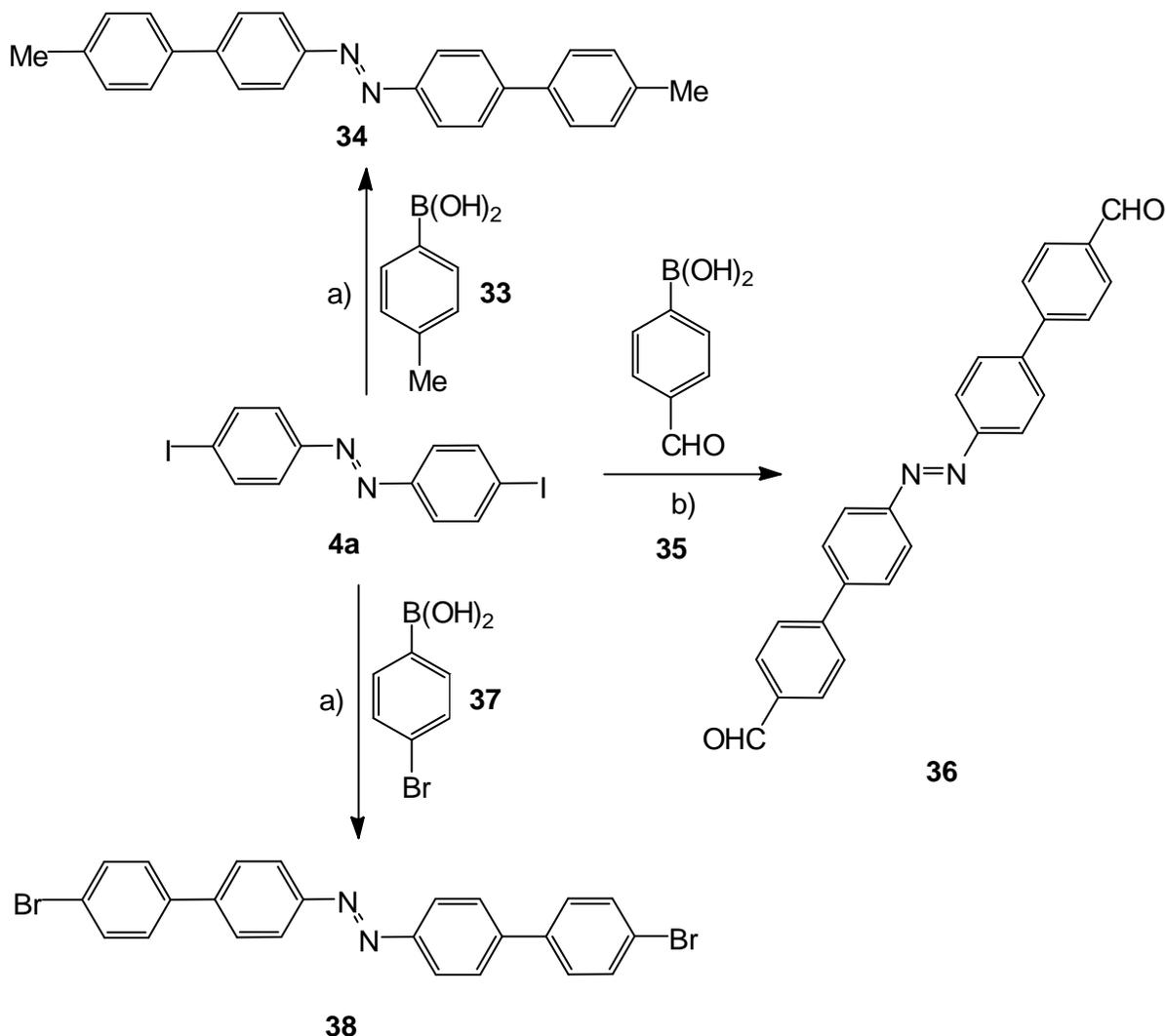


Abb. 3.19: Synthese der Azobiphenyle **34**, **36** und **38** über zwei unterschiedliche Varianten der Suzuki-Kupplung: a) Pd(PPh₃)₄, CsF, THF, 30-60 h, Rückfluss, 6 % (**34**) bzw. 52 % (**38**); b) Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, DMF, Toluol, H₂O, 6 h, Rückfluss, 17 %.

Nach Syntheseweg a) wurden die Azobiphenyle **34** und **38** in Ausbeuten von 6 % beziehungsweise 52 % erhalten. Bei dieser Variante der Suzuki-Kupplung wurde Cäsiumfluorid als Base verwendet. Der Vorteil hierbei liegt in der hohen Affinität der Fluoridionen zu Bor und in der trotzdem nur schwachen Basizität.^[51] Diese Variante eignet sich daher vor allem für sterisch anspruchsvolle Verbindungen.^[52] Als Lösungsmittel wurde in diesen Reaktionen nur THF verwendet, da Cäsiumfluorid in organischen Lösungsmitteln relativ gut löslich ist. In der Literatur^[53] wird diese Variante der Suzuki-Kupplung zum Aufbau größerer Strukturen, wie z. B. Terphenyle und Quartärphenyle, beschrieben.

Da Cäsiumfluorid nur eine schwache Base ist, die in einigen Fällen vermutlich nicht ausreicht, um eine angemessene Reaktivität der Boronsäure zu bewirken, finden sich in der Literatur noch eine Vielzahl weiterer Reaktionsbedingungen.^[54] Bei der Synthese von 4,4'-Azobiphenyl-4'',4''''-dicarbaldehyd (**36**) nach Syntheseweg b) wurde als Base nicht Cäsiumfluorid, sondern Natriumhydrogencarbonat verwendet. Dadurch wurde in dieser Variante auch ein Wechsel des Lösungsmittels notwendig, da Natriumhydrogencarbonat nur schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Reaktion wird in diesem Fall in einer Mischung aus *N,N*-Dimethylformamid, Toluol und demineralisiertem Wasser durchgeführt, wodurch sich eine zweiphasige Reaktionsmischung ergibt. Diese Reaktion wurde bereits zur Suzuki-Kupplung an Azobenzolen angewendet, wobei sich eine hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen zeigte.^[55] Auch in der eigenen Diplomarbeit konnte diese Variante der Suzuki-Kupplung bereits zur erfolgreichen Synthese von Azobiphenylen eingesetzt werden.^[34] Die geringe Ausbeute von nur 17 % bei dieser Reaktion begründet sich damit, dass die erhaltene Verbindung **36** nicht das Ziel der Synthese darstellte. Bei der Verbindung handelt es sich lediglich um das Nebenprodukt, welches bei der Synthese des unsymmetrischen Azobiphenyls **56** (siehe Kap. 3.3.2) mit lediglich 1.1 Äquivalent der entsprechenden Boronsäure erhalten wurde. Um die Ausbeute an symmetrischem Azobiphenyl **36** zu steigern, wäre es notwendig, einen mindestens doppelten Überschuss der entsprechenden Boronsäure einzusetzen.

Ein weiteres Molekül, welches lediglich als Nebenprodukt bei der Synthese der entsprechenden unsymmetrischen Verbindung **41** erhalten wurde (siehe Kap. 3.3), ist das Dihydroxyazobiphenyl **40**. Auch bei der Synthese zu diesem Produkt wurde die Variante der Suzuki-Kupplung mit Natriumhydrogencarbonat als Base angewendet. Die Synthese erfolgte in diesem Fall ausgehend vom methylsubstituierten Dibromazobenzol **3b** und der Hydroxyphenylboronsäure (**39**) (siehe Abb. 3.20). Das Produkt konnte in 4 % Ausbeute als Nebenprodukt bei der Reaktion erhalten werden.

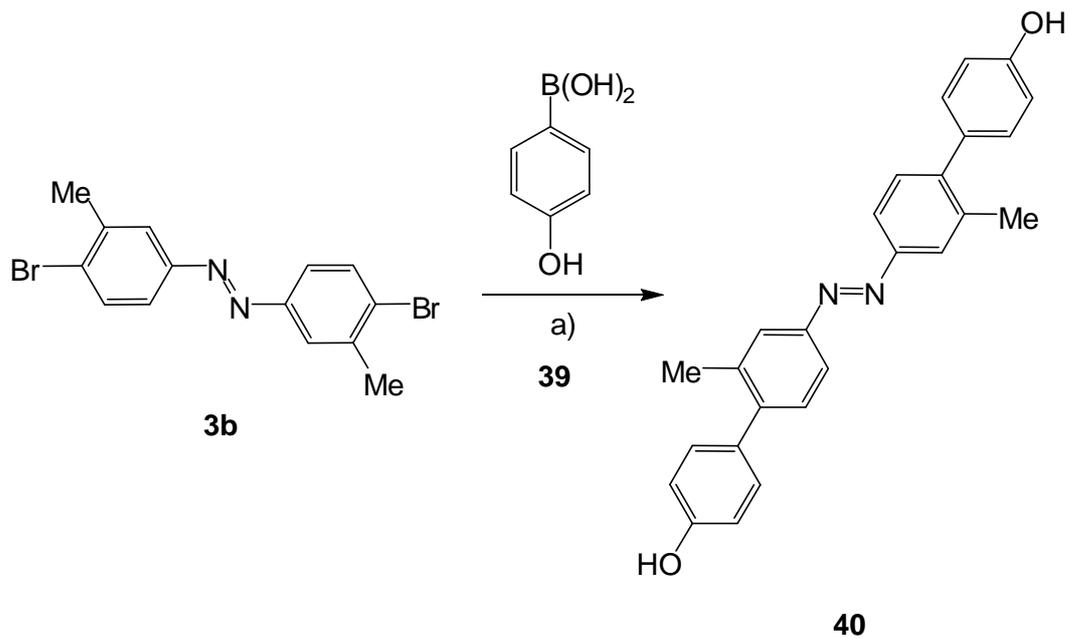


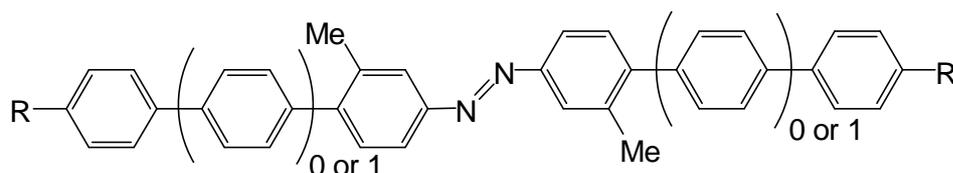
Abb. 3.20: Suzuki-Kupplung zum symmetrischen Dihydroxyazobiphenyl **40**: a) Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, DMF, Toluol, H₂O, 6 h, Rückfluss, 4 %.

Neben den hier beschriebenen symmetrischen Azobiphenylen konnten noch weitere symmetrische Azobiphenyle in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die entsprechenden Synthesen konnten bereits veröffentlicht werden und sind in der nachfolgenden Publikation beschrieben.

3.2.1 Synthesis of Functionalized Azobiphenyls and Azoterphenyls with Improved Solubilities for Switching Applications

I. Köhl, U. Lüning, *Synthesis* **2014**, 46, 2376-2382. DOI: 10.1055/s-0033-1339028

Ausgehend von halogenierten Azobenzolen konnten neun neue Azobenzole hergestellt werden. Hierbei handelt es sich vor allem um Azobiphenyle, aber auch Azoterphenyle konnten synthetisiert werden. Um die Löslichkeit der ansonsten weitgehend unlöslichen Azobiphenyle und Azoterphenyle zu verbessern, wurden Methylgruppen in *meta*-Position zur Azobindung eingeführt.



Einfache Azobenzole wurden aus den entsprechenden Anilinderivaten durch eine Kupferkatalysierte oxidative Azokupplung hergestellt. Die Synthese der verlängerten Azobenzole erfolgte durch eine Abfolge von Suzuki-Miyaura-Kupplungsreaktionen.

Alle hierbei erhaltenen Verbindungen wurden auf ihre *trans/cis*-Isomerisierung mit Hilfe von UV/Vis- und NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass die zur Verbesserung der Löslichkeit eingeführten Methylgruppen keinen negativen Einfluss auf das Schaltverhalten hatten. Alle untersuchten Verbindungen zeigten bei Belichtung mit 365 nm gute Ausbeuten an *cis*-Isomer. Die Halbwertszeiten der *cis*-Isomere der methylsubstituierten Verbindungen waren mit denen der unsubstituierten Azobenzole vergleichbar.

Reprinted by permission from Georg Thieme Verlag KG, © Georg Thieme Verlag 2014.

Synthesis of Functionalized Azobiphenyls and Azoterphenyls with Improved Solubilities for Switching Applications

Isabel Köhl, Ulrich Lüning*

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany
 Fax +49(431)8801558; E-mail: luening@oc.uni-kiel.de

Received: 09.01.2014; Accepted after revision: 07.04.2014

Abstract: Nine new azo compounds, in particular azobiphenyls and azoterphenyls, have been synthesized and their photochemical switching has been investigated. 4,4'-Dihalogenated azobenzenes were generated by oxidative copper-mediated coupling of respective anilines followed by Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. The elongated azobenzenes carry functional groups at the terminal 4-positions and additional methyl substituents at the central benzene rings. While the introduction of two methyl groups improved the solubility of the resulting azo compounds considerably, the introduction of four methyl groups was less successful with respect to solubility. Differences were also found in the photochemical behavior for the dimethyl and the tetramethyl derivatives.

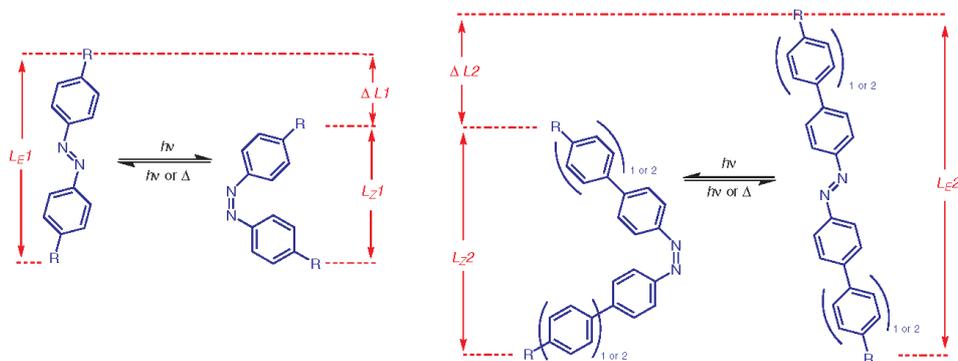
Key words: azo compounds, cross-coupling, isomerization, photochemistry, switching

Controlled mechanical motion is not only central to technology in the macroscopic world but also a crucial part of biological systems on the molecular scale. Consequently, controlled molecular motion and molecular switches have come into the focus of research at the turn of the millennium.¹ Numerous stimuli are imaginable: chemical input such as pH changes, redox potential, or light. The charm of the latter lies in its easy handling and the contact-free interaction with the system to be switched.

Already in 1937, the reversible switching of azobenzene by light was described by Hartley,² and azobenzene derivatives have become the work horse of switching by light and resulting mechanical work,^{3,4} for instance, the switching in a polymer film which leads to a macroscopic deformation of the film.^{5,6}

Azobenzenes can be switched from the thermodynamically stable *E*-form to the *Z*-form upon irradiation with UV-light (ca. 365 nm). The thermodynamically less stable *Z*-form can isomerize back to the more stable *E*-form either thermally or upon irradiation with visible light (ca. 440 nm). During this process, the distance between the terminal positions of an azobenzene is reduced by ca. 0.35 nm. Scheme 1 shows that introduction of additional benzene rings, that is, the use of azobiphenyl compounds instead of the parent azobenzene derivatives, leads to a larger difference of the distance between the terminal positions in the *E*- and *Z*-isomers.

In order to exploit the length change upon irradiation, the terminal positions of an azo compound must carry reactive functional groups in order to connect the switch with the rest of the molecular machine. Often, carboxylic acids are used, and consequently the most simple elongated azo compound is azobiphenyl-4'',4'''-dicarboxylic acid.⁷ Unfortunately, this molecule is only scarcely soluble in most



Scheme 1 Upon irradiation, *E*-azo compounds are isomerized into their respective *Z*-isomers. The length change ΔL ($\Delta L_E - \Delta L_Z$) increases with each incorporated aromatic ring from $\Delta L1 =$ ca. 0.35 nm for azobenzene to $\Delta L2 =$ ca. 1 nm for azoterphenyl.

SYNTHESIS 2014, 46, 2376–2382

Advanced online publication: 22.05.2014

DOI: 10.1055/s-0033-1339028; Art ID: ss-2014-t0023-op

© Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

solvents. It is highly probable that related azoterphenyls are even less soluble. However, solubilities of azobiphenyls can be enhanced by substitution of the aryl rings. Thus, tetramethoxy-substituted azobiphenyl derivatives have been described⁸ and also methyl groups have been introduced.⁹

For the synthesis of more soluble elongated azo compounds or even azoterphenyl derivatives, we have introduced methyl groups in different numbers and positions into azobiphenyl and azoterphenyl derivatives.

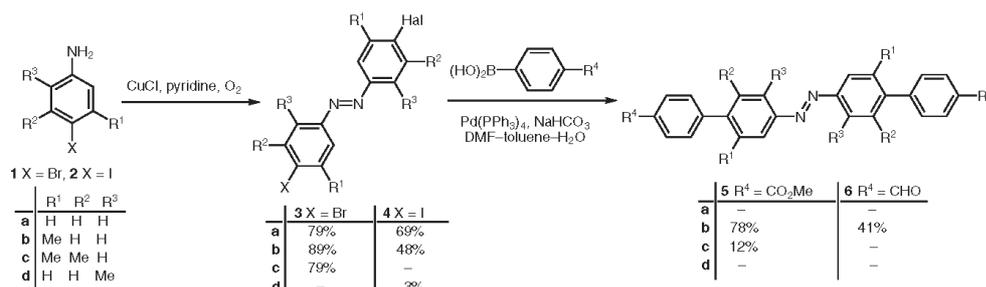
Syntheses of azobenzenes were carried out using the oxidative copper-catalyzed dimerization of anilines.¹⁰ Starting from halogenated anilines **1** or **2**, respective bromo- or iodoazobenzenes **3** and **4** could be obtained in moderate to good yields for all cases in which methyl groups did not occupy a position *ortho* to the amino group (**d**) (Scheme 2).

The 4,4'-dihalogenated azobenzenes **3b** and **3c** were then elongated by Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions with phenylboronic acid derivatives yielding methylated azobiphenyls **5** and **6** with ester or aldehyde functionalities, respectively. Starting from 3,3'-dimethyl-4,4'-dibromoazobenzene (**3b**), azobiphenyldicarboxylate **5b** and azobiphenyldicarbaldehyde **6b** were obtained in 78 and 41% yield, respectively. Analogously, a respective te-

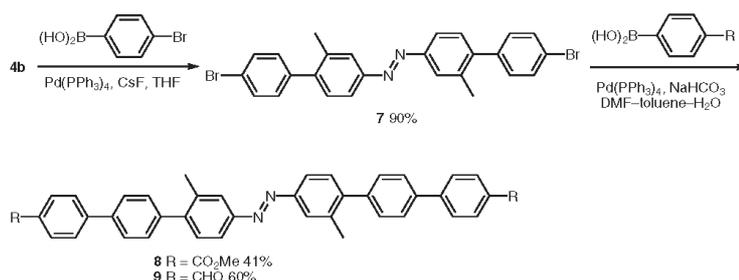
tramethyl azobiphenyldicarboxylate **5c** could be obtained from dibromide **3c** (Scheme 2).

Besides these azobiphenyls **5** and **6**, also azoterphenyls **8** and **9** were synthesized by Suzuki–Miyaura cross-couplings. First, the iodinated azobenzene **4b** was coupled with 4-bromophenylboronic acid to give dibromoazobiphenyl **7** in 90% yield. By a second cross coupling employing an ester- or an aldehyde-substituted boronic acid, azoterphenyls **8** and **9** were generated in 41 and 60% yield, respectively (Scheme 3).

All new halogenated azobiphenyls and azoterphenyls showed good solubilities in organic solvents. In comparison, the introduction of only two methyl groups and not four led to better solubility. The relative solubilities of **3b** with respect to **3c** or **5b** with respect to **5c** were 4:1 and 2.5:1, respectively, in CDCl₃ at room temperature. One reason for the improved solubility of the less substituted compounds can be their larger unsymmetry. By rotation along one bond between an azo nitrogen atom and an adjacent benzene ring, a 180° turn generates an identical conformer for tetramethylated compounds while such a rotation will produce a new conformer in the case of dimethyl derivatives. In total, there will be three times as many conformers in the dimethylated compounds, and accordingly the solubility will be increased due to a smaller concentration of each conformer. In addition, there is also



Scheme 2 Oxidative dimerization of anilines **1** and **2** to give halogenated azobenzenes **3a–c** and **4a,b** and **4d**. Suzuki–Miyaura cross-coupling of **3** and **4** with boronic acids yielded azobiphenyls **5b** and **5c** and **6b** with enhanced solubility.



Scheme 3 Employing Suzuki–Miyaura cross-couplings with two different boronic acid building blocks, the halogenated azobenzene **4b** was converted into the soluble azoterphenyls **8** and **9**.

a kinetic aspect: the (re)crystallization process is slowed down considerably because all molecules have to adopt a proper conformation first.

Next, the photochemistry of the new, elongated azo compounds **5–9** was investigated and compared to that of known^{11–14} and the yet unknown azobenzenes **3** and **4**. The *E,Z*-isomerization of these simpler model compounds **3a–c** and **4a, b** and **4d**, and of the longer azobiphenyls **5–7** and azoterphenyls **8** and **9** was investigated in solution using NMR and UV/Vis spectroscopy. For photochemical enrichment of one of the two stereoisomers, the wavelength of irradiation had to be selected carefully in order to avoid photochemical back isomerization.¹⁵ Preferred formation of *Z*-isomers was achieved by irradiation with light of 365 nm, since at this wavelength the *E*-isomer absorbs almost exclusively due to a very small extinction coefficient of the *Z*-isomer at this wavelength (Figure 1). The reverse isomerization (*Z* → *E*) was performed using light with a wavelength of 440 nm.

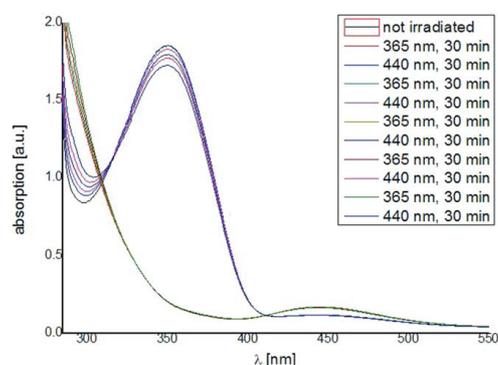


Figure 1 UV/Vis spectra of dimethyl 2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarboxylate (**5b**) in toluene upon repeated irradiations with light of 365 and 440 nm.

Exemplarily, Figure 1 shows the UV/Vis spectra of **5b** upon alternating irradiation with UV and visible light. Analogously, all other azobenzenes were irradiated with light of a wavelength of 365 nm for 30 minutes first. The formation of the *Z*-isomers could be followed in the spectra by significant decreases in the absorption of the π - π^* transition at about 350 nm and slight increases in the intensities of the n - π^* transitions at about 450 nm. In each case, the *E*-isomers could be restored by light-induced back isomerization upon irradiation at 440 nm. Due to the fact that the two isomers absorb at both wavelengths, both switching processes do not take place in 100% yield. However, also thermal isomerization generates the *E*-form if one waits long enough (for half lives, see Table 1). The isomerization was reversible for all investigated azobenzene derivatives.

Since *Z*- and *E*-isomers display two distinguishable sets of signals in the aromatic region of the proton NMR spectra, integrations of these resonances were used to determine the *E/Z*-isomer ratios.

As a typical example, Figure 2 shows the development of the signals in the aromatic region of azobiphenyl **6b** when irradiated at 365 nm for 30 minutes and then left unirradiated. The decrease in the intensity of the signals of the *Z*-isomer (red) with time (upper three spectra, from bottom to top) is clearly visible. Irradiation for 30 minutes also switched the other investigated azoarenes from *E* to *Z*. After the irradiation was stopped, the signals for the *E*-isomer increased again with time. Respective half-life times $t_{1/2}$ of thermal back isomerization were determined at 20 °C. For this purpose, the azoarenes were first irradiated with 365 nm for 30 minutes, then the decrease of the signals of the *Z*-isomers was recorded over a period of one to two days. Thermal back isomerization of azo compounds is reported to be a first order reaction.^{16,17} The amounts of *Z*-isomers after 30 minutes and their respective half-life times are summarized in Table 1 for all compounds.

Table 1 Irradiation of Azobenzene Derivatives^a

Azobenzene	<i>Z</i> -isomer (%) ^b	$t_{1/2}$ (h) ^c
3a	89	11 ^d
3b	97	7
3c	91 ^e	8
4a	84	5
4b	92	15
4d	88	11
5b	93	7
5c	87 ^e	3
6b	89	11 ^d
7	78	15
8	87	15
9	77	28 ^d

^a Percentage of *Z*-isomer after 30 min of irradiation and half-life time $t_{1/2}$ at 20 °C are listed.

^b For most compounds, a photostationary state was reached after 5–10 min.

^c Due to errors in integration, $t_{1/2}$ values are rounded.

^d In addition to the integration errors, deviations from linearity have also been observed. The total error is estimated to be 20–30%.

^e For yet unknown reasons, the *Z*-isomer is formed in nonreproducible quantities. The highest obtained percentages are shown.

The results of Table 1 show that high percentages of *Z*-isomers of the azo compounds **3–9** are obtained upon irradiation at 365 nm. The introduction of two methyl groups increased the amount of *Z*-isomers (**3a/3b**: 89:97%, **4a/4b**: 84:92%). But two more methyl groups, that is, four methyl groups in total (**4c**, **5c**), had an opposite effect.

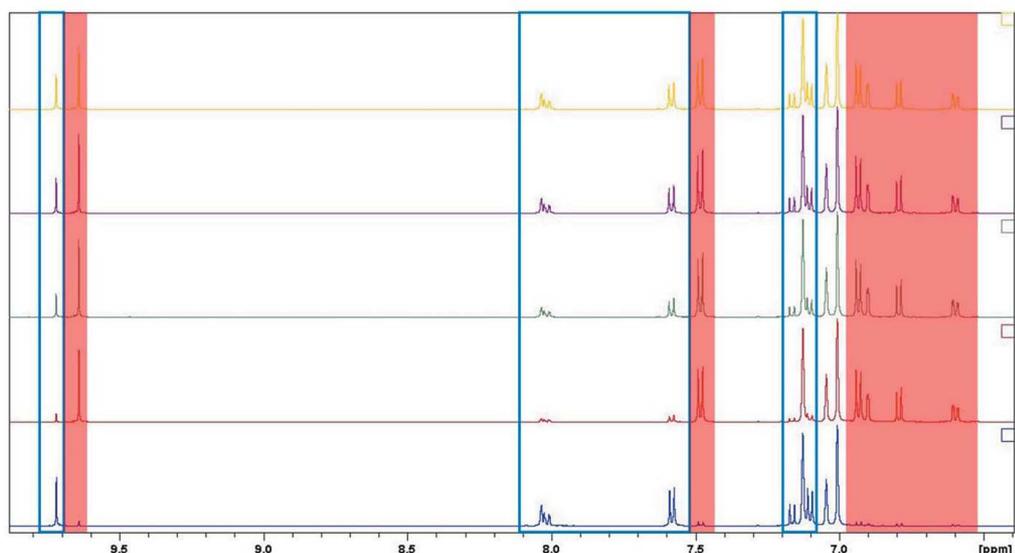
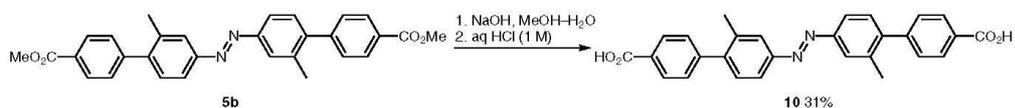


Figure 2 Aromatic region of proton NMR spectra of 2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4''',4''''-dicarbaldehyde (**6b**). The bottom spectrum shows the unexposed sample as reference. The signals are color-coded for *E* (blue box) and *Z* (red background). The second spectrum from the bottom shows the signals of the sample after irradiation with a wavelength of 365 nm in deuterated toluene for 30 min. The upper three spectra show a decrease of the intensities of the *Z* signals over time (from bottom to top).

High percentages of *Z*-isomers as found for the dimethyl compounds were never observed, in contrast, the values listed in Table 1 were difficult to reproduce, and only the highest observed are listed. The factors which cause the bad reproducibility of the *E/Z*-isomerizations of the tetramethyl derivatives are yet unknown. But when *Z*-tetramethyl-*meta*-methylazo compounds are compared to less methylated ones, a steric repulsion between the *meta*-methyl groups in the *Z*-isomers is obvious (Figure 3), which may destabilize the *Z*-form but will also lower the activation barrier of the isomerization.

In conclusion, we were able to synthesize eight new azoarenes that are soluble in most of the common organic solvents. Their solubilities are high enough to carry out NMR measurements in chloroform and even in toluene. Remarkably, even a certain solubility in cyclohexane was observed for some azobiphenyls and azoterphenyls.

For further experiments, the functional groups of the azobiphenyls and azoterphenyls can be used. For example, diester **5b** can be saponified with sodium hydroxide to give diacid **10** (Scheme 4). However, dicarboxylic acid **10** is not soluble enough in toluene to record NMR and UV/Vis



Scheme 4 Deprotection of the dimethylated azobiphenyl **5b** leads to azo compound **10** with free carboxylic acids.

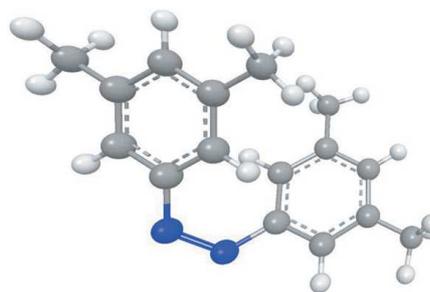


Figure 3 Visualization of the steric strain in (*Z*)-3,3',5,5',4'-tetramethylazobenzene. The *ortho*-protons and the *meta*-methyl groups both contribute to a repulsion, which may facilitate isomerization.

measurements comparable to the measurements discussed above. Nevertheless, diacid **10** is soluble in DMSO in a concentration which is high enough to carry out NMR measurements. This solubility will also allow the use of diacid **10** in subsequent reactions and measurements.

Unless otherwise noted, all commercially available compounds were used as provided without further purification. Solvents for chromatography were distilled prior to use. Column chromatography was performed using Merck silica gel 60 (particle size: 0.040–0.063 mm). NMR spectra were recorded on Bruker AC 200, ARX 300, DRX 500, or AV 600 instruments. Assignments are supported by COSY, HSQC, and HMBC. Even when obtained by DEPT, the type of ^{13}C signal is always listed as singlet, doublet, etc. All chemical shifts are given in parts per million and are referenced to TMS or to the residual proton or carbon signal of the solvent. EI/CI mass spectra were recorded with a Finnigan MAT 8200 or MAT 8230 spectrometer. MALDI mass spectra were recorded with a Bruker-Daltonics Biflex III instrument and Cl-CCA (4-chloro- α -cyanocinnamic acid) as matrix. High-resolution mass spectra were recorded in the EI mode with a Jeol Accu TOF GCV 4G instrument. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Paragon 1000/Perkin-Elmer Spectrum 100 fitted with an MKII Golden Gate™ Single Reflection ATR unit. Elemental analyses were carried out with a Euro EA 3000 Elemental Analyzer from Euro Vector.

Azocoupling Reaction: General Procedure

A mixture of CuCl (5 g, 50.5 mmol) and pyridine (50 mL) was stirred at r.t. for 30 min. The suspension was filtered and the halogenated aniline (1.5 equiv) was added to the green solution. Air was bubbled through the solution for 18 h. The residue was diluted with CH_2Cl_2 (200 mL) and aq 1 M HCl (100 mL). The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3×100 mL). The combined organic layers were washed with H_2O (100 mL), dried (MgSO_4), and concentrated. The crude product was recrystallized from EtOH.

4,4'-Dibromoazobenzene (3a)

Prepared from 4-bromoaniline (13.0 g, 75.8 mmol); yield: 10.2 g (29.9 mmol, 79%); orange solid; mp 206 °C (Lit.¹¹ mp 206.7–207.5 °C).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.79 (d, J = 8.7 Hz, 4 H, H-3,3', H-5,5'), 7.65 (d, J = 8.7 Hz, 4 H, H-2,2', H-6,6').

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 151.2 (s, C-1,1'), 132.4 (d, C-3,3', C-5,5'), 125.8 (s, C-4,4'), 124.4 (d, C-2,2', C-6,6').

4,4'-Dibromo-3,3'-dimethylazobenzene (3b)

Prepared from 4-bromo-3-methylaniline (6.00 g, 32.2 mmol); yield: 5.26 g (14.3 mmol, 89%); orange solid; mp 141 °C (Lit.¹² mp 141 °C).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.77 (s, 2 H, H-2,2'), 7.66 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.59 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H-6,6'), 2.49 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 151.5 (s, C-1,1'), 138.9 (s, C-3,3'), 133.1 (d, C-5,5'), 128.0 (s, C-4,4'), 124.9 (d, C-2,2'), 121.6 (d, C-6,6'), 23.0 (q, $2 \times \text{CH}_3$).

4,4'-Dibromo-3,3',5,5'-tetramethylazobenzene (3c)

Prepared from 4-bromo-3,5-dimethylaniline¹⁸ (1.00 g, 5.00 mmol); yield: 782 mg (1.98 mmol, 79%); orange solid; mp 187 °C (Lit.¹³ mp 185–188 °C).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.62 (s, 4 H, H-2,2', H-6,6'), 2.51 (s, 12 H, $4 \times \text{CH}_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 150.8 (s, C-1,1'), 139.3 (s, C-3,3', C-5,5'), 130.6 (s, C-4,4'), 122.1 (d, C-2,2', C-6,6'), 24.0 (q, $4 \times \text{CH}_3$).

4,4'-Diiodoazobenzene (4a)

Prepared from 4-iodoaniline (10.0 g, 45.7 mmol); yield: 6.86 g (15.8 mmol, 69%); orange-red solid; mp 242 °C (Lit.¹⁴ mp 232–240 °C).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.87 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-3,3', H-5,5'), 7.64 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-2,2', H-6,6').

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 151.8 (s, C-1,1'), 138.4 (d, C-3,3', C-5,5'), 124.5 (d, C-2,2', C-6,6'), 98.1 (s, C-4,4').

4,4'-Diiodo-3,3'-dimethylazobenzene (4b)

Prepared from 4-iodo-3-methylaniline (2.50 g, 10.7 mmol); yield: 1.19 g (2.58 mmol, 48%); orange solid; mp 135 °C.

IR (ATR): 1556, 1465, 1377, 1025, 889, 817 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.95 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.76 (s, 2 H, H-2,2'), 7.41 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, H-6,6'), 2.53 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 152.4 (s, C-1,1'), 142.6 (s, C-3,3'), 139.7 (d, C-5,5'), 123.8 (d, C-2,2'), 121.5 (d, C-6,6'), 104.7 (s, C-4,4'), 28.1 (q, $2 \times \text{CH}_3$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 462 (100, $[\text{M}]^+$), 217 (93).

Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{N}_2$ (462.1): C, 36.39; H, 2.62; N, 6.06. Found: C, 36.70; H, 2.70; N, 5.78.

4,4'-Diiodo-2,2'-dimethylazobenzene (4d)

Prepared from 4-iodo-2-methylaniline (2.50 g, 10.7 mmol); yield: 75.0 mg (162 μmol , 3%); brown solid; mp 154 °C.

IR (ATR): 1575, 1464, 1376, 1182, 858, 817 cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.72 (s, 2 H, H-3,3'), 7.59 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.32 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H-6,6'), 2.67 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 150.3 (s, C-1,1'), 140.2 (d, C-3,3'), 135.7 (d, C-5,5'), 135.1 (s, C-2,2'), 117.6 (d, C-6,6'), 97.9 (s, C-4,4'), 17.1 (q, $2 \times \text{CH}_3$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 462 (36, $[\text{M}]^+$), 217 (100).

Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{N}_2$ (462.1): C, 36.39; H, 2.62; N, 6.06. Found: C, 36.48; H, 2.69; N, 5.73.

Dimethyl 2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarboxylate (5b)

A solution of **3b** (2.00 g, 5.43 mmol), Pd(PPh₃)₄ (315 mg, 272 μmol , 5 mol%), 4-methoxycarbonylphenylboronic acid (3.91 g, 21.7 mmol), and NaHCO₃ (2.74 g, 32.6 mmol) in DMF (60 mL), toluene (45 mL), and H₂O (75 mL) was heated to reflux for 6 h. After cooling to r.t., the mixture was extracted with EtOAc (3×25 mL), the combined organic layers were dried (MgSO_4), and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography (silica gel, CH_2Cl_2); yield: 2.01 g (4.21 mmol, 78%); orange solid; mp >300 °C.

IR (ATR): 1717, 1606, 1578, 1516, 1283, 837, 826 cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.13 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-3'',3''', H-5'',5'''), 7.87 (s, 2 H, H-3,3'), 7.83 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.46 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-2'',2''', H-6'',6'''), 7.39 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H-6,6'), 3.96 (s, 6 H, $2 \times \text{OCH}_3$), 2.38 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (s, C=O), 152.2 (s, C-4,4'), 145.9 (s, C-1'',1'''), 143.6 (s, C-1,1'), 136.4 (s, C-2,2'), 130.5 (d, C-6,6'), 129.6 (d, C-2'',2''', C-6'',6'''), 129.2 (d, C-3'',3''', C-5'',5'''), 129.1 (s, C-4'',4'''), 124.8 (d, C-3,3'), 120.5 (d, C-5,5'), 52.2 (q, $2 \times \text{OCH}_3$), 20.6 (q, $2 \times \text{CH}_3$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 478 (50, $[\text{M}]^+$), 225 (100), 166 (41).

Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (478.5): C, 75.30; H, 5.48; N, 5.85. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 71.88; H, 5.30; N, 5.53. Found: C, 71.95; H, 5.21; N, 5.79.

Dimethyl 2,2',6,6'-Tetramethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarboxylate (5c)

A solution of **3c** (1.50 g, 3.78 mmol), Pd(PPh₃)₄ (219 mg, 189 μmol , 5 mol%), 4-methoxycarbonylphenylboronic acid (2.72 g, 15.1 mmol), and NaHCO₃ (1.91 g, 22.7 mmol) in DMF (30 mL), toluene (30 mL), and H₂O (60 mL) was heated to reflux for 6 h. After cooling to r.t., the mixture was extracted with EtOAc (3×25 mL), the

PAPER

Elongated Azoarenes 2381

combined organic layers were dried (MgSO_4), and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography (silica gel, CH_2Cl_2); yield: 221 mg (437 μmol , 12%); orange solid; mp >300 °C.

IR (ATR): 1717, 1609, 1559, 1480, 1094, 846, 826 cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 4 H, H-3''',3''', H-5''',5'''), 7.69 (s, 4 H, H-3,3', H-5,5'), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 4 H, H-2''',2''', H-6''',6'''), 3.97 (s, 6 H, 2 \times OCH_3), 2.12 (s, 6 H, 2 \times CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (s, C=O), 151.9 (s, C-4,4'), 145.5 (s, C-1''',1'''), 143.6 (s, C-1,1'), 136.8 (s, C-2,2', C-6,6'), 129.9 (d, C-2''',2''', C-6''',6'''), 129.2 (s, C-4'',4''), 129.0 (d, C-3''',3''', C-5''',5'''), 121.8 (d, C-3,3', C-5,5'), 52.2 (q, 2 \times OCH_3), 20.9 (q, 2 \times CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 506 (38, $[\text{M}]^+$), 239 (100), 180 (20).

Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ (506.6): C, 75.87; H, 5.97; N, 5.53. Found: C, 74.46; H, 5.99; N, 5.21.

2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4''',4''''-dicarbaldehyde (6b)

A solution of **3b** (2.00 g, 5.43 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (315 mg, 272 μmol , 5 mol%), 4-formylphenylboronic acid (3.36 g, 21.7 mmol), and NaHCO_3 (2.74 g, 32.6 mmol) in DMF (60 mL), toluene (45 mL), and H_2O (75 mL) was heated to reflux for 6 h. After cooling to r.t., the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 \times 25 mL), the combined organic layer were dried (MgSO_4), and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography (silica gel, CH_2Cl_2); yield: 940 mg (2.25 mmol, 41%); orange solid; mp 210 °C.

IR (ATR): 1695, 1599, 1381, 1209, 1169, 1003, 821, 748 cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 10.09 (s, 2 H, CHO), 7.98 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, H-3''',3''', H-5''',5'''), 7.89 (s, 2 H, H-3,3'), 7.85 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.56 (d, J = 8.3 Hz, 4 H, H-2''',2''', H-6''',6'''), 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H-6,6'), 2.40 (s, 6 H, 2 \times CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 191.9 (d, CHO), 152.2 (s, C-4,4'), 147.5 (s, C-1''',1'''), 143.3 (s, C-1,1'), 136.4 (s, C-2,2'), 135.3 (s, C-4'',4''), 130.4 (d, C-6,6'), 129.8 (d, C-3''',3''', C-5''',5'''), 129.7 (d, C-2''',2''', C-6''',6'''), 124.9 (d, C-3,3'), 120.6 (d, C-5,5'), 20.6 (q, 2 \times CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 418 (33, $[\text{M}]^+$), 195 (100).

Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (418.2): C, 80.36; H, 5.30; N, 6.69. Found: C, 80.38; H, 5.32; N, 6.78.

4'',4''''-Dibromo-2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl (7)

A solution of **4b** (2.00 g, 4.33 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (149 mg, 129 μmol , 3 mol%), 4-bromophenylboronic acid (1.91 g, 9.52 mmol), and CsF (1.97 g, 12.9 mmol) in THF (50 mL) was heated to reflux for 30 h. After cooling to r.t., *n*-hexane (25 mL) and H_2O (25 mL) were added to the mixture. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3 \times 25 mL). The combined organic layers were dried (MgSO_4) and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography (silica gel, CH_2Cl_2); yield: 2.02 g (3.89 mmol, 90%); orange solid; mp 152 °C.

IR (ATR): 2919, 1556, 1470, 1384, 1001, 887, 813 cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.85 (s, 2 H, H-3,3'), 7.80 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.58 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-3''',3''', H-5''',5'''), 7.35 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-6,6'), 7.24 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-2''',2''', H-6''',6'''), 2.37 (s, 6 H, 2 \times CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 152.0 (s, C-4,4'), 143.4 (s, C-1,1'), 140.1 (s, C-1''',1'''), 136.4 (s, C-2,2'), 131.4 (d, C-2''',2''', C-6''',6'''), 130.7 (d, C-3''',3''', C-5''',5'''), 130.5 (d, C-6,6'), 124.8 (d, C-3,3'), 121.5 (s, C-4'',4''), 120.5 (d, C-5,5'), 20.6 (q, 2 \times CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 520 (15, $[\text{M}]^+$), 247 (25), 245 (23), 166 (100).

HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$: 517.9993; found: 517.9998.

Dimethyl 2,2'-Dimethyl-4,4'-azoterphenyl-4''',4''''-dicarboxylate (8)

A solution of **7** (2.82 g, 5.43 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (315 mg, 272 μmol , 5 mol%), 4-methoxycarbonylphenylboronic acid (3.91 g, 21.7 mmol), and NaHCO_3 (2.74 g, 32.6 mmol) in DMF (60 mL), toluene (45 mL), and H_2O (75 mL) was heated to reflux for 6 h. After cooling to r.t., the mixture was diluted with H_2O (25 mL) and EtOAc (25 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3 \times 100 mL). The organic layers were combined and the precipitated solid was collected by filtration; yield: 1.39 g (2.20 mmol, 41%); orange solid; mp >300 °C.

IR (ATR): 1716, 1605, 1435, 1393, 1277, 1112, 1101, 1006, 829, 773 cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.15 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H-3''',3''', H-5''',5'''), 7.89 (s, 2 H, H-3,3'), 7.85 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.75 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H-2''',2''', H-6''',6'''), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H-3''',3''', H-5''',5'''), 7.50 (d, J = 8.4 Hz, 4 H, H-2''',2''', H-6''',6'''), 7.45 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H-6,6'), 3.96 (s, 6 H, 2 \times OCH_3), 2.45 (s, 6 H, 2 \times CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (s, C=O), 152.0 (s, C-4,4'), 145.2 (s, C-1''',1'''), 144.0 (s, C-1,1'), 141.1 (s, C-1''',1'''), 138.9 (s, C-4'',4''), 136.5 (s, C-2,2'), 130.7 (d, C-6,6'), 130.2 (d, C-3''',3''', C-5''',5'''), 129.7 (d, C-2''',2''', C-6''',6'''), 129.1 (s, C-4'',4''), 127.1 (d, C-3''',3''', C-5''',5'''), 127.0 (d, C-2''',2''', C-6''',6'''), 124.8 (d, C-3,3'), 120.5 (d, C-5,5'), 52.2 (q, 2 \times OCH_3), 20.7 (q, 2 \times CH_3).

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 631 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$ (630.3): C, 79.98; H, 5.43; N, 4.44. Found: C, 79.22; H, 5.23; N, 4.29.

Dimethyl 2,2'-Dimethyl-4,4'-azoterphenyl-4''',4''''-dicarbaldehyde (9)

A solution of **7** (1.41 g, 2.72 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (158 mg, 136 μmol , 5 mol%), 4-formylphenylboronic acid (1.63 g, 10.9 mmol), and NaHCO_3 (1.37 g, 16.3 mmol) in DMF (30 mL), toluene (30 mL), and H_2O (40 mL) was heated to reflux for 7 h. After cooling to r.t., the mixture was diluted with H_2O (25 mL) and CH_2Cl_2 (50 mL). The layers were separated and the organic layer was dried (MgSO_4) and the solvents were evaporated. The crude product was purified by chromatography (silica gel, CH_2Cl_2); yield: 929 mg (1.63 mmol, 60%); orange solid; mp 228 °C.

IR (ATR): 1698, 1602, 1383, 1209, 1165, 1036, 1004, 816, 749 cm^{-1} .

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 10.10 (s, 2 H, 2 CHO), 7.98 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, H-3''',3''', H-5''',5'''), 7.89 (s, 2 H, H-3,3'), 7.85 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.74 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-2''',2''', H-6''',6'''), 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 4 H, H-2''',2''', H-6''',6'''), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 4 H, H-3''',3''', H-5''',5'''), 7.45 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, H-6,6'), 2.40 (s, 6 H, 2 \times CH_3).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 191.9 (d, CHO), 152.2 (s, C-4,4'), 147.5 (s, C-1''',1'''), 146.7 (s, C-1''',1'''), 143.3 (s, C-1,1'), 138.6 (s, C-4'',4''), 136.4 (s, C-2,2'), 135.3 (s, C-4''',4'''), 130.4 (d, C-6,6'), 129.8 (d, C-3''',3''', C-5''',5'''), 129.7 (d, C-2''',2''', C-6''',6'''), 127.6 (d, C-3''',3''', C-5''',5'''), 127.2 (d, C-2''',2''', C-6''',6'''), 124.9 (d, C-3,3'), 120.5 (d, C-5,5'), 20.6 (q, 2 \times CH_3).

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 571 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$: 570.2307; found: 570.2280.

2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4''',4''''-dicarboxylic Acid (10)

A solution of azobiphenyl **5b** (1.50 g, 3.13 mmol) and NaOH (2.50 g, 6.26 mmol, 2 equiv) in MeOH (50 mL) and H_2O (50 mL) was heated to reflux for 20 h. The reaction mixture was filtered and the filtrate was acidified to pH 4 with aq 1 M HCl. The precipitated product was collected by filtration; yield: 441 mg (979 μmol , 31%); orange solid; mp >300 °C.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.05 (s, 2 H, CO₂H), 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H, H-3'',3''', H-5'',5'''), 7.91 (s, 2 H, H-3,3'), 7.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, H-5,5'), 7.57 (d, *J* = 8.4 Hz, 4 H, H-2'',2''', H-6'',6'''), 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, H-6,6'), 2.38 (s, 6 H, 2 × CH₃).

IR (ATR): 3006, 1678, 1607, 1276, 1261, 837 cm⁻¹.

¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 167.1 (s, C=O), 151.3 (s, C-4,4'), 144.7 (s, C-1'',1'''), 143.4 (s, C-1,1'), 136.4 (s, C-2,2'), 130.7 (d, C-6,6'), 129.8 (s, C-4'',4'''), 129.3 (d, C-2'',2''', C-6'',6'''), 129.2 (d, C-3'',3''', C-5'',5'''), 124.7 (d, C-3,3'), 120.2 (d, C-5,5'), 20.2 (q, 2 × CH₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 450 (69, [M]⁺), 330 (18), 211 (100).

Anal. Calcd for C₂₈H₂₂N₂O₄ (450.5): C, 74.65; H, 4.92; N, 6.22. C₂₈H₂₂N₂O₄·H₂O: C, 71.78; H, 5.16; N, 5.98. Found: C, 72.28; H, 4.81; N, 6.09.

Acknowledgment

Financial support of the DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 677) is gratefully acknowledged.

Supporting Information for this article is available online at <http://www.thieme-connect.com/products/ejournals/journal/10.1055/s-00000084>.

References

- (1) *Molecular Switches*, 2nd ed.; Feringa, B. L.; Browne, W. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (2) Hartley, G. S. *Nature* 1937, 140, 281.
- (3) Kumar, G. S.; Neckers, D. C. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1915.
- (4) Roy, D.; Cambre, J. N.; Sumerlin, B. S. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 278.
- (5) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature* 2003, 425, 145.
- (6) Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J.; Yu, Y.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 4986; *Angew. Chem.* 2008, 120, 5064.
- (7) Okuma, T.; Oishi, Y.; Ito, N. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10195034 A 19980728, 1998.
- (8) Samanta, S.; Beharry, A. A.; Sadovski, O.; McCormick, T. M.; Babalhavaeji, A.; Tropepe, V.; Woolley, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9777.
- (9) Ma, H.; Li, W.; Wang, J.; Xiao, G.; Gong, Y.; Qi, C.; Feng, Y.; Li, X.; Bao, Z.; Cao, W.; Sun, Q.; Veaceslav, C.; Wang, F.; Lei, Z. *Tetrahedron* 2012, 68, 8358.
- (10) Joussetme, B.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Levillain, E.; Delaunay, J.; Allain, M.; Richomme, P.; Roncali, J. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 5297.
- (11) Kageyama, Y.; Murata, S. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 3140.
- (12) Corbett, J. F.; Holt, P. F. *J. Chem. Soc.* 1963, 2385.
- (13) Wimmer, R.; Müller, N. *Monatsh. Chem.* 1998, 129, 1161.
- (14) Kmiecik, J. E. *J. Org. Chem.* 1965, 30, 2014.
- (15) Fischer, E.; Franker, M.; Wolowski, R. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1367.
- (16) Hartley, G. S. *J. Chem. Soc.* 1938, 633.
- (17) Nishimura, N.; Kosako, S.; Sueishi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984, 57, 1617.
- (18) Kuroyanagi, J.-I.; Kanai, K.; Sugimoto, Y.; Horiuchi, T.; Achiwa, I.; Takeshita, H.; Kawakami, K. *Bioorg. Med. Chem.* 2010, 18, 7593.

SYNTHESIS

Journal of Synthetic Organic Chemistry SUPPORTING INFORMATION

Supporting Information
for DOI: 10.1055/s-0033-1339028
© Georg Thieme Verlag KG Stuttgart · New York 2014

 Thieme

Supporting Information

Synthesis of Functionalized Azobiphenyls and Azoterphenyls with Improved Solubilities for Switching Applications

Isabel Köhl, Ulrich Lüning*

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Otto-Diels-Institut für Organische Chemie,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany

<u>Table of Contents</u>	<u>Page</u>
Figure S1. NMR spectra of 3a	S2
Figure S2. NMR spectra of 3b	S3
Figure S3. NMR spectra of 3c	S4
Figure S4. NMR spectra of 4a	S5
Figure S5. NMR spectra of 4b	S6
Figure S6. NMR spectra of 4d	S7
Figure S7. NMR spectra of 5b	S8
Figure S8. NMR spectra of 5c	S9
Figure S9. NMR spectra of 6b	S10
Figure S10. NMR spectra of 7	S11
Figure S11. NMR spectra of 8	S12
Figure S12. NMR spectra of 9	S13
Figure S13. NMR spectra of 10	S14
Figure S14. UV/vis spectra of all investigated compounds	S15

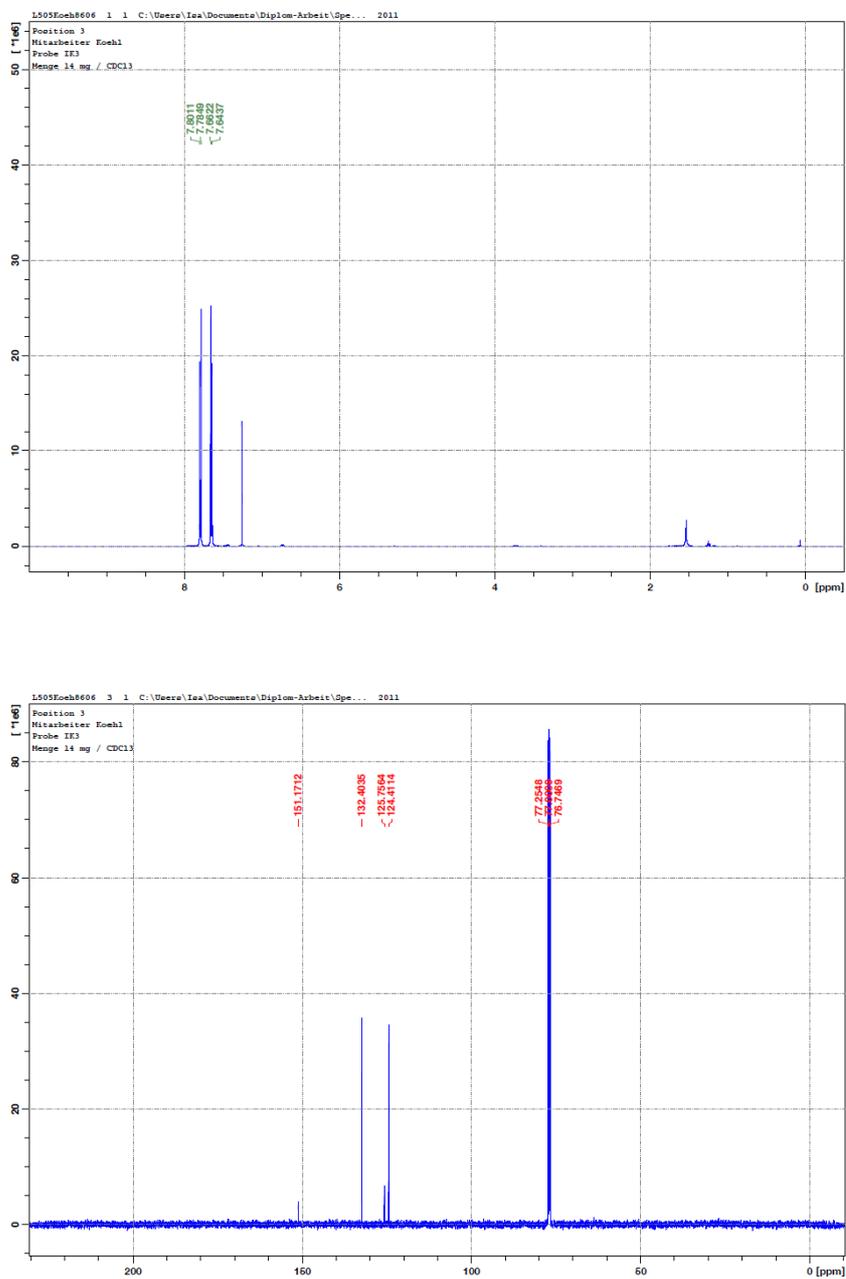


Figure S1. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **3a** in CDCl₃.

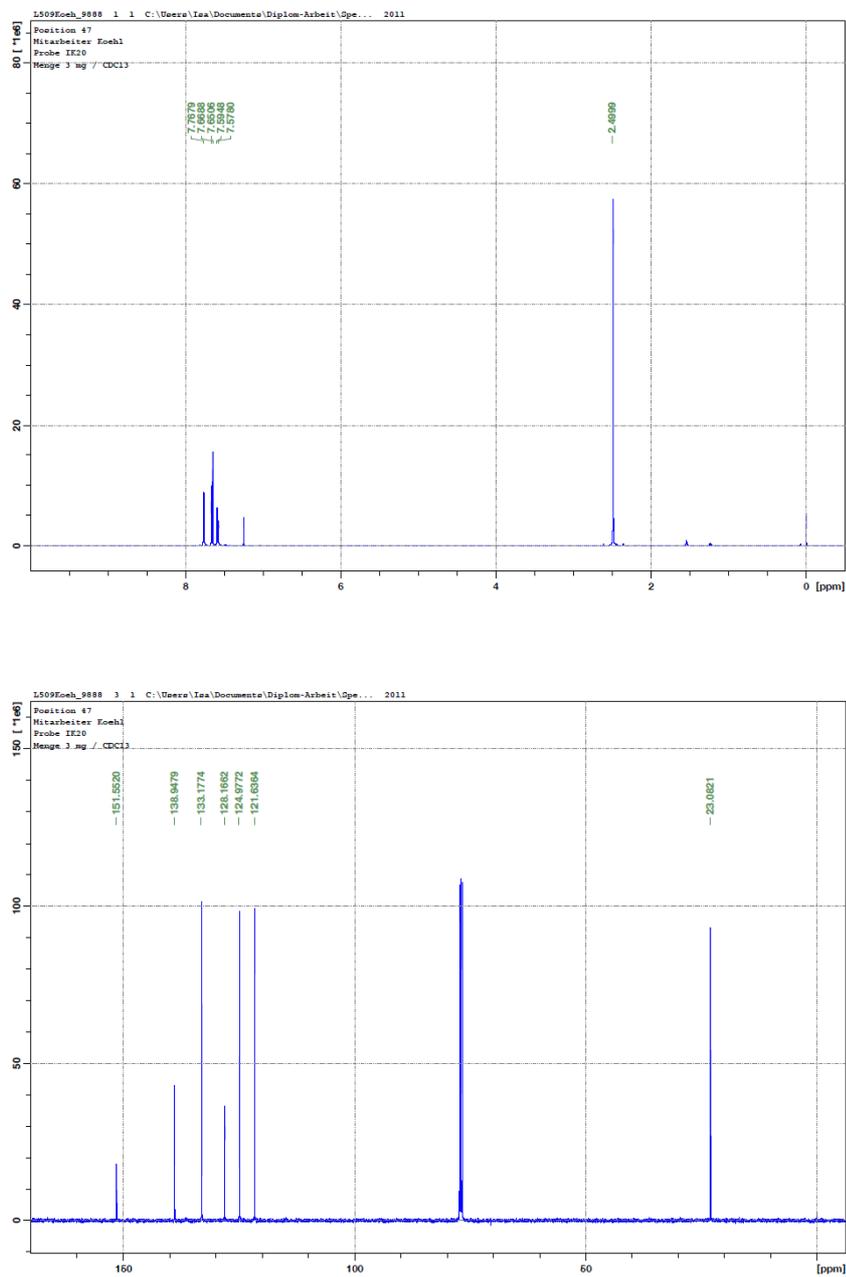


Figure S2. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **3b** in CDCl₃.

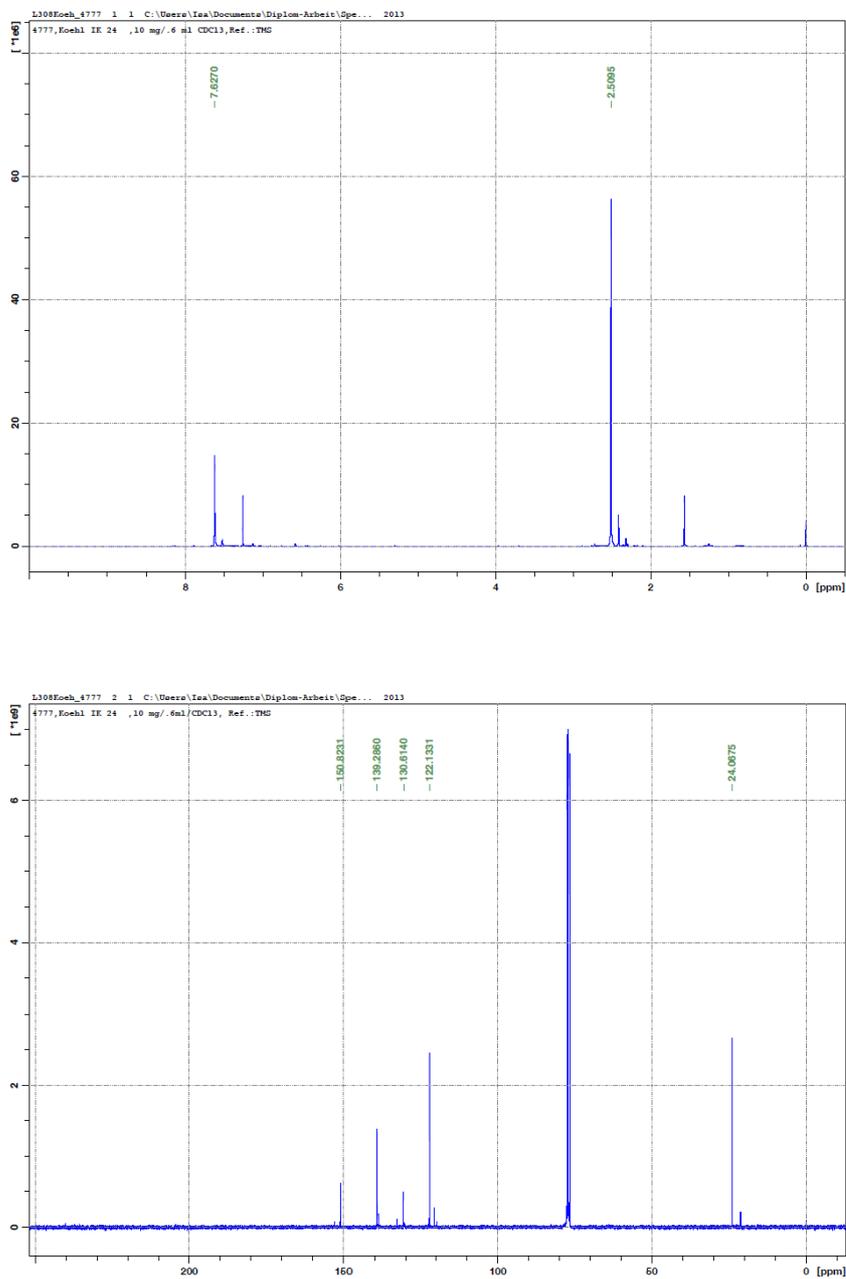


Figure S3. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **3c** in CDCl₃.

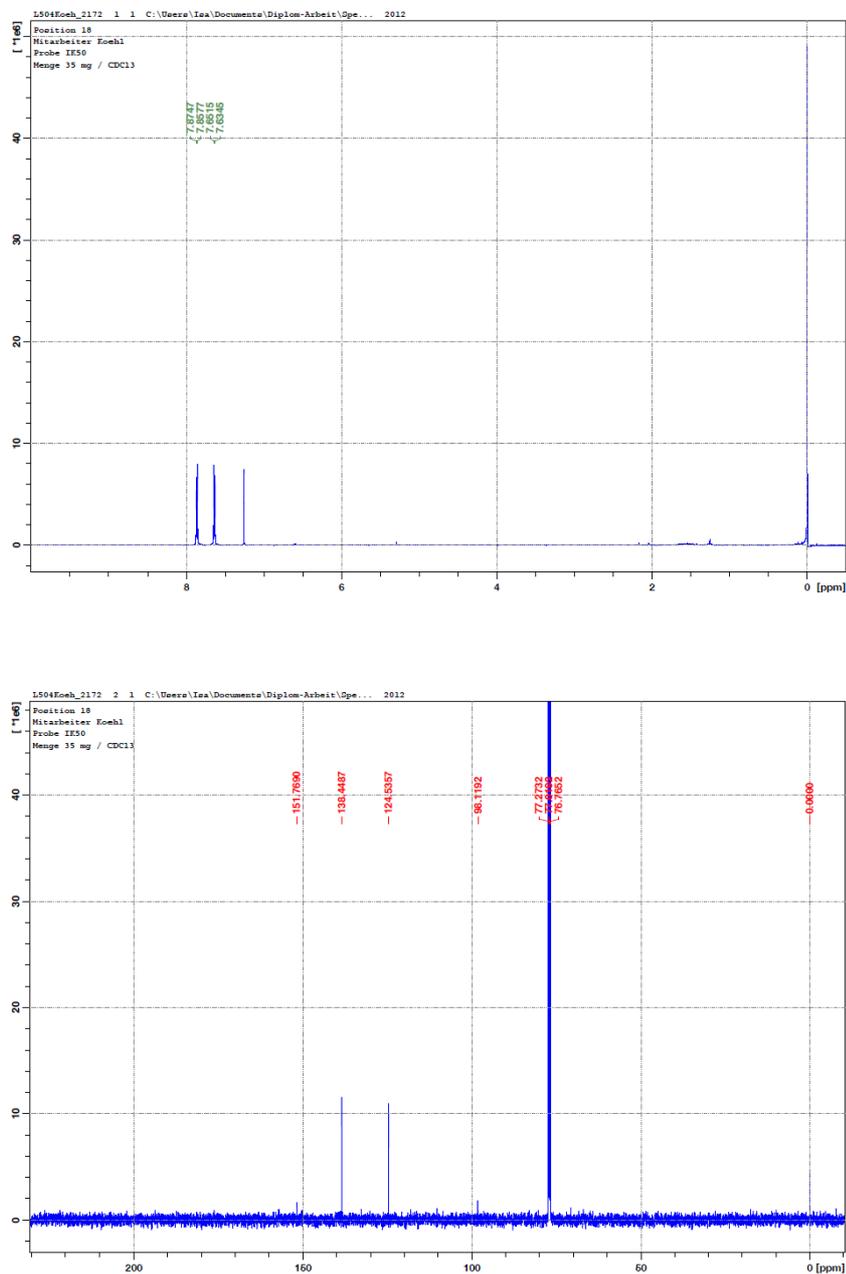


Figure S4. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **4a** in CDCl₃.

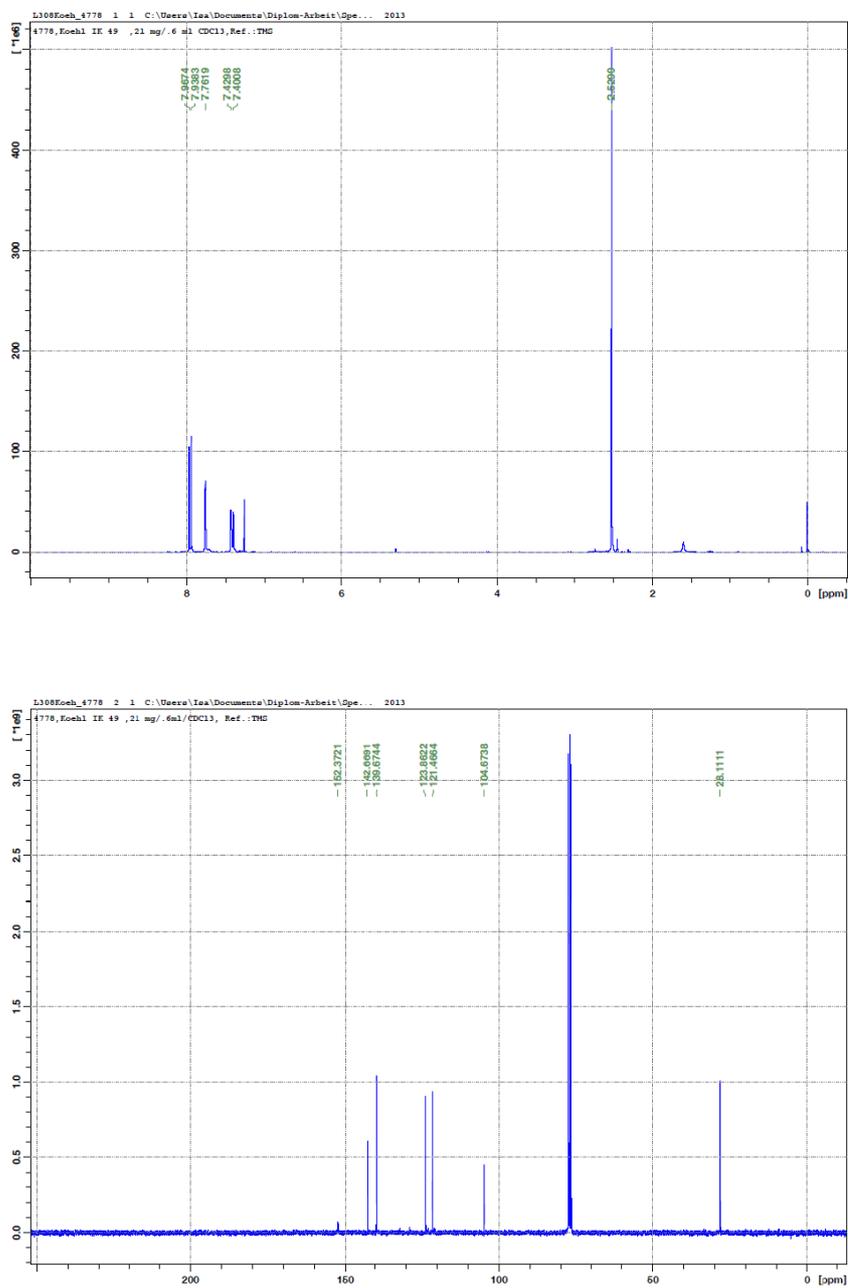


Figure S5. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **4b** in CDCl₃.

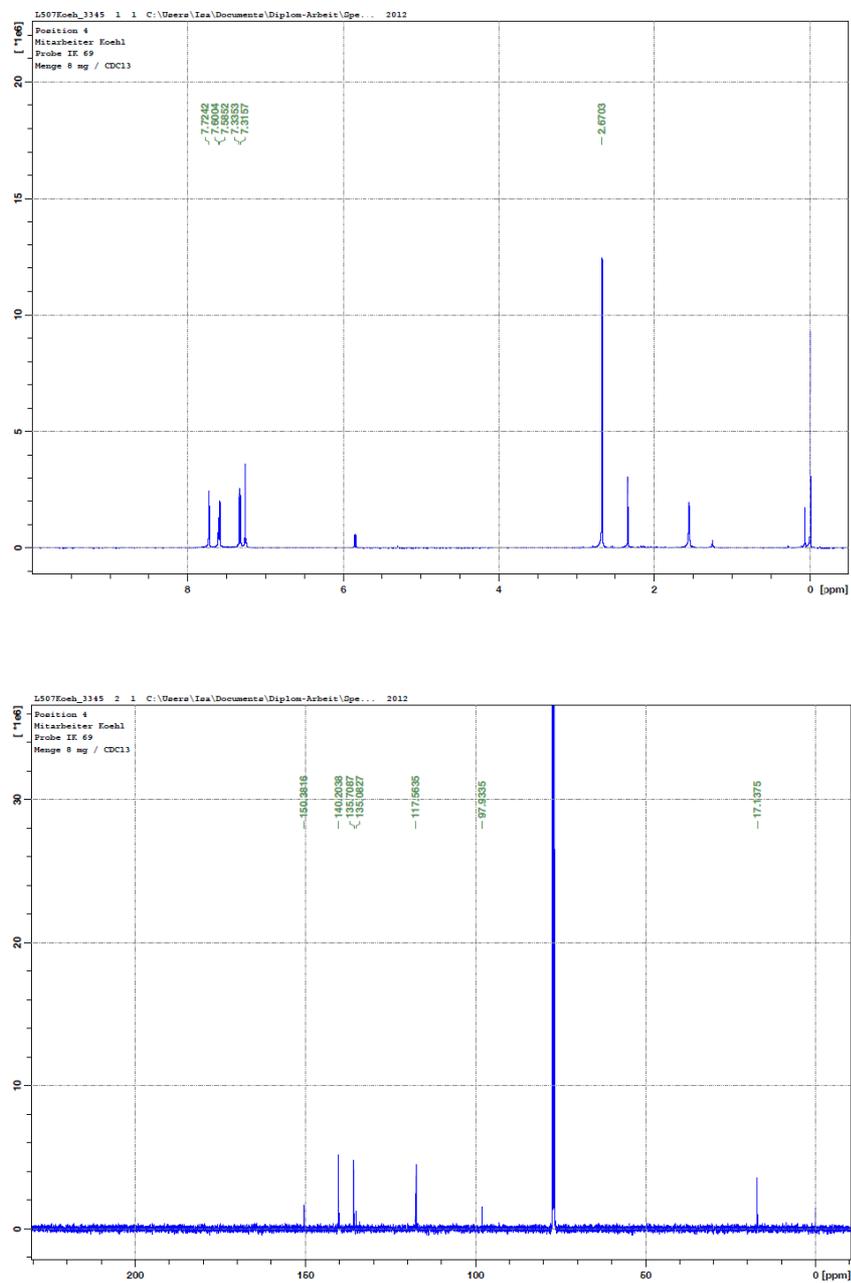


Figure S6. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **4d** in CDCl₃.

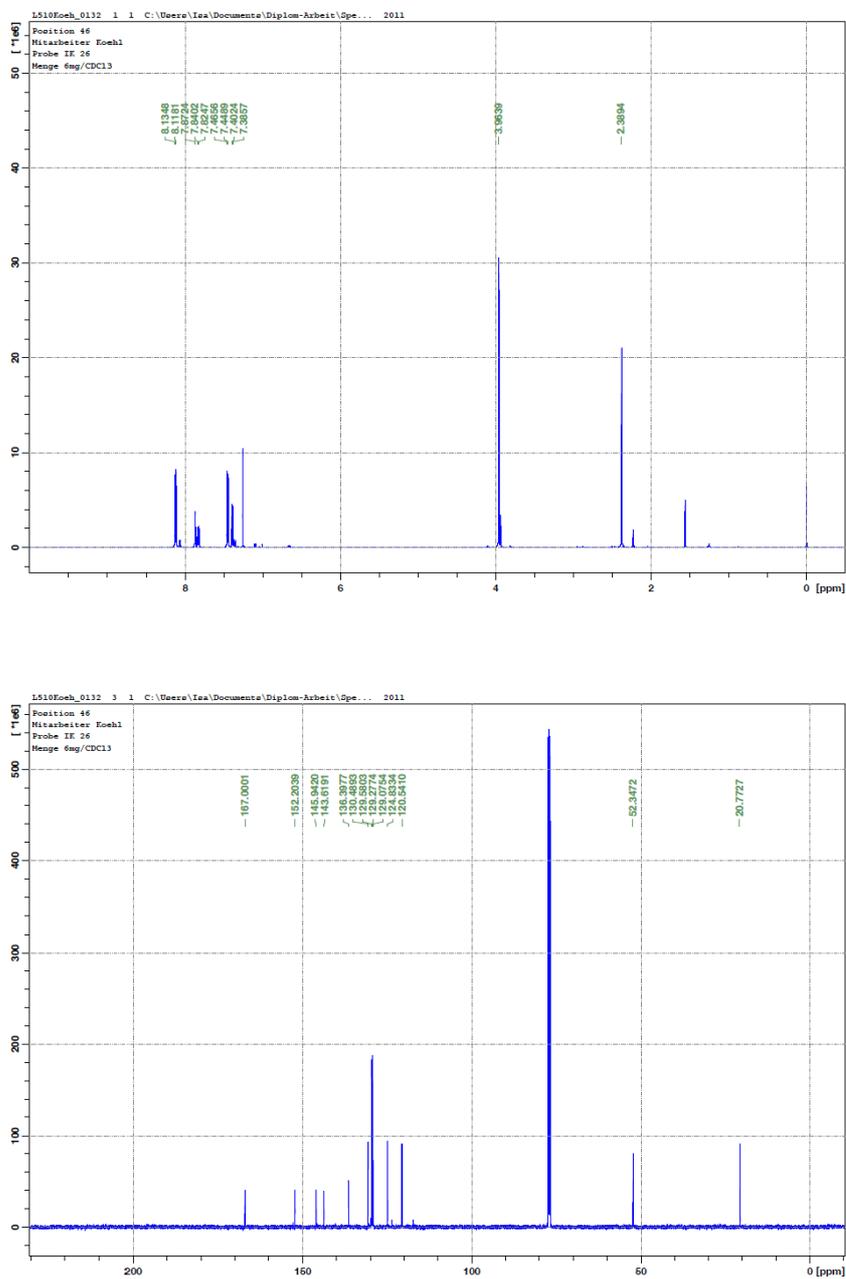


Figure S7. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **5b** in CDCl₃.

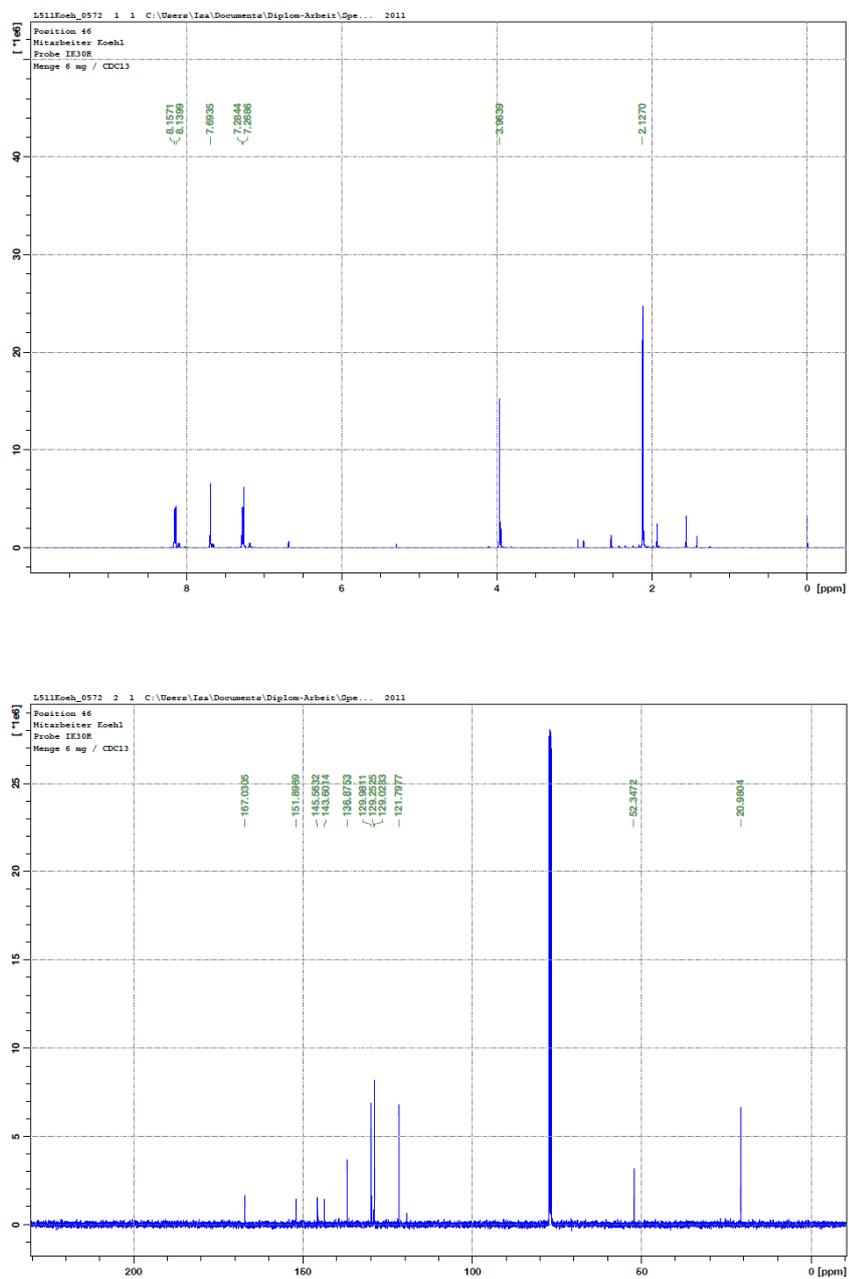


Figure S8. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **5c** in CDCl₃.

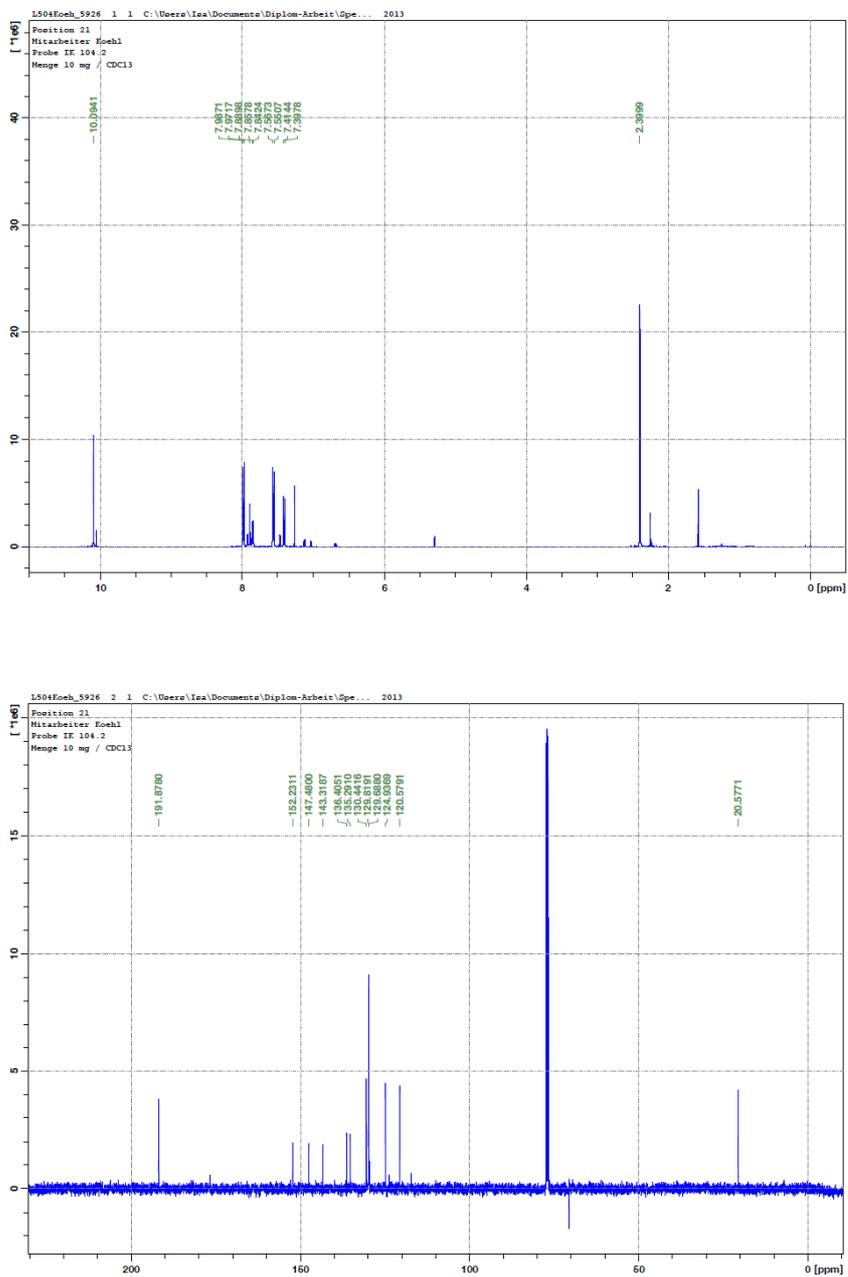


Figure S9. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **6b** in CDCl₃.

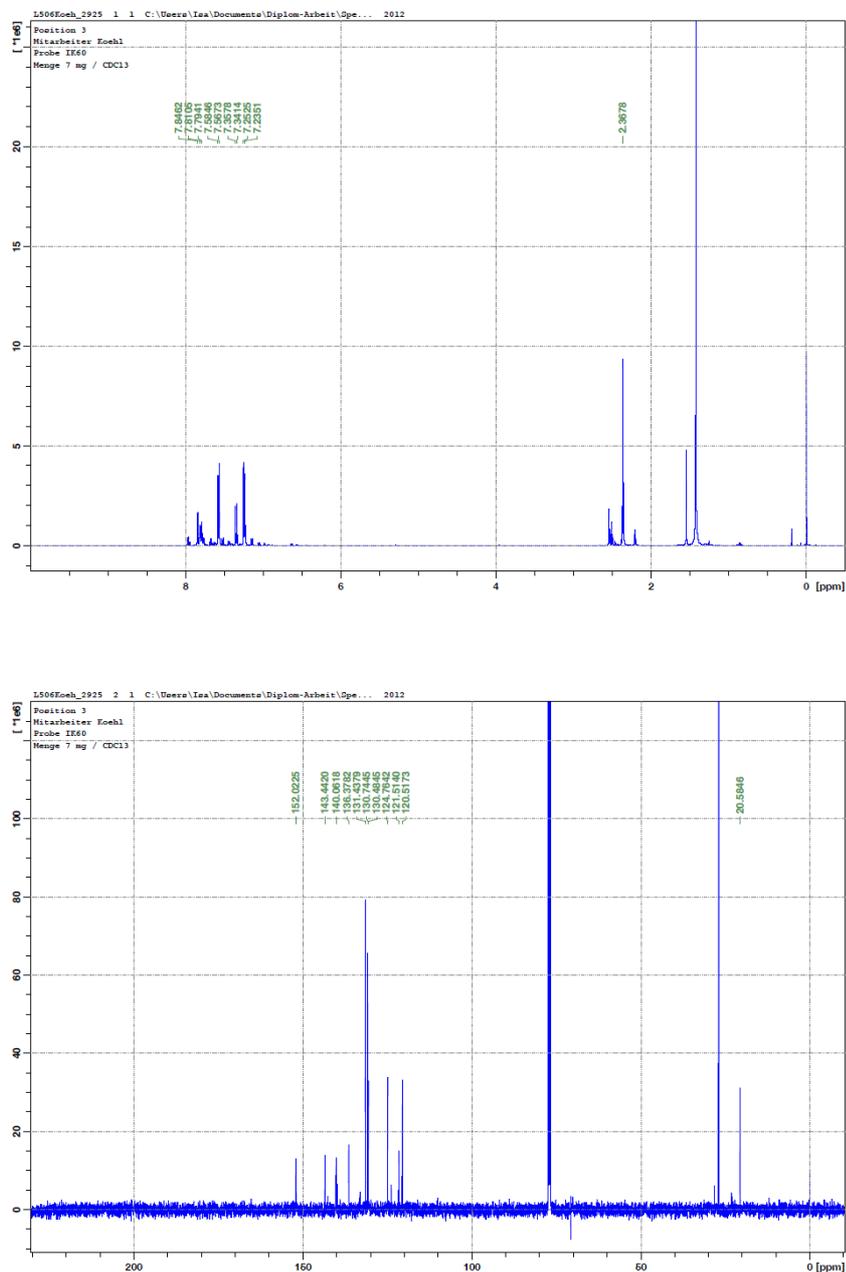


Figure S10. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **7** in CDCl₃.

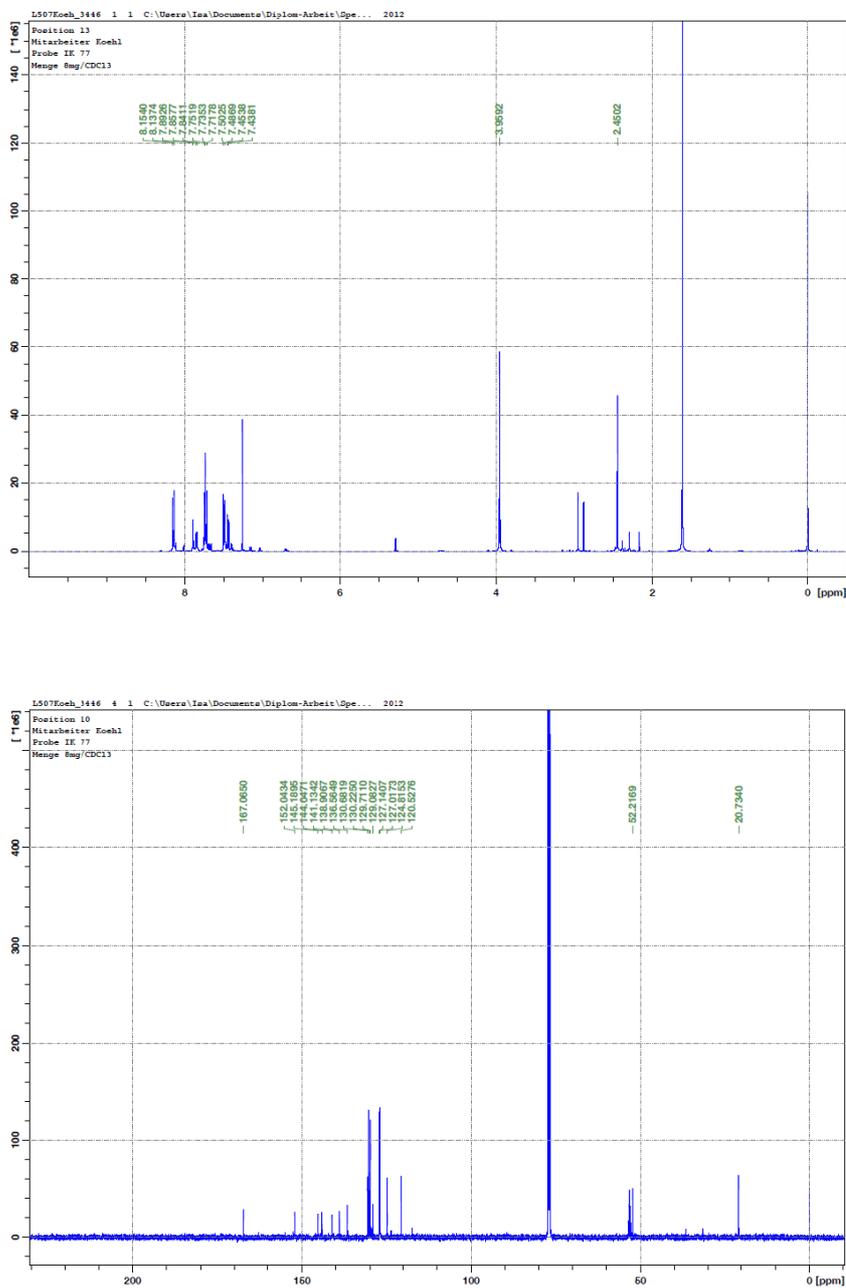


Figure S11. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **8** in CDCl₃.

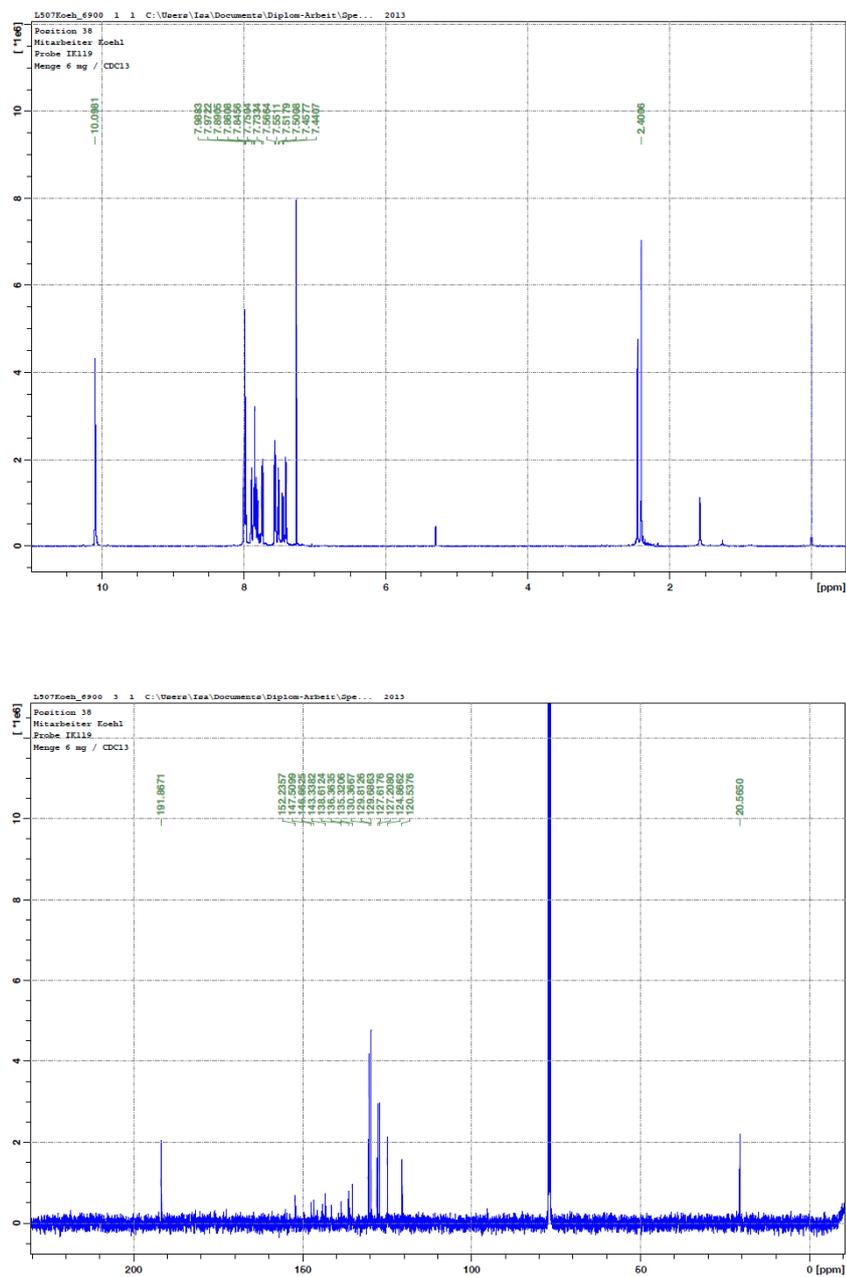


Figure S12. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **9** in CDCl₃.

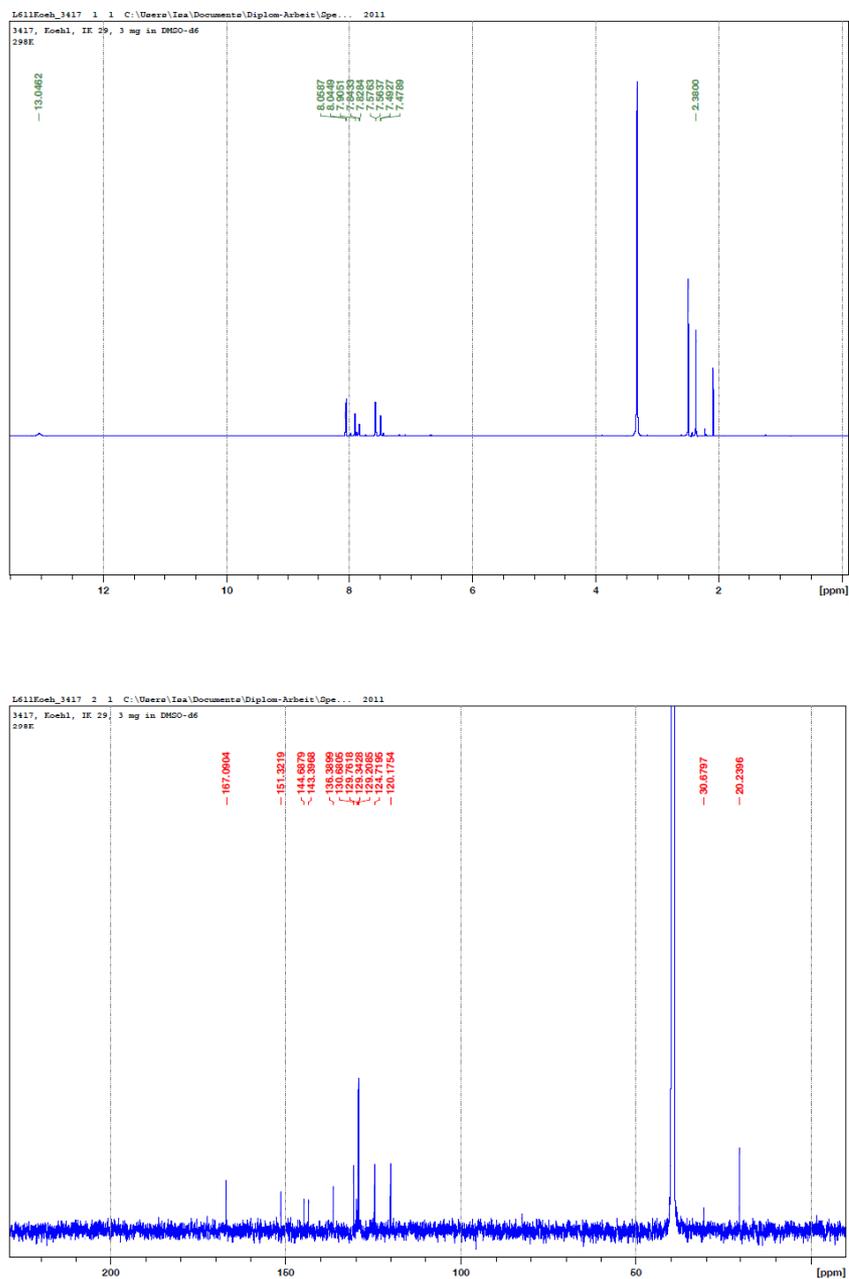
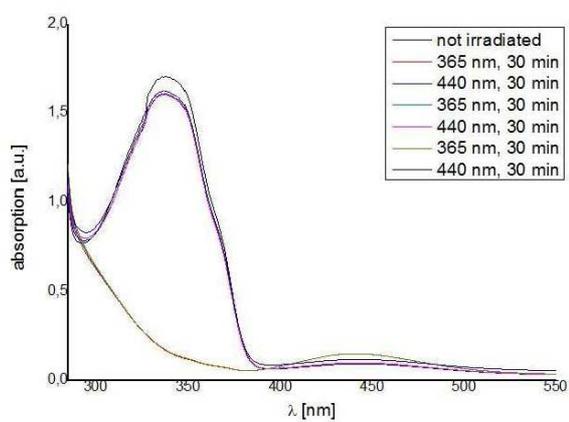
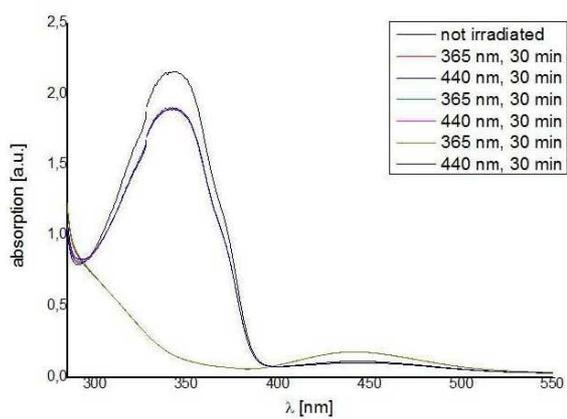
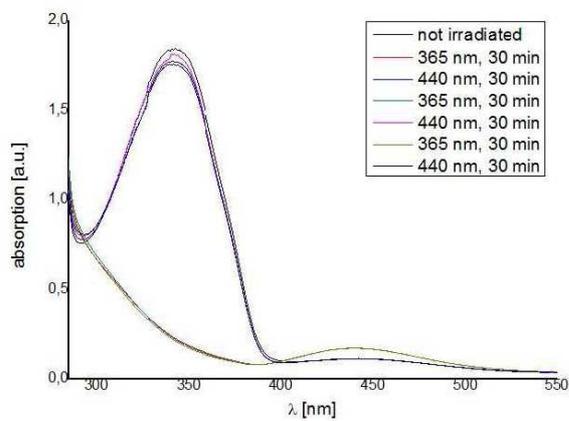
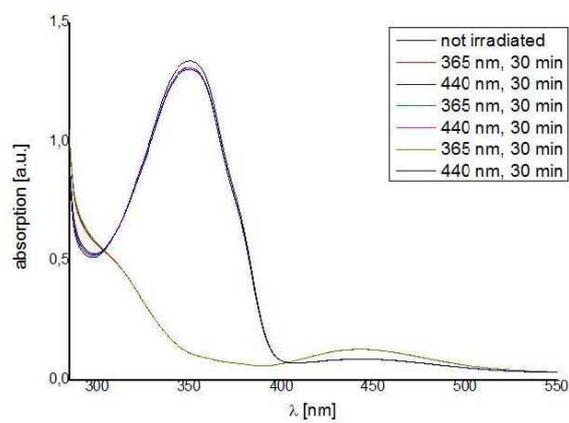
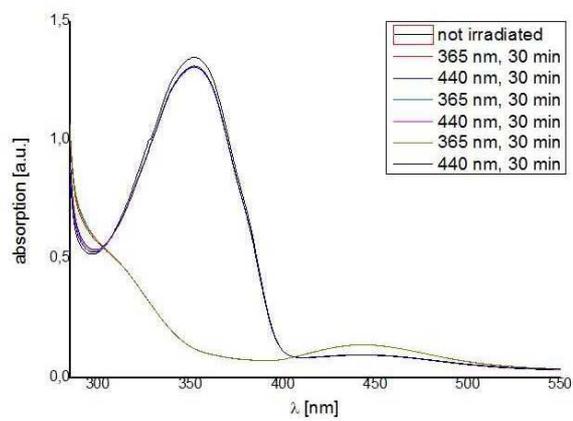
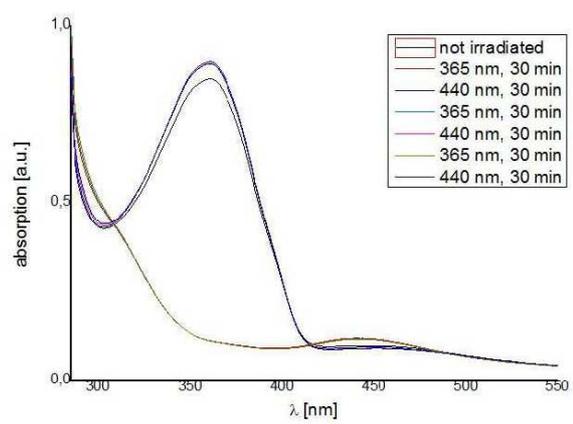
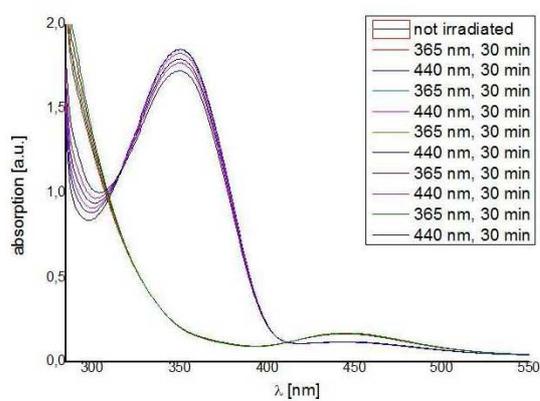
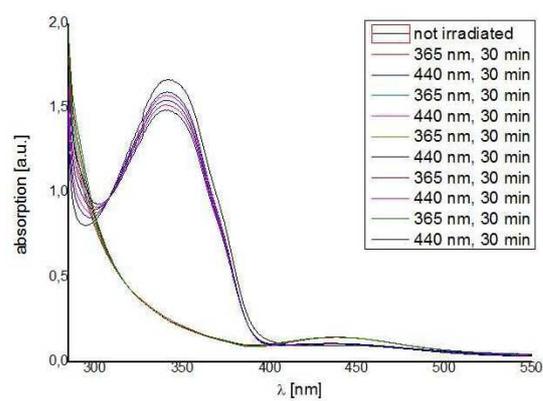


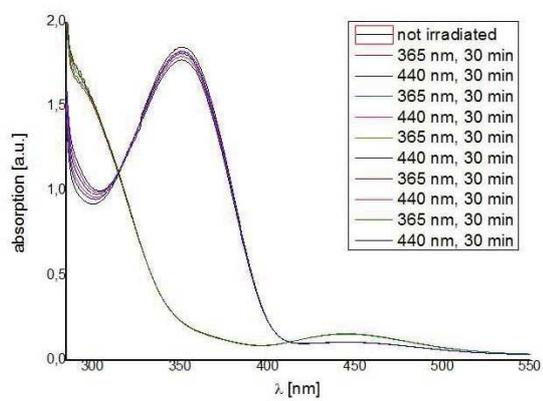
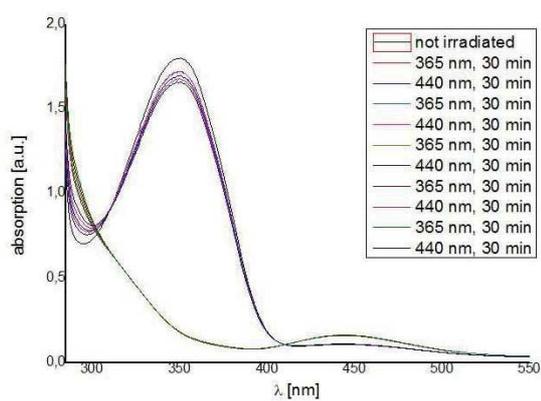
Figure S13. ¹H NMR (top) and ¹³C NMR (bottom) of **10** in DMSO-d₆.

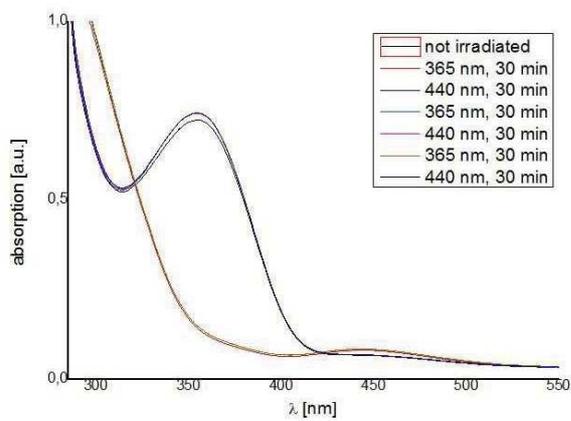
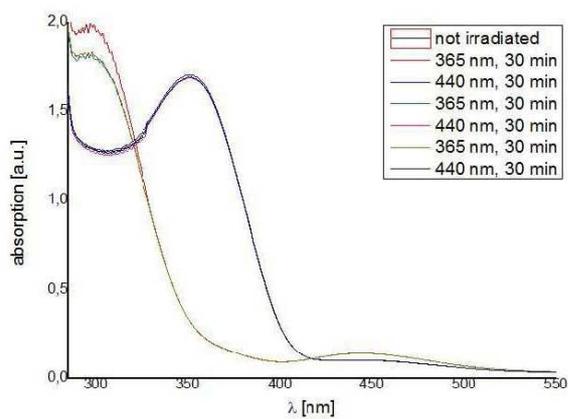
UV/vis spectra of **3a**UV/vis spectra of **3b**

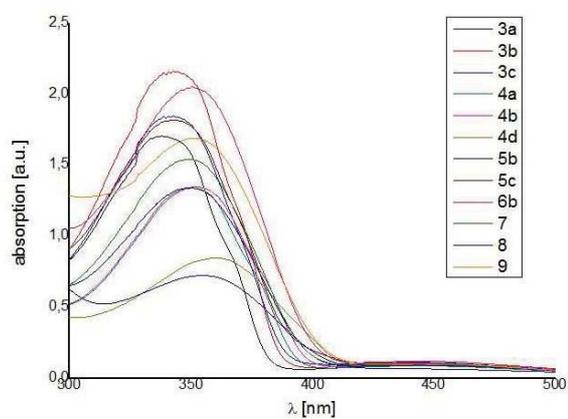
UV/vis spectra of **3c**UV/vis spectra of **4a**

UV/vis spectra of **4b**UV/vis spectra of **4d**

UV-vis spectra of **5b**UV-vis spectra of **5c**

UV/vis spectra of **6b**UV/vis spectra of **7**

UV/vis spectra of **8**UV/vis spectra of **9**



Comparison of the UV spectra of all investigated azo compounds.

Figure S14. UV/vis spectra of the investigated compounds.

3.3 Unsymmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle

In den vorherigen Kapiteln wurden sowohl die Synthesen der einfachen Azobenzole (Kap. 3.1) als auch die Synthesen der symmetrischen Azobiphenyle und Azoterphenyle (Kap. 3.2) beschrieben. Diese Verbindungen wurden teilweise als Ausgangssubstanzen der hier beschriebenen Synthesen verwendet. Da sich bei den symmetrischen Azobiphenylen gezeigt hat, dass die Methylsubstituenten einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit der Substanzen haben (siehe hierzu auch die Publikation in Kap. 3.2.1), wurde das Konzept bei den hier beschriebenen unsymmetrischen Azobiphenylen beibehalten.

3.3.1 Konzept und Syntheseübersicht

Die unsymmetrischen Azobenzole wurden ausgehend von den halogenierten Azobenzolen durch Suzuki-Kupplung synthetisiert. Hierbei wurde zuerst die Boronsäure mit einem Überschuss des jeweiligen Azobenzols umgesetzt, um zu gewährleisten, dass die Reaktion zunächst nur an einer Seite des Azobenzols erfolgte. In einer zweiten Suzuki-Kupplung wurde schließlich mit einem Überschuss einer anderen Boronsäure die zweite Seite des Azobenzols umgesetzt. Auf diese Weise konnten neun neue phenylsubstituierte Azobenzole bzw. unsymmetrische Azobiphenyle hergestellt werden, welche alle Methylsubstituenten zur Verbesserung der Löslichkeit tragen (siehe Abb. 3.21).

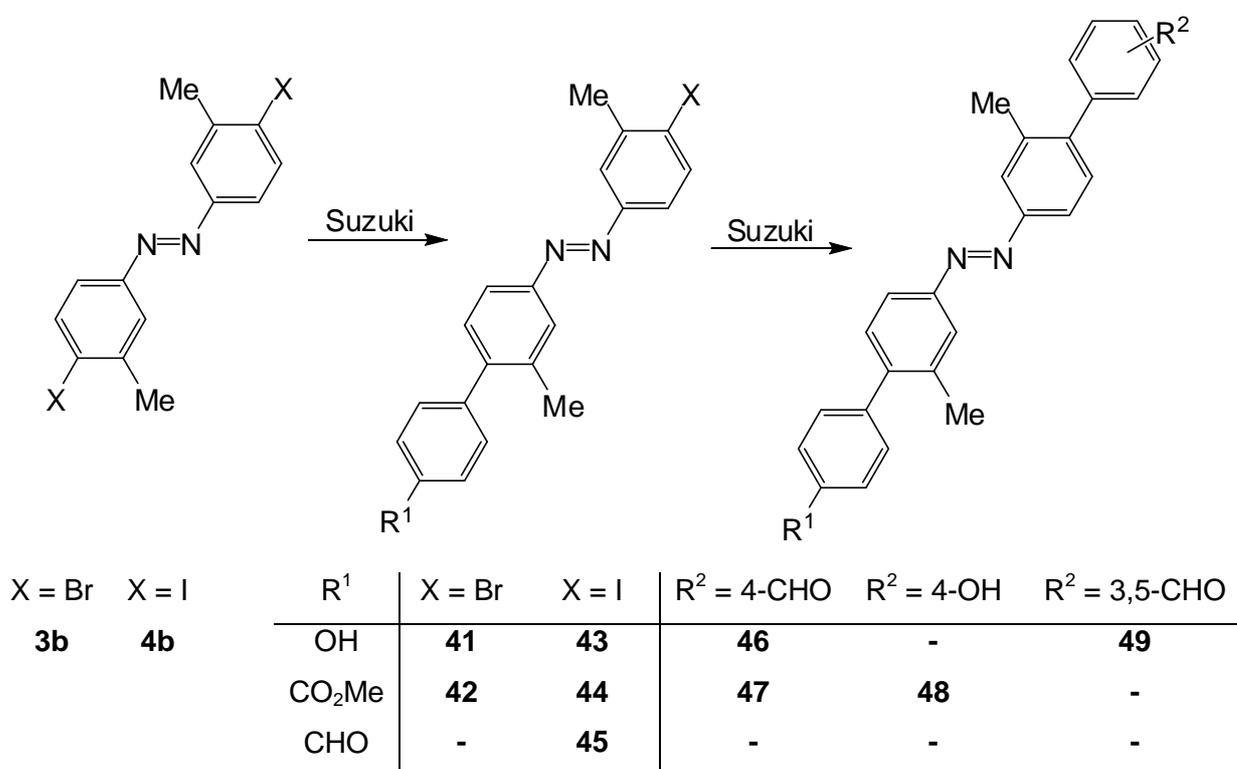


Abb. 3.21: Syntheseübersicht der Suzuki-Kupplungen zu den phenylsubstituierten Azobenzolen **41-45** und der anschließend weiteren Umsetzung zu den unsymmetrischen Azobiphenylen **46-49**.

Ausgehend vom Dibromazobiphenyl **50** (Synthese siehe Kap. 3.2.1) konnte zudem ein phenylsubstituiertes Azobiphenyl **51** mit guter Löslichkeit erhalten werden (siehe Abb. 3.22).

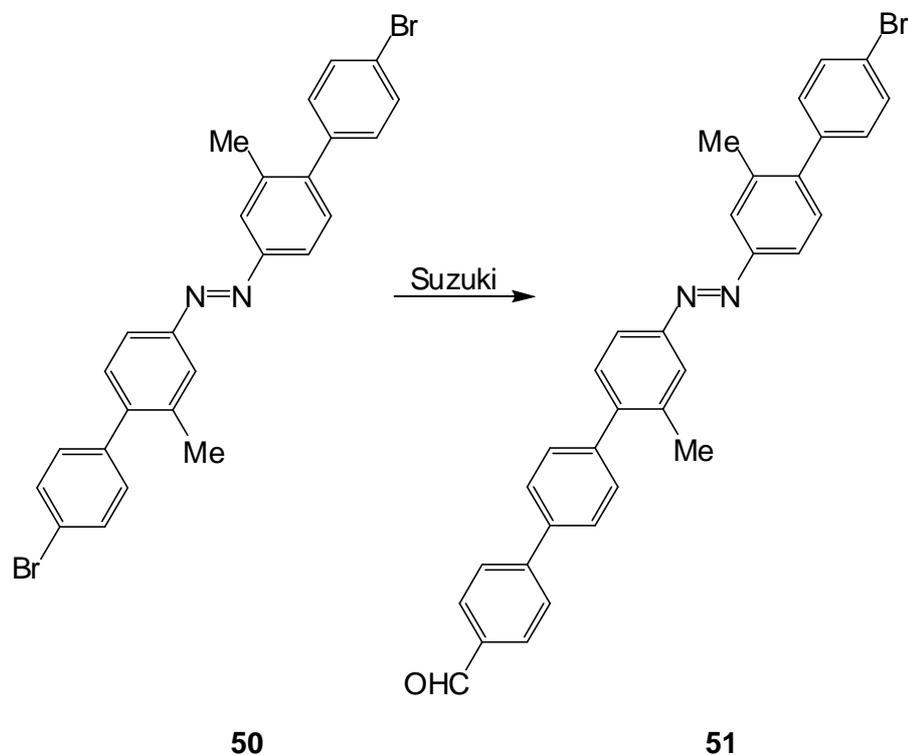


Abb. 3.22: Synthese des phenylsubstituierten Azobiphenyls **51** über eine Suzuki-Kupplung.

Die Hydroxy-funktionalisierten Produkte konnten anschließend in einer Mitsunobu-Reaktion mit 4-Pentin-1-ol (**58**) umgesetzt werden. Auf diese Weise war es möglich, eine funktionelle Gruppe einzuführen, die beispielsweise dazu genutzt werden kann, diese Moleküle auf azidfunktionalisierten Glasoberflächen zu fixieren.^[35,56]

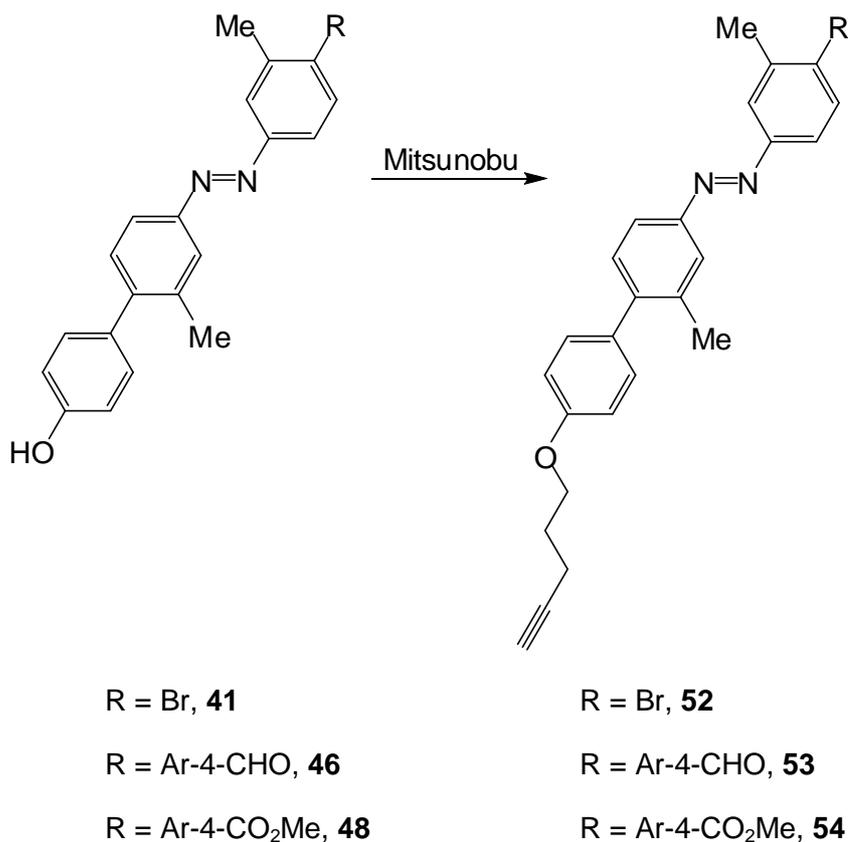


Abb. 3.23: Synthese der Alkylalkin-funktionalisierten Azobiphenyle mittels Mitsunobu-Reaktion.

3.3.2 Unsymmetrische Azobiphenyle

Die Grundstruktur der unsymmetrischen Azobiphenyle wurde aufgebaut, indem im ersten Syntheseschritt das dibromierte Azobenzol **3b** mit den entsprechenden Boronsäuren **39** bzw. **55** in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt wurde. Die Äquivalente der eingesetzten Boronsäure wurden dabei so gewählt, dass als Hauptprodukt die mono phenylsubstituierten Azobenzole **41** und **42** in 59 bzw. 46 % Ausbeute erhalten werden konnten (siehe Abb. 3.24).

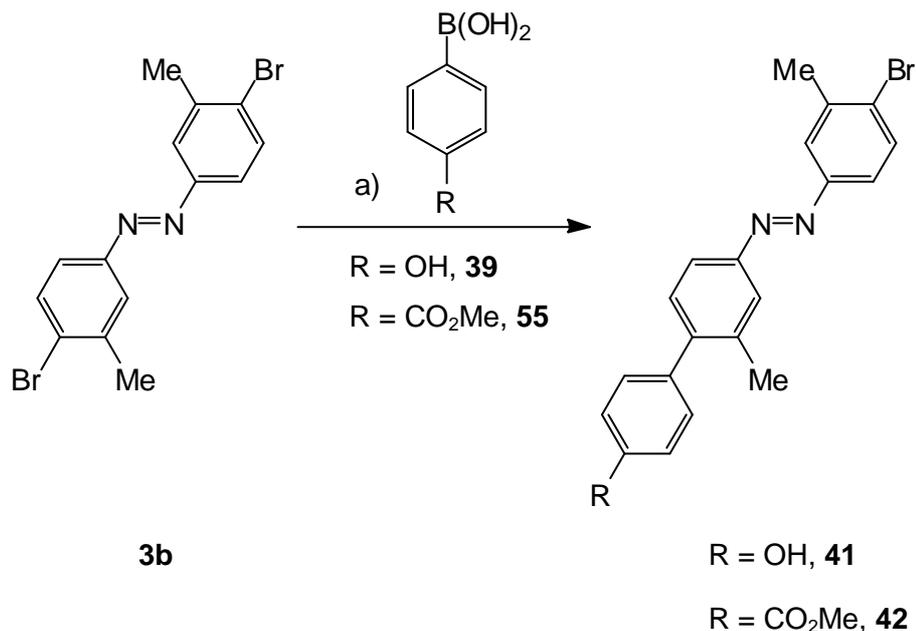


Abb. 3.24: Einfache Suzuki-Kupplung zur Synthese der phenylsubstituierten Azobenzole **41** und **42**: a) Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, DMF, Toluol, H₂O, 6 h, Rückfluss, 59 % (**41**) bzw. 46 % (**42**).

In analoger Weise konnten auch die iodierten Verbindungen **43**, **44** und **45** erhalten werden. Sie wurden ausgehend vom diiodierten Azobenzol **4b** ebenfalls in einer einfachen Suzuki-Kupplung mit den entsprechenden Boronsäuren umgesetzt.

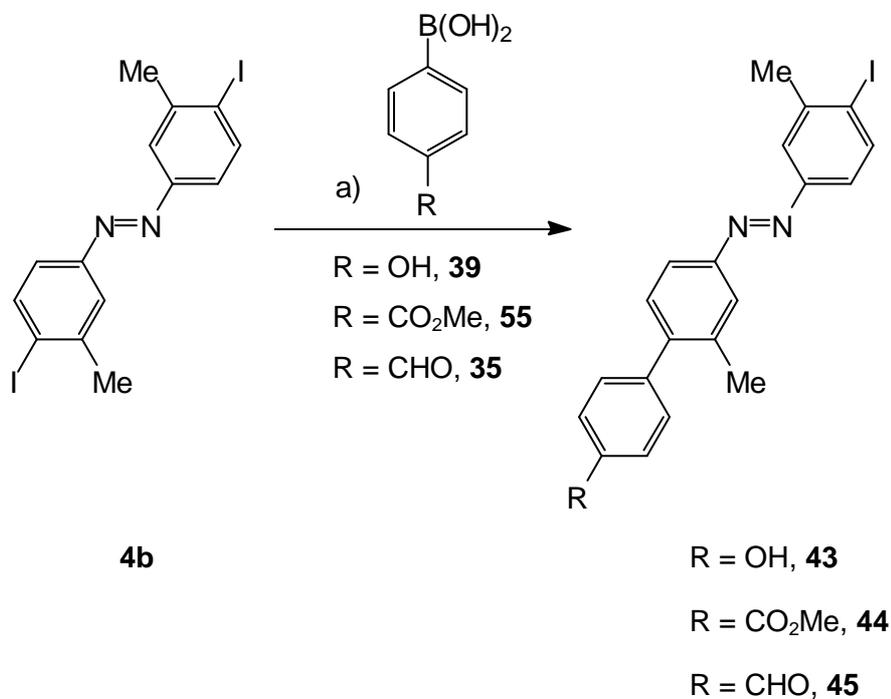


Abb. 3.25: Einfache Suzuki-Kupplung zur Synthese der phenylsubstituierten Azobenzole **43**, **44** und **45**: a) Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, DMF, Toluol, H₂O, 6 h, Rückfluss, 55 % (**43**), 66 % (**44**) bzw. 64 % (**45**).

Im Vergleich zu den bromierten Verbindungen **41** und **42** konnten hierbei die Ausbeuten leicht verbessert werden. Ein Grund hierfür könnte die im Vergleich zur C-Br-Bindung schwächere C-I-Bindung sein, wodurch sich eine gesteigerte Reaktivität in C-C-Verknüpfungsreaktionen ergibt.

Zusätzlich zu den methylsubstituierten verlängerten Azobenzolen wurde auch ein phenylsubstituiertes Azobenzol ohne löslichkeitsfördernde Methylsubstituenten hergestellt (siehe Abb. 3.26). Das Produkt **56** konnte ausgehend vom diiodierten Azobenzol **4a** in einer guten Ausbeute von 79 % durch eine einfache Suzuki-Kupplung mit der Boronsäure **35** erhalten werden.

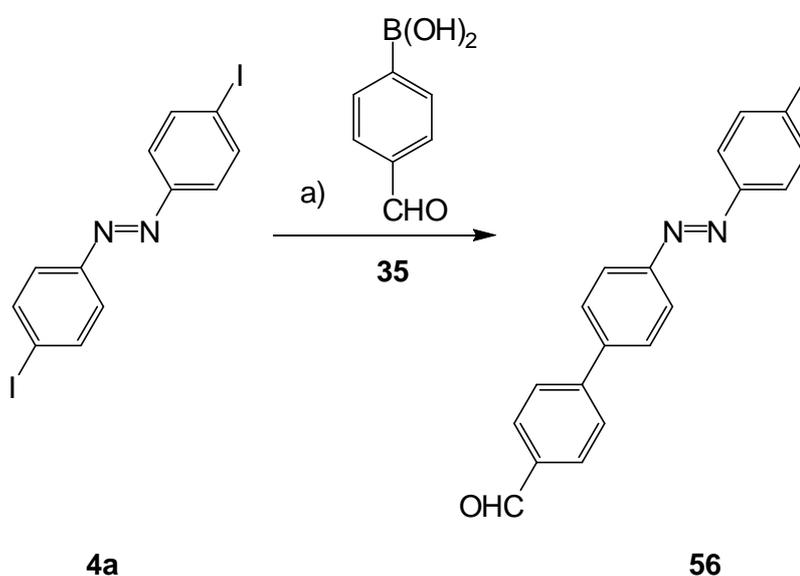


Abb. 3.26: Einfache Suzuki-Kupplung zur Synthese des phenylsubstituierten Azobenzols **56**: a) Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, DMF, Toluol, H₂O, 6 h, Rückfluss, 79 %.

Beim Vergleich der Löslichkeiten von **45** und **56** zeigte sich, dass die Methylgruppen selbst bei den unsymmetrischen Azobenzolen einen großen Einfluss auf die Löslichkeiten haben. Das methylsubstituierte Azobenzol **45** ist im Vergleich zum unsubstituierten Azobenzol **56** deutlich besser löslich. Die Löslichkeiten wurden durch ¹H-NMR Messungen bestimmt, indem von den beiden Proben bei Raumtemperatur gesättigte Lösungen in CDCl₃ angesetzt wurden. Gibt man diese Lösungen nun im Verhältnis von 1:1 zusammen, so lässt sich durch Vergleich der Integrale der Signale im ¹H-NMR feststellen, von welcher Substanz sich mehr in der Lösung befindet. Das auf diese Weise ermittelte Verhältnis von **56** (unsubstituiert) zu **45** (methylsubstituiert) beträgt ungefähr 1:3.5. Somit ist das methylsubstituierte Azobenzol etwa dreimal so gut löslich wie die Vergleichssubstanz.

Die phenylsubstituierten Azobenzole **41** und **42** konnten in einer zweiten Suzuki-Kupplung zu den unsymmetrischen Azobiphenylen **46**, **47**, **48** und **49** umgesetzt werden. Durch die Verwendung verschiedener Boronsäuren sind durch diese Methode eine Vielzahl an Kombinationen unterschiedlicher funktioneller Gruppen möglich. Ausgehend vom phenylsubstituierten Azobenzol **42** konnten die unsymmetrischen Azobiphenyle **47** und **48** auf diese Weise in guten Ausbeuten von 79 bzw. 71 % synthetisiert werden (siehe Abb. 3.27).

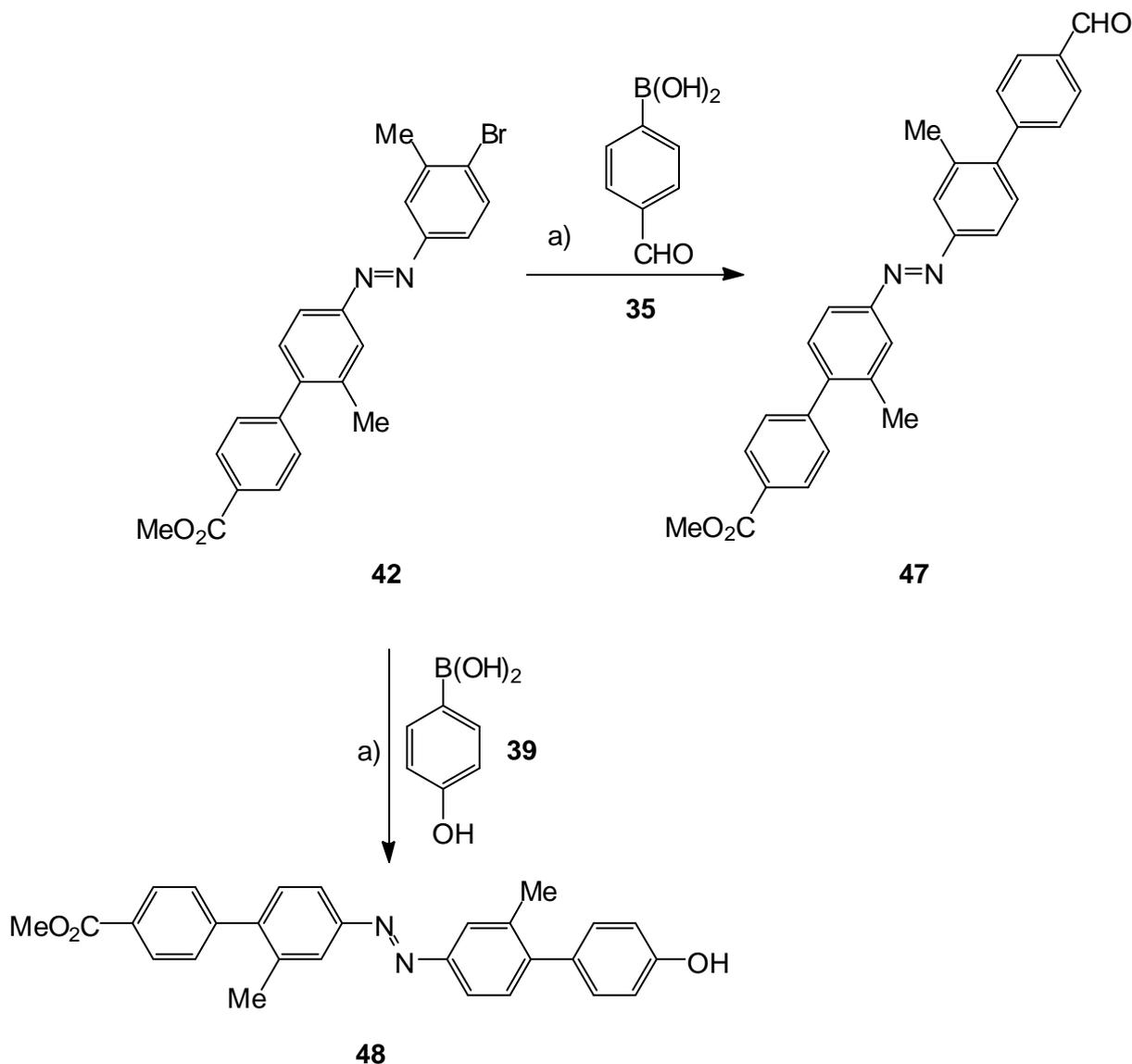


Abb. 3.27: Suzuki-Kupplung zur Synthese der unsymmetrischen Azobiphenyle **47** und **48**: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, NaHCO_3 , DMF, Toluol, H_2O , 6 h, Rückfluss, 79 % (**47**) bzw. 71 % (**48**).

Ausgehend vom phenylsubstituierten Azobenzol **41** konnten in analoger Weise die unsymmetrischen Azobiphenyle **46** und **49** in guten Ausbeuten von 62 bzw. 69 % erhalten werden (siehe Abb. 3.28). Hierbei wurde jeweils ein Überschuss (1.5 Äquiv.) der entsprechenden Boronsäure verwendet.

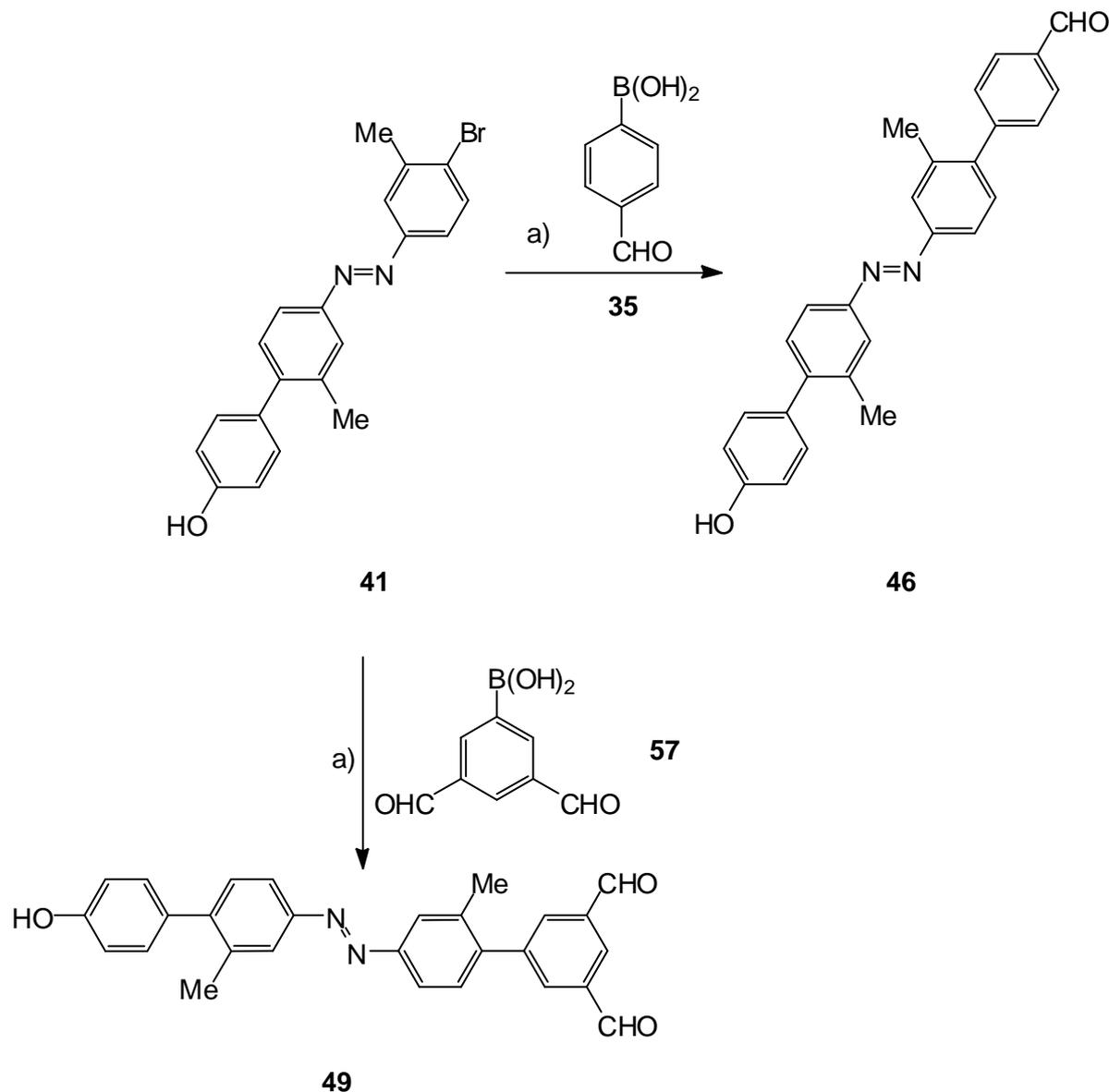


Abb. 3.28: Suzuki-Kupplung zur Synthese der unsymmetrischen Azobiphenyle **46** und **49**: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, NaHCO_3 , DMF, Toluol, H_2O , 6 h, Rückfluss, 62 % (**46**) bzw. 69 % (**49**).

Anschließend wurden die Azobiphenyle **48**, **46** und **49** in einer Mitsunobu-Reaktion mit 4-Pentin-1-ol (**58**) umgesetzt. Auch das phenylsubstituierte Azobenzol **41** wurde in gleicher Weise mit einem Pentinrest substituiert (siehe Abb. 3.29). Die drei pentinyloxy-substituierten Azobiphenyle **52**, **54** und **53** konnten in guten Ausbeuten erhalten werden. Das Azobiphenyl **59** mit den beiden Aldehydfunktionen hingegen ließ sich nicht als gewünschtes Produkt isolieren. Ein aufgenommenes Massenspektrum (MALDI-TOF) der Rohsubstanz deutet mit einem Molekülpeak von $m/z = 424$ jedoch darauf hin, dass das gewünschte Produkt **59** entstanden ist.

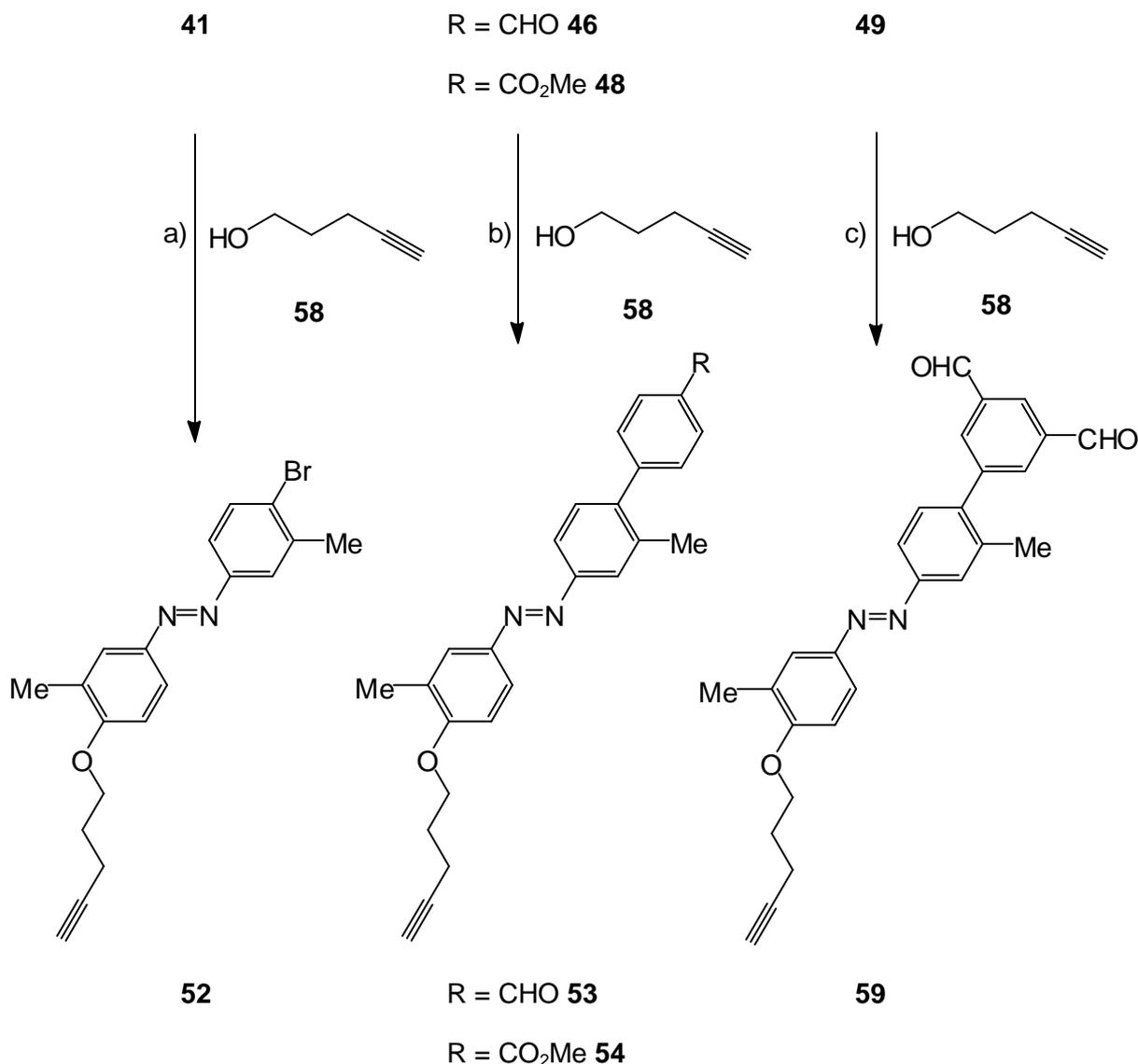


Abb. 3.29: Mitsunobu-Reaktion zu den pentinyloxy-substituierten Azobiphenylen **52**, **54**, **53** und **59**: a) PPh₃, DIAD, THF, 24 h, Raumtemp., 64 %; b) PPh₃, DIAD, THF, 48 h, Raumtemp., 53 % (**53**) bzw. 51 % (**54**); c) PPh₃, DIAD, THF, 24 h, Raumtemp., nur MS-Nachweis.

Auch ein Amino-funktionalisiertes Azobenzol **61** konnte ausgehend vom phenylsubstituierten Azobenzol **42** synthetisiert werden (siehe Abb. 3.30). Hierbei wurde der Carbonsäuremethylester **42** unter Rückfluss mit Ethylendiamin **60** umgesetzt. Unter Abspaltung von Methanol wurde in dieser Reaktion eine Amidbindung ausgebildet, über welche das Amin **60** an das Azobenzol gebunden wurde. Um eine Dimerisierung zu vermeiden, wurde hierbei ein 100facher Überschuss an Ethylendiamin **60** eingesetzt. Das Produkt **61** konnte dennoch nur in 35 % Ausbeute erhalten werden. Ein Grund hierfür könnte die schlechte Löslichkeit des Produkts sein, wodurch das Produkt nach Filtration über Kieselgel nur mit viel Lösungsmittel eluiert werden konnte. Zudem konnte auch ein großer Teil an Edukt **42** zurück gewonnen werden. Möglicherweise könnte die Ausbeute durch eine

längere Reaktionszeit noch verbessert werden. Versuche hierzu wurden jedoch nicht unternommen.

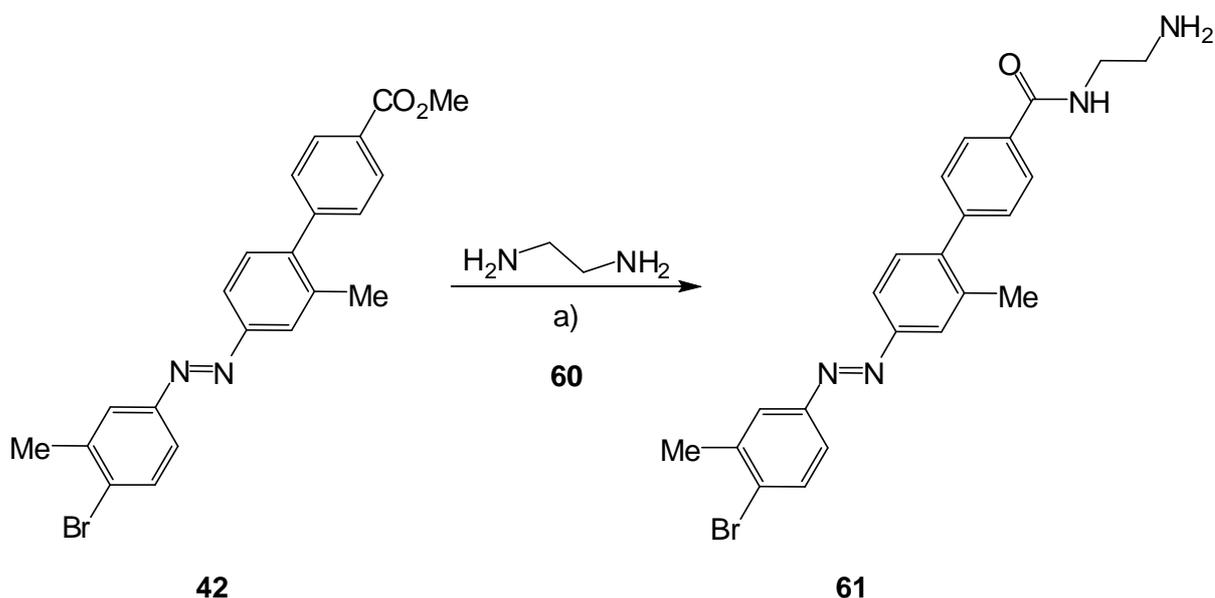


Abb. 3.30: Synthese des Amino-funktionalisierten Azobenzols **61**: a) **60**, EtOH, 24 h, 80 °C, 35 %.

Anstelle einer zweiten Suzuki-Kupplung ließen sich die phenylsubstituierten Azobenzole auch in einer Sonogashira-Reaktion umsetzen. Als Beispiel für eine solche Reaktion wurde das phenylsubstituierte Azobenzol **42** mit TMSA in einer Sonogashira-Reaktion zum Alkin-substituierten Azobenzol **62** umgesetzt (siehe Abb. 3.31).

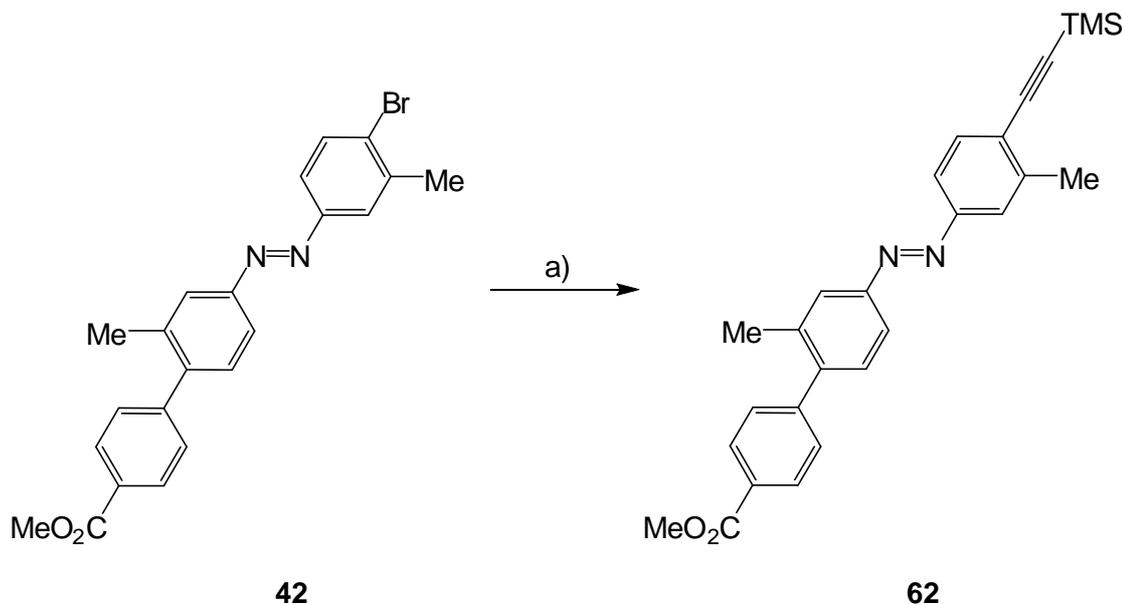


Abb. 3.31: Sonogashira-Reaktion zum Alkin-substituierten Azobenzol **62**: a) TMSA, Pd(PPh₃)₄, CuI, NEt₃, THF, 4 h, 40 °C, 64 %.

Das Produkt **62** konnte bei dieser Reaktion in guter Ausbeute von 64 % erhalten werden. Möglicherweise könnte die Ausbeute durch Verwendung der entsprechenden iodierten Verbindung sogar noch verbessert werden.

3.3.3 Unsymmetrische Azoterphenyle

Analog zu den unsymmetrischen Azobiphenylen lassen sich auch unsymmetrische Azoterphenyle herstellen (siehe Abb. 3.32). In einem ersten Versuch konnte ein phenylsubstituiertes Azobiphenyl **51** hergestellt werden. Das Produkt wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des symmetrischen Azoterphenyls **63** (siehe Kap. 3.2.1) in 22 % Ausbeute erhalten.

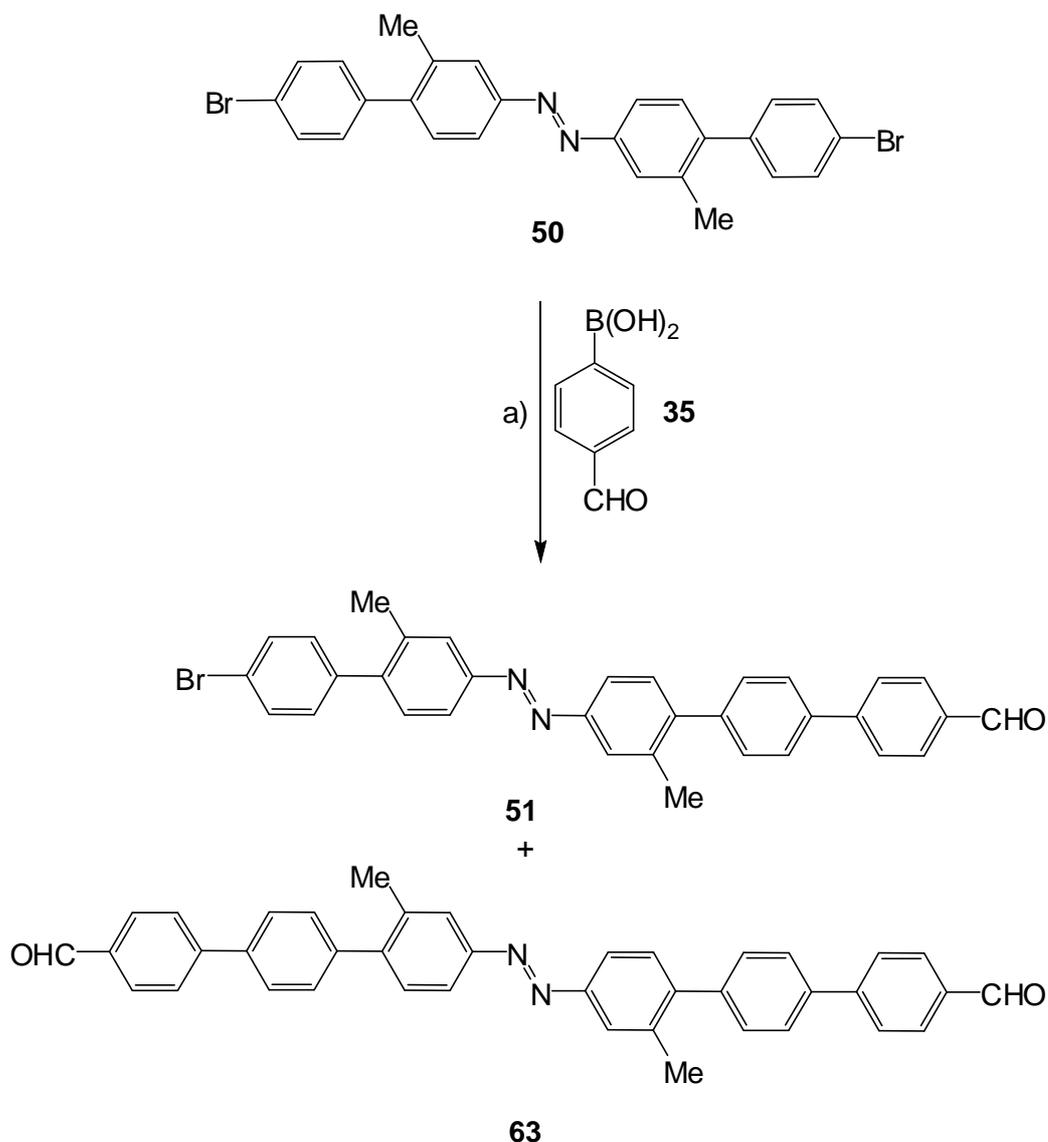


Abb. 3.32: Suzuki-Kupplung zum symmetrischen Azoterphenyl **63**, wobei das phenylsubstituierte Azobiphenyl **51** als Nebenprodukt erhalten wurde: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, NaHCO_3 , DMF, Toluol, H_2O , 6 h, Rückfluss, 60 % + 22 % Nebenprodukt.

4 Synthesen von Azobenzolen mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen

Je nach Anwendungsbereich und zukünftig vorgesehener Verknüpfung kann die Funktionalisierung von Azobenzolen mit unterschiedlichen, zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten, Gruppen erfolgen. Betrachtet man den Aufbau von supramolekularen Dendrimeren, so können in diesem Fall Hamilton-Rezeptoren als entscheidende Bausteine genutzt werden.^[37] Durch die Verbindung solcher Grundbausteine mit photoschaltbaren Azobenzolen (siehe Kap. 4.2) könnte es möglich werden, die Form eines Dendrimers durch Lichteinwirkung zu steuern. Wie die Hamilton-Rezeptoren sind auch andere funktionelle Gruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage. Die Kombination von solchen funktionellen Gruppen mit Azobenzolen (siehe Kap. 4.3 und Kap. 4.4) stellt ebenfalls einen interessanten Ansatz für weitere Forschungen dar.

4.1 Bausteine für unsymmetrische Azobenzole

Um die Azobenzole mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen aufzubauen, bietet es sich an, die Azobenzole mit einem unsymmetrischen Substitutionsmuster herzustellen. Dazu wurden im ersten Schritt als Grundbausteine für die weiteren Synthesen Nitrosoverbindungen hergestellt. Mit Hilfe der Nitrosoverbindungen ist es möglich, eine unsymmetrische Azokupplung durchzuführen. Die unsymmetrische Kupplung von Nitrosoverbindungen mit Anilinderivaten in konzentrierter Essigsäure ist als Mills-Reaktion bekannt.^[21] Diese Reaktion liefert die entsprechenden unsymmetrischen Azobenzole in meist guten Ausbeuten und wurde daher zur Synthese der Azobenzole mit speziellen funktionellen Gruppen gewählt.

Die Synthese der Nitrosobausteine erfolgte in Analogie zu einer Literaturvorschrift^[57] aus dem entsprechenden Anilinderivat. Das Anilinderivat wurde dazu in Dichlormethan gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Oxon[®] versetzt. Auf diese Weise konnten die drei literaturbekanntesten^[57] Nitrosobausteine **67**, **69** und **73** sowie die beiden neuen Nitrosobausteine **65** und **71** synthetisiert werden. Im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Reaktionszeiten wurde bei der Synthese von 5-Nitrosoisophthalsäure (**65**) aufgrund der geringeren Reaktivität des Edukts **64** mit 24 h eine deutlich längere Reaktionszeit gewählt (siehe Abb. 4.1).

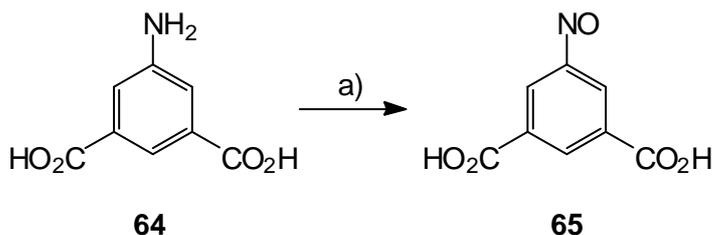


Abb. 4.1: Synthese von 5-Nitrosoisophthalsäure (**65**): a) Oxon[®], CH₂Cl₂, H₂O, 24 h, Raumtemp., ≤ 78 %.

Bei den literaturbekannten Verbindungen **67** und **69** wurde die angegebene Reaktionszeit von 3.5 h beibehalten und auch für die neue Nitrosoverbindung **71** wurde aufgrund derselben funktionellen Gruppen diese Reaktionszeit gewählt (siehe Abb. 4.2).

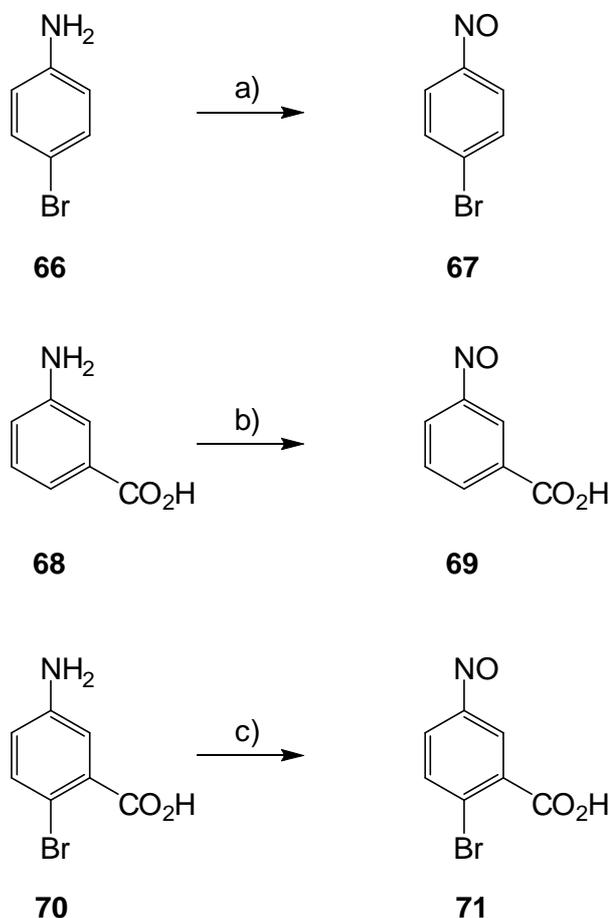


Abb. 4.2: Synthese der Nitrosobausteine **67**, **69** und **71**: a) Oxon[®], CH₂Cl₂, H₂O, 3.5 h, Raumtemp., ≤ 95 %; b) Oxon[®], CH₂Cl₂, H₂O, 3.5 h, Raumtemp., ≤ 96 %; c) Oxon[®], CH₂Cl₂, H₂O, 3.5 h, Raumtemp., ≤ 61 %.

Bei der Synthese von 4-Nitrosobenzoessäure (**73**) war sogar eine Reaktionszeit von nur 1 h ausreichend, um das Produkt in annähernd quantitativer Ausbeute zu erhalten (siehe Abb. 4.3).

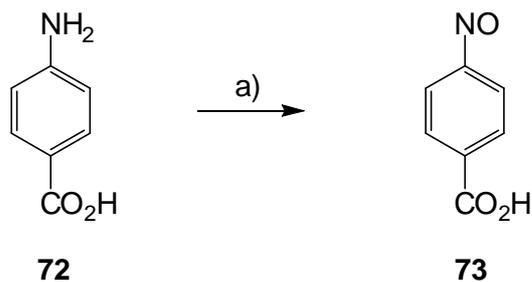


Abb. 4.3: Synthese von 4-Nitrosobenzoessäure (**73**): a) Oxon[®], CH₂Cl₂, H₂O, 24 h, Raumtemp., ≤ 99 %.

Alle Nitrosobausteine wurden in guten Ausbeuten erhalten und als Rohprodukt in den folgenden Synthesen eingesetzt, da geringe Mengen an Verunreinigungen in der Mills-Reaktion nicht störend sind und sich bei der Reinigung der Azobenzole leichter entfernen lassen als auf Stufe der Nitrosokomponenten.^[57]

4.2 Hamilton-Azobenzole

In der Supramolekularen Chemie sind nicht-kovalente Wechselwirkungen von fundamentaler Bedeutung.^[58] Um supramolekulare Strukturen aufzubauen, wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Wasserstoffbrücken-Donor/Akzeptor-Sequenzen synthetisiert und deren Bindungsstärken untersucht.^[58–60] Soll die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in gezielter Weise erfolgen, so sind orthogonale Erkennungsdomänen notwendig. Eine solche Domäne, die bereits erfolgreich zur orthogonalen Erkennung verwendet werden konnte, ist der Hamilton-Rezeptor.^[61,62] Er hat sechs Wasserstoffbrücken-Bindestellen und ist damit in der Lage, als supramolekularer Wirt Barbitursäurederivate oder Isocyanursäurederivate zu binden (siehe Abb. 4.4).

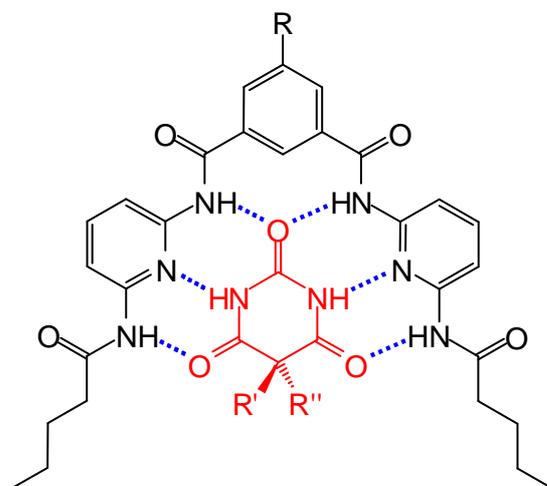


Abb. 4.4: Hamilton-Rezeptor mit gebundener Barbitursäure (rot) und dabei ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen (blau). Die Reste R, R' und R'' können je nach Einsatzgebiet variiert werden.

Zum Aufbau komplexerer Strukturen ist es notwendig, dass der Hamilton-Rezeptor oder das Barbitursäurederivat funktionelle Gruppen tragen, die eine weitere Verknüpfung ermöglichen. Hierbei können die Reste R' bzw. R'' der Barbitursäure oder aber die 5-Position der Isophthalsäure-Komponente am Hamilton-Rezeptor (R) variiert werden. Hamilton-Rezeptoren mit 5-Iod-,^[63] 5-Amino-^[64] und 5-Hydroxy-Substituent^[65] sind bereits bekannt. Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden daher auch der 5-Iod-Hamilton-Rezeptor und der 5-Amino-Hamilton-Rezeptor für die nachfolgenden Synthesen verwendet.

Durch die Verknüpfung von Azobenzolen mit Hamilton-Rezeptoren ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten, die Wasserstoffbrückenbindungen in Zusammenarbeit mit einer photoschaltbaren Einheit zu verwenden. Eine Möglichkeit besteht darin, aus Azobenzol-funktionalisierten Hamilton-Rezeptoren supramolekulare Dendrimere aufzubauen. Der Aufbau von supramolekularen Dendrimern durch die Verwendung von Hamilton-Rezeptoren ist im Arbeitskreis LÜNING bereits bekannt (siehe Abb. 4.5).^[37]

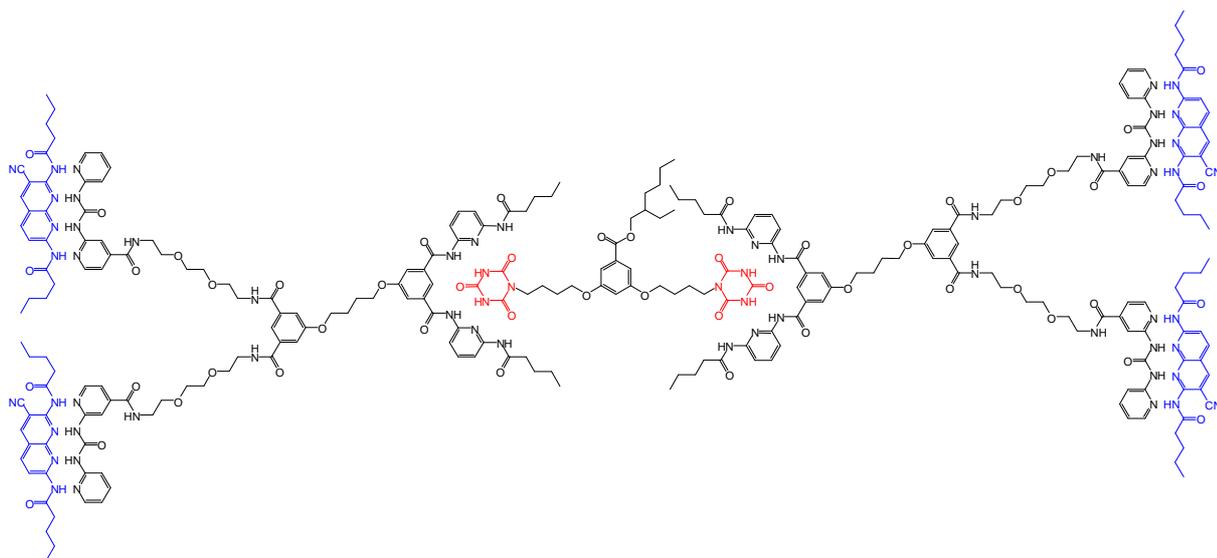


Abb. 4.5: Von ECKELMANN *et al.* im Arbeitskreis LÜNING synthetisiertes Dendrimer zweiter Generation mit zwei Hamilton-Rezeptor-Einheiten.^[37]

Das Ziel ist es, durch ein mit Azobenzolen funktionalisiertes Dendrimer eine Größenänderung der Dendrimereinheit bei Belichtung zu erreichen. Der mögliche Aufbau eines solchen Dendrimers ist in einem Ausschnitt in Abb. 4.6 gezeigt.

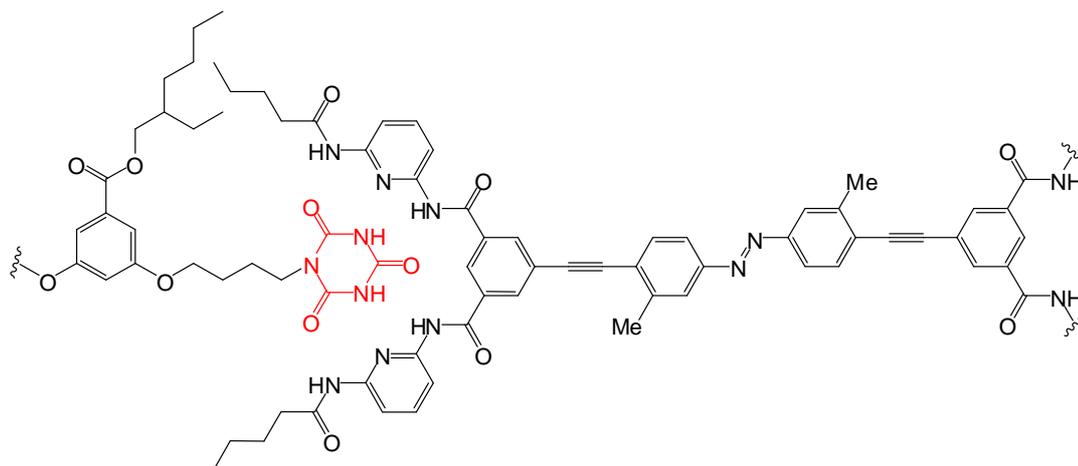


Abb. 4.6: Ausschnitt aus dem geplanten Aufbau eines supramolekularen Dendrimers mit Azobenzoleinheit zur Ermöglichung einer Größenänderung.

Um das Zielmolekül aufzubauen, wurde zuerst der Iod-Hamilton-Rezeptor **79** nach einer Vorschrift aus dem Arbeitskreis LÜNING^[62] in drei Stufen, ausgehend von 5-Iodisophthalsäure (**74**), synthetisiert (siehe Abb. 4.7). Im ersten Schritt wurde hierbei zunächst durch Zugabe von Thionylchlorid aus 5-Iodisophthalsäure (**74**) das Säurechlorid **75** hergestellt. Anders als in der Literatur angegeben, wurde hierbei nicht Oxalylchlorid sondern Thionylchlorid für die Substitution verwendet. Das erhaltene Säurechlorid **75** wurde aufgrund der geringen Stabilität ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Parallel dazu wurde die Aminopyridineinheit **78** aus 2,6-Diaminopyridin (**76**) und Pentanoylchlorid (**77**) durch Monoacylierung hergestellt. Die Literaturausbeute^[62] von 60 % konnte hierbei mit den erzielten 56 % nahezu erreicht werden.

Im dritten Reaktionsschritt wurden die beiden Bausteine **75** und **78** schließlich zum fertigen Hamilton-Rezeptor **79** zusammen gefügt. Das fertige Produkt konnte hierbei in einer guten Ausbeute von 60 % erhalten werden. Die hier beschriebene konvergente Synthese wurde dem in der Literatur beschriebenen linearen Reaktionsverlauf vorgezogen, da es auf diese Weise einfacher ist, Hamilton-Rezeptoren mit unterschiedlichen Resten an der Isophthalsäureeinheit zu synthetisieren.

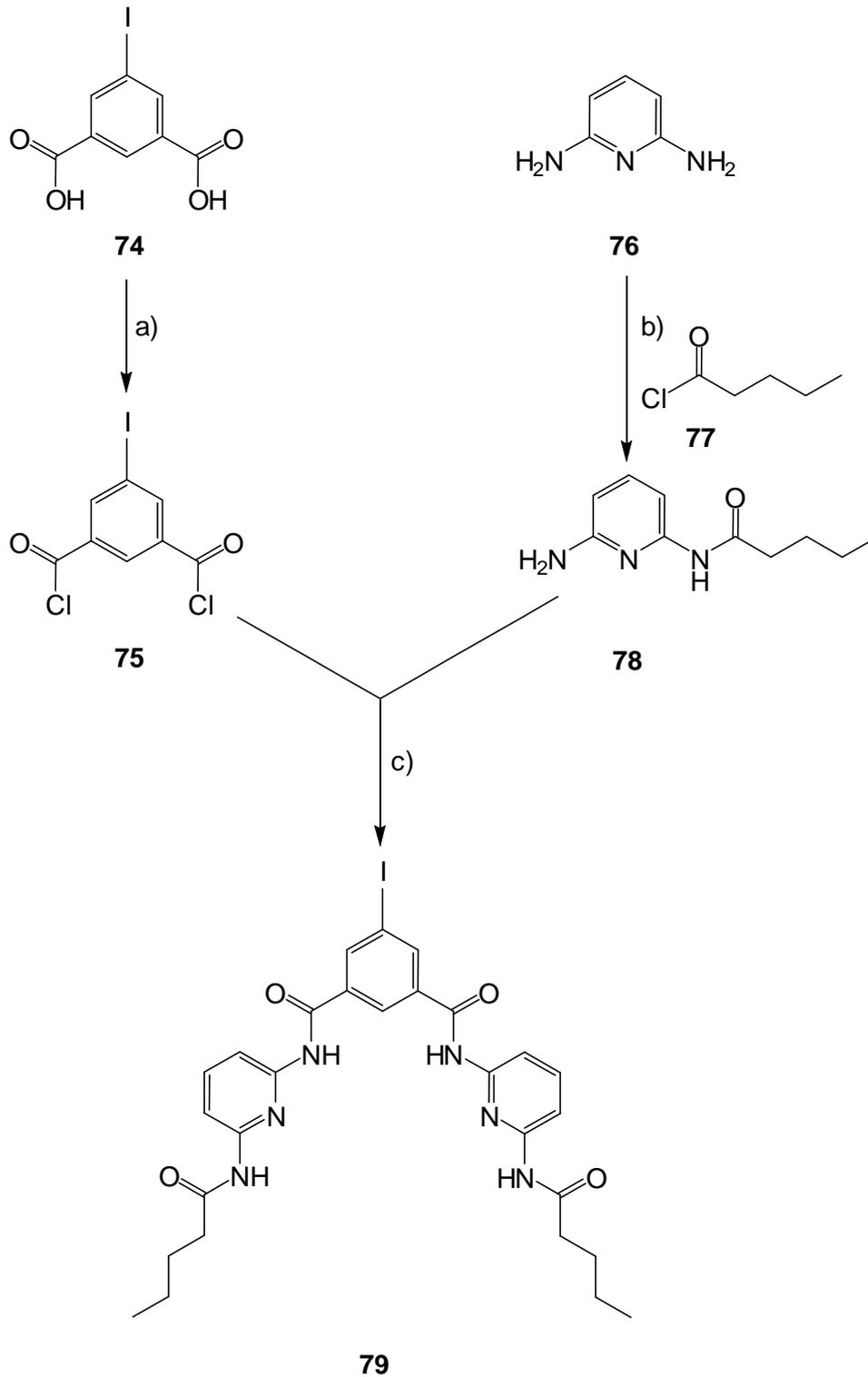


Abb. 4.7: Synthese des Iod-Hamilton-Rezeptors **79**: a) SOCl_2 , DMF, 1 h, Rückfluss; b) NEt_3 , THF, 3 h, 0 °C, 16 h, Raumtemp., 56 %; c) NEt_3 , THF, 18 h, Raumtemp., 60 %.

Der nächste Reaktionsschritt bestand nun in der Verknüpfung von Hamilton-Rezeptor **79** und Azobenzol **8** zum Dendrimerbaustein (siehe Abb. 4.8). Die Verknüpfung erfolgte in einer Sonogashira-Reaktion, wobei die beiden Komponenten äquimolar zueinander eingesetzt wurden, um eine einfache Verknüpfung von Azobenzol **8** und Hamilton-Rezeptor **79** zu erzielen. Jedoch konnte nach der Reaktion nur das doppelt substituierte Produkt **80** erhalten werden. Auch dieses Produkt kann aber in weiteren Reaktionen als Dendrimerbaustein, z. B. als Kernstück, eingesetzt werden.

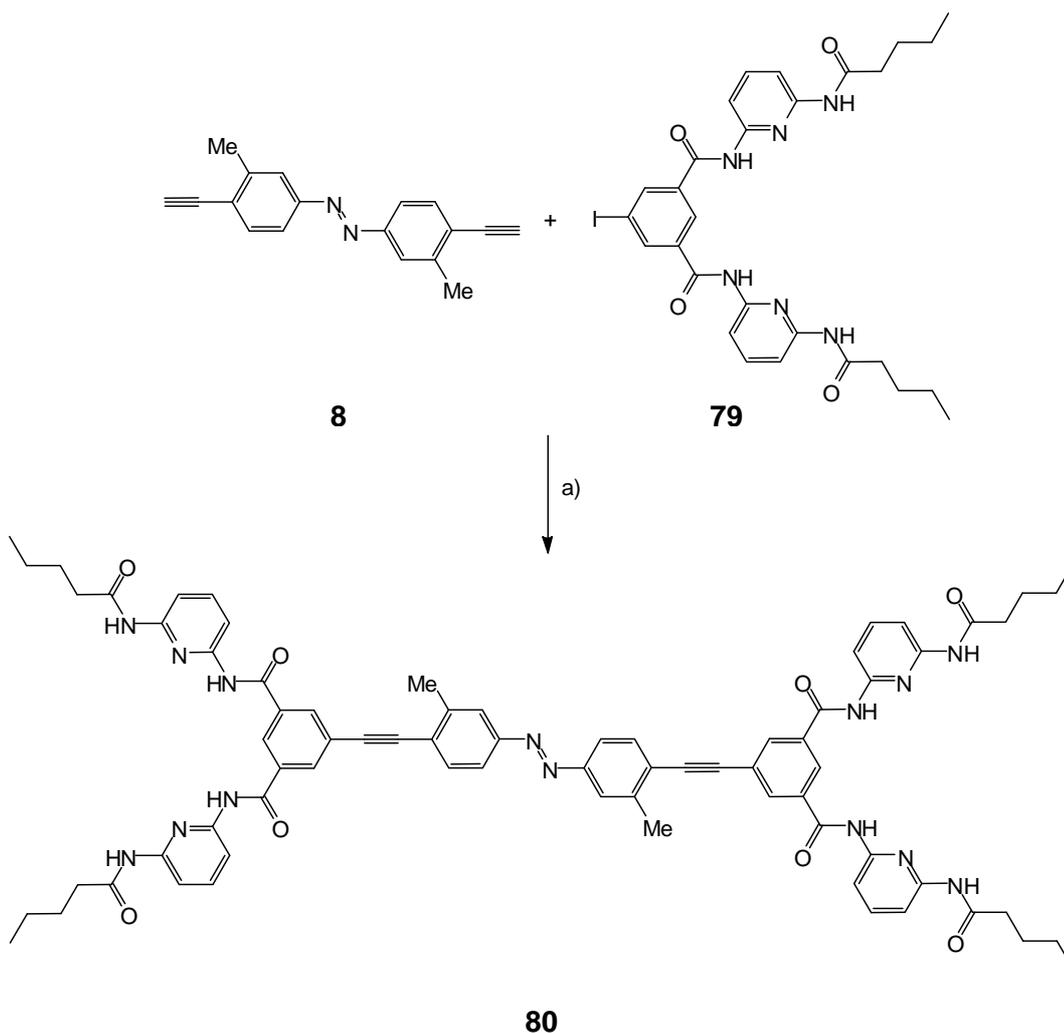


Abb. 4.8: Synthese des Azo-Hamilton-Rezeptors **80**: a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, NEt₃, THF, 4 h, 40 °C, 27 %.

Da beim ersten Versuch, Azobenzol und Hamilton-Rezeptor zu verknüpfen, nur das doppelt substituierte Produkt erhalten werden konnte, wurde im Weiteren ein anderer Syntheseweg eingeschlagen, um eine einfache Verknüpfung zwischen Azobenzol und Hamilton-Rezeptor zu erzielen.

Hierfür wurde zuerst das unsymmetrische Bis(hydroxycarbonyl)azobenzol **81** aus 5-Nitrosoisophthalsäure (**65**) und 4-Bromanilin (**66**) in einer Mills-Reaktion hergestellt (siehe Abb. 4.9). Das Produkt **81** konnte hierbei aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit, die eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung erschwerte, nur in 27 % Ausbeute isoliert werden.

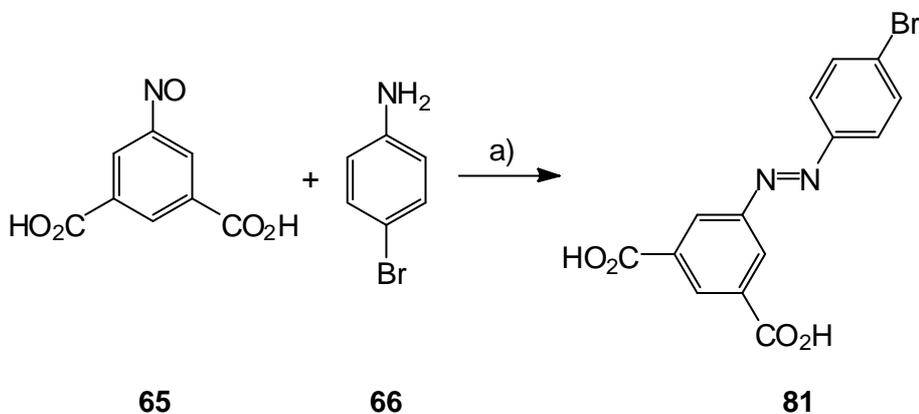


Abb. 4.9: Synthese des unsymmetrischen Azobenzols **81** in einer Mills-Reaktion: a) konz. H₂SO₄, 24 h, Raumtemp., 27 %.

Im nächsten Reaktionsschritt konnte hieraus in situ das Säurechlorid hergestellt werden, welches mit dem Aminopyridinbaustein **78** zum fertigen Hamilton-Azobenzol **82** umgesetzt werden konnte (siehe Abb. 4.10). Das Produkt wurde bei dieser Reaktion in 29 % Ausbeute erhalten. Probleme bereitete bei dieser Variante die säulenchromatographische Reinigung des Produkts, da es sich nur schwer von den Edukten und entstandenen Nebenprodukten abtrennen ließ. Eine zweimalige säulenchromatographische Reinigung über viele Trennstufen war notwendig, um das Produkt ohne Verunreinigungen zu erhalten.

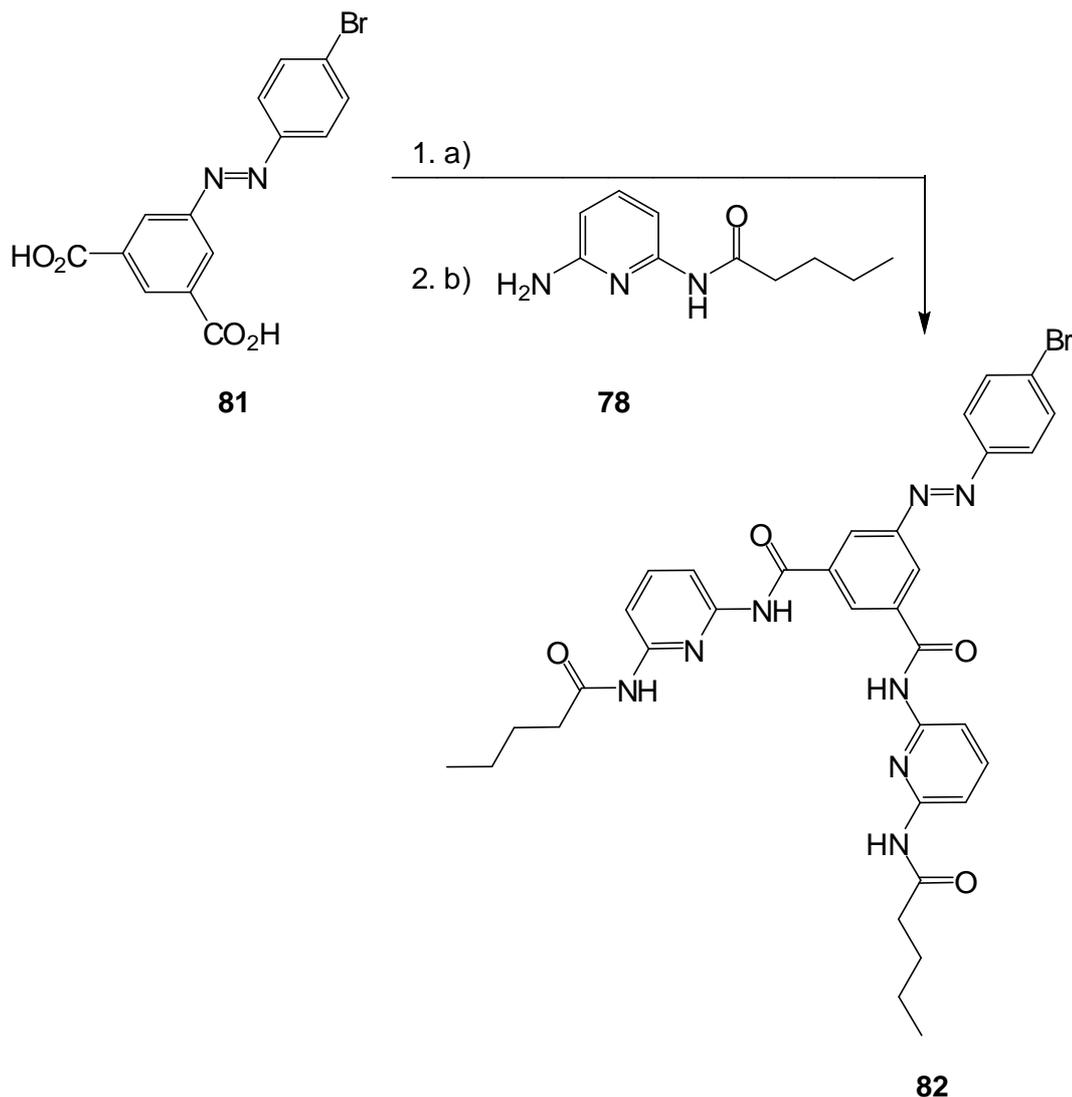


Abb. 4.10: Synthese des Säurechlorids und anschließende doppelte Amidbildung zum Hamilton-Azobenzol **82**:
a) SOCl_2 , DMF, 1 h, Rückfluss; b) NEt_3 , THF, 18 h, Raumtemp., 29 %.

Aufgrund der schwierigen Reinigung nach dieser Reaktion wurde eine zweite Variante zur Synthese des Hamilton-Azobenzols **82** getestet. Hierbei wurde der Amino-Hamilton-Rezeptor^[64,66] **83** mit 1-Brom-4-nitrosobenzol (**67**) in einer Mills-Reaktion umgesetzt. Nach dieser Reaktion konnte das Hamilton-Azobenzol **82** in 33 % Ausbeute isoliert werden. Da zudem die Herstellung der Nitrosoverbindung **67** nahezu quantitativ verläuft (siehe Kap. 4.1), ist diese Reaktionsvariante (siehe Abb. 4.11) gegenüber der ersten Variante klar zu bevorzugen.

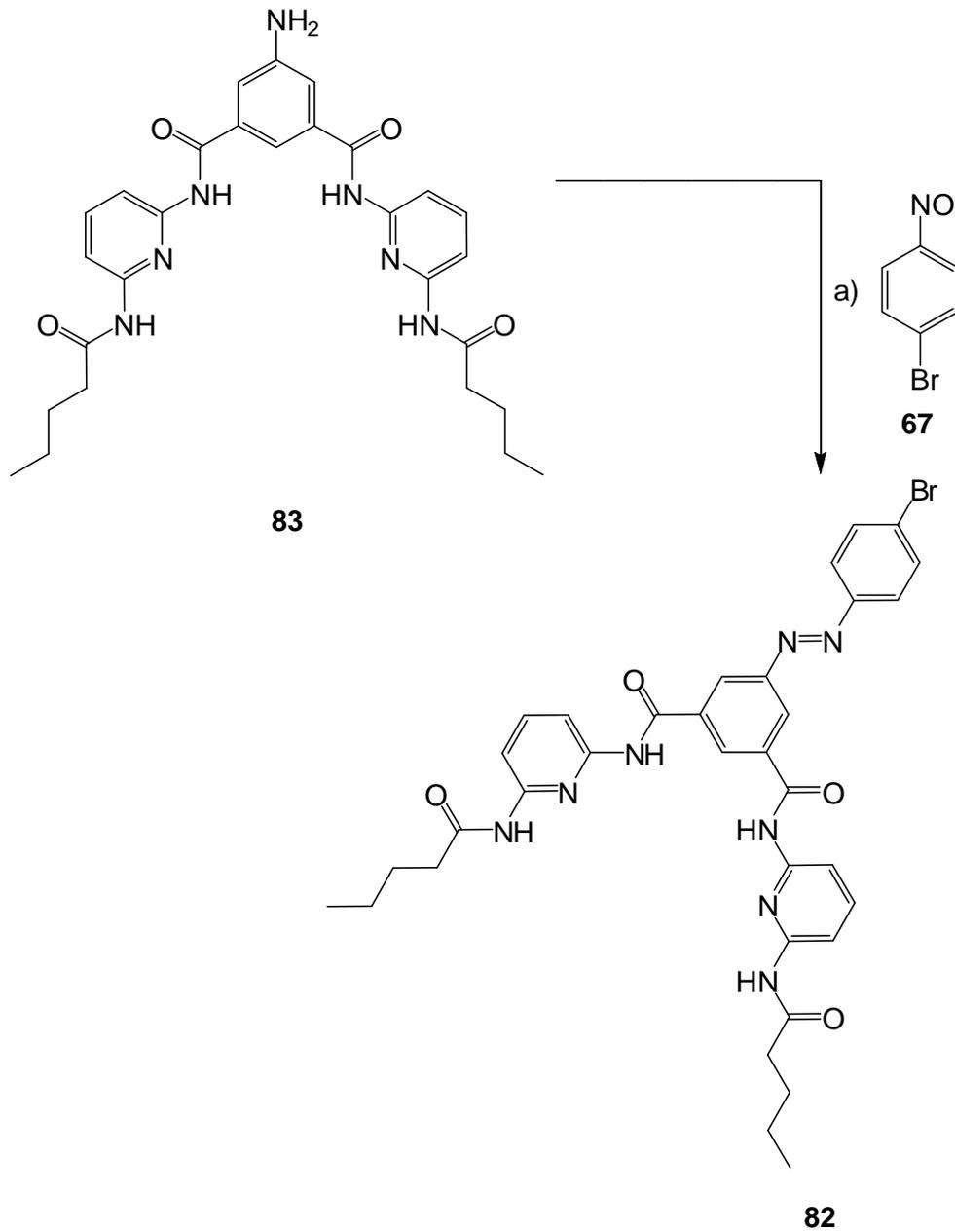


Abb. 4.11: Synthese vom Hamilton-Azobenzol **82** durch eine Mills-Reaktion: a) konz. H_2SO_4 , 24 h, Raumtemp., 33 %.

4.3 Wasserstoffbrücken-Azobenzole

Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht nur bei orthogonalen Erkennungsdomänen, wie dem Hamilton-Rezeptor, interessant, sondern auch, wenn es darum geht, die Struktur von Molekülen zu beeinflussen. Das wohl bekannteste Beispiel dazu ist die Bildung einer Doppelhelix aus den beiden Einzelsträngen der DNA. Die Bildung der Doppelhelix verläuft dabei über eine Assoziation zwischen den Purin- und Pyrimidin-Basen über Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abb. 4.12), die bereits 1953 von WATSON und CRICK beschrieben wurde.^[67]

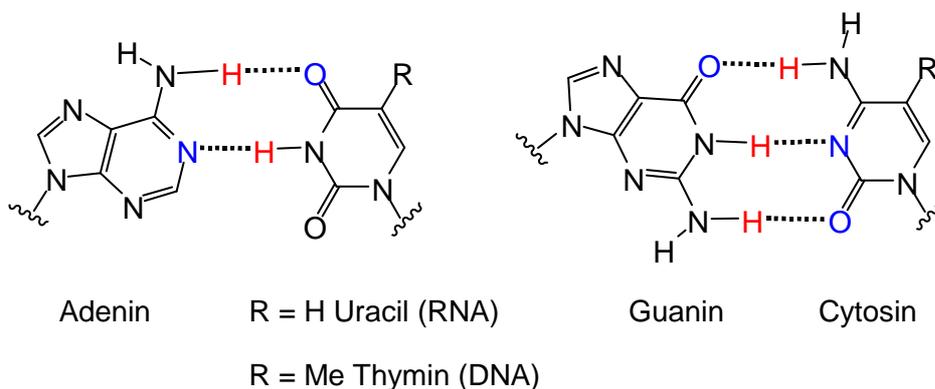


Abb. 4.12: DNA-Basenpaare nach WATSON und CRICK mit komplementärem Wasserstoffbrückenbindungsmuster.

Da Wasserstoffbrückenbindungen die Molekülgeometrie beeinflussen können und eine gewisse Stabilität einer Struktur bedingen, war ein Ziel, heraus zu finden, in wieweit diese Stabilität die Struktur von Azobenzolen beeinflussen kann.

Azobenzole können, wie bereits beschrieben (siehe Kap. 1.2), in zwei unterschiedlichen Konfigurationen vorliegen. Bei Raumtemperatur ist in der Regel die *trans*-Konfiguration thermisch bevorzugt. Bei Belichtung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge (häufig 365 nm) wandelt sich die *trans*-Form jedoch in die metastabile *cis*-Form um. Von HERGES *et al.* konnte bereits gezeigt werden, dass diese Stabilität sich bei Ethylen-überbrückten Azobenzolderivaten, den Dibenzodiazozinen, umkehrt.^[68] Bei diesen Diazozinen ist bei Raumtemperatur die *cis*-Konfiguration die thermisch stabilere Form. Erst bei Belichtung wandelt sich diese dann in die metastabile *trans*-Form um.^[68,69] Auch Wasserstoffbrückenbindungen sollten in der Lage sein, eine gewisse Stabilisierung der *cis*-Form zu bewirken, vorausgesetzt, diese können ausschließlich in der *cis*-Form ausgebildet werden. Ähnlich den Diazozinen kommt es durch die Wasserstoffbrückenbindung zu einer Überbrückung der Azoeinheit und somit zu einer Stabilisierung der *cis*-Form.

Strukturoptimierende Berechnungen von HARTKE konnten zeigen, dass eine Anbringung der entsprechenden funktionellen Gruppen in *meta*-Position zur Azobindung vorteilhaft sein sollte (siehe Abb. 4.13). Zudem ist es notwendig, zwischen Aromat und einer der beiden funktionellen Gruppen eine CH₂-Gruppe einzuführen, um die Ringspannung des Systems in der *cis*-Form zu minimieren.^[70]

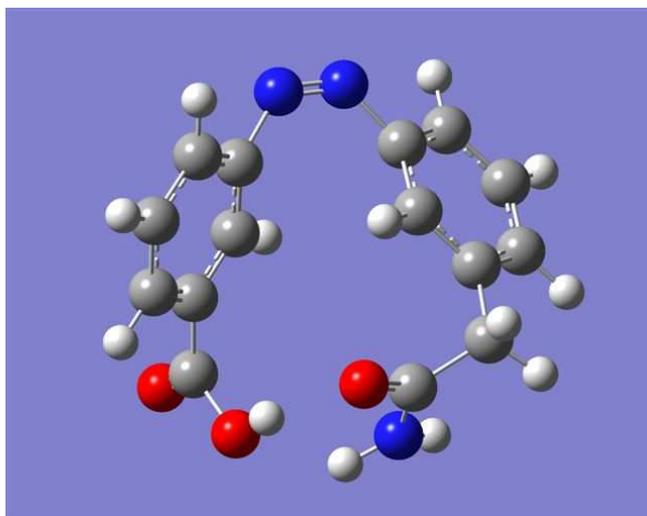


Abb. 4.13: Ergebnis zur strukturoptimierenden Berechnung auf B3LYP-Niveau zum Azobenzol mit stabilisierender Wasserstoffbrückenbindung.^[70]

Als funktionelle Gruppen zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung wurden eine Carbonsäure auf der einen Seite und ein Acetamid auf der anderen Seite gewählt. Stickstoff- und Sauerstoffatome eignen sich besonders zur Ausbildung stabiler Wasserstoffbrücken, da die Stärke der Bindung mit zunehmendem Dipolmoment des Donors (X-H) und zunehmender Elektronendichte am Akzeptor (Y-Atom) wächst.^[58] Das berechnete Azobenzol **85** wurde dann in einer Mills-Reaktion ausgehend von (3-Aminophenyl)acetamid (**84**) und 3-Nitrosobenzoessäure (**69**) synthetisiert (siehe Abb. 4.14).

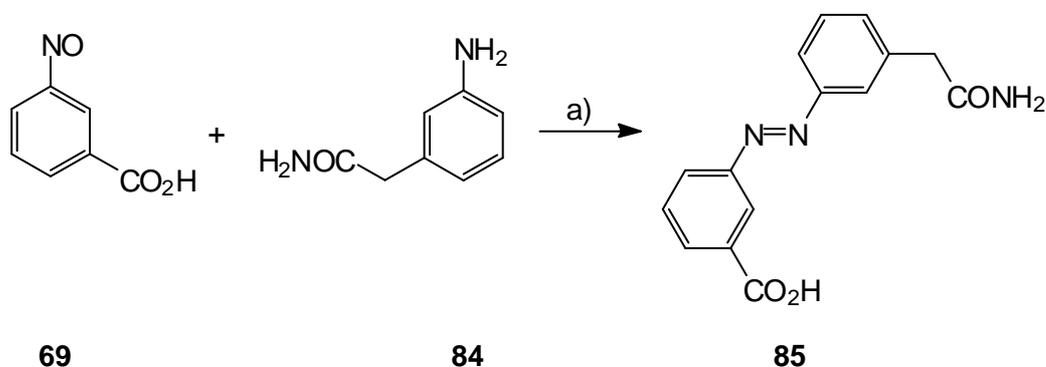


Abb. 4.14: Mills-Reaktion zum Azobenzol **85** mit zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Einheiten: a) konz. H₂SO₄, 24 h, Raumtemp., 42 %.

Die isolierte Ausbeute dieser Reaktion war mit nur 42 % recht gering. Grund hierfür ist aber die gute Wasserlöslichkeit des Produkts **85**, wodurch die Aufarbeitung erschwert wurde und ein Teil des Produkts, trotz mehrmaliger Extraktion, nicht aus der wässrigen Phase isoliert werden konnte. Um eine weiterführende Funktionalisierung des Azobenzols bzw. die Anbringung an einem größeren System zu ermöglichen, ist es notwendig, eine weitere funktionelle Gruppe im Molekül zu haben, welche eine solche Anbindung ermöglicht. Darum wurde in einer zweiten Reaktion ein weiteres Azobenzol mit Wasserstoffbrücken-Einheiten synthetisiert, welches zusätzlich in der *ortho*-Position zur Carbonsäuregruppe ein Bromatom trug. Durch diesen zusätzlichen Verknüpfungspunkt ist eine Anbindung, z. B. mittels Suzuki-Kupplung, an ein größeres System möglich. Auch diese Synthese wurde über eine Mills-Reaktion, ausgehend vom Acetamid **84** und der entsprechenden Nitroverbindung **71**, durchgeführt (siehe Abb. 4.15). Die Ausbeute der Reaktion konnte dabei, im Vergleich zur vorherigen Reaktion, auf 47 % gesteigert werden. Doch auch hier war, trotz der zusätzlichen Funktionalisierung, immer noch eine gewisse Wasserlöslichkeit des Produkts **86** vorhanden.

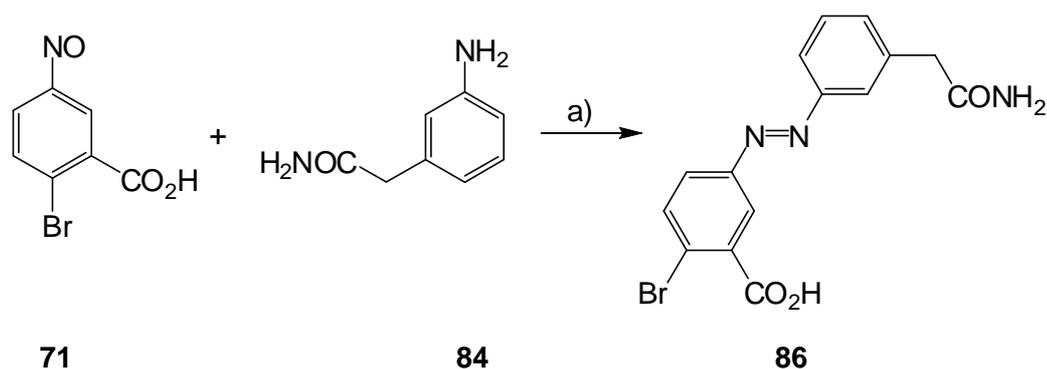


Abb. 4.15: Mills-Reaktion zum Azobenzol **86** mit zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Einheiten: a) konz. H₂SO₄, 24 h, Raumtemp., 47 %.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung tatsächlich auf die Stabilität der *cis*-Form hat, ist es notwendig, eine Vergleichsverbindung zu untersuchen, in welcher die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke nicht möglich ist. Hierzu wurde eine weitere Azoverbindung synthetisiert, in welcher die Carbonsäuregruppe nicht *meta* zur Azobindung steht, sondern in *para*-Position angebracht ist (siehe Abb. 4.16). In dieser Verbindung sollte nun, auch bei Isomerisierung in die *cis*-Form, keine Möglichkeit mehr gegeben sein, eine Wasserstoffbrücke auszubilden.

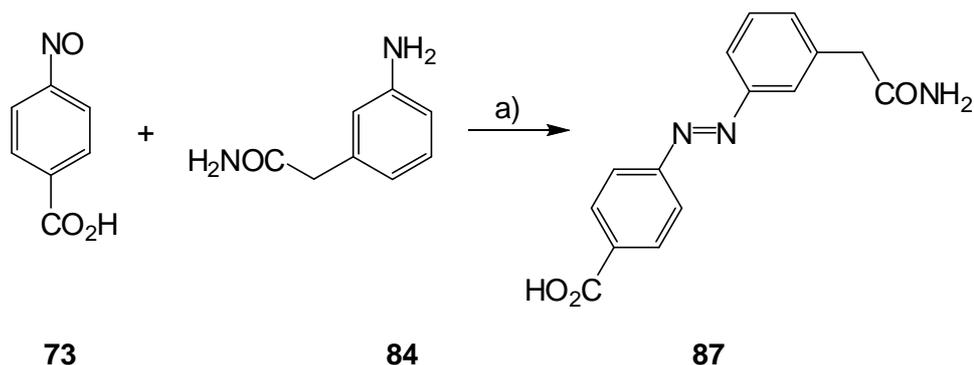


Abb. 4.16: Mills-Reaktion zum Azobenzol **87** mit geändertem Substitutionsmuster: a) konz. H₂SO₄, 24 h, Raumtemp., 44 %.

Alle drei synthetisierten Azobenzole wurden anschließend NMR-spektroskopisch untersucht, um die Halbwertszeiten der *cis*-Verbindungen zu bestimmen und damit Rückschlüsse auf eine mögliche Wasserstoffbrückenbindung zuzulassen (siehe Kap. 5.2). Außerdem bestand die Hoffnung, dass sich mit An- und Abwesenheit der Wasserstoffbrücke auch die pH-Werte der Verbindungen ändern könnten. Durch die Stabilisierung in einer Wasserstoffbrücke sollte die bei Deprotonierung entstehende negative Ladung besser verteilt werden und somit die Deprotonierung begünstigen. Als Folge müsste der pH-Wert kleiner werden. Trotz intensiver Untersuchungen in Analogie zu einer Literaturvorschrift^[71] konnte keine Änderung des pK_a-Werts festgestellt werden. Untersuchungen mit einer pH-Elektrode bestätigten dieses Ergebnis. Mögliche Ursachen hierfür könnten, neben einer zu geringen Änderung zwischen *trans*- und *cis*-Form, auch intermolekulare Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sein. Aufgrund der geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln mussten für die Untersuchungen die polaren Lösungsmittel Dimethylsulfoxid, Methanol und Wasser verwendet werden.

4.4 Alkoxy-Azobenzole

Aufgrund der wenig zufriedenstellenden Ergebnisse bezüglich der pH-Änderung bei der Belichtung der Wasserstoffbrücken-Azobenzole (siehe Kap. 4.3) wurde ein neuer Syntheseansatz verfolgt, um ein Azobenzol zu synthetisieren, welches eine Änderung im pK_a -Wert bei Belichtung zeigt. In der Literatur wurde bereits 1987 von HABERFIELD beschrieben, dass *ortho*-Hydroxyazobenzole unterschiedliche pK_a -Werte in ihrem *trans*- und *cis*-Zustand aufweisen.^[38] Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dass im *trans*-Zustand eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxyfunktion und einem Azo-Stickstoff ausgebildet wird (siehe Abb. 4.17). Durch diese Wasserstoffbrückenbindung ist die Acidität der Verbindung stark herabgesetzt.^[38] Im *cis*-Zustand hingegen ist die Wasserstoffbrückenbindung nicht mehr existent und die Acidität steigt dadurch an.

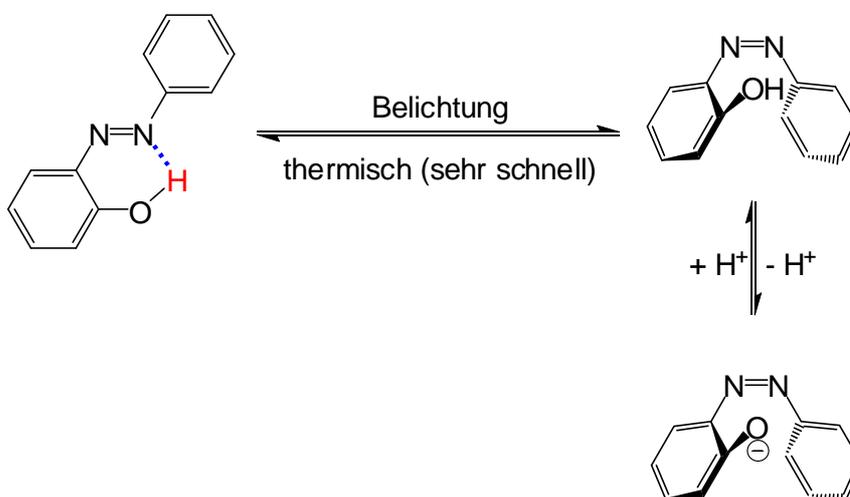


Abb. 4.17: Wasserstoffbrückenbindung (blau) im *trans*-2-Hydroxyazobenzol und Auflösung dieser Bindung bei Isomerisierung in die *cis*-Form, wodurch sich eine gesteigerte Acidität ergibt.

Seit Langem ist bekannt, dass die thermische Rückisomerisierung von *ortho*-Hydroxyazobenzolen sehr schnell abläuft.^[38,72] Durch die vorhandene Wasserstoffbrückenbindung wird der Doppelbindungscharakter der N=N-Doppelbindung geschwächt, die Isomerisierung verläuft dadurch schneller. Zur Änderung des pH-Werts einer Lösung durch Belichtung würde sich diese Verbindungen durch das Auftreten der Wasserstoffbrückenbindung prinzipiell eignen, und aufgrund der schnellen Isomerisierung wäre es möglich, sehr viele Schaltzyklen in kurzer Zeit zu durchlaufen. Damit könnte ein präziser pH-Impuls auf das Vorhandensein einer Lichtquelle hervorgerufen werden.

Die Synthese eines solchen *ortho*-Hydroxyazobenzols startete zuerst ausgehend von 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**88**), welche im ersten Reaktionsschritt nach einer Literaturvorschrift^[73] als Methylester **89** geschützt wurde (siehe Abb. 4.18).

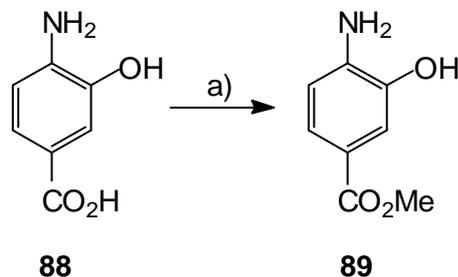


Abb. 4.18: Synthese des Methylesters **89**: a) konz. H₂SO₄, MeOH, 24 h, Rückfluss, 77 %.

Um vergleichend zu dem Hydroxyazobenzol auch noch den Effekt eines Ethersubstituenten auf die Isomerisierung zu untersuchen, wurde in einem weiteren Reaktionsschritt die Hydroxyfunktion in einer Mitsunobu-Reaktion zum Ether umgesetzt (siehe Abb. 4.19). Hierbei wurde sowohl die Nitroverbindung **21** als auch die Aminoverbindung **89** mit 5-Hexen-1-ol umgesetzt. Die Reaktion verlief bei der reaktiveren Nitroverbindung **21** in deutlich besseren Ausbeuten als bei dem entsprechenden Amin. So konnte das Nitroprodukt **90** mit 95 % Ausbeute erhalten werden, das Aminprodukt **91** hingegen nur mit 68 %.

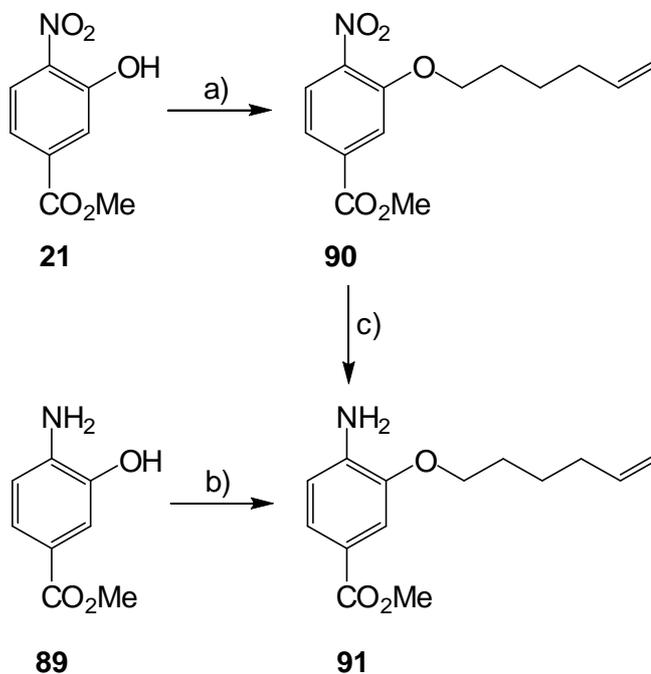


Abb. 4.19: Mitsunobu-Reaktion zu den Produkten **90** und **91**, sowie der alternative Syntheseweg zum Produkt **91** durch Reduktion: a) 5-Hexen-1-ol, PPh₃, DIAD, THF, 2 h, Raumtemp., 95 %; b) 5-Hexen-1-ol, PPh₃, DIAD, THF, 2 h, Raumtemp., 68 %; c) SnCl₂•2 H₂O, EtOH, 2 h, Rückfluss, 75 %.

Aus diesem Grund wurde das Amin **91** zusätzlich noch auf einem anderen Syntheseweg gewonnen, indem die veretherte Nitroverbindung **90** mit Zinn(II)chlorid-Dihydrat zum Amin **91** reduziert wurde. Diese Synthese konnte in 75 % Ausbeute durchgeführt werden.

In analoger Weise wurde auch, wie in Abb. 4.20 gezeigt, 2-Hydroxy-4-nitroanilin (**92**) in einer Mitsunobu-Reaktion mit 5-Hexen-1-ol umgesetzt. Auch bei dieser Reaktion konnte das Produkt **93** in einer guten Ausbeute von 78 % erhalten werden.

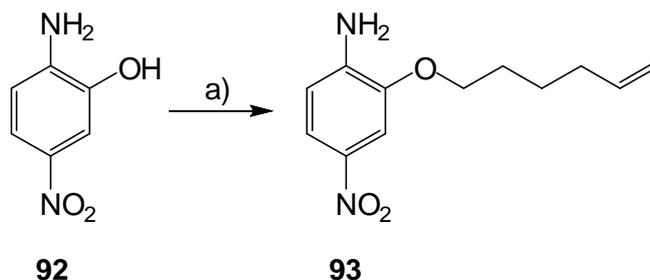
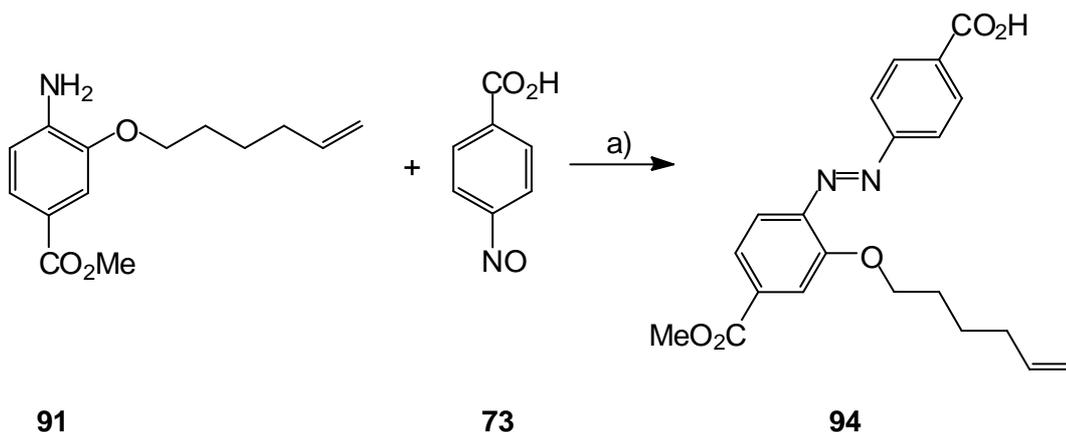


Abb. 4.20: Mitsunobu-Reaktion zum Hexenyloxy-substituierten Produkt **93**: a) 5-Hexen-1-ol, PPh₃, DIAD, THF, 2 h, Raumtemp., 78 %.

Aus den beiden neuen Anilinverbindungen **91** und **93**, sowie aus der im Kap. 3.2 beschriebenen Anilinverbindung **23** mit der verzweigten Seitenkette, wurden dann anschließend die Alkoxy-Azobenzole **94**, **95** und **96** synthetisiert. Dabei wurden die beiden unsymmetrischen Alkoxy-Azobenzole **94** und **95** in einer Mills-Reaktion aus dem jeweiligen Amin und 4-Nitrosobenzoesäure (**73**) hergestellt (siehe Abb. 4.21). Beide Reaktionen verliefen mit einer Ausbeute von 21 %.



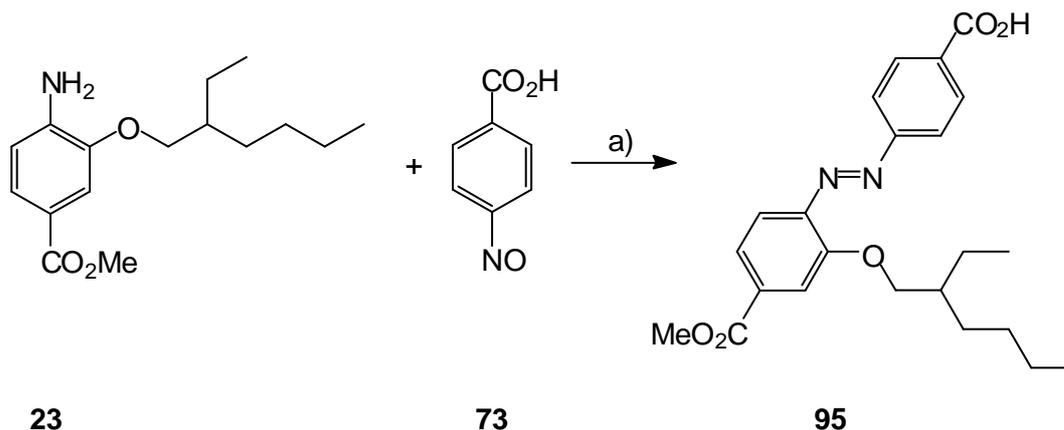


Abb. 4.21: Mills-Reaktion zur Synthese der beiden Alkoxy-Azobenzole **94** und **95**: a) konz. H_2SO_4 , 24 h, Raumtemp., je 21 %.

Das symmetrische Dialkoxy-Azobenzol **96** wurde aus dem Amin **93** durch eine oxidative Azokupplung in 93 % Ausbeute gewonnen (siehe Abb. 4.22).

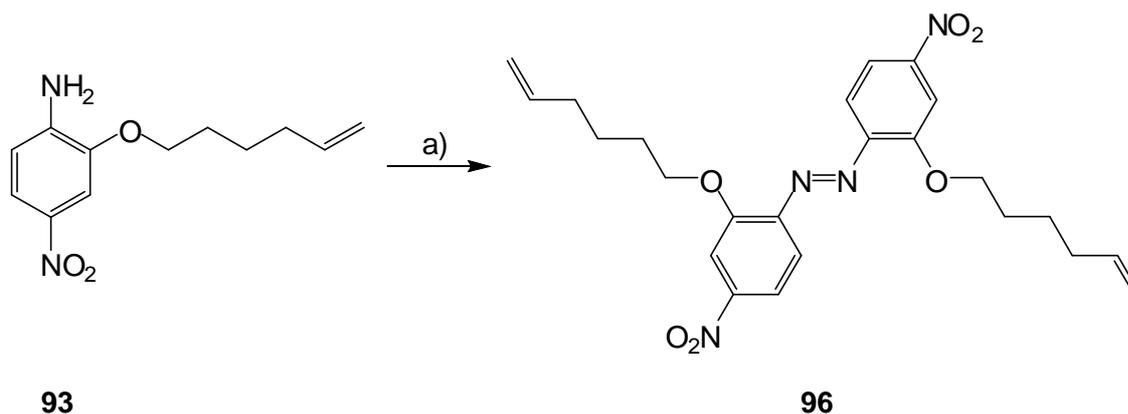


Abb. 4.22: Oxidative Azokupplung zum symmetrischen Alkoxy-Azobenzol **96**: a) CuCl , Pyridin, Druckluft, 18 h, Raumtemp., 93 %.

Das *ortho*-Hydroxyazobenzol **97** mit der freien Hydroxygruppe wurde schließlich auch durch eine Mills-Reaktion hergestellt (siehe Abb. 4.23). Ausgehend von den beiden Edukten **89** und **93** konnte das Produkt **97** nur in einer Ausbeute von 10 % isoliert werden. Gründe hierfür sind nicht bekannt, allerdings konnte viel Eduktgemisch aus der Reaktionslösung zurück gewonnen werden. Möglicherweise wäre hier eine Verlängerung der Reaktionszeit zum Erzielen einer höheren Ausbeute hilfreich.

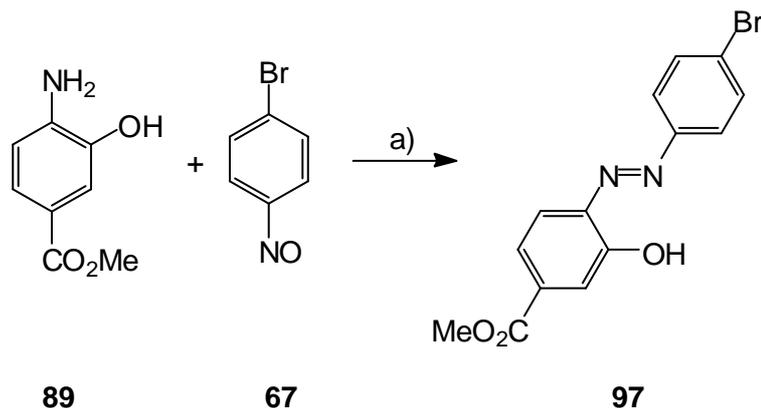


Abb. 4.23: Mills-Reaktion zur Synthese des *ortho*-Hydroxyazobenzol **97**: a) konz. H₂SO₄, 24 h, Raumtemp., 10 %.

Beim *ortho*-Hydroxyazobenzol **97** deuten die Ergebnisse zur *trans/cis*-Isomerisierung, wie in der Literatur beschrieben,^[38,72] darauf hin, dass die thermische Rückisomerisierung bei Raumtemperatur sehr schnell verläuft. Bei den UV/Vis-Messungen dieser Probe konnte keine *cis*-Form detektiert werden (siehe Kap. 5.1). Dieses liegt vermutlich daran, dass die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zu langsam waren, um die bei der schnellen thermischen Rückisomerisierung nur kurzzeitig auftretende *cis*-Form^[38,72] zu detektieren. Die Alkoxy-Azobenzole hingegen zeigten eine langsamere Rückisomerisierung, die mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden konnte. Details dazu sind im folgenden Kap. 5 angegeben. Genauere Untersuchungen zu den pK_a-Werten der Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Erste Tests zeigten jedoch, dass das Hydroxyazobenzol **97** wasserunlöslich ist und somit eine einfache pH-Wert-Messung nicht möglich ist. Zudem würden vermutlich sämtliche protische Lösungsmittel die intramolekulare Wasserstoffbrücke stören und dadurch die Messungen verfälschen.

5 *trans/cis*-Isomerisierung der Azobenzole

Azobenzole können in zwei isomeren Zuständen vorliegen, wobei die *trans*-Konfiguration der thermisch stabilere Zustand ist. Die *cis*-Konfiguration hingegen ist ein metastabiler Zustand.^[7,16,19] Ein Übergang vom *trans*- in den *cis*-Zustand erfolgt durch die Aufnahme eines Photons in das Absorptionsband der *trans*-Form, wodurch das Molekül in die *cis*-Form isomerisiert. Die Rückisomerisierung ist thermisch möglich oder kann durch Belichtung mit einer Wellenlänge aus dem Absorptionsband des *cis*-Zustands angeregt werden. Hierbei hängt die Lebensdauer der *cis*-Konfiguration stark von der Art und der Position der Substituenten an den Benzolringen ab.^[7,19,72] Bei längeren Belichtungszeiten wird bei Azobenzolen ein photostationäres Gleichgewicht erreicht, in welchem die Extinktion des *trans*- und des *cis*-Isomers miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Lage dieses Gleichgewichts ist dabei von der Temperatur, dem verwendeten Lösungsmittel und der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts abhängig. Die Übergänge im *trans*-Azobenzol führen zu Absorptionen bei etwa 350 nm und 450 nm (siehe Abb. 5.1). Die Absorption bei 350 nm gehört zum symmetrieerlaubten π - π^* -Übergang und ist daher im Absorptionsspektrum deutlich ausgeprägt. Die schwächer zu erkennende Absorptionsbande bei 450 nm gehört hingegen zum symmetrieverbotenen n - π^* -Übergang. Beim *cis*-Azobenzol ändert sich die Intensität der Absorptionsbanden, denn durch den Wegfall der Planarität ist der n - π^* -Übergang nicht mehr symmetrieverboten und daher in seiner Intensität deutlich gesteigert.

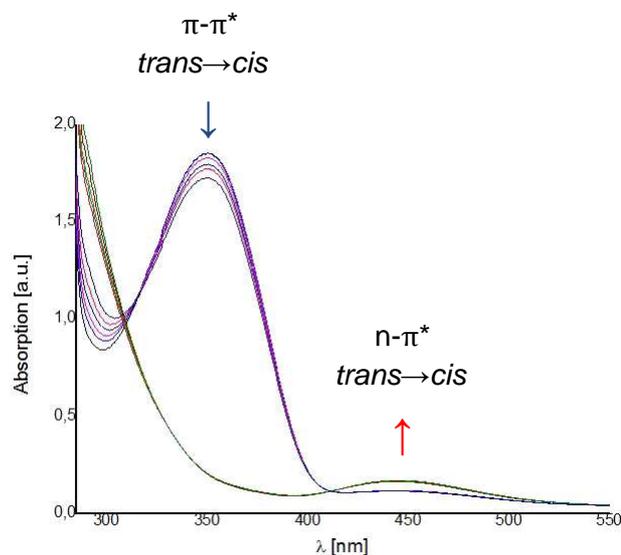


Abb. 5.1: Typisches UV/Vis-Spektrum eines Azobenzols. Im *trans*-Isomer ist die π - π^* -Bande stark ausgeprägt. Bei Übergang von *trans* zu *cis* verringert sich jedoch ihre Intensität (blauer Pfeil) und stattdessen steigt die Intensität der n - π^* -Bande (roter Pfeil) im *cis*-Isomer deutlich an.

Betrachtet man den Mechanismus der Isomerisierung, so gibt es zwei mögliche Reaktionswege der Isomerisierung.^[74,75] Zum einen kann das Molekül (a) eine Drehung um die zentrale N=N-Doppelbindung ausführen (Rotationsmechanismus) oder aber es findet (b) eine planare Verschiebung um einen der C-N-N-Bindungswinkel statt (Inversionsmechanismus).^[74,76]

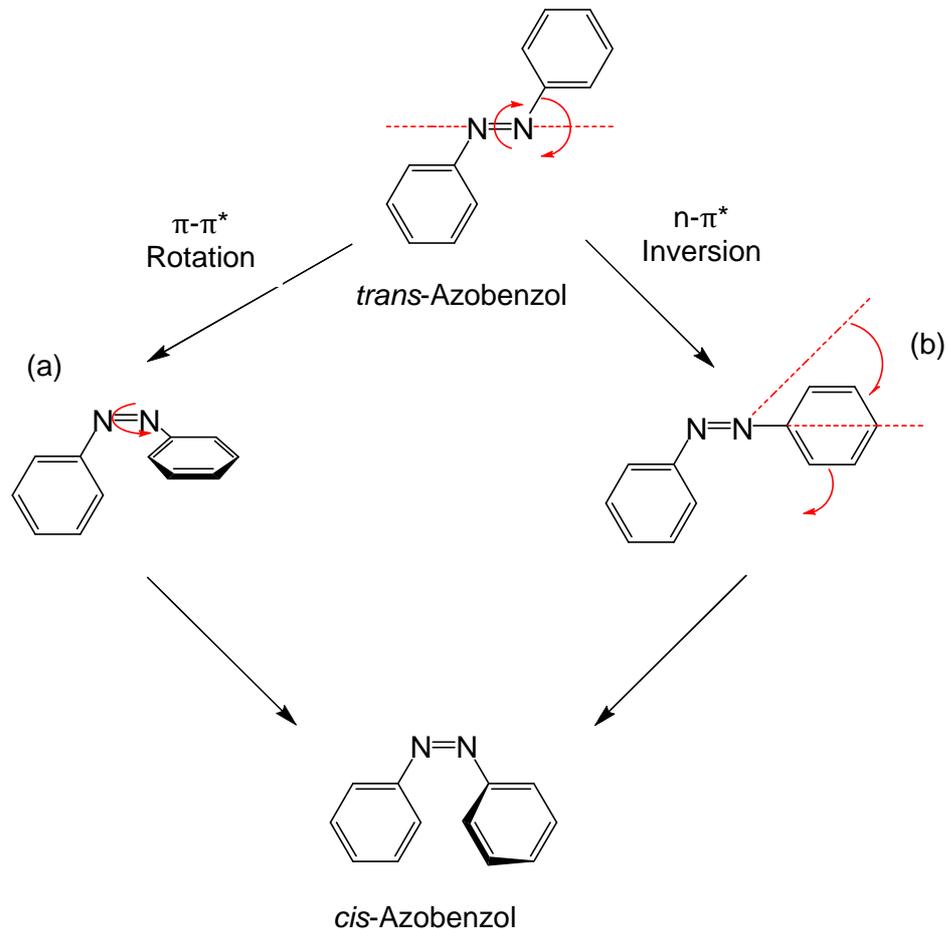


Abb. 5.2: Mögliche Mechanismen bei der Isomerisierung von Azobenzolen sind der Rotationsmechanismus (a), welcher vermutlich über eine $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung verläuft, und ein Inversionsmechanismus (b), welcher vermutlich über eine $n\text{-}\pi^*$ -Anregung verläuft.^[77]

Beide Mechanismen laufen vermutlich bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen ab. Die *trans/cis*-Isomerisierung durch einen Inversionsmechanismus verläuft beim Azobenzol vermutlich unter $n\text{-}\pi^*$ -Anregung, während die Isomerisierung über den Rotationsmechanismus vermutlich unter $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung verläuft.^[77] Seit jeher werden beide Mechanismen kontrovers diskutiert.^[74,75,77,78] Mittlerweile kommen noch weitere Feinheiten hinzu, so wird seit einiger Zeit auch eine Vermischung beider Mechanismen^[75] oder ein sogenannter „Hula-Twist“-Mechanismus für möglich gehalten.^[78,79]

Soll durch Belichtung eines der beiden Isomere angereichert werden, so muss dafür eine Wellenlänge gewählt werden, bei der nach Möglichkeit nur eines der beiden Isomere absorbiert. Die Anreicherung des *cis*-Isomers wird daher mit Licht der Wellenlänge 365 nm erreicht, da bei dieser Wellenlänge fast ausschließlich das *trans*-Isomer absorbiert und somit isomerisiert. Mit dieser Methode gelang es FISCHER *et al.* bereits 1955 91 % des *cis*-Azobenzols anzureichern.^[80] Die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer lässt sich, neben der thermischen Rückisomerisierung, auch mit Licht der Wellenlänge 440 nm durchführen, da bei dieser Wellenlänge die Absorption des *cis*-Isomers deutlich stärker ist.

In dieser Arbeit wurde das Schaltverhalten der Azobenzole in Lösung untersucht. Daher war es eine Voraussetzung, dass die zu untersuchenden Moleküle in dem gewählten Lösungsmittel gelöst werden konnten. Als Lösungsmittel wurde für die folgenden Untersuchungen standardmäßig Toluol verwendet, da in diesem Lösungsmittel der erhaltene Anteil an *cis*-Isomer für viele Azobenzole am größten ist.^[81] Bei unzureichender Löslichkeit wurden Mischungen mit bis zu 50 % Methanol als Lösungsmittel verwendet. Bei allen untersuchten Azobiphenylen und Azoterphenylen konnte durch die Einführung von Methylsubstituenten (siehe Kap. 3) die Löslichkeit soweit gesteigert werden, dass eine Untersuchung des Schaltverhaltens in Lösung durchgeführt werden konnte (siehe Abb. 5.3).



Abb. 5.3: In Toluol gelöste Azobiphenyle und Azoterphenyle für die Belichtungsmessungen.

5.1 UV/Vis-Untersuchungen

Durch die UV/Vis-Spektroskopie kann überprüft werden, ob eine lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung bei Azobenzolen stattfindet. In den Molekülen können durch Licht einer bestimmten Frequenz Elektronenübergänge angeregt werden, die zu einer Absorption bei der entsprechenden Wellenlänge führen. Die Intensität der Absorptionsbande hängt dabei vom molaren Extinktionskoeffizienten der Verbindung bei der jeweiligen Wellenlänge ab. Dieser ist ein Maß dafür, wieviel elektromagnetische Strahlung beim Durchgang durch die Probe von dieser absorbiert wird. Bei den Azobenzolen besitzen *trans*- und *cis*-Isomere Absorptionen bei unterschiedlichen Wellenlängen, wodurch sich für beide Isomere verschiedene UV/Vis-Spektren ergeben (siehe Abb. 5.1). Hierbei sind auch die molaren

Extinktionskoeffizienten der beiden Formen unterschiedlich groß. Die lichtinduzierte Umwandlung von einem Isomer in das andere Isomer lässt sich somit durch die entsprechende Änderung im UV/Vis-Spektrum verfolgen. Da sich die Absorptionsspektren von *trans*- und *cis*-Isomer teilweise überlagern, ist es nicht möglich, ausschließlich nur eines der Isomere durch Belichtung anzuregen.^[3] Bei 365 nm wird nicht nur das *trans*-Isomer sondern zu geringen Teilen auch das *cis*-Isomer mit angeregt, wobei sich der Anteil an jeweils gebildetem Isomer aus dem photostationären Gleichgewicht ergibt. Die Lage dieses Gleichgewichts ist dabei von der zur Belichtung verwendeten Wellenlänge, der Quantenausbeute des Isomers und der Temperatur abhängig.^[16] Durch das sich einstellende photostationäre Gleichgewicht kann es vorkommen, dass sich bei thermischer und lichtinduzierter Rückisomerisierung unterschiedliche Anteile an *trans*-Isomer ergeben.^[55] Da die Quantenausbeuten des *trans*-Isomers (bei 365 nm) und des *cis*-Isomers (bei 440 nm) üblicherweise groß sind, gelingt die lichtinduzierte Umwandlung der beiden Isomere ineinander meist ziemlich vollständig.

Im Nachfolgenden werden die gemessenen UV/Vis-Spektren der verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Azobenzole, nach Gruppen geordnet diskutiert. Den Anfang bilden hierbei die einfachen Azobenzole (Kap. 5.1.1), gefolgt von den verlängerten symmetrischen Azobiphenylen (Kap. 5.1.2), wobei zu beurteilen war, ob die Verlängerung des Systems einen Einfluss auf die Isomerisierung der Azobenzole zeigt. Die Untersuchungen zu den im Rahmen der Veröffentlichung vorgestellten Systemen sind auch in dem entsprechenden Kapitel zu finden (siehe hierzu Kap. 3.2.1). An die symmetrischen Azobiphenyle schließen sich die Untersuchungen zu den unsymmetrischen Azobiphenylen an (Kap. 5.1.3), bevor abschließend die Azobenzole mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen (Hamiltonrezeptor, Wasserstoffbrückenbindung und *ortho*-Alkoxy substituent) betrachtet werden (Kap. 5.1.4).

5.1.1 UV/Vis-Untersuchungen symmetrischer Azobenzole

Dass das photostationäre Gleichgewicht sich vom thermischen Gleichgewicht unterscheiden kann, ist beispielsweise an den UV/Vis-Spektren von (Methoxycarbonyl)azobenzol **12** (siehe Abb. 5.4) zu erkennen. Bei dieser Verbindung kann durch Belichtung mit 440 nm ein größerer Anteil an *trans*-Isomer generiert werden, als ursprünglich in der unbelichteten Probe vorlag. Schon nach 5 min Belichtung mit 440 nm hat sich der Anteil an *trans*-Isomer in etwa verdoppelt (rote Pfeile in Abb. 5.4) und nach 10 min bzw. 15 min ist der maximale Anteil an *trans*-Isomer erreicht.

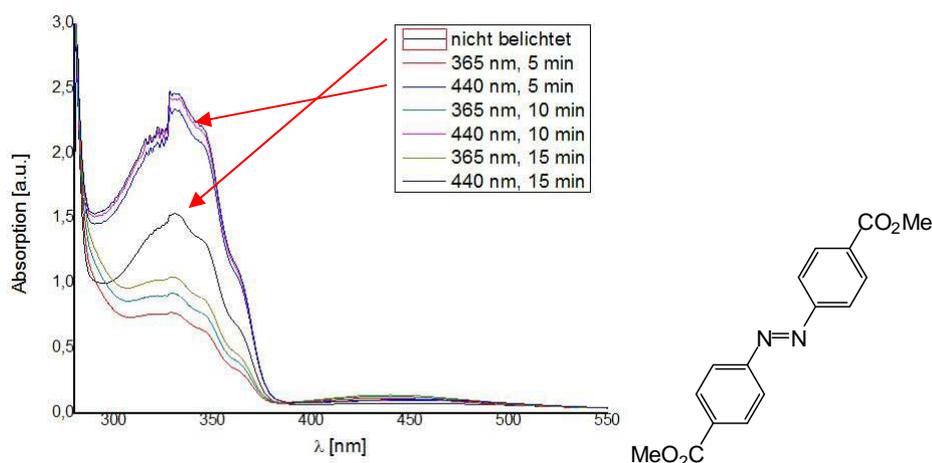


Abb. 5.4: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)azobenzol (**12**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Wie auch schon bei vorangegangenen Untersuchungen^[34] konnte auch bei den hier gezeigten Ergebnissen festgestellt werden, dass die Methylsubstituenten die Isomerisierung positiv beeinflussen. Durch ihren induktiven Effekt setzen sie die Isomerisationsbarriere der Azobenzolderivate herab und sorgen damit für einen schnelleren Verlauf der Isomerisierung.^[82] Zudem beeinflussen sie das photostationäre Gleichgewicht der Probe zugunsten einer vollständigeren Isomerisierung. Diese Erkenntnis kann beim Vergleich der UV/Vis-Spektren von Trimethylsilylethynylazobenzol ohne Methylsubstituenten **5** und mit Methylsubstituenten **6** bestätigt werden. Bei einem Vergleich der beiden Spektrensätze fällt auf, dass die lichtinduzierte Rückisomerisierung bei dem Azobenzol mit Methylgruppen **6** (siehe Abb. 5.6) bei gleichen Belichtungszeiten vollständiger verläuft, als bei dem entsprechenden nicht methylsubstituierten Azobenzol **5** (siehe Abb. 5.5). Da auch längere Belichtungszeiten keinen Einfluss auf das Aussehen der UV/Vis-Spektren der *trans*-Formen zeigten, kann darauf geschlossen werden, dass durch die Methylgruppen von **6** das photostationäre Gleichgewicht zugunsten einer vollständigeren Rückisomerisierung verschoben wurde.

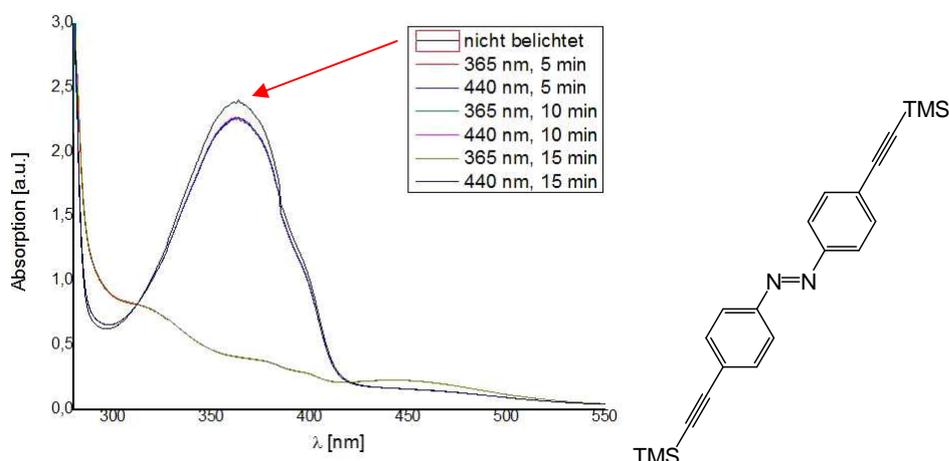


Abb. 5.5: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)azobenzol (**5**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

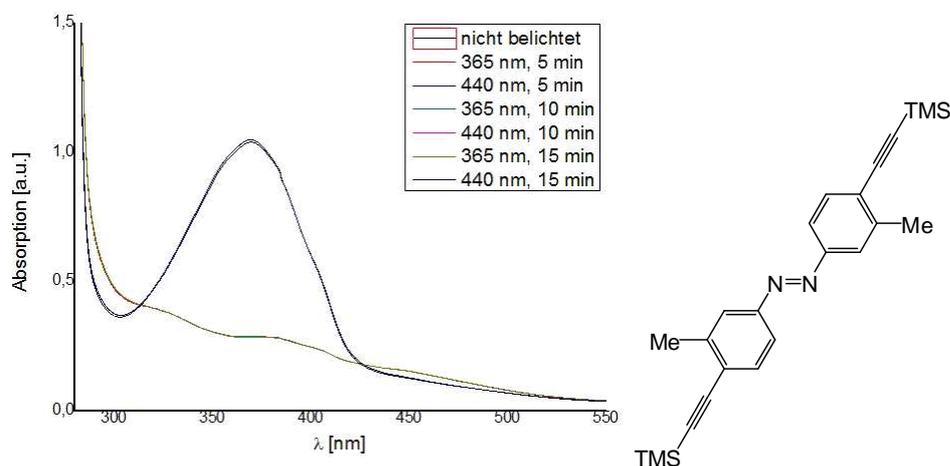


Abb. 5.6: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (**6**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Nach Entschützung der beiden Azobenzole **5** und **6** zu den beiden freien Alkinazobenzolen **7** und **8** zeigt sich bei Vergleich der entsprechenden UV/Vis-Spektren kaum noch ein Unterschied. Sowohl die Isomerisierung als auch die lichtinduzierte Rückisomerisierung laufen in beiden Fällen vollständig ab. Eine Verlängerung der Belichtungszeiten zeigt keinen Effekt (siehe Abb. 5.7 und Abb. 5.8).

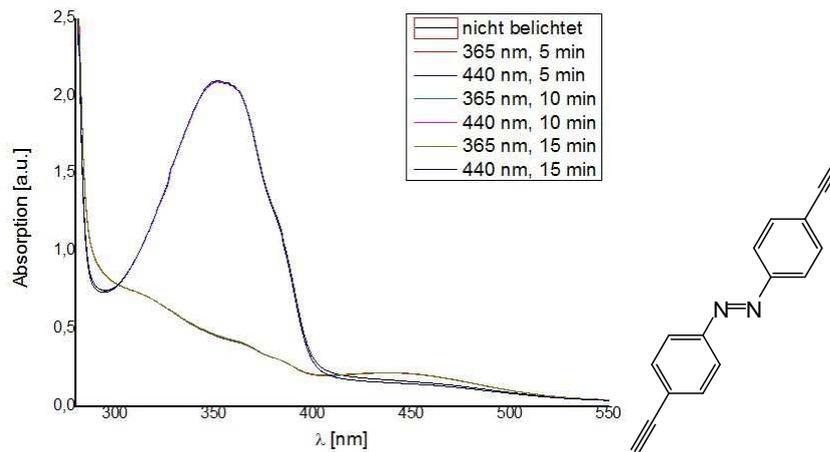


Abb. 5.7: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Diethynylazobenzol (7) in Toluol durch Belichtung der Probe.

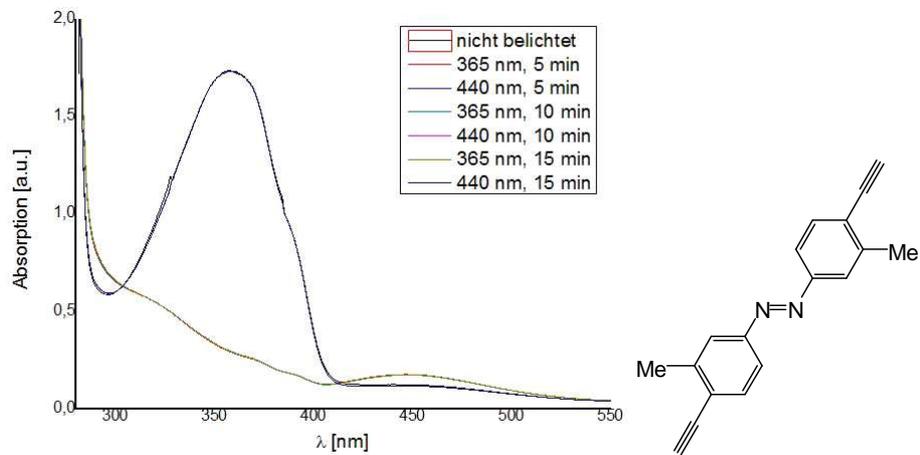


Abb. 5.8: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Diethynyl-3,3'-dimethylazobenzol (8) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Das Hydroxyazobenzol **16** zeigte eine sehr schnelle *cis/trans*-Isomerisierung, die mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht untersucht werden konnte, da die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums ca. 3 min dauert. Die erhaltenen Ergebnisse (siehe Abb. 5.9) deuten, wie in der Literatur beschrieben,^[38,72] darauf hin, dass die thermische Rückisomerisierung bei Raumtemperatur sehr schnell verläuft.

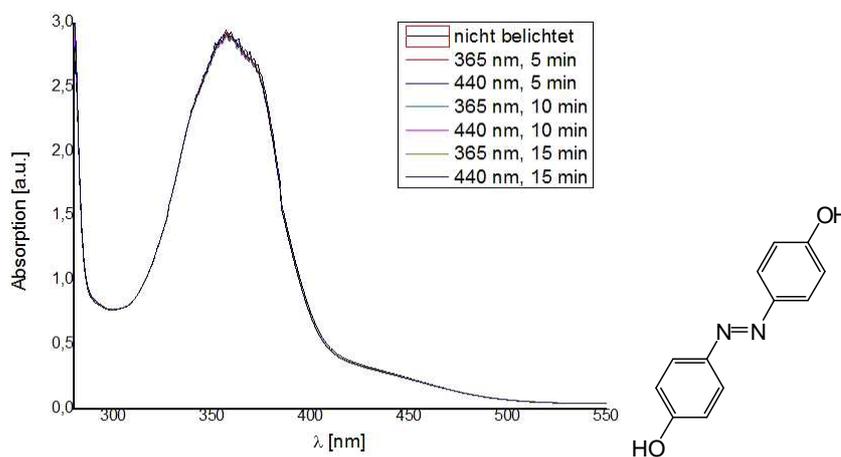


Abb. 5.9: UV/Vis-Spektren von 4,4'-Dihydroxyazobenzol (**16**) in Toluol, sowie die entsprechende Belichtung der Probe. Ein UV/Vis-Spektrum der *cis*-Form konnte vermutlich aufgrund der schnellen Isomerisierung^[38,72] nicht erhalten werden.

Auch bei einer Verlängerung der Belichtungszeit auf 3 h konnte keine *cis*-Form detektiert werden (siehe Abb. 5.10). Das nicht zu beobachtende Auftreten des *cis*-Isomers kann somit nicht an einer zu geringen Belichtungszeit gelegen haben. Im Spektrum ist stattdessen eine Zersetzung der Probe zu beobachten, was durch eine Abnahme der Intensität im UV/Vis-Spektrum zu erkennen ist.

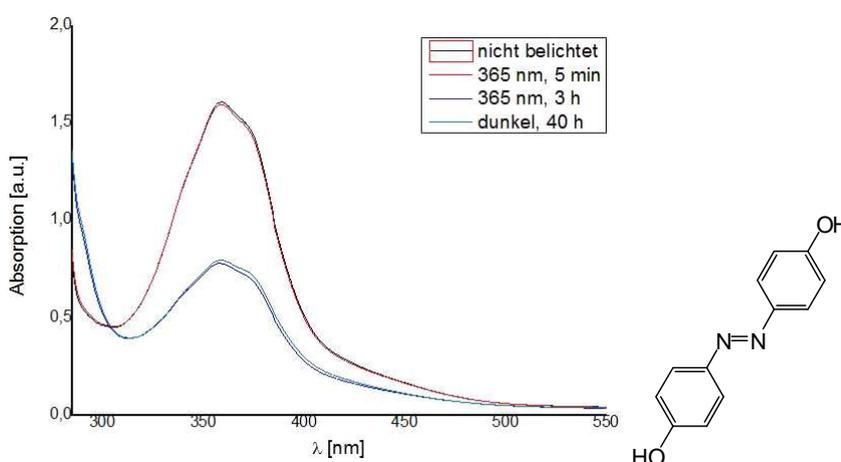


Abb. 5.10: Veränderung des UV/Vis-Spektrums von 4,4'-Dihydroxyazobenzol (**16**) in Toluol durch verlängerte Belichtungszeit und anschließende Lagerung der Probe unter Lichtausschluss.

Werden jedoch die Hydroxygruppen weiter funktionalisiert, so zeigt sich bei anschließenden UV/Vis-Untersuchungen, dass die *cis*-Form detektiert werden kann. Im UV/Vis-Spektrum dieses Azobenzols **19** (siehe Abb. 5.11) ist deutlich eine Absorption für die *cis*-Form zu erkennen. Hierbei ist dessen Bildung auch unabhängig von den verwendeten Belichtungszeiten im gewählten Zeitintervall. Zwischen einer Belichtungszeit von 5 min und einer Belichtungszeit von 15 min lässt sich kein Unterschied im Spektrum feststellen.

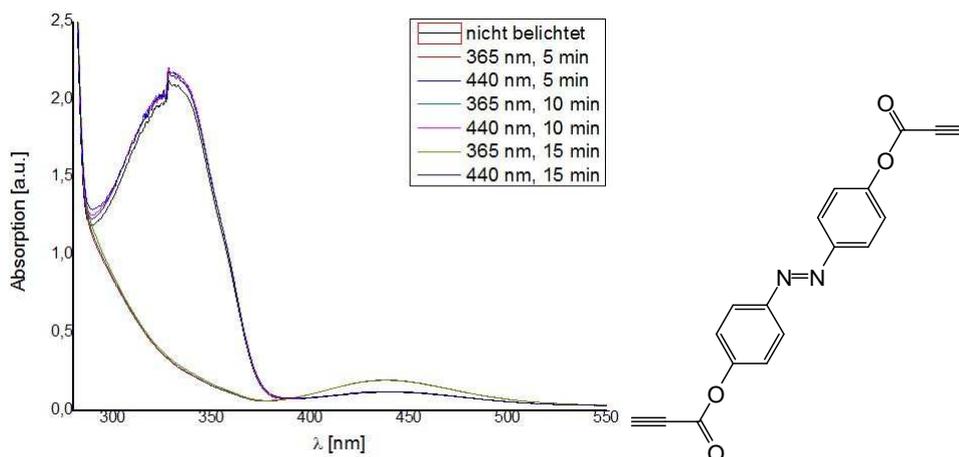


Abb. 5.11: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis(propinoyloxy)azobenzol (**19**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

5.1.2 UV/Vis-Untersuchungen symmetrischer Azobiphenyle

Die sehr schnelle *cis/trans*-Isomerisierung von Dihydroxyazobenzol **16** (siehe Kap. 5.1.1) kann verlangsamt werden, wenn die Hydroxygruppen durch einen weiteren Phenylring von der Azogruppe getrennt werden, wie beim Azobiphenyl **40**. Bei diesem Molekül ist eine *trans/cis*-Isomerisierung festzustellen (siehe Abb. 5.12). Die *cis*-Form hat in diesem Fall eine deutlich längere Halbwertszeit (mehr dazu in Kap. 5.2), als wenn sich die Hydroxygruppen direkt am Azobenzol befinden (vgl. Abb. 5.9).

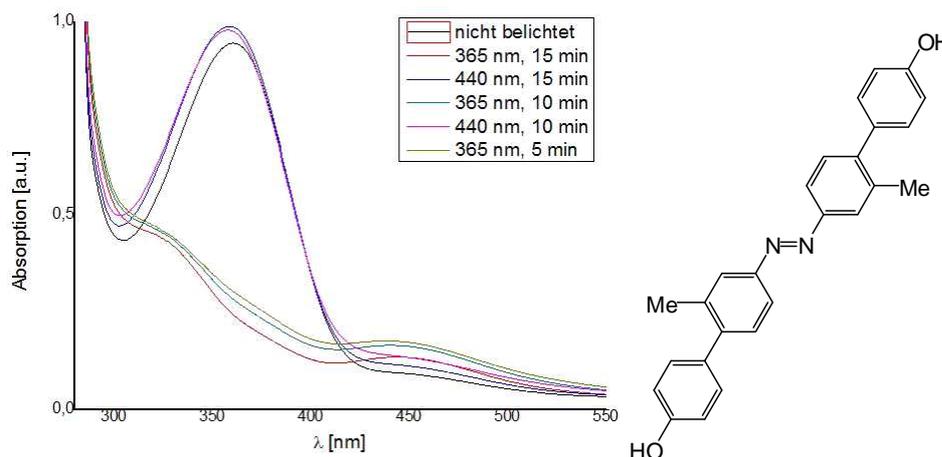


Abb. 5.12: Veränderung der UV/Vis-Spektrum von 4'',4''''-Dihydroxy-2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl (**40**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Im Azobiphenyl **40** scheint der elektronische Einfluss der Hydroxygruppen durch die Verdrillung der beiden Phenylringe gegeneinander und die größere Entfernung zur Azogruppe aufgehoben zu werden. Dieses führt zu einer längeren Lebensdauer der *cis*-Form, sodass diese im UV/Vis-Spektrum detektiert werden kann.

Werden die Azobenzole über ein Alkin hinweg verlängert, wie es bei **25** und **28** der Fall ist, so zeigt sich in den UV/Vis-Spektren eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbanden (siehe Abb. 5.13 und Abb. 5.14). Durch die Verbindung über ein Alkin besitzen die Benzolringe, anders als im Biphenyl, die Möglichkeit, sich in einer Ebene anzuordnen. Durch diese Anordnung entsteht ein ausgedehntes konjugiertes π -System, in welchem das HOMO und das LUMO wesentlich näher beieinander liegen. Dieser verringerte Abstand scheint dazu zu führen, dass sich die Absorptionsspektren der *trans*- und *cis*-Form weniger stark voneinander unterscheiden. Wird nun das *trans*-Isomer mit 365 nm belichtet, so findet parallel dazu auch immer eine Anregung der *cis*-Form statt, wodurch die entsprechende Rückisomerisierung abläuft. Eine lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung der Azobindung ist somit kaum noch möglich. Zudem scheint bei beiden Proben **25** und **28** vor der ersten Belichtung zusätzlich eine andere Spezies in der Probenlösung vorzuliegen. Nach der ersten

Belichtung findet ein reversibler Übergang zwischen *trans*- und *cis*-Form statt, dessen isosbestischer Punkt stimmt jedoch nicht mit dem des unbelichteten Systems überein.

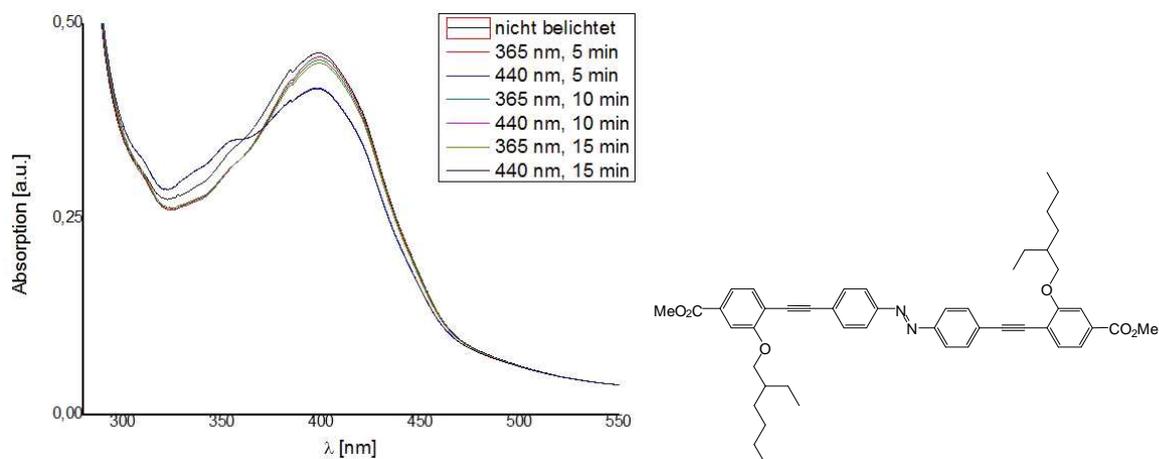


Abb. 5.13: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis[2-(2-ethylhexyloxy)-4-(methoxycarbonyl)phenylethynyl]azobenzol (**25**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Im UV/Vis-Spektrum der sterisch anspruchsvolleren Verbindung **25** (Abb. 5.13) lässt sich noch eine geringe Isomerisierung erkennen, wobei sich jedoch sowohl die Lage der Banden als auch deren Intensität im Vergleich zu Spektren einfacher Azobenzole verändert hat. Dass dieses Molekül **25** im Vergleich zum sterisch weniger gehinderten Analogon **28** noch eine Isomerisierung zeigt, könnte an dem Ethylhexylsubstituenten liegen. Dieser sterisch anspruchsvolle Substituent könnte zu einer Verdrillung der Phenylringe führen, wodurch die Konjugation zumindest teilweise aufgehoben bzw. stark eingeschränkt wird. Die Annäherung von HOMO und LUMO könnte dadurch weniger stark ausgeprägt sein als im unverdrillten Molekül **28**, was zu einer geänderten Lage des photostationären Gleichgewichts führt.

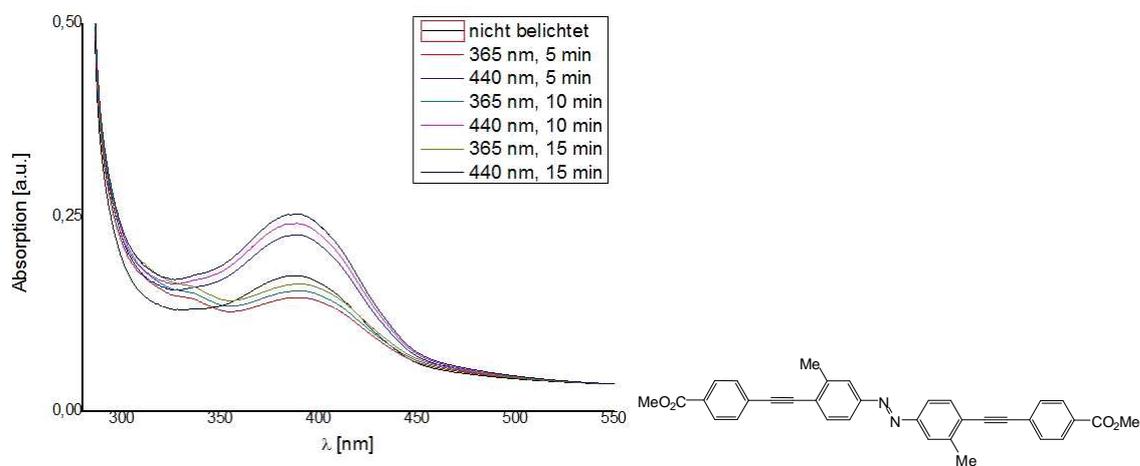


Abb. 5.14: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis[4-(methoxycarbonyl)phenylethynyl]-3,3'-dimethylazobenzol (**28**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Die Substituenten spielen auch bei der Betrachtung der nachfolgenden UV/Vis-Spektren eine große Rolle. In den Spektren des Brommethyl-substituierten Azobenzols **30** (Abb. 5.15) fällt auf den ersten Blick nichts Außergewöhnliches auf. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass die Intensität des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs sehr gering ist und auch die Abnahme der Intensität des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs nicht vollständig verläuft. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ sich erkennen, dass die *trans/cis*-Isomerisierung nur in sehr geringem Maße verläuft (mehr dazu Kap. 5.2).

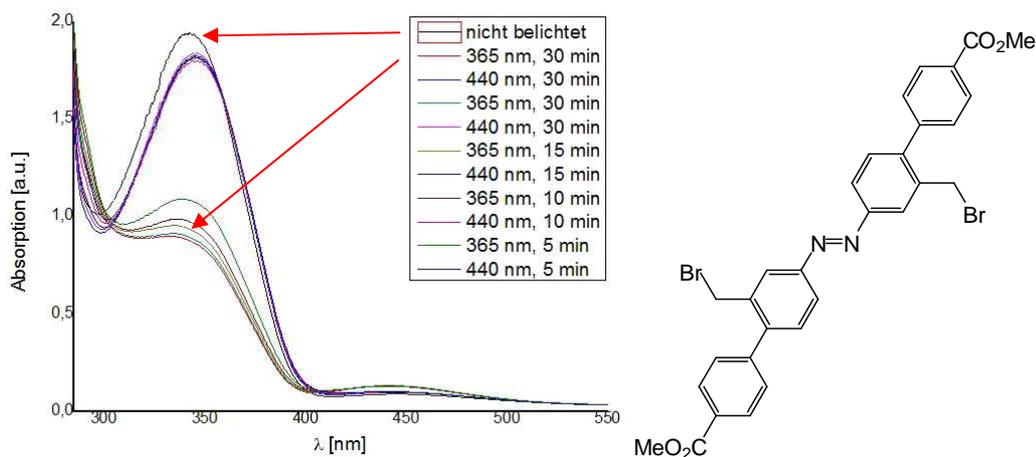


Abb. 5.15: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Bis(bromomethyl)-4,4'-azobiphenyl-4'',4''''-dicarbonsäuremethylester (**30**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Beim Azobenzol mit Pyrenylmethylgruppen **32** erschwert das ausgedehnte π -System des Substituenten eine Beobachtung der Isomerisierung. Pyrengruppen sind als Sondenmoleküle in der Fluoreszenzspektroskopie bekannt^[83] und besitzen starke Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich (etwa 300-380 nm). Bei den zur Belichtung gewählten 365 nm zeigen somit Azobenzol und Pyreneinheiten eine Absorption. Durch die Absorption des Pyrengerüsts wird dabei die lichtinduzierte Isomerisierung des Azobenzols **32** überlagert, wie in Abb. 5.16 zu sehen ist. Aufgrund der geringen, neben der starken Pyrenabsorption noch sichtbaren, Änderung (siehe rote Pfeile in Abb. 5.16) ist aber davon auszugehen, dass eine Isomerisierung des Azobenzols **32** weiterhin möglich ist.

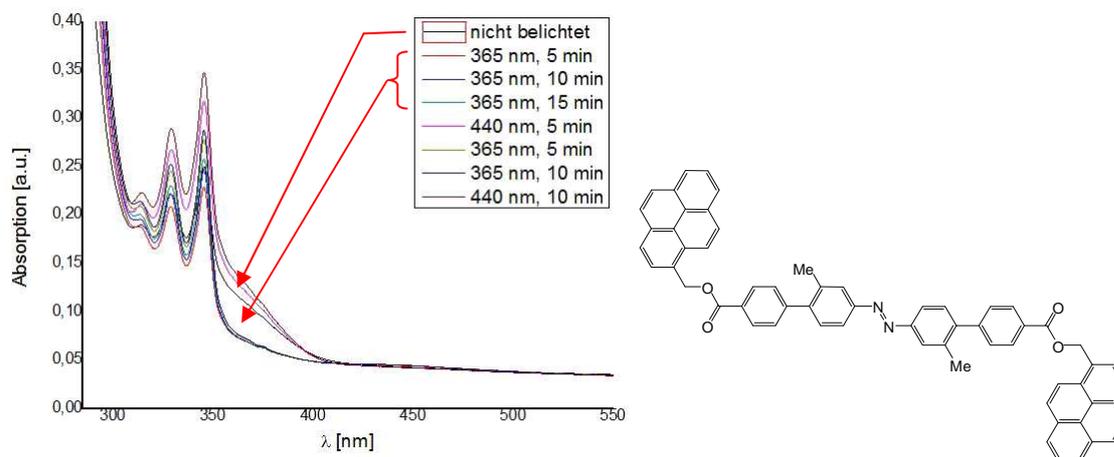


Abb. 5.16: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäure(1-pyrenylmethyl)ester (**32**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

5.1.3 UV/Vis-Untersuchungen unsymmetrischer Azobiphenyle

Die unsymmetrischen Azobiphenyle zeigen durchweg ein gutes Isomerisierungsverhalten in den UV/Vis-Spektren. Die phenylsubstituierten Azobenzole **41** und **42** unterscheiden sich in den UV/Vis-Spektren jedoch aufgrund der unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Hydroxy bzw. Methylester) am Phenylsubstituenten (siehe Abb. 5.17 und Abb. 5.18). Beim Hydroxyphenyl-substituierten Azobenzol **41** verläuft die Isomerisierung bereits bei kurzen Belichtungszeiten recht vollständig, eine Verlängerung der Belichtung zeigt keinen Einfluss auf die Intensität der Absorptionsbanden. Die Isomerisierung verläuft bei abwechselnder Belichtung mit 365 nm und 440 nm in kurzer Zeit zwischen den beiden photostationären Zuständen komplett reversibel. Allerdings wird die Ausgangskonzentration des *trans*-Isomers durch die lichtinduzierte Rückisomerisierung nicht ganz wieder erreicht (roter Pfeil in der Abb. 5.17).

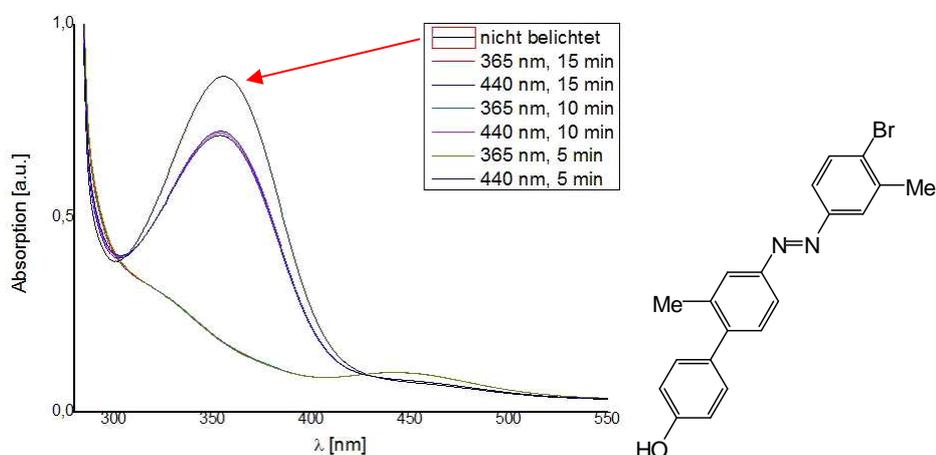


Abb. 5.17: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-(4''-hydroxyphenyl)azobenzol (**41**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den UV/Vis-Spektren des (Methoxycarbonyl)phenyl-substituierten Azobenzols **42** eine Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Die Isomerisierung verläuft bei diesem Molekül langsamer und es dauert daher länger, bis sich das photostationäre Gleichgewicht eingestellt hat. Der dabei erhaltene Anteil an *cis*-Isomer ist allerdings mit dem des Hydroxyphenyl-substituierten Azobenzols **41** vergleichbar (siehe Kap. 5.2).

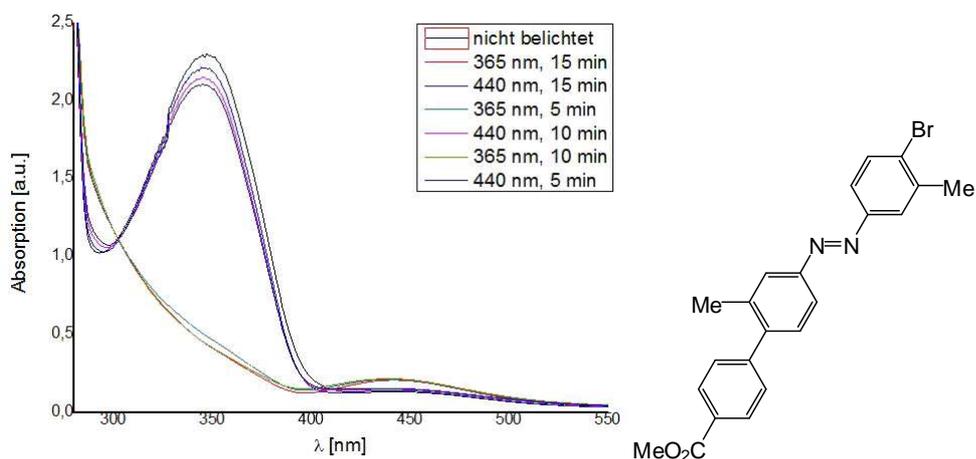


Abb. 5.18: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]-azobenzol (**42**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Die UV/Vis-Spektren der entsprechenden Iodazobenzole **44**, **45** und **43** gleichen denen der hier gezeigten Bromazobenzole **41** und **42**. Die Spektren sind in Kap. 12 gezeigt.

Die UV/Vis-Spektren der Azobiphenyle **46**, **47**, **48** und **49** gleichen sich sehr stark. Bei allen vier Spektren ist bei der lichtinduzierten Rückisomerisierung in die *trans*-Form eine leichte Abhängigkeit von der Belichtungszeit zu erkennen. Die Isomerisierung in die *cis*-Form läuft hingegen schneller als das gewählte Belichtungsintervall. Die entsprechenden UV/Vis-Spektren sind im Nachfolgenden (siehe Abb. 5.19) exemplarisch für Azobiphenyl **47** gezeigt, die Spektren der anderen Azobiphenyle **46**, **48** und **49** sind in Kap. 12 abgebildet.

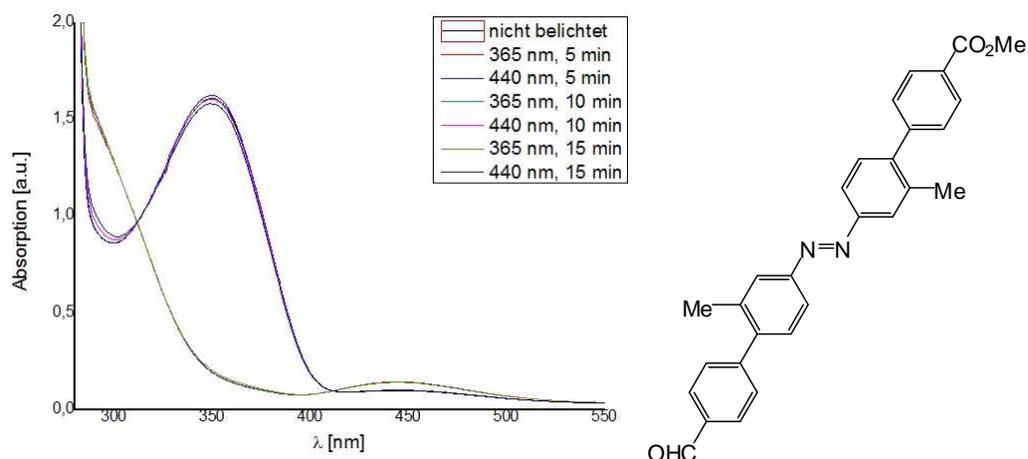


Abb. 5.19: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-formyl-4,4'-azobiphenyl-4''-carbonsäuremethylester (**47**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Bei den Pentinyloxy-substituierten Azobiphenylen **52**, **53** und **54** zeigt sich erneut, dass die Bildung der *cis*-Form bei dem gewählten Belichtungsintervall unabhängig von der Belichtungszeit ist. Die Isomerisierung verläuft zwischen den beiden photostationären Gleichgewichten vollständig reversibel und ohne Nebenreaktionen, jedoch liegt der thermisch erhaltene Anteil an *trans*-Isomer geringfügig höher als dessen Anteil nach der lichtinduzierten Rückisomerisierung (siehe Abb. 5.20). Aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren sind auch hier nur beispielhaft die Spektren des Pentinyloxy-substituierten Azobiphenyl **53** gezeigt. Die Spektren der beiden anderen Verbindungen **52** und **54** sind ebenfalls in Kap. 12 zu finden.

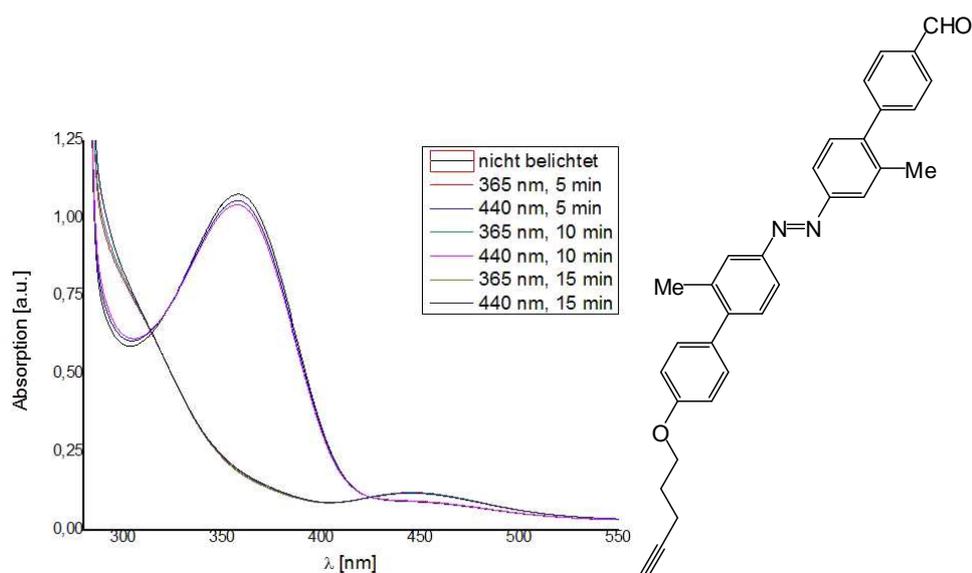


Abb. 5.20: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-(4-pentinyloxy)-4,4'-azobiphenyl-4''-carbaldehyd (**53**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Beim Alkin-funktionalisierten Azobiphenyl **62** unterscheiden sich die Anteile an *trans*-Form zwischen thermischer und lichtinduzierter Rückisomerisierung deutlich (siehe Abb. 5.21). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass bei der gewählten Wellenlänge der Belichtung die Extinktionskoeffizienten beider Isomere signifikant sind. Somit wird bei der Belichtung mit 440 nm auch ein Teil des *trans*-Isomers mit angeregt und die Rückisomerisierung verläuft unvollständig in dieser Richtung. Die Isomerisierung zum *cis*-Isomer läuft hingegen in kurzer Zeit und mit guten Ausbeuten ab (mehr dazu in Kap. 5.2).

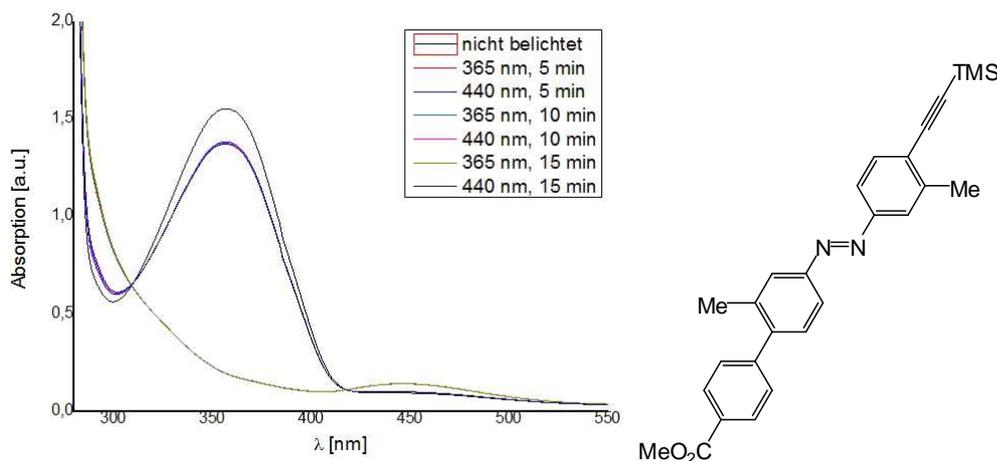


Abb. 5.21: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3,3'-Dimethyl-4-[4'-(methoxycarbonyl)phenyl]-4'-(trimethylsilyl)ethinylazobenzol (**62**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Beim aminofunktionalisierten Azobiphenyl **61** zeigt sich wieder eine starke Abhängigkeit von der Belichtungszeit, wie in Abb. 5.22 zu erkennen ist. Diese Abhängigkeit ist für die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer noch stärker ausgeprägt als für die Isomerisierung in die *cis*-Form. Zudem lässt sich erkennen, dass bei der lichtinduzierten Rückisomerisierung die Intensität der Absorption über den Anfangswert ansteigt. Dieses deutet darauf hin, dass bereits in der unbelichteten Probe ein gewisser Anteil an *cis*-Isomer vorlag. Durch eine genauere Überprüfung des 1H -NMR-Spektrums dieser Probe konnte der Befund bestätigt werden. Tatsächlich lässt sich ein gewisser Anteil an *cis*-Isomer bereits vor der Belichtung der Probe erkennen.

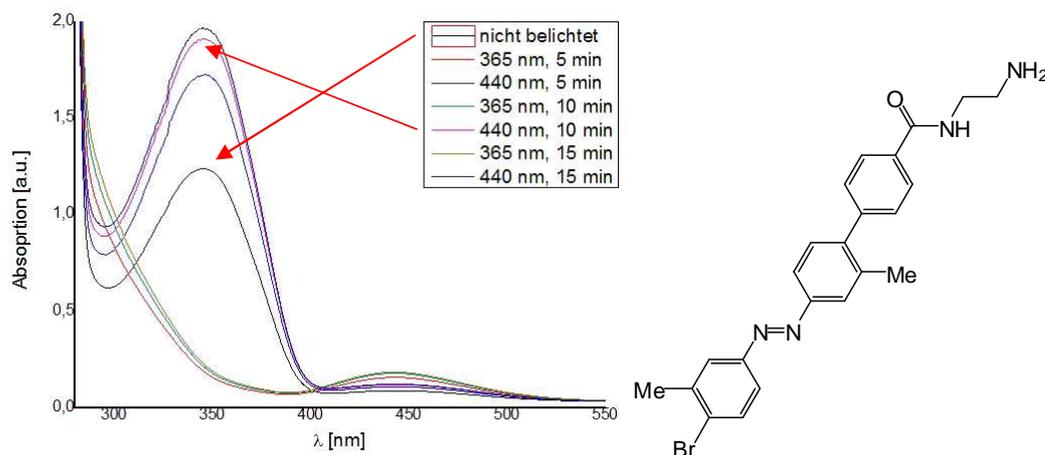


Abb. 5.22: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4-[4'-(2-Aminoethylaminocarbonyl)phenyl]-4'-brom-3,3'-dimethylazobenzol (**61**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Das phenylsubstituierte Azobiphenyl **51**, welches die Vorstufe für unsymmetrische Azoterphenyle darstellt, zeigt trotz seiner Länge bei Belichtung auch eine *trans/cis*-Isomerisierung. Hierbei verlief die Isomerisierung sogar so gut, dass in dem gewählten Belichtungsintervall keine Abhängigkeit von der Belichtungszeit festgestellt werden konnte. Zudem sind bei dieser Probe thermisches und photochemisches Gleichgewicht identisch, da die Absorptionsbande des *trans*-Isomers nach der lichtinduzierten Rückisomerisierung vollständig mit der Bande der unbelichteten Probe übereinstimmt.

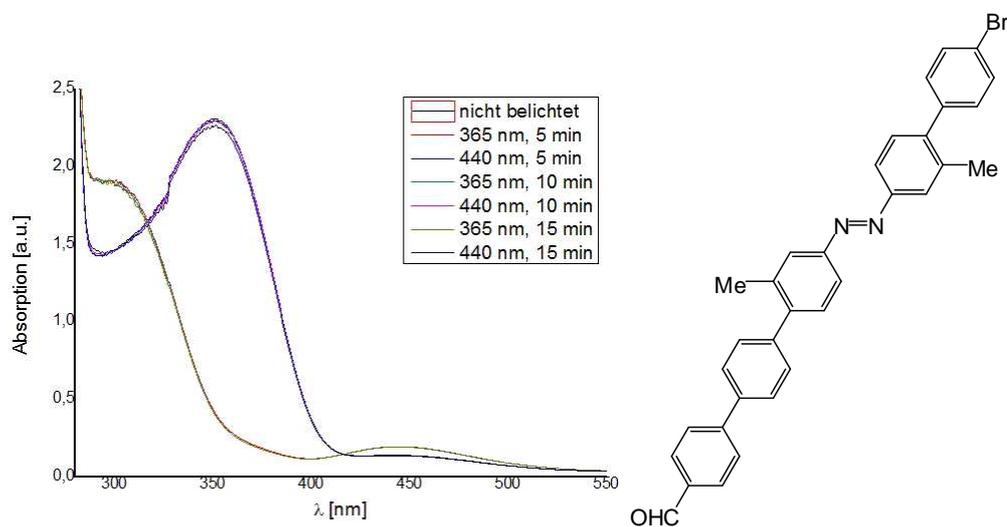


Abb. 5.23: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3,3'-Dimethyl-4'-(4-bromphenyl)-4-(4-formylbiphenyl)-azobenzol (**51**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

5.1.4 UV/Vis-Untersuchungen der Azobenzole mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen

Genauso wie die einfachen Azobenzole und Azobiphenyle wurden auch die Azobenzole mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen (Hamiltonrezeptor, Wasserstoffbrückenbindung und *ortho*-Alkoxy substituenten) mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Hamilton-Azobenzole **80** und **82** zeigten eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbanden im Vergleich zu den Azobenzolvorstufen **8** (siehe Abb. 5.8) und **81** (siehe Abb. 5.24).

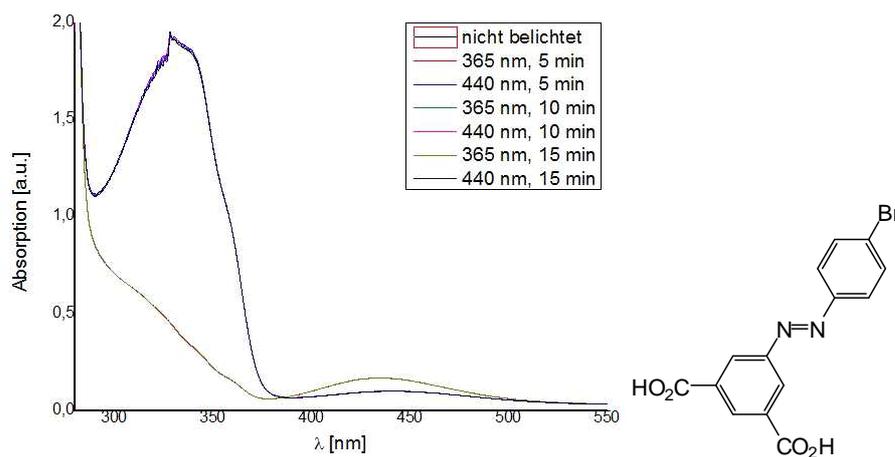


Abb. 5.24: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Brom-3,5-bis(hydroxycarbonyl)azobenzol (**81**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Beim Azobenzol mit zwei Hamiltoneinheiten **80** ist eine deutliche Rotverschiebung von etwa 350 nm zu 400 nm des π - π^* -Übergangs im Spektrum zu erkennen. Normalerweise rufen funktionelle Gruppen mit einem +I-Effekt einen solchen Shift hervor,^[84] jedoch meistens bei einer gleichzeitigen Blauverschiebung des n - π^* -Übergangs. In diesem Fall scheint es aber, als hätten die beiden Absorptionsbanden ihre Lage vertauscht. Wird in die breite Absorptionsbande mit 420 nm eingestrahlt, so lässt sich eine Abnahme der Intensität dieser Bande erkennen (roter Pfeil in Abb. 5.25). Dafür steigt die Intensität der zweiten Absorptionsbande bei etwa 300 nm. Schon bei relativ kurzen Belichtungszeiten (5 min) wird ein photostationäres Gleichgewicht erreicht, indem die Intensitäten der beiden Banden sich auch bei langen Belichtungszeiten (2 h) nicht weiter verändern. Die Probe kehrt aus dem durch Belichtung erzielten Zustand thermisch in ihren Ausgangszustand zurück (siehe roter Pfeil in Abb. 5.25). Die Messungen im $^1\text{H-NMR}$ zeigten jedoch eine normale *trans/cis*-Isomerisierung der Probe (siehe Kap. 5.2).

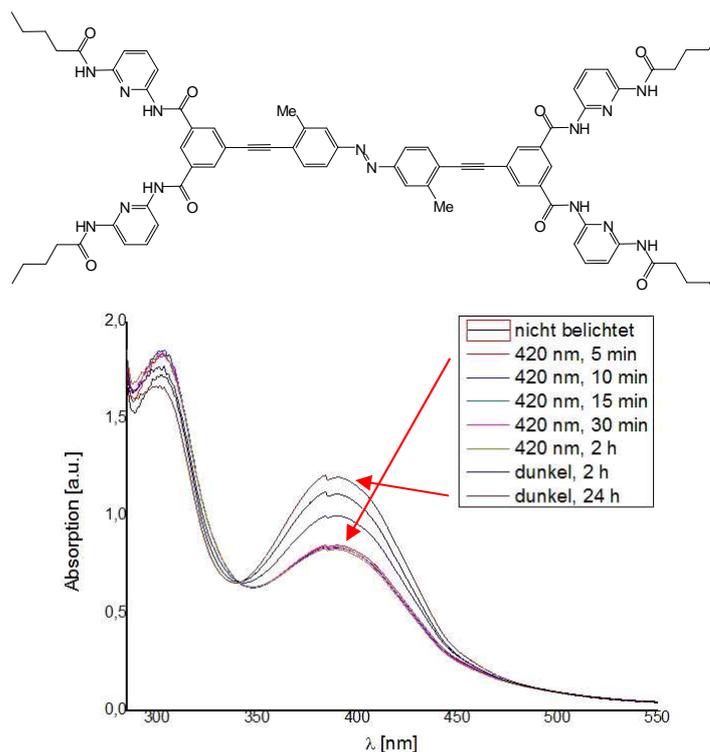


Abb. 5.25: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis(3,5-bis[[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]aminocarbonyl]phenylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (**80**) in Toluol/MeOH (1:1) durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Die Lage der beiden Banden würde sich auch damit erklären lassen, dass die unbelichtete Probe bereits in ihrer *cis*-Form vorliegt und daraus bei Belichtung in die *trans*-Form übergeht, mit einer leichten Blauverschiebung der beiden Banden. Zu einer Blauverschiebung kommt es bei einer zusätzlichen Verdrillung der Benzolringe in der *cis*-Form des Azobenzols oder aber durch Substituenten die einen -I-Effekt ausüben.^[84] Beides ist im hier vorliegenden Molekül **80** möglich. Gegen diese These sprechen jedoch die ¹H-NMR-Messungen der Probe, die eine für Azobenzole normale Verschiebung der Signale zeigen (mehr dazu in Kap. 5.2). Hinzu kommt, dass der Hamilton-Rezeptor ein recht großer Substituent ist und durch seinen sterischen Anspruch ein Vorliegen der *trans*-Form begünstigen sollte. Eine genaue Aussage hierzu ist jedoch ohne weitere Untersuchungen und entsprechende Berechnungen nicht möglich.

Beim zweiten Hamilton-Azobenzol **82** zeigt sich ebenfalls eine Blauverschiebung der Absorptionsbanden (Abb. 5.26). In diesem Fall ist jedoch eine Isomerisierung bei 365 nm bzw. 440 nm weiterhin möglich. Bei Belichtung der Probe mit 365 nm zeigt sich eine Abnahme der Intensität des π - π^* -Übergangs bei etwa 320 nm und ein Anstieg der Intensität des n - π^* -Übergangs bei etwa 430 nm. Bei Belichtung der Probe mit 440 nm wird der Ausgangszustand wieder hergestellt. Im Dunkeln ist die *cis*-Form für längere Zeit stabil,

wobei für dieses Molekül eine ungewöhnlich lange Halbwertszeit (mehr dazu in Kap. 5.2) gefunden wurde.

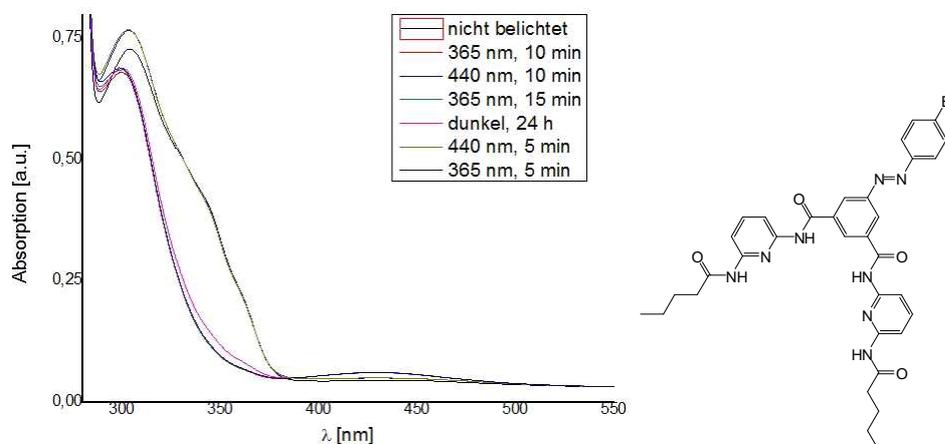


Abb. 5.26: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Brom-3,5-bis{[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]amino-carbonyl}azobenzol (**82**) in Toluol/MeOH (1:1) durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Auch bei den Wasserstoffbrücken-Azobenzolen **85** und **86** war die *cis*-Form für längere Zeit stabil. In den UV/Vis-Spektren vom Azobenzol **85** (Abb. 5.27) ist zu erkennen, dass die lichtinduzierte Isomerisierung auch in mehreren Schaltzyklen reversibel verläuft. Wird die Probe jedoch im Dunkeln gelagert, so ist die *cis*-Form auch nach 24 h noch weitgehend stabil (roter Pfeil).

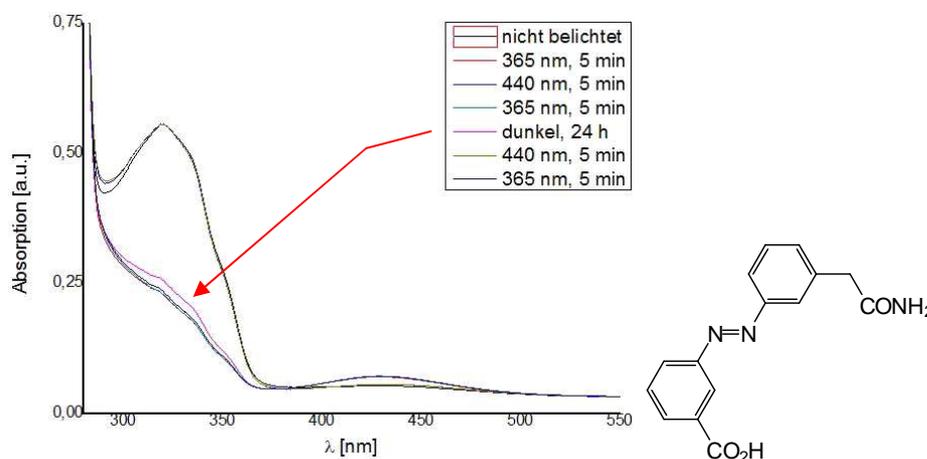


Abb. 5.27: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-3-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**85**) in Toluol/MeOH (1:1) durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Beim zweiten Wasserstoffbrücken-Azobenzol **86** wurde daraufhin die Lagerzeit im Dunkeln noch verlängert. In diesem Fall war nach 4 bzw. 5 Tagen im Dunkeln die *cis*-Form noch zu detektieren, wohingegen die lichtinduzierte Isomerisierung selbst bei kurzen Belichtungszeiten vollständig erfolgte (siehe Abb. 5.28).

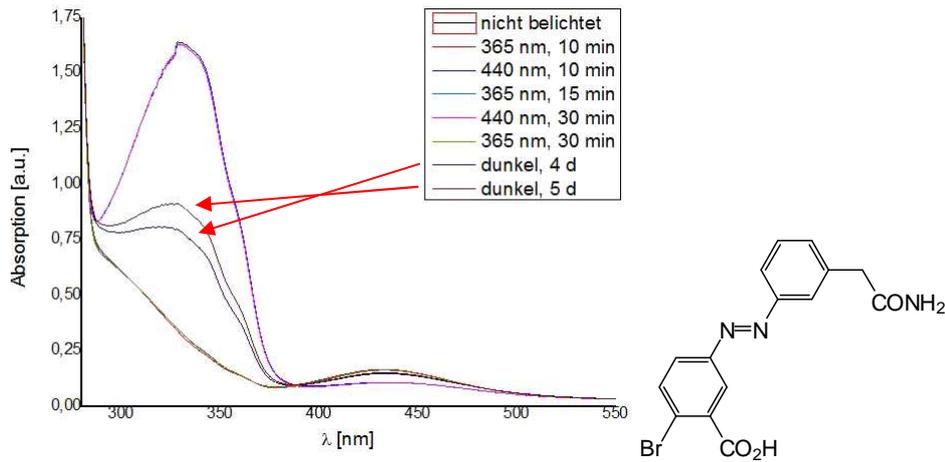


Abb. 5.28: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-brom-3-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**86**) in Toluol/MeOH (1:1) durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Bei der Referenzprobe **87**, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffbrückenbindung, verlief die thermische Rückisomerisierung signifikant schneller. Bereits nach einer Stunde war zu erkennen, dass eine Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer stattfand. Nach 40 h war die Intensität des π - π^* -Übergangs wieder auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Intensität angestiegen (siehe Abb. 5.29). Durch Belichtung war auch hier eine reversible Isomerisierung möglich. Da bei Belichtung mit 440 nm die Intensität der Absorptionsbande weiter gesteigert werden konnte (roter Pfeil), ist auch in diesem Fall davon auszugehen, dass ein gewisser Anteil der Moleküle in der Probe schon vor Belichtung in der *cis*-Form vorlag.

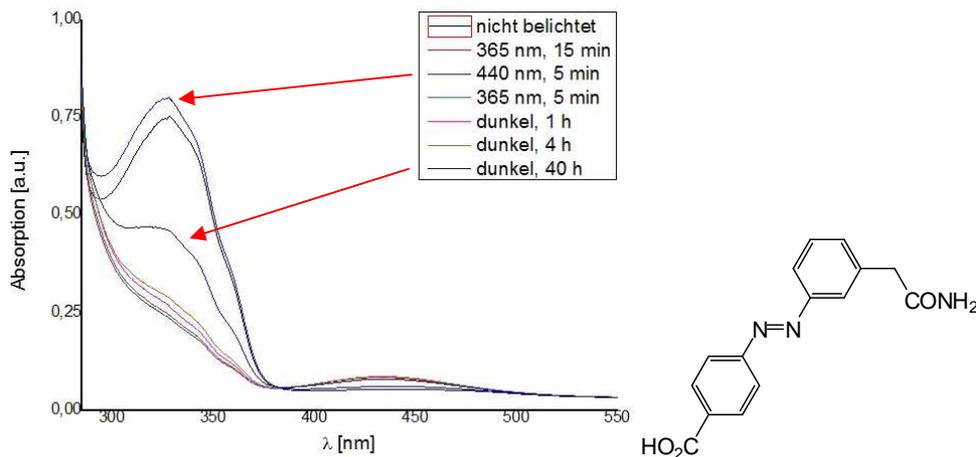


Abb. 5.29: UV/Vis-Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**87**) in Toluol/MeOH (1:1), sowie die entsprechende Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Bei den in *ortho*-Position substituierten Alkoxy-Azobenzolen **94** und **95** zeigte sich, dass die im *ortho*-Hydroxyazobenzol **97** schnelle Isomerisierung^[38,72] durch die Substitution mit Alkylketten verlangsamt werden kann. Betrachtet man die UV/Vis-Spektren vom Hydroxyazobenzol **97** (Abb. 5.30), lässt sich erkennen, dass die Isomerisierung so schnell abläuft, dass die hier verwendeten Methoden nicht ausreichend sind, um das *cis*-Isomer zu detektieren. Zwischen der belichteten und der unbelichteten Probe lässt sich kein Unterschied feststellen.

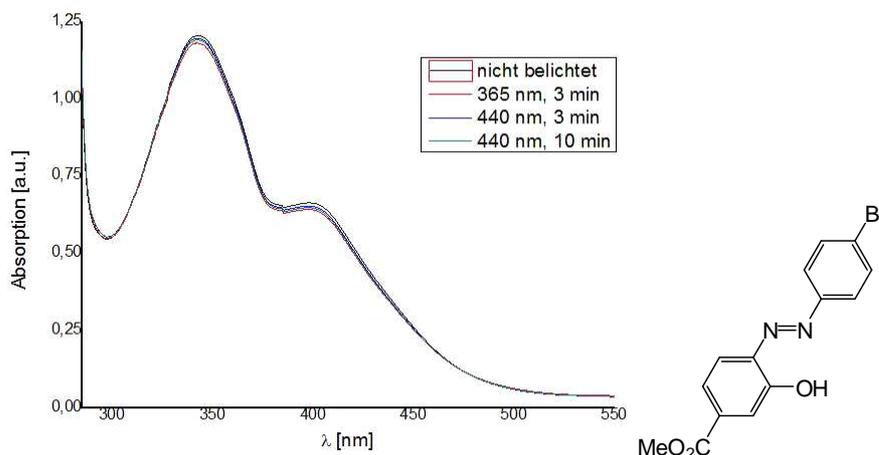


Abb. 5.30: UV/Vis-Spektren von 4'-Brom-2-hydroxy-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (**97**) in Toluol/MeOH (1:1), sowie die entsprechende Belichtung der Probe.

Betrachtet man nun im Gegensatz dazu die substituierten Azobenzole **94** und **95**, so lässt sich eine *trans/cis*-Isomerisierung der Proben erkennen (siehe Abb. 5.31 und Abb. 5.32). Auch zeigt die *cis*-Form eine gewisse thermische Stabilität, sodass selbst nach 24 h die Rückisomerisierung noch nicht vollständig abgeschlossen ist (roter Pfeil). Beide Proben zeigen jedoch eine ungewöhnliche Doppelbande bei ca. 330-380 nm. Die Absorptionsbande für einen $n-\pi^*$ -Übergang lässt sich nicht erkennen.

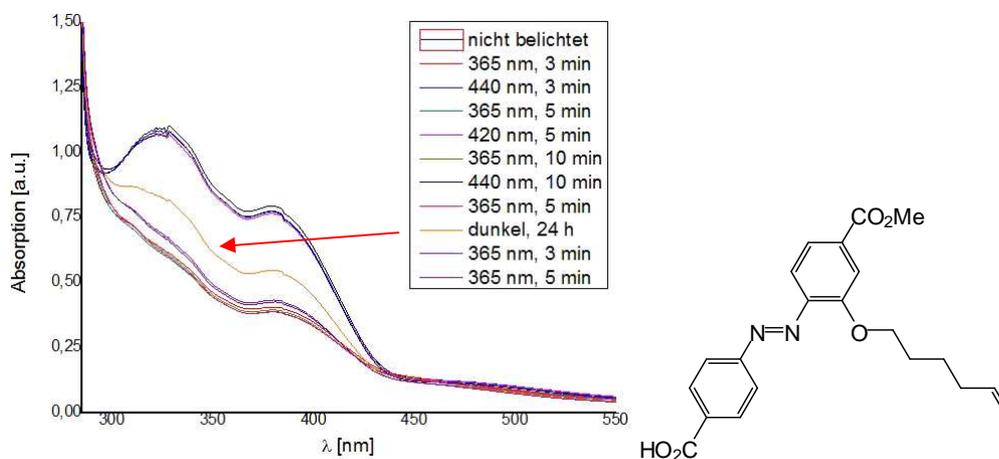


Abb. 5.31: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2-(Hex-5-en-1-yloxy)-4'-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (**94**) in Toluol/MeOH (1:1) durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

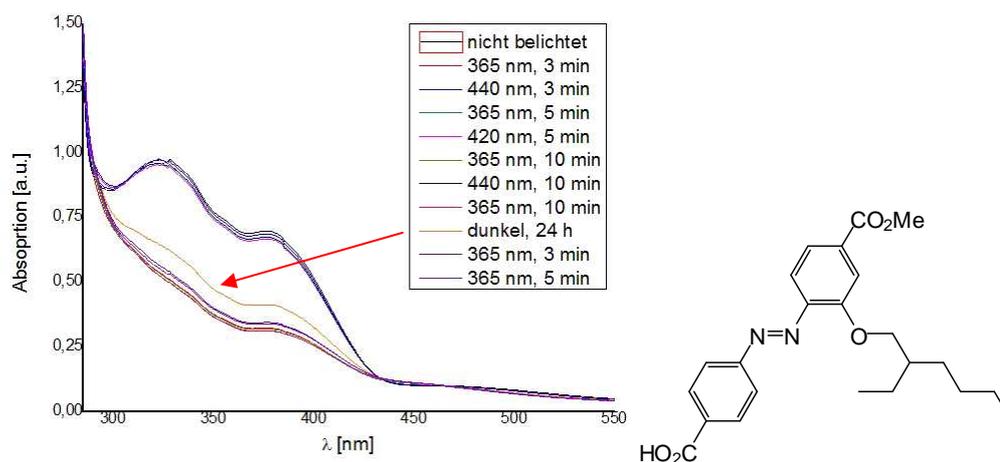


Abb. 5.32: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2-(2-Ethylhexyloxy)-4'-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (**95**) in Toluol/MeOH (1:1) durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Vielmehr zeigt sich bei Belichtung eine Entfärbung der Proben, die nicht nur in den UV/Vis-Spektren durch eine Abnahme der Absorption zu erkennen ist, sondern auch in konzentrierteren Proben durch ein Verblässen der Farbe beobachtet werden kann (siehe Abb. 5.33). Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher nicht gefunden werden, da die NMR-Untersuchungen eine normale Isomerisierung der Proben **94** und **95** zeigen (siehe Kap. 5.2). Bei diesen Proben scheint es so zu sein, dass die *cis*-Formen keinen ausreichend großen Extinktionskoeffizienten für den $n-\pi^*$ -Übergang besitzen und daher in dieser Form farblos erscheinen. Zudem scheint die Isomerisierung in beide Richtungen recht langsam zu verlaufen.

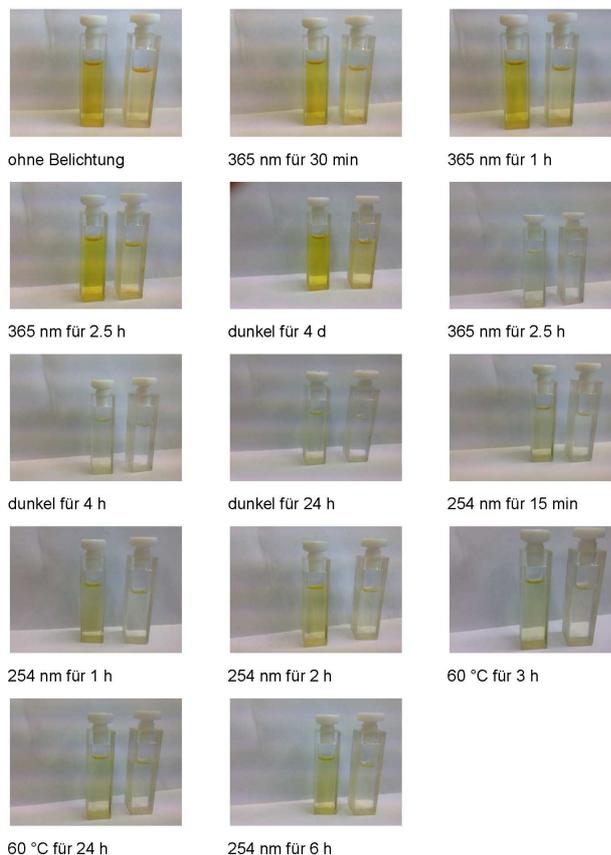


Abb. 5.33: Bei Belichtung zu beobachtende Entfärbung der Proben **94** (links in den Bildern) und **95** (rechts in den Bildern) in einer Mischung aus Toluol/MeOH (9:1). Die entsprechende Belichtung bzw. Behandlung der Proben ist unter dem jeweiligen Bild angegeben.

Beim Azobenzol mit zwei Alkoxy substituenten **96** ist eine lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung nicht mehr möglich. Vielmehr lässt sich beobachten, dass sich die Probe unter Lichteinstrahlung zersetzt. Gründe hierfür sind bislang noch nicht bekannt, da die Probe nicht weiter untersucht wurde. Die Zersetzung lässt sich sowohl in den UV/Vis-Spektren als auch an einem braunen Niederschlag in der Probe erkennen (Abb. 5.34). Auch thermisch konnte nach der Belichtung der Probe keine Rückisomerisierung festgestellt werden.

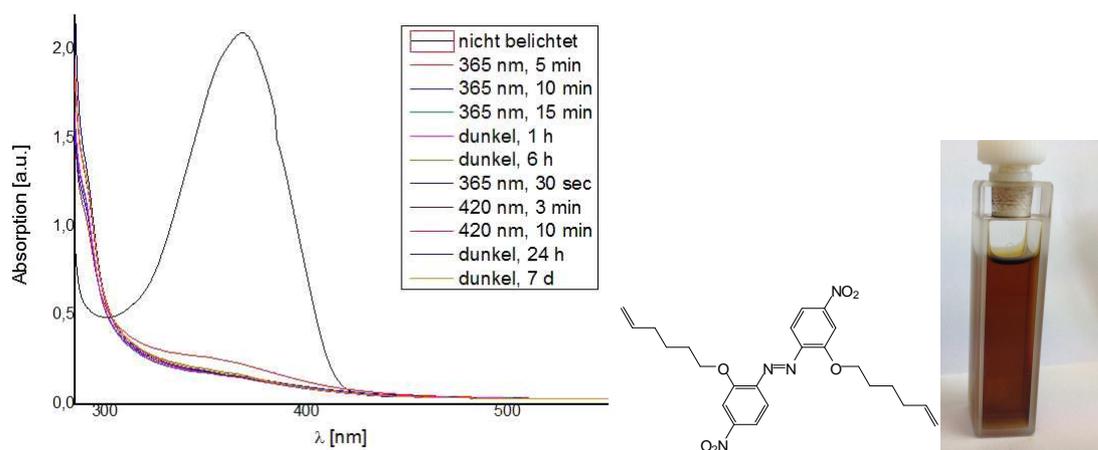


Abb. 5.34: Links: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Bis(hex-5-en-1-yloxy)-4,4'-dinitroazobenzol (**96**) in Toluol durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe. Rechts: Durch entstehenden Niederschlag verursachte Verfärbung der Probe nach der Belichtung.

Insgesamt konnten aus den UV/Vis-Spektren Aussagen darüber getroffen werden, ob eine *trans/cis*-Isomerisierung der Proben möglich ist. Viele Proben zeigten hierbei eine für Azobenzole normale Isomerisierung, die Ausnahmen wurden entsprechend diskutiert. Allerdings lässt sich aus den aufgenommenen UV/Vis-Spektren nicht ermitteln wie hoch der Anteil an *cis*-Isomer ist, da der molare Extinktionskoeffizient für die einzelnen Proben nicht bekannt ist. Auch eine Aussage zu den Halbwertszeiten der Proben ist anhand der gemessenen UV/Vis-Spektren nicht möglich. Daher wurden ebenfalls ¹H-NMR-Messungen der Proben nach Belichtung durchgeführt, aus welchen die fehlenden Informationen bestimmt werden konnten. Allerdings ist dabei zu beachten, dass für die NMR-Messungen eine deutlich höhere Konzentration der Proben notwendig war. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen ist es möglich, dass die Zeit zum Erreichen der photostationären Gleichgewichte sich bei einigen Proben verändert. Außerdem können gegebenenfalls Konzentrationseffekte (z. B. Aggregatbildung) auftreten, die das Isomerisierungsverhalten beeinflussen.

5.2 Bestimmung der Halbwertszeiten

Der Anteil an *cis*-Isomer einer belichteten Azobenzolprobe lässt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmen, da *trans*- und *cis*-Isomer unterschiedliche Signalsätze aufweisen. Die unterschiedlichen Signalsätze ergeben sich unter anderem durch den Wegfall der Planarität in der *cis*-Form und das entstehende Dipolmoment. Das Isomerenverhältnis kann durch die Integration und den Vergleich der aromatischen Protonensignale der *cis*- und *trans*-Azobenzole ermittelt werden. Hieraus wurde sowohl der maximal erhaltene Anteil an *cis*-Isomer als auch die Halbwertszeit der entsprechenden Verbindung bestimmt. Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) der thermischen Rückisomerisierung bei Raumtemperatur konnte durch Beobachtung der Abnahme der Signale des *cis*-Isomers über einen Zeitraum von ein bis zwei Tagen bestimmt werden. Bei der thermischen Rückisomerisierung handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung.^[85,86] Für eine solche Reaktion gilt:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

mit C_t = Konzentration zum Zeitpunkt t ,

C_0 = Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$,

k = Geschwindigkeitskonstante.

Die Geschwindigkeitskonstante k entspricht der negativen Steigung der Geraden bei Auftragung von $\ln(C_t/C_0)$ gegen die Zeit. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ergibt sich nach:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Die gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie die logarithmischen Auftragungen zur Bestimmung der Halbwertszeiten sind in Kap. 12 abgebildet. Die Durchführung der entsprechenden Messungen ist in Kap. 10.1.7 beschrieben. Nachfolgend sind einige NMR-Spektren der belichteten Proben abgebildet, um an diesen Beispielen die Halbwertszeiten und die Anteile an jeweiligem *cis*-Isomer zu diskutieren.

In Abb. 5.35 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Alkinazobenzols **8** vor und nach der Belichtung mit 365 nm abgebildet. Nach der Belichtung ist deutlich ein zweiter Signalsatz im Spektrum zu erkennen (in der Abbildung rot eingerahmt), der dem *cis*-Isomer zugeordnet werden kann. Allerdings ist auch weiterhin noch ein großer Anteil an *trans*-Isomer in der Probe vorhanden. Der maximale Anteil an *cis*-Isomer betrug bei dieser Probe lediglich 60 %. Gleiches gilt für das ansonsten identische, jedoch noch TMS-geschützte Alkinazobenzol **6**. Auch bei dieser Probe konnte nur ein *cis*-Anteil von 62 % erreicht werden (Spektren siehe Kap. 12).

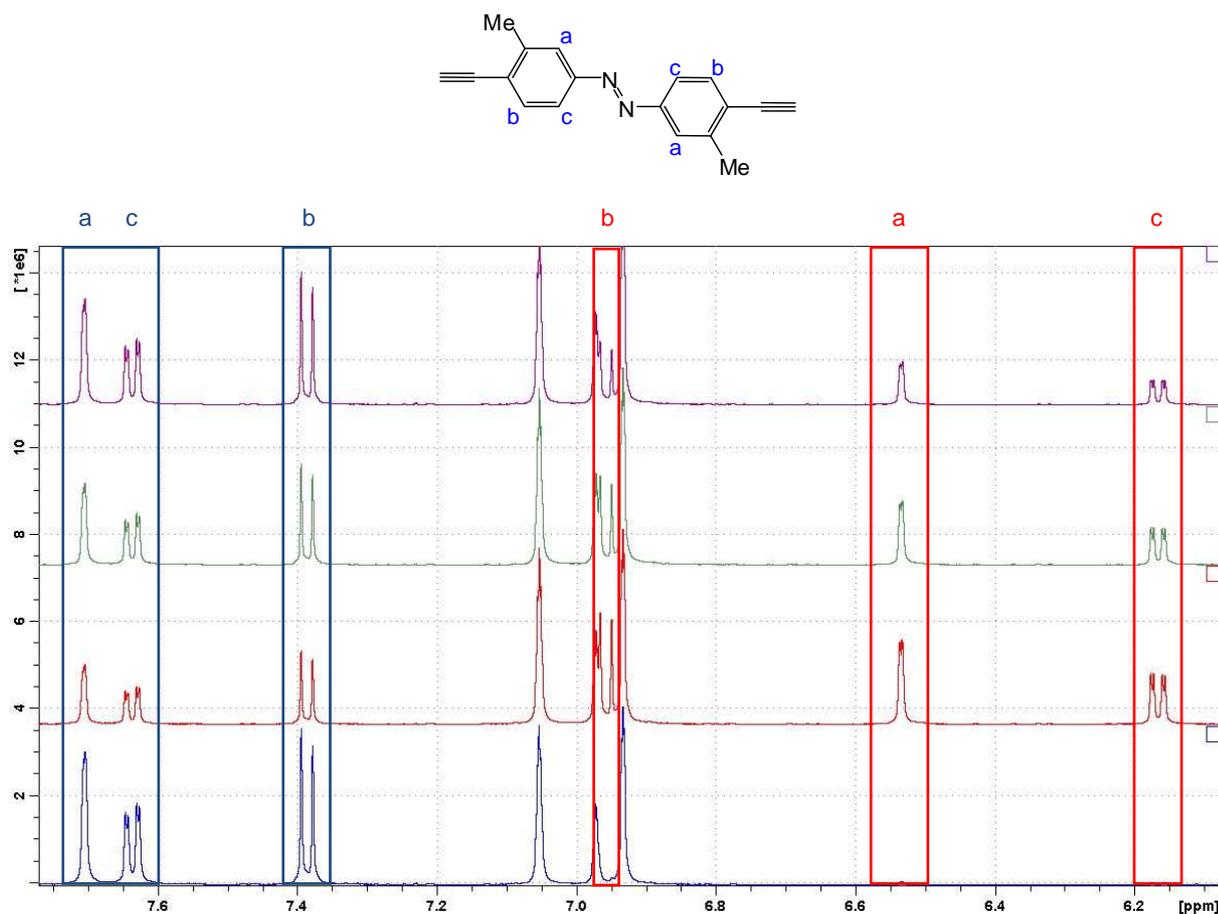


Abb. 5.35: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4,4'-Diethinyl-3,3'-dimethylazobenzol (**8**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind farblich markiert.

Bei sterisch anspruchsvollen Azobenzolen, so wie dem Bis(brommethyl)azobenzol **30**, ist der maximal erhaltene Anteil an *cis*-Isomer sogar noch geringer. So konnte bei dieser Probe auch bei 30 min Belichtung nur ein *cis*-Anteil von 7 % beobachtet werden (Spektren siehe Kap. 12). Ob dabei elektronische Effekte oder aber sterische Effekte eine Rolle spielen, konnte nicht ermittelt werden. Betrachtet man jedoch die van-der-Waals-Oberflächen der *trans*- und der *cis*-Isomere (Abb. 5.36) dieser Verbindung, so lässt sich erkennen, dass das Bromatom zumindest bei einem der möglichen *cis*-Konformere durch seinen großen sterischen Anspruch eine Isomerisierung erschweren könnte.

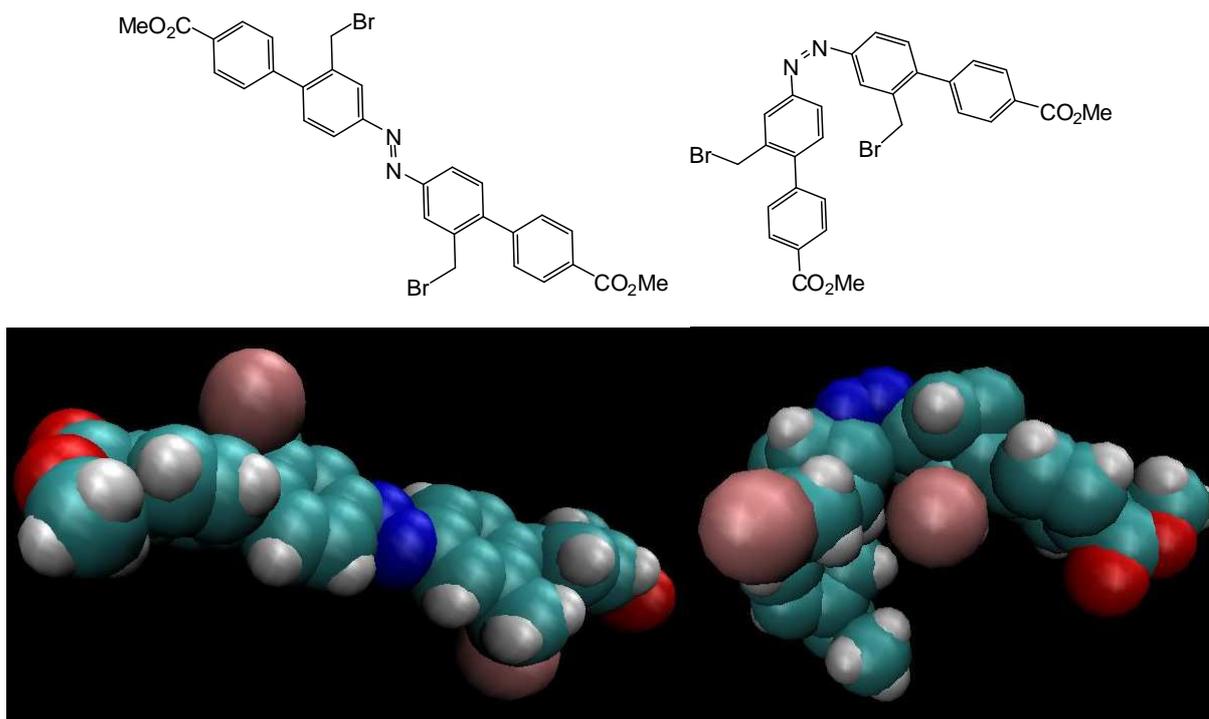


Abb. 5.36: Darstellung der van-der-Waals-Oberflächen von ausgewählten Konformeren des *trans*-Isomers (links) und des *cis*-Isomers (rechts) von 2,2'-Bis(bromomethyl)-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäuremethylester (**30**).

Die anderen untersuchten symmetrischen Azobiphenyle zeigen hingegen sehr hohe Ausbeuten an *cis*-Isomer (siehe hierzu auch Kap. 3.2.1). So konnte bei Belichtung mit 365 nm beim Dihydroxyazobiphenyl **40** ein *cis*-Anteil von 88 % erreicht werden (siehe Abb. 5.37). Dieses Ergebnis ist überraschend, da Dihydroxyazobenzole normalerweise eine sehr schnelle Rückisomerisierung zeigen,^[38,72] welche auch durch eigene Untersuchungen bestätigt werden konnte (siehe Kap. 5.1). Ist aber die Hydroxygruppe durch einen weiteren Phenylring von der Azobindung entfernt, so zeigt sich eine drastische Abschwächung des elektronischen Effekts dieser Gruppe. Dadurch lässt sich ein hoher Anteil an *cis*-Isomer detektieren, wobei das *cis*-Isomer auch eine erstaunlich lange Halbwertszeit von etwa 7 h besitzt.

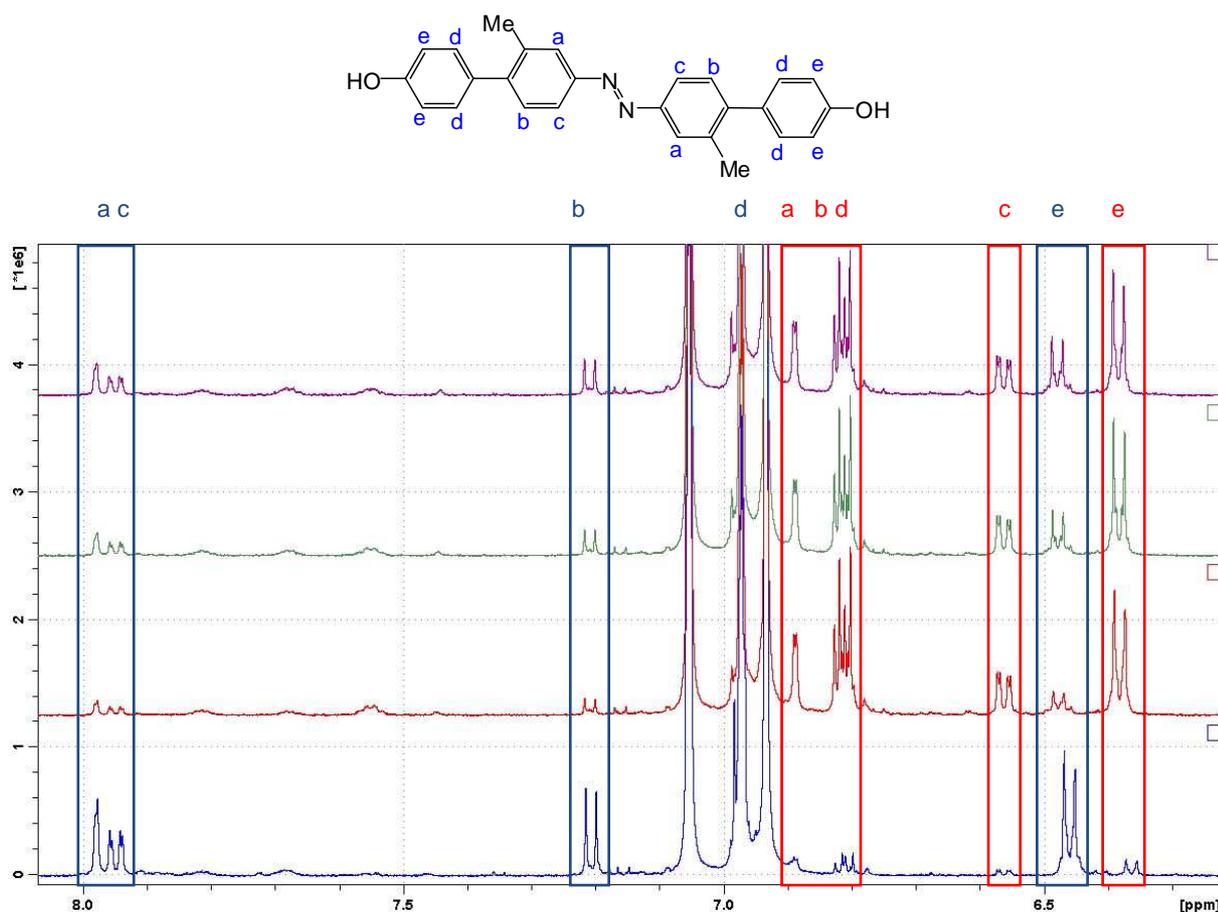


Abb. 5.37: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4',4''-Dihydroxy-2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl (**40**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind farblich markiert.

In der nachfolgenden Tab. 1 sind die maximalen Anteile an *cis*-Isomer nach 30 min Belichtung bei 365 nm sowie die zugehörigen Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) für die untersuchten einfachen Azobenzole und die symmetrischen und unsymmetrischen Azobiphenyle gezeigt. Eine Belichtungszeit von 30 min wurde gewählt um sicherzustellen, dass das photostationäre Gleichgewicht der Probe erreicht wurde. Aus den zuvor gemessenen UV/Vis-Spektren konnte ermittelt werden, dass für die meisten Proben eine Belichtungszeit von 5-10 min ausreichend war, um dieses Gleichgewicht zu erreichen. Daher war anzunehmen, dass bei der höheren Konzentration der Proben für die NMR-Messungen eine Belichtungszeit von 30 min ausreichend ist. Diese Annahme wurde allerdings nicht für alle Proben überprüft. Bei der Integration der Signale in den NMR-Spektren können leicht Ungenauigkeiten auftreten, daher sind die Angaben für die Halbwertszeiten stark gerundet. Zudem zeigte sich bei einigen Verbindungen in der logarithmischen Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeiten eine Abweichung von der erwarteten Linearität. Gründe hierfür sind nicht bekannt, die Werte mit einer Abweichung sind jedoch entsprechend gekennzeichnet.

Tab. 1: Anteil an *cis*-Isomer und Halbwertszeiten für die verschiedenen Azobenzolderivate laut $^1\text{H-NMR}$.^a

Azobenzolderivat	Anteil an <i>cis</i> -Isomer (%) ^b	Halbwertszeit $t_{1/2}$ (h) ^c
12	47	8
6	62	5
8	60	3
19	82	3 ^d
25	7	3
30	7	20 ^d
40	88	7 ^d
41	78	11
42	87	9
46	29	3 ^d
47	84	16 ^d
48	65	3
49	45	1
52	81	14
53	81	13 ^d
54	85	4
61	93	7 ^d
62	90	4

^aAngaben beziehen sich auf eine im NMR-Röhrchen für 30 min mit 365 nm belichtete Probe und die thermische Rückisomerisierung bei Raumtemp. (20 °C).

^bFür die meisten Verbindungen wurde bei den UV/Vis-Messungen ein photostationäres Gleichgewicht bereits nach 5-10 min erreicht.

^cAufgrund möglicher Fehler in der Integration wurden die Werte gerundet.

^dZusätzlich zu den Fehlern bei der Integration wurden Abweichungen von der Linearität beobachtet. Der Fehler wird auf insgesamt etwa 20-30 % geschätzt.

Generell lässt sich feststellen, dass Brommethyl-Substituenten (wie bei **30**, siehe Abb. 5.36) und ein zu großes konjugiertes π -System (wie beim übers Alkin verlängerten Azobiphenyl **25**, siehe Abb. 5.13) die Isomerisierung stören. Bei sehr kurzen Halbwertszeiten (wie beim zweifach Aldehyd-funktionalisierten Azobiphenyl **49**) ist es möglich, dass der maximale Anteil an *cis*-Isomer nicht detektiert wurde, da zwischen Belichtung und NMR-Messung eine

gewisse Zeit vergeht. Betrachtet man die unsymmetrischen Azobiphenyle **41-62**, so zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen der Isomerisierung und den funktionellen Gruppen. Besonders schnell verläuft die thermische Rückisomerisierung bei den Azobenzolderivaten, die ein „push-pull“-System besitzen. Befindet sich auf der einen Seite der Azobindung eine funktionelle Gruppe mit -M-Effekt und auf der anderen Seite eine Gruppe mit +M-Effekt, so spricht man von „push-pull“-Systemen. In ihnen ist die Elektronendichte zwischen den beiden Phenylsubstituenten nicht gleichmäßig verteilt, wodurch der Doppelbindungscharakter der N=N-Bindung erniedrigt wird, was eine Isomerisierung begünstigt. Bei den Azobiphenylen ist der Effekt, durch die Verdrillung der Phenylringe und die dadurch teilweise aufgehobene Konjugation sowie durch die größere Entfernung zwischen Substituenten und Azogruppe, weniger stark ausgeprägt. Er lässt sich aber immer noch bei den Azobiphenylen **46** (CHO/OH), **48** (CO₂Me/OH) und **49** (2 CHO/OH) beobachten. Für diese Verbindungen ergeben sich thermische Halbwertszeiten von 1-3 h, wohingegen Verbindungen ohne ein solches Substitutionsmuster (z. B. Azobiphenyl **47** (CO₂Me/CHO)) deutlich längere Halbwertszeiten von über 10 h aufweisen.

Die Hamilton-Azobenzole **80** und **82** zeigen ebenfalls im NMR-Spektrum der belichteten Probe einen zusätzlichen Signalsatz für das *cis*-Isomer. Jedoch ist vor allem beim doppelten Hamilton-Azobenzol **80** die Auswertung aufgrund der Überlagerung der Signale recht schwierig (Abb. 5.38). Trotz dieser Schwierigkeiten konnte ein *cis*-Anteil von 54 % bestimmt werden. Bei dem unsymmetrischen einfachen Hamilton-Azobenzol **82** konnte sogar ein *cis*-Anteil von 85 % erreicht werden. Zudem besitzt diese Verbindung eine sehr lange thermische Halbwertszeit von etwa 48 h (Abb. 5.39). Allerdings liegt schon bei der Carbonsäuren-Vorstufe **81** eine recht lange Halbwertszeit von etwa 22 h und ein maximaler *cis*-Anteil von 79 % vor (Abb. 5.40).

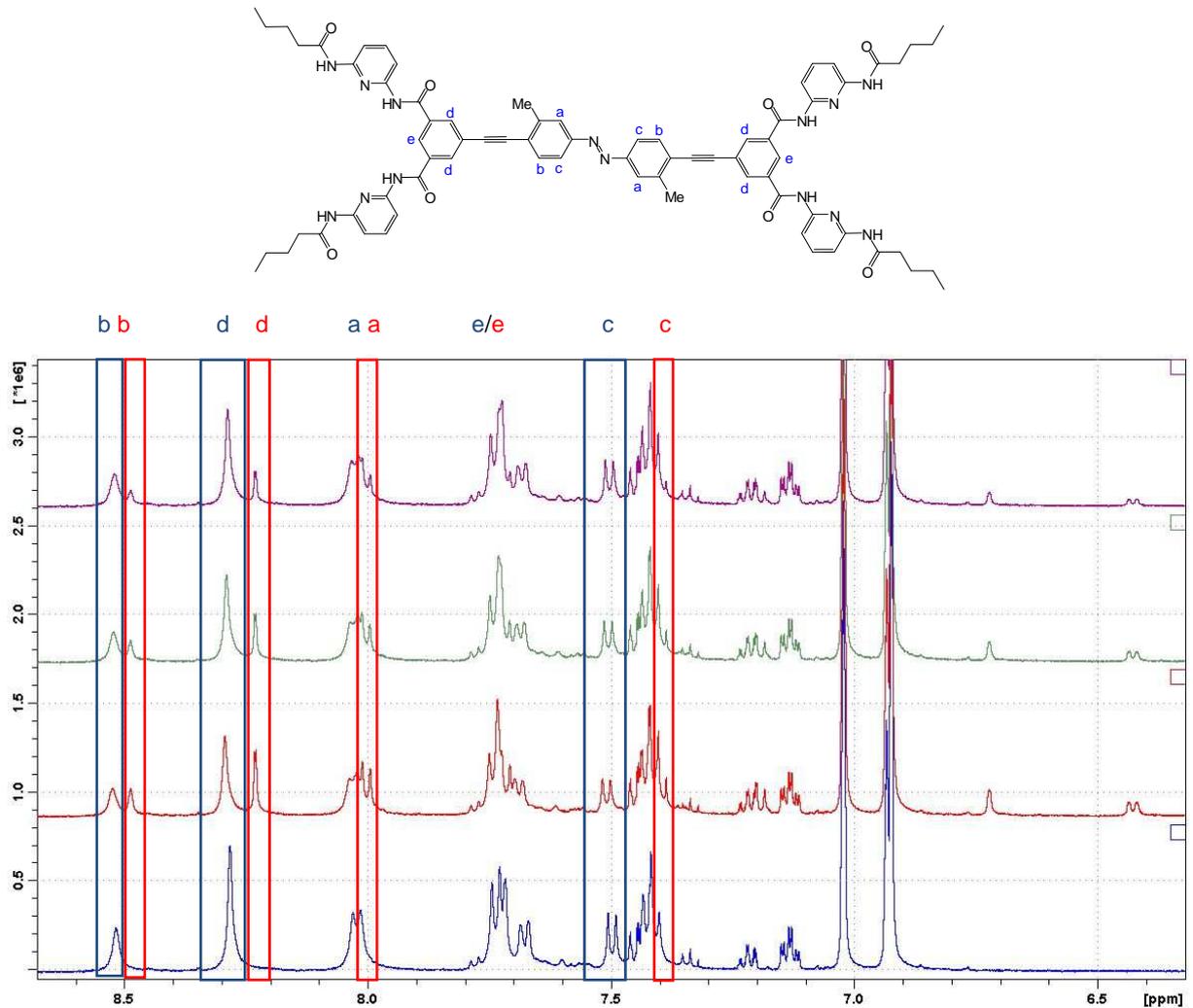


Abb. 5.38: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4,4'-Bis(3,5-bis{[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]aminocarbonyl}phenylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (**80**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind teilweise farblich markiert.

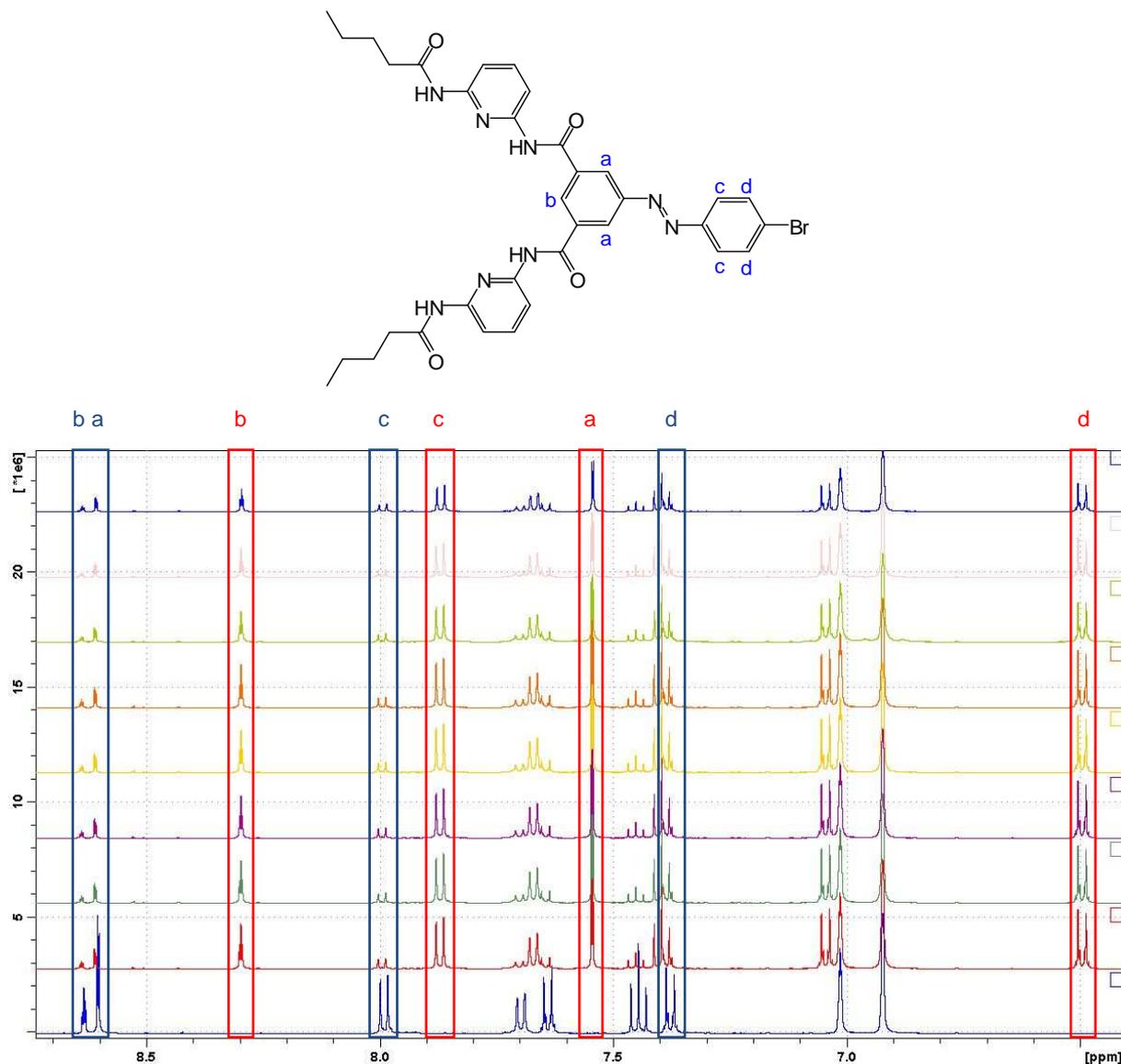


Abb. 5.39: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4'-Brom-3,5-bis[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]aminocarbonylazobenzol (**82**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) der Azobenzoleinheit sind farblich markiert.

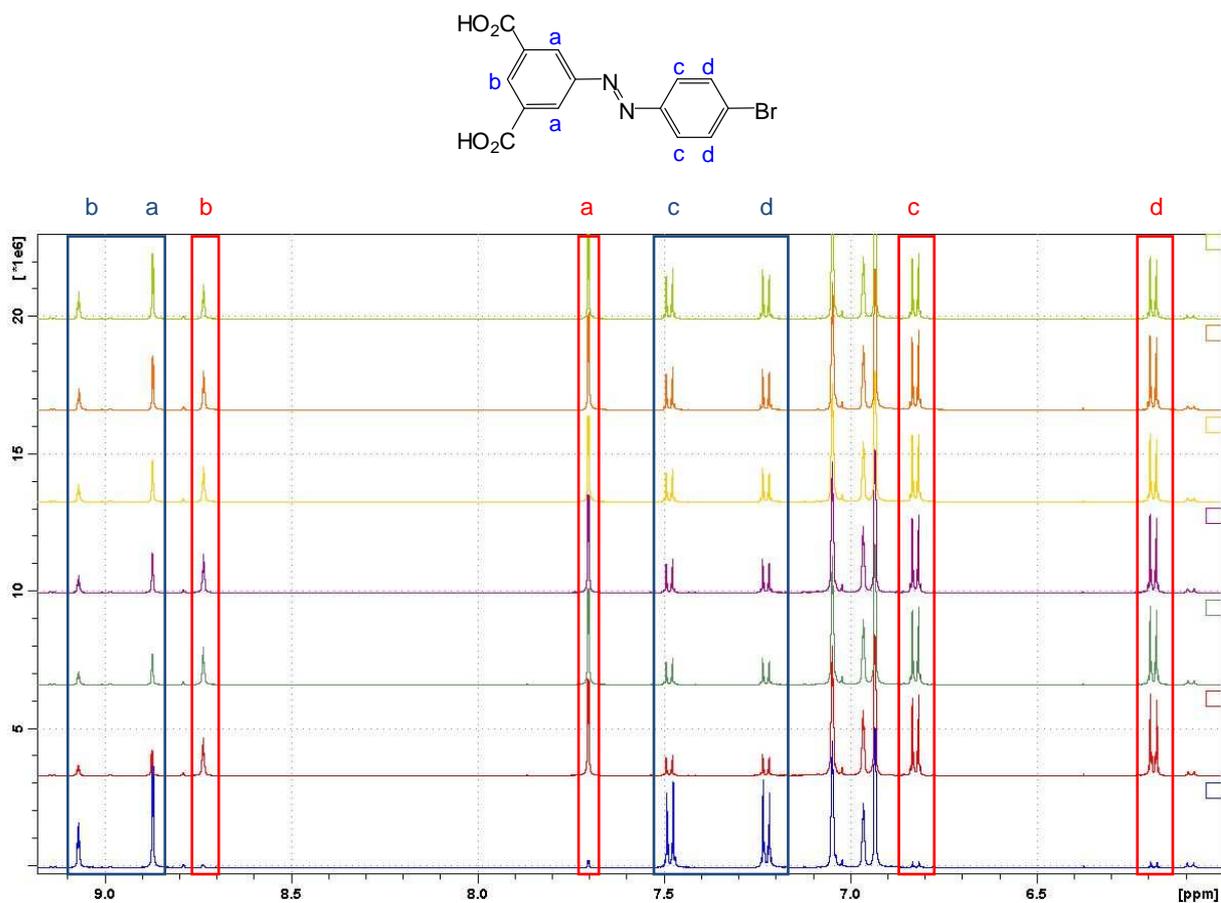


Abb. 5.40: Aromatischer Bereich der ¹H-NMR-Spektren von 4'-Brom-3,5-bis(hydroxycarbonyl)azobenzol (**81**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind farblich markiert.

Da trotz der Funktionalisierung der Azobenzole mit einem Hamiltonrezeptor die *trans/cis*-Isomerisierung immer noch möglich ist, stellen diese Moleküle vielversprechende Bausteine für den Aufbau eines photoschaltbaren supramolekularen Dendrimers dar. Die ermittelten Halbwertszeiten und die Anteile an jeweiligem *cis*-Isomer sind für die Hamilton-Azobenzole **80** und **82**, sowie für die Carbonsäuren-Vorstufe **81** in der nachfolgenden Tab. 2 noch einmal zusammengestellt.

Tab. 2: Anteil an *cis*-Isomer und Halbwertszeiten für die Hamilton-Azobenzolderivate laut $^1\text{H-NMR}$.^a

Azobenzolderivat	Anteil an <i>cis</i> -Isomer (%) ^b	Halbwertszeit $t_{1/2}$ (h) ^c
80	54	4
82	85	48 ^d
81	79	22 ^d

^aAngaben beziehen sich auf eine im NMR-Röhrchen für 30 min mit 365 nm belichtete Probe und die thermische Rückisomerisierung bei Raumtemp. (20 °C).

^bFür die untersuchten Verbindungen wurde bei den UV/Vis-Messungen ein photostationäres Gleichgewicht bereits nach 5-10 min erreicht.

^cAufgrund möglicher Fehler in der Integration wurden die Werte gerundet.

^dZusätzlich zu den Fehlern bei der Integration wurden Abweichungen von der Linearität beobachtet. Der Fehler wird auf insgesamt etwa 20-30 % geschätzt.

Die Wasserstoffbrücken-Azobenzole **85** und **86** zeigen wie geplant bei Raumtemperatur sehr lange Halbwertszeiten von 41 h bzw. 49 h. Diese langen Halbwertszeiten lassen sich vermutlich auf eine Stabilisierung der *cis*-Form durch eine Wasserstoffbrückenbindung zurückführen. Die zum Vergleich untersuchte Probe **87** zeigt im Gegensatz zu den anderen Proben lediglich eine Halbwertszeit von 26 h. Die Ergebnisse können daher nur bedingt durch elektronische Effekte der funktionellen Gruppen erklärt werden. Die zusätzliche Stabilisierung der *cis*-Form kann durch das Auftreten einer Wasserstoffbrückenbindung erklärt werden (siehe Kap. 4.3, Abb. 4.13). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammen gestellt.

Tab. 3: Anteil an *cis*-Isomer und Halbwertszeiten für die Wasserstoffbrücken-Azobenzolderivate laut $^1\text{H-NMR}$.^a

Azobenzolderivat	Anteil an <i>cis</i> -Isomer (%) ^b	Halbwertszeit $t_{1/2}$ (h) ^c
85	64	41
86	88	49
87	76	26

^aAngaben beziehen sich auf eine im NMR-Röhrchen für 30 min mit 365 nm belichtete Probe und die thermische Rückisomerisierung bei Raumtemp. (20 °C).

^bFür die untersuchten Verbindungen wurde bei den UV/Vis-Messungen ein photostationäres Gleichgewicht bereits nach 5 min erreicht.

^cAufgrund möglicher Fehler in der Integration wurden die Werte gerundet.

Nachfolgend sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Wasserstoffbrücken-Azobenzole **85** und **86** sowie der Referenzsubstanz **87** gezeigt. Auch in den Spektren lässt sich die lange Halbwertszeit der Verbindungen erkennen, da nach der Belichtung über einen längeren Zeitraum kaum eine Änderung der Signale der *cis*-Form festzustellen ist (siehe Abb. 5.41, Abb. 5.42 und Abb. 5.43).

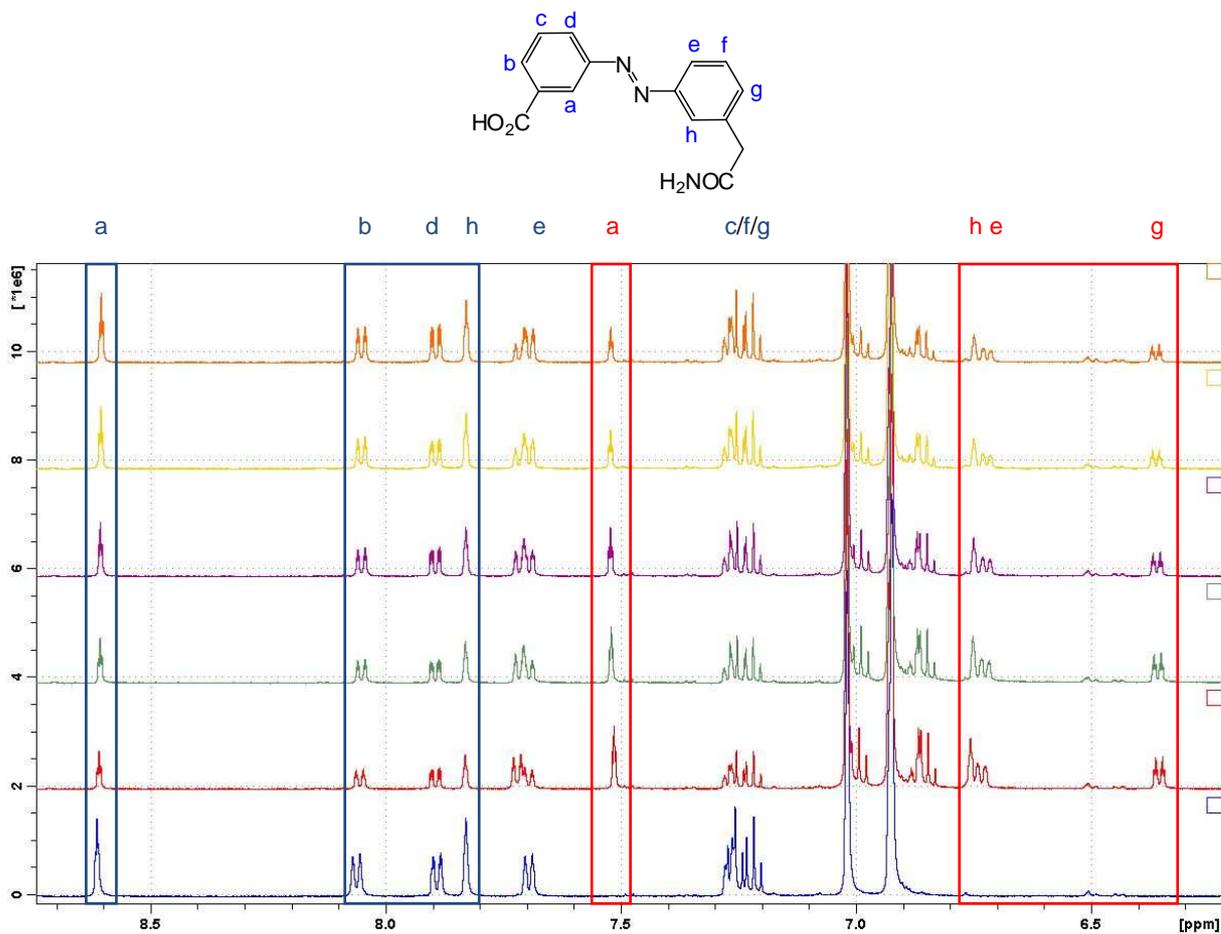


Abb. 5.41: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-3-(hydroxycarbonyl)-azobenzol (**85**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind teilweise farblich markiert.

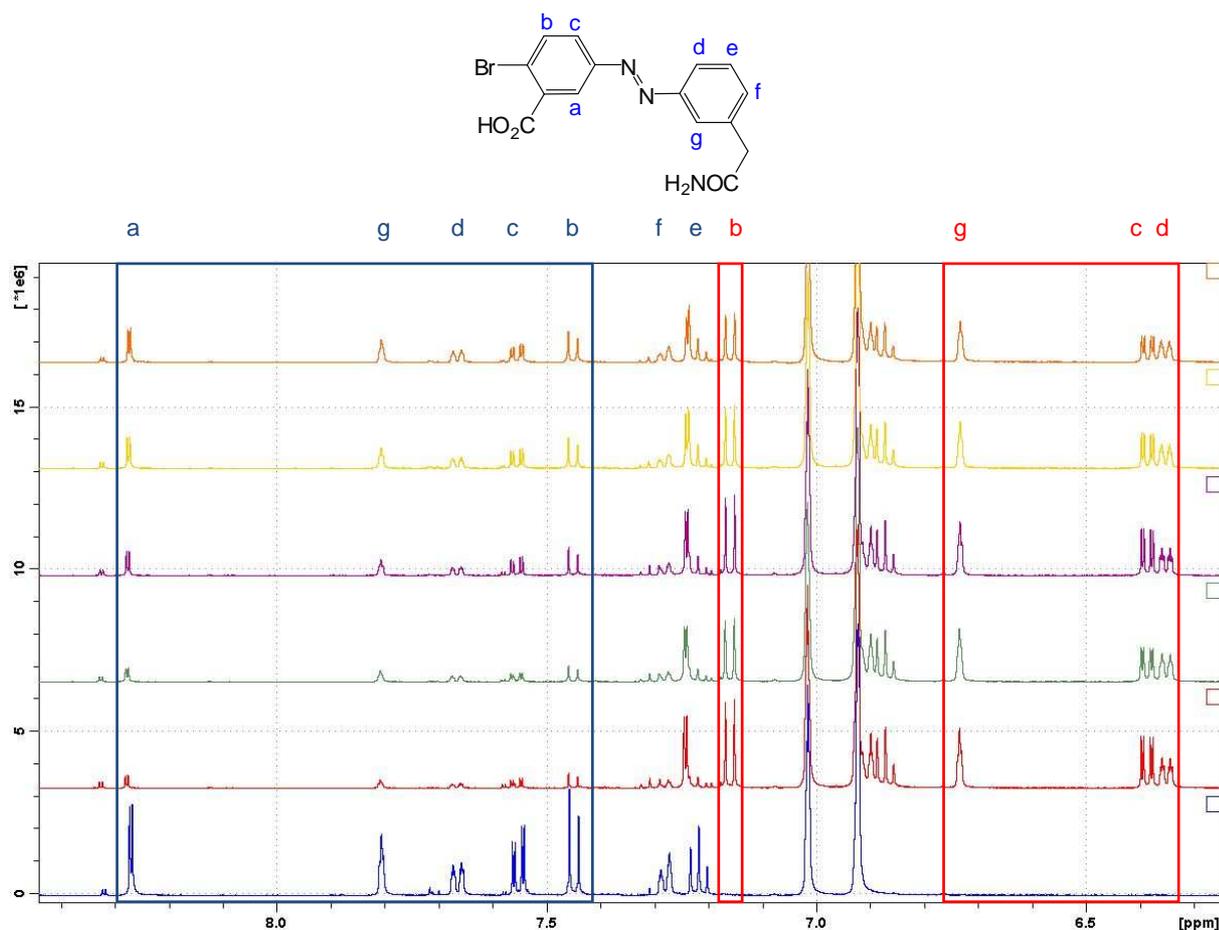


Abb. 5.42: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-brom-3-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**86**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind teilweise farblich markiert.

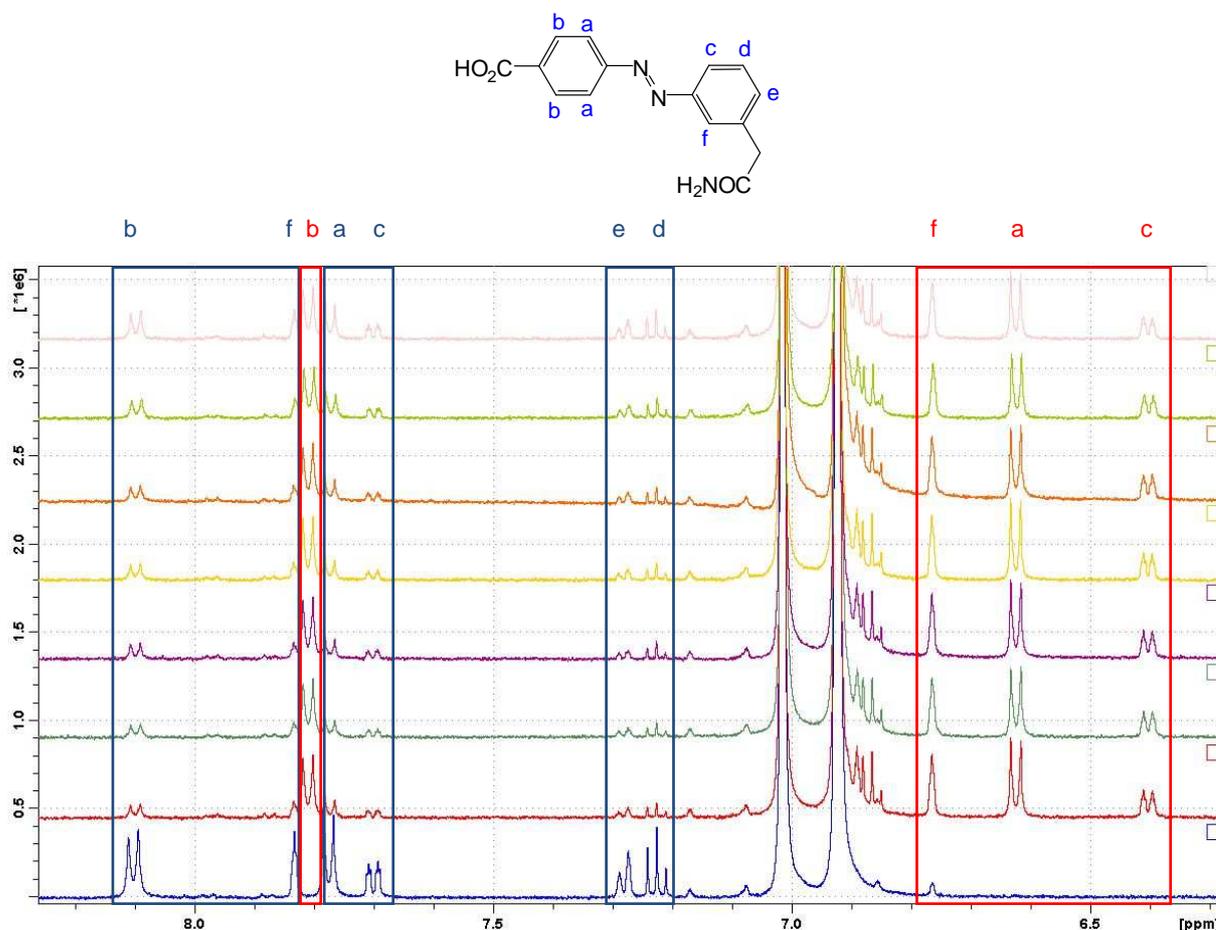


Abb. 5.43: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-(hydroxycarbonyl)-azobenzol (**87**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind teilweise farblich markiert.

Bei den UV/Vis-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Alkoxy-Azobenzole **94** und **95** eine von den anderen Azobenzolen abweichende Photochemie aufweisen, welche zu einer Entfärbung der Probe führt (siehe Kap. 5.1.4). Bei den NMR-Messungen konnten jedoch keine Auffälligkeiten festgestellt werden (siehe Abb. 5.44 und Abb. 5.45). Die NMR-Spektren zeigen, wie auch bei allen anderen untersuchten Azobenzolen, das Auftreten eines zweiten Signalsatzes nach Belichtung der Probe. Auch ist die Verschiebung der Signallage bei der *cis*-Form im Vergleich zur Signallage der *trans*-Form nicht ungewöhnlich. Für alle anderen untersuchten Azobenzolderivate wurde ebenfalls bei der *cis*-Form eine ins Hochfeld verschobene Lage der Signale gefunden, wohingegen die Signale der *trans*-Form weiter im Tieffeld zu finden sind. Die ermittelten Halbwertszeiten für die beiden Verbindungen **94** und **95** betragen jeweils etwa 30 h (33 h bzw. 32 h) und die maximalen Anteile an *cis*-Isomer liegen nach der Belichtung bei 64 % bzw. 53 %.

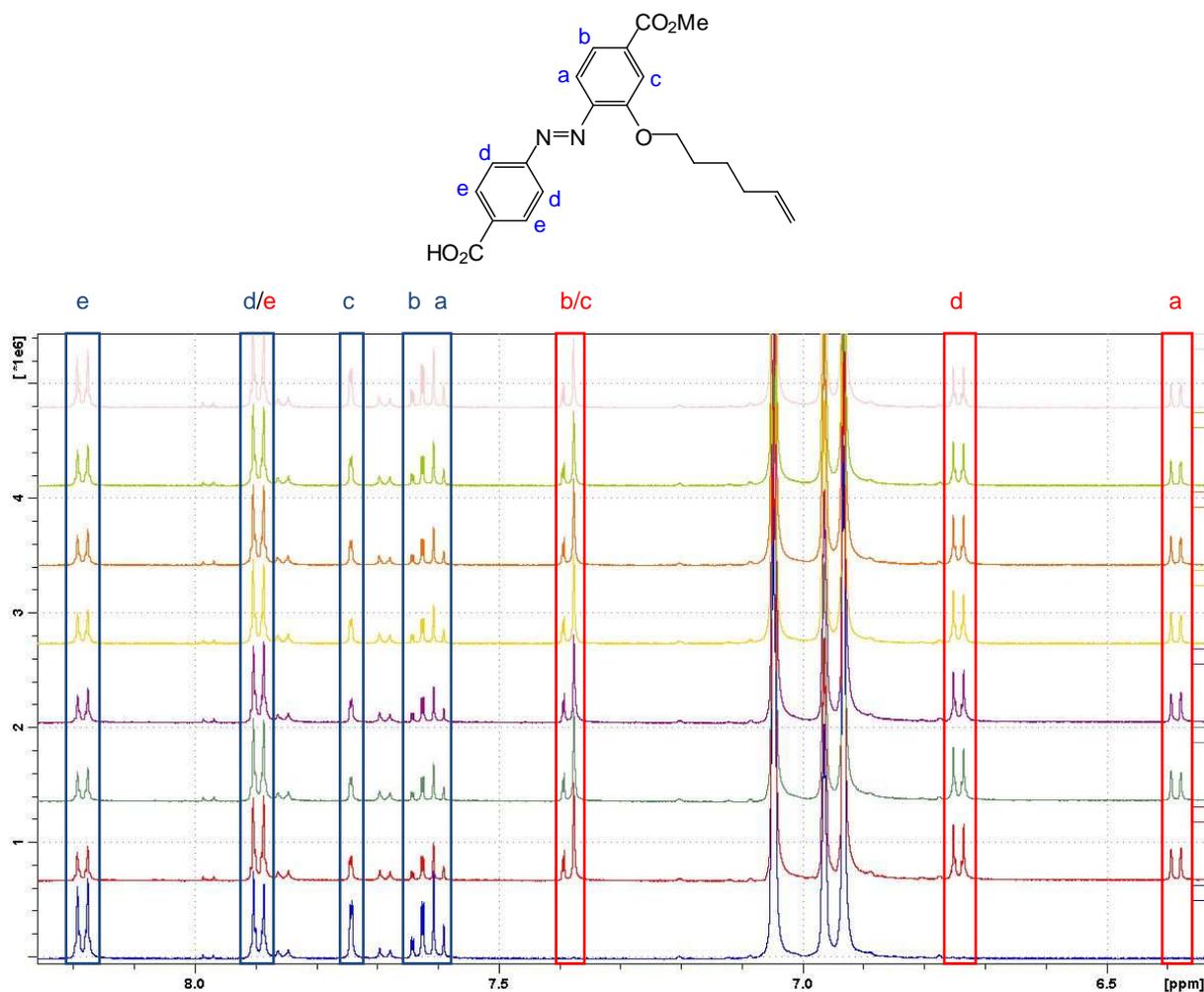


Abb. 5.44: Aromatischer Bereich der ¹H-NMR-Spektren von 2-(Hex-5-en-1-yloxy)-4'-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (**9a**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind farblich markiert.

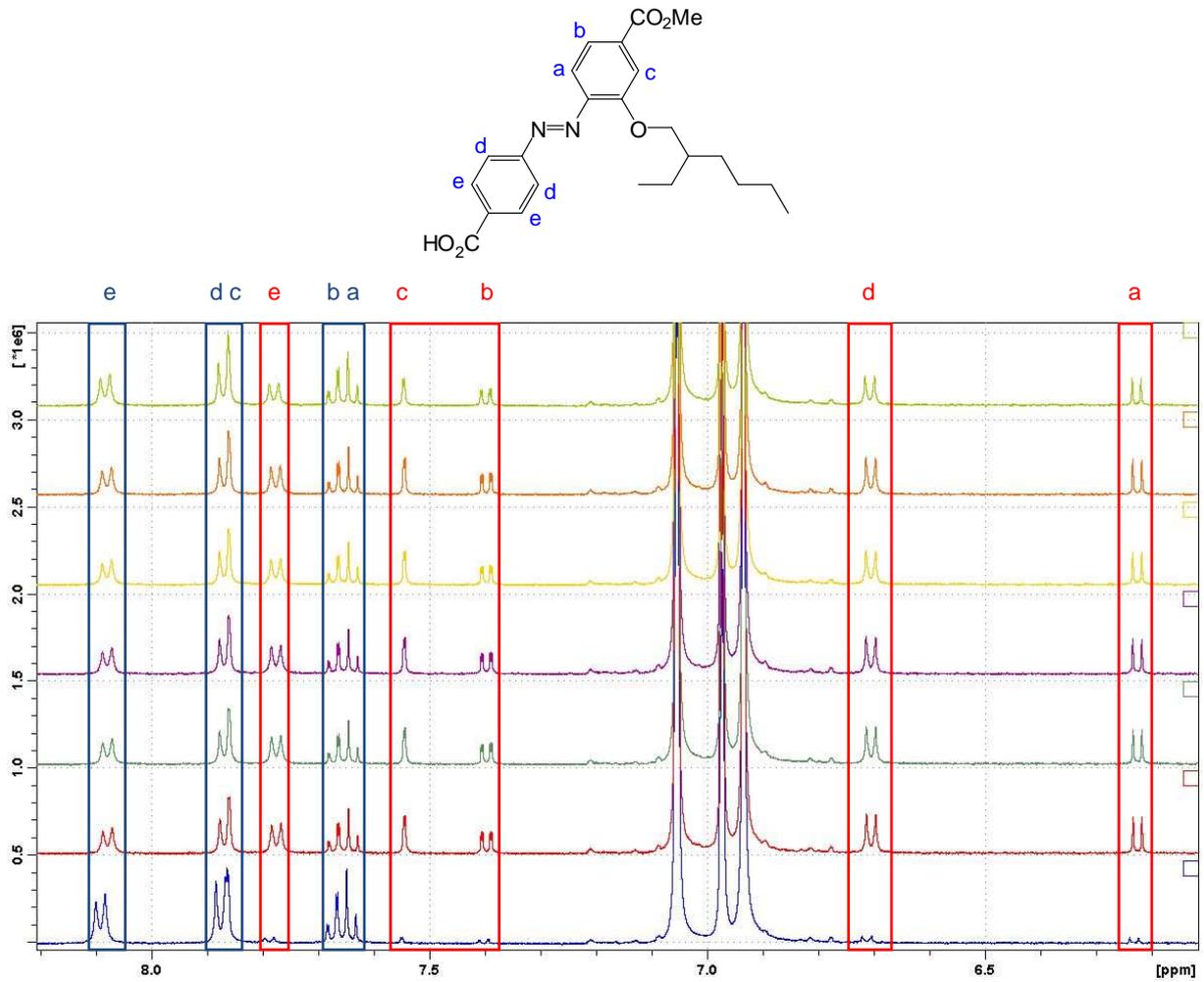


Abb. 5.45: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2-(2-Ethylhexyloxy)-4-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (**95**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben). Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind farblich markiert.

Insgesamt konnte für die meisten untersuchten Azobenzole in den $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ein großer Anteil an jeweiligem *cis*-Isomer nach der Belichtung der Proben gefunden werden. So war es möglich, bis zu 93 % des *cis*-Isomers des aminofunktionalisierten Azobiphenyls **61** durch Belichtung anzureichern. Für das einfache bromfunktionalisierte Azobenzol **3b** konnte sogar ein Anteil von 97 % erreicht werden (siehe Veröffentlichung Kap. 3.2.1). Größere Abweichungen hiervon (z. B. 7 % beim übers Alkin verlängerten Azobiphenyl **25** oder 45 % beim zweifach Aldehyd-funktionalisierten Azobiphenyl **49**) ließen sich durch ausgedehnte π -Systeme oder kurze Halbwertszeiten erklären.

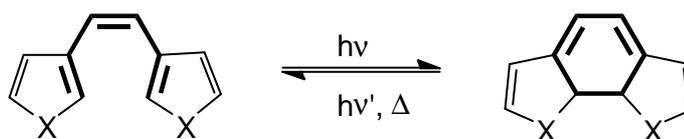
Auch nach der Funktionalisierung der Azobenzole mit Hamilton-Rezeptoren (siehe Tab. 2) konnte das jeweilige *cis*-Isomer in guten Ausbeuten durch die Belichtung der Probe generiert werden. Durch die Einführung von zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Gruppen (CO_2H und CONH_2) in *meta*-Position zur Azobindung konnte zudem die Halbwertszeit der entsprechenden Verbindungen **85** und **86** deutlich gesteigert werden.

Lediglich die in *ortho*-Position zur Azogruppe substituierten Verbindungen **94** und **95** zeigen eine Abweichung von der normalen Photochemie der Azobenzole. In den UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen konnte eine Entfärbung der Proben bei Belichtung mit 365 nm festgestellt werden (siehe Kap. 5.1.4). Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der belichteten Proben konnte jedoch keine Erklärung für dieses Verhalten liefern. Wie auch bei allen anderen untersuchten Azobenzolen war hier lediglich das Auftreten eines zweiten Signalsatzes zu beobachten, was für eine Isomerisierung der Probe spricht. Zudem konnte auch hier eine thermische Reversibilität der Isomerisierung festgestellt werden.

6 Diarylethene

6.1 Konzept und Syntheseübersicht

Seit ihrer Entdeckung als photoschaltbare Verbindungen in den späten 1980er Jahren^[1] sind Diarylethene mit heterozyklischen Arylgruppen (siehe Abb. 6.1) besonders in den letzten Jahren als Photoschalter für die Forschung interessant geworden. Noch im Jahr 2000 wurden sie von IRIE als „Newcomer“ bezeichnet,^[27] ihre Beliebtheit wuchs in den letzten Jahren allerdings stetig.^[1,26,28,87]



X = O, NH, S

Abb. 6.1: Heterozyklische Diarylethene mit einer 1,3,5-Hexatrienstruktur sind in der Lage, photochemisch von ihrer offenen Form (links) in eine geschlossene Form (rechts) überzugehen. Dieser Vorgang lässt sich ebenfalls photochemisch und zum Teil auch thermisch wieder umkehren.^[27]

Die am häufigsten verwendeten Verbindungen dieser Art sind die Diarylperfluor-cyclopentene,^[88] und hierbei vor allem die Dithienylethene (siehe Abb. 6.2). Sie stellen die ideale photochrome Verbindung dar, wenn es darum geht, zwei thermisch weitgehend stabile Zustände zu erhalten.^[28] Die Ringöffnungs- und Ringschluss-Photoisomerisierung läuft bei unterschiedlichen Wellenlängen und in guten Ausbeuten ab, zudem weisen beide Zustände eine hohe thermische Stabilität auf. Hinzu kommt, dass sich hierbei praktisch keine Ermüdungserscheinungen zeigen und das Molekül zudem in den beiden Formen unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweist (vgl. Abb. 1.5).^[27,28]

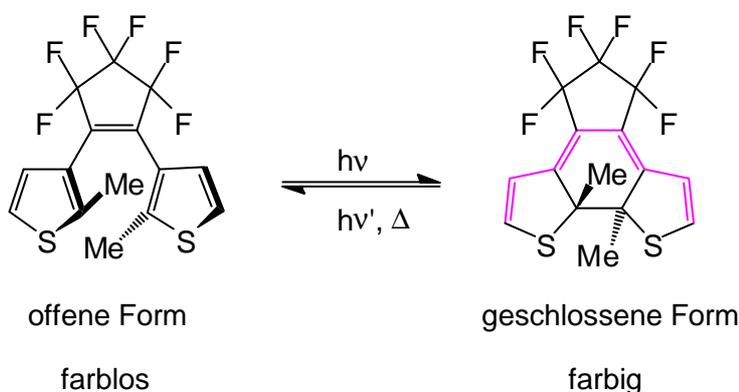


Abb. 6.2: Photoisomerisierung von perfluorierten Dithienylethenen, wodurch sie in ihrer offenen Form (links) oder in ihrer geschlossenen Form (rechts) vorliegen können. Die Methylgruppen der Verbindung verhindern dabei eine Oxidation der geschlossenen Form zum Phenanthren. In der offenen Form ist die elektronische Konjugation des π -Systems durch deren Verdrillung unterbrochen, das Molekül dadurch farblos. In der geschlossenen Form tritt eine solche Konjugation auf, wodurch das Molekül stark gefärbt erscheint.

Aufgrund ihrer guten Eigenschaften bezüglich der Photoschaltbarkeit wurden Diarylethene bereits verwendet, um mehrfach schaltbare Systeme durch Kombination unterschiedlicher Schalter aufzubauen. Erst kürzlich veröffentlichten DELBAERE *et al.* einen sogenannten „Octastate Switch“.^[87] Das unter diesem Namen präsentierte System kann durch Verknüpfung von drei, durch unterschiedliche Impulse (Licht, Wärme und pH-Änderung) schaltbare, Verbindungen in insgesamt acht isomeren Zuständen vorliegen.

Bei dem hier vorgestellten System sollte die Verknüpfung von einer Dithienyletheneinheit mit Azobenzolen erfolgen, um daraus einen „Doppelphotoschalter“ aufzubauen, welcher mit Licht verschiedener Wellenlängen geschaltet werden soll. Eine solche Verknüpfung ist prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen der C-C-Bindungsbildung möglich. Zum einen kann eine Suzuki-Kupplung ausgehend von einem halogenierten Diarylethen **98** über den Boronester **99** zusammen mit einer entsprechenden Halogenverbindung **41** durchgeführt werden (siehe Abb. 6.3). Dieser Syntheseweg wurde bereits von FERINGA *et al.* beschrieben.^[26]

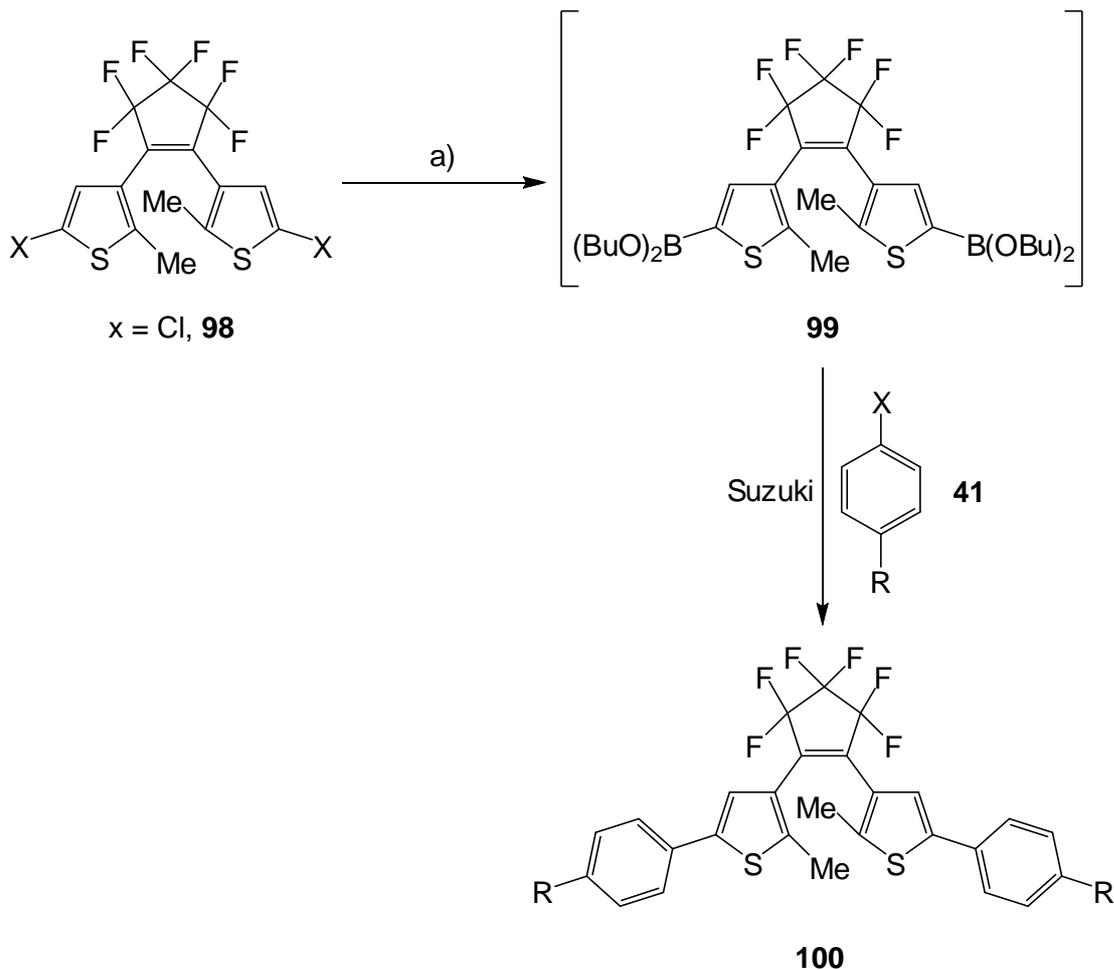


Abb. 6.3: Syntheseübersicht zur möglichen Synthese eines Doppelphotoschalters **100** aus Dithienylethenen **98** und Azobenzol **41** über a) Lithiierung mit anschließender Umsetzung zum Boronester **99**, gefolgt von einer Suzuki-Kupplung.

Zum anderen ist es möglich, ein Ethinyldiarylethen **101** mit einer halogenierten Verbindung **56** in einer Sonogashira-Reaktion umzusetzen (siehe Abb. 6.4), wie es von IRIE *et al.* zum Aufbau größerer Systeme beschrieben wurde.^[28]

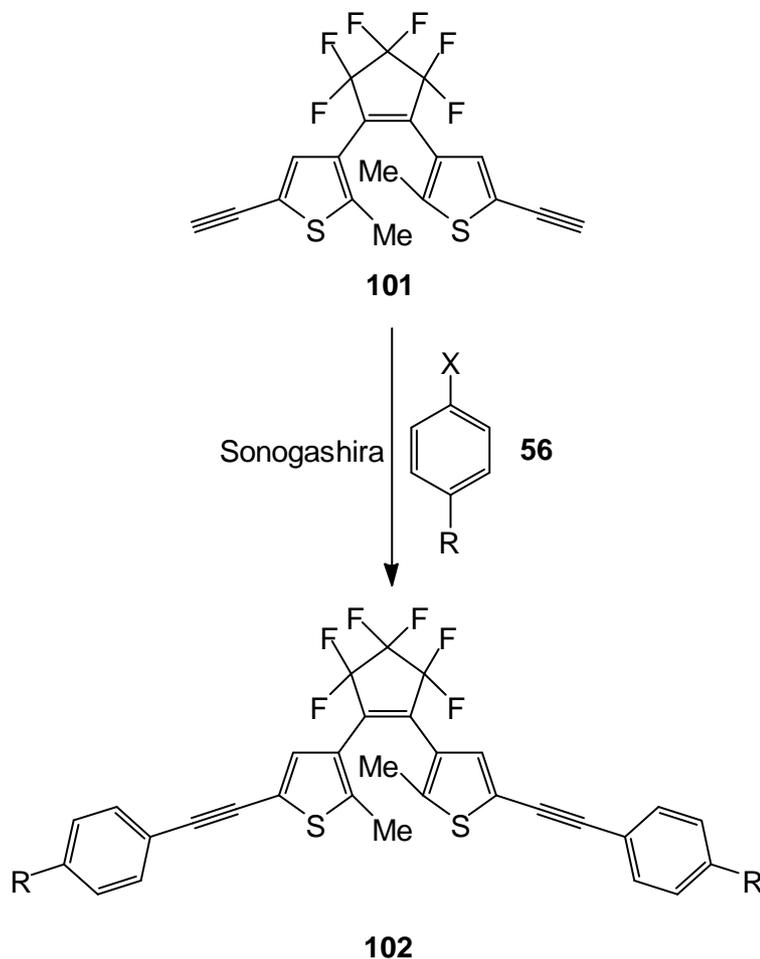


Abb. 6.4: Syntheseübersicht zur möglichen Synthese eines Doppelphotoschalters **102** aus Dithienylethen **101** und Azobenzol **56** in einer Sonogashira-Reaktion.

Ausgangspunkt für beide Synthesevarianten war zuerst die Synthese des entsprechenden perfluorierten Diarylethens. Die Synthese der verwendeten Azobenzole ist bereits in Kap. 3.3 beschrieben.

6.2 Synthese einfacher und Azobenzol-funktionalisierter Diarylethene

Die Synthese von perfluorierten Diarylethenen kann prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen.^[27] Der klassische Syntheseweg verläuft hierbei über die Lithiierung des Thiophens und eine anschließende Kupplung mit Octafluorocyclopenten (**112**).^[27,89,90] Für die Synthese der chlorierten Verbindung **98** bietet sich jedoch die neuere Synthesevariante über eine Acylierung mit anschließender McMurry-Kupplung an.^[26,91] Hierzu wurde zuerst 2-Chlor-5-methylthiophen (**104**) nach einer Literaturvorschrift^[26] ausgehend von 2-Methylthiophen (**103**) durch Chlorierung mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) hergestellt (siehe Abb. 6.5). In dieser Reaktion reagiert ausschließlich die aktivierte 2-Position des Thiophens, wodurch das monochlorierte Produkt **104** erhalten werden kann. Das Produkt **104** wurde hierbei in einer Ausbeute von 74 % erhalten, womit die Literatursausbeute^[26] von 84 % nicht ganz erreicht werden konnte.

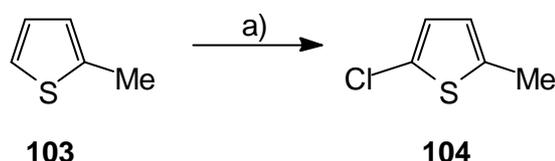


Abb. 6.5: Synthese von 2-Chlor-5-methylthiophen (**104**): a) NCS, Benzol, konz. H₂SO₄, 30 min, Raumtemp., 1 h, Rückfluss, 74 %.

Anschließend erfolgte, wie in Abb. 6.6 gezeigt, eine Bromierung in 3-Position des Thiophens, wodurch 3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (**105**) in 99 % Ausbeute erhalten werden konnte. Die Literatursausbeute^[26] von 93 % wurde hierbei sogar um 6 % übertroffen.

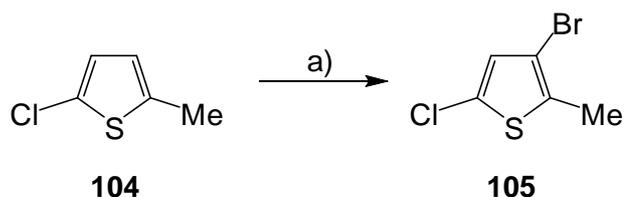


Abb. 6.6: Synthese von 3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (**105**): a) Br₂, CHCl₃, 2 h, Raumtemp., 99 %.

Die bromierte Verbindung **105** wurde dann nach einer Literaturvorschrift^[26] zuerst regioselektiv unter Brom-Lithiumaustausch lithiiert, anschließend mit Diethylhexafluorglutarat (**106**) acyliert und das erhaltene Rohprodukt **107** in einer McMurry-Kupplung zum Diarylethen **98** weiter umgesetzt (siehe Abb. 6.7). Die Ausbeute der ersten Stufe lag hierbei mit 97 % (Rohprodukt) deutlich höher als die Literatursausbeute^[26] von 70 %. Nach der zweiten Stufe konnte das Produkt **98** allerdings nur mit 16 % Ausbeute erhalten werden. Ein Grund hierfür könnte die große Empfindlichkeit des Katalysators (TiCl₃(THF)₃) gegenüber Luftsauerstoff sein. Eine Durchführung der Synthese in der Glovebox hätte in diesem Fall sicherlich höhere Ausbeuten ermöglicht.

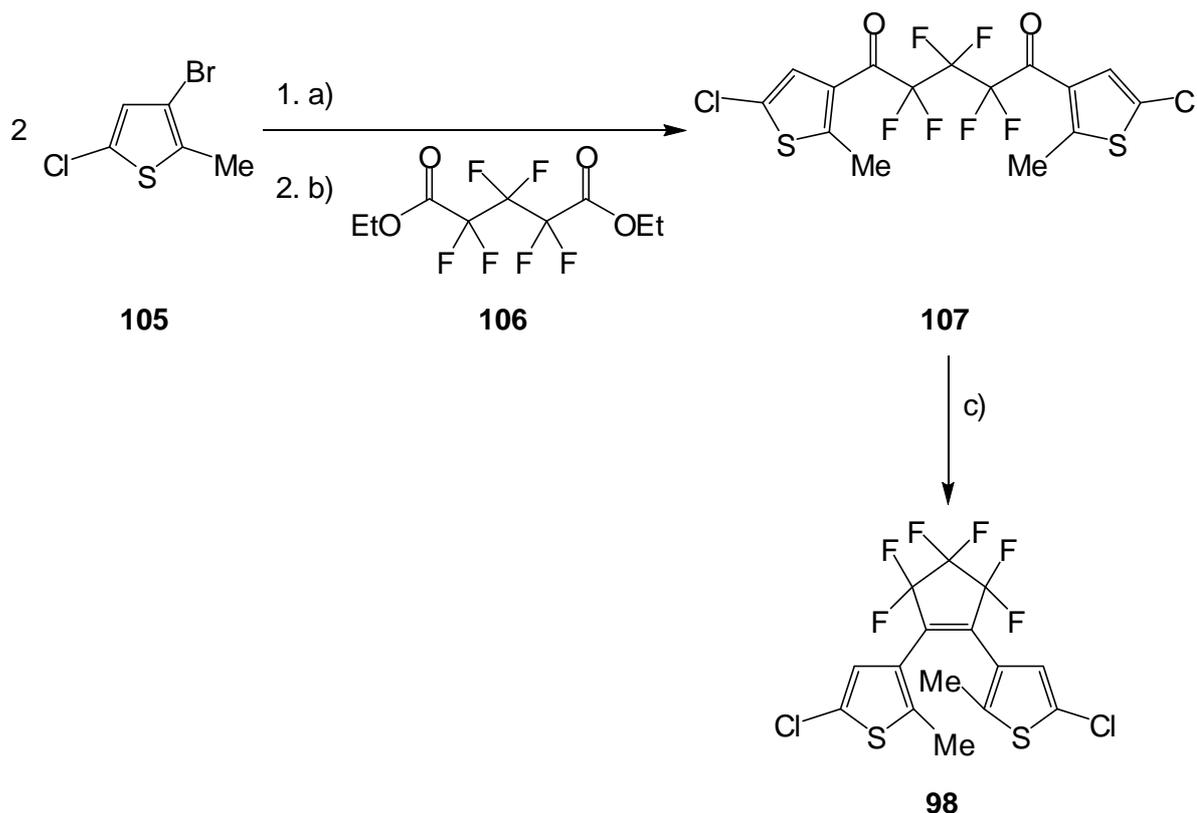


Abb. 6.7: Synthese des chlorierten Diarylperfluorocyclopenten **98**: a) $n\text{BuLi}$, THF, 15 min, $-78\text{ }^\circ\text{C}$; b) **106**, THF, 30 min, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $\leq 97\%$; c) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$, Zn, THF, 1 h, $40\text{ }^\circ\text{C}$, 16 %.

Die Synthese des Ethinyldiarylethens **101** (siehe Abb. 6.12) erfolgte ebenfalls ausgehend von 2-Methylthiophen (**103**), welches jedoch im ersten Syntheseschritt doppelt bromiert wurde (siehe Abb. 6.8). Die Bromierung erfolgt mit einer Ausbeute von 59 %. In der Literatur^[89] ist für diese Reaktion eine Ausbeute von 74 % angegeben, jedoch ohne die Angabe einer genauen Reaktionszeit und Aufarbeitung des Reaktionsprodukts.

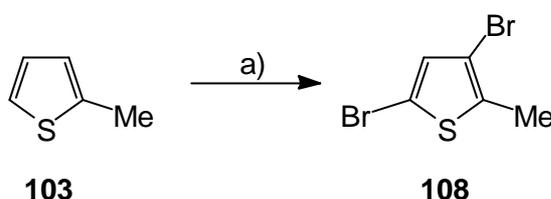


Abb. 6.8: Synthese von 3,5-Dibrom-2-methylthiophen (**108**): a) Br_2 , konz. H_2SO_4 , Benzol, 18 h, Raumtemp., 59 %.

In einer Sonogashira-Reaktion wurde anschließend das TMS-geschützte Alkin eingeführt. Das Thiophen **108** wurde hierbei im Überschuss eingesetzt, um eine Umsetzung beider Bromsubstituenten zu vermeiden. Dadurch war es möglich, selektiv nur den Bromsubstituenten an der reaktiveren 5-Position umzusetzen. Bezogen auf die eingesetzte Menge des TMSA konnte in dieser Reaktion das Produkt **109** in einer Ausbeute von 85 % erhalten werden (siehe Abb. 6.9). Die Literaturausbeute^[28] von 61 % konnte hierbei durch die

Verwendung leicht geänderter Reaktionsbedingungen (z. B. Verwendung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ anstelle von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) weiter verbessert werden.

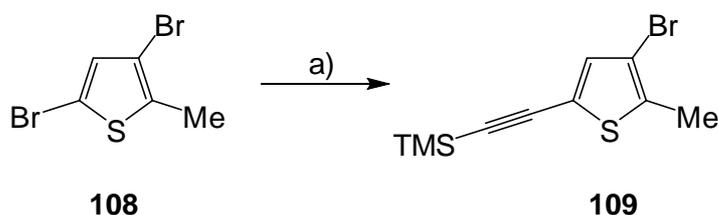


Abb. 6.9: Synthese des Alkin-funktionalisierten Thiophens **109**: a) TMSA, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, NEt_3 , THF, 2 h, 40 °C, 85 % (bezogen auf TMSA).

Das Alkin-funktionalisierte Diarylethen **111** konnte anschließend auf zwei verschiedenen Reaktionswegen hergestellt werden: zum einen durch eine Acylierung mit anschließender McMurry-Kupplung (siehe Abb. 6.10), wie es bereits für das chlorierte Diarylethen **98** beschrieben wurde, zum anderen durch die klassische Synthesevariante, in der das Thiophen **109** zuerst lithiiert und anschließend mit Octafluorocyclopenten (**112**) umgesetzt wurde (siehe Abb. 6.11).^[27,28] Nach der ersten Synthesevariante konnte das Rohprodukt **110** nach der Acylierung in bis zu 89 % Ausbeute erhalten werden. Die McMurry-Kupplung im zweiten Reaktionschritt lieferte das Produkt **111** jedoch nur in 1 % Ausbeute. Da nicht bekannt ist, ob die Dreifachbindung in dieser Reaktion stört, wurde die Synthese zum gewünschten Produkt **111** zusätzlich noch auf einem zweiten Syntheseweg durchgeführt.

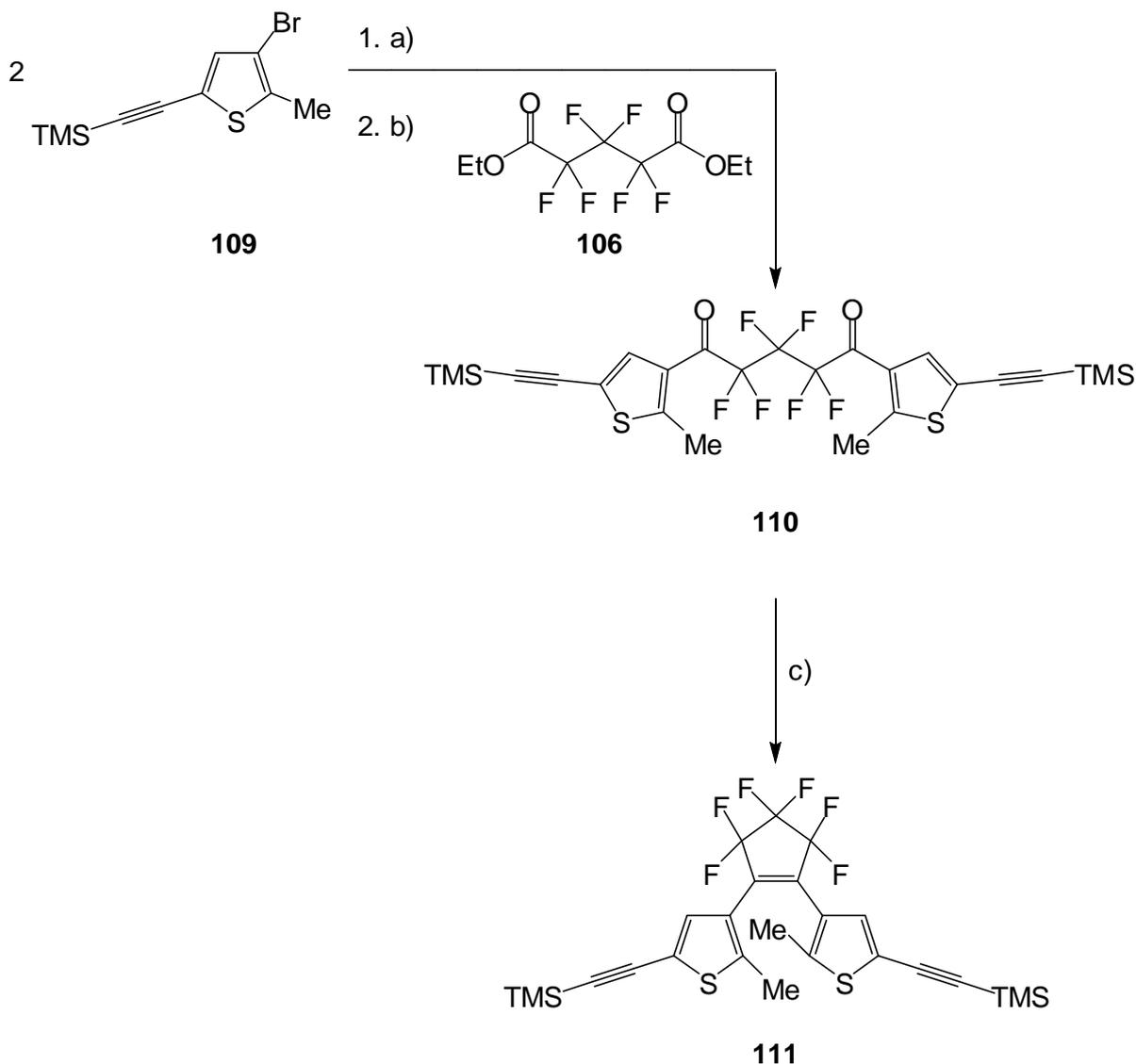


Abb. 6.10: Synthese zum Alkin-funktionalisierten Diarylperfluorcyclopenten **111**: a) *n*BuLi, THF, 15 min, -78 °C; b) **106**, THF, 30 min, -78 °C, ≤ 89 %; c) TiCl₃(THF)₃, Zn, THF, 1 h, 40 °C, 1 %.

Aufgrund der schlechten Ausbeute in diesem ersten Reaktionsansatz wurde die Reaktion nach einer literaturbekannten Synthesevariante von IRIE *et al.* durchgeführt.^[28] Hierbei wurde das TMS-geschützte Alkinthiophen **109** zuerst mit *n*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit Octafluorcyclopenten (**112**) umgesetzt. Die Ausbeute in dieser zweiten Reaktionvariante betrug im Vergleich zur ersten Reaktionvariante 43 %, lag jedoch immer noch unter der in der Literatur^[28] angegebene Ausbeute von 69 %. Die Schwierigkeit dieser Reaktion lag im niedrigen Siedepunkt des Octafluorcyclopentens (**112**). Der Siedepunkt dieser Verbindung liegt bei nur 27 °C, weshalb zur Zugabe während der Reaktion ein gekühlter Tropftrichter verwendet werden musste.

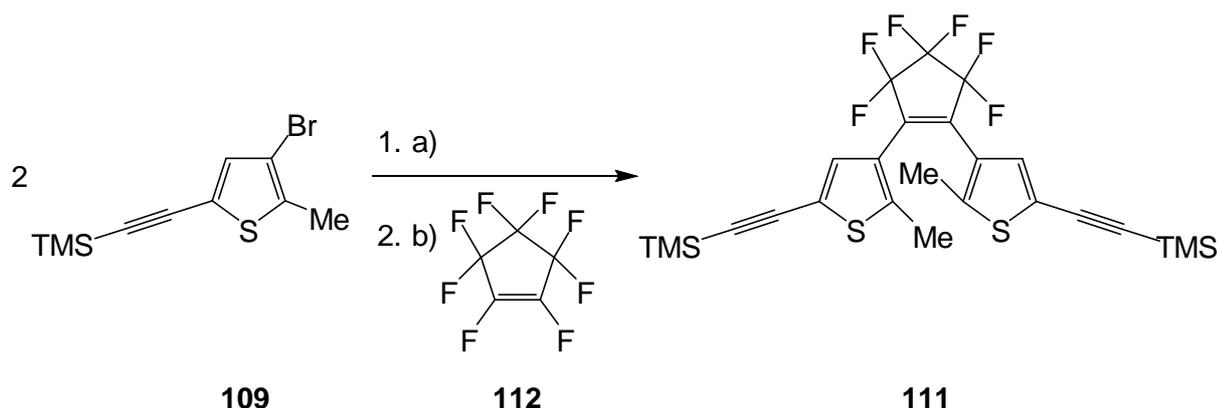


Abb. 6.11: Synthese des Alkin-funktionalisierten Diarylperfluorocyclopentens **111**: a) *n*BuLi, THF, 2 h, -78 °C; b) **112**, 2 h, -78 °C, 2 h, Raumtemp., 43 %.

Die Entschützung des TMS-geschützten Diarylperfluorocyclopentens **111** zum freien Alkin **101** (siehe Abb. 6.12) erfolgte ebenfalls in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[28], wobei auch hier durch leicht geänderte Reaktionsbedingungen (Ethanol statt Methanol/THF als Lösungsmittel und Erhöhung der Reaktionszeit von 30 min auf 6 h) die Ausbeute von 66 % auf 76 % verbessert werden konnte.

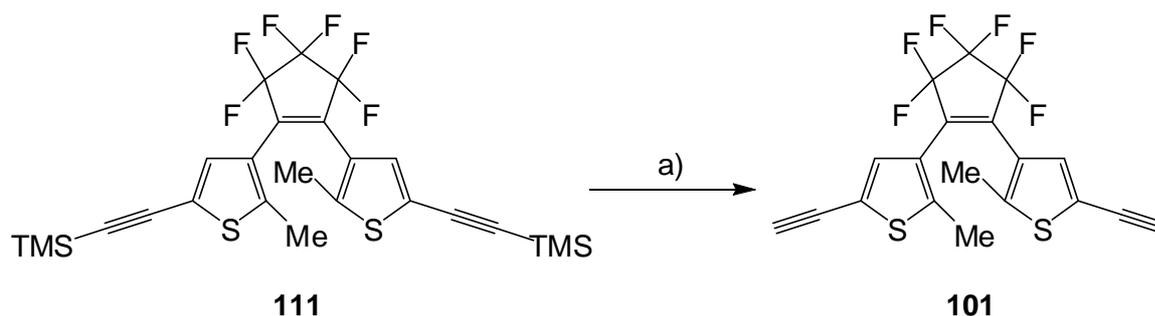


Abb. 6.12: Entschützung des TMS-geschützten Diarylperfluorocyclopentens **111** zum freien Alkin **101**: a) NaOH, EtOH, 6 h, Raumtemp., 76 %.

Aus den beiden Diarylperfluorocyclopenten **98** und **101** sollten nun die Doppelphotoschalter **100** und **102** durch Verknüpfung mit den entsprechenden Azobenzolen hergestellt werden (siehe Abb. 6.3 und Abb. 6.4 mit R = Azobenzol). Im ersten Syntheseansatz wurde hierzu das chlorierte Diarylperfluorocyclopenten **98** nach einer Vorschrift von FERINGA *et al.*^[26] zum Boronsäuredibutylester **99** umgesetzt. Das dabei erhaltene Produkt **99** sollte direkt als Rohprodukt im nächsten Reaktionsschritt, einer Suzuki-Kupplung, eingesetzt werden. Allerdings konnte nach dem zweiten Reaktionsschritt kein Produkt isoliert werden. Möglicherweise erfolgte in dieser Reaktion schon der erste Reaktionsschritt nur in unzureichender Weise, sodass die weitere Umsetzung garnicht möglich war. Aufgrund der geringen Stabilität des Zwischenprodukts **99** wurde nach dem ersten Schritt der

Reaktionsumsatz nicht kontrolliert, sodass ein Fehler in diesem Schritt durchaus möglich wäre.

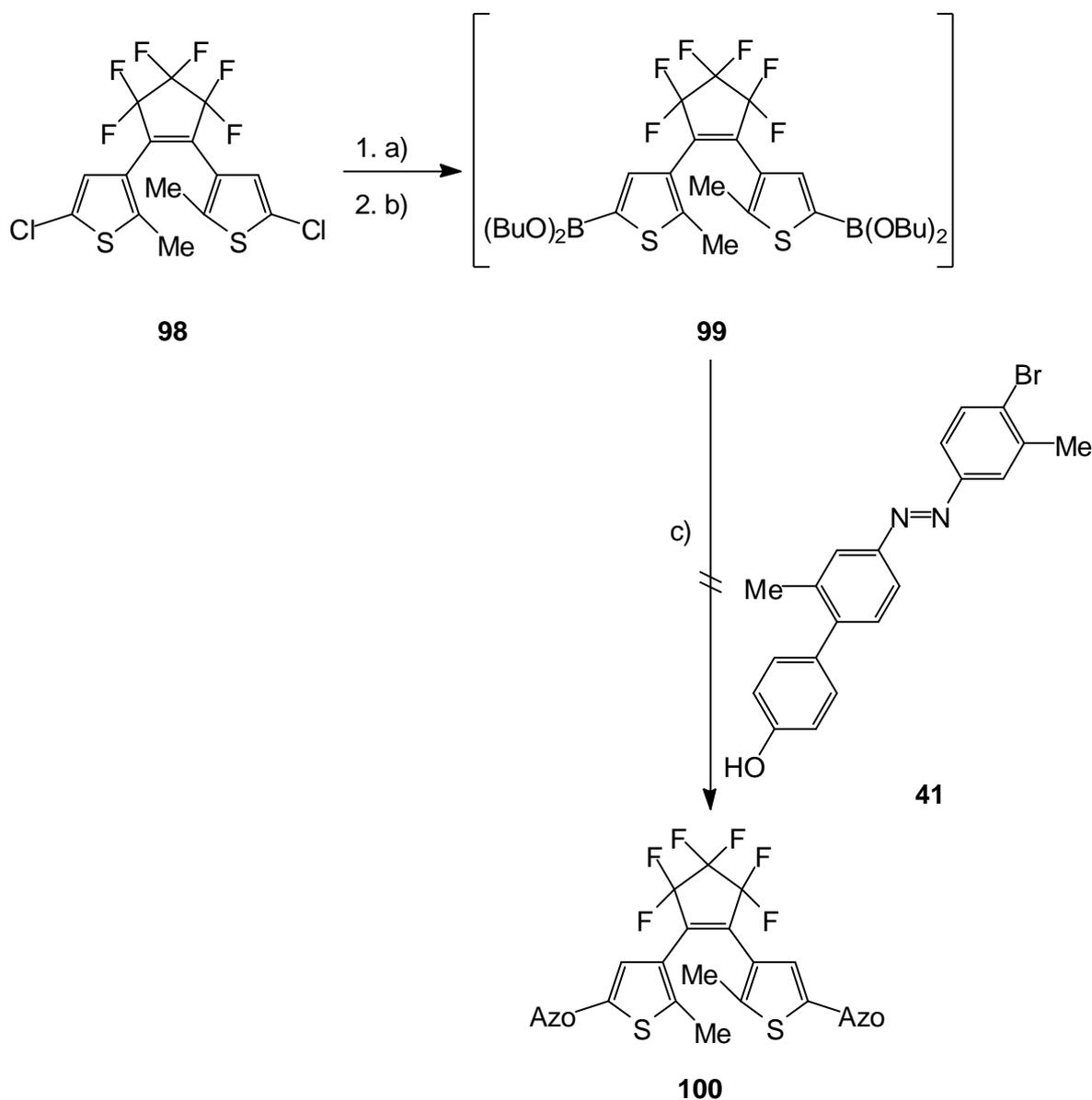


Abb. 6.13: Versuch der Synthese des Doppelphotoschalters **100** durch Suzuki-Kupplung: a) $n\text{BuLi}$, THF, 30 min, Raumtemp.; b) $\text{B}(\text{OBu})_3$, 1 h, Raumtemp.; c) **41**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, NaHCO_3 , $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, THF, 2 h, Rückfluss, kein Produkt isoliert.

Da die Suzuki-Kupplung im ersten Reaktionsversuch nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde in einem zweiten Reaktionsweg die Sonogashira-Reaktion versucht. Hierbei wurde das Alkin **101** mit einem entsprechenden einfach iodsubstituierten Azobenzol **56** umgesetzt. Dieses Azobenzol trug zudem eine Aldehydfunktion anstelle der Hydroxygruppe. Nach dieser Reaktion konnte das gewünschte Produkt **102** in 32 % Ausbeute erhalten werden (siehe Abb. 6.14). Zusätzlich wurde noch als Nebenprodukt das einfach substituierte Diarylethen **102NP** in 36 % Ausbeute erhalten.

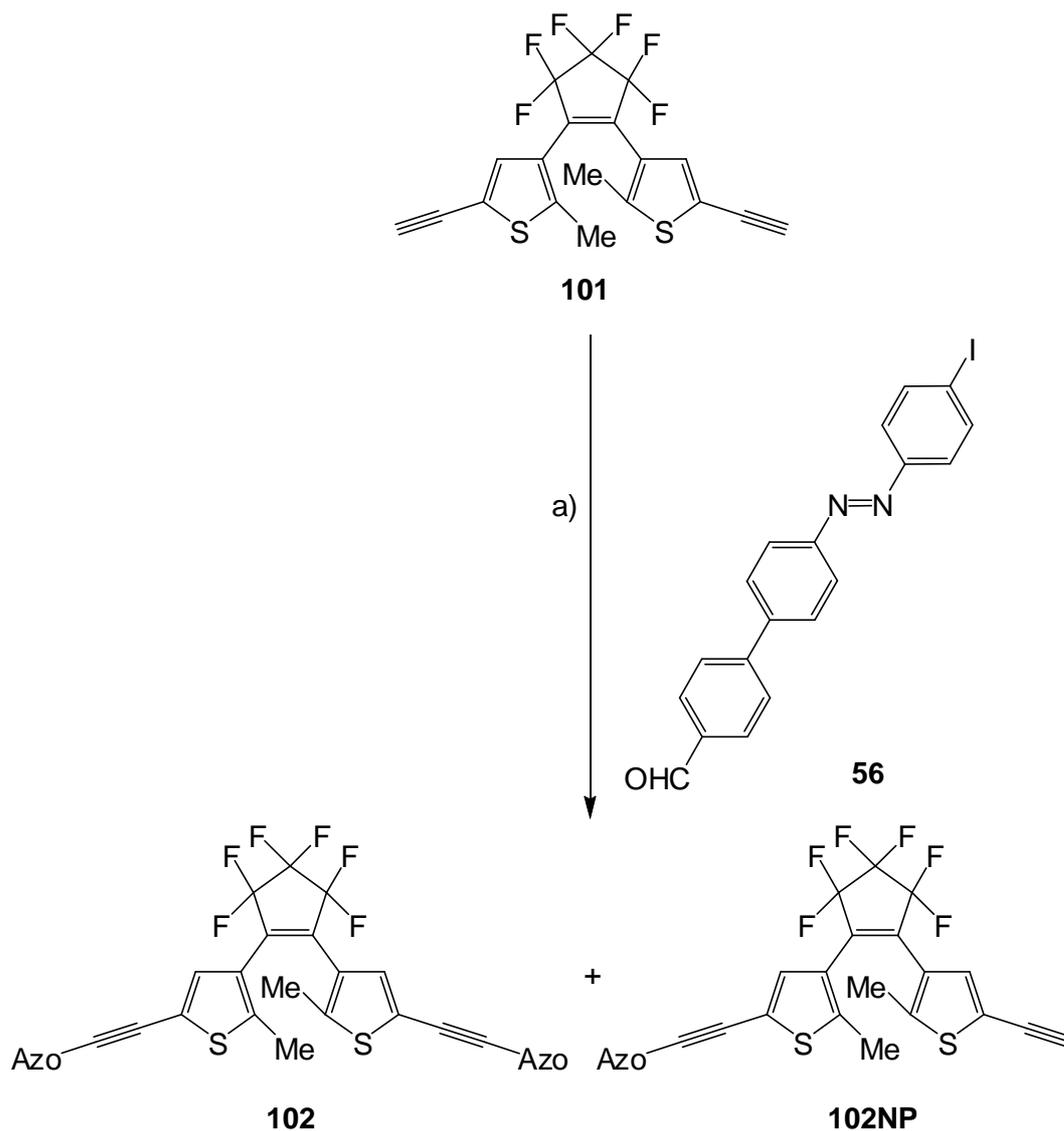


Abb. 6.14: Synthese zum Doppelphotoschalter **102**, sowie dem einfach substituierten Nebenprodukt **102NP** über eine Sonogashira-Reaktion: a) Pd(PPh₃)₄, CuI, NEt₃, THF, 20 h, 45 °C, 32 % (**102**) und 36 % (**102NP**).

Die beiden neuen Verbindungen **102** und **102NP** konnten nun auf ihre Isomerisierungseigenschaften untersucht werden. Die Ergebnisse hierzu sind im nachfolgenden Kap. 6.3 beschrieben.

6.3 UV/Vis-Untersuchungen

Diarylethene sind in der Lage, wie bereits in Kap. 6.1 beschrieben, bei Bestrahlung mit UV-Licht einen photochemischen Ringschluss auszuführen. In vielen Fällen ist dieser Prozess thermisch irreversibel, kann jedoch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht umgekehrt werden.^[27] Beim Ringschluss ändern sich sowohl die elektronischen Eigenschaften als auch die Farbe des Systems.^[27] Die farblose offene Form kann durch UV-Licht in die farbige geschlossene Form überführt werden. Wie in Abb. 6.15 zu erkennen ist, ist es aufgrund der Farbänderung relativ simpel diesen Prozess zu verfolgen.

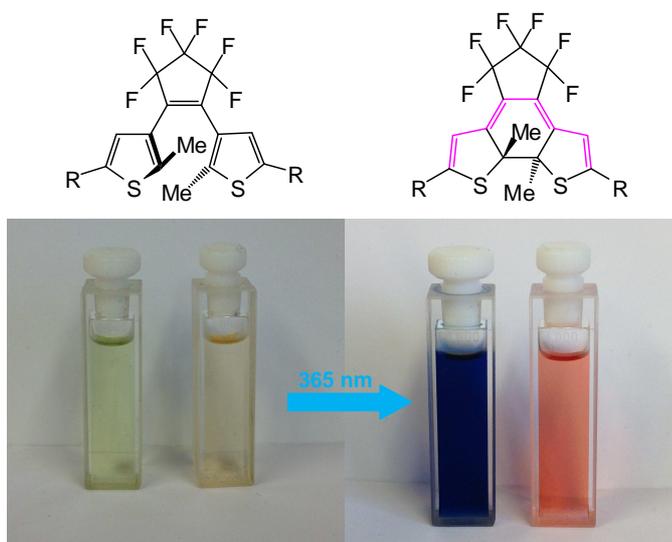


Abb. 6.15: TMS-geschütztes Diarylethen **111** (in den Bildern auf der linken Seite) und chloriertes Diarylethen **98** (in den Bildern auf der rechten Seite) in Toluol. In der linken Abbildung ist die unbelichtete offene Form zu sehen, in der rechten Abbildung die farbige geschlossene Form nach Belichtung mit 365 nm. Die beiden Schaltzustände der untersuchten Verbindungen sind darüber noch einmal schematisch dargestellt (R = TMS-≡ bzw. Cl).

Für die Belichtung der hier untersuchten Diarylethene wurde Licht der Wellenlänge 365 nm und 440 nm verwendet, da im zu untersuchenden Doppelschalter **102** die Azobenzoleinheiten mit diesen Wellenlängen geschaltet werden sollten. Vorher sollte überprüft werden, inwieweit die Diarylethene bei diesen Wellenlängen zu einem Ringschluss bzw. einer Ringöffnung in der Lage sind. Bei Betrachtung der UV/Vis-Spektren der Diarylethene zeigt sich nach Belichtung mit 365 nm eine intensive Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums. Die belichtete Form ist thermisch für mehrere Tage stabil, lässt sich aber durch Belichtung mit 440 nm teilweise wieder in die offene Form überführen. Dieses lässt sich in den UV/Vis-Spektren der einfachen Diarylethene **98**, **111** und **101** erkennen (siehe Abb. 6.16, Abb. 6.17 und Abb. 6.18).

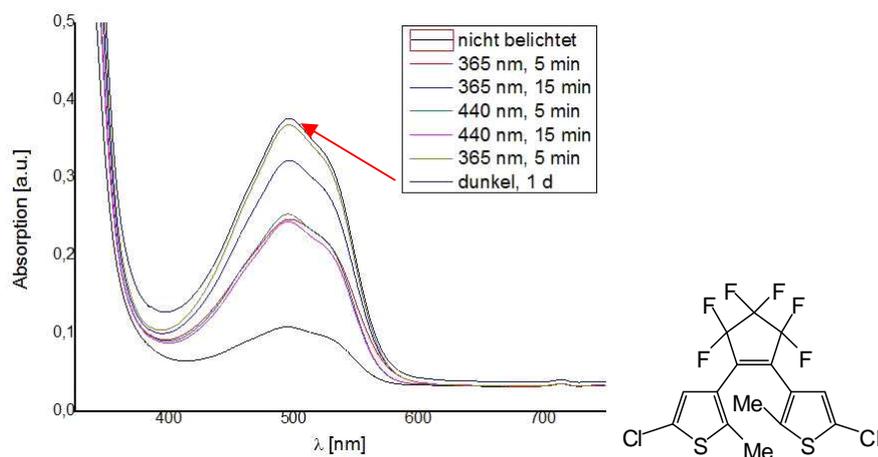


Abb. 6.16: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 1,2-Bis(5-chlor-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (**98**) in Toluol durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

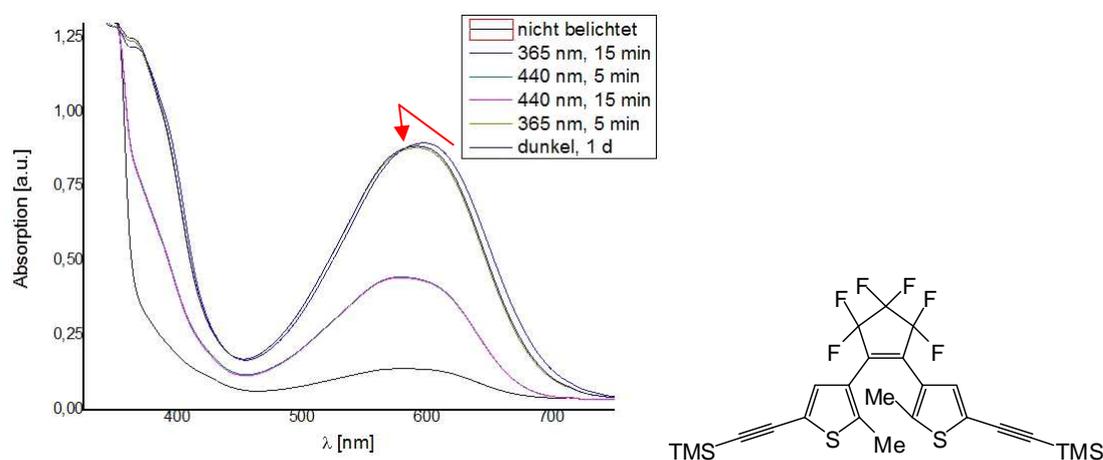


Abb. 6.17: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 1,2-Bis[5-(trimethylsilyl)ethynyl]-2-methylthien-3-yl]hexafluorocyclopenten (**111**) in Toluol durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

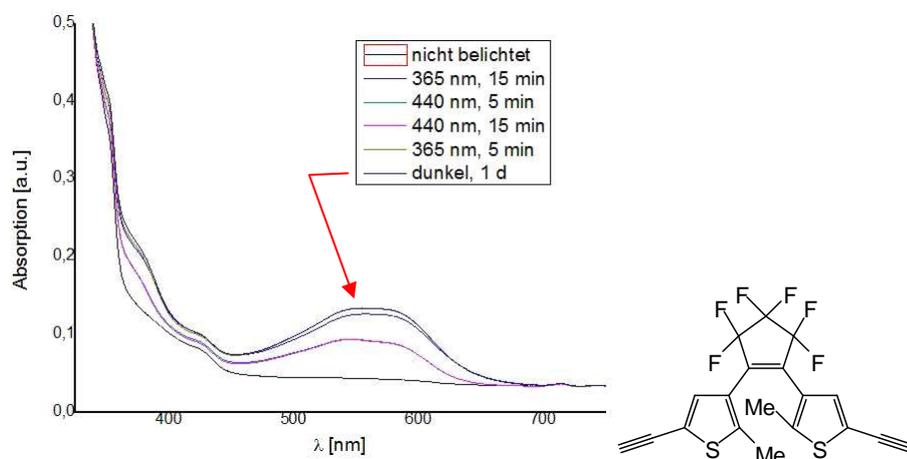


Abb. 6.18: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (**101**) in Toluol durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Aus diesen Ergebnissen konnte vermutet werden, dass es nicht möglich ist, im Doppelphotoschalter **102** nur eine chromophore Einheit gezielt zu schalten. Die UV/Vis-Spektren des Doppelphotoschalters **102** (Abb. 6.19) und des Nebenprodukts **102NP** (Abb. 6.20) bestätigten diese Vermutung. Bei den UV/Vis-Spektren der symmetrischen Verbindung **102** lässt sich erkennen, dass die Belichtung mit 365 nm die große Absorptionsbande bei etwa 390 nm verringert. Dieses spricht für eine Schaltung der Azobenzoleinheiten von der *trans*- in die *cis*-Form. Außerdem zeigt sich nach Belichtung eine neue Absorptionsbande bei etwa 625 nm. Dieses deutet darauf hin, dass die Diaryletheneinheit von ihrer offenen Form in die geschlossene Form übergegangen ist. Eine anschließende Belichtung mit 440 nm führt zu einer erneuten Zunahme der Absorptionsbande bei 390 nm, was dafür spricht, dass die Azobenzole wieder in ihre *trans*-Form übergegangen sind. Außerdem ist die zweite Absorptionsbande bei 625 nm verschwunden, was zeigt, dass die Diaryletheneinheit wieder in der offenen Form vorliegt. Eine Lagerung der belichteten Probe im Dunkeln bei Raumtemperatur führt zu einer weiteren Zunahme der Absorptionsbande bei 390 nm. Dieser Effekt würde sich damit erklären lassen, dass bereits vor der Belichtung ein Teil der Azobenzoleinheiten in der *cis*-Form vorlag. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe konnten jedoch nur Spuren des *cis*-Isomers beobachtet werden (siehe Abb. 6.21). Insgesamt zeigte sich durch die Messungen, dass eine voneinander unabhängige Schaltung der beiden Einheiten nicht möglich ist, da bei den Verbindungen **102** und **102NP** die beiden photoschaltbaren Einheiten (Azobenzol und Diarylethen) miteinander in Konjugation treten.

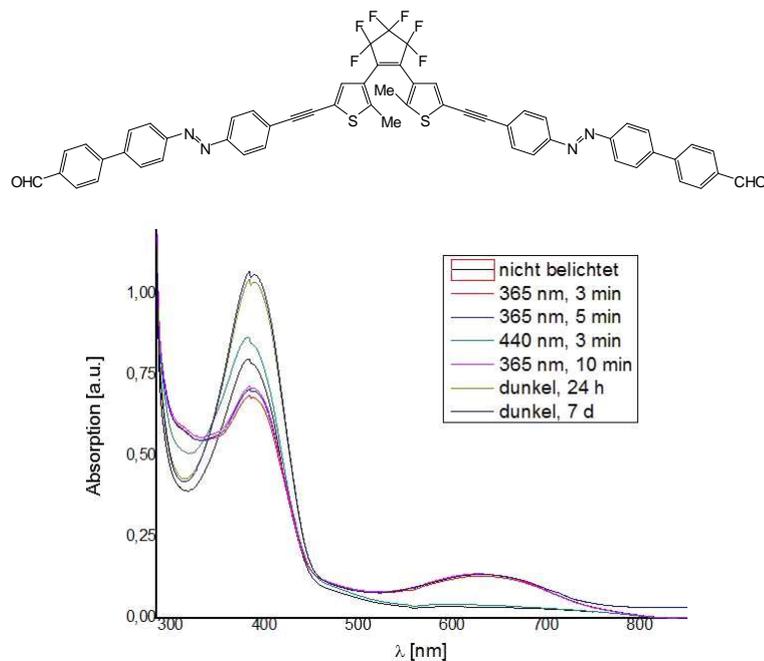


Abb. 6.19: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 1,2-Bis(5-{4-[2-(4-formylbiphenyl-4-yl)diazenyl]phenylethynyl}-2-methylthien-3-yl)-hexafluorocyclopenten (**102**) in Toluol durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Die UV/Vis-Spektren der unsymmetrischen Verbindung **102NP** zeigen im Wesentlichen die gleiche Tendenz wie die Spektren der symmetrischen Verbindung **102**. Jedoch ist hier eine Zunahme der Absorptionsbande bei etwa 390 nm auch bei Belichtung mit 365 nm zu erkennen (roter Pfeil in der Abbildung). Wird die Probe nach Belichtung im Dunkeln gelagert, so gewinnt auch in diesem Fall nur die Absorptionsbande bei 390 nm an Intensität (blauer Pfeil in der Abbildung). Die zweite Absorptionsbande bei etwa 650 nm ändert sich hingegen nicht.

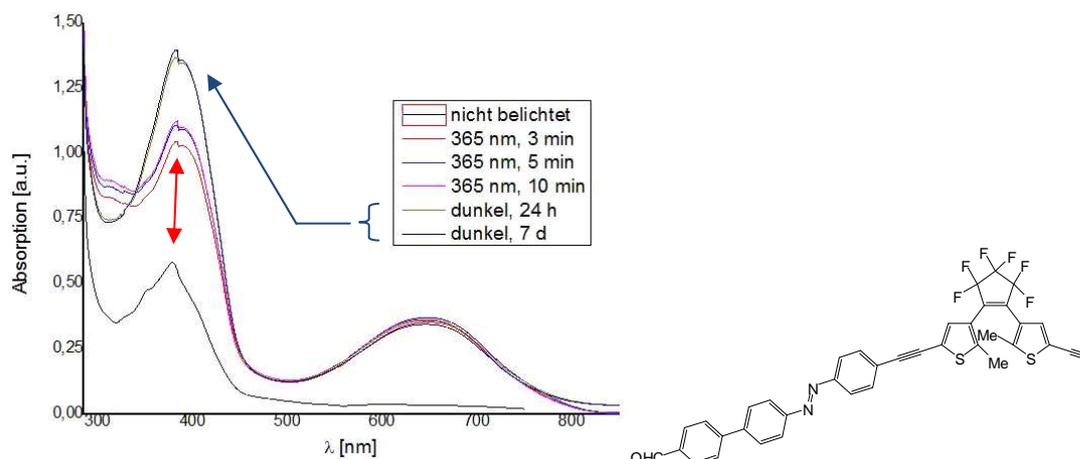


Abb. 6.20: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 1-(5-{4-[2-(4-Formylbiphenyl-4-yl)diazenyl]phenylethynyl}-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (**102NP**) in Toluol durch Belichtung bzw. Aufbewahrung der Probe.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der symmetrischen Verbindung **102** lässt sich erkennen, dass die Probe vor der Belichtung in ihrer *trans*-Form vorliegt (siehe Abb. 6.21). Bei Belichtung der Probe mit 365 nm zeigt sich im NMR-Spektrum ein neuer Signalsatz für die *cis*-Verbindung. Hierbei ist es allerdings sowohl möglich, dass beide Azobenzoleinheiten isomerisiert sind, als auch nur eine der beiden Azobenzoleinheiten. Daher lässt sich aus dem Spektrum nicht direkt ableiten, wieviele der Moleküle tatsächlich vollständig geschaltet wurden. Der Anteil an *cis*-Isomer konnte aus den Spektren auf 41 % festgelegt werden, was bedeutet, dass 41 % der in der Probe enthaltenen Azobenzoleinheiten isomerisiert wurden. Ob sich die Einheiten an dem gleichen Molekül befinden und daher 41 % der Moleküle geschaltet wurden, oder jedes Molekül nur einfach isomerisiert wurde, lässt sich aus dem Spektrum nicht ermitteln.

Aufgrund der Verfärbung der Probe (siehe Abb. 6.22) lässt sich jedoch eindeutig ermitteln, dass die Diaryletheneinheit während der Belichtung von ihrer offenen Form in die geschlossene Form übergegangen ist. Während die Azobenzoleinheiten thermisch langsam wieder von ihrer *cis*-Form in die *trans*-Form übergehen, ist die Diaryletheneinheit in ihrer geschlossenen Form thermisch stabil. So ließ sich auch nach mehreren Wochen (> 2

Wochen) noch eine starke Grün- bzw. Blaufärbung der NMR-Proben beobachten, was auf die geschlossene Form der Diaryletheneinheit schließen lässt.

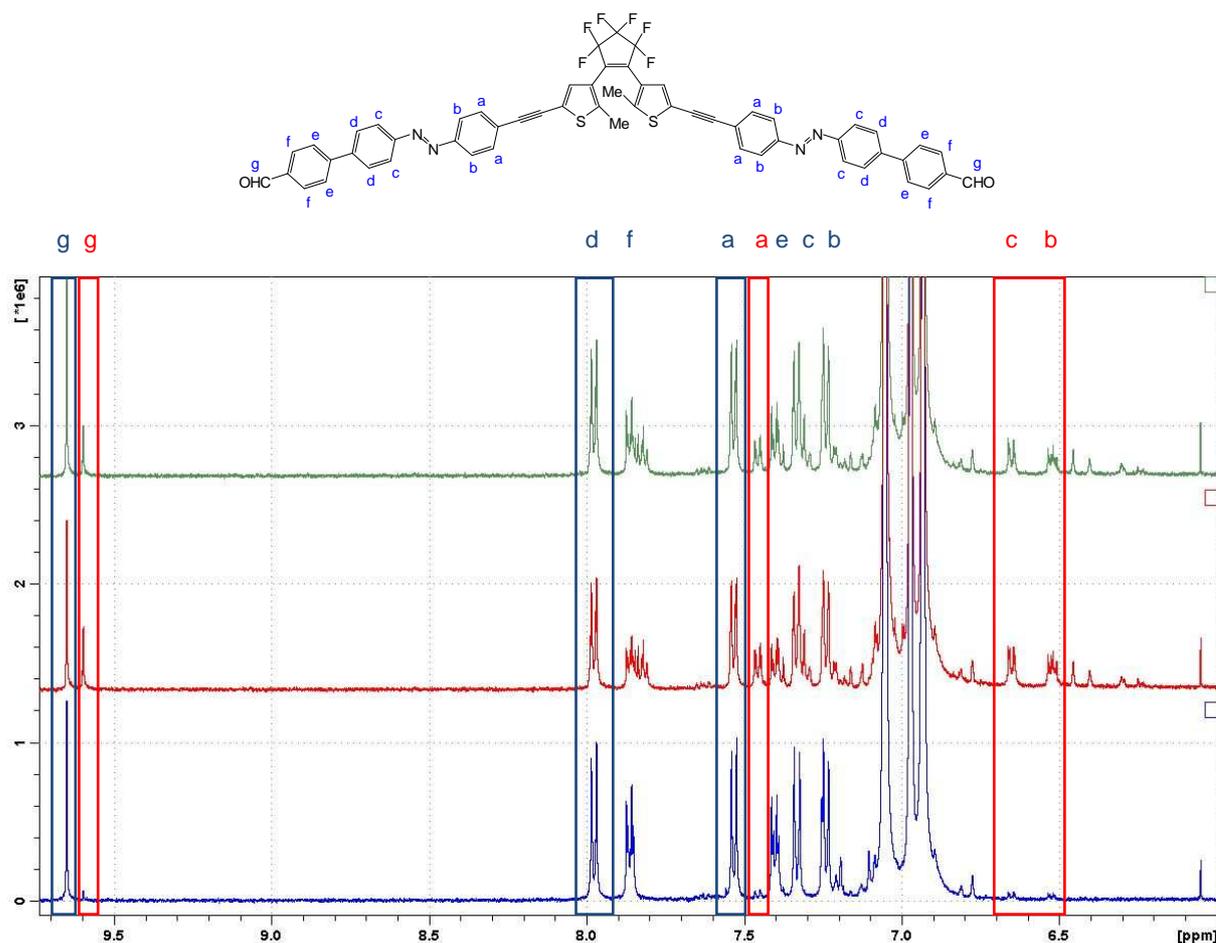


Abb. 6.21: Aromatischer Bereich eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 1,2-Bis(5-{4-[2-(4-formylbiphenyl-4-yl)diazenyl]phenylethynyl}-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (**102**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die obere Spektrum zeigt die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit. Die Signale des *trans*- (blau) und *cis*-Isomers (rot) sind teilweise farblich markiert.

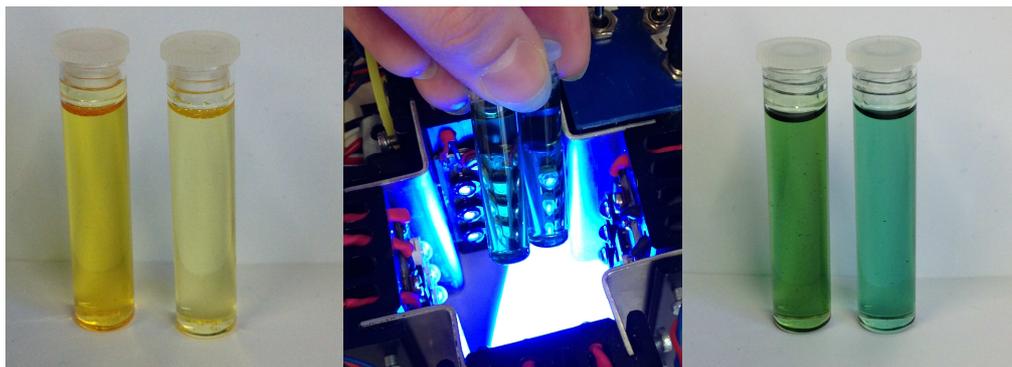


Abb. 6.22: Proben der beiden Azobenzoldiarylethene **102** und **102NP** in Toluol vor (links), während (Mitte) und nach (rechts) der Belichtung mit 365 nm. Die in der Abbildung linke Probe gehört zum doppelt Azobenzol-substituierten Produkt **102**, die Probe auf der rechten Seite gehört zum einfach Azobenzol-substituierten Produkt **102NP**.

Da eine voneinander unabhängige Isomerisierung der beiden photoschaltbaren Einheiten mit dem hergestellten System nicht möglich war, ist es notwendig, das System für weitere Versuche zu überarbeiten. Hierbei könnte zunächst versucht werden, die beiden chromophoren Einheiten voneinander zu isolieren, indem die Alkinbrücke durch beispielsweise eine Alkylkette ersetzt wird. Dadurch würde die Konjugation zwischen den beiden photoschaltbaren Einheiten (Azobenzol und Diarylethen) aufgehoben werden und es könnte möglich werden, bei einer bestimmten Wellenlänge nur das HOMO einer der beiden Einheiten anzuregen. Eine andere Möglichkeit wäre es, die funktionellen Gruppen der Azobenzoleinheiten zu modifizieren um damit eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu erreichen. Die Substituenten am Azobenzol beeinflussen die Lage und Form der Absorptionsbanden stark.^[3] So führen unter anderem Aminogruppen am Phenylring in *para*-Position zur Azobindung zu einer starken Rotverschiebung der Absorption.^[3,92] Durch eine gezielte Wahl der Substituenten könnte somit die Absorption der Azogruppen soweit verschoben werden, dass sie sich nicht mit der Absorption der Diaryletheneinheit überlagert. Dadurch würde eine voneinander unabhängige Isomerisierung der beiden photoschaltbaren Einheiten möglich werden.

7 Naphthopyrane

7.1 Konzept und Syntheseübersicht

Die photochromen Eigenschaften der Benzopyrane (auch als Chromene bezeichnet) wurden 1966 von BECKER und MICHL zuerst beschrieben.^[93] Die wohl bekanntesten und am häufigsten verwendeten Verbindungen dieser Klasse sind die Naphthopyrane.^[30,94] Hierbei wurden vor allem die *3H*-Naphtho[2,1-b]pyrane und die *2H*-Naphtho[1,2-b]pyrane (siehe Abb. 7.1), auch im Hinblick auf eine industrielle Nutzung, intensiv untersucht.^[29,95]

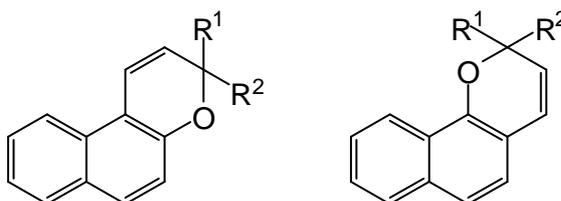


Abb. 7.1: Generelle Struktur der beiden Naphthopyranisomere *3H*-Naphtho[2,1-b]pyran (linke Seite) und *2H*-Naphtho[1,2-b]pyran (rechte Seite). Die Reste R¹ und R² sind häufig aromatische Arylringe, wie z. B. substituierte Phenylringe.

Naphthopyrane werden, häufig in Kombination mit polymeren Trägermaterialien, in optisch aktiven Beschichtungen verwendet, die besonders bei der Herstellung selbsttönender Brillengläser Anwendung finden (siehe Kap. 1.3).^[31–33,96] Bereits seit den 1990er Jahren sind entsprechende Produkte auf dem Markt.^[97] Ein Grund hierfür sind die optischen Eigenschaften der Naphthopyrane. Bei Bestrahlung mit UV-Licht findet bei diesen Molekülen eine Ringöffnung des Pyranrings statt, wodurch das Molekül von der geschlossenen farblosen Form in die offene Merocyaninform übergeht (siehe Abb. 7.2).^[30] Die Merocyaninform ist in Lösung meistens gelb bis rot gefärbt, wobei die Farbe stark vom Substitutionsmuster der Verbindung abhängt.^[95] Der offene Zustand ist thermisch jedoch nur wenig stabil und geht bei Raumtemperatur recht schnell wieder in die geschlossene Form über.

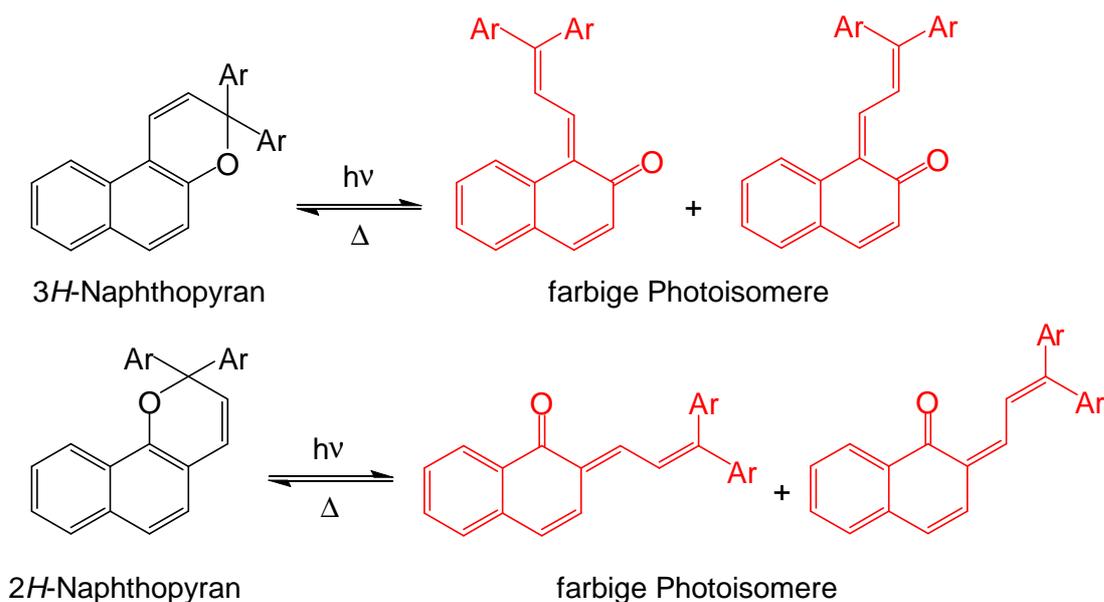


Abb. 7.2: Lichtinduzierte Ringöffnung der Naphthopyrane, wodurch die farblose geschlossene Form in die gefärbte Merocyaninform übergeht. Die Ringöffnung ist thermisch reversibel, wobei die Halbwertszeiten der Merocyaninform meistens im Sekundenbereich liegen.^[95]

Aufgrund ihrer schnellen Isomerisierung sind Naphthopyrane interessante Verbindungen, wenn es darum geht, einen kurzzeitigen Effekt durch Belichtung hervorzurufen. Die kurzen Ansprechzeiten ermöglichen ein gezieltes „ein“- bzw. „aus“-Schalten der Farbe durch Licht. Zum anderen ergeben sich durch die Ringöffnung bei Belichtung strukturelle Änderungen im Molekül, die zur Größenänderung von komplexeren Strukturen, wie z. B. Dendrimern, genutzt werden könnten. Ziel der nachfolgenden Synthesen war es daher, in die bekannte Struktur der Naphthopyrane eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung einzuführen. Das Schaltverhalten sollte dabei jedoch nicht wesentlich verändert werden. Aus diesem Grund wurde für eine Funktionalisierung die 8-Position eines bereits bromfunktionalisierten 3H-Naphthopyrans gewählt. Eine Funktionalisierung ist in diesem Fall sowohl über eine Suzuki-Kupplung, als auch über eine Sonogashira-Reaktion möglich (siehe Abb. 7.3).

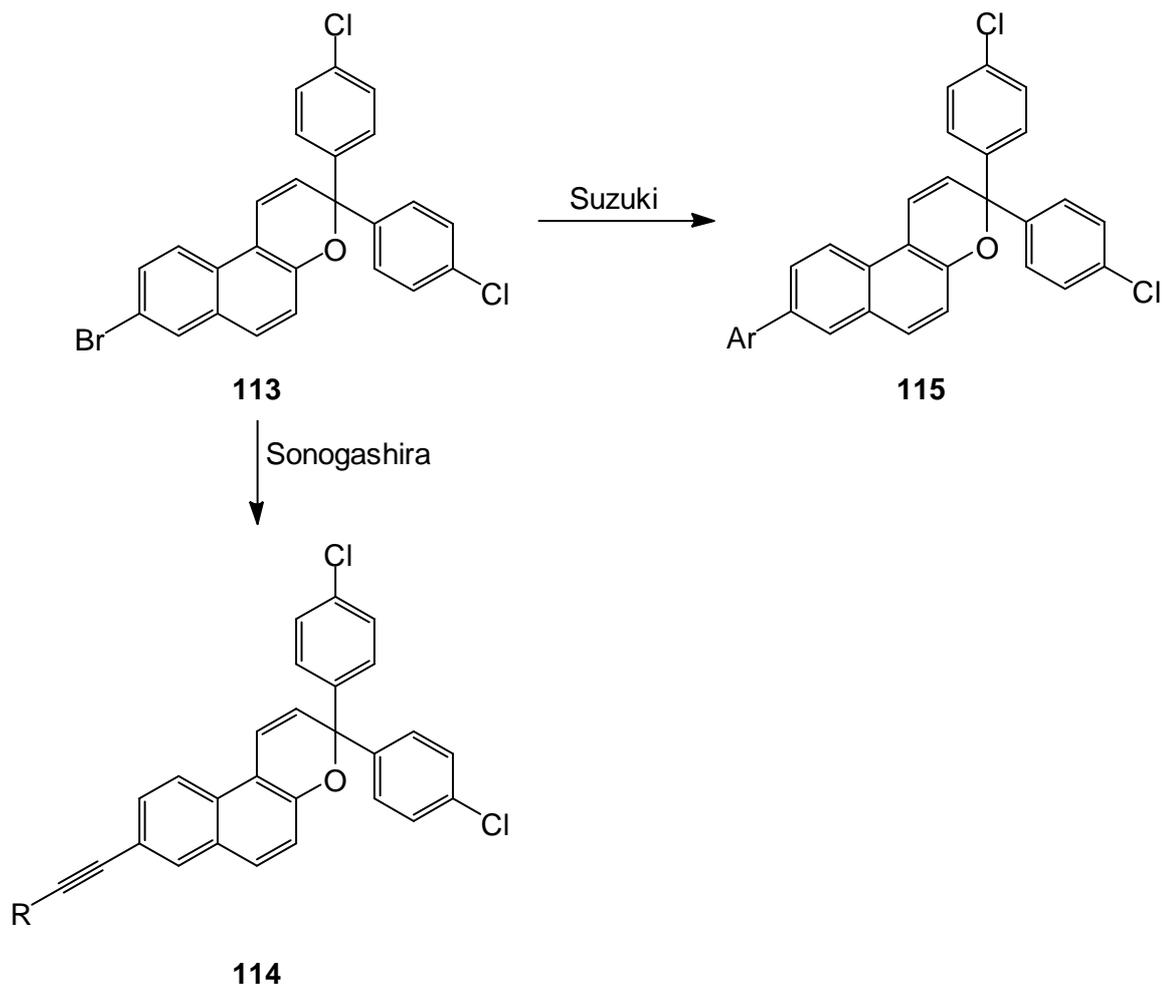


Abb. 7.3: Syntheseübersicht zur Synthese funktionalisierter Naphthopyrane über eine Suzuki-Kupplung oder über eine Sonogashira-Reaktion.

7.2 Synthese funktionalisierter Naphthopyrane

Als Ausgangsverbindung für die weiteren Synthesen wurde zuerst die bekannte Verbindung 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-brom-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (**113**)^[30] in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[29] über zwei Stufen hergestellt (siehe Abb. 7.4). Die in der Synthesevorschrift^[29] angegebenen Ausbeuten beziehen sich dabei auf die 3,3-Bis(4-bromphenyl)verbindung, allerdings sind die für die 3,3-Bis(4-chlorphenyl)verbindung **113** und die entsprechende Vorstufe **117** erzielten Ausbeuten diesen sehr ähnlich. Das Produkt **113** konnte hierbei über zwei Stufen in insgesamt 35 % Ausbeute erhalten werden.

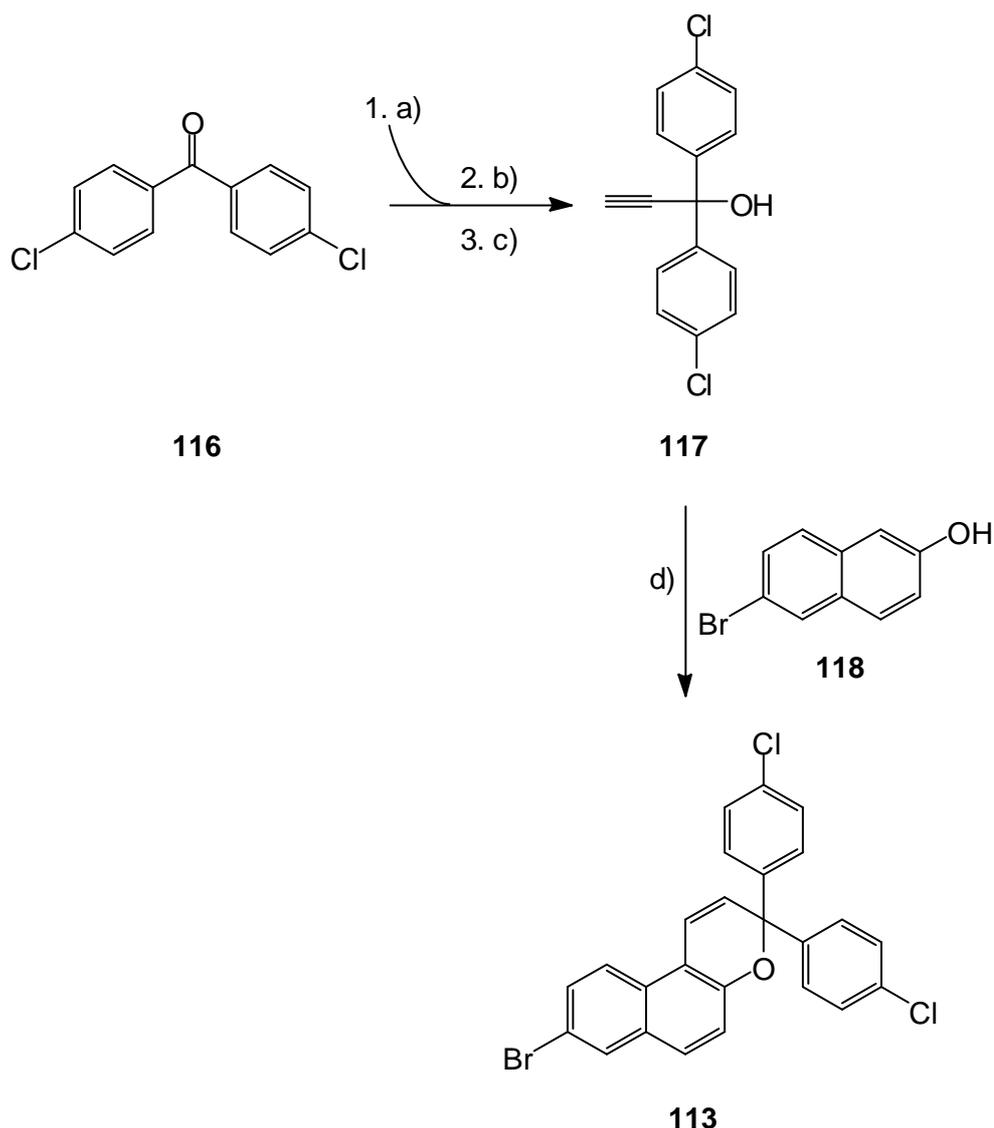


Abb. 7.4: Synthese vom Naphthopyran **113**: a) TMSA, *n*BuLi, THF, 30 min, 10 °C; b) **116**, 3 h, Raumtemp.; c) KOH, MeOH, 0 °C→Raumtemp., 30 min, 98 %; d) **118**, PPTS, HC(OCH₃)₃, C₂H₄Cl₂, 24 h, Rückfluss, 62 %.

Ausgehend vom bromsubstituierten Naphthopyran **113** waren nun weitere Funktionalisierungen möglich. Hierzu wurde zuerst in einer Sonogashira-Reaktion der Bromsubstituent gegen ein Alkin ausgetauscht (siehe Abb. 7.5). Das Produkt **114** konnte hierbei in 31 % Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeute dieser Reaktion könnte durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen mit Sicherheit noch gesteigert werden. Das auf diese Weise erhaltene Molekül **114** kann nun z. B. genutzt werden, um Oberflächen zu funktionalisieren. Als Ankergruppe für die Oberfläche ist hierbei unter anderem eine TATA-Plattform möglich (siehe Kap. 8).

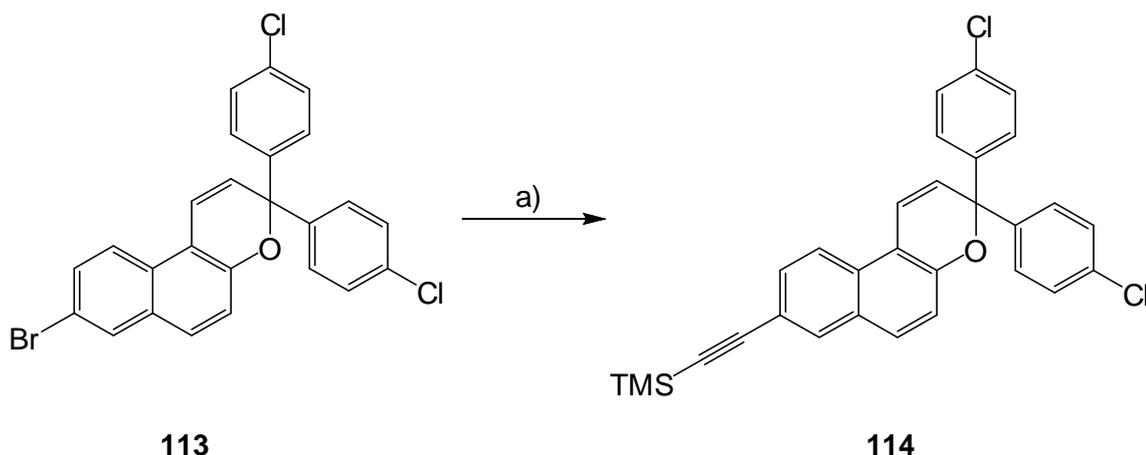


Abb. 7.5: Synthese des Alkin-funktionalisierten Naphthopyrans **114** in einer Sonogashira-Reaktion: a) TMSA, Pd(PPh₃)₄, CuI, NEt₃, THF, 2 h, 40 °C, 31 %.

Eine weitere Möglichkeit, das Naphthopyran **113** zu funktionalisieren, besteht in einer Suzuki-Kupplung des Moleküls mit einer entsprechenden Boronsäure (siehe Abb. 7.6). Als Boronsäure wurde hierbei 4-Hydroxyphenylboronsäure (**39**) eingesetzt, da eine weitere Verknüpfung der Hydroxygruppe über verschiedene Syntheseverfahren möglich ist. Das entsprechende Produkt **115** konnte auf diesem Weg in einer guten Ausbeute von 68 % erhalten werden.

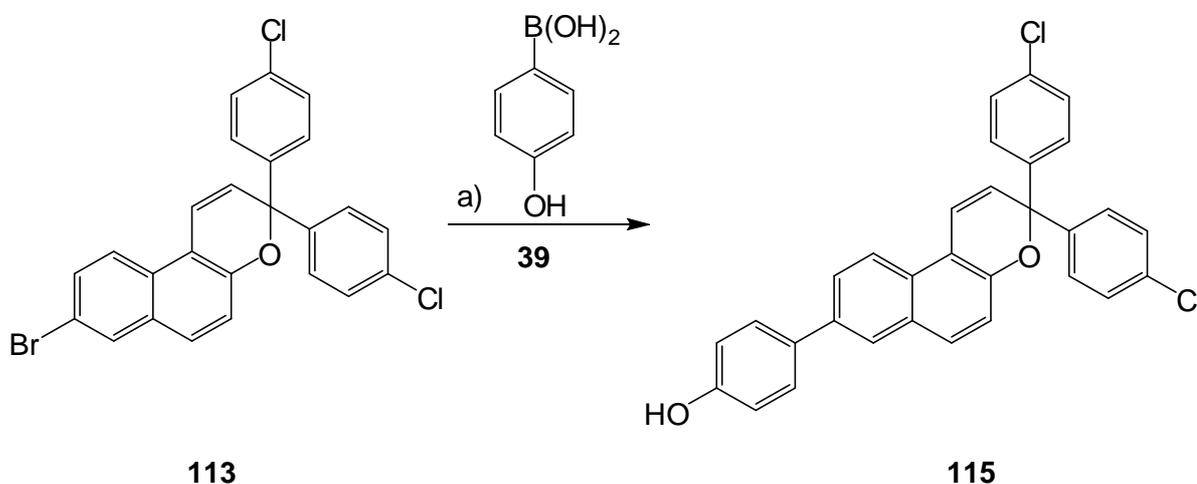


Abb. 7.6: Synthese des Hydroxy-funktionalisierten Naphthopyrans **115** durch eine Suzuki-Kupplung: a) **39**, Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, DMF, Toluol, H₂O, 6 h, Rückfluss, 68 %.

Durch die eingeführte Hydroxyfunktion ist nun eine weitere Funktionalisierung, beispielsweise über eine Mitsunobu-Reaktion, möglich. Eine solche Reaktion wurde mit Hydroxynaphthopyran **115** und 4-Pentin-1-ol (**58**) durchgeführt (siehe Abb. 7.7). Das Produkt **119** konnte hierbei in 67 % Ausbeute erhalten werden. Durch die hierbei eingeführte funktionelle Gruppe ist es, genau wie bei den bereits beschriebenen Azobenzolen (siehe Kap. 3.3) möglich, das photoschaltbare Molekül **119** auf z. B. einer entsprechend

funktionalisierten Glasoberfläche zu fixieren. Hierbei kann die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin genutzt werden.^[35,56]

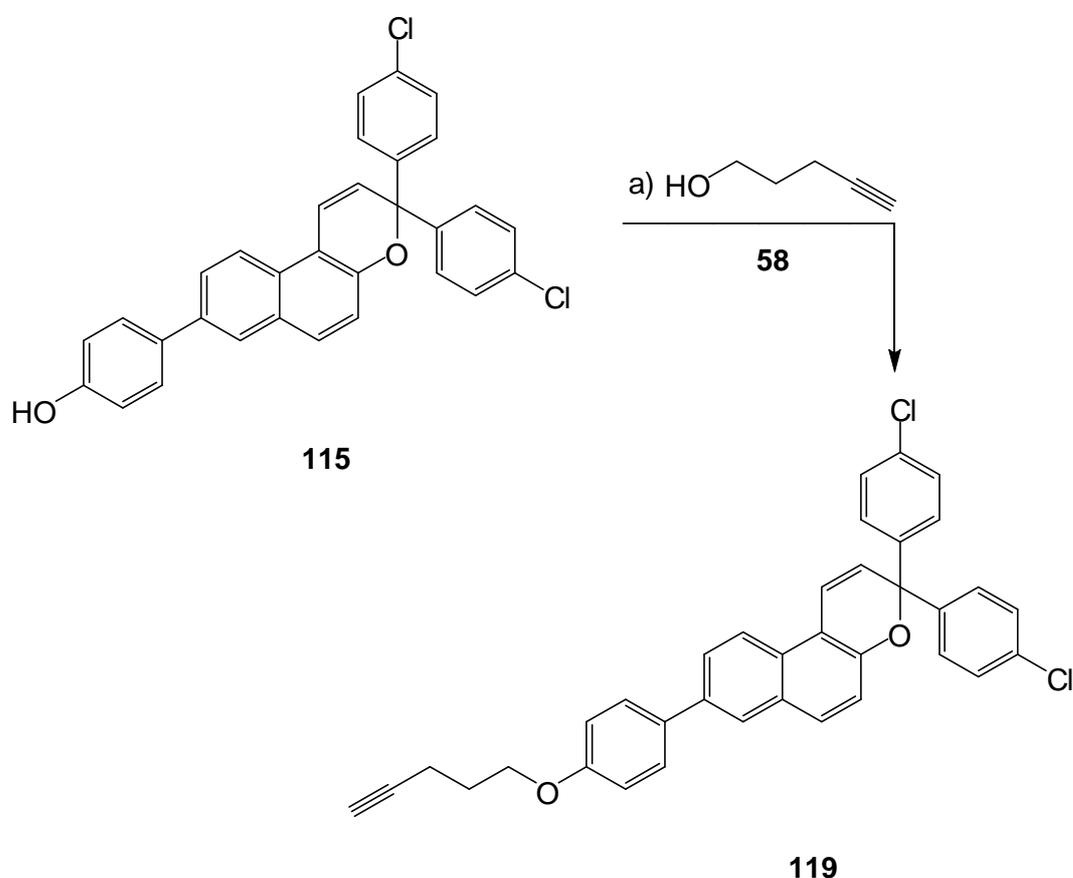


Abb. 7.7: Synthese des Alkin-funktionalisierten Naphthopyrans **119** über eine Mitsunobu-Reaktion: a) **58**, PPh₃, DIAD, THF, 24 h, Raumtemp., 67 %.

Die neuen Naphthopyrane **114**, **115** und **119** wurden dann im Weiteren auf ihre Photoisomerisierung hin untersucht. Als Referenz diente hierbei das bereits bekannte System **113**.

7.3 UV/Vis-Untersuchungen

Die Naphthopyrane gehen bei Bestrahlung mit UV-Licht in ihre offene Merocyaninform über.^[93] Diese Form ist stark gefärbt, meistens gelb bis rot, wobei die jeweilige Farbe von der Art und Position der Substituenten abhängt.^[30,95] Für das untersuchte Stammsystem **113** ist bekannt, dass es in der Merocyaninform eine Absorption bei 440 nm besitzt.^[30] Zudem ist bekannt, dass vergleichbare Verbindungen eine schnelle Isomerisierung mit Halbwertszeiten von 4-12 sec zeigen.^[29] Die kurzen Halbwertszeiten der Systeme stellten sich bei den UV/Vis-Untersuchungen als problematisch heraus. Aufgrund der Dauer einer einzelnen Messung (etwa 3 min) war es nicht möglich, UV/Vis-Spektren des photostationären

Gleichgewichts der jeweiligen Merocyaninform zu erhalten. In den UV/Vis-Spektren des bromsubstituierten Naphthopyrans **113** sieht man dennoch nach der Belichtung bei 365 nm das Auftreten einer neuen Absorptionsbande. Allerdings ist diese bei den einzelnen Messungen nach einer Belichtung unterschiedlich stark ausgeprägt (roter Pfeil in Abb. 7.8). Dieses liegt daran, dass es nicht möglich ist, die Probe in immer exakt derselben Zeit vom Belichtungsaufbau in das UV-Gerät zu überführen. Zudem lässt sich eine leichte Verschiebung der Absorptionsbande nach den einzelnen Belichtungen erkennen, da es bei der Belichtung vermutlich zu unterschiedlichen Anteilen der beiden Photoisomere der offenen Form (siehe Abb. 7.2) in der Probe kommen kann. Jedoch lässt sich bei aufeinander folgenden Messungen eine Abnahme der Signalintensität über die Zeit feststellen (siehe Abb. 7.8). Diese Abnahme zeigt, dass die offene Merocyaninform sich thermisch wieder in das geschlossene Naphthopyran **113** umwandelt. Außerdem konnte festgestellt werden, dass dieser Prozess reversibel ist und die geschlossene Form sowohl thermisch als auch bei Belichtung mit 440 nm wieder erhalten werden kann.

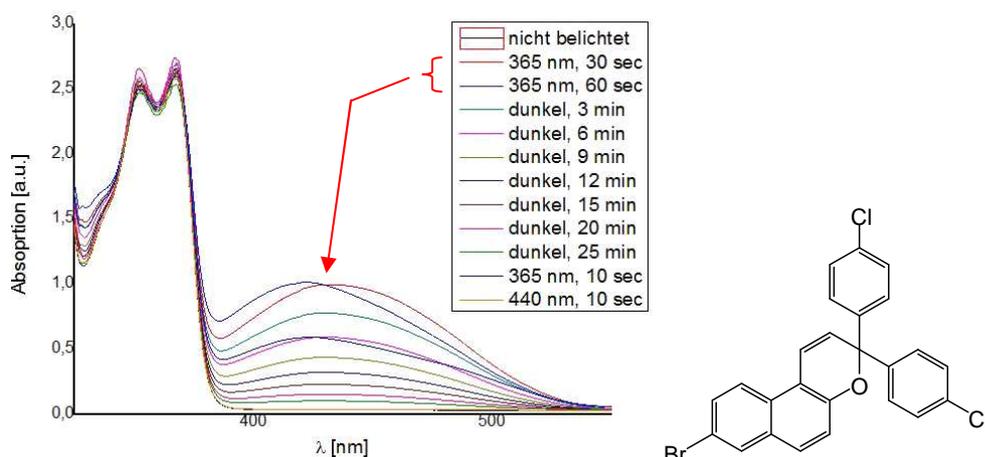


Abb. 7.8: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-brom-3H-naphtho[2,1-b]pyran (**113**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Bei den weiteren untersuchten Naphthopyranen **114**, **115** und **119** sieht man in den UV/Vis-Spektren nach der ersten Belichtung bei 365 nm ebenfalls das Auftreten einer Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich (siehe Abb. 7.9, Abb. 7.10 und Abb. 7.11). Bei längeren Belichtungszeiten (≥ 1 min) fällt jedoch auf, dass diese Bande immer weiter abnimmt. Der Ausgangszustand vor der Belichtung wird in allen drei Fällen nicht wieder erreicht. Allerdings ist es bei kurzen Belichtungszeiten (10-30 sec) möglich, zwischen der geschlossenen und der offenen Form reversibel hin und her zu schalten.

Die thermische Stabilität der offenen Merocyaninform ist dabei größer als bei der bromsubstituierten Verbindung **113**. In den UV/Vis-Spektren der Proben lässt sich auch nach mehreren Minuten kaum eine Änderung der Intensität feststellen (siehe rote Pfeile in Abb. 7.9 bis Abb. 7.11).

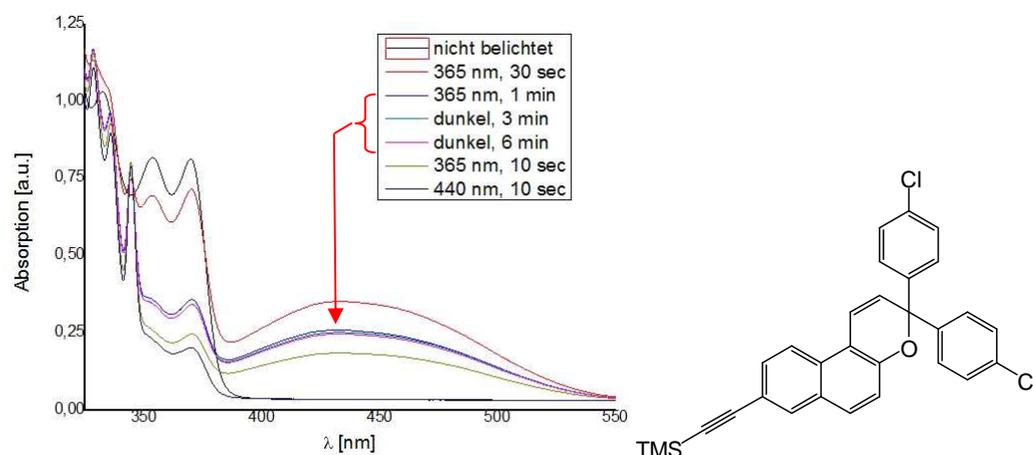


Abb. 7.9: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-(trimethylsilyl)ethynyl-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (**114**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

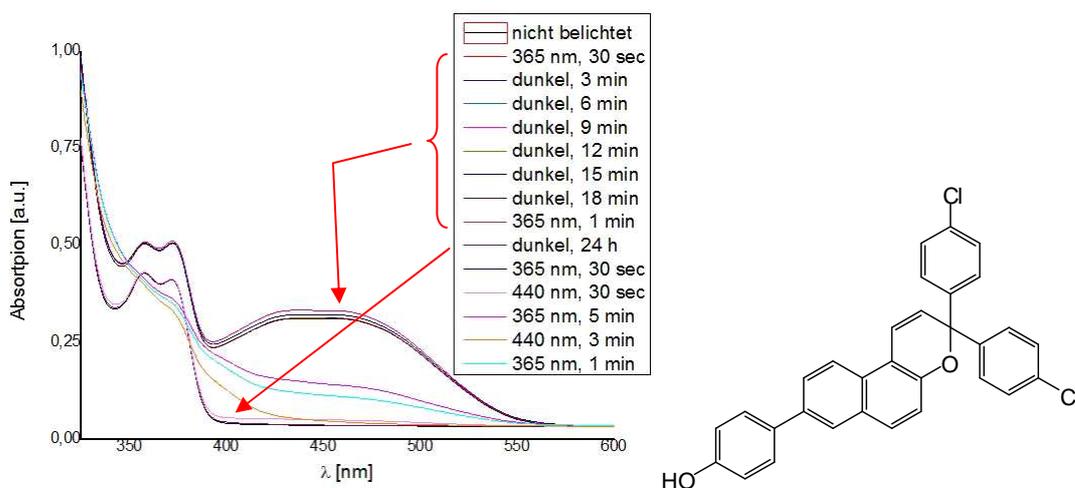


Abb. 7.10: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-(4-hydroxyphenyl)-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (**115**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

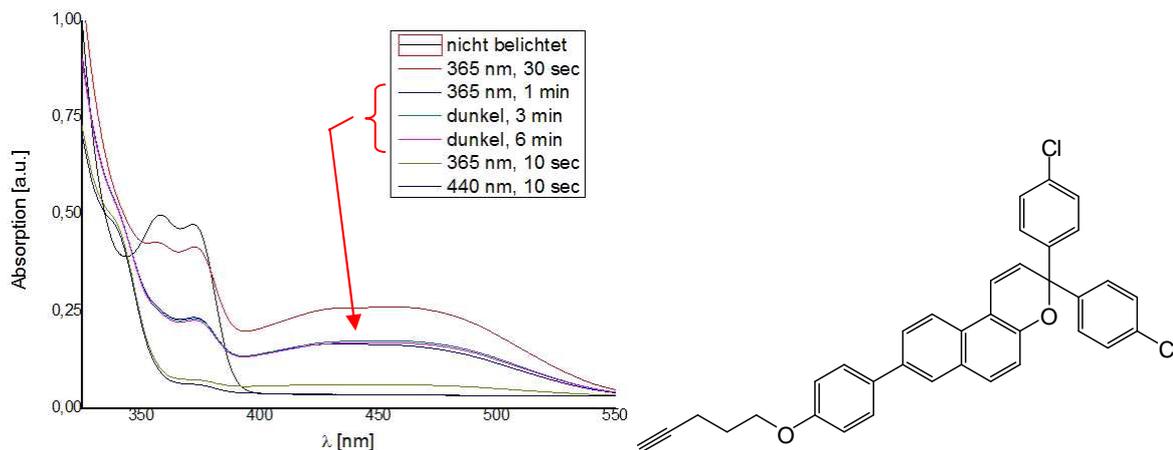


Abb. 7.11: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-[4-(4-pentinyloxy)phenyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran (**119**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Das Ergebnis aus den UV/Vis-Untersuchungen bestätigte sich auch durch einfache optische Untersuchungen. Unmittelbar nach der Belichtung mit 365 nm für 10 sec erscheinen alle vier vorher farblosen Proben kräftig gelb bis orange gefärbt (siehe Abb. 7.12).

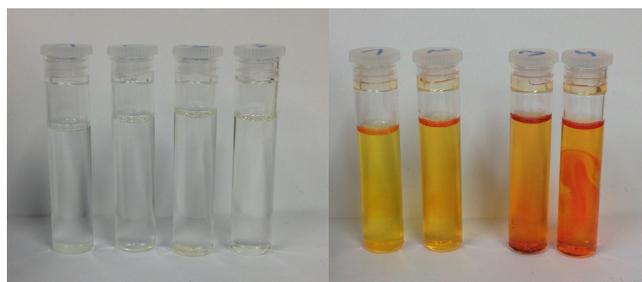


Abb. 7.12: Proben der Naphthopyrane in Toluol vor der Belichtung (linke Seite) und nach der Belichtung mit 365 nm (rechte Seite). Die Reihenfolge der Proben von links nach rechts ist: **113**, **114**, **115**, **119**. In Folge der Belichtung lässt sich bei den Proben manchmal eine inhomogene Verteilung der offenen Form in der Lösung erkennen (rechtes Bild, Probe **119**).

Betrachtet man die Abnahme der Farbintensität über die Zeit, so fällt auf, dass sich über einen kurzen Zeitraum betrachtet alle Proben in etwa gleich schnell entfärben (siehe Abb. 7.13.), wobei hier zu bemerken ist, dass direkt nach Abbruch der Belichtung für das bromsubstituierte Naphthopyran **113** der größte Verlust an Farbintensität zu erkennen ist. Da dieser Vorgang aber in sehr kurzer Zeit abläuft (1-2 sec), lässt er sich nur sehr schwer messen.

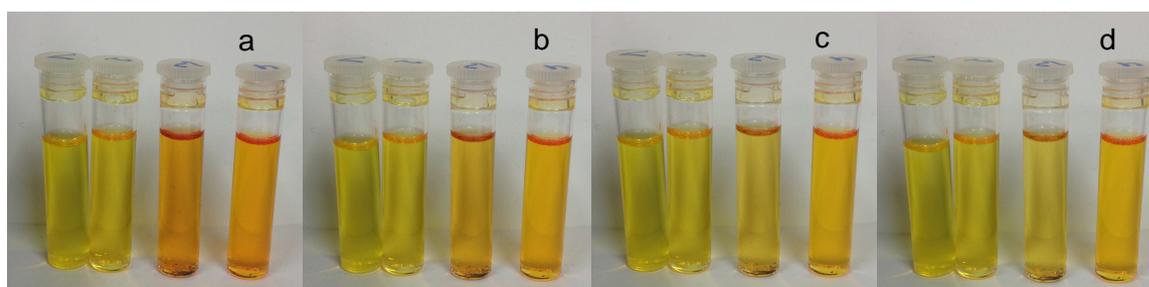
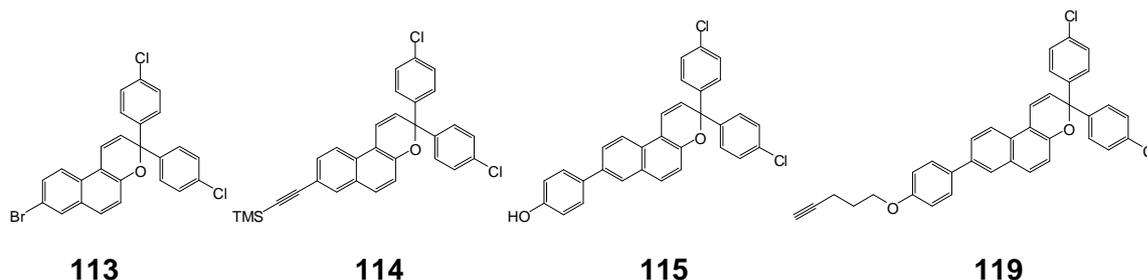


Abb. 7.13: Abnahme der Farbintensität über die Zeit von Naphthopyranproben in Toluol nach Belichtung mit 365 nm. Die Reihenfolge der Proben von links nach rechts ist: **113**, **114**, **115**, **119**. Die jeweiligen Zeiten sind: a) nach 10 sec; b) nach 20 sec; c) nach 30 sec; d) nach 1 min.

Betrachtet man die Proben des bromsubstituierten Naphthopyrans **113** und des weiter funktionalisierten Naphthopyrans **115** über einen längeren Zeitraum (3 min), so lässt sich erkennen, dass die Abnahme der Farbintensität tatsächlich in dem weniger funktionalisierten Naphthopyran **113** schneller verläuft (siehe Abb. 7.14), wie es auch aus den UV/Vis-Spektren ersichtlich ist.

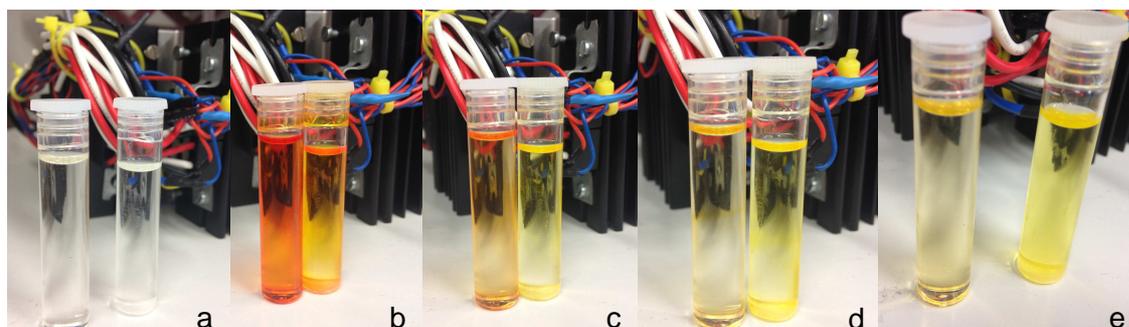


Abb. 7.14: Proben der beiden Naphthopyrane **113** (linke Probe) und **115** (rechte Probe) in Toluol vor der Belichtung (a), unmittelbar nach der Belichtung mit 365 nm (b), nach 1 min (c), nach 2 min (d) und nach 3 min (e).

Auch die in den UV/Vis-Spektren zu beobachtende Entfärbung bei einer längeren Belichtungszeit kann optisch bestätigt werden. Bei einer längeren Belichtungszeit für 5-10 min kann man sehen, dass die Farbe der Proben langsam verblasst (siehe Abb. 7.15). Dieser Effekt ist allerdings nur bei den weiterfunktionalisierten Naphthopyranen **114**, **115** und **119** zu beobachten. Die bromsubstituierte Probe **113** zeigt auch bei längerer Belichtungszeit kein Verblasen.

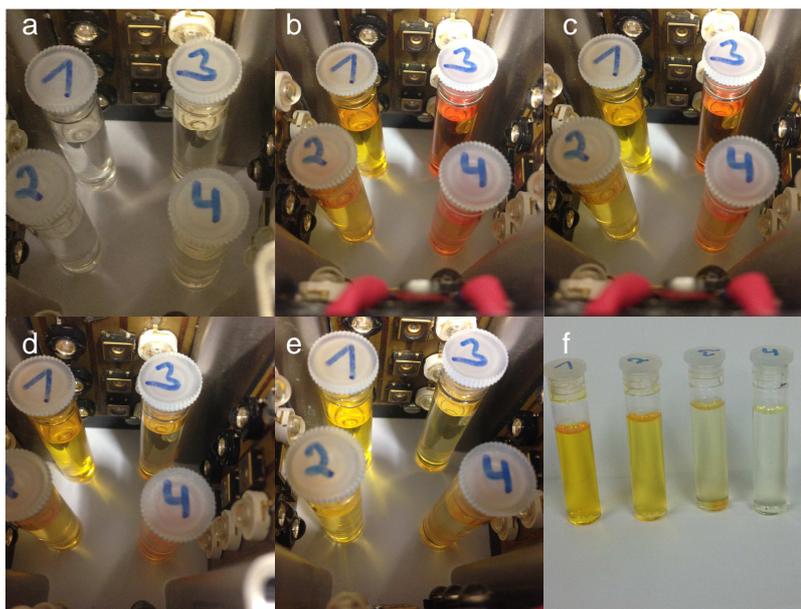


Abb. 7.15: Bei Belichtung der Naphthopyranproben in Toluol ist teilweise eine Entfärbung der Proben zu beobachten. Probe 1: bromsubstituiertes Naphthopyran **113**, Probe 2: Alkin-substituiertes Naphthopyran **114**, Probe 3: Phenol-substituiertes Naphthopyran **115**, Probe 4: Pentinyloxynaphthopyran **119**. Bild a) vor der Belichtung, Bild b) nach 3 min bei 365 nm, Bild c) nach 5 min bei 365 nm, Bild d) nach 10 min bei 365 nm, Bild e) nach 15 min bei 365 nm, Bild f) Proben unmittelbar nach der Belichtung mit 365 nm für 30 min (Probe 1-4 von links nach rechts).

Die nach der Belichtung entfärbten Proben **114** und **115** zeigen allerdings nach einer kurzen Regenerationzeit (ca. 10-15 min) ein erneutes Einfärben bei kurzen Belichtungszeiten (siehe Abb. 7.16). Dieser Effekt ist bei der Phenol-substituierten Probe **115** jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt. Eine Erklärung hierfür konnte bisher nicht gefunden werden. Möglich wäre jedoch das Auftreten einer Nebenreaktion bei der Belichtung, welche thermisch zumindest teilweise reversibel ist. Das Pentinyloxynaphthopyran **119** lässt sich sogar nahezu vollständig entfärben und zeigt auch nach einer Regenerationszeit von 24 h kein erneutes Einfärben. Eine mögliche Nebenreaktion ist bei diesem Derivat somit thermisch nicht reversibel.

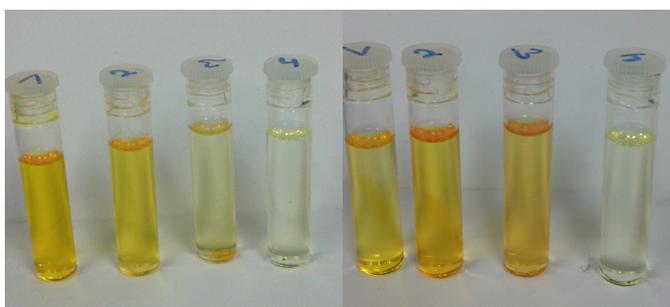


Abb. 7.16: Durch die lange Belichtungszeit teilweise entfärbte Proben (linkes Bild) und nach einer Regenerationszeit von 10 min teilweise erneut eingefärbte Proben (rechtes Bild). Die Reihenfolge der Proben ist von links nach rechts: **113**, **114**, **115**, **119**.

Bei den beiden Phenolderivaten **115** und **119** lässt sich zudem während der Belichtung mit 365 nm eine Fluoreszenz der Proben erkennen (siehe Abb. 7.17). Die beiden anderen Proben **113** und **114** zeigen dieses Verhalten nicht.



Abb. 7.17: Linkes Bild: Fluoreszenz des Phenolderivats **119** (rechte Probe) während der Belichtung mit 365 nm im Vergleich zu dem bromsubstituierten Naphthopyran **113**. Rechtes Bild: Unterschiedliches Aussehen aller vier untersuchten Proben während der Belichtung mit 365 nm. Die Reihenfolge der Proben von links nach rechts ist: **113**, **114**, **115**, **119**.

Für eine weitere Anwendung der funktionalisierten Naphthopyrane **114**, **115** und **119**, auch im Hinblick auf den Aufbau größerer Strukturen, wäre es somit notwendig, deren Verhalten während der Belichtung genauer zu untersuchen. Aussagen über das Auftreten möglicher Nebenprodukte bei der Belichtung könnten möglicherweise durch NMR-Messungen getroffen werden. Zudem wäre es interessant, noch weitere Naphthopyranderivate zu untersuchen, um systematische Erkenntnisse darüber zu erlangen, welche funktionellen Gruppen zu einem geänderten Isomerisierungsverhalten führen.

8 TATA-funktionalisierte Photoschalter

8.1 Konzept und Syntheseübersicht

Für viele potentielle Anwendungsbereiche optisch schaltbarer Moleküle ist die Anbringung dieser Moleküle auf einer Oberfläche notwendig.^[98,99] Auf einer Oberfläche lagern sich Moleküle jedoch häufig zu Inseln zusammen, wodurch es möglich ist, dass der nötige Raum für einen Schaltvorgang nicht mehr gegeben ist.^[100,101] Zudem ist bei Metalloberflächen (z. B. einer Goldoberfläche) ein Energietransfer zwischen dem photoschaltbaren Molekül und der Oberfläche möglich.^[102] Hierdurch kommt es zu einem Quenching der Reaktion, welches es zu vermeiden gilt.^[36] Als geeignete Möglichkeit, Moleküle auf Oberflächen zu positionieren, hat sich das Plattform-Konzept erwiesen.^[36,103] Hierbei werden die funktionellen Moleküle (z. B. Azobenzole) durch einen Spacer getrennt auf eine „Plattform“ gesetzt, welche als Ankergruppe zur Oberfläche dient (siehe Abb. 8.1).^[36] Als Plattformen können hierbei verschiedene Derivate der Triazatrianguleniumionen (TATA⁺) verwendet werden.

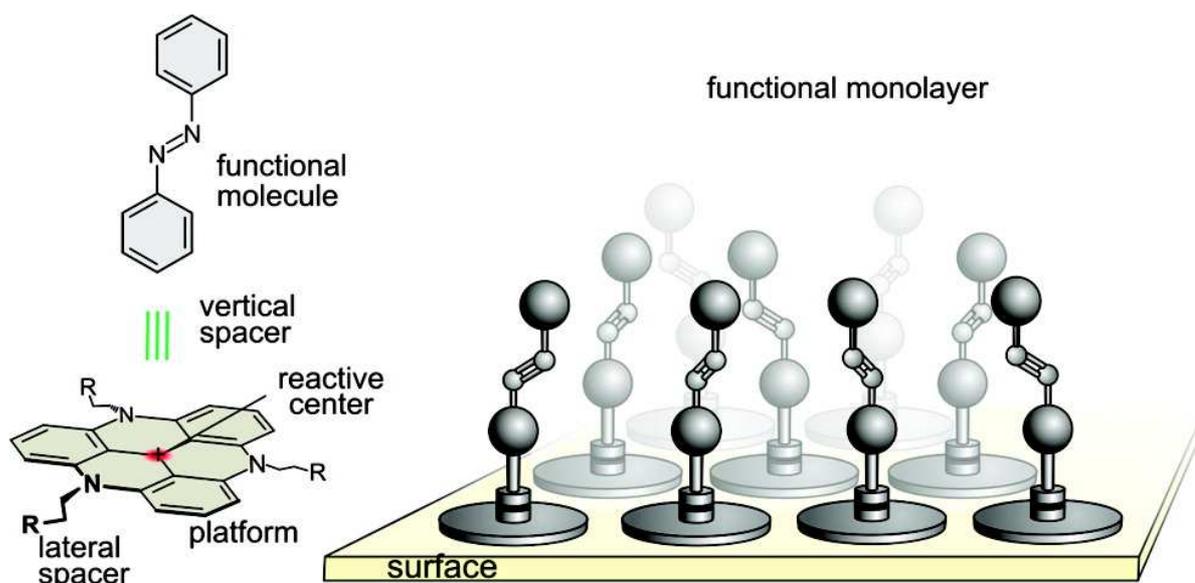


Abb. 8.1: Schematische Übersicht über das Plattform-Konzept. Die Größe der Plattform bestimmt hierbei den Abstand zwischen den funktionellen Molekülen, die Länge des Spacers definiert den Abstand von der Oberfläche und das reaktive Zentrum erlaubt eine „Click-Reaktion“ zur Anbindung.^[36] Reprinted with permission from B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 442-443. © 2009, American Chemical Society.

Wie bereits gezeigt werden konnte, ist es sowohl möglich, ein Azobenzol auf einer TATA-Plattform zu verankern, als auch zwei TATA-Plattformen durch ein Azobenzol zu überbrücken.^[36,81] In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, einige der zuvor beschriebenen photoschaltbaren Moleküle auf einer TATA-Plattform zu verankern.

Als photoschaltbare Moleküle wurden hierfür das symmetrische Alkinazobenzol **6**, das unsymmetrische Alkinazobiphenyl **62** und das Alkin-funktionalisierte Naphthopyran **114** gewählt. Die Synthesen wurden unter Verwendung von Ultraschall in basischem Medium durchgeführt.

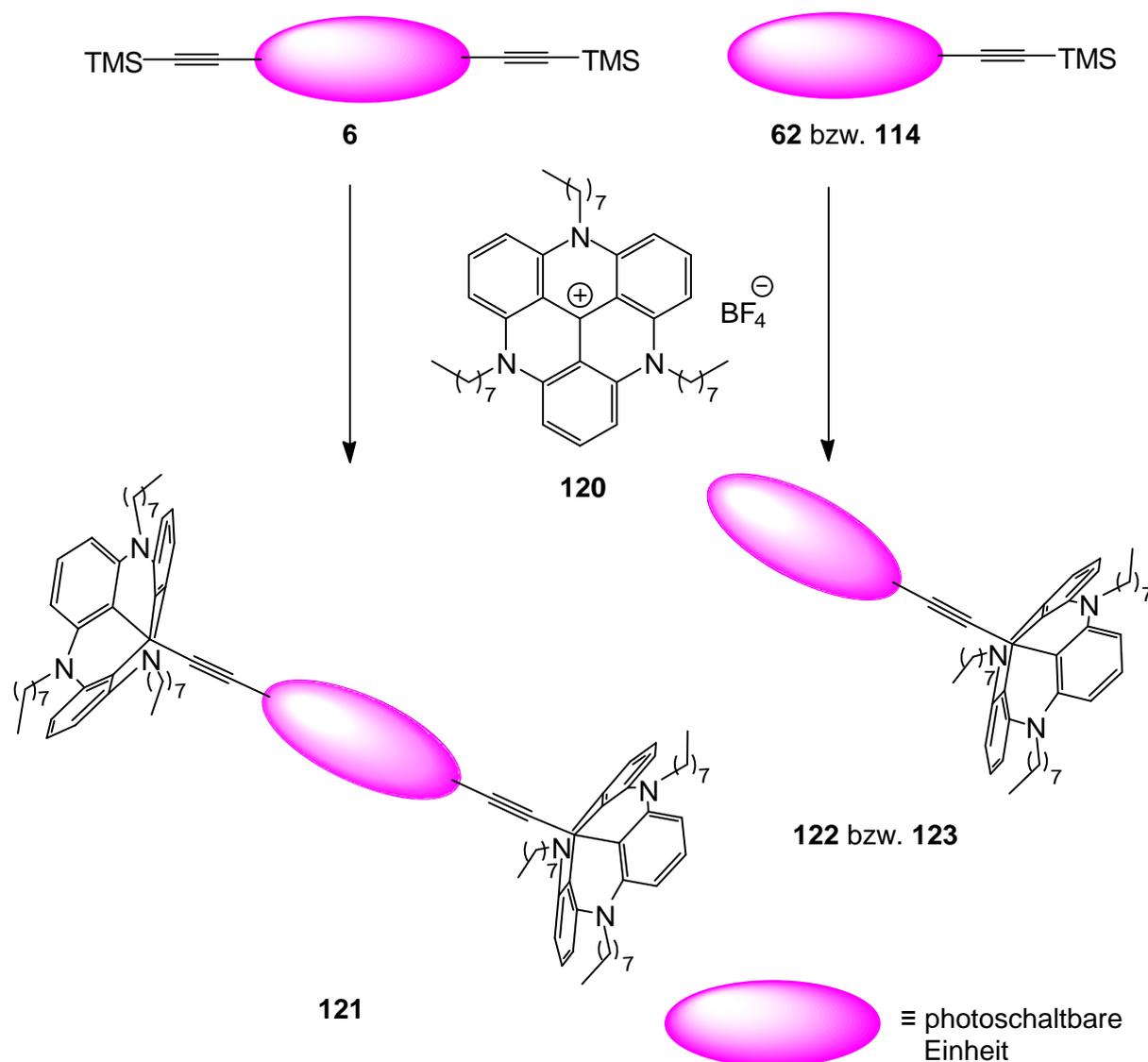


Abb. 8.2: Übersicht zur Synthese der TATA-funktionalisierten Photoschalter **121**, **122** und **123** durch einen nucleophilen Angriff des Alkins am zentralen C-Atom der Plattform **120**.

8.2 Synthese TATA-funktionalisierter Photoschalter

Um die TATA-funktionalisierten Photoschalter herzustellen, wurde zuerst mit der Synthese der entsprechenden TATA-Plattform begonnen. Als zu verwendende TATA-Plattform wurde die octylsubstituierte TATA-Plattform **120** gewählt, da diese bekanntermaßen auf einer Gold(111)-Oberfläche hexagonal angeordnete Monolagen mit einem relativ großen Abstand (ca. 1.3 nm) der einzelnen Moleküle zueinander ausbildet.^[36,81] Im ersten Schritt der

Synthese wurde zuerst das Carbinol **126** in Anlehnung an eine von MARTIN und SMITH beschriebene Synthese hergestellt (siehe Abb. 8.3).^[104] Die Ausbeute konnte hierbei durch die Verwendung von *n*-Butyllithium zur *ortho*-Lithiierung und Diphenylcarbonat (**125**) anstelle von Diethylcarbonat als Elektrophil von 57 % auf 78 % gesteigert werden. Eine solche Verbesserung der Ausbeute wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten beschrieben.^[81] Als Lösungsmittel bei der Synthese wurde weiterhin Benzol verwendet, da in der Literatur beschrieben wurde, dass es bei der Synthese von entscheidender Bedeutung ist.^[104]

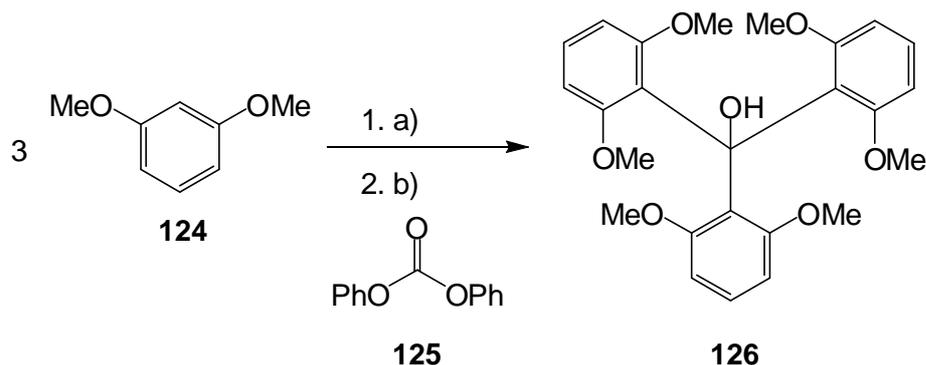


Abb. 8.3: Synthese des Carbinols **126**: a) *n*BuLi, TMEDA, Et₂O, 0 °C, 1 h, 0 °C→Raumtemp.; b) **125**, Benzol, 48 h, Rückfluss, 78 %.

Nach einer Literaturvorschrift^[105] wurde anschließend aus dem Alkohol **126** das Kation **127** durch Zugabe von Tetrafluorboräure-Lösung hergestellt. Diese Reaktion verläuft in nahezu quantitativer Ausbeute.

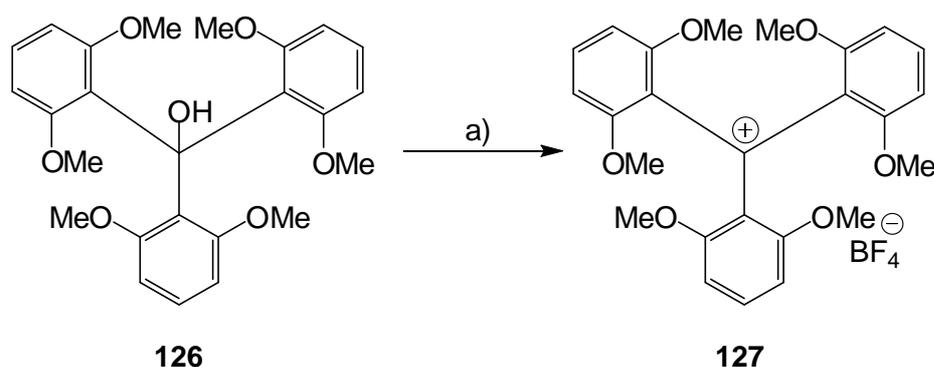


Abb. 8.4: Synthese des Carbeniumions **127**: a) HBF₄, EtOH, Et₂O, Raumtemp., 97 %.

Die Umsetzung des Carbeniumions **127** mit Octylamin (**128**) im Überschuss führt in einer nucleophilen Aromatensubstitution zum triazaverbrückten Triangulen **120**. Das zentrale C-Atom ist aufgrund der propellerartigen Struktur des Kations **127** abgeschirmt, wodurch der nucleophile Angriff desamins **128** in einer der sechs methoxysubstituierten *ortho*-Positionen stattfindet. In einer intramolekularen nucleophilen Substitution wird dann die Methoxygruppe am benachbarten Phenylring ersetzt, wodurch sich die Stickstoffbrücke ausbildet. Die Reaktivität sinkt dabei von der ersten bis zur letzten Verbrückung, daher sind für diese

Reaktion hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erforderlich.^[105] Das dreifach verbrückte Produkt konnte dennoch nach dieser Reaktion mit einer, im Vergleich zur Literaturausbeute,^[105] deutlich gesteigerten Ausbeute von 85 % erhalten werden.

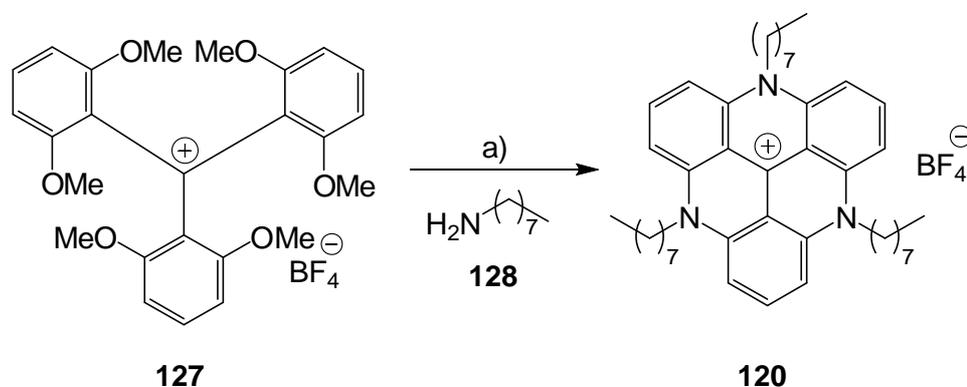


Abb. 8.5: Synthese der octylsubstituierten TATA-Plattform **120**: a) **128**, NMP, 24 h, 200 °C, 85 %.

8.2.1 Doppelt TATA-funktionalisierte Produkte

Als nicht photoschaltbare Referenzsubstanz wurde zunächst ein einfaches doppelt-substituiertes Benzolderivat **131** hergestellt. Wie in Abb. 8.6 gezeigt, wurde diese Verbindung über zwei Stufen ausgehend von 4-Iod-2-methylanilin (**129**) synthetisiert. Da in anderen Synthesen bereits durch die Einführung von Methylgruppen eine Verbesserung der Löslichkeit erreicht werden konnte,^[106] wurde auch hier das mit einer Methylgruppe substituierte System gewählt, um eventuellen Problemen mit der Löslichkeit vorzubeugen. Im ersten Syntheseschritt wurde hierbei in einer Sandmeyer-analogen Reaktion das Anilin **129** in die diiodierte Verbindung **130** überführt, welche in 88 % Ausbeute erhalten werden konnte. Anschließend wurden in einer Sonogashira-Reaktion die Alkylsubstituenten eingeführt. In diesem zweiten Reaktionsschritt lag die Ausbeute nur bei 50 %, da vermutlich auch die einfach gekuppelte Verbindung entstanden ist.

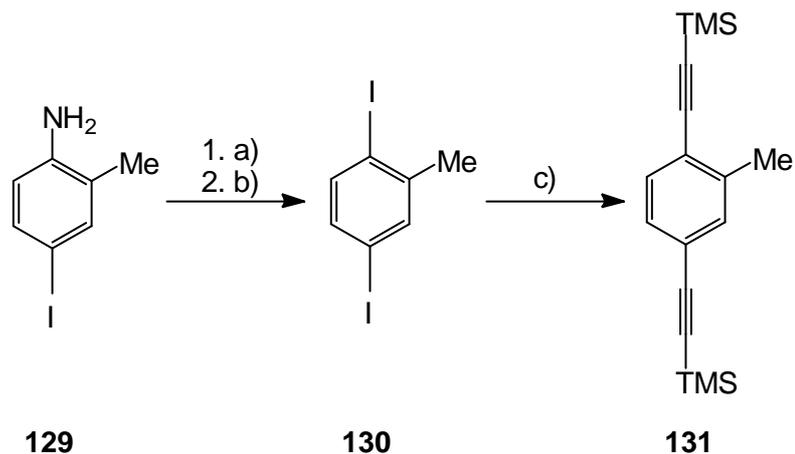


Abb. 8.6: Synthese des doppelt Alkin-substituierten Benzolderivats **131** über zwei Stufen: a) NaNO_2 , wässr. HCl , Aceton, 2 h, 0 °C; b) KI , 15 min, 70 °C, 88 %; c) TMSA, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , THF, 72 h, Raumtemp., 50 %.

Anschließend wurde das doppelt Alkin-funktionalisierte Benzolderivat **131** mit der zuvor synthetisierten TATA-Plattform kombiniert. Hierbei wurde sowohl die Entschützung des Alkins **131** im Basischen als auch die anschließende Kupplung mit der TATA-Plattform **120** unter Ultraschallbehandlung durchgeführt. Das in situ entschützte Alkin greift dabei das zentrale C-Atom der TATA-Plattform nucleophil an. Nach dieser Synthese konnte das doppelt TATA-funktionalisierte Produkt **132** in 68 % Ausbeute isoliert werden.

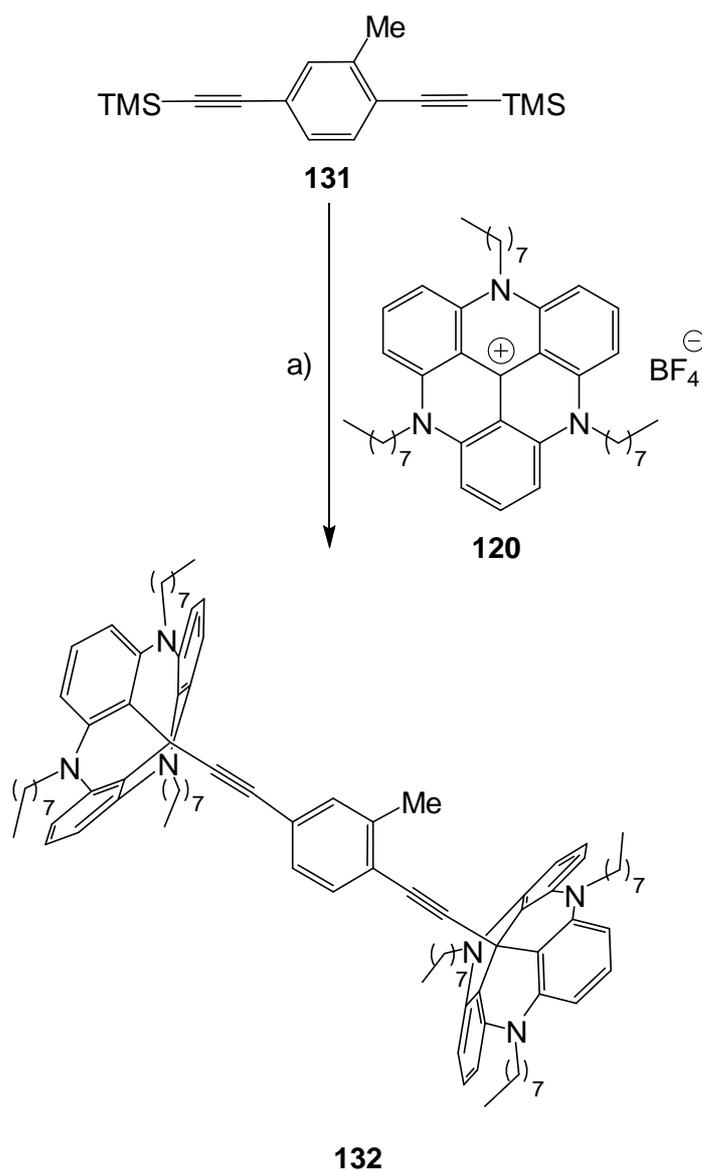


Abb. 8.7: Synthese des doppelt TATA-funktionalisierten Benzolderivats **132**: a) KOH, THF, CH_2Cl_2 , 4 h, 0 °C, 68 %.

In gleicher Weise konnte auch ein Alkin-funktionalisiertes Azobenzolderivat **6** an beiden Enden mit TATA-Plattformen funktionalisiert werden (siehe Abb. 8.8). Das nach Synthese in 63 % Ausbeute erhaltene Molekül **121** könnte als photoschaltbarer Nanodraht zwischen zwei Goldoberflächen angebunden werden.^[81,107,108] Untersuchungen hierzu wurden noch nicht unternommen. Jedoch wurde das Schaltverhalten der Verbindung **121** mittels UV/Vis-Messungen untersucht (siehe Kap. 8.3).

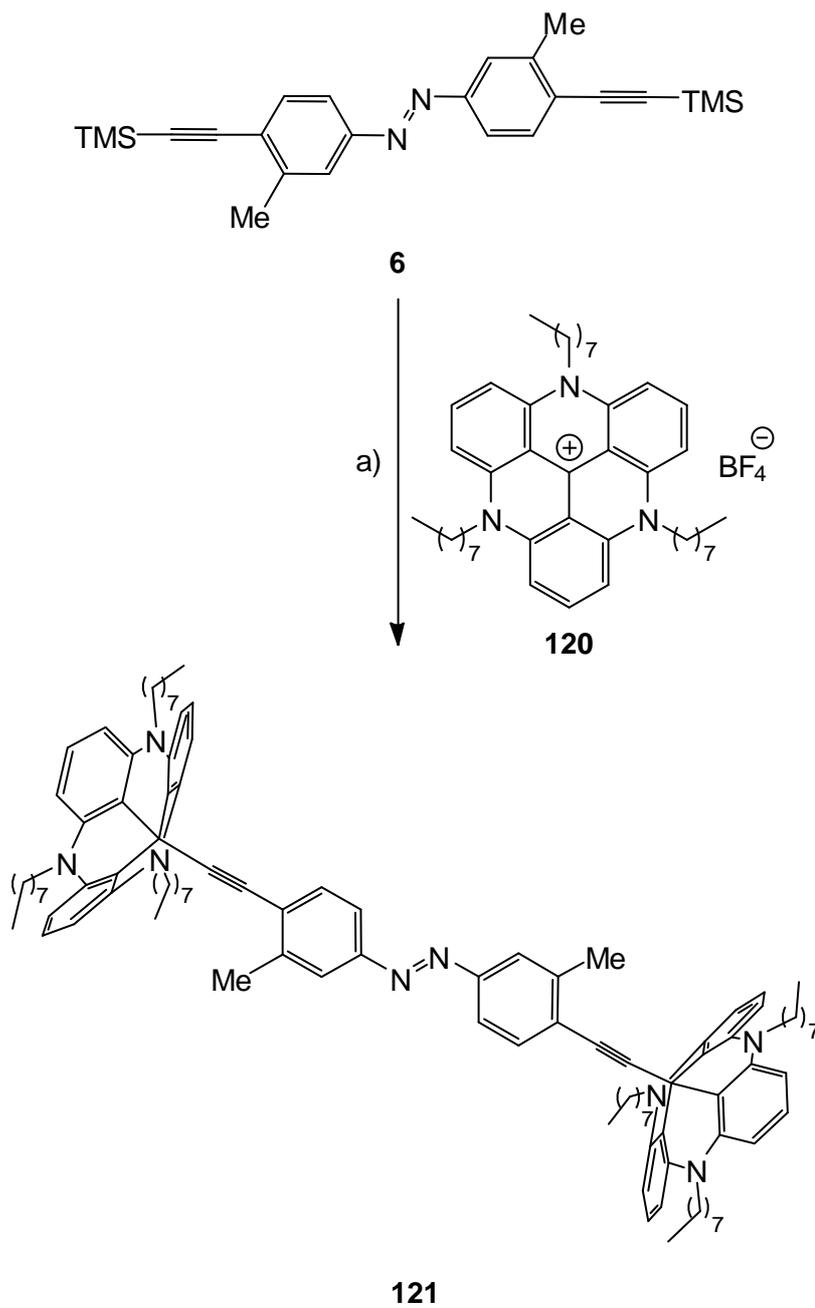


Abb. 8.8: Synthese des doppelt TATA-funktionalisierten Azobenzolderivats **121**: a) KOH, THF,), 3 h, 0 °C, 63 %.

8.2.2 Einfach TATA-funktionalisierte Produkte

Die Nutzung von TATA-Plattformen als Ankergruppen bei der Funktionalisierung von Oberflächen mit Azobenzolmolekülen ist bereits seit einigen Jahren bekannt.^[36,81,103] Daher wäre für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Azobiphenyle und Azoterphenyle eine analoge Funktionalisierung von Gold(111)-Oberflächen denkbar. Die entsprechende Synthese zum TATA-funktionalisierten Azobiphenyl wurde nur an einem Beispiel durchgeführt. Hierzu wurde das unsymmetrische Alkin-funktionalisierte Azobiphenyl **62** mit der octylsubstituierten TATA-Plattform **120** unter Einwirkung von Ultraschall umgesetzt. Das gewünschte Produkt **122** konnte hierbei nicht isoliert werden, jedoch ließ sich die Verbindung massenspektrometrisch mit einem Molekülpeak bei $m/z = 987$ im MALDI-TOF nachweisen.

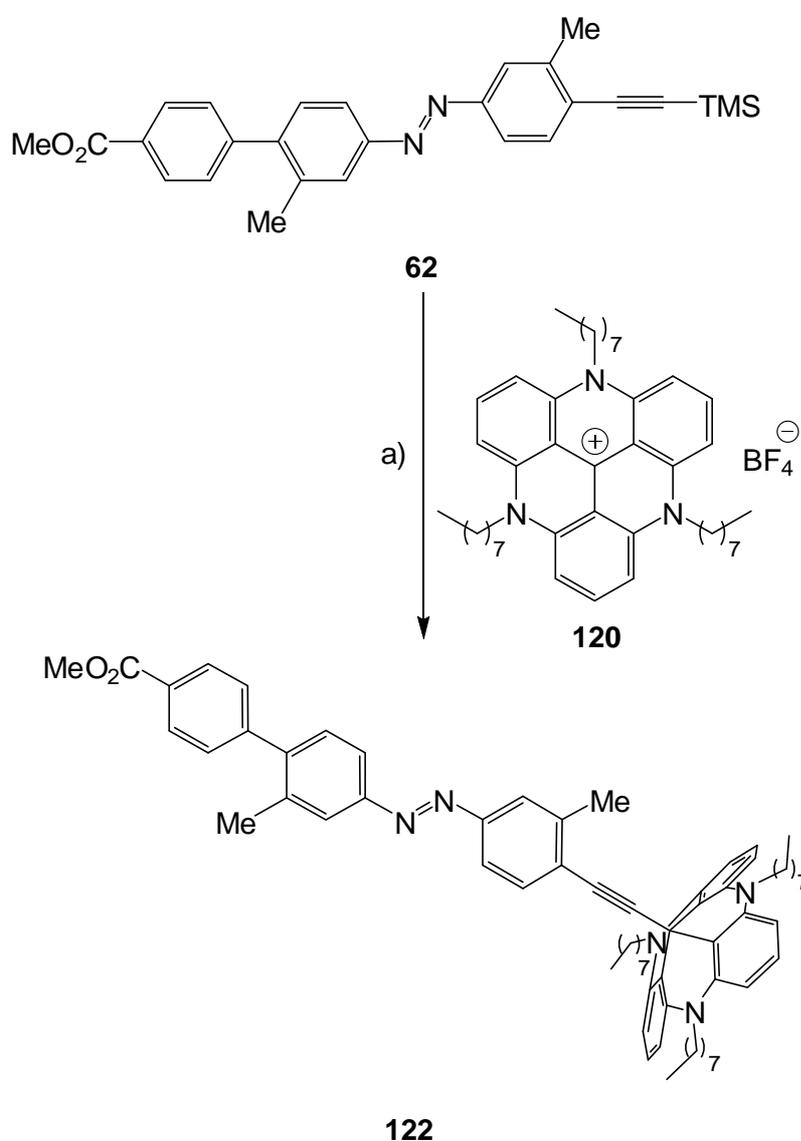


Abb. 8.9: Synthese der Azobiphenyl-funktionalisierten TATA-Plattform **122**: a) KOH, THF,))) , 3 h, 0 °C, Produkt über MS nachgewiesen.

Auch für die anderen, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, photoschaltbaren Moleküle wäre eine Untersuchung der Schalteigenschaften auf der Oberfläche interessant. Daher wäre es schön, auch diese Moleküle (z. B. Diarylethene und Naphthopyrane) auf einfache Weise mit TATA-Plattformen verknüpfen zu können. In dieser Arbeit wurde daher ein erster Versuch unternommen, das Alkin-funktionalisierte Naphthopyran **114** mit der TATA-Plattform **120** zu verbinden (siehe Abb. 8.10). Auch diese Synthese wurde ebenfalls unter Ultraschallbehandlung durchgeführt, wobei das gewünschte Produkt **123** in 74 % Ausbeute erhalten werden konnte.

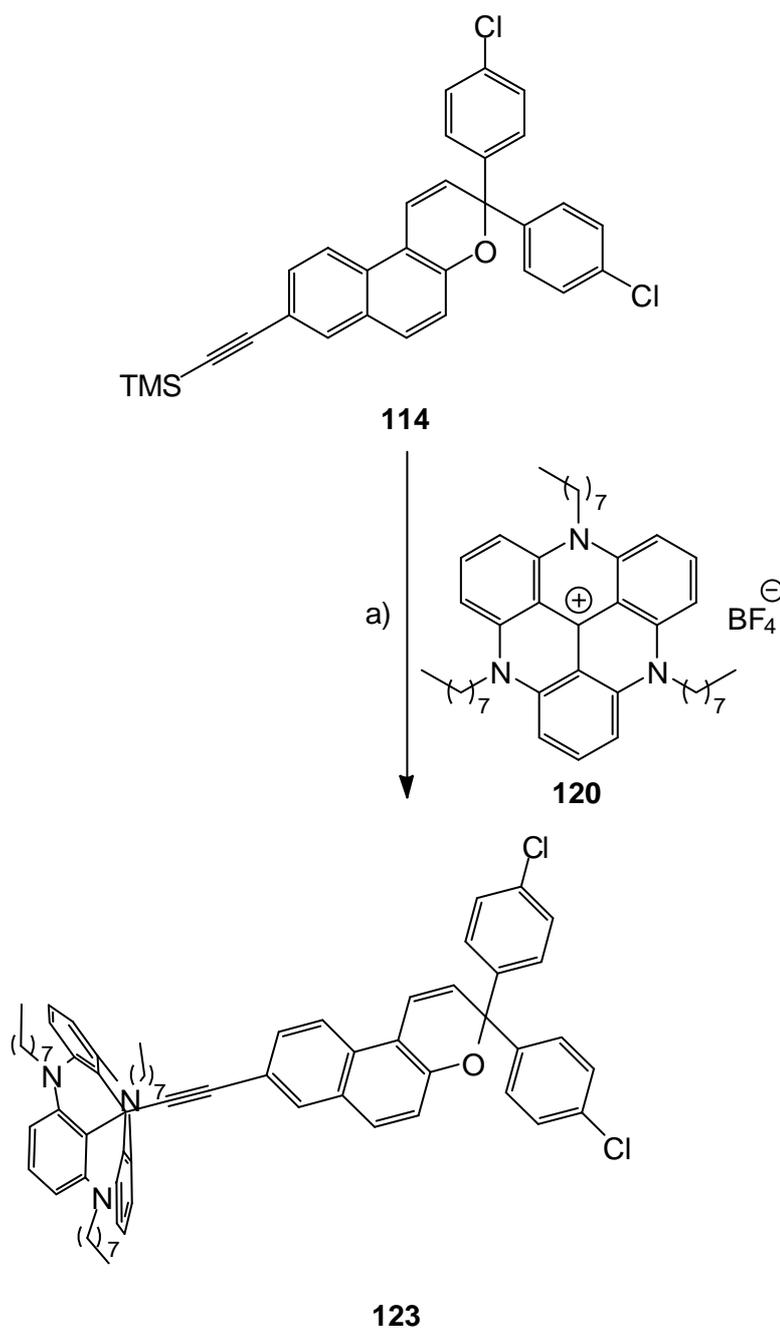


Abb. 8.10: Synthese der Naphthopyran-funktionalisierten TATA-Plattform **123**: a) KOH, THF,))) , 4 h, 0 °C, 74 %.

Die bisherigen Versuche zur Verknüpfung von TATA-Plattform mit photoschaltbarem Molekül deuten darauf hin, dass das Plattform-Konzept auf eine Vielzahl von Molekülen angewendet werden kann.^[36,109] Durch die hier durchgeführten Reaktionen konnte die breite Anwendbarkeit bestätigt werden. Die Verknüpfung von immer derselben TATA-Plattform mit unterschiedlichsten (photoschaltbaren) Molekülen macht es einfach die Eigenschaften dieser (photoschaltbaren) Moleküle auf Goldoberflächen zu untersuchen. Die entsprechenden Untersuchungen zur Schaltbarkeit der Moleküle in Lösung wurden bereits durchgeführt und sind im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

8.3 UV/Vis-Untersuchungen

Die TATA-funktionalisierten Photoschalter **121** und **123** wurden in Lösung auf ihr Schaltverhalten hin untersucht. Das Schaltverhalten des Azobenzols **6** und des Naphthopyrans **114** ohne TATA-Substituent wurde bereits in Kap. 5.1 (Azobenzol) und in Kap. 7.3 (Naphthopyran) beschrieben. Nun sollte überprüft werden, in wieweit sich deren Schaltverhalten durch die Funktionalisierung mit dem TATA-Substituenten ändert.

Bei den entsprechenden UV/Vis-Spektren der Azobenzolprobe **121** lässt sich ein normales Schaltverhalten der Probe erkennen. Durch Belichtung der Probe mit 365 nm ist eine Abnahme des π - π^* -Übergangs zu erkennen, was auf eine Isomerisierung der Probe vom *trans*- in den *cis*-Zustand schließen lässt. Im Gegensatz zum nicht TATA-substituierten Azobenzol zeigt dieser Übergang jedoch eine Doppelbande (siehe Abb. 8.11). Durch Belichtung der Probe mit 440 nm lässt sich auch in diesem Fall das *trans*-Isomer zurück erhalten. Die Funktionalisierung des Azobenzols mit TATA-Plattformen scheint somit keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf die Isomerisierung der Azogruppe zu zeigen.

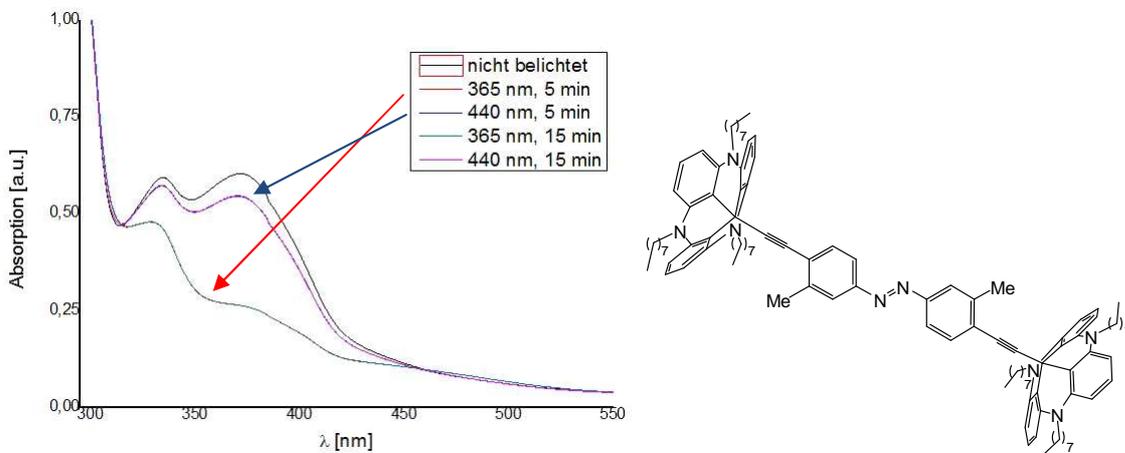


Abb. 8.11: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4,4'-Bis[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl]-3,3'-dimethylazobenzol (**121**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Beim TATA-funktionalisierten Naphthopyran **123** zeigen die UV/Vis-Spektren der Probe ebenfalls das für Naphthopyrane normale Schaltverhalten der Probe. Bei Belichtung mit 365 nm geht das System in die offene Merocyaninform über und es entsteht eine entsprechende Bande im UV/Vis-Spektrum der Probe bei etwa 450 nm (siehe Abb. 8.12). Allerdings zeigte sich, wie auch bei allen anderen untersuchten Naphthopyranen (siehe Kap. 7.3), dass sowohl die Isomerisierung als auch die Rückisomerisierung dieser Probe recht schnell ablaufen.

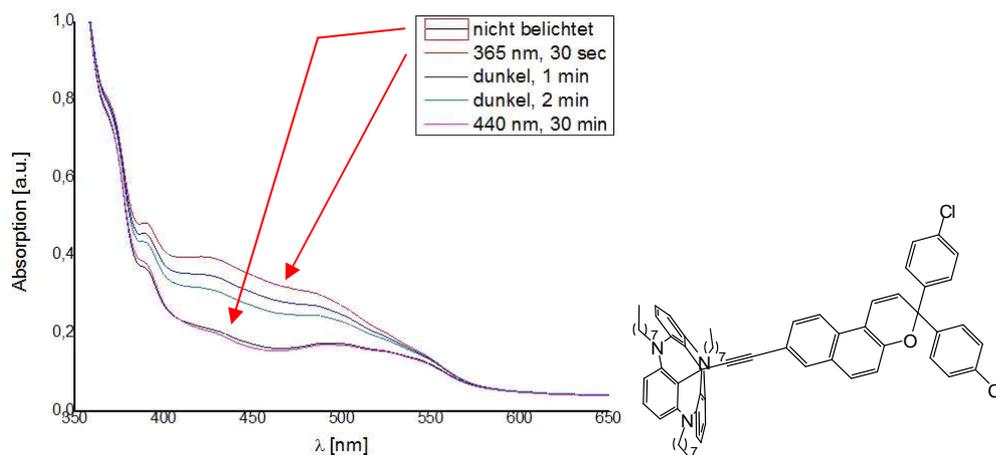


Abb. 8.12: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 3,3'-Bis(4-chlorphenyl)-8-[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl]-3H-naphtho[2,1-b]pyran (**123**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

Zusätzlich zu den UV/Vis-Untersuchungen wurde daher die Isomerisierung der Probe durch einfache optische Beobachtungen überprüft. Die vor der Belichtung nur leicht rosa gefärbte Probe zeigt nach der Belichtung mit 365 nm für 10 sec einen kräftigen Orange-Ton. Über die Zeit ist ein schnelles Verblässen der Probe (siehe Abb. 8.13) zu erkennen.

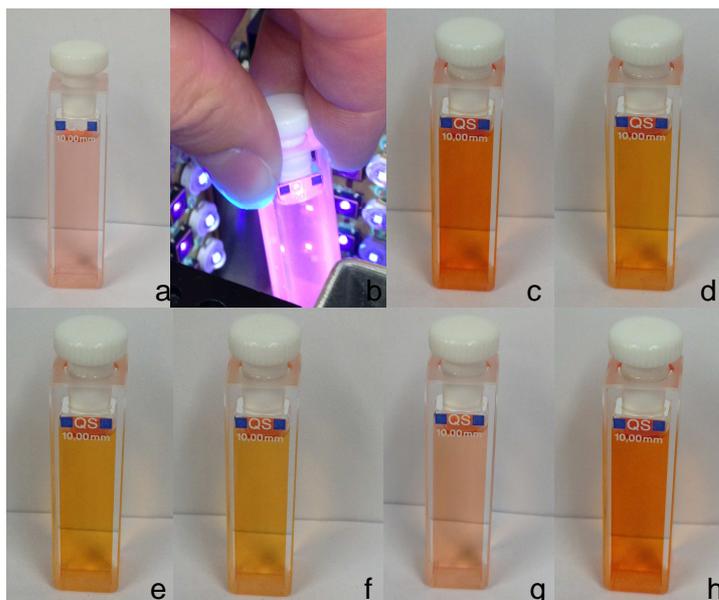


Abb. 8.13: Probe des TATA-funktionalisierten Naphthopyrans **123** in Toluol. a) Vor der Belichtung; b) während der Belichtung bei 365 nm für 10 sec; c) unmittelbar nach der Belichtung; d) 5 sec nach der Belichtung; e) 10 sec nach der Belichtung; f) 20 sec nach der Belichtung; g) 1 min nach der Belichtung; h) nach erneuter Belichtung bei 365 nm für 5 sec.

Genau wie beim funktionalisierten Azobenzol **121** scheint auch beim funktionalisierten Naphthopyran **123** die TATA-Plattform keinen störenden Einfluss auf die Isomerisierung zu haben, obwohl bei beiden Verbindungen eine unterschiedliche Art der Isomerisierung stattfindet. Beim doppeltfunktionalisierten Azobenzol **121** scheinen die TATA-Plattformen auch in der *cis*-Form noch genügend Abstand voneinander zu haben, sodass eine Isomerisierung stattfinden kann. Beim einfachfunktionalisierten Naphthopyran **123** konnte ebenfalls gezeigt werden, dass eine Isomerisierung auch nach der Funktionalisierung weiterhin möglich ist. Die Geschwindigkeit der Rückisomerisierung scheint dabei durch den großen TATA-Substituenten nicht wesentlich verlangsamt zu werden. Auch konnte keine Entfärbung der Probe bei einer längeren Belichtungszeit festgestellt werden, was für eine gewisse Stabilität der Probe spricht.

Die Funktionalisierung mit TATA-Plattformen stellt somit eine einfache und breit anzuwendende Methode dar, um photoschaltbare Moleküle für die Anbindung auf Goldoberflächen zugänglich zu machen. Allerdings muss auch das Isomerisierungsverhalten der einzelnen Moleküle auf der Oberfläche in Betracht gezogen werden, da es bekannt ist, dass Azobenzole auf Goldoberflächen eine, im Vergleich zur Lösung, deutlich schnellere thermische Rückisomerisierung zeigen.^[110,111] Das Schaltverhalten der Verbindungen auf einer Goldoberfläche wurde jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten eine Reihe photoschaltbarer Moleküle für unterschiedliche Anwendungsbereiche entwickelt werden. Dabei war vor allem die Auswahl an funktionellen Gruppen zu beachten, da die photoschaltbaren Moleküle die Möglichkeit besitzen sollten, sie mit größeren Systemen zu verbinden oder sie auf Oberflächen anzubringen (vgl. Kap. 2).

Azobenzole:

Da Azobenzole als der Prototyp einer durch Licht schaltbaren Verbindung gelten,^[15,21] wurde zunächst das Augenmerk bei den Synthesen auf diese Verbindungsklasse gelegt. Aufbauend auf einfachen Azobenzolen konnten eine Reihe symmetrischer und unsymmetrischer Azobiphenyle und Azoterphenyle hergestellt werden (siehe Abb. 9.1). Ein Teil der entsprechenden Synthesen konnte dabei in *Synthesis* veröffentlicht werden (siehe Kap. 3.2.1).

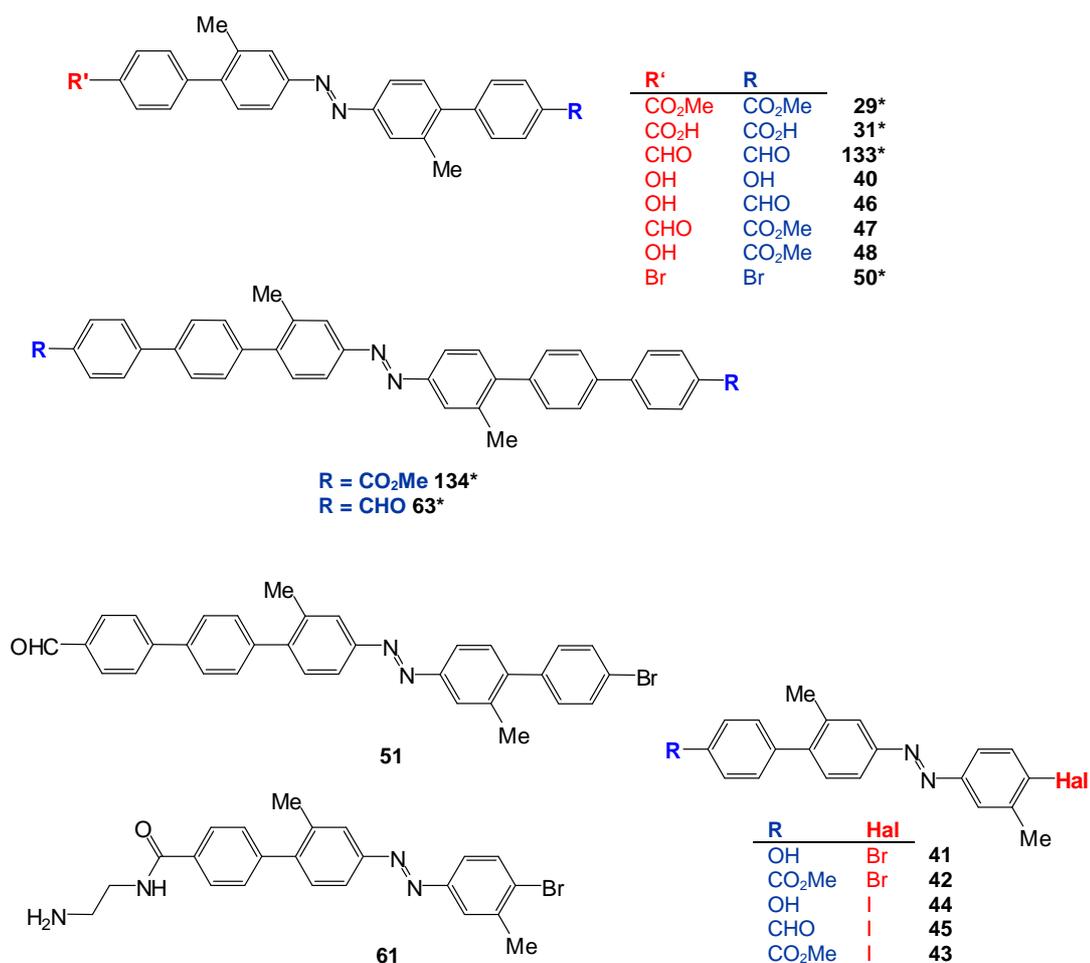


Abb. 9.1: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Azobiphenyle und Azoterphenyle. Die mit * gekennzeichneten Verbindungen sind Teil der Publikation unter Kap. 3.2.1.^[106]

Da bei einer Verlängerung der Azobenzole über starre Einheiten (z. B. Phenylringe) die unzureichende Löslichkeit der entsprechenden Produkte ein großes Problem darstellt, wurden bei den Azobiphenylen und Azoterphenylen Methylsubstituenten zur Löslichkeitssteigerung eingeführt. Alle nach diesem Konzept synthetisierten Azobiphenyle und Azoterphenyle wiesen eine ausreichende Löslichkeit in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln auf (siehe hierzu auch die Publikation in Kap. 3.2.1). Aufgrund der guten Ergebnisse bei den symmetrischen Azobiphenylen und Azoterphenylen^[106] wurde das Konzept der Methylsubstitution zur Löslichkeitssteigerung auch bei den unsymmetrischen Verbindungen erfolgreich weitergeführt. Durch die verbesserte Löslichkeit war es möglich, die Azobiphenyle und Azoterphenyle (siehe Abb. 9.1) säulenchromatographisch zu reinigen und ihr Isomerisierungsverhalten in Lösung mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie zu untersuchen (siehe hierzu auch Abb. 9.2).

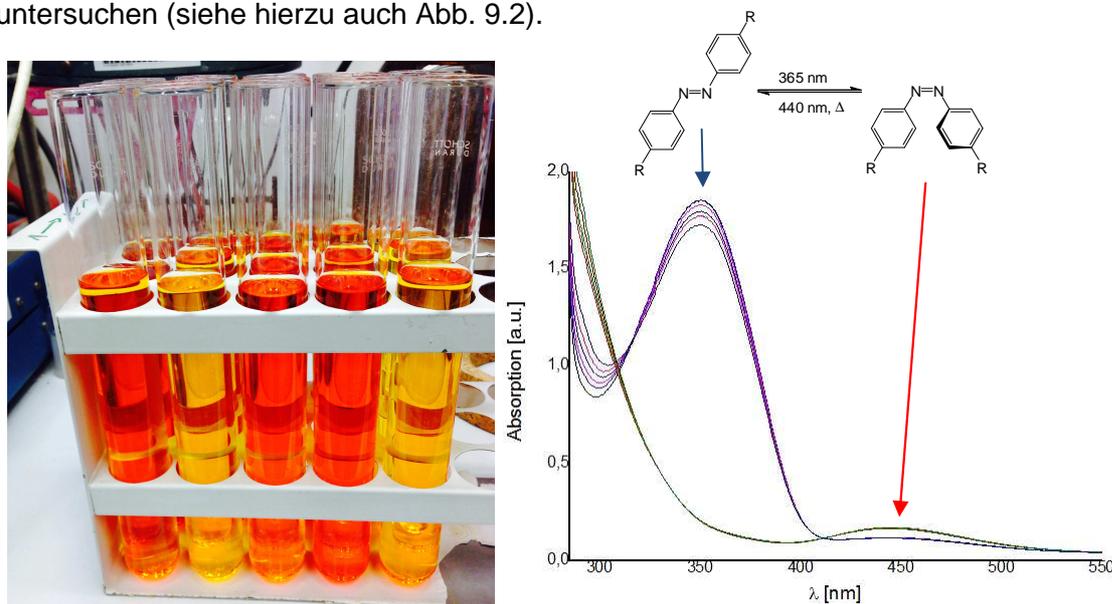


Abb. 9.2: Links: Durch Methylsubstitution lösliches Azoterphenyl **63** in Dichlormethan nach der säulenchromatographischen Reinigung. Rechts: Typische Veränderung der UV/Vis-Spektren einer Azobenzolprobe in Toluol durch Belichtung der Probe mit 365 nm bzw. 440 nm. Bei Belichtung mit 365 nm geht das *trans*-Isomer in die *cis*-Form über, wodurch die π - π^* -Absorptionsbande (blauer Pfeil) abnimmt und die Absorptionsbande für den n - π^* -Übergang (roter Pfeil) ansteigt. Dieser Vorgang ist thermisch oder durch Belichtung mit 440 nm reversibel.

Bei den Verbindungen **40** und **51**, die als Nebenprodukte bei der Synthese erhalten wurden, sollte in weiteren Versuchen probiert werden, die Ausbeute durch äquimolaren Einsatz der entsprechenden Boronsäure noch zu steigern. Zudem steht die Synthese von unsymmetrischen Azoterphenylen ausgehend vom phenylsubstituierten Azobiphenyl **51** durch eine zweite Suzuki-Kupplung noch aus.

Glasoberflächen:

Ausgehend von den unsymmetrischen Azobiphenylen **41**, **46** und **48** mit Hydroxyfunktion konnte über eine Mitsunobu-Reaktion eine Funktionalisierung mit einem Alkin durchgeführt werden (siehe Abb. 9.3). Hierdurch wird es möglich, die photoschaltbaren Azobenzole auf einer entsprechend funktionalisierten Glasoberfläche anzubringen.

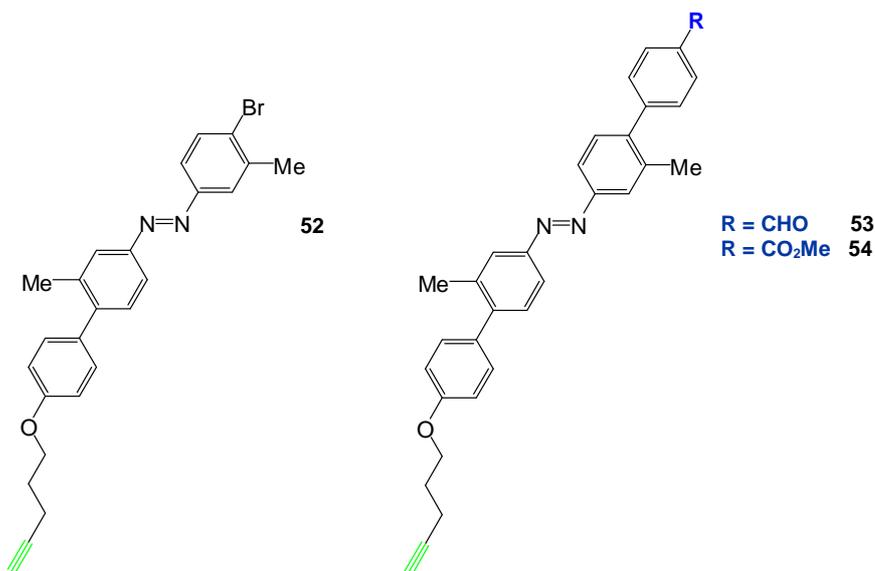


Abb. 9.3: Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Azobiphenyle mit Alkinfunktion (grün) zur Anbindung auf einer funktionalisierten Glasoberfläche.

Erste Versuche zur Funktionalisierung von Quarzglasoberflächen wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Dabei wurde eine azidfunktionalisierte Quarzglasoberfläche, wie in der Literatur beschrieben,^[35,56] mit den alkinfunktionalisierten Azobiphenylen **52**, **53** und **54** in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition („Click“-Reaktion) umgesetzt. Die Anwesenheit der Azobenzole auf der Oberfläche konnte dabei mittels UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden (siehe Abb. 9.4). Weitere Versuche zum Schaltverhalten der Azobenzole auf der Oberfläche waren jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

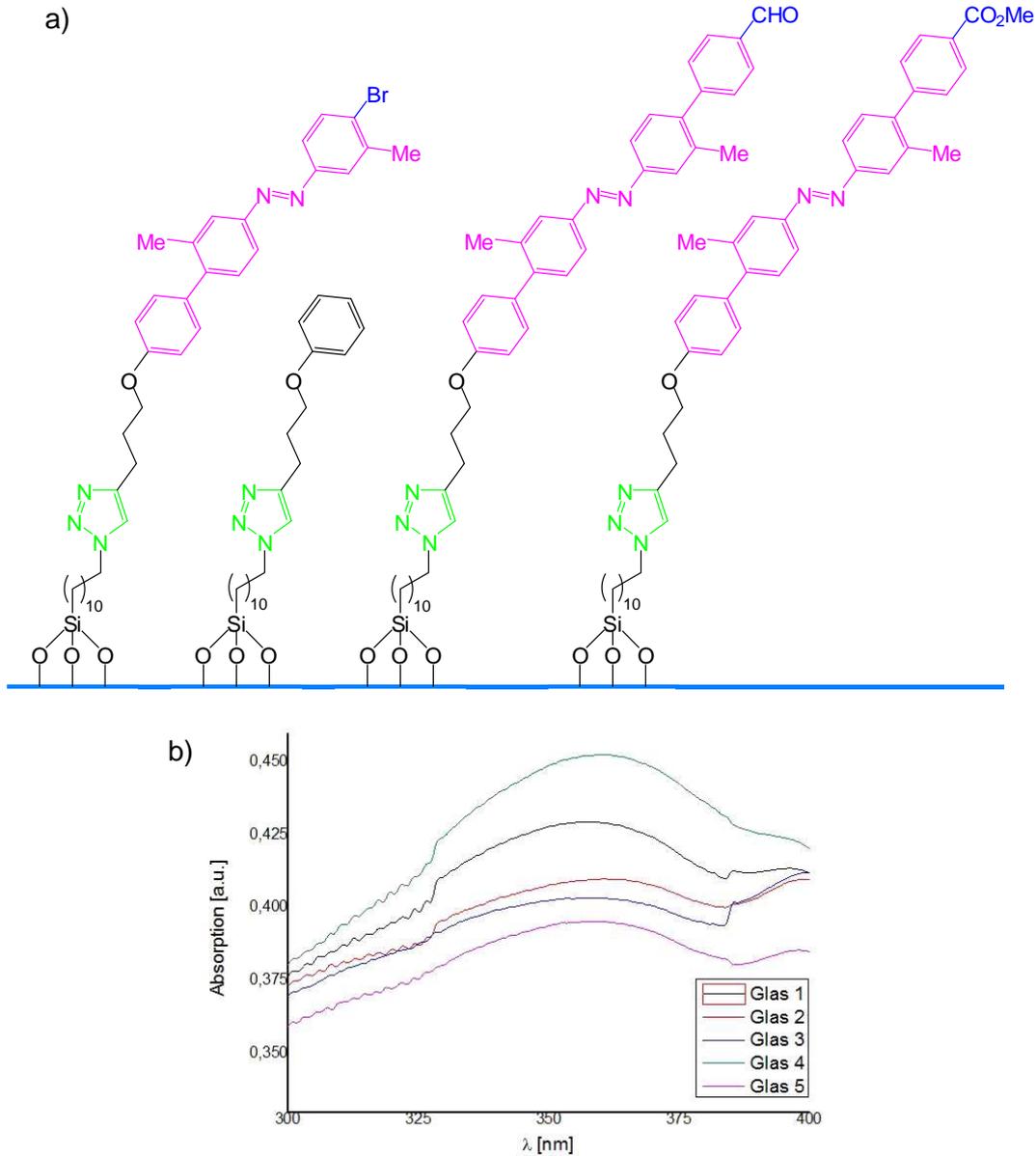


Abb. 9.4: a) Schematische Abbildung der photoschaltbaren **Azobenzoleinheiten** auf der Glasoberfläche. Die Anbindung erfolgte dabei über ein **Triazol** (durch „Click“-Reaktion) auf der azidfunktionalisierten Quarzglasoberfläche. Um die Isomerisierung auf der Oberfläche zu ermöglichen wurden die Azobiphenyle mit einem Phenylspacer gemischt, der zu einer Vergrößerung des lateralen Abstands der Photoschalter auf der Glasoberfläche führen soll. b) UV/Vis-Spektren der Azobenzol-funktionalisierten Quarzglasoberflächen; Glas 1: **52** und Phenylspacer 1:2, Glas 2: **53** und Phenylspacer 1:4, Glas 3: **54** und Phenylspacer 1:4, Glas 4: **52**, Glas 5: **53**.

In weiterführenden Arbeiten müsste das optimale Mischungsverhältnis von Azobiphenyl zu Phenylspacer ermittelt werden, um eine Isomerisierung der Azobiphenyle auf der Quarzglasoberfläche untersuchen zu können. Außerdem könnten die funktionellen Gruppen an den Azoeinheiten genutzt werden um, aufbauend auf den photoschaltbaren Einheiten, eine weitere Funktionalisierung der Oberfläche zu ermöglichen.

Die funktionalisierten Quarzglasoberflächen können auch dazu genutzt werden, um die mechanisch ausgeübte Kraft der Azobenzole während der *trans/cis*-Isomerisierung im Rasterkraftmikroskop (AFM) zu untersuchen. Hierbei kann an die funktionelle Gruppe des Azobenzols auf der Oberfläche (in diesem Fall CO_2Me oder CHO) ein entsprechend funktionalisierter AFM-Cantilever angebunden werden. Bei einfachen Azobenzolen ist die durch die *trans/cis*-Isomerisierung auftretende Abstandsänderung zwischen den *para*-Positionen sehr gering^[16] und das Signal-zu-Rauschverhältnis bei entsprechenden Untersuchungen daher schlecht. Durch die Verlängerung der Azobenzole zu Azobiphenylen sollte die Abstandsänderung (ΔL) zwischen den *para*-Positionen groß genug sein (siehe Kap. 3.2), um solche kraftspektroskopischen Messungen zu erlauben. Die Moleküle für solche Messungen im Rasterkraftmikroskop konnten im Rahmen dieser Arbeit bereitgestellt werden.

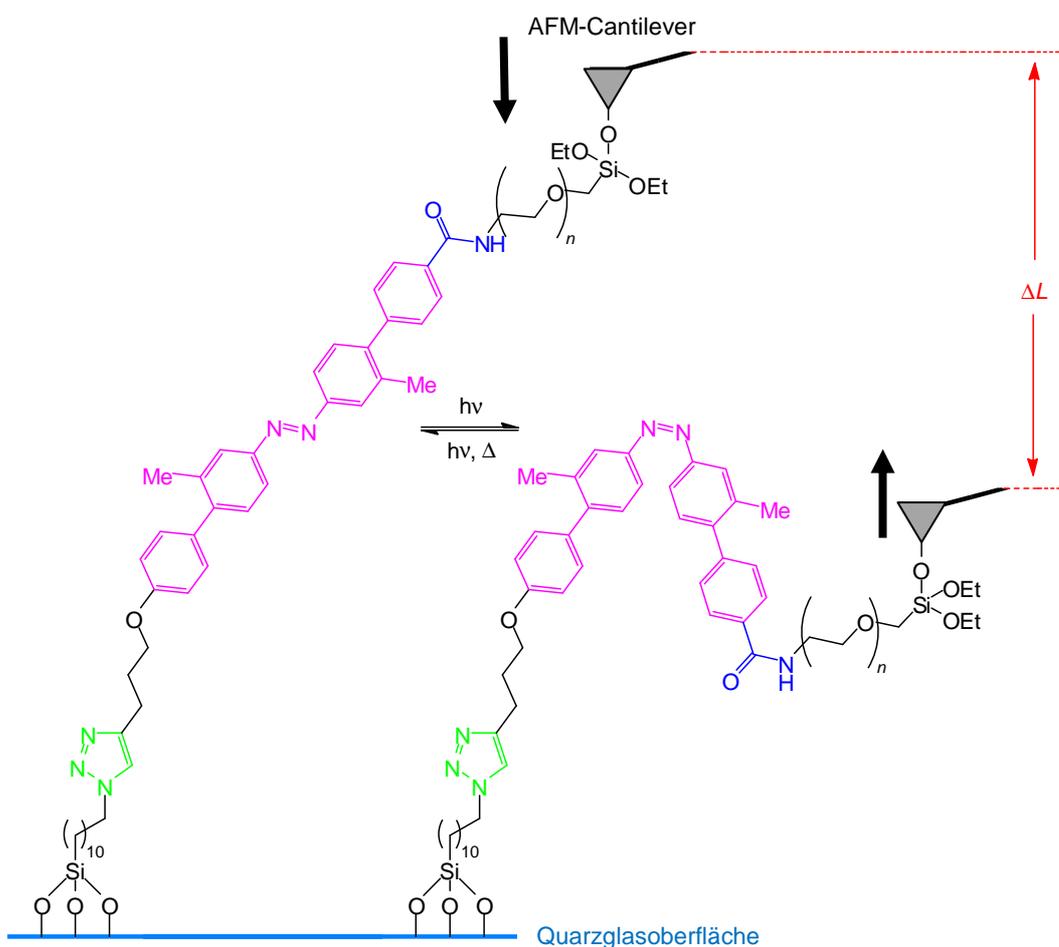


Abb. 9.5: Isomerisierung eines Azobiphenyls auf der Glasoberfläche und damit verbundene Auslenkung des Cantilevers im Rasterkraftmikroskop. Mit diesem Aufbau sollte es möglich sein, die Kraft zu ermitteln, die ein einzelnes Azobenzolmolekül während der *trans/cis*-Isomerisierung ausübt.

Zusätzlich zu den Alkin-funktionalisierten Azobiphenylen konnte auch ein photoschaltbares Naphthopyran mit einem Alkinsubstituenten funktionalisiert werden. Dieses Molekül **119** ist ebenfalls geeignet, um es auf azidfunktionalisierten Quarzglasoberflächen anzubinden (siehe Abb. 9.6). Durch die schnelle Rückisomerisierung des Naphthopyrans ist bei diesem System ein zeitlich eng begrenzter Schaltvorgang möglich. In Lösung konnte die lichtinduzierte Ringöffnung dieses Systems bereits untersucht werden, die entsprechenden Untersuchungen auf der Oberfläche könnten in einem weiterführenden Projekt bearbeitet werden. In diesem Zusammenhang könnte dann auch der Einfluss verschiedener funktioneller Gruppen auf die Isomerisierung der Naphthopyrane untersucht werden (vgl. hierzu auch 7.3).

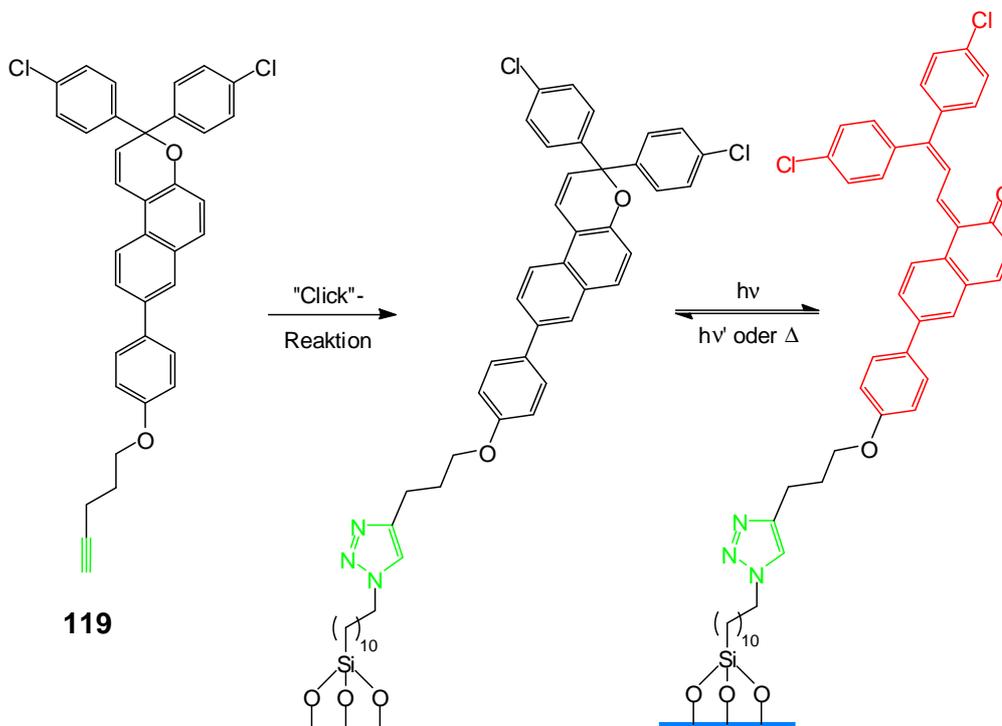


Abb. 9.6: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisiertes Naphthopyran **119** mit Alkinsubstituent zur Anbindung der Moleküle auf einer funktionalisierten Quarzglasoberfläche. Das Schalten auf der Oberfläche sollte mit diesen Molekülen, ebenso wie mit den Azobenzolen, möglich sein.

Goldoberflächen:

Als eine weitere Möglichkeit der Anbindung von photoschaltbaren Molekülen auf Oberflächen wurde das Plattform-Konzept^[36] in dieser Arbeit auch auf Azobiphenyle und Naphthopyrane übertragen. Hierbei konnten drei neue TATA-funktionalisierte photoschaltbare Moleküle erhalten werden. Das Schaltverhalten von **121** und **123** wurde zudem in Lösung untersucht.

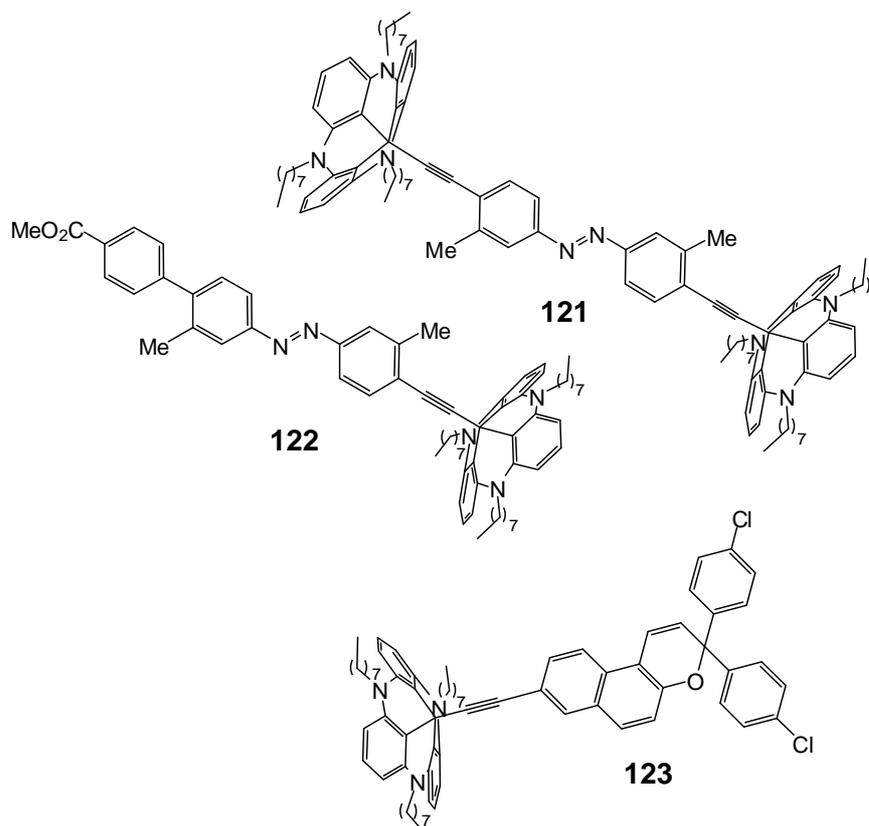


Abb. 9.7: Im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierte TATA-funktionalisierte photoschaltbare Moleküle.

Beide TATA-funktionalisierten Photoschalter **121** und **123** zeigen in Lösung ein gutes Schaltverhalten, sodass als nächstes ihr Isomerisierungsverhalten auf Goldoberflächen untersucht werden kann.

Supramolekulares Dendrimer:

Für den Aufbau supramolekularer photoschaltbarer Dendrimere konnten im Rahmen dieser Arbeit zwei neue Azobenzole mit Hamiltonrezeptor-Einheiten synthetisiert werden (siehe Abb. 9.8). Beide Hamiltonrezeptor-Azobenzole **80** und **82** wurden bezüglich ihrer *trans/cis*-Isomerisierung untersucht. Hierbei konnten *cis*-Anteile von 54 % für das doppelt Hamilton-funktionalisierte Azobenzol **80** und sogar 85 % für das einfach Hamilton-funktionalisierte Azobenzol **82** gefunden werden. Diese Bausteine stehen nun für entsprechende Arbeiten zur Dendrimer-synthese zur Verfügung (siehe auch Abb. 9.9).

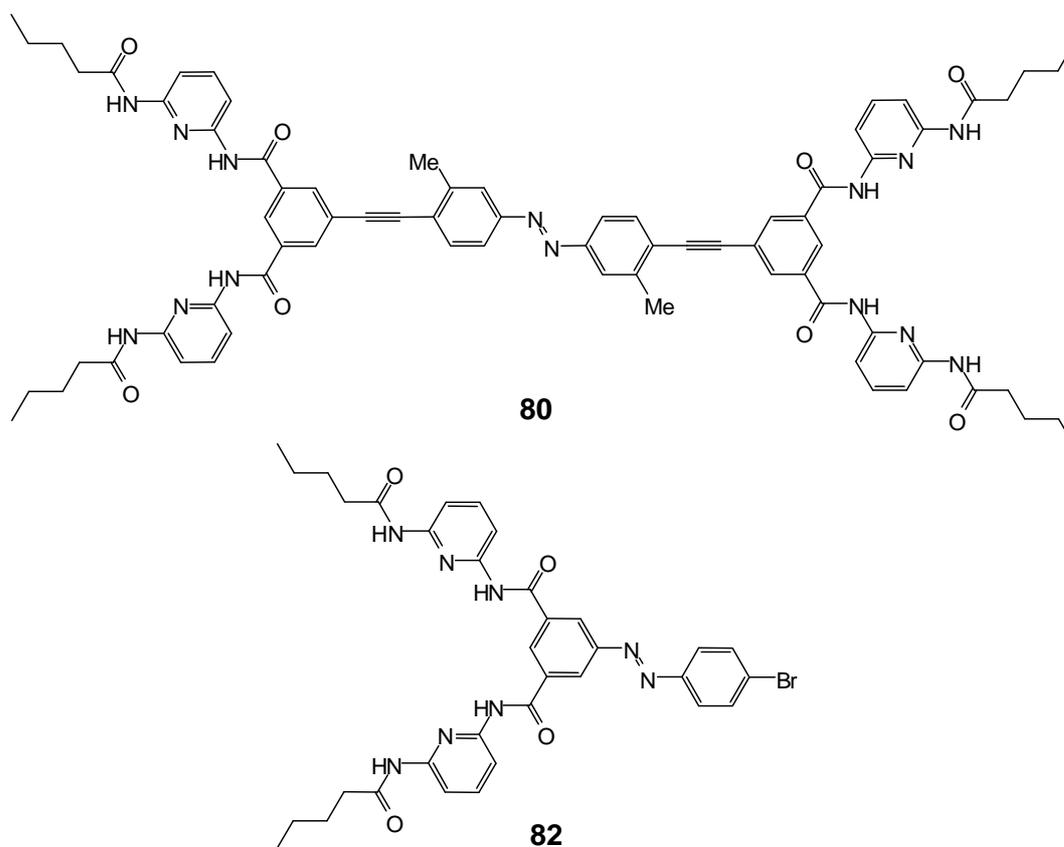


Abb. 9.8: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Azobenzole mit Hamiltonrezeptor-Einheit als möglicher Kernbaustein bzw. Verzweigungseinheit zum Aufbau photoschaltbarer Dendrimere.

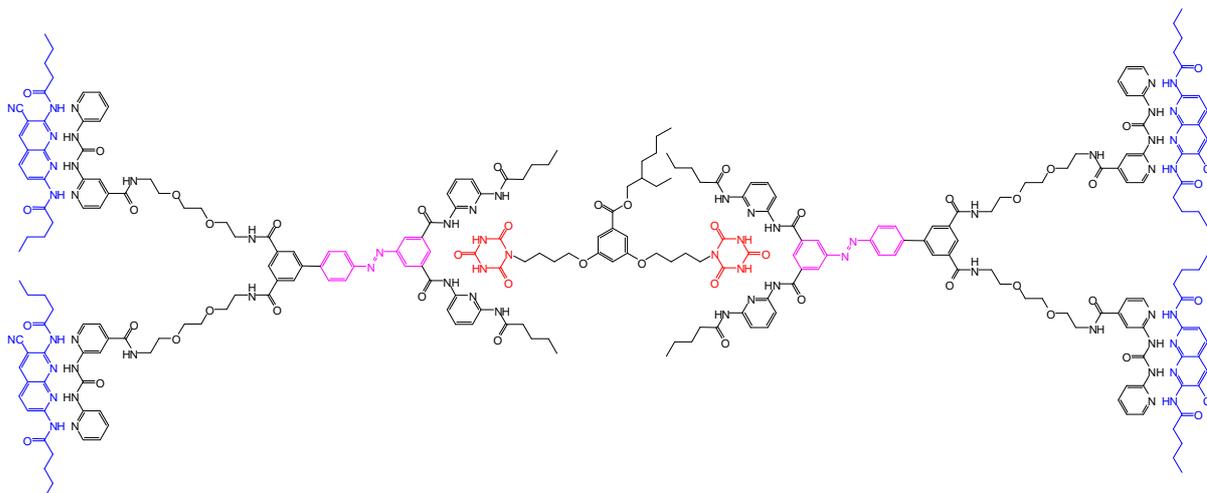


Abb. 9.9: Möglicher Aufbau eines photoschaltbaren Dendrimers ausgehend vom Hamilton-Azobenzol **82**.

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen:

Nicht nur durch die Verknüpfung mit Hamiltonsystemen konnte eine zur Wasserstoffbrückenbindung befähigte Domain an ein Azobenzol angebunden werden. Auch die direkte Einführung entsprechender funktioneller Gruppen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, zwei neue Azobenzole **85** und **86** zu synthetisieren, welche in ihrer *cis*-Form zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung in der Lage sind (siehe Abb. 9.10). Zusätzlich wurde auch noch eine Referenzsubstanz **87** hergestellt, bei der eine solche Wasserstoffbrückenbindung nicht ausgebildet werden kann. Nach Rechnungen von HARTKE wurde für die Struktur der Verbindung eine Funktionalisierung in beiden *meta*-Positionen festgelegt.^[70]

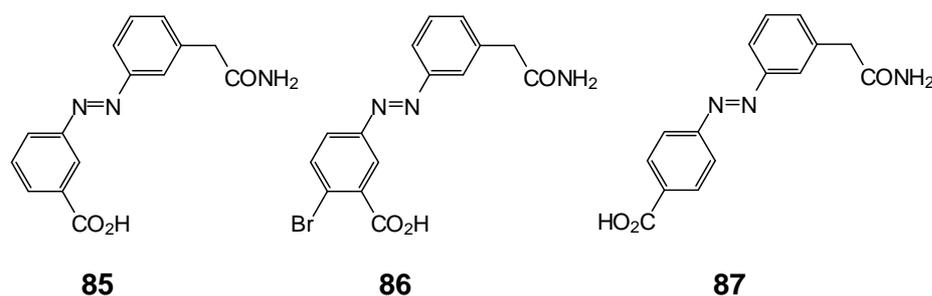


Abb. 9.10: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen **85** und **86** zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung in *cis*-Form und die entsprechende Referenzsubstanz **87**.

Durch ¹H-NMR-Untersuchungen konnten für die Verbindungen **85** und **86** lange Halbwertszeiten von etwa zwei Tagen (41 bzw. 49 h) für die *cis*-Formen ermittelt werden. Aufgrund dieser im Vergleich zur Referenzsubstanz **87** ($t_{1/2}$ ca. 26 h) deutlich verlängerten

Halbwertszeit, erscheint die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung als sehr wahrscheinlich.

Auch wurden Untersuchungen bezüglich einer Änderung der pK_a -Werte der Verbindungen durch Belichtung durchgeführt. Die entsprechenden Untersuchungen hierzu wurden in Analogie zu einer Literaturvorschrift^[71] vorgenommen. Allerdings konnte nach den Untersuchungen nur eine Änderung von maximal 0.5 im pK_a -Wert zwischen belichteter und unbelichteter Probe festgestellt werden. Untersuchungen der Proben mit einer pH-Elektrode zeigten keine Änderung im pH-Wert zwischen *trans*- und *cis*-Azobenzol. Möglicherweise ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Wasserstoffbrückenbindung für die Untersuchungen des pK_a -Werts zu groß. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln wurden alle Untersuchungen in polaren Lösungsmitteln (Wasser, DMSO, Methanol) durchgeführt, die bekanntermaßen einen Einfluss auf Wasserstoffbrückenbindungen zeigen.^[112] Für zukünftige Untersuchungen sollte versucht werden, die Löslichkeit des Azobenzols **86** in weniger polaren Lösungsmitteln durch weitere Funktionalisierungsschritte zu erhöhen, um dadurch einen Einfluss des Lösungsmittels auf die Wasserstoffbrückenbindung zu vermeiden.

Im Gegensatz zu den Verbindungen, die in ihrer *cis*-Form eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden können, sind *ortho*-Hydroxyazobenzol in *trans*-Form zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung befähigt.^[38,72] Eine solche Verbindung **97** (siehe Abb. 9.11) wurde ebenfalls erfolgreich hergestellt und konnte somit zu Untersuchungen der Änderung des pH-Werts durch Belichtung bereitgestellt werden.

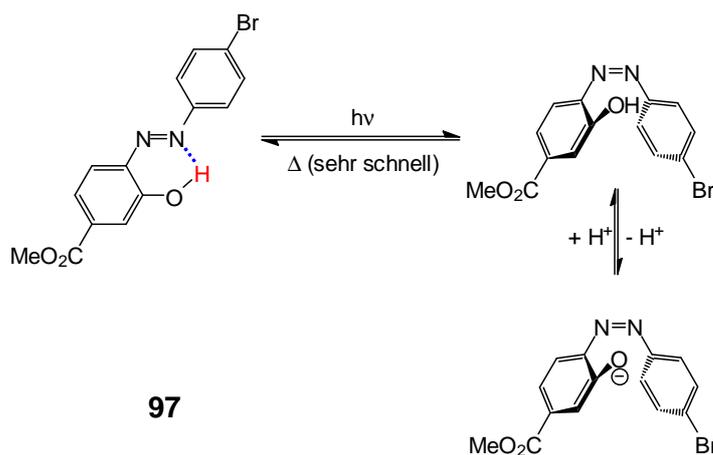


Abb. 9.11: Im Rahmen dieser Arbeit hergestelltes *ortho*-Hydroxyazobenzol **97** mit Wasserstoffbrückenbindung (blau) in *trans*-Form und dessen Erhöhung der Acidität bei Belichtung.

Darauf aufbauend wurden außerdem in *ortho*-Position Alkoxy-funktionalisierte Azobenzole hergestellt und ihr Schaltverhalten in Lösung untersucht. Da diese Verbindungen **94** und **95** (siehe Abb. 9.12) allerdings bei Belichtung mit 365 nm eine Entfärbung der Proben zeigten,

müssten noch genauere Untersuchungen bezüglich ihres Schaltverhaltens vorgenommen werden.

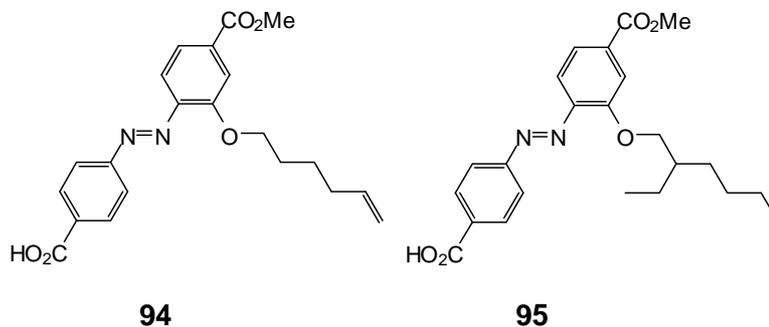


Abb. 9.12: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Azobenzole mit Alkoxy substituent in *ortho*-Position.

Doppelphotoschalter:

Abschließend war es noch möglich, erfolgreich die Verknüpfung zweier photoschaltbarer Moleküle durchzuführen. Hierbei konnte eine Diaryletheneinheit mit einer bzw. zwei Azobenzoleinheiten kombiniert werden (siehe Abb. 9.13). Diese „Doppelphotoschalter“ **102** und **102NP** wurden in Lösung bezüglich ihres Schaltverhaltens untersucht, wobei festgestellt wurde, dass eine unabhängige Schaltung der beiden Einheiten nicht möglich ist.

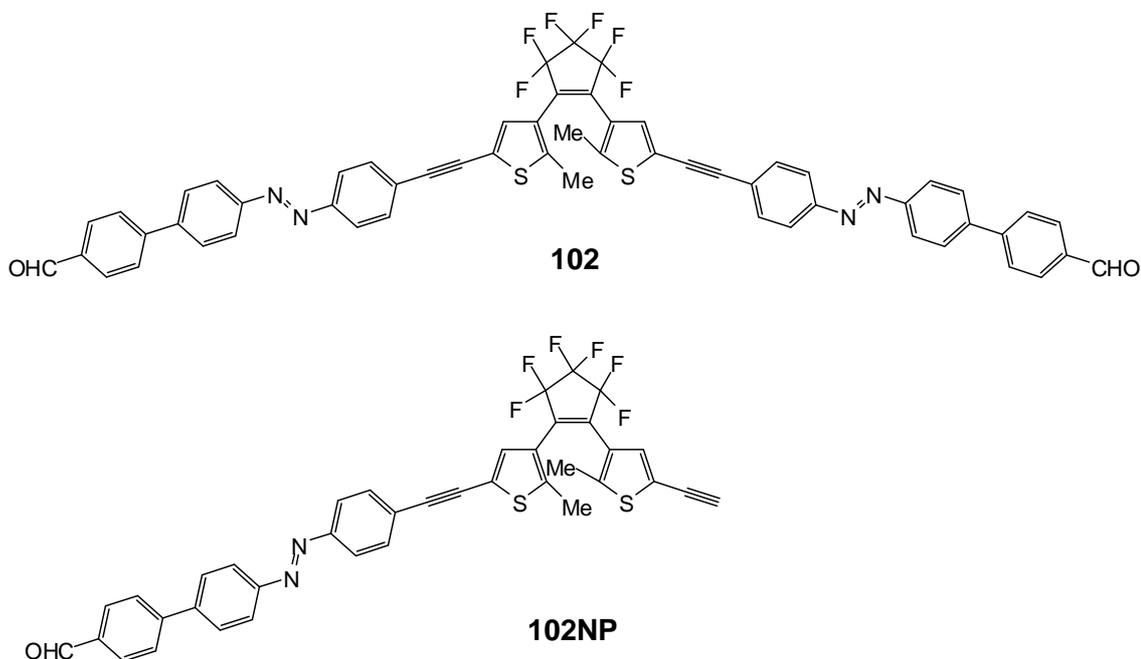


Abb. 9.13: Doppelphotoschalter aus einem Diarylethen und ein bzw. zwei Azobenzoleinheiten.

In weiteren Arbeiten könnte daher eine Optimierung dieses Systems vorgenommen werden, um eine voneinander unabhängige Schaltung der beiden Einheiten zu ermöglichen. Da sowohl bei den Azobenzolen^[3,92] als auch bei den Diarylethenen^[27] die Lage der

Absorptionsbanden durch deren Substitutionsmuster beeinflusst werden kann, könnte eine gezielte Substitution genutzt werden, um die Absorptionsbanden voneinander zu separieren. Auch könnte es möglich sein, durch eine Dekonjugation der beiden photoschaltbaren Einheiten eine gezielte Isomerisierung nur einer der beiden Einheiten zu erzielen (vgl. Kap. 6.3). Außerdem könnten auch die verschiedenen photoschaltbaren Einheiten (Azobenzol und Diarylethen) des Doppelphotoschalters gegen andere Komponenten (z. B. Naphthopyran statt Diarylethen oder Azobenzol) ausgetauscht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

10 Hinweise zum experimentellen Teil

10.1 Verwendete Messgeräte

10.1.1 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren in einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Gallenkamp gemessen.

10.1.2 NMR-Spektroskopie

Folgende Spektrometer wurden für die Messungen verwendet:

FT-NMR-Spektrometer AC 200, Fa. Bruker ($^1\text{H-NMR}$: 200 MHz).

FT-NMR-Spektrometer ARX 300, Fa. Bruker ($^1\text{H-NMR}$: 300 MHz).

FT-NMR-Spektrometer DRX 500, Fa. Bruker ($^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz, $^{19}\text{F-NMR}$: 470 MHz).

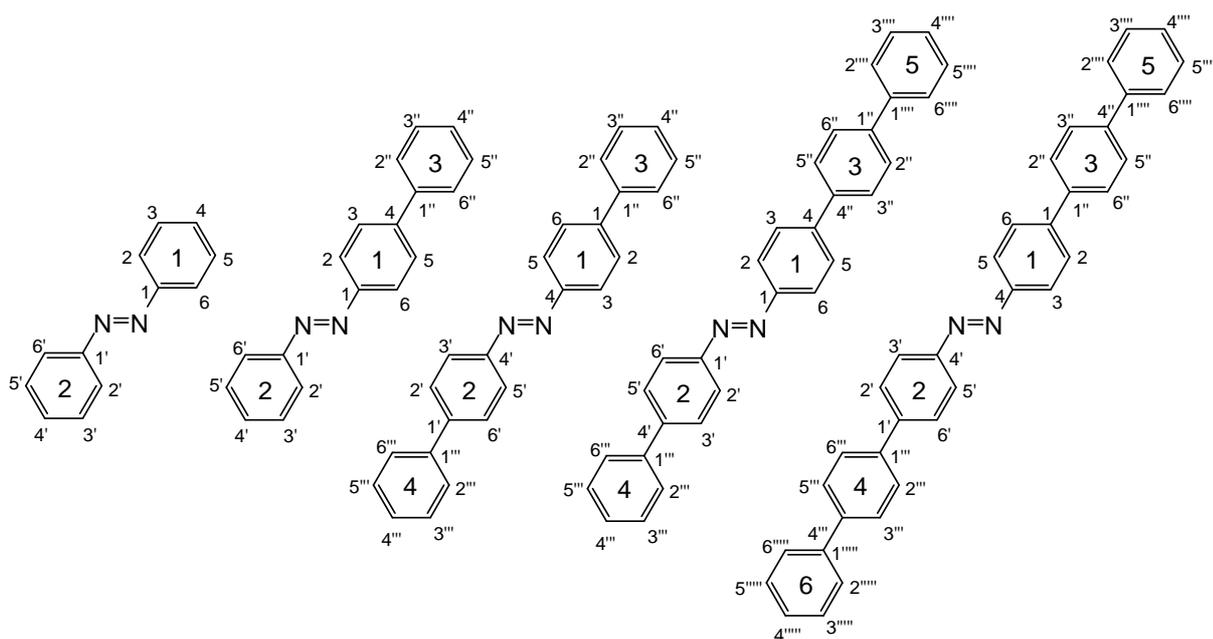
FT-NMR-Spektrometer AV 600, Fa. Bruker ($^1\text{H-NMR}$: 600 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 150 MHz).

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 300 K gemessen. Bei der Verwendung von deuteriertem Chloroform (CDCl_3) als Lösungsmittel wurde Tetramethylsilan (TMS) als Referenz verwendet. Bei säureempfindlichen Verbindungen wurde das deuterierte Chloroform vor der Verwendung über basisches Aluminiumoxid filtriert, um Säurespuren zu entfernen. Bei den Messungen in deuteriertem Toluol (Toluol-d_8), Methanol (CD_3OD), Dimethylsulfoxid (DMSO-d_6), Acetonitril (CD_3CN), Aceton (Aceton-d_6), Deuteriumoxid (D_2O) und Dichlormethan (CD_2Cl_2) wurden die Signale der jeweiligen nicht deuterierten Lösungsmittel als Referenz verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben.

Für die Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett und m_c = zentriertes Multiplett.

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich mit Literaturspektren oder durch die Verwendung von zweidimensionalen NMR-Techniken (COSY, HSQC, HMBC) sowie DEPT-Spektren. Der Strukturtyp des Kohlenstoffatoms ist mit s, d, t oder q für primär, sekundär, tertiär oder quartär angegeben.

Für die Auswertung der NMR-Spektren der Azobenzole, Azobiphenyle und Azoterphenyle wurden die Aromaten wie folgt nummeriert:



Bei den Auswertungen der Spektren wurden folgende Abkürzungen für die Zuordnung der Signale verwendet:

Ar = Aromat

TATA = Triazatriangulenium

Phe = Phenol

Azo = Azobenzol

Py = Pyridin

10.1.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem der folgenden Geräte aufgenommen:

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan (Elektronenstoß- und chemische Ionisation).

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan (Elektronenstoß- und chemische Ionisation).

Massenspektrometer AccuTOF GCV 4G, Fa. Jeol (Elektronenstoß-Ionisation, HRMS).

Elektrospray-Massenspektrometer MarinerTM 5280, Fa. Applied Biosystems (ESI+).

Elektrospray-Massenspektrometer expression^L CMS, Fa. Advion (ESI+ und ESI-).

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics.

Die Elektronenstoß-Ionisation (EI) erfolgte bei 70 eV. Zur chemischen Ionisation (CI) wurde Isobutan verwendet. Bei den MALDI-TOF-Messungen wurde ein Ionisationslaser mit einer Wellenlänge von 337 nm und eine Beschleunigungsspannung von 19 kV verwendet. Als Matrix diente 4-Chlor- α -cyanozimtsäure (Cl-CCA), die in Analogie zu einer Literaturvorschrift synthetisiert wurde.^[113] Bei der Auswertung der Spektren wurde jeweils nur das intensivste Signal der Isotopenverteilung angegeben.

10.1.4 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel gemessen. Folgendes Gerät wurde für die Messungen verwendet:

CHNS-O-Elemental Analyser Euro EA 3000 Series, Fa. Euro Vector.

Als Referenzsubstanzen wurden Sulfanilamid oder Acetanilid verwendet.

Wurde bei der Auswertung der Elementaranalysen Lösungsmittel mit einberechnet, so wurde dessen Anwesenheit durch spektroskopische Methoden bestätigt.

10.1.5 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer Spectrum 100 der Fa. Perkin-Elmer unter Verwendung eines MKII Golden Gate™ Single Reflection ATR A-531-G Systems der Fa. Specac aufgenommen.

10.1.6 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin-Elmer mit einer Temperiereinheit (20.0 ± 0.1 °C) Ecoline Staredition E100/003 der Fa. Lauda in Quarzglas-Küvetten mit einem Durchmesser von 1 cm aufgenommen.

10.1.7 Lichtquellen und Belichtungsaufbau

Die Belichtung der Proben für die jeweiligen UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen erfolgte mit einer Lichtquelle der Fa. Sahlmann Photochemical Solutions. Bei diesem Aufbau waren pro Wellenlänge (365 nm, 420 nm, 440 nm) je 12 Photodioden der Fa. Nichia in der Weise angeordnet, dass die Probe von allen Seiten mit einem Abstand von 2.5 cm gleichmäßig belichtet wurde.

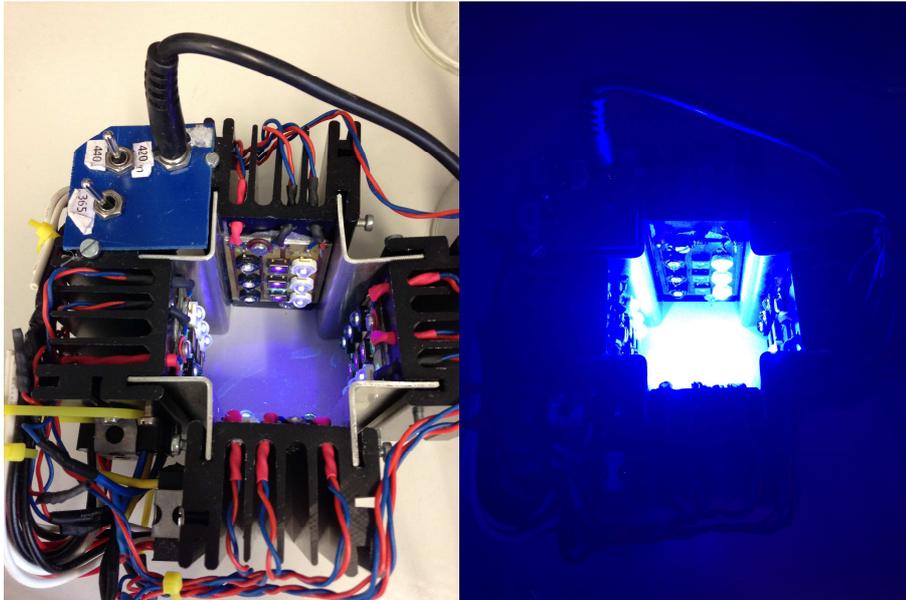


Abb. 10.1: Experimenteller Aufbau für die Belichtungsmessungen.

Für die UV/Vis-Untersuchungen wurden die Proben in Quarzglasküvetten mit einem Durchmesser von 1 cm für die jeweils am Spektrum angegebene Zeit belichtet. Die Konzentration der Proben lag je nach Stärke der Absorption zwischen 0.1 mM und 0.5 mM in Toluol bzw. Toluol/Methanol, 1:1.

Für die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zur Bestimmung der Halbwertszeiten der Azobenzole wurden die Proben in NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm bei der am Spektrum angegebenen Wellenlänge für jeweils 30 min belichtet. Die untersuchten Proben bestanden, je nach Molmasse der untersuchten Substanz, aus 3-5 mg Substanz in deuteriertem Toluol (Toluol- d_8) bzw. einer Mischung aus Toluol- d_8 und deuteriertem Methanol (CD_3OD) im Verhältnis 1:1.

10.1.8 Ultraschallfinger

Die Synthesen unter Ultraschall wurden mit einem Ultraschallfinger Sonifier[®] W-450 der Fa. Branson durchgeführt.

10.1.9 pH-Elektrode

Die Messungen der pH-Werte erfolgten mit einer Glasmembran pH-Elektrode SenTix 81 der Fa. WTW. Als Elektrodenlösung diente eine 3 M wässr. Kaliumchlorid-Lösung und der pH-Bereich lag zwischen 0 und 14 bei 0 bis 100 °C. Abgelesen wurden die pH-Werte mit einer Digitalanzeige pH 3310 der Fa. WTW mit einer Genauigkeit von ± 0.01 .

10.2 Verwendete Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden gekauft oder dem Laborbestand entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Chemikalie	Bezugsquelle
3-Aminobenzoesäure	Fa. Aldrich, 98 %
4-Aminobenzoesäure	Fa. Fluka, ≥ 98 %
5-Amino-2-brombenzoesäure	Fa. Alfa Aesar, 95 %
4-Amino-3-hydroxybenzoesäure	Fa. ABCR, 98 %
5-Aminoisophthalsäure	Fa. Sigma-Aldrich, 94 %
4-Aminophenol	Fa. Alfa Aesar, ≥ 98 %
2-(3-Aminophenyl)acetamid	Fa. ABCR
Benzophenon	Fa. Merck, 99 %
Brom	Fa. Alfa Aesar, 99.8 %
4-Bromanilin	Fa. Aldrich, 97 %
6-Brom-2-naphthol	Fa. Alfa Aesar, 97 %
4-Bromphenylboronsäure	Fa. ABCR
<i>N</i> -Bromsuccinimid (NBS)	Laborbestand
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in Hexan)	Fa. Aldrich
Cäsiumfluorid	Fa. Aldrich, 99 %
<i>N</i> -Chlorsuccinimid (NCS)	Fa. Fluka, reinst
2,6-Diaminopyridin	Fa. Alfa Aesar, 98 %
Dibenzoylperoxid (DBPO)	Fa. Sigma-Aldrich, 75 %
4,4'-Dichlorbenzophenon	Fa. Aldrich, 99 %
<i>trans</i> -Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II)	Fa. ABCR, 99 %
<i>N,N</i> -Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)	Fa. Fluka, ~99 %
Diethylhexafluorglutarat	Fa. ABCR, 98 %
Diisopropylazodicarboxylat (DIAD)	Fa. Alfa Aesar, ≥ 94 %
1,3-Dimethoxybenzol	Fa. Alfa Aesar, ≥ 98 %
4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridin (DMAP)	Fa. Fluka, ≥ 99 %
Diphenylcarbonat	Fa. Alfa Aesar, 99 %
Essigsäure	Fa. Grüssing, 99.5 %
Ethylendiamin	Fa. Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 %
2-Ethylhexan-1-ol	Fa. ABCR, 99.6 %
4-Formylphenylboronsäure	Fa. ABCR, 97 %
D-(+)-Glucose	Fa. ABCR, 99 %
5-Hexen-1-ol	Fa. Alfa Aesar, 98 %
2-Hydroxy-4-nitroanilin	Fa. Alfa Aesar, 96 %
3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäure	Fa. ABCR, 97 %

Chemikalie	Bezugsquelle
4-Hydroxyphenylboronsäure	Fa. ABCR
4-Iodbenzoesäure	Fa. Fluka, 98 %
5-Iodisophthalsäure	Laborbestand
4-Iod-2-methylanilin	Fa. ABCR, 98 %
Kaliumhydroxid	Fa. Grüssing, 85 %
Kaliumiodid	Fa. Alfa Aesar, ≥ 99 %
Kupfer(I)chlorid	Fa. Aldrich, 97 %
Kupfer(I)iodid	Fa. Merck, 98 %
Lithiumaluminiumhydrid	Fa. Acros Organics, 95 %
4-(Methoxycarbonyl)phenylboronsäure	Fa. ABCR; 97 %
4-Methylphenylboronsäure	Fa. ABCR, ≥ 98 %
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon (NMP)	Fa. Alfa Aesar, ≥ 99 %
2-Methylthiophen	Fa. Sigma-Aldrich, 98 %
Natriumcarbonat	Fa. Grüssing, 99.5 %
Natriumchlorid	Fa. Grüssing, 99.5 %
Natriumhydrogencarbonat	Fa. Grüssing, 99 %
Natriumhydroxid	Fa. Grüssing, 98 %
Natriumnitrit	Fa. Merck, reinst
Natriumthiosulfat	Fa. Grüssing, 97 %
4-Nitrobenzoesäure	Fa. ABCR, 99 %
Octafluorocyclopenten	Fa. ABCR, 98 %
<i>n</i> -Octylamin	Fa. Alfa Aesar, 99 %
Orthoameisensäuretrimethylester	Fa. Alfa Aesar, 99 %
Oxon [®]	Fa. Fluka, > 4.7 % aktiver Sauerstoff
Pentanoylchlorid	Fa. VWR, 98 %
4-Pentin-1-ol	Fa. ABCR, 97 %
Phenol	Laborbestand
Propiolsäure	Fa. Alfa Aesar, ≥ 95 %
1-Pyrenmethanol	Fa. ABCR, 98 %
Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat (PPTS)	Fa. Alfa Aesar, ≥ 98 %
Salzsäure	Fa. Grüssing, 37 %ig
Schwefelsäure	Fa. Grüssing, 95-97 %
Tetrafluorborsäure (50 %ig in Wasser)	Fa. Alfa Aesar
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	Fa. ABCR, 99 %
Tetramethylethylendiamin (TMEDA)	Fa. Merck, ≥ 99.5 %
Thionylchlorid	Fa. Merck, ≥ 99 %
Trichlortris(tetrahydrofuran)titan(III)	Fa. ABCR, 85 %
Trimethylsilylacetylen (TMSA)	Fa. ABCR, 98 %

Chemikalie	Bezugsquelle
Triphenylmethan	Fa. Acros Organics, $\geq 99\%$
Triphenylphosphin	Fa. ABCR, $\geq 98.5\%$
Zinkstaub	Laborbestand
Zinn(II)chlorid-Dihydrat	Fa. Alfa Aesar, 98%

3,5-Diformylphenylboronsäure (**57**) wurde von Laura Bonaventura zur Verfügung gestellt und 5-Amino-*N,N*-bis[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]isophthalamid (**83**) wurde von Katharina Holz zur Verfügung gestellt.

10.3 Verwendete Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel wurden, mit Ausnahme von Cyclohexan, 1,2-Dichlorethan, *N,N*-Dimethylformamid und Petrolether, vor der Verwendung durch Destillation gereinigt und gegebenenfalls unter Verwendung des angegebenen Trockenmittels getrocknet:

Lösungsmittel	Trockenmittel/Indikator	Bezugsquelle
Aceton		Fa. Biesterfeld, techn.
Benzol		Fa. Merck
Chloroform		Fa. Biesterfeld, reinst
Cyclohexan		Fa. Sigma-Aldrich, $\geq 99.7\%$
1,2-Dichlorethan		Fa. Alfa Aesar, $\geq 99\%$
Dichlormethan	Calciumhydrid	Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylether	Natrium/Benzophenon	Fa. Biesterfeld, reinst
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	wasserfrei vom Hersteller	Fa. Sigma-Aldrich, 99.8%
Ethanol		Fa. Walter-CMP, 99%
Ethylacetat		Fa. Biesterfeld, techn.
<i>n</i> -Hexan		Fa. Sigma-Aldrich, reinst
Methanol		Fa. Biesterfeld, techn.
Petrolether (30/60)		Fa. Biesterfeld, techn.
Pyridin		Fa. VWR, reinst
Tetrachlormethan		Fa. VWR, reinst
Tetrahydrofuran (THF)	Lithiumaluminiumhydrid/ Triphenylmethan	Fa. Merck, reinst
Toluol		Fa. Biesterfeld, reinst
Triethylamin	Kaliumhydroxid	Fa. Sigma-Aldrich, 99%

Säurefreie Lösungsmittel wurden durch Filtration über basisches Aluminiumoxid erhalten.

10.4 Verwendete Adsorbentien zur Chromatographie und Trockenmittel

Adsorbenz bzw. Trockenmittel	Bezugsquelle
Aktivkohle	Laborbestand
basisches Aluminiumoxid	Fa. Macherey-Nagel
Calciumhydrid	Fa. Sigma-Aldrich
DC-Aluminiumfolien, Kieselgel 60 F ₂₅₄	Fa. Merck
Kieselgel, Korngröße 0.04-0.063	Fa. Macherey-Nagel
Magnesiumsulfat	Fa. Grüssing, 99 %
Natrium	Fa. Merck, reinst

11 Synthesen

11.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur symmetrischen Azokupplung (AAV1)

Eine Mischung aus Kupfer(I)chlorid (10.0 mmol) in Pyridin (10 mL) wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Zu der grünen Lösung wurde das jeweilige Anilin (1.5 Äquiv.) zugefügt und für 18 h Druckluft durch die Lösung geleitet. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) und wässr. Salzsäure (1 M, 25 mL) aufgenommen, die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit demin. Wasser (1 x 25 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt, wenn nicht anders angegeben, aus Ethanol umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur doppelten Suzuki-Kupplung (AAV2)

In einer Mischung aus *N,N*-Dimethylformamid (10 mL), Toluol (7.5 mL) und demin. Wasser (12.5 mL) wurden das entsprechende Azobenzol (1.00 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol%), Boronsäure (4 Äquiv.) und Natriumhydrogencarbonat (6 Äquiv.) für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit Ethylacetat (3 x 25 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur einfachen Suzuki-Kupplung (AAV3)

In einer Mischung aus *N,N*-Dimethylformamid (10 mL), Toluol (5 mL) und demin. Wasser (10 mL) wurden das entsprechende Azobenzol (1.00 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol%), Boronsäure (1.0-1.5 Äquiv.) und Natriumhydrogencarbonat (1.5 Äquiv.) für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden demin. Wasser (25 mL) und Dichlormethan (25 mL) zugegeben, die Phasen getrennt und die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Nitrosoverbindungen (AAV4)^[57]

Das entsprechende Anilin (50.0 mmol) wurde in Dichlormethan (150 mL) gelöst. Anschließend wurde Oxon[®] (2 Äquiv.), gelöst in demin. Wasser (550 mL), hinzugegeben. Es wurde bei Raumtemp. gerührt und der Fortschritt der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie überprüft (Reaktionszeit 1-24 h). Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

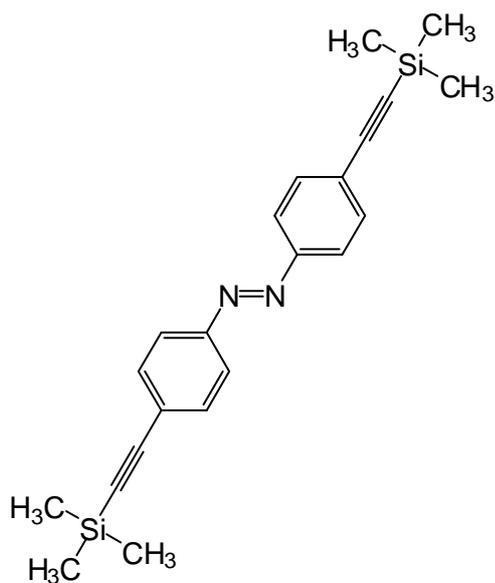
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur unsymmetrischen Azokupplung (AAV5)

Die Aminkomponente (1.00 mmol) wurde in konz. Essigsäure (25 mL) vorgelegt. Nach Zufügen der Nitrosokomponente (1.2-2 Äquiv.) wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und anschließend mit Ethylacetat (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

11.2 Azobenzolsynthesen

11.2.1 Symmetrische Azobenzole (5-19)

4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)azobenzol (5)



Nach einer Literaturvorschrift^[44] wurde unter Stickstoffatmosphäre 4,4'-Diodazobenzol (**4a**) (4.00 g, 9.22 mmol) in Triethylamin (30 mL) und wasserfreiem THF (30 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) (500 mg, 712 μ mol, 7 mol%), Kupfer(I)iodid (136 mg, 712 μ mol, 7 mol%) und Trimethylsilylacetylen (TMSA) (3.26 mL, 23.0 mmol) wurde für 3 h auf 40 °C erwärmt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (25 mL) gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen, mit demin.

Wasser (50 mL) gewaschen und die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch

(Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 9:1, $R_f = 0.49$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangeroter Feststoff erhalten.

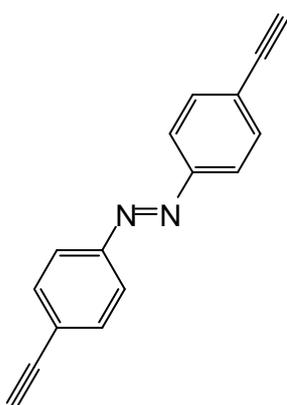
Ausbeute: 3.16 g (8.45 mmol, 92 %) (Lit.^[44]: 64 %).

Schmp.: 154 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.86$ (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-2,2', *H*-6,6'), 7.60 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-3,3', *H*-5,5'), 0.28 (s, 18 H, 2 Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.9$ (s, C-1,1'), 132.8 (d, C-3,3', C-5,5'), 126.1 (s, C-4,4'), 122.9 (d, C-2,2', C-6,6'), 104.6 (s, 2 Ar-C≡C), 97.3 (s, 2 Ar-C≡C), 0.01 (q, 2 Si(CH₃)₃) ppm.

4,4'-Diethynylazobenzol (7)



Nach einer Literaturvorschrift^[44] wurden 4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)-azobenzol (**5**) (2.00 g, 5.35 mmol) und Natriumhydroxid (2.00 g, 50.0 mmol) in Ethanol (100 mL) für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (100 mL) wurde die Mischung mit *n*-Hexan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Dichlormethan, 2:1, $R_f = 0.50$) gereinigt. Das Produkt wurde als rotbrauner

Feststoff erhalten.

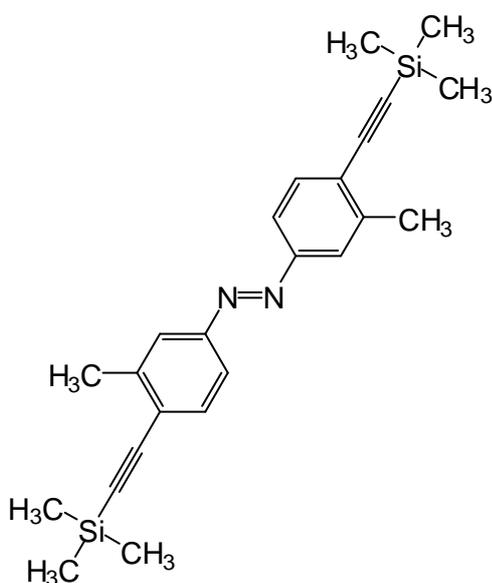
Ausbeute: 694 mg (3.02 mmol, 56 %) (Lit.^[44]: 85 %).

Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.88$ (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-2,2', *H*-6,6'), 7.63 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-3,3', *H*-5,5'), 3.25 (s, 2 H, 2 C≡CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 138.4$ (s, C-4,4'), 133.0 (d, C-3,3', C-5,5'), 124.4 (s, C-1,1'), 123.1 (d, C-2,2', C-6,6'), 83.2 (d, 2 C≡CH), 79.8 (s, 2 C≡CH) ppm.

4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (6)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4,4'-Diod-3,3'-dimethylazobenzol (**4b**) (4.00 g, 8.66 mmol) in Triethylamin (30 mL) und wasserfreiem THF (30 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von Kupfer(I)iodid (115 mg, 606 μmol , 7 mol%), Trimethylsilylacetylen (3.08 mL, 21.7 mmol) und *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)-palladium(II) (426 mg, 606 μmol , 7 mol%) wurde für 3 h auf 40 °C erwärmt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und mit demin. Wasser (50 mL) gewaschen. Die org.

Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 9:1, $R_f = 0.33$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangeroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.09 g (7.68 mmol, 89 %).

Schmp.: 112 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (s, 2 H, *H*-2,2'), 7.68 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, *H*-6,6'), 7.56 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, *H*-5,5'), 2.52 (s, 6 H, 2 CH_3), 0.29 (s, 18 H, 2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

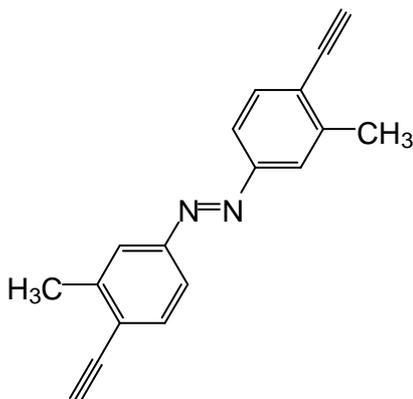
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.0$ (s, *C*-1,1'), 141.8 (s, *C*-3,3'), 133.0 (d, *C*-5,5'), 125.8 (s, *C*-4,4'), 123.7 (d, *C*-2,2'), 120.4 (d, *C*-6,6'), 103.8 (s, 2 Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$), 101.5 (s, 2 Ar- $\text{C}\equiv\text{C}$), 20.8 (q, $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$), -0.03 (q, 2 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 402 (33) $[\text{M}]^+$, 187 (100) $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Si}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 403 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958, 2153, 1248, 834, 760$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2$ (402.7), ber. C 71.58; H 7.51; N 6.96; $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ber. C 68.52; H 7.67; N 6.66; gef. C 68.25; H 7.51; N 6.53 %.

4,4'-Diethinyl-3,3'-dimethylazobenzol (8)

4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (**6**) (2.00 g, 4.98 mmol) und Natriumhydroxid (2.00 g, 50.0 mmol) wurden in Ethanol (100 mL) für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) versetzt und mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel,

Petrolether/Dichlormethan, 2:1, $R_f = 0.77$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangeroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 664 mg (2.57 mmol, 52 %).

Schmp.: 135 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.69$ (s, 2 H, $H-2,2'$), 7.63 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $H-6,6'$), 7.53 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $H-5,5'$), 3.37 (s, 2 H, 2 $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.48 (s, 6 H, 2 CH_3) ppm.

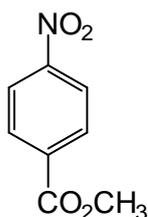
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.1$ (s, $\text{C}-1,1'$), 140.9 (s, $\text{C}-3,3'$), 132.3 (d, $\text{C}-5,5'$), 123.8 (s, $\text{C}-4,4'$), 122.7 (d, $\text{C}-2,2'$), 119.3 (d, $\text{C}-6,6'$), 82.4 (d, 2 $\text{C}\equiv\text{CH}$), 81.2 (s, 2 $\text{C}\equiv\text{CH}$), 19.7 (q, $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (42) $[\text{M}]^{+*}$, 115 (100) $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 259 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3282, 2163, 891, 838, 652, 612$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (258.3), ber. C 83.69; H 5.46; N 10.84; $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, ber. C 81.81; H 5.59; N 10.60; gef. C 81.98; H 5.60; N 10.66 %.

4-Nitrobenzoesäuremethylester (10)

In Methanol (200 mL) wurde 4-Nitrobenzoesäure (**9**) (10.0 g, 59.9 mmol) gelöst. Die Lösung wurde mit konz. Schwefelsäure (10.0 mL) versetzt und für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in Ethylacetat (100 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde mit 5 %iger wässr. Natriumcarbonat-Lösung (3x je 50 mL) und demin. Wasser

(50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

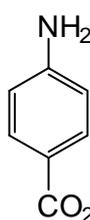
Ausbeute: 10.5 g (58.0 mmol, 97 %).

Schmp.: 95 °C (Lit.^[114]: 96 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (d, ³J = 9.1 Hz, 2 H, H-3,5), 8.21 (d, ³J = 9.1 Hz, 2 H, H-2,6), 3.99 (s, 3 H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.2 (s, CO₂CH₃), 150.6 (s, C-4), 135.5 (s, C-1), 130.7 (d, C-2,6), 123.6 (d, C-3,5), 52.8 (q, CO₂CH₃) ppm.

4-Aminobenzoessäuremethylester (11)



In Analogie zu einer Literaturvorschrift^[41] wurden 4-Nitrobenzoessäure (**10**) (5.00 g, 27.6 mmol) und Zinn(II)chlorid-Dihydrat (31.2 g, 138 mmol) in Ethanol (25 mL) unter Stickstoffatmosphäre für 30 min auf 70 °C erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wurde auf Eis gegeben und mit ges. wässr. Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Die Mischung wurde mit Ethylacetat (3 x je 100 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde mit Aktivkohle versetzt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde als hellbeiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.47 g (22.9 mmol, 83 %) (Lit.^[41]: 97 %*).

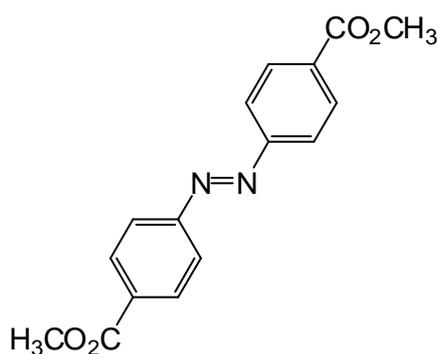
*Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf den Ethylester und nicht den Methylester.

Schmp.: 113 °C (Lit.^[115]: 112-113 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-2,6), 6.62 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-3,5), 4.07 (s, 2 H, NH₂), 3.85 (s, 3 H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.2 (s, CO₂CH₃), 150.9 (s, C-4), 131.6 (d, C-2,6), 119.7 (s, C-1), 113.8 (d, C-3,5), 51.6 (q, CO₂CH₃) ppm.

4,4'-Bis(methoxycarbonyl)azobenzol (12)



Nach AAV1 aus 4-Aminobenzoessäuremethylester (**11**) (20.0 g, 132 mmol). Das Produkt wurde als orangebrauner Feststoff erhalten.

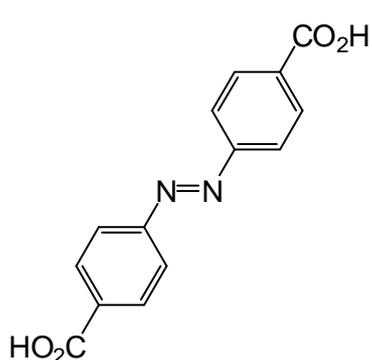
Ausbeute: 3.54 g (11.9 mmol, 18 %).

Schmp.: 234 °C (Lit.^[116]: 230-232 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.21 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, $H-3,3'$, $H-5,5'$), 7.99 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, $H-2,2'$, $H-6,6'$), 3.97 (s, 3 H, 2 CO_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 166.4 (s, 2 CO_2CH_3), 155.0 (s, C-1,1'), 132.5 (s, C-4,4'), 130.7 (d, C-3,3', C-5,5'), 122.9 (d, C-2,2', C-6,6'), 52.4 (q, 2 CO_2CH_3) ppm.

4,4'-Bis(hydroxycarbonyl)azobenzol (13)



Variante a^[42]:

In demin. Wasser (225 mL) wurden 4-Nitrobenzoesäure (**9**) (15.0 g, 90.0 mmol) und Natriumhydroxid (50.0 g, 1.25 mol) auf 70 °C erhitzt. Eine 70 °C warme Lösung von D-(+)-Glucose (100 g, 560 mmol) in demin. Wasser (150 mL) wurde vorsichtig bei 70 °C zugegeben. Anschließend wurde für 5 h Druckluft durch die Lösung geleitet. Der entstandene Feststoff

wurde abfiltriert, in demin. Wasser (20 mL) gelöst und die Lösung mit konz. Essigsäure (25 mL) angesäuert. Der dabei entstandene Feststoff wurde erneut abfiltriert, mit demin. Wasser (300 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als orangebrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.96 g (36.9 mmol, 82 %) (Lit.^[42]: 76 %).

Variante b:

In demin. Wasser (50 mL) und Methanol (50 mL) wurden 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)azobenzol (**12**) (750 mg, 2.51 mmol) und Natriumhydroxid (2.02 g, 50.5 mmol) für 20 h auf 75 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Feststoff abfiltriert und mit wenig demin. Wasser gewaschen. Das Produkt wurde als orangebrauner Feststoff erhalten.

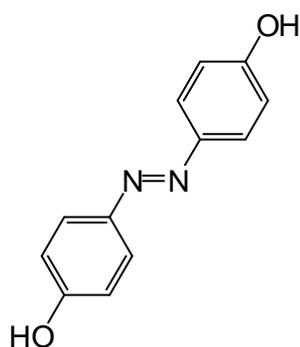
Ausbeute: 535 mg (1.98 mmol, 79 %).

Schmp.: >300 °C (Lit.^[117]: >300 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): δ = 7.95 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, $H-3,3'$, $H-5,5'$), 7.80 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, $H-2,2'$, $H-6,6'$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O): δ = 174.7 (s, 2 CO_2H), 153.5 (s, C-1,1'), 139.2 (s, C-4,4'), 129.9 (d, C-3,3', C-5,5'), 122.3 (d, C-2,2', C-6,6') ppm.

4,4'-Dihydroxyazobenzol (16)



Nach einer Literaturvorschrift^[45] wurde 4-Aminophenol (**14**) (15.0 g, 137 mmol) in demin. Wasser (120 mL) und konz. Salzsäure (30 mL) suspendiert. Bei 0 °C wurde langsam eine Lösung aus Natriumnitrit (10.4 g, 151 mmol) in demin. Wasser (60 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 min bei 0 °C gerührt und anschließend langsam mit einer Lösung aus Natriumhydroxid (22.1 g, 555 mmol) und Phenol (**15**) (12.9 g, 137 mmol) in demin. Wasser (120 mL) versetzt. Nachdem für 20 min bei Raumtemp. gerührt wurde, wurde die Reaktionslösung in salzsaures Wasser (~pH 3, 2.10 L) gegeben. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen bis das Filtrat farblos war und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

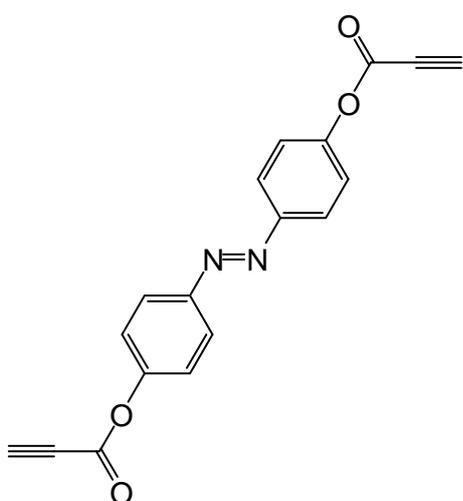
Ausbeute: 21.1 g (98.8 mmol, 72 %) (Lit.^[45]: 56 %).

Schmp.: 216 °C (Lit.^[45]: 218 °C).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.80 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H, H-2,2', H-6,6'), 7.00 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H, H-3,3', H-5,5') ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 161.0 (s, C-4,4'), 147.1 (s, C-1,1'), 125.2 (d, C-2,2', C-6,6'), 116.7 (d, C-3,3', C-5,5') ppm.

4,4'-Bis(propinoyloxy)azobenzol (19)



In Aceton (25 mL) wurden 4,4'-Dihydroxyazobenzol (**16**) (2.57 g, 12.0 mmol), Propiolsäure (**18**) (1.68 g, 24.0 mmol) und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) (100 mg, 819 μmol) gelöst. Zu der Reaktionsmischung wurde *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (2.40 g, 11.7 mmol), gelöst in Aceton (5 mL), tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde für 15 min bei Raumtemp. gerührt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, *R_f* = 0.64) gereinigt. Das Produkt wurde als orangegelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 160 mg (503 μmol , 4 %).

Schmp.: 224 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.99 (d, 3J = 9.2 Hz, 4 H, *H*-3,3', *H*-5,5'), 7.34 (d, 3J = 9.2 Hz, 4 H, *H*-2,2', *H*-6,6'), 3.22 (s, 2 H, 2 $\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 152.3 (s, *C*-4,4'), 151.0 (s, *C*-1,1'), 150.9 (s, 2 $\text{C}=\text{O}$), 124.7 (d, *C*-3,3', *C*-5,5'), 122.5 (d, *C*-2,2', *C*-6,6'), 77.6 (d, 2 $\text{C}\equiv\text{CH}$), 74.3 (s, 2 $\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

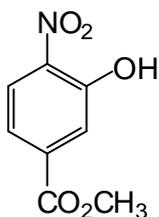
MS (EI, 70 eV): m/z = 318 $[\text{M}]^+$, 173 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 145 $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3278, 2363, 2124, 1724, 1492, 1199, 1104, 738, 543 cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$: 318.0640 gef.: 318.0631.

11.2.2 Symmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle (21-40)

3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäuremethylester (21)



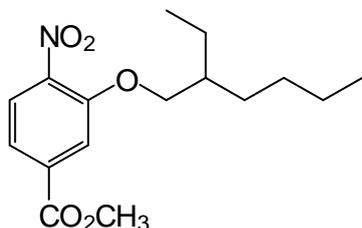
Nach einer Literaturvorschrift^[118] wurde 3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäure (**20**) (5.00 g, 27.3 mmol) in Methanol (200 mL) gelöst, mit konz. Schwefelsäure (5.00 mL) versetzt und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Ethylacetat (100 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit wässr. Natriumcarbonat-Lösung (5 %ig, 3 x je 50 mL) und demin. Wasser (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.36 g (27.2 mmol, 99 %) (Lit.^[118]: 99 %).

Schmp.: 90 °C (Lit.^[118]: 89.5-90.5 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ = 11.46 (br. s, 1 H, *OH*), 7.95 (d, 3J = 9.2 Hz, 1 H, *H*-5), 7.67 (s, 1 H, *H*-2), 7.48 (d, 3J = 9.2 Hz, 1 H, *H*-6), 3.88 (s, 3 H, CO_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ = 165.2 (s, CO_2CH_3), 151.8 (s, *C*-3), 140.6 (s, *C*-4), 135.0 (s, *C*-1), 126.0 (d, *C*-5), 119.9 (d, *C*-2, *C*-6), 53.2 (q, CO_2CH_3) ppm.

3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrobenzoesäuremethylester (22)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäuremethylester (**21**) (5.38 g, 27.3 mmol), 2-Ethylhexan-1-ol (6.42 mL, 41.0 mmol) und Triphenylphosphin (9.30 g, 35.5 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (6.97 mL, 35.5 mmol) in wasserfreiem THF (25 mL) zugegeben. Die Reaktions-

mischung wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt und mit demin. Wasser (50 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Diethylether (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 50 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.66$) gereinigt. Das Produkt wurde als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.33 g (26.9 mmol, 99 %).

Schmp.: 33 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.81$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.74 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, *H*-2), 7.66 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, *H*-6), 4.05 (m_c, 2 H, OCH₂CH), 3.97 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1.79 (sept, 1 H, OCH₂CH), 1.55-1.41 (m, 4 H, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.32 (m_c, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.93 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH₂CH₃), 0.91 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

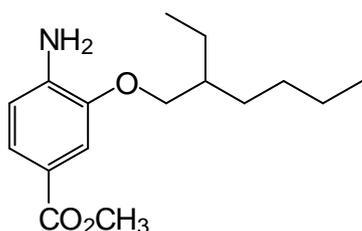
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 165.4$ (s, CO₂CH₃), 152.2 (s, C-1), 142.6 (s, C-4), 134.8 (s, C-3), 125.2 (d, C-5), 121.0 (d, C-6), 115.4 (d, C-2), 72.2 (t, OCH₂CH), 52.8 (q, CO₂CH₃), 39.3 (d, OCH₂CH), 30.3 (t, CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.0 (t, CH₂CH₂CH₂CH₃), 23.7 (t, CH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₂CH₃), 14.0 (q, CH₂CH₂CH₂CH₃), 11.1 (q, CH₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 309 (6) [M]⁺, 197 (100) [M-C₈H₁₆]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 310 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955, 2929, 1728, 1524, 1438, 1293, 1237, 1016, 842, 744$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₆H₂₃NO₅ (309.4), ber. C 62.12; H 7.49; N 4.53; gef. C 62.53; H 7.91; N 4.60 %.

4-Amino-3-(2-ethylhexyloxy)benzoesäuremethylester (23)

In Ethanol (50 mL) wurden 3-(2-Ethylhexyloxy)-4-nitrobenzoesäuremethylester (**22**) (5.00 g, 16.2 mmol) und Zinn(II)chlorid-Dihydrat (18.3 g, 81.0 mmol) für 1 h auf 70 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, auf Eis gegeben und mit konz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert.

Anschließend wurde mit Dichlormethan (3 x je 100 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.02 g (10.8 mmol, 67 %).

Schmp.: 51 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz 1 H, H-6), 7.44 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-2), 6.66 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-5), 3.94 (m_c, 2 H, OCH₂CH), 3.86 (s, 3 H, CO₂CH₃), 1.77 (sept, 1 H, OCH₂CH), 1.55-1.40 (m, 4 H, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.33 (m_c, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.94 (t, ³J = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 0.91 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

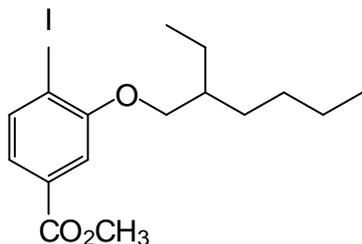
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.4 (s, CO₂CH₃), 145.7 (s, C-1), 141.3 (s, C-3), 123.8 (d, C-6), 119.5 (s, C-4), 113.0 (d, C-2), 112.0 (d, C-5), 70.8 (t, OCH₂CH), 51.6 (q, CO₂CH₃), 39.4 (d, OCH₂CH), 30.7 (t, CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.1 (t, CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.1 (t, CH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₂CH₃), 14.0 (q, CH₂CH₂CH₂CH₃), 11.2 (q, CH₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 279 (16) [M]⁺, 167 (100) [M-C₈H₁₆]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 280 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3459, 3339, 2963, 2925, 2875, 2861, 1683, 1439, 1264, 1108, 765 cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₆H₂₅NO₃ (279.4), ber. C 68.79; H 9.02; N 5.01; gef. C 68.81; H 9.38; N 5.05 %.

3-(2-Ethylhexyloxy)-4-iodbenzoesäuremethylester (24)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-Amino-3-(2-ethylhexyloxy)benzoesäuremethylester (**23**) (2.50 g, 8.96 mmol) in Aceton (10 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit einer Mischung aus konz. Salzsäure (4.30 mL) und demin. Wasser (25 mL) versetzt. Anschließend wurde Natriumnitrit (1.24 g, 17.9 mmol), gelöst in demin. Wasser (10 mL), langsam

zugetropft, wobei die Temp. bei 0-5 °C gehalten wurde. Nach 2 h Rühren bei 0 °C wurde Kaliumiodid (2.97 g, 17.9 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde nach 30 min auf 80 °C erwärmt und weitere 15 min bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden ges. wässr. Natriumthiosulfat-Lösung (30 mL) und Dichlormethan (30 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.69$) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 2.55 g (6.54 mmol, 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.41 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, *H*-2), 7.34 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, *H*-6), 3.96 (d, $^3J = 5.3$ Hz, 2 H, OCH_2CH), 3.91 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1.79 (sept, 1 H, OCH_2CH), 1.62-1.42 (m, 4 H, CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.34 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.95 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 0.92 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

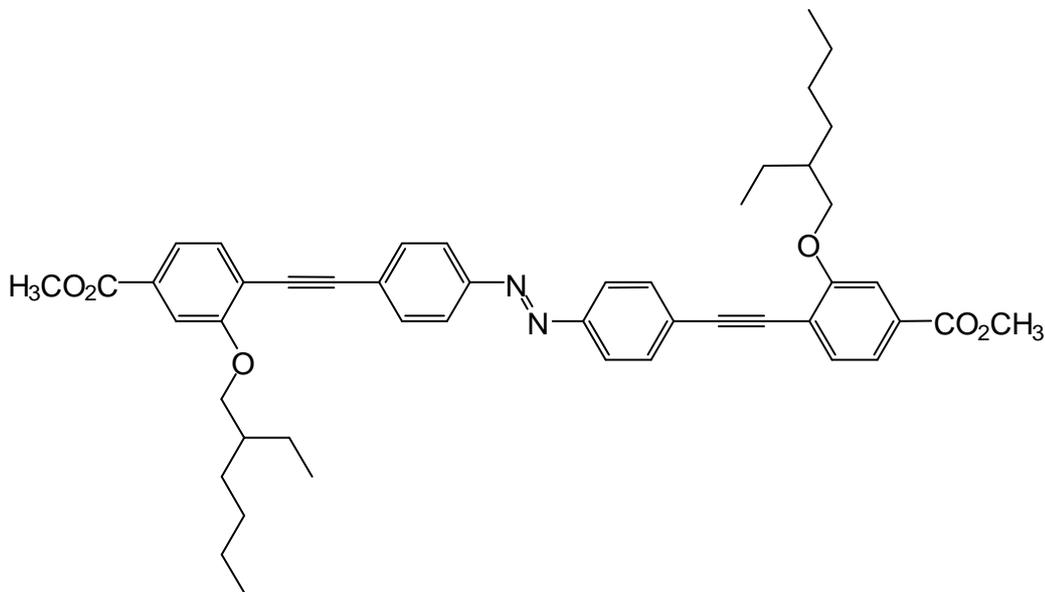
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.7$ (s, CO_2CH_3), 157.9 (s, *C*-1), 139.4 (d, *C*-5), 131.5 (s, *C*-3), 119.5 (s, *C*-4), 123.0 (d, *C*-6), 112.0 (d, *C*-2), 71.6 (t, OCH_2CH), 52.3 (q, CO_2CH_3), 39.4 (d, OCH_2CH), 30.6 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.0 (t, CH_2CH_3), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 (q, CH_2CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390 (28) $[\text{M}]^+$, 278 (100) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{16}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 391 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2955, 2927, 2859, 1721, 1435, 1411, 1286, 1230, 1104, 1015, 756$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{IO}_3$ (390.3), ber. C 49.24; H 5.94; N 0.00; $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{IO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Aceton}$, ber. C 50.31; H 6.25; N 0.00; gef. C 50.39; H 6.36; N 0.09 %.

4,4'-Bis[2-(2-ethylhexyloxy)-4-(methoxycarbonyl)phenylethynyl]azobenzol (25)


Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4,4'-Diethynylazobenzol (**7**) (500 mg, 2.18 mmol) in Triethylamin (5 mL) und wasserfreiem THF (5 mL) vorgelegt. Anschließend wurden Kupfer(I)iodid (29.1 mg, 153 μ mol, 7 mol%), *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) (107 mg, 153 μ mol, 7 mol%) und 3-(2-Ethylhexyloxy)-4-iodbenzoesäuremethylester (**24**) (2.13 g, 5.45 mmol, 2.5 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 3 h auf 40 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Feststoff abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und mit demin. Wasser (25 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.62$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 731 mg (969 μ mol, 45 %).

Schmp.: 130 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.93$ (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, $H-2,2'$, $H-6,6'$), 7.67 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, $H-3,3'$, $H-5,5'$), 7.62 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, $H-6'',6'''$), 7.57 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, $H-2'',2'''$), 7.55 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, $H-5'',5'''$), 4.02 (m_c, 4 H, 2 OCH_2CH), 3.94 (s, 3 H, 2 CO_2CH_3), 1.86 (sept, 2 H, 2 OCH_2CH), 1.66-1.45 (m, 8 H, 2 CH_2CH_3 , 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.36 (m_c, 8 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.00 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 6 H, 2 CH_2CH_3), 0.90 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

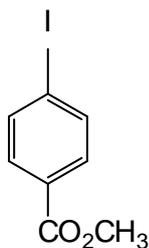
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.6 (s, 2 CO₂CH₃), 159.9 (s, C-2'',2'''), 152.0 (s, C-1,1'), 132.9 (d, C-5'',5'''), 132.5 (d, C-3,3', C-5,5'), 131.2 (s, C-1'',1'''), 126.3 (s, C-4,4'), 123.1 (d, C-2,2', C-6,6'), 121.5 (d, C-6'',6'''), 117.3 (s, C-4'',4'''), 112.3 (C-3'',3'''), 95.8 (s, 2 Azo-C≡C), 88.3 (s, 2 Azo-C≡C), 71.4 (t, 2 OCH₂CH), 52.3 (q, 2 CO₂CH₃), 39.6 (d, 2 OCH₂CH), 30.8 (t, 2 CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.2 (t, 2 CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.1 (t, 2 CH₂CH₃), 23.1 (t, 2 CH₂CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q, 2 CH₂CH₂CH₂CH₃), 11.3 (q, 2 CH₂CH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 755 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952, 2920, 1719, 1436, 1419, 1286, 1226, 1096, 843, 763 cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₄₈H₅₄N₂O₆ (754.9), ber. C 76.36; H 7.21; N 3.71; C₄₈H₅₄N₂O₆•2H₂O, ber. C 72.89; H 7.39; N 3.54; gef. C 72.81; H 7.26; N 3.50 %.

4-Iodbenzoesäuremethylester (27)



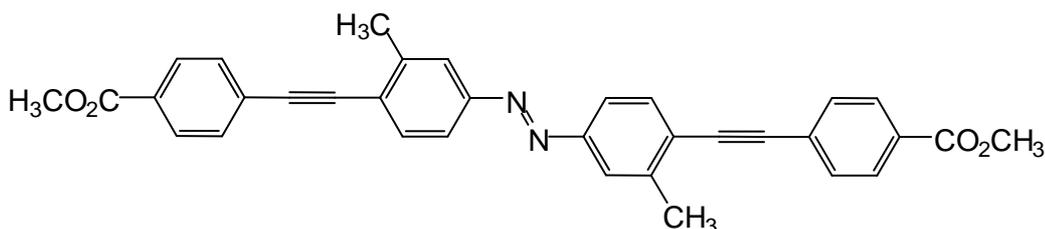
In Methanol (200 mL) wurde 4-Iodbenzoesäure (**26**) (5.00 g, 20.2 mmol) gelöst, mit konz. Schwefelsäure (5 mL) versetzt und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in Ethylacetat (200 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde mit wässr. Natriumcarbonat-Lösung (5 %ig, 3 x je 50 mL) und demin. Wasser (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.60 g (17.6 mmol, 87 %).

Schmp.: 115 °C (Lit.^[119]: 112-114 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-3,5), 7.23 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-2,6), 3.92 (s, 3 H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 166.5 (s, CO₂CH₃), 137.7 (d, C-3,5), 131.0 (d, C-2,6), 129.6 (s, C-4), 100.7 (s, C-1), 52.3 (q, CO₂CH₃) ppm.

4,4'-Bis[4-(methoxycarbonyl)phenylethynyl]-3,3'-dimethylazobenzol (28)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-Iodbenzoesäuremethylester (**27**) (1.14 g, 4.34 mmol) in Triethylamin (10 mL) und wasserfreiem THF (10 mL) vorgelegt. Anschließend wurden *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) (85.7 mg, 122 μ mol, 5.6 mol%), Kupfer(I)iodid (23.3 mg, 122 μ mol, 5.6 mol%) und 4,4'-Diethynyl-3,3'-dimethylazobenzol (**8**) (560 mg, 2.17 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 3 h auf 40 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 495 mg (941 μ mol, 43 %).

Schmp.: 246 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.05 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, $H\text{-}2'',2''', H\text{-}6'',6'''$), 7.83 (s, 2 H, $H\text{-}2,2'$), 7.77 (d, 3J = 7.9 Hz, 2 H, $H\text{-}6,6'$), 7.66 (d, 3J = 7.9 Hz, 2 H, $H\text{-}5,5'$), 7.62 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, $H\text{-}3'',3''', H\text{-}5'',5'''$), 3.95 (s, 6 H, 2 CO_2CH_3), 2.63 (s, 6 H, 2 CH_3) ppm.

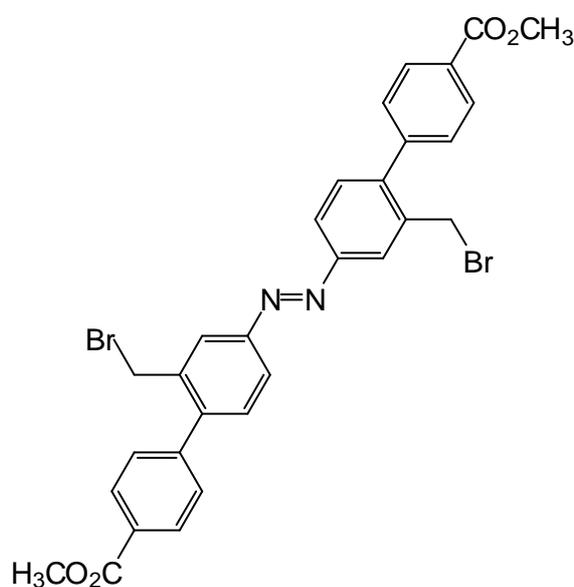
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 176.8 (s, 2 CO_2CH_3), 157.7 (s, C-1,1'), 141.6 (s, C-3,3'), 132.9 (d, C-5,5'), 131.5 (d, C-2'',2''', C-6'',6'''), 129.6 (d, C-3'',3''', C-5'',5'''), 129.1 (s, C-1'',1'''), 128.2 (s, C-4'',4'''), 125.3 (s, C-4,4'), 123.9 (d, C-2,2'), 120.5 (d, C-6,6'), 99.7 (s, 2 Azo-C \equiv C), 97.4 (s, 2 Azo-C \equiv C), 52.3 (q, 2 CO_2CH_3), 20.9 (q, $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 526 (87) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 249 (100) $[\text{M-C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 527 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953, 1723, 1434, 1271, 1106, 833, 763, 690 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (526.6), ber. C 77.55; H 4.98; N 5.32; $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{NEt}_3$, ber. C 77.26; H 5.43; N 5.71; gef. C 77.56; H 4.95; N 6.10 %.

2,2'-Bis(brommethyl)-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäuremethylester (30)


Unter Stickstoffatmosphäre wurden wie in der Literatur beschrieben^[40] 2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäuremethylester (**29**) (2.00 g, 5.28 mmol), *N*-Bromsuccinimid (NBS) (2.72 g, 15.3 mmol) und Dibenzoylperoxid (DBPO) (12.8 mg, 52.8 μ mol) in Tetrachlormethan (60 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend wurde das entstandene Succinimid aus der heißen Lösung abfiltriert und mit Tetrachlormethan gewaschen. Die org. Phase wurde mit demin.

Wasser (50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Dichlormethan, 1:1, $R_f = 0.44$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 589 mg (926 μ mol, 18 %).

Schmp.: 225 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.17$ (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-3'',3''', *H*-5'',5'''), 8.15 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H, *H*-3,3'), 7.96 (d, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H, *H*-5,5'), 7.59 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-2'',2''', *H*-6'',6'''), 7.44 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, *H*-6,6'), 4.51 (s, 4 H, 2 CH₂Br), 3.97 (s, 6 H, 2 CO₂CH₃) ppm.

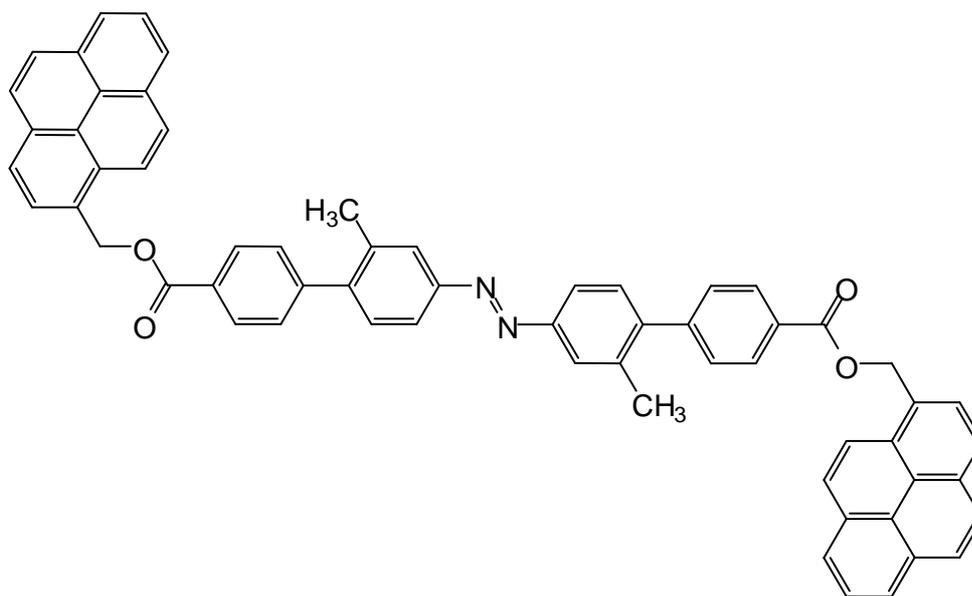
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.8$ (s, 2 CO₂CH₃), 152.3 (s, C-4,4'), 144.1 (s, C-1'',1'''), 143.7 (s, C-1,1'), 136.4 (s, C-2,2'), 131.3 (d, C-6,6'), 129.8 (d, C-2'',2''', C-6'',6'''), 129.1 (s, C-4'',4'''), 129.0 (d, C-3'',3''', C-5'',5'''), 125.9 (d, C-3,3'), 122.8 (d, C-5,5'), 52.3 (q, 2 CO₂CH₃), 31.1 (t, 2 CH₂Br) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 636 (6) [M]⁺, 165 (100) [M-C₁₇H₁₅N₂O₄Br]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 637 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1721, 1430, 1269, 1102, 832, 777, 747, 708, 564$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₀H₂₄Br₂N₂O₄ (636.3), ber. C 56.62; H 3.80; N 4.40; C₃₀H₂₄Br₂N₂O₄•H₂O, ber. C 55.07; H 4.00; N 4.28; gef. C 55.53; H 3.79; N 4.29 %.

2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4''''-dicarbonsäure-(1-pyrenylmethyl)ester (32)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden wie in der Literatur beschrieben^[50] 2,2'-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl-4'',4''''-dicarbonsäure (**31**) (100 mg, 222 μmol) und 1-Pyrenmethanol (103 mg, 444 μmol) in wasserfreiem Dichlormethan (20 mL) vorgelegt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) (ca. 1 mg) wurde *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (101 mg, 488 μmol , 2.2 Äquiv.) zugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Dicyclohexylharnstoff wurde abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.61$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangegelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 14.7 mg (16.7 μmol , 8 %).

Schmp.: 264 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.43$ (d, $^3J = 9.4$ Hz, 2 H, Pyren-*H*-2,2'), 8.25-8.20 (m, 6 H, Pyren-*H*-3,3', Pyren-*H*-4,4', Pyren-*H*-10,10'), 8.15 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-3'',3''', *H*-5'',5'''), 8.10 (m, 8 H, Pyren-*H*-5,5', Pyren-*H*-6,6', Pyren-*H*-8,8', Pyren-*H*-9,9'), 8.04 (m, 2 H, Pyren-*H*-7,7'), 7.83 (s, 2 H, *H*-3,3'), 7.79 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, *H*-5,5'), 7.41 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, *H*-2'',2''', *H*-6'',6'''), 7.34 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, *H*-6,6'), 6.13 (s, 4 H, 2 CO_2CH_2), 2.33 (s, 6 H, 2 CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 166.2 (s, 2 CO_2CH_2), 152.1 (s, C-4,4'), 145.5 (s, C-1'',1'''), 143.4 (s, C-1,1'), 136.3 (s, C-2,2'), 132.0-130.2 (s, Pyren-C-quartär)*, 129.5 (d, C-3'',3'''), C-5'',5'''), 129.2 (d, 2 Pyren-C-2), 129.0 (d, C-2'',2''', C-6'',6'''), 128.2 (s, C-4'',4'''), 128.8 (d, C-6,6'), 127.9 (d, 2 Pyren-C-3,4,10)*, 124.9 (d, 2 Pyren-C-5,6,7,8,9)*, 124.6 (d, C-3,3'), 124.0 (d, C-5,5'), 65.3 (t, 2 CO_2CH_2), 20.5 (q, 2 CH_3) ppm.

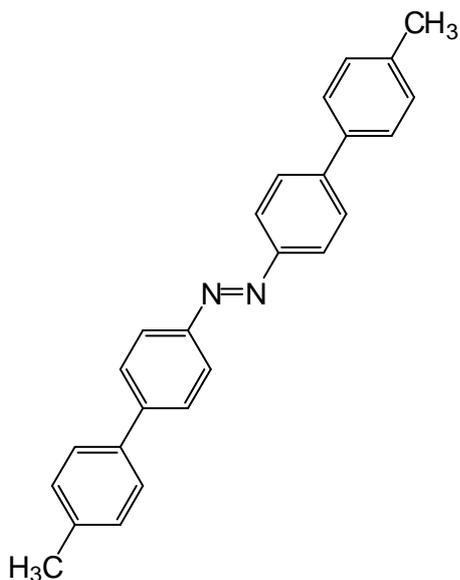
*Pyren C-Atome können aufgrund der Überlagerung im Spektrum nicht genau zugeordnet werden.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 879 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1706, 1269, 1181, 1091, 838, 778, 741, 710, 618 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (878.3), ber. C 84.72; H 4.82; N 3.19; $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ber. C 83.01; H 4.94; N 3.12; gef. C 83.20; H 4.97; N 3.15 %.

4'',4'''-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl (34)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden ähnlich einer Literaturvorschrift^[53] 4,4'-Diodazobenzol (**4a**) (2.00 g, 4.61 mmol), 4-Methylphenylboronsäure (**33**) (1.37 g, 10.1 mmol, 2.2 Äquiv.), Cäsiumfluorid (2.11 g, 13.8 mmol, 3 Äquiv.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (159 mg, 138 μmol , 3 mol%) in wasserfreiem THF (50 mL) für 60 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden *n*-Hexan (25 mL) und demin. Wasser (25 mL) zugegeben, die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak.

entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, R_f = 0.06) gereinigt. Das Produkt wurde als orangegelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 101 mg (278 μmol , 6 %).

Schmp.: 273 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, H -3,3', H -5,5'), 7.74 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, H -2,2', H -6,6'), 7.58 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, H -2'',2''', H -6'',6'''), 7.29 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, H -3'',3''', H -5'',5'''), 2.42 (s, 6 H, 2 CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.7$ (s, C-4,4'), 143.6 (s, C-1,1'), 137.8 (s, C-4'',4'''), 137.3 (s, C-1'',1'''), 129.6 (d, C-3'',3''', C-5'',5'''), 127.5 (d, C-2,2', C-6,6'), 127.0 (d, C-2'',2''', C-6'',6'''), 123.4 (d, C-3,3', C-5,5'), 21.2 (q, 2 CH_3) ppm.

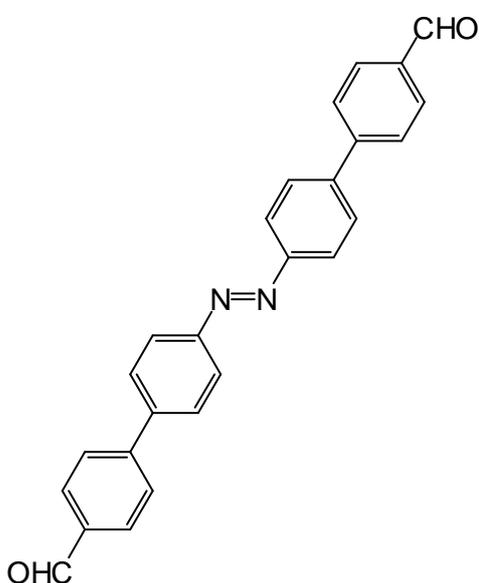
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (45) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 167 (100) $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 363 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3023, 2912, 1488, 813 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2$: 362.1783 gef.: 362.1783.

4,4'-Azobiphenyl-4'',4'''-dicarbaldehyd (**36**)



Das symmetrische Azobenzol **36** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des unsymmetrischen Azobenzols **56** nach AAV3 aus 4,4'-Diodazobenzol (**4a**) (1.00 g, 2.30 mmol) und 4-Formylphenylboronsäure (**35**) (379 mg, 2.53 mmol, 1.1 Äquiv.) isoliert. Das Produkt wurde nach Chromatographie über eine kurze Säule als orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.01$) erhalten.

Ausbeute: 86.0 mg (221 μmol , 17 %*).

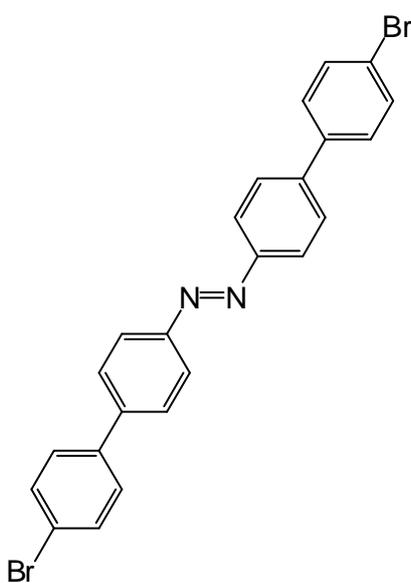
*Ausbeute bezogen auf die Boronsäure.

Schmp.: 295 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 10.1$ (s, 2 H, CHO), 8.05 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, H-2,2', H-6,6'), 8.04 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, H-3'',3''', H-5'',5'''), 7.99 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, H-2'',2''', H-6'',6'''), 7.68 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, H-3,3', H-5,5') ppm.

Die Messung eines $^{13}\text{C-NMR}$ war aufgrund der geringen Löslichkeit der Probe leider nicht möglich.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390 $[\text{M}]^{+\bullet}$, 152 $[\text{M}-\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2]^+$.

4'',4''''-Dibrom-4,4'-azobiphenyl (38)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden ähnlich einer Literaturvorschrift^[53] 4,4'-Diiodazobenzol (**4a**) (1.47 g, 3.39 mmol), 4-Bromphenylboronsäure (**37**) (1.50 g, 7.47 mmol, 2.2 Äquiv.), Cäsiumfluorid (1.55 g, 10.2 mmol, 3 Äquiv.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (118 mg, 102 μ mol, 3 mol%) in wasserfreiem THF (50 mL) für 30 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden *n*-Hexan (25 mL) und demin. Wasser (25 mL) zugefügt, die Phasen wurden getrennt. Der Feststoff aus der org. Phase wurde abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 868 mg (1.76 mmol, 52 %).

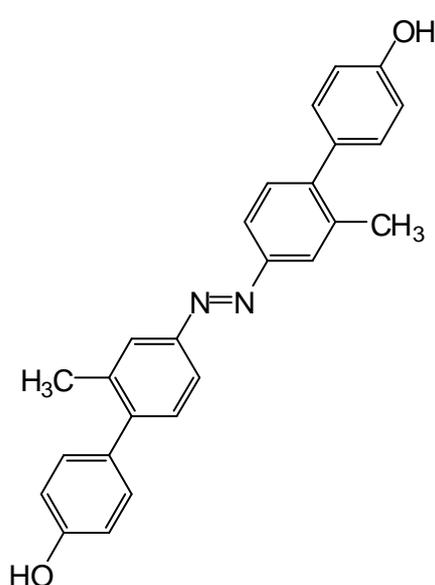
Schmp.: 298 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 8.04 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, *H*-3,3', *H*-5,5'), 7.30 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, *H*-3'',3''', *H*-5'',5'''), 7.25 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, *H*-2,2', *H*-6,6'), 6.99 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, *H*-2'',2''', *H*-6'',6''') ppm.

Die Messung eines ¹³C-NMR war aufgrund der geringen Löslichkeit der Probe leider nicht möglich.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 492 (5) [*M*]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 493 (100) [*M*+*H*]⁺.

4'',4''''-Dihydroxy-2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl (40)

Das symmetrische Azobenzol **40** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des unsymmetrischen Azobenzols **41** nach AAV3 aus 4,4'-Dibrom-3,3'-dimethylazobenzol (**3b**) (5.33 g, 14.5 mmol) und 4-Hydroxyphenylboronsäure (**39**) (2.00 g, 14.5 mmol, 1.0 Äquiv.) isoliert. Das Produkt wurde als gelber Feststoff ($R_f = 0.11$) erhalten.

Ausbeute: 112 mg (284 μ mol, 4 %*).

*Ausbeute bezogen auf die Boronsäure.

Schmp.: 178 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.83$ (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2 H, *H*-3,3'), 7.79 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2 H, *H*-5,5'), 7.36 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, *H*-6,6'), 7.25 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, *H*-2'',2''', *H*-6'',6'''), 6.91 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, *H*-3'',3''', *H*-5'',5'''), 2.38 (s, 6 H, 2 CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 155.0$ (s, C-4'',4'''), 151.7 (s, C-2,2'), 144.3 (s, C-1,1'), 136.5 (s, C-4,4'), 134.6 (s, C-1'',1'''), 130.7 (d, C-6,6'), 130.4 (d, C-2'',2''', C-6'',6'''), 124.6 (d, C-3,3'), 120.4 (d, C-5,5'), 115.2 (d, C-3'',3''', C-5'',5'''), 20.8 (q, 2 CH₃) ppm.

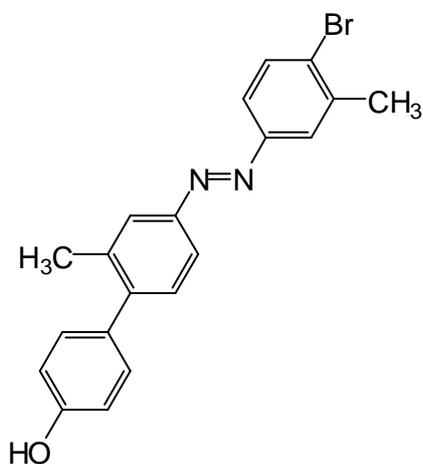
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 395$ [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3256, 1609, 1515, 1481, 1435, 1246, 1099, 825, 692, 520$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₆H₂₂N₂O₂ (394.5), ber. C 79.16; H 5.62; N 7.10; C₂₆H₂₂N₂O₂• $\frac{1}{3}$ C₇H₈• $\frac{2}{3}$ CH₂Cl₂ ber. C 72.29; H 5.44; N 5.81; gef. C 72.54; H 5.37; N 5.52 %.

11.2.3 Unsymmetrische Azobiphenyle und Azoterphenyle (41-62)

4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-(4''-hydroxyphenyl)azobenzol (41)



Nach AAV3 aus 4,4'-Dibrom-3,3'-dimethylazobenzol (**3b**) (2.67 g, 7.25 mmol) und 4-Hydroxyphenylboronsäure (**39**) (1.00 g, 7.25 mmol, 1.0 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.27$) erhalten.

Ausbeute: 1.62 g (4.25 mmol, 59 %).

Schmp.: 83 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.81$ (d, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, $H-2'$), 7.79 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, $H-2$), 7.76 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.66 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, $H-5'$), 7.61 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, $H-6$), 7.34 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, $H-5$), 7.22 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, $H-2'',6''$), 6.89 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, $H-3'',5''$), 2.49 (s, 3 H, CH_3), 2.36 (s, 3 H, CH_3') ppm.

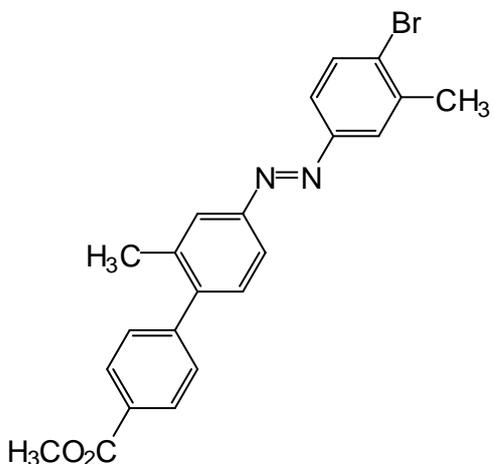
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.9$ (s, $\text{C-}4''$), 151.7 (s, $\text{C-}3'$), 151.4 (s, $\text{C-}3$), 144.7 (s, $\text{C-}4$), 138.9 (s, $\text{C-}1'$), 136.6 (s, $\text{C-}1$), 133.6 (s, $\text{C-}1''$), 133.1 (d, $\text{C-}5'$), 130.8 (d, $\text{C-}5$), 130.4 (d, $\text{C-}2'',2'''$, $\text{C-}6'',6'''$), 127.7 (s, $\text{C-}4'$), 124.8 (d, $\text{C-}2'$), 124.7 (d, $\text{C-}2$), 121.6 (d, $\text{C-}6$), 120.5 (d, $\text{C-}6'$), 115.2 (d, $\text{C-}3'',3'''$, $\text{C-}5'',5'''$), 23.1 (q, CH_3), 20.7 (q, CH_3') ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 380 (12) $[\text{M}]^+$, 183 (100) $[\text{M-C}_7\text{H}_6\text{BrN}_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 381 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3211, 1594, 1466, 1218, 1024, 887, 813, 690$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$ (381.3), ber. C 63.00; H 4.49; N 7.35; $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$, ber. C 66.05; H 4.95; N 6.56; gef. C 66.45; H 4.67; N 6.15 %.

4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (42)

Nach AAV3 aus 4,4'-Dibrom-3,3'-dimethylazobenzol (**3b**) (5.33 g, 14.5 mmol) und 4-(Methoxycarbonyl)-phenylboronsäure (**55**) (2.61 g, 14.5 mmol, 1.0 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.63$) erhalten.

Ausbeute: 2.80 g (6.63 mmol, 46 %).

Schmp.: 136 °C.

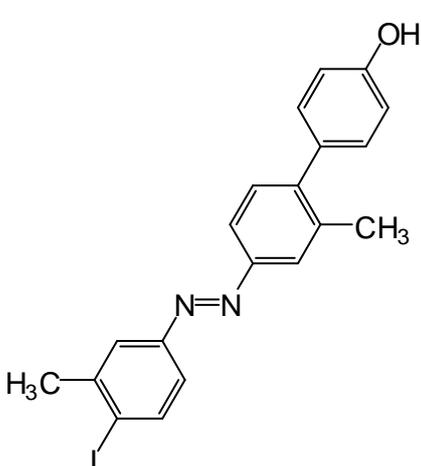
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.11$ (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, *H*-3'',5''), 7.83 (s, 1 H, *H*-2), 7.81 (s, 1 H, *H*-2'), 7.79 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, *H*-6), 7.68 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, *H*-5'), 7.63 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, *H*-6'), 7.44 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, *H*-2'',6''), 7.37 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, *H*-5), 3.96 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.51 (s, 3 H, CH₃), 2.36 (s, 3 H, CH₃') ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 166.9$ (s, CO₂CH₃), 152.0 (s, C-1), 151.7 (s, C-1'), 145.8 (s, C-1''), 143.7 (s, C-4), 138.9 (s, C-3'), 136.4 (s, C-3), 133.1 (d, C-5'), 130.5 (d, C-5), 129.6 (d, C-3'',5''), 129.1 (d, C-2'',6''), 129.1 (s, C-4''), 127.9 (s, C-4'), 124.9 (d, C-2), 124.8 (d, C-2'), 121.6 (d, C-6'), 120.5 (d, C-6), 52.2 (q, CO₂CH₃), 23.1 (q, CH₃'), 20.6 (q, CH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 423$ [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1727, 1609, 1437, 1280, 1104, 1026, 827, 774$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₂H₁₉BrN₂O₂ (423.3), ber. C 62.42; H 4.52; N 6.62; C₂₂H₁₉BrN₂O₂• $\frac{1}{3}$ C₇H₈ ber. C 63.43; H 4.67; N 6.39; gef. C 63.16; H 4.54; N 6.12 %.

4'-Iod-3,3'-dimethyl-4-(4''-hydroxyphenyl)azobenzol (43)

Nach AAV3 aus 4,4'-Diiod-3,3'-dimethylazobenzol (**4b**) (150 mg, 325 μ mol) und 4-Hydroxyphenylboronsäure (**39**) (49.4 mg, 358 μ mol, 1.1 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangeroter Feststoff ($R_f = 0.30$) erhalten.

Ausbeute: 76.6 mg (179 μ mol, 55 %).

Schmp.: 90 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (s, 1 H, H-2'), 7.79 (s, 1 H, H-2), 7.77 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6), 7.68 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-5'), 7.44 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6''), 7.36 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-5), 6.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-2'',6''), 6.91 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-3'',5''), 2.55 (s, 3 H, CH₃'), 2.38 (s, 3 H, CH₃) ppm.

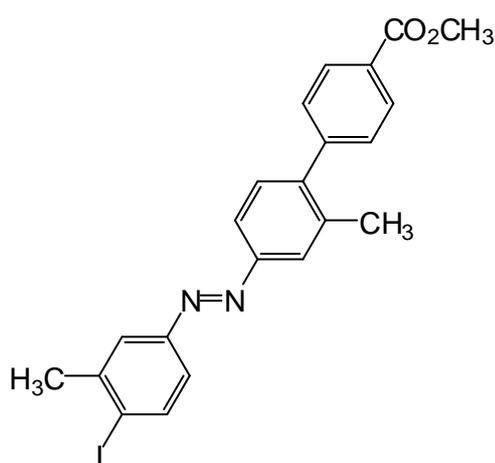
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 155.5 (s, C-1), 154.9 (s, C-1'), 151.5 (s, C-4), 139.7 (d, C-5'), 136.5 (s, C-1''), 133.0 (s, C-3'), 130.7 (s, C-3), 130.4 (d, C-5), 129.7 (d, C-3'',5''), 124.7 (d, C-2'), 123.7 (d, C-2), 121.5 (d, C-6'), 120.4 (d, C-6), 115.3 (d, C-2'',6''), 115.1 (s, C-4''), 105.4 (s, C-4'), 28.1 (q, CH₃'), 20.7 (q, CH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 429 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3414, 2922, 1610, 1591, 1443, 1261, 1249, 1025, 821, 689 cm⁻¹.

HRMS (EI): *m/z* ber. für C₂₀H₁₇IN₂O: 428.0385 gef.: 428.0374.

4'-Iod-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (44)



Nach AAV3 aus 4,4'-Diod-3,3'-dimethylazobenzol (**4b**) (150 mg, 325 μmol) und 4-(Methoxycarbonyl)-phenylboronsäure (**55**) (64.4 mg, 358 μmol, 1.1 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangegelber Feststoff (*R_f* = 0.69) erhalten.

Ausbeute: 99.9 mg (213 μmol, 66 %).

Schmp.: 93 °C.

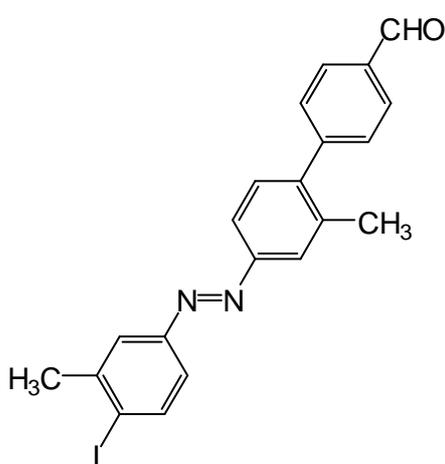
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-3'',5''), 7.84 (s, 1 H, H-3), 7.83 (s, 1 H, H-2'), 7.80 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H, H-6), 7.69 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-5'), 7.46 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-6'), 7.45 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-2'',6''), 7.38 (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H, H-5), 3.96 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.55 (s, 3 H, CH₃'), 2.52 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.9 (s, CO₂CH₃), 150.9 (s, C-1), 144.8 (s, C-1'), 138.7 (s, C-4), 137.9 (s, C-3), 135.4 (s, C-3'), 132.1 (d, C-5), 129.5 (d, C-3'',5''), 128.1 (d, C-2'',6''), 128.0 (d, C-5'), 126.9 (s, C-1''), 123.8 (s, C-4''), 122.8 (d, C-6), 120.6 (d, C-3), 120.5 (d, C-2'), 119.5 (d, C-6'), 103.5 (s, C-4'), 51.2 (q, CO₂CH₃), 27.1 (q, CH₃), 19.5 (q, CH₃') ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 471 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1726, 1608, 1434, 1278, 1262, 1097, 1024, 1006, 819, 774 cm⁻¹.

HRMS (EI): *m/z* ber. für C₂₂H₁₉IN₂O₂: 470.0491 gef.: 470.0487.

4'-Iod-3,3'-dimethyl-4-(4''-formylphenyl)azobenzol (45)

Nach AAV3 aus 4,4'-Diiod-3,3'-dimethylazobenzol (**4b**) (150 mg, 325 μ mol) und 4-Formylphenylboronsäure (**35**) (53.7 mg, 358 μ mol, 1.1 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.65$) erhalten.

Ausbeute: 91.2 mg (207 μ mol, 64 %).

Schmp.: 102 °C.

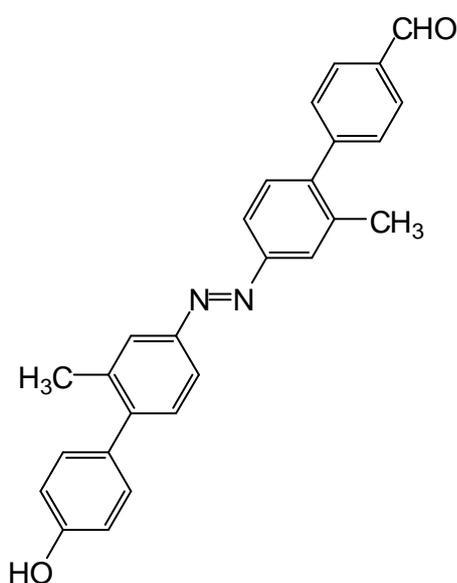
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.09$ (s, 1 H, CHO), 7.97 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $H-3'',5''$), 7.85 (s, 1 H, $H-2'$), 7.82 (s, 1 H, $H-2$), 7.81 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, $H-6$), 7.69 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, $H-5'$), 7.54 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $H-2'',6''$), 7.45 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.38 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, $H-5$), 2.55 (s, 3 H, CH_3'), 2.38 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 191.9$ (d, CHO), 152.1 (s, C-1), 147.5 (s, C-1'), 142.5 (s, C-4), 139.7 (d, C-5'), 138.9 (s, C-1''), 136.3 (s, C-3'), 135.3 (s, C-3), 133.1 (d, C-5), 130.4 (s, C-4''), 129.8 (d, C-3'',5''), 129.7 (d, C-2'',6''), 124.9 (d, C-2'), 123.8 (d, C-2), 121.5 (d, C-6'), 120.6 (d, C-6), 104.6 (s, C-4'), 28.2 (q, CH_3'), 20.6 (q, CH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 441$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1695, 1603, 1435, 1208, 1025, 1005, 821, 520$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{IN}_2\text{O}$ (440.3), ber. C 57.29; H 3.89; N 6.36; $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{IN}_2\text{O} \cdot 0.1\text{C}_7\text{H}_8$ ber. C 57.98; H 3.99; N 6.23; gef. C 57.89; H 3.97; N 6.01 %.

2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''-carbaldehyd (46)

Nach AAV3 aus 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-(4''-hydroxyphenyl)azobenzol (**41**) (552 mg, 1.45 mmol) und 4-Formylphenylboronsäure (**35**) (337 mg, 2.18 mmol, 1.5 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.26$) erhalten.

Ausbeute: 367 mg (904 μ mol, 62 %).

Schmp.: 161 °C.

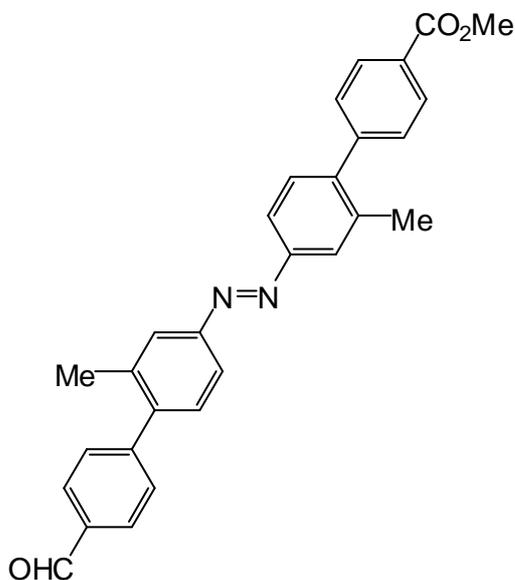
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.09$ (s, 1 H, CHO), 7.98 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, $H-3'',5''$), 7.87 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $H-3$), 7.85 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $H-3'$), 7.83 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $H-5$), 7.81 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $H-5'$), 7.55 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, $H-2'',6''$), 7.39 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, $H-6$), 7.37 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.26 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, $H-2''',6'''$), 6.92 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, $H-3''',5'''$), 2.39 (s, 3 H, CH_3), 2.38 (s, 3 H, CH_3') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 192.1$ (d, CHO), 155.0 (s, $\text{C-4}''$), 152.4 (s, $\text{C-2}'$), 151.6 (s, C-2), 147.7 (s, $\text{C-1}''$), 144.6 (s, $\text{C-1}'$), 143.0 (s, C-1), 136.6 (s, $\text{C-4}'$), 136.3 (s, C-4), 135.2 (s, $\text{C-4}''$), 133.6 (s, $\text{C-1}'''$), 130.7 (d, $\text{C-6,6}'$), 130.4 (d, $\text{C-2}''',6'''$), 129.9 (d, $\text{C-2}''',6'''$), 129.7 (d, $\text{C-3}''',5'''$), 124.8 (d, $\text{C-3}'$), 124.7 (d, C-3), 120.5 (d, $\text{C-5}'$), 120.4 (d, C-5), 115.1 (d, $\text{C-3}''',5'''$), 20.7 (q, CH_3'), 20.6 (q, CH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 407$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3389, 1695, 1668, 1602, 1234, 1170, 841, 825$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (406.5), ber. C 79.78; H 5.46; N 6.89; gef. C 79.89; H 5.62; N 7.04 %.

2,2'-Dimethyl-4'''-formyl-4,4'-azobiphenyl-4''-carbonsäuremethylester (47)

Nach AAV3 aus 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (**42**) (613 mg, 1.45 mmol) und 4-Formylphenylboronsäure (**35**) (337 mg, 2.18 mmol, 1.5 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.48$) erhalten.

Ausbeute: 515 mg (1.15 mmol, 79 %).

Schmp.: 134 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.09$ (s, 1 H, CHO), 8.13 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-3'',5''), 7.98 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, H-3''',5'''), 7.88 (s, 1 H, H-3), 7.87 (s, 1 H, H-3'), 7.85 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, H-5), 7.83 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, H-5'), 7.56 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, H-2''',6'''), 7.46 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-2'',6''), 7.40 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, H-6), 7.39 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, H-6'), 3.96 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.40 (s, 3 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, CH₃') ppm.

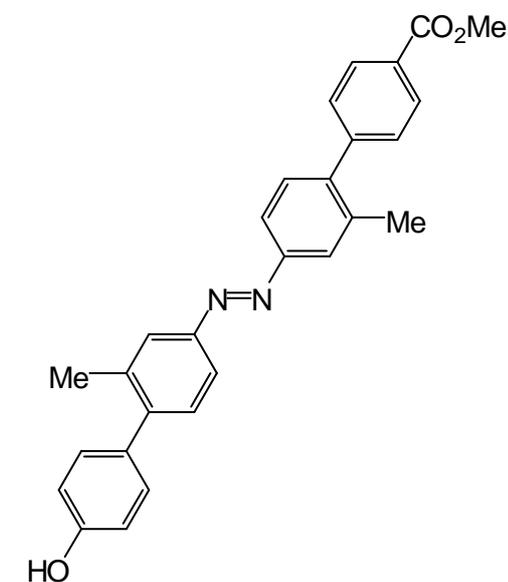
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 191.9$ (d, CHO), 166.9 (s, CO₂CH₃), 152.3 (s, C-4), 152.1 (s, C-4'), 147.5 (s, C-1'''), 145.9 (s, C-1''), 143.7 (s, C-1), 143.2 (s, C-1'), 136.4 (s, C-2)*, 136.3 (s, C-2')*, 135.3 (s, C-4'''), 130.5 (d, C-6)*, 130.4 (d, C-6')*, 129.8 (d, C-2''',6'''), 129.7 (d, C-3''',5'''), 129.5 (d, C-3'',5''), 129.2 (d, C-2'',6''), 129.1 (s, C-4''), 124.9 (d, C-3), 124.8 (d, C-3'), 120.6 (d, C-5)*, 120.5 (d, C-5')*, 52.2 (q, CO₂CH₃), 20.6 (q, CH₃, CH₃') ppm.

*Die Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 449$ [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1700, 1699, 1603, 1282, 1101, 831, 776, 709$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₉H₂₄N₂O₃ (448.5), ber. C 77.66; H 5.39; N 6.25; gef. C 77.39; H 5.45; N 6.17 %.

2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''carbonsäuremethylester (48)

Nach AAV3 aus 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (**42**) (613 mg, 1.45 mmol) und 4-Hydroxyphenylboronsäure (**39**) (301 mg, 2.18 mmol, 1.5 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.27$) erhalten.

Ausbeute: 451 mg (1.03 mmol, 71 %).

Schmp.: 190 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.12$ (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, *H*-3'',5''), 7.86 (s, 1 H, *H*-3), 7.85 (s, 1 H, *H*-3'), 7.82 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.80 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, *H*-5'), 7.45 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, *H*-2'',6''), 7.39 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, *H*-6), 7.37 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, *H*-6'), 7.26 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, *H*-2''',6'''), 6.92 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, *H*-3''',5'''), 3.97 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.39 (s, 3 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, CH₃') ppm.

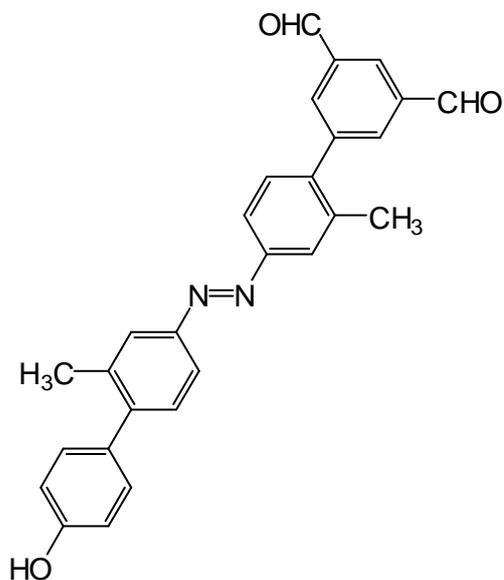
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.1$ (s, CO₂CH₃), 154.9 (s, C-4'''), 152.2 (s, C-4), 151.6 (s, C-4'), 146.0 (s, C-1''), 144.4 (s, C-1'), 143.4 (s, C-1), 136.5 (s, C-2)*, 136.3 (s, C-2')*, 133.7 (s, C-1'''), 130.7 (d, C-6,C-6'), 130.4 (d, C-3''',5'''), 129.5 (d, C-3'',5''), 129.2 (d, C-2'',6''), 129.0 (s, C-4''), 124.7 (d, C-3,3'), 120.5 (d, C-5)*, 120.4 (d, C-5')*, 115.1 (d, C-2''',6'''), 52.2 (q, CO₂CH₃), 20.7 (q, CH₃), 20.6 (q, CH₃') ppm.

*Die Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 437$ [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3403, 1698, 1607, 1439, 1289, 835, 778, 619$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄N₂O₃ (436.5), ber. C 77.04; H 5.54; N 6.42; gef. C 76.96; H 5.55; N 6.48 %.

2,2'-Dimethyl-4'''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-3'',5''-dicarbaldehyd (49)

Nach AAV3 aus 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-(4''-hydroxyphenyl)azobenzol (**41**) (276 mg, 725 μmol) und 3,5-Diformylphenylboronsäure^[120] (**57**) (199 mg, 1.09 mmol, 1.5 Äquiv.). Das Produkt ($R_f = 0.15$) wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 216 mg (498 μmol , 69 %).

Schmp.: 203 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.19$ (s, 2 H, 2 CHO), 8.40 (t, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, $H-4''$), 8.17 (d, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, $H-2'',6''$), 7.90 (s, 1 H, $H-3$), 7.86 (m, 2 H, $H-3'$, $H-5$), 7.81 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $H-5'$), 7.41 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, $H-6$), 7.38 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $H-2''',6'''$), 6.93 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $H-3''',5'''$), 2.40 (s, 6 H, $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$) ppm.

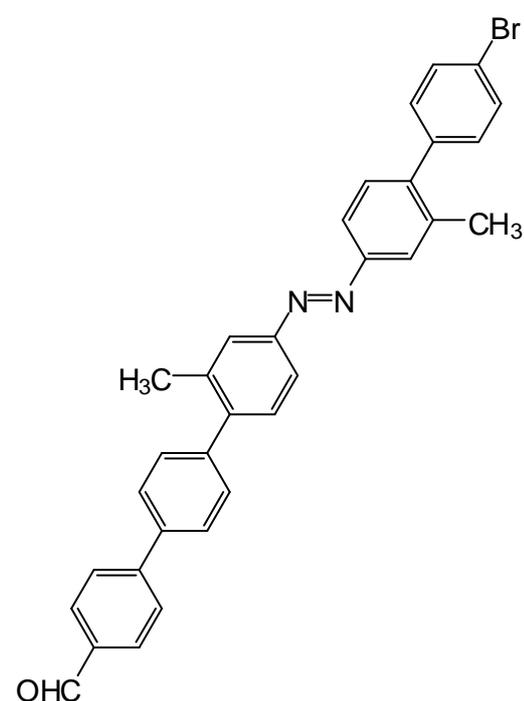
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.9$ (d, 2 CHO), 155.1 (s, $C-4''''$), 152.6 (s, $C-2$), 151.6 (s, $C-2'$), 144.7 (s, $C-1'$), 143.5 (s, $C-1''$), 141.3 (s, $C-1$), 137.2 (s, $C-3'',5''$), 136.6 (s, $C-4'$), 136.3 (s, $C-4$), 135.1 (d, $C-2'',6''$), 133.5 (s, $C-1''''$), 130.8 (d, $C-6'$), 130.6 (d, $C-6$), 130.4 (d, $C-2''',6'''$), 129.7 (d, $C-4''$), 125.0 (d, $C-3$), 124.8 (d, $C-3'$), 120.8 (d, $C-5$), 120.5 (d, $C-5'$), 115.2 (d, $C-3''',5'''$), 20.8 (q, CH_3'), 20.5 (q, CH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 435$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3296, 1696, 1593, 1261, 1225, 1128, 829, 749, 686, 648$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (434.5), ber. C 77.40; H 5.10; N 6.45; $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber. C 76.19; H 5.05; N 6.32; gef. C 76.29; H 4.99; N 6.34 %.

3,3'-Dimethyl-4'-(4''-bromphenyl)-4-(4''-formylbiphenyl)azobenzol (**51**)



Das unsymmetrische Azobenzol **51** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese des symmetrischen Azobenzols **63** nach AAV2 aus 4'',4''-Dibrom-2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl (**50**) (1.41 g, 2.72 mmol) und 4-Formylphenylboronsäure (**35**) (1.63 g, 10.9 mmol) isoliert. Das Produkt wurde als dunkel orangefarbener Feststoff ($R_f = 0.55$) erhalten.

Ausbeute: 324 mg (594 μmol , 22 %).

Schmp.: 121 °C.

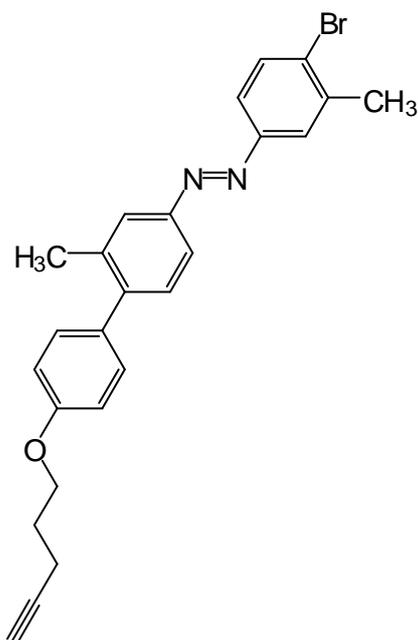
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.06$ (s, 1 H, CHO), 7.95 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, H-3''',5'''), 7.89 (s, 1 H, H-2), 7.86 (s, 1 H, H-2'), 7.83 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.76 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, H-3'',5''), 7.74 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-6'), 7.64 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, H-3''',5'''), 7.58 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, H-2''',6'''), 7.51 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-5), 7.48 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, H-2'',6''), 7.36 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-5'), 7.25 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, H-2''',6'''), 2.40 (s, 3 H, CH_3), 2.38 (s, 3 H, CH_3') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 191.9$ (d, CHO), 152.3 (s, C-1), 152.0 (s, C-1'), 147.5 (s, C-4''), 147.2 (s, C-4'), 146.7 (s, C-1'''), 143.9 (s, C-4), 143.5 (s, C-1'''), 143.4 (s, C-3), 143.2 (s, C-3'), 141.4 (s, C-1''), 135.3 (s, C-4'''), 131.4 (d, C-3''',5'''), 130.7 (d, C-5), 130.4 (d, C-5'), 130.3 (d, C-2''',6'''), 129.8 (d, C-3''',5'''), 129.7 (d, C-2''',6'''), 127.6 (d, C-2'',6''), 127.2 (d, C-3'',5''), 124.9 (d, C-2), 124.8 (d, C-2'), 121.5 (s, C-4'''), 120.5 (d, C-6), 120.4 (d, C-6'), 20.7 (q, CH_3'), 20.6 (q, CH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 547$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3030, 2820, 2733, 1698, 1602, 1211, 1169, 1003, 818, 760, 696$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}$ (545.5), ber. C 72.66; H 4.62; N 5.14; $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O} \cdot \frac{3}{4}\text{C}_7\text{H}_8$, ber. C 74.75; H 5.08; N 4.56; gef. C 75.16; H 4.97; N 4.99 %.

4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(4-pentinyloxy)phenyl]azobenzol (52)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-(4''-hydroxyphenyl)azobenzol (**41**) (2.00 g, 5.26 mmol), 4-Pentin-1-ol (**58**) (7.28 μ L, 7.90 mmol, 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (1.79 g, 6.84 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (50 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (1.35 mL, 6.84 mmol, 1.3 Äquiv.), in wasserfreiem THF (25 mL), zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde demin. Wasser (50 mL) zugegeben, die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 50 mL) und ges.

wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.84$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.51 g (3.38 mmol, 64 %).

Schmp.: 85 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.81$ (d, $^4J = 2.5$ Hz, 1 H, $H-2'$), 7.79 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $H-2$), 7.76 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.66 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, $H-5'$), 7.61 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, $H-6$), 7.35 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, $H-5$), 7.28 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, $H-2'',6''$), 6.97 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, $H-3'',5''$), 4.12 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 2.46 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.44 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.38 (s, 3 H, CH_3'), 2.04 (quin, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.3$ (s, $\text{C}-4''$), 151.8 (s, $\text{C}-3'$), 151.4 (s, $\text{C}-3$), 144.7 (s, $\text{C}-4$), 138.9 (s, $\text{C}-1'$), 136.5 (s, $\text{C}-1$), 133.5 (s, $\text{C}-1''$), 133.0 (d, $\text{C}-5'$), 130.8 (d, $\text{C}-5$), 130.2 (d, $\text{C}-2'',2'''$, $\text{C}-6'',6'''$), 128.9 (s, $\text{C}-4'$), 124.8 (d, $\text{C}-2'$), 124.7 (d, $\text{C}-2$), 121.6 (d, $\text{C}-6$), 120.4 (d, $\text{C}-6'$), 114.2 (d, $\text{C}-3'',3'''$, $\text{C}-5'',5'''$), 83.5 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 69.0 (d, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 66.3 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.3 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.1 (q, CH_3), 20.7 (q, CH_3'), 15.3 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

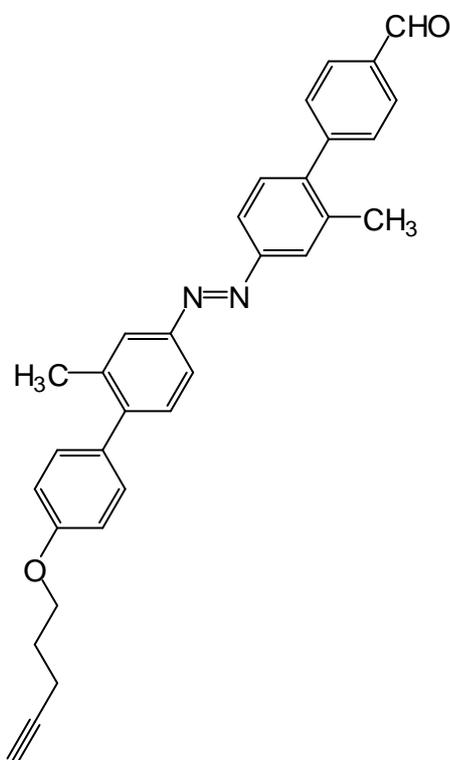
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 448 (11) $[\text{M}]^{+}$, 249 (100) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_6\text{BrN}_2]^{+}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 449 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{+}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3300, 2926, 1605, 1468, 1242, 1025, 828, 789, 628$ cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z ber. für $C_{25}H_{23}^{79}BrN_2O$: 446.0993 gef.: 446.0978.

2,2'-Dimethyl-4''-(4-pentinoyl)-4,4'-azobiphenyl-4''-carbaldehyd (53)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''-carbaldehyd (**46**) (642 mg, 1.58 mmol), 4-Pentin-1-ol (**58**) (218 μ L, 2.37 mmol, 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (537 mg, 2.05 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (25 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (405 μ L, 2.05 mmol, 1.3 Äquiv.), in wasserfreiem THF (10 mL), zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von demin. Wasser (25 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 15 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 15 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (15 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt

wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.64$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 398 mg (843 μ mol, 53 %).

Schmp.: 137 °C.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.09$ (s, 1 H, CHO), 7.98 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-3'',5''), 7.87 (s, 1 H, H-3), 7.86 (s, 1 H, H-3'), 7.83 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, H-5), 7.81 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, H-5'), 7.56 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-2'',6''), 7.40 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, H-6), 7.38 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, H-6'), 7.30 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-2''',6'''), 6.99 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-3''',5'''), 4.14 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, $OCH_2CH_2CH_2$), 2.45 (dt, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 2 H, $OCH_2CH_2CH_2$), 2.40 (s, 3 H, CH_3), 2.39 (s, 3 H, CH_3'), 2.05 (tt, $^3J = 6.1$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, $OCH_2CH_2CH_2$), 2.00 (t, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H, $C\equiv CH$) ppm.

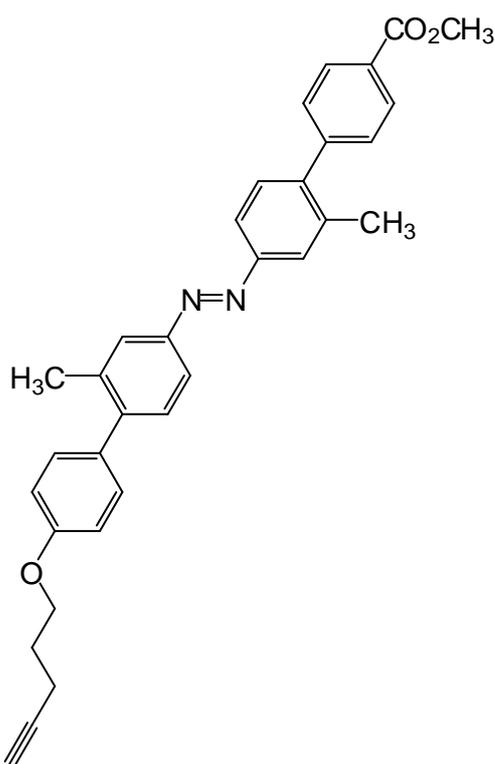
$^{13}\text{C-NMR}$ (175 MHz, CDCl_3): δ = 192.0 (d, CHO), 158.3 (s, C-4'''), 152.3 (s, C-2'), 151.6 (s, C-2), 147.6 (s, C-1'''), 144.7 (s, C-1'), 143.0 (s, C-1), 136.5 (s, C-4'), 136.3 (s, C-4), 135.3 (s, C-4''), 133.5 (s, C-1'''), 130.8 (d, C-6'), 130.4 (d, C-6), 130.2 (d, C-2''', 6'''), 129.9 (d, C-2'', 6''), 129.7 (d, C-3'', 5''), 124.8 (d, C-3'), 124.7 (d, C-3), 120.5 (d, C-5'), 120.4 (d, C-5), 114.2 (d, C-3''', 5'''), 83.5 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 69.0 (d, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 66.2 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.3 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.8 (q, CH_3'), 20.6 (q, CH_3), 15.2 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 473 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3260, 2925, 1698, 1604, 1240, 1056, 821, 809 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (472.6), ber. C 81.33; H 5.97; N 5.93; $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, ber. C 80.56; H 6.02; N 5.87; gef. C 80.56; H 6.14; N 6.01 %.

2,2'-Dimethyl-4'''-(4-pentinyloxy)-4,4'-azobiphenyl-4''-carbonsäuremethylester (**54**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2,2'-Dimethyl-4'''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''carbonsäuremethylester (**48**) (230 mg, 527 μmol), 4-Pentin-1-ol (**58**) (72.8 μL , 790 μmol , 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (179 mg, 684 μmol , 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (10 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (13.5 μL , 684 μmol , 1.3 Äquiv.), in wasserfreiem THF (5 mL), zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit demin. Wasser (15 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 25 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (25 mL) gewaschen, über

Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, R_f = 0.62) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 135 mg (269 μmol , 51 %).

Schmp.: 133 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-3'',5''), 7.86 (s, 1 H, H-3), 7.85 (s, 1 H, H-3'), 7.82 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, H-5), 7.80 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, H-5'), 7.45 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-2'',6''), 7.39 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, H-6), 7.38 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, H-6'), 7.30 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-2''',6'''), 6.99 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-3''',5'''), 4.14 (t, ³J = 6.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 3.96 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.45 (dt, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 2.7 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 2.40 (s, 3 H, CH₃), 2.38 (s, 3 H, CH₃'), 2.05 (tt, ³J = 6.1 Hz, ³J = 7.0 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.99 (t, ⁴J = 2.7 Hz, 1 H, C≡CH) ppm.

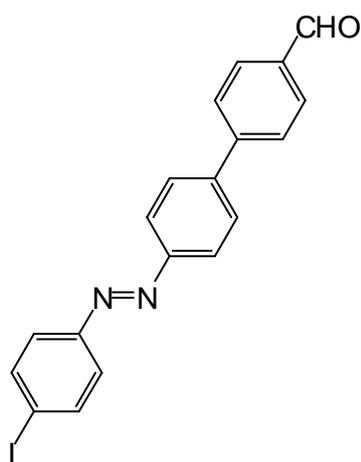
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.0 (s, CO₂CH₃), 158.2 (s, C-4'''), 152.3 (s, C-4), 151.6 (s, C-4'), 146.0 (s, C-1''), 144.6 (s, C-1'), 144.3 (s, C-1), 136.5 (s, C-2'), 136.3 (s, C-2), 133.6 (s, C-1'''), 130.7 (d, C-6'), 130.5 (d, C-6), 130.2 (d, C-2''',6'''), 129.6 (d, C-2'',6''), 129.2 (d, C-3'',5''), 129.0 (s, C-4''), 124.7 (d, C-3,3'), 120.5 (d, C-5'), 120.4 (d, C-5), 114.3 (d, C-3''',5'''), 83.5 (s, C≡CH), 68.9 (d, C≡CH), 66.2 (t, OCH₂CH₂CH₂), 52.2 (q, CO₂CH₃), 28.3 (t, OCH₂CH₂CH₂), 20.8 (q, CH₃'), 20.6 (q, CH₃), 15.2 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 502 [M]⁺, 249 [M-C₁₅H₁₃N₂O₂]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3284, 2318, 1723, 1608, 1432, 1278, 1242, 1177, 1104, 841, 776, 640 cm⁻¹.

HRMS (EI): *m/z* ber. für C₃₃H₃₀N₂O₃: 502.2256 gef.: 502.2238.

4'-Iod-4-(4''-formylphenyl)azobenzol (56)



Nach AAV3 aus 4,4'-Diodazobenzol (**4a**) (1.00 g, 2.30 mmol) und 4-Formylphenylboronsäure (**35**) (380 mg, 2.53 mmol, 1.1 Äquiv.). Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff (*R*_f = 0.56) erhalten.

Ausbeute: 750 mg (1.82 mmol, 79 %).

Schmp.: 240 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 10.09 (s, 1 H, CHO), 8.03 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-3'',5''), 7.99 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-2,6), 7.89 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-2',6'), 7.83 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H,

H-3,5), 7.80 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-2'',6''), 7.69 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-3',5') ppm.

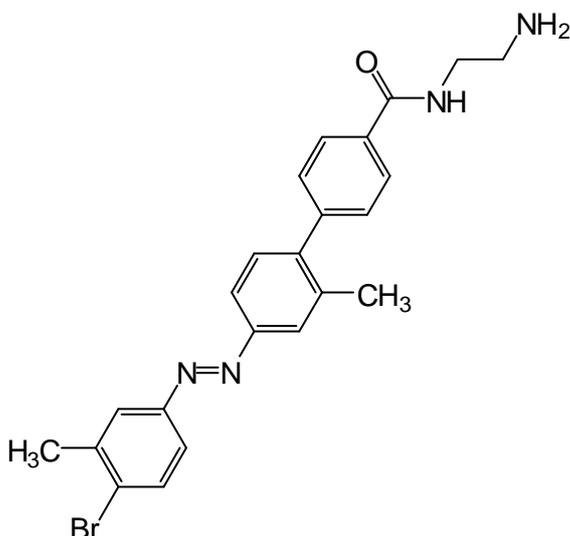
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 191.8 (d, CHO), 152.2 (s, C-1), 152.0 (s, C-1'), 146.0 (s, C-4''), 142.4 (s, C-4), 138.5 (d, C-3',5'), 135.6 (s, C-1''), 130.4 (d, C-3'',5''), 128.2 (d, C-2'',6''), 127.8 (d, C-3,5), 124.6 (d, C-2',6'), 123.6 (d, C-2,6), 98.0 (s, C-4') ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 413 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1682, 1603, 1394, 1214, 1172, 1002, 828, 816, 560, 523 cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₉H₁₃IN₂O (412.2), ber. C 55.36; H 3.18; N 6.80; C₁₉H₁₃IN₂O•0.1C₇H₈ ber. C 56.14; H 3.30; N 6.65; gef. C 56.57; H 3.15; N 7.04 %.

4-[4''-(2-Aminoethylaminocarbonyl)phenyl]-4'-brom-3,3'-dimethylazobenzol (61)



In einer Mischung aus Ethylendiamin (**60**) (1.60 mL, 23.6 mmol) und Ethanol (25 mL) wurde 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (**42**) (100 mg, 236 μ mol) für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in demin. Wasser (25 mL) und Dichlormethan (25 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit demin. Wasser (3 x je

25 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan aufgenommen, über Kieselgel filtriert und mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Methanol, 20:1 eluiert. Das Produkt wurde als orangegelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 37.5 mg (83.1 μ mol, 35 %).

Schmp.: 141 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-3'',5''), 7.84 (s, 1 H, H-2), 7.82 (s, 1 H, H-2'), 7.80 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, H-6), 7.69 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, H-5), 7.63 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6'), 7.44 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-2'',6''), 7.37 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-5'), 3.56 (q, ³J = 5.7 Hz, 2 H, NHCH₂), 2.99 (t, ³J = 5.7 Hz, 2 H, CH₂NH₂), 2.51 (s, 3 H, CH₃'), 2.36 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 167.4 (s, CO₂NH), 151.9 (s, C-1), 151.7 (s, C-1'), 144.3 (s, C-1''), 143.8 (s, C-4), 138.9 (s, C-3'), 136.5 (s, C-3), 133.5 (s, C-4''), 133.1 (d, C-5), 130.5 (d, C-5'), 129.3 (d, C-2'',6''), 127.9 (s, C-4'), 126.4 (d, C-3'',5''), 124.9 (d, C-2)*, 124.8 (d, C-2')*, 121.6 (d, C-6'), 120.5 (d, C-6), 42.3 (t, NHCH₂), 41.3 (t, CH₂NH₂), 23.0 (q, CH₃'), 20.6 (q, CH₃) ppm.

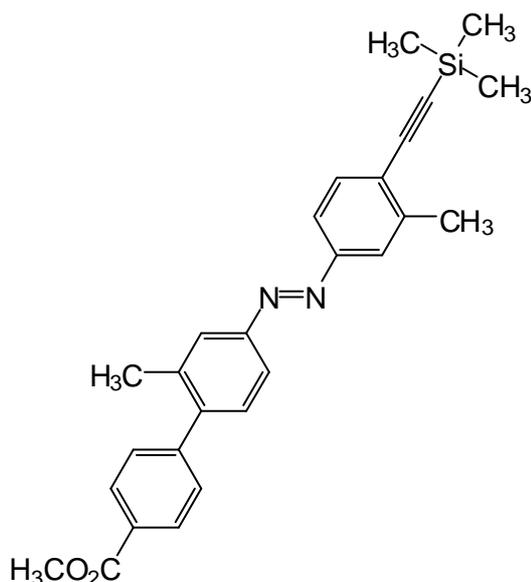
*Die Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 450 [M]^{+}$, 434 $[M-NH_2]^{+}$, 420 $[M-CH_4N]^{+}$, 407 $[M-C_2H_6N]^{+}$, 391 $[M-C_2H_7N_2]^{+}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3323, 1535, 1287, 1026, 829, 606 \text{ cm}^{-1}$.

Eine Elementaranalyse der Probe konnte nicht erhalten werden.

3,3'-Dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]-4'-(trimethylsilylethynyl)azobenzol (**62**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (**42**) (1.12 g, 2.64 mmol), Kupfer(I)iodid (34.4 mg, 184 μmol , 8 mol%) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (213 mg, 184 μmol , 8 mol%) in Triethylamin (10 mL) und wasserfreiem THF (10 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Trimethylsilylacetylen (TMSA) (936 μL , 6.60 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 4 h auf 40 °C erwärmt. Nach Zugabe von demin. Wasser (25 mL) und Dichlormethan (25 mL) wurden die Phasen

getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit demin. Wasser (3 x je 10 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan, $R_f = 0.04$) gereinigt. Das Produkt wurde als dunkel orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 740 mg (1.68 mmol, 64 %).

Schmp.: 105 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.12$ (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $H-3'',5''$), 7.84 (s, 1 H, $H-2$), 7.80 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, $H-6$), 7.78 (s, 1 H, $H-2'$), 7.71 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.58 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, $H-5'$), 7.45 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, $H-2'',6''$), 7.37 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, $H-5$), 3.96 (s, 3 H, CO_2CH_3), 2.54 (s, 3 H, CH_3'), 2.36 (s, 3 H, CH_3), 0.29 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.1$ (s, CO_2CH_3), 152.3 (s, C-1), 152.2 (s, C-1'), 146.1 (s, C-1''), 143.9 (s, C-4), 141.9 (s, C-3'), 136.6 (s, C-3), 133.1 (d, C-5'), 130.7 (d, C-5), 129.4 (d, C-2'',6''), 129.2 (d, C-3'',5''), 129.1 (s, C-4''), 125.9 (s, C-4'), 125.0 (d, C-2), 123.8 (d, C-2'), 120.7 (d, C-6), 120.5 (d, C-6'), 103.9 (s, Ar-C \equiv C), 101.5 (s, Ar-C \equiv C), 52.4 (q, CO_2CH_3), 21.0 (q, CH_3'), 20.7 (q, CH_3), 0.15 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 441$ $[M+H]^+$.

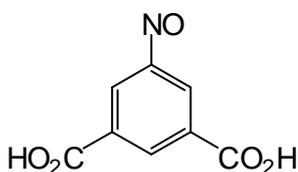
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952, 2145, 1717, 1607, 1444, 1283, 1102, 845, 831, 775$ cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$: 440.1920 gef.: 440.1912.

11.3 Synthesen von Azobenzolen mit Wasserstoffbrücken-Bindestellen

11.3.1 Bausteine für unsymmetrische Azobenzole (65-73)

5-Nitrosoisophthalsäure (65)

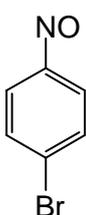


Nach AAV4 aus 5-Aminoisophthalsäure (**64**) (5.00 g, 27.6 mmol) mit einer Reaktionszeit von 24 h. Das Rohprodukt wurde als elfenbeinfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.19 g (21.5 mmol, ≤ 78 %) (Reinheit laut NMR ≥ 90 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 13.76$ (s, 2 H, COOH), 8.75 (s, 2 H, *H*-4,6), 8.73 (s, 1 H, *H*-2) ppm.

4-Brom-1-nitrosobenzol (67)

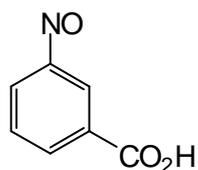


Nach AAV4 aus 4-Bromanilin (**66**) (4.75 g, 27.6 mmol) mit einer Reaktionszeit von 3.5 h. Das Rohprodukt wurde als hellgrauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.88 g (26.2 mmol, ≤ 95 %) (Reinheit laut NMR ≥ 70 %) (Lit.^[57]: 70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.78$ (dd, $^3J = 9.1$ Hz, 4 H, *H*-2,6, *H*-3,5) ppm.

3-Nitrosobenzoessäure (69)

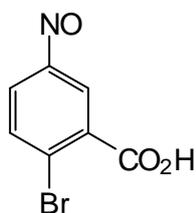


Nach AAV4 aus 3-Aminobenzoessäure (**68**) (5.00 g, 36.5 mmol) mit einer Reaktionszeit von 3.5 h. Das Rohprodukt wurde als elfenbeinfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.32 g (35.2 mmol, ≤ 96 %) (Reinheit laut NMR ≥ 90 %) (Lit.^[57]: 96 %).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.49 (s, 1 H, COOH), 8.40 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, *H*-6), 8.36 (s, 1 H, *H*-2), 8.19 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, *H*-4), 7.89 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 1 H, *H*-5) ppm.

2-Brom-5-nitrosobenzoessäure (71)

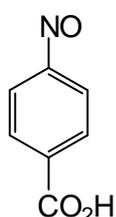


Nach AAV4 aus 5-Amino-2-brombenzoessäure (**70**) (3.94 g, 18.3 mmol) mit einer Reaktionszeit von 3.5 h. Das Rohprodukt wurde als elfenbeinfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.56 g (11.1 mmol, \leq 61 %) (Reinheit laut NMR \geq 70 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.32 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1 H, *H*-6), 8.10 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H, *H*-3), 7.84 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1 H, *H*-4) ppm.

4-Nitrosobenzoessäure (73)



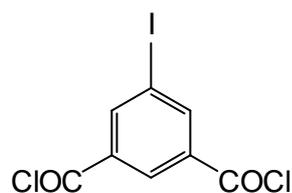
Nach AAV4 aus 4-Aminobenzoessäure (**72**) (5.00 g, 36.5 mmol) mit einer Reaktionszeit von 1 h. Das Rohprodukt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.46 g (36.2 mmol, \leq 99 %) (Reinheit laut NMR \geq 90 %) (Lit.^[57]: quant.).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.26 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H, *H*-2,6), 8.03 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 2 H, *H*-3,5) ppm.

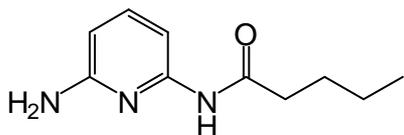
11.3.2 Hamilton-Azobenzole (75-82)

5-Iodisophthalsäuredichlorid (75)



In Thionylchlorid (40 mL) wurde 5-Iodisophthalsäure (**74**) (2.50 g, 8.55 mmol) gelöst. Nach Zugabe von *N,N*-Dimethylformamid (2 Tropfen, ca. 40 μ L) wurde die Reaktionsmischung für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde i. Vak. (ca. 100 mbar) destillativ entfernt und das erhaltene Rohprodukt

wurde in den folgenden Synthesen verwendet.

***N*-(6-Aminopyrid-2-yl)pentanamid (78)**

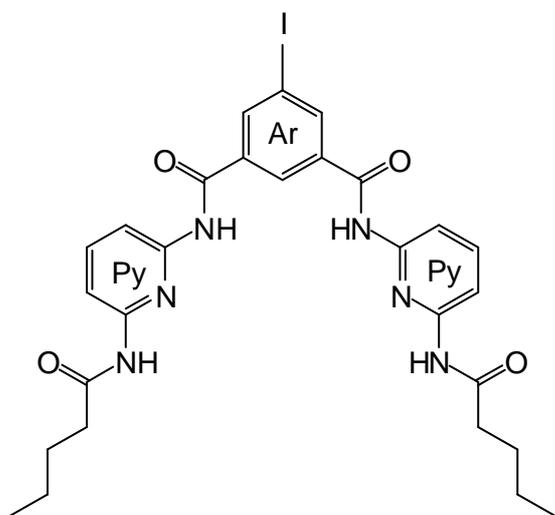
Unter Stickstoffatmosphäre wurde 2,6-Diaminopyridin (**76**) (6.50 g, 59.6 mmol) in wasserfreiem Triethylamin (8.70 mL) und wasserfreiem THF (100 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Pentanoylchlorid (**77**) (7.60 mL, 62.6 mmol, 1.05 Äquiv.) in wasserfreiem THF (12 mL) langsam zugegeben, sodass die Temp. 0 °C nicht überstieg. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 0 °C und anschließend für 16 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 3:2, $R_f = 0.38$) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.40 g (33.2 mmol, 56 %) (Lit.^[62]: 60 %).

Schmp.: 68 °C (Lit.^[62]: 66 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.75$ (s, 1 H, NH), 7.55 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, H-3), 7.45 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, H-4), 6.25 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, H-5), 4.36 (br. s, 2 H, NH₂), 2.35 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, COCH₂), 1.69 (quin, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₃), 1.39 (sext, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₃), 0.93 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 171.5$ (s, COCH₂), 156.8 (s, C-6), 149.6 (s, C-2), 140.3 (d, C-4), 104.2 (d, C-5), 103.2 (d, C-3), 37.6 (t, COCH₂), 27.5 (t, CH₂CH₂CH₃), 22.3 (t, CH₂CH₂CH₃), 13.8 (q, CH₂CH₂CH₃) ppm.

5-Iod-*N,N*-bis[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]isophthalamid (79)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde *N*-(6-Aminopyrid-2-yl)pentanamid (**78**) (1.12 g, 6.18 mmol) in wasserfreiem THF (60 mL) gelöst. Nach tropfenweiser Zugabe von wasserfreiem Triethylamin (1.12 mL, 8.03 mmol, 1.3 Äquiv.) wurde eine Lösung aus 5-Iodisophthalsäuredichlorid (**75**) (777 mg, 2.37 mmol, 0.4 Äquiv.) in wasserfreiem THF (15 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1, $R_f = 0.56$) gereinigt. Das Produkt wurde als hellbeiger Feststoff erhalten.

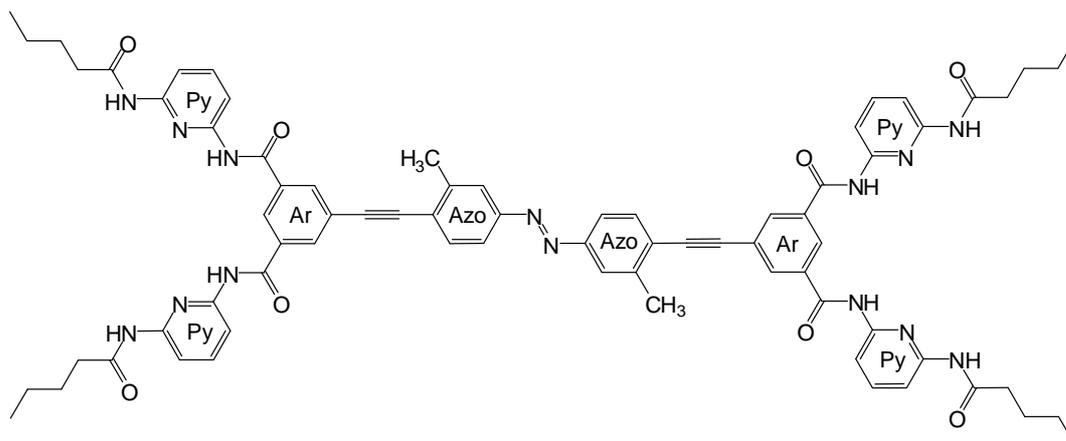
Ausbeute: 912 mg (1.42 mmol, 60 %).

Schmp.: 172 °C (Lit.^[62]: 170-173 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (br. s, 2 H, 2 Ar-CONH), 8.33 (s, 3 H, Ar-H-2,4,6), 8.16 (br. s, 2 H, 2 H₉C₄CONH), 7.90 (d, ³J = 7.9 Hz, 4 H, 2 Py-H-3,5), 7.69 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H, 2 Py-H-4), 2.39 (t, ³J = 7.5 Hz, 4 H, 2 COCH₂), 1.69 (quin, ³J = 7.5 Hz, 4 H, 2 CH₂CH₂CH₃), 1.39 (sext, ³J = 7.5 Hz, 4 H, 2 CH₂CH₂CH₃), 0.93 (t, ³J = 7.5 Hz, 6 H, 2 CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.0 (s, COC₄H₉), 163.2 (s, Ar-CONH), 149.8 (s, Py-C-2), 149.0 (s, Py-C-6), 141.0 (d, Py-C-4), 139.9 (d, Ar-C-4,6), 136.0 (s, Ar-C-1,3), 125.0 (d, Ar-C-2), 110.5 (d, Py-C-3), 109.9 (d, Py-C-5), 94.8 (s, Ar-C-5), 37.4 (t, COCH₂), 27.4 (t, CH₂CH₂CH₃), 22.3 (t, CH₂CH₂CH₃), 13.8 (q, CH₂CH₂CH₃) ppm.

4,4'-Bis(3,5-bis[[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]aminocarbonyl]phenylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (80)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4,4'-Diethynyl-3,3'-dimethylazobenzol (**8**) (104 mg, 404 μ mol) in wasserfreiem Triethylamin (10 mL) und wasserfreiem THF (10 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von 5-Iod-*N,N*-bis[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]isophthalamid (**79**) (259 mg, 404 μ mol, 1 Äquiv.), Kupfer(I)iodid (3.85 mg, 20.2 μ mol, 5 mol%) und *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) (14.2 mg, 20.2 μ mol, 5 mol%) wurde die Reaktionsmischung für 4 h auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1 + 10 % Methanol, R_f = 0.42) gereinigt. Nur das doppelt substituierte Produkt konnte isoliert werden. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 69.1 mg (53.7 μ mol, 27 %*).

*Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge des Iodhamilton-Rezeptors **79**.

Schmp.: 195 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.69 (s, 4 H, 4 Ar-CONH), 10.12 (s, 4 H, 4 C₄H₉CONH), 8.53 (br. s, 2 H, Azo-H-5,5'), 8.36 (s, 4 H, 2 Ar-H-4,6), 7.91 (s, 2 H, Azo-H-2,2'), 7.84 (s, 2 H, Ar-H-2,2'), 7.82 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H, 2 Py-H-3,5), 7.80 (t, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 2 Py-H-4), 7.79 (br. s, 2 H, Azo-H-6,6'), 2.66 (s, 6 H, Azo-CH₃,CH₃'), 2.41 (t, ³J = 7.2 Hz, 8 H, 4 COCH₂), 1.57 (quin, ³J = 7.2 Hz, 8 H, 4 CH₂CH₂CH₃), 1.32 (sext, ³J = 7.2 Hz, 8 H, 4 CH₂CH₂CH₃), 0.89 (t, ³J = 7.2 Hz, 12 H, 4 CH₂CH₂CH₃) ppm.

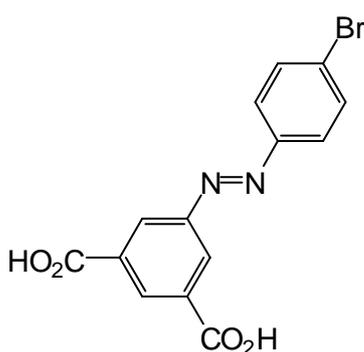
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 172.7 (s, 4 C₄H₉CONH), 165.0 (s, 4 Ar-CONH), 152.2 (s, Azo-C-1,1'), 151.1 (s, 4 Py-C-2), 150.6 (s, 4 Py-C-6), 142.1 (s, Azo-C-3,3'), 140.6 (d, 2 Ar-C-4,6), 135.6 (s, 2 Ar-C-1,3), 134.2 (d, 2 Ar-C-2), 133.5 (d, 4 Py-C-4), 128.6 (s, 2 Azo-C≡C), 125.9 (s, 2 Azo-C≡C), 125.0 (d, Azo-C-5,5'), 124.3 (d, Azo-C-2,2'), 123.2 (s, Azo-C-4,4'), 120.8 (d, Azo-C-6,6'), 110.9 (d, 4 Py-C-3), 110.6 (d, 4 Py-C-5), 95.1 (s, 2 Ar-C-5), 36.3 (t, 4 COCH₂), 27.6 (t, 4 CH₂CH₂CH₃), 22.2 (t, 4 CH₂CH₂CH₃), 20.9 (q, Azo-CH₃,CH₃'), 14.3 (q, 4 CH₂CH₂CH₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): *m/z* = 1288 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956, 1668, 1586, 1503, 1444, 1294, 1239, 1153, 801, 542 cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₇₄H₇₄N₁₄O₈ (1287.5), ber. C 69.03; H 5.79; N 15.23; C₇₄H₇₄N₁₄O₈•2EtOAc, ber. C 67.29; H 6.20; N 13.40; gef. C 67.17; H 5.76; N 13.14 %.

4'-Brom-3,5-bis(hydroxycarbonyl)azobenzol (81)



Nach AAV5 aus 5-Nitrosoisophthalsäure (**65**) (577 mg, 2.96 mmol, 1.2 Äquiv.) und 4-Bromanilin (**66**) (425 mg, 2.47 mmol). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 9:1, *R_f* = 0.06) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 468 mg (1.34 mmol, 27 %).

Schmp.: 296 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.57 (s, 2 H, 2 CO₂H), 8.62 (s, 1 H, H-4), 8.58 (s, 2 H, H-2,6), 7.93 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-2',6'), 7.85 (d, ³J = 8.4 Hz, H-3',5') ppm.

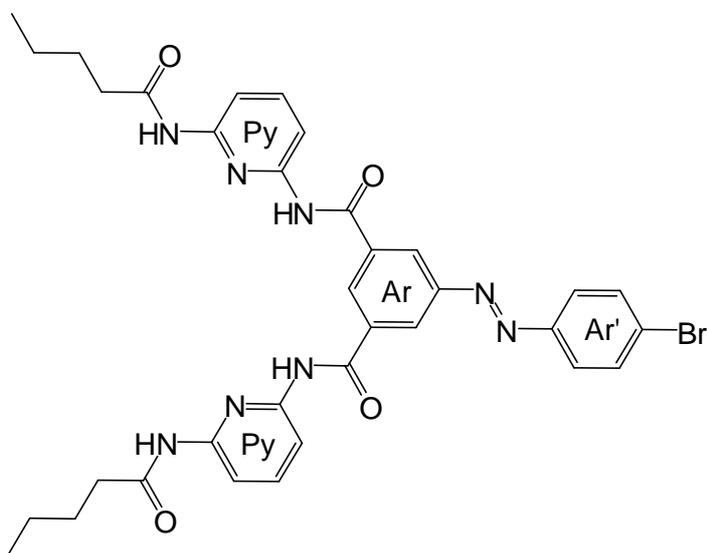
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): δ = 165.9 (s, 2 CO_2H), 151.9 (s, C-1), 150.6 (s, C-1'), 132.8 (s, C-3,5), 132.7 (d, C-3',5'), 132.2 (d, C-4), 126.8 (d, C-2,6), 125.9 (s, C-4'), 124.8 (d, C-2',6') ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 371 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3000-2800, 1695, 1398, 1265, 1069, 922, 827, 688, 667, 515 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_4$ (349.1), ber. C 48.16; H 2.60; N 8.02; gef. C 48.02; H 2.61; N 7.97 %.

4'-Brom-3,5-bis{[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]aminocarbonyl}azobenzol (**82**)



Variante a:

In Thionylchlorid (2 mL) wurde 4'-Brom-3,5-bis(hydroxycarbonyl)-azobenzol (**81**) (111 mg, 318 μmol) mit *N,N*-Dimethylformamid (1 Tropfen, ca. 20 μL) versetzt und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde i. Vak. (ca. 100 mbar) destillativ entfernt und das entstandene Säurechlorid wurde in wasserfreiem

THF (5 mL) gelöst. Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von *N*-(6-Aminopyrid-2-yl)pentanamid (**78**) (160 mg, 827 μmol , 2.6 Äquiv.) in wasserfreiem Triethylamin (151 μL , 1.08 mmol) und wasserfreiem THF (10 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zwei Mal säulenchromatographisch (Kieselgel, 1. Dichlormethan/Methanol, 9:1; 2. Ethylacetat/ Cyclohexan, 3:2, R_f = 0.52) gereinigt. Das Produkt wurde als hellorangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 63.7 mg (91.0 μmol , 29 %).

Variante b:

Nach AAV5 aus 5-Amino-*N,N*-bis[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]isophthalamid^[66] (**83**) (150 mg, 282 μmol) und 1-Brom-4-nitrosobenzol (**67**) (105 mg, 565 μmol , 2 Äquiv.). Das Rohprodukt wurde zwei Mal säulenchromatographisch (Kieselgel, 1. Dichlormethan und 2. Ethylacetat/Cyclohexan, 3:2, R_f = 0.52) gereinigt. Das Produkt wurde als hellorangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 64.8 mg (92.6 μ mol, 33 %).

Schmp.: 230 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 1:1): δ = 10.41 (s, 2 H, 2 Ar-CONH), 9.75 (s, 2 H, 2 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CONH}$), 8.69 (s, 1 H, Ar-*H*-4), 8.61 (s, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.87 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Ar-*H*-2',6'), 7.85 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, 2 Py-*H*-3), 7.84 (d, 3J = 7.3 Hz, 2 H, 2 Py-*H*-5), 7.73 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Ar-*H*-3',5'), 7.71 (dd, 3J = 8.5 Hz, 3J = 7.3 Hz, 2 H, 2 Py-*H*-4), 2.38 (t, 3J = 7.6 Hz, 4 H, 2 COCH_2), 1.59 (quin, 3J = 7.6 Hz, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.33 (sext, 3J = 7.6 Hz, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88 (t, 3J = 7.6 Hz, 6 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 1:1): δ = 172.1 (s, 2 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CONH}$), 164.2 (s, 2 Ar-CONH), 151.9 (s, Ar-C-1), 150.5 (s, Ar-C-1'), 150.3 (s, 2 Py-C-2), 149.7 (s, 2 Py-C-6), 139.6 (d, 2 Py-C-4), 135.2 (s Ar-C-3,5), 132.2 (d, Ar-C-3',5'), 128.8 (d, Ar-C-4), 125.6 (s, Ar-C-4'), 125.2 (d, Ar-C-2,6), 124.3 (d, Ar-C-2',6'), 109.9 (d, 2 Py-C-3,5), 36.0 (t, 2 COCH_2), 27.0 (t, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.7 (t, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.5 (q, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

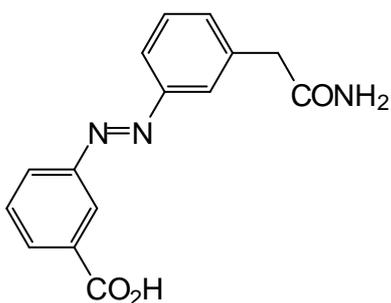
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 699 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3415, 3290, 2959, 2931, 2871, 1669, 1582, 1507, 1442, 1300, 1153, 804 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{BrN}_8\text{O}_4$ (699.6), ber. C 58.37; H 5.04; N 16.02; $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{BrN}_8\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$ ber. C 57.92; H 5.11; N 15.36; gef. C 57.93; H 5.16; N 15.15 %.

11.3.3 Wasserstoffbrücken-Azobenzole (85-87)

3'-(Aminocarbonylmethyl)-3-(hydroxycarbonyl)azobenzol (85)



Nach AAV5 aus 2-(3-Aminophenyl)acetamid (**84**) (440 mg, 2.93 mmol) und 3-Nitrosobenzoessäure (**69**) (886 mg, 5.87 mmol, 2 Äquiv.). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Methanol, 9:1, R_f = 0.13) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 352 mg (1.24 mmol, 42 %).

Schmp.: 181 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): δ = 8.54 (s, 1 H, *H*-2), 8.15 (d, 3J = 7.4 Hz, 1 H, *H*-4), 8.03 (d, 3J = 7.4 Hz, 1 H, *H*-6), 7.92 (s, 1 H, *H*-2'), 7.85 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, *H*-6'), 7.59 (t, 3J = 7.4 Hz, 1 H, *H*-5), 7.53 (t, 3J = 8.0 Hz, 1 H, *H*-5'), 7.51 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, *H*-4'), 3.66 (s, 2 H, CH_2) ppm.

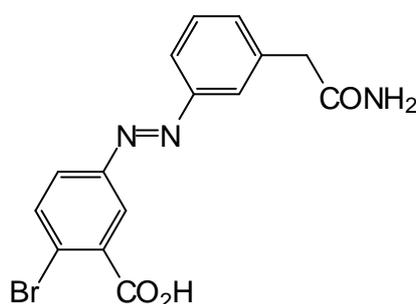
¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD): δ = 176.5 (s, CONH₂), 173.1 (s, CO₂H), 154.1 (s, C-1'), 153.9 (s, C-1), 138.4 (s, C-3'), 138.3 (s, C-3), 133.2 (d, C-4'), 133.0 (d, C-4), 130.4 (d, C-5'), 130.0 (d, C-5), 126.2 (d, C-6), 124.9 (d, C-2), 124.4 (d, C-2'), 122.7 (d, C-6'), 43.2 (t, CH₂) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 284 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3384, 1655, 1554, 1399, 1012, 923, 646 cm⁻¹.

Eine Elementaranalyse der Probe konnte nicht erhalten werden.

3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-brom-3-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**86**)



Nach AAV5 aus 2-(3-Aminophenyl)acetamid (**84**) (330 mg, 2.20 mmol) und 2-Brom-5-nitrosobenzoessäure (**71**) (1.01 g, 4.40 mmol, 2 Äquiv.). Das Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/Cyclohexan, 1:1, R_f = 0.09) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 375 mg (1.04 mmol, 47 %).

Schmp.: 172 °C.

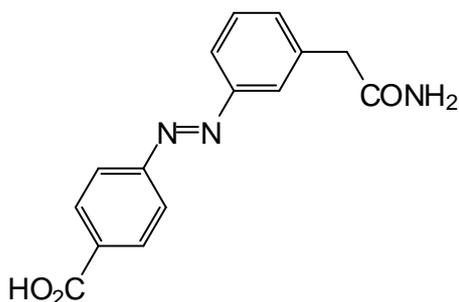
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H, H-2), 7.95 (s, 1 H, H-2'), 7.90 (d, ³J = 6.8 Hz, 1 H, H-5), 7.89 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H, H-6'), 7.88 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H, H-6), 7.55 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H, H-5'), 7.54 (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H, H-4'), 3.68 (s, 2 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 176.4 (s, CONH₂), 172.9 (s, CO₂H), 153.4 (s, C-1'), 152.6 (s, C-1), 138.5 (s, C-3'), 136.1 (d, C-5), 135.4 (s, C-3), 133.6 (d, C-4'), 130.5 (d, C-5'), 126.1 (d, C-6), 125.7 (d, C-2), 124.6 (d, C-2'), 124.3 (s, C-4), 122.8 (d, C-6'), 43.1 (t, CH₂) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 362 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3383, 3200, 2917, 1720, 1680, 1586, 1403, 1251, 1164, 1024, 825, 689 cm⁻¹.

Eine Elementaranalyse der Probe konnte nicht erhalten werden.

3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-(hydroxycarbonyl)azobenzol (87)

Nach AAV5 aus 2-(3-Aminophenyl)acetamid (**84**) (330 mg, 2.20 mmol) und 4-Nitrosobenzoesäure (**73**) (664 mg, 4.40 mmol, 2 Äquiv.). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Ethylacetat/ Methanol, 9:1, $R_f = 0.39$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 273 mg (965 μmol , 44 %).

Schmp.: 254 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.12$ (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, $H-3,5$), 7.92 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, $H-2,6$), 7.83 (s, 1 H, $H-2'$), 7.81 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, $H-6'$), 7.55 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, $H-5'$), 7.49 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, $H-4'$), 3.53 (s, 2 H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 171.9$ (s, CONH_2), 153.7 (s, C-1), 151.9 (s, $\text{C-1}'$), 138.0 (s, $\text{C-3}'$), 132.7 (d, $\text{C-4}'$), 130.2 (d, C-3,5), 129.8 (d, $\text{C-5}'$), 122.8 (d, $\text{C-2}'$), 122.3 (d, C-2,6), 122.0 (s, C-4), 121.5 (d, $\text{C-6}'$), 41.7 (t, CH_2) ppm.

Die Signale für das ^{13}C wurden aus dem HMBC-Spektrum ermittelt. Das Signal für COOH konnte nicht detektiert werden.

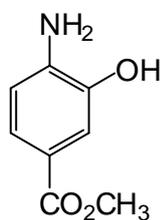
MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 284$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3350, 3184, 2925, 1652, 1588, 1549, 1394, 872, 791, 695$ cm^{-1} .

Eine Elementaranalyse der Probe konnte nicht erhalten werden.

11.3.4 Alkoxy-Azobenzole (89-97)

4-Amino-3-hydroxybenzoesäuremethylester (89)



Nach einer Literaturvorschrift^[73] wurde in Methanol (200 mL) 4-Amino-3-hydroxybenzoesäure (**88**) (4.60 g, 30.1 mmol) gelöst, mit konz. Schwefelsäure (5 mL) versetzt und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde in Ethylacetat (200 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5 %ig, 3 x je 100 mL) und demin. Wasser (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

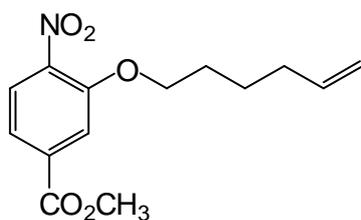
Ausbeute: 3.85 g (23.1 mmol, 77 %) (Lit.^[73]: 76 %).

Schmp.: 119 °C (Lit.^[121]: 119-120 °C).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.41 (br. s, 1 H, OH), 7.42 (s, 1 H, H-2), 7.39 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, H-6), 6.72 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, H-5), 5.01 (br. s, 2 H, NH₂), 3.78 (s, 3 H, CO₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆): δ = 167.4 (s, CO₂CH₃), 143.8 (s, C-3), 142.9 (s, C-4), 124.0 (d, C-2), 118.9 (s, C-1), 115.9 (d, C-6), 113.9 (d, C-5), 51.5 (q, CO₂CH₃) ppm.

3-(Hex-5-en-1-yloxy)-4-nitrobenzoesäuremethylester (90)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3-Hydroxy-4-nitrobenzoesäuremethylester (**21**) (5.38 g, 27.3 mmol), 5-Hexen-1-ol (**90**) (4.92 mL, 41.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (9.30 g, 35.5 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF vorgelegt. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (6.97 mL, 35.5 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (25 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit demin. Wasser (50 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Diethylether (3 x je 50 mL) extrahiert, anschließend wurden die vereinigten org. Phasen mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 50 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, R_f = 0.56) gereinigt. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.26 g (26.0 mmol, 95 %).

Schmp.: 46 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, H-5), 7.73 (s, 1 H, H-2), 7.67 (d, ³J = 8.4 Hz, 1 H, H-6), 5.82 (ddt, ³J = 17.2 Hz, ³J = 10.3 Hz, ³J = 6.7 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂), 5.04 (ddt, ³J = 17.2 Hz, ²J = 2.0 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.98 (ddt, ³J = 10.3 Hz, ²J = 2.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.17 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 3.96 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.14 (q, ³J = 6.9 Hz, 2 H, CH₂CH=CH₂), 1.86 (tt, ³J = 6.5 Hz, ³J = 6.9 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.60 (tt, ³J = 6.5 Hz, ³J = 6.9 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.3 (s, CO₂CH₃), 151.9 (s, C-3), 142.6 (s, C-4), 138.2 (d, CH₂CH=CH₂), 134.7 (s, C-1), 125.2 (d, C-5), 121.2 (d, C-6), 115.5 (d, C-2), 115.0 (t, CH₂CH=CH₂), 69.8 (t, OCH₂CH₂CH₂), 52.8 (q, CO₂CH₃), 33.2 (t, CH₂CH=CH₂), 28.3 (t, OCH₂CH₂CH₂), 25.0 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

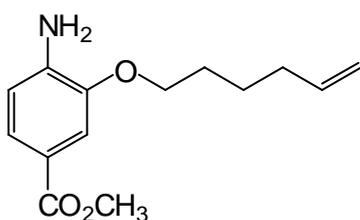
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 279 (100) [M]⁺, 180 (60) [M-C₆H₁₁O]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 280 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950, 2869, 1722, 1519, 1294, 1234, 744 cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₇NO₅ (279.3), ber. C 60.21; H 6.14; N 5.02; gef. C 60.49; H 6.44; N 5.12 %.

4-Amino-3-(hex-5-en-1-yloxy)benzoesäuremethylester (91)



Variante a:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Amino-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**89**) (4.56 g, 27.3 mmol), 5-Hexen-1-ol (4.92 mL, 41.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (9.30 g, 35.5 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (50 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (6.97 mL, 35.5 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (25 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit demin. Wasser (50 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Diethylether (3 x je 50 mL) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Phasen mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 50 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.36$) gereinigt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.62 g (18.6 mmol, 68 %).

Variante b:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3-(Hex-5-en-1-yloxy)-4-nitrobenzoesäuremethylester (**90**) (6.00 g, 21.6 mmol) und Zinn(II)chlorid-Dihydrat (24.4 g, 108 mmol) in Ethanol (40 mL) für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben und mit ges. wässr. Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Die Mischung wurde mit Dichlormethan (3 x je 100 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (100 mL) gewaschen. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.02 g (16.1 mmol, 75 %).

Schmp.: 63 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.53$ (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, *H*-6), 7.44 (s, 1 H, *H*-2), 6.67 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, *H*-5), 5.83 (ddt, $^3J = 17.1$ Hz, $^3J = 10.3$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂), 5.29 (s, 2 H, NH₂), 5.04 (ddt, $^3J = 17.1$ Hz, $^2J = 2.0$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.98 (ddt, $^3J = 10.3$ Hz, $^2J = 2.0$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.06 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 3.86 (s, 3 H, CO₂CH₃), 2.14 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, CH₂CH=CH₂), 1.84 (tt, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.59 (tt, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

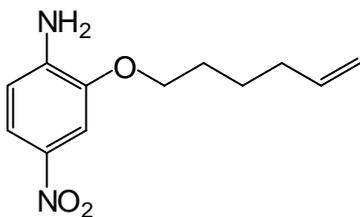
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.3$ (s, CO₂CH₃), 145.5 (s, C-3), 141.1 (s, C-4), 138.4 (d, CH₂CH=CH₂), 123.9 (d, C-6), 119.6 (s, C-1), 114.9 (t, CH₂CH=CH₂), 113.2 (d, C-5), 112.1 (d, C-2), 68.2 (t, OCH₂CH₂CH₂), 51.7 (q, CO₂CH₃), 33.4 (t, CH₂CH=CH₂), 28.7 (t, OCH₂CH₂CH₂), 25.4 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 249 (35) [M]⁺, 218 (7) [M-OCH₃]⁺, 167 (100) [M-C₆H₁₁]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 250 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3483, 3361, 2943, 2871, 1689, 1524, 1442, 1289, 1259, 764$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₄H₁₉NO₃ (249.3), ber. C 67.45; H 7.68; N 5.62; gef. C 67.58; H 7.98; N 5.62 %.

2-(Hex-5-en-1-yloxy)-4-nitroanilin (93)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Hydroxy-4-nitroanilin (**92**) (4.20 g, 27.3 mmol), 5-Hexen-1-ol (4.92 mL, 41.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (9.30 g, 35.5 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (50 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (6.97 mL, 35.5 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (25 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit demin. Wasser (50 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 50 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.61$) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.00 g (21.2 mmol, 78 %).

Schmp.: 55 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.80$ (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, *H*-5), 7.65 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H, *H*-3), 6.64 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, *H*-6), 5.83 (ddt, $^3J = 17.1$ Hz, $^3J = 10.3$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂), 5.05 (ddt, $^3J = 17.1$ Hz, $^2J = 1.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.99 (ddt, $^3J = 10.3$ Hz, $^2J = 1.9$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.54 (s, 2 H, NH₂), 4.08 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 2.15 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH₂CH=CH₂), 1.87 (tt, $^3J = 6.4$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.59 (quin, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

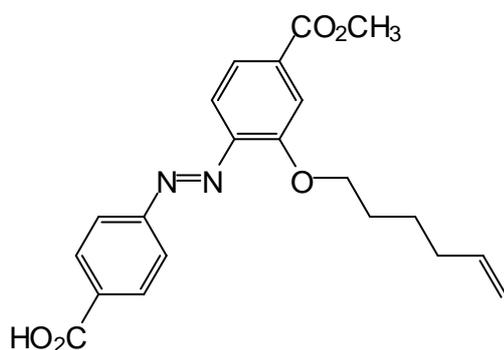
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.9$ (s, C-2), 143.3 (s, C-1), 138.7 (s, C-4), 138.2 (d, CH₂CH=CH₂), 119.0 (d, C-5), 115.0 (t, CH₂CH=CH₂), 111.8 (d, C-6), 106.6 (d, C-3), 68.6 (t, OCH₂CH₂CH₂), 33.3 (t, CH₂CH=CH₂), 28.5 (t, OCH₂CH₂CH₂), 25.3 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (27) [M]⁺, 154 (100) [M-C₆H₁₀]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 237 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3479, 3357, 2943, 1615, 1520, 1471, 1224, 905, 864, 748$ cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₂H₁₆N₂O₃ (236.3), ber. C 61.00; H 6.83; N 11.86; gef. C 60.91; H 6.93; N 11.79 %.

2-(Hex-5-en-1-yloxy)-4'-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (94)


Nach AAV5 aus 4-Amino-3-(hex-5-en-1-yloxy)-benzoesäuremethylester (**91**) (1.00 g, 4.02 mmol) und 4-Nitrosobenzoesäure (**73**) (1.21 g, 8.04 mmol, 2 Äquiv.). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat, 1:1, $R_f = 0.58$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 320 mg (838 μ mol, 21 %).

Schmp.: 184 °C.

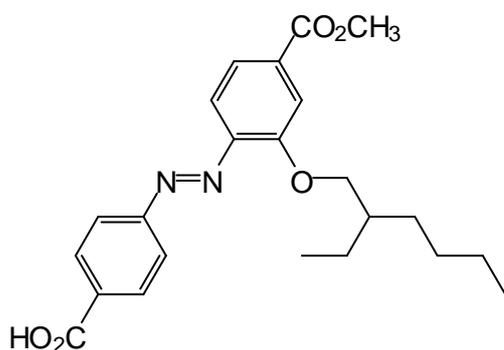
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.27$ (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $H\text{-}3',5'$), 8.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $H\text{-}2',6'$), 7.78 (s, 1 H, $H\text{-}3$), 7.69 (m_c, 2 H, $H\text{-}5,6$), 5.85 (ddt, $^3J = 17.0$ Hz, $^3J = 10.3$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.05 (d, $^3J = 17.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}\text{H}_{\text{cis}}$), 4.99 (d, $^3J = 10.3$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}\text{H}_{\text{cis}}$), 4.27 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.96 (s, 3 H, CO_2CH_3), 2.19 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.95 (tt, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.67 (quin, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.1$ (s, CO_2H), 166.5 (s, CO_2CH_3), 156.6 (s, C-2), 156.0 (s, C-1'), 144.9 (s, C-1), 138.5 (d, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.9 (s, C-4), 131.3 (d, C-3',5'), 131.1 (s, C-4'), 123.1 (d, C-2',6'), 122.1 (d, C-5), 117.0 (d, C-6), 115.4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.9 (d, C-3), 69.6 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 52.5 (q, CO_2CH_3), 33.4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 28.6 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.4 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

MS (ESI-, $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $m/z = 381$ $[\text{M-H}]^-$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3400, 2925, 1725, 1688, 1602, 1578, 1418, 1283, 1234, 1101, 777$ cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$: 382.1528 gef.: 382.1518.

2-(2-Ethylhexyloxy)-4'-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (95)

Nach AAV5 aus 4-Amino-3-(2-ethylhexyloxy)-benzoesäuremethylester (**23**) (200 mg, 717 μmol) und 4-Nitrosobenzoesäure (**73**) (216 mg, 1.43 mmol, 2 Äquiv.). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Ethylacetat, 1:1, $R_f = 0.45$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 63.0 mg (153 μmol , 21 %).

Schmp.: 149 °C.

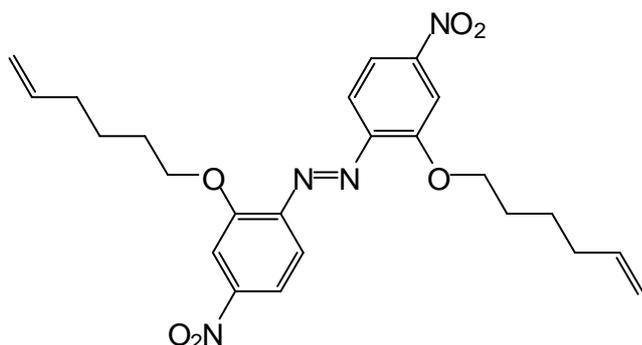
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.26$ (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, $H-3',5'$), 8.00 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, $H-2',6'$), 7.78 (s, 1 H, $H-3$), 7.68 (s, 2 H, $H-5,6$), 4.13 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2 H, OCH_2CH), 3.97 (s, 3 H, CO_2CH_3), 1.89 (sept, $^3J = 5.4$ Hz, 1 H, OCH_2CH), 1.60-1.31 (m, 8 H, CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.98 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 0.89 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.9$ (s, CO_2H), 166.5 (s, CO_2CH_3), 156.8 (s, C-2), 156.0 (s, C-1'), 145.0 (s, C-1), 133.8 (s, C-4), 131.3 (d, C-3',5'), 131.1 (s, C-4'), 123.1 (d, C-2',6'), 121.9 (d, C-5), 116.9 (d, C-6), 115.3 (d, C-3), 72.4 (t, OCH_2CH), 52.6 (q, CO_2CH_3), 39.6 (d, OCH_2CH), 30.8 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.1 (t, CH_2CH_3), 23.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.3 (q, CH_2CH_3) ppm.

MS (ESI-, $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $m/z = 411$ $[\text{M}-\text{H}]^-$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3541, 2923, 2854, 1725, 1694, 1598, 1415, 1289, 1223, 1101, 866, 777$ cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$: 412.1998 gef.: 412.1982.

2,2'-Bis(hex-5-en-1-yloxy)-4,4'-dinitroazobenzol (96)

Nach AAV1 aus 2-(Hex-5-en-1-yloxy)-4-nitroanilin (**93**) (100 mg, 424 μmol). Das Rohprodukt wurde zur Reinigung über Kieselgel filtriert und mit Dichlormethan eluiert. Das Produkt wurde als ockerfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 92.8 mg (198 μmol , 93 %).

Schmp.: 50 °C.

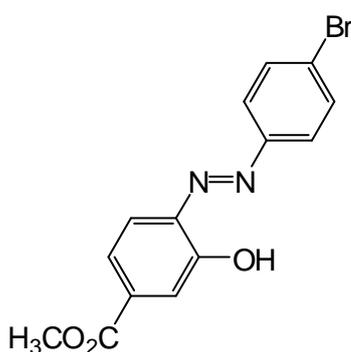
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.80 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.5 Hz, 2 H, $H_{-5,5'}$), 7.65 (d, 4J = 2.5 Hz, 2 H, $H_{-3,3'}$), 6.63 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, $H_{-6,6'}$), 5.83 (ddt, 3J = 17.0 Hz, 3J = 10.3 Hz, 3J = 6.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.05 (ddt, 3J = 17.0 Hz, 2J = 1.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}H_{\text{cis}}$), 4.99 (ddt, 3J = 10.3 Hz, 2J = 1.7 Hz, 4J = 1.2 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}H_{\text{cis}}$), 4.08 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.15 (q, 3J = 7.2 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.87 (tt, 3J = 7.2 Hz, 3J = 6.5 Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.59 (quin, 3J = 7.2 Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 144.8 (s, C-2,2'), 143.3 (s, C-1,1'), 138.7 (s, C-4,4'), 138.2 (d, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 119.0 (d, C-5,5'), 115.0 (t, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 111.8 (d, C-6,6'), 106.6 (d, C-3,3'), 68.6 (t, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 33.3 (t, 2 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 28.4 (t, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.3 (t, 2 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 475 $[\text{M}+\text{Li}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3490, 3365, 1615, 1520, 1473, 1285, 1231, 1090, 906, 743, 641 cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$ (468.5), ber. C 61.53; H 6.02; N 11.96; gef. C 61.50; H 6.66; N 11.60 %.

4'-Brom-2-hydroxy-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (97)

Nach AAV5 aus 4-Amino-3-hydroxybenzoesäuremethylester (**89**) (100 mg, 599 μmol) und 1-Brom-4-nitrosobenzol (**67**) (223 mg, 1.20 mmol, 2 Äquiv.). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.63$) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 20.6 mg (61.5 μmol , 10 %).

Schmp.: 185 °C.

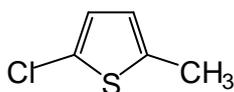
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.52$ (s, 1 H, OH), 8.01 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, H-6), 7.79 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, H-2',6'), 7.73 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, H-5), 7.71 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, H-3), 7.68 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H, H-3',5'), 3.95 (s, 3 H, CO_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.0$ (s, CO_2CH_3), 152.2 (s, C-1), 149.3 (s, C-1'), 139.2 (s, C-2), 133.9 (s, C-4), 133.0 (d, C-6), 132.8 (d, C-3',5'), 126.5 (s, C-4'), 124.0 (d, C-2',6'), 120.9 (d, C-5), 119.9 (d, C-3), 52.5 (q, CO_2CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 334$ $[\text{M}]^{+}$, 151 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}_2]^{+}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922, 1722, 1575, 1491, 1411, 1227, 1178, 1094, 1067, 828, 758$ cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_3$: 333.9953 gef.: 333.9946.

11.4 Synthesen der Diarylethene (101-111)**2-Chlor-5-methylthiophen (104)**

Nach einer Literaturvorschrift^[26] wurden 2-Methylthiophen (**103**) (25.0 mL, 258 mmol) und *N*-Chlorsuccinimid (NCS) (38.0 g, 283 mmol) in Benzol (200 mL) und konz. Essigsäure (200 mL) für 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 150 mL) gegeben und die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 150 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt destillativ i. Vak. gereinigt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

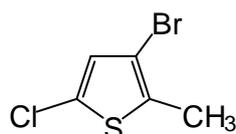
Ausbeute: 25.0 g (191 mmol, 74 %) (Lit.^[26]: 84 %).

Sdp.: 90 °C (86 mbar) (Lit.^[26]: 55 °C (25 mbar)).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.69 (d, ³J = 3.6 Hz, 1 H, H-4), 6.52 (d, ³J = 3.6 Hz, 1 H, H-3), 2.43 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 138.5 (s, C-5), 126.5 (s, C-2), 125.8 (d, C-4), 124.4 (d, C-3), 15.6 (q, CH₃) ppm.

3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (105)



Nach einer Literaturvorschrift^[26] wurde in Chloroform (75 mL) 2-Chlor-5-methylthiophen (**104**) (9.72 g, 73.3 mmol) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Brom (3.78 mL, 73.3 mmol) in Chloroform (20 mL) langsam zugegeben.

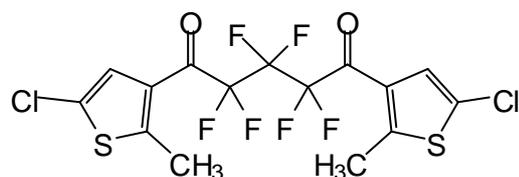
Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt, in demin. Wasser (50 mL) gegeben und die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde mit ges. wässr. Natriumthiosulfat-Lösung (100 mL) gewaschen und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als braungelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 15.4 g (72.9 mmol, 99 %) (Lit.^[26]: 93 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.73 (s, 1 H, H-4), 2.32 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 133.2 (s, C-2), 128.5 (d, C-4), 126.8 (d, C-5), 107.5 (d, C-3), 14.8 (q, CH₃) ppm.

1,5-Bis(5-chlor-2-methylthien-3-yl)hexafluorpentan-1,5-dion (107)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde nach einer Literaturvorschrift^[26] 3-Brom-5-chlor-2-methylthiophen (**105**) (5.25 g, 24.9 mmol) in wasserfreiem THF (75 mL) vorgelegt. Bei -78 °C wurde

n-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 10.3 mL, 25.8 mmol) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 15 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde Diethylhexafluorglutarat (**106**) (2.73 mL, 12.6 mmol) in wasserfreiem THF (6 mL) über einen Zeitraum von 30 min langsam zugetropft. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässr. Salzsäure (2 M, 30 mL) abgebrochen und mit Dichlormethan (3 x je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 mL) und demin. Wasser (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde als rotbraunes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

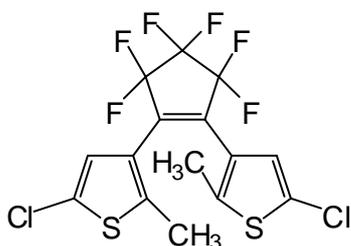
Ausbeute: 5.70 g (12.2 mmol, \leq 97 %) (Rohprodukt) (Lit.^[26]: 70 % (Rohprodukt)).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (s, 2 H, *H*-4,4'), 2.71 (s, 6 H, 2 CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 178.1 (s, 2 COCF₂), 155.5 (s, C-2,2'), 129.1 (s, C-3,3'), 126.6 (d, C-4,4'), 126.3 (s, C-5,5'), 64.5 (t, 2 COCF₂), 34.8 (t, CF₂), 16.7 (q, 2 CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -118.6 (COCF₂), -124.0 (CF₂) ppm.

1,2-Bis(5-chlor-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (**98**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden nach einer Literaturvorschrift^[26] 1,5-Bis(5-chlor-2-methylthien-3-yl)hexafluorpentan-1,5-dion (**107**) (1.92 g, 4.09 mmol, Rohprodukt), Trichlortris(tetrahydrofuran)titan(III) (3.00 g, 8.24 mmol) und Zinkstaub (1.06 g, 16.4 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) für 1 h auf 40 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit

Petrolether über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether, R_f = 0.71) gereinigt. Das Produkt wurde als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 280 mg (641 μ mol, 16 %) (Lit.^[26]: 55 %).

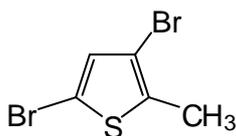
Schmp.: 133 °C (Lit.^[26]: 132 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.88 (s, 2 H, *H*-4,4'), 1.89 (s, 6 H, 2 CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 140.5 (s, C-2,2'), 135.8 (s, C=C), 128.0 (s, C-3,3'), 125.5 (d, C-4,4'), 124.1 (s, C-5,5'), 117.9 (t, CF₂-4), 115.8 (t, CF₂-3,5), 13.9 (q, 2 CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -110.3 (CF₂-3,5), -131.9 (CF₂-4) ppm.

3,5-Dibrom-2-methylthiophen (**108**)



In Benzol (200 mL) und konz. Essigsäure (200 mL) wurde 2-Methylthiophen (**103**) (50 mL, 516 mmol) bei 0 °C mit Brom (58.3 mL, 1.14 mol, 2.2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt und mit ges. wässr. Natriumthiosulfat-Lösung (300 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3 x je 200 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde destillativ i. Vak. gereinigt. Das Produkt wurde als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

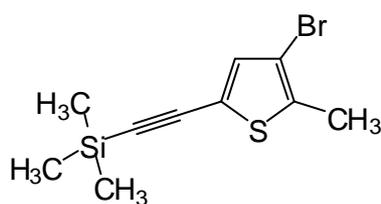
Ausbeute: 77.3 g (302 mmol, 59 %) (Lit.^[89]: 74 %).

Sdp.: 137-142 °C (56 mbar) (Lit.^[122]: 96-98 °C (13 Torr)).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (s, 1 H, *H*-4), 2.33 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 136.0 (s, C-2), 131.9 (d, C-4), 108.7 (s, C-3), 108.5 (s, C-5), 14.8 (q, CH₃) ppm.

3-Brom-2-methyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (109)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde wie in der Literatur^[28] beschrieben 3,5-Dibrom-2-methylthiophen (**108**) (15.7 g, 61.2 mmol) in sauerstofffreiem, wasserfreiem THF (100 mL) und sauerstofffreiem Triethylamin (100 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von Trimethylsilylacetylen (TMSA) (6.0 mL,

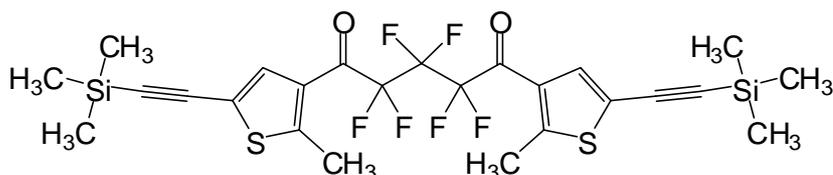
42.6 mmol, 0.7 Äquiv.), Kupfer(I)iodid (942 mg, 4.95 mmol, 8 mol%) und *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) (2.88 g, 2.49 mmol, 4 mol%) wurde das Reaktionsgemisch für 2 h auf 40 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan, *R*_f = 0.58) gereinigt. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.83 g (36.0 mmol, 85 %, bezogen auf TMSA) (Lit.^[28]: 61 %).

Schmp.: 60 °C (Lit.^[28]: 58.5-60.2 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.01 (s, 1 H, *H*-4), 2.36 (s, 3 H, CH₃), 0.23 (s, 9 H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 136.4 (s, C-2), 134.9 (d, C-4), 120.7 (s, C-5), 108.7 (s, C-3), 99.6 (s, C≡C-Si(CH₃)₃), 96.5 (s, C≡C-Si(CH₃)₃), 14.9 (q, CH₃), -0.20 (q, C≡C-Si(CH₃)₃) ppm.

1,5-Bis[5-(trimethylsilylethynyl)-2-methylthien-3-yl]hexafluorpentan-1,5-dion (110)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde 3-Brom-2-methyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**109**) (2.27 g, 8.30 mmol) in wasserfreiem THF (25 mL) vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 3.43 mL, 8.60 mmol) langsam dazu gegeben und die Mischung für 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Über einen Zeitraum von 30 min wurde anschließend Diethylhexafluorglutarat (**106**) (910 μL , 4.20 mmol) in wasserfreiem THF (2 mL) zugegeben, die Reaktion wurde durch Zugabe von wässr. Salzsäure (2 M, 15 mL) abgebrochen und mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (25 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) extrahiert und anschließend mit demin. Wasser (3 x je 25 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde als braunes Öl erhalten und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

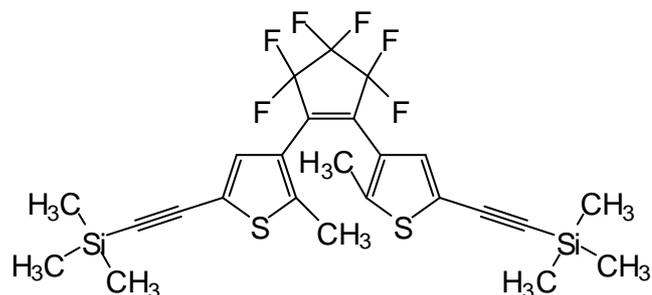
Ausbeute: 2.22 g (3.75 mmol, $\leq 89\%$, Rohprodukt).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35$ (s, 2 H, *H*-4,4'), 2.50 (s, 6 H, 2 *CH*₃), 0.03 (s, 18 H, 2 *Si*(*CH*₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.9$ (s, 2 *COCF*₂), 133.1 (s, *C*-2,2'), 129.3 (d, *C*-4,4'), 125.1 (s, *C*-3,3'), 120.0 (s, *C*-5,5'), 100.0 (s, 2 *C* \equiv *C*-*Si*(*CH*₃)₃), 95.7 (s, 2 *C* \equiv *C*-*Si*(*CH*₃)₃), 68.0 (t, 2 *COCF*₂), 25.6 (t, *CF*₂), 16.9 (q, 2 *CH*₃), -0.24 (q, 2 *Si*(*CH*₃)₃) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -114.4$ (*COCF*₂), -120.9 (*CF*₂) ppm.

MS (ESI, MeOH/*CH*₂*Cl*₂): *m/z* = 615 [*M*+*Na*]⁺.

1,2-Bis[5-(trimethylsilylethynyl)-2-methylthien-3-yl]hexafluorocyclopenten (111)


Variante a:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1,5-Bis[5-(trimethylsilylethynyl)-2-methylthien-3-yl]hexafluoropentan-1,5-dion (**110**) (2.22 g, 3.75 mmol), Trichlortris(tetrahydrofuran)titan(III) (2.75 g, 7.56 mmol) und Zinkstaub (972 mg, 15.0 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) für 1 h auf 40 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Mischung mit Petrolether über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether, $R_f = 0.64$) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 13.5 mg (24.1 μ mol, 1 %).

Variante b:

Unter Stickstoffatmosphäre wurde wie in der Literatur^[28] beschrieben 3-Brom-2-methyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**109**) (9.80 g, 35.9 mmol) in wasserfreiem THF (90 mL) vorgelegt. Bei -78 °C wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 7.57 mL, 18.9 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung wurde für 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde Octafluorocyclopenten (**112**) (2.38 mL, 17.3 mmol) durch einen gekühlten Tropftrichter zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für weitere 2 h bei -78 °C und danach für 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde mit wässr. Salzsäure (1 M, 25 mL) und demin. Wasser (25 mL) versetzt, die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether, $R_f = 0.30$) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.21 g (7.52 mmol, 43 %) (Lit.^[28]: 69 %).

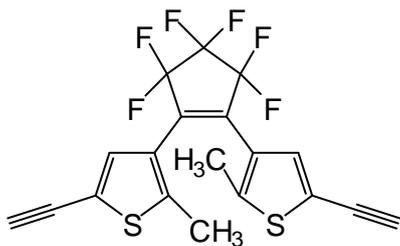
Schmp.: 100 °C (Lit.^[28]: 99.5-101.8 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.11$ (s, 2 H, *H*-4,4'), 2.49 (s, 6 H, 2 CH₃), 0.24 (s, 18 H, 2 Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 148.3 (s, C-2,2'), 139.2 (d, C-4,4'), 137.0 (s, C-5,5'), 136.3 (s, C=C), 120.0 (s, C-3,3'), 119.2 (t, CF₂-4), 110.1 (t, CF₂-3,5), 97.9 (s, 2 C≡C-Ar), 97.7 (s, 2 C≡C-Ar), 16.3 (q, 2 CH₃), -0.2 (q, 2 Si(CH₃)₃) ppm.

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -109.9 (CF₂-3,5), -130.7 (CF₂-4) ppm.

1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (101)



Nach einer Literaturvorschrift^[28] wurden 1,2-Bis[5-(trimethylsilylethynyl)-2-methylthien-3-yl]hexafluorocyclopenten (**111**) (40.0 mg, 71.4 μ mol) und NaOH (40.0 mg, 1.00 mmol) in Ethanol (5 mL) für 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (10 mL) wurde die Mischung mit Dichlormethan (3 x je 10 mL)

extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Dichlormethan, 2:1, R_f = 0.63) gereinigt. Das Produkt wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 22.5 mg (54.1 μ mol, 76 %) (Lit.^[28]: 66 %).

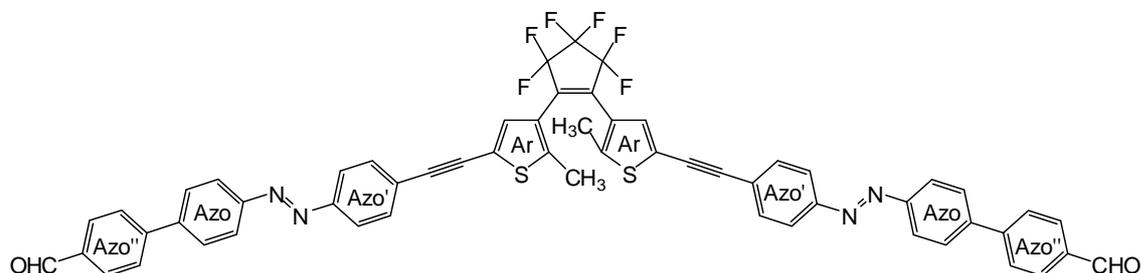
Schmp.: 95 °C (Lit.^[28]: 95.1-96.5 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.23 (s, 2 H, H-4,4'), 3.36 (s, 2 H, C≡CH), 1.90 (s, 6 H, 2 CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.7 (s, C-2,2'), 136.1 (s, C=C), 134.1 (t, CF₂-4), 132.6 (d, C-4,4'), 125.5 (t, CF₂-3,5), 124.6 (s, C-3,3'), 120.7 (s, C-5,5'), 82.3 (d, 2 C≡CH), 75.8 (s, 2 C≡CH), 14.5 (q, 2 CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = -110.4 (CF₂-3,5), -131.9 (CF₂-4) ppm.

1,2-Bis(5-(4-[2-(4-formylbiphenyl-4-yl)diazenyl]phenylethynyl)-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (102)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthien-3-yl)hexafluorocyclopenten (**101**) (200 mg, 481 μmol), 4'-Iod-4-(4''-formylphenyl)azobenzol (**56**) (396 mg, 962 μmol , 2 Äquiv.), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (33.3 mg, 28.9 μmol , 6 mol%) und Kupfer(I)iodid (5.50 mg, 28.9 μmol , 6 mol%) in wasserfreiem THF (50 mL) und wasserfreiem Triethylamin (50 mL) für 20 h auf 45 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung filtriert, der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und mit demin. Wasser (3 x je 25 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.52$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 153 mg (155 μmol , 32 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.09$ (s, 2 H, 2 CHO), 8.05 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, 2 Azo-*H*-3,5), 8.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, 2 Azo-*H*-3'',5''), 7.96 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, 2 Azo-*H*-3',5'), 7.84 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, 2 Azo-*H*-2'',6''), 7.81 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, 2 Azo-*H*-2,6), 7.67 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4 H, 2 Azo-*H*-2',6'), 7.32 (s, 2 H, 2 Ar-*H*-4), 1.99 (s, 6 H, 2 CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 191.9$ (d, 2 CHO), 152.5 (s, 2 Azo-C-4), 152.1 (s, 2 Azo-C-4'), 146.1 (s, 2 Azo-C-1''), 144.1 (s, Ar-C-3,3'), 142.4 (s, 2 Azo-C-1), 135.7 (s, 2 Azo-C-4''), 132.4 (d, 2 Azo-C-2',6'), 131.9 (d, Ar-C-4,4'), 130.5 (d, 2 Azo-C-3'',5''), 128.3 (d, 2 Azo-C-2,6), 127.8 (d, 2 Azo-C-2'',6''), 125.3 (s, 2 Azo-C-1'), 125.0 (s, Ar-C-2,2'), 123.8 (d, 2 Azo-C-3,5), 123.2 (d, 2 Azo-C-3',5'), 121.6 (s, Ar-C-5,5'), 93.9 (s, 2 Azo'-C \equiv C), 84.2 (s, 2 Azo'-C \equiv C), 14.6 (q, 2 CH_3) ppm.

Die quartären Kohlenstoffsignale für das Hexafluorocyclopenten konnten nicht detektiert werden.

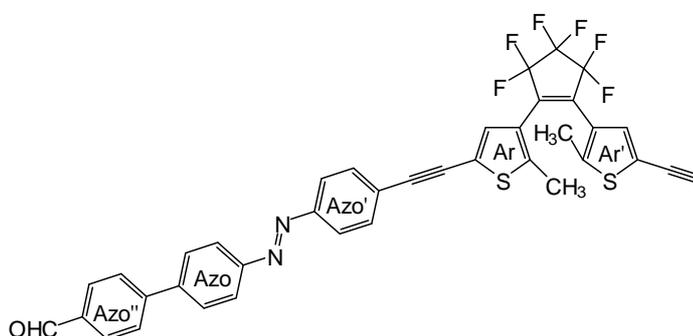
$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -110.3$ (CF_2 -3,5), -131.8 (CF_2 -4) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 985 [M+H]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1701, 1603, 1275, 1188, 1114, 1042, 986, 846, 819, 566, 528 \text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: $C_{57}H_{34}F_6N_4O_2S_2$ (985.0), ber. C 69.50; H 3.48; N 5.69; S 6.51; $C_{57}H_{34}F_6N_4O_2S_2 \cdot H_2O$, ber. C 68.25; H 3.62; N 5.59; S 6.39; gef. C 67.76; H 3.80; N 5.08; S 6.89 %.

1-(5-{4-[2-(4-formylbiphenyl-4-yl)diazenyl]phenylethynyl}-2-methylthien-3-yl)-2-(2-methylthien-3-yl)hexafluorcyclopenten (102NP)



Zusätzlich zum Produkt **102** konnte auch das monosubstituierte Nebenprodukt **102NP** ($R_f = 0.60$) erhalten werden. Das Nebenprodukt wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 121 mg (173 μmol , 36 %).

Schmp.: $>300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Probe wird schwarz).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.09$ (s, 1 H, CHO), 8.05 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, Azo- $H-3,5$), 8.00 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, Azo- $H-3'',5''$), 7.96 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, Azo- $H-3',5'$), 7.84 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, Azo- $H-2'',6''$), 7.81 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, Azo- $H-2,6$), 7.67 (d, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, Azo- $H-2',6'$), 7.32 (s, 1 H, Ar- $H-4$), 7.29 (s, 1 H, Ar- $H-4'$), 1.98 (s, 3 H, CH_3), 1.95 (s, 3 H, CH_3') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 191.8$ (d, CHO), 152.4 (s, Azo- $C-4$), 152.1 (s, Azo- $C-4'$), 146.0 (s, Azo- $C-1''$), 145.3 (s, Ar- $C-3'$), 143.9 (s, Ar- $C-3$), 142.5 (s, Azo- $C-1$), 135.7 (s, Azo- $C-4''$), 134.1 (d, Ar- $C-4'$), 132.3 (d, Azo- $C-2',6'$), 131.8 (d, Ar- $C-4$), 130.4 (d, Azo- $C-3'',5''$), 128.3 (d, Azo- $C-2,6$), 127.9 (d, Azo- $C-2'',6''$), 125.3 (s, Azo- $C-1'$), 125.1 (s, Ar- $C-2'$), 124.9 (s, Ar- $C-2$), 123.7 (d, Azo- $C-3,5$), 123.2 (d, Azo- $C-3',5'$), 121.7 (s, Ar- $C-5$), 120.2 (s, Ar- $C-5'$), 94.0 (s, Azo- $C\equiv C$), 84.1 (s, Azo- $C\equiv C$), 78.5 (s, Ar- $C\equiv CH$), 76.0 (d, Ar- $C\equiv CH$), 14.7 (q, CH_3'), 14.6 (q, CH_3) ppm.

Die quartären Kohlenstoffsignale für das Hexafluorcyclopenten konnten nicht detektiert werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -110.2$ (CF_2 -3), -110.3 (CF_2 -5), -131.9 (CF_2 -4) ppm.

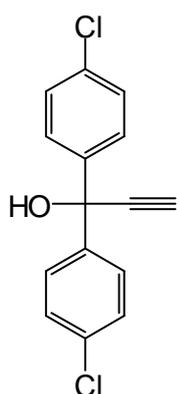
Ein Massenspektrum konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht erhalten werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2225, 1739, 1702, 1604, 1337, 1274, 1186, 1102, 1042, 846, 819, 567, 529$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}_2$ (700.7), ber. C 65.13; H 3.16; N 4.00; S 9.15; $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ber. C 61.95; H 3.56; N 3.80; 8.70; gef. C 62.12; H 3.38; N 3.64; S 8.28 %.

11.5 Synthesen der Naphthopyrane (113-119)

1,1-Bis(4-chlorphenyl)prop-2-in-1-ol (117)



Ähnlich einer Literaturvorschrift^[29] wurde unter Stickstoffatmosphäre Trimethylsilylacetylen (TMSA) (6.06 mL, 43.8 mmol, 1.1 Äquiv.) in wasserfreiem THF (50 mL) vorgelegt. Unter Kühlung (+10 °C) wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 17.5 mL, 43.8 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min unter Kühlung (+10 °C) gerührt und nach Zugabe von 4,4'-Dichlorbenzophenon (**116**) (10.0 g, 39.8 mmol) wurde für weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und Kaliumhydroxid (4.46 g, 79.6 mmol), gelöst in Methanol

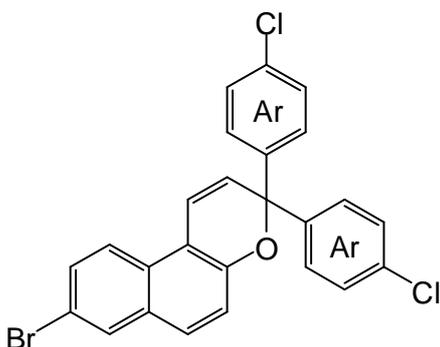
(15 mL), zugefügt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. wurde für 30 min gerührt und dann wurde das Gemisch auf demin. Wasser (100 mL) gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Ethylacetat (3 x je 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit demin. Wasser (3 x je 25 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach Trocknung i. Vak. wurde das Rohprodukt als hellgelber Feststoff erhalten und wurde ohne weitere Aufreinigung in der folgenden Synthese eingesetzt.

Ausbeute: 10.8 g (38.9 mmol, 98 %).

Schmp.: 54 °C (Lit.^[30]: gelbes Öl).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4 H, *H*-2,6), 7.15 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4 H, *H*-3,5), 2.75 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-brom-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (113)



Ähnlich einer Literaturvorschrift^[29] wurden 6-Brom-2-naphthol (**118**) (5.00 g, 22.4 mmol), 1,1-Bis(4-chlorphenyl)prop-2-in-1-ol (**117**) (6.20 g, 22.4 mmol), Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS) (281 mg, 1.12 mmol, 5 mol%) und Orthoameisensäuretrimethylester (4.91 mL, 44.8 mmol, 2 Äquiv.) in 1,2-Dichlorethan (50 mL) für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der entstandene Feststoff abfiltriert.

Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

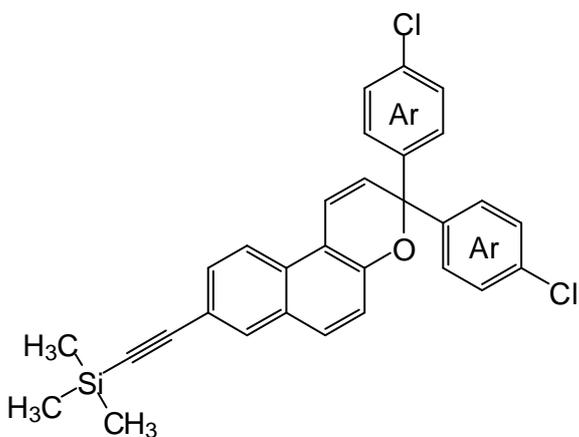
Ausbeute: 6.65 g (13.8 mmol, 62 %).

Schmp.: 241 °C (Lit.^[30]: 150-151 °C).

¹H-NMR (600 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 7.49 (s, 1 H, *H*-7), 7.30 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, *H*-10), 7.27 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, *H*-6), 7.09 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 6.98 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 6.97 (d, ³*J* = 9.8 Hz, 1 H, *H*-1), 6.87 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, *H*-9), 6.75 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 1 H, *H*-5), 5.66 (d, ³*J* = 9.8 Hz, 1 H, *H*-2) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 151.1 (s, *C*-4a), 143.5 (s, 2 Ar-*C*-1), 134.6 (s, 2 Ar-*C*-4), 131.5 (s, *C*-6a, *C*-10a), 131.3 (d, *C*-7), 130.7 (d, *C*-6), 130.1 (d, *C*-1), 129.7 (d, 2 Ar-*C*-3,5), 129.2 (d, 2 Ar-*C*-2,6), 127.7 (d, *C*-2), 123.7 (d, *C*-10), 120.4 (d, *C*-5), 119.7 (d, *C*-9), 118.4 (s, *C*-8), 114.8 (s, *C*-10b), 82.5 (s, *C*-3) ppm.

3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-(trimethylsilylethynyl)-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (114)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-brom-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (**113**) (3.00 g, 6.22 mmol), Kupfer(I)iodid (360 mg, 311 μ mol, 5 mol%) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (11.8 mg, 62.2 μ mol, 1 mol%) in wasserfreiem THF (50 mL) und Triethylamin (50 mL) vorgelegt. Anschließend wurde Trimethylsilylacetylen (TMSA) (920 μ L, 6.66 mmol, 1.07 Äquiv.) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch

wurde für 2 h auf 40 °C erwärmt, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, R_f = 0.83) gereinigt. Das Produkt wurde als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 952 mg (1.91 mmol, 31 %).

Schmp.: 213 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.87 (s, 1 H, *H*-7), 7.86 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 1 H, *H*-9), 7.61 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 1 H, *H*-10), 7.51 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 1 H, *H*-6), 7.38 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 7.29 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 7.27 (d, ³*J* = 9.8 Hz, 1 H, *H*-1), 7.15 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 1 H, *H*-5), 6.15 (d, ³*J* = 9.8 Hz, 1 H, *H*-2), 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃) ppm.

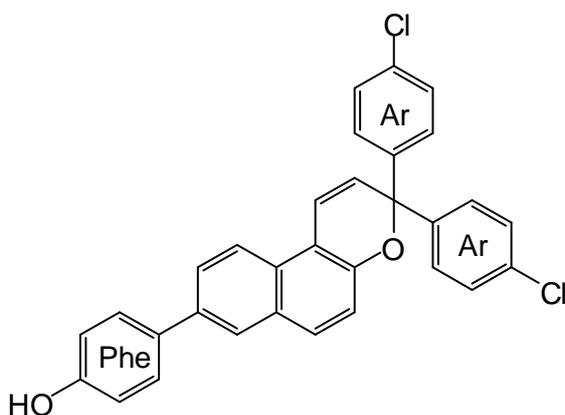
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 150.9 (s, C-4a), 142.8 (s, 2 Ar-C-1), 133.8 (s, 2 Ar-C-4), 132.6 (d, C-7), 130.5 (s, C-8), 130.1 (d, C-6), 129.6 (d, C-10), 129.3 (s, C-10a), 128.9 (s, C-6a), 128.5 (d, 2 Ar-C-2,6), 128.4 (d, 2 Ar-C-3,5), 126.9 (d, C-2), 121.3 (d, C-9), 120.0 (d, C-1), 118.8 (d, C-5), 113.9 (s, C-10b), 105.3 (s, C≡C-Si(CH₃)₃), 94.3 (s, C≡C-Si(CH₃)₃), 81.9 (s, C-3), 0.06 (q, Si(CH₃)₃) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): *m/z* = 499 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950, 2149, 1632, 1582, 1488, 1248, 1089, 1006, 957, 836, 824 cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₀H₂₄Cl₂OSi (499.5), ber. C 72.14; H 4.84; C₃₀H₂₄Cl₂OSi•¼CH₂Cl₂ ber. C 69.77; H 4.74; gef. C 69.77; H 4.46 %.

3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-(4-hydroxyphenyl)-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran (115)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-brom-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran (**113**) (1.16 g, 2.42 mmol), 4-Hydroxyphenylboronsäure (**39**) (500 mg, 3.62 mmol, 1.5 Äquiv.), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (140 mg, 121 μmol, 5 mol%) und Natriumhydrogencarbonat (407 mg, 4.84 mmol, 2 Äquiv.) in *N,N*-Dimethylformamid (20 mL), Toluol (30 mL) und demin. Wasser

(25 mL) für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Mischung filtriert, die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan, *R_f* = 0.40) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 812 mg (1.64 mmol, 68 %).

Schmp.: 203 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (d, 3J = 8.9 Hz, 1 H, *H*-9), 7.85 (s, 1 H, *H*-7), 7.70 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, *H*-6, *H*-10), 7.55 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Phe-*H*-2,6), 7.40 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 7.35 (d, 3J = 9.9 Hz, 1 H, *H*-1), 7.28 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 7.17 (d, 3J = 8.9 Hz, 1 H, *H*-5), 6.93 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Phe-*H*-3,5), 6.17 (d, 3J = 9.9 Hz, 1 H, *H*-2) ppm.

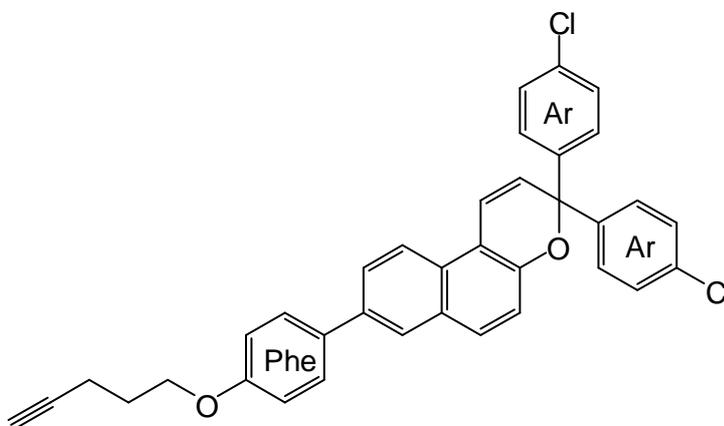
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 155.1 (s, Phe-*C*-4), 150.1 (s, *C*-4a), 142.9 (s, 2 Ar-*C*-1), 136.3 (s, *C*-8), 133.7 (s, 2 Ar-*C*-4), 133.6 (s, Phe-*C*-1), 130.3 (d, *C*-10), 129.7 (s, *C*-6a, *C*-10a), 128.4 (d, Phe-*C*-2,6, 2 Ar-*C*-2,6, 2 Ar-*C*-3,5), 126.9 (d, *C*-2), 126.3 (d, *C*-6), 125.7 (d, *C*-7), 121.9 (d, *C*-9), 120.4 (d, *C*-1), 118.5 (d, *C*-5), 115.8 (d, Phe-*C*-3,5), 114.0 (s, *C*-10b), 81.7 (s, *C*-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 494 $[\text{M}]^{+\bullet}$, 383 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3216, 1594, 1487, 1383, 1222, 1180, 1088, 1002, 946, 816, 743, 688 cm^{-1} .

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{20}^{35}\text{Cl}_2\text{O}_2$: 494.0840 gef.: 494.0830 .

3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-[4-(4-pentinyloxy)phenyl]-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (119)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-(4-hydroxyphenyl)-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (**115**) (500 mg, 1.01 mmol), 4-Pentin-1-ol (**58**) (140 μL , 1.52 mmol, 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (343 mg, 1.31 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (25 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) (257 μL , 1.31 mmol, 1.3 Äquiv.) in wasserfreiem THF (10 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt, mit demin. Wasser (25 mL) versetzt und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden mit wässr. Natriumhydroxid-Lösung (2 M, 3 x je 25 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (25 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch

(Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.79$) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 380 mg (677 μmol , 67 %).

Schmp.: 181 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.99$ (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1 H, *H-9*), 7.86 (s, 1 H, *H-7*), 7.72 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1 H, *H-6*), 7.70 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1 H, *H-10*), 7.60 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Phe-*H-2,6*), 7.41 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, Ar-*H-2,6*), 7.36 (d, $^3J = 9.8$ Hz, 1 H, *H-1*), 7.29 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 4 H, Ar-*H-3,5*), 7.17 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1 H, *H-5*), 7.01 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2 H, Phe-*H-3,5*), 6.17 (d, $^3J = 9.8$ Hz, 1 H, *H-2*), 4.13 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 2.44 (dt, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.04 (tt, $^3J = 6.3$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 1.98 (t, $^4J = 2.7$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.6$ (s, Phe-*C-4*), 150.1 (s, *C-4a*), 143.0 (s, 2 Ar-*C-1*), 136.4 (s, *C-8*), 133.8 (s, 2 Ar-*C-4*), 133.5 (s, Phe-*C-1*), 130.4 (d, *C-10*), 129.8 (s, *C-6a*), 128.9 (s, *C-10a*), 128.5 (d, 2 Ar-*C-2,6*, 2 Ar-*C-3,5*), 128.2 (d, Phe-*C-2,6*), 126.9 (d, *C-2*), 126.4 (d, *C-6*), 125.8 (d, *C-7*), 121.9 (d, *C-9*), 120.5 (d, *C-1*), 118.5 (d, *C-5*), 115.0 (d, Phe-*C-3,5*), 114.0 (s, *C-10b*), 83.5 (s, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 81.8 (s, *C-3*), 68.9 (d, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 66.3 (t, OCH_2CH_2), 28.3 (t, OCH_2CH_2), 15.3 (t, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 561$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

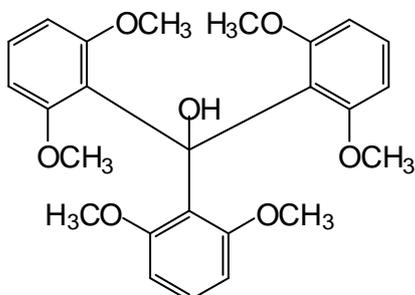
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3288, 1606, 1504, 1486, 1247, 1180, 1088, 1004, 816, 651, 628$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (561.5), ber. C 77.01; H 4.67; gef. C 76.86; H 4.69 %.

HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_2$: 560.1309 gef.: 560.1292.

11.6 Synthesen TATA-funktionalisierter Photoschalter (120-132)

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (126)



Nach einer Literaturvorschrift^[104] wurden 1,3-Dimethoxybenzol (**124**) (13.2 mL, 100 mmol) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (400 μ L, 2.70 mmol) in wasserfreiem Diethylether (100 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 40.0 mL, 100 mmol) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C und anschließend 1 h bei Raumtemp.

gerührt. Nach der Zugabe von Benzol (200 mL) und Diphenylcarbonat (**125**) (7.28 g, 34.0 mmol) wurde die Mischung für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit demin. Wasser (3 x je 100 mL) gewaschen und die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus viel Diethylether (ca. 2 L) umkristallisiert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

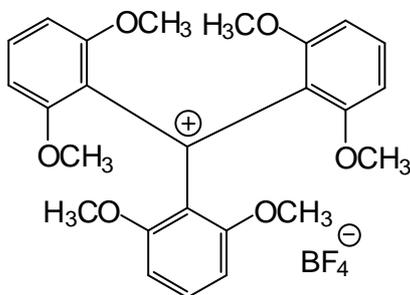
Ausbeute: 11.5 g (26.0 mmol, 78 %) (Lit.^[104]: 57 %).

Schmp.: 165 °C (Lit.^[104]: 163-164.8 °C).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.04 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-4,4',4''), 6.83 (s, 1 H, OH), 6.48 (d, ³J = 8.2 Hz, 6 H, 2 H-3,3',3'', H-5,5',5''), 3.44 (s, 18 H, 6 OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 158.6 (s, C-2,2',2''), 127.0 (s, C-1,1',1''), 126.2 (d, C-4,4',4''), 106.1 (d, C-3,3',3'', C-5,5',5''), 78.3 (s, COH), 56.3 (q, 6 OCH₃) ppm.

Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (127)



Nach einer Literaturvorschrift^[105] wurde Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**126**) (10.0 g, 22.7 mmol) in Ethanol (225 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit einer wässr. Tetrafluorborsäure-Lösung (50 %ig, 4.73 mL, 75.7 mmol) versetzt. Nach Zugabe von Diethylether (450 mL) wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde als grün-schwarzer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 11.2 g (22.0 mmol, 97 %) (Lit.^[105]: 97 %).

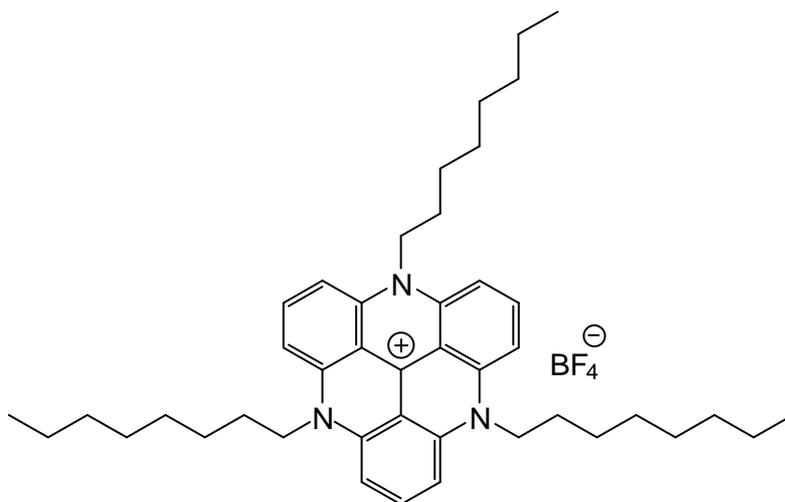
Schmp.: 194 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 7.65 (t, 3J = 8.4 Hz, 3 H, *H*-4,4',4''), 6.66 (d, 3J = 8.4 Hz, 6 H, *H*-3,3',3'', *H*-5,5',5''), 3.59 (s, 18 H, 6 OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD): δ = 162.7 (s, C-2,2',2'', C-6,6',6''), 142.5 (d, C-4,4',4''), 104.9 (d, C-3,3',3'', C-5,5',5''), 56.9 (q, 6 OCH₃) ppm.

Die quartären C-Atome C-1,1',1'' und C⁺R₃ konnten nicht detektiert werden.

4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (120)



Nach einer Literaturvorschrift^[105] wurde Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**127**) (6.00 g, 11.8 mmol) in *N*-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) (30 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von *n*-Octylamin (**128**) (92.2 mL, 558 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 24 h auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Rückstand mit Diethylether (150 mL) versetzt, der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit demin. Wasser und Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.05 g (10.0 mmol, 85 %) (Lit.^[105]: 44 %).

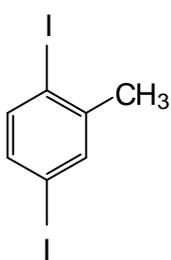
Schmp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 7.90 (t, 3J = 8.3 Hz, 3 H, *H*-4,4',4''), 7.06 (d, 3J = 8.3 Hz, 6 H, *H*-3,3',3'', *H*-5,5',5''), 4.04 (t, 3J = 7.7 Hz, 6 H, 3 NCH₂CH₂CH₂), 1.76 (quin, 3J = 7.7 Hz, 6 H, 3 NCH₂CH₂CH₂), 1.55, (quin, 3J = 7.7 Hz, 6 H, 3 NCH₂CH₂CH₂), 1.43-1.34 (m, 24 H, 3 CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.92 (t, 3J = 7.6 Hz, 9 H, 3 CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ = 139.7 (s, C-2,2',2''), 139.4 (s, C⁺R₃), 137.3 (d, C-4,4',4''), 109.7 (s, C-1,1',1''), 104.7 (d, C-3,3',3''), C-5,5',5''), 47.4 (t, 3 NCH₂CH₂CH₂), 31.2 (t, 3 CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)*, 28.7 (t, 3 CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)*, 28.6 (t, 3 CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)*, 25.9 (t, 3 NCH₂CH₂CH₂)*, 24.2 (t, 3 NCH₂CH₂CH₂)*, 22.1 (t, 3 CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)*, 13.1 (q, 3 CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

*Die Zuordnung kann vertauscht sein.

1,4-Diiod-2-methylbenzol (130)



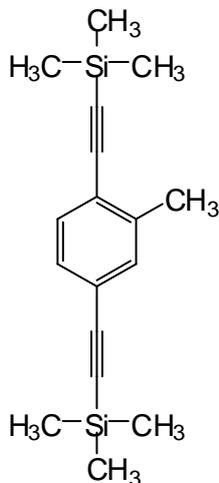
Unter Stickstoffatmosphäre wurde 4-Iod-2-methylanilin (**129**) (7.56 g, 32.4 mmol) in Aceton (30 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde konz. Salzsäure (15.6 mL) und demin. Wasser (80 mL) zugegeben und anschließend wurde eine Lösung aus Natriumnitrit (4.48 g, 71.6 mmol) in demin. Wasser (36 mL) langsam zugetropft, sodass die Temp. nicht über 0-5 °C stieg. Die Mischung wurde für 2 h bei 0 °C gerührt und mit Kaliumiodid (10.6 g, 64.0 mmol) versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren bei 0 °C wurde die Mischung für 15 min auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden ges. wässr. Natriumthiosulfat-Lösung (80 mL) und Dichlormethan (80 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, R_f = 0.71) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.76 g (28.4 mmol, 88 %).

Schmp.: 30 °C (Lit.^[123]: 30-31 °C).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.56 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H, H-3), 7.49 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, H-6), 7.17 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H, H-5), 2.37 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 143.7 (s, C-2), 140.4 (d, C-6), 138.4 (d, C-3), 136.4 (d, C-5), 100.5 (s, C-1), 93.8 (s, C-4), 27.8 (q, CH₃) ppm.

2-Methyl-1,4-bis(trimethylsilylethynyl)benzol (131)

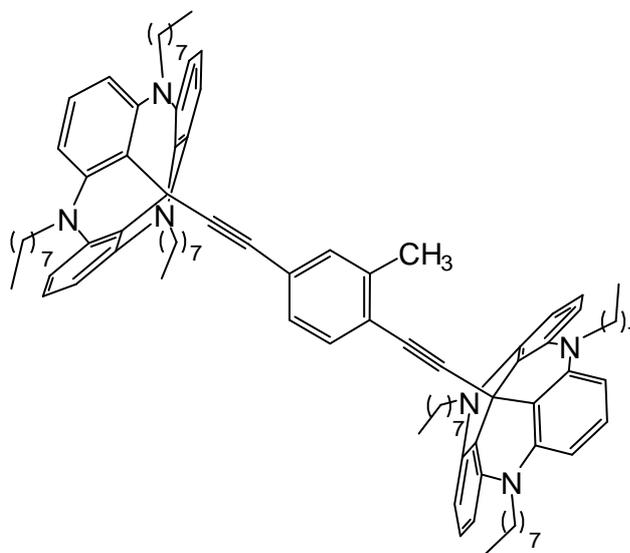
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1,4-Diod-2-methylbenzol (**130**) (1.00 g, 2.91 mmol), *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) (20.4 mg, 29.1 μ mol, 10 mol%) und Kupfer(I)iodid (12.2 mg, 64.0 μ mol, 22 mol%) in wasserfreiem THF (15 mL) und Triethylamin (15 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde Trimethylsilylacetylen (TMSA) (860 μ L, 6.20 mmol, 2.1 Äquiv.) zugegeben und anschließend wurde die Reaktionsmischung für 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von demin. Wasser (50 mL) und Dichlormethan (50 mL) wurden die Phasen getrennt und die org. Phase wurde mit ges. wässr. Ammoniumchlorid-Lösung (50 mL) und ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das

Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.43$) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 409 mg (1.44 mmol, 50 %) (Lit.^[124]: 10 % (aus der Dibromverbindung)).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.34$ (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1 H, *H*-6), 7.31 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, *H*-3), 6.95 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, *H*-5), 2.40 (s, 3 H, CH₃), 0.26 (s, 9 H, 1-Si(CH₃)₃), 0.25 (s, 9 H, 4-Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 141.1$ (s, C-2), 132.3 (d, C-3), 130.8 (d, C-6), 129.4 (d, C-5), 123.7 (s, C-1), 123.5 (s, C-4), 105.1 (s, Ar-1-C \equiv C), 104.5 (s, Ar-4-C \equiv C), 96.2 (s, Ar-1-C \equiv C), 95.7 (s, Ar-4-C \equiv C), 20.6 (q, CH₃), 0.2 (q, 1-Si(CH₃)₃), 0.1 (q, 4-Si(CH₃)₃) ppm.

1,4-Bis[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl]-2-methylbenzol (132)


In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 2-Methyl-1,4-bis(trimethylsilylethynyl)benzol (**131**) (48.2 mg, 170 μmol) und Kaliumhydroxid (240 mg, 4.28 μmol) in wasserfreiem THF (30 mL) vorgelegt und für 20 min bei 0 °C mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**120**) (240 mg, 340 μmol , 2 Äquiv.) in wasserfreiem THF (10 mL) wurde die Reaktionsmischung für weitere 4 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von demin. Wasser (20 mL) wurde der Rückstand in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Rohprodukt mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 160 mg (116 μmol , 68 %).

Schmp.: 122 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.17 (t, 3J = 8.4 Hz, 6 H, TATA-*H*-4), 6.83 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, *H*-6), 6.78 (s, 1 H, *H*-3), 6.70 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, *H*-5), 6.53 (dd, 3J = 8.4 Hz, 12 H, TATA-*H*-3,5), 3.86 (m_c, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.79 (m_c, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.77 (s, 3 H, CH_3), 1.43 (tt, 3J = 7.9 Hz, 3J = 7.2 Hz, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.35 (tt, 3J = 7.9 Hz, 3J = 7.2 Hz, 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.27 (m_c, 36 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3J = 7.1 Hz, 18 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 140.8$ (s, TATA-C-2,6), 132.2 (d, C-3), 130.5 (d, C-6), 128.7 (d, TATA-C-4), 128.6 (d, C-5), 122.9 (s, C-2), 109.9 (s, TATA-C-1), 105.2 (d, TATA-C-3,5), 46.9 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.7 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.6 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.3 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.1 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.8 (q, CH_3), 14.3 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

Die quartären C-Atome $\text{C}\equiv\text{C}$, C-1, C-4 und TATA- C^+R_3 konnten nicht detektiert werden.

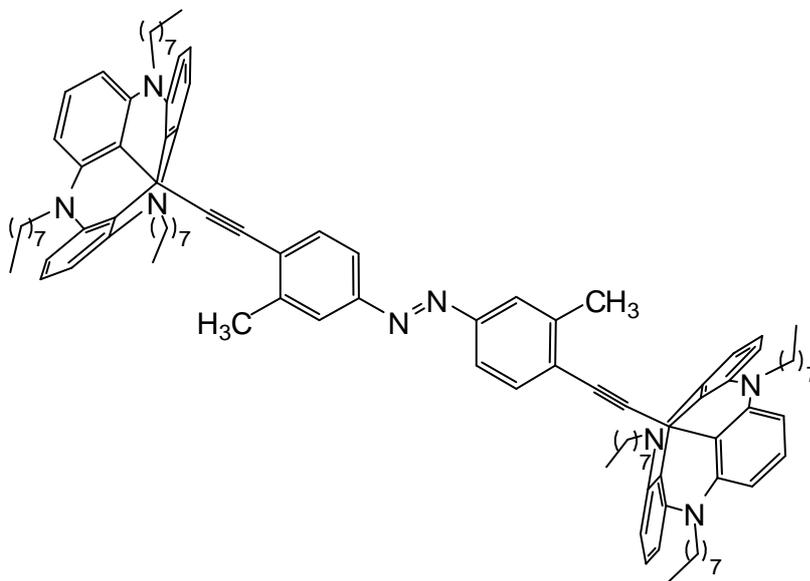
Zur besseren Übersicht wurden im $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ chemisch äquivalente Atome nur jeweils einmal aufgeführt.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 1376$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922, 2852, 1613, 1579, 1483, 1457, 1394, 1242, 1167, 750, 730$ cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{97}\text{H}_{126}\text{N}_6$ (1376.1), ber. C 84.66; H 9.23; N 6.11; $\text{C}_{97}\text{H}_{126}\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ber. C 83.57; H 9.25; N 6.03; gef. C 83.05; H 9.38; N 6.05 %.

4,4'-Bis[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl]-3,3'-dimethylazobenzol (121)



In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (**6**) (100 mg, 249 μmol) und Kaliumhydroxid (139 mg, 2.49 mmol) in wasserfreiem THF (30 mL) vorgelegt und für 15 min bei 0 °C mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**120**) (438 mg, 622 μmol , 2.5 Äquiv.) in wasserfreiem THF (10 mL) wurde die Reaktionsmischung für weitere 3 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde demin. Wasser (25 mL)

zugefügt und der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Dichlormethan, 2:1, $R_f = 0.91$) gereinigt. Das Produkt wurde als orangeroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 235 mg (158 μmol , 63 %).

Schmp.: 142 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, *H*-5,5'), 7.49 (s, 2 H, *H*-2,2'), 7.43 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, *H*-6,6'), 7.18 (t, $^3J = 8.3$ Hz, 6 H, TATA-*H*-4), 6.53 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, 12 H, TATA-*H*-3,5), 3.90 (m_c, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.99 (s, 6 H, $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$), 1.83 (m_c, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.45 (m_c, 12 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.36 (m_c, 12 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.26 (m_c, 36 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 18 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.3$ (s, *C*-1,1'), 140.5 (s, TATA-*C*-2,6), 133.2 (d, *C*-5,5'), 128.4 (d, TATA-*C*-4), 126.6 (s, *C*-3,3'), 123.2 (d, *C*-2,2'), 119.9 (d, *C*-6,6'), 109.7 (s, TATA-*C*-1), 104.8 (d, TATA-*C*-3,5), 100.9 (s, Azo- $\text{C}\equiv\text{C}$), 83.2 (s, Azo- $\text{C}\equiv\text{C}$), 46.7 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.8 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.1 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.8 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.7 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.1 (q, $\text{CH}_3, \text{CH}_3'$), 14.1 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

Die quartären C-Atome konnten teilweise nicht detektiert werden. Es fehlen *C*-4 und TATA- C^+R_3 .

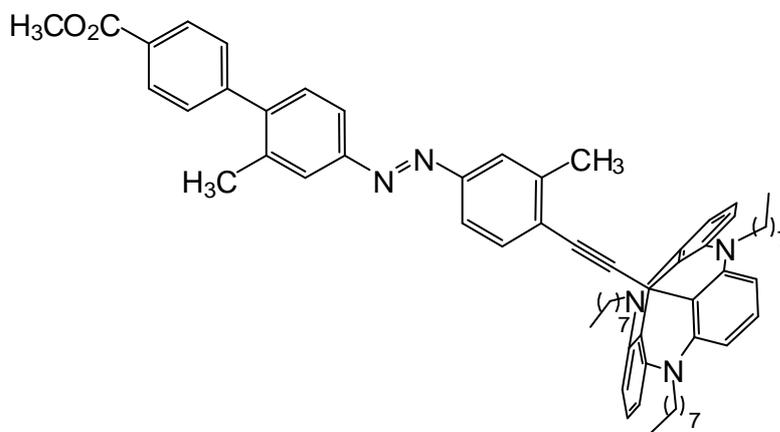
Zur besseren Übersicht wurden im $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ chemisch äquivalente Atome teilweise nur jeweils einmal aufgeführt.

MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): $m/z = 1494$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953, 2921, 2851, 1612, 1579, 1483, 1457, 1394, 1246, 1169, 752$ cm^{-1} .

Eine Elementaranalyse der Probe konnte nicht erhalten werden.

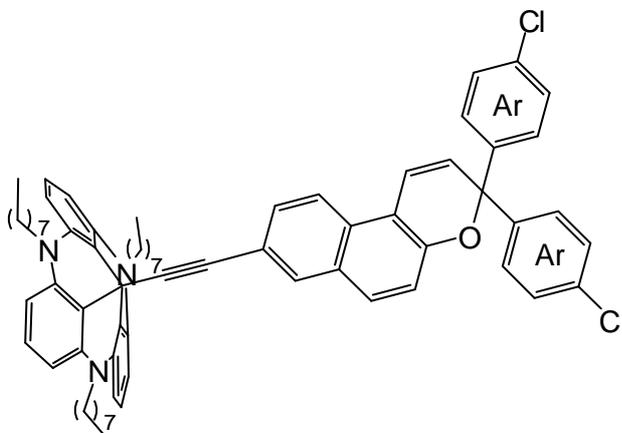
3,3'-Dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]-4'-[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl]azobenzol (122)



In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 3,3'-Dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]-4'--(trimethylsilylethynyl)azobenzol (**62**) (250 mg, 568 μmol) und Kaliumhydroxid (318 mg, 5.68 mmol) in wasserfreiem THF (30 mL) vorgelegt und bei 0 °C für 15 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**120**) (601 mg, 852 μmol , 1.5 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung für weitere 3 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von demin. Wasser (25 mL) wurde der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Dichlormethan, 2:1) gereinigt. Das Produkt konnte leider nicht von den Edukten abgetrennt werden und ließ sich nur massenspektrometrisch nachweisen.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 987$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-[(4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl]-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (123)



In einem Schlenkrohr wurden unter Stickstoffatmosphäre 3,3-Bis(4-chlorphenyl)-8-(trimethylsilylethynyl)-3*H*-naphtho[2,1-b]pyran (**114**) (100 mg, 200 μ mol) und Kaliumhydroxid (112 mg, 2.00 mmol) in wasserfreiem THF (30 mL) vorgelegt und bei 0 °C für 15 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**120**) (212 mg, 300 μ mol, 1.5 Äquiv.) wurde die Reaktionsmischung für weitere 4 h bei 0 °C mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von demin. Wasser (25 mL) wurde der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan (3 x je 25 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Pentan/Dichlormethan, 2:1, R_f = 0.86) gereinigt. Das Produkt wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 154 mg (148 μ mol, 74 %).

Schmp.: 86 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, *H*-10), 7.46 (s, 1 H, *H*-7), 7.39 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, *H*-6), 7.33 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 7.29 (d, ³*J* = 10.1 Hz, 1 H, *H*-1), 7.25 (d, ³*J* = 8.9 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 7.19 (t, ³*J* = 8.2 Hz, 3 H, TATA-*H*-4), 7.14 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, *H*-9), 7.02 (d, ³*J* = 8.6 Hz, 1 H, *H*-5), 6.54 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 6 H, TATA-*H*-3,5), 6.06 (d, ³*J* = 10.1 Hz, 1 H, *H*-2), 3.92 (m_c, 6 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.83 (m_c, 6 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.45 (quin, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 6 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.34 (quin, ³*J* = 7.9 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 6 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.28-1.22 (m, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.83 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 9 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 150.3 (s, C-8), 142.9 (s, Ar-C-1), 142.7 (s, C-4a), 140.5 (s, TATA-C-2,6), 133.7 (s, C-10a), 131.7 (d, C-7), 129.9 (d, C-9), 129.8 (d, C-6), 128.8 (s, C-6a), 128.6 (s, Ar-C-4), 128.4 (d, TATA-C-3,5), 128.4 (d, Ar-C-3,5), 128.3 (d, Ar-C-2,6), 126.5 (d, C-2), 120.5 (d, C-10), 120.0 (d, C-1), 118.2 (d, C-5), 113.6 (s, C-10b), 110.3 (s, TATA-C-1), 104.9 (d, TATA-C-4), 93.5 (s, Ar-C≡C), 83.6 (s, Ar-C≡C), 81.7 (s, C-3), 46.5 (t, NCH₂CH₂CH₂), 31.8 (t, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.7 (t, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.4 (t, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.3 (t, NCH₂CH₂CH₂), 27.0 (t, NCH₂CH₂CH₂), 22.6 (t, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 14.1 (q, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

Das quartäre C-Atom der TATA-Plattform TATA-C⁺R₃ konnte nicht detektiert werden.

Zur besseren Übersicht wurden im ¹H-NMR und ¹³C-NMR chemisch äquivalente Atome nur jeweils einmal aufgeführt.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1045 [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953, 2921, 2852, 1615, 1579, 1483, 1457, 1394, 1242, 1090, 1003, 820 cm⁻¹.

Eine Elementaranalyse der Probe konnte nicht erhalten werden.

12 Messungen und Auswertungen

UV/Vis-Spektren:

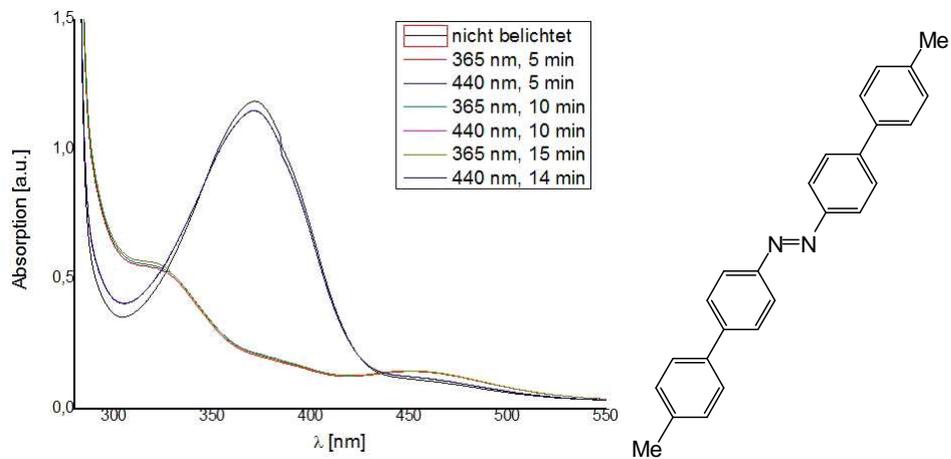


Abb. 12.1: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4',4''-Dimethyl-4,4'-azobiphenyl (**34**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

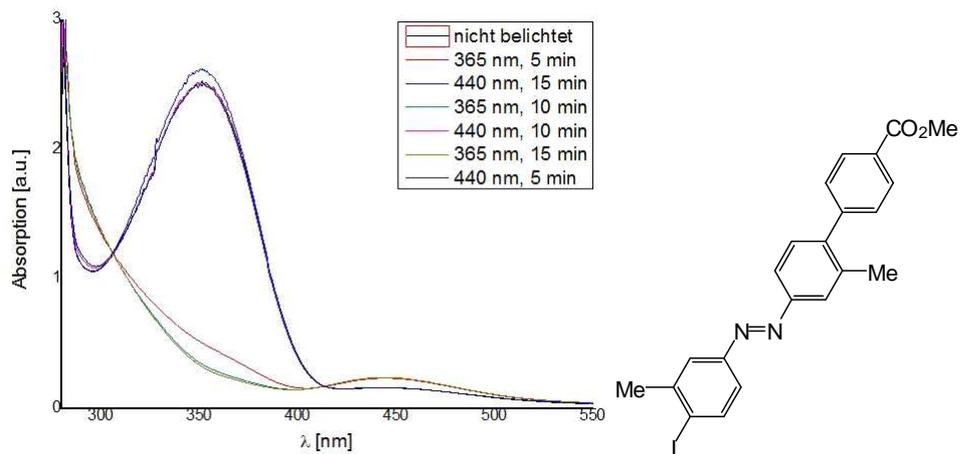


Abb. 12.2: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Iod-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (**44**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

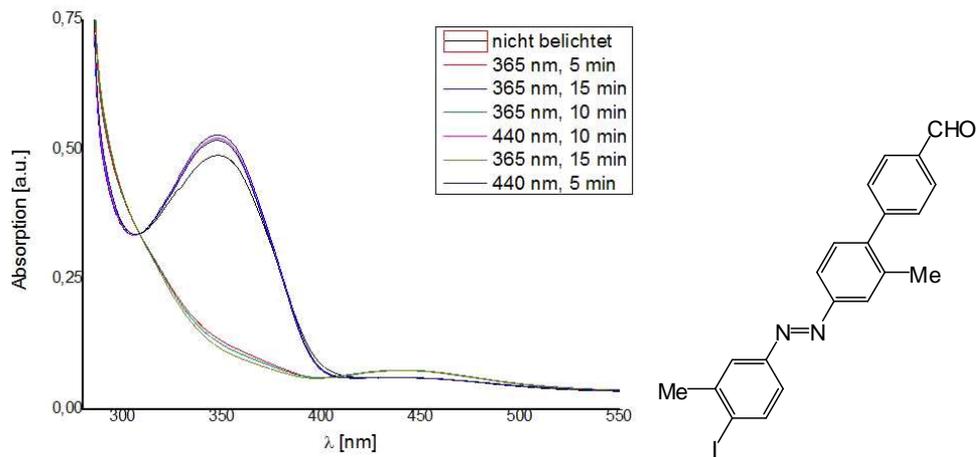


Abb. 12.3: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Iod-3,3'-dimethyl-4-(4''-formylphenyl)azobenzol (**45**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

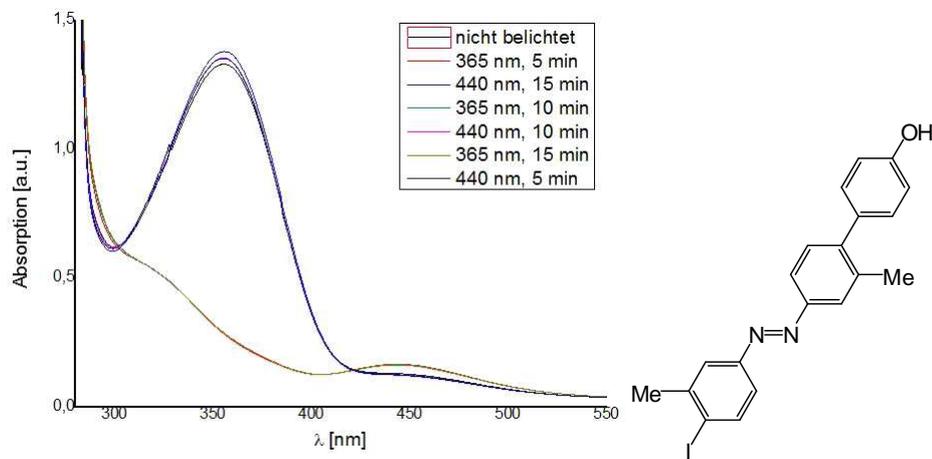


Abb. 12.4: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Iod-3,3'-dimethyl-4-(4''-hydroxyphenyl)azobenzol (**43**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

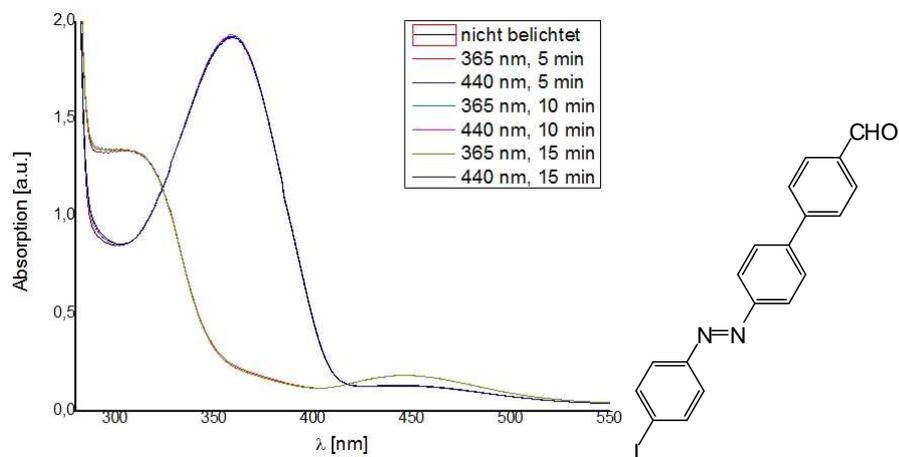


Abb. 12.5: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Iod-4-(4''-formylphenyl)azobenzol (**56**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

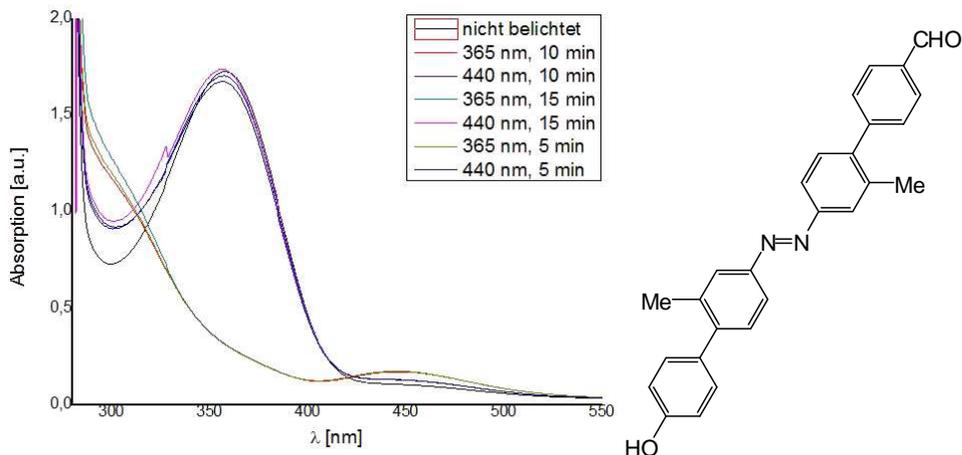


Abb. 12.6: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''-carbaldehyd (**46**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

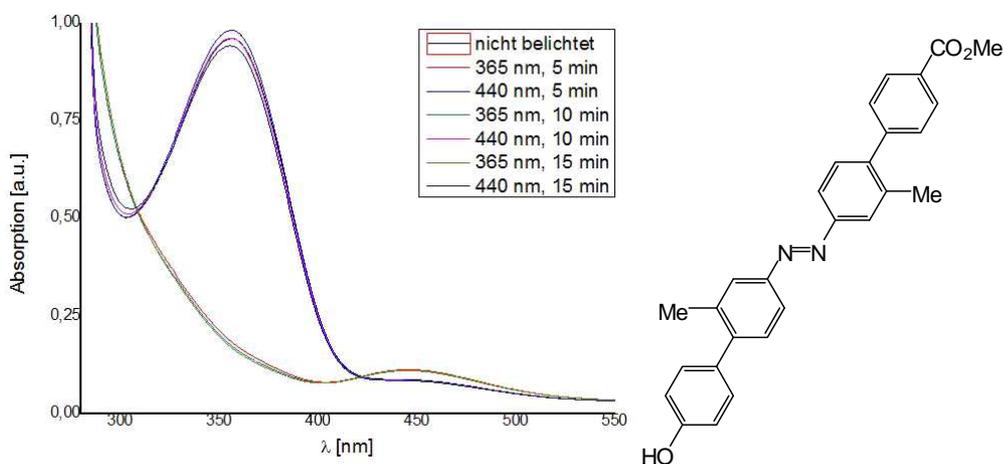


Abb. 12.7: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''-carbonsäuremethylester (**48**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

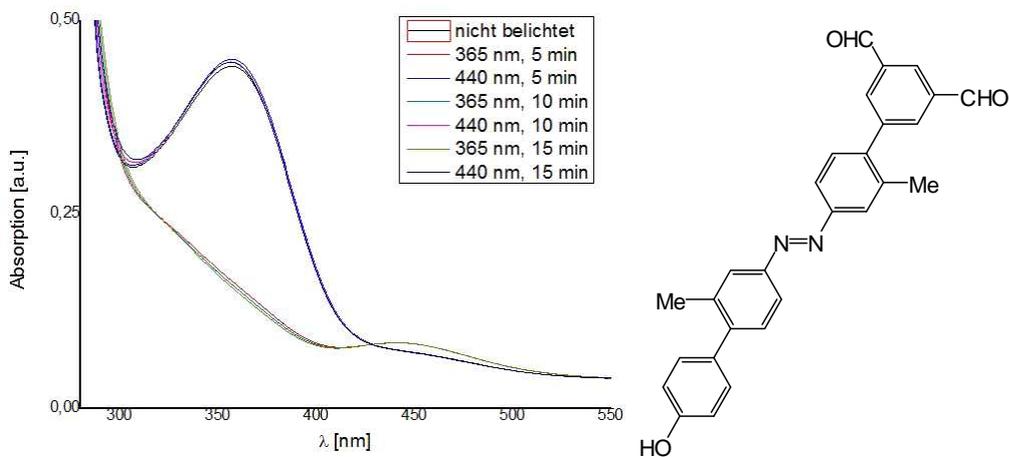


Abb. 12.8: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-3'',5''-dicarbaldehyd (**49**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

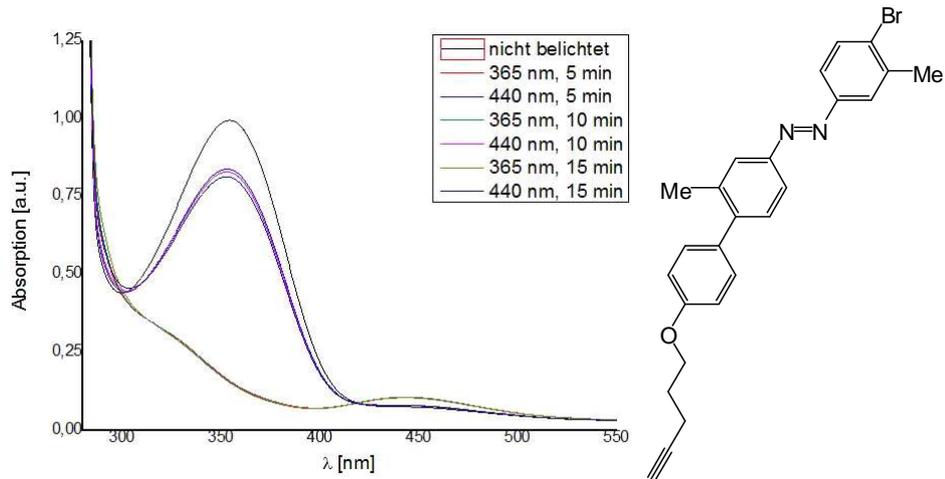


Abb. 12.9: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(4-pentinyloxy)phenyl]azobenzol (**52**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

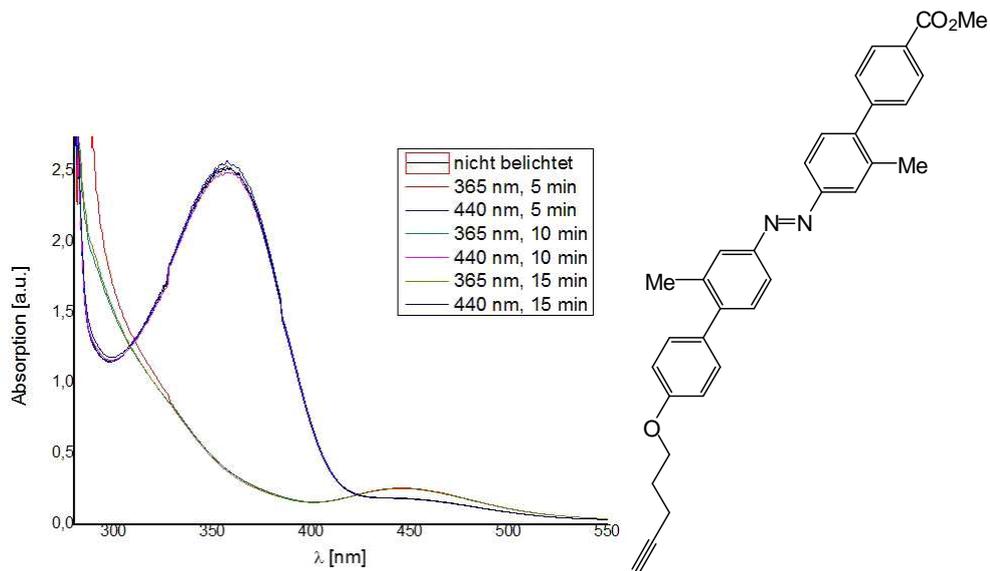


Abb. 12.10: Veränderung der UV/Vis-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-(4-pentinyloxy)-4,4'-azobiphenyl-4''-carbon säuremethylester (**54**) in Toluol durch Belichtung der Probe.

NMR-Spektren und Auftragungen:

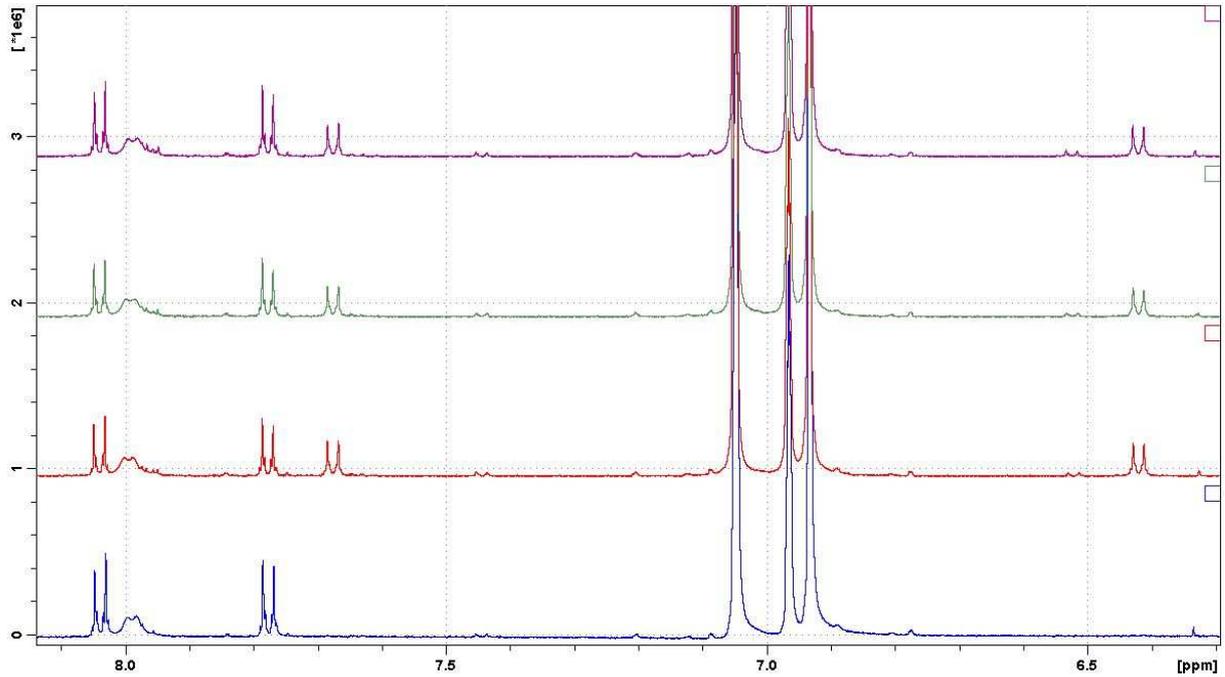


Abb. 12.11: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4,4'-Bis(methoxycarbonyl)azobenzol (**12**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

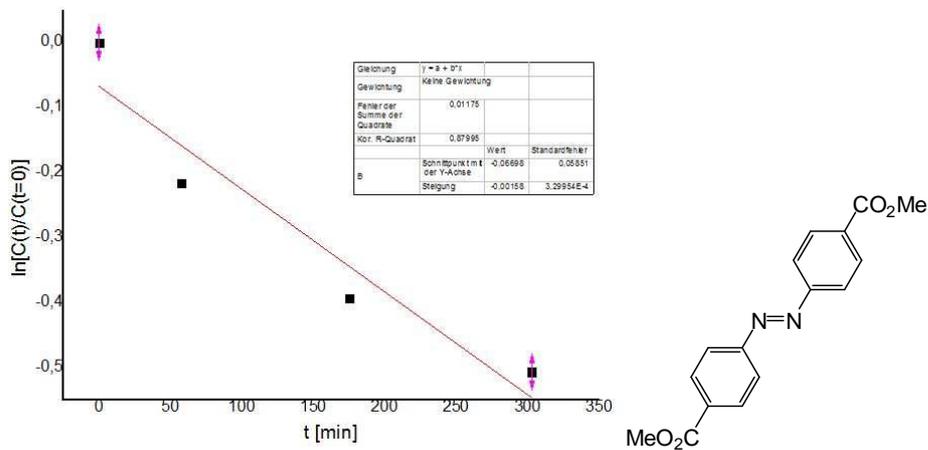


Abb. 12.12: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **12**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00158 \pm 3.29954\text{E-}4$.

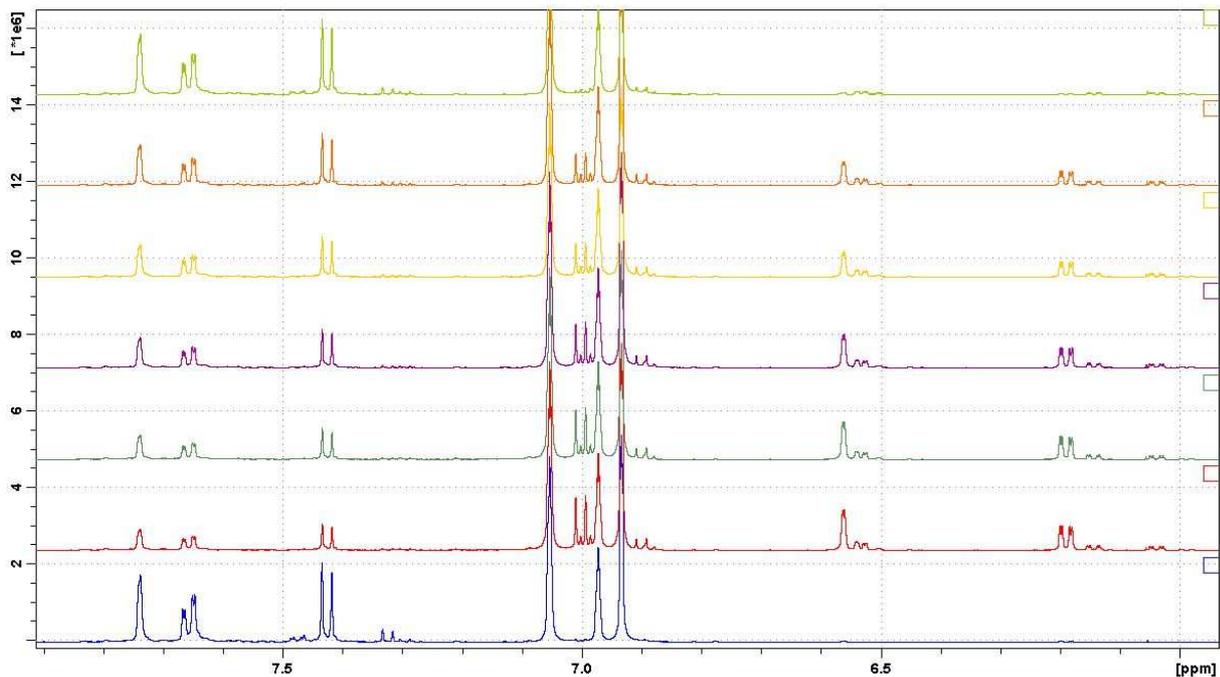


Abb. 12.13: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4,4'-Bis(trimethylsilylethynyl)-3,3'-dimethylazobenzol (**6**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

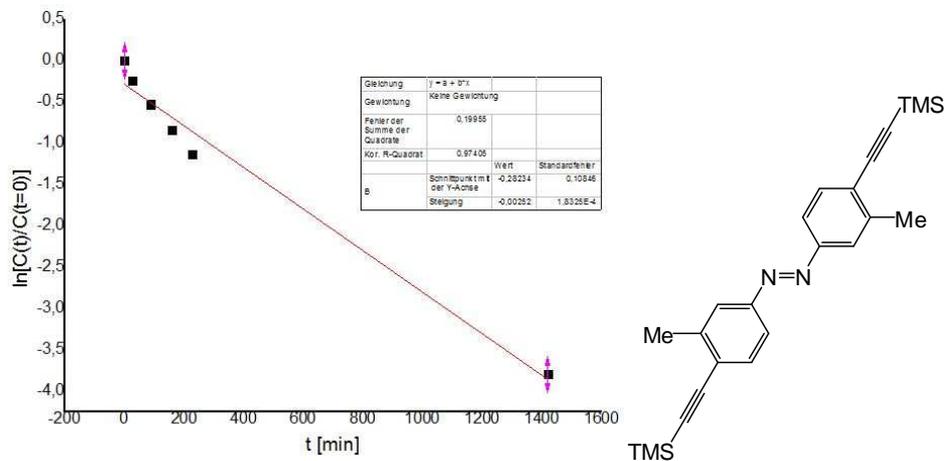


Abb. 12.14: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **6**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00252 \pm 1.8325\text{E-}4$.

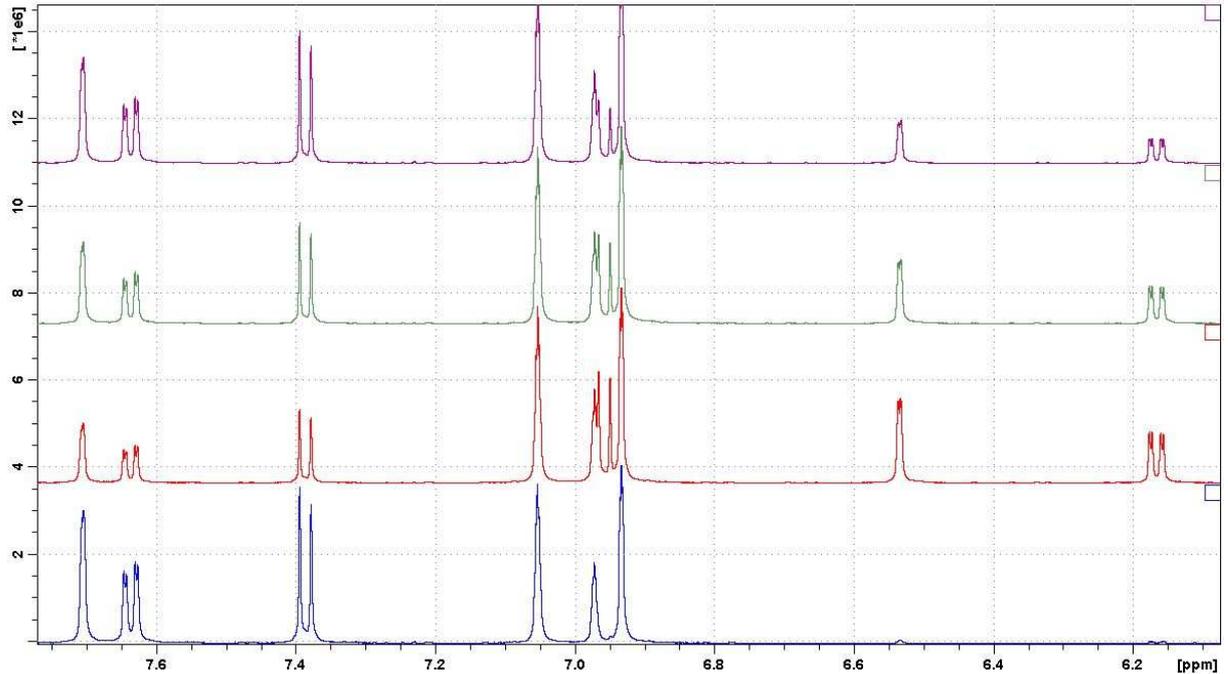


Abb. 12.15: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4,4'-Diethynyl-3,3'-dimethylazobenzol (**8**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

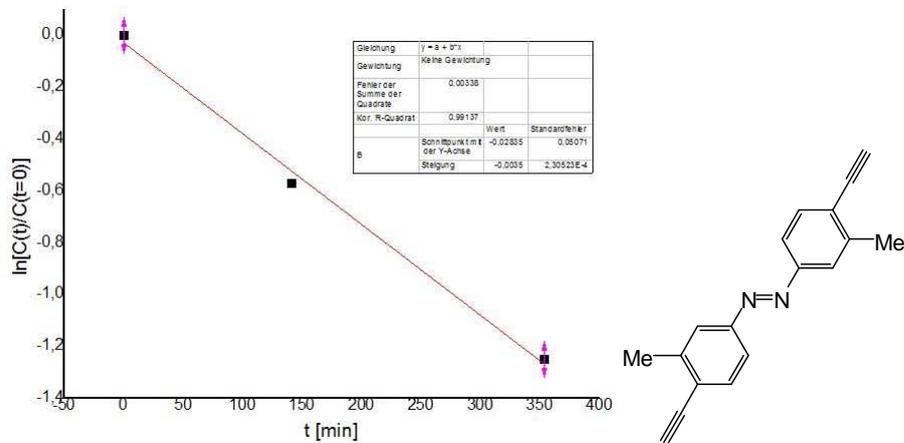


Abb. 12.16: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **8**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00350 \pm 2.30523\text{E-}4$.

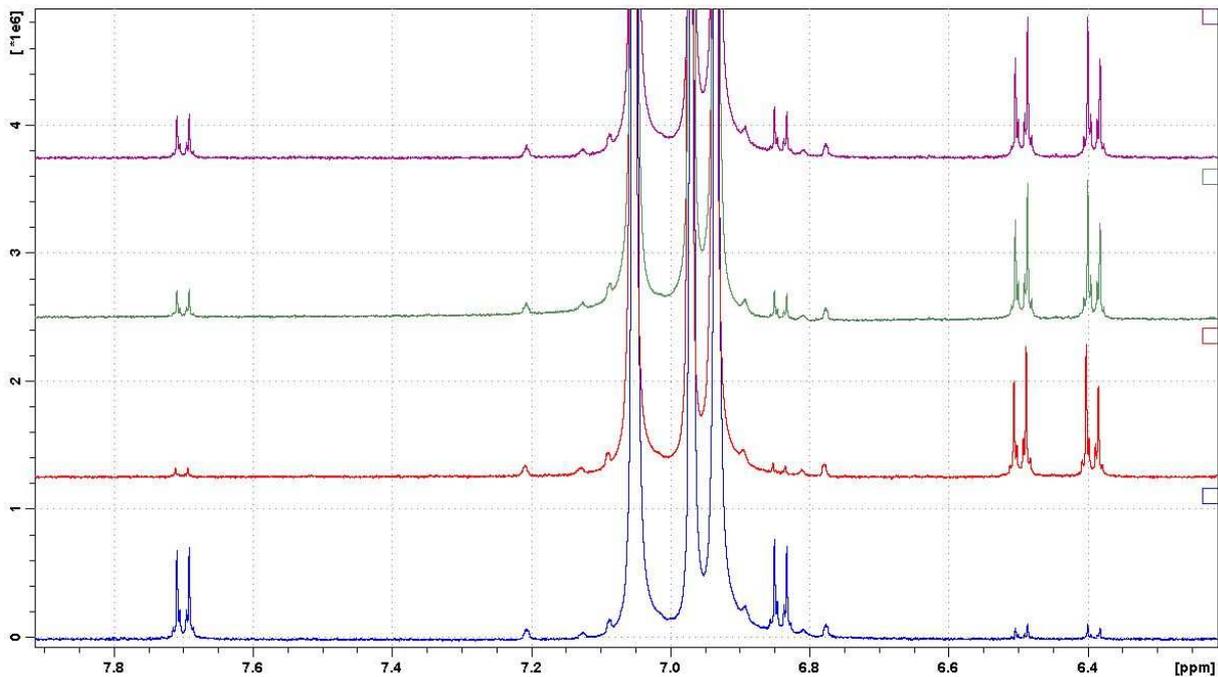


Abb. 12.17: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4,4'-Bis(propinoyloxy)azobenzol (**19**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

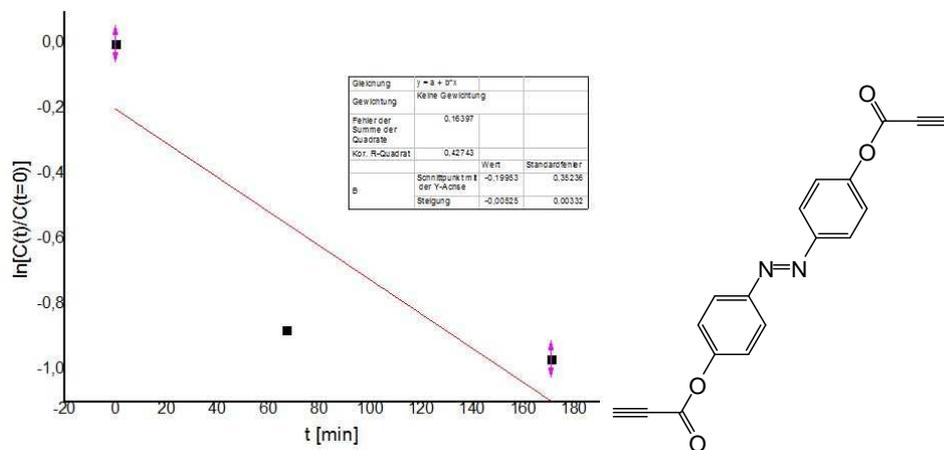


Abb. 12.18: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **19**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei -0.00525 ± 0.00332 .

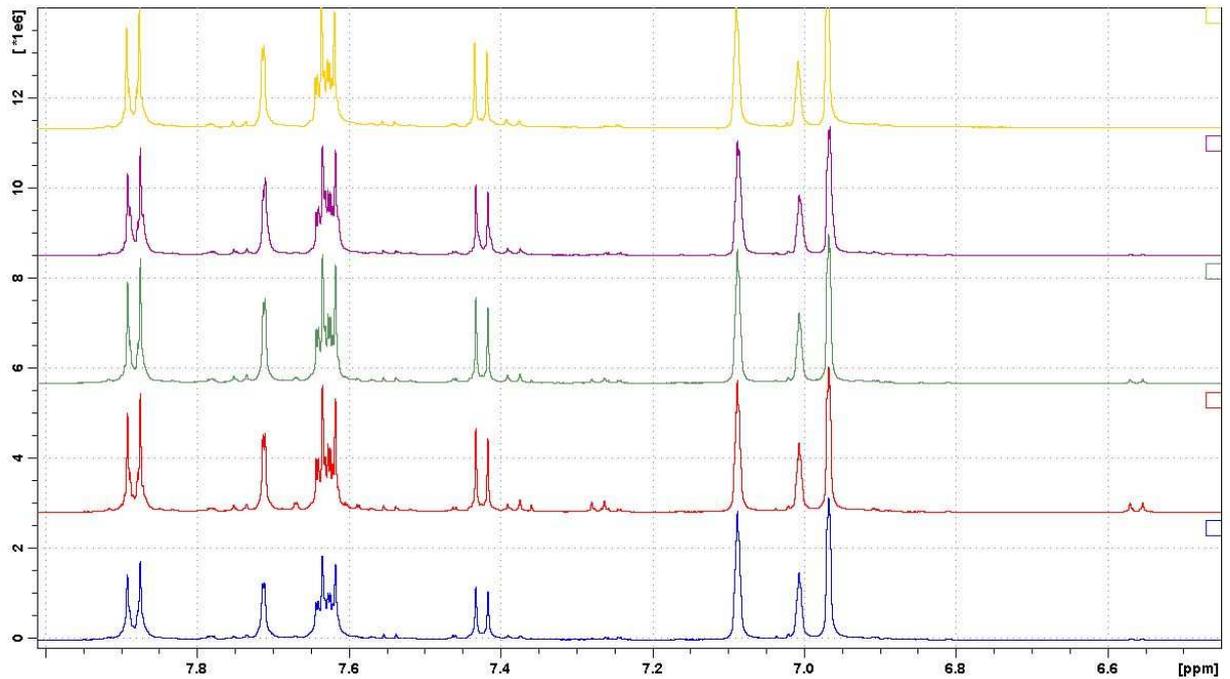


Abb. 12.19: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4,4'-Bis[2-(2-ethylhexyloxy)-4-(methoxycarbonyl)phenylethynyl]azobenzol (**25**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

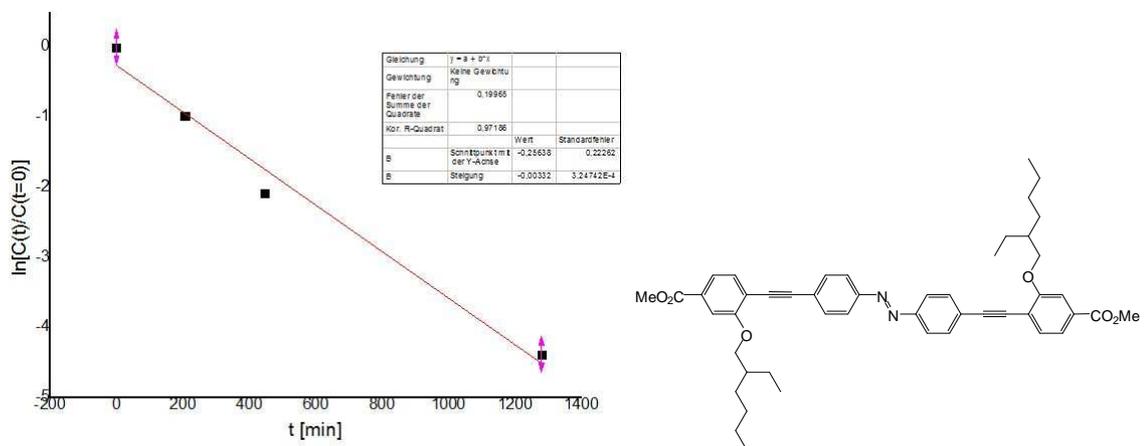


Abb. 12.20: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **25**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00332 \pm 3.24742\text{E-}4$.

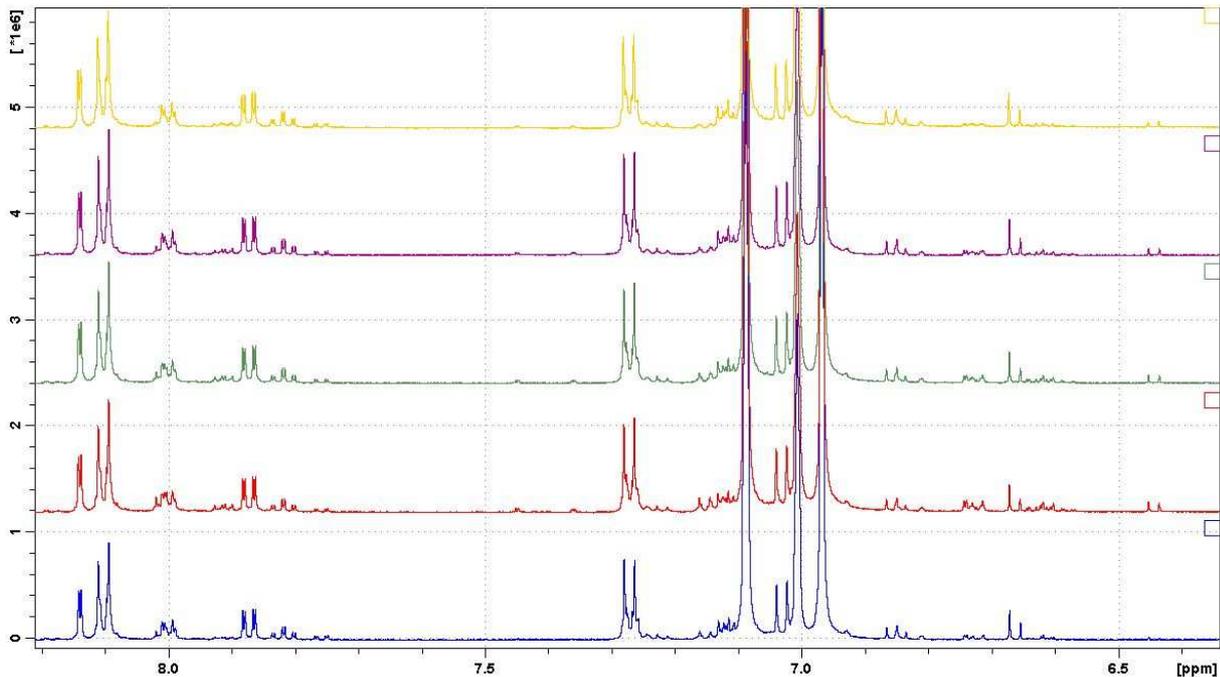


Abb. 12.21: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2,2'-Bis(brommethyl)-4,4'-azobiphenyl-4'',4'''-dicarbonsäuremethylester (**30**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

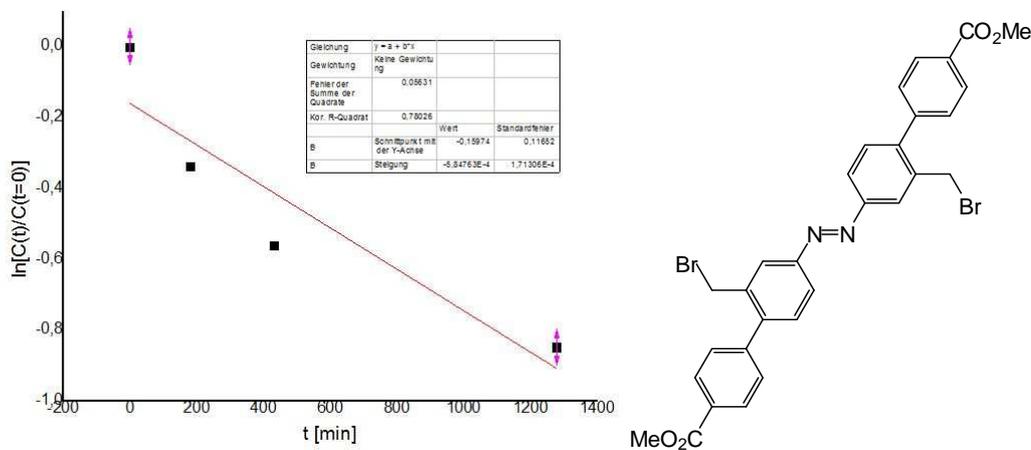


Abb. 12.22: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **30**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-5.84763\text{E-}4 \pm 1.71306\text{E-}4$.

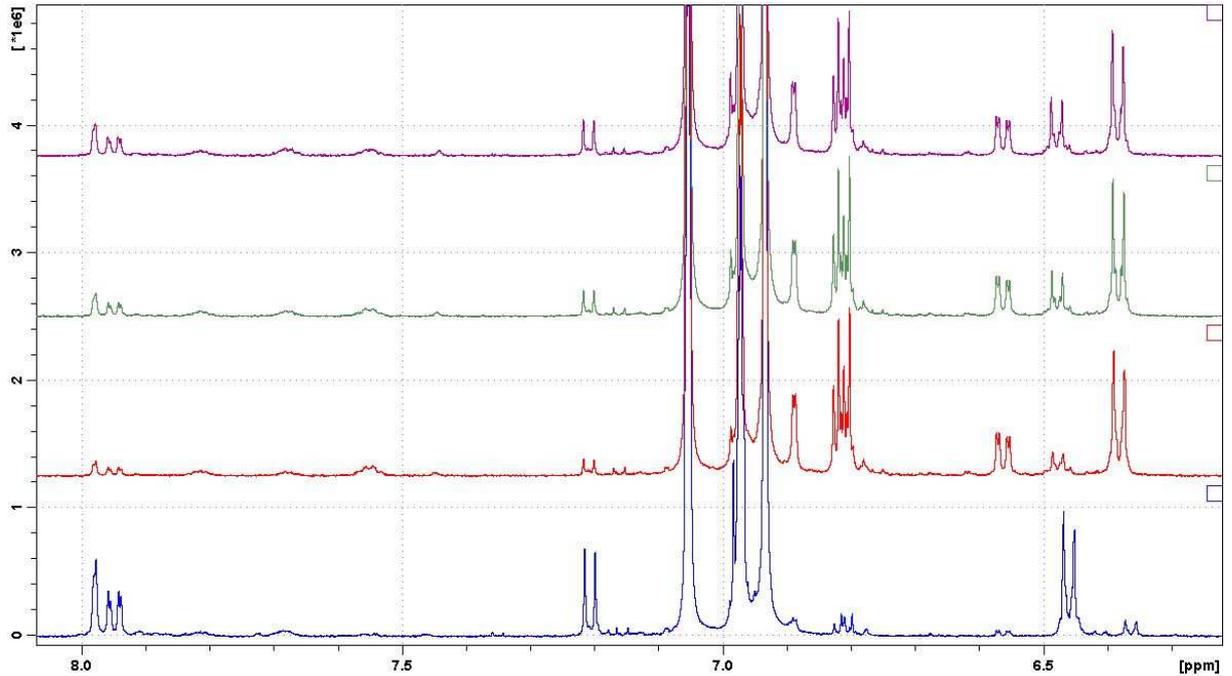


Abb. 12.23: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4''',4''''-Dihydroxy-2,2'-dimethyl-4,4'-azobiphenyl (**40**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

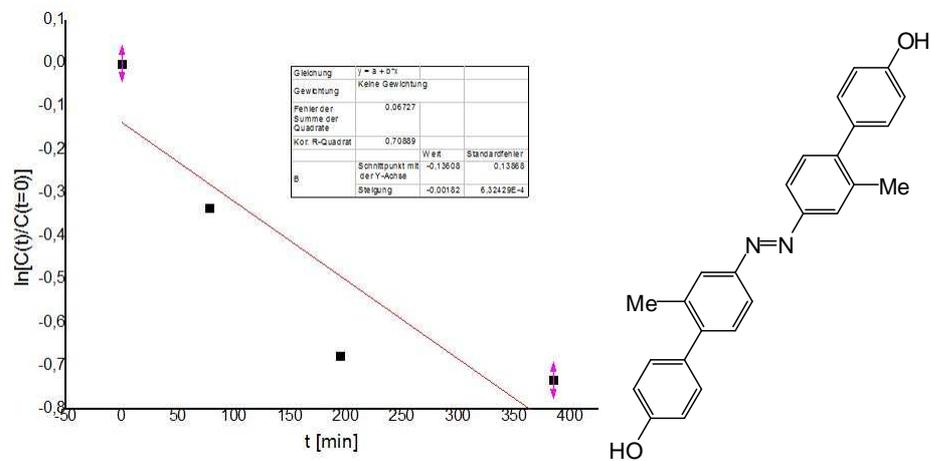


Abb. 12.24: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **40**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00182 \pm 6.32429\text{E-}4$.

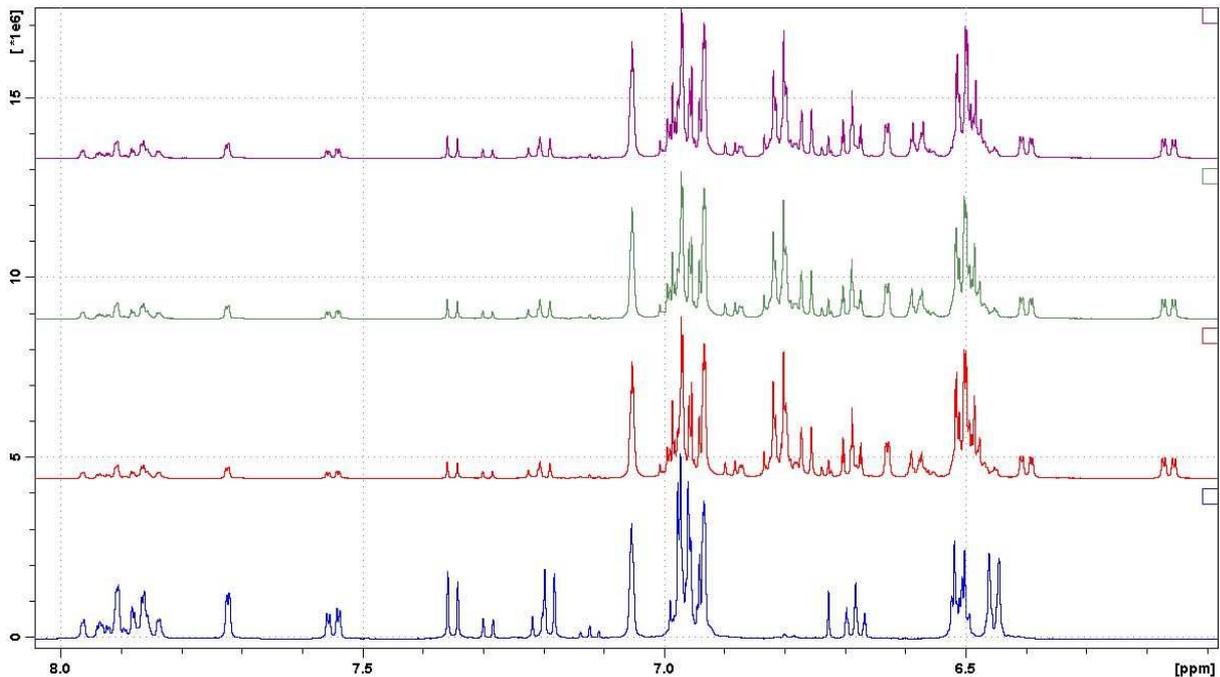


Abb. 12.25: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-(4'-hydroxyphenyl)azobenzol (**41**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

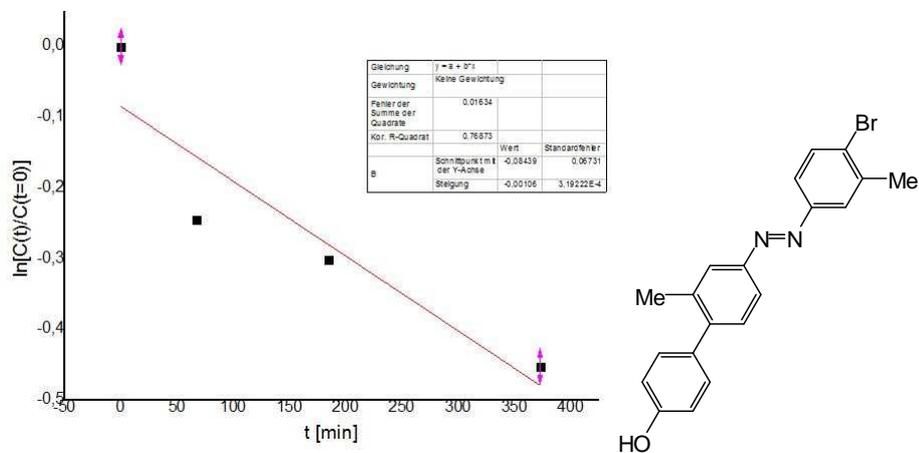


Abb. 12.26: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **41**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00106 \pm 3.19222\text{E-}4$.

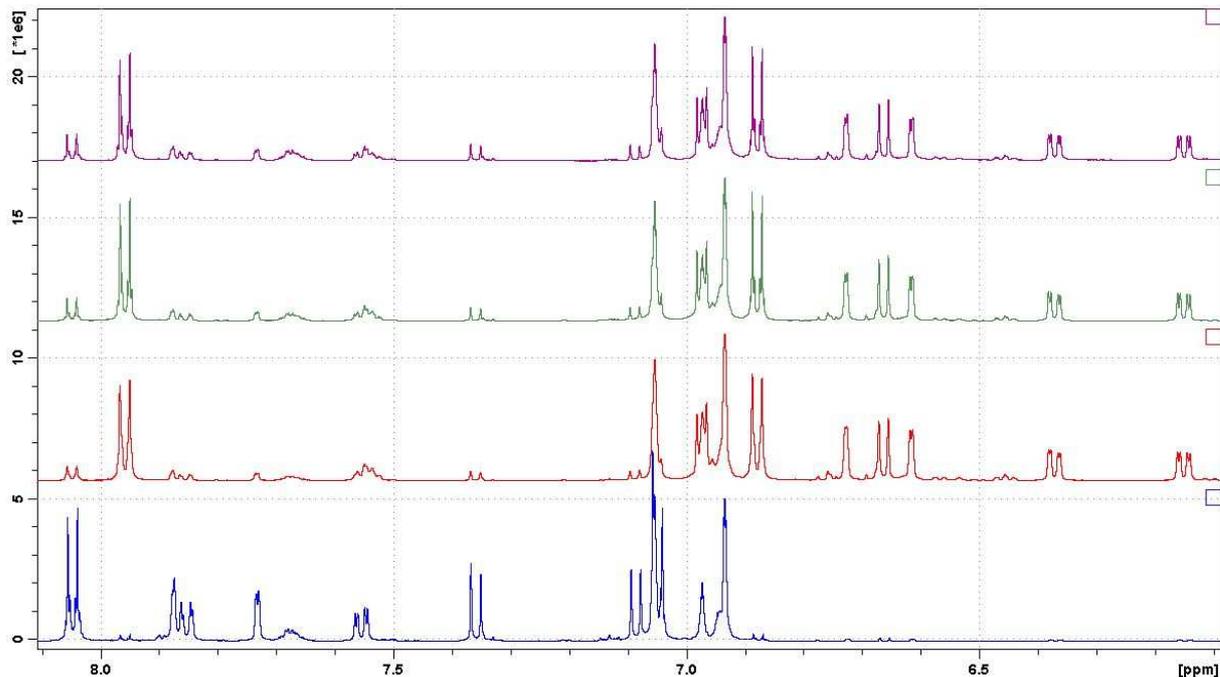


Abb. 12.27: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]azobenzol (**42**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

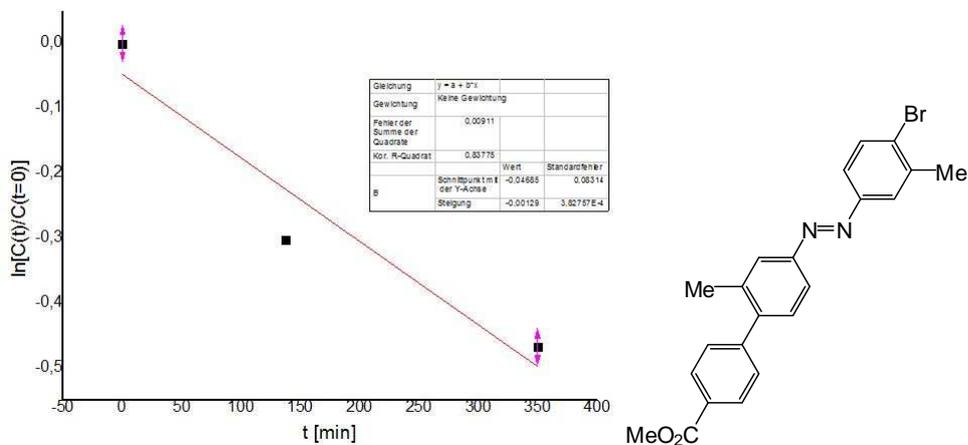


Abb. 12.28: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **42**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00129 \pm 3.82757\text{E-}4$.

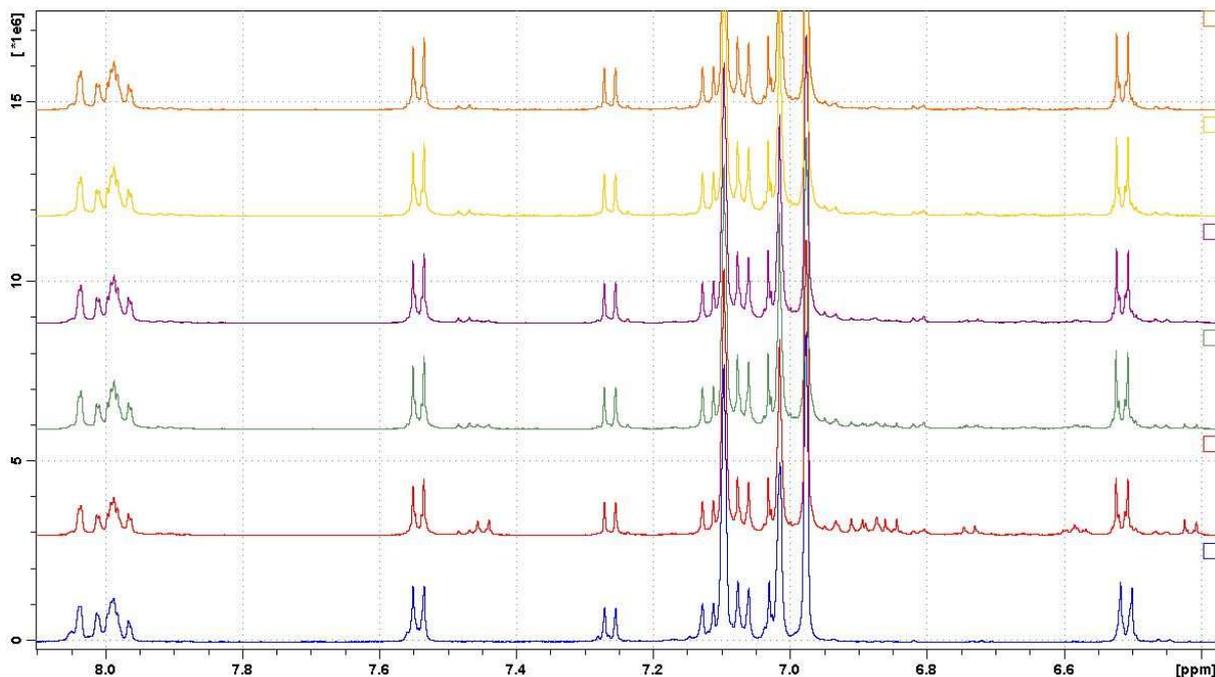


Abb. 12.29: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''-carbaldehyd (**46**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

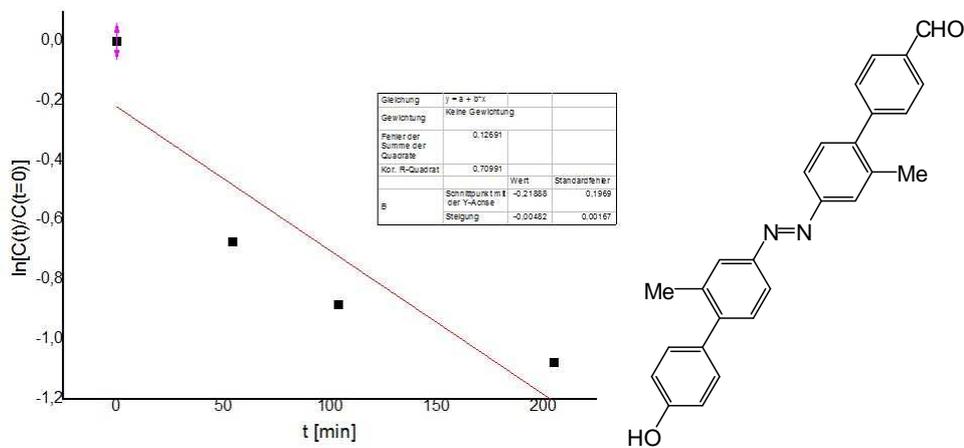


Abb. 12.30: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **46**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei -0.00482 ± 0.00167 .

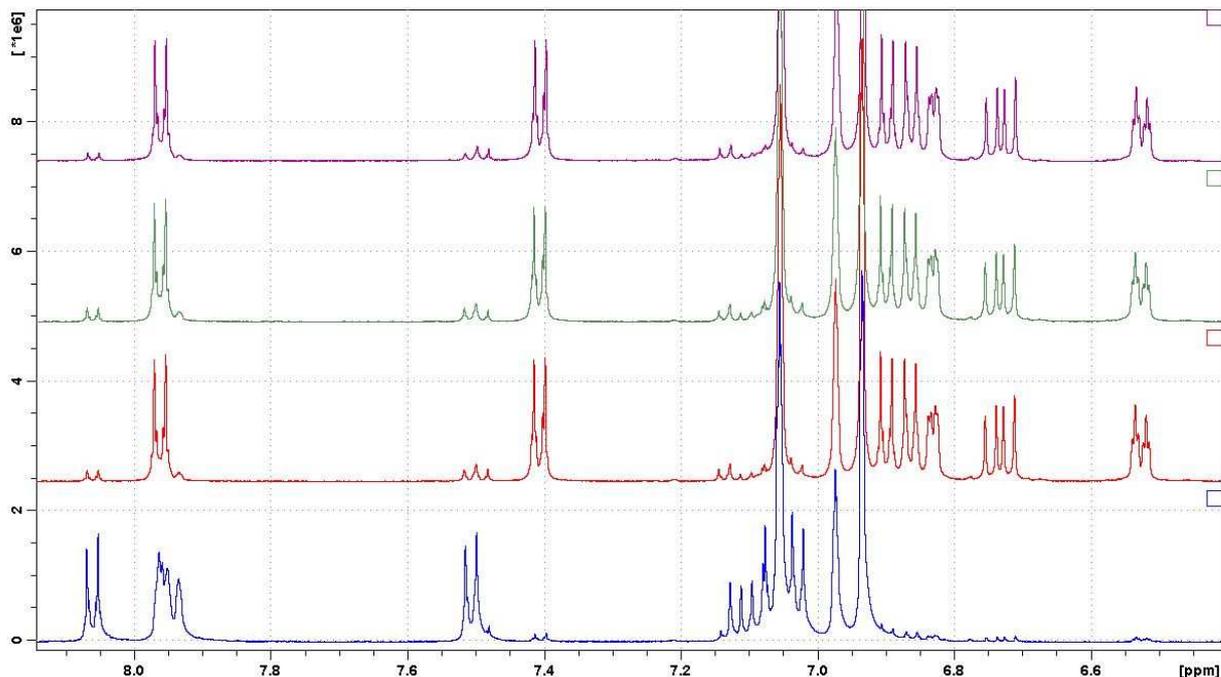


Abb. 12.31: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4'''-formyl-4,4'-azobiphenyl-4''-carbonsäuremethylester (**47**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

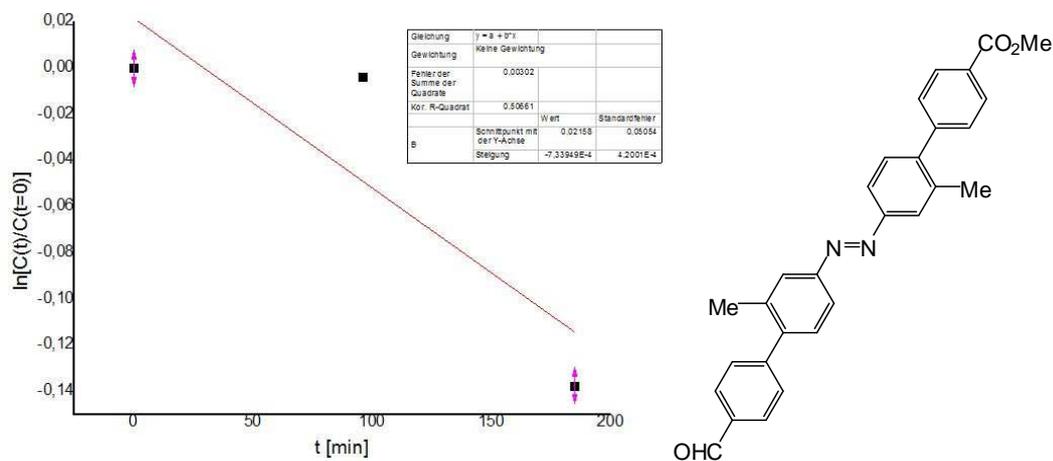


Abb. 12.32: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **47**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-7.33949\text{E-}4 \pm 4.2001\text{E-}4$.

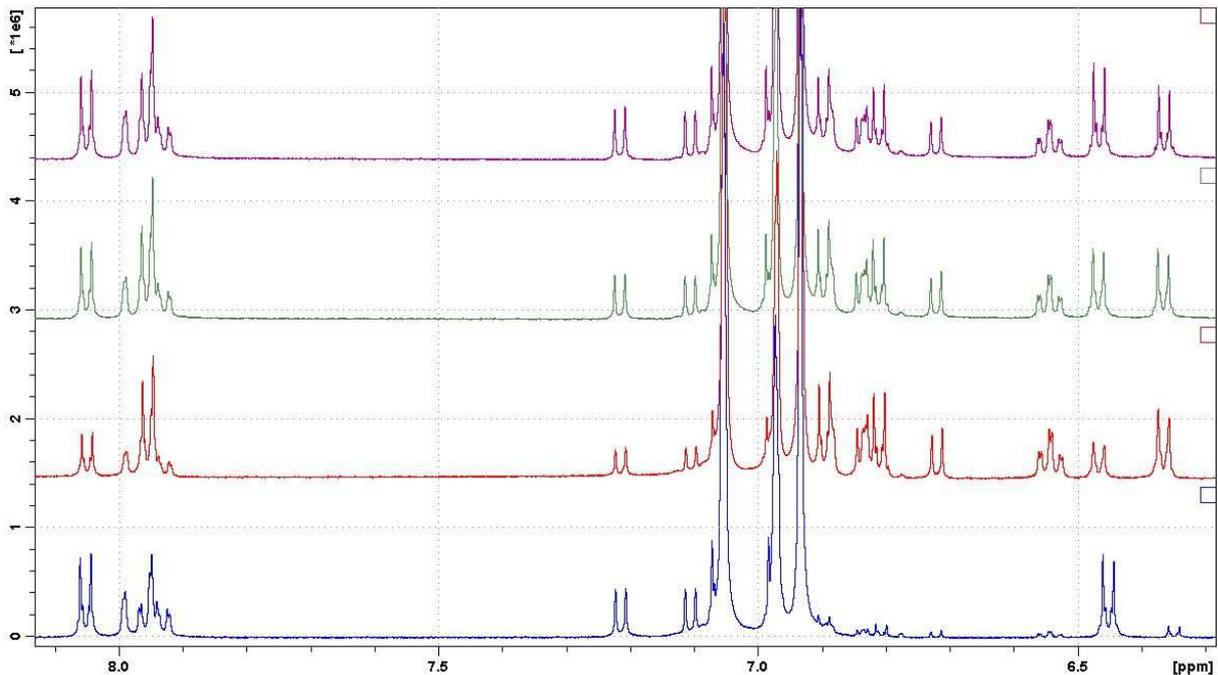


Abb. 12.33: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-4''-carbonsäuremethylester (**48**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

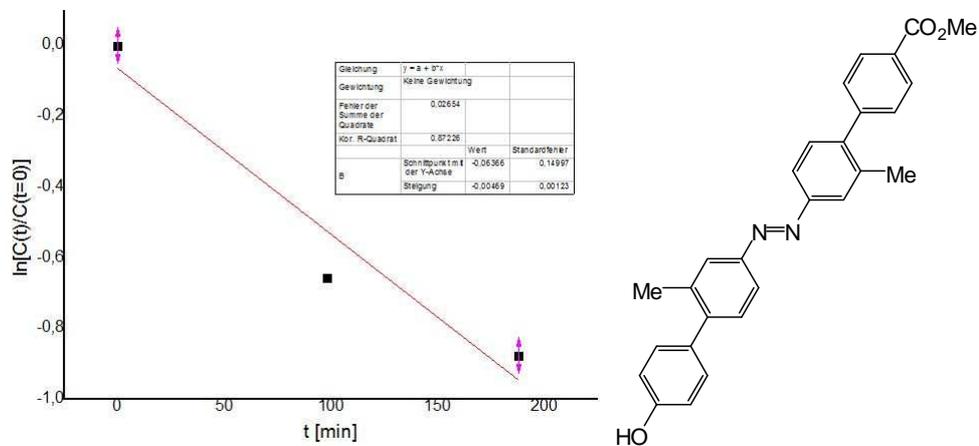


Abb. 12.34: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **48**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei -0.00469 ± 0.00123 .

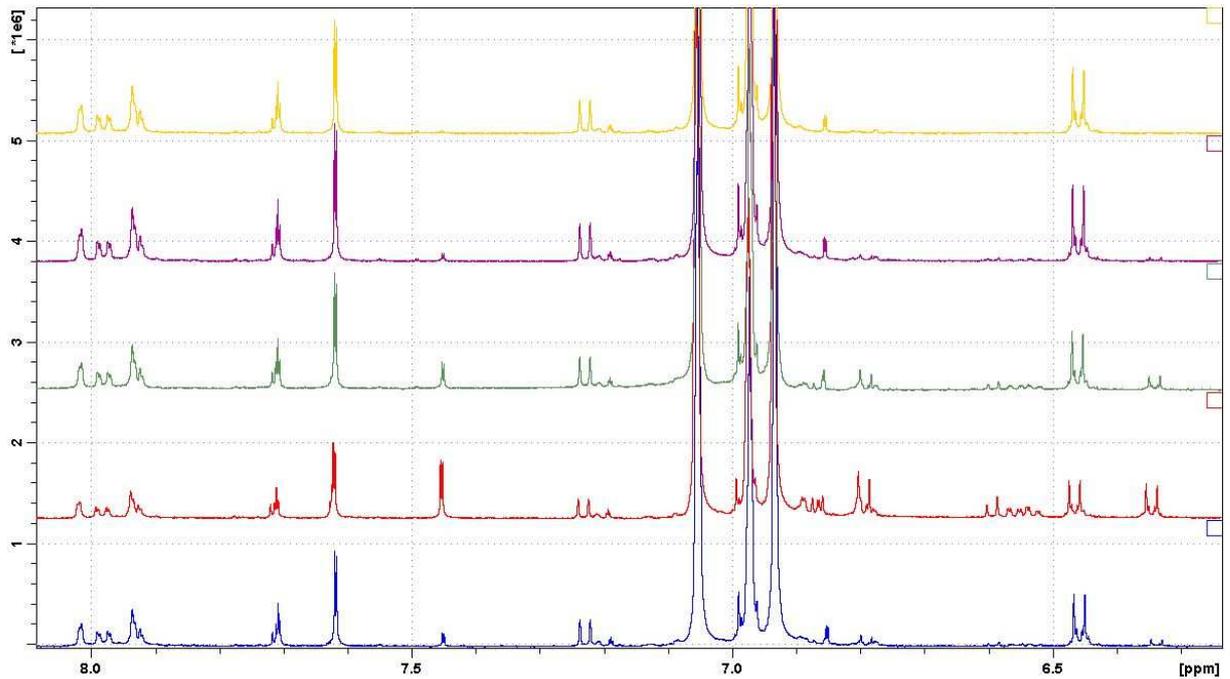


Abb. 12.35: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-hydroxy-4,4'-azobiphenyl-3'',5''-dicarbaldehyd (**49**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

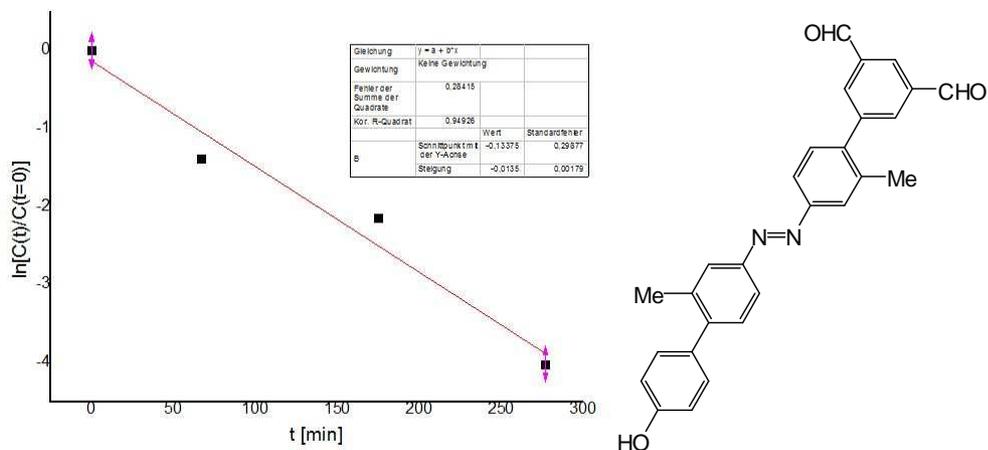


Abb. 12.36: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **49**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei -0.0135 ± 0.00179 .

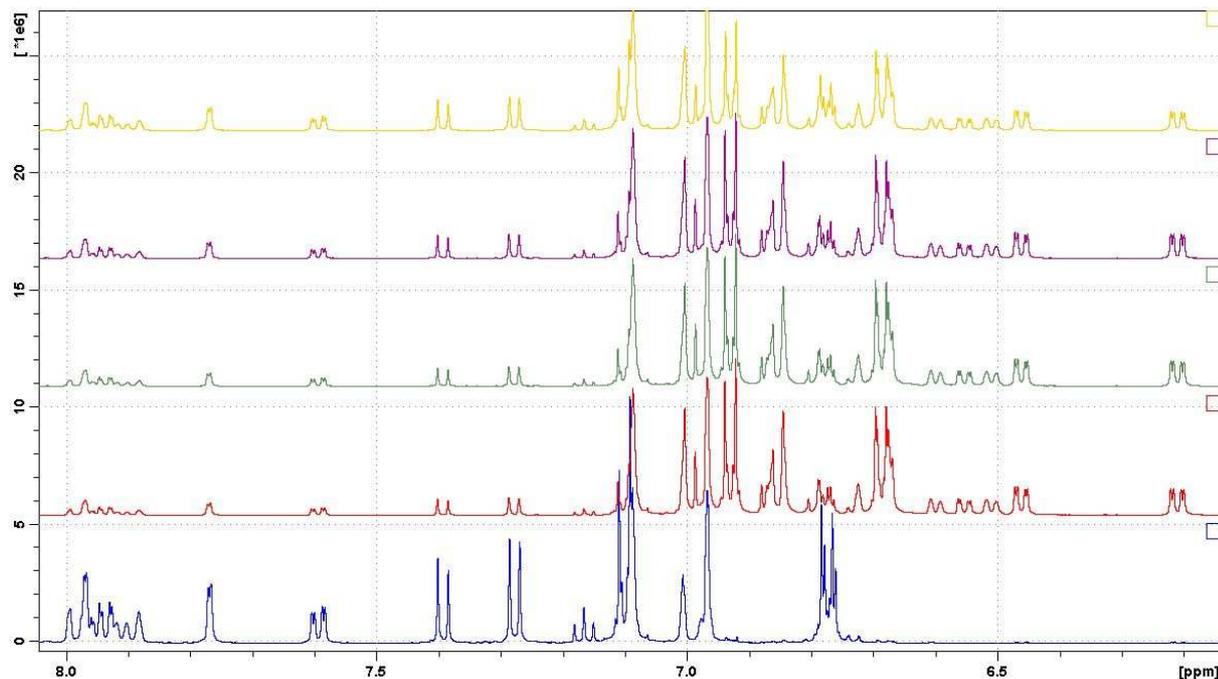


Abb. 12.37: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4'-Brom-3,3'-dimethyl-4-[4''-(4-pentinyloxy)phenyl]azobenzol (**52**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

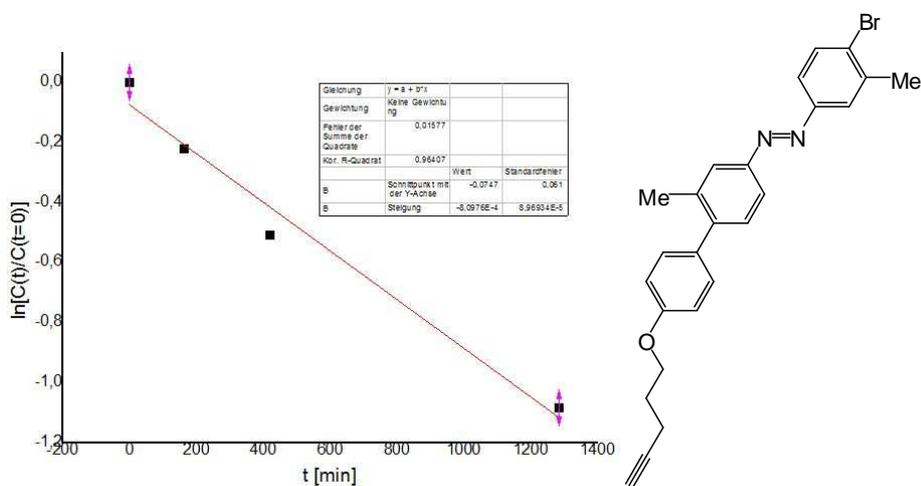


Abb. 12.38: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **52**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-8.0976\text{E-}4 \pm 8.96934\text{E-}5$.

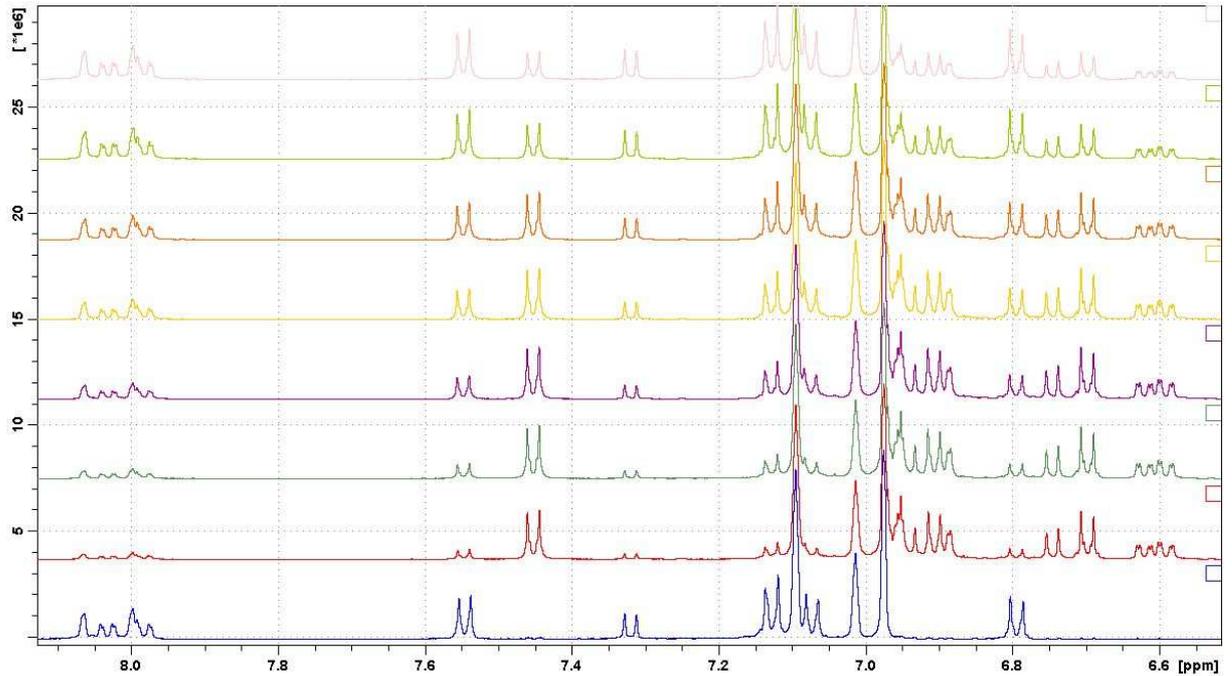


Abb. 12.39: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-(4-pentinyloxy)-4,4'-azobiphenyl-4''-carbaldehyd (**53**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

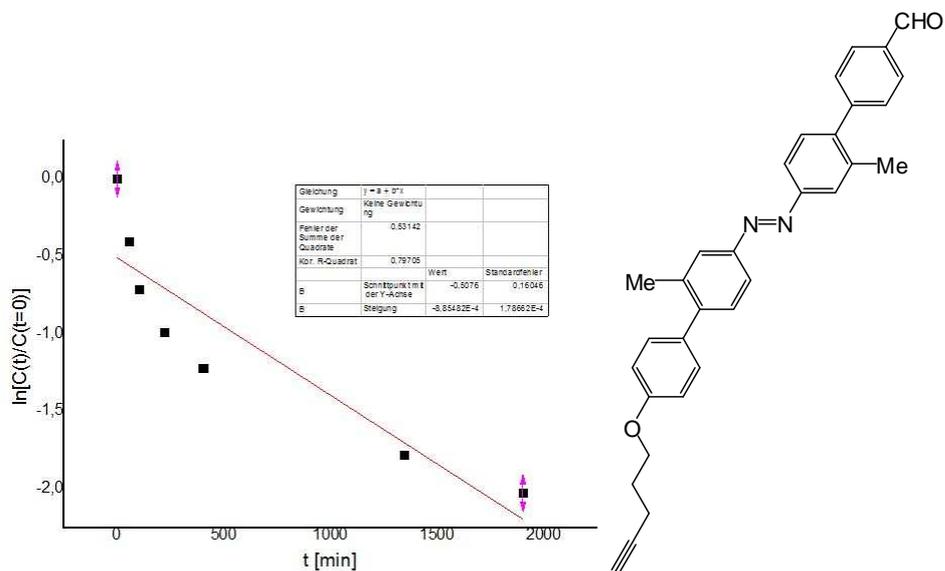


Abb. 12.40: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **53**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-8.85482\text{E-}4 \pm 1.78662\text{E-}4$.

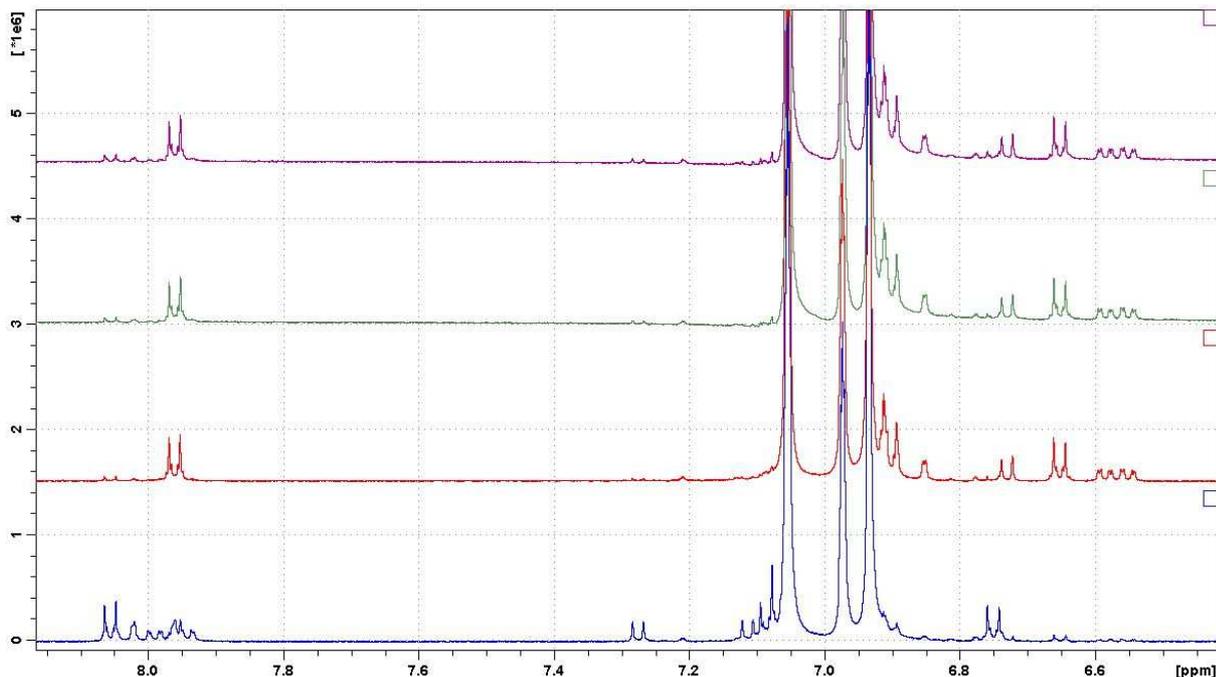


Abb. 12.41: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 2,2'-Dimethyl-4''-(4-pentinyloxy)-4,4'-azobiphenyl-4''-carbonsäuremethylester (**54**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

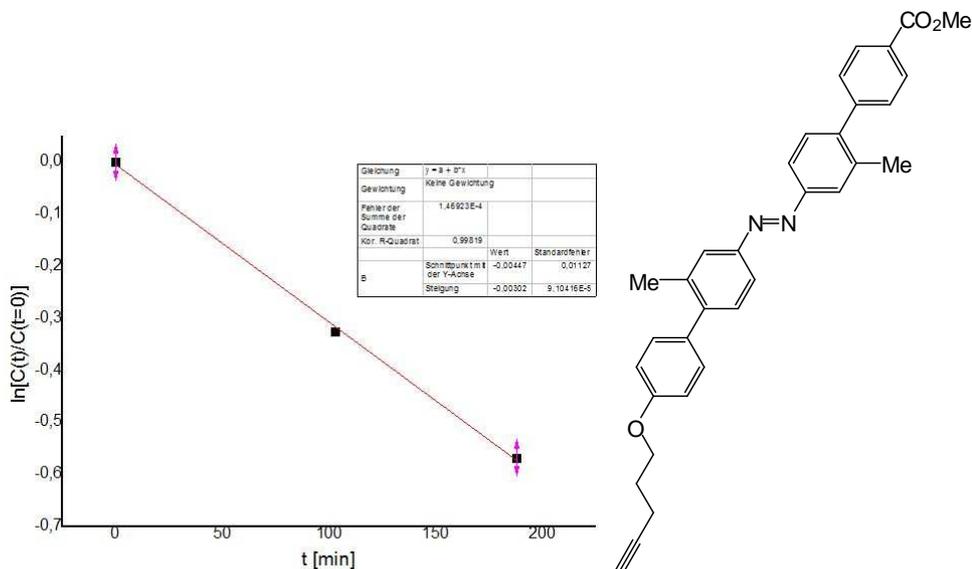


Abb. 12.42: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **54**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00302 \pm 9.10416\text{E-}5$.

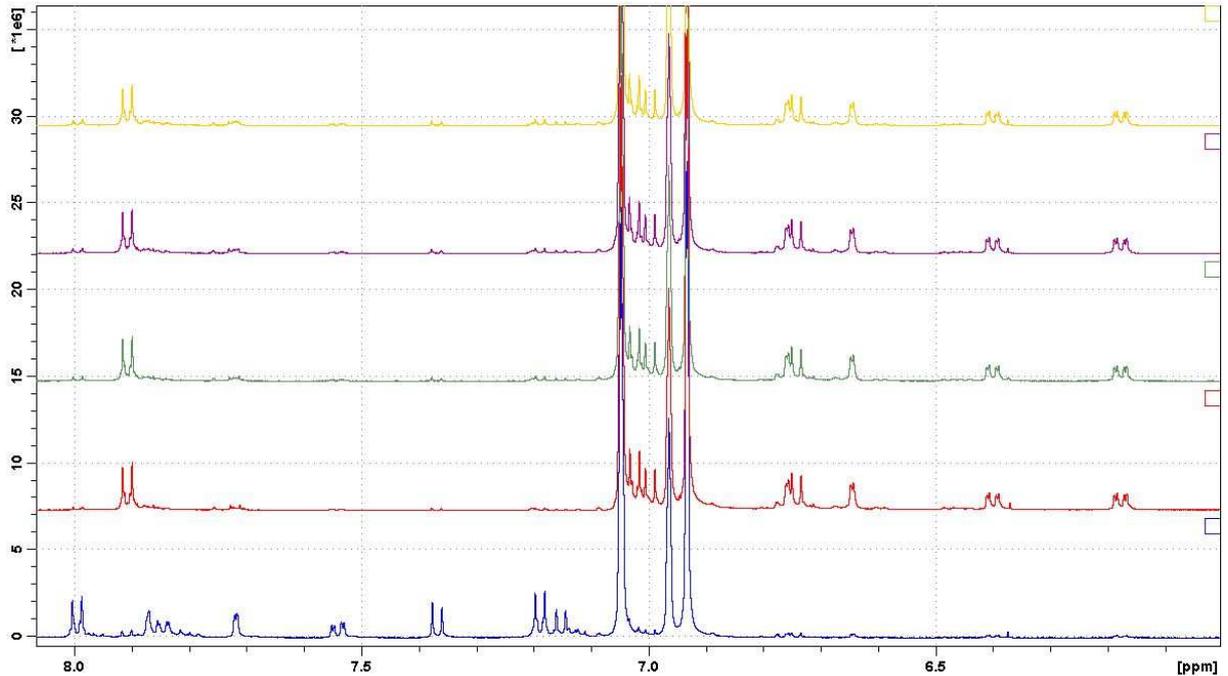


Abb. 12.43: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4-[4'-(2-Aminoethylaminocarbonyl)phenyl]-4'-brom-3,3'-dimethylazobenzol (**61**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

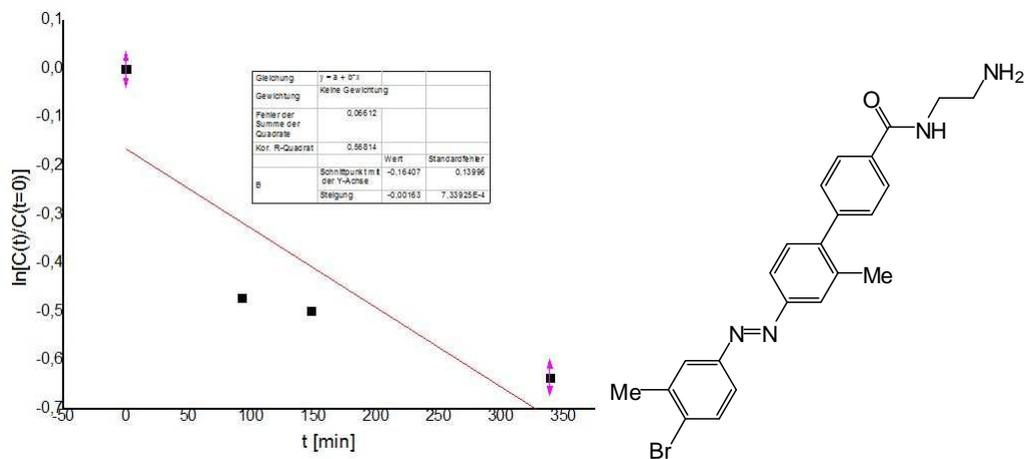


Abb. 12.44: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **61**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00163 \pm 7.33925\text{E-}4$.

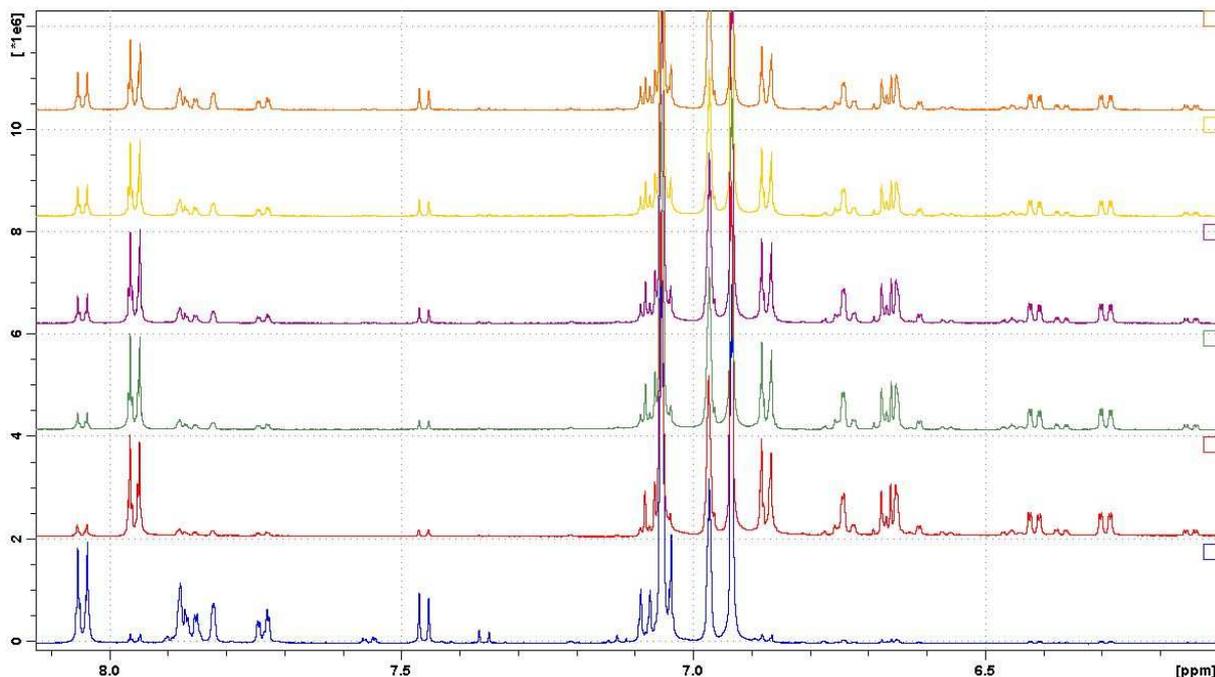


Abb. 12.45: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4-[4''-(methoxycarbonyl)phenyl]-3,3'-dimethyl-4'-(trimethylsilylethynyl)azobenzol (**62**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

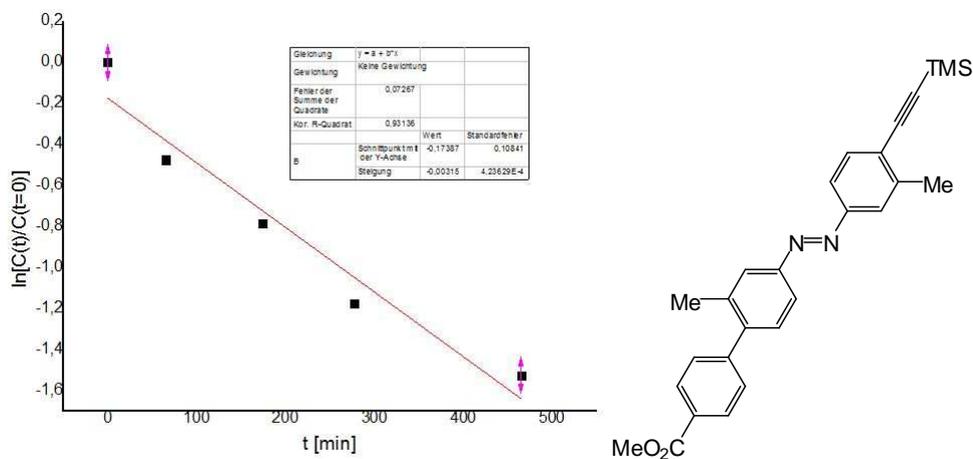


Abb. 12.46: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **62**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0.00315 \pm 4.23629\text{E-}4$.

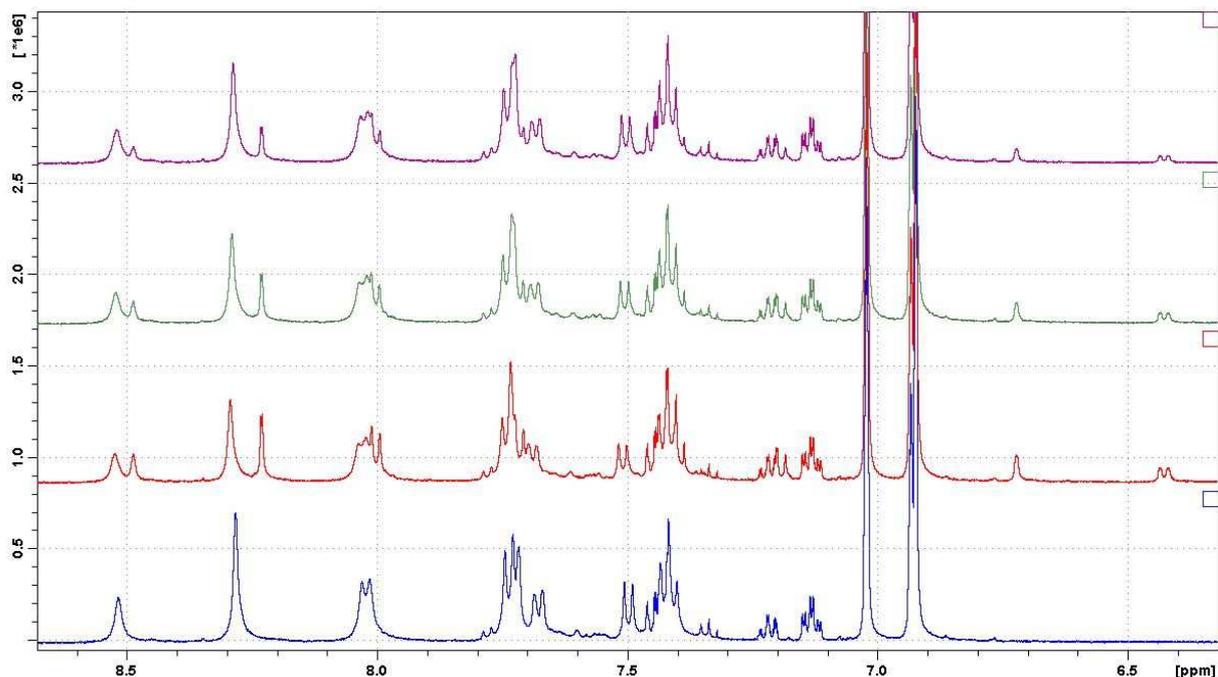


Abb. 12.47: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4,4'-Bis(5-Ethynyl-*N,N*-bis[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]isophthalamid)-3,3'-dimethylazobenzol (**80**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

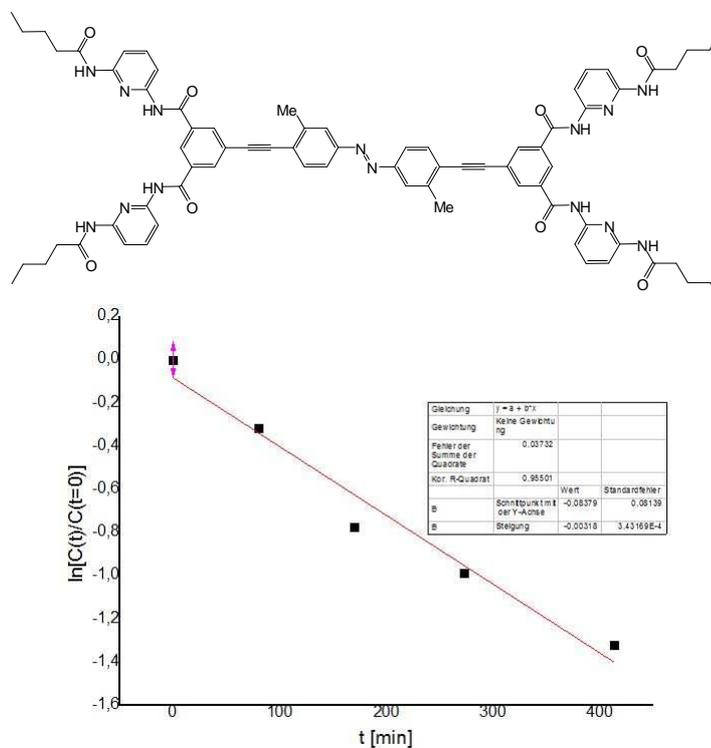


Abb. 12.48: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **80**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-0,00318 \pm 3,43169\text{E-}4$.

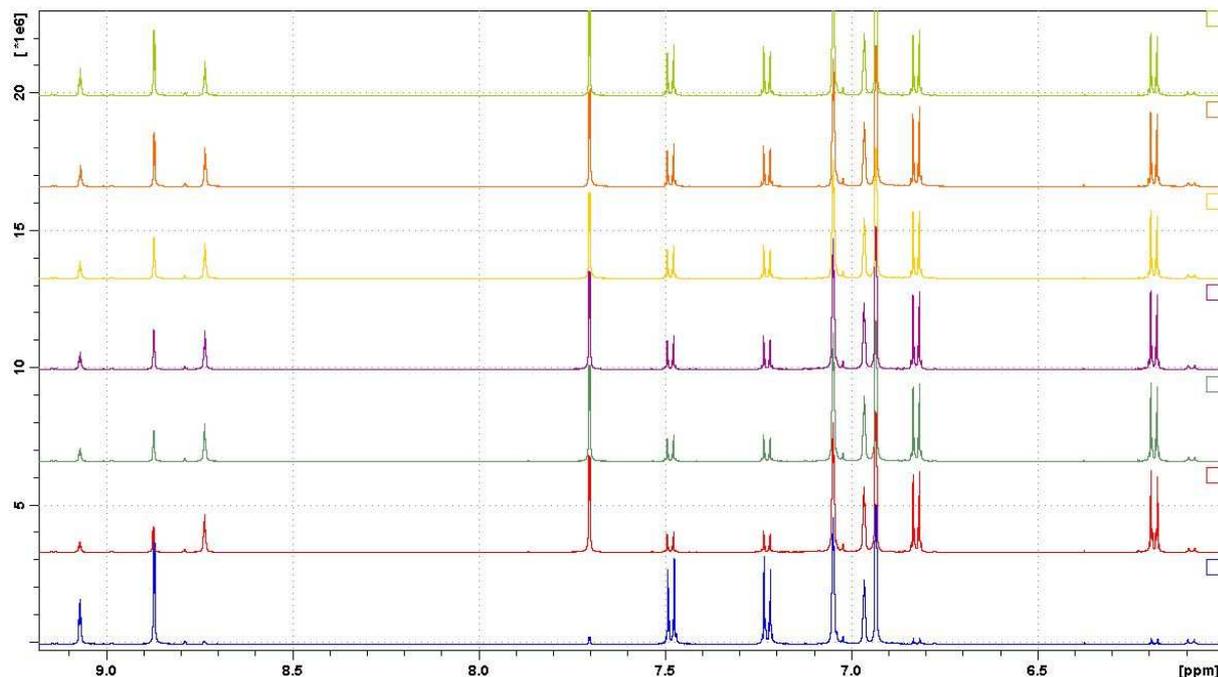


Abb. 12.49: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 4'-Brom-3,5-bis(hydroxycarbonyl)azobenzol (**81**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

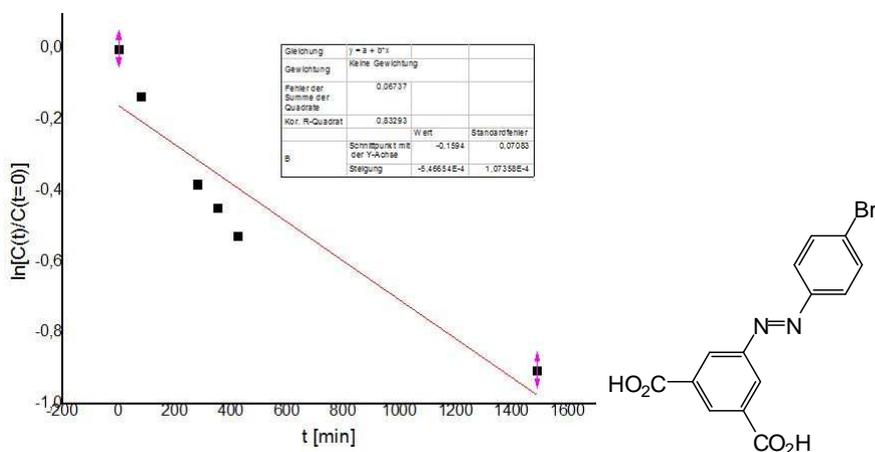


Abb. 12.50: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **81**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-5.46654\text{E-}4 \pm 1.07358\text{E-}4$.

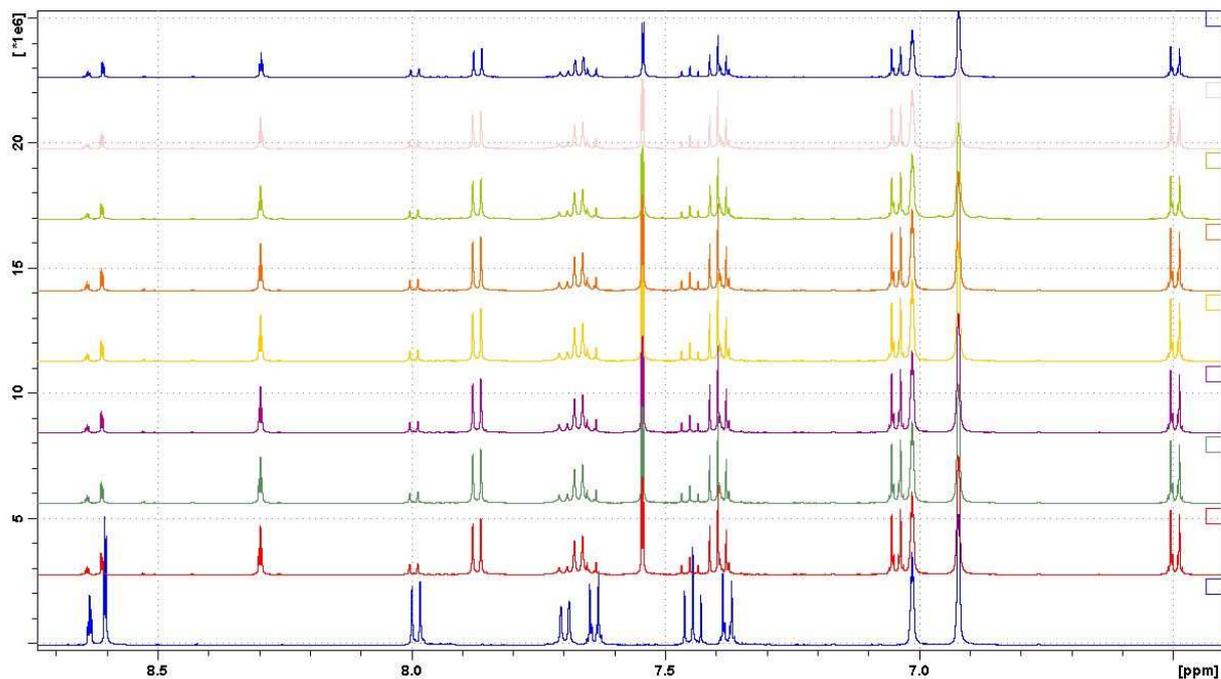


Abb. 12.51: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn von 4'-Brom-3,5-bis(N,N' -bis[6-(pentanoylamino)pyrid-2-yl]carbonylamid)azobenzol (**82**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

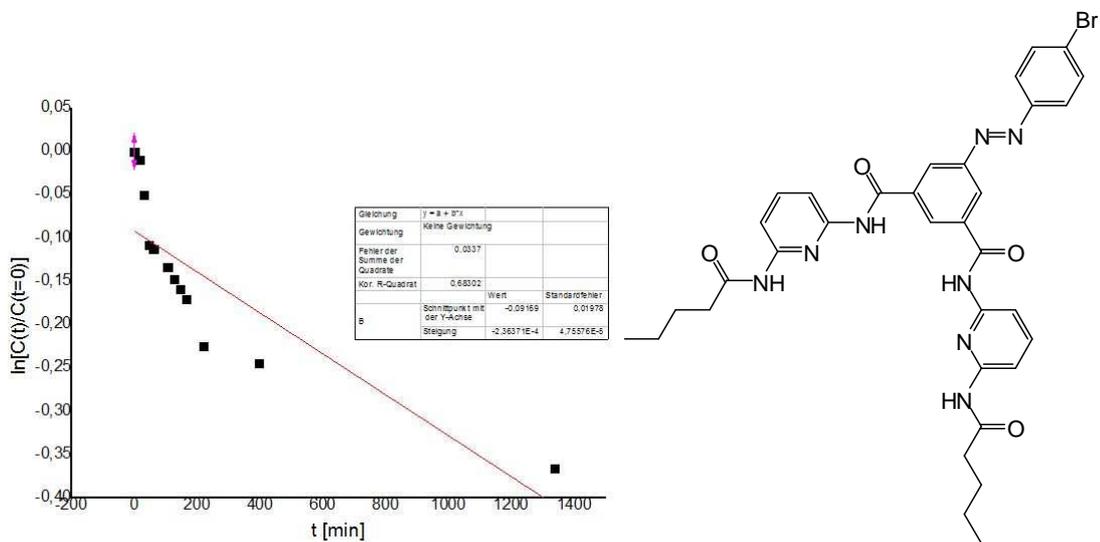


Abb. 12.52: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **82**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-2.36371\text{E-}4 \pm 4.75576\text{E-}5$.

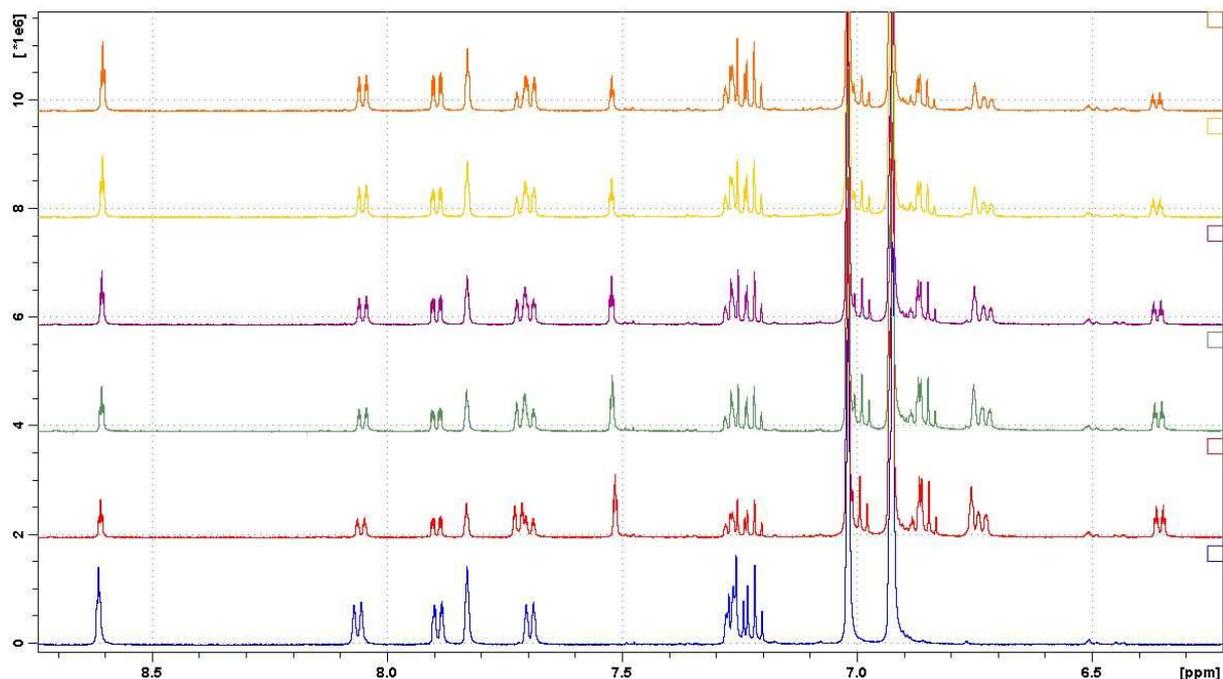


Abb. 12.53: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-3-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**85**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

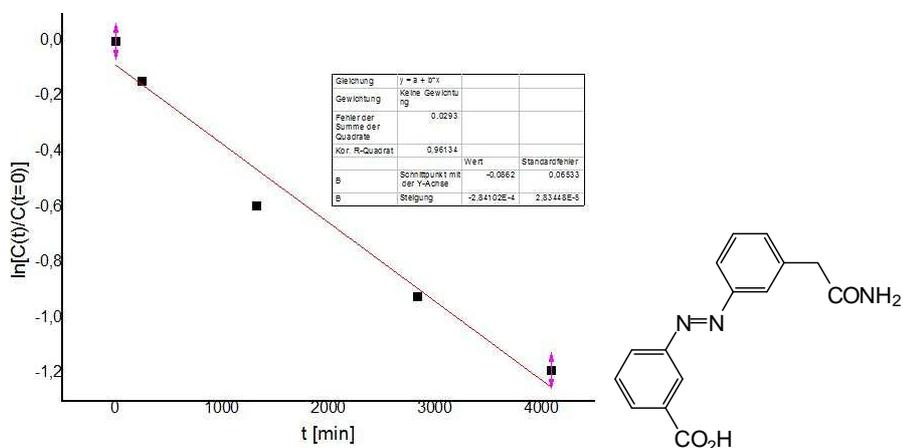


Abb. 12.54: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **85**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-2.84102\text{E-}4 \pm 2.83448\text{E-}5$.

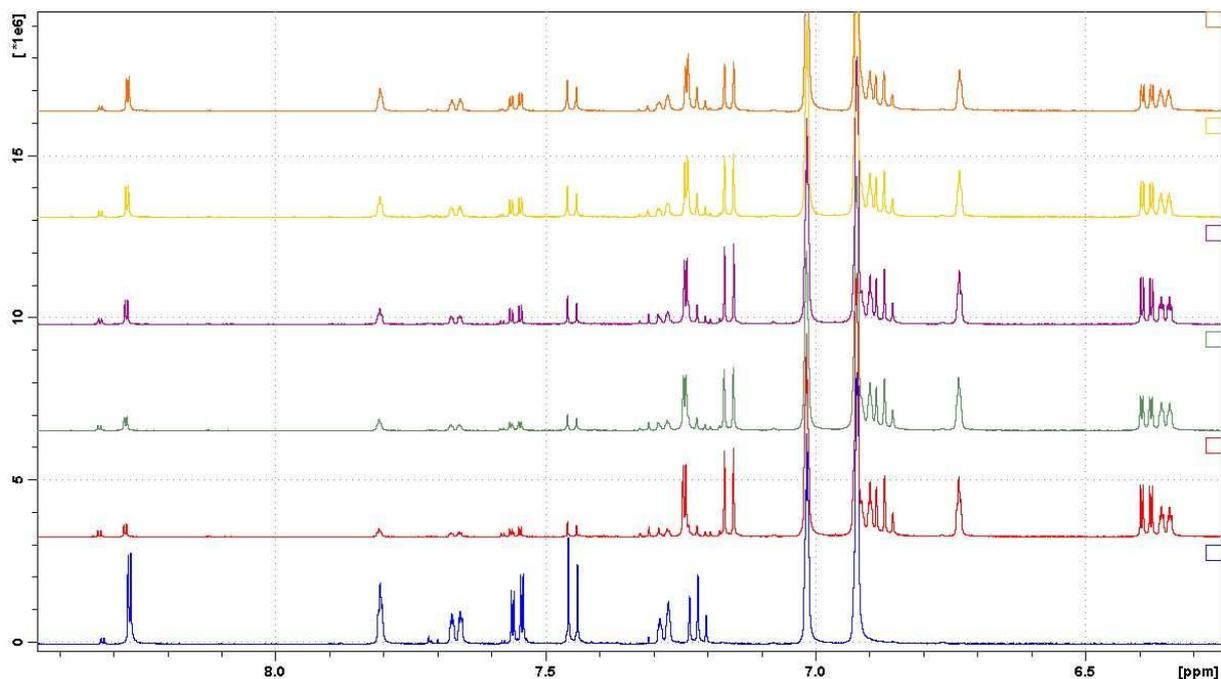


Abb. 12.55: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-brom-3-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**86**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

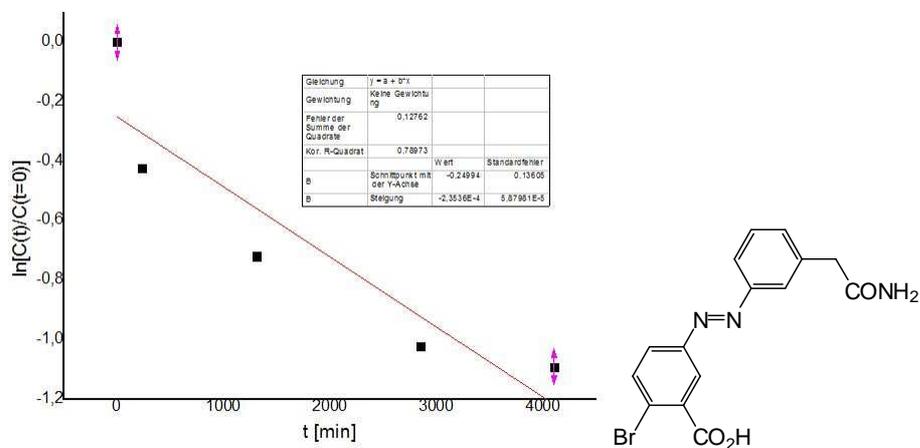


Abb. 12.56: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **86**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-2.3536\text{E-}4 \pm 5.87981\text{E-}5$.

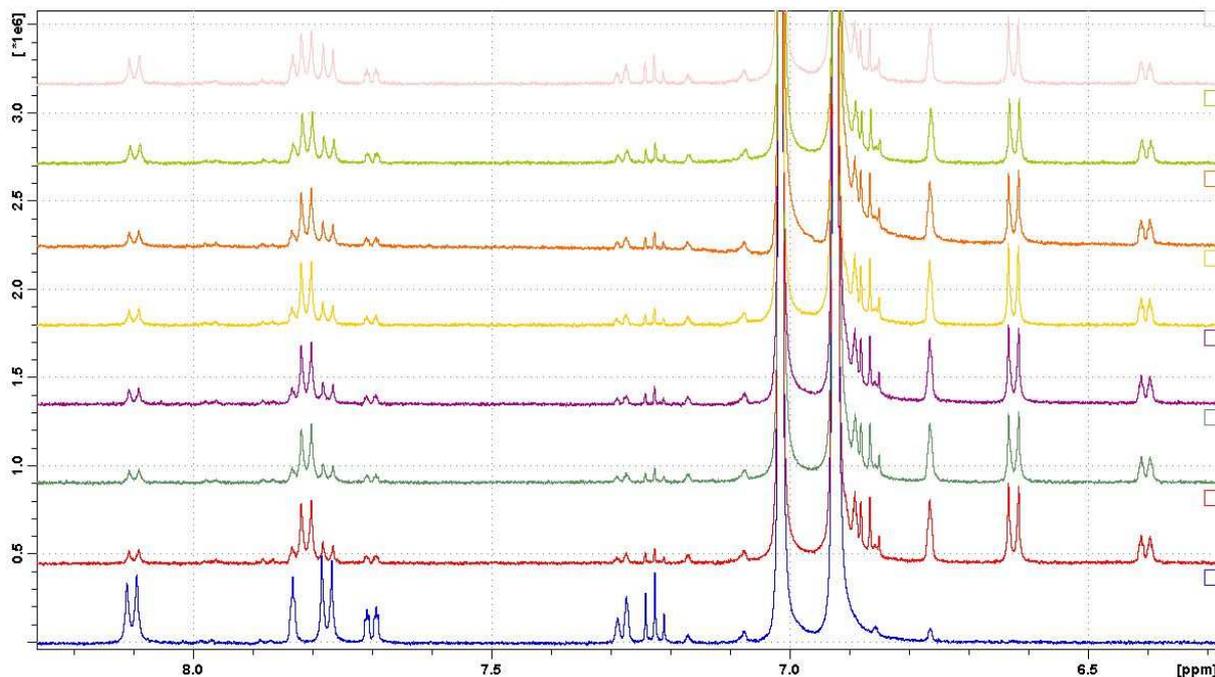


Abb. 12.57: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 3'-(Aminocarbonylmethyl)-4-(hydroxycarbonyl)azobenzol (**87**) in einer 1:1 Mischung aus deuteriertem Toluol und deuteriertem Methanol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

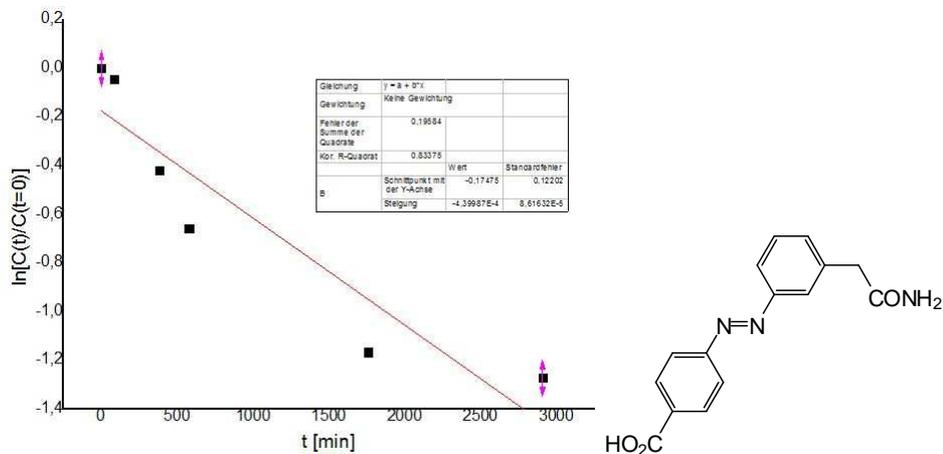


Abb. 12.58: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **87**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-4.39987\text{E-}4 \pm 8.61632\text{E-}5$.

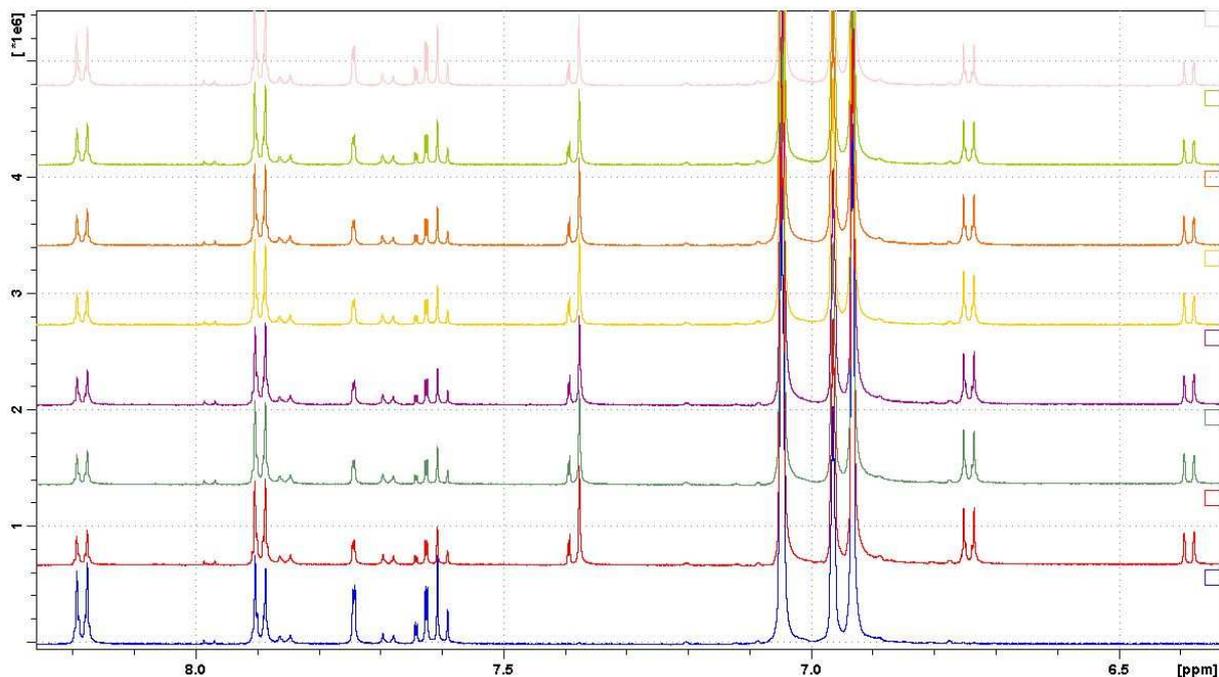


Abb. 12.59: Aromatischer Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2-(Hex-5-en-1-yloxy)-4'-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (**94**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

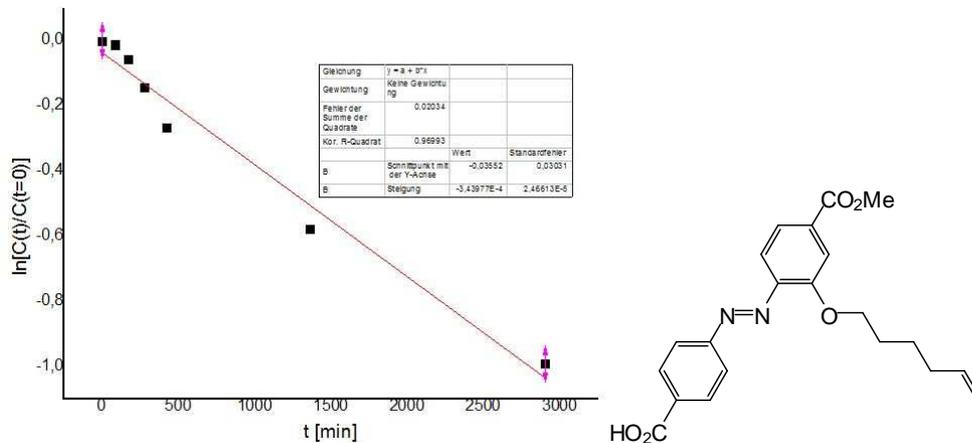


Abb. 12.60: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **94**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-3.43977\text{E-}4 \pm 2.46613\text{E-}5$.

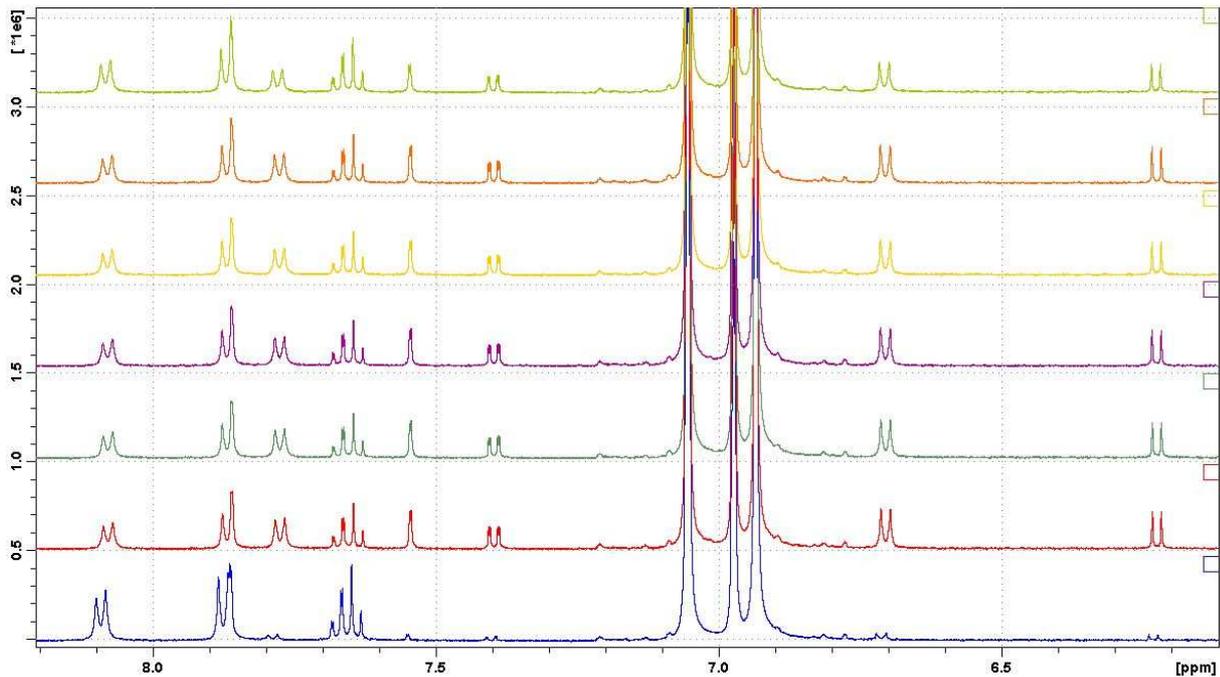


Abb. 12.61: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren von 2-(2-Ethylhexyloxy)-4'-(hydroxycarbonyl)-4-(methoxycarbonyl)azobenzol (**95**) in deuteriertem Toluol. Das untere Spektrum zeigt die unbelichtete Probe, darüber folgt die bei 365 nm belichtete Probe. Die übrigen Spektren zeigen die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit (von unten nach oben).

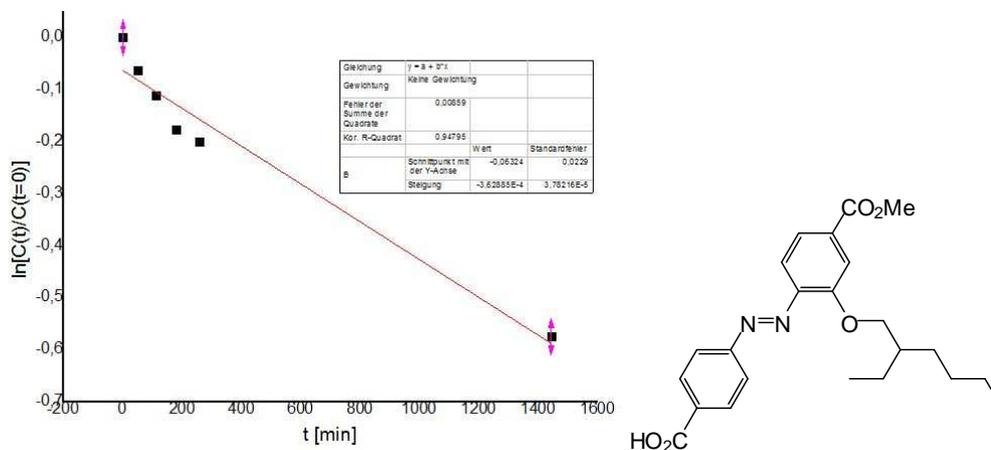


Abb. 12.62: Logarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse der *cis*-Form über die Zeit zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **95**. Die Steigung der Geraden beträgt dabei $-3.62885\text{E-}4 \pm 3.78216\text{E-}5$.

13 Literaturverzeichnis

- [1] B. L. Feringa, W. R. Brown, Eds., *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.
- [2] K. L. Skubi, T. P. Yoon, *Nature* **2014**, *515*, 45–46.
- [3] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422–4437.
- [4] S. Chatani, C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2187–2201.
- [5] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, Elsevier GmbH, München **2007**.
- [6] T. Okada, M. Sugihara, A. N. Bondar, M. Elstner, P. Entel, V. Buss, *J. Mol. Biol.* **2004**, *342*, 571–583.
- [7] C. J. Barrett, J. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1249–1261.
- [8] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [9] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft MbH, Weinheim **1995**.
- [10] A. Schönberg, *Präparative Organische Photochemie*, Springer Verlag, Berlin **1958**.
- [11] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17–21.
- [12] J. J. Vollmer, K. L. Servis, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 491–500.
- [13] Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1723.
- [14] M. Natali, S. Giordani, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010–4029.
- [15] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [16] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925.
- [17] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 278–301.
- [18] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407–428.
- [19] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [20] M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5064–5066; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986–4988.
- [21] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835–3853.
- [22] C. García-Iriepa, M. Marazzi, L. M. Frutos, D. Sampedro, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 6241–6266.
- [23] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.

- [24] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokic, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337–16345.
- [25] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brüggen, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1–5.
- [26] L. N. Lucas, J. J. D. De Jong, J. H. Van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155–166.
- [27] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [28] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913–3923.
- [29] C. J. Blackwell, C. D. Gabbutt, J. T. Guthrie, B. M. Heron, *Dye. Pigment.* **2012**, *95*, 408–420.
- [30] A. Alberti, Y. Teral, G. Roubaud, R. Faure, M. Campredon, *Dye. Pigment.* **2009**, *81*, 85–90.
- [31] F. J. Hughes, X. Qin, J. T. Ippoliti, *U.S. Patent* **2002**, US 2002/0080451 A1.
- [32] A. Kumar, B. VanGemert, D. B. Knowles, *U.S. Patent* **1995**, 5 458 814.
- [33] B. VanGemert, *U.S. Patent* **1993**, 5 274 132.
- [34] I. Köhl, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2011**.
- [35] T. Lummerstorfer, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3963–3966.
- [36] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442–443.
- [37] J. Eckelmann, C. Dethlefs, S. Brammer, A. Doğan, A. Uphoff, U. Lüning, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8498–8507.
- [38] P. Haberfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6177–6178.
- [39] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, WILEY-VCH, Weinheim **2004**.
- [40] B. Joussetme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297–5306.
- [41] F. D. Bellamy, F. Ou, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 839–842.
- [42] B. Tylkowski, M. Pregowska, E. Jamowska, R. Garcia-Valls, M. Giamberini, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1420–1432.
- [43] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467–4470.
- [44] J. Yin, G.-A. Yu, J. Guan, F. Mei, S. H. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4265–4271.

- [45] M. Z. Alam, A. Shibahara, T. Ogata, S. Kurihara, *Polymer* **2011**, *52*, 3696–3703.
- [46] AG Wöll, *Aktuelle Arbeiten*, Karlsruhe Institute of Technology **2014**.
- [47] J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I.-B. Magdau, T. Heine, C. Wöll, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–5.
- [48] M. Tsotsalas, J. Liu, B. Tettmann, S. Grosjean, A. Shahnas, Z. Wang, C. Azucena, M. Addicoat, T. Heine, J. Lahann, J. Overhage, S. Bräse, H. Gliemann, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8–11.
- [49] M. Alvaro, H. Garcia, S. Iborra, A. Miranda, J. Primo, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 143–148.
- [50] N. G. Nagaveni, A. Roy, V. Prasad, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8948–8959.
- [51] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095–6097.
- [52] A. Ford, E. Sinn, S. Woodward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 927–934.
- [53] M. Schiek, K. Al-Shamery, A. Lützen, *Synthesis* **2007**, *4*, 613–621.
- [54] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [55] M. Han, Y. Norikane, K. Onda, Y. Matsuzawa, M. Yoshida, M. Hara, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2892–2896.
- [56] M. Ried, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [57] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, 2350–2352.
- [58] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Weinheim **2000**.
- [59] P. Otte, J. Taubitz, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2130–2139.
- [60] J. Eckelmann, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [61] S.-K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318–1319.
- [62] C. Dethlefs, J. Eckelmann, H. Kobarg, T. Weyrich, S. Brammer, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 2066–2074.
- [63] S. Brammer, U. Lüning, C. Kühn, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4054–4062.
- [64] A. Dirksen, U. Hahn, F. Schwanke, M. Nieger, J. N. H. Reek, F. Vögtle, L. De Cola, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2036–2047.
- [65] A. Franz, W. Bauer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1588–1592; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1564–1567.
- [66] K. Holz, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2014**.

- [67] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
- [68] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595.
- [69] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1–7.
- [70] B. Hartke, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2014**.
- [71] B. U. Emenike, A. T. Liu, E. P. Naveo, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11765–11771.
- [72] G. Wettermark, M. E. Langmuir, D. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 476–481.
- [73] Q. Tan, E. T. Birzin, W. Chan, Y. T. Yang, L.-Y. Pai, E. C. Hayes, C. A. DaSilva, F. DiNinno, S. P. Rohrer, J. M. Schaeffer, M. L. Hammond, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 3753–3755.
- [74] H. Rau, E. Lueddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616–1620.
- [75] G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi, C. Zannoni, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1018–1028.
- [76] T. Ikegami, N. Kurita, H. Sekino, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4555–4562.
- [77] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875–1890.
- [78] O. Carstensen, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2014**.
- [79] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174317.
- [80] E. Fischer, M. Frankel, R. Wolovsky, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1367.
- [81] J. Kubitschke, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2010**.
- [82] A. A. Blevins, G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4962–4968.
- [83] Z. Xu, N. J. Singh, J. Lim, J. Pan, N. K. Ha, S. Park, K. S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15528–15533.
- [84] C. L. Forber, E. C. Kelusky, N. J. Bunce, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5884–5890.
- [85] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633–642.
- [86] N. Nishimura, S. Kosako, Y. Sueishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1617–1625.
- [87] G. Szalóki, G. Sevez, J. Berthet, J.-L. Pozzo, S. Delbaere, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13510–13513.
- [88] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 206–207.

- [89] S. L. Gilat, J. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1439–1442.
- [90] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275–284.
- [91] L. N. Lucas, J. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1775–1778.
- [92] S. Samanta, A. Babalhavaeji, M. X. Dong, G. A. Woolley, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14377–14380; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 14127–14130.
- [93] R. S. Becker, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5931–5933.
- [94] W. Zhao, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4153–4154.
- [95] A. Kumar, B. Van Gemert, D. B. Knowles, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *344*, 217–222.
- [96] U. Weigand, H. Zinner, Y. Rohlfing, *PCT Int. Appl.* **2014**, WO 2014202194 A1 20141224.
- [97] G. Pan, J. Wei, A. Zhu, Y. Ming, M. Fan, S. Yao, *Sci. China Ser. B Chem.* **2001**, *44*, 276–282.
- [98] A. N. Shipway, I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 421–432.
- [99] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 202–220.
- [100] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei, S. A. Kim, *Langmuir* **2003**, *19*, 2306–2312.
- [101] J. P. Folkers, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1992**, *8*, 1330–1341.
- [102] H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5091–5103.
- [103] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuczek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2011**, *27*, 5899–5908.
- [104] R. G. Smith, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2252–2256.
- [105] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1773–1783.
- [106] I. Köhl, U. Lüning, *Synthesis* **2014**, *46*, 2376–2382.
- [107] C. Jia, X. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5642–5660.
- [108] A. C. Whalley, M. L. Steigerwald, X. Guo, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590–12591.
- [109] T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5456–5461.
- [110] U. Jung, C. Schütt, O. Filinova, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25943–25948.

- [111] H. Jacob, S. Ulrich, U. Jung, S. Lemke, T. Rusch, C. Schütt, F. Petersen, T. Strunskus, O. Magnussen, R. Herges, F. Tuczek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22643–22650.
- [112] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5424–5439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5310–5324.
- [113] T. W. Jaskolla, W. Lehmann, M. Karas, *PNAS* **2008**, *105*, 12200–12205.
- [114] P. Pfeiffer, I. Engelhardt, W. Alfuss, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *467*, 158–190.
- [115] E. L. May, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 286–289.
- [116] H. Simon, G. Heubach, W. Bitterlich, H. Gleinig, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3692–3702.
- [117] G. Leriche, G. Budin, L. Brino, A. Wagner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4360–4364.
- [118] C. Börger, H.-J. Knölker, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6727–6736.
- [119] R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5999–6002.
- [120] L. Bonaventura, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2014**.
- [121] B. E. Boyland, P. Sims, *J. Chem. Soc.* **1953**, 980–985.
- [122] F. Sauter, H. Fröhlich, W. Kalt, *Synthesis* **1989**, 771–773.
- [123] H. L. Wheeler, *Am. Chem. J.* **1910**, *42*, 498–505.
- [124] X. H. Wu, S. Jin, J. H. Liang, Z. Y. Li, G. Yu, S. H. Liu, *Organometallics* **2009**, *28*, 2450–2459.

