

Leitfähige Dithienylethene mit molekularen Erkennungsdomänen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Iris Bittner

Kiel 2017

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Ulrich Lüning
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Anna McConnell
Tag der mündlichen Prüfung:	27.10.2017
Zum Druck genehmigt:	27.10.2017

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin

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 August 2013 bis September 2017 angefertigt.

Teile der eigenen Masterarbeit wurden übernommen.

Hiermit erkläre ich, Iris Bittner, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Ulrich Lüning, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter 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

(Iris Bittner)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich als erstes bei meinem Betreuer Prof. Dr. Ulrich Lüning für die herzliche Aufnahme sowie für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis promovieren zu dürfen, bedanken. Ich habe mich über das allein schon durch die Farben der Photoschalter optisch ansprechende Thema sehr gefreut. Außerdem bin ich dankbar über das Vertrauen, mit einer Klasse von Photoschaltern arbeiten zu dürfen, mit denen vorher im Arbeitskreis noch keine Erfahrungen gemacht wurden. Weiterhin möchte ich mich für die schönen Unternehmungen mit dem Arbeitskreis bedanken - von Weihnachtsfeiern angefangen über Murmeltiertag und Grillabende. Angelika Merten möchte ich an dieser Stelle ebenfalls meinen Dank aussprechen für ihre tolle Organisation!

Dem Sonderforschungsbereich 677 danke ich für die Finanzierung in den ersten Monaten und für die Möglichkeit, an Tagungen und den Sommerschulen teilzunehmen.

Besonderen Dank gilt den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung, Holger Franzen, Gitta Kohlmeyer-Yilmaz, Marion Höftmann, Dirk Meyer, Rolf Schmied, Silke Rühl und Prof. Dr. Frank Sönnichsen für ihre tolle Unterstützung. Es war außerdem nie ein Problem, einen Sondertermin für besonders umfangreiche Messungen mit euch zu vereinbaren. Den Mitarbeitern der Elementaranalyse möchte ich an dieser Stelle ebenfalls für die zahlreichen Messungen danken.

Ein großer Dank geht an meine Laborkollegen Jesper Rönn und Markus Luft, mit denen es immer sehr lustig gewesen ist, selbst wenn die eine oder andere Synthese (was häufig vorkam) nicht funktioniert hat. Jesper, danke für unsere Gespräche und deine guten Denkanstöße, die mich oft weiter gebracht haben. Markus, danke für deine unterhaltsamen Themen, es wurde nie langweilig mit dir!

Joana Gronow, dir möchte ich ebenfalls für deine Besuche in unserem Labor und für deine fachliche Unterstützung, zum Beispiel beim Erklären von Gerätschaften, danken! Achim Fölster, danke für deine entspannte Art und Hilfe gerade in der Anfangszeit, du hast mich mit deinem Humor immer wieder zum Lachen gebracht, auch, wenn mir mal nicht danach zumute war!

Bei meinen beiden Bachelorn Dagmar Preugschat und Alexander Irrgang möchte ich mich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten bedanken. Michael Knaak und Anne Katharina Bruns danke ich für ihre Unterstützung im Rahmen ihres F3-Praktikums. Bei dem restlichen Arbeitskreis möchte ich mich an dieser Stelle natürlich außerdem herzlich bedanken für das gerade in den letzten Jahren sehr positive Arbeitsklima.

Danke an meine Besten Jana Albert, Katrin Giller und Janine Scheutjens! Janine, danke für unsere gemeinsame Studienzeit. Mit dir war alles so viel leichter und lustiger! Jana, danke für unsere verrückten Gespräche und Themen, die nur wir verstehen können! Katrin, danke, dass unsere beiden Tänzerherzen die gleiche Sprache sprechen! Danke, ihr drei, für eure Freundschaft, die aufbauenden Worte und die Ablenkung in dieser Zeit, ich hoffe (wie in Cap und Capper), wir werden immer Freunde bleiben ☺!

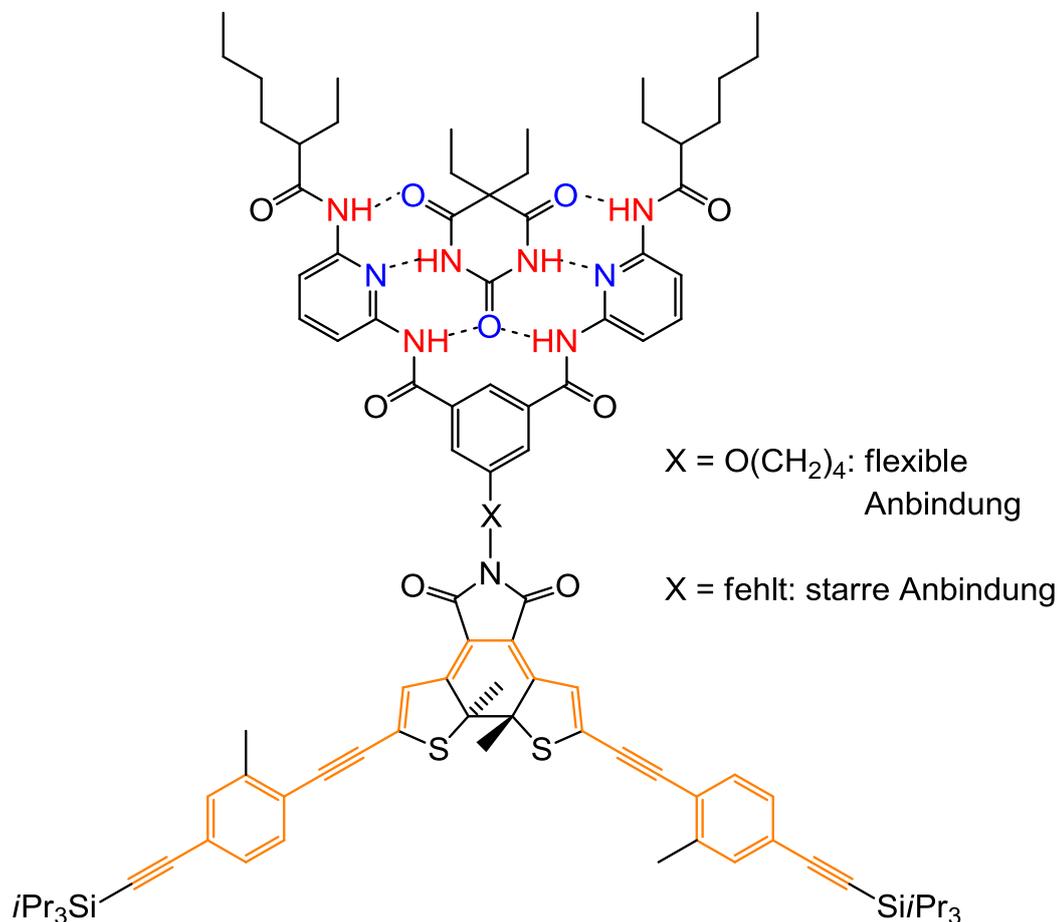
Ein weiteres großes Dankeschön geht an Marc Tresse – danke fürs Ertragen meiner Launen, für deine Hilfe und dafür, dass du mich immer wieder auf der Tanzfläche in eine andere Welt mitnimmst! Ich freue mich auf die kommende Zeit mit dir!

Zu guter Letzt möchte ich mich bei den Menschen bedanken, ohne die mein gesamtes Studium sowie die Promotion nicht möglich gewesen wäre: Bei meinen Eltern! Danke, dass ihr mich stets uneingeschränkt unterstützt habt und mir immer wieder Mut gemacht habt, weiter zu machen! Euch möchte ich diese Arbeit widmen!

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten leitfähige Diarylethene mit molekularen Erkennungsdomänen hergestellt werden, die zudem in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Um eine Leitfähigkeit erreichen zu können, wurden konjugierte π -Systeme in Form von Phenylenethynylenen an die Thiophene gebunden. Um eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, enthielten die Phenylenethynylene löslichkeitsfördernde Reste in Form von Methylgruppen. Als molekulare Erkennungsdomäne wurde der Hamiltonrezeptor gewählt.

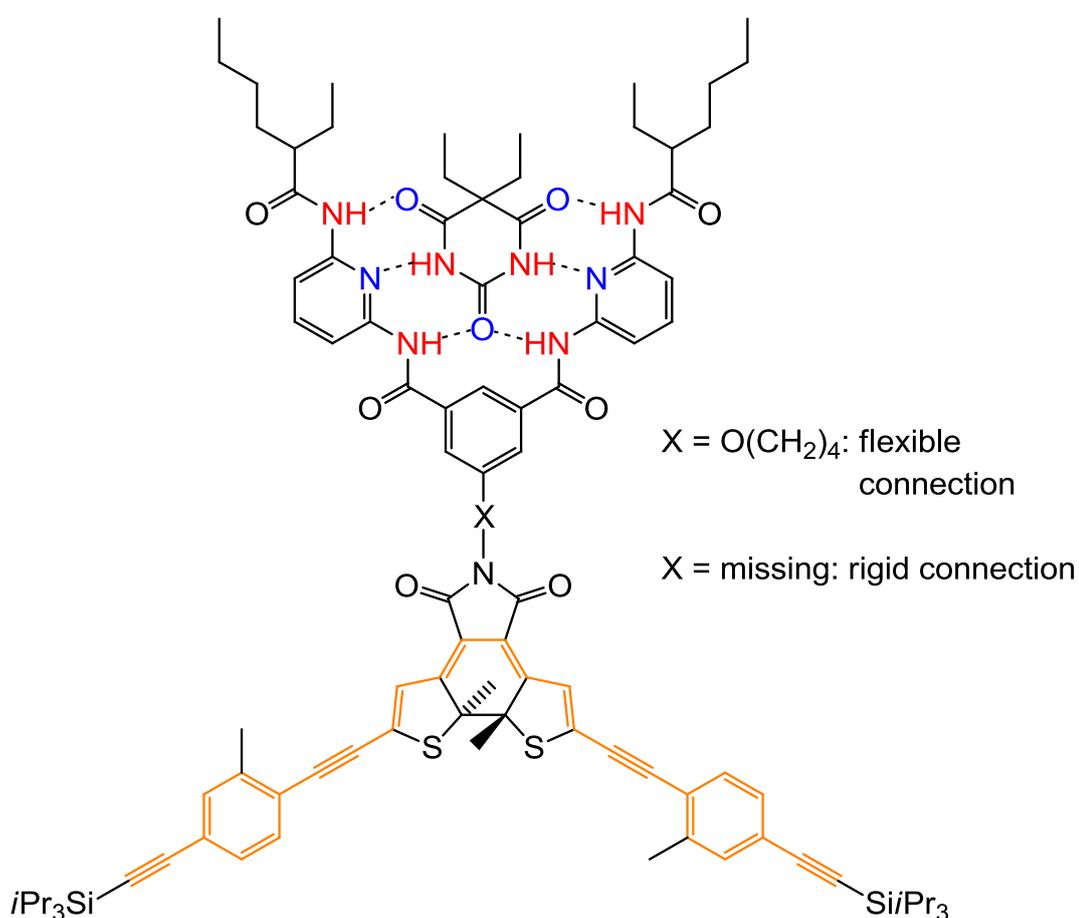


Es konnte sowohl ein Photoschalter mit einer starren als auch mit einer flexiblen Anbindung an den Hamiltonrezeptor hergestellt werden. Beide Zielverbindungen ließen sich über mehrere Zyklen sehr vollständig ohne eine erkennbare Nebenreaktion in ihre geschlossene Form bringen. Außerdem erfüllten sie die Voraussetzung, an komplementäre Systeme binden zu können.

Abstract

The aim of this dissertation was the synthesis of conductive diarylethenes with molecular recognition domains which also need to be soluble in usual organic solvents.

To achieve conductance, conjugated π -systems in form of phenyleneethynylenes were bound to thiophenes. To ensure sufficient solubility, the phenyleneethynylenes contained methyl groups. The Hamilton receptor was chosen as molecular recognition domain.



Two photoswitchable molecules were successfully synthesized, one with a rigid connection to the Hamilton receptor and the other with a flexible connection. Both target molecules were able to undergo photocyclisation and cycloreversion with high switching ratio. Even after several switching cycles, no considerable by-product formation was observed. Additionally, they fulfilled the requirement to bind to complementary structures.

Abkürzungsverzeichnis

A	Wasserstoffbrückenakzeptor
AFM	atomic force microscope
aliph.	aliphatisch
Ar	Aromat
arom.	aromatisch
ATR	attenuated total reflection
ax.	axial
ber.	berechnet
br.	breit
CI	Chemische Ionisation
CI-CCA	4-Chlor- α -cyanozimtsäure (MALDI-Matrix)
COSY	correlated spectroscopy
Cp	Cyclopenten
d	Dublett
D	Wasserstoffbrückendonor
demin.	demineralisiert
DMSO	Dimethylsulfoxid
$\Delta\delta_{\text{obs}}$	beobachtete Differenz der chemischen Verschiebung
$\Delta\delta_{\text{max}}$	maximale Differenz der chemischen Verschiebung
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronen-Ionisation
eq.	equatorial
ESI	Elektronenspray-Ionisation
FT	Fourier-Transformation
[G]	Konzentration des Gastes
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
Gl.	Gleichung
[H]	Konzentration des Wirts
HMBC	hetero nuclear multiple bond correlation
HRMS	high resolution mass spectrometry

HSQC	hetero single quantum coherence
i. Vak.	im Vakuum
konz.	konzentriert
IR	Infrarotspektroskopie
K_{Ass}	Assoziationskonstante
k. A.	keine Angabe
m	Multiplett
m_c	zentriertes Multiplett
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	matrix assisted laser desorption ionisation-time of flight
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
o. A.	ohne Angabe
org.	organisch
Py	Pyridin
q	Quartett
quint.	Quintett
Raumtemp.	Raumtemperatur
R_f	Retentionsfaktor
s	Singulett
t	Triplett
techn.	technisch
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
Vis	visible
wasserfr.	wasserfrei
wässr.	wässrig

Inhaltsverzeichnis

1	Wissenschaftlicher Hintergrund	1
1.1	Photochrome Verbindungen	1
1.2	Diarylethene als Photoschalter	2
1.3	Dithienylethene	4
1.4	Leitfähigkeit	7
1.5	Leitfähigkeit von Dithienylethenen	10
1.6	Anbindungsmöglichkeiten	11
1.7	Supramolekulare Erkennung	12
2	Aufgabenstellung	17
3	Synthese der Verlängerungsbausteine	19
3.1	Synthese von halogensubstituierten Verlängerungsbausteinen	19
3.2	Synthese von ethinsubstituierten Verlängerungsbausteinen	22
4	Diarylethene auf Basis von Perfluorocyclopenten	24
4.1	Synthese der Stammsysteme	24
4.1.1	Synthese kurzer, symmetrischer Systeme	24
4.1.2	Synthese kurzer, unsymmetrischer Systeme	27
4.2	Synthese von verlängerten perfluorierten Diarylethenen	29
4.2.1	Synthese verlängerter, symmetrischer Systeme	29
4.2.2	Synthese verlängerter, unsymmetrischer Systeme	32
4.3	Ergebnisse der UV/Vis-Messungen der verlängerten Systeme	33
5	Diarylethene auf Imidazolbasis	41
5.1	Synthese des zentralen bromsubstituierten Vorläufermoleküls	42
5.2	Aufbau eines Imidazolsystems mit Hilfe unterschiedlich substituierter Aldehyde	44
5.3	Diarylethene auf Basis von Imidazol mit Hamiltonrezeptorfunktion	47

5.3.1	Synthese eines Aldehyd-substituierten Hamilton-Rezeptors	52
5.3.2	Überführung des Aldehyd-substituierten Hamilton-Rezeptors in ein Diarylethen auf Imidazolbasis	54
5.3.3	Modifikation der Imidazoleinheit.....	57
5.3.4	Synthese eines zu Photoschalter 54 analog substituierten Diarylethens	59
6	Diarylethene auf Maleimidbasis.....	64
6.1	Synthese π -verlängerter Diarylethene auf Maleimidbasis mittels Suzuki-Kupplung	65
6.1.1	Synthese eines Maleimid-Modellsystems	66
6.1.2	Synthese von geeigneten Borverbindungen mit verlängerten konjugierten π -Systemen an den Thiophenen	68
6.1.3	Synthese eines bromsubstituierten Diarylethens auf Maleimidbasis durch nachträgliche Halogenierung	74
6.2	Synthese bromsubstituierter Diarylethene auf Maleimidbasis mittels Perkinreaktion	77
6.2.1	Synthese eines bromsubstituierten Maleimids ohne Hamiltonrezeptor	78
6.2.2	Synthese eines Hamiltonrezeptor-substituierten Maleimids mit flexibler Anbindung.....	83
6.3	Synthese bromsubstituierter Diarylethene auf Maleimidbasis durch Kondensation eines Maleinsäureanhydrids und eines Amins.....	87
6.3.1	Synthese des Maleinsäureanhydrid-Vorläufers	87
6.3.2	Kondensation zum Hamiltonrezeptor-substituierten Maleimid mit starrer Anbindung	90
6.4	Untersuchungen der bromsubstituierten Diarylethene auf Maleimidbasis.....	91
6.4.1	Ergebnisse der UV-Messungen	92
6.4.2	Untersuchung der Wirt-Gast-Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ - Titration	95

7	Diarylethene mit verlängerten π -Systemen auf Maleimidbasis.....	99
7.1	Perkinkondensation von bereits verlängerten Bausteinen ohne Hamiltonrezeptor.....	99
7.1.1	Ergebnisse der UV-Messungen.....	102
7.2	Nachträgliche Verlängerung der Hamiltonrezeptor-substituierten Maleimide.....	103
7.2.1	Ergebnisse der UV-Messungen.....	107
7.2.2	Untersuchung der Wirt-Gast-Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration.....	111
8	Fehlerbetrachtung.....	114
8.1	UV-Messungen.....	114
8.2	$^1\text{H-NMR}$ -Titration.....	114
9	Zusammenfassung.....	116
10	Ausblick.....	123
11	Hinweise zum Experimentellen Teil.....	129
12	Experimenteller Teil.....	137
13	Spektren.....	217
13.1	NMR-Spektren.....	218
13.2	UV-Spektren.....	251
14	Literaturverzeichnis.....	255

Theoretischer Teil

1 Wissenschaftlicher Hintergrund

1.1 Photochrome Verbindungen

Das Phänomen lichtinduzierter Farbänderungen ist bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts am Beispiel von Anthracen beobachtet worden.^[1] Der Begriff der Photochromie wurde jedoch erst 1950 durch Hirshberg geprägt.^[2] und beschreibt die lichtinduzierte reversible Umwandlung einer Spezies A in eine Spezies B unter Änderung des Absorptionsspektrums und der damit einhergehenden physikalischen Eigenschaften.^[1, 3-4]

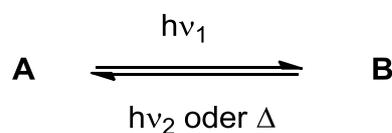


Abb. 1: Grundprinzip der Photochromie.

Die Rückreaktion kann dabei sowohl thermisch (T-Typ Photochromie) als auch photochemisch (P-Typ Photochromie) erfolgen.^[5] Zu den typischen Verbindungsklassen, die photochrome Reaktionen eingehen, gehören unter anderem Azobenzole, Spiropyrane und Diarylethene (vgl. Abb. 2.).

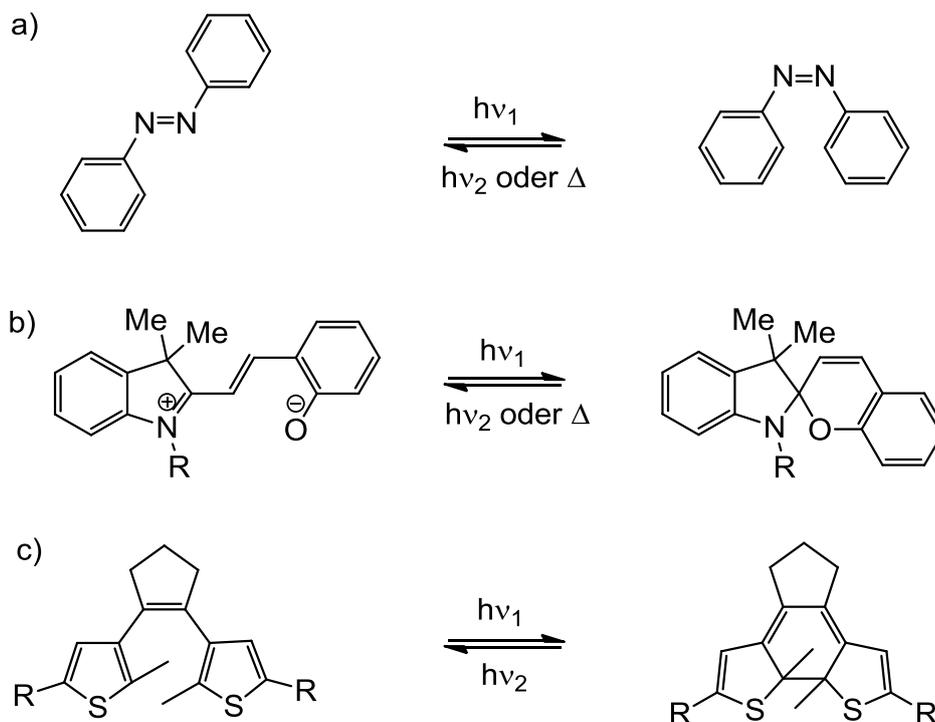


Abb. 2: Beispiele für Photoschalter: a) Azobenzol, b) Spiropyran, c) Diarylethen.

Die in Abb. 2c) gezeigten Diarylethene gehören zum großen Teil zu Photoschaltern des thermisch irreversiblen P-Typs. Beide Spezies A und B besitzen in diesem Fall eine hohe thermische Stabilität, was sie für zahlreiche Anwendungen im Bereich der optischen Datenspeicher und für Schalttechnologien interessant macht.^[6]

1.2 Diarylethene als Photoschalter

Die Eigenschaft von Diarylethenen, als molekularer Photoschalter fungieren zu können, beruht auf einer pericyclischen Reaktion des enthaltenen 1,3,5-Hexatriensystems in ein 1,3-Cyclohexadiensystem. Im Folgenden werden 1,3,5-Hexatriensysteme als „offen“ und 1,3-Cyclohexadiensysteme als „geschlossen“ bezeichnet. Das einfachste Beispiel für ein Diarylethen stellt das *cis*-Stilben dar. In Abb. 3a) ist die lichtinduzierte Cyclisierung zum Dihydrophenantren sowie die unerwünschte Oxidation zum Phenantren in Anwesenheit von Sauerstoff gezeigt. Das 1,3,5-Hexatriensystem sowie das 1,3-Cyclohexadiensystem sind rot hervorgehoben.

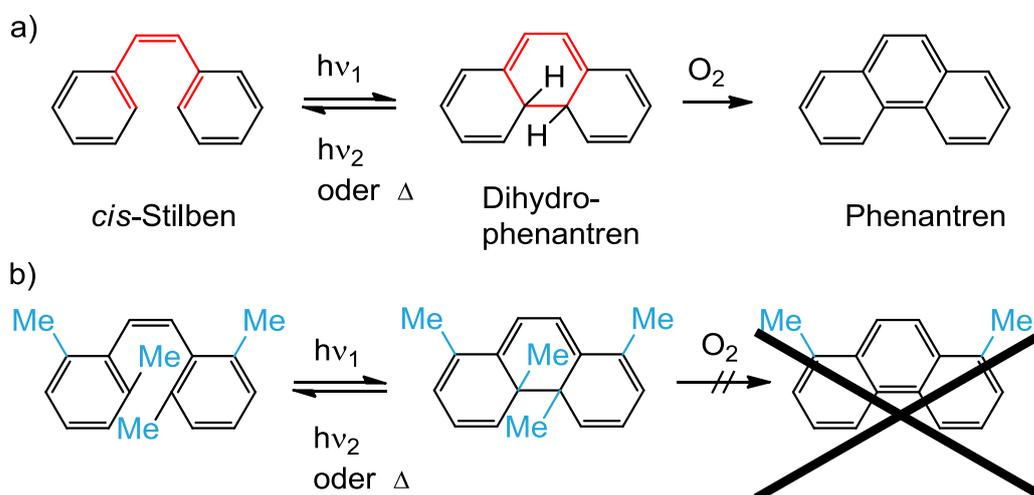


Abb. 3: a) Photocyclisierung von *cis*-Stilben sowie Oxidation der geschlossenen Form zum Phenantren. b) Unterdrückung der unerwünschten oxidativen Nebenreaktion durch Einführen von Methylgruppen in 2- und 6-Position.

Die in diesem Zusammenhang auftretende unerwünschte Eliminierung von Wasserstoff durch die Anwesenheit von Sauerstoff^[7-8] kann durch das Einführen von Methylgruppen (blau) verhindert werden^[9] (vgl. Abb. 3b).

Neben der Unempfindlichkeit gegenüber oxidativen Nebenreaktionen stellt die thermische Stabilität eine weitere Anforderung an den Photoschalter für spätere Anwendungen dar. Dies ist für die Cycloreversion auch im Fall des methylsubstituierten *cis*-Stilbens nicht gegeben (vgl. Abb. 4 grün), da das geschlossene Isomer sehr schnell thermisch in die offene Form übergeht ($t_{1/2} = 1.5$ min bei 20 °C).^[10] Außerdem läuft neben der gewünschten Photocyclisierung ebenfalls eine *cis-trans*-Isomerisierung ab (vgl. Abb. 4 rot), welche sich störend auf die Photocyclisierung auswirkt, da nur das *cis*-Isomer in der Lage ist, den Ringschluss zu vollziehen.

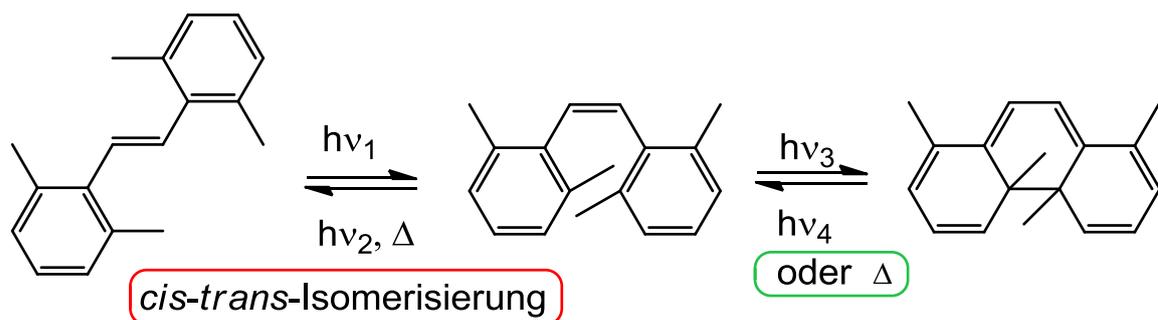


Abb. 4: *cis-trans*-Isomerisierung des methylierten Stilbens.

Um die unerwünschte *cis-trans*-Isomerisierung zu unterbinden, kann die *cis*-oide Form durch Einführen einer cyclischen zentralen Etheneinheit (vgl. Abb. 5 rot) dauerhaft fixiert werden.



Abb. 5: Struktur eines thermisch stabilen Diarylethens mit festgelegter *cis*-oide Ausrichtung.

Die thermische Instabilität des geschlossenen Isomers des Stilbens liegt in der hohen Aromatenstabilisierungsenergie (E_{Ar}) der Phenyleinheiten begründet.

Diese sinkt von Phenyl ($E_{Ar} = 115.9$ kJ/mol) über Pyrrolyl ($E_{Ar} = 57.8$ kJ/mol) und Furyl ($E_{Ar} = 38.1$ kJ/mol) nach Thienyl ($E_{Ar} = 19.7$ kJ/mol) um insgesamt 96.2 kJ/mol.^[11] Bei Diarylethenen mit Thiophenen (vgl. Abb. 5 lila) als Aryleinheiten (auch Dithienylethene genannt) ist die thermische Rückisomerisierung gehemmt, sodass eine thermische Stabilität beider Isomere in den meisten Fällen gegeben ist.^[9, 11]

1.3 Dithienylethene

Bei Diarylethenen mit heterocyclischen Arylgruppen wie bei den Dithienylethenen liegen im Fall des offenen Isomers zwei Konformere vor, die im thermischen Gleichgewicht miteinander stehen. Jedoch ist eine Photocyclisierung nur im Fall des antiparallelen Konformers möglich^[10] (vgl. Abb. 6). Gemäß den Woodward-Hoffman-Regeln läuft der Ringschluss des antiparallelen Konformers aufgrund der Orbitalsymmetrien konrotatorisch ab, was zu einer *trans*-ständigen Ausrichtung der Methylgruppen in der geschlossenen Form führt.

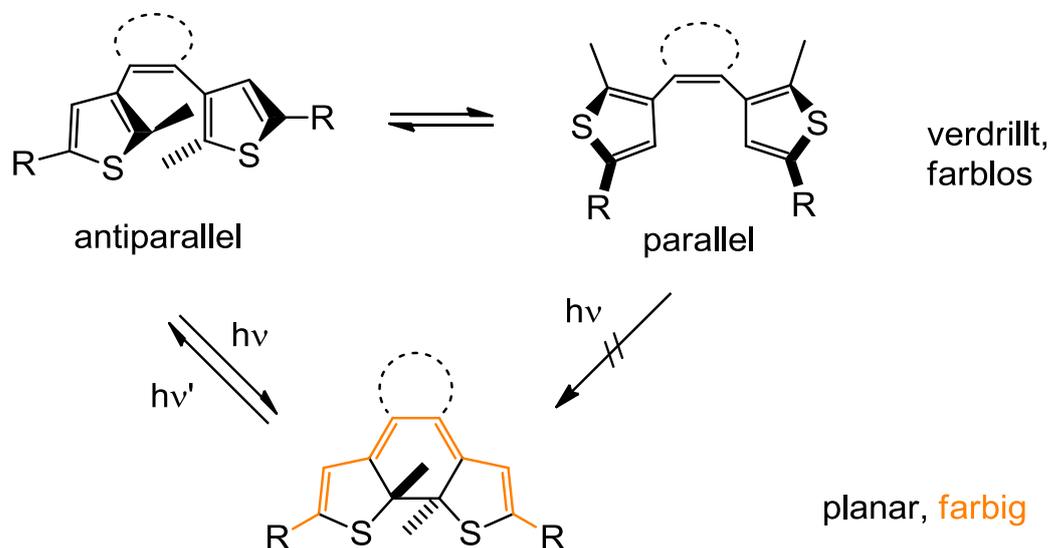


Abb. 6: Photocyclisierung des antiparallelen Konformers in das geschlossene Isomer. Die im Gleichgewicht mit dem dem antiparallelen Konformer stehende parallele Konformer ist zu keiner Photocyclisierung in der Lage.

Die Photocyclisierung kann sowohl in Lösung als auch in festem Zustand und häufig sogar in Filmen erfolgen^[12-13] und führt sowohl zu einer Veränderung der geometrischen als auch elektronischen Eigenschaften^[14]. Während die offene

Form verdrillt vorliegt, besitzt das geschlossene Isomer eine planare Struktur mit einem starren durchkonjugierten π -System (vgl. Abb. 6), was zu einer Verkürzung der Bindungslängen zwischen zentraler Etheneinheit und den Thiophenen führt. Das neu entstandene durchkonjugierte π -System des geschlossenen Isomers sorgt für eine Verschiebung der Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum, wodurch die Farbigkeit des geschlossenen Isomers zustande kommt (vgl. Abb. 7). Neben der Farbveränderung führt die Photocyclisierung außerdem zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften, was auf eine Verkleinerung der Bandlücke zwischen HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) zurückzuführen ist. Hierauf wird in Kap 1.4 näher eingegangen.

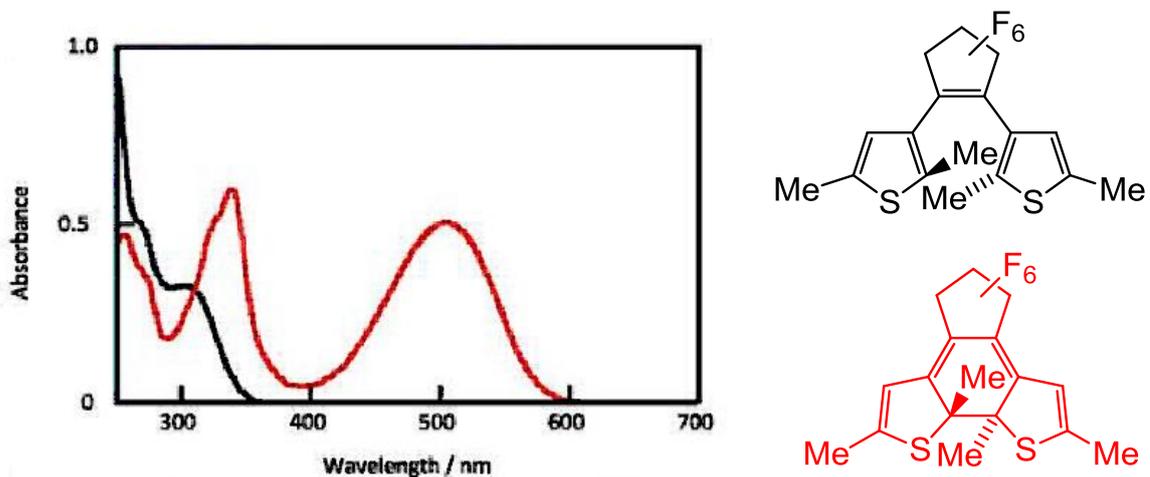


Abb. 7: UV-Spektren des offenen (schwarz) und geschlossenen (rot) Isomers eines typischen Dithienylethens. (Bild^[15])

Die Lage der Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum wird durch Substituenten beeinflusst^[6]: Substituenten, die zu einer Verlängerung des konjugierten π -Systems führen, sorgen beispielsweise für eine bathochrome Verschiebung im sichtbaren Bereich. Die Wahl der Substituenten wirkt sich somit direkt auf die Farbe des geschlossenen Isomers aus.

Eine weitere, für spätere Anwendungen notwendige, Anforderung an den Photoschalter besteht in seiner sogenannten Ermüdungsresistenz. Darunter wird eine Resistenz in Bezug auf mögliche Nebenreaktionen verstanden, sodass es beim Durchlaufen mehrerer Zyklen aus alternierender Cyclisierung und Cycloreversion zu keinen nennenswerten Nebenreaktionen kommt. Bei der

Untersuchung von Dithienylethenen mit hydrierten und perfluorierten Cyclopentensystemen konnte ein häufig gebildetes Nebenprodukt nachgewiesen werden, welches in Abb. 8 dargestellt ist.^[16-23] Die häufig zitierte Ermüdungsresistenz von Dithienylethenen ist dementsprechend nicht in jedem Fall gegeben. Ein Durchlaufen von mehr als 1000 Zyklen wird mittlerweile sogar eher als sehr selten angesehen.^[17]

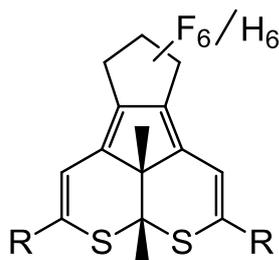


Abb. 8: Bei der Photocyclisierung häufig gebildetes Nebenprodukt.

Neben dem in Abb. 8 gezeigten zusätzlichen Ringsystem, das die *cis*-Konfigurationen fixiert, sind weitere Systeme möglich (vgl. Abb. 9). Sie beeinflussen je nach Art der cyclischen Etheneinheit ebenso wie die Substituenten R an den Aryleinheiten die Lage der UV/Vis-Maxima des offenen und geschlossenen Isomers.^[6]

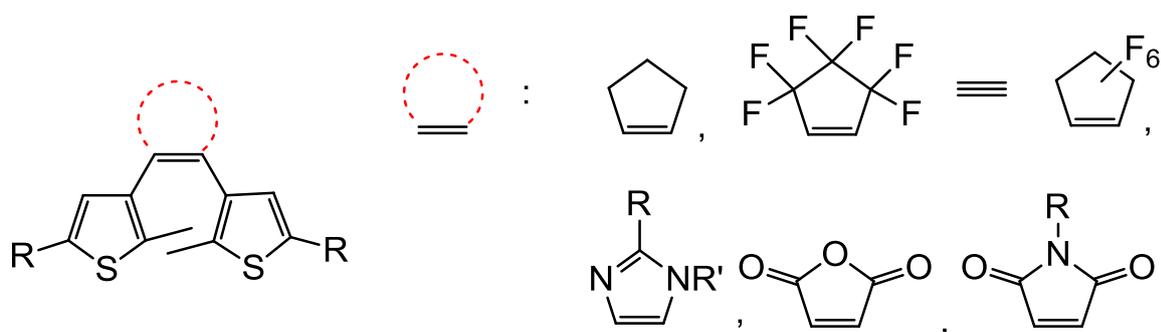


Abb. 9: Mögliche cyclische Systeme, welche die *cis*-Konfiguration des Diarylethens fixieren.

Die Ringsysteme können unterschieden werden in solche, über die eine Verknüpfung mit anderen Systemen einfach zu realisieren ist, und in Ringsysteme, bei denen dies nicht ohne weiteres der Fall ist. Bei den drei Heterocyclen in Abb. 9 kann eine Anbindung deutlich leichter durchgeführt werden als bei den zwei oberen Systemen.

1.4 Leitfähigkeit

Wie bereits eingangs in Kap. 1.3 erwähnt, führt die Cyclisierung des offenen Isomers zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Moleküls. Durch die planare konjugierte Struktur im geschlossenen Isomer kommt es zu einer Erniedrigung des Abstands von HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), was wiederum mit einer Veränderung in der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht. Auf diesen Zusammenhang soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Der Begriff der (spezifischen) elektrischen Leitfähigkeit beschreibt die Eigenschaft (eines Stoffes), den elektrischen Strom zu leiten und wird als reziproker Widerstand definiert. Sie wird durch die Zahl der frei beweglichen Elektronen in einem Stoff bestimmt und ist temperaturabhängig.^[24]

Aus der Festkörperchemie ist das sogenannte Bändermodell zur Beschreibung von Energiezuständen unter Annahme eines idealen Einkristalls bekannt, welches Festkörper in Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterteilt (vgl. Abb. 10). Die Unterscheidung erfolgt dabei anhand der Größe der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Bei Leitern ist keine Bandlücke vorhanden, da Valenz- und Leitungsband überlappen, während bei Halbleitern eine geringe Bandlücke vorhanden ist, die jedoch zum Beispiel durch Temperaturerhöhung überwunden werden kann, sodass Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband gelangen können. Bei Isolatoren ist dagegen die Bandlücke so ausgedehnt, dass das Leitungsband unbesetzt bleibt.^[25]

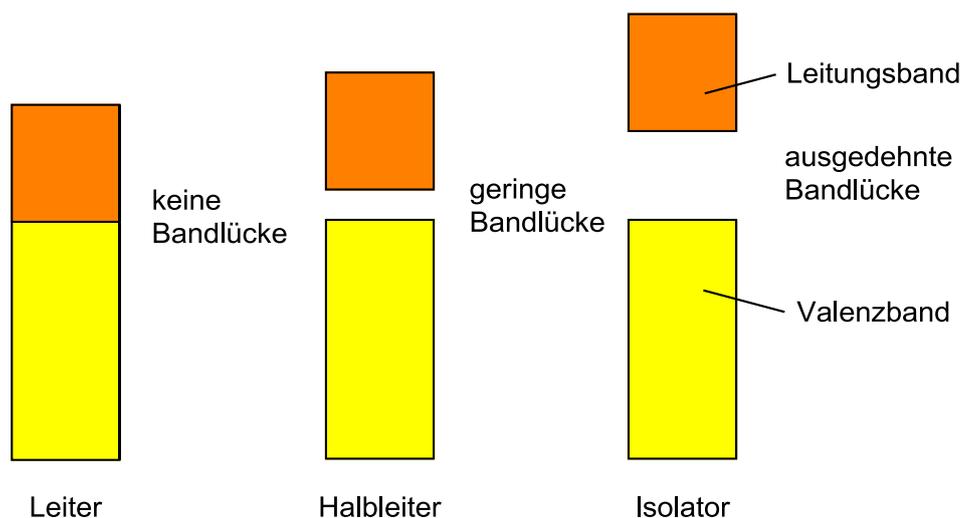


Abb. 10: Bändermodell, nach dem in Abhängigkeit von der Größe der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband in Leiter, Halbleiter und Isolator unterschieden wird.

Die meisten organischen Moleküle stellen Isolatoren dar, jedoch treten bei einigen Verbindungsklassen halbleitende Eigenschaften auf. Dies ist bei Molekülen mit einem ausgedehnten System aus einer alternierenden Abfolge aus Einfach- und Doppelbindungen möglich, was zu einem delokalisierten π -Elektronensystem führt: Gemäß der Molekül-Orbital-Theorie spalten Molekülorbitale in bindende und antibindende Orbitale auf, wobei die für die π -Bindung verantwortlichen Orbitale aus den unhybridisierten p_z -Orbitalen der Kohlenstoffatome ebenfalls in bindende (π) und antibindende (π^*) Molekülorbitale aufspalten. Der Abstand zwischen dem energetisch niedrigsten antibindenden Molekülorbital und dem energetisch höchsten bindenden Molekülorbital definiert die Größe der Bandlücke, welche für die Leitfähigkeit verantwortlich ist. Nach dem in Abb. 11 gezeigten Bändermodell verringert sich die Bandlücke kontinuierlich mit steigender Konjugation an Doppelbindungen, da es mit jeder weiteren konjugierten Doppelbindung zu einer weiteren energetischen Absenkung des LUMOs und einer Anhebung des HOMO kommt (vgl. Abb. 11).

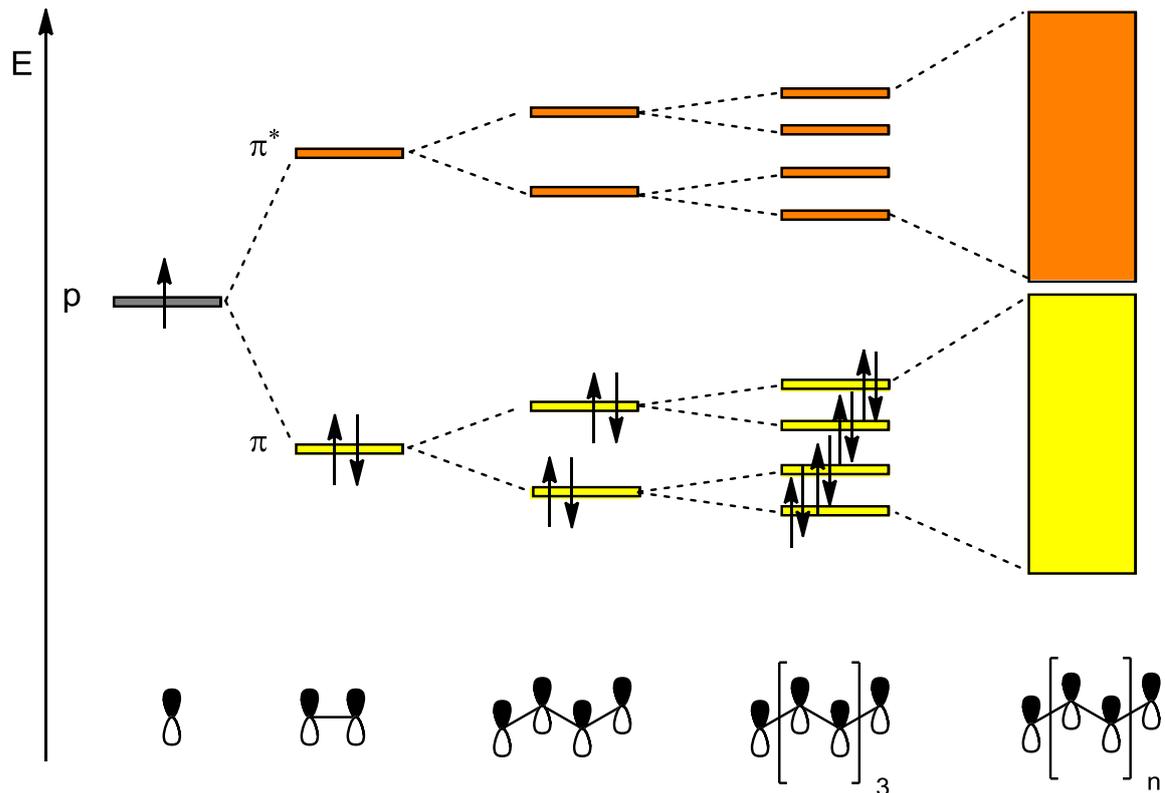


Abb. 11: Bändermodell, nach dem sich mit steigender Konjugation an Doppelbindungen die Bandlücke immer weiter verringert, bis sie bei einer unendlichen Zahl konjugierter Doppelbindungen schließlich ganz verschwindet ($n \rightarrow \infty$).

Unter der Annahme einer unendlichen Anzahl an miteinander in Konjugation stehenden Doppelbindungen würde die Bandlücke vollkommen verschwinden und es zur Entstehung von Elektronenbändern kommen. In diesen könnten die Elektronen ungehindert fließen, was zu einer Leitfähigkeit ähnlich der von Metallen führen würde. In der Realität findet jedoch die Aufhebung der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO nicht statt, da das Bändermodell von einer vollständigen Delokalisation der Elektronen und damit von identischen Bindungslängen zwischen allen beteiligten Kohlenstoffatomen ausgeht. Da das konjugierte π -System jedoch geometrisch leicht verzerrt vorliegt (Peierls Verzerrung), kommt es zu einer partiellen Lokalisation der Elektronen, wodurch es zu Abweichungen in den Bindungslängen kommt^[26]. Außerdem liegen die Moleküle nicht durchgängig starr planar vor, wodurch keine vollständige Delokalisation der Elektronen möglich ist. Dadurch ist weiterhin eine Bandlücke existent, welche jedoch in Halbleitern thermisch oder photochemisch überwunden werden kann.

Bei der intermolekularen Leitfähigkeit muss zwischen geordneten und ungeordneten Strukturen im Molekülverband unterschieden werden: Bei sehr geordneten Strukturen wie Einkristallen findet bei niedrigen Temperaturen der Ladungstransport analog zum bereits erwähnten Bändermodell über einen band-ähnlichen Transport^[27] mit Aufspaltung in entsprechende Valenz- und Leitungsbänder statt, indem die einzelnen π -Systeme über Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander wechselwirken.^[28-30] Bei höheren Temperaturen dominiert dagegen der sog. Polaron-Hopping-Mechanismus.^[29] Darunter versteht man das „Springen“ eines Ladungsträgers (z.B. eines Elektrons) von dem HOMO eines Molekül in ein passendes LUMO eines anderen Moleküls. Da hierfür eine Potentialbarriere sowie der Abstand zwischen HOMO und LUMO überwunden werden muss, muss ausreichend Energie, zum Beispiel in Form von Wärme, vorhanden sein, damit auch zu einem gewissen Prozentsatz das LUMO besetzt wird (vgl. Boltzmann'sche Energieverteilung^[31]). Bei ungeordneten Strukturen findet der Ladungstransport ebenfalls über den Polaron-Hopping-Mechanismus statt.

1.5 Leitfähigkeit von Dithienylethenen

Bei Diarylethenen liegt die offene Form, wie bereits in Kap.1.3 diskutiert, verdrillt vor - es existiert kein konjugiertes π -System. Durch Photocyclisierung wird das offene Isomer nun in seine geschlossene Form überführt, indem eine planare Struktur mit einem starren Rückgrat aus konjugierten Doppelbindungen entsteht. Dies führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO und somit zu einer Veränderung der Leitfähigkeit. Ein ausgedehnteres konjugiertes π -System mit mehr als sechs p_z -Elektronen führt dabei analog zu Abb. 11 zu einer höheren Leitfähigkeit als ein π -System aus sechs p_z -Elektronen. Dies kann durch Substitution je eines Wasserstoffatoms pro Thiophen durch passende Substituenten mit konjugierten π -Systemen realisiert werden. Es bietet außerdem den Vorteil, dass ausgedehnte π -Systeme zu höheren Extinktionswerten führen^[6] sowie zu einer erhöhten Ermüdungsresistenz.^[32]

Um zusätzlich eine intermolekulare Leitfähigkeit erhalten zu können, muss eine ausreichende räumliche Nähe zwischen den Molekülen gegeben sein (vgl. Abb. 12), wodurch ein Elektronentransfer vom HOMO des einen Moleküls ins LUMO des benachbarten Moleküls erfolgen kann.

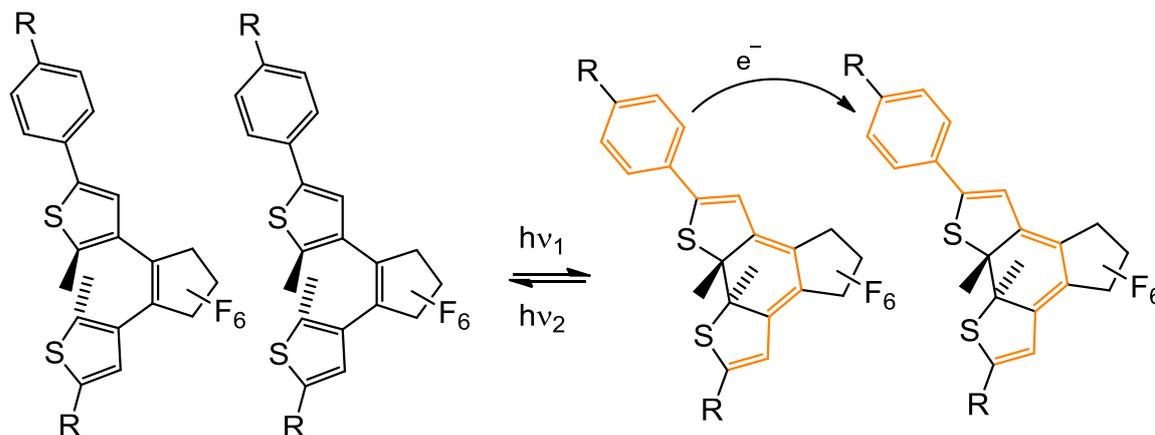


Abb. 12: Intermolekulare Leitfähigkeit zwischen zwei „geschlossenen“ Diarylethenen.

Die Leitfähigkeit von unterschiedlich substituierten Diarylethenen ist bereits in mehreren Arbeiten über beispielsweise die „break-junction“-Methode oder über AFM-Messungen untersucht worden. Dabei wurden sowohl einzelne Moleküle auf ihre Leitfähigkeit untersucht als auch Molekülverbände.^[33-37]

1.6 Anbindungsmöglichkeiten

Die Anbindung von Diarylethenen an andere Strukturen, wie zum Beispiel (Makro)-moleküle, Nanopartikel oder Oberflächen kann über verschiedene Positionen im Molekül realisiert werden: Es ist sowohl eine Anbindung über die Substituenten an den Thiophenen möglich (vgl. Abb. 13, 1.) als auch über eine geeignete cyclische Etheneinheit (vgl. Abb. 13, 2.).

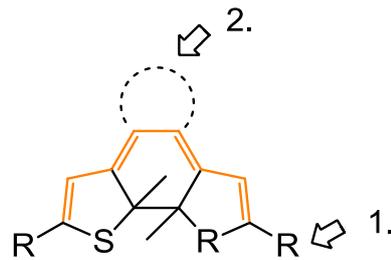


Abb. 13: Mögliche Anknüpfungspositionen an einem Dithienylethen.

Für eine Anbindung über die cyclische Etheneinheit bieten sich beispielsweise die in Kap. 1.3 (Abb. 9) aufgeführten Maleimid- und Imidazolderivate an. Der Vorteil dieser Anbindungsposition besteht darin, dass das konjugierte π -System weniger stark beeinflusst wird als bei einer direkten Anbindung über die Thiophene.

Die Art der Anbindung kann dabei neben der irreversiblen kovalenten Bindung (zum Beispiel bei Amiden) auch dynamisch kovalenter (zum Beispiel über die Bildung eines Imins) oder dynamisch supramolekularer Natur sein. Eine dynamisch supramolekulare Anbindung kann zum Beispiel über das Ausbilden von multiplen Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen. Führt dies dazu, dass Moleküle mit definierten Strukturen spezifisch an jeweils komplementäre Strukturen binden, spricht man von supramolekularer Erkennung.

1.7 Supramolekulare Erkennung

Das Prinzip der molekularen Erkennung von zueinander komplementären Strukturen wurde bereits 1894 anhand der spezifischen Bindung zwischen Enzym und Substrat beschrieben und als Schlüssel-Schloss-Prinzip bezeichnet.^[38] Es wurde 1958 in der Induced-Fit-Hypothese erweitert.^[39] Die spezifische Erkennung kann dabei unter anderem über definierte Muster aus Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen. Das wohl prominenteste Beispiel stellt hierbei die Nukleinbasenpaarung der DNA-Doppelhelix dar, welche 1953 von Watson und Crick erstmalig veröffentlicht wurde.^[40-41]

Damit eine Wasserstoffbrücke ausgebildet wird, müssen zunächst ein Wasserstoffbrücken-Donor (D) und ein Wasserstoffbrücken-Akzeptor (A)

vorhanden sein. Der Wasserstoffbrücken-Donor muss ein acides Wasserstoffatom tragen, während der Akzeptor aus einem stark elektronegativen Element mit negativer Partialladung bestehen muss. Außerdem muss dieses mindestens ein freies Elektronenpaar besitzen, um eine gerichtete Bindung zum aciden Wasserstoffatom der Donorgruppe ausbilden zu können. Dies ist zum Beispiel bei Sauerstoff und Stickstoff der Fall. Die Wasserstoffbrückenbindung stellt eine gerichtete Bindung sowie einen Sonderfall der Dipol-Dipol-Wechselwirkung dar. In Abb. 14 wird das Prinzip der Wasserstoffbrückenbindung schematisch verdeutlicht. Die dargestellten Beispiele für Wasserstoffbrückendonoren sind rot hervorgehoben, während mögliche Wasserstoffbrückenakzeptoren durch blaue Farbe kenntlich gemacht wurden. Das Konzept der Wasserstoffbrückenbindung wurde erstmalig 1919 von Huggins und 1920 durch Latimer und Rodebush beschrieben.^[42]

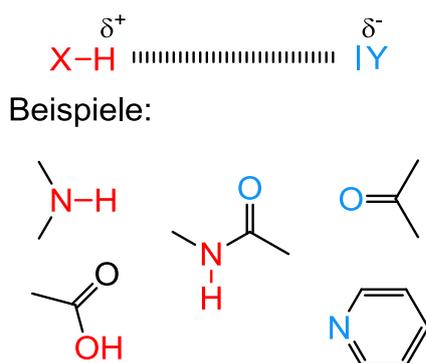


Abb. 14: Gerichtete Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wasserstoffbrücken-Donor (D) (rot) und Wasserstoffbrücken-Akzeptor (A) (blau) sowie einige Beispiele für Donoren und Akzeptoren.

Die Stärke einer einzelnen Wasserstoffbrückenbindung ist im Vergleich zur kovalenten Bindung gering. Da die Bindungsstärke einzelner Erkennungsdomänen jedoch überproportional mit der Anzahl der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zunimmt und sie zusätzlich von sog. sekundären Wechselwirkungen (Wechselwirkungen zwischen diagonal zueinander stehenden Donor- und Akzeptorgruppen)^[43-45] abhängt, kann diese sehr unterschiedlich ausfallen. Die komplementären geometrischen Paare können sowohl aus linearen Erkennungsdomänen^[46-48] als auch aus gewinkelten Systemen bestehen. Letzere sollen im Folgenden näher vorgestellt werden:

Eine gewinkelte molekulare Erkennungsdomäne, die sich breit etabliert hat, wurde 1988 von Hamilton und Chung entwickelt^[49] und ist häufig unter dem Begriff des „Hamiltonrezeptors“ zu finden (vgl. Abb. 15a). Er enthält zwei zueinander gewinkelte Muster aus DAD-Einheiten. Das komplementäre ADA[^]ADA-Muster (^: drückt die gewinkelte Struktur aus) ist beispielsweise in Isocyanur- und Barbitursäurederivaten enthalten. Das Konzept des Hamiltonrezeptors findet auch in der heutigen Zeit im Bereich der molekularen Erkennung Anwendung. Der ursprünglich in einen Makrozyklus integrierte Hamiltonrezeptor wurde durch Einführen unterschiedlicher funktioneller Gruppen weiterentwickelt und das makrozyklische System in einigen Fällen durch einzelne löslichkeitsfördernde Reste ersetzt. Zwei Beispiele^[50] sind in Abb. 15b) gezeigt.

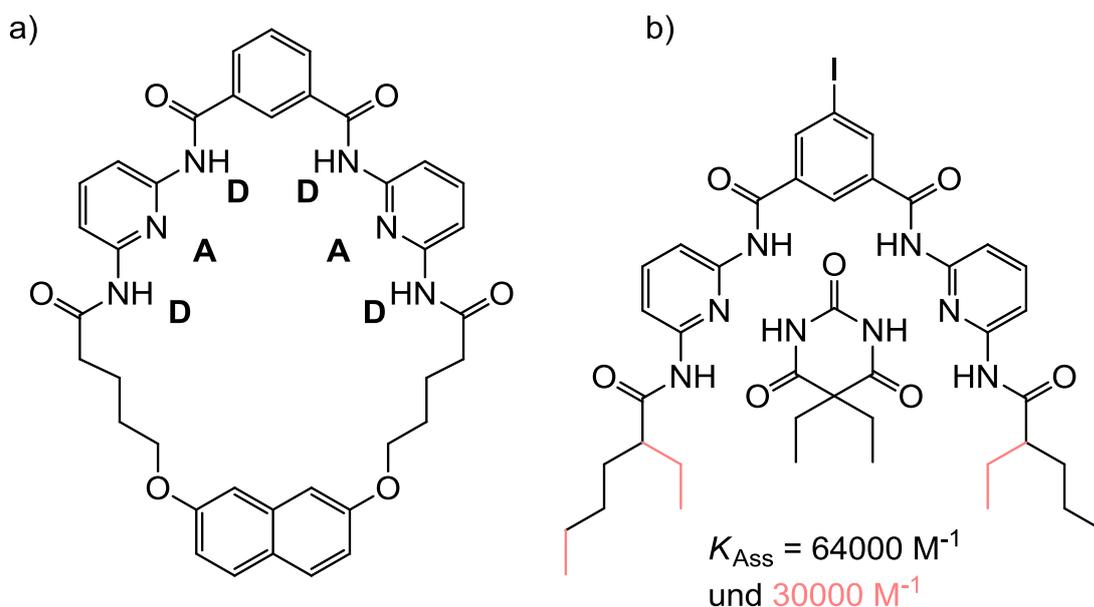


Abb. 15: a) Makrozyklischer Hamiltonrezeptor von 1988. b) Weiterentwickeltes iodsubstituiertes System sowohl mit Butanoyl-, als auch mit Ethylhexanoylgruppen (rot) als löslichkeitsfördernde Reste.

Die in Abb. 15a) angegebene Abkürzung „ K_{Ass} “ bezeichnet die sogenannte Assoziationskonstante des Hamiltonrezeptorkomplexes mit seinem Gastmolekül (in diesem Fall Diethylbarbital). Ihr Wert ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen Wirt und Gast. Sie ist im Fall des Hamiltonrezeptors überraschend hoch, wenn berücksichtigt wird, dass die sekundären Wechselwirkungen ausschließlich negative Beiträge zur Bindungsstärke beitragen. Es fällt außerdem auf, dass die Assoziationskonstante des stärker verzweigten

Hamiltonrezeptorkomplexes niedriger ausfällt als die des Komplexes mit Butanoylresten. Dies kann auf sterische Wechselwirkungen mit dem Gastmolekül zurückgeführt werden. Da jedoch die Löslichkeit des ethylhexanoylsubstituierten Rezeptors in gängigen Lösungsmitteln um ein Vielfaches höher ist, fand dieses System dennoch bereits in einigen Arbeiten Anwendung.^[51-53]

2 Aufgabenstellung

Für die Untersuchung und das Design von leitfähigen Diarylethenen sind bereits zahlreiche Beispiele bekannt.^[33-37] Auch sind bereits Diarylethene mit Bausteinen für eine supramolekulare Erkennung über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft und untersucht worden.^[54] Diese Arbeit stellt einen ersten Schritt in der Verknüpfung beider Ansätze dar.

Daher bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, ein Dithienylethen zu synthetisieren, welches zum einen Substituenten mit verlängertem konjugierten System (vgl. Abb. 16 R_π) enthält, wodurch, wie in Kap. 1.5 beschrieben, eine Veränderung der Leitfähigkeit erreicht werden soll. Zum anderen sollte der erhaltene Photoschalter über supramolekulare Erkennung an weitere Systeme binden können, um eine nachträgliche reversible Anbindung an zum Beispiel Oberflächen, Nanopartikel oder dendritische Systeme zu ermöglichen. Somit stellt diese Arbeit eine Zwischenstation für das übergeordnete Ziel dar, eine Hülle bzw. Schicht auf Strukturen zu erzeugen, deren Leitfähigkeit geschaltet werden kann. Da bereits vielversprechende Erfahrungen^[52-53] mit dem Hamilton-Rezeptor gemacht wurden, wurde dieser als Erkennungsdomäne ausgewählt. Als Verknüpfung zwischen Dithienylethen und Hamilton-Rezeptor wurden sowohl eine Phenyl- als auch eine Alkylengruppe in Erwägung gezogen (vgl. Abb. 16 pink).

Um eine Verknüpfung zwischen dem Hamilton-Rezeptor und der cyclischen Etheneinheit des Dithienylethens zu ermöglichen, muss letztere mit einer geeigneten Anbindeposition versehen sein. Da an das Zielmolekül jedoch noch weitere Anforderungen wie das stabile Durchlaufen mehrerer Zyklen sowie eine möglichst vollständige Photocyclisierung und Cycloreversion bestehen und die Etheneinheit darauf Einfluss nimmt, wurde im Vorfeld keine bestimmte cyclische Einheit festgelegt. Dies ist in Abb. 16 durch einen gestrichelten Teilkreis angedeutet.

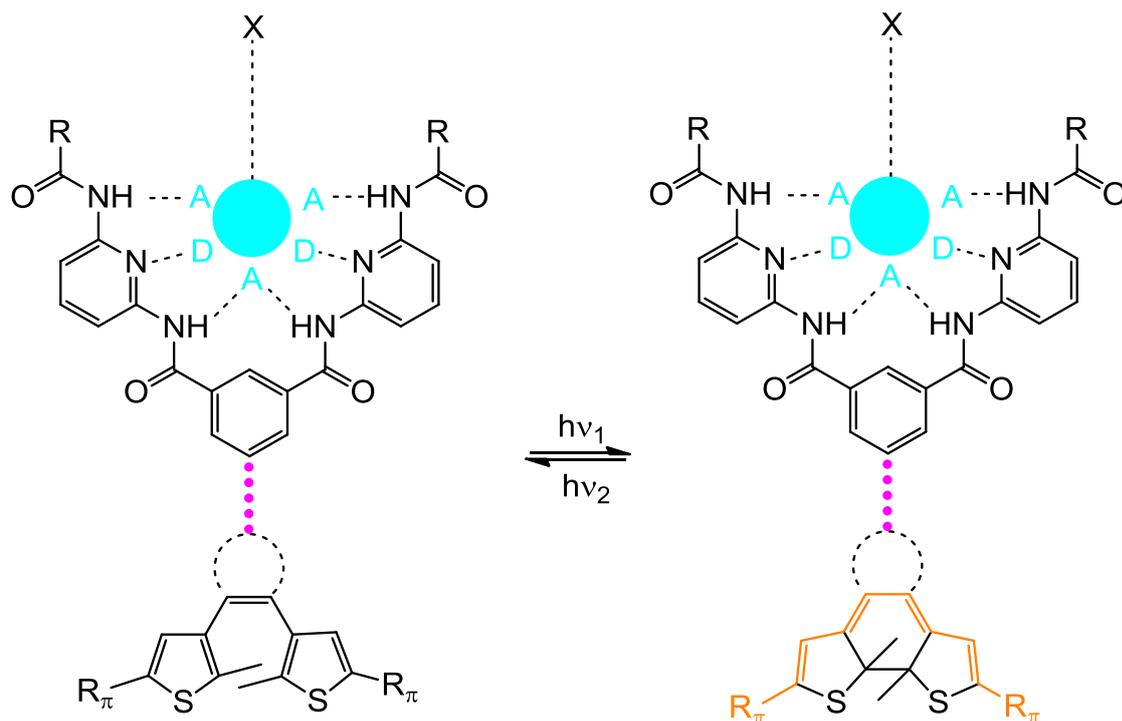


Abb. 16: Zielstruktur, welche aus einem photoschaltbaren Dithienylethen und einem Hamilton-Rezeptor besteht, welcher reversibel an einen komplementären Baustein (hellblau) bindet. X = Oberfläche, Nanopartikel oder Dendrimer. R_π = Substituent mit konjugiertem π -System.

Eine weitere Anforderung an das Zielmolekül bestand in einer ausreichenden Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Dies sollte bei der Wahl der Substituenten mit konjugiertem π -System sowie den Resten des Hamilton-Rezeptors mit berücksichtigt werden.

Um den Einfluss voluminöser Substituenten mit konjugiertem π -System auf das Schaltverhalten des Diethenylethens abschätzen zu können, sollten außerdem im Vorfeld Untersuchungen mit den bereits vielfach untersuchten Dithienylethenen auf Basis von Perfluorocyclopenten gemacht werden.

3 Synthese der Verlängerungsbausteine

Zur späteren Verknüpfung mit ethin- und halogensubstituierten Dithienylethenen sollten als erstes Verlängerungsbausteine unterschiedlicher Länge hergestellt werden, welche durch spätere palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zu einer Verlängerung des konjugierten Systems der geschlossenen Isomere der Diarylethene führen sollten. Da linear verknüpfte Aromaten oftmals aufgrund von Stapelung durch π - π -Wechselwirkungen zu Unlöslichkeit neigen, war außerdem das Vorhandensein löslichkeitsfördernder Reste notwendig.

3.1 Synthese von halogensubstituierten Verlängerungsbausteinen

Zur Verlängerung des π -Systems der ethinsubstituierten Thiophene sollten zwei iodsubstituierte Verbindungsbausteine unterschiedlicher Länge hergestellt werden (vgl. Abb. 17). Ziel war es, bei der Synthese des längeren Verbindungsbausteins einen möglichst konvergenten Ansatz zu finden, um die linearen Synthesesequenzen gering zu halten.

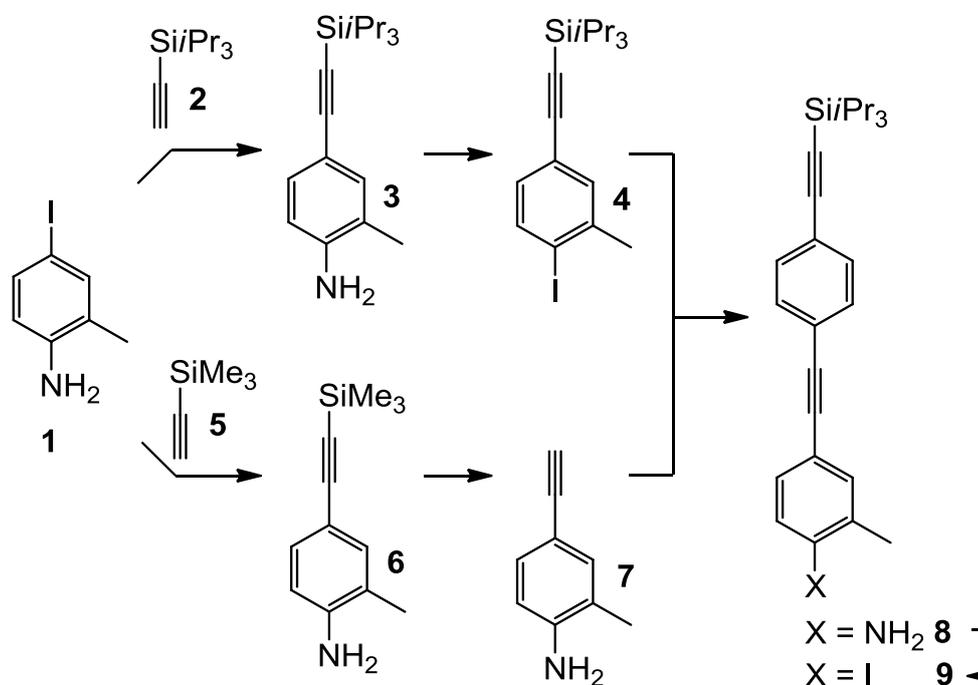


Abb. 17: Syntheseübersicht zur Herstellung der monomeren und verlängerten iodsubstituierten Verbindungseinheiten 4 und 9.

Als zentraler Baustein beider Zielmoleküle **4** und **9** diene das käufliche iodsubstituierte Anilin **1**. Der monomere Baustein **4** wurde bereits in der eigenen Masterarbeit durch Sonogashirakupplung und nachfolgende Sandmeyer-analoge Reaktion erfolgreich synthetisiert. Durch paralleles Einführen einer im Vergleich zur Isopropylsilylschutzgruppe labileren Schutzgruppe sollte nach Entschützung des Ethins das literaturbekannte Anilin **7** mit dem Monomer **4** per Sonogashira-Reaktion zu dem dimeren Baustein **8** umgesetzt werden, welcher anschließend ebenfalls über eine Sandmeyer-analoge Reaktion in das Iodid **9** überführt werden sollte.

In vorangegangenen Untersuchungen im Rahmen der eigenen Masterarbeit wurde bereits festgestellt, dass sich ein triisopropylsilylgeschützte Ethin besser als endständige Gruppe eignet als ein trimethylsilylgeschütztes, da in späteren palladiumkatalysierten Kupplungen eine unerwartete Entschützung des Ethins im Fall der labileren Schutzgruppe auftrat. Daher wurde in dieser Arbeit für den kürzeren Baustein auf die stabilere Triisopropylsilylschutzgruppe zurückgegriffen.

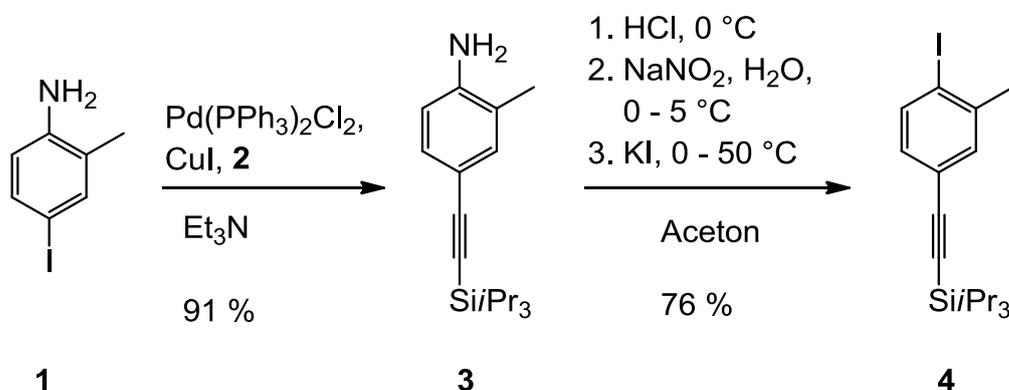


Abb. 18: Synthese des iodsubstituierten Monomers **4** durch Sonogashirakupplung und nachfolgende Sandmeyer-analoge Reaktion.

Die Überführung des Anilins **1** in den monomeren Baustein **4** verlief über zwei Stufen. Im ersten Schritt wurde das geschützte Ethin über eine Sonogashirakupplung eingeführt, während im zweiten Schritt die Aminogruppe in einer Sandmeyer-analogen Reaktion über das Diazoniumsalz ins Iodid überführt wurde. Beide Reaktionen verliefen in guten bis sehr guten Ausbeuten.

Zur Synthese des dimeren Bausteins **9** wurde im ersten Schritt Trimethylsilylethin (**5**) mit dem Iodid **1** gekuppelt, das Alkin **6** im nächsten Schritt jedoch direkt entschützt (vgl. Abb. 19). Die Sonogashirakupplung mit Trimethylsilylethin (**5**) verlief in einer sehr guten Ausbeute von 95 %, welche die der Literatur^[55] übertraf. Die darauf folgende Entschützung mit Kaliumcarbonat gelang in einer Ausbeute von 69 %.

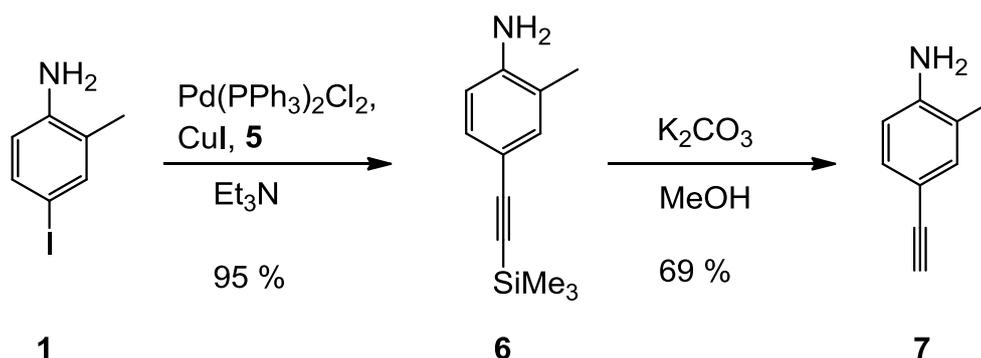


Abb. 19: Sonogashirareaktion und nachfolgende Entschützung des Ethins.

Das Alkin **7** wurde in einer weiteren palladiumkatalysierten Kreuzkupplung mit dem Iodid **4** umgesetzt, wobei das Anilin **8** erhalten wurde. Um dieses wiederum mit ethinsubstituierten Diarylethenen kuppeln zu können, war die Überführung ins Iodid nötig, welche analog zu der bereits in Abb. 18 vorgestellten Sandmeyer-analogen Reaktion über das Diazoniumsalz durchgeführt wurde.

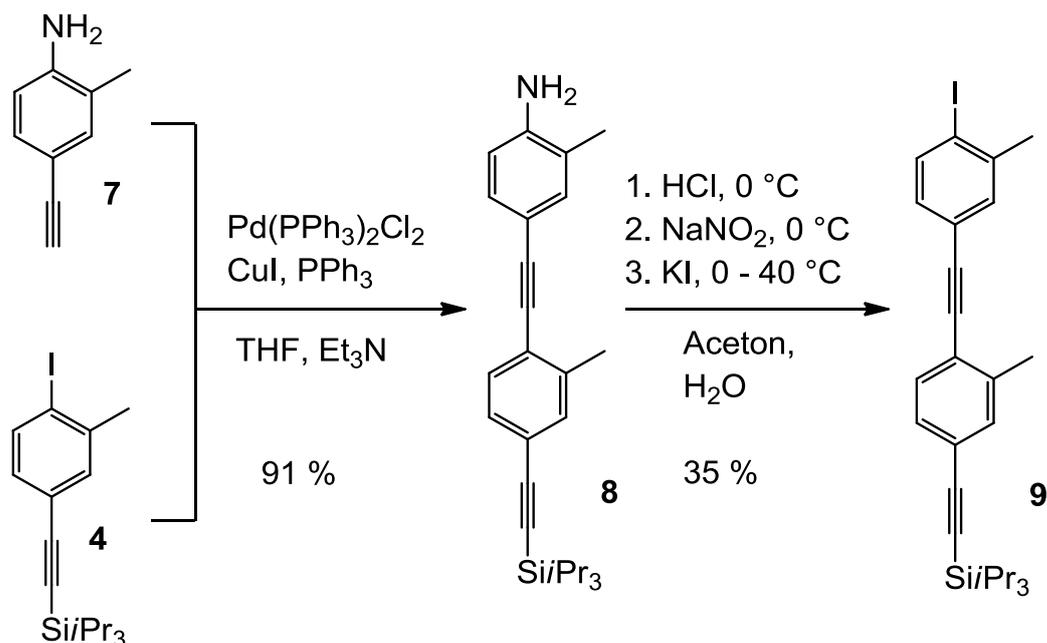


Abb. 20: Synthese des iodsubstituierten verlängerten Verbindungsbausteins **9**.

Die Ausbeute der Sonogashirareaktion war wie gewohnt gut, während bei der Überführung ins Iodid nur eine mäßige Umsetzung ins gewünschte Dimer **9** stattfand. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass für den dritten Einzelschritt eine um $10\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigere Temperatur gewählt wurde und somit die Reaktion vom Diazoniumsalz zum Iodid nur teilweise ablief. Diese Annahme wird von der Beobachtung gestützt, dass per DC-Kontrolle (Laufmittel Dichlormethan) kein Edukt **8** nachgewiesen werden konnte, was vermuten lässt, dass die Umsetzung ins Diazoniumsalz vollständig ablief, jedoch die Überführung ins Iodid **9** unvollständig war. Bei säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes konnte allerdings kein Nebenprodukt isoliert werden.

3.2 Synthese von ethinsubstituierten Verlängerungsbausteinen

Um neben Diarylethenen mit freien Ethingruppen ebenfalls halogensubstituierte Diarylethene mit verlängerten konjugierten π -Systemen versehen zu können, wurde ein monomerer Baustein mit ungeschützter Alkinfunktion hergestellt. Dies geschah durch eine zweistufige Syntheseroute.

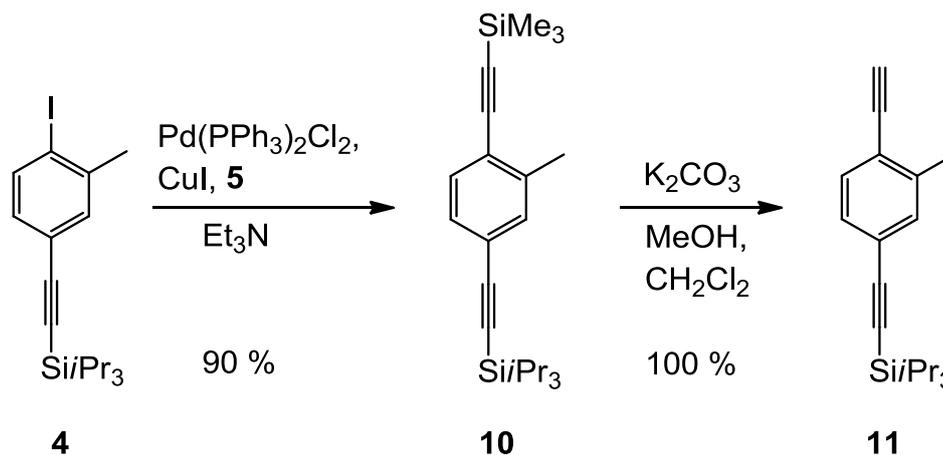


Abb. 21: Überführung des iodsubstituierten Verbindungsbausteins **4** in den monomeren ethinfunktionalisierten Verbindungsbaustein **11**.

Im ersten Schritt wurde das Iodid **4** mit Trimethylsilylethin (**5**) umgesetzt. Da die Trimethylsilylschutzgruppe eine höhere Labilität aufweist als die Triisopropylsilylschutzgruppe, war eine folgende selektive Entschützung mit Kaliumcarbonat als Base möglich. In beiden Reaktionen wurden sehr hohe Ausbeuten erhalten, wobei beachtet werden muss, dass das ungeschützte Alkin **11** eine geringe Stabilität aufwies und direkt weiter verarbeitet werden musste.

4 Diarylethene auf Basis von Perfluorcyclopenten

Um sich ein Bild von den Schalteigenschaften der durch konjugierte π -Systeme verlängerten Diarylethene zu verschaffen, wurde zunächst auf die bereits durch andere Arbeitsgruppen intensiv untersuchten Diarylethene auf Basis von Perfluorcyclopenten als zentrale Einheit zurückgegriffen. Anhand dieser Systeme sollte durch Kupplung mit den beiden zuvor synthetisierten Verlängerungseinheiten **4** und **9** UV-spektroskopisch untersucht werden, ob die erhaltenen Systeme reversibel von der offenen in die geschlossene Form gebracht werden können und wie vollständig dies geschieht.

4.1 Synthese der Stammsysteme

Zunächst bestand das Ziel in der Synthese zweier bereits literaturbekannter Stammsysteme **16** und **22**, welche anschließend mit den Verlängerungsbausteinen verbunden werden sollten. Hierbei sollte zum einen ein symmetrisches und zum anderen ein unsymmetrisches Stammsystem verwendet werden, da in späteren UV-spektroskopischen Untersuchungen festgestellt werden sollte, ob eine Asymmetrie im Photoschalter zu vergleichbaren Ergebnissen im Hinblick auf die durchlaufene Anzahl an Zyklen führt. Die Durchführung der Synthesen orientierte sich an der bereits beschriebenen Literatur^[56-59] und wurde in leicht modifizierter Weise übernommen.

4.1.1 Synthese kurzer, symmetrischer Systeme

Der erste Schritt in der Synthese des symmetrischen Stammsystems **16** bestand in der Bromierung von 2-Methylthiophen (**12**), welche mit einer Ausbeute von 85 % erfolgreich durchgeführt wurde.

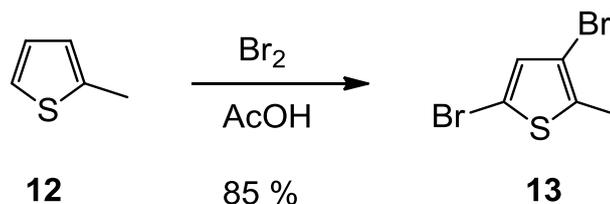


Abb. 22: Doppelte Aromatensubstitution mit Hilfe von elementarem Brom.

Als nächstes wurde eine regioselektive Substitution des in 5-Position befindlichen Bromatoms am Thiophen durch Trimethylsilylethin (**5**) über eine Sonogashira-Reaktion durchgeführt.

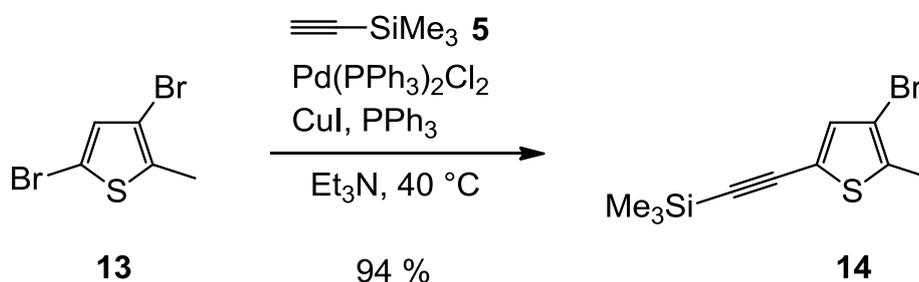


Abb. 23: Sonogashirareaktion zum Einführen des geschützten Ethins.

Hervorzuheben ist bei dieser Reaktion, dass das geschützte Alkin **14** nur vollständig rein erhalten werden konnte, wenn Trimethylsilylethin (**5**) im leichten Unterschuss zugesetzt wurde und die Temperatur nicht wesentlich über 40 °C stieg, um die Regioselektivität aufrecht zu erhalten. Die Durchführung der Reaktion orientiert sich an einer bereits literaturbekannten Vorschrift ^[58], in der jedoch Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator verwendet wurde. Die erzielte Ausbeute lag dabei lediglich bei 61 % und bezieht sich ebenso wie die eigene auf die eingesetzte molare Menge an Trimethylsilylethin (**5**).

Die anschließende Verknüpfung von zwei Äquivalenten Thiophen **14** mit einem perfluorierten Cyclopenten **15** als zentrale Einheit verlief über Umpolung des Thiophens **14** in 3-Position durch Zugabe von *n*-Butyllithium bei -78 °C. Nach vollständiger Lithiierung im ersten Schritt lieferte die folgende Zugabe von Perfluorocyclopenten **15** das symmetrische Diarylethen **16**. Die Vollständigkeit der Lithiierung wurde durch Dünnschichtchromatographie nach vorangegangener wässriger Mikroaufarbeitung überprüft, wobei der Eduktspot nicht mehr

vorhanden war und stattdessen ein neuer Spot entstand, welcher der protonierten Spezies zugeordnet wurde.

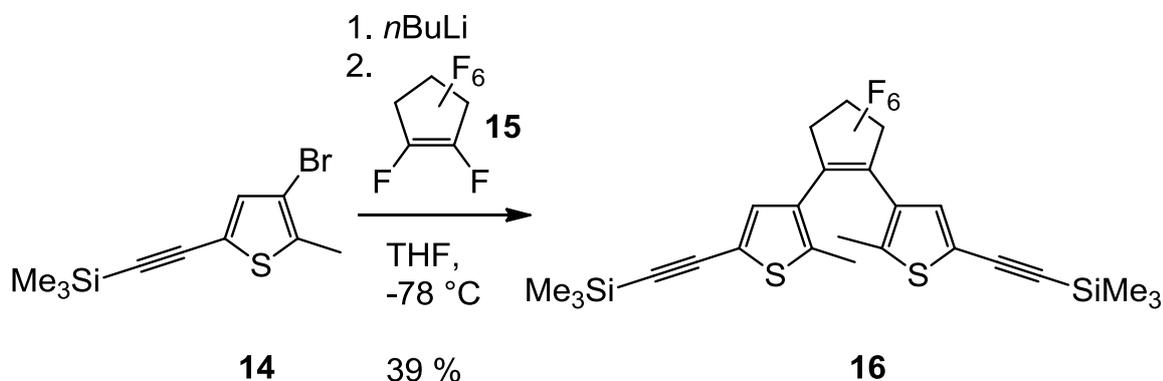


Abb. 24: Umpolung von Thiophen **14** und anschließende Bildung des symmetrischen Diarylethens **16** durch Zugabe von Perfluorocyclopenten (**15**).

Die mäßige Ausbeute ist dadurch zu erklären, dass der letzte Schritt der Reaktion offensichtlich unvollständig abläuft, da eine große Menge an monosubstituiertem Produkt **17** (vgl. Abb. 25) isoliert werden konnte, das stöchiometrische Verhältnis der Edukte jedoch dem einer doppelten Substitution entsprach. Ein Nebenprodukt, in welchem der Bromsubstituent von Thiophen **14** durch Wasserstoff ausgetauscht wurde, konnte nicht isoliert werden, was die schlechte Ausbeute durch ein mögliches Vorhandensein von Wasser hätte erklären können.

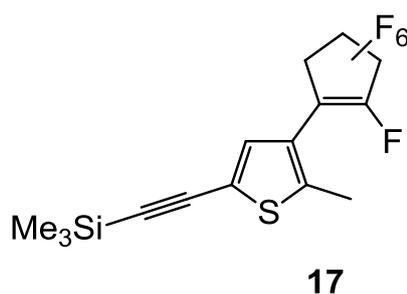


Abb. 25: Gebildetes Nebenprodukt bei der Synthese von Dithienylethen **16**.

4.1.2 Synthese kurzer, unsymmetrischer Systeme

Die Synthese eines unsymmetrisch substituierten Diarylethens erfolgte analog zu der in 4.1.1 aufgeführten Route, jedoch wurden äquimolare Mengen Bromid **14** und Cyclopenten **15** verwendet.

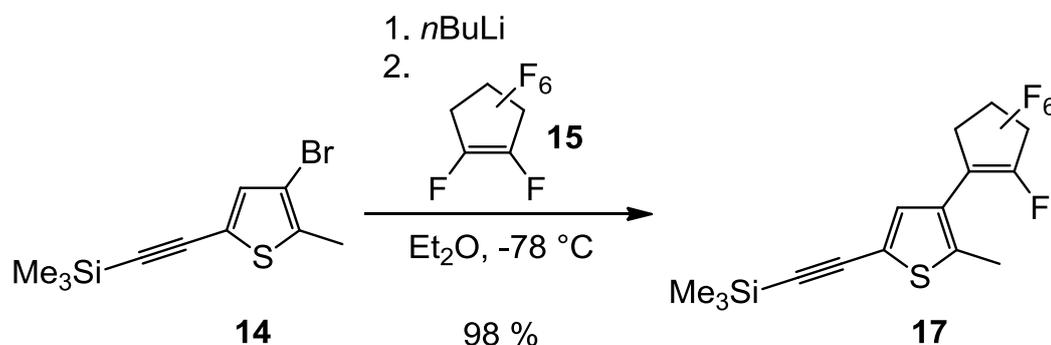


Abb. 26: Einseitige Fluorid-Substitution am Perfluorcyclopenten (**15**).

Die hohe Ausbeute von 98 % und die Beobachtung, dass kein disubstituiertes Produkt **16** gebildet wurde, stützt die bereits zuvor gemachte Annahme, dass die Erstsustitution gegenüber der Zweitsustitution stark bevorzugt ist bzw. die Reaktionsbarriere nach der Erstsustitution entscheidend angehoben wird.

Das so erhaltene monosubstituierte Cyclopenten **17** kann in einem nächsten Schritt mit einer weiteren lithiierten Verbindung umgesetzt werden. Als entsprechende Komponente wurde ein Thiophen gewählt, welches sich im Hinblick auf seine Substitution erheblich von den bereits verwendeten Gruppen unterscheidet. Es sollte insbesondere zu keiner Verlängerung des konjugierten π -Systems führen. Als geeignet erschien eine Aldehydgruppe, welche jedoch vor Bildung des finalen Diarylethens geschützt werden sollte, um mögliche unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Als Ausgangsbaustein wurde der käufliche Aldehyd **18** gewählt, welcher analog zur in Abb. 22 aufgeführten Reaktion mit elementarem Brom in Essigsäure zum Bromid **19** umgesetzt werden konnte.

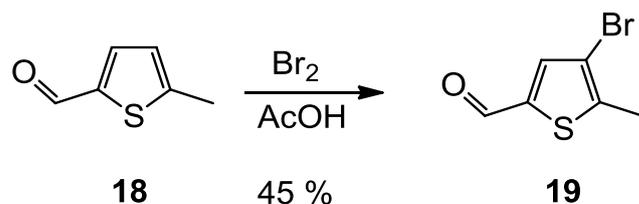


Abb. 27: Bromierung von 5-Methylthiophen-2-carbaldehyd (**18**).

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die in der Literatur^[59] vorgeschlagene Reinigung durch Kristallisation nur erfolgreich verlief, wenn die Reaktion zusätzlich unter Ausschluss von Licht durchgeführt worden war, was vermutlich auf die Bildung von radikalischen Nebenprodukten zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu der mäßigen Ausbeute der Bromierung von 45 % verlief die anschließende Schützung der Aldehydgruppe mit Diol **20** in einer guten Ausbeute von 87 %. Die Reaktionen wurden analog zu einer bereits bekannten Vorschrift^[59] durchgeführt, mit dem Unterschied, dass als Lösungsmittel bei der Acetalbildung das verwendete Benzol durch das weniger giftige Toluol ersetzt wurde.

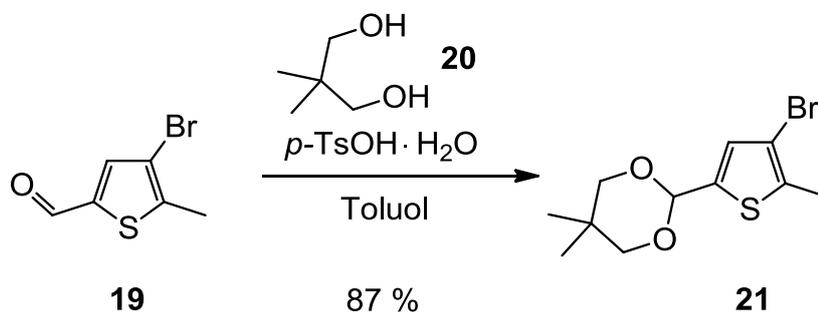


Abb. 28: Schützung der Aldehydgruppe von Thiophen **19** durch Bildung eines Vollacetals.

Das auf diese Weise erhaltene Bromid **21** wurde nun analog zu den bereits durchgeführten Lithierungen mit *n*-Butyllithium umgesetzt.

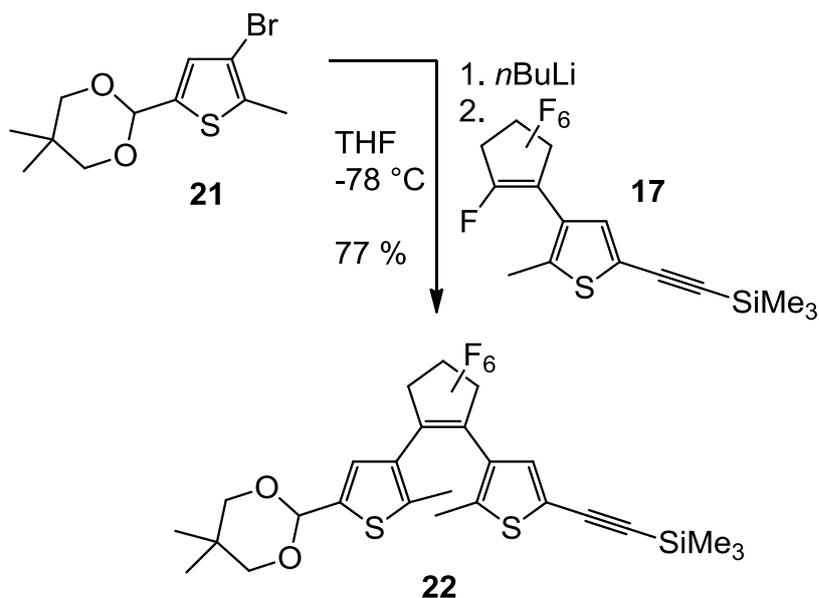


Abb. 29: Herstellung eines asymmetrisch funktionalisierten Diarylethens **22** mit acetalgeschützter Aldehydgruppe und trimethylsilylgeschütztem Ethin.

Die anschließende Zugabe des einfach substituierten Cyclopentens **17** führte in einer Ausbeute von 77 % zur Bildung des asymmetrisch substituierten Diarylethens **22**, wobei die Ausbeute der Literatur^[56] (44 %) übertroffen wurde. Damit stand das asymmetrisch funktionalisierte Diarylethen **22** nun für eine nachträgliche Verlängerung des konjugierten π -Systems durch eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung nach Entfernen der Trimethylsilylschutzgruppe zur Verfügung.

4.2 Synthese von verlängerten perfluorierten Diarylethenen

Die aus der Literatur bereits bekannten Stammsysteme **16**^[58] und **22**^[56] sollten nun mit verlängerten konjugierten π -Systemen durch Kupplung mit den Verbindungbausteinen **4** und **9** ausgestattet werden. Zu diesem Zwecke war die vorherige Entschützung der Ethinsubstituenten notwendig.

4.2.1 Synthese verlängerter, symmetrischer Systeme

Die Entschützung der Ethinsubstituenten des symmetrischen Diarylethens **16** verlief nach literaturbekannter Vorschrift^[58] mit Natriumhydroxid in einem

Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Methanol in einer guten Ausbeute von 90 %.

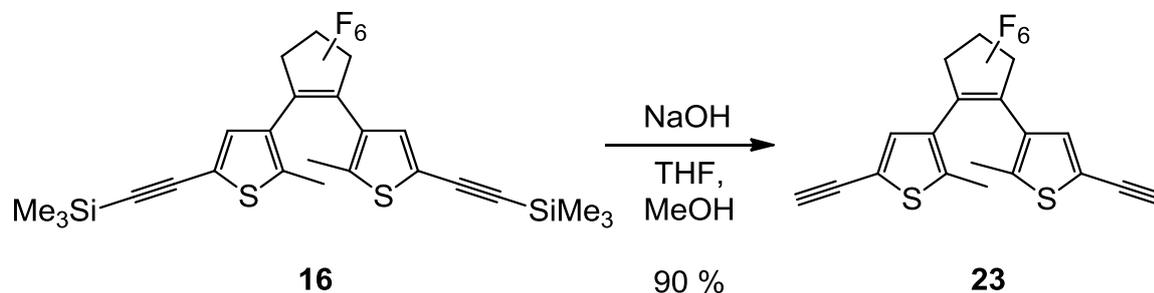


Abb. 30: Entschützung der Ethingruppen des symmetrischen Diarylethens **16**.

Das so erhaltene Diethin **23** sollte anschließend mit sowohl dem monomeren Verbindungsbaustein **4** als auch mit der dimeren Einheit **9** in einer Sonogashirareaktion gekuppelt werden.

Die beidseitige Verknüpfung von Diarylethen **23** mit jeweils zwei monomeren Bausteinen **4** verlief erfolgreich mit einer Ausbeute von 65 %.

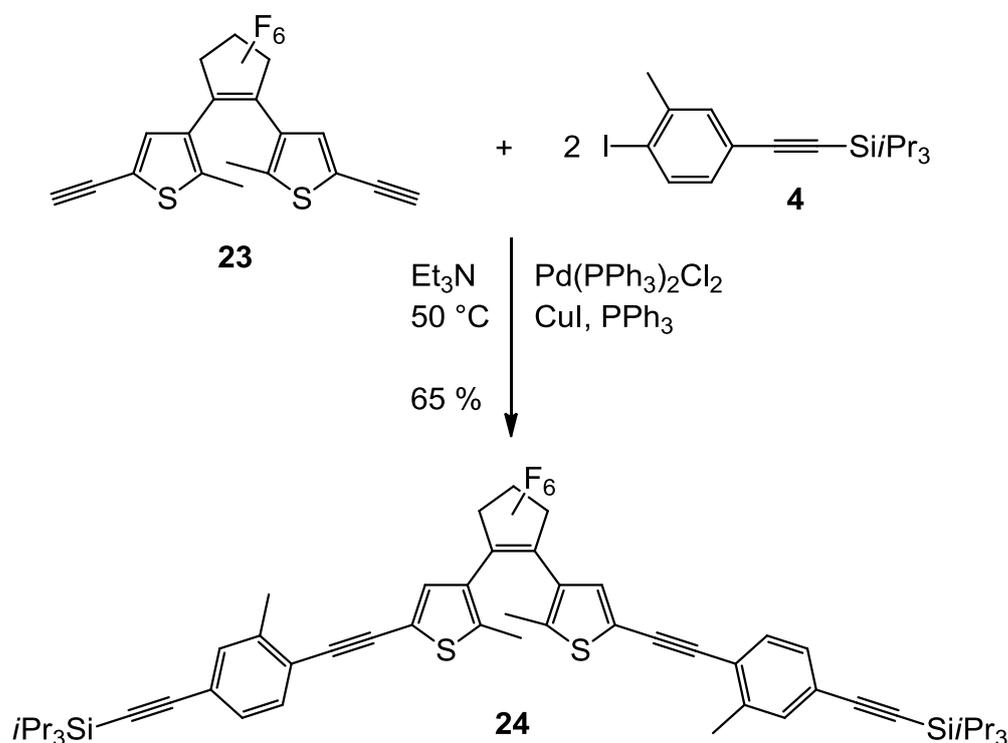


Abb. 31: Doppelseitige Sonogashirareaktion an Diethin **23** mit zwei Äquivalenten des Verbindungsbausteins **4**.

Die Kupplung des dimeren Verlängerungsbausteins **9** erfolgte analog zu der in Abb. 31 dargestellten Synthese, jedoch wurde aufgrund der mäßigen Ausbeute von 65 % bei der Synthese von Diarylethen **24** eine um 10 °C höhere Temperatur für die Synthese von Diarylethen **25** gewählt. Dies führte schon nach 9 h Reaktionsdauer zu einer sehr guten Ausbeute von 91 %. Das erhaltene Produkt **25** zeigte außerdem ebenso wie Diarylethen **24** eine hohe Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylacetat und sogar Cyclohexan, was unter anderem auf die löslichkeitsfördernden Methylgruppen an den Verlängerungsbausteinen zurückzuführen ist.

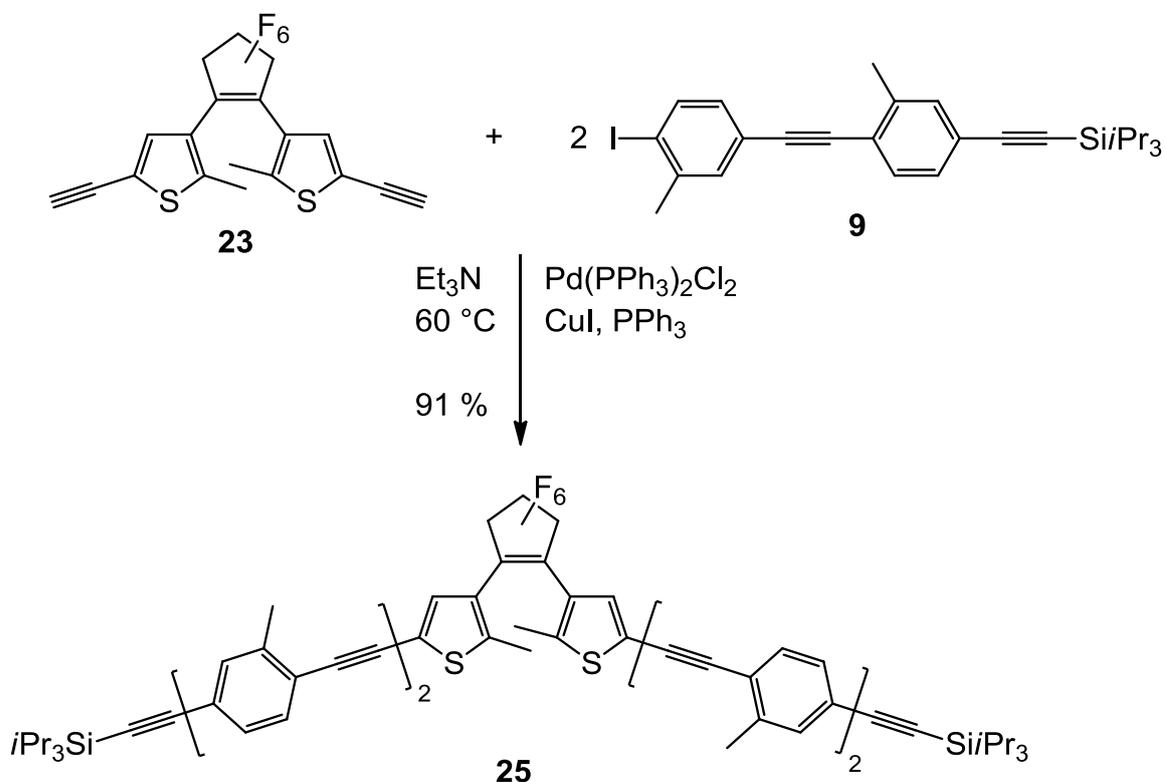


Abb. 32: Doppelseitige Sonogashirareaktion an Diethin **23** mit zwei Äquivalenten des dimeren Verbindungsbausteins **9**.

Der am stärksten verlängerte Photoschalter **25** wurde als leicht grüner Feststoff erhalten, während das kürzere Analogon **24** leicht blau gefärbt war. Die Farbe lässt sich damit erklären, dass es sich bei Synthese und Reinigung der Stoffe nicht vollständig vermeiden ließ, dass diese mit dem Raumlicht in Kontakt kommen, welches wiederum einen Anteil an UV-Strahlung enthält. Dadurch geht ein Teil der Moleküle in die geschlossene Form über.

4.2.2 Synthese verlängerter, unsymmetrischer Systeme

Zusätzlich zu der Synthese und UV-spektroskopischen Charakterisierung der verlängerten symmetrischen Diarylethene **24** und **25** sollte deren Schaltverhalten mit dem eines verlängerten asymmetrisch funktionalisierten Diarylethens verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde auf die Kupplung mit dem monomeren Baustein **4** verzichtet und direkt auf den dimeren Baustein **9** zurückgegriffen.

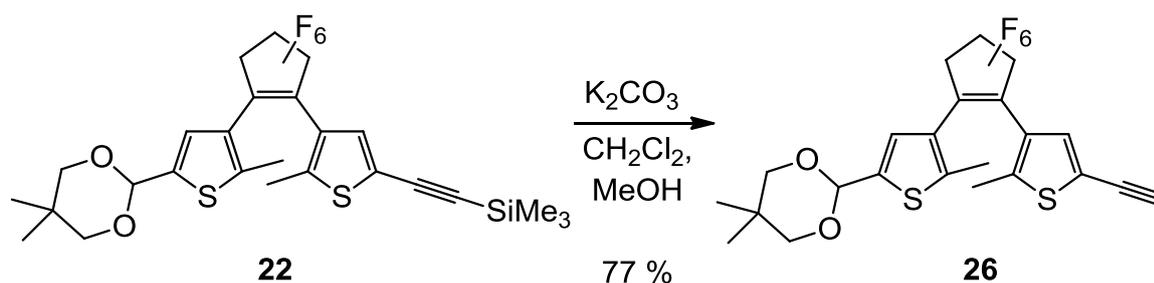


Abb. 33: Entschützung der Ethingruppe unter Erhalt des Acetals.

Die Entschützung der Ethingruppe wurde aus in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methanol durchgeführt und verlief mit einer Ausbeute von 77 %.

Die darauf folgende Sonogashirakupplung orientierte sich an der Vorschrift für das durch zwei aromatische Einheiten verlängerte Diarylethen **25** (vgl. Abb. 32). Das verlängerte asymmetrische Diarylethen **27** konnte in einer Ausbeute von 84 % erhalten werden.

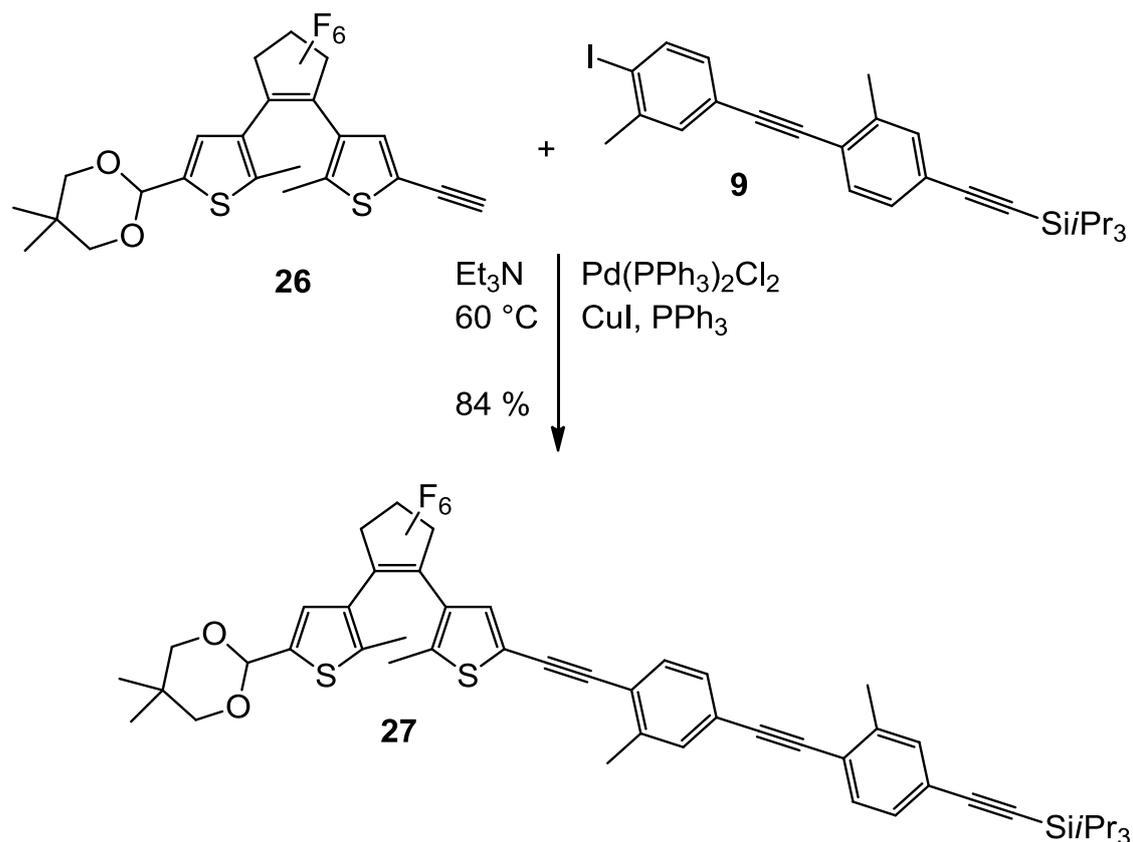


Abb. 34: Kupplung des freien Ethins **26** mit einem Äquivalent Iodid **9**.

4.3 Ergebnisse der UV/Vis-Messungen der verlängerten Systeme

Um abschätzen zu können, wie geeignet die durch konjugierte π -Systeme verlängerten Diarylethene **24**, **25** und **27** im Hinblick auf die Schaltbarkeit sind, wurden UV-Spektren zur Ermittlung des photostationären Gleichgewichtes aufgenommen. Durch alternierendes Hin- und Zurückschalten zwischen offener und geschlossener Form durch Belichtung mit entsprechenden Wellenlängen wurden mehrere Zyklen durchlaufen, um die Ermüdungsresistenz abschätzen zu können. Durch die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren wurden außerdem die prozentualen Verhältnisse zwischen offener und geschlossener Form der symmetrischen Systeme **24** und **25** im photostationären Gleichgewicht ermittelt.

In Tab. 1 sind die Maxima der geschlossenen Isomere im sichtbaren Bereich aufgeführt. Zum Vergleich sind außerdem die Maxima des symmetrischen Stammsystems **16** und des unsymmetrischen Stammsystems **27** angegeben.

Vergleicht man die Stammsysteme mit den verlängerten Diarylethenen **24**, **25** und **27** ist, wie zu erwarten, eine bathochrome Verschiebung der Maxima aufgrund der längeren konjugierten π - Systeme zu beobachten.

Tab. 1: Wellenlängenmaxima der geschlossenen Isomere von Diarylethene **16**, **24**, **25**, **22** und **27**.

Photoschalter	16	24	25	22	27
λ_{\max} [nm]	592.5	621.4	628.5	557.6	573.7

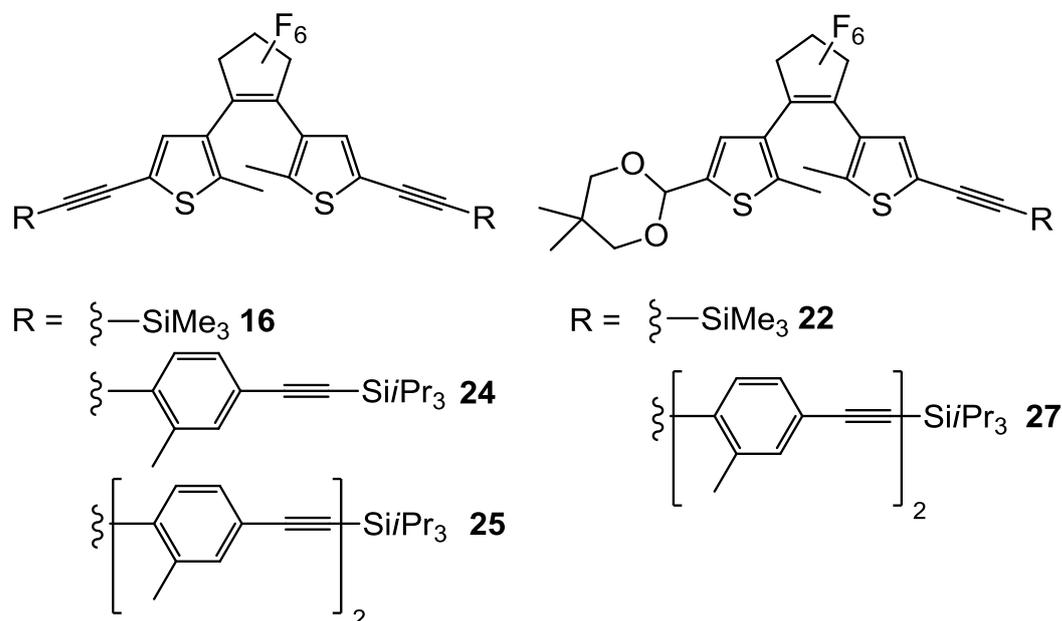


Abb. 35: Übersicht der Photoschalter, welche UV-spektroskopisch untersucht wurden.

Vergleicht man die unterschiedlich stark verlängerten symmetrischen Diarylethene **24** und **25** miteinander, fällt auf, dass die Veränderung der bathochromen Verschiebung im sichtbaren Bereich weniger deutlich ausfällt (Differenz 7.1 nm) als die zwischen dem Stammsystem **16** und dem um den kürzeren Verlängerungsbaustein erweiterten Diarylethen **24** (Differenz 28.9 nm) (vgl. Tab. 1. und Abb. 36). Es ist also anzunehmen, dass die Verlängerung um eine weitere Verbindungseinheit zu einer im Vergleich noch geringeren Verschiebung führen würde.

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 36 die Absorptionsspektren der geschlossenen Isomere von **24**, **25** und **27** abgebildet.

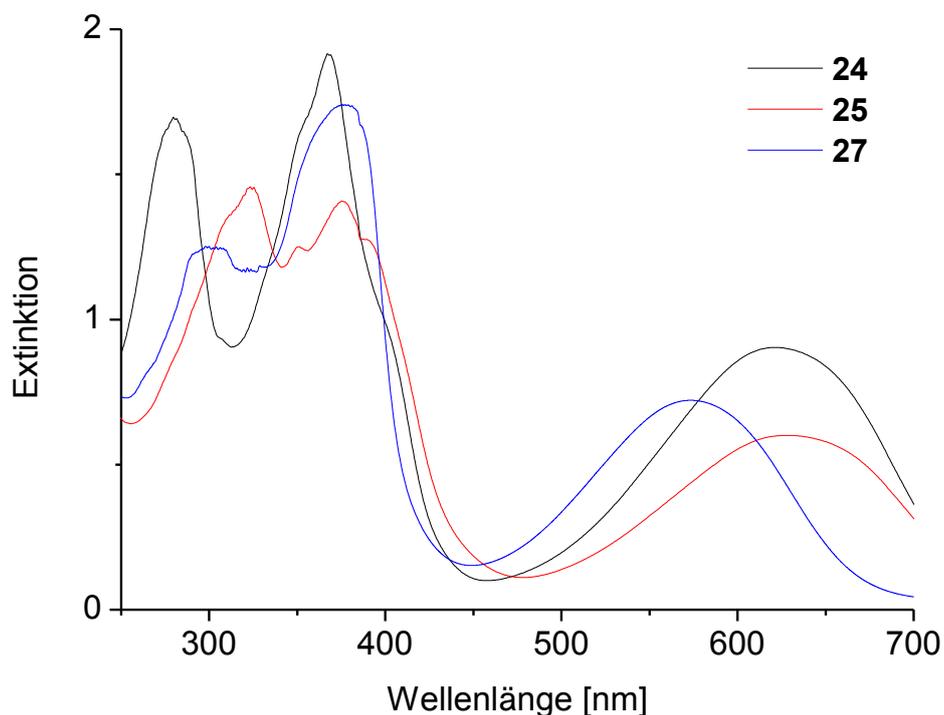


Abb. 36: Vergleich der UV-Spektren von Diarylethen **24**, **25** und **27**. Alle drei UV-Spektren wurden im Lösungsmittel Dichlormethan bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.

Um eine Aussage über die Eignung als reversiblen Photoschalter treffen zu können, wurden die UV-Lösungen der Diarylethene **24**, **25** und **27** alternierend mit UV- und sichtbarem Licht bestrahlt.

Die Messungen ergaben, dass alle Moleküle eine gute Ermüdungsresistenz bezüglich möglicher photoinduzierter Nebenreaktionen (vgl. Kap. 1.3) zeigten. In Abb. 37a) sind exemplarisch die aufgenommenen UV-Spektren bis zum photostationären Zustand von Diarylethen **24** gezeigt. Die Spektren der Diarylethene **25** und **27** sind im Anhang zu finden.

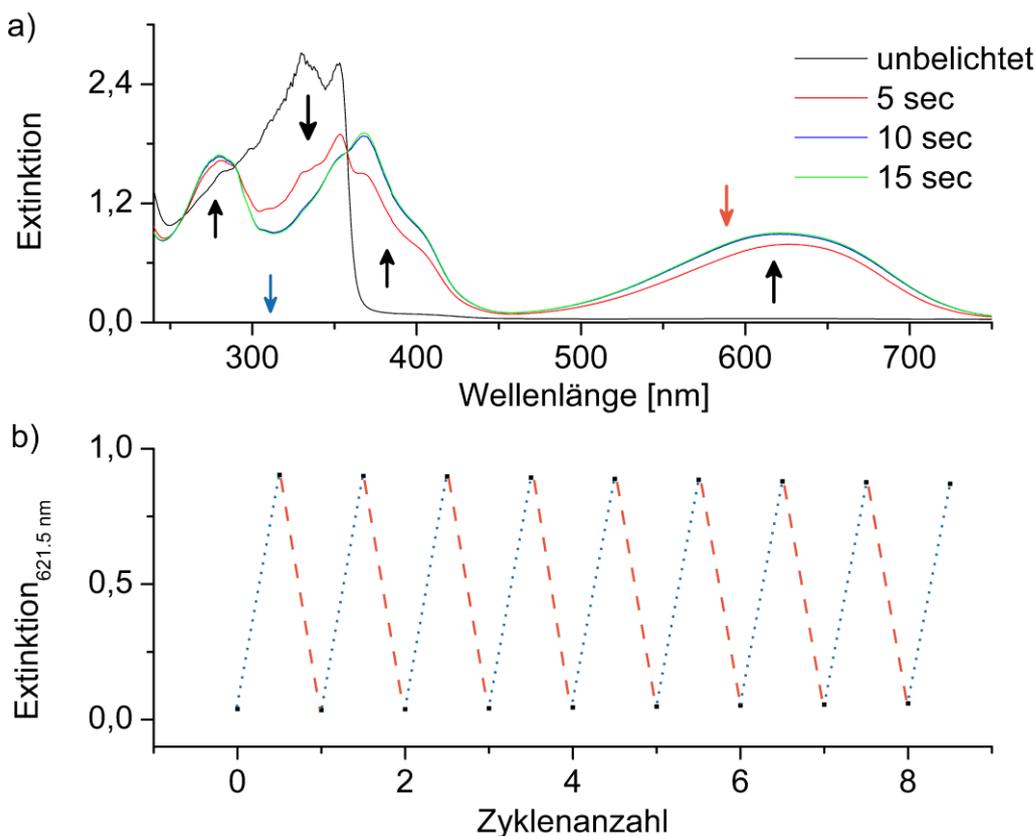


Abb. 37: a) Übereinander gelegte UV-Spektren von Diarylethen **24** bei Belichtung bis zum photostationären Gleichgewicht mit Licht der Wellenlänge 311 nm. Der blaue Pfeil verdeutlicht die zur Photocyclisierung verwendete Wellenlänge, der orange gefärbte Pfeil deutet an, dass für die Cycloreversion mit einer Wellenlänge von 590 nm angeregt wurde. b) Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **24** unter alternierender Belichtung bei einer detektierten Wellenlänge von 621.5 nm. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 25 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 590 nm (- - -, 15 min) bei einer Temperatur von 25 °C. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Alle Messungen wurden ohne Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt.

Es ist zu erkennen, dass bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 311 nm neue Extinktionsmaxima bei 281.0 nm, 367.0 nm und 621.5 nm entstehen, während die Extinktion zwischen 291.5 und 358.0 nm abnimmt. Die Veränderungen der Extinktionen werden durch die schwarzen Pfeile verdeutlicht. Der blaue Pfeil hebt hervor, durch welche Wellenlänge die Photocyclisierung angeregt wurde, während der orange gefärbte Pfeil andeutet, welche Wellenlänge zur Cycloreversion verwendet wurde. Anhand der isosbestischen Punkte bei 291.5 nm und 358.0 nm in Abb. 37a) ist zu erkennen, dass es bis zum Erreichen des

photostationären Gleichgewichtes zu keiner wesentlichen Nebenproduktbildung kommt.

Weiterhin wurden neun Zyklen durch wechselseitige Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 311 nm und 520 nm durchlaufen, was in Abb. 37b) gezeigt ist. Innerhalb dieser neun Zyklen kam es nur zu einem geringen Abfall der Extinktion. Dies spricht für eine vergleichsweise hohe Ermüdungsresistenz unter der Berücksichtigung, dass für Systeme mit in 4-Position unsubstituierten Thiophenen eine literaturbeschriebene Nebenreaktion abläuft (vgl. Kap. 1.3).

Bei genauerer Betrachtung der Extinktionswerte über mehrerer Zyklen (Abb. 38) wird jedoch deutlich, dass es zu einem kontinuierlichen leichten Abfall der Extinktion nach Bestrahlung mit UV-Licht sowie zu einer kontinuierlichen Zunahme der Extinktion nach Belichtung mit sichtbarem Licht kommt. Diese Tendenz ist typisch für die Bildung des bereits in Kap. 1.3 erwähnten Nebenproduktes. Zur Verdeutlichung wurde der Wertebereich der Extinktion zwischen 0.1 und 0.9 in Abb. 38 unterbrochen.

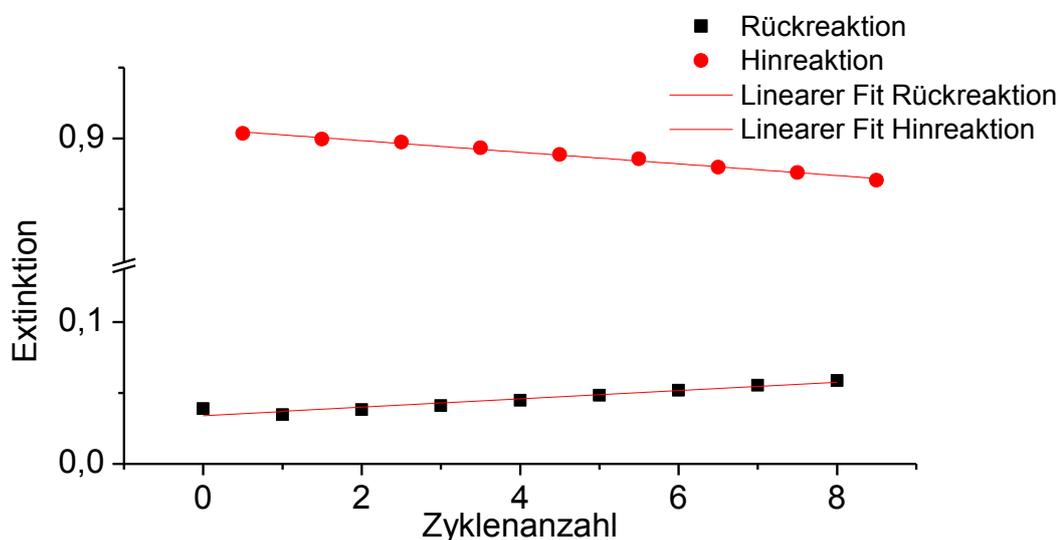


Abb. 38: Linearer Abfall der Extinktion nach Photocyclisierung sowie damit einhergehende Zunahme der Extinktion nach Cycloreversion von Diarylethen **24**.

Aus den Messpunkten für die Hin- und Rückreaktionen wurden zwei lineare Regressionen durchgeführt. Unter der Annahme, dass die Nebenproduktbildung weiterhin einen linearen Verlauf aufweist, würden mehr als 120 Zyklen unter den

gewählten Bedingungen durchlaufen werden können, bis alle Moleküle in nicht photoschaltbare Nebenprodukte überführt wären.

Die neu synthetisierten verlängerten Diarylethene wurden nun im Hinblick auf ihre Ermüdungsresistenz miteinander verglichen. Zu diesem Zweck wurden UV-Spektren der unbelichteten Proben (schwarz), nach wenigen Sekunden Belichtung der Proben mit UV-Licht (rot), nach einem Zyklus Belichtung mit UV-Licht (blau) und nach sechs Zyklen sowohl nach Belichtung mit UV- (rosa) als auch mit sichtbarem Licht (grün) übereinander gelegt und die übereinandergelegten Spektren der einzelnen Photoschalter mit einander verglichen.

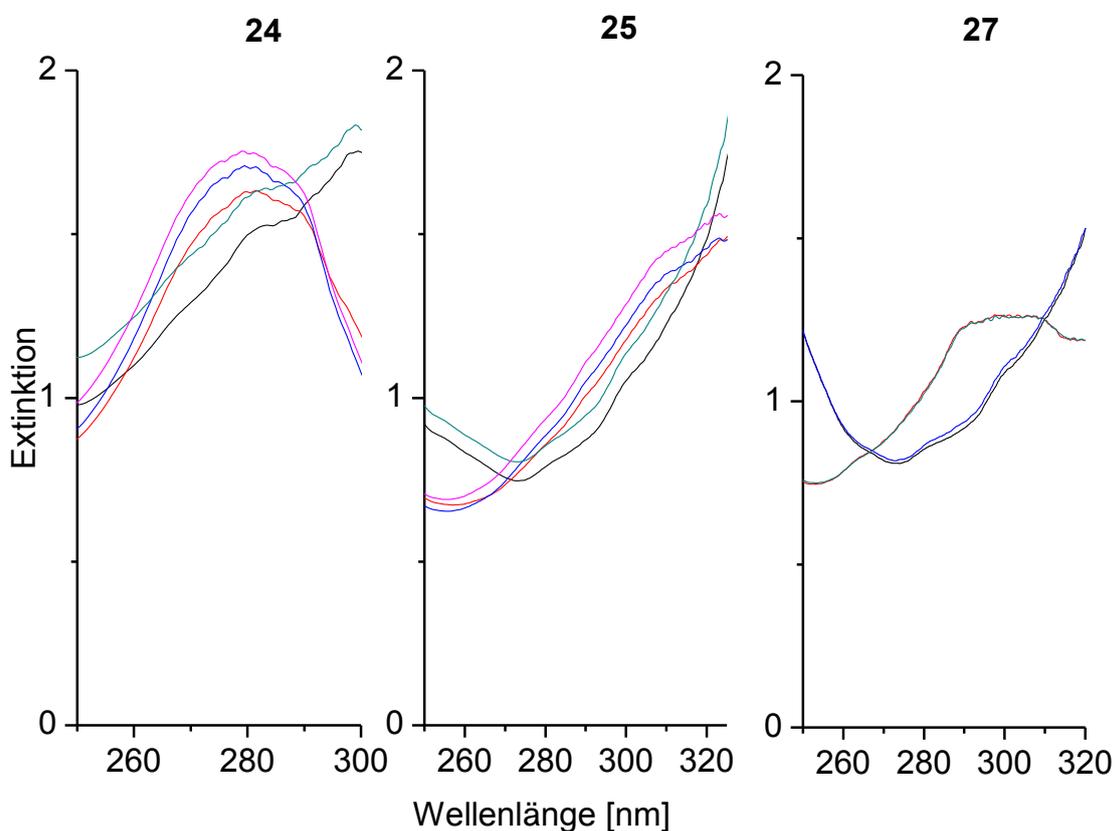


Abb. 39: Vergleich der symmetrischen verlängerten Diarylethene **24** und **25** mit der asymmetrischen Verbindung **27** in Bezug auf den einsetzenden Sekundärprozess der Nebenproduktbildung über sechs Zyklen.

In Abb. 39 sind ausgewählte Bereiche dieser Spektren gezeigt. Zu erkennen ist, dass bei beiden symmetrischen Diarylethenen **24** und **25** keine klaren isosbestischen Punkte mehr existieren, während bei dem asymmetrischen

Diarylethen **27** diese noch vorhanden sind. Dies deutet darauf hin, dass die Photoisomerisierung symmetrischer Systeme unter den gewählten Bedingungen weniger reversibel ist als die asymmetrischer Systeme.

Da der primäre Fokus in der Synthese symmetrischer Systeme bleiben sollte und die Nebenproduktbildung im Vergleich zu ähnlichen literaturbekannten Substanzen eher klein ausfiel, wurden auch die symmetrisch substituierten Diarylethene als geeignet für den Aufbau komplexerer Systeme befunden. Um eine Aussage über ihren prozentualen Umsatz von offener zu geschlossener Form machen zu können, wurde dieser NMR-spektroskopisch bestimmt (vgl. Tab. 2).

Tab. 2: Extinktionskoeffizienten und prozentuale Verhältnisse zwischen offenem und geschlossenem Isomer ohne vorherige Belichtung und im photostationären Gleichgewicht nach Belichtung mit 311 nm. Die Verhältnisse von offenem zu geschlossenem Isomer wurden durch die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren ermittelt.

Molekül	λ_{max} (ϵ [$10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	Verhältnis offenes zu geschlossenem Isomer ohne vorherige Belichtung	Verhältnis offenes zu geschlossenem Isomer nach Belichtung mit 311 nm am PSS
24	621.4 (5.28)	99:1	2:98
25	628.5 (6.44)	98:2	4:96

Die Ergebnisse aus Tab. 2 verdeutlichen, dass die Photocyclisierung für beide symmetrischen Moleküle **24** und **25** beinahe vollständig verläuft. Da bei der Belichtung mit sichtbarem Licht sogar noch niedrigere Extinktionen erhalten wurden als bei den unbelichteten Proben, dürften die prozentualen Verhältnisse der Cycloreversion sogar noch günstiger ausfallen. Hin- und Rückreaktionen laufen entsprechend annähernd vollständig ab.

Zusammenfassend ist aus den Ergebnissen der UV-spektroskopischen Untersuchungen abzuleiten, dass alle drei synthetisierten durch konjugierte π -Systeme verlängerten Diarylethene dazu in der Lage sind, mehrere Zyklen ohne einen wesentlichen Extinktionseinbruch zu durchlaufen, wobei bei dem asymmetrischen Diarylethen **27** eine höhere Reversibilität der Photoisomerisierung gegeben ist als bei den symmetrischen Systemen **24** und **25**. Aufgrund der zusätzlichen hohen prozentualen Umsetzung zwischen offenem und geschlossenem Isomer der symmetrischen Systeme sind damit durch konjugierte Systeme verlängerte Diarylethene geeignet, um auf diesen komplexere Strukturen aufzubauen.



Abb. 40: UV-Proben von **24** (links) und **25** (rechts). Links ist jeweils die unbelichtete Probe zu sehen, rechts jeweils die mit 311 nm belichtete.

5 Diarylethene auf Imidazolbasis

Wie bereits in Kap. 4.3 diskutiert, führte eine Verlängerung des konjugierten π -Systems im Fall der Diarylethene auf Basis von Perfluorocyclopenten zu stabilen Photoschaltern mit sehr vollständiger Isomerisierung zwischen offener und geschlossener Form. Eine Anbindung an komplexere Systeme ist dabei jedoch nur über die Thiophenbausteine bzw. deren konjugierte Substituenten und nicht über die Cyclopenteneinheit möglich. Eine Verknüpfung ohne Beeinflussung des konjugierten π -Systems ist nur bei Ersetzen der cyclischen Einheit durch ein System, welches eine Anbindung ermöglicht, durchführbar. Als cyclische Einheit kommen beispielsweise Imidazolderivate sowie Maleimide in Frage (vgl. Abb. 41), wobei auf letztere in Kap. 6 näher eingegangen wird.

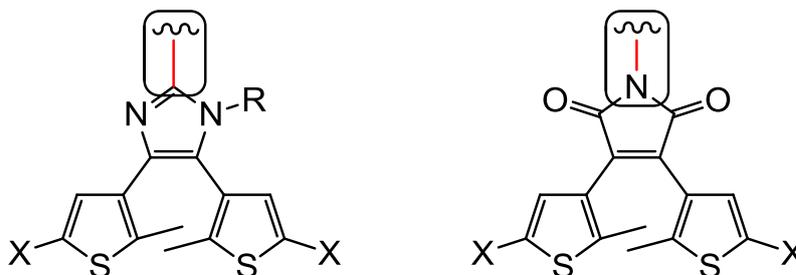


Abb. 41: Imidazolsystem (links) und Maleimidsystem (rechts), welche eine Anbindung an komplexere Systeme über ihre cyclischen Etheneinheiten erlauben. Hervorgehoben ist jeweils die Position, in der sich eine Anbindung anbieten würde, wobei R = beliebig und X = Abgangsgruppe, zum Beispiel Br, I) ist.

Bei der Synthese der Diarylethene auf Imidazol- und Maleimidbasis ohne verlängerte konjugierte π -Systeme müssen geeignete Substituenten X (vgl. Abb. 41) für eine spätere Kupplung mit Ethin **11** zur Verfügung stehen.

5.1 Synthese des zentralen bromsubstituierten Vorläufermoleküls

Aus der Literatur^[60] ist bereits die Synthese Chlor-substituierter Diarylethene auf Imidazolbasis bekannt (vgl. Abb. 42). Da Chlor jedoch eine vergleichsweise schlechte Abgangsgruppe darstellt, wurde nicht auf dieses bekannte System zurückgegriffen. Stattdessen wurde versucht, ein verwandtes System mit Bromsubstituenten statt Chlorsubstituenten aufzubauen. An dieser Stelle soll nicht näher auf die Überführung des Diketons ins Imidazol eingegangen werden, da dies in Kap. 5.2 näher thematisiert wird,

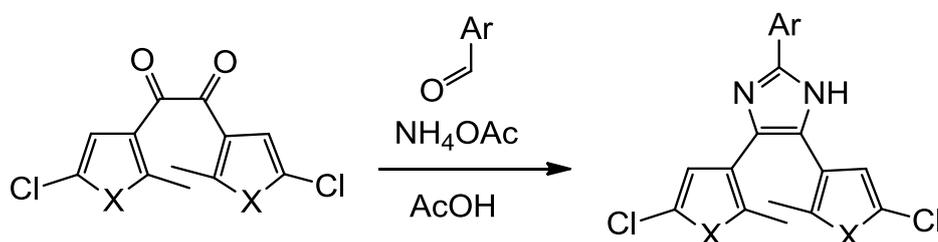


Abb. 42: Literaturbekannte Synthese eines Diarylethens auf Imidazolbasis aus einem Diketon als Vorläufermolekül, wobei X = S oder C=C.

Die Synthese eines zu Abb. 42 analogen bromsubstituierten Vorläufermoleküls verlief bis zum Hydroxyketon **32** über eine literaturbekannte^[61] Route (vgl. Abb. 43), welche jedoch für diese Arbeit leicht modifiziert wurde.

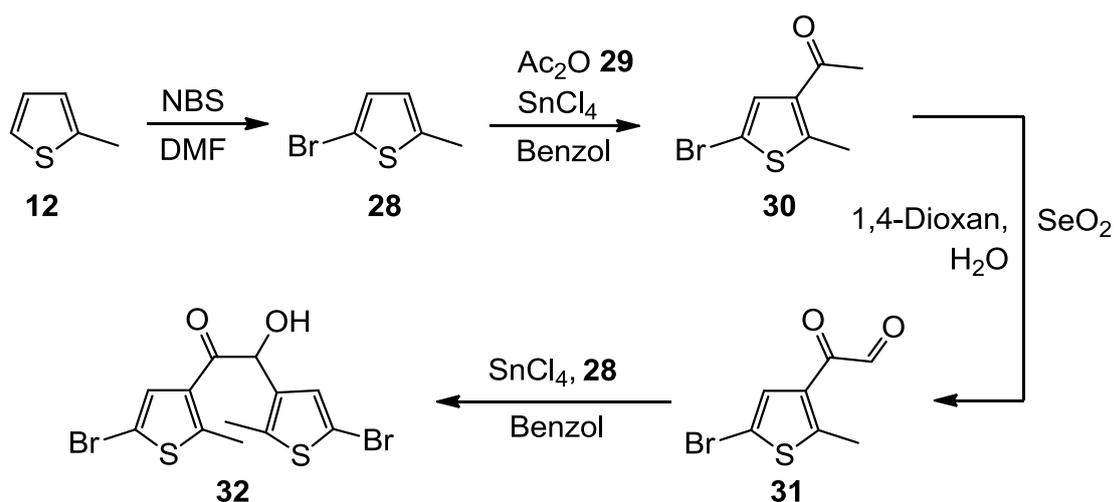


Abb. 43: Literaturbekannte Route^[61] zum Erhalt des Hydroxyketons **32**.

Die Synthese des Ketons **30** verlief über zwei Stufen (vgl. Abb. 44). Als erstes wurde über eine NBS-Bromierung selektiv in 5-Position das Methylthiophen **12**

bromiert. Das Produkt **28** wurde im darauf folgenden Schritt mit Hilfe von Essigsäureanhydrid (**29**) und Zinn(IV)chlorid als Lewis-Säure unter Erhalt des Bromsubstituenten zum gewünschten Keton **30** umgesetzt. Um den Einsatz des in der Literatur (vgl. Abb. 43) verwendeten toxischen Benzols zu umgehen, wurde dieses durch das weniger giftige Toluol (vgl. Abb. 44) ausgetauscht. Die erhaltene Ausbeute von 89 % übertraf dabei die der Literatur^[61] um gut ein Drittel.

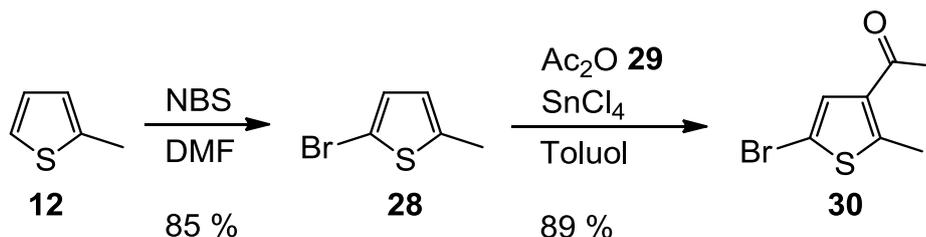


Abb. 44: Selektive Bromierung mit NBS und nachfolgende Friedel-Craft-Acylierung zum Erhalt des Aldehyds **30**.

Die Synthese des Oxoacetaldehyds **31** erfolgte ebenfalls analog zur literaturbeschriebenen Vorschrift (vgl. Abb. 45). Die in der Literatur^[61] erzielte Ausbeute von 83 % wurde mit 82 % so gut wie erreicht.

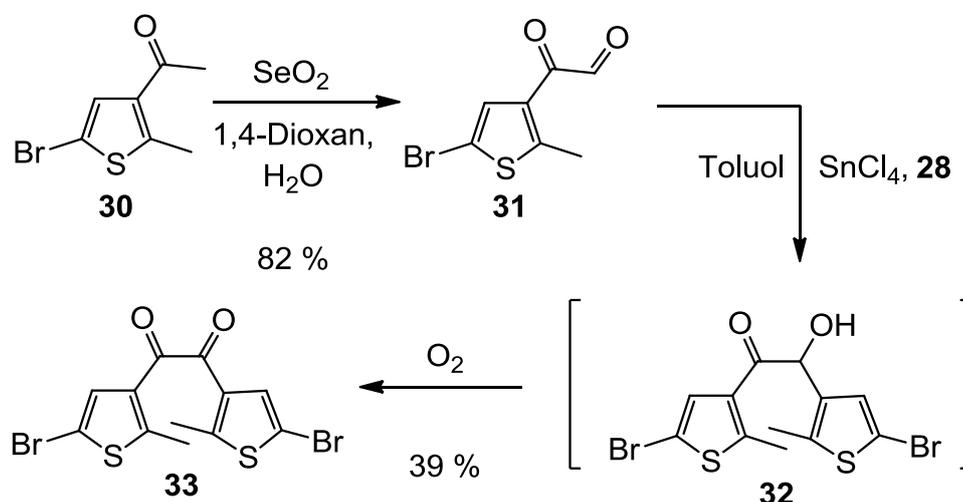


Abb. 45: Syntheseweg vom Keton **30** bis zum Diketon **33** durch Oxidation und Friedel-Craft-Acylierung.

In Zusammenarbeit mit Alexander Irrgang^[62] im Rahmen seiner Bachelorarbeit war bereits festgestellt worden, dass das Hydroxyketon **32** schon durch relativ schwache Oxidationsmittel zum Diketon **33** weiterreagierte. Es zeigte sich, dass das Vorhandensein von Sauerstoff ausreichte. Diese Ergebnis führte dazu, dass

auf eine aufwendige säulenchromatographische Reinigung von Hydroxyketon **32** verzichtet werden konnte: Stattdessen wurde das Rohprodukt **32** nach Extraktion und Entfernen des Lösungsmittels durch Lagerung unter Sauerstoffatmosphäre direkt ins Diketon **33** überführt. Als geeignetste Reinigungsmethode stellte sich Umkristallisieren aus Dichlormethan heraus. Über beide Schritte wurde eine Ausbeute von 39 % erreicht, was vergleichsweise hoch ist, wenn berücksichtigt wird, dass das Hydroxyketon **32** laut Literaturangaben^[61] ebenfalls lediglich in einer Ausbeute von 37 % erhalten werden konnte, wenn es isoliert wird.

Mit dem Diketon **33** stand nun ein bromsubstituiertes Vorläufermolekül zur Verfügung, welches unter Zugabe von geeigneten Aldehyden und einer Ammoniakquelle in verschiedene Imidazol-basierte Diarylethene überführt werden sollte.

5.2 Aufbau eines Imidazolsystems mit Hilfe unterschiedlich substituierter Aldehyde

Als erstes sollte festgestellt werden, ob Diketon **33** überhaupt unter Zugabe von Benzaldehyden und einer Ammoniakquelle zum Imidazol umgesetzt werden kann (vgl. Abb. 46). Die zwei für diese Reaktion notwendigen Äquivalente Ammoniak können dabei in situ aus Ammoniumacetat und Essigsäure erzeugt werden.

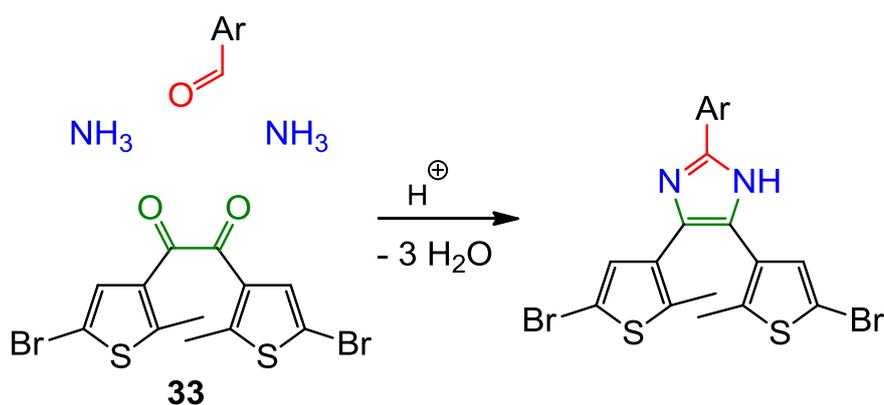


Abb. 46: Aufbau eines Imidazolsystems aus einem C₁- (rot) und einem C₂- (grün) Baustein sowie zwei Äquivalenten Ammoniak.

Weiterhin war es von Interesse, ob bei der Reaktion zum Imidazol ausgewählte funktionelle Gruppen an den Benzaldehyden toleriert werden. Zu diesem Zweck

wurde Diketon **33** mit drei unterschiedlich substituierten Benzaldehyden und einer Ammoniakquelle umgesetzt. Bei den drei untersuchten funktionellen Gruppen an den Benzaldehyden handelte es sich um Substituenten, welche leicht durch entsprechend funktionalisierte Hamiltonrezeptoren substituiert bzw. gekuppelt werden können. Außerdem sollte ausprobiert werden, ob zur Aldehydgruppe benachbarte Substituenten eine Umsetzung ins Imidazol aufgrund ihres sterischen Anspruchs wesentlich erschweren.

Aufbauend auf diesen Vorüberlegungen wurden Aldehyde mit trimethylsilylgeschütztem Ethin **35**, mit einem Bromsubstituenten **36** und mit einer freien Hydroxygruppe **37** mit dem Diketon **33** und einer Ammoniakquelle umgesetzt. Um eine Aussage über eine sterische Hinderung machen zu können, standen der Brom- und der Aldehydsubstituent von Aromat **36** in *ortho*-Position zueinander.

Vor einer Umsetzung mit dem Diketon **33** musste der ethinfunktionalisierte Aldehyd **35** erst über eine Sonogashirareaktion hergestellt werden (vgl. Abb. 47).

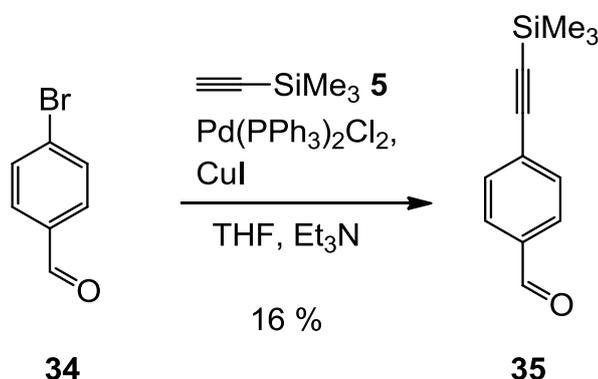


Abb. 47: Sonogashirareaktion zum Erhalt des trimethylsilylgeschützten Ethins **35**.

Die Synthese wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift^[63] durchgeführt, in welcher eine Ausbeute von 93 % erzielt wurde. Diese konnte bei gleicher Durchführung mit einer Ausbeute von 16 % nicht annähernd erreicht werden. Das restliche Edukt konnte jedoch fast vollständig zurückgewonnen werden. Es wird vermutet, dass die hohe Differenz auf die ungenaue Angabe „Raumtemperatur“ zurückzuführen ist, da der eigene Versuch im Winter durchgeführt wurde und die Temperatur gerade über Nacht häufig unter 20 °C fiel. Dieser Vermutung wurde

allerdings nicht weiter nachgegangen, da der Aldehyd **35** nur probeweise mit dem Diketon **33** umgesetzt werden sollte und eine optimierte Ausbeute daher nicht im Vordergrund stand.

Der Aldehyd **35** wurde anschließend ebenso wie die käuflichen Aldehyde **36** und **37** mit dem Diketon **33** und Ammoniumacetat in Essigsäure zu den entsprechenden Imidazolderivaten umgesetzt.

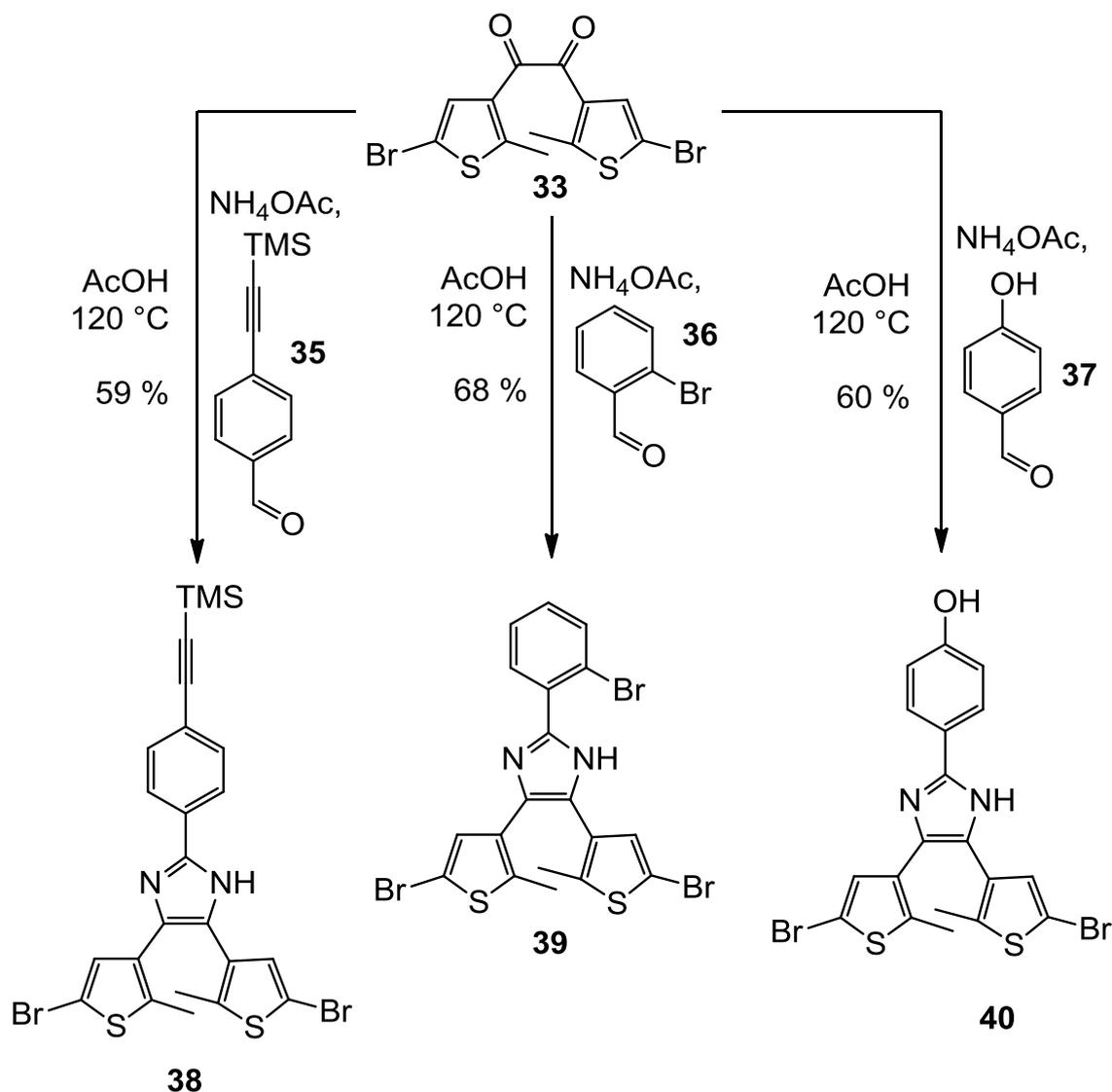


Abb. 48: Synthese der Imidazole **38**, **39** und **40**. Alle Synthesen wurden unter Ausschluss von Licht durchgeführt.

Durch DC-Kontrolle konnte die Bildung der Imidazole durch eine violette Färbung eines neuen Spots unter UV-Licht beobachtet werden. Alle Synthesen führten zu den gewünschten Produkten **38**, **39** und **40**. Die Ausbeuten wichen trotz

unterschiedlicher Substituenten an den Aldehyden nur wenig voneinander ab, der sterisch anspruchsvolle Benzaldehyd **36** wurde sogar am vollständigsten in sein Imidazolderivat **39** überführt. Da die Reaktion mit Bromsubstituenten in *meta*- und *para*-Positionen jedoch nicht zusätzlich durchgeführt wurde, besteht allerdings dennoch die Möglichkeit, dass sich ein *ortho*-Substituent am Benzaldehyd negativ auf die Produktbildung auswirkt. Jedoch zeigte der durchgeführte Versuch, dass ein Bromsubstituent in *ortho*-Position zur Aldehydgruppe die Produktbildung offensichtlich nicht verhindert.

5.3 Diarylethene auf Basis von Imidazol mit Hamiltonrezeptorfunktion

Um ein Diarylethen auf Imidazolbasis mit Hamiltonrezeptorfunktion herstellen zu können, musste, nachdem die Synthese verschieden funktionalisierter Diarylethene auf Imidazolbasis gelungen war, ein geeigneter Hamiltonrezeptor zur Verknüpfung gefunden werden. Auf Basis der in Kap. 5.2 eingesetzten Aldehyde wären Verknüpfungen über palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen sowie über eine nukleophile Substitutionen (z.B. Williamsonsche Ethersynthese) möglich. Dabei musste berücksichtigt werden, dass die bereits hergestellten Imidazolderivate **38**, **39** und **40** in den meisten gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dichlormethan, Aceton, Acetonitril und Cyclohexan schlecht bis gar nicht löslich waren. Daher sollte ein Hamiltonrezeptor verwendet werden, der selbst möglichst gut löslich ist.

Die Wahl fiel auf die Modifikation eines bereits bekannten^[64] Hamiltonrezeptors **41** (vgl. Abb. 49). Da sich bereits in vorangegangenen Arbeiten^[51-52] herausgestellt hatte, dass ein Ersetzen der standardmäßig eingesetzten Butanoylketten an den Amidfunktionen der Pyridine durch Ethylhexanoylreste zu erheblich verbesserten Löslichkeiten führt, bestand die Modifikation des in Abb. 49 gezeigten Systems **41** ebenfalls in der Substitution der Butanoylketten (rot) durch einen stärker löslichkeitsfördernden 2-Ethylhexanoylrest, welcher in Abb. 49 blau hervorgehoben ist. Die verbesserte Löslichkeit ist auf die stärkere Verzweigung der aliphatischen Einheiten sowie auf die Einführung jeweils eines chiralen Zentrums zurückzuführen.

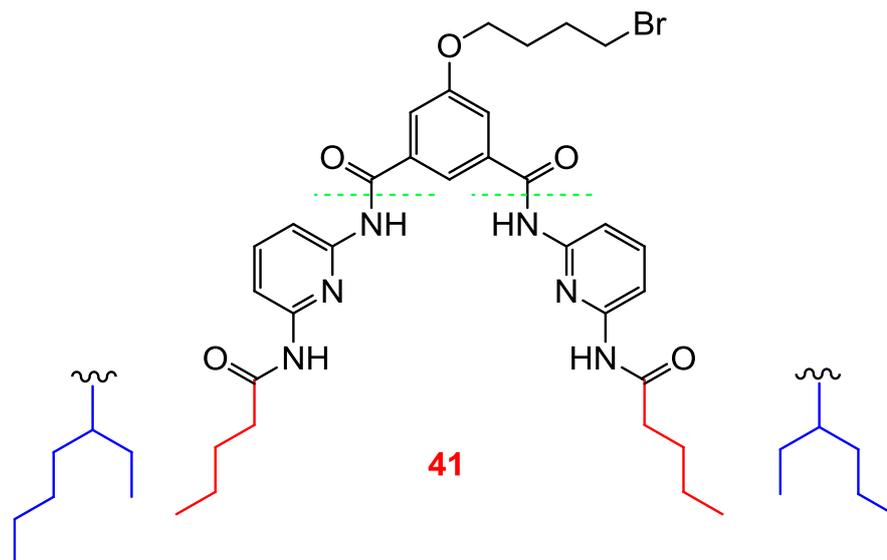


Abb. 49: Literaturbekannter Hamiltonrezeptor **41**. In rot sind die standardmäßig verwendeten Butanoylreste hervorgehoben, in blau sind außerdem die stärker löslichkeitsfördernden 2-Ethylhexanoylreste gezeigt, durch die die Butanoylreste ersetzt werden können.

Der Aufbau des Hamiltonrezeptors erfolgte analog zu dem bereits bekannten Hamiltonrezeptor **41**, indem in einem konvergenten Syntheseweg die zentrale Kerneinheit und der Pyridinbaustein mit löslichkeitsförderndem Rest zunächst getrennt voneinander aufgebaut wurden und erst im letzten Schritt miteinander verknüpft wurden (vgl. Abb. 49. grüner retrosynthetischer Schnitt).

Zunächst wurde Diaminopyridin **42** einseitig durch Bildung eines Amids mit dem löslichkeitsfördernden Ethylhexanoylrest versehen. Um die Wahrscheinlichkeit einer doppelten Substitution herabzusetzen, wurde die Literaturvorschrift^[50] leicht modifiziert, indem die Zugabe des Säurechlorids **43** über einen längeren Zeitraum und bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt wurde. Das einfach substituierte Zielmolekül **44** konnte in einer 82 %igen Ausbeute erhalten werden, was einer Verbesserung zur Literatur von 28 % entspricht.

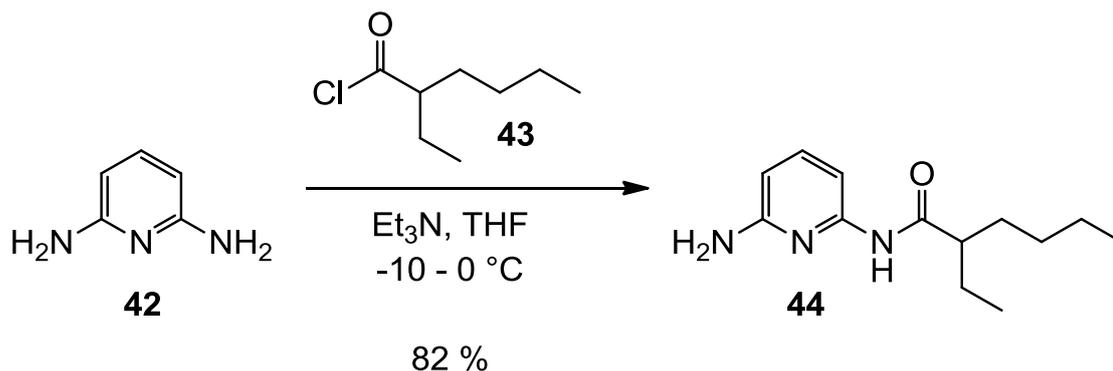


Abb. 50: Einseitige Amidbildung am Diaminopyridin **42** zum Einführen des löslichkeitsfördernden Restes.

Die Synthese des zentralen Kernbausteins verlief in Anlehnung an die Literatur^[64]. Ausgehend von 5-Hydroxyisophthalsäureester **45** wurde zunächst über eine Williamsonische Ethersynthese die spätere Anknüpfungsposition für den Photoschalter geschaffen. Die in der Literatur erzielte 86 %ige Ausbeute wurde mit 84 % annähernd erreicht.

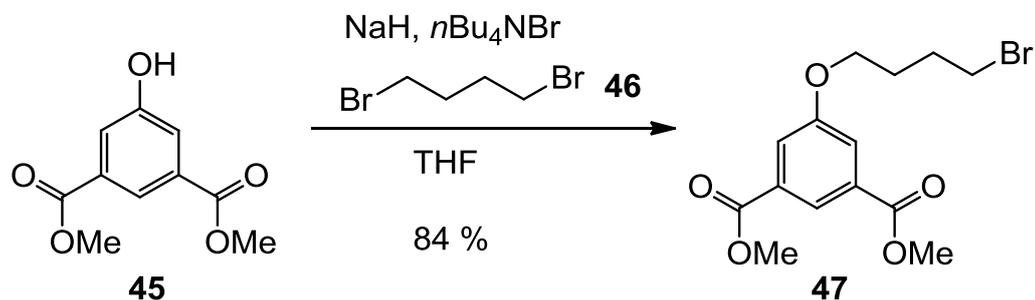


Abb. 51: Nukleophile Substitution jeweils eines Bromatoms von Dibrombutan **46** zum Erhalt des Ethers **47**.

Die anschließende basische Entschützung der Carbonsäureester durch Lithiumhydroxid verlief in einer sehr guten Ausbeute von 95 % und übertraf damit die der Literatur^[64] um 9 %.

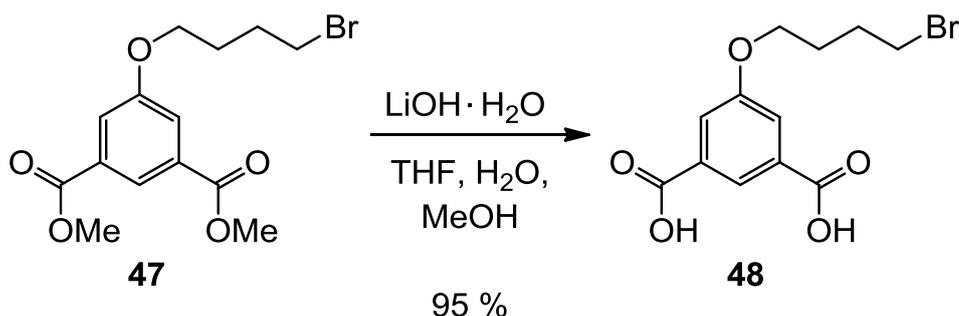


Abb. 52: Basische Entschützung, um die freie Dicarbonsäure **48** zu erhalten.

Die nach der Entschützung erhaltene Dicarbonsäure **48** wurde anschließend durch Erhitzen in Thionylchlorid und Zugabe katalytischer Mengen Triphenylphosphin ins Disäurechlorid **49** überführt und nach Entfernen des Thionylchlorids ohne weitere Aufreinigung direkt weiter verarbeitet^[64]. Die darauf folgende Umsetzung ins Diamid **50** (vgl. Abb. 53) war bereits in Zusammenarbeit mit Dagmar Preugschat im Rahmen ihrer Bachelorarbeit untersucht worden. Dabei hatte sich herausgestellt, dass das Produkt **50** über die von ihr verwendete Methode zwar gebildet wurde, jedoch nicht vollständig von Verunreinigungen befreit werden konnte. Ihre Methode beinhaltete eine Zugabenreihenfolge, in der das Disäurechlorid **49** vorgelegt wurde und nacheinander Aminoamid **44** und Triethylamin zugegeben wurden. Die Identität der Verunreinigungen konnte dabei nicht geklärt werden.

Aufgrund dessen wurde in dieser Arbeit der Versuch unternommen, die Bildung der Verunreinigung durch eine veränderte Zugabenreihenfolge zu unterdrücken. Das in Tetrahydrofuran gelöste Rohprodukt des Disäurechlorids **49** wurde dabei sehr langsam bei einer Temperatur von 0 °C zu einer Lösung aus Aminoamid **44** und Triethylamin in Tetrahydrofuran getropft, um sicherzustellen, dass sich das Disäurechlorid möglichst direkt an beiden Seiten zum Amid umsetzt.

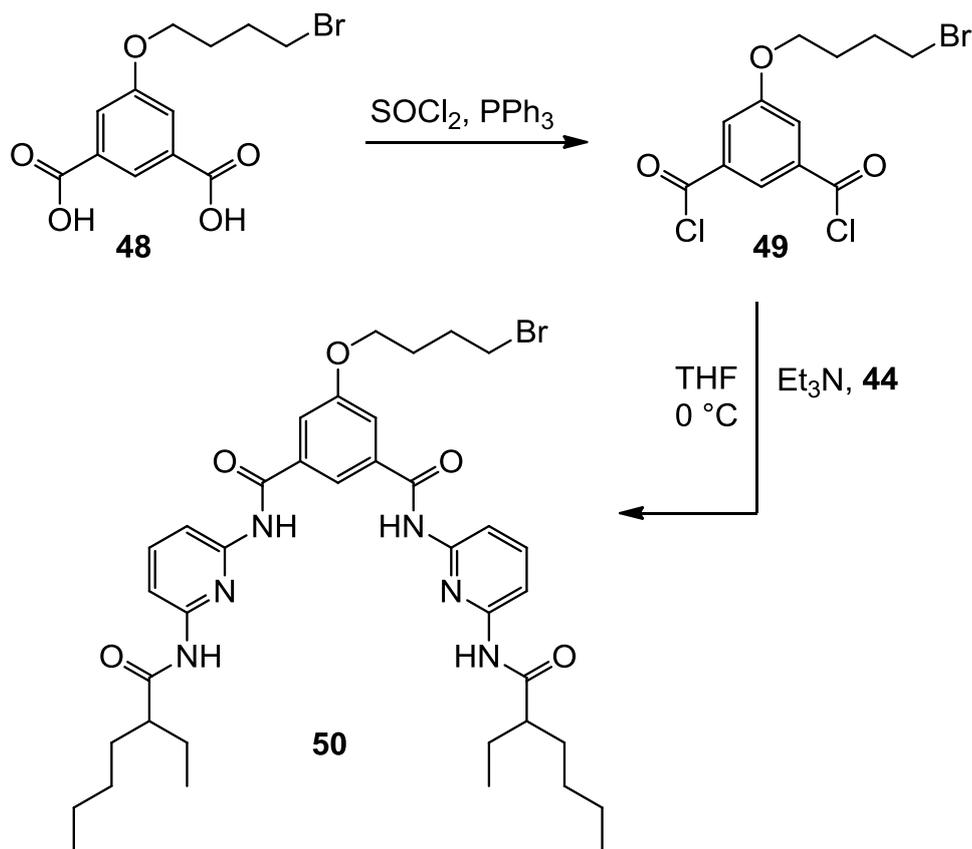


Abb. 53: Doppelseitige Verknüpfung des Kernbausteins **48** mit zwei Aminoamiden **44** über das Säurechlorid **49** unter Bildung des Hamiltonrezeptors **50**.

Der Hamiltonrezeptor **50** konnte zwar nach säulenchromatographischer Reinigung deutlich sauberer erhalten werden als in vorangegangenen Versuchen mit vertauschter Zugabereihenfolge, jedoch waren auch weiterhin geringe Verunreinigungen vorhanden. Dies wird in dem in Abb. 54 gezeigten Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Ausschnitts deutlich. Die Triplets bei 4.10 und 3.50 ppm sind den äußeren CH_2 -Gruppen der Butylkette des Hamiltonrezeptors **50** zuzuordnen, die übrigen kleineren Signale stellen Verunreinigungen dar, welche nicht abgetrennt werden konnten. Da das Triplet bei 4.10 ppm ein im Verhältnis zu großes Integral besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass darunter ebenfalls Signale von Verunreinigungen zu finden sind. Dies wurde jedoch in Kauf genommen und der Hamiltonrezeptor **50** für weitere Reaktionen eingesetzt, in der Hoffnung, die Verunreinigungen nachträglich abtrennen zu können.

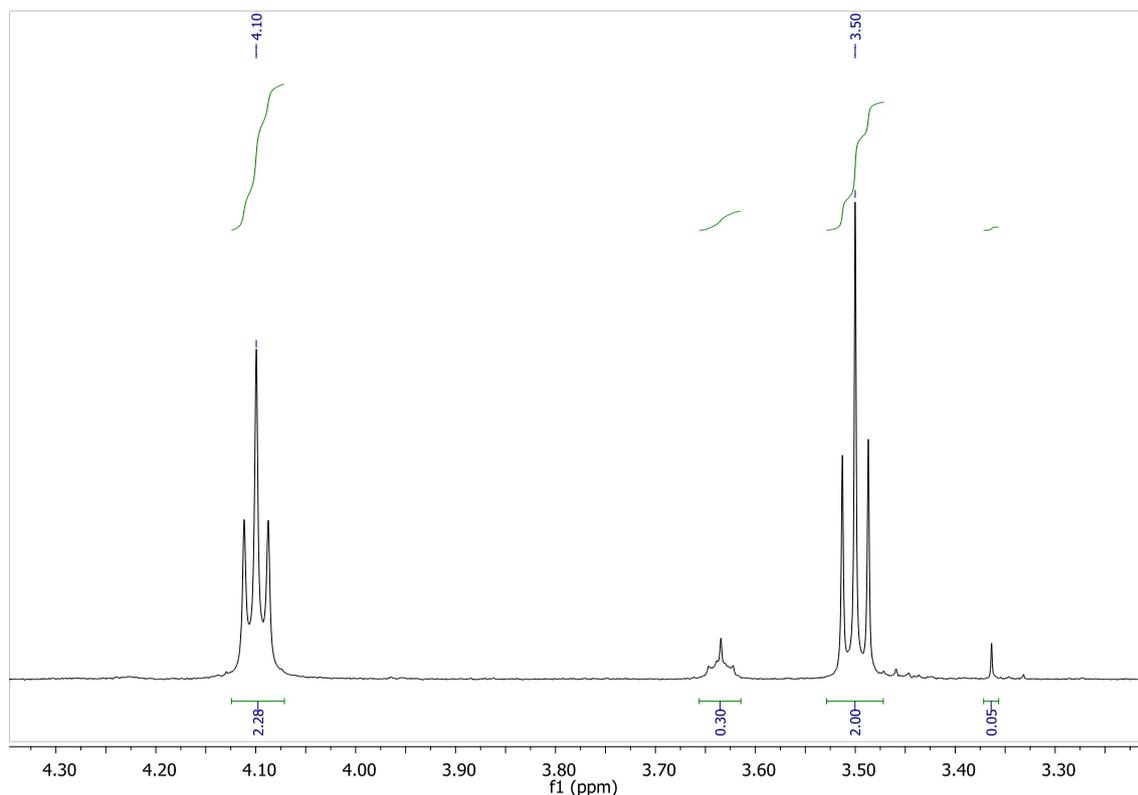


Abb. 54: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von Hamiltonrezeptor **50**, welcher durch Zugabe des Disäurechlorids **49** zu einer Lösung aus Aminoamid **44** und Triethylamin in Tetrahydrofuran erhalten wurde.

5.3.1 Synthese eines Aldehyd-substituierten Hamilton-Rezeptors

Der Hamiltonrezeptor **50** kann nun auf zwei verschiedenen Wegen mit einem Photoschalter verbunden werden. Die erste Möglichkeit besteht in einer nukleophilen Substitution des Bromatoms, beispielsweise in einer Williamsonschen Ethersynthese, in welcher der bereits synthetisierte Baustein **40** verwendet werden könnte. Der Nachteil dieser Variante besteht jedoch in dem Vorhandensein des freien Protons des Imidazols, welches ebenso wie die Hydroxygruppe durch eine Base (B^\ominus) deprotoniert werden kann (vgl. Abb. 55).

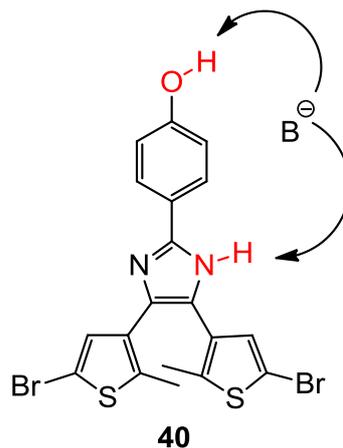


Abb. 55: Positionen, an denen eine Deprotonierung durch eine Base (B^{\ominus}) an Imidazol **40** stattfinden kann, sind farbig hervorgehoben. Der gewünschten Deprotonierung der Hydroxygruppe steht die Möglichkeit einer unerwünschten Deprotonierung am Imidazol gegenüber.

Um diese Konkurrenzreaktion ohne weitere Modifikation von Imidazol **40** zu vermeiden, wurde auf die zweite Möglichkeit zurückgegriffen, welche in dem direkten Aufbau des Photoschalters durch den Hamiltonrezeptor bestand. Um entsprechend den Hamiltonrezeptor **50** mit Diketon **33** und Ammoniumacetat in ein Diarylethen auf Imidazolbasis überführen zu können, war das Vorhandensein einer aromatischen Aldehydgruppe Voraussetzung. Zu diesem Zweck wurde der Hamiltonrezeptor über eine Willamsonsche Ethersynthese mit Hydroxybenzaldehyd **37** (vgl. Abb. 56) verbunden. Dabei konnte der Aldehyd **51** erfolgreich hergestellt und die Verunreinigungen der Vorstufe durch eine anschließende säulenchromatographische Reinigung abgetrennt werden.

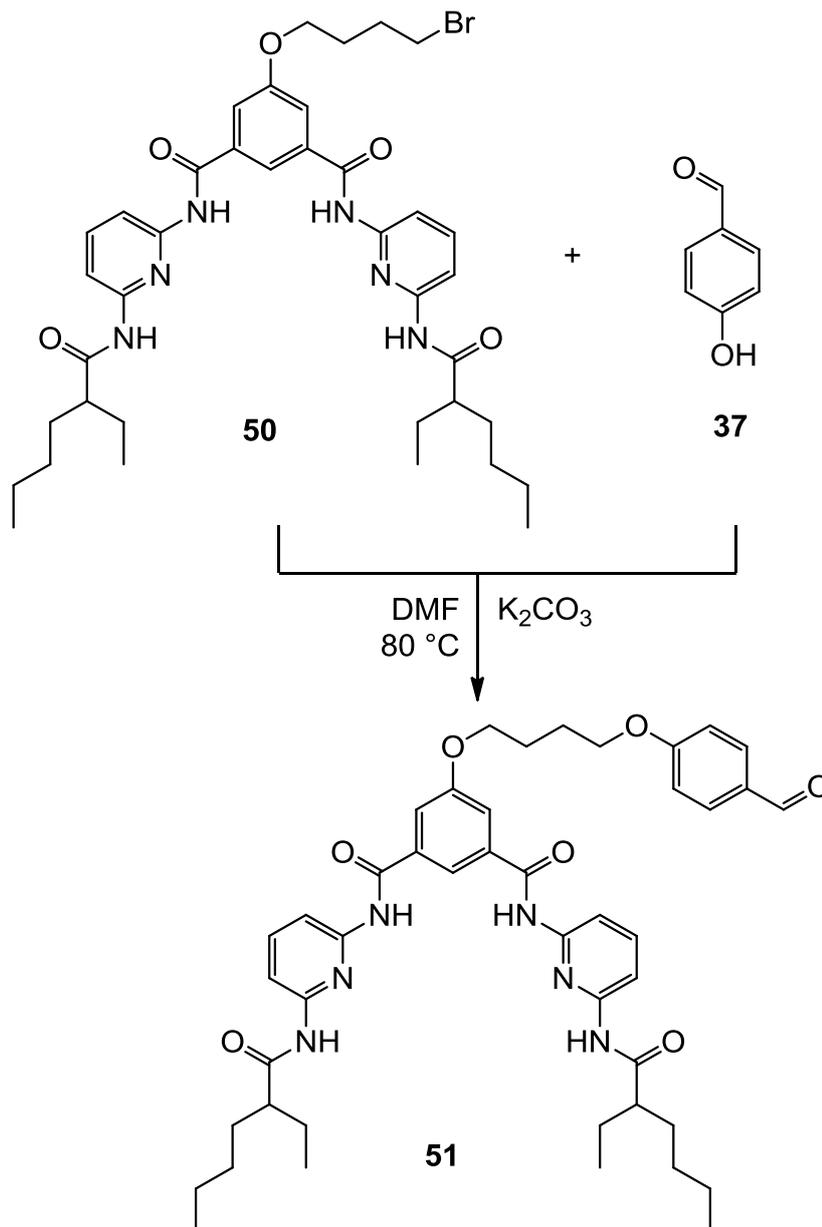


Abb. 56: Darstellung eines Hamiltonrezeptors mit Aldehydfunktion über eine Williamsorsche Ethersynthese von Bromid **50** und Phenol **37**.

Der so erhaltene durch einen Hamiltonrezeptor funktionalisierte Aldehyd **51** stand nun für eine Überführung in ein Diarylethen auf Imidazolbasis zur Verfügung.

5.3.2 Überführung des Aldehyd-substituierten Hamilton-Rezeptors in ein Diarylethen auf Imidazolbasis

Die Umsetzung des Hamiltonrezeptor-tragenden Aldehyds **51** in das entsprechende Diarylethen auf Imidazolbasis **52** mit Hilfe von Diketon **33** und

einer Ammoniakquelle geschah analog zu den in Kap. 5.2 durchgeführten Synthesen. Das Zielmolekül **52** konnte dabei in einer 39%igen Ausbeute erhalten werden.

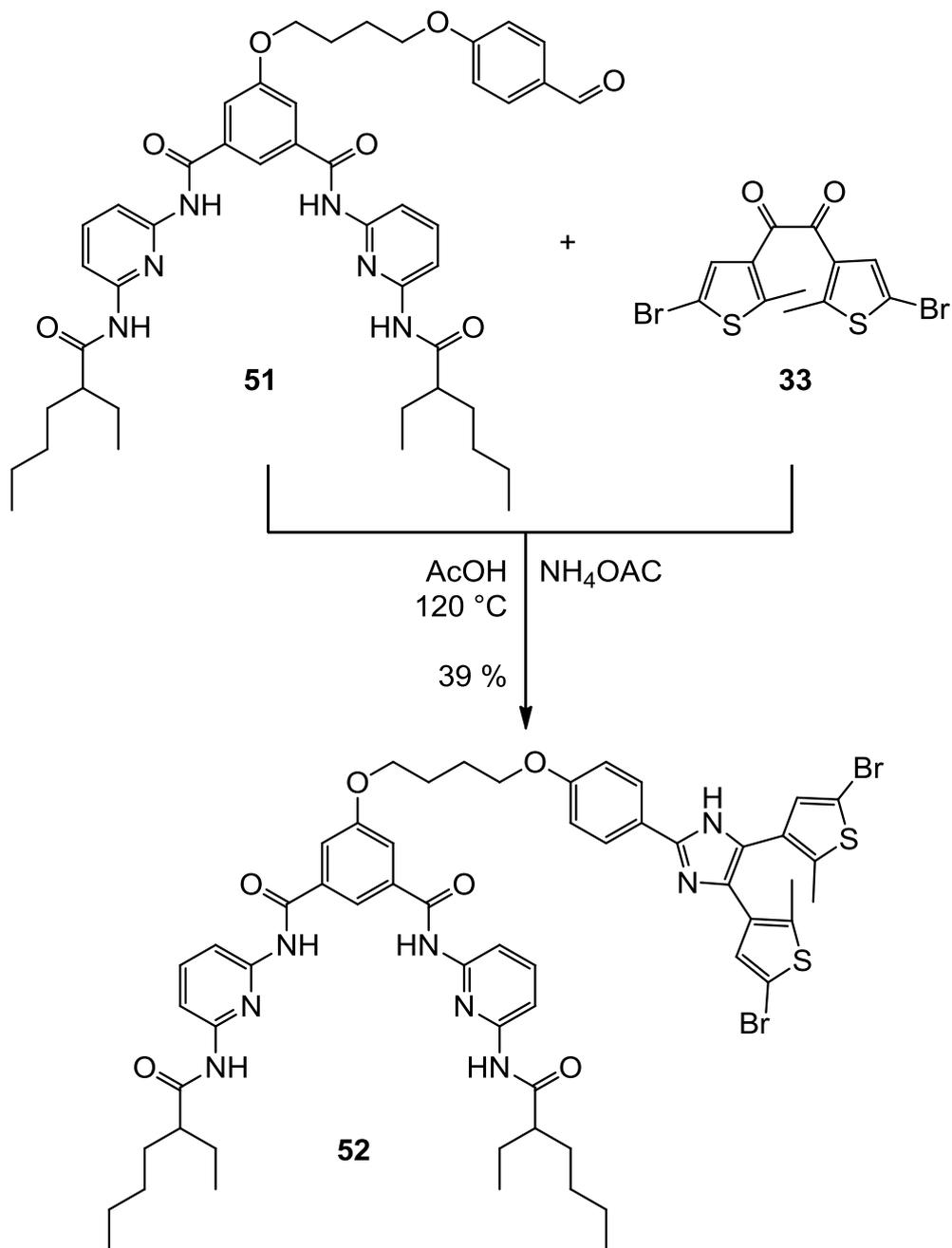


Abb. 57: Überführung des Hamiltonrezeptor-tragenden Aldehyds **51** in ein Diarylethen auf Imidazolbasis mit Hilfe von Diketon **33** und Ammoniumacetat.

Um die Eignung von Diarylethen **52** als Photoschalter beurteilen zu können, wurden UV-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Diese sollten Auskunft darüber geben, ob überhaupt eine Photocyclisierung stattfindet, und,

wenn ja, ob diese reversibel verläuft. Außerdem sollte festgestellt werden, ob mehrere Zyklen stabil durchlaufen werden können.

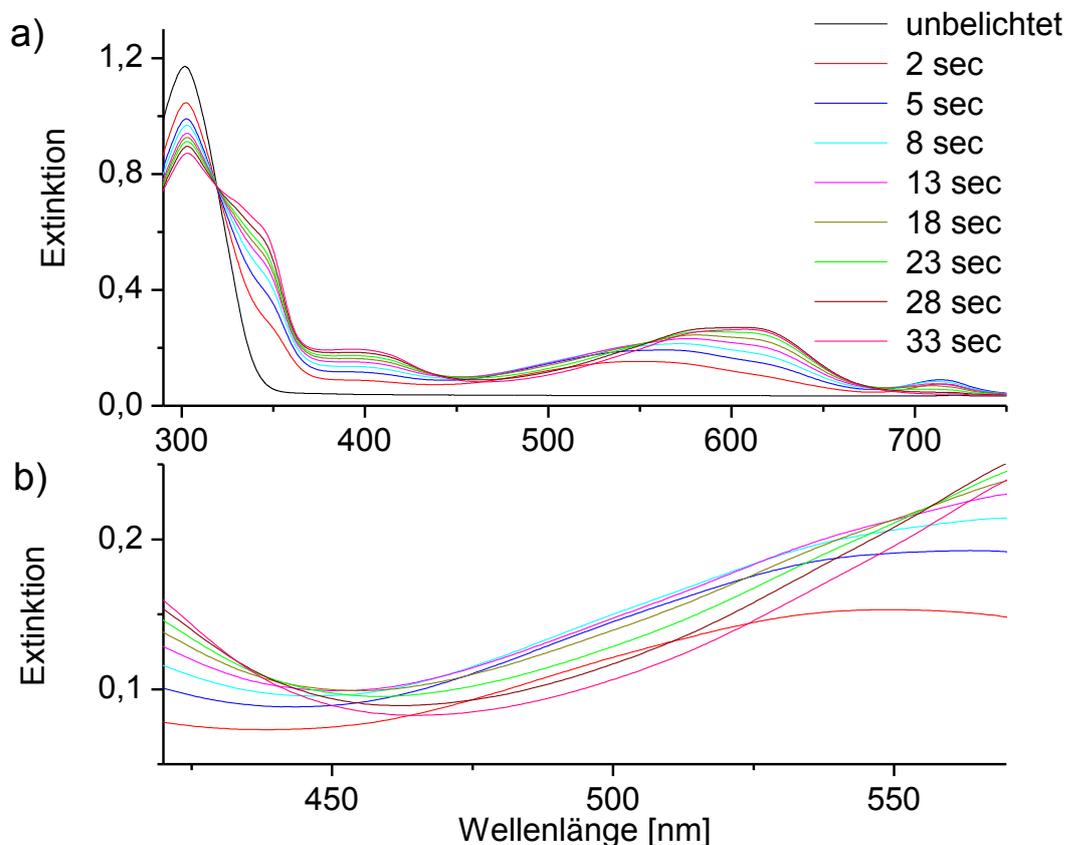


Abb. 58: a) Ausschnitte übereinander gelegter UV-Spektrum von Diarylethen **52** unter Belichtung bis zum scheinbaren photostationären Gleichgewicht mit Licht der Wellenlänge 311 nm. b) Ausschnitt aus dem in a) gezeigten UV-Spektrum. Deutlich zu erkennen ist, dass die Linien sich in unterschiedlichen Punkten schneiden, es also keinen isosbestischen Punkt in diesem Bereich gibt, was für die Beteiligung einer dritten Spezies spricht.

In Abb. 58 ist zu erkennen, dass keine isosbestischen Punkte im sichtbaren Bereich durchlaufen werden. Bis zu einer Belichtungsdauer von 8 sec verlaufen die Linien im sichtbaren Bereich weitestgehend parallel, erst nach längerer Belichtungsdauer treten Überschneidungen auf. Da die Nebenproduktbildung scheinbar erst ab 13 sec Belichtungsdauer nachweislich zu beobachten war, sollte ausprobiert werden, ob wenigstens einige Zyklen durchlaufen werden können, sofern auf das Erreichen des photostationären Gleichgewichts verzichtet wird, was durch die offensichtliche Zersetzung ohnehin nicht bei den gegebenen Bedingungen durch die eintretende Nebenproduktbildung zu erreichen wäre.

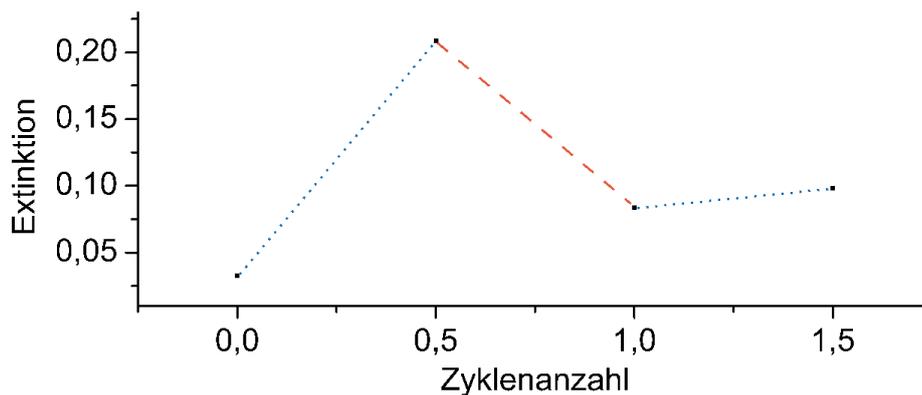


Abb. 59: Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **52** bei alternierender Belichtung bei einer betrachteten Wellenlänge von 551 nm bis zur beinahe vollständigen Zersetzung. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 15 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 520 nm (- - -, 25 min).

Auch bei verkürzter Belichtungsdauer zeigte sich jedoch, dass das System keine zwei Zyklen auch nur annähernd stabil geschaltet werden konnte (vgl. Abb. 59). Damit war die Eignung von Diarylethen **52** als Photoschalter ausgeschlossen.

5.3.3 Modifikation der Imidazoleinheit

Um sicherzugehen, dass die Ermüdung des Photoschalters **52** nicht mit möglichen Nebenreaktionen der deprotonierten NH-Einheit des Imidazols in Zusammenhang steht, wurde versucht, das Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe zu substituieren. Dies sollte durch Zugabe von Kaliumcarbonat und Methyljodid geschehen (vgl. Abb. 60) in Analogie zu einer literaturbekanntem^[65] Umsetzung mit ähnlichen Diarylethenen auf Imidazolbasis.

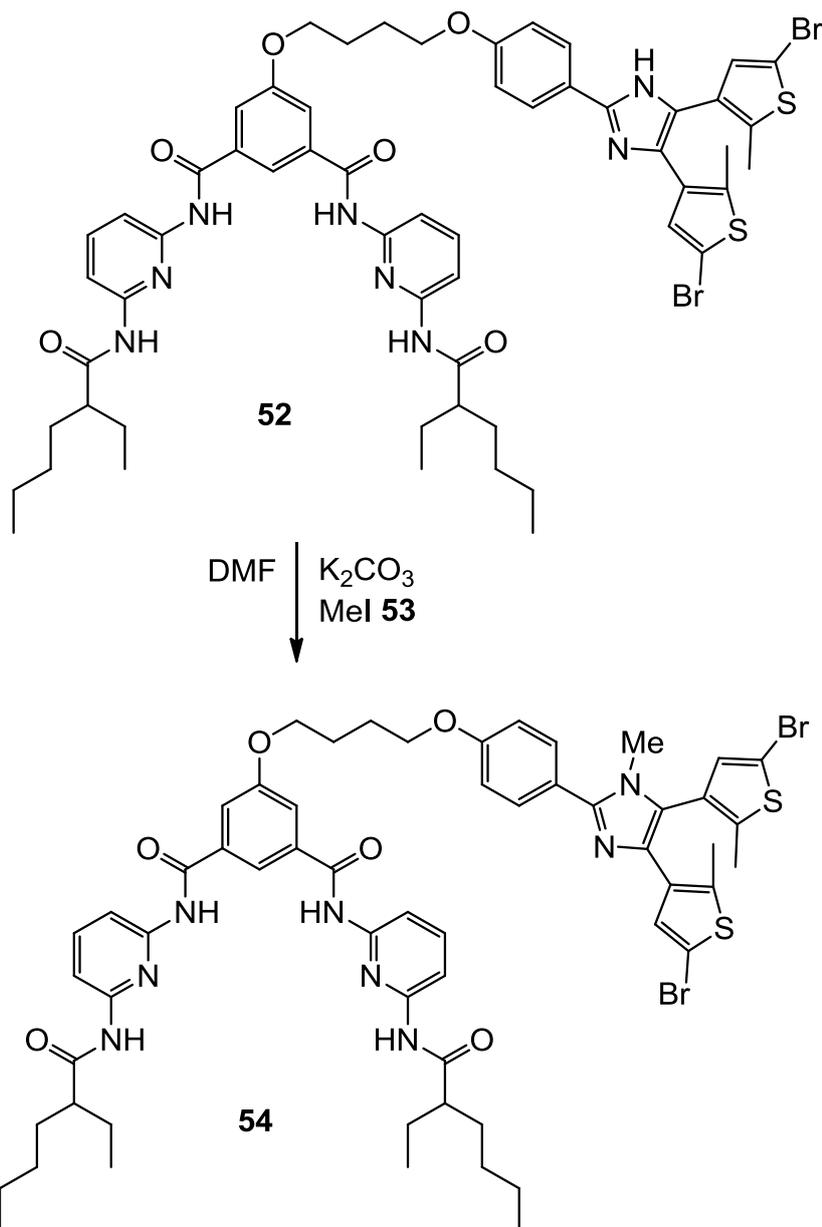


Abb. 60: Darstellung von Methylimidazol **54** durch Reaktion von Imidazol **52** mit Methyljodid (**53**).

Da sich jedoch die Aufreinigung des methylierten Imidazols **54** als sehr schwierig erwies, konnten letztlich nicht alle Verunreinigungen vollständig abgetrennt werden. Weder über eine säulenchromatographische Reinigung noch über Umkristallisieren (aus Chloroform oder Methanol) oder Ausfällen aus Dichlormethan konnte die Verunreinigung abgetrennt werden.

5.3.4 Synthese eines zu Photoschalter **54** analog substituierten Diarylethens

Da die Reinigung von Methylimidazol **54** sich als nicht trivial erwies, konnte bisher keine Aussage darüber getroffen werden, ob dieses ein stabileres Schaltverhalten zeigt als das Vorläufermolekül **52** mit freier NH-Gruppe am Imidazol. Um dies und damit den Nutzen einer veränderten Aufreinigungsmethode der geringen Menge an erhaltenen Methylimidazol **54** (bzw. einer eventuell nötigen veränderten Syntheseroute) abschätzen zu können, sollte zunächst ein ähnliches Molekül synthetisiert werden. Dieses sollte zum einen in weniger Reaktionsschritten erhalten werden können und zum anderen aufgrund seiner geringeren Größe und veränderten Polarität leichter zu reinigen sein. Da die Grundstruktur der Substituenten am Imidazol trotzdem möglichst unverändert bleiben sollte, fiel die Wahl auf die Verwendung eines Aldehyds, welcher ebenfalls eine Alkoxykette in *para*-Position trägt.

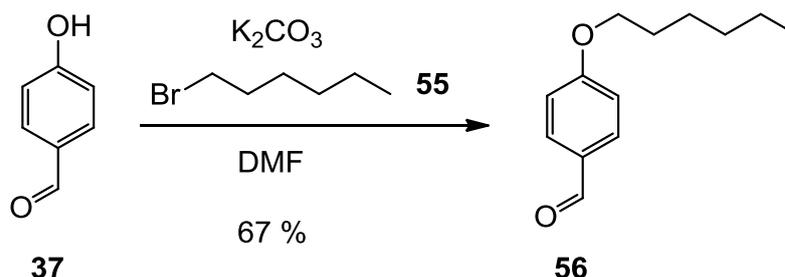


Abb. 61: Williamsonsche Ethersynthese zur Darstellung des hexoxysubstituierten Aldehyds **56**.

Zu diesem Zwecke wurde auf eine literaturbekannte Vorschrift^[66] für den Aldehyd **56** zurückgegriffen, welcher aus Phenol **37** und 1-Bromhexan (**55**) in einer 67 %igen Ausbeute erhalten werden konnte.

Bei der nachfolgenden Umsetzung mit Diketon **33** und Ammoniumacetat konnte das Imidazol **57** in einer guten Ausbeute von 78 % erhalten werden.

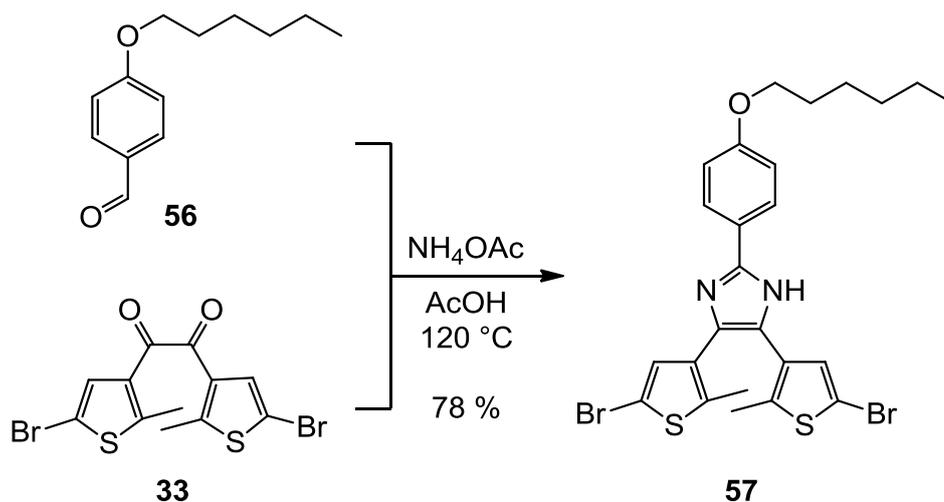


Abb. 62: Überführung von Aldehyd **56** und Diketon **33** ins Imidazol **57** durch Reaktion mit Ammoniumacetat in Essigsäure.

Bei der anschließenden Reaktion mit Methyljodid (**53**) stellte sich heraus, dass die Reinigung selbst bei dem im Vergleich zu dem Hamiltonrezeptor-tragenden Imidazol **54** kleineren und weniger komplex aufgebauten Imidazol **58** nicht trivial war. Erst durch mehrmalige säulenchromatographische Reinigung konnte das Methylimidazol **58** rein erhalten werden.

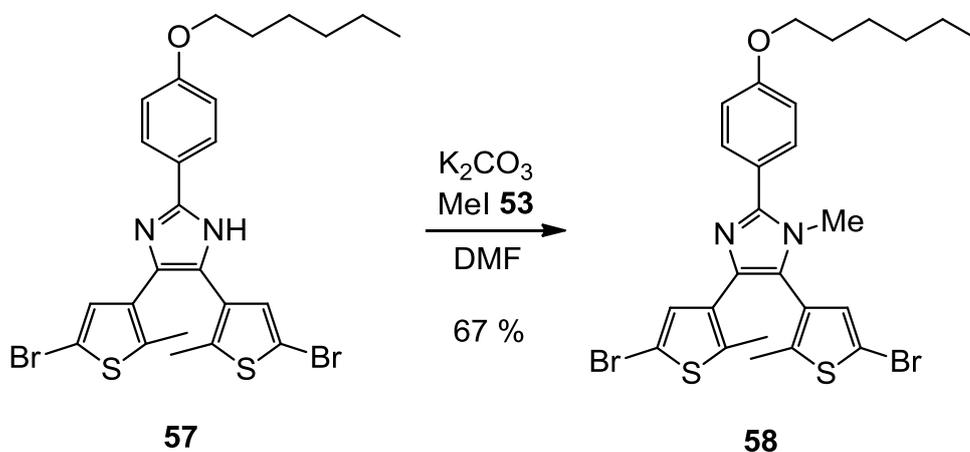


Abb. 63: Darstellung von Methylimidazol **58** durch Reaktion von Imidazol **57** mit Methyljodid (**53**).

Nach der erfolgreichen Methylierung von Imidazol **57** sollte nun festgestellt werden, ob diese einen positiven Einfluss auf das Schaltverhalten der photoschaltbaren Einheit hat. Zu diesem Zweck wurden von sowohl dem Imidazol mit freier NH-Gruppe (**57**) als auch vom Methylimidazol **58** UV-Spektren aufgenommen und miteinander verglichen.

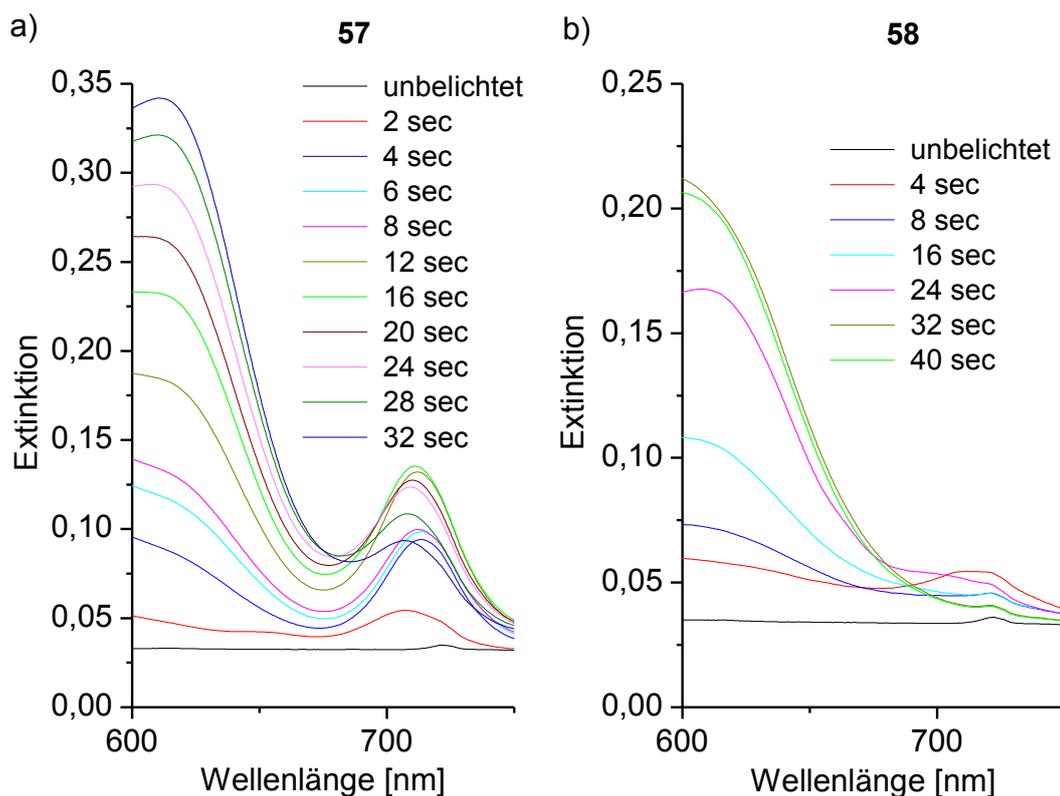


Abb. 64: Ausschnitte der UV-Spektren von Imidazol **57** (a) und Methylimidazol **58** (b) bei unterschiedlichen Belichtungszeiten mit Licht der Wellenlänge 311 nm.

Beide Proben wurden mit Licht einer Wellenlänge von 311 nm bestrahlt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abb. 64 nur Ausschnitte der Spektren aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass bei keinem der beiden Ausschnitte isosbestische Punkte durchlaufen werden. Stattdessen verlaufen die Linien bei niedrigen Belichtungszeiten zunächst parallel, bei längeren Belichtungszeiten werden Schnittpunkte durchlaufen. Dies wurde analog bereits für das Hamiltonrezeptor-tragende Imidazol **52** beobachtet und deutet darauf hin, dass die Nebenproduktbildung sowohl bei protonierter als auch methylierter Imidazoleinheiten auftritt.

Auffällig ist weiterhin, dass das bei Belichtung mit 311 nm neu auftauchende Maximum knapp über 700 nm zunächst bei fortschreitender Belichtungsdauer an Intensität zunimmt, ab einer bestimmten Dauer jedoch wieder abflacht, während die Intensität des Maximums zwischen 550 und 600 nm weiter zunimmt. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass die Bildung eines Nebenproduktes zu einer Abnahme der Konzentration an aktiven Photoschaltern führt. Somit

verliert ein Maximum, welches allein dem geschlossenen Isomer zuzuordnen ist, an Intensität sobald mehr Nebenprodukte gebildet werden als Photocyclisierungen stattfinden. Dass die Intensität des zwischen 550 und 600 nm befindlichen Maximums weiterhin zunimmt, deutet hingegen darauf hin, dass das Nebenprodukt ebenfalls ein Maximum in diesem Bereich besitzt. Diese These wird außerdem von der Beobachtung unterstützt, dass bei fortschreitender Belichtungsdauer eine Verschiebung des Maximums in den längerwelligen Bereich stattfindet und zudem eine Farbveränderung von farblos zu rot zu gelb auftritt. Die gelbe Färbung bleibt unabhängig von nachfolgender Belichtungszeit und Wellenlänge bestehen. Berücksichtigt man in diesem Zusammenhang die Beobachtung des zuerst ansteigenden und danach abfallenden Maximums über 700 nm in den UV-Spektren der Imidazolderivate, spricht dies dafür, dass die rote Färbung dem photocyclisierten Isomer und die gelbe Färbung dem Nebenprodukt zuzuordnen ist.

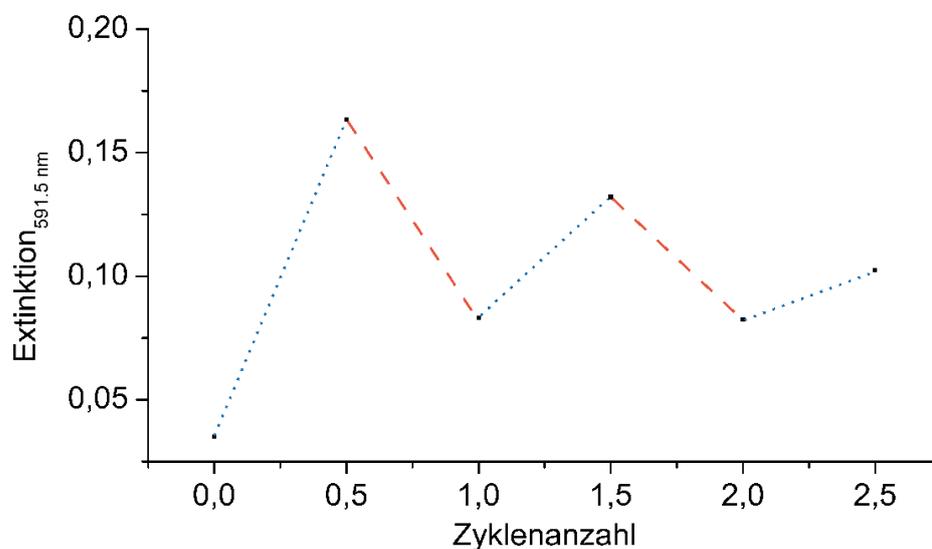


Abb. 65: Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **58** bei alternierender Belichtung bei einer betrachteten Wellenlänge von 591.5 nm. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 25 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 520 nm (- - -, 5 min).

Analog zum Hamiltonrezeptor-tragenden Diarylethen **52** wurde das Hexoxy-substituierten Methylimidazol **58** alternierend mit Licht der Wellenlänge 311 nm und 520 nm belichtet (vgl. Abb. 65). Damit sollte geklärt werden, ob einige Zyklen

stabil durchlaufen werden können, wenn auf ein Erreichen des photostationären Gleichgewichts verzichtet wird.

Aus Abb. 65 ist zu entnehmen, dass zum einen die Ausgangsextinktion des offenen Isomers (Zyklus 0) (auch trotz längerer Bestrahlungszeit als 5 min) durch Cycloreversion nicht erreicht werden konnte. Zum anderen ist eine kontinuierliche Abnahme der Extinktion jeweils nach Bestrahlen mit UV-Licht zu erkennen. Bereits nach zwei Zyklen haben sich die Extinktionswerte nach Photocyclisierung und Cycloreversion beinahe angeglichen. Daran ist zu erkennen, dass ein Großteil der Photoschalter nicht mehr dazu in der Lage ist, reversibel zu schalten, da diese in ein nicht mehr photoaktives Nebenprodukt umgewandelt wurden. Im Vergleich zum Hamiltonrezeptor-tragenden Imidazol **52** scheint die Nebenproduktbildung zwar etwas geringer auszufallen, jedoch zeigt auch Methylimidazol **58** eine zu große Ermüdung und ist damit als Photoschalter ungeeignet.

6 Diarylethene auf Maleimidbasis

Neben den in Kap. 5 beschriebenen Imidazolderivaten wurden außerdem Diarylethene auf Maleimidbasis hergestellt, welche über das Stickstoffatom an andere Moleküle oder Oberflächen angebunden werden können. In Abb. 66 sind drei Varianten zur retrosynthetischen Zerlegung aufgeführt. Von den entsprechenden Synthons können drei gängige Verknüpfungsmethoden abgeleitet werden, nämlich die Suzukikupplung, die Perkinreaktion (vgl. Kap. 6.2) und die Kondensation eines Maleinsäureanhydrids (vgl. Kap. 6.3) mit einem Amin. Auf die ebenfalls in Abb. 66 aufgeführte Perkinreaktion und die Kondensation soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, da diese in Kap. 6.2 und Kap. 6.3 diskutiert werden.

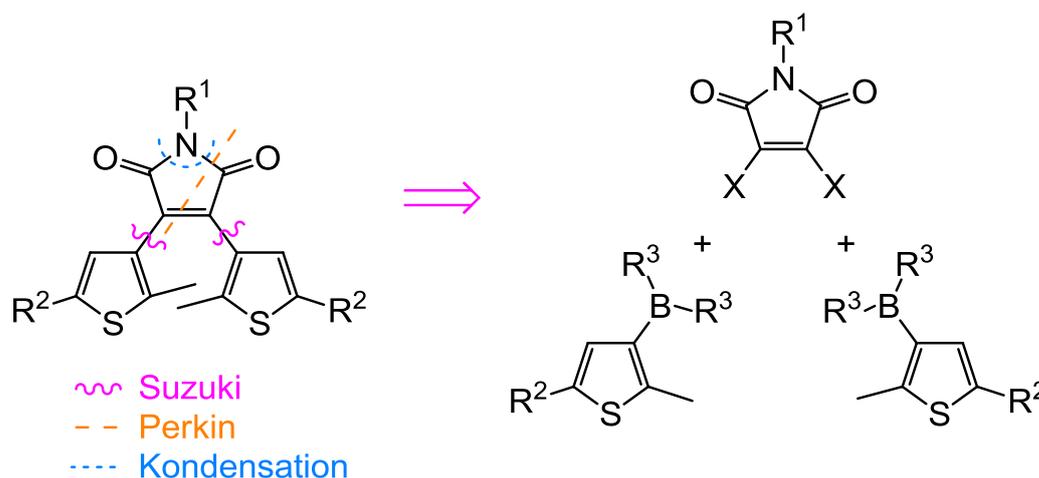


Abb. 66: Mögliche retrosynthetische Schnitte zum Aufbau eines Diarylethens auf Maleimidbasis. Auf der rechten Seite sind die Ausgangsbausteine für den Aufbau über eine Suzukikupplung gezeigt. X = Abgangsgruppe, zum Beispiel Br, I. R¹, R², R³ variabel.

Bei der Verknüpfung über eine Suzuki-reaktion ist zu beachten, dass das Thiophen die Borkomponente darstellen muss, wohingegen der Maleimidbaustein geeignete Abgangsgruppen benötigt (vgl. Abb. 66). Laut Literatur sind bereits erfolgreich Brom^[67]-, Iod^[68]- und sogar Chlor^[69]-substituierte Maleimidbausteine mit verschiedenen Substraten gekuppelt worden. Zu beachten ist dabei, dass keine Substituenten vorhanden sein dürfen, die sich störend auf die Kupplung auswirken. Beispielsweise sollten keine weiteren Halogensubstituenten an den Aromaten vorhanden sein, da dies zu einer Konkurrenzreaktion führen kann.

6.1 Synthese π -verlängerter Diarylethene auf Maleimidbasis mittels Suzuki-Kupplung

Um ein Diarylethen auf Maleimidbasis über eine Suzuki-Reaktion zu erhalten, welches verlängerte konjugierte π -Systeme an den Thiophenen enthält, stehen generell zwei verschiedene Wege zur Verfügung: Die erste Möglichkeit besteht in dem Aufbau einer Borverbindung, welche bereits mit einem konjugierten π -System versehen ist und anschließend gekuppelt wird (vgl. Abb. 67 rechts). Die zweite Möglichkeit stellt die Synthese einer Borkomponente ohne konjugiertes π -System dar, in welcher das Zielmolekül erst nach der Suzukikupplung durch Einführen von Abgangsgruppen und anschließender beidseitiger Sonogashirareaktion erhalten wird (vgl. Abb. 67 links).

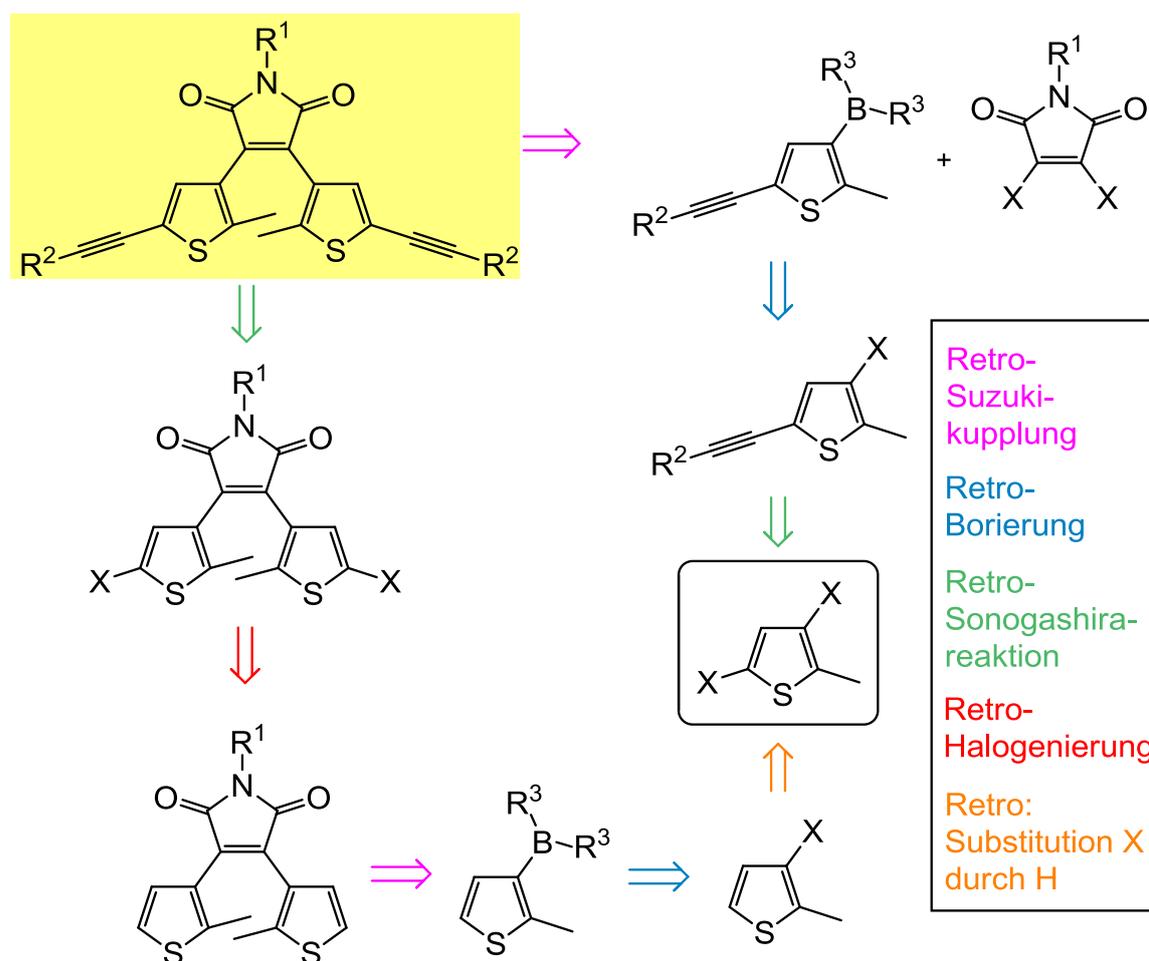


Abb. 67: Retrosynthetische Zerlegungsmöglichkeiten eines Diarylethens auf Maleimidbasis mit verlängerten konjugierten π -Systemen (gelb hinterlegt) über eine zentrale Suzukikupplung.

Ausgehend von einem doppelt halogenierten Thiophen (durch Umrandung hervorgehoben) sind zum Erhalt eines Diarylethens auf Maleimidbasis mit verlängerten konjugierten π -Systemen (gelb hinterlegt) über den linken Synthesestrang fünf Syntheseschritte nötig, während der rechte Synthesestrang nur drei Stufen enthält. Bei beiden Syntheserouten wurde über eine zentrale Suzukikupplung mit einem Maleimidbaustein die photoschaltbare Einheit erzeugt.

6.1.1 Synthese eines Maleimid-Modellsystems

Als zentraler Maleimidbaustein diente zunächst ein literaturbekanntes^[70] Modellsystem, welches zwei Bromsubstituenten als geeignete Abgangsgruppen enthält (vgl. Abb. 69). Zudem ist eine benzyliche Position vorhanden, welche sehr empfindlich gegenüber radikalischen Angriffen ist. Der Grund für die Wahl dieses Modellsystems bestand zum einen im Vorhandensein der Bromsubstituenten, da diese relativ gute Abgangsgruppen darstellen. Zum anderen wurde durch die Tendenz der benzylichen Position zu radikalischen Nebenreaktionen davon ausgegangen, dass, sofern bei dieser keine Nebenreaktionen auftreten, auch bei anderen Systemen zu einer großen Wahrscheinlichkeit keine auftreten werden. Da das langfristige Ziel darin bestand, einen Maleimidbaustein mit angebundenem Hamiltonrezeptor anstelle der Benzylgruppe einzusetzen, war diese vorherige Abschätzung von Interesse, da die tertiären Kohlenstoffatome der Ethylhexanoylreste des Hamiltonrezeptors ebenfalls labil gegenüber radikalischen Angriffen sind.

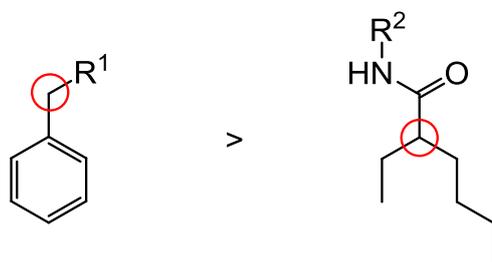


Abb. 68: Angenommene Labilitätsabstufung der Benzylposition im Vergleich zu einem tertiären Kohlenstoffatom in Bezug auf radikalische Nebenreaktionen. Die reaktiven Positionen wurden farbig hervorgehoben.

Die literaturbekannte^[70] Eintopfsynthese von Maleinimid **62** verlief über zwei Stufen: Zuerst erfolgte die Kondensation zwischen Benzylamin (**59**) und

Meleinsäureanhydrid (**60**). Durch anschließende Zugabe von elementarem Brom wurde über eine doppelt ablaufende Folge aus elektrophiler Addition von Brom an die Doppelbindung und nachfolgender Eliminierung von Bromwasserstoff das doppelseitig bromierte Maleimid **62** hergestellt. Um unerwünschte radikalische Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde die Reaktion unter Ausschluss von Licht durchgeführt.

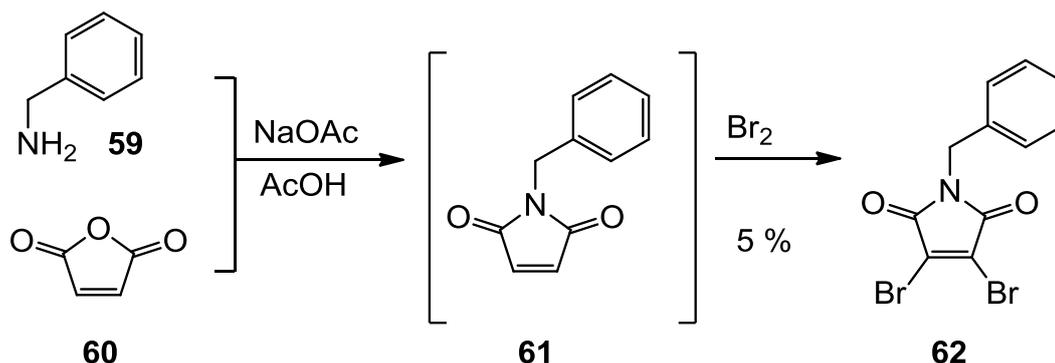


Abb. 69: Eintopfsynthese zur Herstellung von Maleimid **62**.

Entgegen der vielversprechenden Literaturausbeute von 84 % konnte über beide Stufen in dieser Arbeit nur eine Ausbeute von 5 % erreicht werden. Diese enorme Abweichung war sehr überraschend, wobei NMR-spektroskopisch festgestellt wurde, dass es zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte kam. Weiterhin lag der gemessene Schmelzpunkt des Produktes **62** 10-11°C über dem literaturangegebenen. In Folge dieser Abweichung wurde die Reinheit der erhaltenen Verbindung **62** über eine Elementaranalyse überprüft, welche die Reinheit bestätigte. Unabhängig von der Abweichung zur Literatur muss angemerkt werden, dass bei der Aufarbeitung des Rohproduktes **62** ein Ausschluss von Sonnenlicht nur bedingt erfolgreich war. Möglicherweise führte dies zu nachträglichen radikalischen Reaktionen durch überschüssiges Brom. Ein weiterer Punkt liegt in der modifizierten Aufarbeitung durch Natriumthiosulfatlösung. Die Literatur sah keine Zugabe von Reduktionsmitteln zur Überführung von überschüssigem Brom ins Bromid vor. Stattdessen sollte laut Literatur dieses nach Extraktion und Trocknen über Magnesiumsulfat zusammen mit dem Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Um festzustellen, ob die schlechte Ausbeute lediglich auf die Bromierung zurückzuführen ist, wurden im Rahmen des Masterpraktikums 2015 durch Yannik Apparius und Jannis

Ludwig weitere Versuche zur Optimierung unternommen. Hierbei wurde das kondensierte Zwischenprodukt **61** isoliert und erst nach erfolgreicher Aufreinigung weiter zum Dibromid **62** umgesetzt. Bei der Bromierung wurde jedoch auch hier eine Ausbeute von unter 30 % erhalten und eine vergleichbar hohe Nebenproduktbildung beobachtet.

6.1.2 Synthese von geeigneten Borverbindungen mit verlängerten konjugierten π -Systemen an den Thiophenen

Um eine Kupplung der in Kap. 6.1.1 hergestellten bromsubstituierten Maleimidmodellverbindung **62** mit einer Borverbindung, welche bereits verlängerte konjugierte π -Systeme an den Thiophenen enthält, zu ermöglichen, wurde zunächst ein bromsubstituiertes Thiophen mit verlängertem konjugierten System hergestellt. Dazu wurde als erstes das bereits zur Verfügung stehende trimethylsilylgeschützte Alkin **14** durch Zugabe der Base Kaliumcarbonat in Methanol entschützt. Da das erhaltene Ethin **63** eine geringe Stabilität besaß, musste es zügig weiter umgesetzt werden.

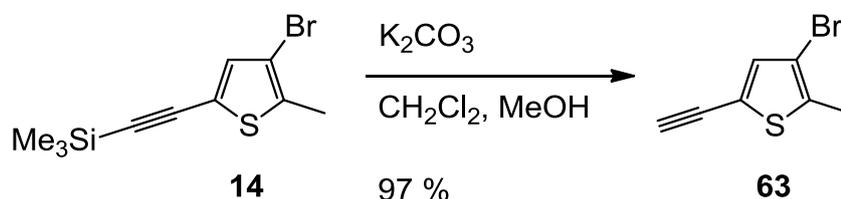


Abb. 70: Entschützung von Ethin **14** mit Hilfe von Kaliumcarbonat.

In einer Sonogashirareaktion sollte das Ethin **63** anschließend mit Iodid **4** in den Baustein **64** überführt werden. Um eine Reaktion von Thiophen **63** mit sich selbst zu vermeiden, wurde eine relativ niedrige Temperatur von 40 °C gewählt. Unter diesen Bedingungen konnte das Iodatome von Molekül **4** selektiv unter Erhalt des Bromatoms von Thiophen **63** ausgetauscht werden, da Iod eine bessere Abgangsgruppe darstellt als Brom. Der gekuppelte Baustein **64** wurde dabei in einer guten Ausbeute von 83 % erhalten.

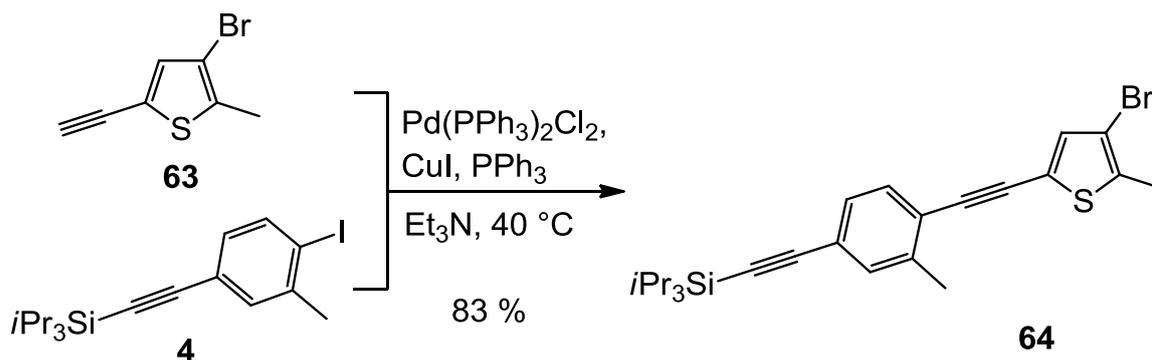


Abb. 71: Sonogashirareaktion zur Herstellung des bromsubstituierten Thiophens **64** mit verlängertem konjugiertem π -System.

Somit stand ein Thiophen mit sowohl einer geeigneten Abgangsgruppe als auch mit verlängertem konjugiertem π -System zur Verfügung, welches vor der finalen Suzukikupplung jedoch noch in eine geeignete Borverbindung überführt werden musste.

Für die Substitution des Bromatoms durch eine Borkomponente wurden zwei gängige Methoden getestet. Zum einen ist eine Umpolung mit Hilfe von *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit einem Borsäureester denkbar, wobei der entstehende Boronsäureester durch Zugabe von Salzsäure in die freie Boronsäure überführt wird. Die zweite Möglichkeit stellt die Miyaura-Borylierung dar, bei der ein Boronsäurepinakolester über eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung aus einem halogenierten Aromaten und Bispinakoldibor gebildet wird. Der Vorteil dieser Methode liegt in der zumeist hohen Stabilität der Produkte sowie der Möglichkeit einer säulenchromatographischen Reinigung. Außerdem kann auch der Ester anstelle der freien Boronsäure direkt in einer anschließenden Suzukikupplung eingesetzt werden.

Als erstes wurde versucht, eine freie Boronsäure zu erhalten, indem zunächst Thiophen **64** in 3-Position umgepolt werden sollte. Durch anschließende Reaktion mit einem Borsäureester sollte nach einer Entschützung der Estereinheiten des entstehenden Boronsäureesters mit Hilfe von Salzsäure die freie Boronsäure erhalten werden.

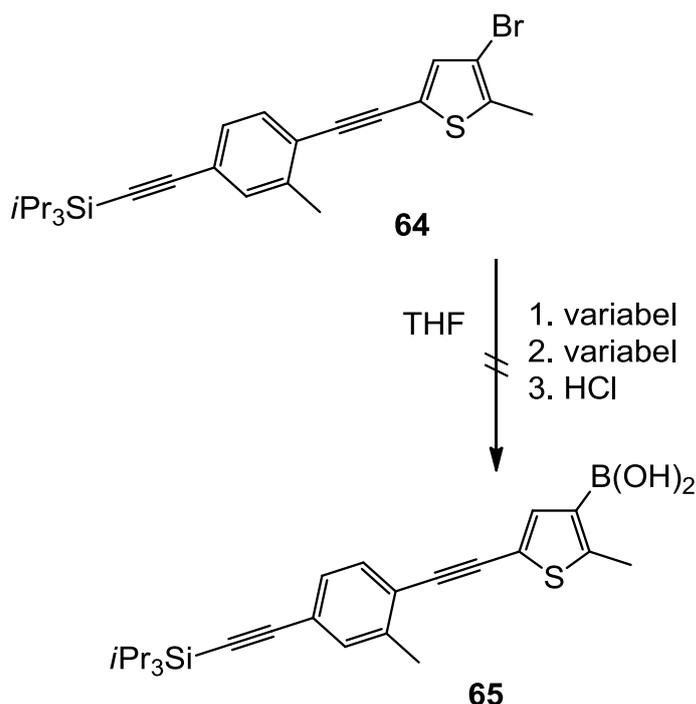


Abb. 72: Syntheseversuche der freien Boronsäure **65** durch Reaktion mit einem Borsäureester.

Die Reaktion wurde auf zwei verschiedene Weisen in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften^[71-72] für ähnliche Systeme durchgeführt. Die beiden Varianten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Durchgeführte Reaktionsvarianten zum Erhalt von Boronsäure **65**.

Variante	1. Zugabe (Temp., Dauer)	2. Zugabe (Temp., Dauer)	Umsetzung
a)	<i>n</i> BuLi (-78 °C, 40 min)	B(OBu) ₃ (-78 °C – +20°C, 14 h)	keine, Edukt wurde zurückgewonnen
b)	<i>n</i> BuLi (-20 °C, 30 min)	B(O <i>i</i> Pr) ₃ (-20 °C – +20 °C, 12 h)	keine, Edukt wurde zurückgewonnen

Bei keinem der beiden Ansätze konnte eine Produktbildung nachgewiesen werden. Stattdessen wurde bei beiden Ansätzen über 90 % des Eduktes **64** zurückgewonnen. Um sicher zu gehen, dass es sich dabei tatsächlich um das Edukt handelte, wurden neben der DC-Kontrolle NMR- und Massen-Spektren

aufgenommen, welche die Identität des Eduktes bestätigten. Da eine ungeöffnete Flasche *n*-Butyllithium verwendet worden war und die Borate NMR-spektroskopisch auf ihre Reinheit überprüft worden waren, ist ein Zusammenhang zwischen deren Qualität und dem Nichtablaufen der Reaktion eher als unwahrscheinlich anzusehen. Möglicherweise verhindert stattdessen das verlängerte konjugierte π -System von Thiophen **64** die Umpolung, da das System aufgrund der Konjugation eine sehr hohe Stabilität aufweist, welche durch die Umpolung beeinträchtigt werden würde. Da bei den Versuchen mit *n*-Butyllithium nicht einmal Spuren des gewünschten Produktes **65** nachgewiesen werden konnten, wurde auf einen Austausch von *n*-Butyllithium durch ein stärkeres Lithierungsreagenz wie *tert*-Butyllithium verzichtet, da eine ausreichend hohe Umsetzung als unwahrscheinlich angesehen wurde. Daher wurde stattdessen versucht, eine Kupplung über einen Boronsäurepinakolester durchzuführen.

Bei dieser Variante erfolgte die Herstellung eines Boronsäurepinakolesters über eine Miyaura-Reaktion. Hierzu wurde Thiophen **64** zusammen mit Bispinakoldibor (**66**) unter Zusatz der Base Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid als Katalysator in 1,4-Dioxan für 24 h bei einer Temperatur von 90 °C gerührt.

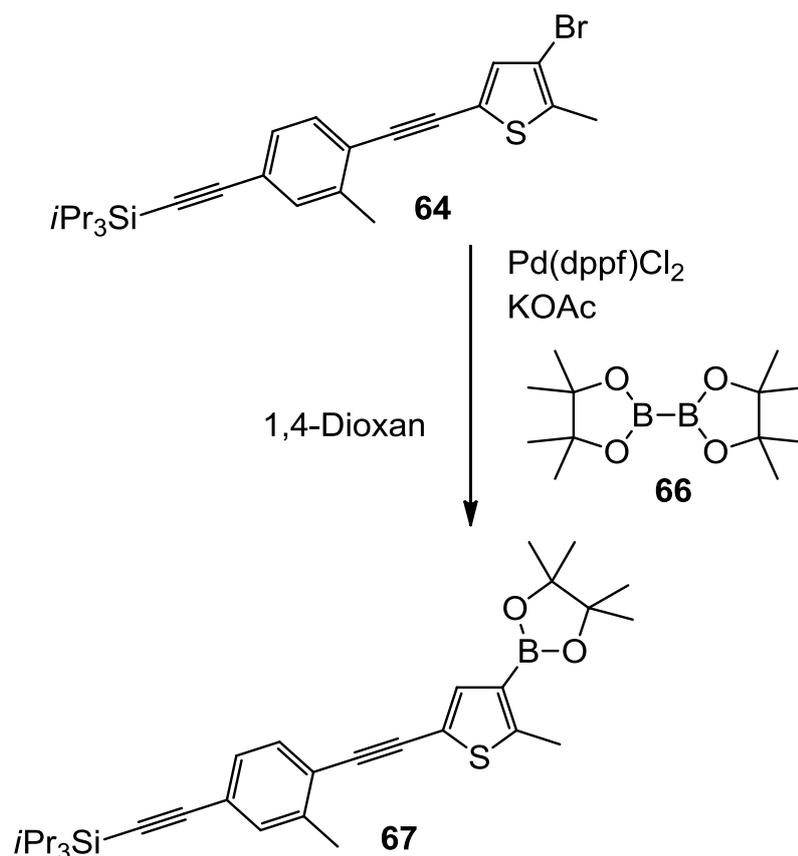


Abb. 73: Miyaura-Reaktion zur Herstellung von Boronsäurepinakolester **67** aus Bromid **64**.

Nach Aufarbeitung des Rohproduktes wurde vor der anschließenden säulenchromatographischen Reinigung ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Dies enthielt Signale, welche auf die erfolgreiche Bildung des Boronsäurepinakolesters **67** hindeuteten. Nach zweimaliger säulenchromatographischer Reinigung zeigte sich jedoch, dass die Verunreinigungen mit jedem Durchlauf zu- statt abnahmen. Dabei stellte sich heraus, dass es insbesondere in Lösung schnell zu Zerfallsreaktionen kam. Dies deutet darauf hin, dass der Pinakolester **67** keine ausreichende Stabilität besitzt.

Aufgrund der erfolglosen Reinigungsversuche wurde der Versuch unternommen, anstelle des isolierten Pinakolesters **67** dessen Rohprodukt für die Suzuki-Kupplung einzusetzen. Zu diesem Zwecke wurde dieses zusammen mit dem Maleimidbaustein **62** unter Zusatz von [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid und Kaliumphosphat in einem Lösungsmittelgemisch von 1,4-Dioxan und Wasser für 2 d bei einer

Temperatur von 85 °C gerührt. Das Diarylethen **68** konnte jedoch nicht erhalten werden, es wurde allerdings ein Teil des Maleimidbausteins **62** zurückgewonnen.

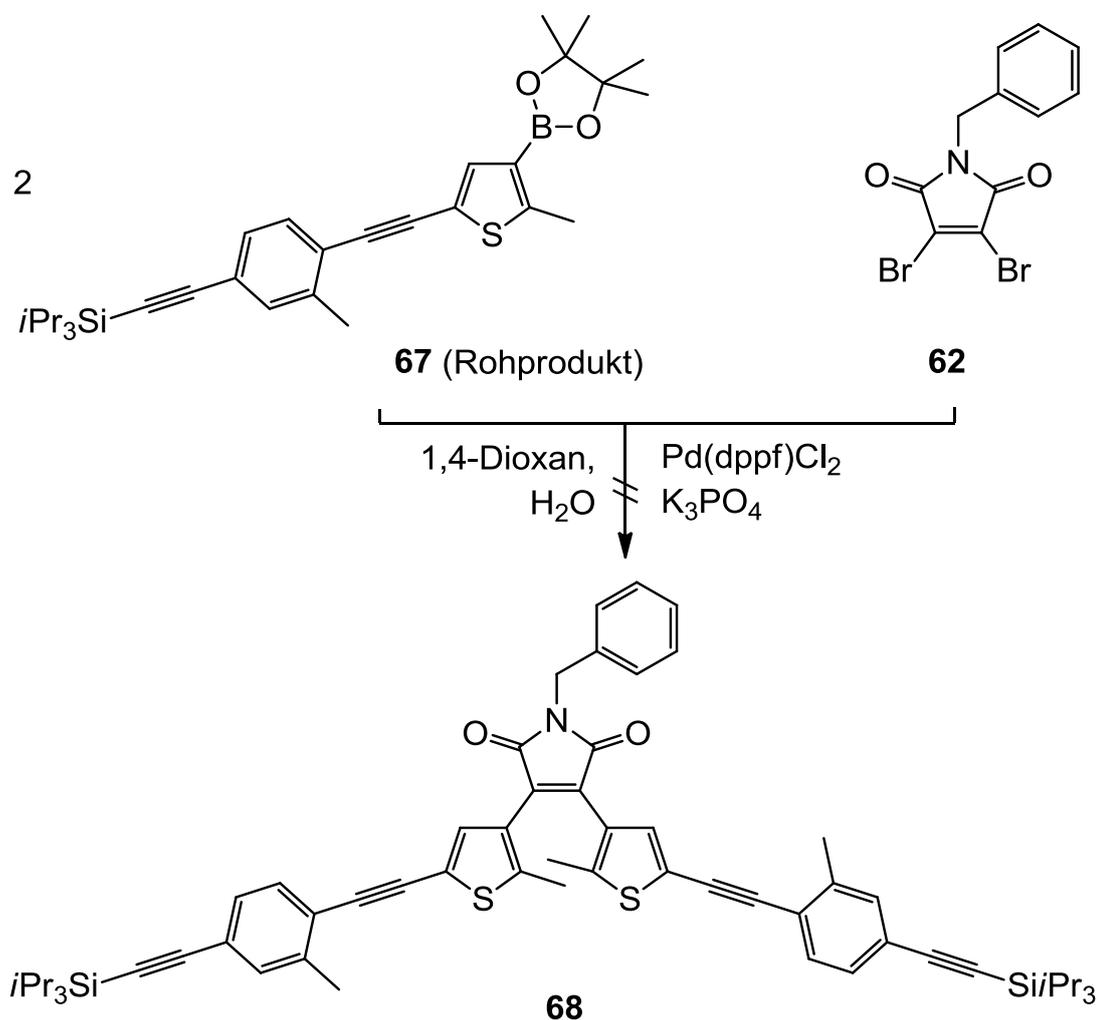


Abb. 74: Versuch, das Diarylethens **68** über eine Suzukikupplung unter Verwendung des Rohproduktes **67** und Maleimid **62** zu synthetisieren.

Da auch diese Variante zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führte, wurden keine weiteren Versuche mit dem durch ein konjugiertes π -System substituierten Thiophen **64** durchgeführt. Stattdessen wurde versucht, das konjugierte π -System erst nach erfolgreicher Suzukikupplung einzuführen (vgl. Abb. 67).

6.1.3 Synthese eines bromsubstituierten Diarylethens auf Maleimidbasis durch nachträgliche Halogenierung

Eine weitere Möglichkeit zu einem Diarylethen auf Maleimidbasis mit einem verlängerten konjugierten π -System an den Thiophenen zu gelangen, bestand in der Herstellung eines Diaryethens, welches in 5-Position unsubstituierte Thiophene enthält (vgl. Kap. 6.1, Abb. 67 linke Seite). Erst eine nachträgliche Halogenierung und anschließende Sonogashirareaktion führen auf diese Weise zum Erhalt des Zielmoleküls.

Die Herstellung des benötigten bromsubstituierten Thiophens verlief ausgehend von Thiophen **13** über drei Schritte. Um den Bromsubstituenten in 5-Position zu entfernen, wurde die höhere Reaktivität der 5-Position im Vergleich zur 3-Position ausgenutzt. Es wurde davon ausgegangen, dass bei der Zugabe von einem Äquivalent *n*-Butyllithium bei entsprechend niedriger Temperatur ein selektiver Austausch von Brom durch Lithium und abschließend durch Wasserstoff in 5-Position erfolgt. Dies konnte auch in vorangegangenen Arbeiten von Alexander Irrgang im Rahmen seiner Bachelorarbeit^[62] bereits bestätigt werden. In dieser Arbeit konnte das in 5-Position reduzierte Thiophen **69** erfolgreich in einer 90 %igen Ausbeute erhalten werden.

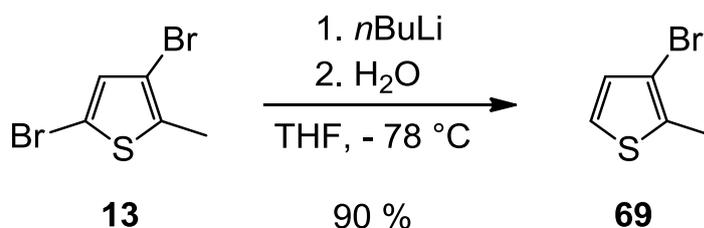


Abb. 75: Selektiver Austausch des Bromatoms in 5-Position an Thiophen **13** durch Wasserstoff über Zugabe von *n*-Butyllithium und nachfolgende Zugabe von Wasser zum Erhalt des monosubstituierten Thiophens **69**.

Die Substitution des Bromatoms von Thiophen **69** durch eine Boronsäure erfolgte nach Lithierung auf literaturbekanntem Wege^[73], wobei die angegebene Zugabereihenfolge eher unüblich erscheint.

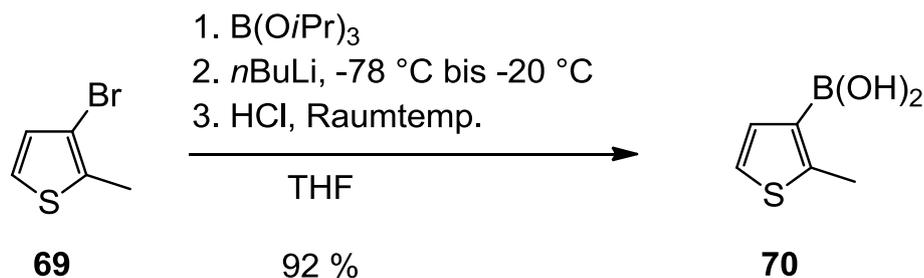


Abb. 76: Herstellung der freien Boronsäure **70** durch Reaktion mit *n*-Butyllithium und Triisopropylborat.

Hervorzuheben ist hierbei jedoch, dass die beschriebene Aufreinigung von Boronsäure **70** durch Umkristallisieren aus Acetonitril in dieser Arbeit zu einer Zersetzung der Boronsäure führte. Dabei wurde jedoch herausgefunden, dass die enthaltenen Verunreinigungen des Rohproduktes durch Waschen mit Acetonitril entfernt werden konnten. Auf diesem Wege wurde die Boronsäure **70** in einer Ausbeute von 92 % erhalten und stand somit für eine anschließende Suzuki-Kupplung zur Verfügung.

Verknüpfung mittels Suzuki-Kupplung

Die Synthesebedingungen für die Suzuki-Kupplung zwischen Boronsäure **70** und Maleimidbaustein **62** wurden in Anlehnung an ein ähnliches literaturbekanntes System^[67] gewählt (vgl. Abb. 77).

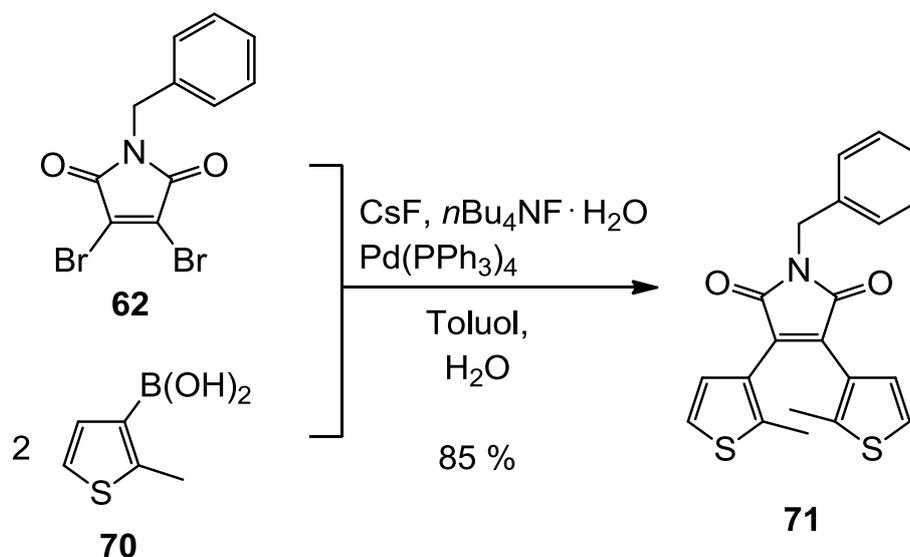


Abb. 77: Suzuki-Kupplung zur Herstellung von Diarylethen **71**.

Die Kupplung verlief unter Zugabe von *n*-Tetrabutylammoniumfluorid-Monohydrat und Cäsiumfluorid als Base erfolgreich in einer 85 %igen Ausbeute in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Wasser. Als Katalysator diente Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0).

Nachträgliche Modifikation der Thiophene durch NBS-Bromierung

Nach der erfolgreichen Synthese von Diarylethen **71** sollte geklärt werden, ob das nachträgliche Einführen einer für eine Kupplung notwendigen Abgangsgruppe und damit eine nachträgliche Verknüpfung mit einem konjugierten π -System möglich ist. Mit Diarylethenen auf Basis von Perfluorocyclopenten sind bereits erfolgreich nachträgliche Substitutionen durch elektrophile NBS-Bromierung durchgeführt worden.^[74] Daher wurde ebenfalls versucht, die Thiophene des auf Maleimid basierten Diarylethens **71** in 5-Position selektiv zu bromieren.

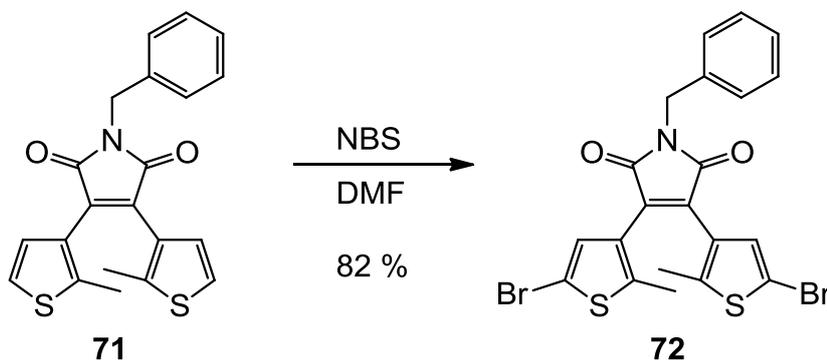


Abb. 78: Elektrophile NBS-Bromierung zur Synthese des beidseitig bromierten Diarylethens **72**.

Das dibromierte Diarylethen **72** konnte nach 4-tägigem Rühren bei Raumtemperatur in einer 82 %igen Ausbeute erhalten werden. Die Umsetzung wurde per DC-Kontrolle überwacht und war erst nach vier Tagen vollständig. Höchstwahrscheinlich können kürzere Reaktionszeiten erreicht werden, wenn das Reaktionsgemisch leicht erwärmt wird, wie es bei Vorschriften analoger Aromaten^[74] beschrieben wird. Somit ist eine nachträgliche NBS-Bromierung nicht nur bei Diarylethenen auf Basis von Perfluorocyclopenten, sondern auch auf Maleimidbasis möglich.

Da sowohl der Aufbau eines Diarylethens ohne Substituenten in 5-Position an den Thiophenen über eine Suzuki-reaktion erfolgreich war als auch eine nachträgliche NBS-Bromierung der Thiophene in 5-Position selektiv und in guten Ausbeuten verläuft, erscheint dieser Syntheseweg geeignet, um bromsubstituierte Diarylethene auf Maleimidbasis herzustellen. Einem nachträglichen Einführen eines erweiterten konjugierten π -Systems steht somit nichts im Wege. Allerdings ist einschränkend anzumerken, dass der Aufbau des zentralen Maleimidbausteins im Fall des Modellsystems **62** mit erheblichen Nebenreaktionen verbunden war. Es ist daher davon auszugehen, dass auch spätestens bei der Bromierung eines Maleimids mit einem angebundenen Hamiltonrezeptor Nebenreaktionen auftreten. Da entsprechend mit hohen Ausbeuteverlusten zu rechnen ist und die Syntheseroute sehr große lineare Sequenzen enthält, wurde zunächst die in Kap. 6.2 vorgestellte Perkin-Kondensation auf ihre Eignung getestet. Diese sieht deutlich längere konvergente Syntheseabschnitte vor und erschien daher zunächst als vielversprechender.

6.2 Synthese bromsubstituierter Diarylethene auf Maleimidbasis mittels Perkinreaktion

Neben der bereits in Kap. 6.1 aufgeführten Suzuki-Kupplung stellt die Perkin-Kondensation eine weitere Methode dar, um Diarylethene auf Maleimidbasis aufzubauen. Es handelt sich hierbei um eine Aldol-ähnliche Reaktion, welche in ihrer klassischen Variante zum Aufbau von α,β -ungesättigten Carbonsäuren aus aromatischen Aldehyden und Säureanhydriden unter Zusatz einer Base verwendet wird. Zum Aufbau cyclischer Maleimidderivate können als analoge Bausteine ein Oxoamid anstelle des aromatischen Aldehyds und anstelle des Anhydrids ein Ester, welcher in α -Position eine CH-acide Methylengruppe trägt, eingesetzt werden (vgl. Abb. 79). Auf diese Weise ist ebenfalls der Aufbau unsymmetrischer Diarylethene auf Maleimidbasis möglich, was in dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt wurde.

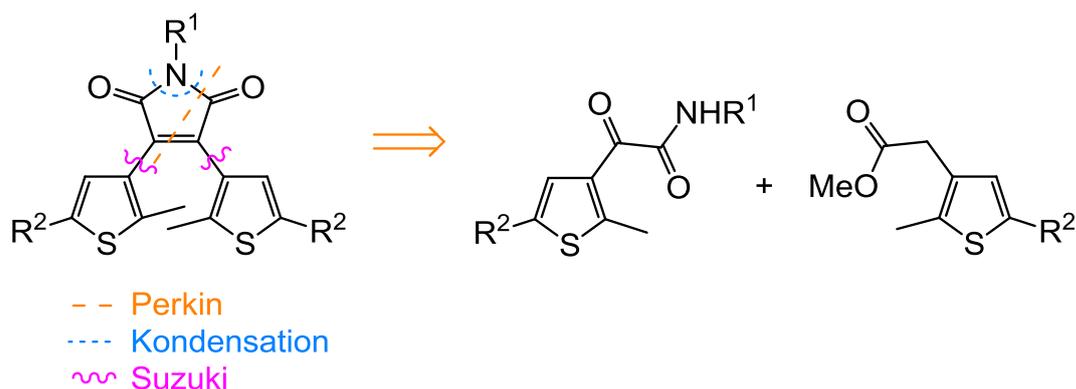


Abb. 79: Mögliche retrosynthetische Schnitte zum Aufbau eines Diarylethens auf Maleimidbasis. Auf der rechten Seite sind die Ausgangsmoleküle für den Aufbau über eine Perkinreaktion dargestellt.

Aus der Literatur^[75] ist bereits ein chlosubstituiertes System **73** (vgl. Abb. 80) bekannt. Da Chlosubstituenten jedoch verhältnismäßig schlechte Abgangsgruppen darstellen, ist eine spätere Verknüpfung über eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung nur bedingt möglich. Daher wurde in Anlehnung an die Syntheseroute von Maleimid **73** ein analoges System mit geeigneteren Abgangsgruppen aufgebaut.

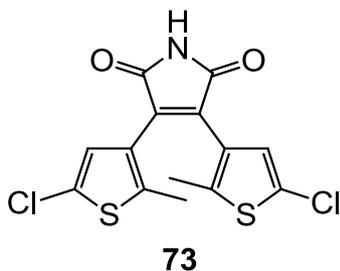


Abb. 80: Literaturbekanntes^[75] Maleimid **73**, welches über eine finale Perkinreaktion erhalten wurde.

6.2.1 Synthese eines bromsubstituierten Maleimids ohne Hamiltonrezeptor

Der Aufbau des gewünschten, zu Molekül **73** analogen, bromsubstituierten Diarylethens sah zwei konvergente Synthesestränge vor, über die Oxoamid **76** und Ester **77** gebildet werden sollten (vgl. Abb. 79).

Herstellung des Oxoamids

Das Oxoamid **76** wurde über zwei Stufen aus Bromthiophen **28** hergestellt. Der erste Schritt bestand aus einer Friedel-Crafts-Acylierung mit Säurechlorid **74** und Aluminiumchlorid als Lewis-Säure, in welcher das Methyloxoacetat **75** in einer 68 %igen Ausbeute erhalten werden konnte.

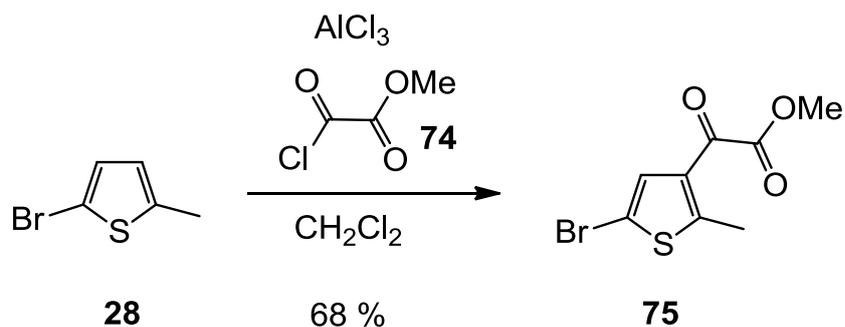


Abb. 81: Friedel-Crafts-Acylierung zum Erhalt von Methyloxoacetat **75**.

Die anschließende Überführung ins Oxoamid **76** wurde durch vorsichtige Zugabe von wässriger Ammoniaklösung bei 0 °C und nachfolgendes Rühren bei Raumtemperatur für 20 h erreicht, wobei das Produkt **76** in einer 80 %igen Ausbeute erhalten wurde.

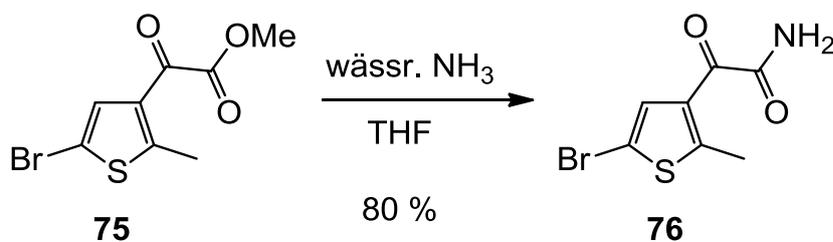


Abb. 82: Überführung von Methyloxoacetat **75** ins Amid **76** durch Zugabe von wässriger Ammoniaklösung.

Herstellung des Esters

Der Baustein **77** mit CH-acider Methylengruppe in α -Position zur Estergruppe konnte in einer oxidativen Umlagerung^[76] aus Keton **30** in einer 83 %igen Ausbeute erhalten werden (vgl. Abb. 83). Der genaue Ablauf der Reaktion ist bisher allerdings noch nicht geklärt.

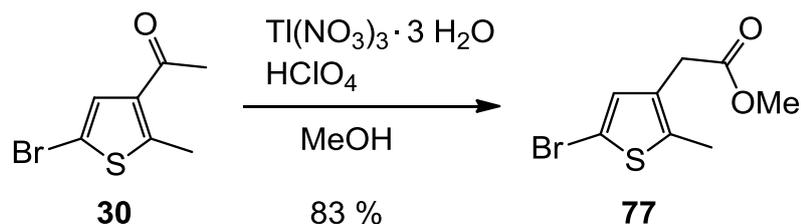


Abb. 83: Oxidative Umlagerung von Keton **30** zu Ester **77**.

Wichtig ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass der isolierte Ester **77** nur eine geringe Stabilität besaß. Innerhalb weniger Tage kam es zu einer Spaltung des Esters zur Carbonsäure und unter längerer Lagerung zu weiteren Zersetzungsprodukten. Daher musste Ester **77** zügig weiter umgesetzt werden.

Verknüpfung der beiden Bausteine

Die Verknüpfung des Oxoamids **76** mit dem Ester **77** erfolgte über eine Perkinreaktion unter Ringschluss zum Erhalt des Maleimidsystems. Die für die Reaktion erforderliche Base stellte Kalium-*tert*-butanolat dar (vgl. Abb. 84).

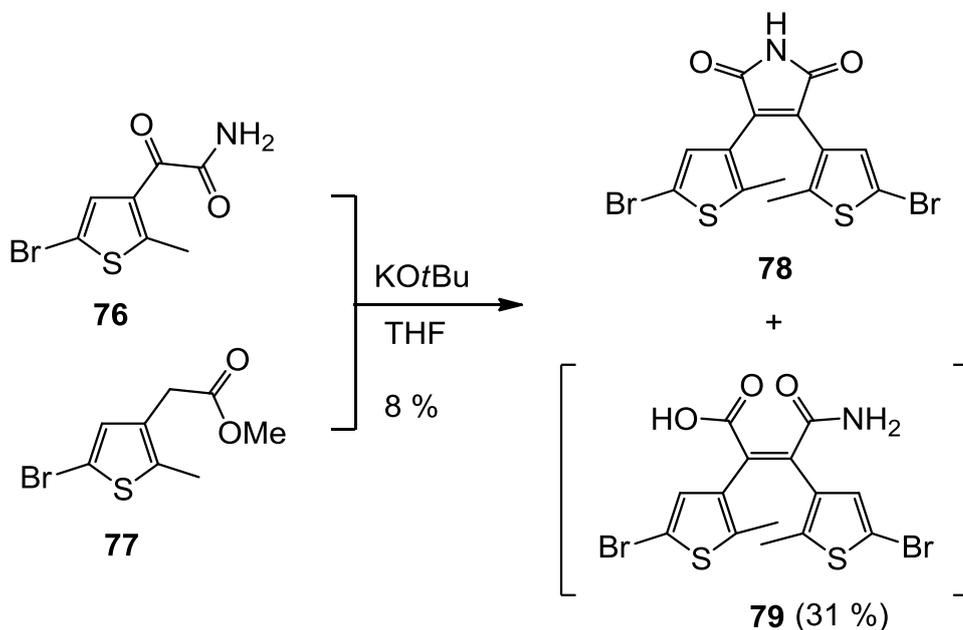


Abb. 84: Perkinreaktion zum Maleimid **78** unter Bildung eines weiteren Produktes **79**.

Trotz vorheriger Trocknung der Ausgangssubstanzen **76** und **77** und Einsatz von wasserfreiem Tetrahydrofuran konnte das gewünschte Produkt **78** nur in einer 8 %igen Ausbeute erhalten werden. Es konnte jedoch in einer 31 %igen

Ausbeute ein weiteres Produkt isoliert werden (vgl. Abb. 84), dessen Bildung durch Hydrolyse von Maleimid **78** erklärt werden kann. Das dafür notwendige Äquivalent Wasser wird im Verlauf der Reaktion bei der Bildung der Ethenbrücke gebildet, was in dem in Abb. 85 aufgeführten Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus deutlich wird.

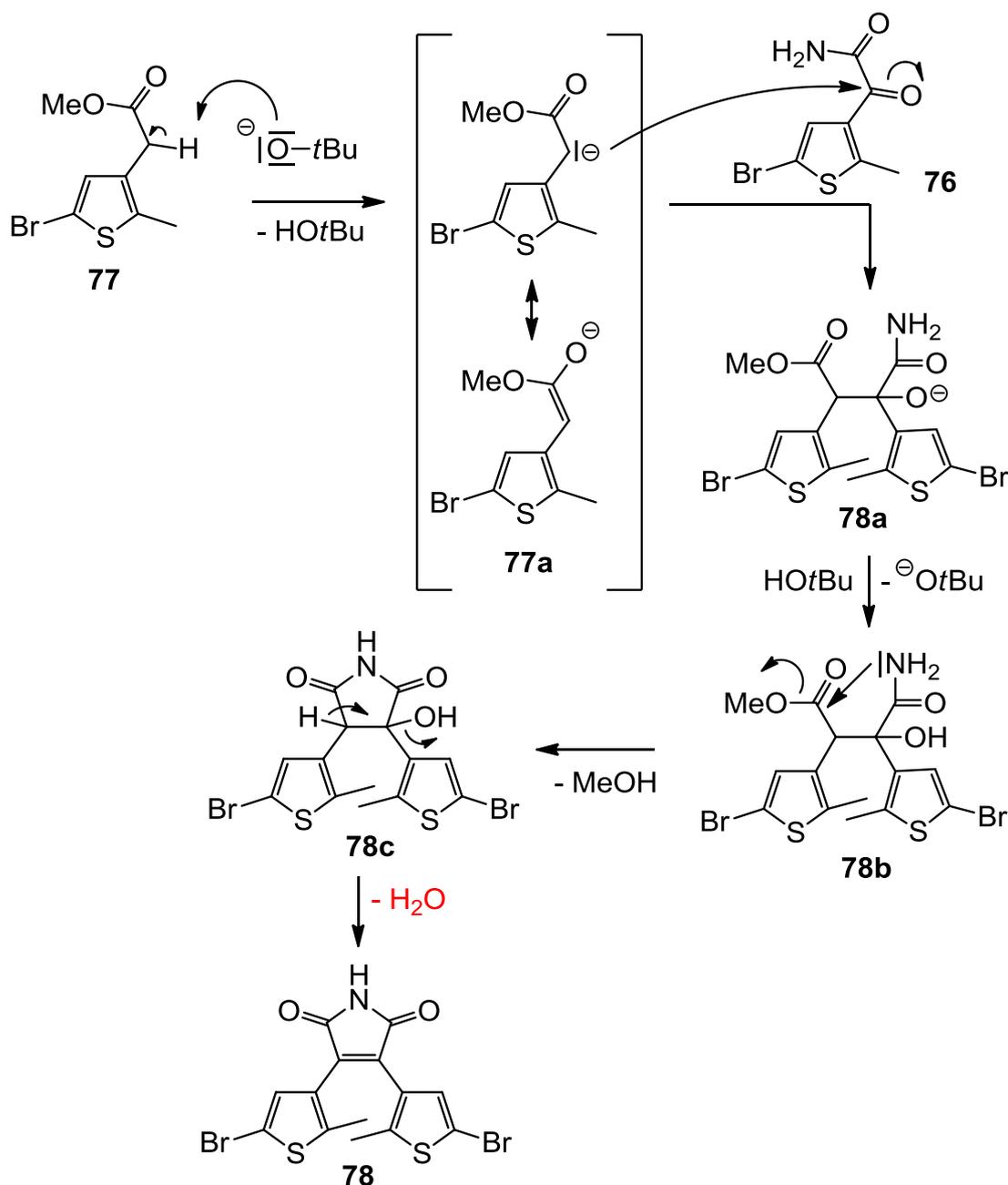


Abb. 85: Vorschlag für einen Reaktionsmechanismus zur Bildung von Maleimid **78** aus Ester **77** und Oxoamid **76** unter Eliminierung von einem Äquivalent Wasser.

Durch das gebildete Wasser sind verschiedene Reaktionswege zum Erzeugen von Produkt **79** denkbar. Da die Lösung durch das Vorhandensein der Base Kalium-*tert*-butanolat basisch ist, ist ein Angriff von Hydroxidionen auf verschiedenen Stufen des Reaktionsweges möglich. In Abb. 86 sind zwei Möglichkeiten zur Bildung des deprotonierten Produktes **79** aufgezeigt. Durch die spätere saure Aufarbeitung liegt das Produkt **79** schließlich in protonierter Form vor.

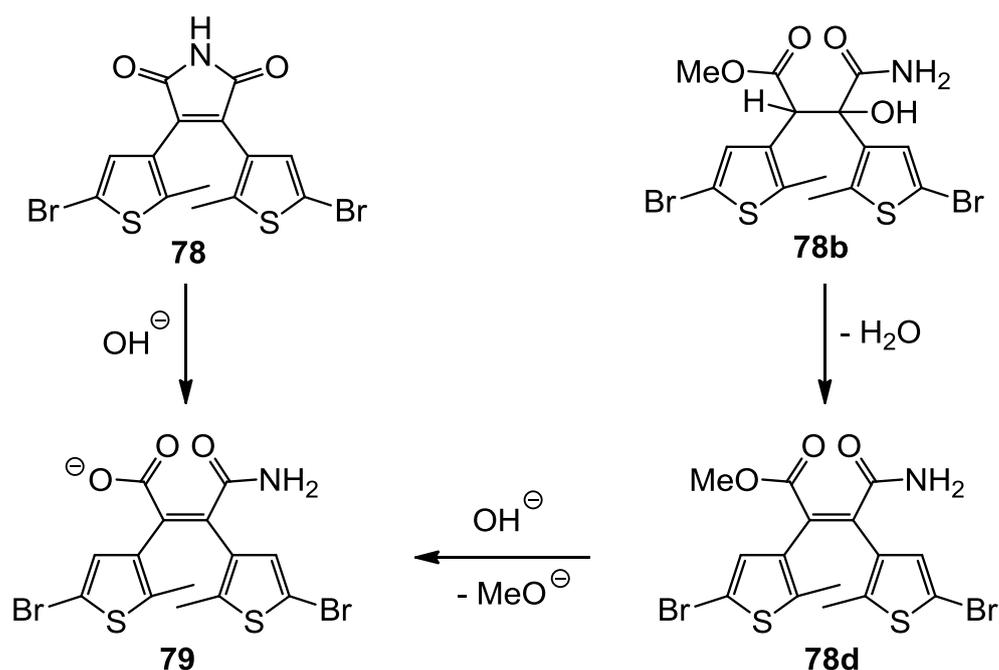


Abb. 86: Mögliche Reaktionsverläufe zur Bildung des erwarteten Produktes **79**.

Das isolierte Produkt **79** konnte in einer nachfolgenden Reaktion unter Entzug des aufgenommenen Wasser durch Essigsäureanhydrid in das gewünschte Maleimid **78** überführt werden. Dies gelang in einer sehr guten Ausbeute von 98 %.

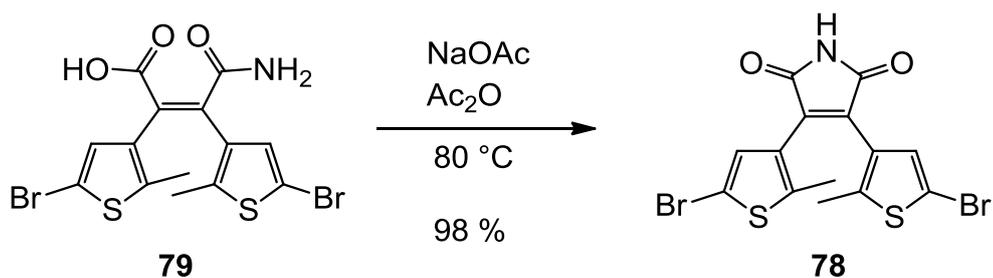


Abb. 87: Überführung von Molekül **79** ins gewünschte Maleimid **78** unter Ringschluss durch Entzug von Wasser.

Anschließend sollte das Imid **78** unter Substitution des freien Protons des Imids mit einem Hamiltonrezeptor verbunden werden.

6.2.2 Synthese eines Hamiltonrezeptor-substituierten Maleimids mit flexibler Anbindung

Die Anbindung eines Diarylethens an einen Hamiltonrezeptor kann grundsätzlich über eine starre oder eine flexible Anbindung erfolgen. Im Fall einer starren Anbindung liegt der Hamiltonrezeptor fixiert vor, während im Fall einer flexiblen Anbindung die genaue Position zum Diarylethen deutlich variabler ist, da um mehr als eine Einfachbindung freie Drehbarkeit möglich ist (vgl. Abb. 88).

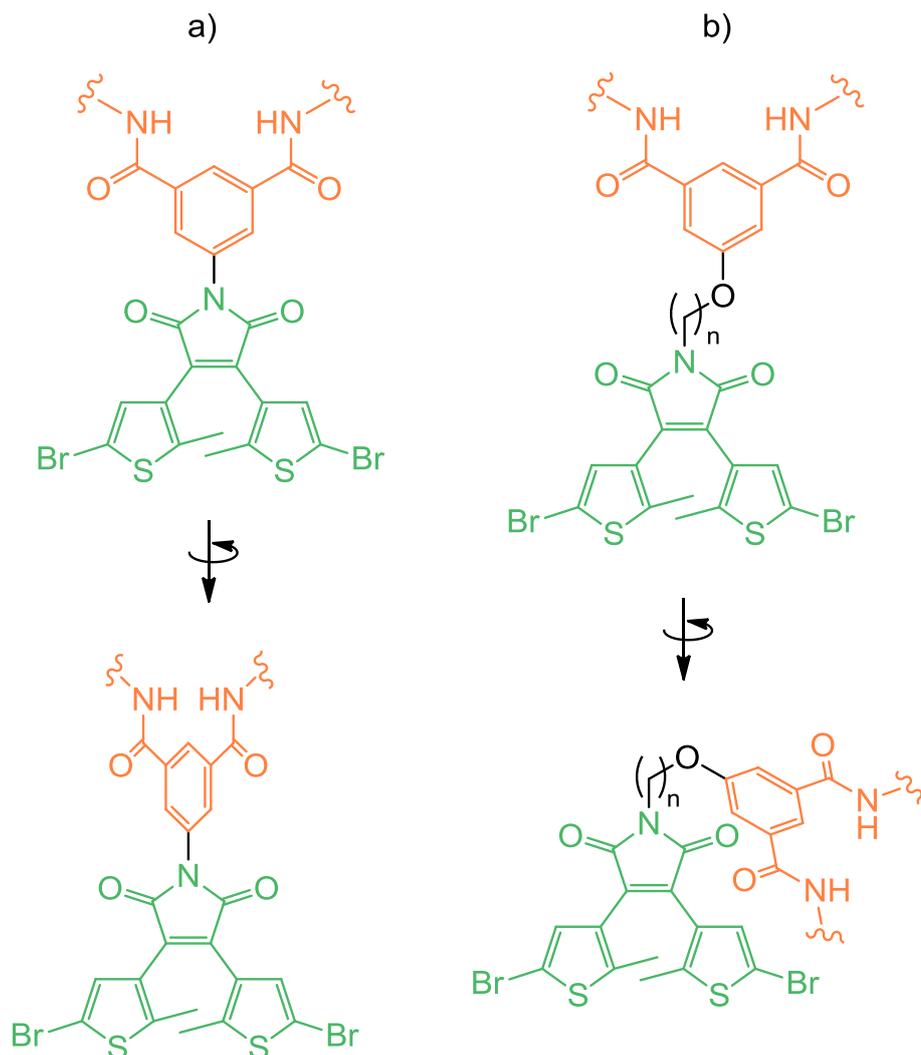


Abb. 88: Diarylethen auf Maleimidbasis (grün) mit einer a) starren und einer b) flexiblen Anbindung an einen Hamiltonrezeptor (orange). Die Seitenketten des Hamiltonrezeptors sind nur durch geschwungene Linien angedeutet. In Abb. 49 sind diese vollständig dargestellt.

In diesem Kapitel soll zunächst die Verknüpfung über eine flexiblere Anbindung vorgestellt werden, auf die starre Anbindung wird in Kap. 6.3 näher eingegangen.

Um eine flexible Anbindung zu erreichen, kann das bereits hergestellte Diarylethen **78** auf Maleimidbasis mit einem Hamiltonrezeptor mit Butylenrest über eine nukleophile Substitution verknüpft werden. Hierfür ist das Vorhandensein einer geeigneten Abgangsgruppe am Butylenrest des Hamiltonrezeptors notwendig. Diese Voraussetzung wurde von dem bereits zur Verfügung stehenden bromsubstituierten Hamiltonrezeptor **50** erfüllt. Da der Bromsubstituent über vier Methylengruppen mit der Hamiltonrezeptoreinheit

verbunden ist, zwischen denen freie Drehbarkeit herrscht, führt dies nach erfolgreicher Substitution zu einer flexiblen Anbindung an das Diarylethen **78**.

Da der Hamiltonrezeptor **50** jedoch noch Verunreinigungen enthielt, sollte er vor der weiteren Verknüpfung erst in einem Zwischenschritt in einer Finkelsteinreaktion ins Iodid umgesetzt und durch eine geeignete Reinigungsmethode von den möglicherweise störenden Verunreinigungen befreit werden. Durch die mit diesem Schritt einhergehende Verbesserung der Abgangsgruppe wurde außerdem eine vergleichsweise höhere Ausbeute bei einer späteren Verknüpfung mit Imid **78** erwartet.

Finkelsteinreaktion

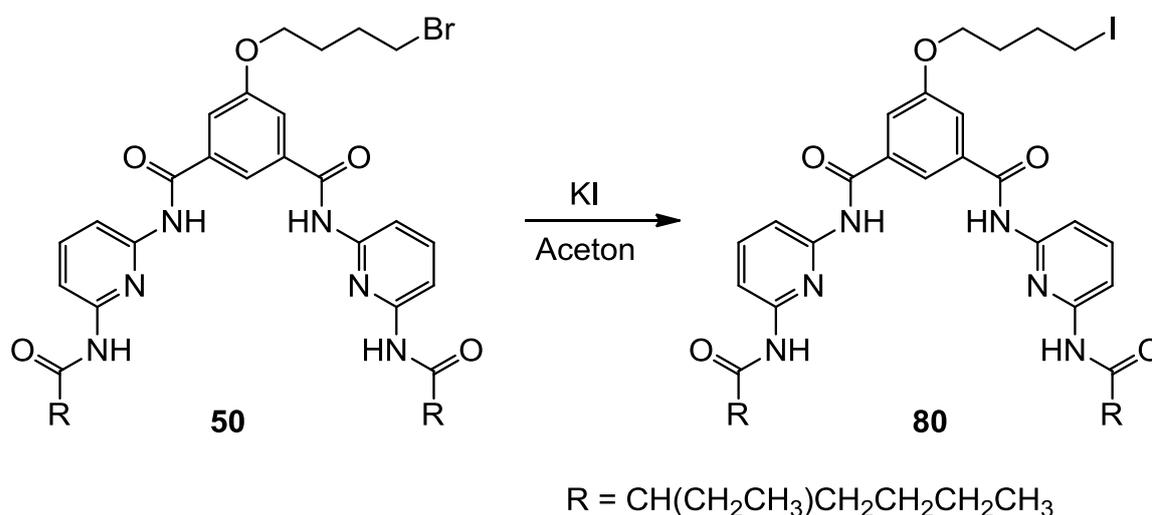


Abb. 89: Finkelsteinreaktion zur Verbesserung der Abgangsgruppe und um vorhandene Verunreinigungen des Rohproduktes **50** säulenchromatographisch abtrennen zu können.

Die Umsetzung von Bromid **50** ins Iodid **80** verlief erfolgreich. Die enthaltenen Verunreinigungen aus der Synthese von Hamiltonrezeptor **50** konnten säulenchromatographisch abgetrennt und das Iodid **80** rein erhalten werden.

Verknüpfung von Hamiltonrezeptor und Maleimid

Die Verknüpfung des iodsubstituierten Hamiltonrezeptors **80** mit dem Imid **78** sollte über eine Substitution des Iodatoms erfolgen.

6.3 Synthese bromsubstituierter Diarylethene auf Maleimidbasis durch Kondensation eines Maleinsäureanhydrids mit einem Amin

Eine weitere Variante zum Aufbau eines Diarylethens auf Maleimidbasis stellt neben der Suzuki- und der Perkinreaktion die einfache Kondensation eines Maleinsäureanhydridbausteins mit einem Amin dar (vgl. Abb. 91).

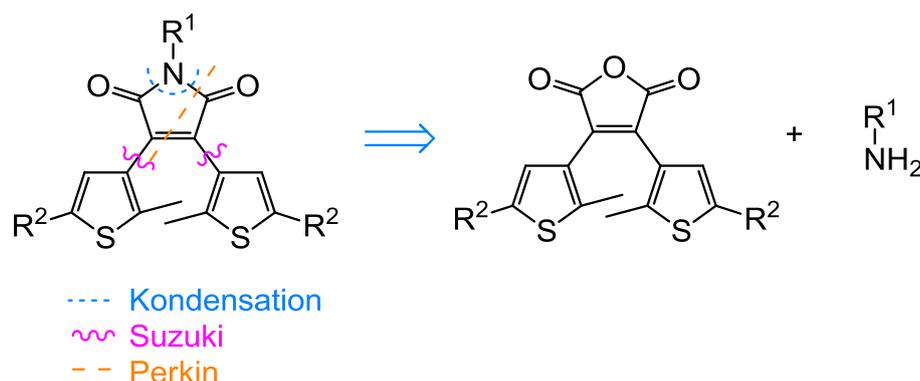


Abb. 91: Mögliche retrosynthetische Schnitte zum Aufbau eines Diarylethens auf Maleimidbasis. Auf der rechten Seite sind ein Maleinsäureanhydrid und ein Amin als Ausgangssubstanzen für eine Kondensation gezeigt.

Ein möglicher Maleinsäureanhydridbaustein ist das bereits literaturbekannte^[75] chlosubstituierte Diarylethen **82**. Aufgrund der mäßigen Qualität der Abgangsgruppen wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift für das chlosubstituierte System **82** ein bromsubstituiertes analoges System aufgebaut.

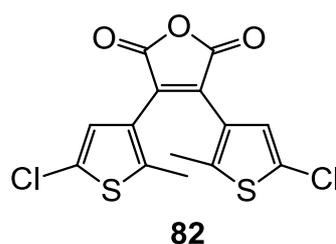


Abb. 92: Literaturbekanntes^[75] chlosubstituiertes Diarylethen **82** auf Basis von Maleinsäureanhydrid.

6.3.1 Synthese des Maleinsäureanhydrid-Vorläufers

Die retrosynthetische Zerlegung eines Maleinsäureanhydrids kann in Analogie zu der bereits in Kap. 6.2 vorgestellten Zerlegung erfolgen, wobei anstelle des

Oxoamids das Kaliumsalz eines Oxoacetats und anstelle eines Esters eine Carbonsäure verwendet wird (vgl. Abb. 93).

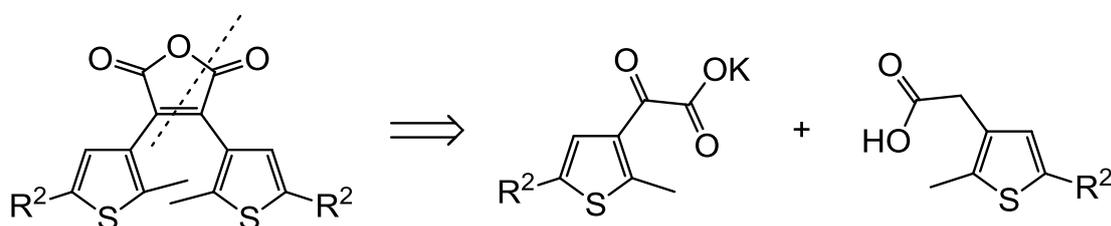


Abb. 93: Retrosynthetische Zerlegung eines Diarylethens auf Basis von Maleinsäureanhydrid in das Kaliumsalz eines Oxoacetats und eine Carbonsäure.

Da auch über diese Syntheseroute ein System erzeugt werden sollte, welches für eine spätere palladiumkatalysierte Kreuzkupplung geeignete Abgangsgruppen an den Thiophenen enthält, wurde auf die bereits zur Verfügung stehenden bromsubstituierte Bausteine **77** und **75** zurückgegriffen. Diese sollten durch entsprechende Reaktionen in die für den Aufbau eines Maleinsäureanhydrids notwendigen Bausteine (vgl. Abb. 93) überführt werden.

Um die Carbonsäure **83** zu erhalten, wurde der ohnehin schon labile Ester **77** mit Hilfe von Natriumhydroxid in Ethanol gespalten. Die Reaktion verlief in einer guten Ausbeute von 83 %. Auch hier war eine zügige weitere Umsetzung notwendig aufgrund des nach wenigen Tagen einsetzenden Zerfalls.

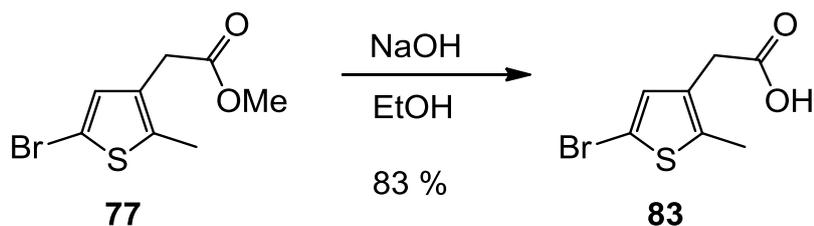


Abb. 94: Spaltung des Esters **77** zum Erhalt der Carbonsäure **83**.

Zur Spaltung der Estergruppe im Methyloxoacetat **75** wurde dieses mit Kaliumhydroxid in Ethanol versetzt. Um das Kaliumsalz **84** zu erhalten, wurde auf eine Aufarbeitung mit Wasser verzichtet und nach Einengen des Lösungsmittels das Kaliumsalz **84** abfiltriert.

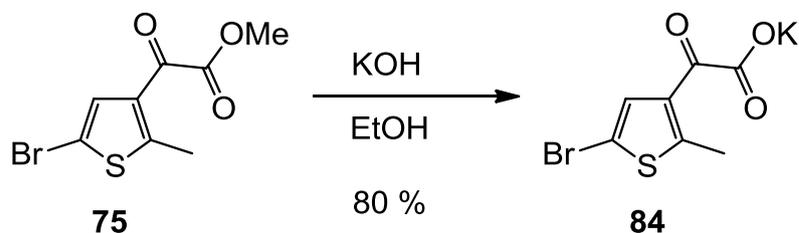


Abb. 95: Spaltung des Oxoesters **75** durch Reaktion mit Kaliumhydroxid in Ethanol.

Die anschließende Verknüpfung von Acetat **84** mit Carbonsäure **83** zum Maleinsäureanhydrid **85** gelang durch vierstündiges Erhitzen auf 110 °C in Essigsäureanhydrid. Das kondensierte Produkt **85** wurde in einer 32 %igen Ausbeute erhalten.

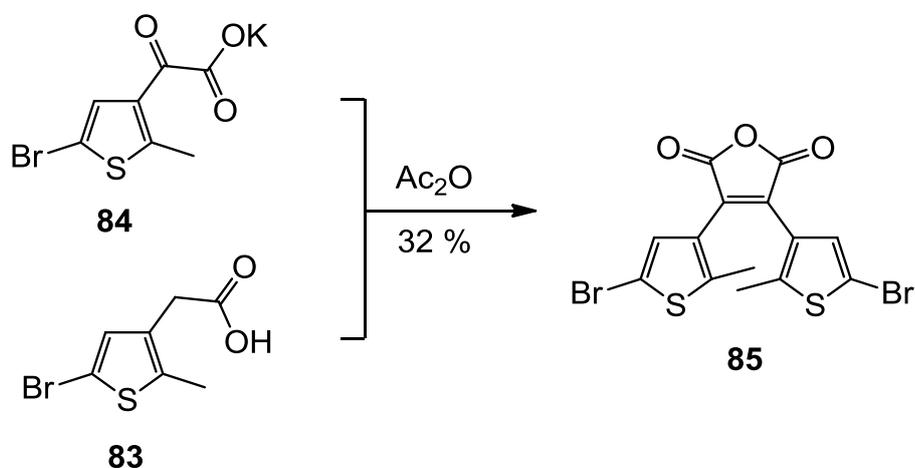


Abb. 96: Verknüpfung von Acetat **84** und Carbonsäure **83** zum Maleinsäureanhydrid **85**.

Das erhaltene Diarylethen **85** auf Basis von Maleinsäureanhydrid stand nun für eine Kondensation mit einem Amin zur Verfügung.

6.3.2 Kondensation zum Hamiltonrezeptor-substituierten Maleimid mit starrer Anbindung

Als Verknüpfungsbaustein für Maleinsäureanhydrid **85** diene auch hier der Hamiltonrezeptor, da dieser die Möglichkeit bietet, reversibel an entsprechende Gegenstücke anzubinden, wodurch zum Beispiel Oberflächen reversibel funktionalisiert werden können.

Herstellung eines Hamiltonrezeptors mit Aminogruppe

In früheren Arbeiten^[53] wurde bereits ein Hamiltonrezeptor mit Aminofunktion **87** synthetisiert. Dieser wurde in dieser Arbeit auf gleichem Wege durch Reduktion des bereits zur Verfügung stehenden Nitrohamiltonrezeptors **86** mit Wasserstoff in einer 98 %igen Ausbeute hergestellt.

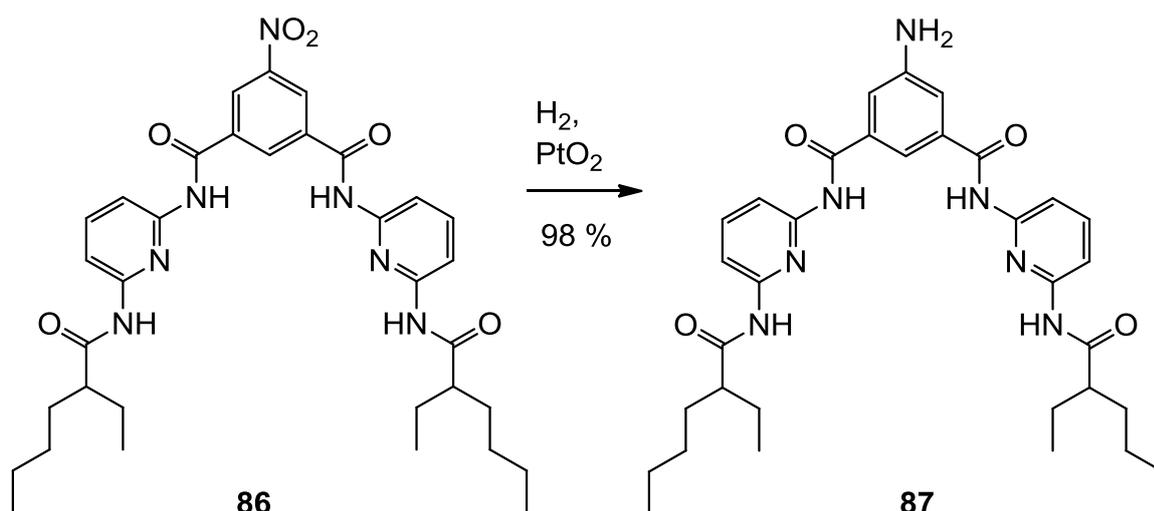


Abb. 97: Reduktion der Nitrogruppe von Hamiltonrezeptor **86**.

Das Anilin **87** stand nun für eine Kondensation mit dem Maleinsäureanhydrid **85** zur Verfügung.

Kondensation zum Maleimid

Die Reaktionsbedingungen für die Kondensation wurden analog zu einer Vorschrift^[77] gewählt, in welcher ebenfalls ein Diarylethen auf Basis von Maleinsäureanhydrid mit einem Anilin zum Maleimid umgesetzt wurde.

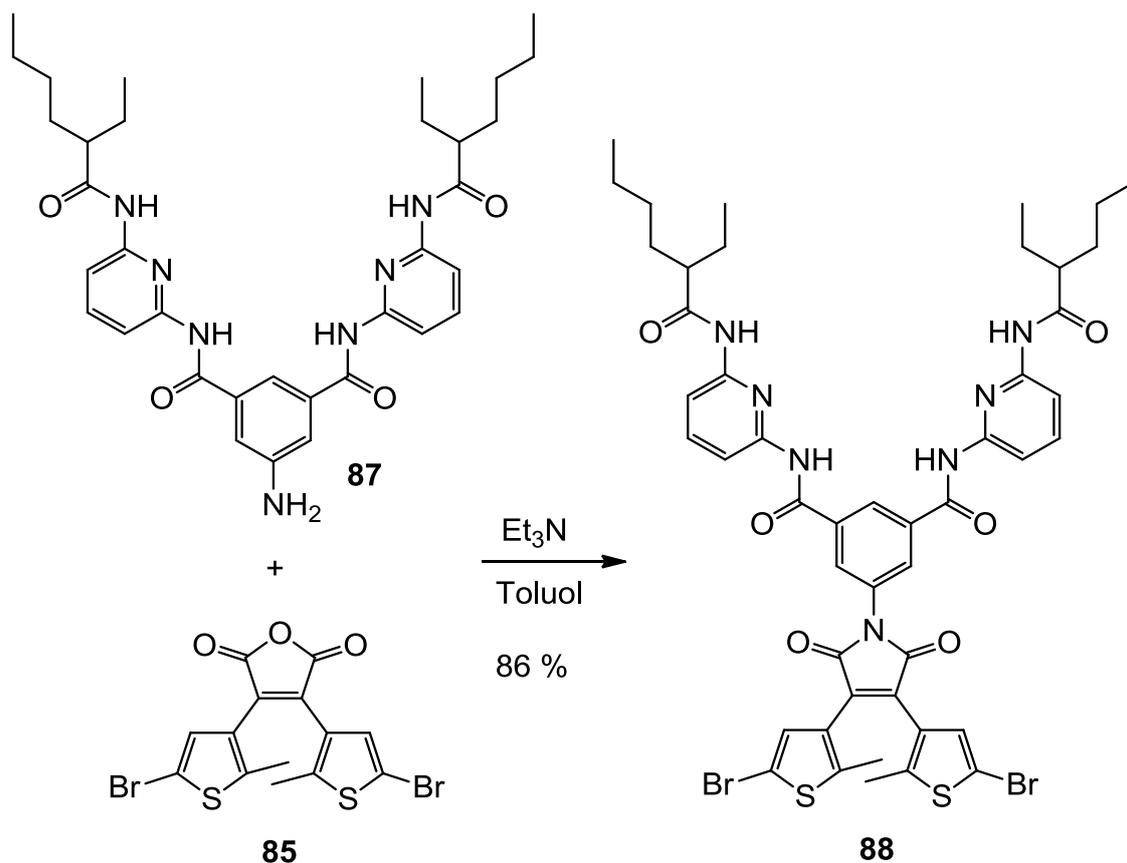


Abb. 98: Kondensation von Maleinsäureanhydrid **85** und Anilin **87** zum Maleimid **88**.

Das durch den Hamiltonrezeptor **87** funktionalisierte Maleimid **88** konnte in einer 88 %igen Ausbeute erfolgreich erhalten werden.

Somit stand nun ein Maleimidsystem mit flexibler (vgl. Kap. 6.2.2 Diarylethenen **81**) und eins mit starrer Anbindung an einen Hamiltonrezeptor (Diarylethenen **88**) zur Verfügung. Diese konnten nun im Hinblick auf ihr Schaltverhalten sowie ihre Tendenz, entsprechende Gastmoleküle zu binden, untersucht werden.

6.4 Untersuchungen der bromsubstituierten Diarylethene auf Maleimidbasis

Die über unterschiedliche Synthesemethoden hergestellten bromsubstituierten Diarylethene **81** und **88** mit angebindenem Hamiltonrezeptor verfügen neben ihrer photoschaltbaren Einheit durch den Hamiltonrezeptor auch über eine Verknüpfungsdomäne, mit der reversibel an entsprechende komplementäre

Systeme gebunden werden kann. Die Moleküle **81** und **88** unterscheiden sich dabei in der Art der Verknüpfung zwischen Diarylethen und Hamiltonrezeptor: Im Fall von System **81** sind diese über eine Butylkette miteinander verbunden (flexible Anbindung), während Diarylethen und Hamiltonrezeptor im Fall von System **88** direkt ohne einen Abstandshalter miteinander verbunden sind (starre Anbindung). Im Folgenden sollte untersucht werden, ob beide Systeme als Photoschalter sowie als Bindedomänen für entsprechende Gastmoleküle geeignet sind und ob die unterschiedliche Anbindung zu abweichenden Ergebnissen führt.

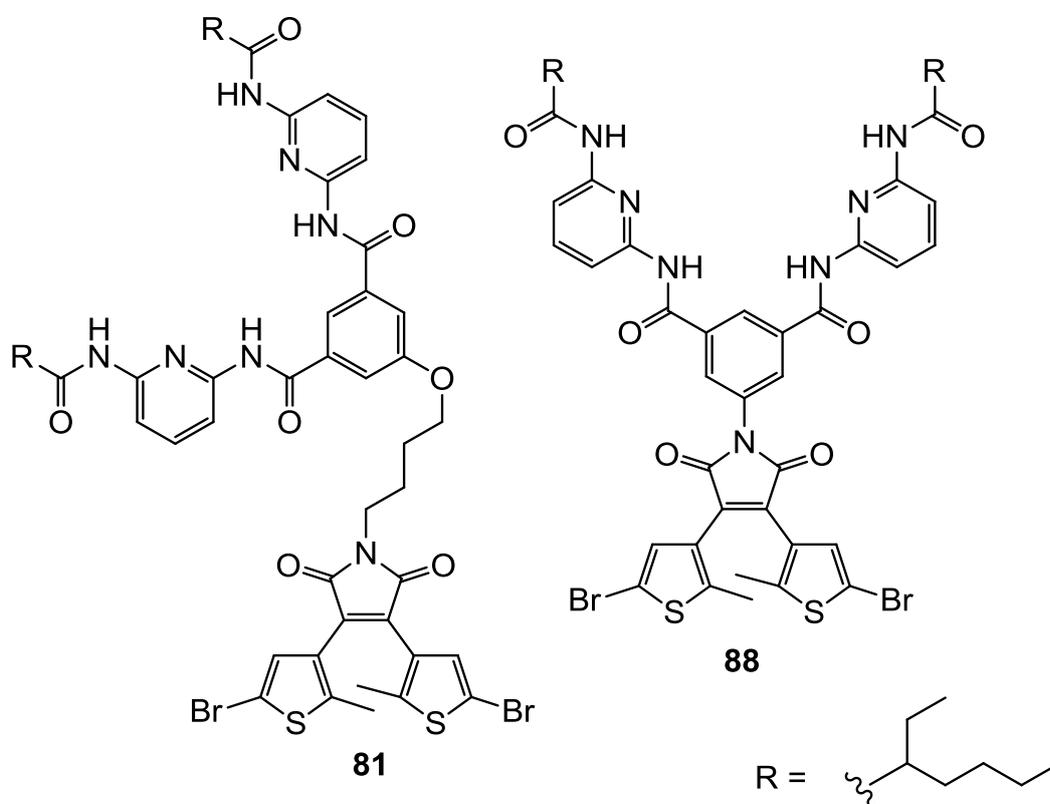


Abb. 99: Diarylethene **81** und **88**, deren Eignung als Photoschalter überprüft werden sollte. Diese sollten außerdem im Hinblick auf ihre Fähigkeit, Gastmoleküle zu binden, untersucht werden.

6.4.1 Ergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchungen im Hinblick auf das Schaltverhalten der Photoschalter **81** und **88**

Die UV-spektroskopischen Untersuchungen der beiden Photoschalter **81** und **88** wurde bei einer Temperatur von 25 °C im Lösungsmittel Dichlormethan und ohne

Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt. In Abb. 100 sind Ausschnitte übereinandergelegter UV-Spektren sowie die durchlaufenen Zyklen von Diarylethen **81** mit flexibler Anbindung an den Hamiltonrezeptor dargestellt.

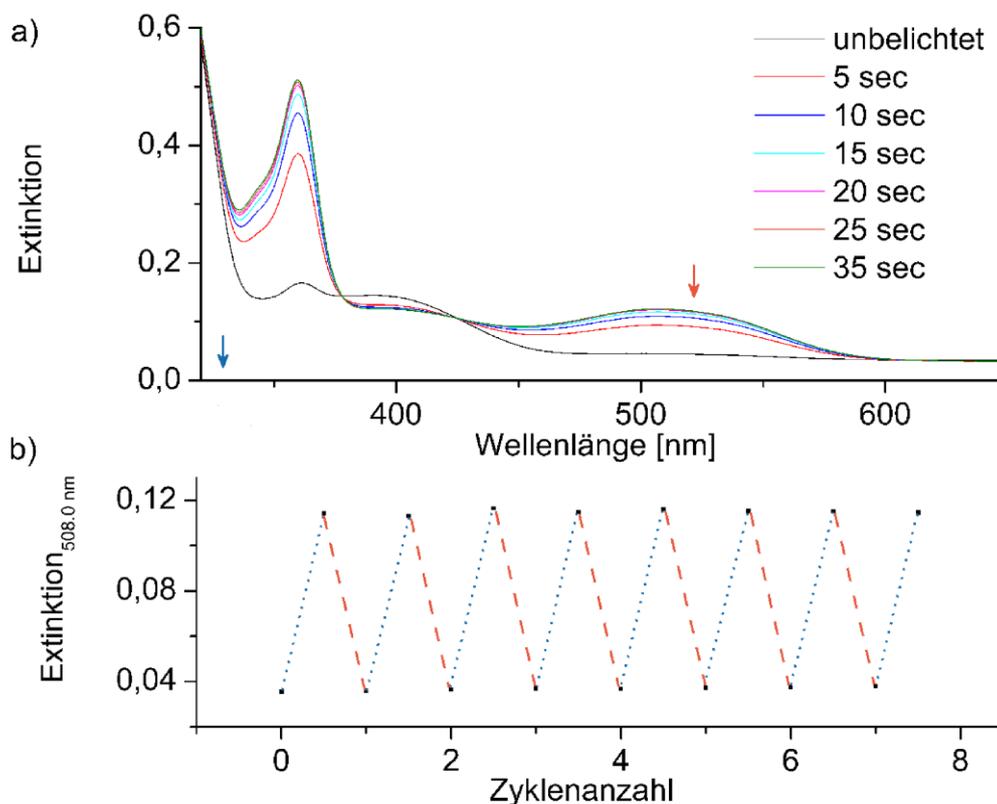


Abb. 100: a) Ausschnitte übereinander gelegter UV-Spektren von Diarylethen **81** unter Belichtung bis zum photostationären Gleichgewicht mit Licht der Wellenlänge 311 nm (blauer Pfeil); der orange gefärbte Pfeil deutet an, dass für die Cycloreversion mit einer Wellenlänge von 520 nm angeregt wurde. b) Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **81** bei alternierender Belichtung bei einer Detektionswellenlänge von 508 nm. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 20 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 520 nm (- - -, 5 min).

Anhand der isosbestischen Punkte bei 372 nm und 423 nm (vgl. Abb. 100a) wird deutlich, dass es zu keinen nennenswerten Nebenreaktionen bis zum Erreichen des photostationären Gleichgewichts kommt. Dies wird außerdem durch das stabile Durchlaufen von acht Zyklen untermauert, in denen abwechselnd mit Licht der Wellenlänge 311 nm und 520 nm bestrahlt wurde (vgl. Abb. 100b).

Analoge Messungen wurden mit Diarylethen **88** durchgeführt. Auch hier sind beim Übereinanderlegen der UV-Spektren bei unterschiedlichen Belichtungszeiten isosbestische Punkte bei 390 nm und 437 nm zu erkennen

(vgl. Abb. 101a). Es zeigte sich, dass Diarylethen **88** genauso wie Diarylethen **81** dazu in der Lage war, acht Zyklen mit nur geringen Extinktionsänderungen bei einer Detektionswellenlänge von 525 nm zu durchlaufen (vgl. Abb. 101b).

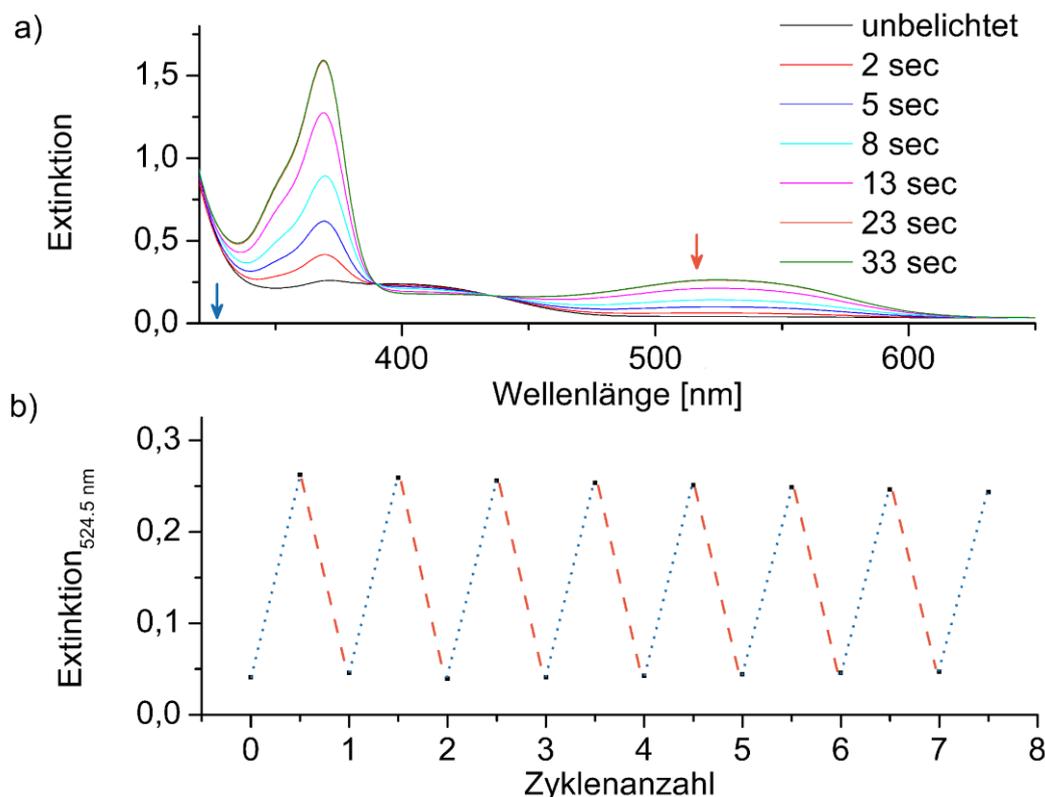


Abb. 101: a) Ausschnitte übereinander gelegter UV-Spektren von Diarylethen **88** unter Belichtung bis zum photostationären Gleichgewicht mit Licht der Wellenlänge 311 nm (blauer Pfeil); der orange gefärbte Pfeil deutet an, dass für die Cycloreversion mit einer Wellenlänge von 520 nm angeregt wurde. b) Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **88** bei alternierender Belichtung bei einer Detektionswellenlänge von 525 nm. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 40 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 520 nm (- - -, 5 min).

Die positiven Ergebnisse der UV-Messungen beider Verbindungen sprechen dafür, dass auf Basis der Maleimidderivate weitergearbeitet werden kann. Bevor jedoch die konjugierten π -Systeme eingeführt werden, sollte vorab geklärt werden, ob eine supramolekulare Erkennung durch die angebundenen Hamiltonrezeptoren an entsprechende komplementäre Systeme auch mit der Verknüpfung mit dem Photoschalter möglich ist.

6.4.2 Untersuchung der Wirt-Gast-Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration

Um die Assoziationsfähigkeit bzw. die Stärke der Komplexbildung zwischen einem Wirts- und einem Gastmolekül bestimmen zu können, kann neben der Isothermen Titrationskalorimetrie, der Diffusions-NMR-Spektroskopie und der UV/Vis-Spektroskopie die $^1\text{H-NMR}$ -Titration^[78] als mögliche Methode herangezogen werden. Dabei sind unterschiedliche Zugabemethoden möglich:

Zum einen kann zu einer Probe mit einer bekannten Wirtkonzentration portionsweise das Gastmolekül ungelöst gegeben werden. Eine weitere Methode besteht darin, Stammlösungen sowohl vom Wirt- als auch vom Gastmolekül herzustellen und Proben unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse zwischen Gast und Wirt zu vermessen. Dies bedeutet, dass sich die Konzentration des Wirtes verändert, während sie bei der ersten Methode konstant bleibt. Dies kann jedoch verhindert werden, indem der gelöste Wirt ähnlich wie bei der ersten Methode vorgelegt und eine Stammlösung des Gastes, welche außerdem die gleiche Konzentration an Wirt enthält wie die Wirtlösung, schrittweise zugeben wird. Dies stellt die dritte mögliche Methode dar. Alternativ kann auch eine hochkonzentrierte Gastlösung zugegeben werden, so dass es zu nahezu keiner Konzentrationsänderung des Wirts kommt. Dies setzt jedoch eine hohe Löslichkeit des Gastes voraus, was in diesem Fall nicht gegeben war.

In dieser Arbeit fiel die Entscheidung aus den folgenden Gründen zu Gunsten der drittgenannten Methode aus: Der Nachteil der ersten Methode besteht in der schwierigen Dosierbarkeit, sodass der interessante Bereich bei der NMR-Titration schnell durch Zugabe einer zu großen Menge an Gast verpasst werden kann. Die zweite Methode erscheint zwar am wenigsten fehlerbelastet, jedoch ist hierfür verhältnismäßig viel Substanz nötig und schied aus diesem Grund aus.

Bei der dritten Methode musste jedoch wie auch bei der ersten Methode darauf geachtet werden, dass über die Messungen so wenig wie möglich an Lösungsmittel verdunstet. Anderenfalls würden die Ergebnisse verfälscht werden. Daher wurden die Zugaben in einem gekühlten Raum nahe des verwendeten Spektrometers vorgenommen. Außerdem musste berücksichtigt werden, dass das als Gast verwendete Barbitol **89** (vgl. Abb. 102) nur sehr begrenzt löslich im

verwendeten Lösungsmittel ist. Dies hat zur Folge, dass mit jeder Zugabe nur sehr geringe Mengen Barbital **89** ins NMR-Röhrchen eingebracht werden können. Entsprechend gering muss die Konzentration des Hamiltonrezeptors gewählt werden, damit die maximale Füllhöhe des NMR-Röhrchens nicht überschritten wird. Diese kann jedoch durch Messung und Vergleich fester Integrale im NMR-Spektrum berechnet werden, da die Konzentration an Wirt bekannt ist.

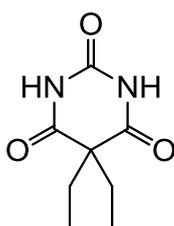
**89**

Abb. 102: Diethylbarbitursäure (**89**), welche als Gastmolekül für die ^1H -NMR-Titration verwendet wurde.

Die Auswertung der Messungen beruht darauf, dass bei der Assoziation zwischen Wirt und Gast durch die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung die Elektronendichte am Proton des Donors herabgesetzt wird. Dies führt zu einer Tieffeldverschiebung im NMR-Spektrum, wobei immer nur ein gemittelt Signal aus der Summe der ungebundenen und gebundenen Moleküle sichtbar wird.^[79] Anhand der Verschiebung der Signale sowie durch Ermittlung der jeweiligen Konzentration des Gastes kann über Gleichung (1), welche aus dem Massenwirkungsgesetz^[80] hergeleitet werden kann, auf die Assoziationskonstante (K_{Ass}) geschlossen werden. Je größer der erhaltene Wert, desto stärker ist die Assoziation zwischen Wirt und Gast in dem jeweiligen Lösungsmittel. Auf eine Herleitung^[80] der verwendeten Gleichung (1) wird an dieser Stelle verzichtet.

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{\Delta\delta_{\text{max}}}{2[\text{H}]_0} \cdot \left\{ [\text{G}]_i + [\text{H}]_0 + \frac{1}{K_{\text{Ass}}} - \sqrt{([\text{G}]_i - [\text{H}]_0)^2 + \frac{2[\text{H}]_0}{K_{\text{Ass}}} + \frac{2[\text{G}]_i}{K_{\text{Ass}}} + \frac{1}{K_{\text{Ass}}^2}} \right\} \quad (1)$$

$\Delta\delta_{\text{obs}}$ = beobachtete chemische Verschiebung eines Protons

$\Delta\delta_{\text{max}}$ = maximale Änderung der chemischen Verschiebung eines Protons bei vollständiger Komplexbildung

$[\text{H}]_0$ = Gesamtkonzentration des Wirtes

$[\text{G}]_i$ = jeweilige Konzentration des Gastes

K_{Ass} = Assoziationskonstante

In Abb. 103 und Abb. 104 sind die Ergebnisse der ^1H -NMR-Titrations von Photoschalter **81** und **88** graphisch dargestellt.

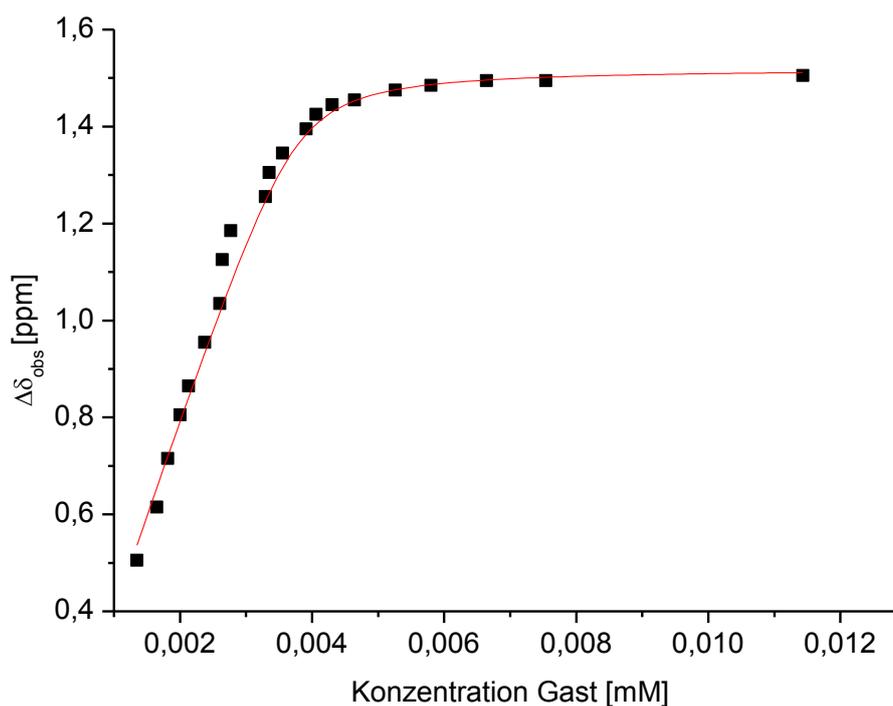


Abb. 103: ^1H -NMR-Titration von Wirtverbindung **81** mit Diethylbarbital **89**.

Bei sowohl der Titration von Hamiltonrezeptor **81** als auch bei Hamiltonrezeptor **88** wurde eine Assoziationskonstante von 20000 M^{-1} über nichtlineare Regression erhalten.

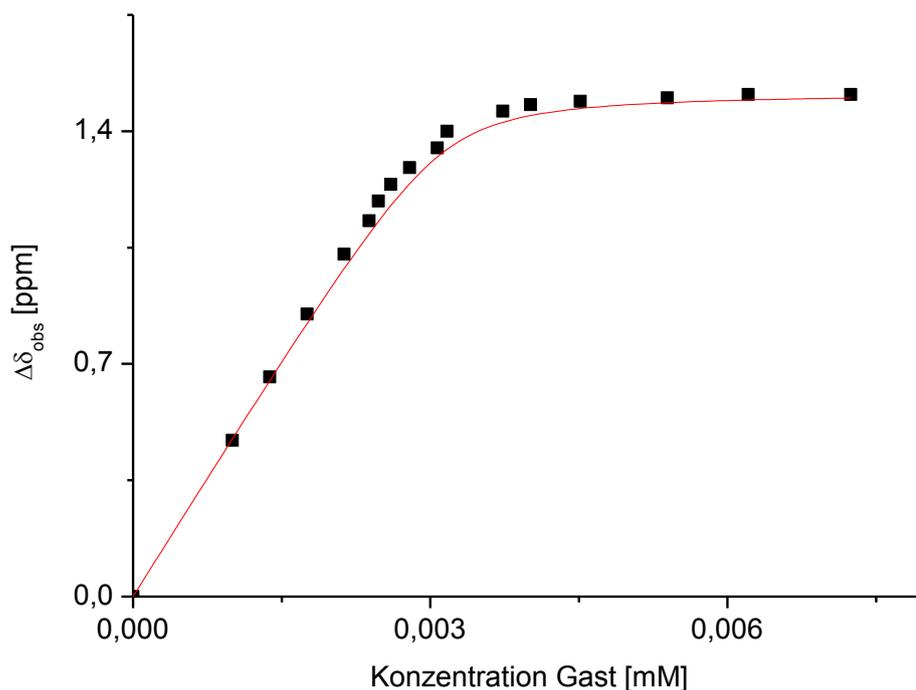


Abb. 104: ^1H -NMR-Titration von Wirtverbindung **88** mit Diethylbarbital **89**.

Eine präzise Aussage darüber, wie groß die Bindungsstärke zwischen Gast und Wirt tatsächlich ist, kann jedoch an dieser Stelle über die beiden einzelnen Messungen nicht getroffen werden, da hierzu Reproduktionsmessungen hätten durchgeführt werden müssen (vgl. Kap. 8 Fehlerbetrachtung). Diese Untersuchungen zeigen jedoch, dass der Hamiltonrezeptor auch gebunden an ein Dithienylethen auf Maleimidbasis noch dazu in der Lage ist, in einer vergleichbaren Größenordnung (25000 M^{-1}) wie in der Literatur angegeben^[53], an ein entsprechendes Gastmolekül zu binden. Somit liefern die Messungen ein qualitatives, nicht jedoch ein fundiertes quantitatives Ergebnis.

7 Diarylethene mit verlängerten π -Systemen auf Maleimidbasis

Die Synthese bromsubstituierter Diarylethene auf Maleimidbasis konnte, wie in Kap. 6.2 und Kap. 6.3 gezeigt, erfolgreich durchgeführt werden. Die UV-spektroskopischen Untersuchungen führten ebenfalls zu vielversprechenden Ergebnissen bezüglich Schaltbarkeit und durchlaufenen Zyklen. Um erweiterte konjugierte π -Systeme an den Thiophenen einzuführen, ist eine nachträgliche Kreuzkupplung der bromsubstituierten Diarylethene mit einem entsprechenden Baustein möglich. Ferner ist es außerdem von Interesse, ob das konjugierte π -System bereits in früheren Schritten eingeführt werden kann bzw. ob die Perkincondensation (vgl Kap. 6.2) ebenfalls mit Bausteinen, die bereits mit einem verlängerten konjugierten π -System versehen sind, erfolgreich abläuft.

7.1 Perkincondensation von bereits verlängerten Bausteinen ohne Hamiltonrezeptor

Als erstes sollte getestet werden, ob eine Perkincondensation auch mit Bausteinen, welche bereits mit konjugiertem π -System gekuppelt sind, abläuft. Sofern dies der Fall ist, sollte der erhaltene Photoschalter anschließend UV-spektroskopisch untersucht werden um zu klären, ob sowohl Photocyclisierung als auch Cycloreversion möglichst vollständig ablaufen und ob stabile Zyklen durchlaufen werden können. Aus den erhaltenen Ergebnissen sollten Rückschlüsse bzw. Vorhersagen auf das Schaltverhalten von Diarylethenen mit verlängertem π -System und angebundenem Hamiltonrezeptor gezogen werden.

Als Kupplungspartner für die bereits hergestellten bromsubstituierten Bausteine diente das käufliche Phenylethin (**90**). Der Verzicht auf den Einsatz von löslichkeitsfördernder Substituenten wurde damit in Kauf genommen, da das primäre Ziel im Testen der Perkincondensation von Bausteinen mit verlängerten π -Systemen und in der Untersuchung der UV-spektroskopischen Eigenschaften des Photoschalters bestand.

Bei der Synthese des Amidbausteins (vgl. Kap. 6.2 Abb. 79) wurde das verlängerte π -System bereits auf Stufe des Oxoacetats **75** eingeführt, indem dieses mit Phenylethin (**90**) in einer Sonogashirareaktion gekuppelt wurde.

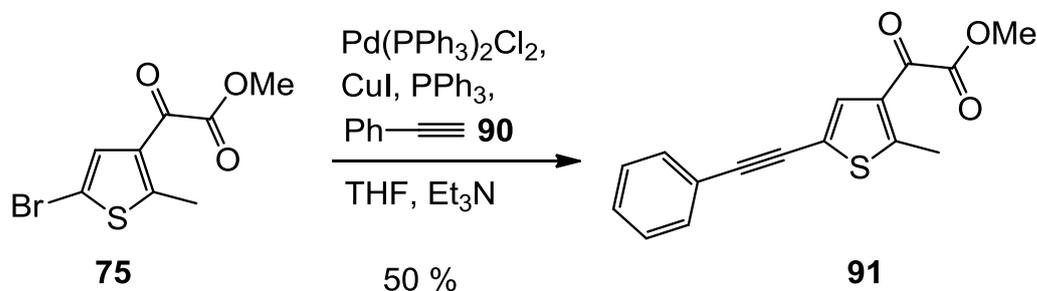


Abb. 105: Sonogashirareaktion zur Verknüpfung von Phenylethin (**90**) mit Thiophen **75**.

Dabei konnten nach säulenchromatographischer Reinigung 50 % des gekuppelten Produktes **91** isoliert werden. Aufgrund des sehr ähnlichen Laufverhaltens erwies sich die Trennung vom Edukt **75** als sehr aufwendig.

Die anschließende Überführung ins Oxoamid **91** mit Hilfe von wässriger Ammoniaklösung verlief im Gegensatz zu der mäßigen Ausbeute der Sonogashirareaktion in einer ausgezeichneten Ausbeute von 98 %.

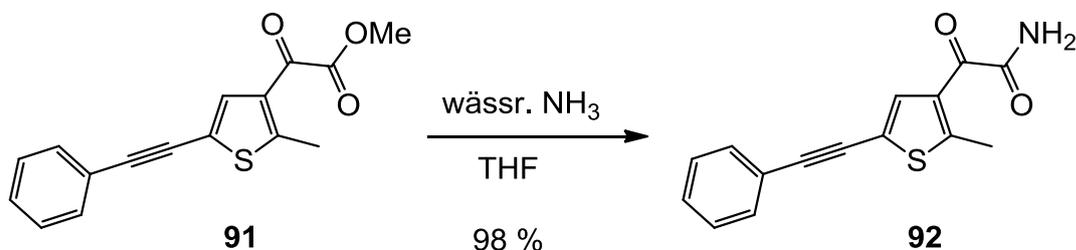


Abb. 106: Überführung des Oxoacetats **91** ins Oxoamid **92**.

Der benötigte Ester mit konjugiertem π -System am Thiophen wurde durch Kupplung des bereits zur Verfügung stehenden Esters **77** mit Phenylethin (**90**) erhalten. Auch in diesem Fall war die Trennung von Edukt **77** und Produkt **93** sehr aufwendig. Durch säulenchromatographische Reinigung konnten 36 % des Produktes isoliert werden.

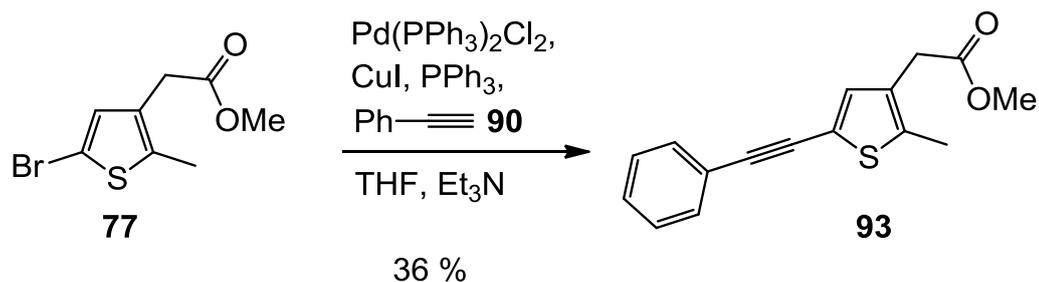


Abb. 107: Sonogashirareaktion zur Verknüpfung von Phenylethin **90** mit Thiophen **77**.

In einer Perkincondensation wurden die Kupplungsprodukte **92** und **93** miteinander verknüpft, wobei Kalium-*tert*-butanolat als Base diente. Mit einer Ausbeute von 27 % konnte im Vergleich zur Perkincondensation bromsubstituierter Bausteine (vgl. Kap. 6.2.1) eine leicht verbesserte Ausbeute erzielt werden. Es wurde kein hydrolysiertes Produkt isoliert, wie es im Fall des bromsubstituierten Systems **78** der Fall war. Stattdessen wurde ein Teil der Edukte zurückgewonnen. Möglicherweise wäre eine höhere Ausbeute bei längeren Reaktionszeiten möglich, was jedoch nicht überprüft wurde.

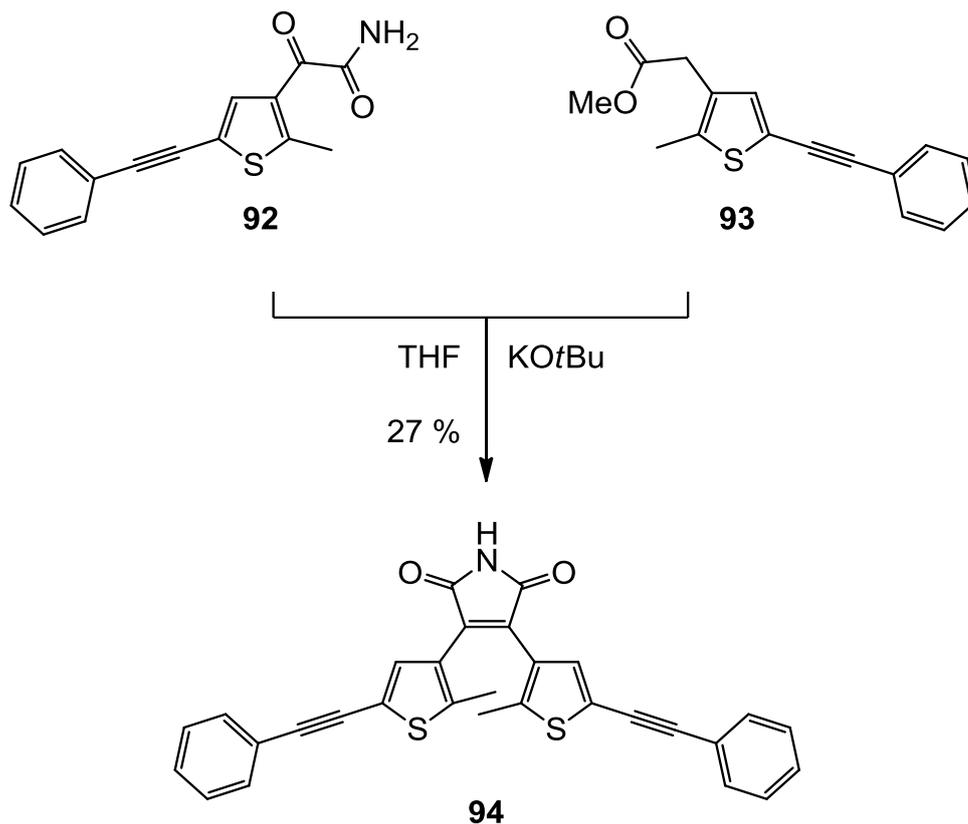


Abb. 108: Perkincondensation von Oxoamid **92** und Ester **93** zum Erhalt des Diarylethens **94**.

Über UV-spektroskopische Untersuchungen des Diarylethens **94** mit verlängerten π -Systemen an den Thiophenen sollte nun geklärt werden, ob das System ohne Auftreten von Nebenreaktionen in die geschlossene Form gebracht werden kann. Weiterhin sollte die geschlossene Form möglichst vollständig in die offene Form mit Hilfe einer entsprechenden Wellenlänge zurückreagieren trotz des im Vergleich zu den bromsubstituierten Systemen vergrößerten konjugierten π -Systems der geschlossenen Form. Für den Fall, dass alle Kriterien erfüllt werden, würde dies für eine gute Eignung als Photoschalter sprechen und eine positive Prognose für die nachträgliche Verlängerung der bromsubstituierten Diarylethene mit angebundenem Hamiltonrezeptor bedeuten.

7.1.1 Ergebnisse der UV-Messungen

In Abb. 109a ist anhand der isobestischen Punkte gut zu erkennen, dass es während der Photocyclisierung zu keinen nennenswerten Nebenreaktionen

kommt. Es konnten außerdem neun Zyklen ohne eine Veränderung der Extinktion durchlaufen werden. Somit wirkt sich das Einführen eines Substituenten mit konjugiertem π -System nicht negativ auf das Schaltverhalten aus.

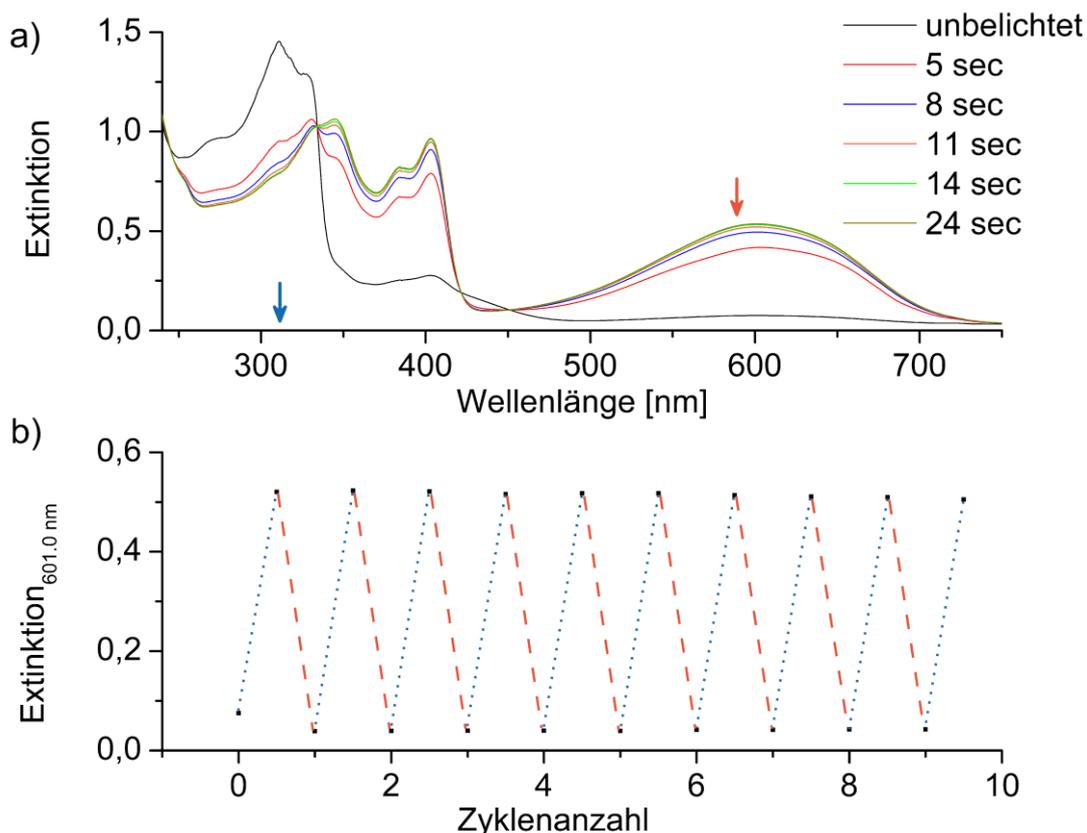


Abb. 109: a) Ausschnitte übereinander gelegter UV-Spektren von Diarylethen **94** unter Belichtung bis zum photostationären Gleichgewicht mit Licht der Wellenlänge 311 nm (blauer Pfeil); der orange gefärbte Pfeil deutet an, dass für die Cycloreversion mit einer Wellenlänge von 590 nm angeregt wurde. b) Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **93** bei alternierender Belichtung bei einer Detektionswellenlänge von 601 nm. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 20 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 590 nm (- - -, 15 min).

7.2 Nachträgliche Verlängerung der Hamiltonrezeptor-substituierten Maleimide

Aufgrund der positiven Ergebnisse der UV-Messungen von Diarylethen **93**, welches bereits mit verlängerten π -Systemen versehen ist, wurden die mit einem

Hamiltonrezeptor verbundenen Diarylethene **81** und **88** ebenfalls verlängert. Als Verlängerungsbaustein diente das zuvor in Kap. 3.2 hergestellte Ethin **11**.

Verlängerung des Maleimids mit flexiblerer Anbindung

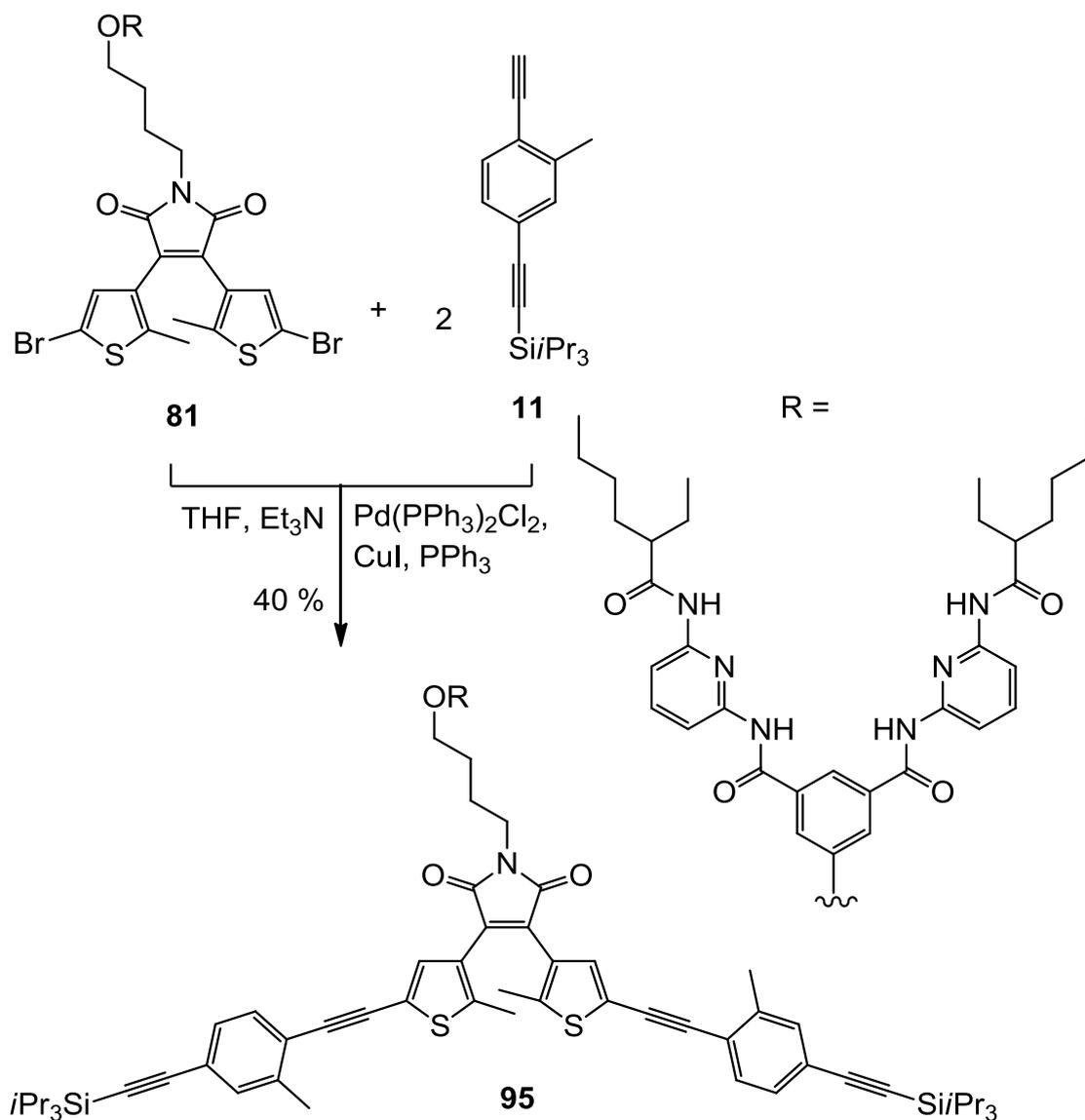


Abb. 110: Verlängerung des konjugierten π -Systems durch beidseitige Kupplung von Diarylethen **81** mit Ethin **11**.

In einer Sonogashirareaktion wurde das Diarylethen **81**, welches über eine flexible Anbindung zum Hamiltonrezeptor verfügt, mit zwei Äquivalenten Ethin **11** umgesetzt.

Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen und bei einer Temperatur von 50 °C konnte das beidseitig gekuppelte Produkt **95** in einer Ausbeute von 40 % isoliert werden. Ähnlich wie bei der in Kap. 7.1 beschriebenen Umsetzung bromsubstituierter Bausteine mit Phenylethin war auch in diesem Fall die säulenchromatographische Reinigung vergleichsweise aufwendig, da das Produkt **95**, einfach gekuppeltes Produkt und Edukt **81** ein ähnliches Laufverhalten zeigten.

Verlängerung des Maleimids mit starrer Anbindung

Die Verlängerung des konjugierten π -Systems von Maleimid **88**, welches über eine starre Anbindung an den Hamiltonrezeptor verfügt, wurde analog zu der Synthese von Diarylethen **95** durchgeführt. Das beidseitig gekuppelte Produkt **96** konnte jedoch überraschender Weise lediglich in einer Ausbeute von 9 % isoliert werden. Es wurde jedoch über die Hälfte an Edukt **88** zurückgewonnen sowie eine geringe Mischphase aus einfachsubstituiertem Produkt und beidseitig substituiertem Produkt **96**.

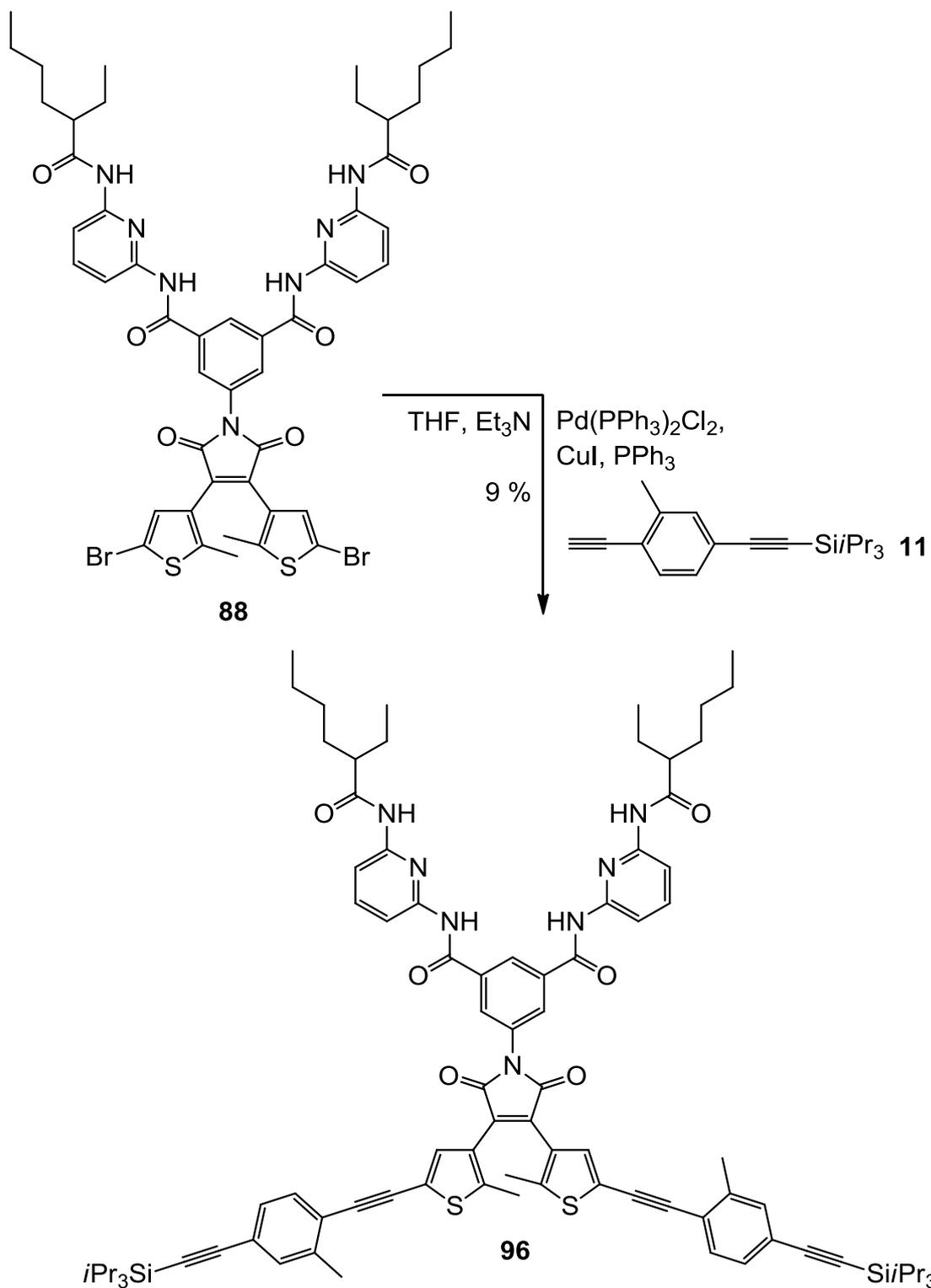


Abb. 111: Verlängerung des konjugierten π -Systems durch beidseitige Kupplung von Diarylethen **88** mit Ethin **11**.

7.2.1 Ergebnisse der UV-Messungen

Abschließend wurden die Zielmoleküle **95** und **96**, welche sowohl über verlängerte konjugierte π -Systeme als auch über Hamiltonrezeptoren zur molekularen Erkennung verfügen, photochemisch untersucht.

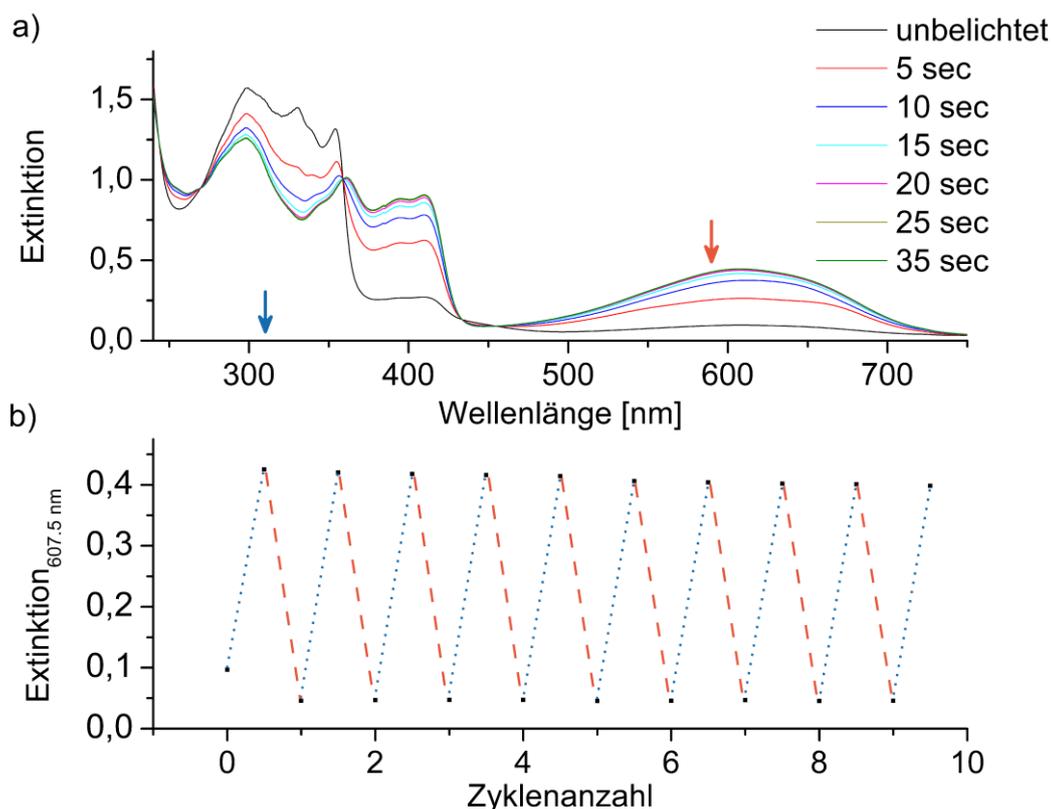


Abb. 112: a) Ausschnitte übereinander gelegter UV-Spektren von Diarylethen **95** unter Belichtung bis zum photostationären Gleichgewicht mit Licht der Wellenlänge 311 nm (blauer Pfeil); der orange gefärbte Pfeil deutet an, dass für die Cycloreversion mit einer Wellenlänge von 590 nm angeregt wurde. b) Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **95** bei alternierender Belichtung bei einer Detektionswellenlänge von 628 nm. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 40 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 590 nm (- - -, 15 min).

Die in Abb. 112 und Abb. 113 abgebildeten UV-Spektren der Photoschalter **95** und **96** ähneln dem UV-Spektrum des bereits zuvor untersuchten Dithienylethens **94**, welches ebenfalls ein verlängertes konjugiertes π -System besitzt. Eindeutige isosbestische Punkte deuten darauf hin, dass es bei den Belichtungen zu keiner nennenswerten Nebenproduktbildung kommt. Bei den durchlaufenen Zyklen fällt auf, dass nach Bestrahlen mit sichtbarem Licht ein niedrigerer Extinktionswert erreicht wird als vor der ersten Bestrahlung mit UV-Licht. Dies lässt darauf

schließen, dass beide Moleküle **95** und **96** bereits zu einem geringen Teil in der geschlossenen Form vorliegen. Dies wird außerdem aus den erhaltenen NMR-Spektren ersichtlich. Diese Tendenz besteht auch bei Photoschalter **94**, jedoch zu einem geringeren Prozentsatz als bei den Photoschaltern **95** und **96**. Dies kann auf die noch stärker verlängerten konjugierten π -Systeme von Diarylethen **95** und **96** zurückgeführt werden.

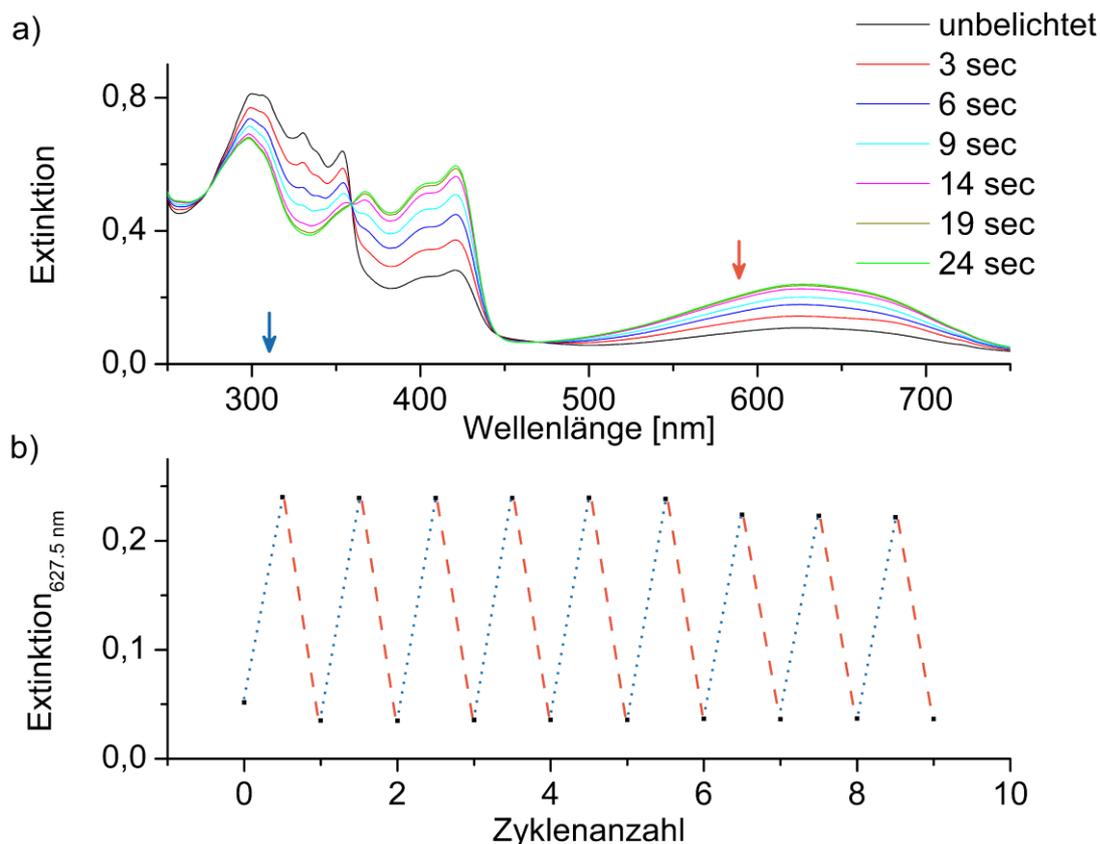


Abb. 113: a) Ausschnitte übereinander gelegter UV-Spektren von Diarylethen **96** unter Belichtung bis zum photostationären Gleichgewicht mit Licht der Wellenlänge 311 nm (blauer Pfeil); der orange gefärbte Pfeil deutet an, dass für die Cycloreversion mit einer Wellenlänge von 590 nm angeregt wurde. b) Durchlaufene Zyklen von Diarylethen **96** bei alternierender Belichtung bei einer Detektionswellenlänge von 608 nm. Für die Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm (....., 30 sec) bestrahlt, für die Cycloreversion mit Licht der Wellenlänge 590 nm (- - -, 15 min).

Die Abweichungen der Extinktionswerte der letzten drei Zyklen bei Diarylethen **95** liegen darin begründet, dass nach Zyklus sechs das Spektrometer ausfiel. Nach der Wartung war bereits am nächsten Tag ein Teil des Lösungsmittels verdunstet. Es wurde nachträglich erneut mit Lösungsmittel aufgefüllt, jedoch aus

Versehen die Markierung überschritten. Dadurch kann lediglich bei Diarylethen **96** sicher von einem stabilen Durchlaufen von neun Zyklen gesprochen werden.

In Tab. 4 sind die Wellenlängen der Maxima der geschlossenen Isomere der Photoschalter **81**, **88**, **94**, **95** und **96** einander gegenübergestellt. Dabei fällt auf, dass bei den Diarylethenen **88** und **96** mit starrer Anbindung an den Hamiltonrezeptor die Maxima zu höheren Wellenlängen verschoben sind als bei denen mit flexibler Anbindung (**81** und **95**). Vergleicht man die durch konjugierte π -Systeme verlängerten Diarylethene **94**, **95** und **96** miteinander, so kann festgestellt werden, dass die Werte von Photoschalter **94** und **95** sehr ähnlich sind, während der Wert für Photoschalter **96** deutlich höher ausfällt. Dies deutet darauf hin, dass die direkte Nachbarschaft der Aromaten des Hamiltonrezeptors zur Maleimideinheit zu einer bathochromen Verschiebung führt.

Tab. 4: Vergleich der λ_{\max} -Werte zwischen Photoschalter **81**, **88**, **94**, **95** und **96**.

Photoschalter	81	88	94	95	96
λ_{\max} [nm]	508.0	524.5	601.0	607.5	627.5

Abschließend wurden die erhaltenen Zielmoleküle **81**, **88**, **95** und **96** sowie deren Ausgangsphotoschalter **78** und **85** im Hinblick auf deren Extinktionskoeffizienten untersucht sowie die Verhältnisse zwischen offenem und geschlossenem Isomer vor und nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge 311 nm miteinander verglichen (vgl. Tab. 5). Dabei zeigte sich, wie die Ergebnisse in Kap. 4.3 bereits vermuten ließen, dass die Photoschalter mit verlängerten konjugierten π -Systemen auch zu höheren Extinktionskoeffizienten führen als die kürzeren Systeme. Entsprechend vollständiger liegt das Photostationäre Gleichgewicht (engl.: photostationary state, kurz: PSS) nach Bestrahlung mit UV-Licht auf Seite des geschlossenen Isomers. Allerdings fällt auch auf, dass die verlängerten Systeme bereits ohne vorherige Belichtung zu einem merklichen Prozentsatz geschaltet vorlagen, worauf bereits in Kap. 7.2.1 eingegangen wurde. Dabei konnte jedoch auch gezeigt werden, dass durch Bestrahlung der Photoschalter

mit sichtbarem Licht auch der Anteil, der durch Raumlicht bereits geschaltet vorlag, in die offene Form zurück geschaltet werden konnte.

Tab. 5: Vergleich verschiedener Photoschalter. Die Verhältnisse zwischen offenem und geschlossenem Isomer nach der Synthese und am PSS nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge 311 nm. Die Verhältnisse wurden über die Aufnahme von NMR-Spektren ermittelt. PSS = Photostationäres Gleichgewicht. Fürs Zurückschalten wurde mit Licht der Wellenlänge 590 nm bestrahlt.

Photo- schalter	λ_{\max} (ϵ [10^4 M $^{-1}$ cm $^{-1}$])	offen : geschlossen nach Synthese (nach Rückschalten)	offen : geschlossen am PSS
78	546.5 (1.06)	99:1	27:73
81	508.0 (1.25)	97:3	40:60
85	547.5 (1.13)	97:3	23:77
88	524.5 (1.37)	95:5	36:64
95	607.5 (3.30)	88:12 (94:6)	6:94
96	627.5 (3.12)	63:37 (91:9)	7:93

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Zielmoleküle **95** und **96** beide die für spätere Anwendungen notwendige Voraussetzung einer effektiven Schaltbarkeit erfüllen sowie etliche Zyklen ohne eine nennenswerte Bildung von Nebenprodukten stabil durchlaufen.

7.2.2 Untersuchung der Wirt-Gast-Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration

In Kap. 6.4.2 wurde bereits gezeigt, dass sowohl der Hamiltonrezeptor mit flexibler Anbindung ans Dithienylethen **81** sowie mit starrer Anbindung **88** dazu in der Lage sind, an komplementäre Gastmoleküle zu binden. Da jedoch nicht nur die Bindungsfähigkeit bei geöffnetem sondern auch bei geschlossenem Diarylethen von Interesse ist, sollten ebenfalls Messungen mit einem geschlossenen Isomer durchgeführt werden. Außerdem sollte untersucht werden, ob sich das verlängerte π -System störend auf die Assoziation auswirkt. Zu diesem Zweck wurde eine $^1\text{H-NMR}$ -Titration mit Photoschalter **96** durchgeführt. Eine erfolgreiche Assoziation mit einem Gastmolekül würde unter Berücksichtigung der erfolgreichen Assoziation von Photoschalter **81** darauf hindeuten, dass auch das Analogon mit flexibler Anbindung **95** sowohl in offener als auch geschlossener Form dazu in der Lage ist, an ein Gastmolekül zu binden.

Zu diesem Zweck wurde die gelöste Probe zunächst vor Durchführung der $^1\text{H-NMR}$ -Titration bis zum Erreichen des Photostationären Gleichgewichtes in seine geschlossene Form überführt (vgl. Abb. 114).

Da die Vollständigkeit der Photocyclisierung auch von der Konzentration der Lösung abhängt, war es nötig, dies in Form einer möglichst geringen Photoschalterkonzentration zu berücksichtigen. Das Erreichen des Photostationären Gleichgewichts wurde überprüft, indem die Bestrahlung der verdünnten Probe mit Licht der Wellenlänge 311 nm schrittweise erfolgte und nach jeder Bestrahlungseinheit NMR-spektroskopisch auf Vollständigkeit getestet wurde (vgl. Abb. 114). In Abb. 114 fällt außerdem auf, dass bereits vor Belichtung mit 311 nm ein kleiner Anteil der Photoschalter durch Raumlicht geschlossen vorlag. Dieser Anteil ist verantwortlich für eine intensiv grüne Farbe.

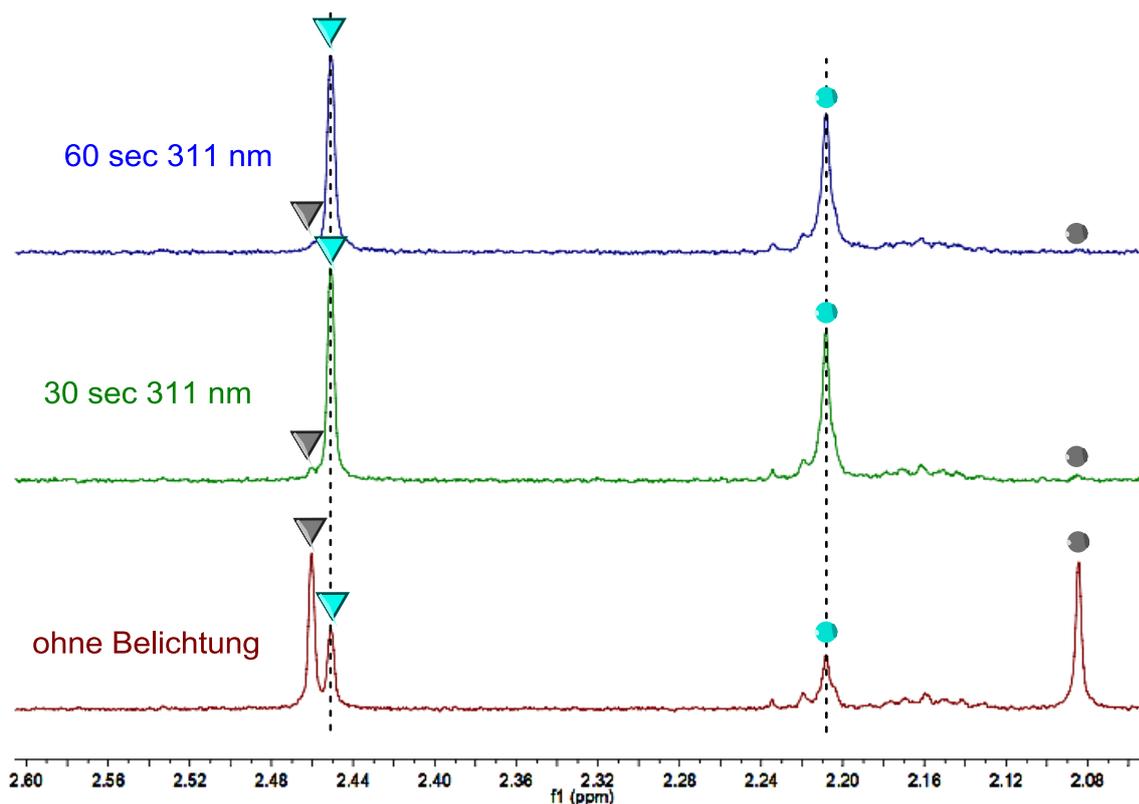


Abb. 114: Ausschnitt dreier ^1H -NMR-Spektren, welche nach unterschiedlichen Belichtungszeiten der Probe aufgenommen wurden. Gezeigt sind die Methylgruppen des Photoschalters **96** an den Thiophenen sowie den Benzolringen. Blaue Symbole deuten an, dass es sich um das geschlossene, farbige Isomer handelt, graue Symbole verweisen auf das offene, farblose Isomer und gleiche Symbole bedeuten gleiche Signalzuordnung, jedoch unterschiedliche Isomere.

Als Gastmolekül wurde erneut Diethylbarbital (**89**) gewählt, welches in Deuteriochloroform gelöst schrittweise der Wirtslösung zugesetzt wurde. Die erhaltenen Werte sind graphisch in Abb. 115 dargestellt. Zudem wurde eine nichtlineare Regression durchgeführt. Dabei wurde eine Assoziationskonstante von $18000 \text{ M}^{-1} \pm 2000 \text{ M}^{-1}$ erhalten.

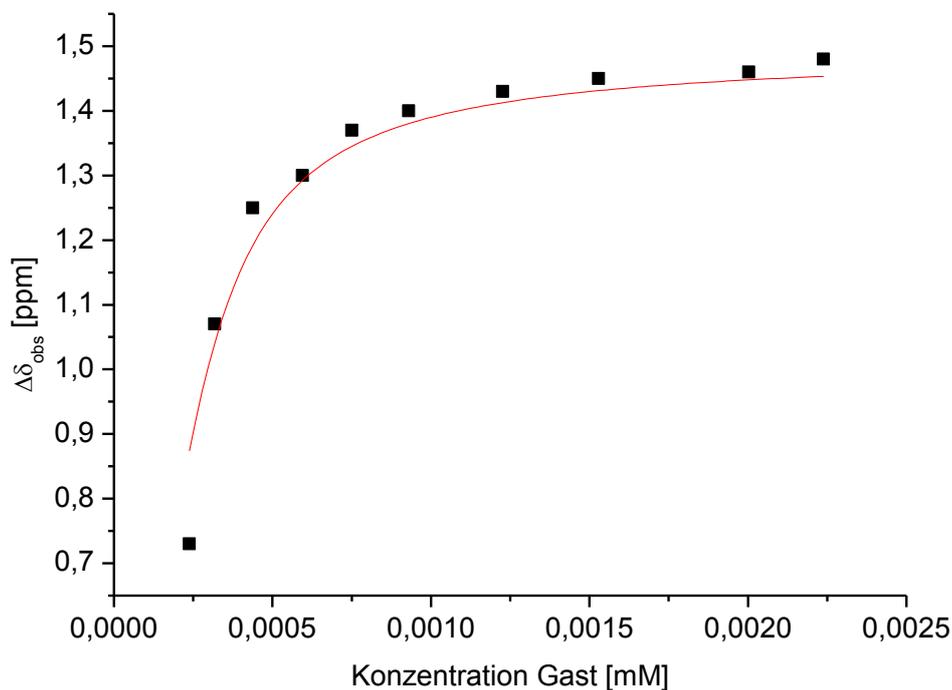


Abb. 115: ^1H -NMR-Titration von Wirtsmolekül **96** mit Diethylbarbital (**89**).

Damit liegen sowohl die erhaltenen Assoziationskonstanten für die unverlängerten Systeme **81** und **88** als auch der erhaltene Wert von 18000 M^{-1} für Verbindung **96** in einer ähnlichen Größenordnung wie der von Katharina Holz vermessene Hamiltonrezeptor **87** (vgl. 6.3.2, Abb. 97) (25000 M^{-1}).^[53] Die Messungen konnten zudem zeigen, dass die erhaltenen Systeme trotz der angebundenen Photoschalter sowohl in offener als auch geschlossener Form dazu in der Lage sind, komplementäre Gastmoleküle zu komplexieren.

8 Fehlerbetrachtung

An dieser Stelle sollen mögliche Messfehler bei den UV-Messungen sowie den $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen diskutiert werden, die zu Fehlern bei den Extinktionskoeffizienten sowie den Assoziationskonstanten geführt haben können.

8.1 UV-Messungen

Bei der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten können verschiedene Ursachen zu ungenauen Werten geführt haben: Zum einen sind Fehler bei der Einwaage denkbar. Dieser ist jedoch aufgrund der hohen Genauigkeit der Waage als vergleichsweise gering anzusehen. Allerdings kann auch zum Beispiel ein Luftzug im Raum zu verfälschten Ergebnissen geführt haben.

Weitere Fehler bei den Messergebnissen ergeben sich aus der Nutzung von Dichlormethan als verwendetes Lösungsmittel. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes ist Dichlormethan für UV-spektroskopische Messungen insbesondere über einen längeren Zeitraum nur sehr mäßig geeignet. Es wurde dennoch als Lösungsmittel verwendet, da alle Photoschalter in dem gleichen Lösungsmittel zu Vergleichszwecken vermessen werden sollten und die Photoschalter **57** und **58** auf Imidazolbasis in anderen für UV-Messungen gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich waren.

8.2 $^1\text{H-NMR}$ -Titration

Wie bereits zuvor diskutiert, dürfen die erhaltenen Werte für die Assoziationskonstanten nicht überinterpretiert werden, da Reproduktionsmessungen fehlen. Dennoch sollen an dieser Stelle mögliche Fehler der $^1\text{H-NMR}$ -Titration diskutiert werden.

Dabei kann es ebenso wie bei den UV-Messungen bei der Einwaage zu Fehlern gekommen sein. Als deutlich größer ist jedoch der Fehler, der durch das manuelle Integrieren der Signale zwecks Konzentrationsbestimmungen entsteht,

anzusehen. Da sich die Signale im Laufe der Titration verschieben, war ein automatisches Integrieren über einen festgelegten Bereich nicht sinnvoll. Zudem entsteht beim Abmessen des Lösungsmittels bzw. bei jeder Zugabe ein Fehler. Weiterhin kann es innerhalb der Messungen und Zugaben zur Verdunstung des Lösungsmittels gekommen sein. Obwohl von Anfang an versucht wurde, diese Fehlerquelle möglichst durch Wahl eines kühlen Raumes für die Zugaben zu minimieren, wird sie als sehr ausschlaggebend angesehen, zumal die ^1H -NMR-Titrationsen im Sommer stattfanden und die Messzeit für jede einzelne Messung aufgrund der notwendigen, starken Verdünnung sehr hoch war.

9 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich damit, die Leitfähigkeit konjugierter π -Systeme durch Verknüpfung mit einem Diarylethen schaltbar zu machen. Dieser Ansatz sollte mit dem Prinzip der molekularen Erkennung kombiniert werden, indem der Photoschalter mit entsprechenden Erkennungsdomänen verbunden werden sollte. Auf diese Weise sollte ein Molekül erhalten werden, welches an sekundäre Systeme wie Dendrimere, Nanopartikel oder Oberflächen binden kann, sofern diese mit den entsprechenden komplementären Bausteinen belegt sind. Das Ziel dieser Arbeit bestand entsprechend in der Synthese eines mit konjugierten π -Systemen versehenen Diarylethens, welches über eine entsprechende Funktionalisierung der cyclischen Etheneinheit mit einer molekularen Erkennungsdomäne verfügt.

Als erstes wurden Verlängerungsbausteine unterschiedlicher Länge hergestellt, die zu Vergleichszwecken mit den bereits vielfach untersuchten Diarylethenen auf Basis von Perfluorocyclopenten über eine Sonogashirareaktion verknüpft wurden. Es konnten zwei symmetrische Systeme **24** und **25** und ein unsymmetrisches System **27** erfolgreich synthetisiert werden.

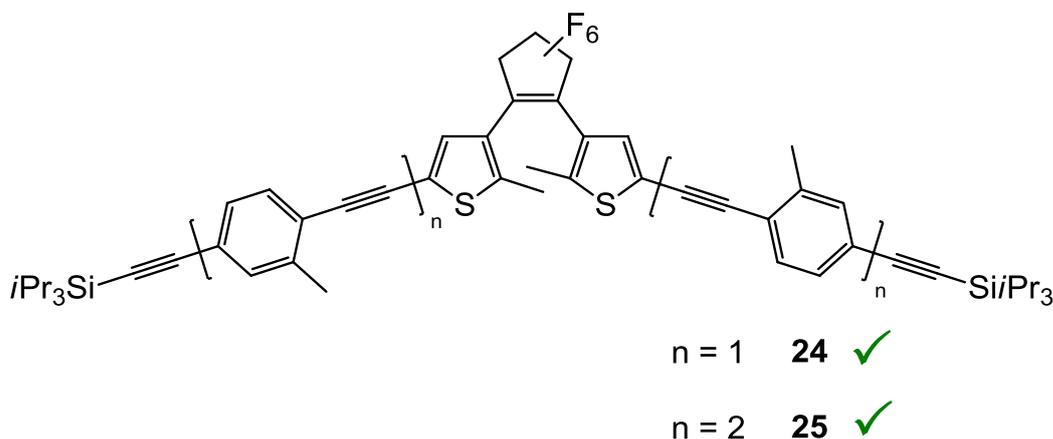


Abb. 116: Symmetrische Diarylethene **24** und **25** mit verlängerten konjugierten π -Systemen.

UV-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass alle drei Systeme trotz der verlängerten konjugierten π -Systeme dazu in der Lage waren, den Ringschluss sowie die Cycloreversion durch Belichtung mit UV- bzw. sichtbarem Licht zu vollziehen, was die Voraussetzung für ein Schalten der Leitfähigkeit darstellt.

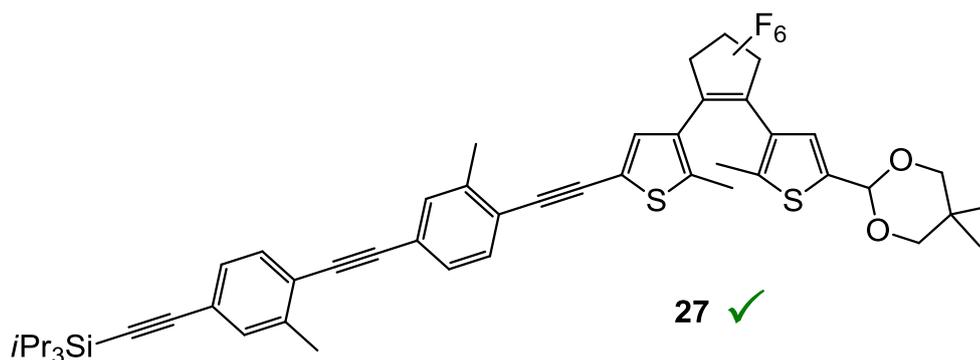


Abb. 117: Einseitig verlängertes unsymmetrisches Diarylethen **27**.

Eine für derartige Systeme bekannte Bildung eines Nebenproduktes (vgl. Kap. 1.3) konnte zwar beobachtet werden, jedoch war diese sehr gering, so dass von einem relativ stabilen Durchlaufen mehrerer Zyklen gesprochen werden kann. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die verlängerten Systeme vollständiger in die geschlossene Form gebracht werden konnten als die kürzeren Vorläuferverbindungen. Um eine ausreichende Löslichkeit der Verbindungen zu gewährleisten, wurden Methylgruppen als löslichkeitsfördernde Substituenten eingeführt. Es stellte sich heraus, dass alle drei Systeme sehr gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich waren.

Aufbauend auf den positiven UV-spektroskopischen Ergebnissen wurden daraufhin Systeme hergestellt, welche eine Anbindung über das zentrale Ethensegment ermöglichen. Es wurden Systeme auf Imidazol- sowie auf Maleimidbasis hergestellt und untersucht.

Zunächst wurden lediglich unverlängerte Systeme hergestellt, welche Bromsubstituenten tragen, um eine nachträgliche Anbindung an konjugierte π -Systeme über eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zu ermöglichen. Die auf Basis von Imidazol hergestellten Systeme konnten jedoch nicht ohne eine starke Nebenproduktbildung in ihre cyclischen Formen überführt werden. Es konnte mit Hilfe der Moleküle **57** und **58** gezeigt werden, dass das freie NH der Imidazoleinheit offensichtlich nicht der Grund für die beobachtete Nebenproduktbildung war. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt und auf das Einführen eines verlängerten konjugierten π -Systems

verzichtet. Ob verlängerte Systeme auf Imidazolbasis ebenfalls bei Überführung in ihre cyclischen Formen eine Nebenproduktbildung zeigen, wurde nicht geklärt.

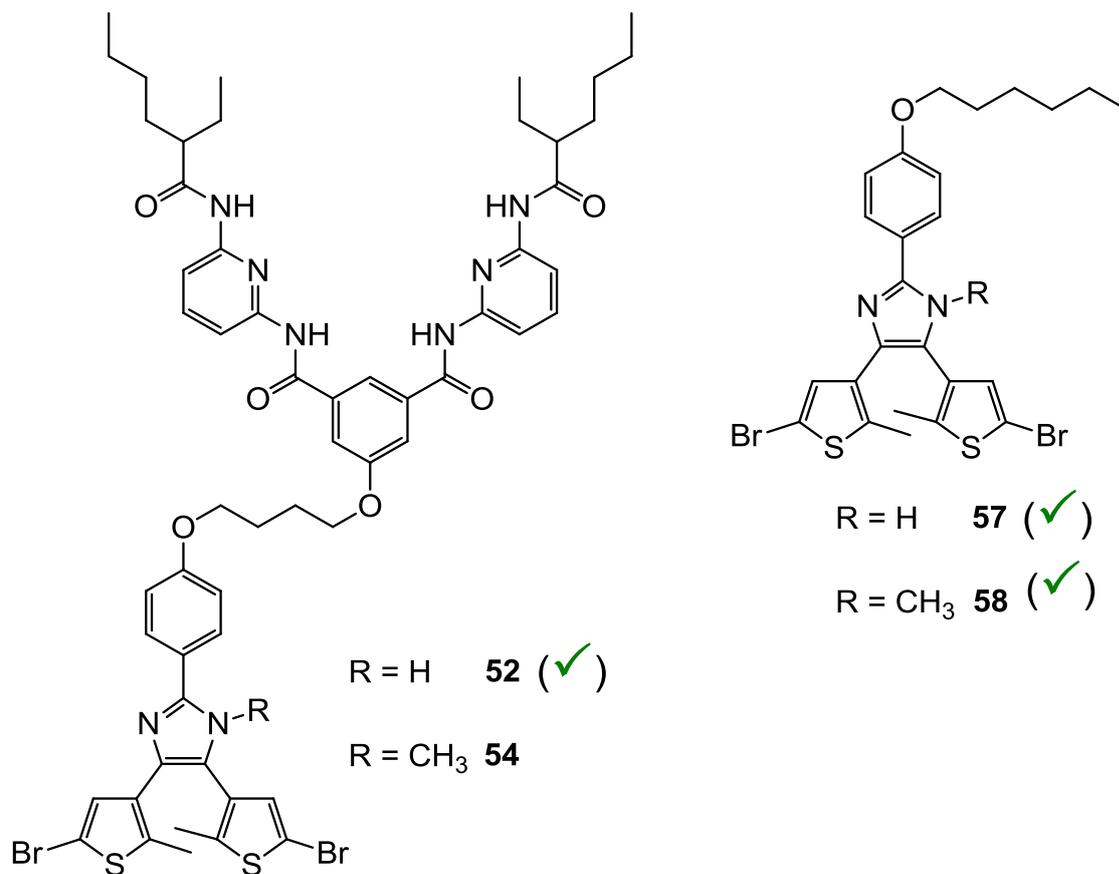


Abb. 118: Diarylethene auf Imidazolbasis. Der eingeklammerte grüne Haken deutet an, dass die betreffenden Moleküle **52**, **57** und **58** zwar erfolgreich hergestellt werden konnten, jedoch nicht die erforderliche Stabilität im Hinblick auf ihr Schaltverhalten besaßen. Diarylethen **54** konnte nicht ohne Verunreinigungen isoliert werden.

Für die Herstellung der Maleimidderivate standen verschiedene Synthesestrategien zur Verfügung. Bei der ersten bestand die Schlüsselsynthese aus einer Suzukikupplung. Dabei stellte sich heraus, dass die Kupplung von Bausteinen, welche bereits verlängerte konjugierte π -Systeme enthalten, nicht erfolgreich war.

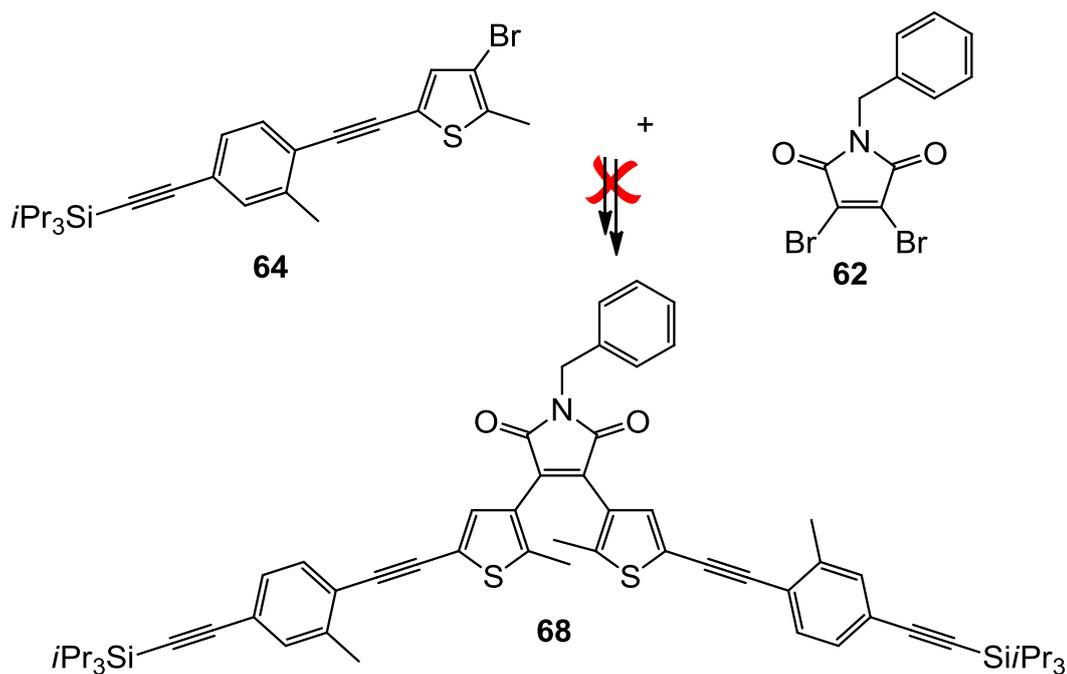


Abb. 119: Photoschalter **68** konnte nicht über Borylierung von Verbindung **64** und anschließende Suzukikupplung mit Maleimid **62** hergestellt werden.

Es bestand jedoch die Möglichkeit, nach der Suzukireaktion von Maleimid **62** mit Boronsäure **70** Abgangsgruppen an 5-Position der Thiophene über eine elektrophile Bromierung mit Hilfe von NBS nachträglich einzuführen. Somit könnte der resultierende Photoschalter **72** anschließend mit entsprechenden Bausteinen, welche konjugierte π -Systeme enthalten, gekuppelt werden.

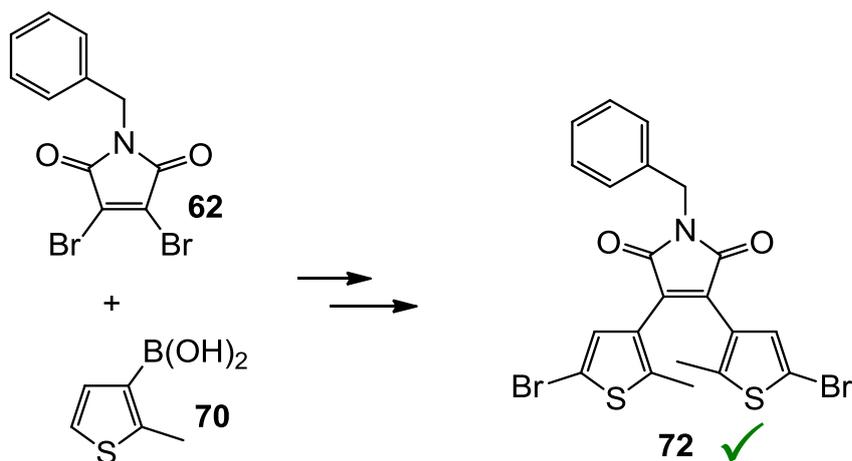


Abb. 120: Zweistufige Synthese von Photoschalter **72** durch Suzukikupplung von Boronsäure **70** mit Dibromid **62** und nachträgliche elektrophile Bromierung mit Hilfe von NBS.

Zwei weitere Möglichkeiten für den Aufbau des Maleimidgerüsts bestanden in einer Perkinreaktion oder in der Kondensation eines Anhydridderivates mit einem Amin. Über die Perkinreaktion konnte ein Diarylethen **81** mit flexibler Anbindung an einen Hamiltonrezeptor als molekulare Erkennungsdomäne hergestellt werden. Einen Photoschalter mit starrer Anbindung **88** lieferte dagegen die Kondensation. Beide Moleküle waren durch enthaltene Bromsubstituenten an den Thiophenen für eine nachträgliche Verlängerung des konjugierten π -Systems geeignet.

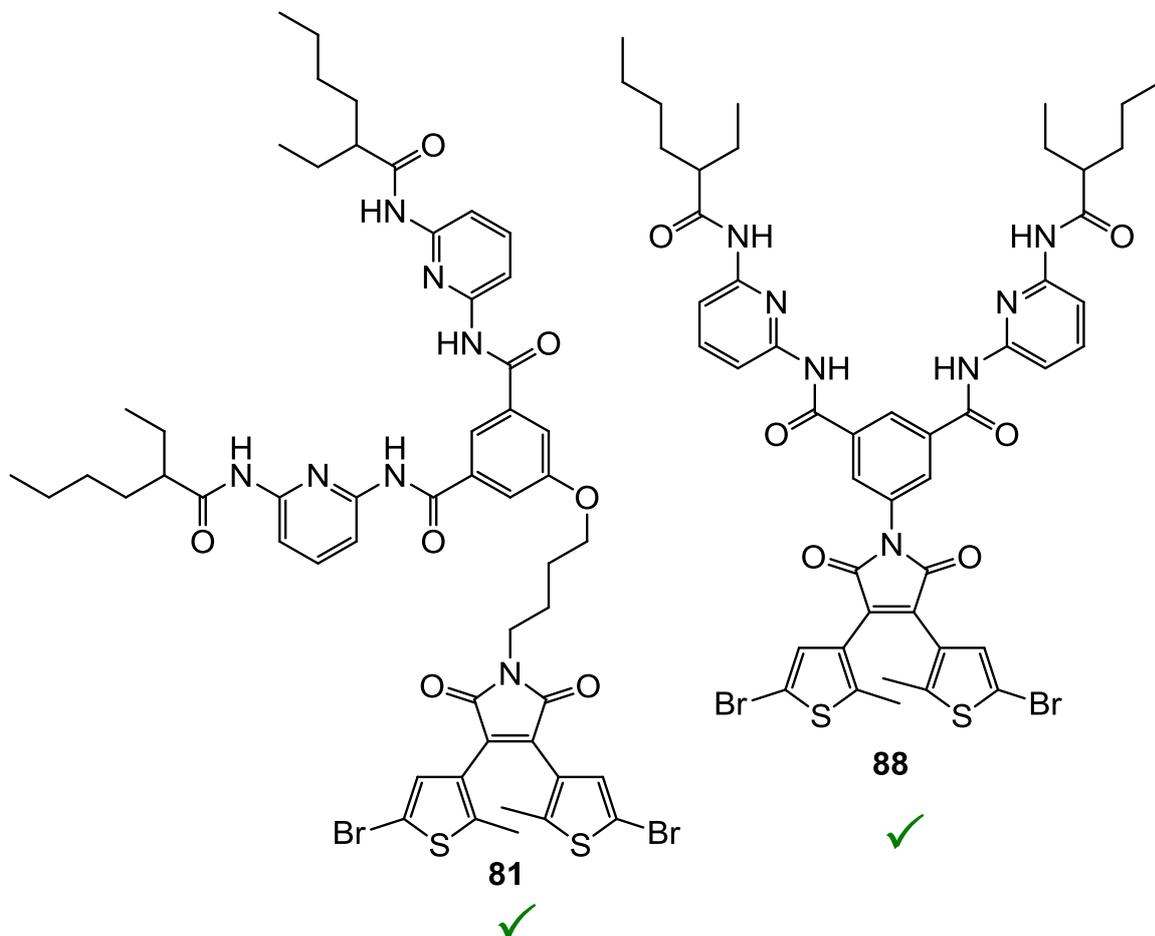


Abb. 121: Erfolgreich synthetisierte Diarylethene mit einer flexiblen (Diarylethen **81**) und einer starren (Diarylethen **88**) Anbindung an den Hamiltonrezeptor.

Im Gegensatz zu den Imidazolsystemen besaßen die hergestellten Maleimidsysteme **81** und **88** eine hohe Stabilität bei den Schaltprozessen. Durch Einsetzen eines Hamiltonrezeptors mit Ethylhexanoylsubstituenten konnte außerdem eine hohe Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln erzielt werden. Über $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen konnte zusätzlich gezeigt werden, dass

sowohl bei Verbindung **81** als auch bei Molekül **88** die Hamiltonrezeptoren dazu in der Lage sind, an komplementäre Bausteine wie ein Diethylbarbital (**89**) (vgl. Kap. 6.4.2, Abb. 102) zu binden.

Eine Perkinreaktion mit Bausteinen, welche bereits Substituenten mit konjugierten π -Systemen enthalten, war ebenfalls erfolgreich. Außerdem konnte dadurch gezeigt werden, dass sich die Perkinreaktion im Gegensatz zur Suzukireaktion für größere konvergente Syntheseabschnitte eignet, bei denen erst im letzten Schritt der Photoschalter erhalten wird. Zudem deutete eine UV-spektroskopische Untersuchung des über die Perkinreaktion erhaltenen Photoschalters **94** darauf hin, dass eine Verlängerung der Systeme **81** und **88** sehr wahrscheinlich zu stabilen Photoschaltern führt. Entsprechend sollten sie ebenfalls dazu in der Lage sein, mehrere Zyklen stabil zu durchlaufen.

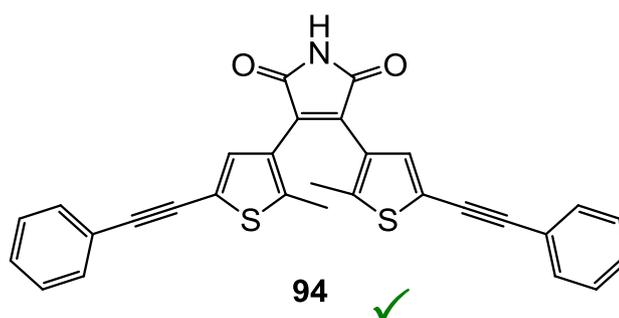


Abb. 122: Diarylethen **94** mit verlängertem konjugiertem π -System, welches über eine finale Perkinreaktion hergestellt wurde.

Der letzte Schritt bestand in einer Verlängerung der konjugierten π -Systeme von Diarylethen **81** und **88**, was zu den Zielverbindungen **95** und **96** führte. Diese enthielten sowohl je eine molekulare Erkennungsdomäne durch den Hamiltonrezeptor als auch durch die finale palladiumkatalysierte Kreuzkupplung Substituenten mit verlängerten konjugierten π -Systemen, um eine Erhöhung der Leitfähigkeit zu erreichen. Beide Zielmoleküle besaßen durch die eingeführten Methyl- sowie Ethylhexanoylsubstituenten eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Abschließende UV-spektroskopische Untersuchungen bestätigten, dass die erhaltenen Zielverbindungen **95** und **96** genauso wie ihre Vorläuferverbindungen **81** und **88** dazu in der Lage sind, mehrere Zyklen bestehend aus

Photocyclisierung und Cycloreversion ohne nennenswerte Nebenreaktion zu durchlaufen. Wie schon bei den perfluorierten Systemen konnte zudem eine nahezu vollständige Umsetzung bei der Überführung des offenen ins geschlossene Isomer festgestellt werden. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Titration des geschlossenen Isomers von Diarylethen **96** konnte außerdem erste Hinweise darauf geben, dass die Cyclisierung erwartungsgemäß keinen wesentlichen Einfluss auf die Bindungsfähigkeit des Hamiltonrezeptor ($K_{\text{Ass}}=18000 \text{ M}^{-1}$) hat, was für spätere Anwendungen notwendig ist, da die Bindungsfähigkeit unabhängig vom Schaltprozess gesteuert werden können soll.

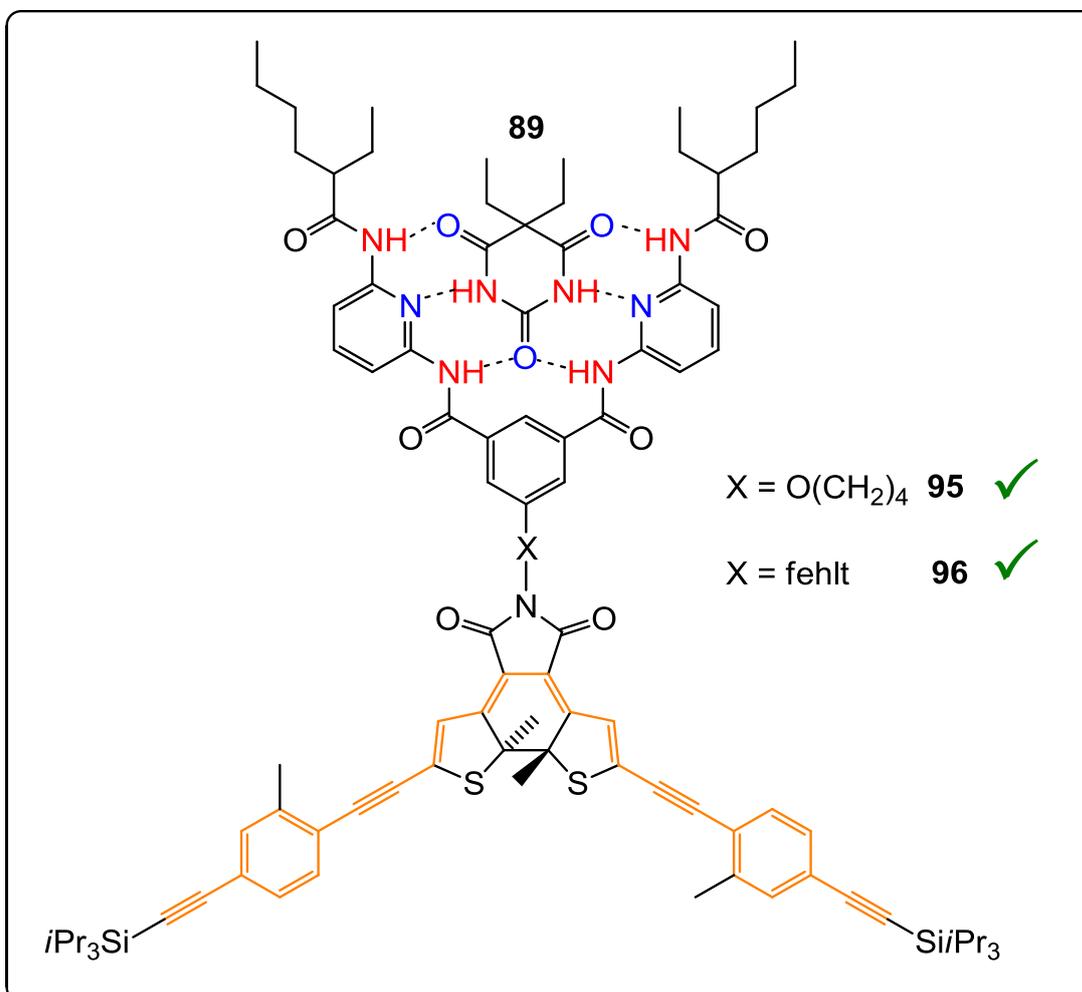


Abb. 123: Zielverbindungen **95** und **96**, welche sowohl jeweils eine molekulare Erkennungsdomäne in Form des Hamiltonrezeptors als auch verlängerte konjugierte π -Systeme enthalten. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Titration des geschlossenen Isomers von Diarylethen **96** konnte gezeigt werden, dass dieses auch in seiner geschlossenen Form dazu in der Lage ist, an komplementäre Bausteine wie eine Barbitursäure zu binden.

10 Ausblick

Um die hergestellten Zielmoleküle im nächsten Schritt an zum Beispiel eine Oberfläche oder einen Nanopartikel binden zu können, müssten zunächst zum Hamiltonrezeptor komplementäre Gegenstücke hergestellt werden. Diese müssten je nach Art der Oberfläche bzw. des Nanopartikels über passende Substituenten verfügen. Bei einem Belegen von Dendrimeren mit dem Photoschalter müssten deren äußere Sphären ebenfalls mit zum Beispiel Isocyanursäuren oder Barbitursäuren funktionalisiert sein.

Bei einer ausreichenden Dichte der einzelnen konjugierten π -Systeme der Diarylethene könnte eine leitfähige Schicht im Fall einer Oberfläche bzw. eine leitfähige Hülle im Falle eines Nanopartikels erzeugt werden. Durch Belichtung mit sichtbarem bzw. UV-Licht könnte durch Veränderung der Bandlücke die Leitfähigkeit „an“- und wieder „aus“-geschaltet werden (vgl. Abb. 124).

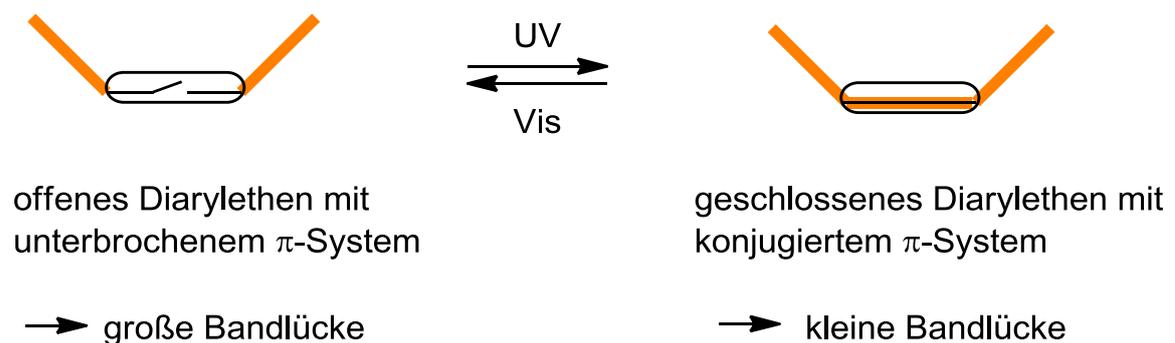


Abb. 124: Veränderung der Bandlücke eines Diarylethens mit verlängerten konjugierten π -Systemen durch Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht. Das konjugierte π -System ist farbig hervorgehoben.

In Abb. 125 ist schematisch eine durch Barbitur- oder Isocyanursäuren belegte Glasoberfläche dargestellt. Durch Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen könnte der Hamiltonrezeptor der hergestellten Zielmoleküle **95** und **96** an die Barbitur- oder Isocyanursäuren binden.

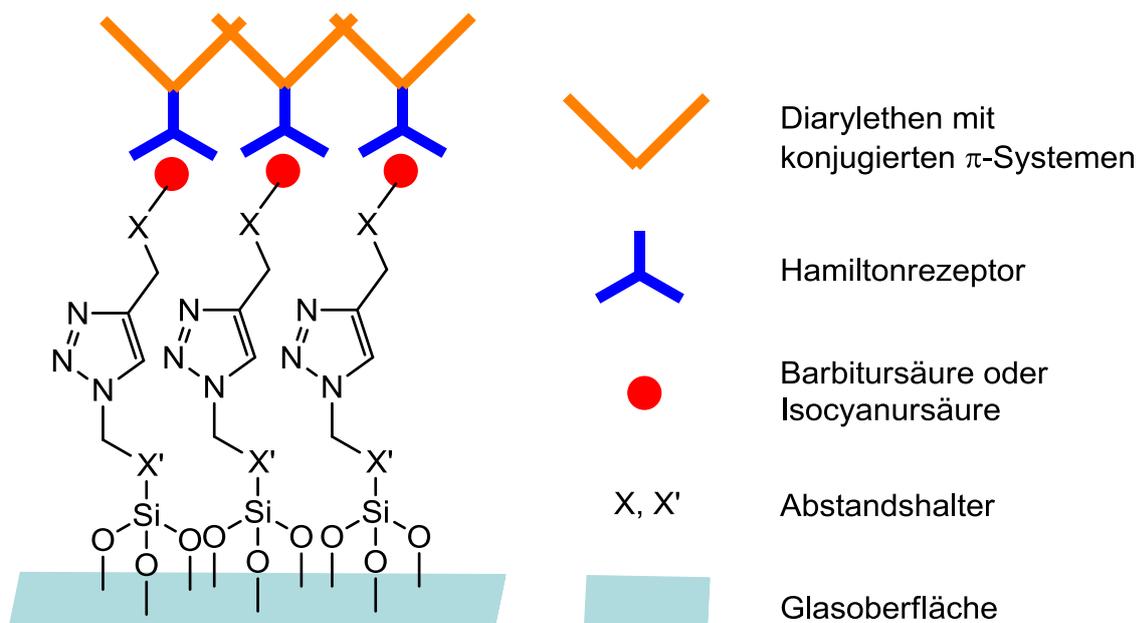


Abb. 125: Schematische Darstellung, wie die hergestellten Photoschalter **95** und **96** über komplementäre Gegenstücke an eine modifizierte Glasoberfläche binden könnten, wodurch eine leitfähige Oberfläche entstehen sollte. Die Anbindung könnte über eine 1,3-dipolare Cycloaddition („Click“-Reaktion) erfolgen.

Um an die modifizierte Glasoberfläche binden zu können, könnten die Isocyanur- bzw. Barbitursäuren beispielsweise über eine „Click“-Reaktion mit dieser verbunden werden. Dazu müssen diese mit endständigen Alkinen funktionalisiert werden.

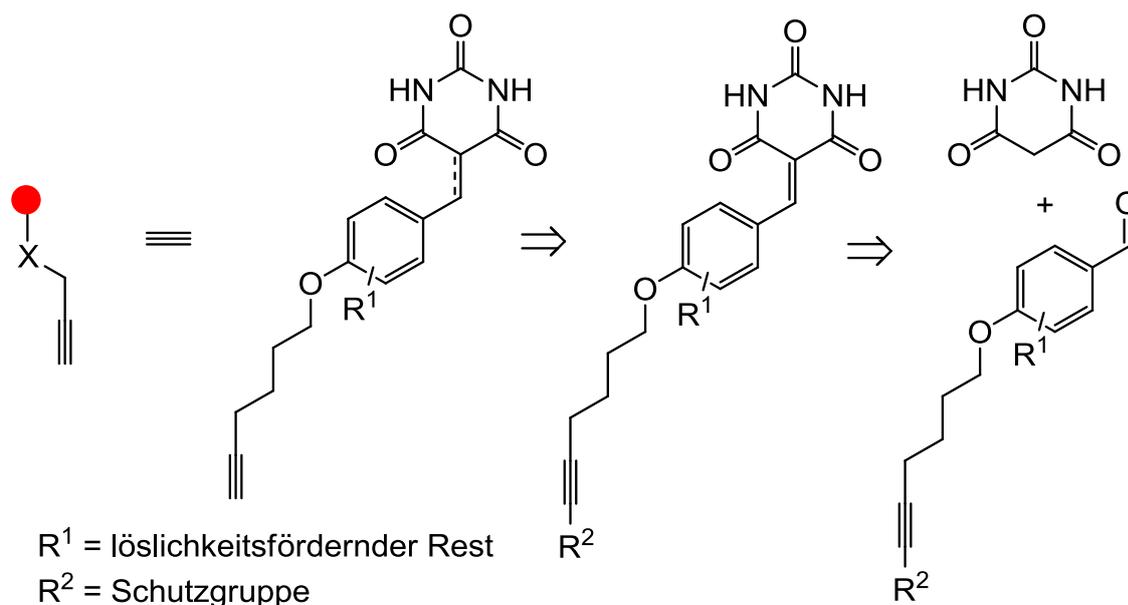


Abb. 126: Möglicher Aufbau von gesättigten oder konjugierten Barbitursäurederivaten zur Anbindung auf Oberflächen.

In Abb. 126 ist ein Vorschlag gezeigt für den möglichen Aufbau von Barbitursäurederivaten. Diese können mit Hilfe einer Knoevenagelreaktion^[81] und einer folgenden Entschützung des endständigen Alkins erhalten werden.

Über UV-spektroskopische Messungen konnte bereits gezeigt werden, dass die synthetisierten Zielverbindungen **95** und **96** eine hohe Stabilität auch über mehrere Zyklen, bestehend aus Photocyclisierung und Cycloreversion, besitzen. Es wurden jedoch noch für keins der Zielmoleküle mehr als zehn Zyklen gemessen. Sofern die Stabilität über eine deutlich größere Zahl von Zyklen nicht mehr als ausreichend angesehen wird, könnte die Zyklenanzahl durch eine Modifikation im Molekül^[82] verbessert werden. Von anderen Arbeitsgruppen konnte gezeigt werden, dass eine Substitution der 4-Position der Thiophene zu einer erheblichen Erhöhung der Zyklenzahlen führt. Insbesondere ein Ersetzen der Thiophene durch Benzothiophene (vgl. Abb. 127) führte zu einer beachtlichen Verbesserung.^[82-83]

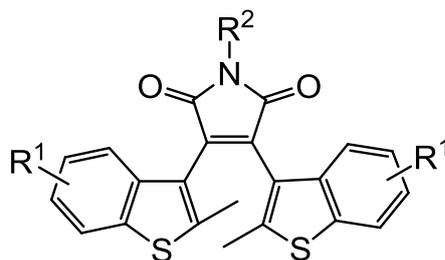


Abb. 127: Diarylethen mit Benzothiophenen.

Durch ein Ersetzen der Thiophene von Diarylethen **96** durch Benzothiophene könnte die in Abb. 128 dargestellte Struktur erhalten werden.

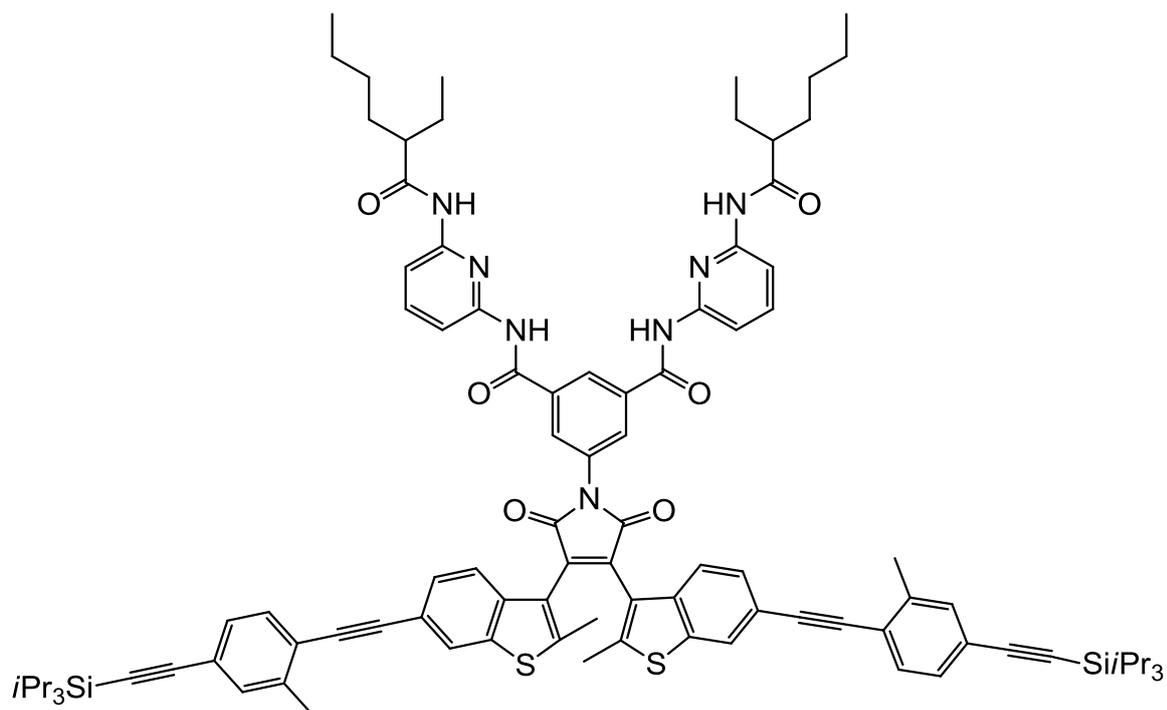


Abb. 128: Modifiziertes Zielmolekül **96**, in dem die Thiophene durch Benzothiophene ersetzt wurden.

Bei den beiden Zielmolekülen **95** und **96** liegen die endständigen Alkine in geschützter Form vor. Durch Entschützung dieser endständigen Alkine ist außerdem eine nachträgliche Verlängerung der konjugierten π -Systeme über eine nachfolgende Sonogashirareaktion möglich.

Experimenteller Teil

11 Hinweise zum Experimentellen Teil

Verwendete Messgeräte:

NMR-Spektroskopie

200 MHz (^1H): FT-NMR-Spektrometer AC 200, Fa. Bruker.

500 MHz (^1H) und 125 MHz (^{13}C): FT-NMR-Spektrometer DRX 500, Fa. Bruker.

600 MHz (^1H) und 150 MHz (^{13}C): FT-NMR-Spektrometer Avance 600, Fa. Bruker.

Für die chemischen Verschiebungen wurde als interner Standard bei Messungen in Chloroform- d_1 für das ^1H -NMR Tetramethylsilan (^1H : 0.000 ppm) und für das ^{13}C -NMR das Signal des Lösungsmittels (^{13}C : 77.230 ppm) verwendet. Bei Substanzen, welche eine TMS-Schutzgruppe enthalten, wurde am Chloroformsignal anstelle des Tetramethylsilansignals referenziert. Bei Messungen in Dimethylsulfoxid- d_6 (^1H : 2.500 ppm, ^{13}C : 39.520 ppm) wurde für die ^1H -Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels verwendet. Die Messungen wurden bei 300 K durchgeführt. Die Zuordnung der Signale erfolgte zum Teil unter Zuhilfenahme zweidimensionaler Spektren (HSQC, HMBC und COSY).

Im folgenden Experimentellen Teil werden zur besseren Unterscheidung bei Molekülen mit Thiophenen und anderen aromatischen Einheiten Abkürzungen für die Zuordnung der Signale verwendet:

Ar: Aromat

Cp: Cyclopenten

Ph: Phenyl

Py: Pyridin

Thio: Thiophen.

Folgende Abkürzungen werden bei den Auswertungen im ^1H -NMR zur Angabe der Multiplizitäten verwendet:

s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint. (Quintett) und m (Multipllett).

Für die ^{13}C -NMR-Signale wurden die Spinmultiplizitäten wie folgt beschrieben: s (quartär), d (tertiär), t (sekundär), q (primär).

Da die ^{13}C -Signale des Cyclopentens bei den perfluorierten Systemen zum Teil nicht gefunden werden konnten, wurde stellvertretend an einer Verbindung ein ^{19}F -NMR-aufgenommen, um sicherzustellen, dass das perfluorierte Cyclopenten vorhanden ist.

Diastereomere wurden nicht getrennt von einander ausgewertet, da das Diastereomeren-Verhältnis für diese Arbeit nicht von Bedeutung ist. Diastereomere Protonen werden mit a und b im Index kenntlich gemacht.

Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8200 und 8230, Fa. Finnigan (Elektronen- und chemische Ionisation). (CI-Messungen noch aus der Masterarbeit übernommen).

Massenspektrometer AccuTOF GCV 4G, Fa. Jeol (Elektronen-Ionisation, HR-MS).

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltronics (Matrix: Cl-CCA, Beschleunigungsspannung: 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm).

IR-Spektren

FT-IR Spectrometer Spectrum 100, Fa. Perkin-Elmer, Überlingen.

Dieses Gerät war ausgerüstet mit:

MKII Golden GateTM Single Reflection ATR System, Fa. Specac.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

arom. = aromatisch

Def. = Deformationsschwingung

Gerüst. = Gerüstschwingung

Valenz. = Valenzschwingung.

UV-Vis-Spektroskopie

Lambda 14 Spektrometer (Perkin-Elmer) mit Büchi-Thermostat.

Die Proben wurden in Quartz-Küvetten einer Länge von 1 cm und einer Glasdicke von 1 mm vermessen.

Zur Photocyclisierung wurde mit Licht der Wellenlänge 311 nm über eine Quecksilberdampfampe bestrahlt. Es handelte sich dabei um einen Eigenbau aus dem Bestand der Universität zu Kiel.

Bei den zur Cycloreversion eingesetzten Lichtquellen (508 nm, 520 nm, 590 nm) handelt es sich um Licht emittierende Dioden (LEDs) der Firma Sahlmann Photochemical Solutions.

Die Proben wurden für die Belichtungsexperimente in einem Abstand von 2 cm zur Lichtquelle aufgestellt.

Schmelzpunkte

Schmelzpunktbestimmung: Büchi 530 bis 250 °C.

Flash-Säulenchromatographie

Isolera One, Fa. Biotage.

Elementaranalysen

Euro-EA 3000, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector.

Verwendete Chemikalien

Chemikalie, Reinheit	Hersteller
Ammoniaklösung, 25 %	Fa. Grüssing
Aluminiumtrichlorid, 98 %	Fa. Merck
Ammoniumacetat, 97 %	Fa. AlfaAesar
Benzylamin, >99 %	Fa. Merck
Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 99 %	Fa. ABCR
Brom, 99.8 %	Fa. AlfaAesar
2-Brombenzaldehyd, 98 %	Fa. ABCR
4-Brombenzaldehyd, 99 %	Fa. TCI
1-Bromhexan, 98 %	Fa. Merck
<i>N</i> -Bromsuccinimid, 99 %	Fa. AlfaAesar
<i>tert</i> -Butylmethylether, 99.8 %	Fa. Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butyllithiumlösung , 2.5 M in <i>n</i> -Hexan	Fa. Acros
Cäsiumfluorid, 99 %	Fa. Sigma-Aldrich
Celite 535, o.A.	Fa. Sigma-Aldrich
2,6-Diaminopyridin, 98 %	Fa. AlfaAesar
1,4-Dibrombutan, 99 %	Fa. Sigma-Aldrich
2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, 99 %	Fa. ABCR

Chemikalie, Reinheit	Hersteller
1,4-Dioxan, 99.0 %	Fa. ABCR
2-Ethylhexanoylchlorid, 98 %	Fa. Sigma-Aldrich
Essigsäure, 100 %	Fa. Grüssing
Essigsäureanhydrid, 98 %	Fa. Grüssing
4-Hydroxybenzaldehyd, >95 %	Fa. Fluka
Hydroxy-1,3-benzoldicarbonsäure-dimethylester, 98 %	Fa. AlfaAesar
4-Iod-2-methylanilin, 97 %	Fa. Sigma-Aldrich
Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 95 %	Fa. Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid, puriss p.a. 86% pellets	Fa. Merck
Kaliumiodid, 99 %	Fa. VWR
Kupfer(I)-iodid, <99%	Fa. Riedel-de Haen
Lithiumhydroxid-Monohydrat, 98 %	Fa. Sigma-Aldrich
Maleinsäureanhydrid, >98 %	Fa. AlfaAesar
Methyliodid, 99 %	Fa. Sigma-Aldrich
Methyloxalylchlorid, 96 %	Fa. Sigma-Aldrich
2-Methylthiophen, 98 %	Fa. ABCR
5-Methylthiophen-2-carbaldehyd, 98 %	Fa. ABCR
Natriumacetat, 98.5 %	Fa. Merck
Natriumchlorid, 99 %	Fa. Grüssing
Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Paraffinöl)	Fa. Sigma-Aldrich
Natriumhydrogencarbonat, 99 %	Fa. Fluka

Chemikalie, Reinheit	Hersteller
Natriumhydroxid, 98 %	Fa. Grüssing
Natriumnitrit, 98 %	Fa. AlfaAesar
Natriumthiosulfat , 97 %	Fa. Grüssing
Perchlorsäure, 60 %	Fa. AlfaAesar
Perfluorocyclopenten, >98%	Fa. TCI
Phenylethin, 98 %	Fa. Sigma-Aldrich
Platin(IV)oxid, 99.95 %	Fa. ABCR
Salzsäure, 37 %	Fa. VWR
Selendioxid, 98 %	Fa. Merck
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbromid, 99 %	Fa. Sigma-Aldrich
Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid-Monohydrat, 98 %	Fa. ABCR
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 99 %	Fa. ABCR
Thallium(III)nitrat-trihydrat, 98 %	Fa. Sigma-Aldrich
Thionylchlorid, 99 %	Fa. Merck
Titan(IV)-chlorid, 99 %	Fa. Sigma-Aldrich
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 98 %	Fa. Merck
Triethylamin*, 99 %	Fa. Grüssing
Triisopropylborat, >98%	Fa. Acros
Triisopropylsilylethin, 95 %	Fa. VWR
Trimethylsilylethin, 98 %	Fa. ABCR
Triphenylphosphin, 99 %	Fa. Sigma-Aldrich

Chemikalie, Reinheit	Hersteller
Wasserstoff	Fa. Air Liquide Deutschland GmbH
Zinntetrachlorid, 98 %	Fa. Sigma-Aldrich

*über basischem Aluminiumoxid getrocknet.

Verwendete Lösungsmittel

Die nachfolgend aufgeführten verwendeten Lösungsmittel wurden mit Ausnahme von *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril, Triethylamin und den deuterierten Lösungsmitteln vor Gebrauch destillativ gereinigt. Wenn erforderlich, wurden die Lösungsmittel mit dem erwähnten Trockenmittel erhitzt und anschließend abdestilliert.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Hersteller, Reinheit
Aceton		Fa. Biesterfeld, techn.
Acetonitril		Fa. Sigma-Aldrich, 99.9 %
<i>tert</i> -Butylmethylether		Fa. Acros, 99 %
Chloroform		Fa. Biesterfeld, reinst
Chloroform-d ₁		Fa. ABCR
Dichlormethan	Calciumhydrid	Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylether	Natrium/Benzophenon	Fa. Biesterfeld, reinst
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	über 3 Å Molsieb gelagert	Fa. Acros, 99.8 %
Dimethylsulfoxid-d ₆		Fa. Deutero, 99.8%
Cyclohexan		Fa. Sigma-Aldrich, >99.7%

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Hersteller, Reinheit
Essigsäure		Fa. Grüssing, 100 %
Ethanol		Fa. Walther, reinst
Ethylacetat		Fa. Biesterfeld, reinst
<i>n</i> -Hexan		Fa. Sigma-Aldrich, techn.
Methanol		Fa. Merck, reinst
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid/ Triphenylmethan	Fa. Merck, reinst
Toluol		Fa. Biesterfeld, reinst
Triethylamin*	KOH/bas. Aluminiumoxid	Fa. Grüssing, 99 %

*bei Verwendung kleiner Mengen Triethylamin (<3 mL) wurde über basischem Aluminiumoxid getrocknet, bei größeren Mengen über Kaliumhydroxid.

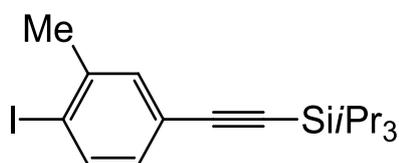
Verwendete Chromatographie- und Filtrations-Adsorbentien (Trockenmittel)

Substanz	Hersteller
Aluminiumoxid basisch	Fa. Macherey-Nagel
Celite®-Filter Gel	Fa. Sigma-Aldrich
DC-Alufolien, Kieselgel 60 F ₂₅₄	Fa. Merck
Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm	Fa. Macherey-Nagel
Magnesiumsulfat	Fa. Grüssing, 99 % reinst
Natriumsulfat	Fa. Grüssing, 98 % reinst
Molekularsieb 3 Å, ausgeheizt bei 200°C	Fa. Fluka

Elementaranalyse: $C_{18}H_{29}NSi$ (287.52) ber. C 75.19 H 10.17 N 4.87
 $C_{18}H_{29}NSi \cdot 0.25 C_6H_{12}$ (308.56)* ber. C 75.91 H 10.45 N 4.54
 gef. C 75.91 H 10.48 N 4.89.

*Durch erneutes Aufnehmen in einem Gemisch aus Dichlormethan und Cyclohexan. Die vollständige Charakterisierung wurde aus der eigenen Masterarbeit übernommen.

1-Iod-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol (4)



Bei einer Temperatur von 0 °C wurden einer Lösung aus 3.51 g (12.2 mmol) 2-Methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)anilin (**3**) in 100 mL Aceton unter Stickstoffatmosphäre langsam 15 mL einer 37 %igen Salzsäurelösung zugefügt. Über einen Zeitraum von 30 min wurden 1.08 g (15.7 mmol) Natriumnitrit in 15 mL demin. Wasser zugetropft, wobei die Temperatur bei 0-5 °C gehalten wurde. Nachdem für weitere 1.5 h bei 0 °C gerührt worden war, wurden 6.27 g (37.8 mmol) Kaliumiodid langsam zugegeben. Es wurde für 30 min bei Raumtemp. gerührt und danach für 15 min auf 50 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden je 25 mL ges. wässr. Natriumthiosulfatlösung und Dichlormethan zugegeben. Nach Trennung der org. von der wässr. Phase wurde letztere zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigte org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.73$) gereinigt, wodurch ein klares, farbloses Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 3.69 g (9.28 mmol, 76 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.73$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, *H*-6), 7.33 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, *H*-3), 6.95 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, *H*-5), 2.39 (s, 3 H, CH_3), 1.14-1.10 (m, 21 H, $CH(CH_3)_2$) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 141.4 (s, C-2), 138.8 (d, C-6), 132.9 (d, C-3), 130.6 (d, C-5), 123.6 (s, C-4), 106.1 (s, C≡C-Si*i*Pr₃), 101.1 (s, C-1), 91.7 (s, C≡C-Si*i*Pr₃), 27.9 (q, CH₃), 18.7 (d, CH(CH₃)₂), 11.3 (q, CH(CH₃)₂) ppm.

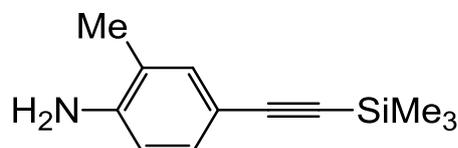
ESI-MS (CHCl₃/MeOH): *m/z* (%) = 437 (100) [M+K]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942, 2864 (aliph. C-H Valenz.), 2150 (C≡C Valenz.), 1468 (aliph. C-H Deform.), 1072 (C-I Valenz.) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C ₁₈ H ₂₇ ISi (398.40)	ber. C 54.27	H 6.83
C ₁₈ H ₂₇ ISi · 0.08 C ₆ H ₁₂ (405.13)	ber. C 54.88	H 6.85
	gef. C 54.88	H 6.91.

Die vollständige Charakterisierung wurde aus der eigenen Masterarbeit übernommen.

2-Methyl-4-(trimethylsilylethynyl)anilin (**6**)



Einer Lösung aus 5.00 g (21.5 mmol) 4-Iod-2-methylanilin (**1**), 154 mg (219 μmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 120 mg (630 μmol) Kupfer(I)-iodid in 100 mL wasserfr. Triethylamin wurden bei 0 °C und unter Stickstoffatmosphäre langsam 3.20 mL (2.27 g, 23.1 mmol) Trimethylsilylethin (**5**) zugesetzt. Für 48 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden jeweils 100 mL demin. Wasser und Dichlormethan zugegeben und die Phasen getrennt. Nachdem die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert worden war, wurde die vereinigte org. Phase nacheinander mit je 200 mL 2 M Ammoniumchloridlösung und ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, folgte eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Dichlormethan, *R_f* = 0.71), bei der ein hellbrauner Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 4.12 g (20.3 mmol, 95 %).

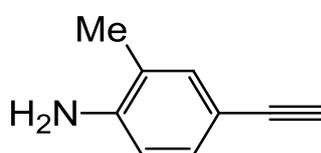
Lit.^[55]: 88%.

Schmp.: 38-39 °C.

Lit.^[55]: 38-40 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 (br. s, 1 H, *H*-3), 7.18 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H, *H*-5), 6.56 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H, *H*-6), 3.74 (s, 2 H, NH₂), 2.12 (s, 3 H, CH₃), 0.23 (s, 9 H, Si(CH₃)₃) ppm.

4-Ethynyl-2-methylanilin (7)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 832 mg (4.10 mmol) 2-Methyl-4-(trimethylsilylethynyl)anilin (**6**) in 15 mL Methanol gelöst. Nach Versetzen der Lösung mit 1.71 g (12.4 mmol) Kaliumcarbonat wurde für 8 h gerührt, anschließend wurden je 15 mL demin. Wasser und Ethylacetat zugesetzt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde mit ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Dichlormethan, *R_f* = 0.62), wodurch ein gelber Feststoff erhalten wurde.

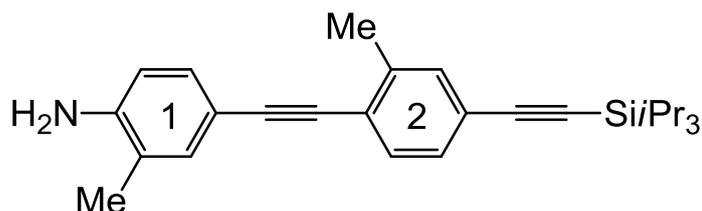
Ausbeute: 664 mg (5.04 mmol, 69 %).

Lit.^[84]: 74 % auf anderem Weg.

Schmp.: 49-50 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (br. s, 1 H, *H*-3), 7.18 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1 H, *H*-5), 6.58 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1 H, *H*-6), 3.76 (br. s, 2 H, NH₂), 2.94 (s, 1 H, C≡C-*H*), 2.13 (s, 3 H, CH₃) ppm.

4-[[2-Methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl]ethynyl]-anilin (8)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 970 mg (2.43 mmol) 1-Iod-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol (**4**), 386 mg (2.93 mmol) 4-Ethynyl-2-methylanilin (**7**), 21.4 mg (30.5 μ mol) Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 10 mg (53 μ mol) Kupfer(I)-iodid und 11 mg (42 μ mol) Triphenylphosphin vorgelegt. Nach Zugabe von 10 mL wasserfr. Tetrahydrofuran und 20 mL wasserfr. Triethylamin wurde zuerst für 18.5 h bei Raumtemp. und anschließend 30 min bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und das Lösungsmittel der org. Phase i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Gradient: Cyclohexan \rightarrow Cyclohexan/Dichlormethan (1:3)) ergab einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 889 mg (2.21 mmol, 91 %).

Schmp.: 69 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.37 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, Ar2-*H*-6), 7.32 (br. s, 1 H, Ar2-*H*-3), 7.26-7.24 (m, 2 H, Ar2-*H*-5, Ar1-*H*-3), 7.22 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.9 Hz, 1 H, Ar1-*H*-6), 6.63 (d, 3J = 8.1 Hz, 1 H, Ar1-*H*-5), 3.84 (br. s, 2 H, NH_2), 2.46 (s, 3 H, Ar2- CH_3), 2.14 (s, 2 H, Ar1- CH_3), 1.18-1.01 (m, 21 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

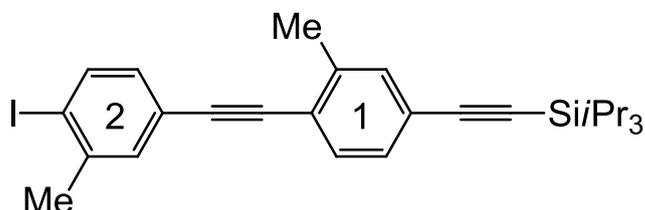
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 145.3 (s, Ar1-C-4), 139.8 (s, Ar2-C-2), 134.0 (s, Ar1-C-2), 133.0 (d, Ar2-C-3), 131.4 (d, Ar2-C-6), 130.9 (d, Ar1-C-6), 129.4 (d, Ar2-C-5), 124.1 (s, Ar2-C-4), 122.6 (s, Ar2-C-1), 122.3 (d, Ar1-C-3), 114.9 (d, Ar1-C-5), 112.9 (s, Ar1-C-1), 107.4 (s, Ar2-C \equiv C-SiPr₃), 96.4 (s, Ar1-C \equiv C-Ar2), 91.9 (s, Ar2-C \equiv C-SiPr₃), 86.2 (s, Ar1-C \equiv C-Ar2), 20.8 (q, Ar2- CH_3), 18.9 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.4 (q, Ar1- CH_3), 11.6 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 401 (100) $[\text{M}]^{*+}$, 358 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3467, 3379 (N-H Valenz.), 3030 (Aryl-C-H Valenz.), 2941, 2863, 2889 (aliph. C-H Valenz.), 2198, 2146 (C \equiv C Valenz.), 1616 (N-H Deform. NH₂), 1598, 1570, 1506 (C=C Valenz. Aromat), 883, 820 (1,2,4-trisubst. Aromat) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₇H₃₅NSi (401.66) ber. C 80.74 H 8.78 N 3.49
gef. C 80.69 H 9.12 N 3.61.

1-[(4-Iod-3-methylphenyl)ethynyl]-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)-benzol (9)



Eine Lösung aus 791 mg (1.97 mmol) 4-[[2-Methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl]ethynyl]-anilin (**8**) in 10 mL Aceton wurde unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 0 °C abgekühlt und langsam eine Lösung aus 1 mL 37 %iger Salzsäurelösung in 2 mL demin. Wasser zugetropft. Anschließend wurde eine Lösung aus 277 mg (4.01 mmol) Natriumnitrit in 5 mL demin. Wasser über einen Zeitraum von 1 h zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 0 °C wurden 413 mg (2.49 mmol) Kaliumiodid im Stickstoffgegenstrom zugegeben und erst für eine weitere Stunde bei 0 °C, und dann für 30 min bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktion durch Zugabe von 20 mL ges. wässr. Natriumthiosulfatlösung und 20 mL Dichlormethan beendet. Nach Trennung der org. von der wässr. Phase wurde letztere dreimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde anschließend zweimal mit je 50 mL demin. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.55$) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 353 mg (689 μ mol, 35 %).

Schmp.: 79 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.78 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, Ar2-H-5), 7.41 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, Ar1-H-6), 7.39 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H, Ar2-H-2), 7.34 (s, 1 H, Ar1-H-3), 7.27 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H, Ar1-H-5), 7.01 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, Ar2-H-6), 2.46 (s, 3 H, Ar1-CH₃), 2.43 (s, 3 H, Ar2-CH₃), 1.16-1.10 (m, 21 H, CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 141.9 (s, Ar2-C-3), 140.3 (s, Ar1-C-2), 139.2 (d, Ar2-C-5), 133.1 (d, Ar1-C-3), 132.6 (d, Ar2-C-2), 131.8 (d, Ar1-C-6), 130.3 (d, Ar2-C-6), 129.5 (d, Ar1-C-5), 123.64* (s, Ar2-C-1), 123.57* (s, Ar1-C-4), 123.1 (s, Ar1-C-1), 107.1 (s, C≡C-Si*i*Pr₃), 101.5 (s, Ar2-C-4), 94.4 (s, C≡C-Si*i*Pr₃), 92.6 (s, Ar1-C≡C-Ar2), 89.3 (s, Ar1-C≡C-Ar2), 28.2 (q, Ar2-CH₃), 20.7 (q, Ar1-CH₃), 18.9 (q, CH(CH₃)₂), 11.6 (d, CH(CH₃)₂) ppm.

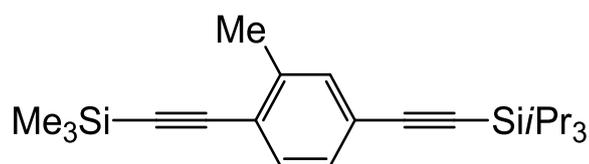
*Zur eindeutigen Zuordnung wurde die zweite Nachkommastelle mit berücksichtigt.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 512 (47) [M]⁺, 469 (100) [M-C₃H₇]⁺, 385 (7) [M-I]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 292, 283 (aliph. C-H Valenz.), 2145 (C≡C Valenz.), 1602, 1492 (C=C Valenz. Aromat), 1075 (C-I Gerüst.), 885, 810 (1,2,4-trisubst. Aromat) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₇H₃₃ISi (512.54) ber. C 63.27 H 6.49
 gef. C 63.57 H 6.66.

2-Methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)-1-(trimethylsilylethynyl)benzol (10)



Eine Suspension aus 1.00 g (2.51 mmol) 1-Iod-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol (**4**), 17 mg (24 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid und 9.0 mg (47 μmol) Kupfer(I)-iodid in 15 mL wasserfr.

Triethylamin wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 400 μL (280 mg, 2.89 mmol) Trimethylsilylethin (**5**) versetzt und für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen. Nach dreimaligem Waschen des Filtrates mit je 15 mL demin. Wasser wurde die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.67$) ergab ein klares, farbloses Öl.

Ausbeute: 837 mg (2.27 mmol, 90 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, *H-6*), 7.30 (br.s, 1 H, *H-3*), 7.22 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, *H-5*), 2.39 (s, 3 H, CH_3), 1.13-1.11 (m, 21 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.26 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

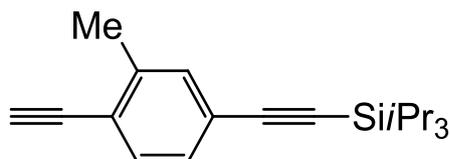
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.7$ (s, *C-2*), 133.0 (d, *C-3*), 132.1 (d, *C-6*), 129.3 (d, *C-5*), 123.6 (s, *C-4*), 123.2 (s, *C-1*), 107.1 (s, $\text{C}\equiv\text{C-Si}i\text{Pr}_3$), 103.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$), 100.3 (s, $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$), 92.4 (s, $\text{C}\equiv\text{C-Si}i\text{Pr}_3$), 20.6 (q, CH_3), 18.9 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 11.5 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.2 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 368$ (20) $[\text{M}]^{++}$, 325 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960, 2943, 2865, 2893$ (aliph. C-H Valenz.), 2151 ($\text{C}\equiv\text{C}$ Valenz.), 1603 ($\text{C}=\text{C}$ Valenz.), 1463 (aliph. C-H Deform.), 289 (1,2,4-trisubst. Aromat) cm^{-1} .

HRMS (EI): $^{12}\text{C}_{23}^{1}\text{H}_{36}^{28}\text{Si}_2$ ber. 368.2356
gef. 368.2352 (Δ : 0.86 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Si}_2$ (368.70) ber. C 74.92 H 9.84
 $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Si}_2 \cdot 0.125 \text{H}_2\text{O}$ (370.95) ber. C 74.47 H 9.85
gef. C 74.49 H 10.07.

4-Ethynyl-3-methyl-1-(triisopropylsilylethynyl)benzol (11)

Eine Lösung aus 225 mg (610 μmol) 2-Methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)-1-(trimethylsilylethynyl)benzol (**10**) in 20 mL wasserfr. Methanol und 3 mL wasserfr. Dichlormethan wurde mit 236 mg (1.71 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und unter Stickstoffatmosphäre für 17 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 mL demin. Wasser und 30 mL Ethylacetat wurde die org. von der wässr. Phase getrennt und letztere dreimal mit je 15 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde einmal mit 30 mL demin. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet, da eine schnelle Zersetzung eintrat.

Ausbeute: 180 mg (610 μmol , 100 %).

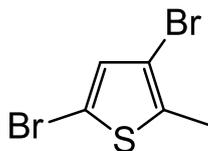
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.38 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, *H*-6), 7.32 (br. s, 1 H, *H*-3), 7.24 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H, *H*-5), 3.34 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.42 (s, 3 H, CH_3), 1.15-1.10 (m, 21 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Auf die Aufnahme eines ^{13}C -Spektrums wurde aufgrund der schnell einsetzenden Zersetzung verzichtet.

MS (EI, 70 eV): m/z = 296 (24) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 253 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^{+\bullet}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3298 (C-H Valenz Alkin), 2952, 2942, 2891, 2865 (aliph. C-H Valenz.), 2149 ($\text{C}\equiv\text{C}$ Valenz.), 1602, 1491 (C=C Valenz. Aromat), 1462 (aliph. C-H Deform.), 829 (1,2,4-trisubst. Aromat) cm^{-1} .

HRMS (EI): $^{12}\text{C}_{20}^{1}\text{H}_{28}^{28}\text{Si}$ ber. 296.1960
gef. 296.1957 (Δ : 1.00 ppm).

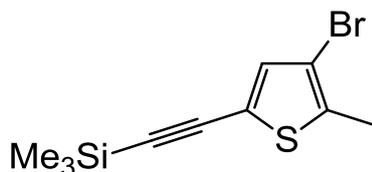
3,5-Dibrom-2-methylthiophen (13)

Zu 285 mL konz. Essigsäure wurden bei 5 °C nacheinander 14.5 mL (14.7 g, 150 mmol) 2-Methylthiophen (**12**) und langsam 15.4 mL (47.9 g, 300 mmol) Brom gegeben. Nach 22 h Rühren bei Raumtemp. unter Lichtausschluss wurde mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit je 200 mL *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde anschließend zweimal mit je 150 mL demin. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt destillativ gereinigt, wodurch ein hellgelbes Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 32.6 g (85 %).

Lit.^[57]: 99.7 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (s, 1 H, H-4), 2.33 (s, 3 H, CH₃) ppm.

3-Brom-2-methyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (14)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 122 mg (174 μ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid, 51 mg (0.27 mmol) Kupfer(I)-iodid, 80 mg (0.31 mmol) Triphenylphosphin und 6.41 g (25.0 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen (**13**) in 50 mL wasserfr. Triethylamin gelöst. Nach Zugabe von 2.3 mL (17 mmol) Trimethylsilylethin (**5**) wurde bei 40 °C für 26 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan, R_f = 0.64) einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 4.25 g (15.6 mmol, 94 %*).

Lit.^[58]: 61 %.

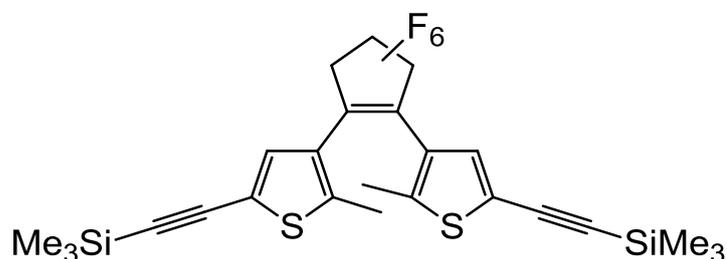
*bezogen auf Trimethylsilylethin.

Schmp.: 60 °C.

Lit.^[58]: 58.5-60.2 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.02 (s, 1 H, *H*-4), 2.39 (s, 3 H, CH₃), 0.23 (s, 9 H, Si(CH₃)₃) ppm.

1,2-Bis(5-trimethylsilylethynyl-2-methylthiophen-3-yl)-perfluorocyclopenten (16)



Eine Lösung aus 1.03 g (3.78 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**14**) in 36 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von -78 °C tropfenweise mit 1.50 mL (3.75 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Bei dieser Temperatur wurde für 80 min gerührt und anschließend mit 422 mg (1.99 mmol) Perfluorocyclopenten (**15**) versetzt. Nachdem die Lösung über einen Zeitraum von 18 h auf Raumtemp. erwärmen konnte, wurden 20 mL einer 1 %igen Salzsäurelösung zugesetzt. Nach dreimaliger Extraktion mit je 10 mL Dichlormethan wurde die vereinigte org. Phase mit 20 mL demin. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan, *R_f* = 0.51) ergab einen grauen Feststoff.

Ausbeute: 413 mg (738 μmol, 39 %).

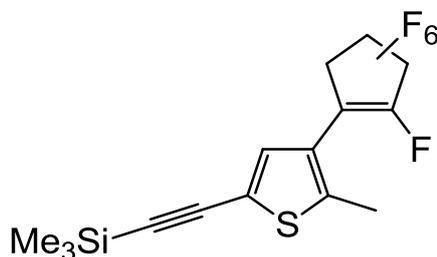
Lit.^[58]: 69 %.

Schmp.: 101-102 °C.

Lit.^[58]: 99.5-101.8 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (s, 2 H, *H*-4), 1.89 (s, 6 H, CH₃), 0.24 (s, 18 H, Si(CH₃)₃) ppm.

3-(Heptafluorocyclopenten-1-yl)-2-methyl-5-(trimethylsilyl)ethynyl-thiophen (17)



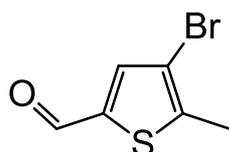
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.05 g (7.45 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-(trimethylsilyl)ethynylthiophen (**14**) in 50 mL wasserfr. Diethylether gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über einen Zeitraum von 1 h wurden 2.98 mL (7.45 mmol) einer 2.5 M *n*-Butyllithiumlösung (*n*-BuLi in *n*-Hexan) zugetropft und für 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 1.00 mL (7.45 mmol) Perfluorocyclopenten (**15**) zugegeben und es wurde für weitere 2 h gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde die Reaktion durch Zugabe von 30 mL 1 %iger Salzsäurelösung abgebrochen und die org. von der wässr. Phase getrennt. Letztere wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigte org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.62$) ergab ein farbloses Öl.

Ausbeute: 2.84 g (7.35 mmol, 98 %*).

Lit.^[56]: 70 %.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19$ (s, 1 H, *H*-4), 2.42 (s, 3 H, CH_3), 0.21 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

4-Brom-5-methylthiophen-2-carbaldehyd (19)



Eine Lösung aus 8.00 g (63.4 mmol) 5-Methylthiophen-2-carbaldehyd (**18**) in 60 mL Essigsäure wurde unter Ausschluss von Licht bei Raumtemp. tropfenweise mit 4.00 mL (12.5 g, 78 mmol) Brom in 35 mL Essigsäure versetzt.

Nach Rühren für 24 h wurde mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit je 200 mL Diethylether dreimal extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde zweimal mit je 150 mL ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit 150 mL demin. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Dichlormethan (2:1), $R_f = 0.60$) ergab Umkristallisieren aus Cyclohexan einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 5.85 g (28.5 mmol, 45 %).

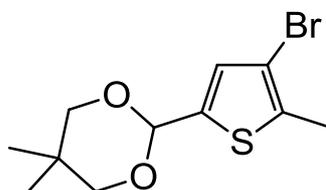
Lit.^[59]: 67 %.

Schmp.: 55-56 °C.

Lit.^[59]: 56.5 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.78$ (s, 1 H, CHO), 7.60 (s, 1 H, H-3), 2.50 (s, 3 H, CH₃) ppm.

2-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (21)



Eine Lösung aus 1.27 g (6.25 mmol) 4-Brom-5-methylthiophen-2-carbaldehyd (**19**), 974 mg (9.35 mmol) 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (**20**) und 196 mg (1.14 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 15 mL wasserfr. Toluol wurde für 24 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 60 mL Dichlormethan versetzt, die Lösung nacheinander mit 70 mL einer 5 %igen Natriumhydrogencarbonatlösung, 80 mL demin. Wasser und 60 mL ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt über wenig Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) filtriert. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.59 g (5.46 mmol, 87 %).

Lit.^[59]: 89 %.

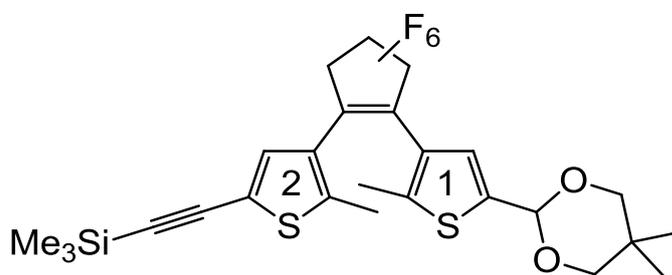
Schmp.: 69-70 °C.

Lit.^[59]: 72.1-72.8 °C.

Lit.^[58]: 54.1-57.8 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (br. s, 1 H, *H*-3'), 5.50 (s, 1 H, O-CH-O), 3.73 (d, ²*J* = 10.9 Hz, 2 H, *CH*_{eq}H), 3.58 (d, ²*J* = 10.9 Hz, 2 H, *CH*_{ax}), 2.37 (s, 3 H, 5'-CH₃), 1.26 (s, 3 H, eq-CH₃), 0.79 (s, 3 H, ax-CH₃) ppm.

1-{2-[5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-methylthiophen-3-yl}-2-{2-methylthiophen-3-yl-5-[trimethylsilylethynyl]}-perfluorocyclopenten (22)



Eine Lösung aus 1.03 g (3.53 mmol) 2-(4-Brom-5-methylthiophen-2-yl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxan (**21**) in 36 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von -78 °C tropfenweise mit 1.50 mL (3.75 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (2.5 M in *n*-Hexan) versetzt. Bei dieser Temperatur wurde für 80 min gerührt und anschließend mit 844 mg (2.18 mmol) 3-(Heptafluorocyclopenten-1-yl)-2-methyl-5-(trimethylsilyl)ethynyl-thiophen (**17**) versetzt. Nachdem die Lösung über einen Zeitraum von 18 h auf Raumtemp. erwärmen konnte, wurden 20 mL einer 1 %igen Salzsäurelösung zugesetzt. Es wurde dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigte org. Phase mit 20 mL demin. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan (1:1), *R_f* = 0.61) ergab ein gelbes Öl, welches mit der Zeit fest wurde.

Ausbeute: 970 mg (1.68 mmol, 77 %).

Lit.^[56]: 44 %.

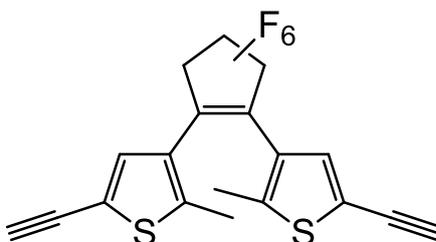
Schmp.: 93 °C.

Lit.^[56]: k. A.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (s, 1 H, Thio2-*H*-4), 7.07 (s, 1 H, Thio1-*H*-4), 5.56 (s, 1 H, CH(OCH₂)₂), 3.73 (d, ²*J* = 11.2 Hz, 2 H, *CH*_{eq}H), 3.61 (d, ²*J* = 11.2

Hz, 2 H, CHHax), 1.89 (s, 3 H, Thio2-CH₃), 1.84 (s, 3 H, Thio1-CH₃), 1.27 (s, 3 H, eq-CH₃), 0.79 (s, 3 H, ax-CH₃), 0.24 (s, 9 H, Si(CH₃)₃) ppm.

1,2-Bis(5-ethinyl-2-methylthiophen-3-yl)-perfluorocyclopenten (23)



Einer Lösung aus 413 mg (738 μ mol) 1,2-Bis(5-trimethylsilylethinyl-2-methylthiophen-3-yl)-perfluorocyclopenten (**16**) in 10 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurden 400 mg (10.0 mmol) Natriumhydroxid und 40 mL wasserfr. Methanol zugesetzt. Bei Raumtemp. wurde für 30 min gerührt, anschließend mit 20 mL Dichlormethan verdünnt und mit 20 mL demin. Wasser gewaschen. Die wässr. Phase wurde zweimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigte org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.38$) ergab einen grauen Feststoff.

Ausbeute: 270 mg (664 μ mol, 90%).

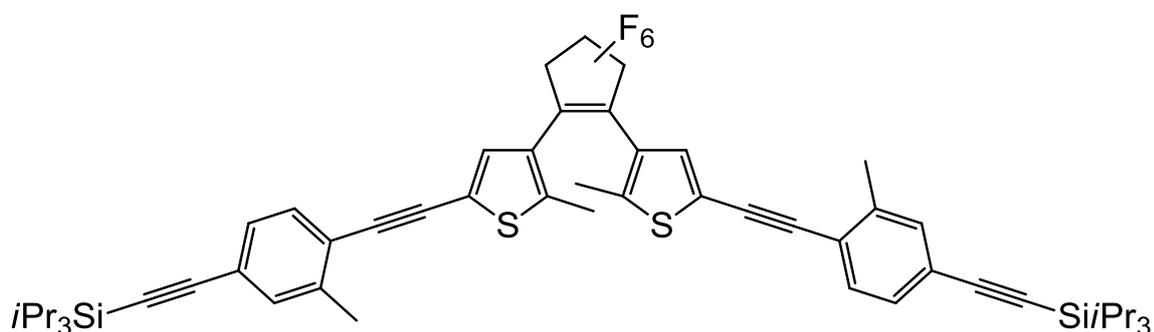
Lit.^[58]: 66 %.

Schmp.: 95 °C.

Lit.^[58]: 95.1-96.5 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.20$ (s, 2 H, H-4), 3.33 (s, 2 H, C \equiv C-H), 1.89 (s, 6 H, CH₃) ppm.

1,2-Bis{2-methyl-5-[(2-methyl-4-{triisopropylsilylethynyl}phenyl)ethynyl]-thiophen-3-yl}perfluorocyclopenten (24)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 103 mg (247 μmol) 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)-perfluorocyclopenten (**23**), 56 mg (80 μmol) Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 56.0 mg (290 μmol) Kupfer(I)-iodid und 120 mg (458 μmol) Triphenylphosphin in 20 mL Triethylamin suspendiert. Unter Rühren wurde eine Lösung aus 203 mg (510 μmol) 1-Iod-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol (**4**) in 10 mL wasserfr. Triethylamin zugegeben und für 3 d bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit je 15 mL demin. Wasser und Ethylacetat versetzt, die org. von der wässr. Phase getrennt und letztere dreimal mit je 5 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan, $R_f = 0.44$) ergab einen blauen Feststoff.

Ausbeute: 153 mg (160 μmol , 65 %).

Schmp.: 145 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Ar-*H*-6), 7.34 (br. s, 2 H, Ar-*H*-3), 7.27 (br. d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 7.24 (s, 2 H, Thio-*H*-4), 2.45 (s, 6 H, Ar- CH_3), 1.95 (s, 6 H, Thio- CH_3), 1.13 (s, 42 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.8$ (s, Thio-C-2), 140.2 (s, Ar-C-2), 133.2 (d, Ar-C-3), 131.7 (d, Ar-C-6), 131.4 (d, Thio-C-4), 129.5 (d, Ar-C-5), 125.1 (s, Thio-C-3), 124.0 (s, Ar-C-4), 122.4 (s, Ar-C-1), 122.1 (s, Thio-C-5), 107.0 (s, Ar-C \equiv C-SiPr₃), 93.1 (s, Ar-C \equiv C-SiPr₃), 92.9 (s, Thio-C \equiv C-Ar), 86.9 (s, Thio-C \equiv C-Ar), 27.1 (s, Cp-C-3,5), 23.7 (s, Cp-C-4), 20.7 (q, Ar- CH_3), 18.9 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 14.8

(q, Thio-CH₃), 11.5 (d, CH(CH₃)₂) ppm.

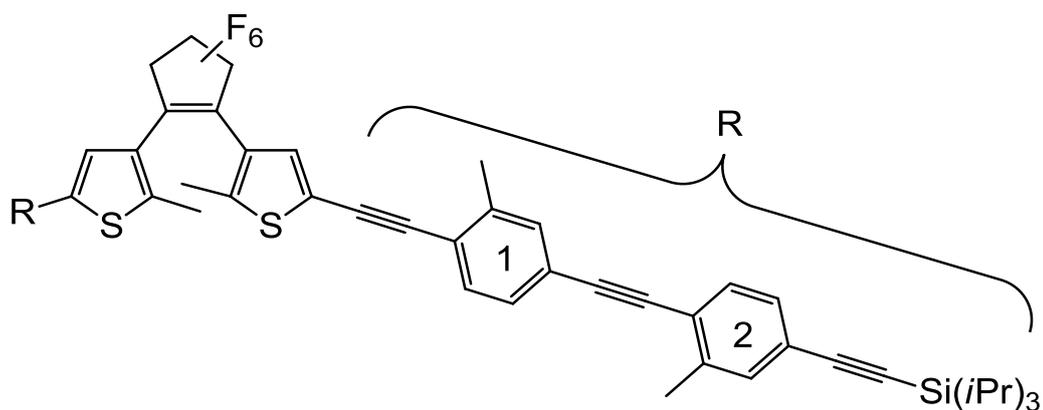
Die 1,2-¹³C-Signale des Cyclopentens konnten nicht gefunden werden.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 956 (25) [M]⁺, 913 (4) [M-C₃H₇]⁺, 157 (100) [Si/Pr₃]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942, 2865 (aliph. C-H Valenz.), 2146 (C≡C Valenz.), 1602, 1498 (C=C Valenz. Aromat), 1463 (aliph. C-H Deform.), 1136 (aliph. C-F), 829 (1,2,5 trisubst. Aromat) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₅₅H₆₂F₆S₂Si₂ (957.37) ber. C 69.00 H 6.53 S 6.70
gef. C 69.26 H 6.66 S 6.64.

1,2-Bis{2-methyl-5-[(2-methyl-4-[(2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl]ethynyl)phenyl]ethynyl]-thiophen-3-yl}perfluorocyclopenten (25)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 23 mg (55 μmol) 1,2-Bis(5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl)-perfluorocyclopenten (**23**), 10 mg (14 μmol) Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 10 mg (53 μmol) Kupfer(I)-iodid, 12 mg (46 μmol) Triphenylphosphin und 57.0 mg (111 μmol) 1-[(4-Iod-3-methylphenyl)ethynyl]-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)-benzol (**9**) in 5 mL wasserfr. Triethylamin suspendiert. Für 9 h wurde bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit je 10 mL demin. Wasser und Dichlormethan versetzt, die org. von der wässr. Phase getrennt und letztere dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchrom. Reinigung

(Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan (2:1), $R_f = 0.33$) ergab einen grünen Feststoff.

Ausbeute: 59 mg (50 μmol , 91 %).

Schmp.: 117 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.44$ (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Ar-1-*H*-6), 7.42-7.39 (m, 2 H, Ar2-*H*-6), 7.40 (s, 2 H, Ar1-*H*-3), 7.35 (s, 2 H, Ar2-*H*-3), 7.33 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Ar1-*H*-5), 7.28 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, Ar2-*H*-5), 7.26 (s, 2 H, Thio-*H*-4), 2.48 (m_c , 12 H, Ar1,2- CH_3), 1.97 (s, 6 H, Thio- CH_3), 1.18-1.01 (m, 42 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.8$ (s, Thio-C-2), 140.4 (s, Ar1-C-2), 140.3 (s, Ar2-C-2), 136.1 (s, Cp-C-1,2), 133.1 (d, Ar2-C-3), 132.8 (d, Ar2-C-6), 132.7 (d, Ar1-C-3), 131.89* (d, Ar1-C-6), 131.86* (d, Thio-C-4), 129.5 (d, Ar2-C-5), 129.0 (d, Ar1-C-5), 125.2 (s, Thio-C-3), 123.8 (s, Ar2-C-1), 123.7 (s, Ar1-C-4), 123.1 (s, Ar2-C-4), 122.5 (s, Ar1-C-1), 122.3 (s, Thio-C-5), 115.3 (s, Cp-C-4), 107.1 (s, Ar2-C \equiv C-Si/Pr₃), 95.0 (s, Ar1-C \equiv C-Ar2), 93.1 (s, Thio-C \equiv C-Ar1), 92.6 (s, Ar2-C \equiv C-Si/Pr₃), 90.1 (s, Ar1-C \equiv C-Ar2), 87.1 (s, Thio-C \equiv C-Ar1), 20.6 (q, Ar1- CH_3), 20.8 (q, Ar2- CH_3), 18.9 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 14.8 (q, Thio- CH_3), 11.6 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

*Zur eindeutigen Zuordnung wurde bei betreffenden Signalen die zweite Nachkommastelle mit aufgeführt. Es konnten nicht alle Signale des Cyclopentens gefunden werden.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): $\delta = -110.3$ (t, $^2J = 5.2$ Hz, 4 F), -131.9 (m_c , 2 F) ppm.

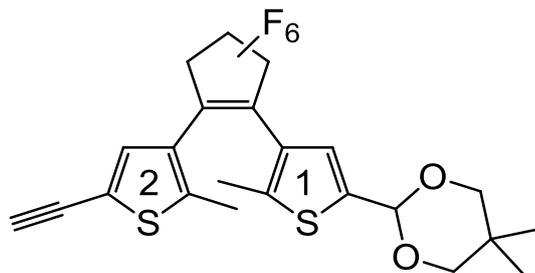
MS (EI, 70 eV): $m/z = 1184$ (18) $[\text{M}]^{*+}$, 157 (82) $[\text{Si/Pr}_3]^+$.

HRMS (EI): $\text{C}_{73}\text{H}_{74}\text{F}_6\text{S}_2\text{Si}_2$ ber. 1184.4675
gef. 1184.4642 (Δ : 2.78 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2943, 2920, 2864$ (aliph. C-H Valenz.), 2250, 2145 (C \equiv C Valenz.), 1600, 1501 (C=C Valenz. Aromat), 1274 (aliph. C-F Valenz.), 827 (1,2,4-trisubst. Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse: C₇₃H₇₄F₆S₂Si₂ (1185.66) ber. C 73.95 H 6.29 S 5.41
gef. C 73.96 H 6.11 S 5.00.

1-{5-[5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-methylthiophen-3-yl}-2-{5-ethinyl-2-methylthiophen-3-yl}-perfluorocyclopenten (26)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 298 mg (515 µmol) 1-{2-[5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-methylthiophen-3-yl}-2-{2-methylthiophen-3-yl-5-[trimethylsilyl-ethinyl]}-perfluorocyclopenten (**22**) in 7.5 mL wasserfr. Dichlormethan und 7.5 mL wasserfr. Methanol gelöst und 149 mg (1.08 mmol) Kaliumcarbonat zugesetzt. Über einen Zeitraum von 22 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde nacheinander mit je 20 mL demin. Wasser und 10 %iger Salzsäure gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Gradient: Cyclohexan → Cyclohexan/Dichlormethan (1:1)) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das mit der Zeit fest wurde.

Ausbeute: 200 mg (395 µmol, 77 %).

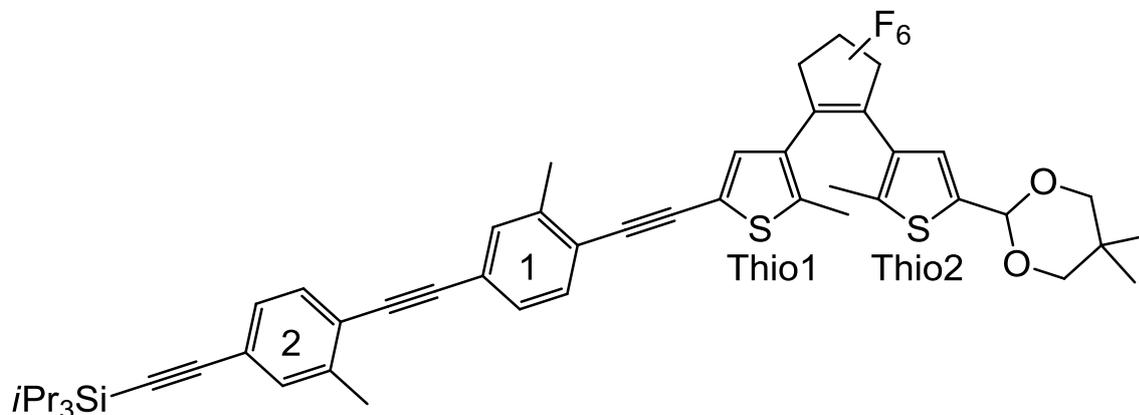
Lit.^[56]: 90 %.

Schmp.: 66 °C.

Lit.^[56]: k. A.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.25 (s, 1 H, Thio2-*H*-4), 7.08 (s, 1 H, Thio1-*H*-4), 5.55 (s, 1 H, CH(OCH₂)₂), 3.74 (d, ²*J* = 10.9 Hz, 2 H, CH_{eq}H), 3.61 (d, ²*J* = 10.9 Hz, 2 H, CHH_{ax}), 3.35 (s, 1 H, C≡C-*H*), 1.88 (s, 3 H, Thio2-CH₃), 1.86 (s, 3 H, Thio1-CH₃), 1.26 (s, 3 H, eq-CH₃), 0.79 (s, 3 H, ax-CH₃) ppm.

1-[5-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-[[[5-[[2-methyl-4-(2-methyl-4-[[triisopropylsilyl]ethynyl]phenyl)ethynyl]phenyl]ethynyl]phenyl]ethynyl]-2-methylthiophen-3-yl}-perfluorocyclopenten (27)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 51.0 mg (100 μ mol) 1-[(4-Iod-3-methylphenyl)ethynyl]-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)-benzol (**9**), 50 mg (99 μ mol) 1-[5-[5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl]-2-methylthiophen-3-yl]-2-[5-ethynyl-2-methylthiophen-3-yl]-perfluorocyclopenten (**26**), 11 mg (16 μ mol) Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 14 mg (74 μ mol) Kupfer(I)-iodid und 12 mg (46 μ mol) Triphenylphosphin in 7 mL wasserfr. Triethylamin suspendiert. Für 9.5 h wurde bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit je 10 mL demin. Wasser und Dichlormethan versetzt, die org. von der wässr. Phase getrennt und letztere dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan (1:1), R_f = 0.57) ergab ein gelbes Öl, welches mit der Zeit fest wurde.

Ausbeute: 75 mg (84 μ mol, 84 %).

Schmp.: 74-75 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.44 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, Ar1-*H*-6), 7.41 (d, 3J = 8.0 Hz, 1 H, Ar2-*H*-6), 7.40 (br. s, 1 H, Ar1-*H*-3), 7.35 (br. s, 1 H, Ar2-*H*-3), 7.33 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H, Ar1-*H*-5), 7.28 (dd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1 H, Ar2-*H*-5), 7.24 (s, 1 H, Thio2-*H*-4), 7.09 (s, 1 H, Thio1-*H*-4), 5.56

(s, 1 H, $\text{CH}(\text{OCH}_2)_2$), 3.74 (d, $^2J = 11.0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{eq}}\text{H}$), 3.62 (d, $^2J = 11.0$ Hz, 2 H, CHH_{ax}), 2.483* (s, 3 H, Ar1- CH_3), 2.478* (s, 3 H, Ar2- CH_3), 1.93 (s, 3 H, Thio1- CH_3), 1.90 (s, 3 H, Thio2- CH_3), 1.26 (s, 3 H, eq- CH_3), 1.14-1.12 (m, 21 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.79 (s, 3 H, ax- CH_3) ppm.

*Zur eindeutigen Zuordnung wurde bei betreffenden Signalen die dritte Nachkommastelle mit aufgeführt.

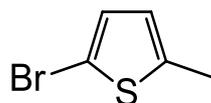
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.8$ (s, Thio2-C-2), 142.7 (s, Thio1-C-5), 140.4 (s, Ar2-C-2), 140.3 (s, Ar1-C-2), 140.1 (s, Thio1-C-2), 133.2 (d, Ar2-C-3), 132.7 (d, Ar1-C-3), 131.9 (d, Ar1,2-C-6), 131.6 (d, Thio2-C-4), 129.5 (d, Ar2-C-5), 129.0 (d, Ar1-C-5), 125.4 (s, Thio2-C-3), 125.0 (d, Thio1-C-3), 124.1 (s, Thio1-C-4), 123.7 (s, Ar1,2-C-4), 123.1 (s, Ar2-C-1), 122.6 (s, Ar1-C-1), 121.8 (s, Thio2-C-5), 107.1 (s, Ar2-C \equiv C-Si Pr_3), 98.0 (d, $\text{CH}(\text{OCH}_2)_2$), 95.0 (s, Ar1-C \equiv C- Ar2), 92.9 (s, Thio2-C \equiv C- Ar1), 92.6 (s, Ar2-C \equiv C-Si Pr_3), 90.1 (s, Ar1-C \equiv C-Ar2), 87.3 (s, Thio2-C \equiv C-Ar1), 77.7 (t, CH_2), 30.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (q, eq- CH_3), 22.0 (q, ax- CH_3), 20.8 (q, Ar1- CH_3)*, 20.7 (q, Ar2- CH_3)*, 18.9 (q, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 14.8 (q, Thio1-, Thio2- CH_3), 11.6 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

*Können vertauscht sein. Die ^{13}C -Signale des Cyclopentens konnten nicht gefunden werden.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 890$ (100) $[\text{M}]^+$, 847 (34) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 804 (15) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{14}]^+$, 761 (27) $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{21}]^+$.

HRMS (EI): $^{12}\text{C}_{50}^{1}\text{H}_{52}^{19}\text{F}_6^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}$ ber. 890.3082
gef. 890.3083 (Δ : 0.07 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2942, 2925, 2865, 2892$ (aliph. C-H Valenz.), 2160, 2148 (C \equiv C Valenz.), 1600, 1502 (C=C Valenz. Aromat), 1462 (aliph. C-H Deform.), 1271, 1090 (CO Valenz.), 828 (1,2,4-trisubst. Aromat) cm^{-1} .

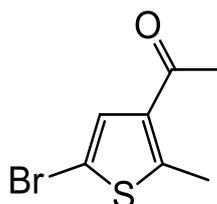
2-Brom-5-methylthiophen (28)

Unter Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 15.0 g (153 mmol) 2-Methylthiophen (**12**) in 200 mL *N,N*-Dimethylformamid mit 27.4 g (154 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. wurden 300 mL demin. Wasser zugegeben, wodurch sich das Produkt als rotes Öl am Kolbenboden absetzte. Das Öl wurde von der wässr. Phase getrennt und letztere zweimal mit je 60 mL Ethylacetat extrahiert. Das Öl wurde mit den org. Phasen vereint und fünfmal mit je 40 mL demin. Wasser und zweimal mit ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 22.8 g (130 mmol, 85 %).

Lit.^[85]: 97 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.82 (³*J* = 3.6 Hz, 1 H, *H*-3), 6.51 (dq, ³*J* = 3.6 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 1 H, *H*-4), 2.42 (d, ⁴*J* = 1.1 Hz, 3 H, CH₃) ppm.

3-Acetyl-5-brom-2-methylthiophen (30)

Einer Lösung aus 10.0 g (56.8 mmol) 5-Brom-2-methylthiophen (**28**) in 80 mL wasserfr. Toluol wurden langsam unter Stickstoffatmosphäre nacheinander 5.00 mL (52.9 mmol) Essigsäureanhydrid (**29**) und 9.00 mL (77.0 mmol) Zinn(IV)-chlorid zugesetzt. Nachdem für 17.5 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden 100 mL demin. Wasser zugegeben und es wurde für eine weitere Stunde gerührt. Die org. wurde von der wässr. Phase getrennt und letztere dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit je 70 mL ges. wässr. Natriumcarbonatlösung und zweimal mit demin. Wasser

gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1), $R_f = 0.45$) ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 10.3 g (47.1 mmol, 89 %).

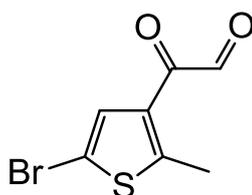
Lit.^[61]: 51 %.

Schmp.: 41 °C.

Lit.^[61]: k. A.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.29$ (s, 1 H, *H*-4), 2.66 (s, 3 H, COCH₃), 2.45 (s, 3 H, CH₃) ppm.

2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetaldehyd (31)



Einer Lösung aus 8.84 g (40.4 mmol) 3-Acetyl-5-brom-2-methylthiophen (**30**) in 75 mL 1,4-Dioxan wurden 11.7 g (105 mmol) Selendioxid und 2.3 mL demin. Wasser zugefügt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 150 mL demin. Wasser langsam zugegeben, der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethylacetat nachgewaschen und die Phasen getrennt. Nachdem die wässr. Phase zweimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert worden war, wurde die vereinigte org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.55$) ergab einen orangefarbenen Feststoff.

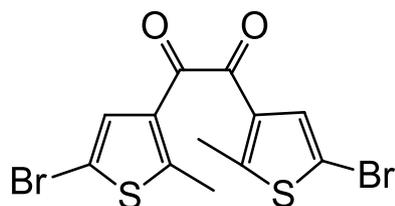
Ausbeute: 7.78 g (33.3 mmol, 82 %).

Lit.^[61]: 83 %

Schmp.: 38-39 °C.

Lit.^[61]: k. A.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.47$ (s, 1 H, CHO), 7.81 (s, 1 H, *H*-4), 2.75 (s, 3 H, CH₃) ppm.

1,2-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)ethandion (33)

Eine Lösung aus 4.09 g (17.5 mmol) (5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetaldehyd (**31**) in 100 mL wasserfr. Toluol wurde unter Stickstoffatmosphäre nacheinander mit 5.43 g (30.7 mmol) 2-Brom-5-methylthiophen (**28**) und 3.90 mL (33.4 mmol) Zinn(IV)-chlorid versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurden 100 mL demin. Wasser zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und die org. von der wässr. Phase getrennt. Letztere wurde dreimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert und die vereinigte org. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, wurde über Kieselgel filtriert (Eluent: Chloroform), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und unter Sauerstoffatmosphäre für 7 d stehen gelassen. Anschließendes Umkristallisieren aus Dichlormethan ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 2.78 g (6.8 mmol, 39 %).

Schmp.: 156-157 °C.

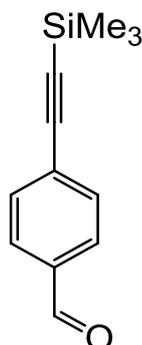
¹H-NMR (500 MHz, dms_o-d₆): δ = 7.42 (s, 2 H, H-4), 2.68 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, dms_o-d₆): δ = 186.6 (s, CO), 155.0 (s, C-2), 131.9 (s, C-3), 131.5 (d, C-4), 108.3 (s, C-5), 15.7 (q, CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 406 (1), 408 (3), 410 (1) [M]⁺, 203 (99), 205 (100) [M-C₆H₄BrOS]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964, 2918, 2867 (aliph. C-H Valenz.), 1661 (C=O Valenz.), 1602, 1514 (C=C Valenz. Aromat), 1445 (aliph. C-H Deform.) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₂H₈Br₂O₂S₂ (408.13) ber. C 35.31 H 1.98 S 15.71
gef. C 35.36 H 1.92 S 15.92.

4-(Trimethylsilylethynyl)benzaldehyd (35)

Eine Suspension aus 1.03 g (5.42 mmol) 4-Brombenzaldehyd (**34**), 53 mg (76 μ mol) Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid und 56.0 mg (294 μ mol) Kupfer(I)-iodid in 8 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurde nacheinander mit 1.7 mL wasserfr. Triethylamin und 850 μ L (587 mg, 5.97 mmol) Trimethylsilylethin (**5**) versetzt und für 24 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 mL demin. Wasser wurde dreimal mit je 10 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigte org. Phase einmal mit 15 mL demin. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Gradient: Cyclohexan/Dichlormethan (1:10) \rightarrow (1:2)) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 176 mg (870 μ mol, 16 %).

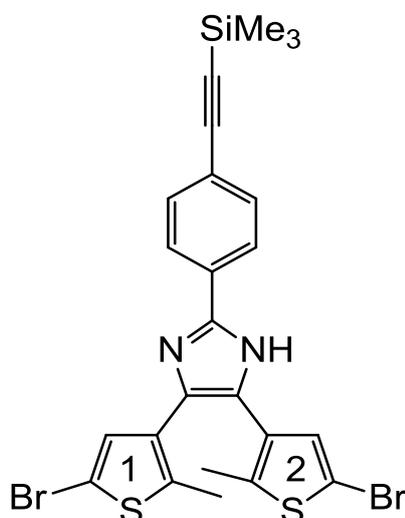
Lit.^[63]: 93 %.

Schmp.: 67 °C.

Lit.^[63]: 67-68 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 10.00 (s, 1 H, CHO), 8.81 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-2,6), 7.60 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-3,5), 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃) ppm.

4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-[trimethylsilylethynyl]phenyl)-1H-imidazol (38)



Unter Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre wurden 217 mg (532 μmol) 1,2-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)ethandion (**32**), 274 mg (3.55 mmol) Ammoniumacetat und 111 mg (549 μmol) 4-(Trimethylsilylethynyl)benzaldehyd (**40**) in 20 mL Essigsäure gelöst und für 24 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 150 mL Eiswasser gegeben und vorsichtig mit ges. wässr. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen, erneut in 50 mL Ethylacetat gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1), $R_f = 0.33$) das Produkt in leicht verunreinigter Form. Durch nachfolgendes Ausfällen aus Dichlormethan konnte das Produkt schließlich rein erhalten werden.

Ausbeute: 184 mg (312 μmol , 59 %).

Schmp.: 205 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 12.82$ (s, 1 H, NH), 8.01 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-H-2,6), 7.56 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, Ar-H-3,5), 7.21 (s, 1 H, Thio1-H-4), 6.90 (s, 1 H, Thio2-H-4), 2.22 (s, 3 H, Thio2-CH₃), 2.01 (s, 3 H, Thio1-CH₃), 0.25 (s, 9 H, Si(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 144.7$ (s, Imidazol-C-2), 138.5 (s, Thio1-C-2), 136.3 (s, Thio2-C-2), 134.4 (s, Imidazol-C-5), 132.8 (s, Thio2-C-3), 132.1 (d, Ar-C-3,5), 131.8 (d, Thio1-C-4), 131.0 (d, Thio2-C-4), 130.3 (s, Ar-C-1), 128.6 (s, Thio1-C-3), 125.1 (d, Ar-C-2,6), 123.2 (s, Imidazol-C-4), 121.7 (s, Ar-C-4), 107.4 (s, Thio1-C-5), 106.5 (s, Thio2-C-5), 105.1 (s, $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$), 95.4 (s, $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$), 14.0 (q, Thio2- CH_3), 13.6 (q, Thio1- CH_3), -0.1 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 588$ (9), 590 (18), 592 (11) $[\text{M}]^+$, 509 (89), 511 (100) $[\text{M-Br}]^+$.

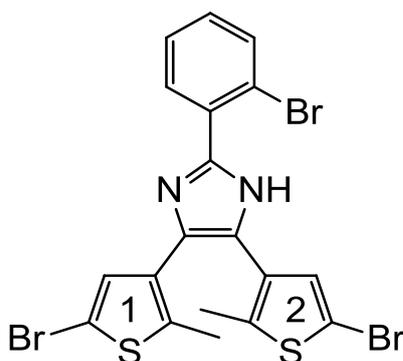
HRMS (EI): $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{22}^{79}\text{Br}_2^{14}\text{N}_2^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}$ ber. 587.9360
 gef. 587.9360 (Δ : 0.03 ppm).
 $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{22}^{79}\text{Br}_1^{81}\text{Br}_1^{14}\text{N}_2^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}$ ber. 589.9340
 gef. 589.9322 (Δ : 3.10 ppm).
 $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{22}^{81}\text{Br}_2^{14}\text{N}_2^{32}\text{S}_2^{28}\text{Si}$ ber. 591.9320
 gef. 591.9317 (Δ : 0.50 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2960$ (aliph. C-H Valenz.), 2159 ($\text{C}\equiv\text{C}$ Valenz.), 1608 ($\text{C}=\text{C}$ Valenz.), 843 (1,4-disubst. Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}$ (590.47) ber. C 48.82 H 3.76 N 4.74 S 10.86
 $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Si} \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (611.70) ber. C 47.61 H 3.71 N 4.58 S 10.48
 gef. C 47.30 H 3.37 N 4.70 S 10.87.

4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(2-bromphenyl)-1H-imidazol (39)



Unter Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre wurden 54.0 mg (132 μmol) 1,2-Bis-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)ethandion (**33**), 62.0 mg (804 μmol) Ammoniumacetat und 30 μl (48 mg, 0.26 mmol) 2-Brombenzaldehyd (**36**) in 12 mL Essigsäure gelöst und für 5 d auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 100 mL ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und dreimal mit je 35 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit je 30 mL demin. Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan (1:4), $R_f = 0.44$) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 519 mg (90 μmol , 68 %).

Schmp.: Pyrolyse ab 173 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 12.60$ (br. s, 1 H, NH), 7.77 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, Ar-*H*-3), 7.71 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 7.50 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 7.38 (td, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1H, Ar-*H*-4), 7.11 (s, 1 H, Thio1-*H*-4), 6.85 (s, 1 H, Thio2-*H*-4), 2.28 (s, 3 H, Thio2- CH_3), 2.10 (s, 3 H, Thio1- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): $\delta = 144.5$ (s, Imidazol-C-2), 138.3 (s, Thio1-C-2), 136.4 (s, Thio2-C-2), 133.6 (d, Ar-C-3), 133.5 (s, Thio2-C-3), 132.7 (s, Imidazol-C-5), 131.7 (s, Ar-C-1), 131.64* (d, Thio1-C-4), 131.56* (d, Ar-C-6), 131.0 (d, Thio2-C-4), 130.5 (d, Ar-C-4), 128.7 (s, Thio1-C-3), 127.7 (d, Ar-C-5), 122.4 (s, Imidazol-C4), 121.3 (s, Ar-C-2), 107.4 (s, Thio1-C-5), 106.4 (s, Thio2-C-5), 14.0 (q, Thio2- CH_3), 13.7 (q, Thio1- CH_3) ppm.

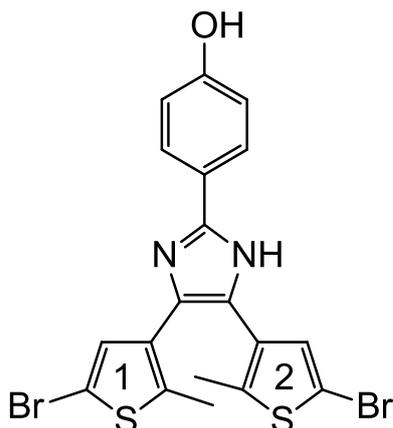
*Zur eindeutigen Zuordnung wurde für betreffende Signale die zweite Nachkommastelle mit angegeben.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 570$ (3), 572 (10), 574 (11), 576 (4) $[\text{M}]^{+\cdot}$, 491 (50), 493 (100), 495 (57) $[\text{M}-\text{Br}]^{\dagger}$.

HRMS (EI): $^{12}\text{C}_{19}^{1}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}_3^{14}\text{N}_2^{32}\text{S}_2$ ber. 569.8070
gef. 569.8051 (Δ : 3.7 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (arom. C-H Valenz.), 2925, 2850 (aliph. C-H Valenz.), 1653 (C=C Valenz. Imidazol), 1600 (C=C Valenz. Aromat), 1441 (aliph. C-H Deform.), 765 (1,2-disubst. Aromat) cm^{-1} .

4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-hydroxyphenyl)-1H-imidazol (**40**)



Unter Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre wurden 222 mg (544 μmol) 1,2-Bis-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)ethandion (**33**), 250 mg (3.24 mmol) Ammoniumacetat und 80.0 mg (655 μmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**37**) in 30 mL Essigsäure gelöst und für 4 d auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 200 mL Eiswasser gegeben und vorsichtig mit ges. wässr. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen, erneut in 50 mL Ethylacetat gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab eine anschließende säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (2:1), R_f = 0.41) einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 168 mg (329 μmol , 60 %).

Schmp.: 209 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$): δ = 12.41 (s, 1 H, NH), 9.69 (s, 1 H, OH), 7.82 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, Ar-H-2,6), 7.17 (s, 1 H, Thio1-H-4), 6.89 (s, 1 H, Thio2-H-4),

Über einen Zeitraum von 1.5 h wurden 16.7 mL (96.2 mmol) 2-Ethylhexanoylchlorid (**43**), gelöst in 20 mL wasserfr. Tetrahydrofuran, zugetropft, wobei die Temperatur zwischen -10 und 0 °C gehalten wurde. Nachdem für weitere 3 h bei -10 °C gerührt worden war, wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (2:1), $R_f = 0.21$) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 17.6 g (74.8 mmol, 82 %).

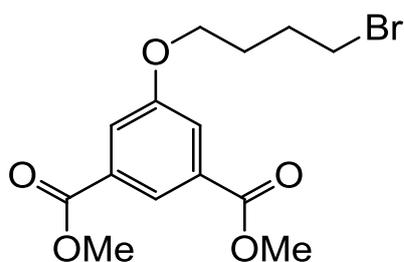
Lit.^[50]: 54 %.

Schmp.: 100-101 °C.

Lit.^[50]: 102 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.63$ (br. s, 1 H, NH), 7.60 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1 H, H-3), 7.45 (dd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, H-4), 6.25 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, H-5), 4.30 (s, 2 H, NH₂), 2.17-2.01 (m, 1 H, COCH), 1.85-1.42 (m, 4 H, COCHCH₂CH₃, COCHCH₂CH₂), 1.40-1.21 (m, 4 H, COCHCH₂CH₂CH₂), 0.94 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CHCH₂CH₃), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₃) ppm.

5-(4-Brombutoxy)-1,3-benzoldicarbonsäuredimethylester (**47**)



Eine Lösung aus 10.0 g (47.6 mmol) 5-Hydroxy-1,3-benzoldicarbonsäuredimethylester (**45**) und 154 mg (480 μ mol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid in 500 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurde nacheinander mit 21.0 mL (272 mmol) 1,4-Dibrombutan (**46**) und 1.14 g (47.6 mmol) Natriumhydrid, welches zuvor durch zweimaliges Waschen einer 60 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl mit *n*-Pentan erhalten worden war, versetzt. Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 67 °C für 4 h unter Stickstoffatmosphäre und anschließendem Abkühlen auf Raumtemp. wurden 15 mL einer ges. wässr.

Ammoniumchloridlösung zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 180 mL Dichlormethan aufgenommen. Nachdem mit je 80 mL demin. Wasser und ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen worden war, wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Überschüssiges 1,4-Dibrombutan wurde über eine kurze Filtersäule durch mehrfaches Eluieren mit Cyclohexan abgetrennt, nicht abreagierter Hydroxyisophthalsäuredimethylester wurde durch Ausfällen aus Cyclohexan vom Produkt abgetrennt, welches als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 13.8 g (40.0 mmol, 84 %).

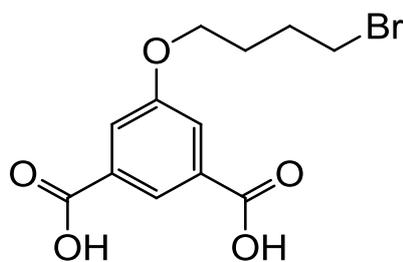
Lit.^[50]: 86 %.

Schmp.: 54 °C.

Lit.^[50]: k. A.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-2), 7.74 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-4,6), 4.09 (t, ³J = 5.8 Hz, 2 H, OCH₂), 3.50 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.20-1.89 (m, 5 H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

5-(4-Brombutoxy)-1,3-benzoldicarbonsäure (48)



Einer Lösung aus 4.55 g (13.2 mmol) 5-(4-Brombutoxy)-1,3-benzoldicarbonsäuredimethylester (**47**) in 55 mL Tetrahydrofuran, 18 mL demin. Wasser und 18 mL Methanol wurden im Stickstoffgegenstrom 1.12 g (26.7 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat zugesetzt. Nach Rühren bei Raumtemp. für 19 h wurden Methanol und Tetrahydrofuran i. Vak entfernt und der wässr. Rückstand auf einen pH von 1 mit 2 M Salzsäure angesäuert. Der entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit demin. Wasser und Cyclohexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 3.91 g (12.6 mmol, 95 %).

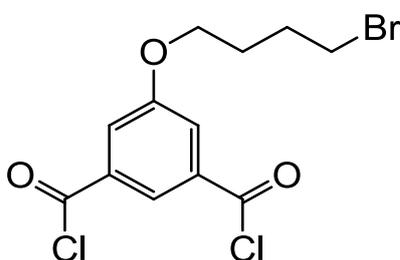
Lit.^[64]: 86 %.

Schmp.: 204 °C.

Lit.^[64]: k. A.

¹H-NMR (200 MHz, dms_o-d₆): δ = 13.32 (s, 2 H, COOH), 8.11 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-2), 7.68 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-4,6), 4.16 (t, ³J = 6.1 Hz, 2 H, OCH₂), 3.66 (t, ³J = 6.5 Hz, CH₂Br), 2.10-1.85 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

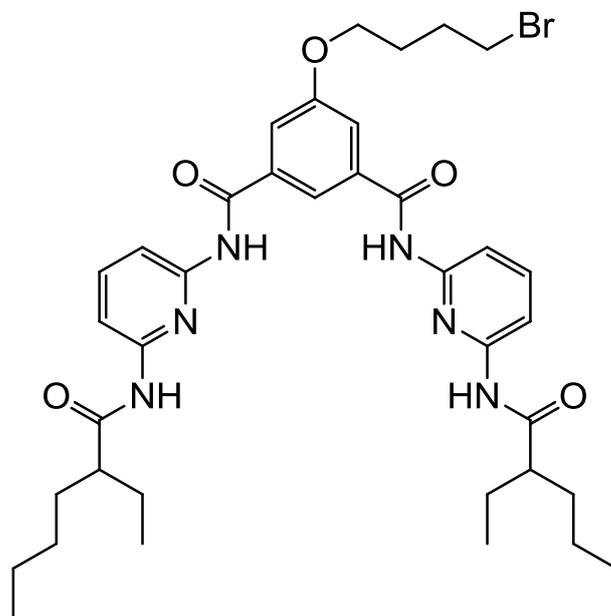
5-(4-Brombutoxy)-1,3-benzoldicarbonyldichlorid (49)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden für 1 h 113 mg (356 μ mol) 5-(4-Brombutoxy)-1,3-benzoldicarbonyldichlorid (**48**) zusammen mit 3.0 mg (0.01 mmol) Triphenylphosphin in 15 mL Thionylchlorid unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das überschüssige Thionylchlorid im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 60 °C entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet.

Ausbeute: 126 mg Rohprodukt.

5-(4-Brombutoxy)-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbon säurediamid (50)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 126 mg 5-(4-Brombutoxy)-1,3-benzoldicarbon säuredichlorid (Rohprodukt, **49**) in 10 mL wasserfr. Tetrahydrofuran gelöst und über einen Zeitraum von 1 h zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 170 mg (722 μ mol) *N*-(6-Aminopyrid-2-yl)-2-ethylhexanoylamid (**44**) in 20 mL wasserfr. Tetrahydrofuran und 1.2 mL wasserfr. Triethylamin getropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von 15 mL demin. Wasser beendet. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 15 mL Ethylacetat wurde die vereinigte org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (3:1), R_f = 0.16) ergab einen farblosen Feststoff, welcher jedoch noch leichte Verunreinigungen ungeklärter Identität enthielt.

Ausbeute: 173 mg Rohprodukt.

Schmp.: 98 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.40 (br. s, 2 H, ArCONH), 8.02 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, Py-*H*-3,5), 7.98 (br. s, 1 H, Ar-*H*-2), 7.80 (br. s, 2 H, NHCOCH), 7.76 (t, 3J = ~8 Hz, 2 H, Py-*H*-4), 7.61 (d, 4J = 1.4 Hz, 2 H, Ar-*H*-4,6), 4.10 (t, 3J = 6.0 Hz, 2 H,

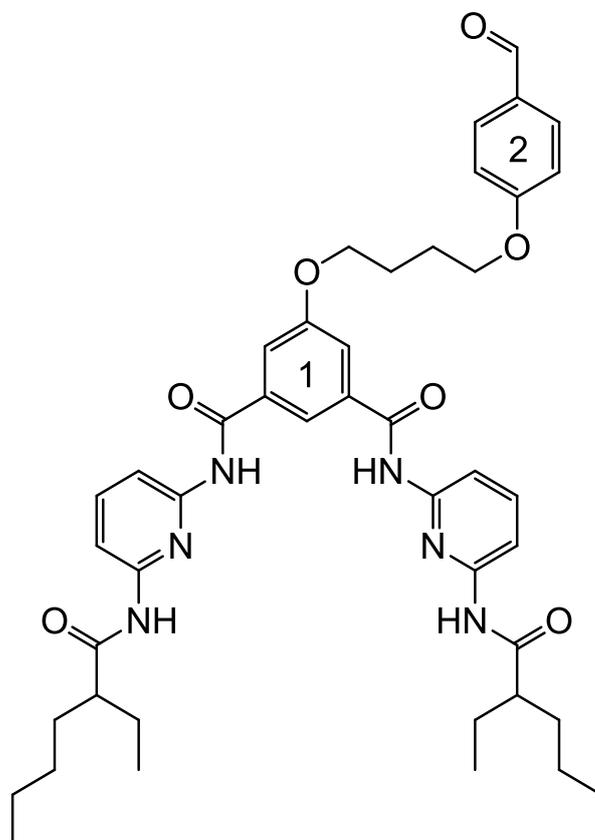
OCH₂), 3.50 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.18 (m_c, 2 H, COCH), 2.12-2.04 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 2.02-1.96 (m, 2 H, OCH₂CH₂), 1.79-1.68 (m, 4 H, CHCH_aH_bCH₂, CHCH_aH_bCH₃), 1.64-1.55 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₃), 1.57-1.49 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₂), 1.37-1.28 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₃), 0.97 (t, ³J = 7.4 Hz, 6 H, CHCH₂CH₃), 0.88 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 174.8 (s, COCH), 164.1 (s, Ar-NHCO), 159.7 (s, Ar-C-5), 149.7 (s, Py-C-2), 149.2 (s, Py-C-6), 141.0 (d, Py-C-4), 136.2 (s, Ar-C-1,3), 117.4 (d, Ar-C-2), 117.0 (d, Ar-C-4,6), 110.2 (d, Py-C-3), 109.6 (d, Py-C-5), 67.7 (t, OCH₂), 50.8 (d, COCH), 33.1 (t, CH₂Br), 32.4 (t, CHCH₂CH₂), 29.8 (t, CH₂CH₂CH₃), 29.3 (t, CH₂CH₂Br), 27.7 (t, OCH₂CH₂), 26.1 (t, CHCH₂CH₃), 22.8 (t, CH₂CH₂CH₃), 13.9 (q, CH₂CH₂CH₃), 12.1 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 750 (<1), 752 (<1) [M]⁺⁺, 651 (36), 653 (38) [M-C₇H₁₅]⁺, 615 (9) [M-C₄H₈Br]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3292 (N-H Valenz. Amid), 2960, 2932, 2871 (aliph. C-H Valenz.), 1668 (C=O Valenz. Amid), 1582, 1506 (C=C Valenz. Aromat), 1118 (C-O Valenz. Ether), 798 (2,6-disubst. Aromat) cm⁻¹.

***N,N*-Bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-5-[4-(4-formylphenoxy)butoxy]isophthalsäurediamid (51)**



Eine Lösung aus 1.14 g (<1.52 mmol) 5-(4-Brombutoxy)-*N,N*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (**50**) (Rohprodukt), 200 mg (1.64 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**37**) und 216 mg (1.56 mmol) Kaliumcarbonat in 20 mL wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid wurde für 3 d unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf 150 mL demin. Wasser gegeben und dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde fünfmal mit je 40 mL demin. Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (3:1), $R_f = 0.18$) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 830 mg (1.05 mmol, >69 %).

Schmp.: 145-147 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 (s, 1 H, Ar2CHO), 8.39 (s, 2 H, Ar1CONH), 8.04 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, Py-H-3), 8.02 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, Py-H-5), 7.98 (s, 1 H, Ar1-H-2), 7.85 (d, 2 H, ³J = 8.8 Hz, Ar2-H-3,5), 7.79 (br. t, ³J = ~8 Hz, 2 H, Py-H-4), 7.77 (br. s, 2 H, NHCOCH), 7.61 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H, Ar1-H-4,6), 7.00 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, Ar2-H-2,6), 4.17 (m_c, 4 H, OCH₂), 2.18 (m_c, 2 H, NHCOCH), 2.05 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.78-1.68 (m, 4 H, CHCH_aH_bCH₂, CHCH_aH_bCH₃), 1.63-1.56 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₃), 1.56-1.49 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₂), 1.37-1.28 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₃), 0.98 (t, ³J = 7.4 Hz, 6 H, CHCH₂CH₃), 0.89 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H, CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 191.1 (s, Ar2CHO), 175.0 (s, NHCOCH), 164.3 (s, Ar2-C-1), 164.2 (s, Ar1CONH), 160.0 (s, Ar1-C-5), 149.9 (s, Py-C-2), 149.4 (s, Py-C-6), 141.2 (d, d, Py-C-4), 136.4 (s, Ar1-C-1,3), 132.3 (d, Ar2-H-3,5), 130.2 (s, Ar2-C-4), 117.6 (d, Ar1-C-2), 117.2 (d, Ar1-C-4,6), 115.0 (d, Ar2-H-2,6), 110.4 (d, Py-C-5), 109.8 (d, Py-C-3), 68.5 (t, Ar1OCH₂), 67.9 (t, CH₂OAr₂), 51.1 (d, NHCOCH), 32.7 (t, CHCH₂CH₂), 30.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 26.3 (t, CHCH₂CH₃), 26.01* (t, Ar1OCH₂CH₂), 25.95* (t, CH₂CH₂OAr₂), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.2 (q, CH₂CH₂CH₃), 12.3 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

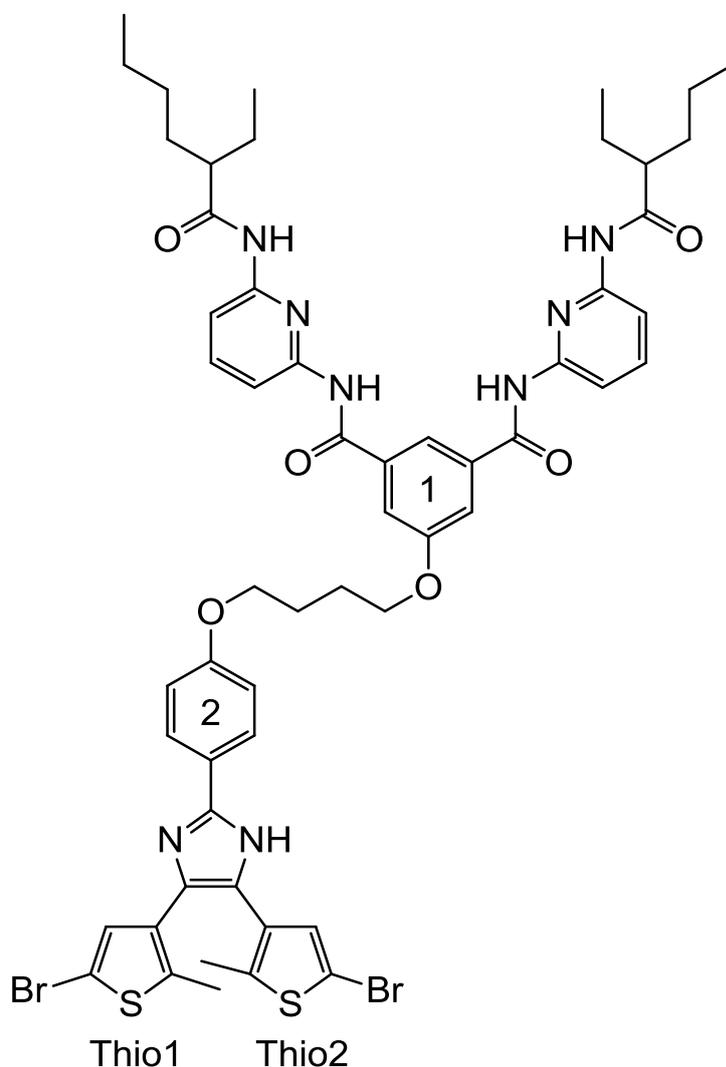
*Zur eindeutigeren Zuordnung wurde die zweite Nachkommastelle mit berücksichtigt.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 792 (5) [M]⁺, 693 (100) [M-C₇H₁₅]⁺, 665 (18) [M-C₈H₁₅O]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959, 2930, 2873 (aliph. C-H Valenz.), 1673 (C=O Valenz. Amid), 1598, 1581, 1507 (C=C Valenz. Aromat), 1442 (aliph. C-H Deform.), 1241, 1115, 1050 (C-O Valenz. Ether), 800 (2,6-disubst. Pyridin), 832 (1,4-disubst. Aromat) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₄₅H₅₆N₆O₇ (792.96) ber. C 68.16 H 7.12 N 10.60
 C₄₅H₅₆N₆O₇ · 2/3 H₂O (804.97) ber. C 67.14 H 7.18 N 10.44
 gef. C 67.25 H 7.14 N 10.36.

5-{4-[4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1*H*-imidazol-2-yl]-phenyloxybutoxy}-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (52)



Unter Ausschluss von Licht wurden 231 mg (291 μmol) *N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-5-[4-(4-formylphenoxy)butoxy]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (**51**), 139 mg (340 μmol) 1,2-Bis-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)ethandion (**33**) und 154 mg (2.00 mmol) Ammoniumacetat, gelöst in 20 mL Essigsäure, unter Stickstoffatmosphäre bei 120 °C für 2 d gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf 150 mL Eiswasser gegeben und mit ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt, mit demin. Wasser gewaschen, erneut in Dichlormethan gelöst und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (1:1), $R_f = 0.34$) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 135 mg (113 μmol , 39 %).

Schmp.: 146 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.27$ (br. s, 1 H, Imidazol-NH), 8.47 (br. s, 2 H, Ar1CONH), 8.03 (br. s, 2 H, NHCOCH), 7.97 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, Py-H-3), 7.95 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, Py-H-5), 7.92 (s, 1 H, Ar1-H-2), 7.78 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, Ar2-H-3,5), 7.69 (br. t, $^3J = \sim 8$ Hz, 2 H, Py-H-4), 7.54 (d, $^4J = 0.8$ Hz, 2 H, Ar1-H-4,6), 6.92 (s, 1 H, Thio2-H-4), 6.88 (s, 1 H, Thio1-H-4), 6.83 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, Ar2-H-2,6), 4.08-4.02 (m, 4 H, OCH_2), 2.19 (m_c, 2 H, COCH), 2.11 (br. s, 3 H, Thio2- CH_3), 1.99 (br. s, 3 H, Thio1- CH_3), 1.99-1.92 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75-1.65 (m, 4 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.61-1.52 (m, 2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.55-1.46 (m, 2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$), 1.34-1.27 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.95 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CHCH_2CH_3), 0.86 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.4$ (s, NHCOCH), 164.6 (s, Ar1CONH), 160.0 (s, Ar1-C-5), 159.6 (s, Ar2-C-1), 150.0 (s, Py-C-2), 149.4 (s, Py-C-6), 146.6 (s, Imidazol-C-2), 141.1 (d, Py-C-4), 136.2 (s, Ar1-C-1,3), 131.2* (d, Thio2-C-4), 130.5* (d, Thio1-C-4), 127.1 (d, Ar2-C-3,5), 122.9 (s, Ar2-C-4), 117.7 (d, Ar1-C-2), 117.3 (d, Ar1-C-4,6), 115.0 (d, Ar2-C-2,6), 110.6 (d, Py-C-5), 109.8 (d, Py-C-3), 68.5 (t, Ar1 OCH_2), 67.6 (t, CH_2OAr_2), 50.9 (d, NHCOCH), 32.6 (t, CHCH_2CH_2), 30.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.3 (t, CHCH_2CH_3), 26.0 (t, Ar1 OCH_2CH_2), 25.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}_2$), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.4 (q, Thio2- CH_3), 14.3 (q, Thio1- CH_3), 14.2 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.3 (q, CHCH_2CH_3) ppm.

Thio1 und Thio2 können vertauscht sein.

* ^{13}C -Signale konnten nur über 2D-Spektren gefunden werden. Alle quartären Thiophen-Signale sowie Imidazol-C-4,5 konnten nicht gefunden werden. Dass die Signale auch über HSQC und HMBC Spektren nicht identifiziert werden konnten, ist vermutlich auf die Verbreiterung der CH und CH_3 Signale der Thiophene zurückzuführen.

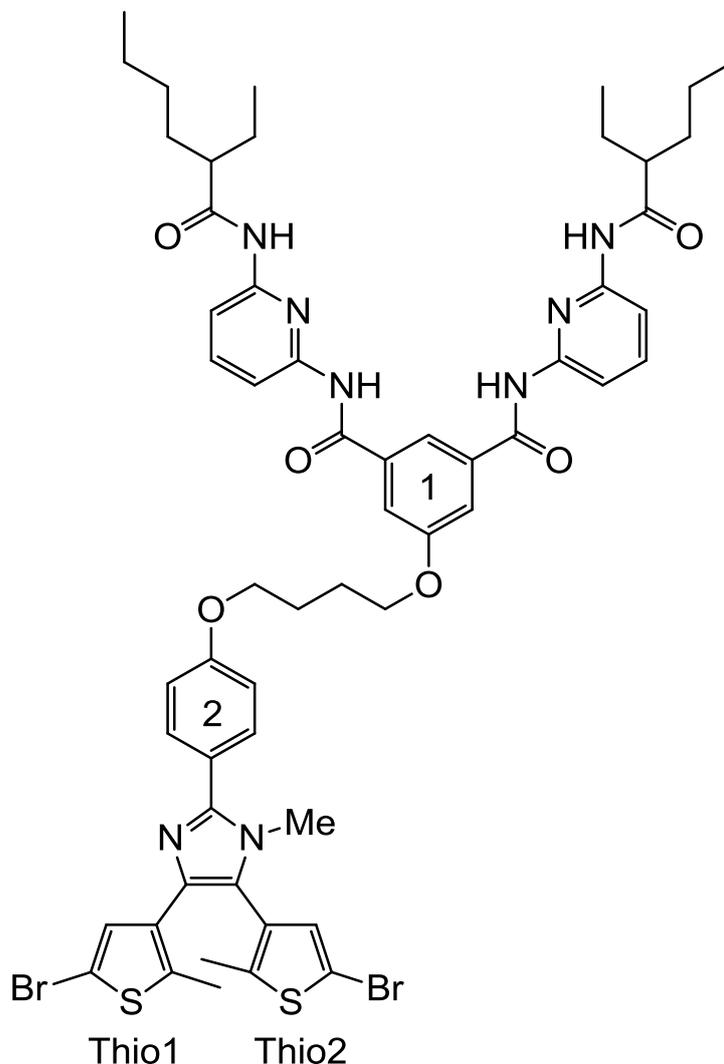
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1178, 1180, 1182 $[M]^+$, 1201, 1203, 1205 $[M-Na]^+$, 1217, 1219, 1221 $[M+K]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2927, 2872 (aliph. C-H Valenz.), 1665 (C=O Valenz. Amid), 1610, 1582, 1508 (C=C Valenz. Aromat), 1443 (aliph. C-H Deform.), 1241, 1118 (C-O Valenz. Ether), 830 (1,4-disubst. Aromat), 800 (2,6-disubst. Pyridin) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

$\text{C}_{59}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (1181.11)	ber. C 57.96 H 5.46 N 9.49 S 5.43
$\text{C}_{59}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ (1193.12)	ber. C 57.38 H 5.52 N 9.39 S 5.38
	gef. C 57.26 H 5.57 N 9.11 S 5.11.

5-{4-[4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1H-imidazol-2-yl]-phenyloxybutoxy}-N,N'-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (54)



Eine Lösung aus 112 mg (94.8 μmol) 5-{4-[4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1H-imidazol-2-yl]-phenyloxybutoxy}-N,N'-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (**52**) und 27.0 mg (195 μmol) Kaliumcarbonat in 3 mL wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid wurde unter Ausschluss von Licht mit 9.0 μL (21 mg, 0.15 mmol) Methyljodid (**53**) versetzt und für 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 150 mL demin. Wasser gegeben worden war, wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen, erneut in Dichlormethan gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. entstand nach einer

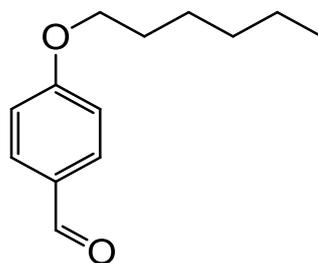
säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (1:1), $R_f = 0.34$) ein farbloser Feststoff, welcher jedoch noch leichte Verunreinigungen ungeklärter Identität enthielt. Massenspektrometrisch konnte nicht geklärt werden, ob es sich bei dem entstandenen Feststoff zweifelsfrei um das Produkt handelt, da kein Massenpeak gefunden werden konnte.

Ausbeute: 64 mg Rohprodukt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.48$ (s, 2 H, Ar1CONH), 8.02 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4 H, Py-*H*-3), 7.97 (br. s, 1 H, Ar1-*H*-2), 7.84 (br. s, 2 H, NHCOCH), 7.85 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Py-*H*-5), 7.76 (br. t, $^3J = \sim 8$ Hz, 2 H, Py-*H*-4), 7.64 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar2-*H*-3,5), 7.63 (d, $^4J = 1.0$ Hz, 2 H, Ar1-*H*-4,6), 6.99 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar2-*H*-2,6), 6.90 (s, 1 H, Thio2-*H*-4), 6.81 (Thio1-*H*-4), 4.15 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 2 H, Ar1OCH₂), 4.10 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 2 H, CH₂OAr2), 3.52 (s, 3 H, NCH₃), 2.23 (s, 3 H, CH₃), 2.17 (m_c, 2 H, COCH), 2.07-1.98 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 1.76-1.66 (m, 4 H, CHCH_aH_bCH₂, CHCH_aH_bCH₃), 1.63-1.54 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₃), 1.56-1.47 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₂), 1.35-1.28 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₃), 0.96 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6 H, CH₃), 0.88 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.9$ (s, NHCOCH), 164.2 (s, Ar1CONH), 159.9 (s, Ar1-C-5), 159.4 (s, Ar2-C-1), 149.7 (s, Py-C-2), 149.2 (s, Py-C-6), 148.1 (s, Imidazol-C-2), 141.1 (s, Thio2-C-2), 141.0 (d, Py-C-4), 136.9 (s, Thio1-C-2), 136.1 (s, Ar1-C-1,3), 132.2 (s, Thio1-C-3), 131.1 (d, Thio1,2-C-4), 130.2 (d, Ar2-C-3,5), 127.7 (s, Thio2-C-3), 124.3 (s, Imidazol-C-4,5), 123.1 (s, Ar2-C-4), 117.3 (d, Ar1-C-2), 117.1 (d, Ar1-C-4,6), 114.6 (d, Ar2-C-2,6), 110.2 (d, Py-C-5), 109.6 (d, Py-C-3), 109.0 (s, Thio1-C-5), 107.2 (s, Thio2-C-5), 68.3 (t, Ar1OCH₂), 67.4 (t, CH₂OAr2), 50.8 (d, NHCOCH), 33.1 (q, NCH₃), 32.5 (t, CHCH₂CH₂), 29.8 (t, CH₂CH₂CH₃), 26.1 (t, CHCH₂CH₃), 25.9 (t, Ar1OCH₂CH₂), 25.8 (t, CH₂CH₂OAr2), 22.8 (t, CH₂CH₂CH₃), 14.3 (q, Thio1,2-CH₃), 14.0 (q, CH₂CH₂CH₃), 12.1 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

MS: Keine Signale bei $m/z = 1192$ im EI, ESI und MALDI.

4-(Hexyloxy)benzaldehyd (56)

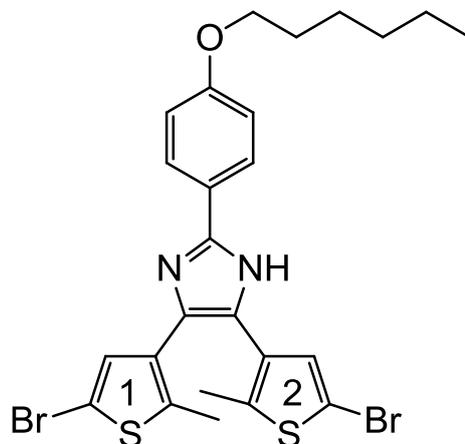
Eine Lösung aus 1.00 g (8.19 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**37**) und 1.47 g (10.6 mmol) Kaliumcarbonat in 25 mL wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 1.26 mL (1.49 g, 9.01 mmol) 1-Bromhexan (**55**) versetzt. Nachdem für 3 d bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde auf 100 mL demin. Wasser gegeben und dreimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde siebenmal mit je 20 mL demin. Wasser und einmal mit 30 mL ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Filtrieren über wenig Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) konnte das Produkt als gelbes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 1.13 g (5.48 mmol, 67 %).

Lit.^[66] : 81 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 (s, 1 H, CHO), 7.82 (dt, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H, H-3,5), 6.99 (dt, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H, H-2,6), 4.04 (t, ³J = 6.5 Hz, OCH₂), 1.82 (quint, 2 H, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 1.60-1.28 (m, 6 H, OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 0.91 (t, ³J = 6.6 Hz, 3 H, CH₃) ppm.

**4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-(hexyloxy)phenyl)-1H-imidazol
(57)**



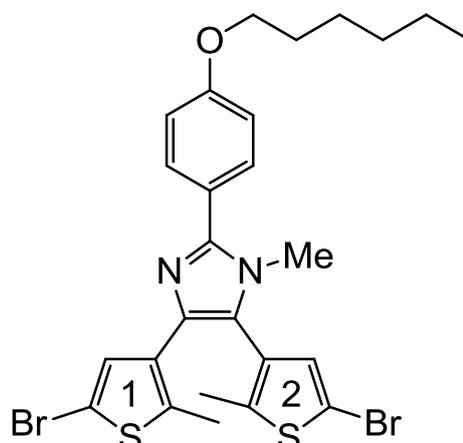
Unter Lichtausschluss und Stickstoffatmosphäre wurden 100 mg (245 μmol) 1,2-Bis-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)ethandion (**33**), 125 mg (1.62 mmol) Ammoniumacetat und 60.0 mg (291 μmol) 4-(Hexyloxy)benzaldehyd (**56**) in 13 mL Essigsäure gelöst und für 6 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 150 mL Eiswasser gegeben und vorsichtig mit ges. wässr. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen, erneut in 50 mL Ethylacetat gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt aus Dichlormethan ausgefällt, der entstandene farblose Feststoff mit wenig Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 113 mg (190 μmol , 78 %).

Schmp.: 212 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$): δ = 12.51 (br. s, 1 H, NH), 7.92 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-H-2,6), 7.18 (br. s, 1 H, Thio1-H-4), 7.01 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-H-3,5), 6.90 (br. s, 1 H, Thio2-H-4), 4.01 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H, OCH_2), 2.19 (br. s, 3 H, Thio2- CH_3), 2.00 (br. s, 3 H, Thio1- CH_3), 1.78-1.67 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1.48-1.38 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.37-1.26 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.89 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H, CH_2CH_3) ppm.

4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-(hexyloxy)phenyl)-1-methyl-1H-imidazol (58)



Unter Ausschluss von Licht wurden unter Stickstoffatmosphäre 135 mg (227 μmol) 4,5-Bis-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-(hexyloxy)phenyl)-1H-imidazol (**57**) und 64.0 mg (464 μmol) Kaliumcarbonat in 9 mL wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 14 μL (0.23 mmol) Methyljodid (**53**) wurde für 22 h bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit kaltem *N,N*-Dimethylformamid gewaschen. Das Filtrat wurde auf 200 mL Eiswasser gegeben, der dabei entstandene Niederschlag abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Flash-Chromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, Gradient: 7 % \rightarrow 40 % Dichlormethan) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 92 mg (0.15 mmol, 67 %).

Schmp.: 49 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.62 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.99 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.91 (s, 1 H, Thio2-*H*-4), 6.81 (s, 1 H, Thio1-*H*-4), 4.01 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, OCH_2), 3.52 (s, 3 H, NCH_3), 2.25 (s, 3 H, Thio1- CH_3), 2.04 (s, 3 H, Thio2- CH_3), 1.81 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1.51-1.45 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.39-1.33 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (t, 3J = 7.0 Hz, 3 H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 159.9 (s, Ar-*C*-4), 148.4 (s, Imidazol-*C*-2), 141.3 (s, Thio2-*C*-2), 137.1 (s, Thio1-*C*-2), 135.2 (s, Ar-*C*-1), 132.5 (s, Thio1-*C*-3),

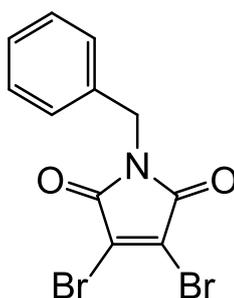
131.3 (d, Thio1-,Thio2-C-4), 130.4 (d, Ar-C-2,6), 128.0 (s, Thio2-C-3), 124.4 (s, Imidazol-C-5), 123.0 (s, Imidazol-C-4), 114.8 (d, Ar-C-3,5), 109.1 (s, Thio1-C-5), 107.3 (s, Thio2-C-5), 68.4 (t, OCH₂), 33.3 (q, NCH₃), 31.8 (t, CH₂CH₂CH₃), 29.4 (t, OCH₂CH₂), 25.9 (t, OCH₂CH₂CH₂), 22.8 (t, CH₂CH₃), 14.5 (q, CH₂CH₃), 14.3 (q, Thio1-CH₃), 14.2 (q, Thio2-CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 606 (9), 608 (20), 610 (12) [M]⁺⁺, 527 (89), 529 (100) [M-Br]⁺.

HRMS (EI): ¹²C₂₆¹H₂₈⁷⁹Br₂¹⁴N₂¹⁶O³²S₂ ber. 606.0010
gef. 605.9996 (Δ: 2.30 ppm).
¹²C₂₆¹H₂₈⁷⁹Br₁⁸¹Br₁¹⁴N₂¹⁶O³²S₂ ber. 607.9989
gef. 607.10 (Δ: 1.72 ppm).
¹²C₂₆¹H₂₈⁷⁹Br₂¹⁴N₂¹⁶O³²S₂ ber. 609.9969
gef. 609.9976 (Δ: 1.19 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084 (arom. C-H Valenz.), 2952, 2925, 2856 (aliph. C-H Valenz.), 1577 (C=C Valenz. Aromat), 1441 (aliph. C-H Deform.), 1248, 1112 (C-O Valenz.), 1061 (arom. C-Br Gerüst.), 833 (1,4-disubst. Aromat) cm⁻¹.

3,4-Dibrom-1-phenylmethyl-1H-pyrrol-2,5-dion (62)



Zu einer Lösung aus 16.0 g (153 mmol) Maleinsäureanhydrid (**60**) in 100 mL Essigsäure wurde 16.7 mL (153 mmol) Benzylamin (**59**) getropft und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurden im Stickstoffgegenstrom 12.6 g (153 mmol) Natriumacetat zugesetzt und 23.6 mL (459 mmol) Brom langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach

anschließendem Abkühlen auf Raumtemp. erfolgte die Zugabe von 200 mL demin. Wasser und 50 mL ges. wässr. Natriumthiosulfatlösung. Nachdem dreimal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert worden war, wurde die vereinigte org. Phase zweimal mit 70 mL demin. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan (1:1), $R_f = 0.56$) ergab einen hellgelben Feststoff

Ausbeute: 2.78 g (8.06 mmol, 5 %).

Lit.^[70]: 83 %.

Schmp.: 112-113 °C.

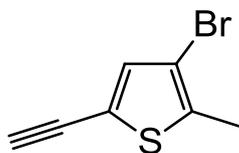
Lit.^[70]: 101-103 °C.*

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.41-7.27$ (m, 5 H, Ph-*H*-2,3,4,5,6), 4.75 (s, 2 H, CH₂) ppm.

Da der Schmelzpunkt relativ stark von dem Literaturwert abwich, wurde zur Überprüfung der Reinheit eine Elementaranalyse durchgeführt.

Elementaranalyse: C₁₁H₇Br₂NO₂ (344.99) ber. C 38.30 H 2.05 N 4.06
gef. C 37.91 H 1.85 N 4.10.

3-Brom-2-methyl-5-ethinylthiophen (63)



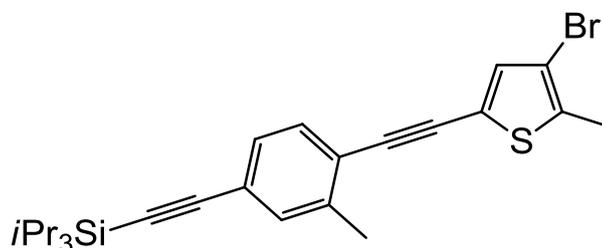
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 100 mL wasserfr. Dichlormethan und 50 mL wasserfr. Methanol zu 3.20 g (11.7 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**14**) und 2.23 g (16.1 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben. Nachdem für 17 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingeeengt und nach Zusatz von 100 mL Diethylether und 50 mL demin. Wasser für 15 min gerührt. Nach Trennung der org. von der wässr. Phase wurde letztere dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert und die

vereinigte org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.27 g (11.3 mmol, 97 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.06 (s, 1 H, *H*-4), 3.32 (s, 1 H, C≡C-*H*), 2.37 (s, 3 H, CH₃) ppm.

3-Brom-2-methyl-5-[(2-methyl-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl]thiophen (64)



In 60 mL wasserfr. Triethylamin wurden 112 mg (160 μ mol) Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 56 mg (0.29 mmol) Kupfer(I)-iodid und 112 mg (427 μ mol) Triphenylphosphin vorgelegt. Nacheinander wurden 4.09 g (10.3 mmol) 1-Iod-2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)benzol (**4**) und 1.86 g (9.25 mmol) 3-Brom-2-methyl-5-ethynylthiophen (**63**) zugegeben und bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre für 26 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan, R_f = 0.43) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.63 g (7.70 mmol, 83 %).

Schmp.: 70 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 7.33 (d, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-3), 7.27 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 0.7 Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 7.07 (s, 1 H, Thio-*H*-4), 2.43 (s, 3 H, Ar-CH₃), 2.40 (s, 3 H, Thio-CH₃), 1.15-1.11 (m, 21 H, CH(CH₃)₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 140.2 (s, Ar-C-2), 136.8 (s, Thio-C-2), 134.3 (d, Thio-C-4), 133.2 (d, Ar-C-3), 131.6 (d, Ar-C-6), 129.5 (d, Ar-C-5), 123.8 (s, Ar-C-4), 122.6 (s, Ar-C-1), 120.9 (s, Thio-C-5), 109.3 (s, Thio-C-3), 107.0 (s, Ar-C \equiv C-SiPr $_3$), 92.74* (s, Ar-C \equiv C-SiPr $_3$), 92.67* (s, Thio-C \equiv C-Ar), 87.3 (s, Thio-C \equiv C-Ar), 20.7 (q, Ar-CH $_3$), 18.9 (q, CH(CH $_3$) $_2$), 15.2 (q, Thio-CH $_3$), 11.5 (d, CH(CH $_3$) $_2$) ppm.

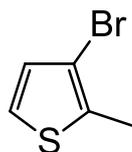
*Zur eindeutigen Zuordnung wurde die zweite Nachkommastelle bei betreffenden Signalen mit berücksichtigt.

MS (EI, 70 eV): m/z = 470 (57), 472 (62) $[\text{M}]^{++}$, 427 (89), 429 (96) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 359 (100), 357 (93).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3090 (arom. C-H Valenz.), 2957, 2938, 2863 (aliph. C-H Valenz.), 2144 (C \equiv C Valenz.), 1494 (C=C Valenz. Aromat), 1069 (arom. C-Br) 822 (1,2,5 trisubst. Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BrSSi}$ (471.57) ber. C 63.67 H 6.63 S 6.80
gef. C 63.61 H 6.77 S 6.43.

3-Brom-2-methylthiophen (69)



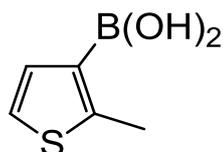
Eine Lösung aus 3.80 g (14.8 mmol) 3,5-Dibrom-2-methylthiophen (**13**) in 40 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Über einen Zeitraum von 1 h folgte die Zugabe von 6.00 mL (15.0 mmol) einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan). Nach anschließendem Rühren für 2 h und Entfernen der Kühlung wurden langsam 30 mL demin. Wasser zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert, die vereinigte org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Filtrieren über wenig Kieselgel (Eluent: Cyclohexan) wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.10 g (11.9 mmol, 90 %).

Lit.^[73]: 95 %.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.07 (d, ³J = 5.4 Hz, 1 H, H-5), 6.89 (d, ³J = 5.4 Hz, 1 H, H-4), 2.40 (s, 3 H, CH₃) ppm.

(2-Methylthiophen-3-yl)boronsäure (70)



Eine Lösung aus 422 mg (2.38 mmol) 3-Brom-2-methylthiophen (**69**) und 1.00 mL (890 mg, 4.76 mmol) Triisopropylborat in 10 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von -78 °C abgekühlt. Über einen Zeitraum von 20 min erfolgte die Zugabe von 1.90 mL (4.76 mmol) einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan). Nach anschließendem Rühren für 30 min bei -78 °C wurde langsam auf -20 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für eine weitere Stunde gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden 3 mL einer 1 M Salzsäurelösung zugegeben und dreimal mit je 10 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde zweimal mit je 10 mL demin. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch vorsichtiges Ausfällen aus Acetonitril wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 312 mg (2.20 mmol, 92 %).

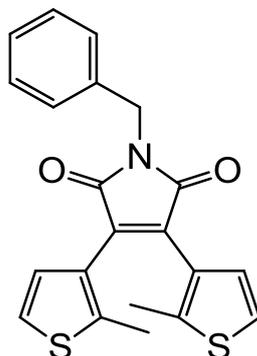
Lit.^[73]: 65 %.

Schmp.: 153 °C.

Lit.^[73]: k. A.

¹H-NMR (500 MHz, dms_o-d₆): δ = 7.81 (br. s, 2 H, B(OH)₂), 7.22 (d, ³J = 5.1 Hz, 1 H, H-5), 7.14 (d, ³J = 5.1 Hz, 1 H, H-4), 2.58 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, dms_o-d₆): δ = 148.4 (s, C-2), 133.4 (d, C-5), 132.7 (s, C-3), 121.2 (d, C-4), 15.4 (q, CH₃) ppm.

3,4-Bis(2-methylthiophen-3-yl)-1-phenylmethyl-1H-pyrrol-2,5-dion (71)

Zu einem zweiphasigen System aus 20 mL Toluol und 20 mL demin. Wasser wurden nach Durchleiten mit Stickstoff für 15 min 180 mg (1.27 mmol) (2-Methylthiophen-3-yl)boronsäure (**70**), 250 mg (1.65 mmol) Cäsiumfluorid und 42 mg (0.15 mmol) *n*-Tetrabutylammoniumfluorid-Monohydrat gegeben. Nach 15 min Rühren wurden 143 mg (415 μ mol) 1-Phenylmethyl-3,4-dibrom-1H-pyrrol-2,5-dion (**62**) und 48 mg (42 μ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) im Stickstoffgegenstrom zugegeben, zuerst 30 min bei Raumtemp. und anschließend bei 85 °C für 3 d unter Ausschluss von Licht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die org. von der wässr. Phase getrennt und letztere zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde mit 10 mL demin. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.62$) ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 134 mg (353 μ mol, 85 %).

Schmp.: 69 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.46$ (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, Ph-*H*-2,6), 7.43 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, Ph-*H*-3,5), 7.29 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, Ph-*H*-4), 7.12 (d, $^3J = 5.3$ Hz, 2 H, Thio-*H*-4), 7.05 (d, $^3J = 5.3$ Hz, 2 H, Thio-*H*-5), 4.78 (s, 2 H, CH_2), 1.93 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.5$ (s, CO), 141.5 (s, Thio-C-2), 136.5 (Ph-C-1), 133.1 (s, Pyrrol-C-3,4), 128.9 (d, Thio-C-5), 128.8 (d, Ph-C-2,6), 128.7 (d, Ph-

C-3,5), 127.9 (d, Ph-C-4), 126.8 (s, Thio-C-3), 122.8 (d, Thio-C-4), 42.1 (t, CH₂), 14.6 (q, CH₃) ppm.

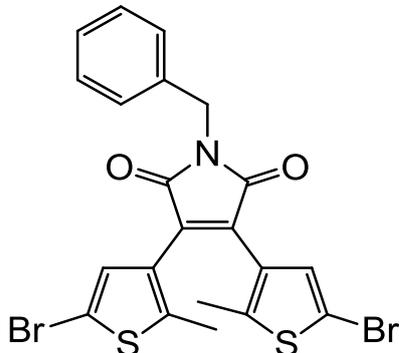
*zur eindeutigeren Zuordnung wurde die zweite Nachkommastelle betreffender Signale mit berücksichtigt.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 379$ (45) [M]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺.

HRMS (EI): ¹²C₂₁¹H₁₇¹⁴N¹⁶O₂³²S₂ ber. 379.0701
gef. 379.0695 (Δ: 1.4 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3109, 3032$ (arom. C-H Valenz.), 2923, 2850 (aliph. C-H Valenz.), 1766 (C=O Valenz. Imid), 1697 (C=O Valenz. Imid), 1601, 1586, 1497 (C=C Valenz. Aromat), 1432 (aliph. C-H Deform.), 735, 700 (monosubst. Aromat) cm⁻¹.

3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1-phenylmethyl-1H-pyrrol-2,5-dion (72)



In 5.0 mL *N,N*-Dimethylformamid wurden unter Stickstoffatmosphäre 95.0 mg (250 μmol) 1-Phenylmethyl-3,4-bis(2-methylthiophen-3-yl)-1*H*-pyrrol-2,5-dion (**71**) und 126 mg (708 μmol) *N*-Bromsuccinimid gelöst und unter Ausschluss von Licht für 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 mL demin. Wasser gegeben und dreimal mit je 15 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde anschließend fünfmal mit je 15 mL demin. Wasser gewaschen. Nachdem über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, wurde das Rohprodukt über wenig Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) filtriert. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 110 mg (205 μmol , 82 %).

Schmp.: 139-140 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.46-7.42 (m, 2 H, Ph-*H*-2,6), 7.36-7.32 (m, 2 H, Ph-*H*-3,5), 7.32-7.28 (m, 1 H, Ph-*H*-4), 7.04 (s, 2 H, Thio-*H*-4), 4.76 (s, 2 H, CH_2), 1.91 (s, 6 H, CH_3) ppm.

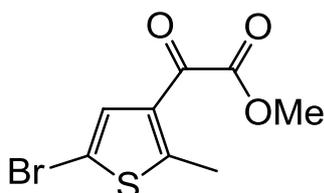
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 170.0 (s, CO), 143.4 (s, Thio-C-2), 136.4 (s, Ph-C-1), 132.4 (s, Pyrrol-C-3,4), 131.1 (d, Thio-C-4), 129.2 (d, Ph-C-2,6), 129.0 (d, Ph-C-3,5), 128.2 (d, Ph-C-4), 127.3 (s, Thio-C-3), 109.5 (s, Thio-C-5), 42.4 (t, CH_2), 15.2 (q, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 535 (12), 537 (27), 539 (15) $[\text{M}]^+$, 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

HRMS (EI): $^{12}\text{C}_{21}^{1}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$ ber. 534.8911
gef. 534.8909 (Δ : 0.4 ppm).
 $^{12}\text{C}_{21}^{1}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_1^{81}\text{Br}_1^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$ ber. 536.8891
gef. 536.8889 (Δ : 0.25 ppm).
 $^{12}\text{C}_{21}^{1}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$ ber. 538.8870
gef. 538.8870 (Δ : 0.09 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3096, 3064, 3034 (aromat. C-H Valenz.), 2915, 2852 (aliph. C-H Valenz.), 1767, 1698 (C=O Valenz. Imid), 1608, 1588 (C=C Valenz. Aromat), 1432 (aliph. C-H Deform.), 754, 698 (monosubst. Aromat) cm^{-1} .

Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat (75)



Eine Suspension aus 4.02 g (30.1 mmol) Aluminiumtrichlorid in 100 mL wasserfr. Dichlormethan wurde unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 0 °C langsam mit 2.95 mL (32.1 mmol) Methyloxalylchlorid (**74**) versetzt. Über einen

Zeitraum von 1.5 h wurden anschließend 5.19 g (28.9 mmol) 5-Brom-2-methylthiophen (**28**) zugetropft und für 1.5 weitere Stunden gerührt, wobei die Temperatur bei 0 °C gehalten wurde. Nachdem das Reaktionsgemisch portionsweise auf 200 mL eisgekühlte Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben worden war, wurde viermal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigte org. Phase einmal mit demin. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1), $R_f = 0.43$) wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.13 g (19.6 mmol, 68 %).

Schmp.: 39 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (s, 1 H, *H-4*), 3.94 (s, 3 H, OCH_3), 2.71 (s, 3 H, Thio- CH_3) ppm.

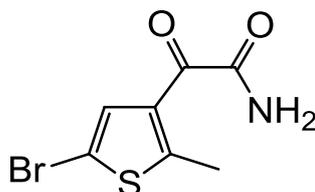
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 179.1$ (s, Pyrrol-CO), 163.6 (s, COOMe), 155.9 (s, *C-2*), 132.2 (s, *C-3*), 131.9 (d, *C-4*), 108.5 (s, *C-5*), 53.2 (q, OCH_3), 16.4 (q, Thio- CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 262$ (12), 264 (12) $[\text{M}]^{+}$, 203 (97), 205 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3021$ (arom. C-H Valenz.), 2960, 2921 (aliph. C-H Valenz.), 1726 (C=O Valenz. Ester), 1674 (C=O Valenz. Keton), 1438 (aliph. C-H Deform.), 1195, 1177 (C=O Valenz. Ester) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_3\text{S}$ (263.11) ber. C 36.52 H 2.68 S 12.19
gef. C 36.76 H 2.62 S 12.45.

2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetamid (**76**)



Eine Lösung aus 1.15 g (4.38 mmol) Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat (**75**) in 8 mL Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C tropfenweise mit 3.8 mL einer 28 %igen wässr. Ammoniaklösung versetzt. Nachdem für 30 min bei 0 °C gerührt worden war, wurde für weitere 20 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit demin. Wasser gewaschen. Es wurde ein sandfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 931 mg (3.52 mmol, 80 %).

Schmp.: 189 °C.

¹H-NMR (500 MHz, dms_o-d₆): δ = 8.21 (s, 1 H, NH), 7.90 (s, 1 H, H-4), 2.64 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, dms_o-d₆): δ = 184.2 (s, CO), 166.2 (s, CON), 153.5 (s, C-2), 132.7 (s, C-3), 132.1 (d, C-4), 107.2 (s, C-5), 15.3 (q, CH₃) ppm.

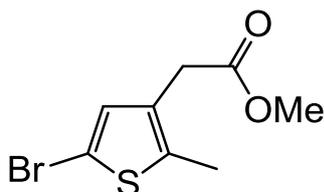
MS (EI, 70 eV): *m/z* = 247 (15), 249 (15) [M]⁺⁺, 203 (97), 205 (100) [M-CH₂NO]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407 (N-H Valenz. Amid), 3167, 3131 (N-H Valenz. in H-Brücke), 1723 (C=O Valenz. Keton), 1652 (C=O Valenz. Amid), 1599, 1505 (C=C Valenz. Aromat) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

C ₇ H ₆ BrNO ₂ S (248.10)	ber. C 33.89 H 2.44 N 5.65 S 12.92
	gef. C 33.98 H 2.31 N 5.32 S 12.66.

2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)essigsäuremethylester (**77**)



Einer Suspension aus 4.60 g (10.4 mmol) Thallium(III)nitrat-trihydrat und 40 mL wasserfr. Methanol wurden nacheinander im Stickstoffgegenstrom 5.00 mL

(83.1 mmol) Perchlorsäure und 2.21 g (10.1 mmol) 3-Acetyl-5-brom-2-methylthiophen (**30**) zugesetzt. Nach Rühren bei Raumtemp. für 22 h wurde der Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt, dann mit 70 mL demin. Wasser verdünnt und dreimal mit je 40 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan (1:1), $R_f = 0.30$) wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.10 g (8.43 mmol, 83 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.85$ (s, 1 H, *H-4*), 3.70 (s, 3 H, OCH_3), 3.48 (s, 2 H, CH_2), 2.32 (s, 3 H, Thio- CH_3) ppm.

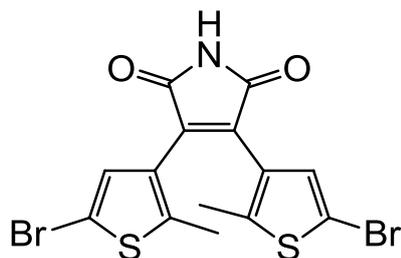
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.3$ (s, C=O), 137.4 (s, *C-3*), 131.9 (d, *C-4*), 130.1 (s, *C-2*), 107.7 (s, *C-5*), 52.4 (q, OCH_3), 33.8 (t, CH_2), 13.3 (q, Thio- CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 248$ (6), 250 (7) $[\text{M}]^{++}$, 234 (50), 236 (51) $[\text{M}-\text{CH}_2]^+$, 189 (98), 191 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$.

HRMS (EI): $^{12}\text{C}_8^1\text{H}_9^{79}\text{Br}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_1$: ber. 247.9507
gef. 247.9506 (Δ : 0.22 ppm).
 $^{12}\text{C}_8^1\text{H}_9^{81}\text{Br}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_1$: ber. 249.9486
gef. 249.9494 (Δ : 2.92 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3085$ (arom. C-H Valenz.), 2951, 2923, 2847 (aliph. C-H Valenz.), 1735 (C=O Valenz Ester), 1434 (aliph. C-H Deform.), 1193, 1168 (C-O Valenz. Ester) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$ (249.12) ber. C 38.57 H 3.64 S 12.87
 $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$ (253.63) ber. C 37.88 H 3.78 S 12.64
gef. C 37.93 H 3.57 S 12.42.

3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1H-pyrrol-2,5-dion (78)Variante A

Bei einer Temperatur von 0 °C wurde eine Lösung aus 870 mg (3.29 mmol) 2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetamid (**76**) in 20 mL wasserfr. Tetrahydrofuran tropfenweise mit einer Suspension aus 6.3 mL einer 1 M Kalium-*tert*-butanolat-Lösung in Tetrahydrofuran versetzt. Anschließend wurden 1.30 g (4.90 mmol) Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)acetat (**77**) zugetropft. Nachdem bei Raumtemp. für 21 h gerührt worden war, erfolgte die Zugabe von 20 mL einer 1 M Salzsäurelösung. Nach Trennung der org. von der wässr. Phase wurde letztere dreimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde nacheinander mit je 20 mL demin. Wasser und ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 5 mL Dichlormethan zugegeben, der unlösliche Rückstand (Nebenprodukt, offene Form **79**) abfiltriert, und das Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (2:1), $R_f = 0.35$) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 125 mg (280 μ mol, 8 %).

Nebenprodukt: **79** (siehe unten).

Variante B

Bei einer Temperatur von 80 °C wurden 416 mg (894 μ mol) (*Z*)-4-Aminocarbonyl-2,3-bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-butensäure (**79**) und 1.21 g (14.7 mmol) Natriumacetat in 30 mL Essigsäureanhydrid unter Stickstoffatmosphäre für 1 h

erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf 100 mL Eiswasser gegeben und dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde dreimal mit je 15 mL demin. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (2:1), $R_f = 0.35$) ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 392 mg (877 μmol , 98 %).

Schmp.: 172-174 °C.

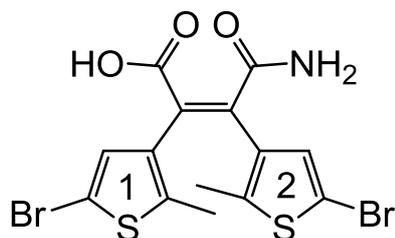
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (s, 1 H, NH), 7.02 (s, 2 H, H-4), 1.95 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.5$ (s, CO), 143.6 (s, C-2), 133.5 (s, C-3), 130.9 (d, C-4), 127.0 (s, Pyrrol-C-3,4), 109.7 (s, C-5), 15.1 (q, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 445$ (24), 447 (48), 449 (27) $[\text{M}]^+$, 366 (39), 368 (42) $[\text{M-Br}]^+$, 287 (100) $[\text{M-2Br}]^+$.

HRMS (EI): $^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_9^{79}\text{Br}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$	ber. 444.8442	
	gef. 444.8452	(Δ : 2.45 ppm).
$^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_9^{79}\text{Br}_1^{81}\text{Br}_1^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$	ber. 446.8421	
	gef. 446.8433	(Δ : 2.60 ppm).
$^{12}\text{C}_{14}^{1}\text{H}_9^{81}\text{Br}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^{32}\text{S}_2$	ber. 448.8401	
	gef. 448.8412	(Δ : 2.49 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3104$ (arom. C-H Valenz.), 2953, 2923, 2857 (aliph. C-H Valenz.), 1768 C=O Valenz. Imid), 1631 (C=C Valenz. Alken), 1390 (aliph. C-H symm. Deform.) cm^{-1} .

(Z)-4-Aminocarbonyl-2,3-bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-butensäure (79)

Der abfiltrierte Niederschlag aus Variante A wurde mit wenig Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Nebenprodukt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 468 mg (1.01 mmol, 31 %).

Schmp.: 214 °C.

¹H-NMR (500 MHz, dms_o-d₆): δ = 11.89 (s, 1 H COOH), 6.90 (s, 1 H, NH), 6.59 (s, 1 H, Thio2-H-4), 6.01 (s, 1 H, Thio1-H-4), 4.57 (s, 1 H, NH), 2.31 (s, 3 H, Thio1-CH₃), 2.04 (s, 3 H, Thio2-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, dms_o-d₆): δ = 178.2 (s, CONH₂), 175.0 (s, COOH), 139.7 (s, Thio2-C-2), 139.6 (s, Thio1-C-2), 134.4 (s, Thio2-C-3), 131.4 (s, Thio1-C-3), 130.5 (d, Thio1-C-4), 130.4 (d, Thio2-C-4), 106.0 (Thio2-C-5), 105.7 (Thio1-C-5), 81.4 (s, Thio1-C=C-Thio2), 54.7 (s, Thio1-C=C-Thio2), 13.6 (q, Thio2-CH₃), 12.8 (q, Thio1-CH₃) ppm.

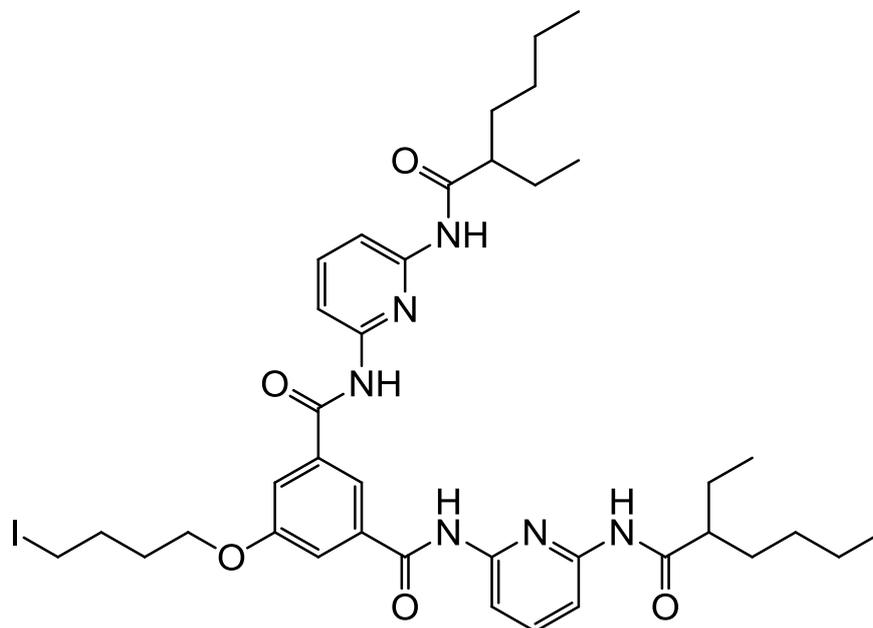
MS (EI, 70 eV): *m/z* = 463 (5), 465 (14), 467 (8) [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3175 (O-H Valenz. in H-Brücke), 3074 (arom. C-H Valenz.), 2908 (O-H Valenz Carbonsäure), 1714 (C=O Valenz. Carbonsäure) cm⁻¹.

Elementaranalyse:

C₁₄H₁₁Br₂NO₃S₂ (465.18) ber. C 36.15 H 2.38 S 13.79 N 3.01
gef. C 36.01 H 2.29 S 13.57 N 3.15.

5-(4-Iodbutoxy)-*N,N*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (80)



Einer Lösung aus 387 mg (515 μmol) 5-(4-Brombutoxy)-*N,N*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (**50**) in 6 mL wasserfr. Aceton wurden 189 mg (1.14 mmol) Kaliumiodid zugesetzt. Nachdem unter Stickstoffatmosphäre für 23 h gerührt worden war, wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit wenig Aceton nachgewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1), $R_f = 0.18$) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 343 mg (429 μmol).

Schmp.: 95 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.44$ (s, 2 H, ArCONH), 8.02 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, Py-H-5), 8.00 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Py-H-3), 7.98 (br. s, 1 H, Ar-H-4), 7.95 (s, 2 H, NHCOCH), 7.74 (br. t, $^3J = \sim 8$ Hz, 2 H, Py-H-4), 7.59 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, Py-H-6), 4.05 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.26 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 2 H, CH_2I), 2.20 (m_c, 2 H, COCH), 2.06-1.97 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1.96-1.86 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.77-1.67 (m, 4 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.64-1.54 (m, 2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.57-1.48 (m, 2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$), 1.39-1.25 (m, 8 H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.97 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CHCH_2CH_3), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

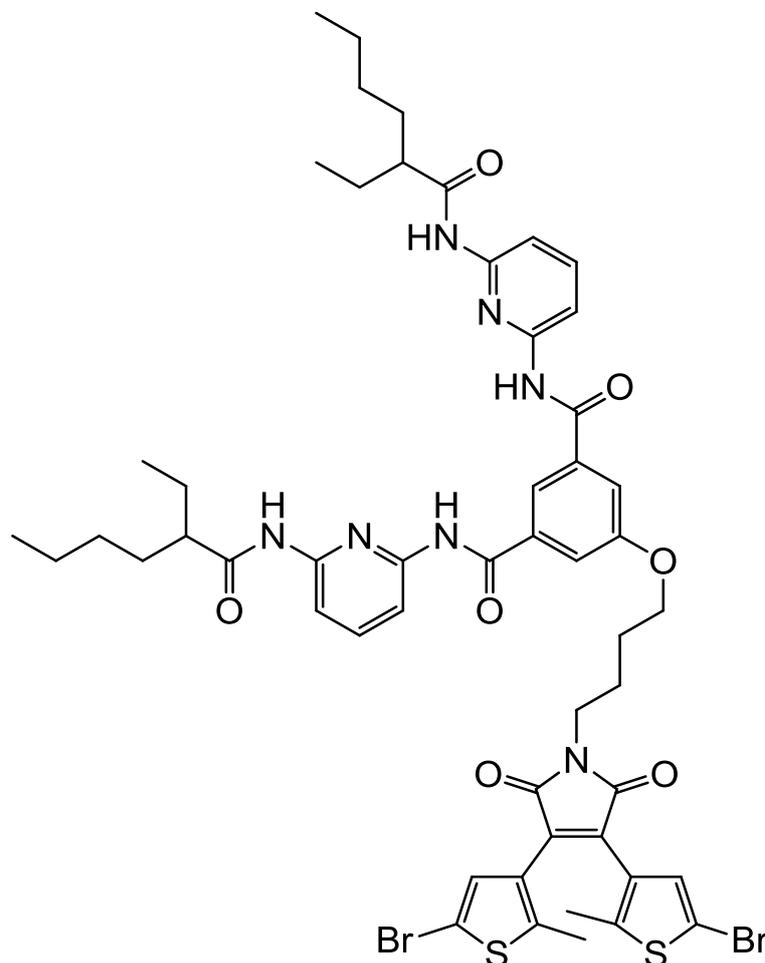
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 175.2 (s, NHCOCH), 164.4 (s, Ar-CONH), 159.9 (s, Ar-C-5), 150.0 (s, Py-C-2), 149.4 (s, Py-C-6), 141.1 (d, Py-C-4), 136.3 (s, Ar-C-1,3), 117.7 (d, Ar-C-2), 117.2 (d, Ar-C-4,6), 110.5 (d, Py-C-3), 109.8 (d, Py-C-5), 67.7 (t, OCH₂), 50.9 (t, CH₂l), 32.7 (t, COCHCH₂CH₃), 30.2 (t, OCH₂CH₂), 30.1 (t, OCH₂CH₂CH₂), 26.3 (t, CHCH₂CH₃), 23.0 (t, CHCH₂CH₂CH₂CH₃), 14.2 (q, CHCH₂CH₂CH₂CH₃), 12.3 (q, CHCH₂CH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 798 (<1%) [M]⁺, 670 (4) [M-HI]⁺, 699 (11) [M-C₇H₁₅]⁺, 615 (8) [M-C₄H₈]⁺, 571 (54) [M-C₁₅H₃₁O]⁺, 128 (100) [HI]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3421 (N-H Valenz. Amid), 2959, 2931, 2874, 2860 (aliph. C-H Valenz.), 1671 (C=O Valenz. Amid), 1584, 1504 (C=C Valenz. Aromat), 1118 (C-O Valenz. Ether), 799 (2,6-disubst. Aromat) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₈H₅₁IN₆O₅ (798.75) ber. C 57.14 H 6.44 N 10.52
gef. C 56.96 H 6.52 N 10.21.

5-{4-[(3,4-Bis{5-brom-2-methylthiophen-3-yl})-2,5-dioxo-1*H*-pyrrol-1-yl]-butoxy}-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (81)



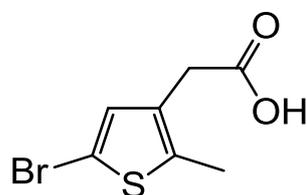
Unter Ausschluss von Licht wurden 100 mg (125 μmol) 5-(4-Iodobutoxy)-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (**80**), 14.0 mg (125 μmol) Kalium-*tert*-butanolat und 50.0 mg (112 μmol) 3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1*H*-pyrrol-2,5-dion (**78**) in 6 mL wasserfr. *N,N*-Dimethylformamid bei einer Temperatur von 65 °C für 19 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf 50 mL demin. Wasser gegeben und dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde zweimal mit je 30 mL demin. Wasser und einmal mit 10 mL ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. entstand nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (3:1), $R_f = 0.21$) ein orangefarbener Feststoff.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413, 3312 (N-H Valenz. Amid), 2959, 2929, 2857 (aliph. C-H Valenz.), 1698 (C=O Valenz. Imid), 1677 (C=O Valenz. Amid), 1583, 1503 (C=C Valenz. Aromat), 1241 (C-O Valenz. Ether), 800 (2,6-disubst. Pyridin) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

$\text{C}_{52}\text{H}_{59}\text{Br}_2\text{N}_7\text{O}_7\text{S}_2$ (1118.01) ber. C 55.86 H 5.32 N 8.77 S 5.74
gef. C 55.78 H 5.41 N 8.47 S 5.43.

2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)essigsäure (83)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.10 g (8.43 mmol) Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)acetat (**77**) in 25 mL Ethanol vorgelegt und mit 518 mg (12.7 mmol) Natriumhydroxid versetzt. Nach Rühren bei Raumtemp. für 5 h wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. eingeeengt und mit 50 mL demin. Wasser verdünnt. Es wurde zweimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die wässr. Phase wurde auf einen pH-Wert von 1 mit 37 %iger Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und mit demin. Wasser gewaschen. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.65 g (7.02 mmol, 83 %).

Schmp.: 107 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ = 12.37 (s, 1 H, COOH), 6.97 (s, 1 H, H-4), 3.48 (s, 2 H, CH_2), 2.27 (s, 3 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{dms}\text{-d}_6$): δ = 171.7 (s, COOH), 136.7 (s, C-3)*, 132.6 (d, C-4), 131.8 (s, C-2)*, 105.7 (s, C-5), 33.1 (t, CH_2), 12.7 (q, CH_3) ppm.

*Können vertauscht sein.

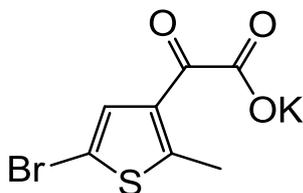
MS (EI, 70 eV): $m/z = 234$ (57), 236 (58) $[M]^+$, 189 (96), 191 (100) $[M-CHO_2]^+$, 175 (20), 177 (22) $[M-C_2H_3O_2]^+$, 155 (4) $[M-Br]^+$.

HRMS (EI): $^{12}C_7^1H_7^{79}Br^{16}O_2^{32}S$ ber. 233.93501
gef. 233.93498 (Δ : 0.15 ppm).
 $^{12}C_7^1H_7^{81}Br^{16}O_2^{32}S$ ber. 235.9330
gef. 235.9329 (Δ : 0.36 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2890, 2733, 2625$ (O-H Valenz. Carbonsäure), 1698 (C=O Valenz. Carbonsäure), 930 (O-H Deform.) cm^{-1} .

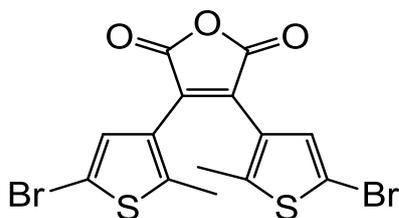
Elementaranalyse: $C_7H_7BrO_2S$ (235.10) ber. C 35.76 H 3.00 S 13.64
gef. C 35.77 H 2.97 S 13.53.

Kalium-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat (**84**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.94 g (6.95 mmol) Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat (**75**) in 21 mL Ethanol gelöst und mit 450 mg (8.02 mmol) Kaliumhydroxid versetzt. Nachdem für 24 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. auf 5 mL eingengt und der Feststoff abfiltriert. Der erhaltene farblose Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

Ausbeute: 1.60 g (5.57 mmol, 80 %).

3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)furan-2,5-dion (85)

Unter Ausschluss von Licht wurden 1.11 g (4.73 mmol) 2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)essigsäure (**83**) und 1.36 g (4.73 mmol) Kalium-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat (**84**) in 23 mL Essigsäureanhydrid vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde für 4 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf 200 mL Eiswasser gegeben und dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Gradient Cyclohexan → Cyclohexan/Dichlormethan (1:3)) und zusätzliches Ausfällen des Rohproduktes aus Dichlormethan ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 679 mg (1.52 mmol, 32 %).

Schmp.: 208 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.05 (s, 2 H, H-4), 2.01 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 164.3 (s, CO), 145.2 (s, Furan-C-3,4), 134.2 (s, C-2), 130.6 (d, C-4), 126.0 (s, C-3), 110.5 (s, C-5), 15.3 (q, CH₃) ppm.

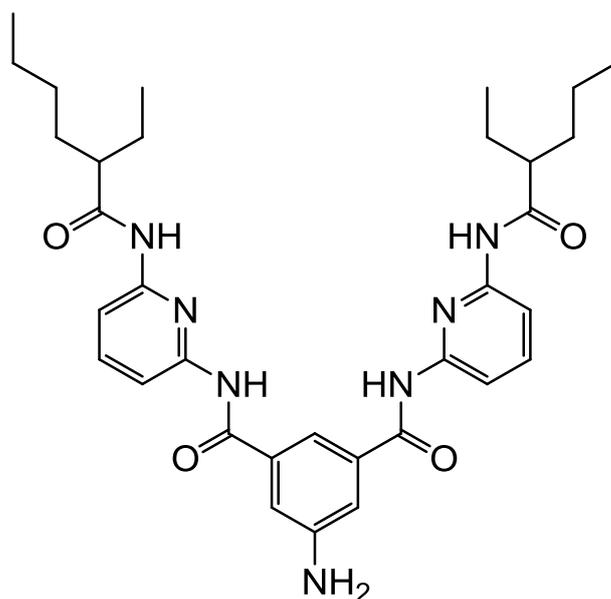
MS (EI, 70 eV): *m/z* = 446 (48), 447 (8), 448 (100), 449 (16), 450 (55), 451(9), 452 (5) [M]⁺, 367 (20), 369 (22) [M-Br]⁺, 288 (41) [M-2Br]⁺.

HRMS (EI): ¹² C ₁₄ ¹ H ₈ ⁷⁹ Br ₂ ¹⁶ O ₃ ³² S ₂	ber. 445.8282	
	gef. 445.8273	(Δ: 1.85 ppm).
¹² C ₁₄ ¹ H ₈ ⁷⁹ Br ₁ ⁸¹ Br ₁ ¹⁶ O ₃ ³² S ₂	ber. 447.8261	
	gef. 447.8252	(Δ: 1.96 ppm)
¹² C ₁₄ ¹ H ₈ ⁸¹ Br ₂ ¹⁶ O ₃ ³² S ₂	ber. 449.8241	
	gef. 449.8231	(Δ: 2.05 ppm)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3103 (arom. C-H Valenz.), 1843, 1767 (C=O Valenz. Carbonsäureanhydrid), 1631 (C=C Valenz. Alken), 1246, 1179 (C-O Valenz.) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (448.15) ber. C 37.52 H 1.80 S 14.31
gef. C 37.59 H 1.72 S 14.42.

5-Amino-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (87)



Eine Lösung aus 787 mg (1.22 mmol) 5-Nitro-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (**86**) in 25 mL wasserfr. Ethanol wurde mit 32.0 mg (141 μmol) Platin(IV)oxid versetzt. Nachdem für 30 min Wasserstoff durch die Lösung geleitet worden war, wurde für 15 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde ein sandfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 733 mg (1.19 mmol, 98 %).

Lit.^[53]: 98 %.

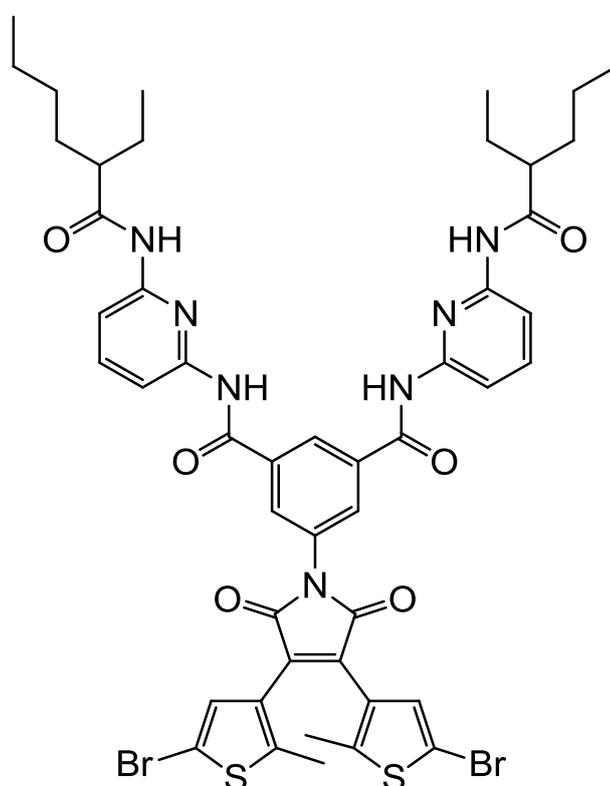
Schmp.: 129-130 °C.

Lit.^[53]: 128-130 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.40 (br. s, 2 H, Ar-CONH), 8.16 (br.s, 2 H, CHCONH), 7.99 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H, Py-*H*-3), 7.89 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, Py-*H*-5),

7.69 (s, 1 H, Ar-*H*-2), 7.67 (br. t, $^3J = \sim 8$ Hz, 2 H, Py-*H*-4), 7.27 (s, 2 H, Ar-*H*-4,6), 4.10 (br. s, 2 H, NH₂), 2.22 (m_c, 2 H COCH), 1.85-1.60 (m, 6 H, CHCH_aH_bCH₂, CHCH_aH_bCH₃, CHCH_aH_bCH₃), 1.62-1.45 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₂), 1.37-1.25 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₃), 0.96 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CHCH₂CH₃), 0.85 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H, CH₂CH₂CH₃) ppm.

5-{4-[(3,4-Bis{5-brom-2-methylthiophen-3-yl})-2,5-dioxo-1*H*-pyrrol-1-yl]-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (88)



Zu einer Lösung aus 233 mg (520 μ mol) 3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)furan-2,5-dion (**85**) und 401 mg (651 μ mol) 5-Amino-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (**87**) in 20 mL wasserfreiem Toluol wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.2 mL wasserfr. Triethylamin getropft. Nachdem für 24 h auf 110 °C erhitzt und nachfolgend auf Raumtemp. abgekühlt worden war, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0.74$) wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 467 mg (447 μmol , 86 %).

Schmp.: 148°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.38 (s, 2 H, Py-NHCOCH), 8.36 (s, 1 H, Ar-H-2), 8.24 (s, 2 H, Ar-H-4,6), 8.03 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, Py-H-3), 8.01 (s, 2 H, Ar-CONH), 7.94 (d, 3J = 8.0 Hz, Py-H-5), 7.73 (br. t, 3J = ~8 Hz, 2 H, Py-H-4), 7.09 (s, 2 H, Thio-H-4), 2.22 (m_c , 2 H, COCH), 1.98 (s, 6 H, Thio- CH_3), 1.77-1.67 (m, 4 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.62-1.56 (m, 2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.56-1.48 (m, 2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$), 1.37-1.28 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.97 (t, 3J = 7.3 Hz, 6 H, CHCH_2CH_3), 0.87 (t, 3J = 6.8 Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

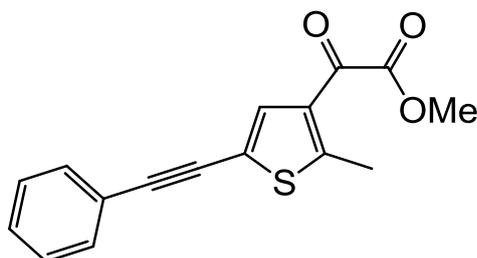
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 175.3 (s, Py-NHCOCH), 168.5 (s, Pyrrol-C-2,5), 163.6 (s, ArCONH), 150.1 (s, Py-C-2), 149.2 (s, Py-C-6), 144.2 (s, Thio-C-2), 141.1 (d, Py-C-4), 136.0 (s, Ar-C-5), 133.2 (s, Ar-C-1,3), 132.7 (s, Thio-C-3), 131.0 (d, Thio-C-4), 127.5 (d, Ar-C-4,6), 126.7 (s, Pyrrol-C-3,4), 124.8 (d, Ar-C-2), 110.7 (d, Py-C-3), 110.0 (s, Thio-C-5), 109.9 (d, Py-C-5), 50.9 (d, COCH), 32.7 (t, CHCH_2CH_2), 30.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.3 (t, CHCH_2CH_3), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 15.3 (q, Thio- CH_3), 14.2 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.3 (q, CHCH_2CH_3) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1044, 146, 148 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1066 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2927, 2860 (aliph. C-H Valenz.), 1765, 1704 (C=O Valenz. Imid), 1678, 1513 (C=O Valenz. Amid), 1441 (aliph. C-H Deform.), 798 (2,6-disubst. Pyridin) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{Br}_2\text{N}_7\text{O}_6\text{S}_2$ (1045.90)	ber. C 55.12 H 4.91 N 9.37 S 6.13
$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{Br}_2\text{N}_7\text{O}_6\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1063.92)	ber. C 54.19 H 5.02 N 9.22 S 6.03
	gef. C 54.12 H 4.85 N 9.20 S 6.13.

Methyl-2-[5-(phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-oxoacetat (91)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.27 g (4.55 mmol) Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat (**75**), 23 mg (0.12 mmol) Kupferiodid, 25 mg (95 μ mol) Triphenylphosphin und 36 mg (31 μ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid in 15 mL wasserfr. Tetrahydrofuran vorgelegt und nacheinander mit 1 mL wasserfr. Triethylamin und 0.63 mL (5.7 mmol) Phenylethin (**90**) versetzt. Nach Rühren bei einer Temperatur von 60 °C für 6 h wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Ethylacetat nachgewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (8:1) $R_f = 0.27$ [Edukt $R_f = 0.33$]) ergab einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 612 mg (2.26 mmol, 50 %).

Schmp.: 81 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (s, 1 H, Thio-*H-4*), 7.53-7.47 (m, 2 H, Ph-*H-2,6*), 7.39-7.33 (m, 3 H, Ph-*H-3,4,5*), 3.95 (s, 3 H, OCH_3), 2.77 (s, 3 H, CH_3) ppm.

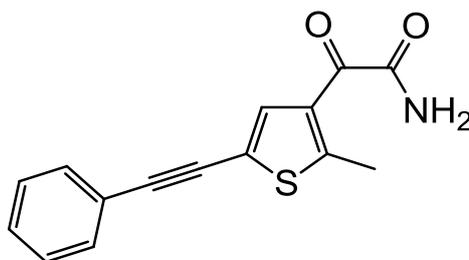
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 179.8$ (s, CO), 163.8 (s, COOMe), 155.8 (s, Thio-C-2), 134.0 (d, Thio-C-4), 131.7 (d, Ph-C-2,6), 131.4 (Thio-C-3), 129.0 (d, Ph-C-4), 128.7 (d, Ph-C-3,5), 122.6 (s, Ph-C-1), 120.1 (s, Thio-C-5), 93.8 (s, Thio-C \equiv C-Ph), 81.4 (s, Thio-C \equiv C-Ph), 53.1 (q, OCH_3), 16.5 (q, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 284$ (34) $[\text{M}]^{++}$, 225 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958$ (aliph. C-H Valenz), 1727 (C=O Valenz. Ester), 1682 (C=O Valenz. Keton), 1437 (C-H Deform.), 1373 (aliph. C-H symm. Deform.), 1263 (C-O Valenz. Ester), 765, 689 (monosubst. Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse: C₁₆H₁₂O₃S (284.33) ber. C 67.59 H 4.25 S 11.28
gef. C 67.51 H 4.22 S 11.19.

2-[5-(Phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-oxoacetamid (**92**)



Zu einer Lösung aus 124 mg (436 μ mol) Methyl-2-[5-(phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-oxoacetat (**91**) in 21 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre und einer Temperatur von 0 °C langsam 0.4 mL einer 28 %igen Ammoniaklösung getropft. Nachdem erst für 1 h bei 0 °C und dann für weitere 9 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden 10 mL demin. Wasser zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit demin. Wasser gewaschen, in 30 mL Dichlormethan erneut gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 111 mg (412 μ mol, 94 %).

Schmp.: 163 °C.

¹H-NMR (500 MHz, dms_o-d₆): δ = 8.24 (br. s, 1 H, NH), 7.93 (br. s, 1 H, NH), 7.78 (s, 1 H, Thio-H-4), 7.60-7.54 (m, 2 H, Ph-H-2,6), 7.46-7.41 (m, 3 H, Ph-H-3,4,5), 2.71 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, dms_o-d₆): δ = 184.7 (s, Thio-CO), 166.3 (s, CON), 153.7 (s, Thio-C-2), 134.8 (d, Thio-C-4), 132.0 (s, Thio-C-3), 131.3 (d, Ph-C-2,6), 129.2 (d, Ph-C-4), 128.8 (d, Ph-C-3,5), 121.5 (s, Ph-C-1), 117.9 (s, Thio-C-5), 93.1 (s, Thio-C \equiv C-Ph), 81.4 (s, Thio-C \equiv C-Ph), 15.6 (q, CH₃) ppm

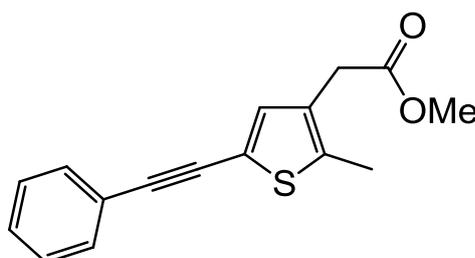
MS (EI, 70 eV): $m/z = 269$ (32) $[M]^{+}$, 225 (100) $[M-\text{CONH}_2]^{+}$, 197 (7) $[M-\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2]^{+}$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3402$ (N-H Valenz. Amid), 3168 (N-H-Valenz. in H-Brücke), 1721 (C=O Valenz. Keton), 1652 (C=O Valenz. Amid), 1599 (C=C Valenz. Aromat), 743, 682 (monosubst. Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ (269.32) ber. C 66.89 H 4.12 N 5.20 S 11.91
gef. C 66.54 H 4.06 N 5.25 S 11.84.

Methyl-2-[5-(phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]acetat (93)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (2.01 mmol) Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)acetat (**77**), 14 mg (12 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium-dichlorid, 9.0 mg (47 μmol) Kupfer(I)-iodid und 10 mg (38 μmol) Triphenylphosphin in 6 mL wasserfr. Tetrahydrofuran suspendiert. Nach Zugabe von 250 μL (2.28 mmol) Phenylethin (**90**) und 0.5 mL wasserfr. Triethylamin wurde für 5 h auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch filtriert, der Niederschlag mit wenig Cyclohexan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (8:1), $R_f = 0.26$) ergab ein farbloses Öl.

Ausbeute: 197 mg (729 μmol , 36 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-7.47 (m, 2 H, *H*-2,6), 7.36-7.31 (m, 3 H, *H*-3,4,5), 7.10 (s, 1 H, Thio-*H*-4), 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 3.53 (s, 2 H, CH₂), 2.40 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 171.3 (s, CO), 138.2 (s, Thio-C-2), 134.3 (d, Thio-C-4), 131.6 (d, Ph-C-2,6), 129.8 (Thio-C-3), 128.54* (d, Ph-C-3,5), 128.45* (d, Ph-C-4), 123.3 (s, Ph-C-1), 119.4 (s, Thio-C-5), 92.8 (s, Thio-C≡C-Ph), 83.0 (s, Thio-C≡C-Ph), 52.3 (q, OCH₃), 34.0 (t, CH₂), 13.5 (q, CH₃) ppm.

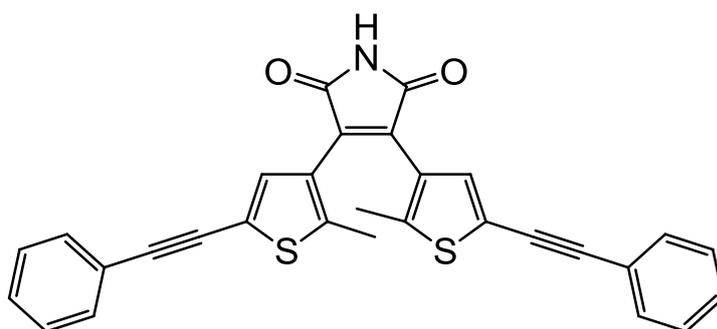
*zur eindeutigen Zuordnung betreffender Signale wurde die zweite Nachkommastelle berücksichtigt.

MS (EI, 70 eV): m/z = 270 (91) [M]⁺, 211 (100) [M-C₂H₃O₂]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056 (arom. C-H Valenz), 2950, 2916, 2840 (aliph. C-H Valenz.), 2204 (C≡C Valenz.), 1736 (C=O Valenz. Ester), 1597, 1493 (C=C Valenz. Aromat), 1434 (aliph. C-H Deform.), 1198, 1169 (C-O Valenz. Ester), 754, 689 (monosubst. Aromat) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₁₆H₁₄O₂S (270.35) ber. C 71.08 H 5.22 S 11.86
 gef. C 70.72 H 5.19 S 11.73.

3,4-Bis[5-(phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-1*H*-pyrrol-2,5-dion (**94**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 22.0 mg (196 μ mol) Kalium-*tert*-butanolat in 3 mL wasserfr. Tetrahydrofuran suspendiert. Bei einer Temperatur von 0 °C wurden nacheinander langsam 52.0 mg (193 μ mol) 2-[5-(Phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-oxoacetamid (**92**), gelöst in 3 mL wasserfr.

Tetrahydrofuran, und 52.0 mg (192 μmol) Methyl-2-[5-(phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]acetat (**93**), gelöst in 2 mL wasserfr. Tetrahydrofuran, zugetropft. Nach Rühren bei Raumtemp. für 2 d wurde auf 100 mL demin. Wasser gegeben und dreimal mit je 15 mL Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten org. Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (2:1), $R_f = 0.45$) wurde ein grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 25 mg (51 μmol , 27 %).

Schmp.: 198 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (br.s, 1 H, NH), 7.52-7.48 (m, 4 H, Ph-H-2,6), 7.37-7.33 (m, 6 H, Ph-H-3,4,5), 7.25 (s, 2 H, Thio-H-4), 2.01 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.8$ (s, CO), 143.7 (s, Thio-C-2), 133.9 (s, Pyrrol-C-3,4), 133.2 (d, Thio-C-4), 131.7 (d, Ph-C-2,6), 128.8 (d, Ph-C-4), 128.6 (d, Ph-C-3,5), 126.7 (s, Thio-C-3), 122.8 (s, Ph-C-1), 121.4 (s, Thio-C-5), 93.9 (s, Thio-C \equiv C-Ph), 82.0 (s, Thio-C \equiv C-Ph), 15.2 (q, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): $m/z = 489$ (100) $[\text{M}]^+$, 474 (63) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 418 (9) $[\text{M}-\text{C}_2\text{HNO}_2]^+$.

HRMS (EI): $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}_2$ ber. 489.0857

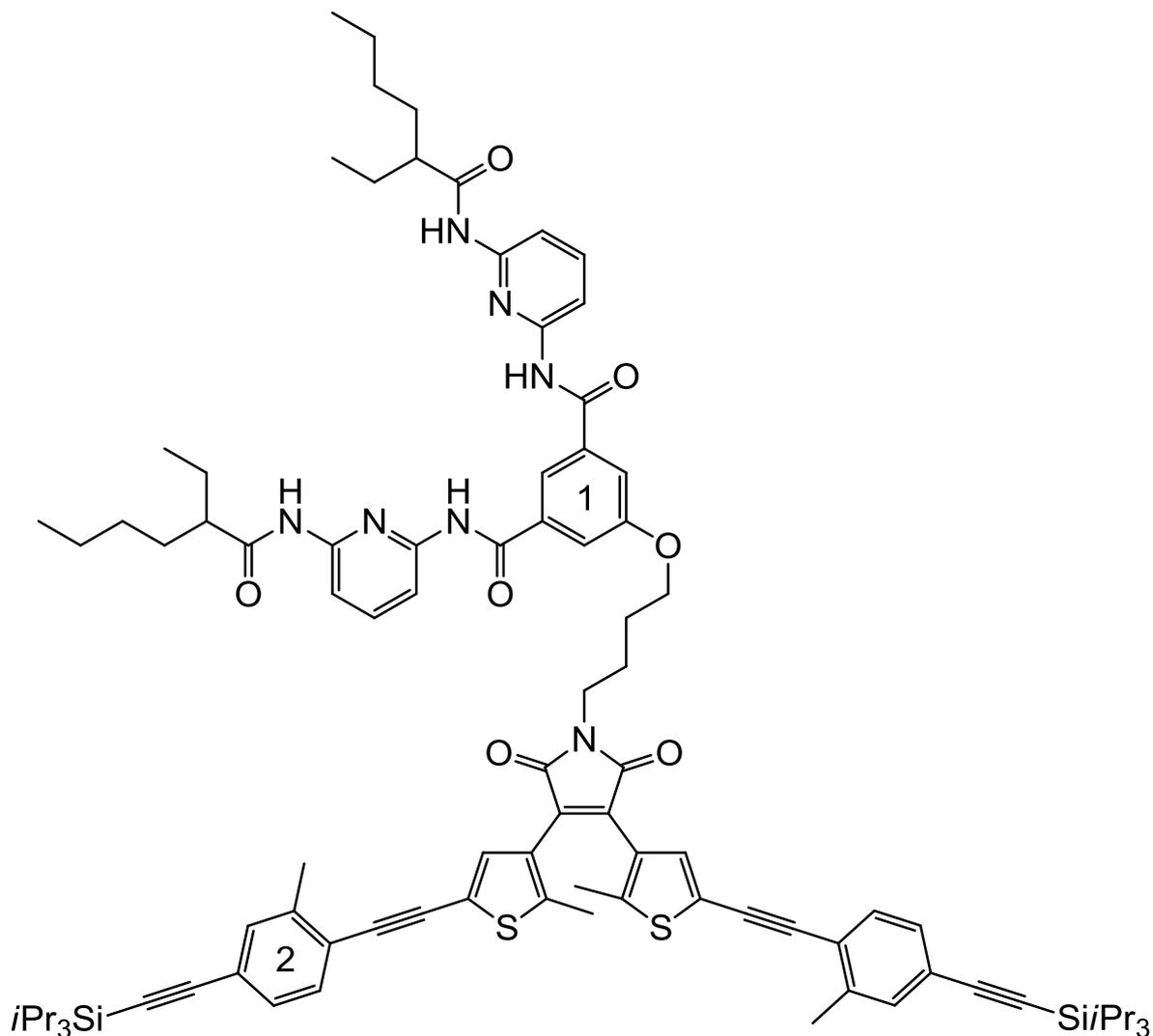
gef. 489.0859 (Δ : 0.42 ppm).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3194$ (N-H Valenz. Amid), 3061 (arom. C-H Valenz.), 2206 (C \equiv C Valenz.), 1772, 1705 (C=O Valenz. Imid), 1633 (C=C Valenz. Alken), 1597, 1584, 1492 (C=C Valenz. Aromat), 752, 686 (monosubst. Aromat) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}_2$ (489.61) ber. C 73.59 H 3.91 S 13.10 N 2.86
gef. C 73.55 H 3.99 S 12.60 N 3.16.

5-{4-[(3,4-Bis{2-methyl-5-[(2-methyl-4-{triisopropylsilylethynyl}phenyl)ethynyl]thiophen-3-yl})-2,5-dioxo-1*H*-pyrrol-1-yl]-butoxy}-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbon säurediamid (95)



Zu einer Suspension aus 59 mg (53 μmol) 5-{4-[(3,4-Bis{5-brom-2-methylthiophen-3-yl})-2,5-dioxo-1*H*-pyrrol-1-yl]-butoxy}-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbon säurediamid (**81**), 4.0 mg (5.7 μmol) Bis(triphenyl-phosphin)palladiumdichlorid, 2.0 mg (11 μmol) Kupfer(I)-iodid und 5.0 mg (19 μmol) Triphenylphosphin in 3 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre nacheinander 300 μL wasserfr. Triethylamin und 50.0 mg (169 μmol) 4-Methyl-1-(triisopropylsilylethynyl)-4-ethynylbenzol (**11**), gelöst in 1.5 mL wasserfr. Tetrahydrofuran, getropft. Nachdem bei einer

Temperatur von 50 °C für 3 d gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel nach Abkühlen auf Raumtemp. i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (3:1), $R_f = 0.24$) ergab einen grünen Feststoff.

Ausbeute: 32 mg (21 μ mol, 40 %).

Schmp.: 138-139 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.42$ (br. s, 2 H, Ar1CONH), 8.02 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Py-H-3), 8.01 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Py-H-5), 7.98 (br. s, 1 H, Ar1-H-2), 7.79 (br. s, 2 H, NHCOCH), 7.75 (br. t, $^3J = \sim 8$ Hz, 2 H, Py-H-4), 7.62 (d, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, Ar1-H-4,6), 7.37 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Ar2-H-6), 7.33 (br. s, 2 H, Ar2-H-3), 7.28 (s, 2 H, Thio-H-4), 7.26 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 2 H, Ar2-H-5), 4.12 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.75 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.43 (s, 6 H, Ar2- CH_3), 2.17 (m, 2 H, COCH), 1.99 (s, 6 H, Thio- CH_3), 1.94-1.87 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.75-1.65 (m, 4 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.61-1.54 (2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_3$), 1.54-1.49 (m, 2 H, $\text{CHCH}_a\text{H}_b\text{CH}_2$), 1.36-1.28 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.15-1.11 (m, 42 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CHCH_2CH_3), 0.87 (t, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.0$ (s, NHCOCH), 170.6 (s, Pyrrol-C-2,5), 164.3 (s, Ar1CONH), 160.0 (s, Ar1-C-5), 149.9 (s, Py-C-2), 149.4 (s, Py-C-6), 143.7 (s, Thio-C-2), 141.2 (d, Py-C-4), 140.1 (s, Ar2-C-2), 136.4 (s, Ar1-C-1,3), 133.24* (d, Thio-C-4), 133.15* (d, Ar2-C-3), 132.9 (s, Thio-C-3), 131.6 (d, Ar2-C-6), 129.5 (d, Ar2-C-5), 127.1 (s, Pyrrol-C-3,4), 123.8 (s, Ar2-C-4), 122.6 (s, Ar2-C-1), 121.3 (s, Thio-C-5), 117.7 (d, Ar1-C-2), 117.2 (d, Ar1-C-4,6), 110.4 (d, Py-C-5), 109.8 (d, Py-C-3), 107.0 (s, Ar2-C \equiv C-Si Pr_3), 92.79* (s, Ar2-C \equiv C-Si Pr_3), 92.75* (s, Thio-C \equiv C-Ar2), 87.4 (s, Thio-C \equiv C-Ar2), 68.2 (t, Ar1 OCH_2), 51.0 (d, NHCOCH), 38.4 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 32.7 (t, CHCH_2CH_2), 30.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.7 (t, OCH_2CH_2), 26.3 (t, CHCH_2CH_3), 25.5 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.7 (q, Ar2- CH_3), 18.9 (q, Si($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)), 15.3 (q, Thio- CH_3), 14.2 (q, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.3 (q, CHCH_2CH_3), 11.5 (d, Si($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)) ppm.

*Zur eindeutigen Zuordnung wurde bei betreffenden Signalen die zweite Nachkommastelle mit berücksichtigt.

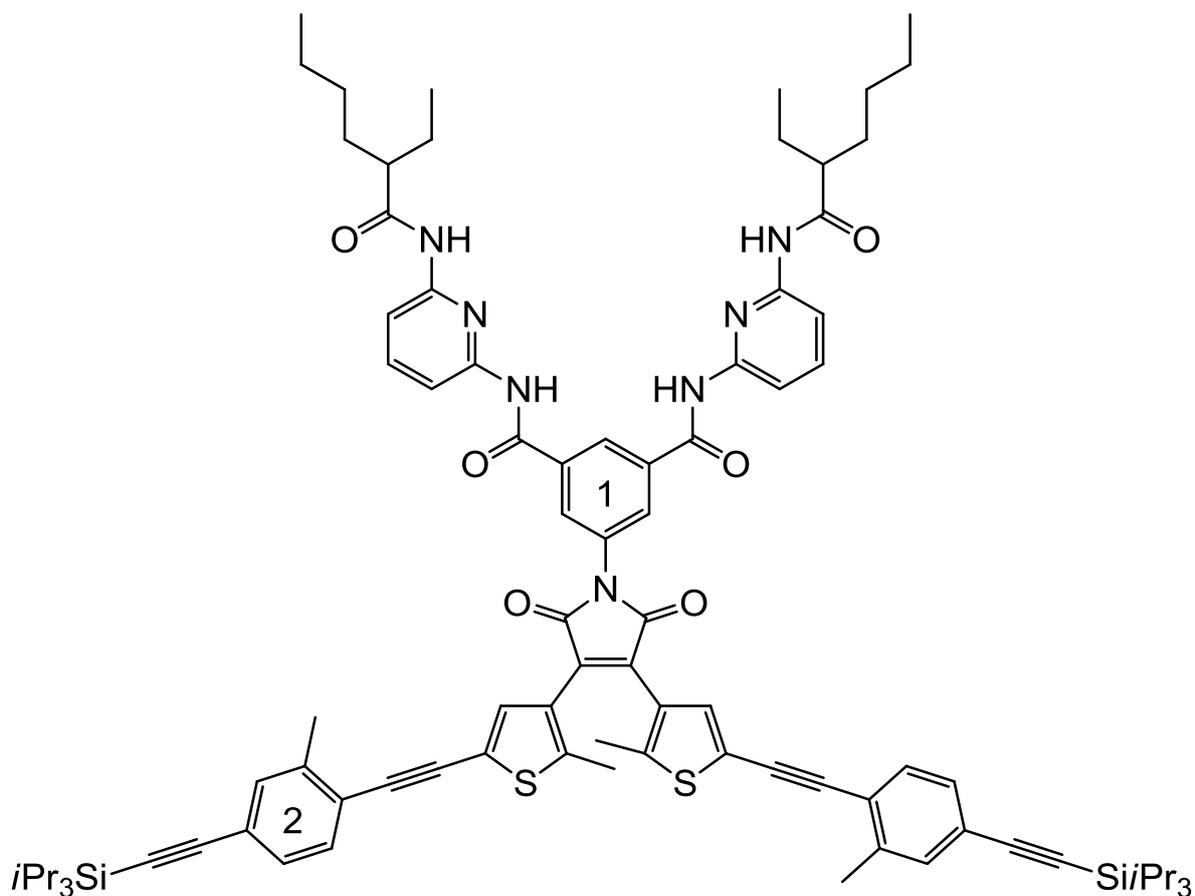
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1548 [M]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957, 2941, 2892, 2864$ (aliph. C-H Valenz.), 2179, 2145 (C≡C Valenz.), 1769, 1703 (C=O Valenz. Imid), 1584, 1498 (C=C Valenz. Aromat), 1444 (C-H Deform.), 800 (2,6-disubst. Pyridin) cm^{-1} .

Elementaranalyse:

$\text{C}_{92}\text{H}_{113}\text{N}_7\text{O}_7\text{S}_2\text{Si}_2$ (1549.23)	ber. C 71.32 H 7.35 N 6.33 S 4.14
$\text{C}_{92}\text{H}_{113}\text{N}_7\text{O}_7\text{S}_2\text{Si}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1585.27)	ber. C 69.70 H 7.44 N 6.18 S 4.05
	gef. C 69.89 H 7.35 N 6.22 S 3.86.

5-{4-[(3,4-Bis{2-methyl-5-[2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl]ethynyl}thiophen-3-yl)]-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl}-N,N'-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (96)



Zu einer Suspension aus 98 mg (94 μmol) 5-{4-[(3,4-Bis{5-brom-2-methylthiophen-3-yl})-2,5-dioxo-1*H*-pyrrol-1-yl]-*N,N*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (**88**), 4.0 mg (5.7 μmol) Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid, 2.0 mg (11 μmol) Kupfer(I)-iodid und 5.0 mg (19 μmol) Triphenylphosphin in 3 mL wasserfr. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoffatmosphäre nacheinander 300 μL wasserfr. Triethylamin und 60.0 mg (203 μmol) 4-Methyl-1-(triisopropylsilylethynyl)-4-ethynylbenzol (**11**), gelöst in 1.7 mL wasserfr. Tetrahydrofuran, getropft. Nachdem bei einer Temperatur von 50 °C für 3 d gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel nach Abkühlen auf Raumtemp. i. Vak. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1), $R_f = 0.09$) ergab einen grünen Feststoff.

Ausbeute: 13 mg (8.8 μmol , 9 %).

Schmp.: 188 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.51$ (br. s, 2 H, Py-NHCOCH), 8.30 (s, 2 H, Ar1-H-4,6), 8.19 (s, 1 H, Ar1-H-2), 8.09 (br. s, 2 H, Ar1-CONH), 8.02 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, Py-H-3), 7.97-7.92 (m, 2 H, Py-H-5), 7.71 (br. t, $^3J = \sim 8$ Hz, 2 H, Py-H-4), 7.37 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, Ar2-H-6), 7.32 (m_c, 4 H, Thio-H-4, Ar2-H-3), 7.26 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, Ar2-H-5), 2.43 (s, 6 H, Ar2-CH₃), 2.27-2.16 (m, 2 H, COCH), 2.04 (s, 6 H, Thio-CH₃), 1.79-1.54 (m, 4 H, CHCH_aH_bCH₂, CHCH_aH_bCH₃), 1.63-1.57 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₃), 1.54-1.47 (m, 2 H, CHCH_aH_bCH₂), 1.36-1.28 (m, 8 H, CH₂CH₂CH₃), 1.14-1.12 (m, 42 H, CH(CH₃)₂), 0.96 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 6 H, CHCH₂CH₃), 0.88-0.84 (m, 6 H, CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.3$ (s, Py-NHCOCH), 168.7 (s, Pyrrol-C-2,5), 163.7 (s, Ar1CONH), 150.1 (s, Py-C-2), 149.3 (s, Py-C-6), 144.5 (s, Thio-C-2), 141.2 (d, Py-C-4), 141.1 (s, Ar2-C-2), 136.0 (s, Ar1-C-5), 133.4 (s, Ar1-C-1,3), 133.2 (d, Thio-C-4, Ar2-C-3), 129.7 (s, Thio-C-3), 129.5 (d, Ar2-C-5), 128.3 (d, Ar1-C-2), 127.5 (d, Ar1-C-4,6), 126.5 (s, Pyrrol-C-3,4), 124.3 (s, Ar2-C-4), 123.9 (d, Ar2-C-6), 122.5 (s, Ar2-C-1), 121.7 (s, Thio-C-5), 110.6 (d, Py-C-3), 109.9 (d, Py-C-5), 107.0 (s, Ar2-C \equiv C-Si*i*Pr₃), 106.7 (s, Thio-C \equiv C-Ar2), 93.1 (s, Thio-C \equiv C-Ar2), 92.9 (s, Ar2-C \equiv C-Si*i*Pr₃), 50.8 (d, COCH), 32.7 (t, CHCH₂CH₂), 30.0 (t,

CH₂CH₂CH₃), 26.3 (t, CHCH₂CH₃), 23.0 (t, CH₂CH₂CH₃), 18.9 (d, Si(CH(CH₃)₂), 15.4 (q, Thio-CH₃), 14.2 (q, CH₂CH₂CH₃), 12.3 (q, CHCH₂CH₃) 11.5 (d, Si(CH(CH₃)₂) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1499 [M+Na]^+$, $1476 [M]^{*+}$, $1433 [M-C_3H_7]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2958, 2939, 2927, 2863$ (aliph. C-H Valenz.), $2177, 2148$ (C≡C Valenz.), $1773, 1699$ (C=O Valenz. Imid), $1583, 1500$ (C=C Valenz. Aromat), 1443 (C-H Deform.), 800 (2,6-disubst. Pyridin) cm⁻¹.

Elementaranalyse*:

C₈₈H₁₀₅N₇O₆S₂Si₂ (1477.12) ber. C 71.55 H 7.16 N 6.64 S 4.34
C₈₈H₁₀₅N₇O₆S₂Si₂ · 1.5 CH₂Cl₂ (1604.52) ber. C 66.66 H 6.78 N 6.06 S 3.97
gef. C 66.70 H 6.67 N 6.16 S 3.86.

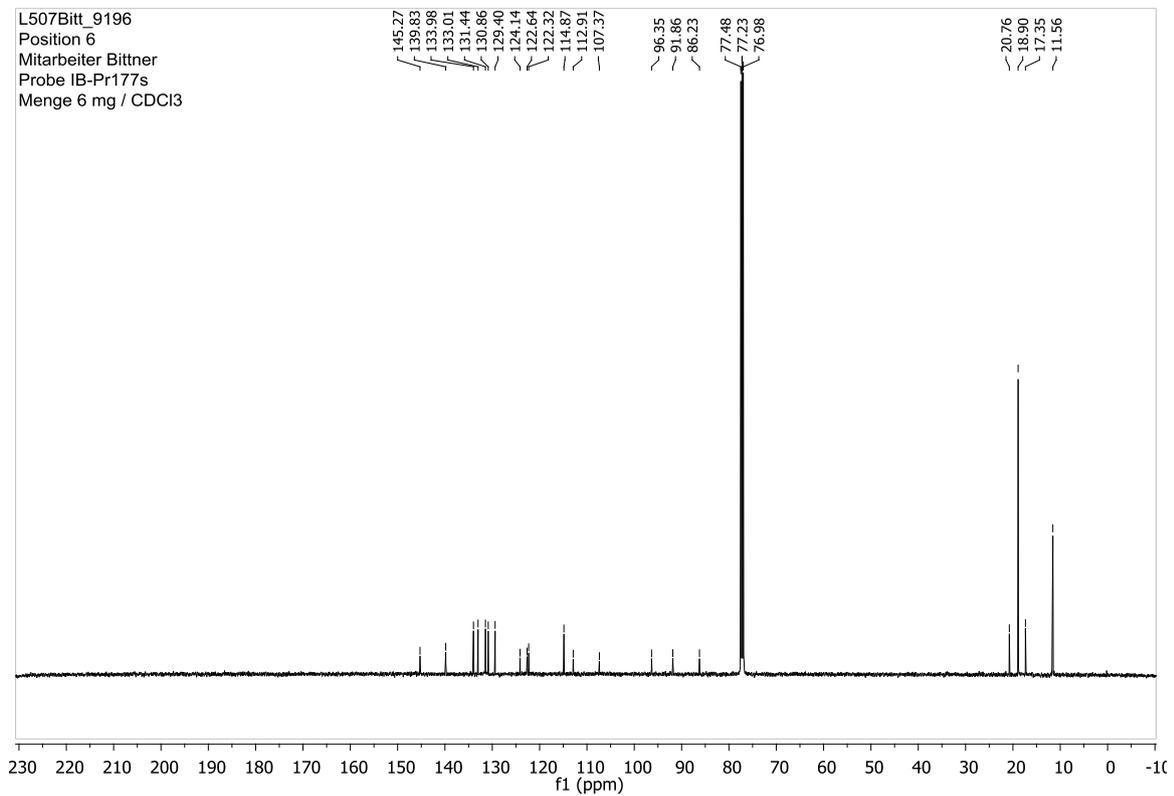
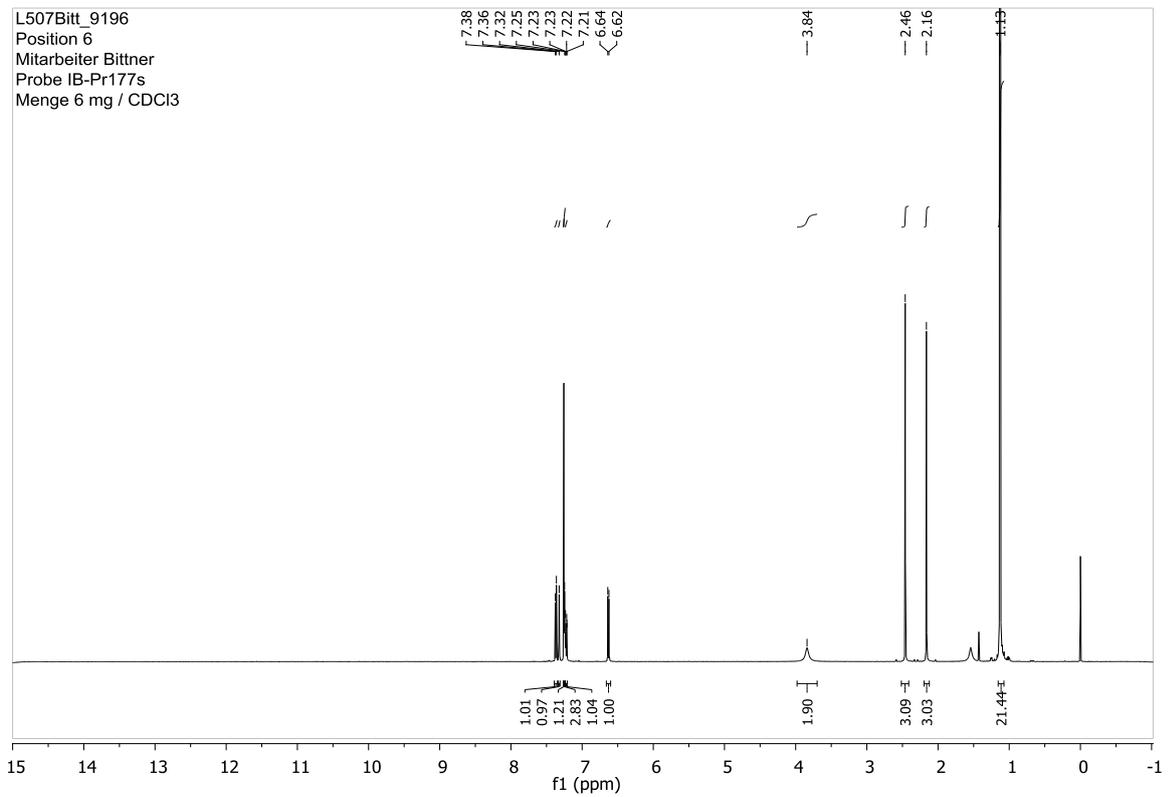
*Da durch Aufnahme von NMR-, UV-, IR- und Massenspektren nur noch sehr wenige Milligramm Substanz vorhanden waren, wurde in einen kleinen Kolben durch erneutes Lösen in Dichlormethan umgefüllt. Laut Elementaranalyse war das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer nicht vollständig entfernt worden, so dass das Ergebnis der Elementaranalyse erheblich vom berechneten Wert abwich.

13 Spektren

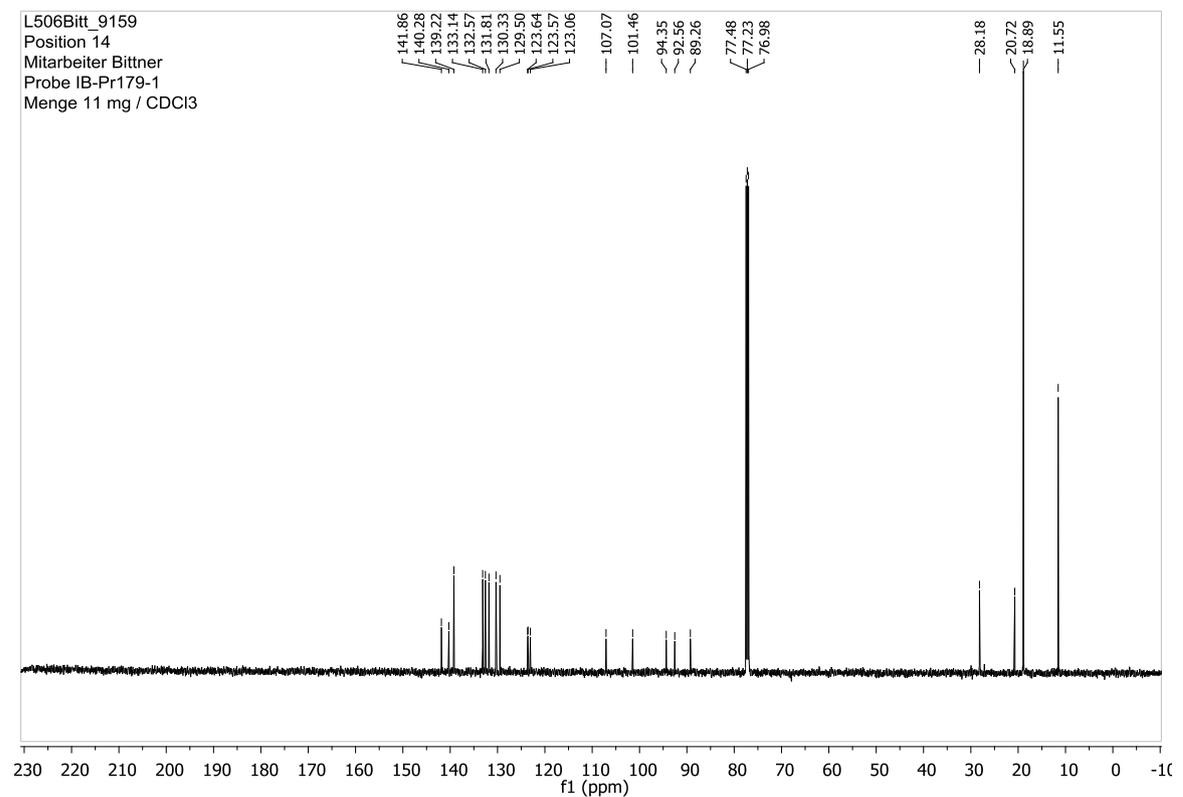
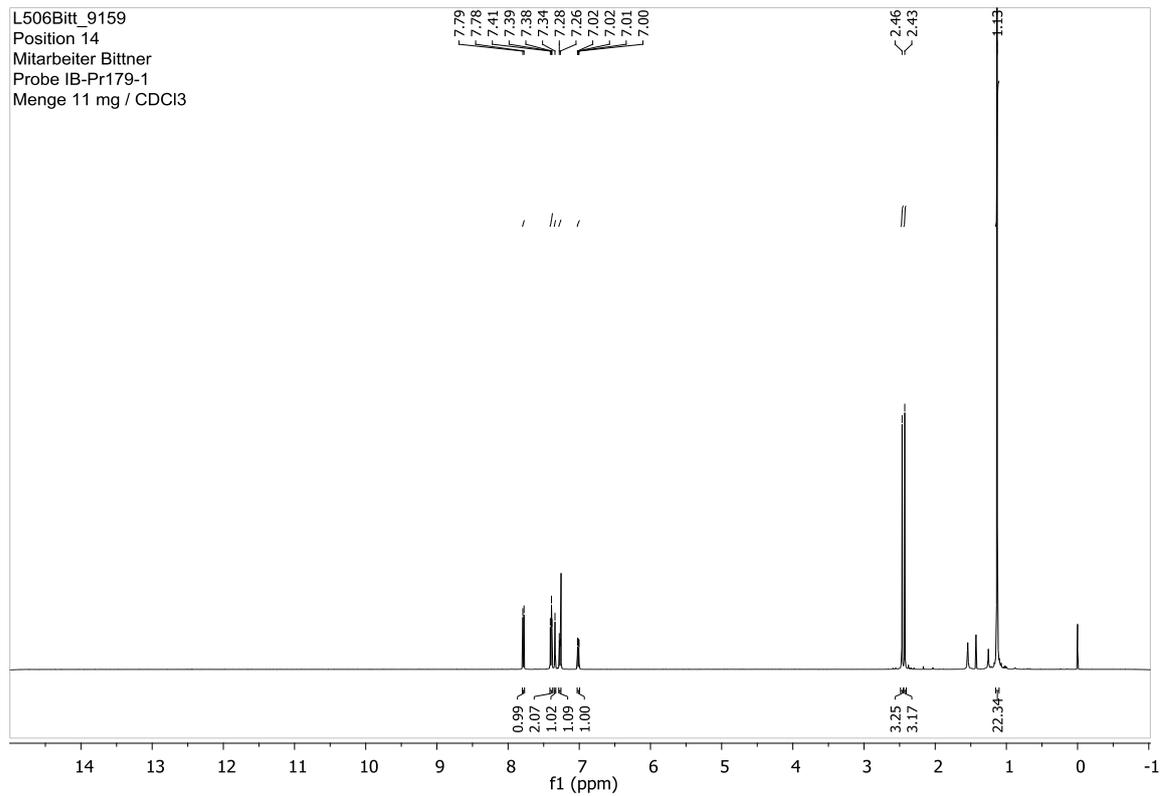
Im folgenden Abschnitt sind die NMR-Spektren der literaturunbekannten Verbindungen sowie die UV-Spektren der Photoschalter aufgeführt, die im Hauptteil nicht abgebildet wurden.

13.1 NMR-Spektren

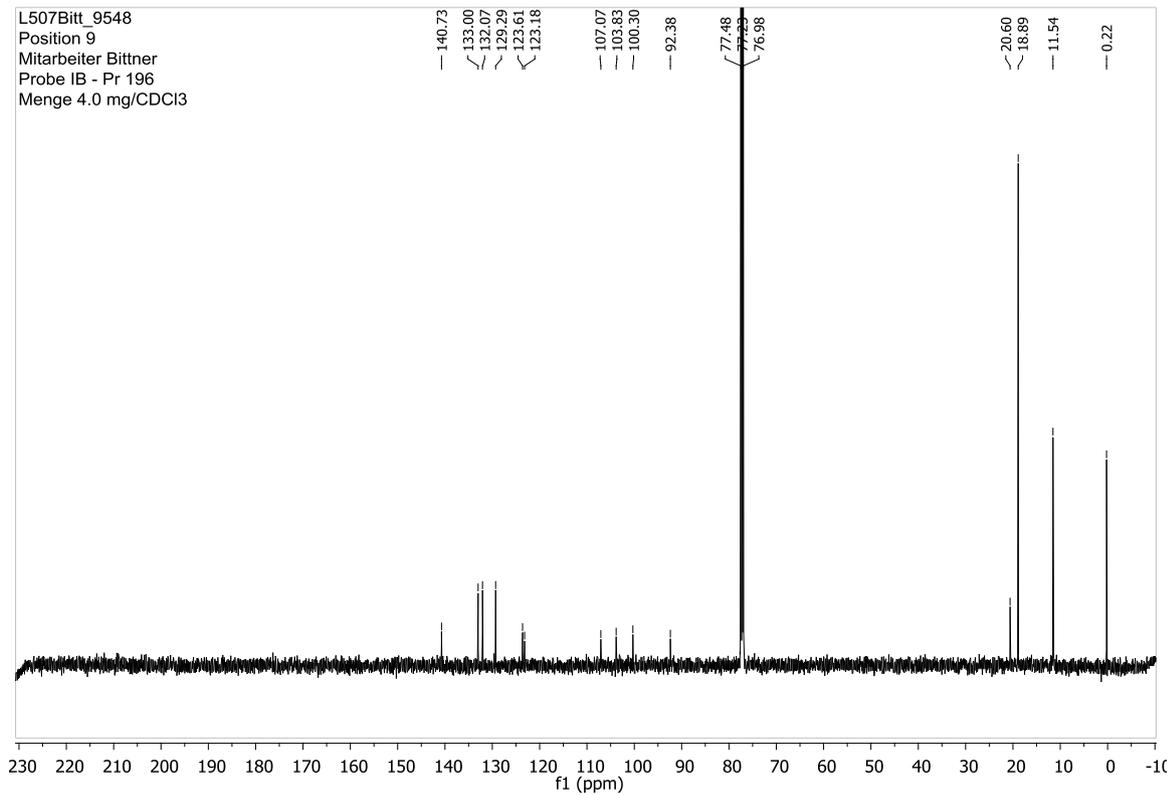
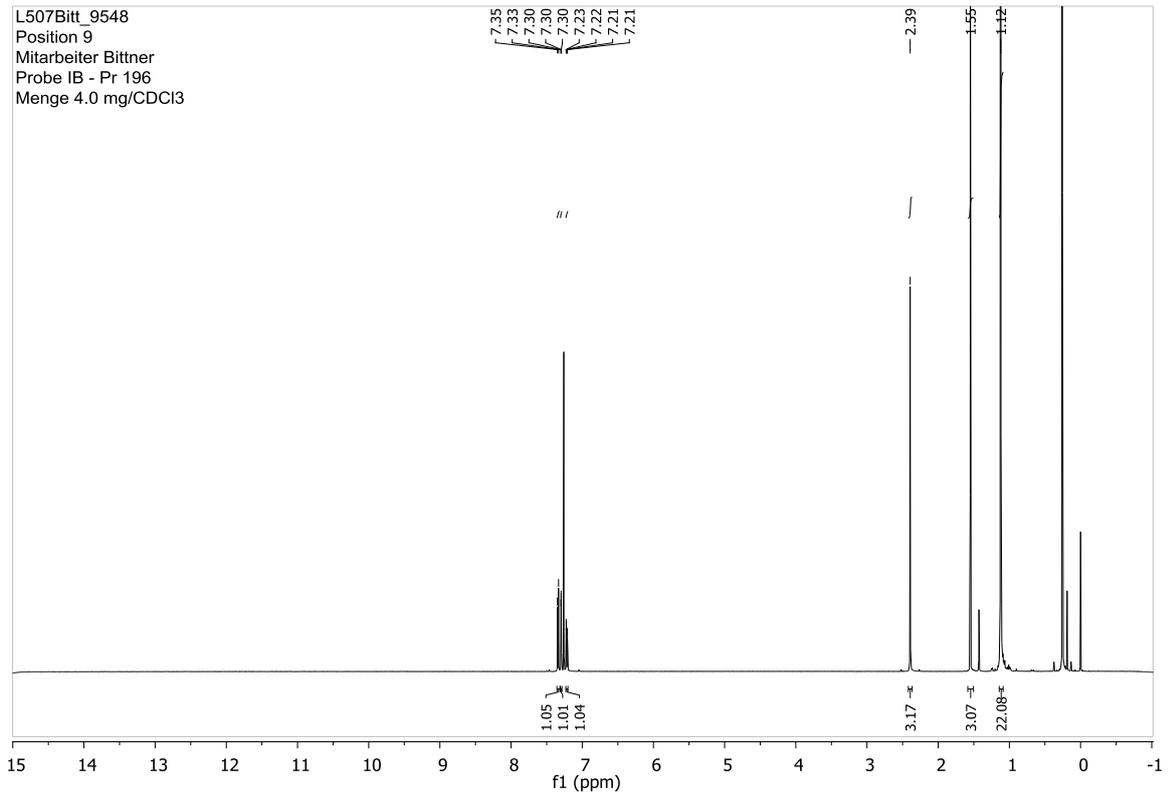
4-[[2-Methyl-4-(triisopropylsilyl)ethynyl]phenyl]ethynyl-anilin (8)

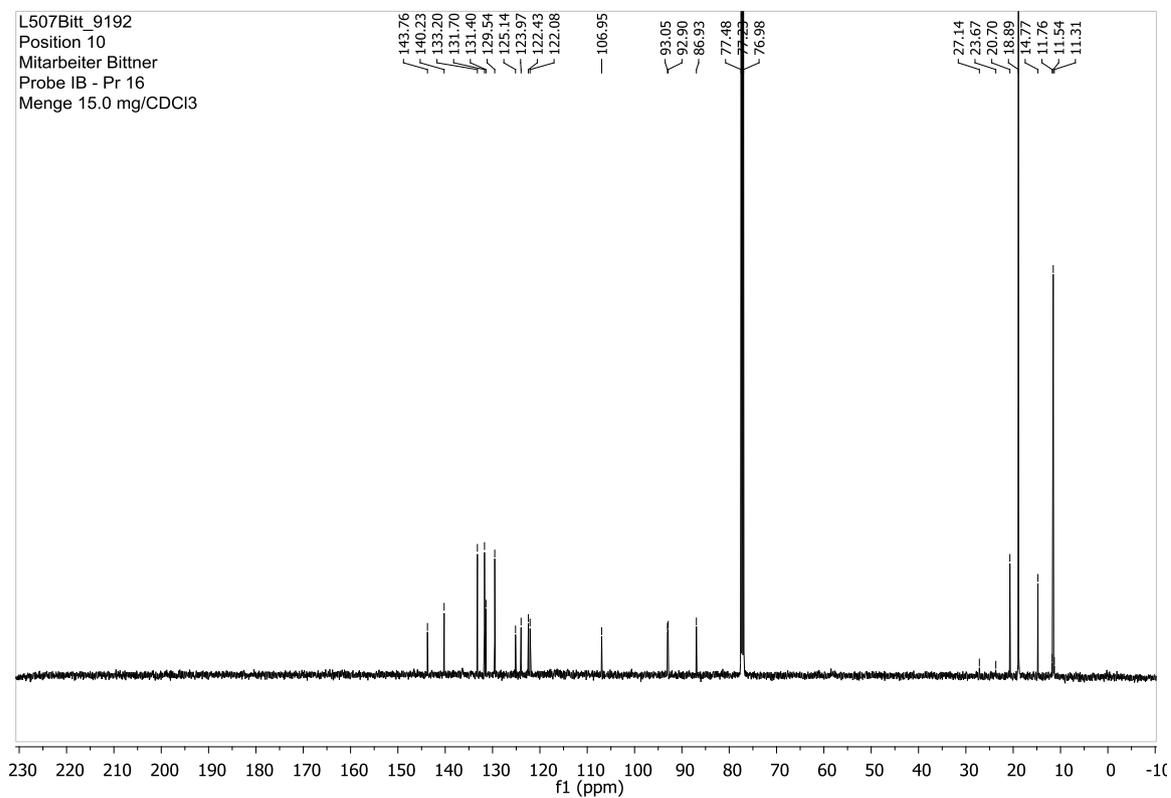
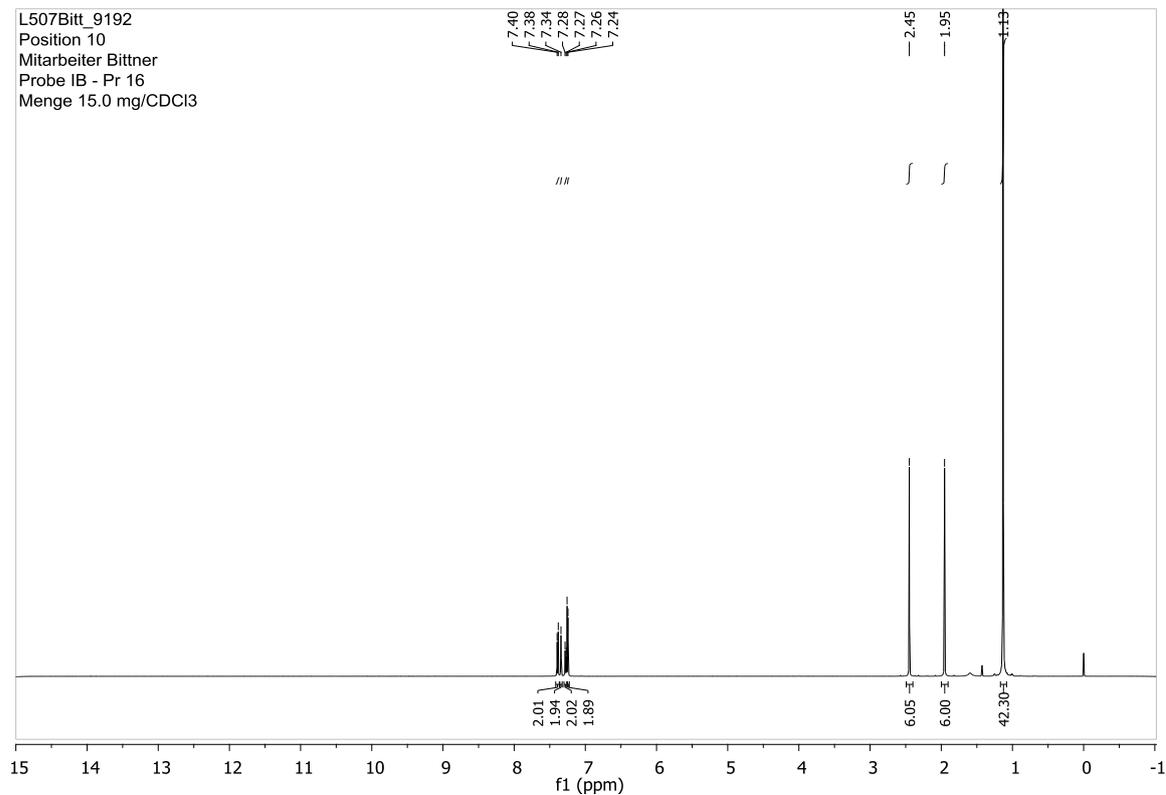


1-[(4-Iod-3-methylphenyl)ethynyl]-2-methyl-4-(triisopropylsilyl)ethynyl)benzol (9)

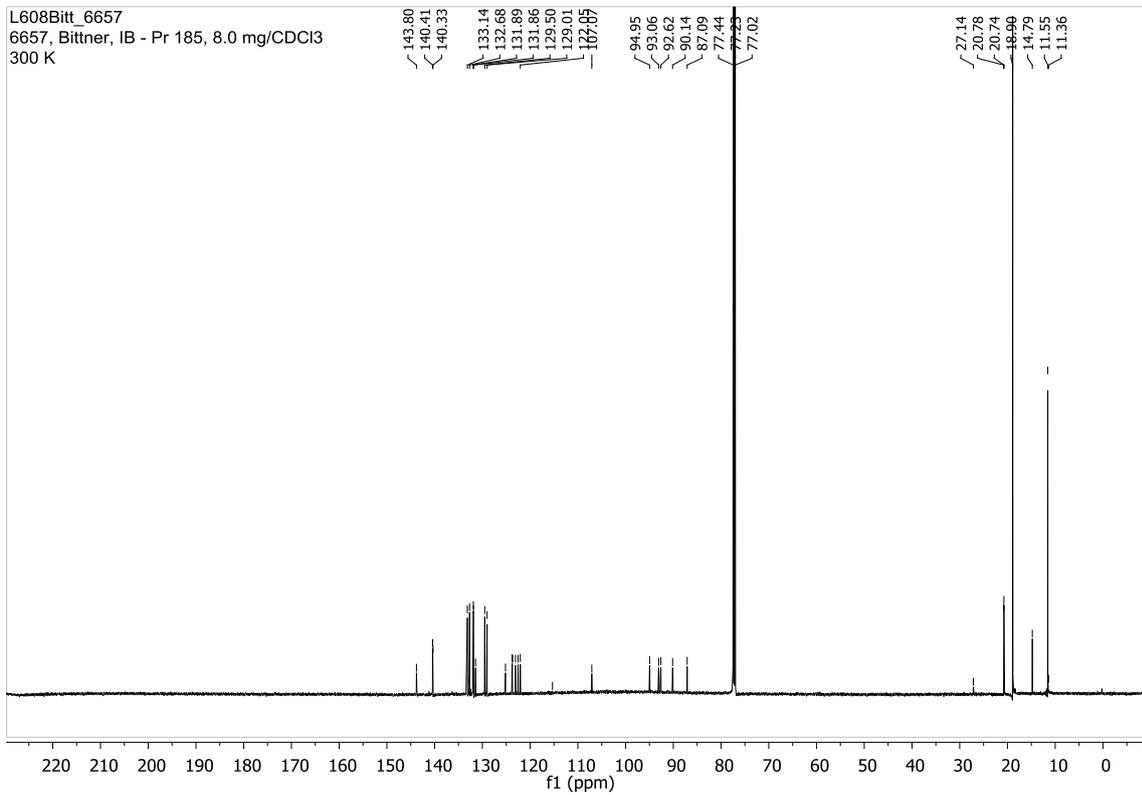
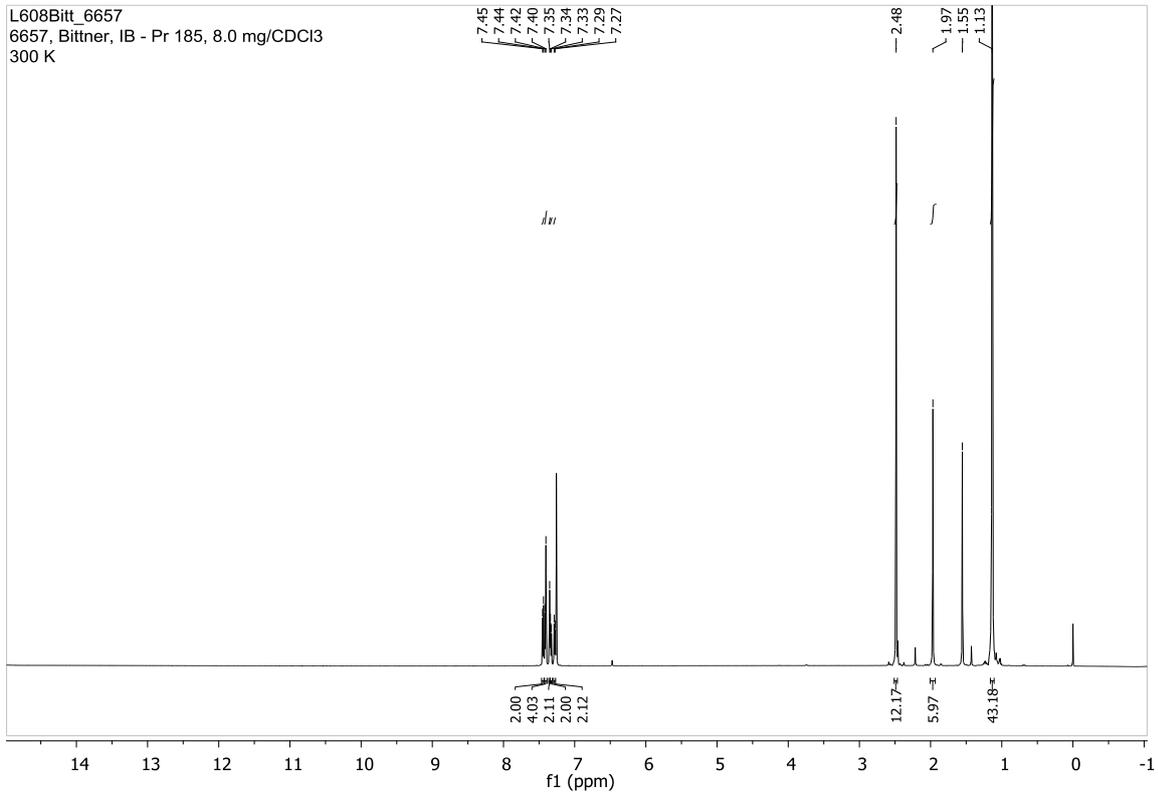


2-Methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)-1-(trimethylsilylethynyl)benzol (10)

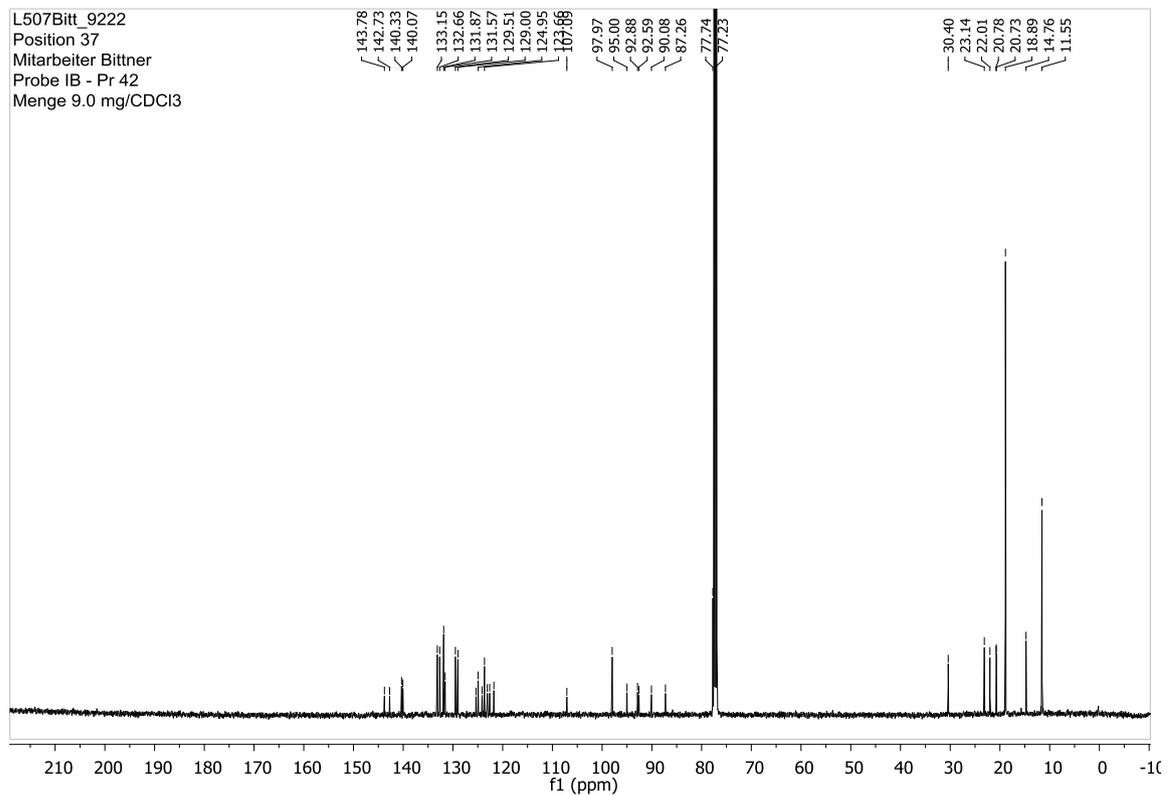
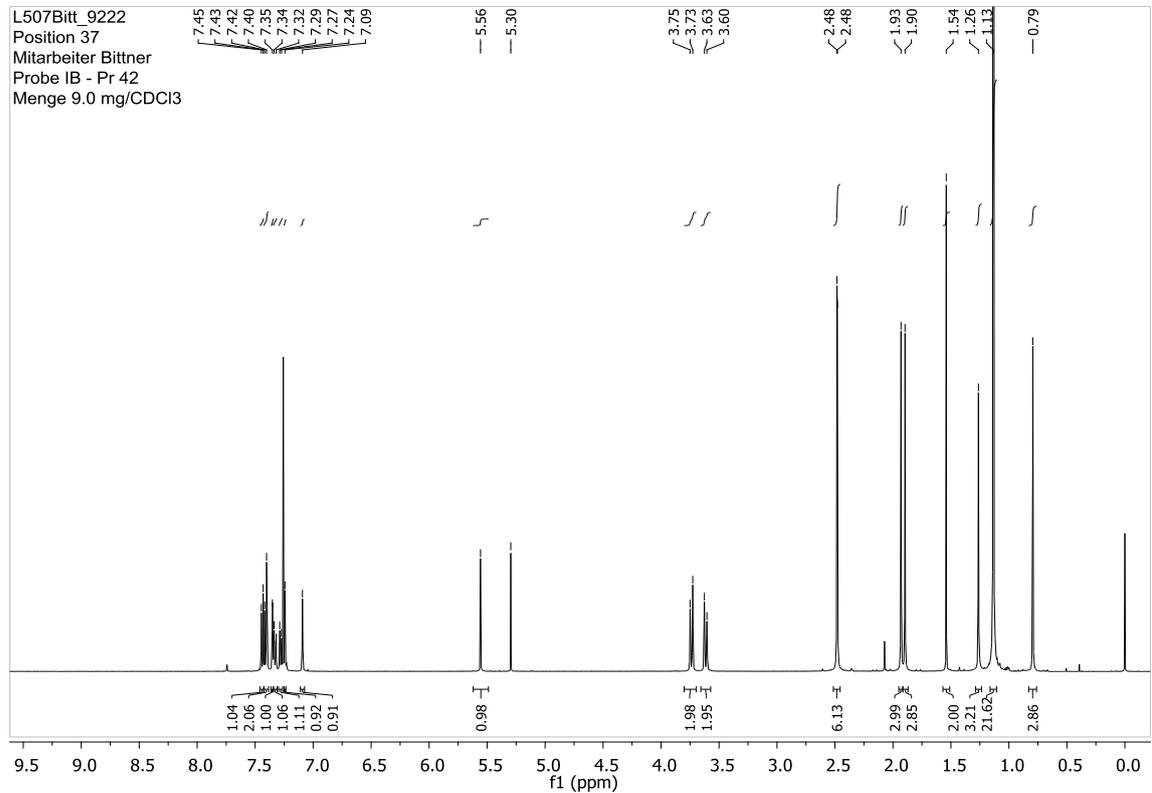


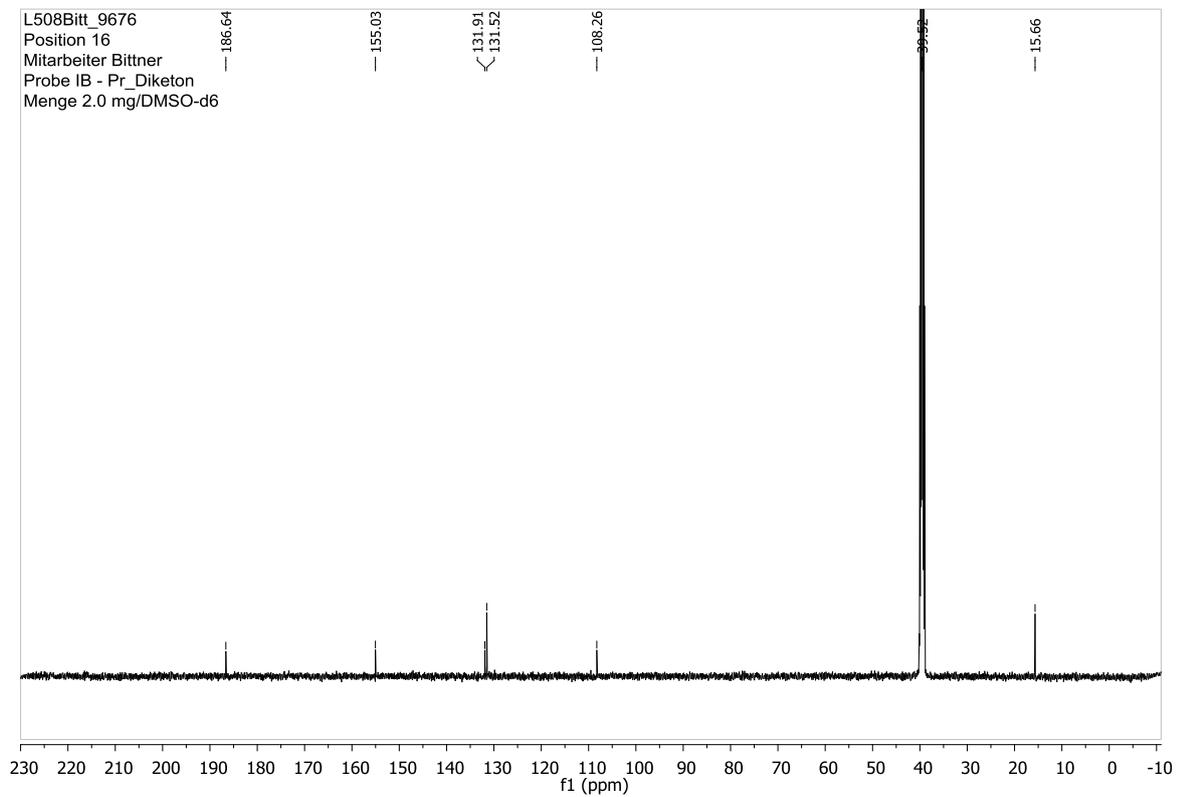
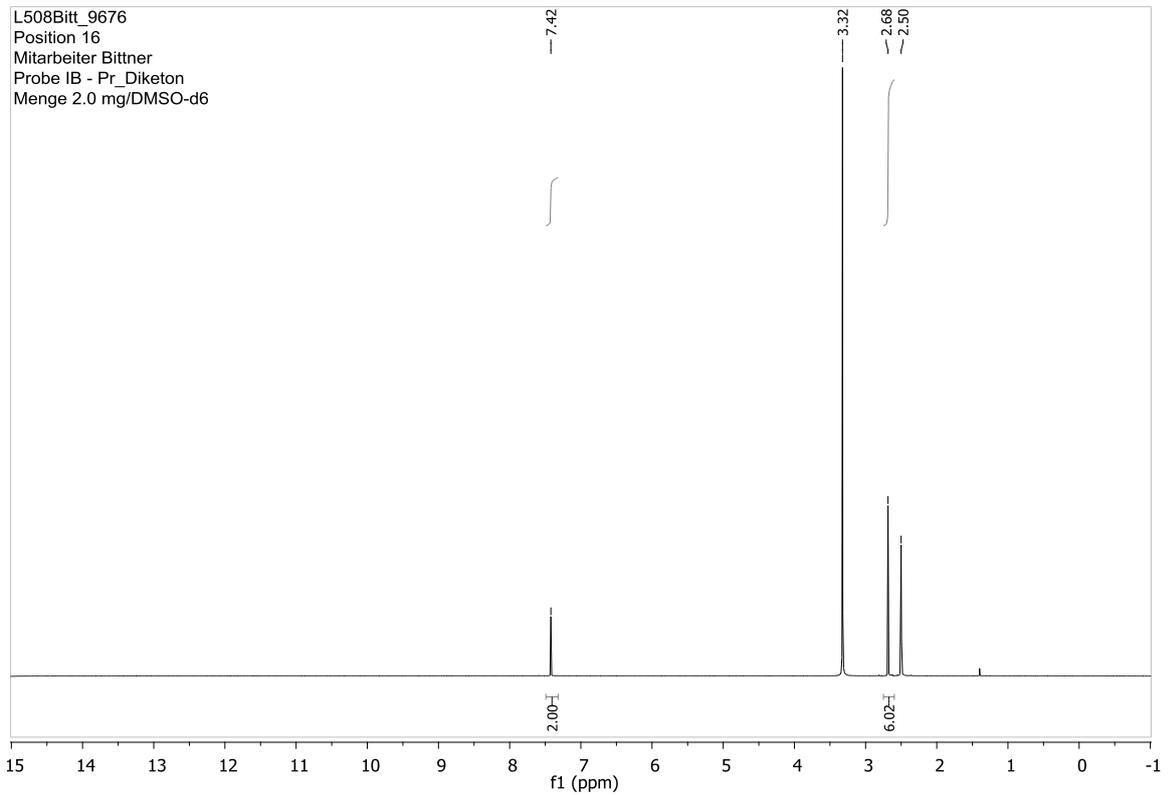
1,2-Bis{2-methyl-5-[(2-methyl-4-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl]ethynyl}-thiophen-3-yl}perfluorocyclopenten (24)

1,2-Bis(2-methyl-5-[(2-methyl-4-[[2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl]ethynyl]phenyl)ethynyl]-thiophen-3-yl)perfluorocyclopenten (25)

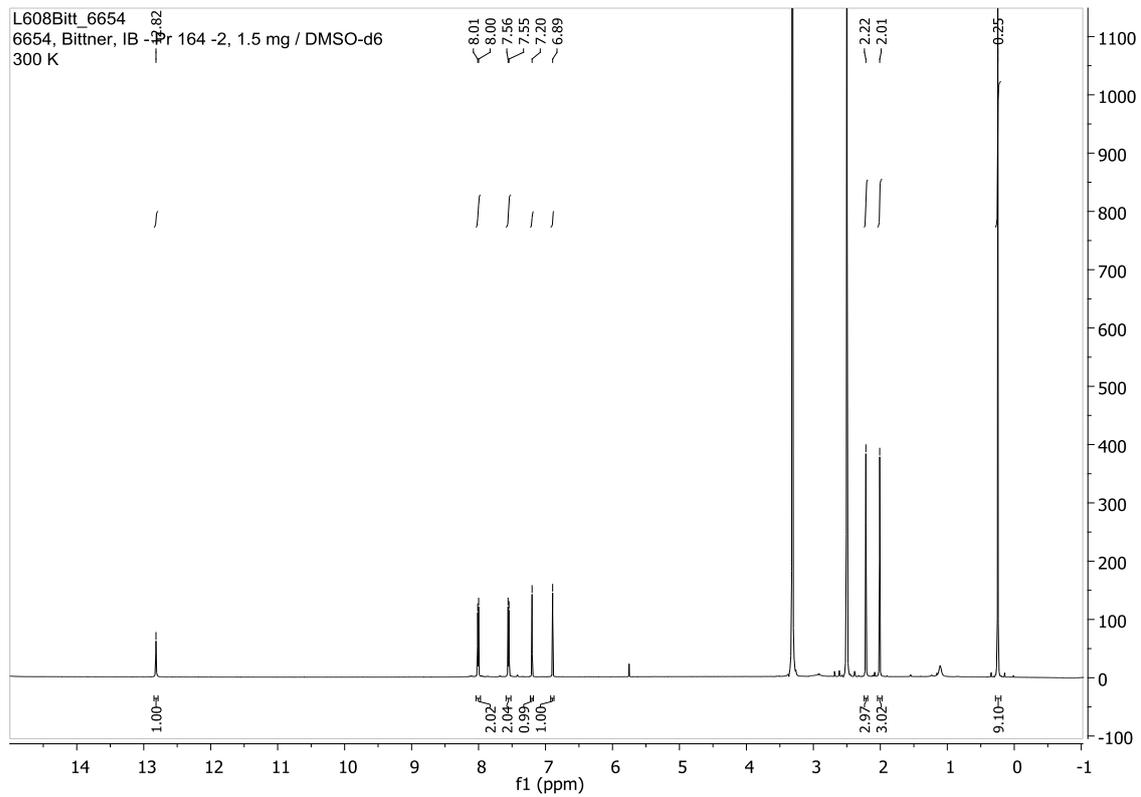


1-[5-(5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-[[[5-[[2-methyl-4-(2-methyl-4-[[triisopropylsilyl]ethynyl]phenyl)ethynyl]phenyl]ethynyl]-2-methylthiophen-3-yl]-perfluorocyclopenten (27)

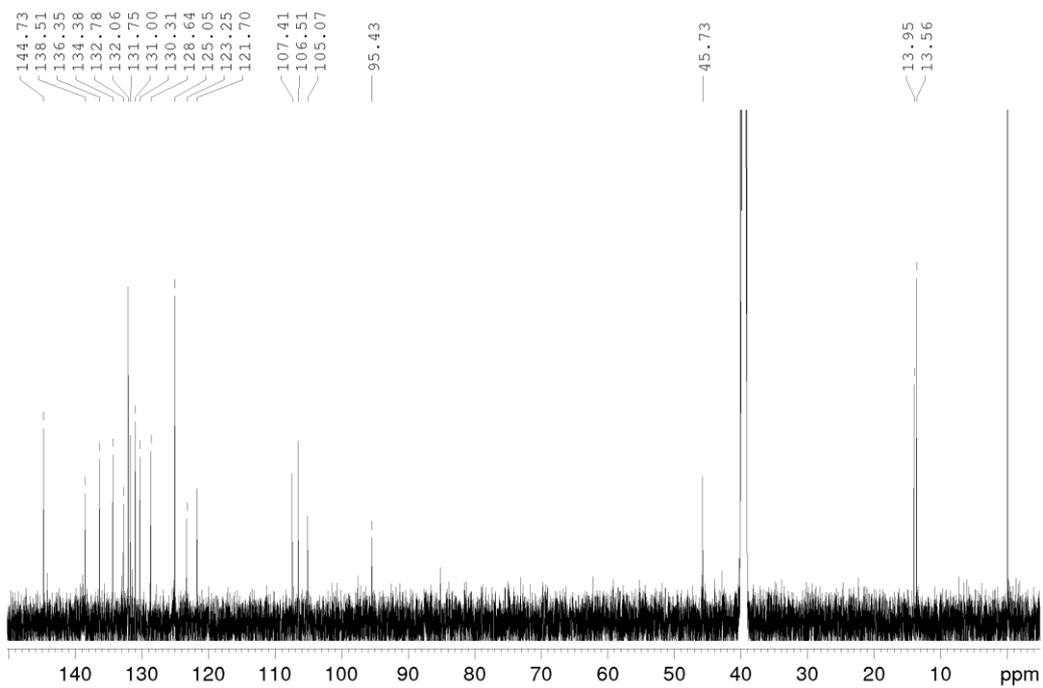


1,2-Bis-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)ethandion (33)

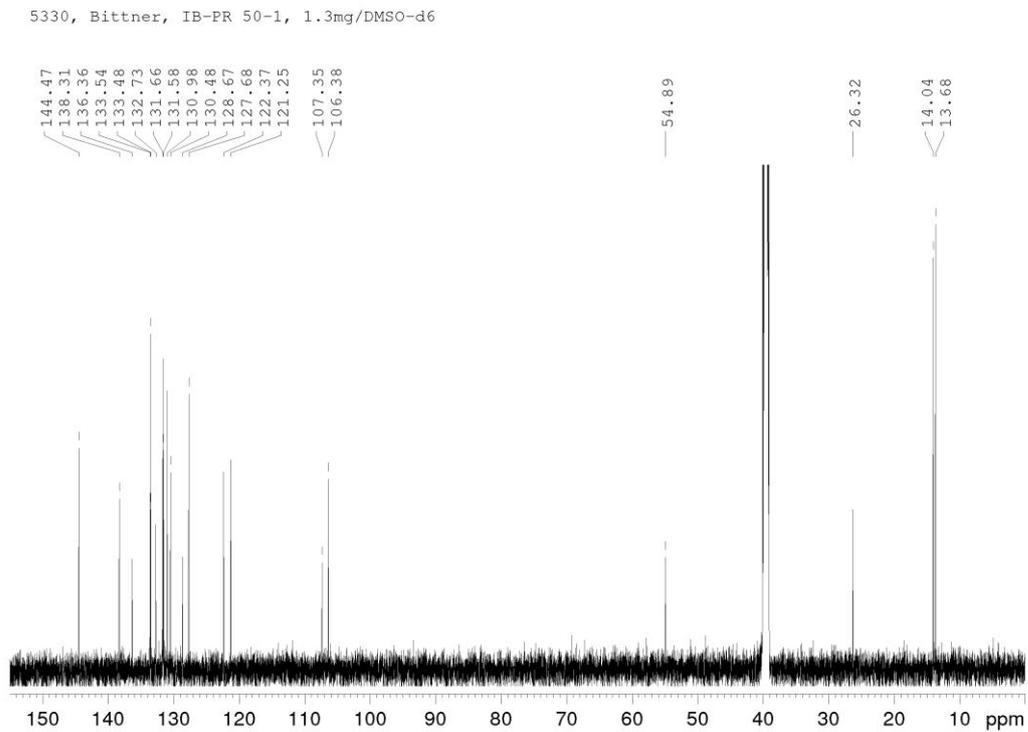
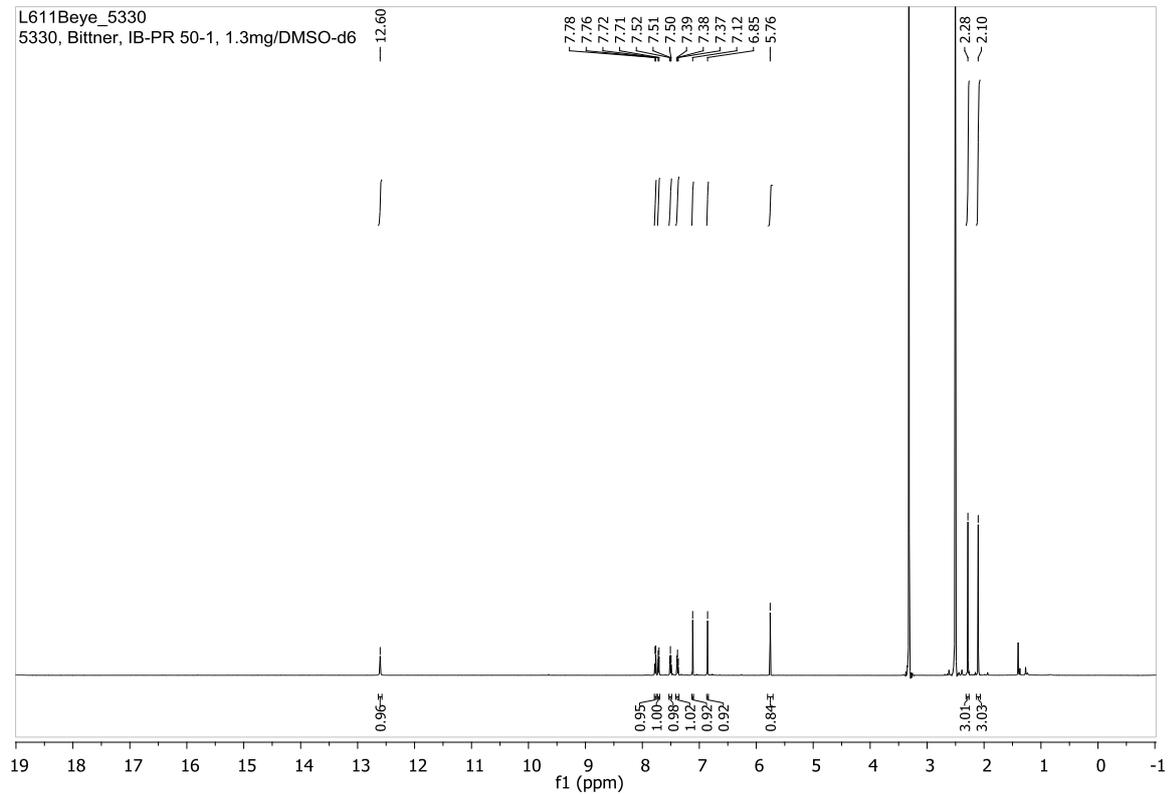
4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-[trimethylsilylethynyl]phenyl)-1H-imidazol (38)



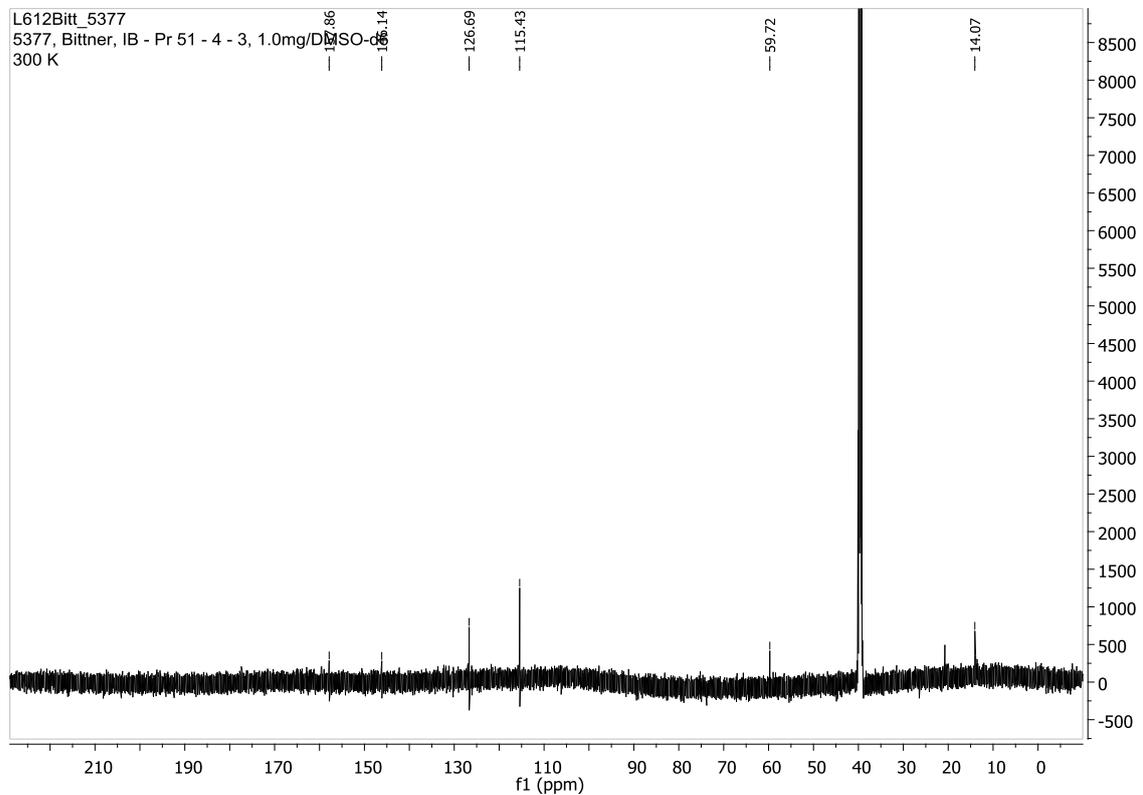
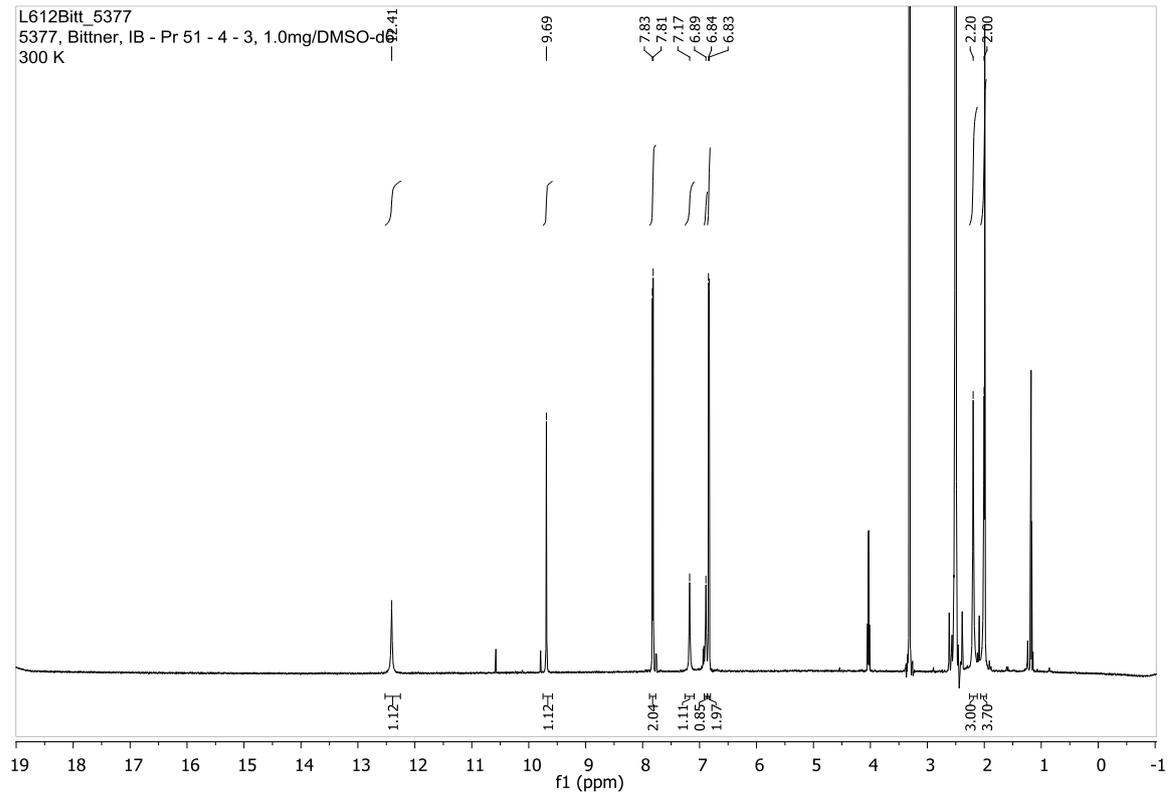
itt_6654, IB - Pr 164 -2, 1.5 mg/DMSO-d6

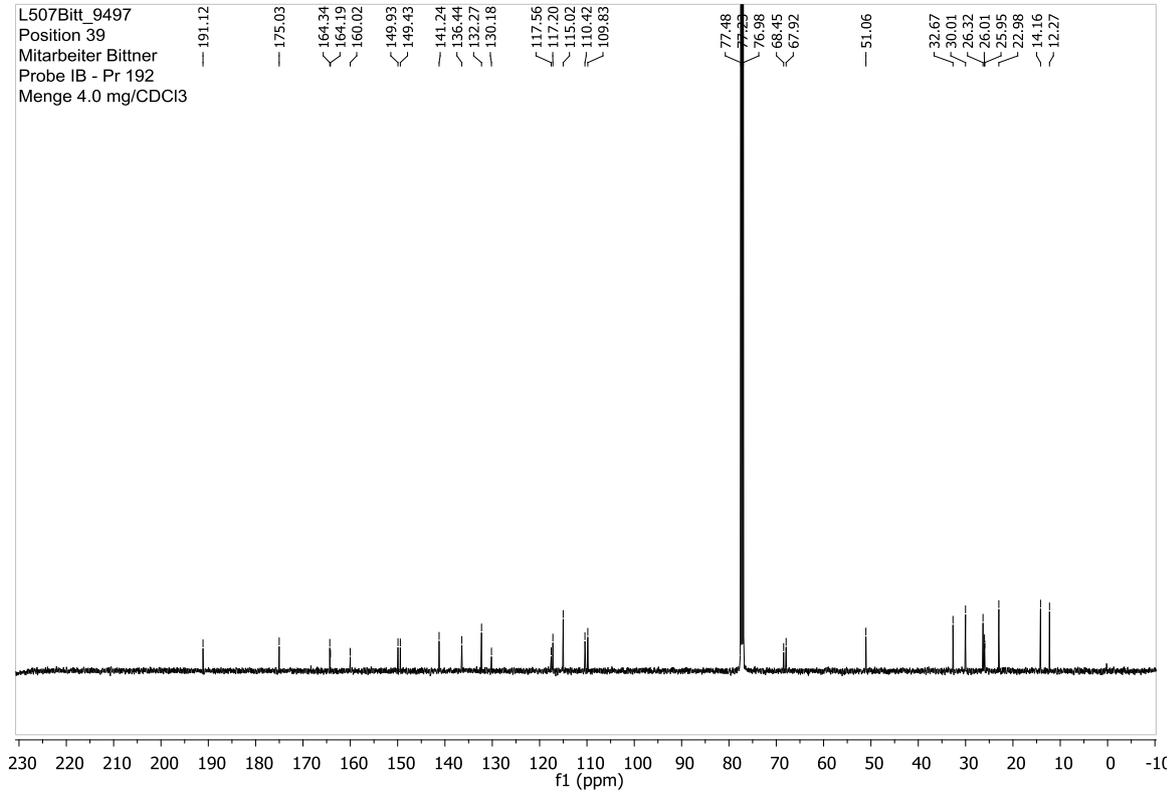
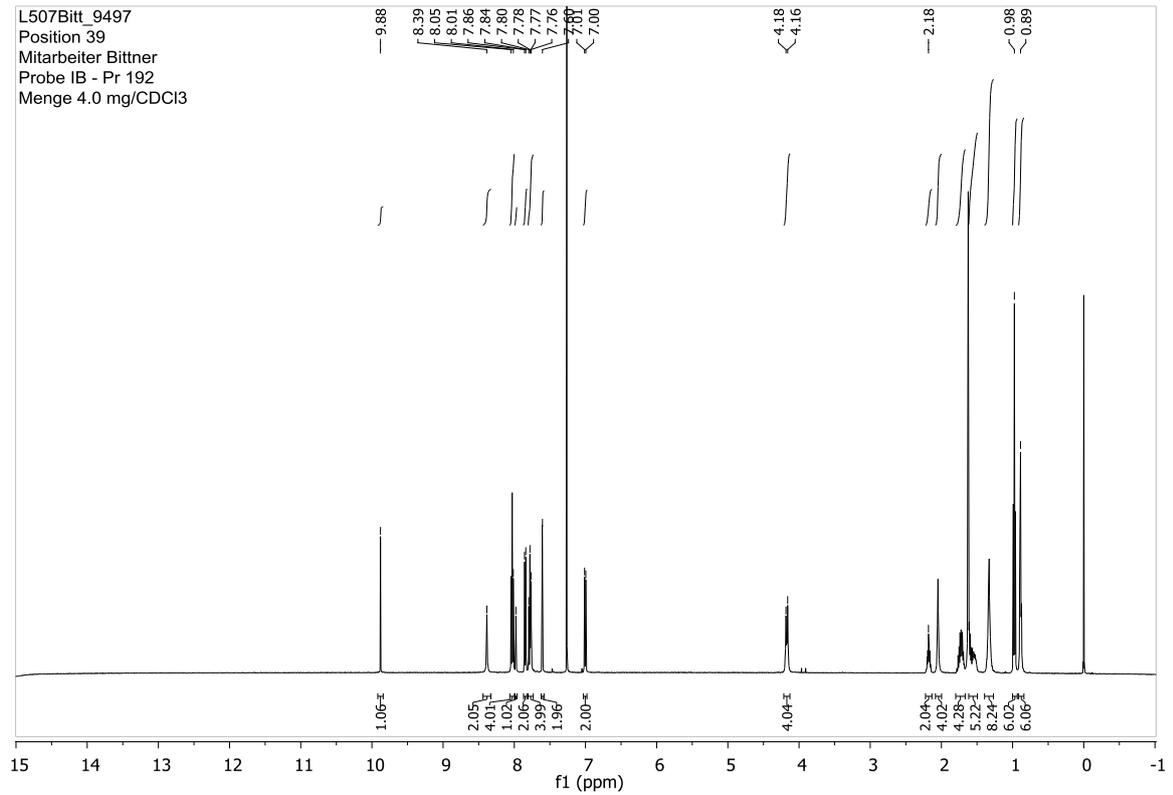


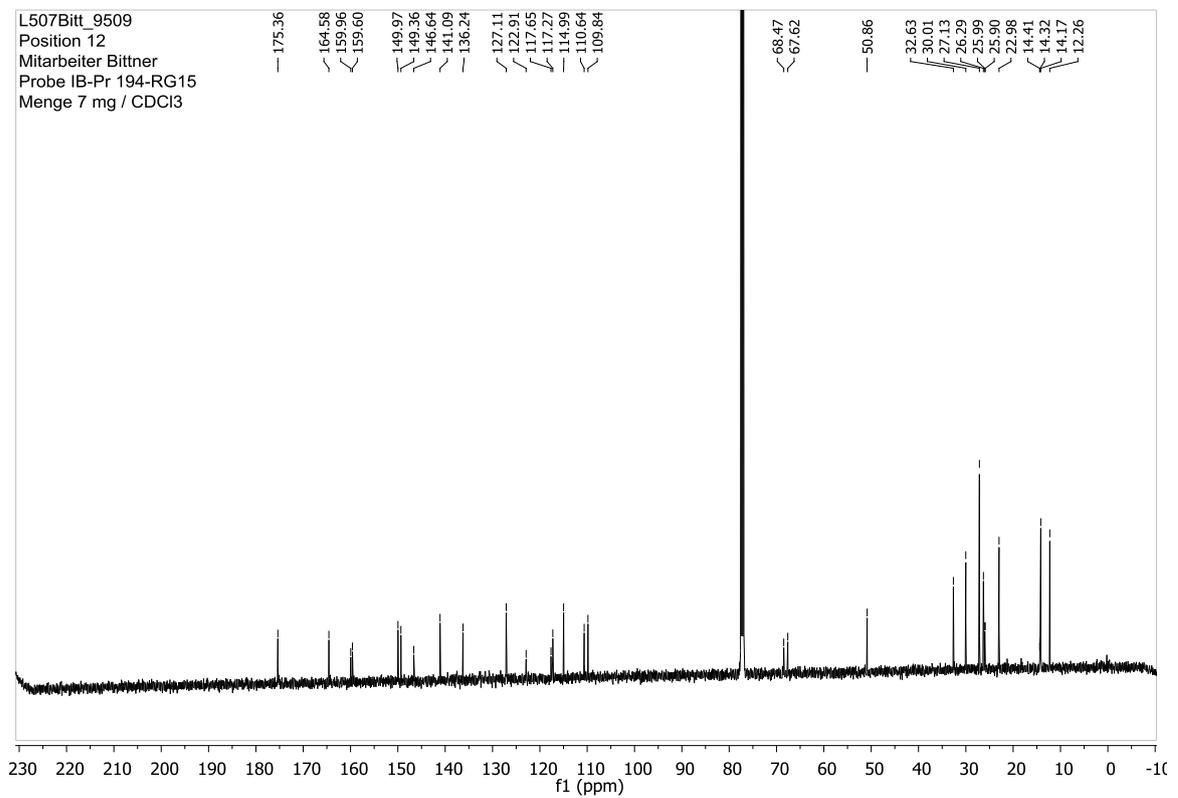
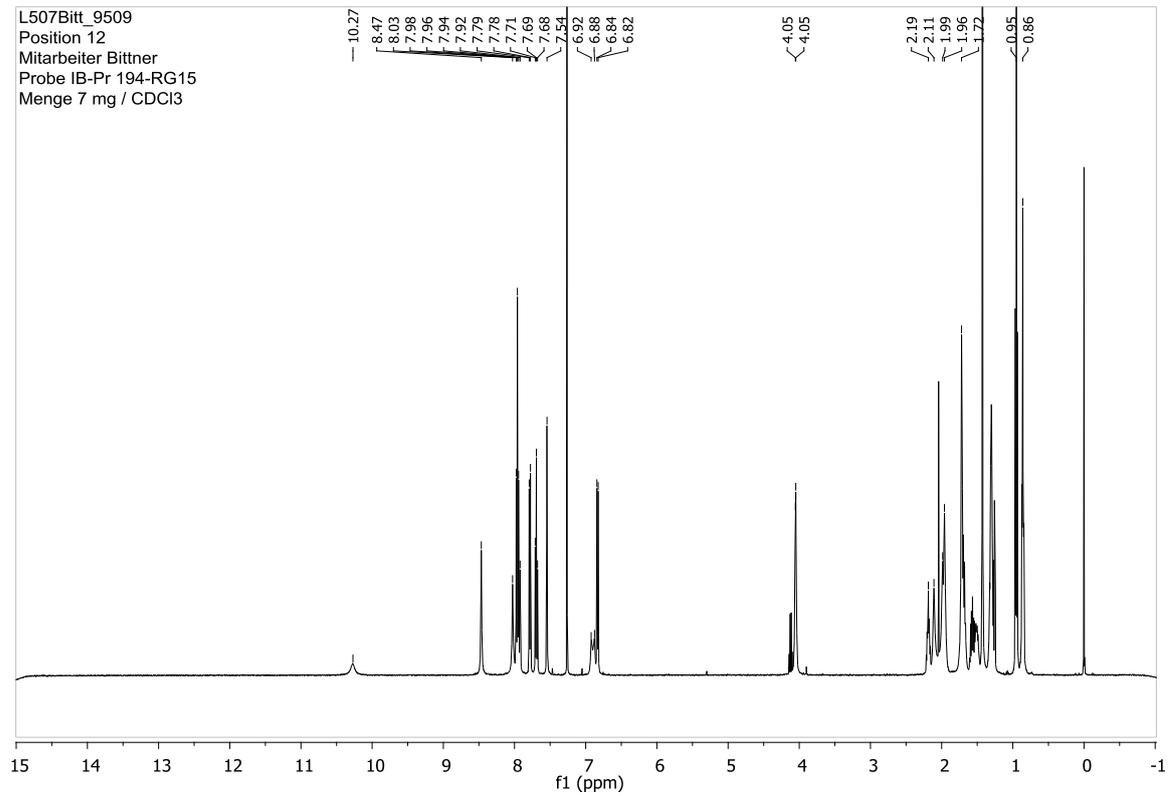
4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(2-bromphenyl)-1H-imidazol (39)



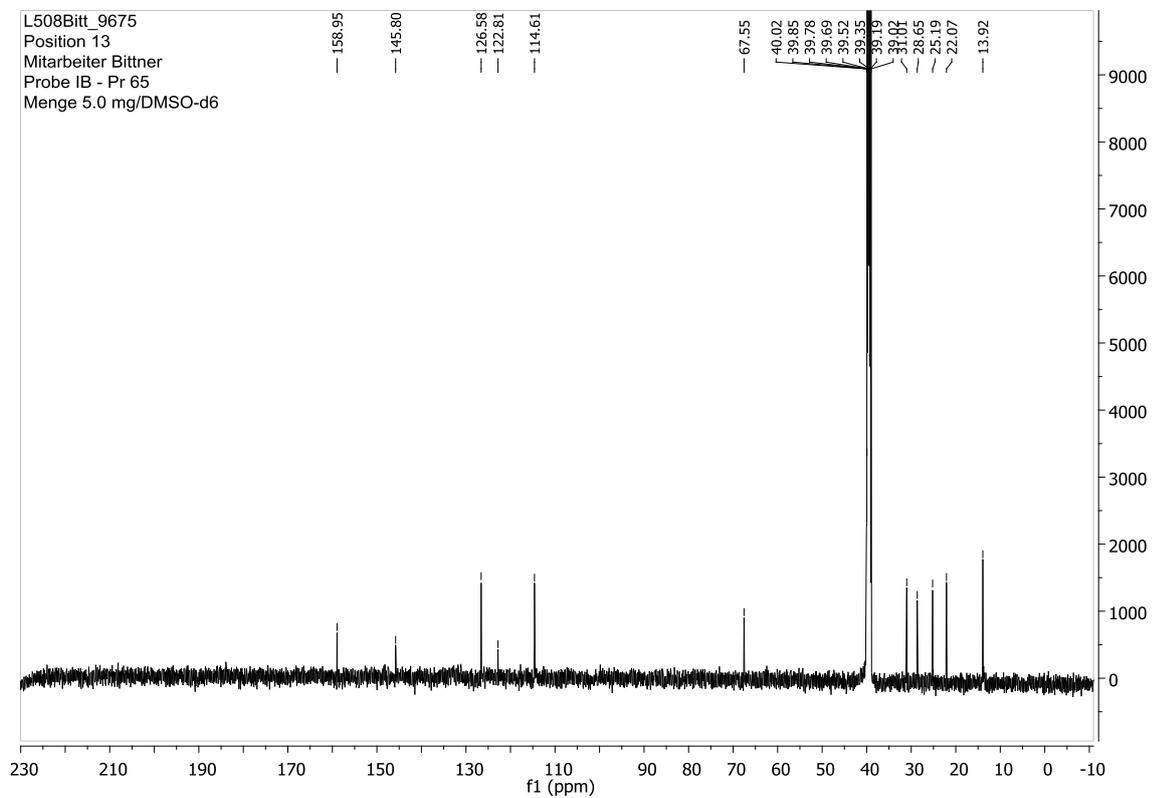
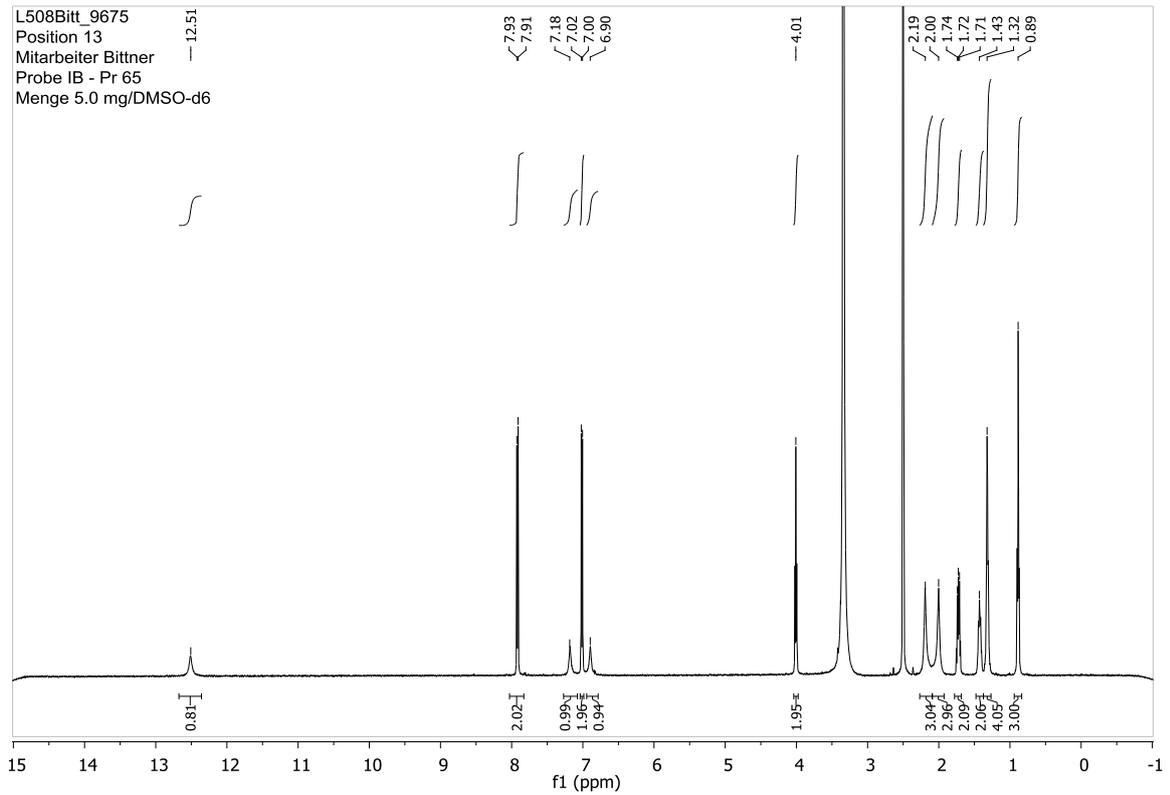
4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-hydroxyphenyl)-1H-imidazol (40)



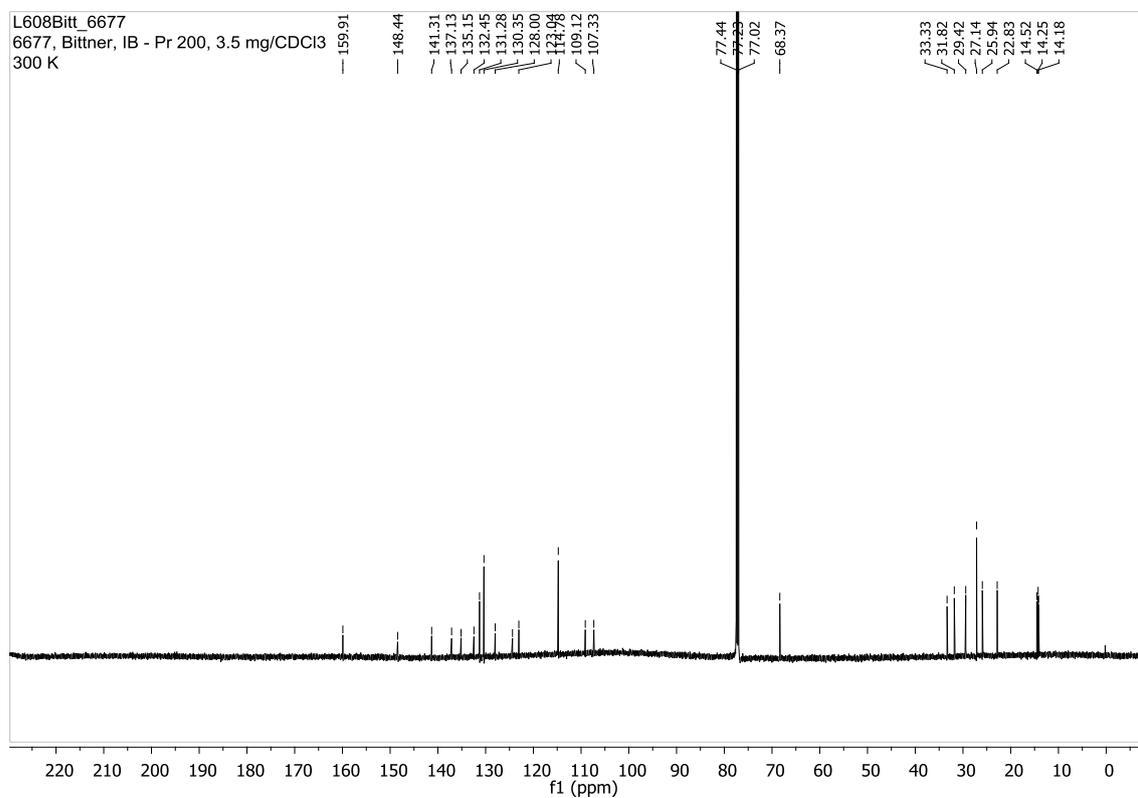
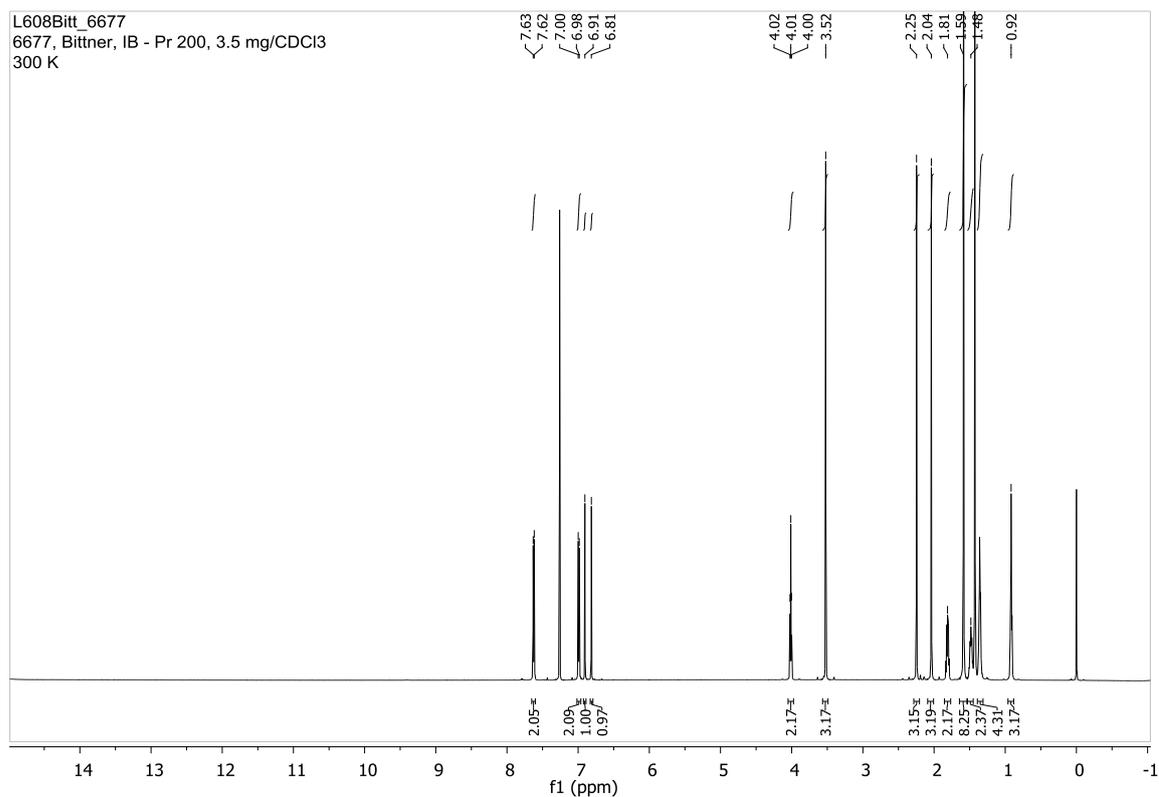
***N,N*-Bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-5-[4-(4-formylphenoxy)butoxy]isophthalsäurediamid (51)**

5-{4-[4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1H-imidazol-2-yl]-phenoxybutoxy}-N,N'-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (52)

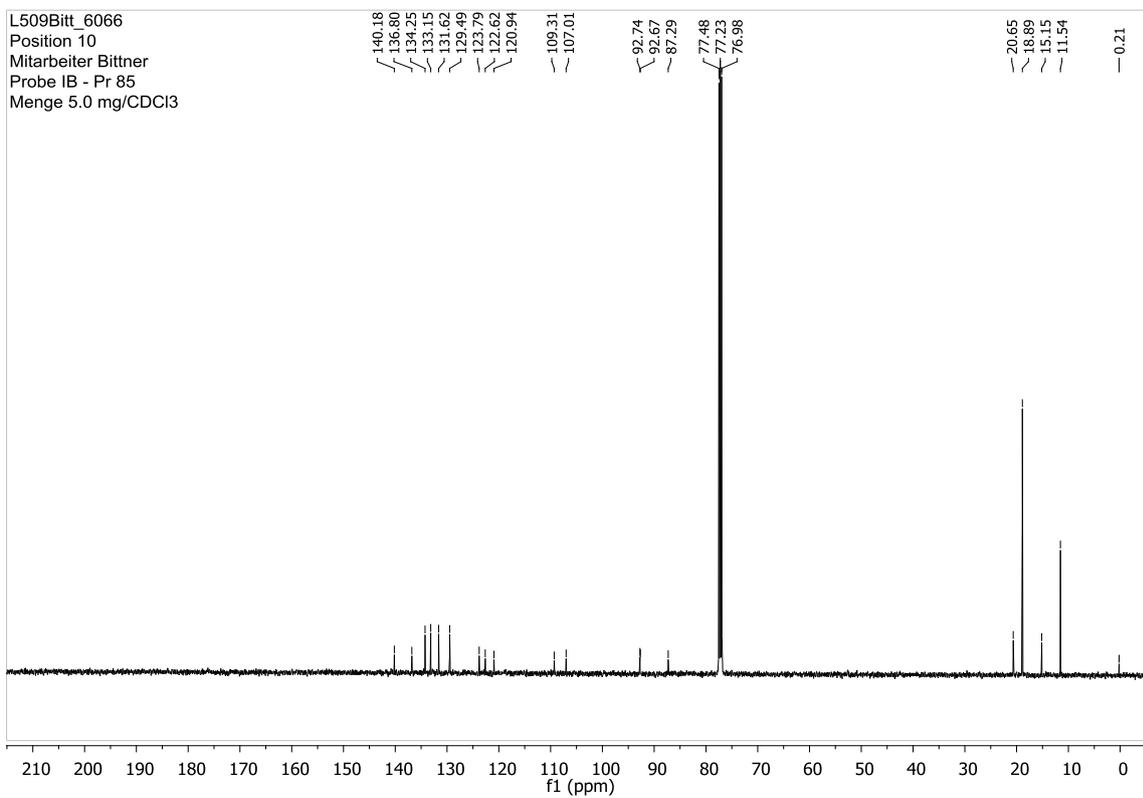
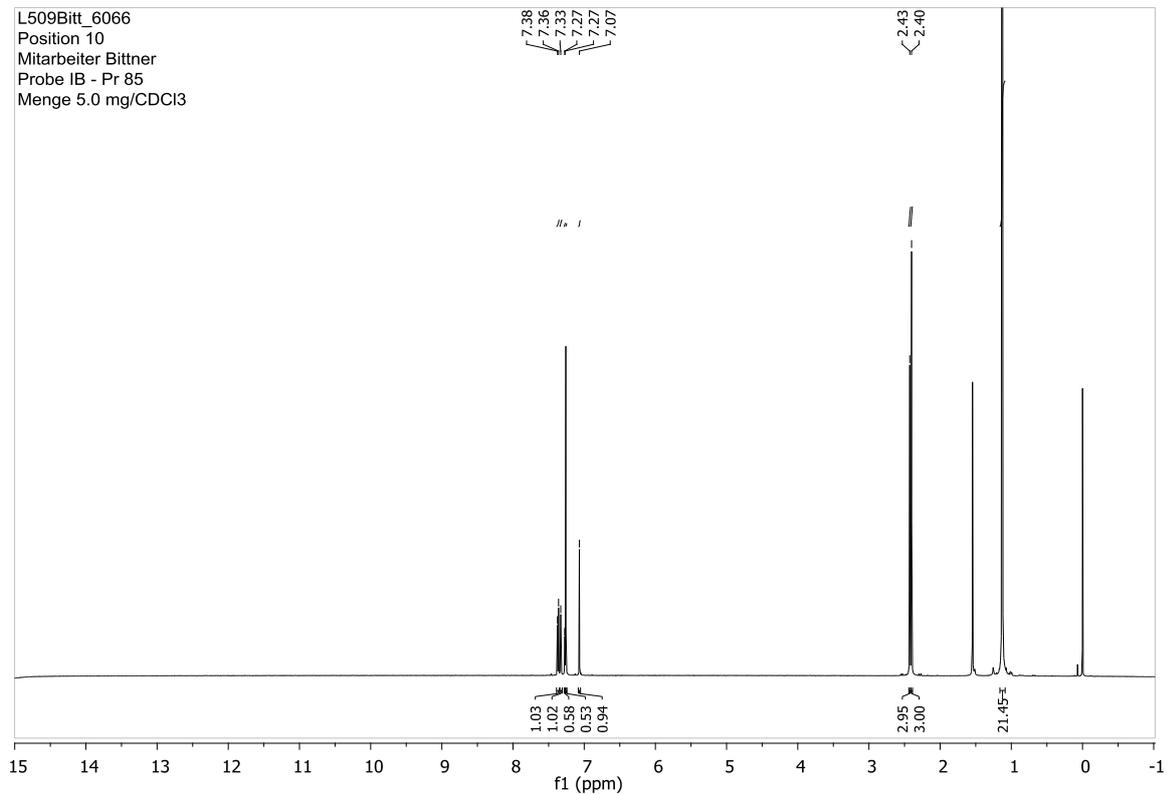
4,5-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-(hexyloxy)phenyl)-1H-imidazol (57)



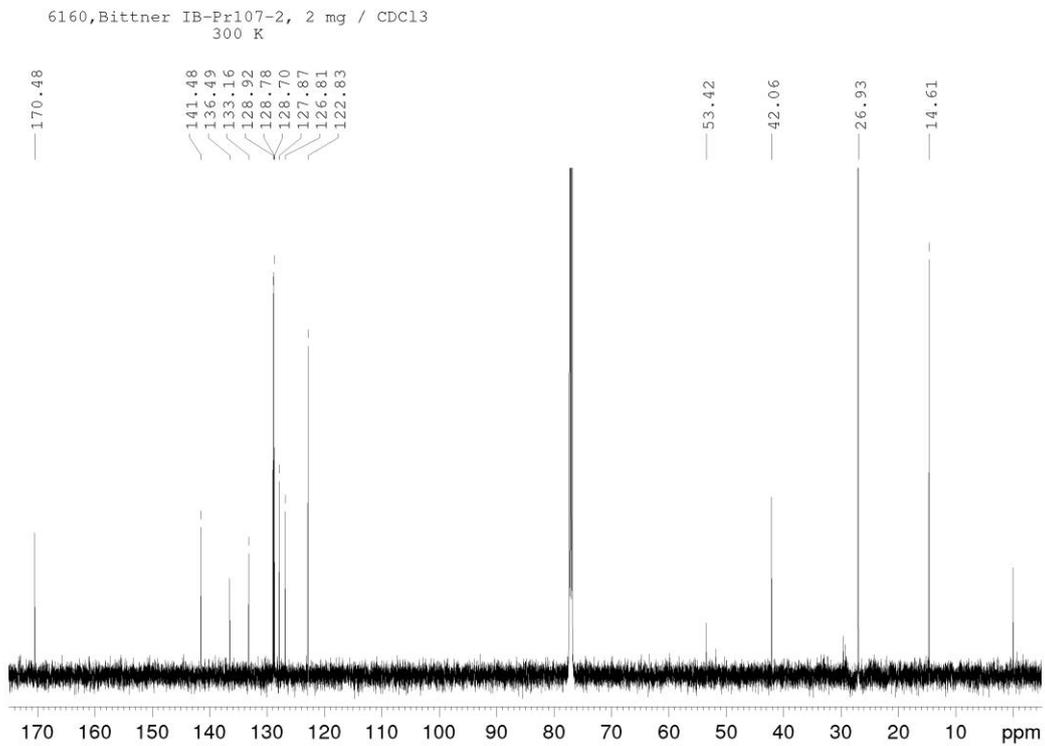
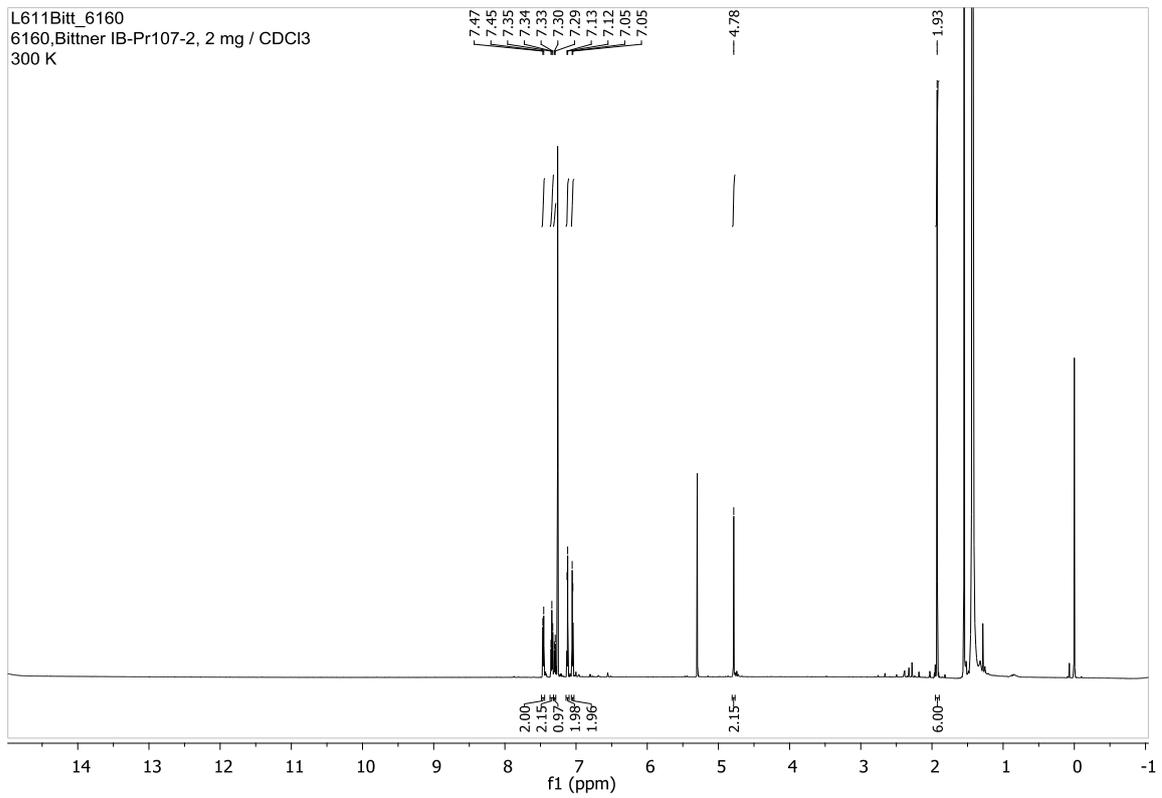
4,5-Bis-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-(4-(hexyloxy)phenyl)-1-methyl-1H-imidazol (58)

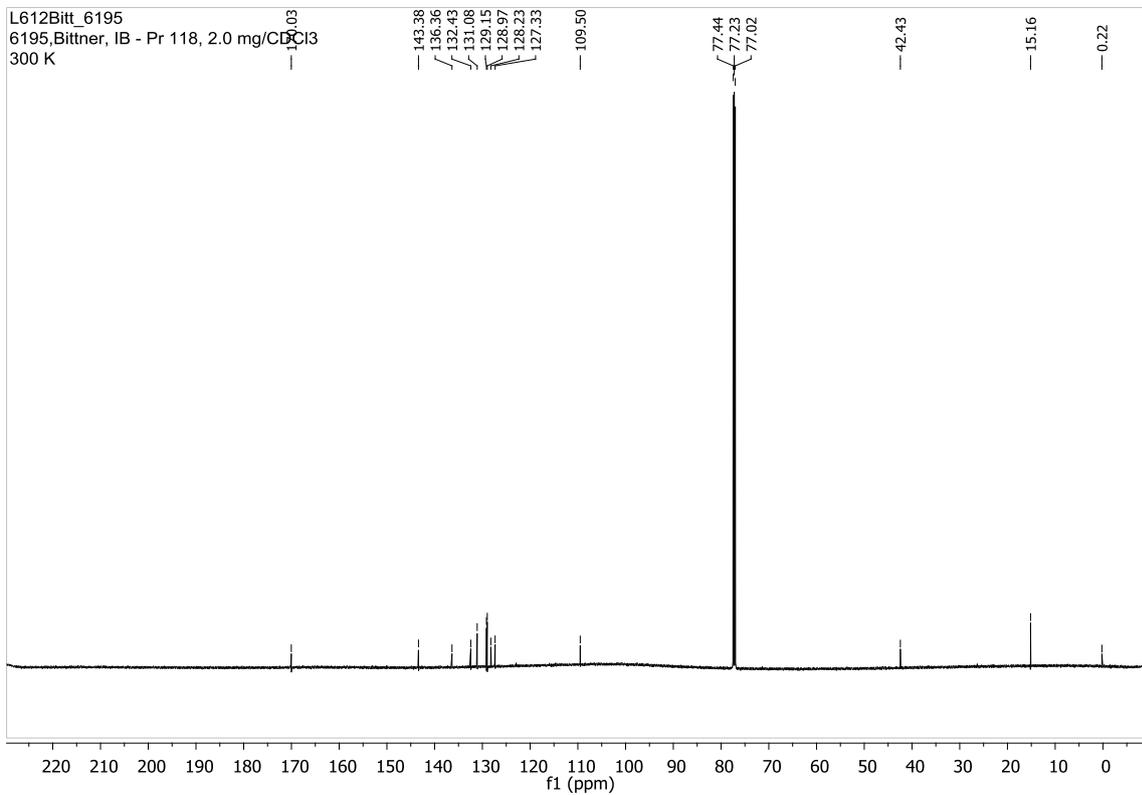
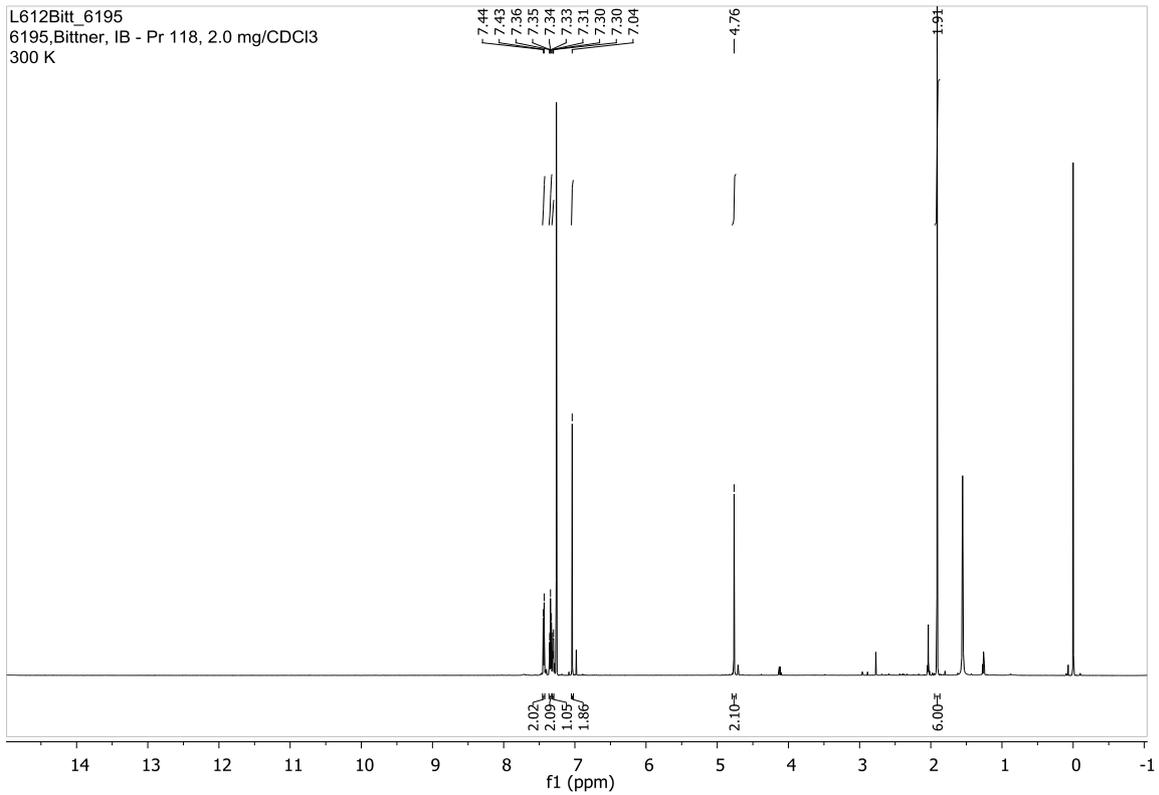


3-Brom-2-methyl-5-[(2-methyl-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl]thiophen (64)

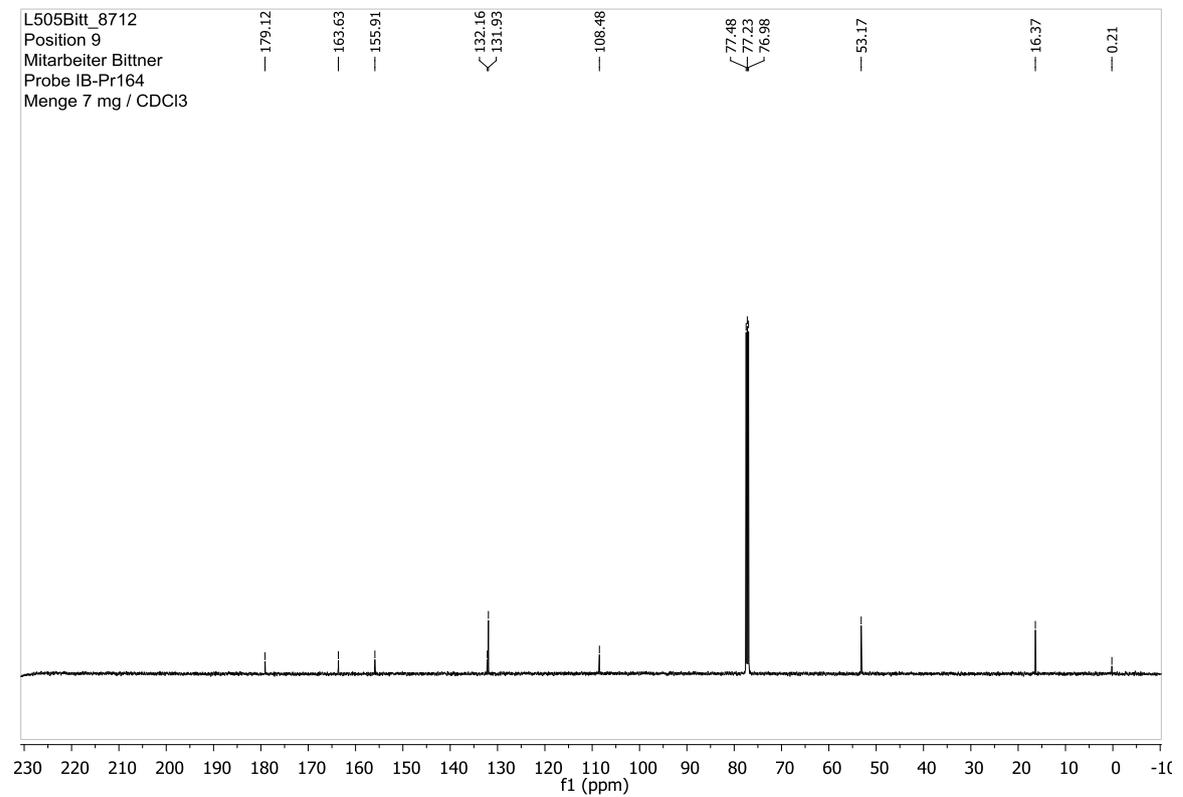
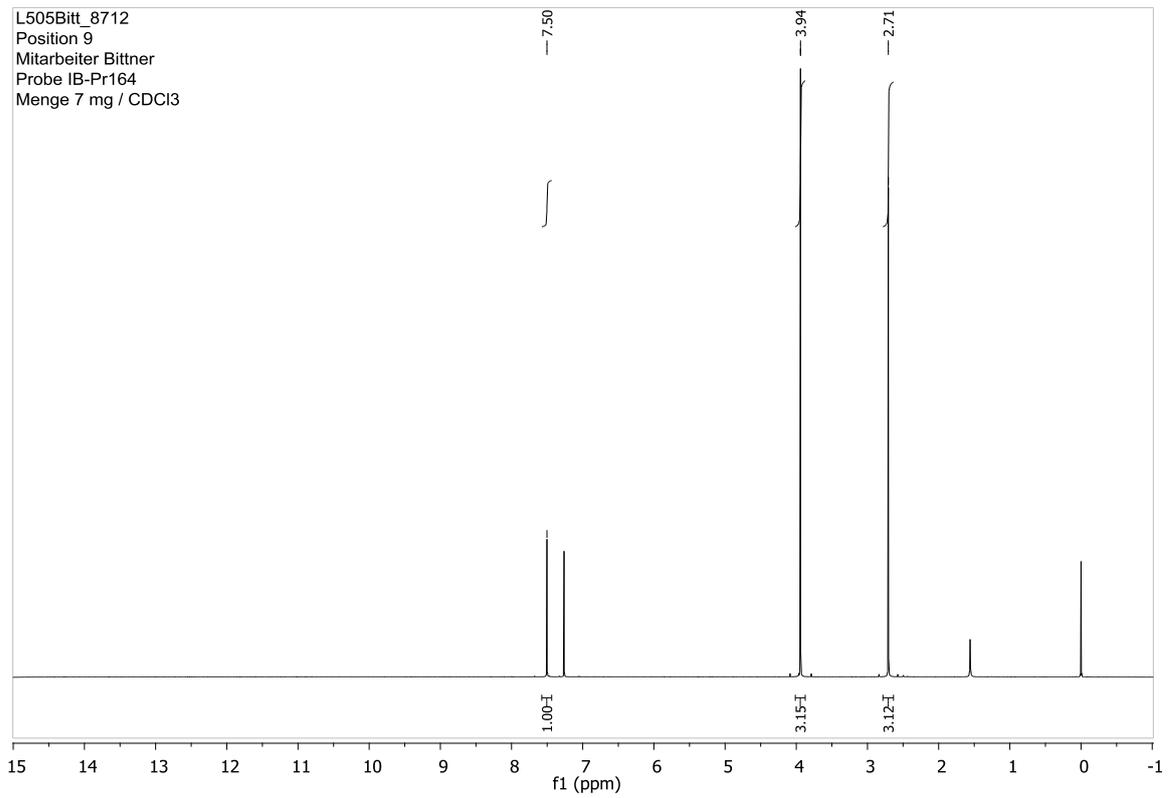


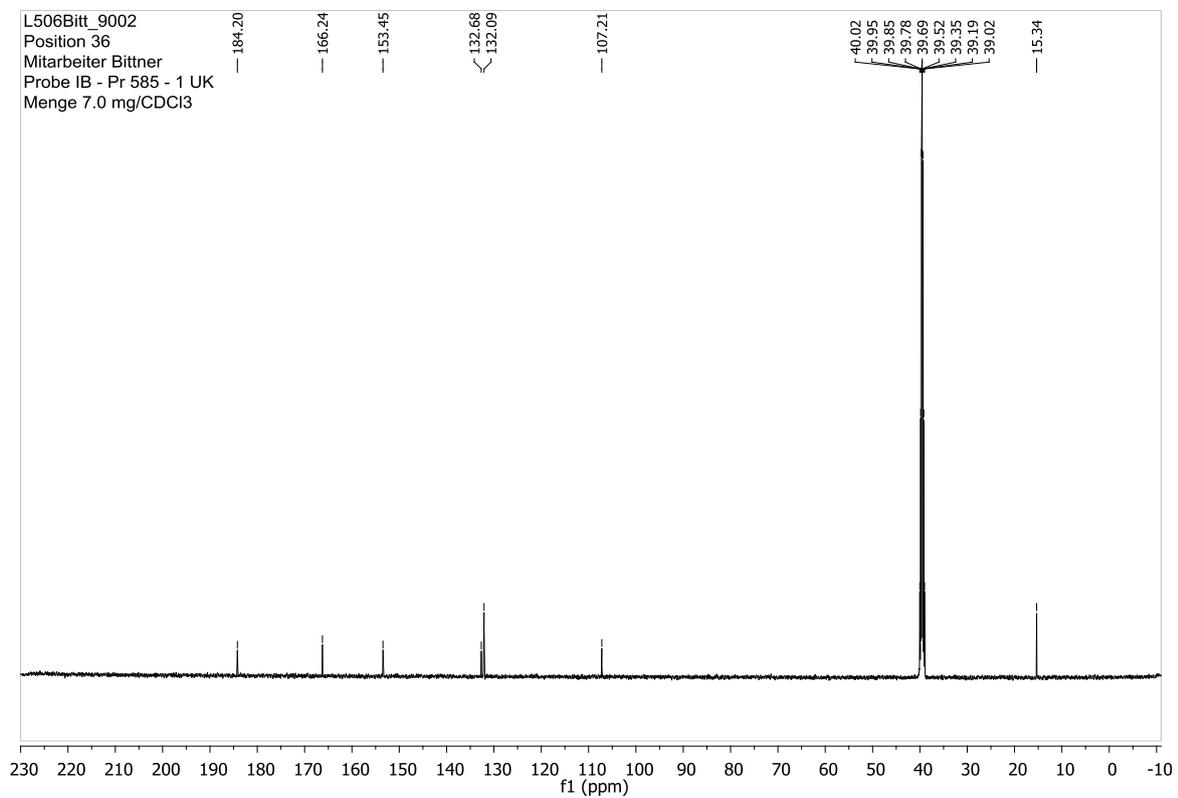
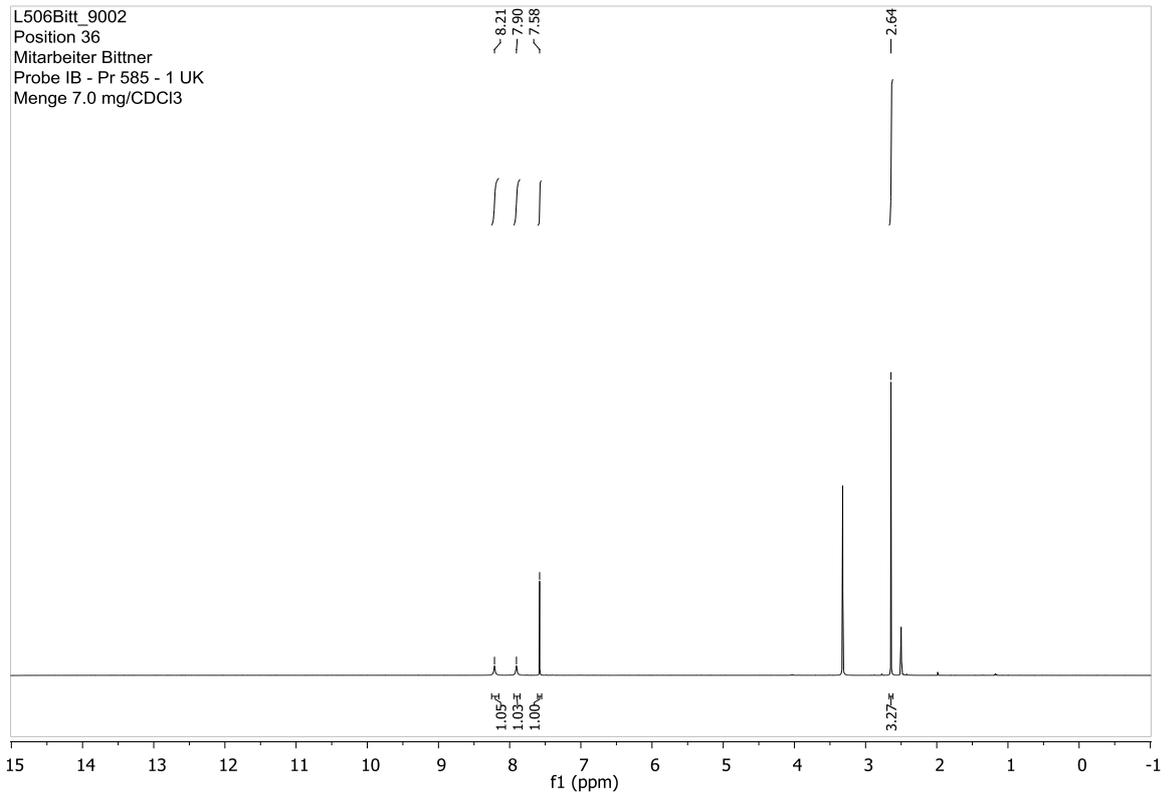
3,4-Bis(2-methylthiophen-3-yl)-1-phenylmethyl-1H-pyrrol-2,5-dion (71)



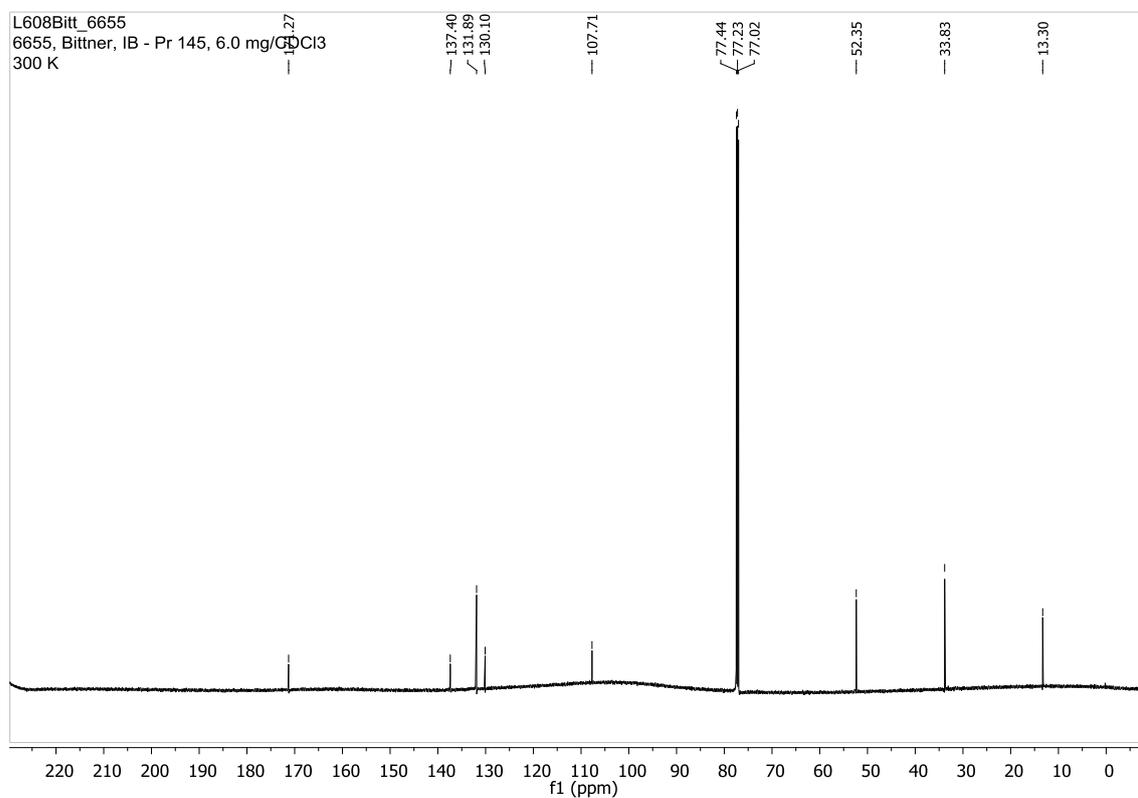
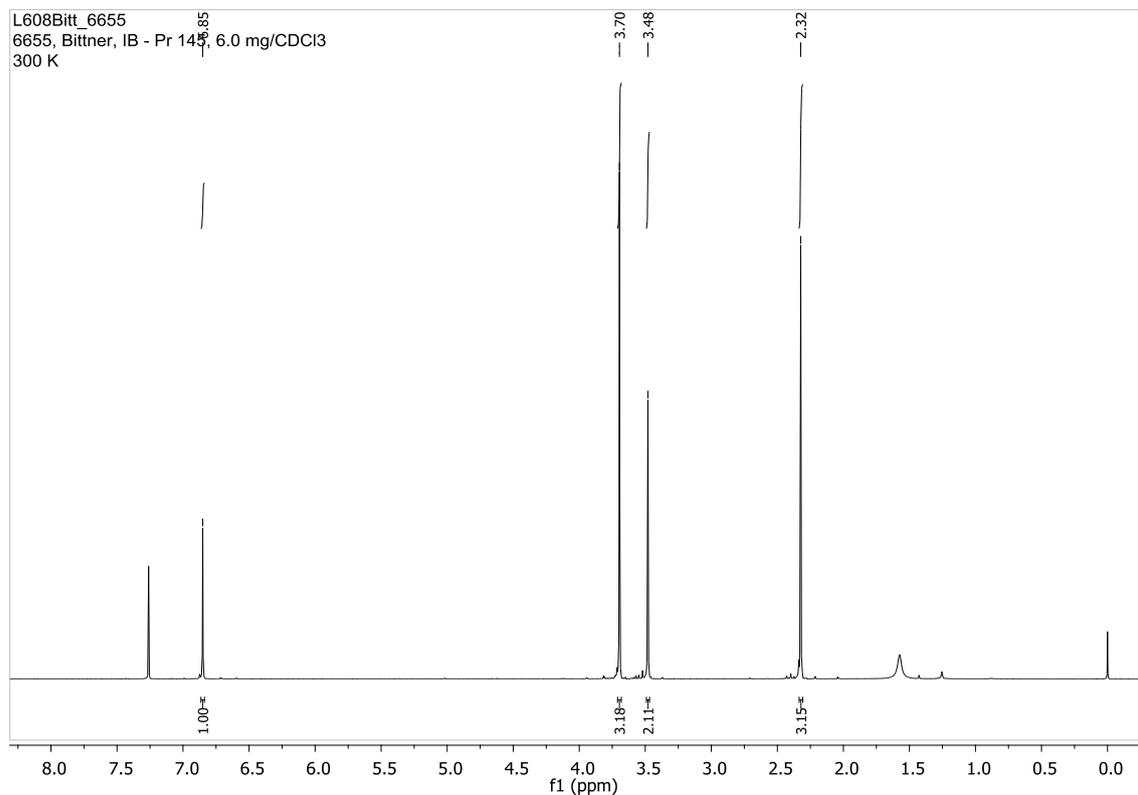
3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1-phenylmethyl-1H-pyrrol-2,5-dion (72)

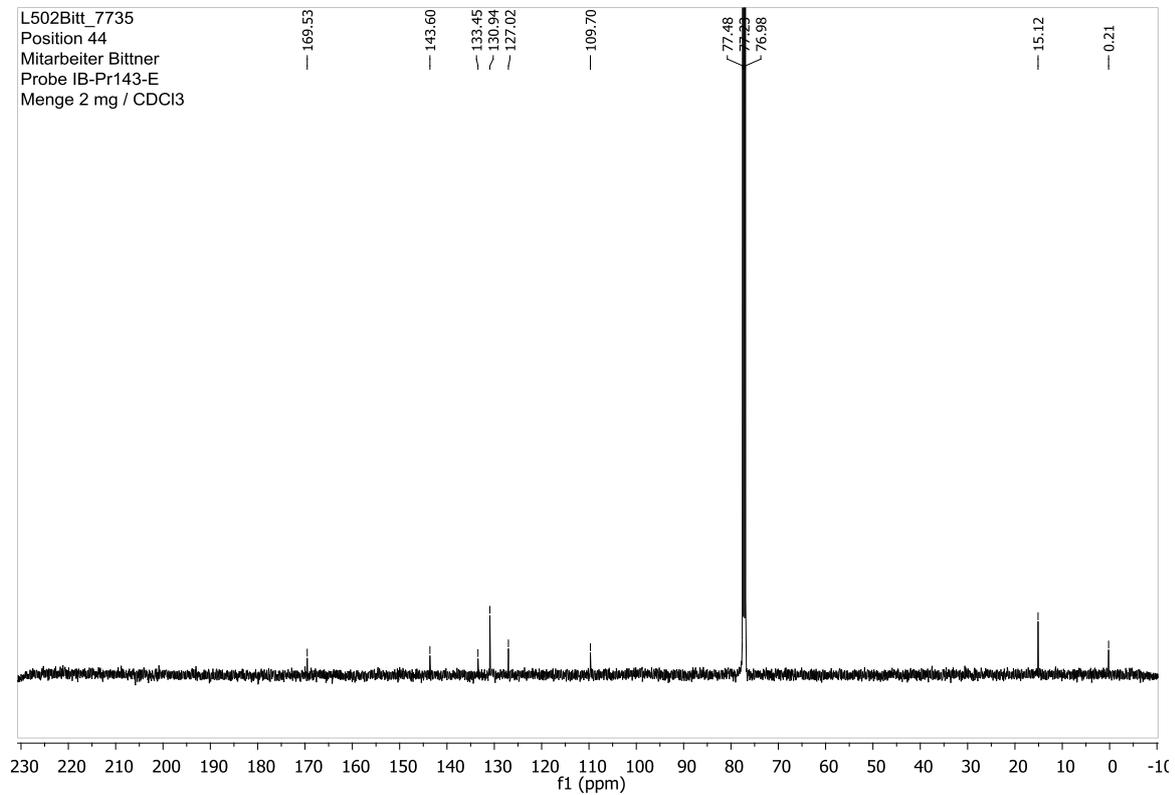
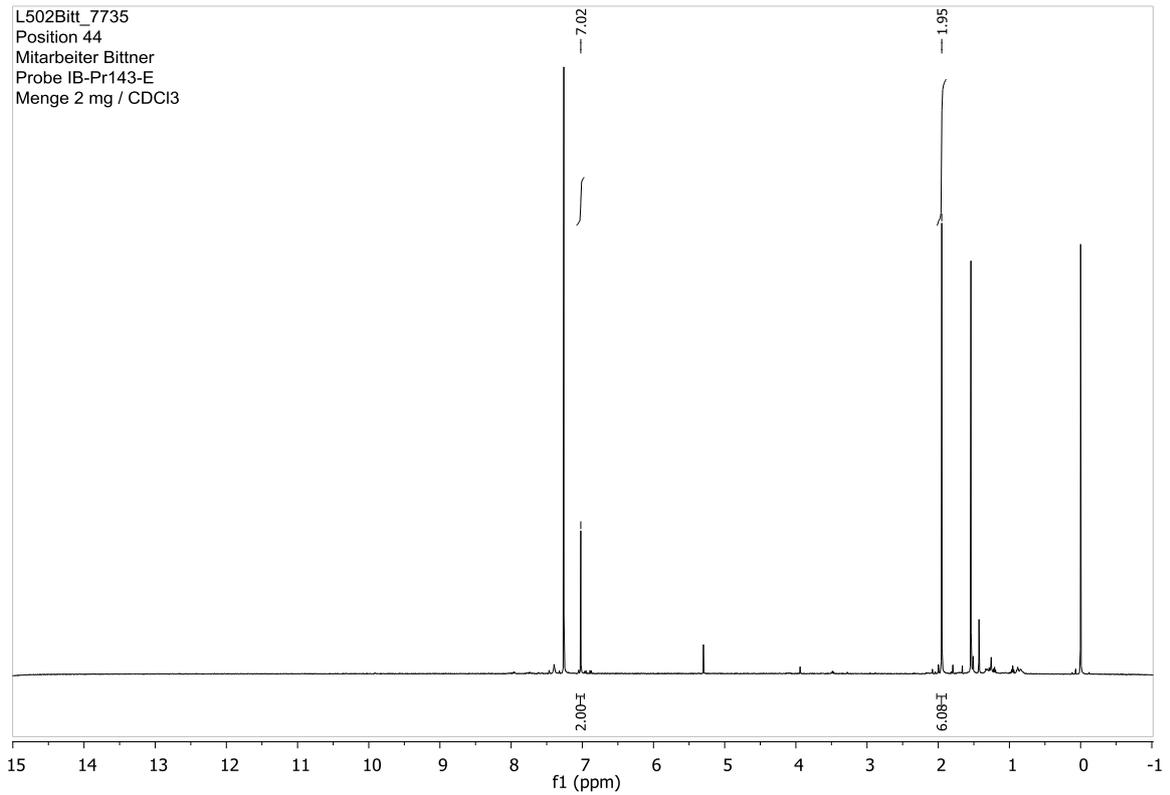
Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetat (75)

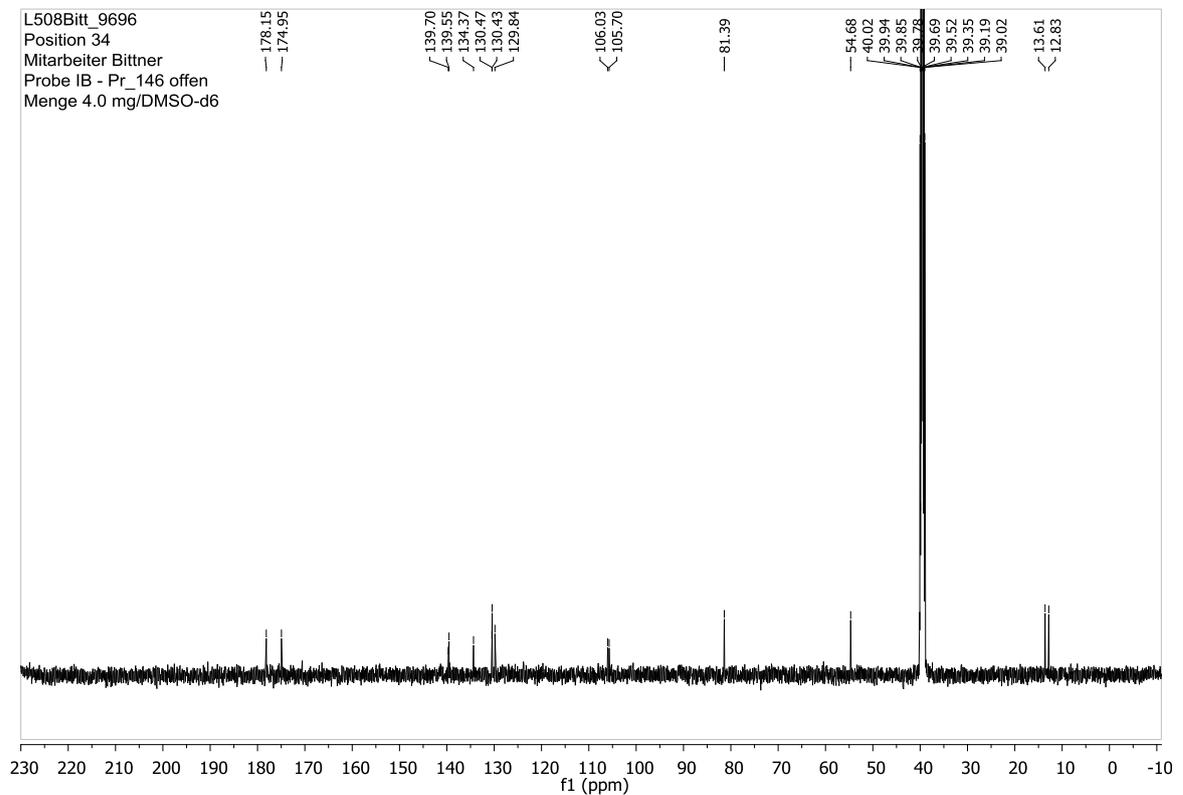
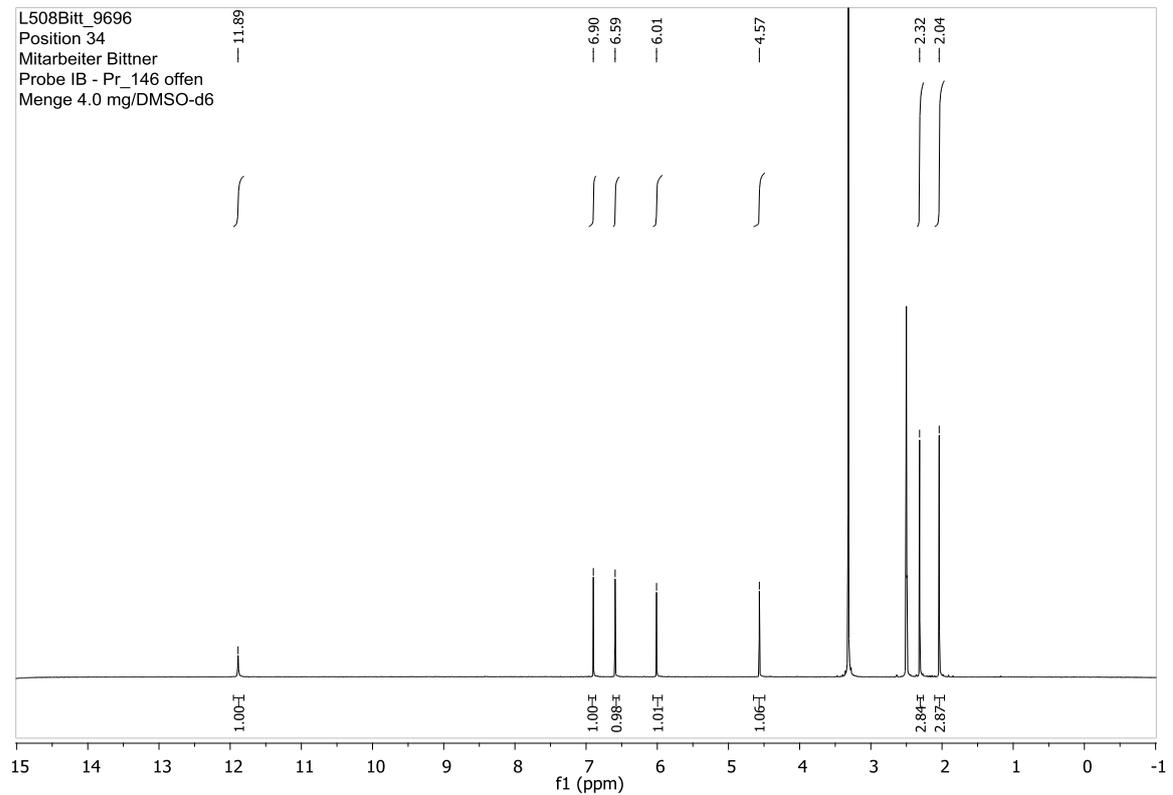


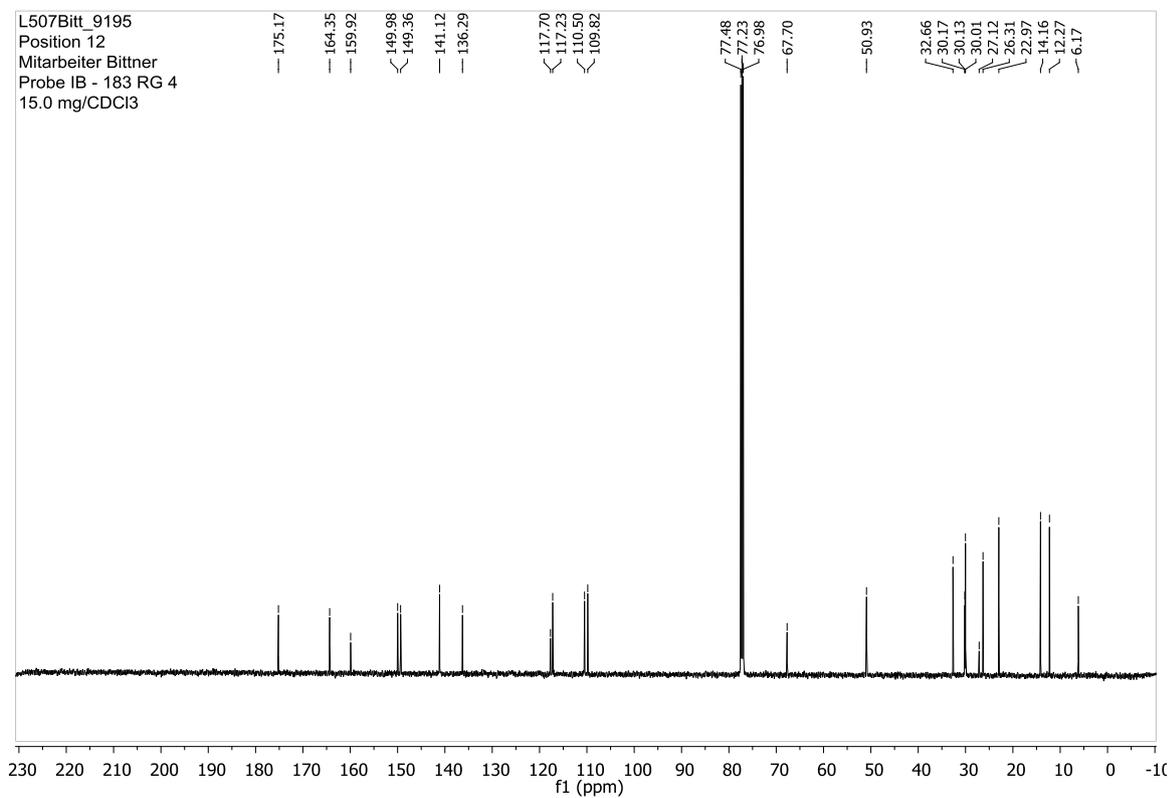
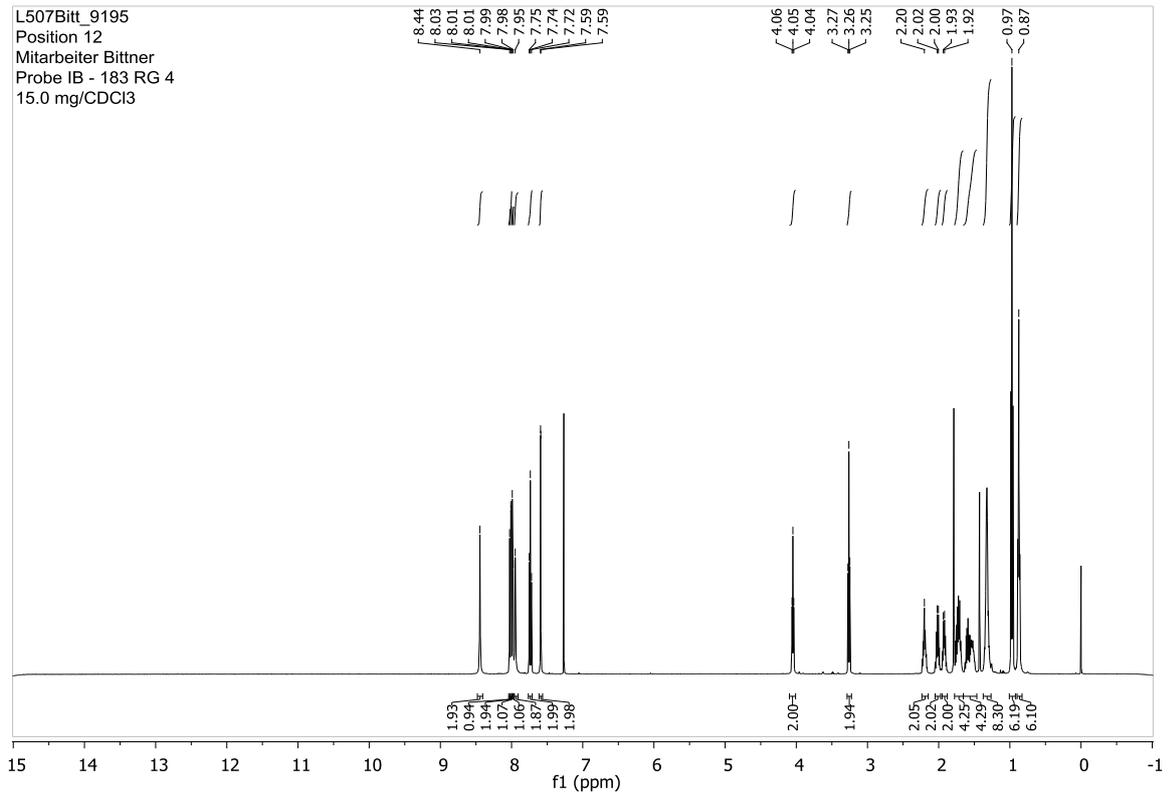
2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)-2-oxoacetamid (76)

Methyl-2-(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)acetat (77)

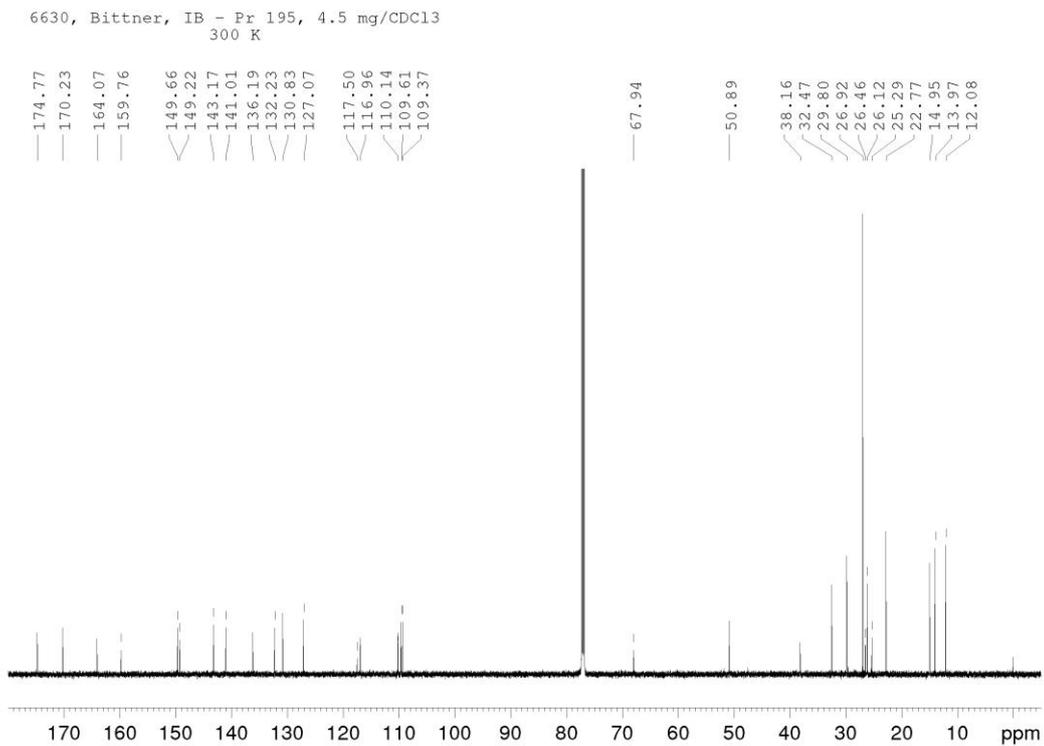
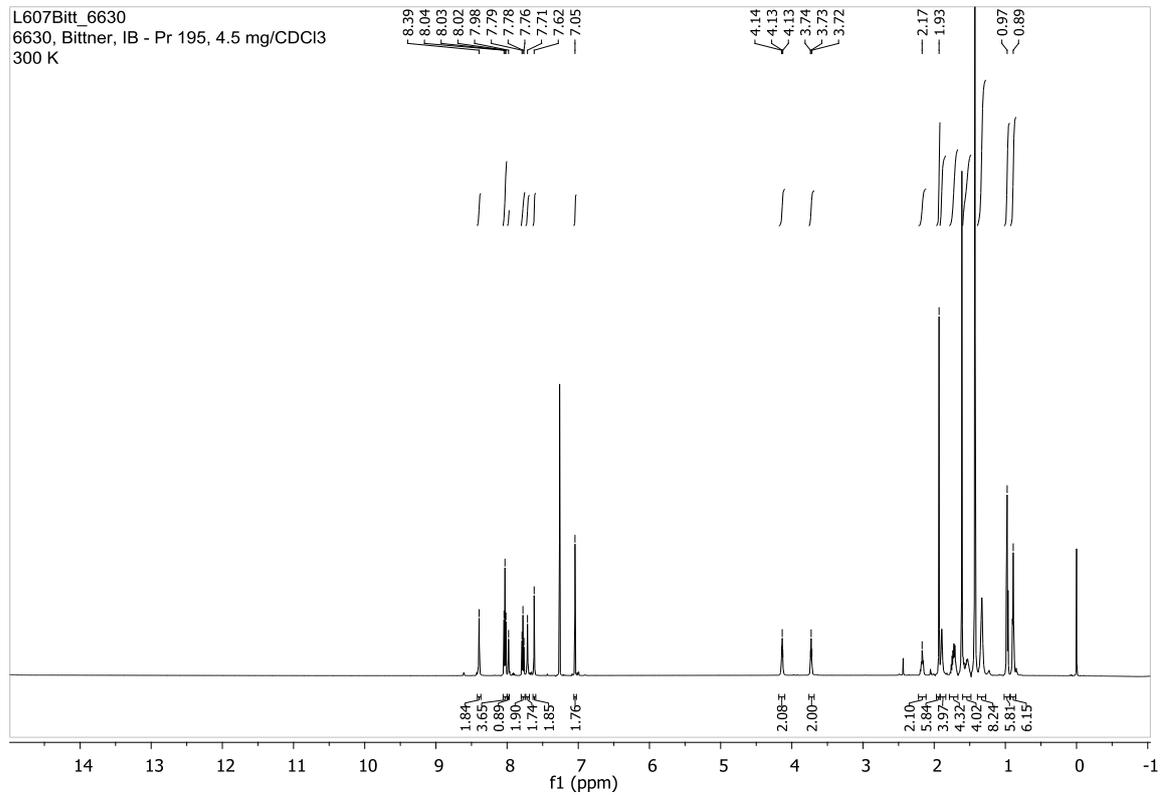


3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-1H-pyrrol-2,5-dion (78)

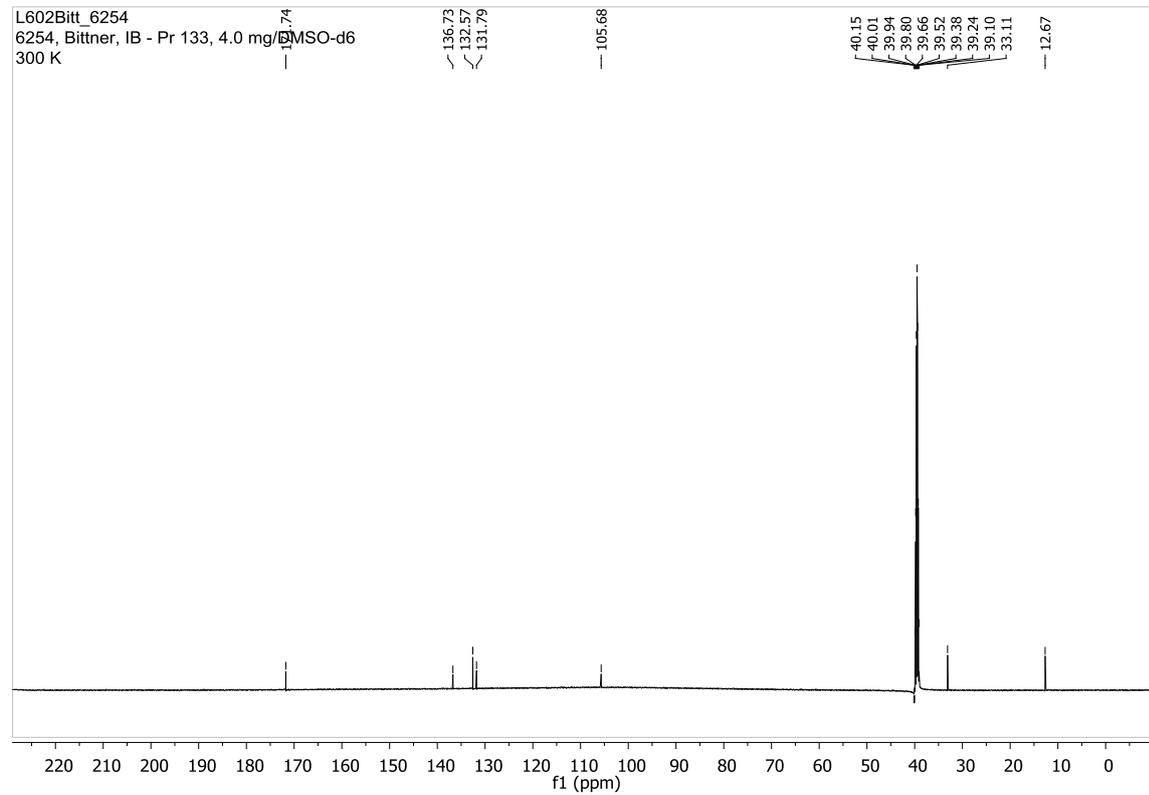
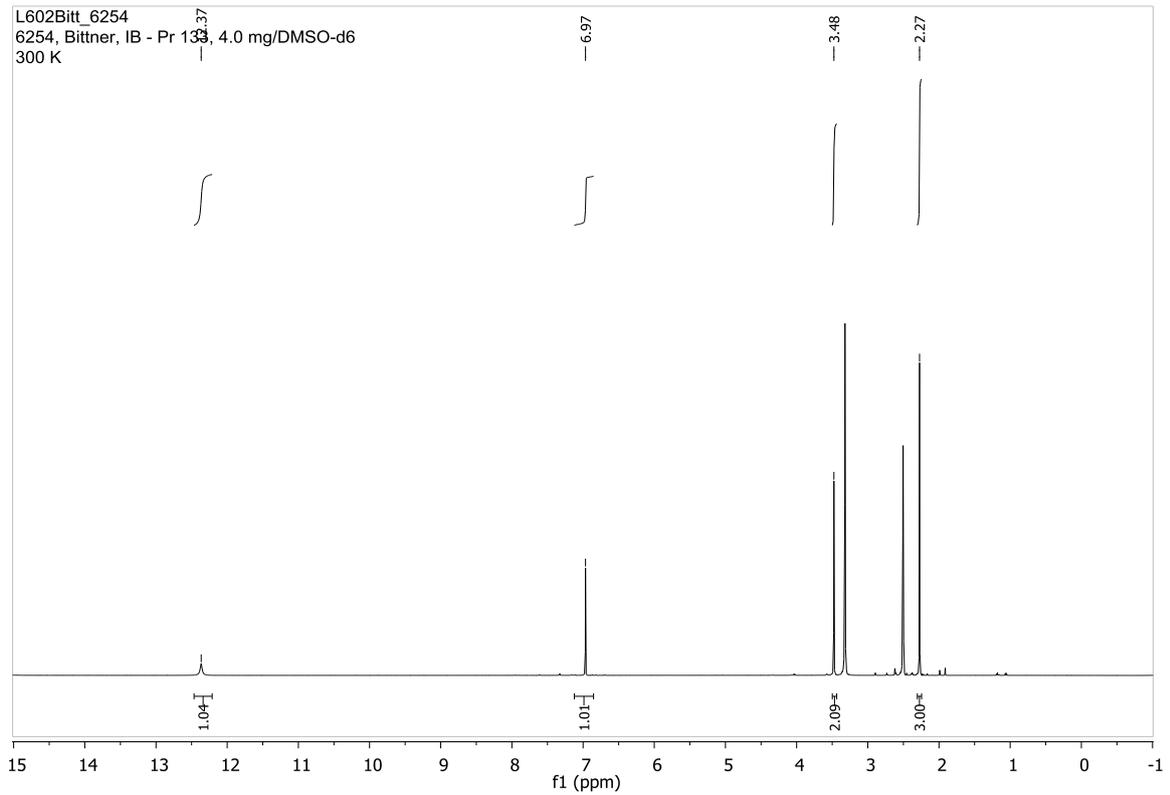
(Z)-4-Aminocarbonyl-2,3-bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)-butensäure (79)

5-(4-Iodobutoxy)-*N,N*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (80)

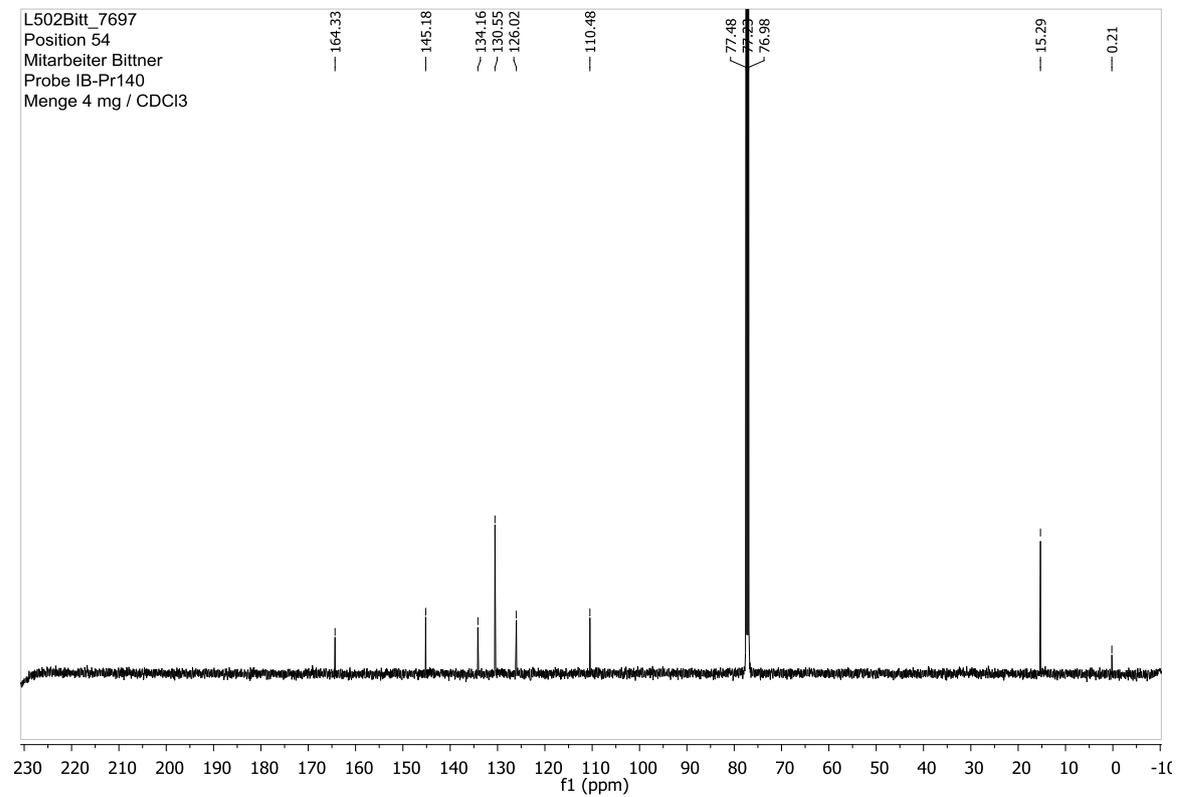
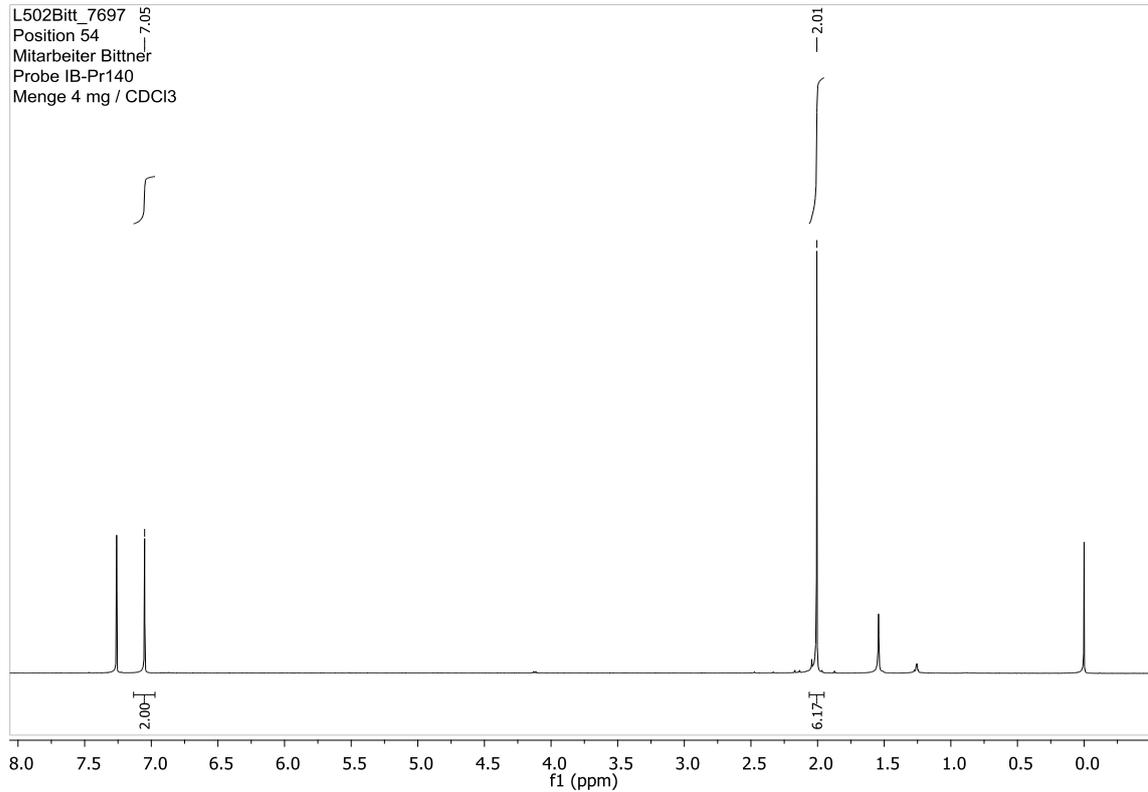
5-{4-[(3,4-Bis{5-brom-2-methylthiophen-3-yl})-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl]-butoxy}-N,N'-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (81)



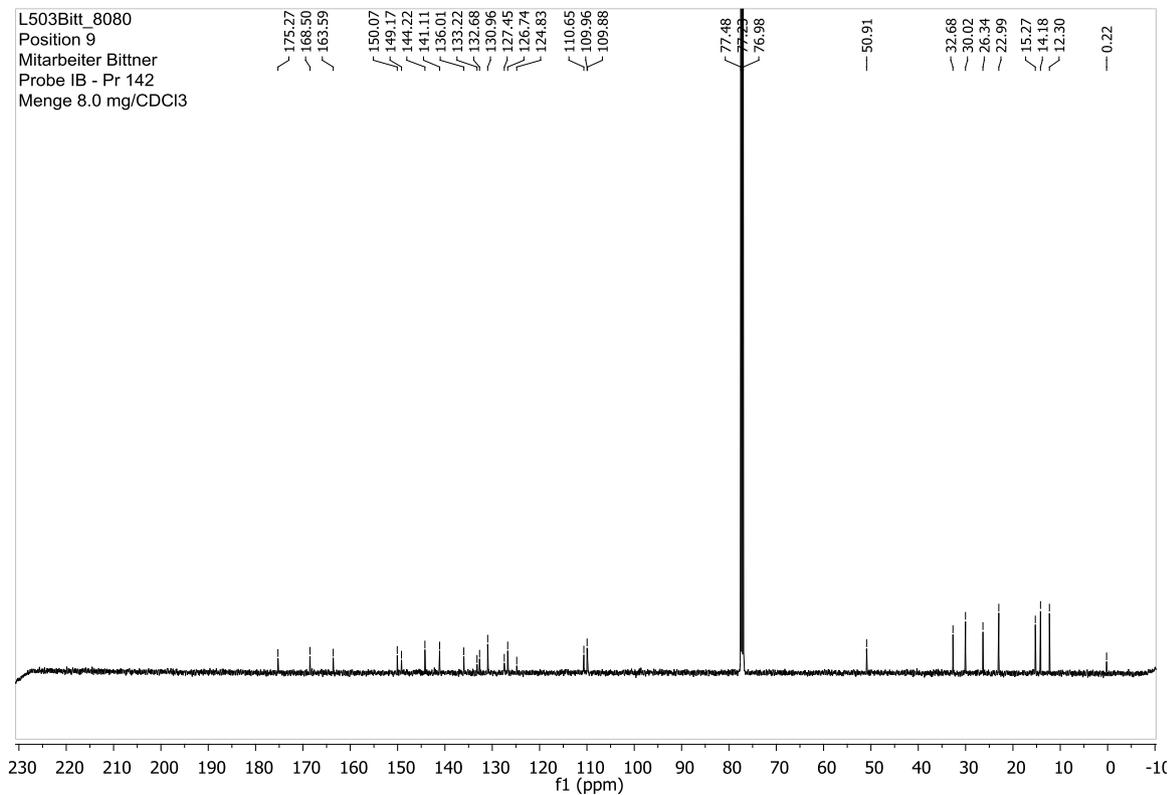
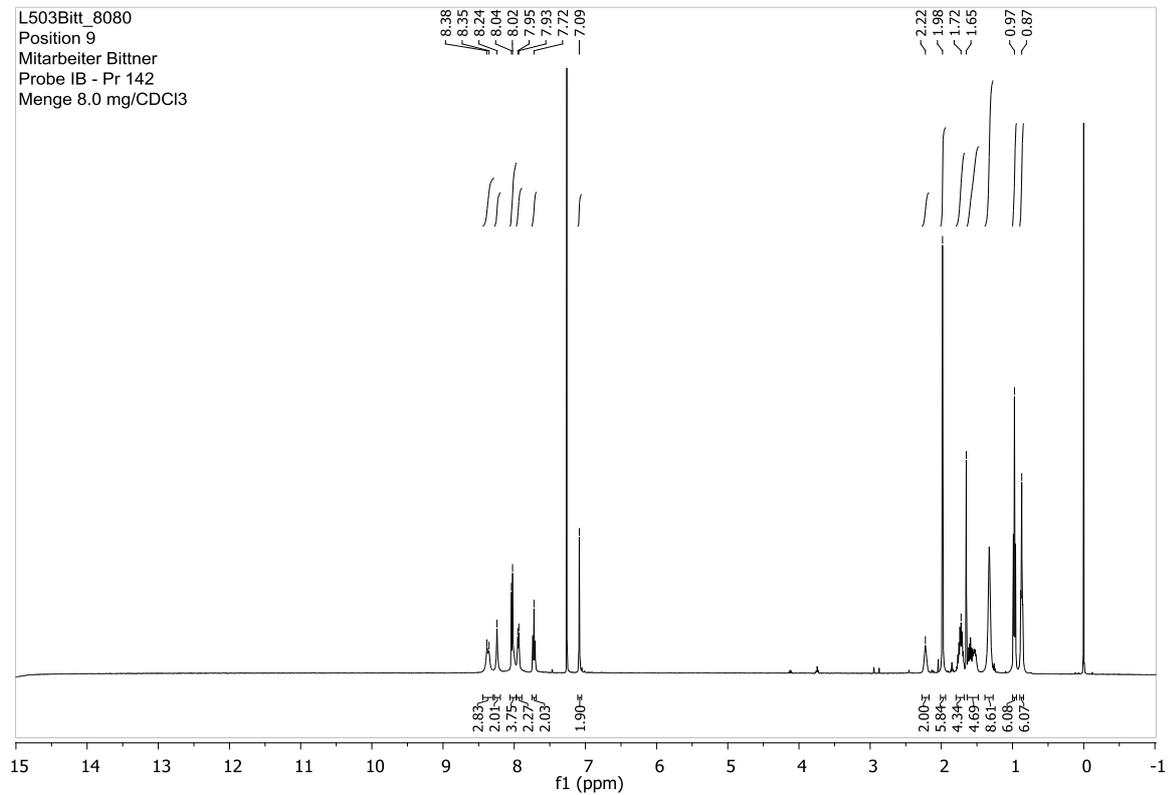
2-(5-Brom-2-methylthiophen-3-yl)essigsäure (83)



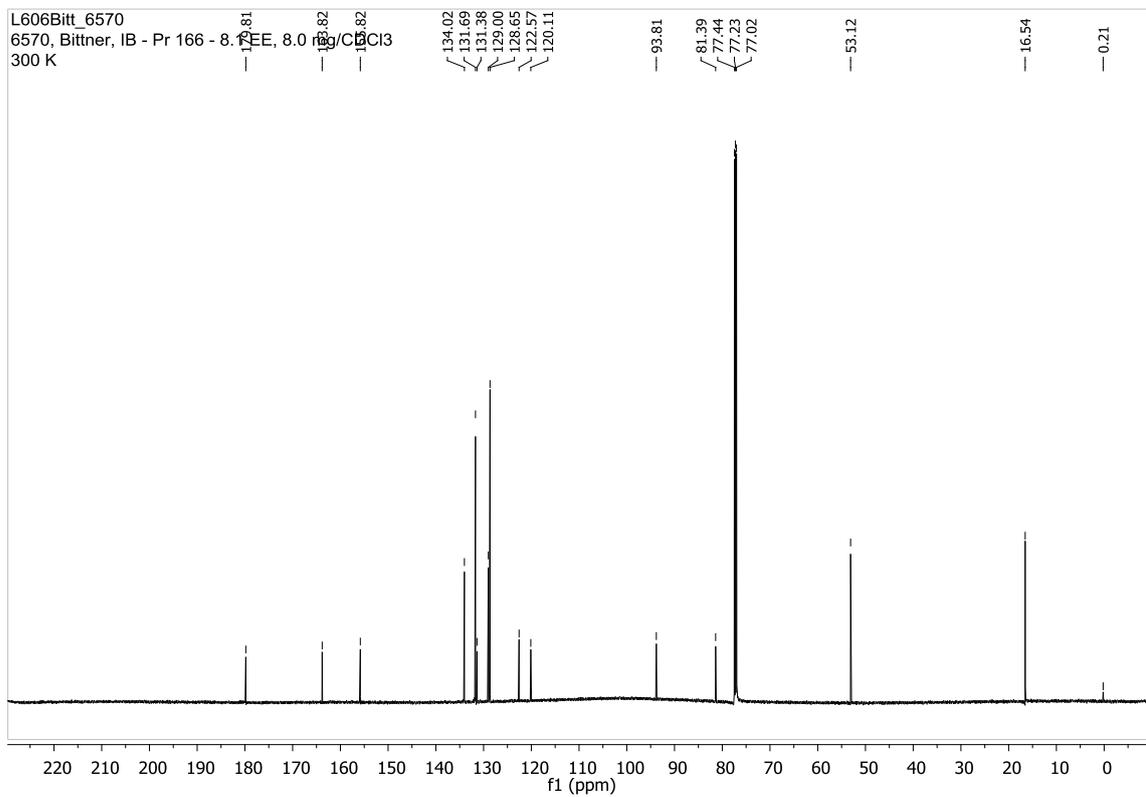
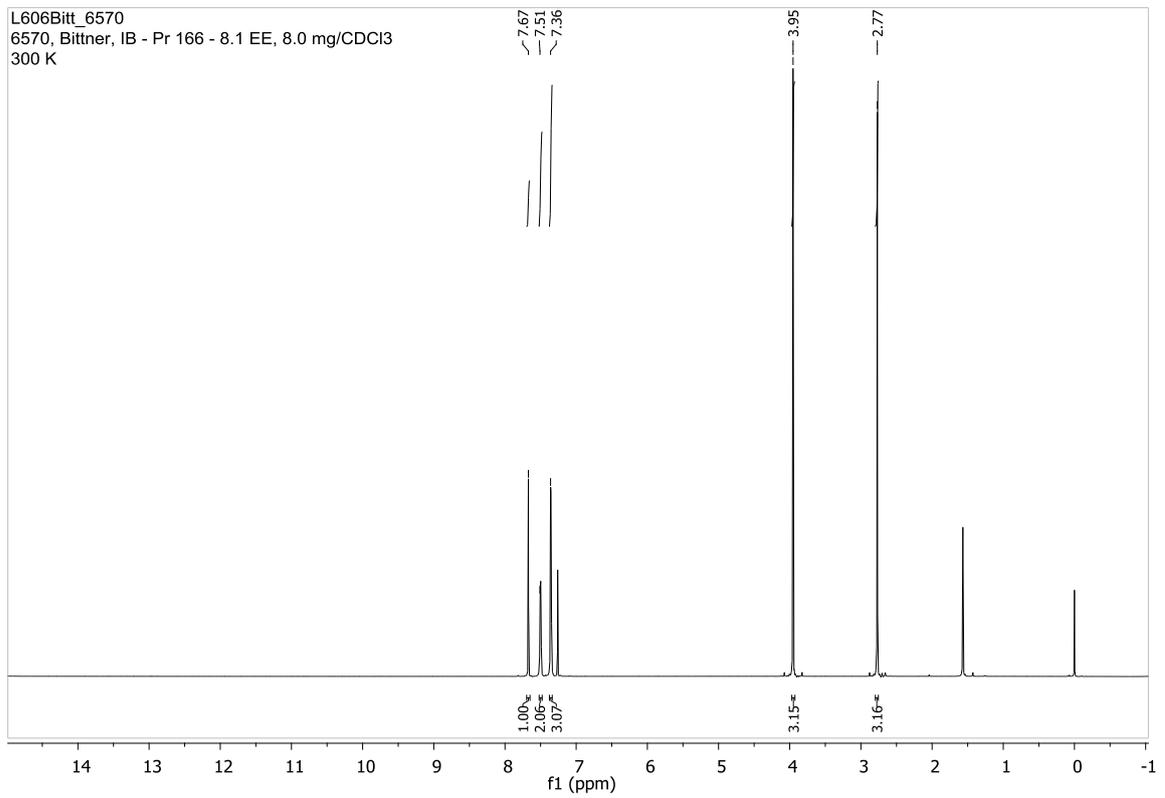
3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl)furan-2,5-dion (85)



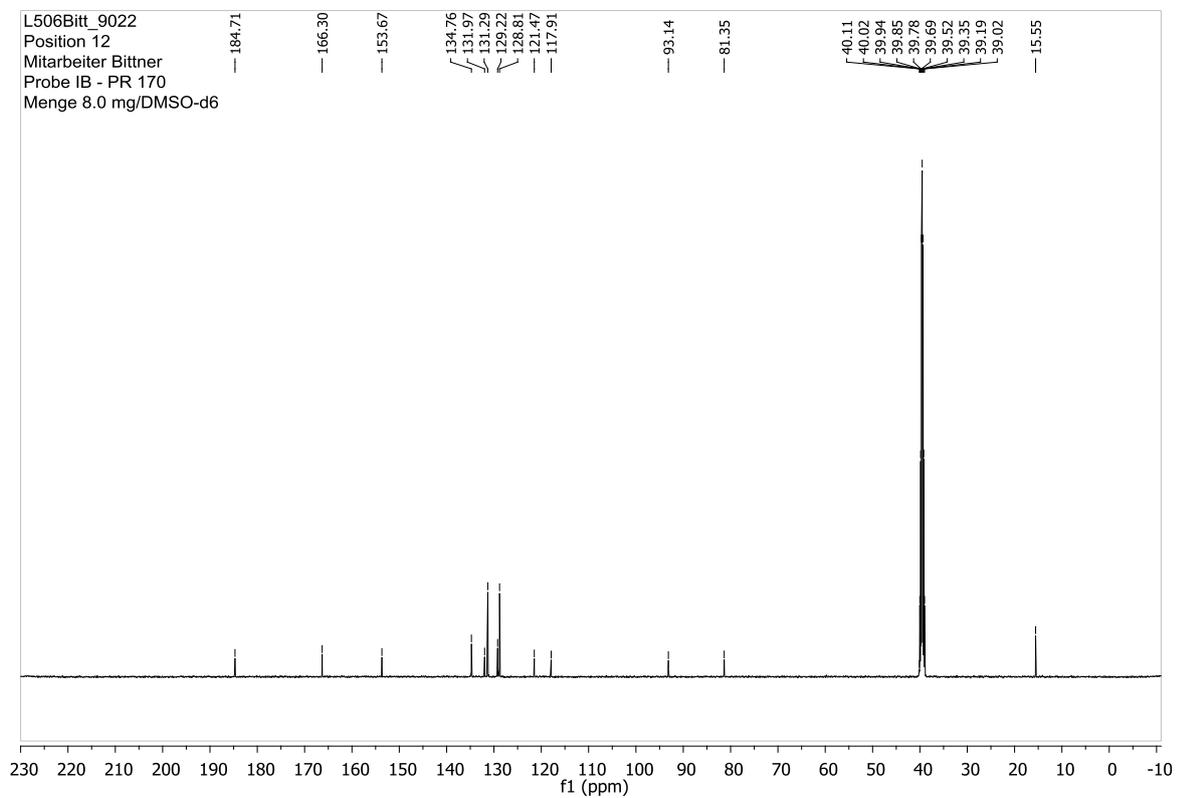
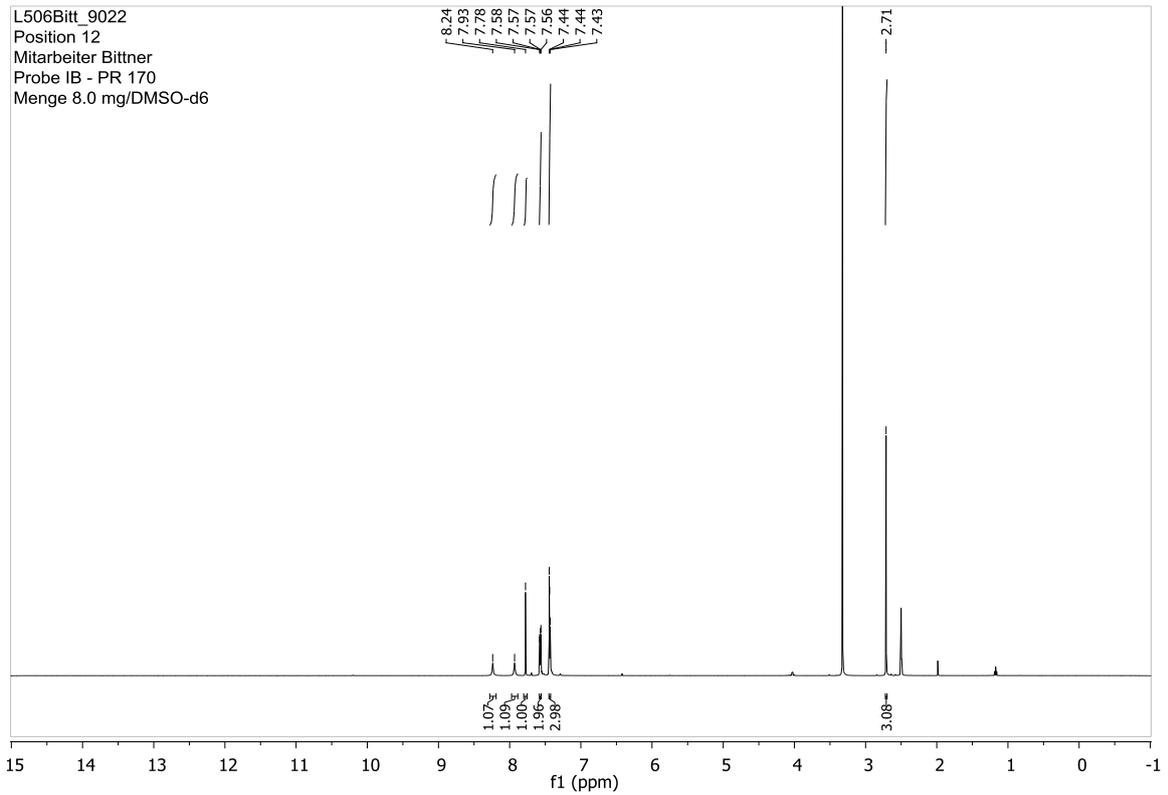
5-{4-[(3,4-Bis(5-brom-2-methylthiophen-3-yl))-2,5-dioxo-1*H*-pyrrol-1-yl]-*N,N'*-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (88)



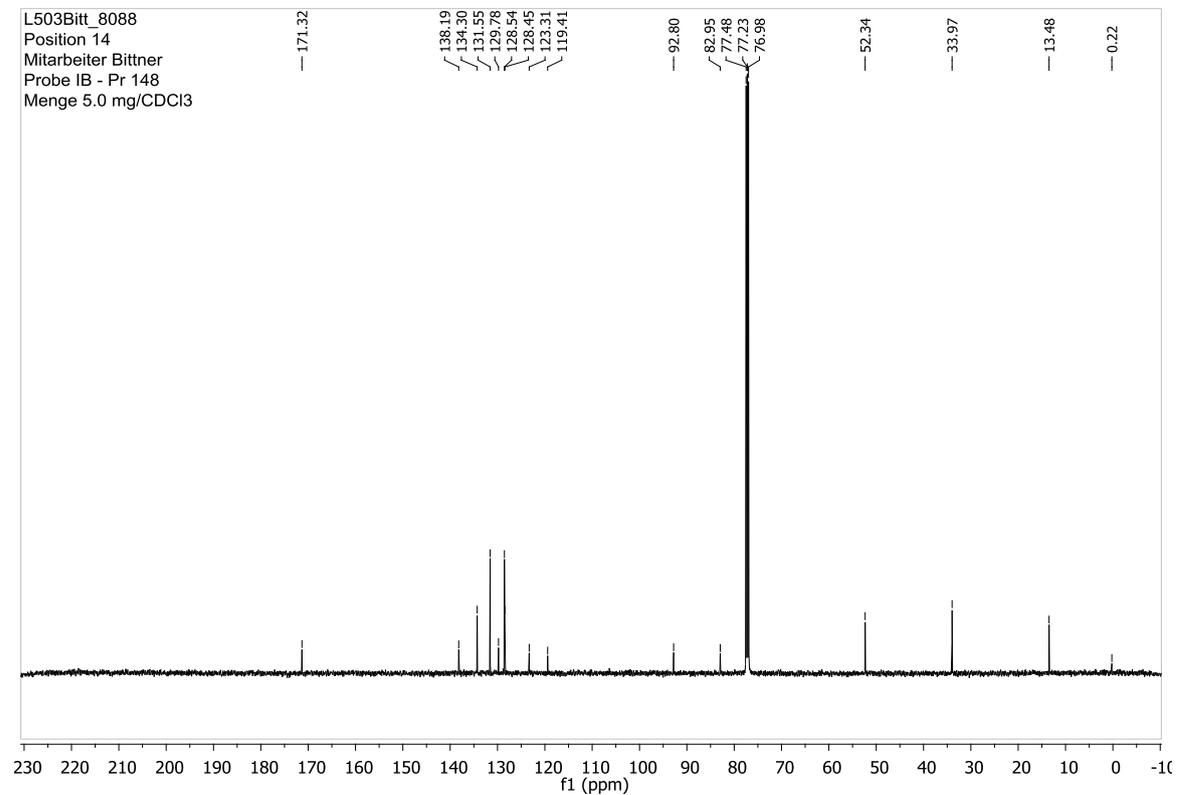
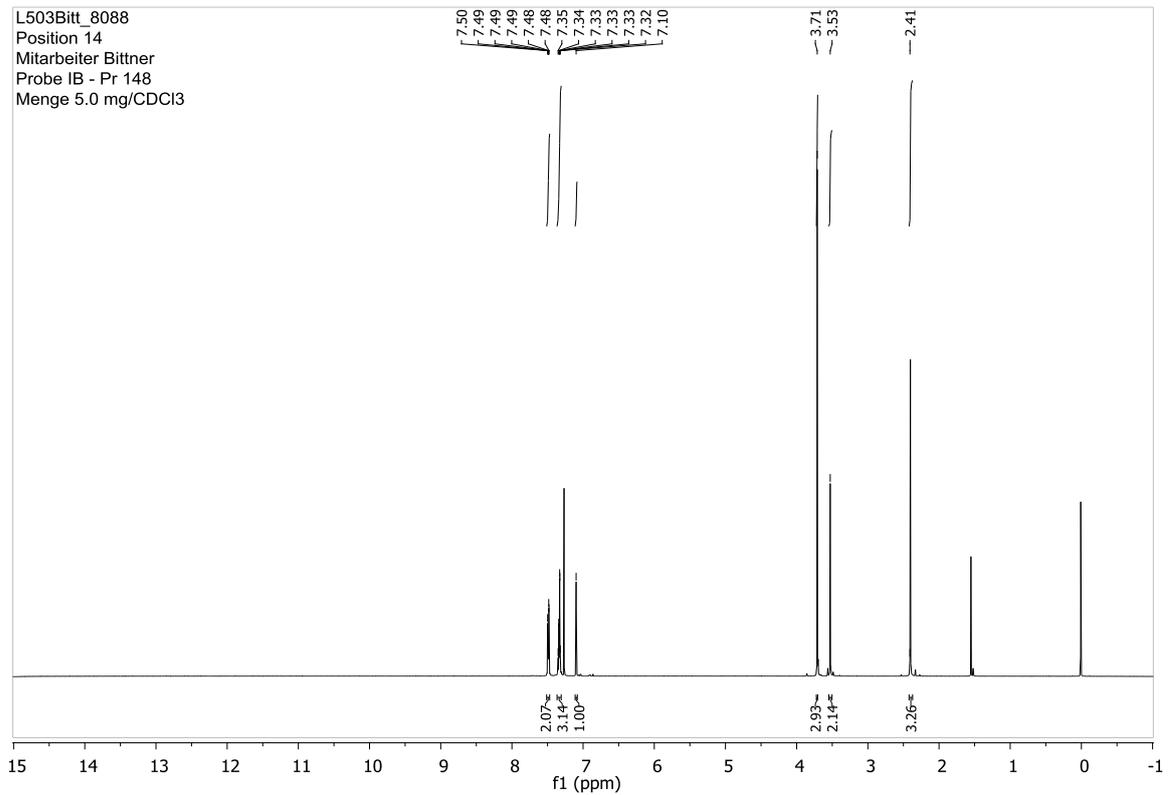
Methyl-2-[(5-phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-oxoacetat (91)

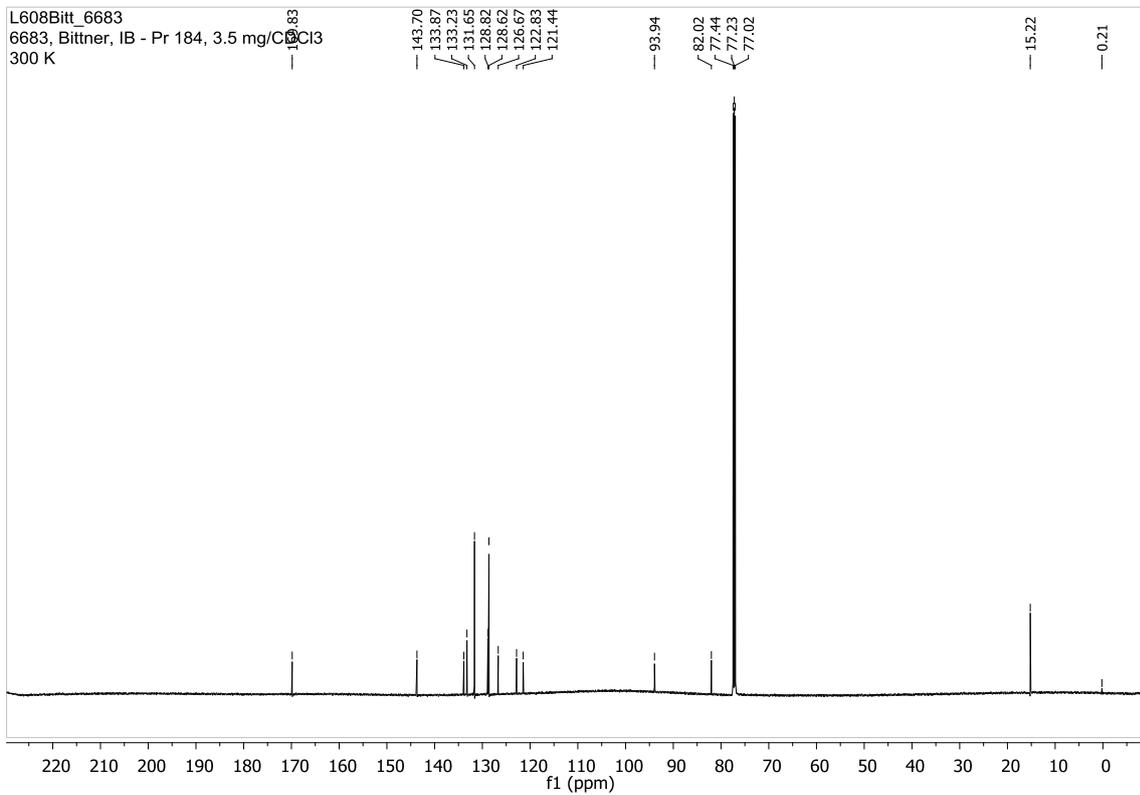
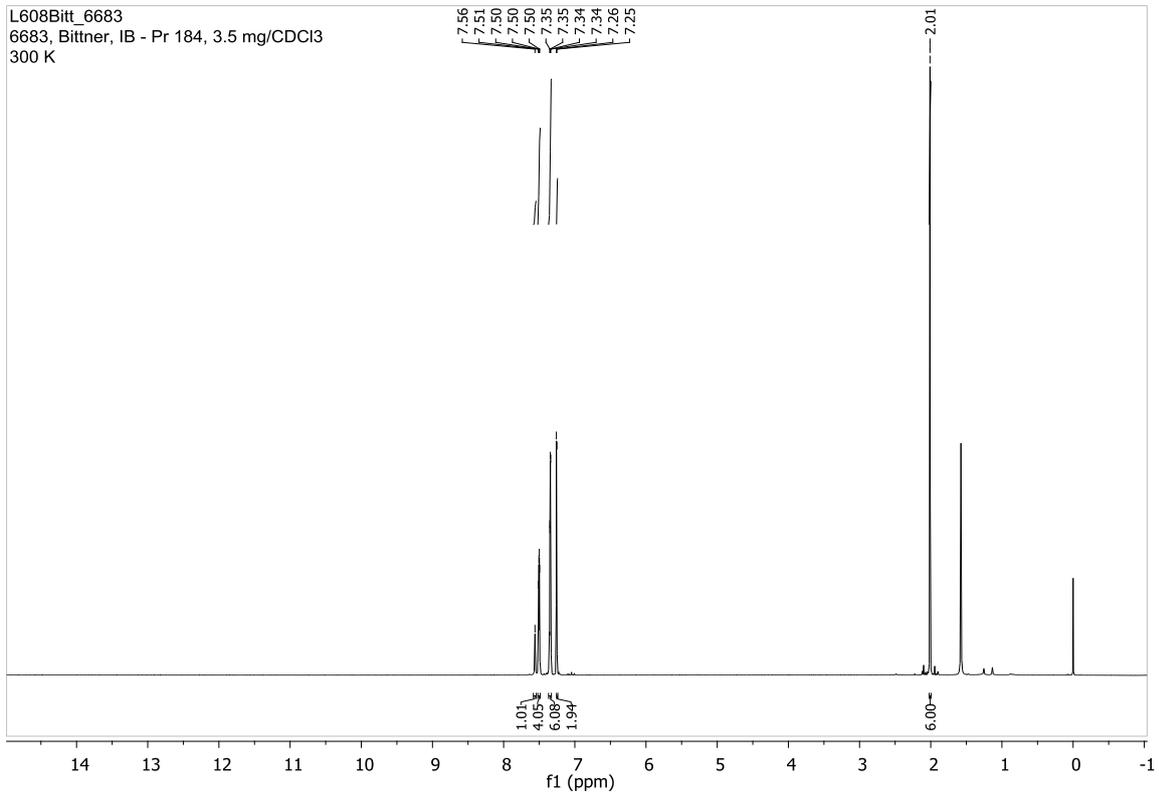


2-[(5-Phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-2-oxoacetamid (92)

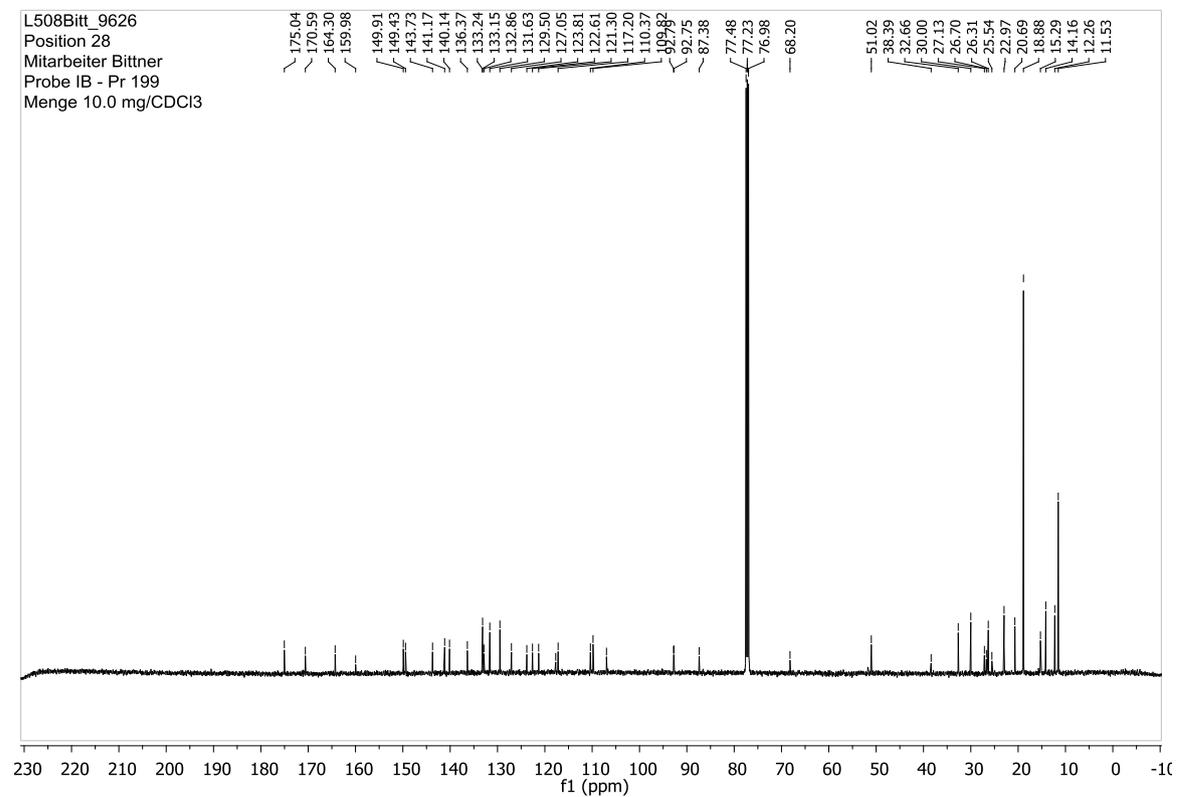
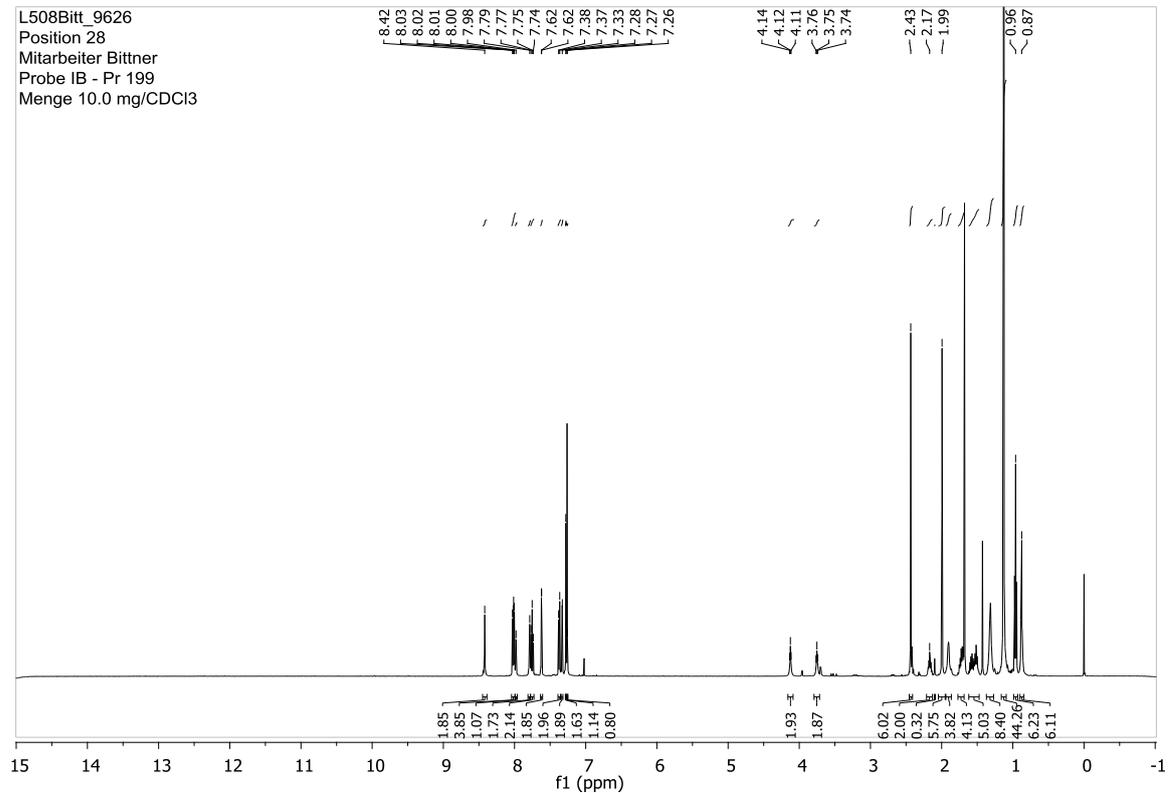


Methyl-2-[(5-phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]acetat (93)

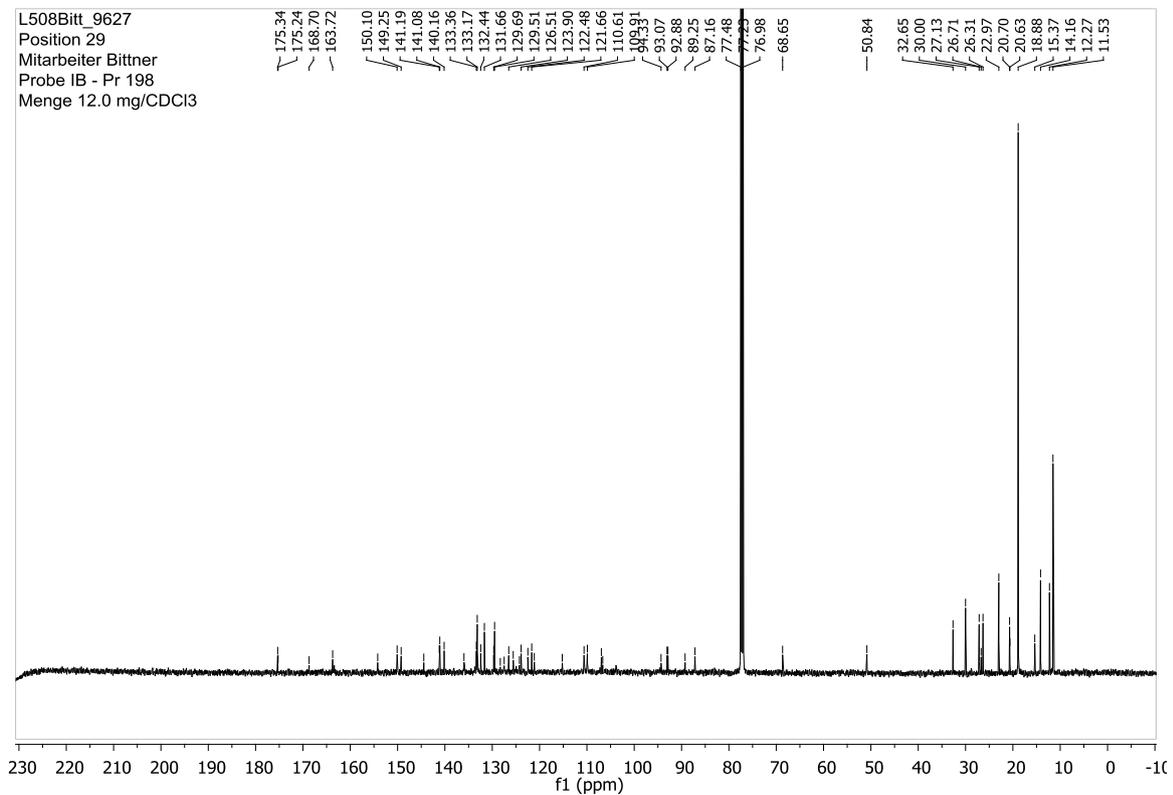
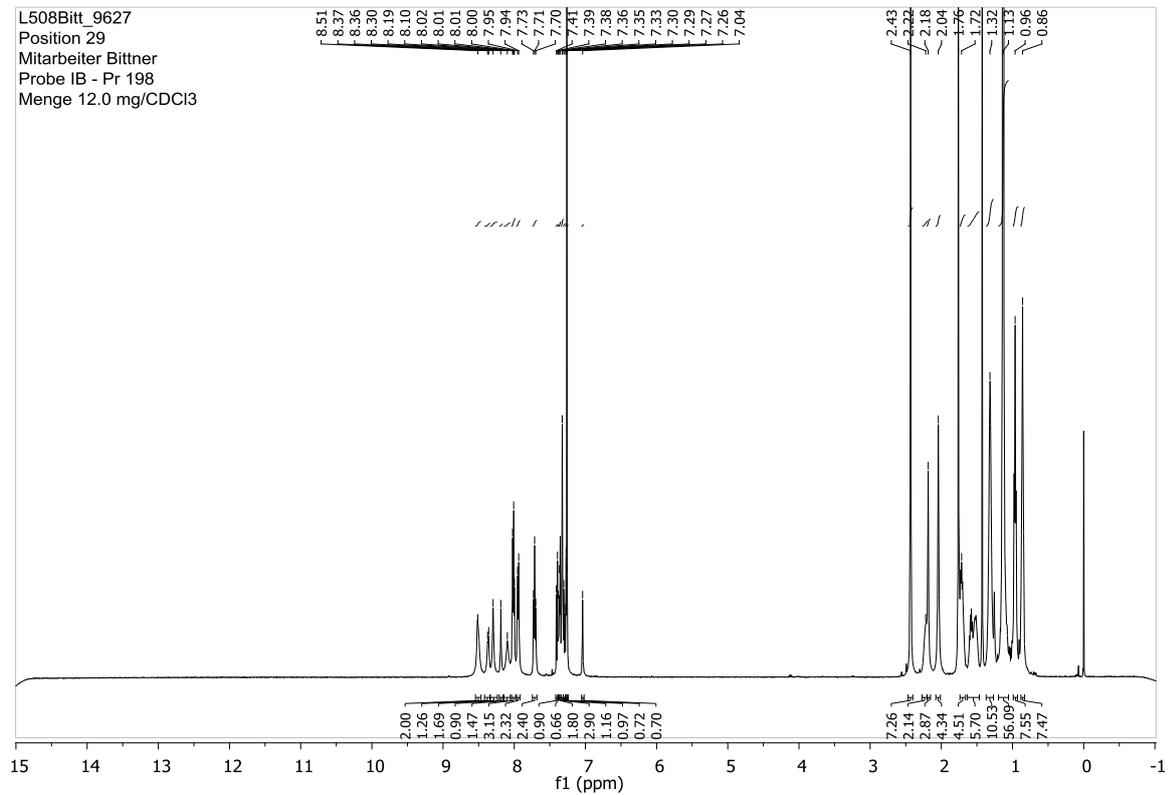


3,4-Bis[(5-phenylethynyl)-2-methylthiophen-3-yl]-1H-pyrrol-2,5-dion (94)

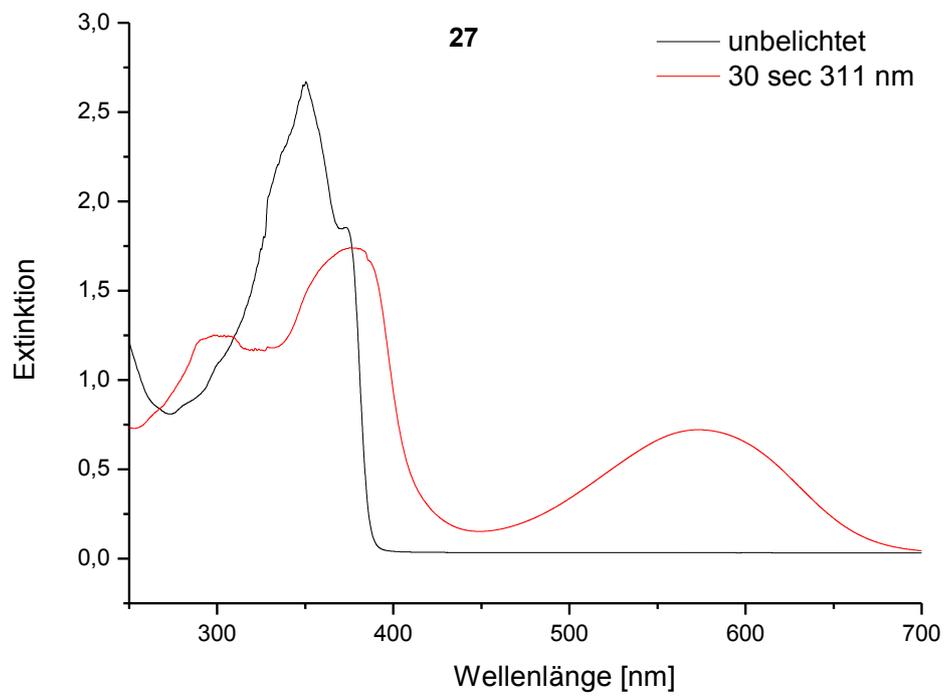
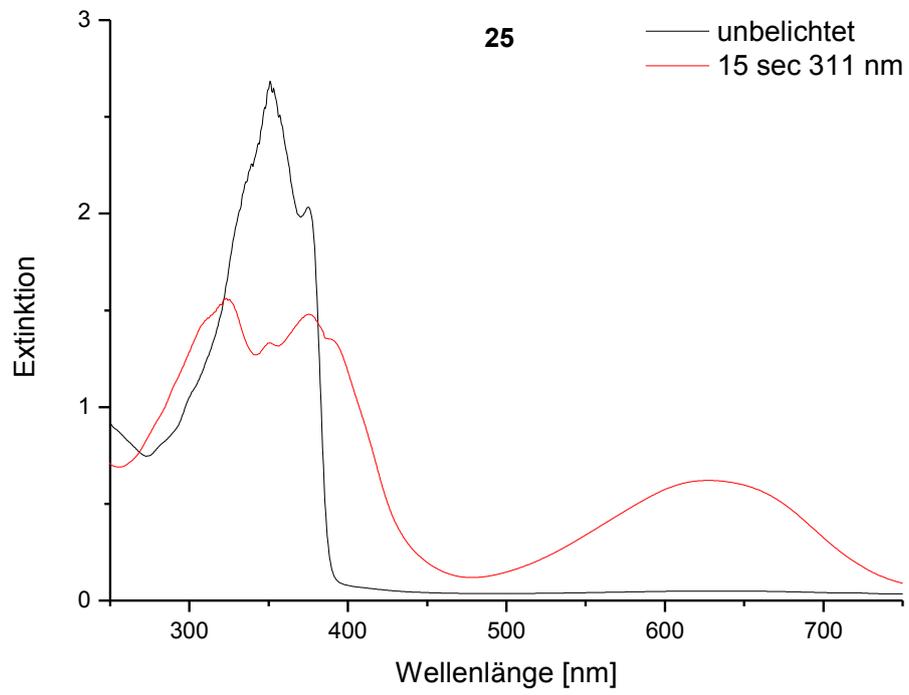
5-{4-[(3,4-Bis{2-methyl-5-[(2-methyl-4-{triisopropylsilyl}ethynyl)phenyl]ethynyl]thiophen-3-yl)}-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl]-butoxy}-N,N-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonsäurediamid (95)

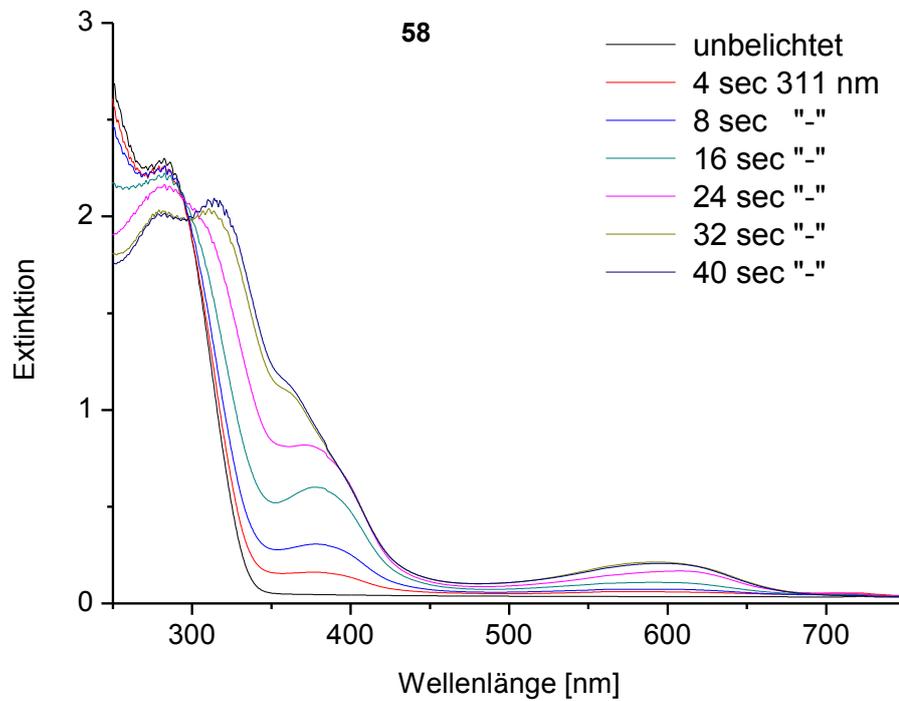
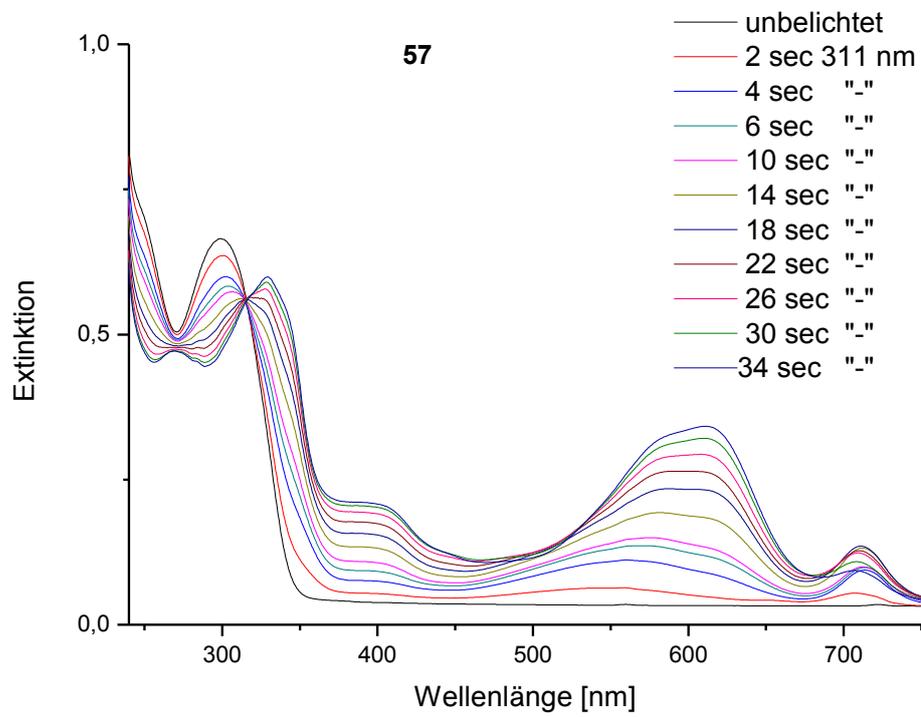


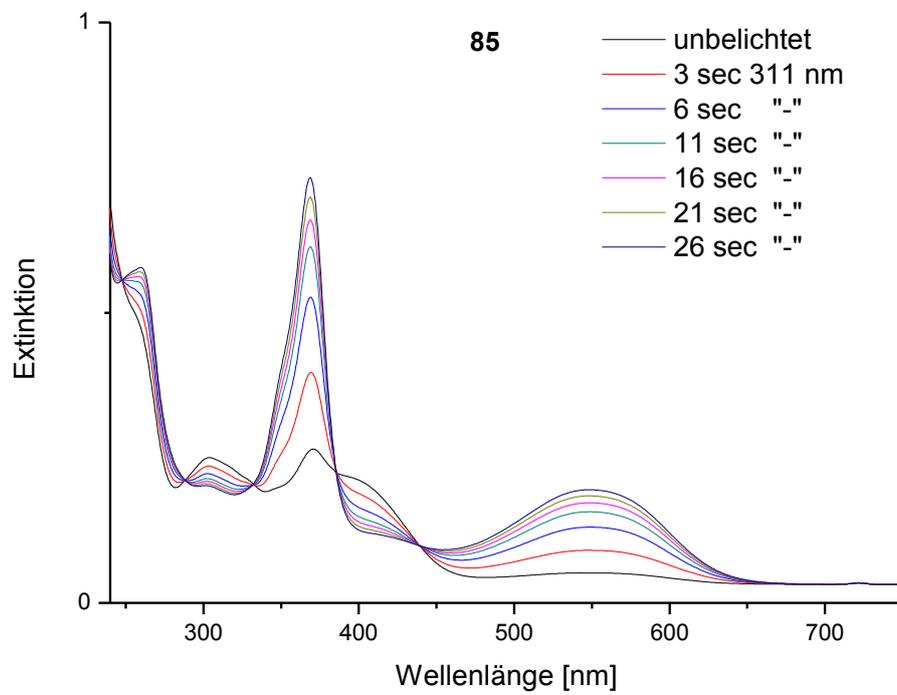
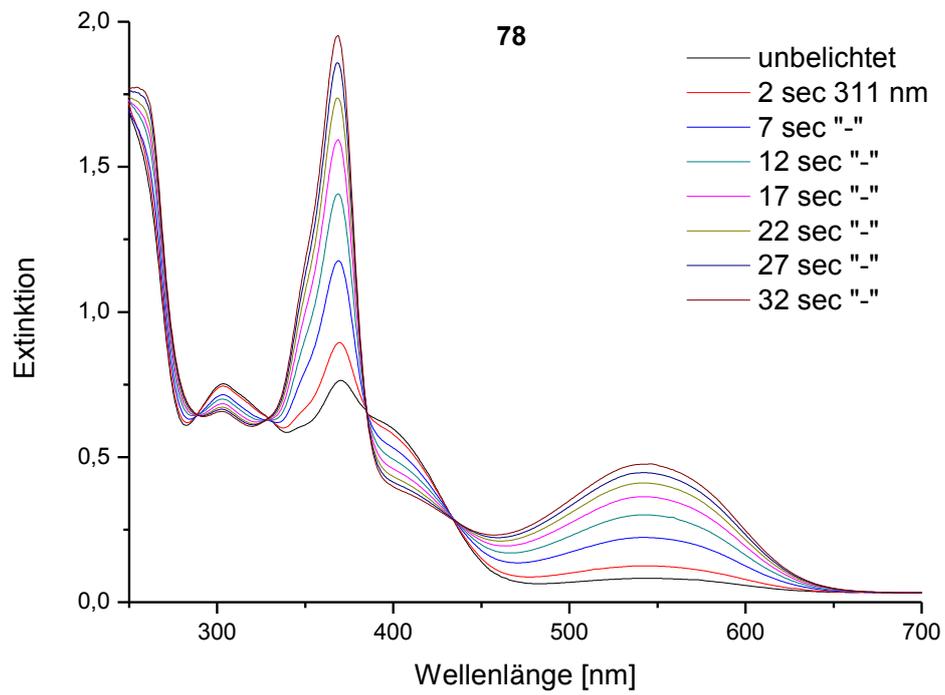
5-{4-[(3,4-Bis{2-methyl-5-[2-methyl-4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl]ethynyl}thiophen-3-yl)]-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl}-N,N'-bis[6-(2-ethylhexanoylamino)pyrid-2-yl]-1,3-benzoldicarbonyldiamid (96)



13.2 UV-Spektren







14 Literaturverzeichnis

- [1] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [2] Y. Hirshberg, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1950**, 231, 903-904.
- [3] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639-665.
- [4] G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [5] K. Nakatani, J. Piard, P. Yu, R. Métivier, *Introduction: Organic Photochromic Molecules, in Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications (eds H. Tian and J. Zhang)*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2016**.
- [6] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716.
- [7] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1984**, 30, 1.
- [8] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415-436.
- [9] R. M. Kellogg, M. B. Groen, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3093-3100.
- [10] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803-808.
- [11] S. Nakamura, M. Irie, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 6136-6138.
- [12] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8305-8309.
- [13] Y. Nakayama, K. Hayashi, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, 64, 789-795.
- [14] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches, Vol. 1*, Wiley-VCH, **2011**.
- [15] Reprinted from *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1535-1542 with permission of The Royal Society of Chemistry.

- [16] E. C. Harvey, J. Areephong, A. A. Cafolla, C. Long, W. R. Browne, B. L. Feringa, M. T. Pryce, *Organometallics* **2014**, *33*, 447-456.
- [17] K. Higashiguchi, K. Matsuda, S. Kobatake, T. Yamada, T. Kawai, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2000**, *73*, 2389-2394.
- [18] T. Hirose, Y. Inoue, Y.-y. Hasegawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1084-1093.
- [19] H. Ikeda, A. Sakai, A. Kawabe, H. Namai, K. Mizuno, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4972-4976.
- [20] M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo, *Y. Chem. Commun.* **1999**, 747-750.
- [21] A. Peters, N. R. Branda, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 245-249.
- [22] T. Sakano, Y. Imaizumi, T. Hirose, K. Matsuda, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1537-1539.
- [23] G. Sevez, J. Gan, J. Pan, X. Sallenave, A. Colin, H. Saadoui, A. Saleh, F. Vögtle, J.-L. Pozzo, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 888-893.
- [24] E. Hering, G. Schönfelder, *Sensoren in Wissenschaft und Technik: Funktionsweise und Einsatzgebiete, Vol. 1*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2012**.
- [25] J. Heintze, *Lehrbuch zur Experimentalphysik Band 3: Elektrizität und Magnetismus*, Springer-Verlag, **2016**.
- [26] M. Rehan, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18-30.
- [27] N. Karl, *Synth. Met.* **2003**, *133–134*, 649-657.
- [28] P. J. de Rege, M. J. Therien, *Science* **1995**, *269*, 1409-1413.
- [29] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [30] J. Kalinowski, W. Stampor, P. D. Marco, V. Fattori, *Chem. Phys.* **1994**, *182*, 341-352.

- [31] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [32] S. Fredrich, R. Göstl, M. Herder, L. Grubert, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1226-1230, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1208–1212.
- [33] D. Dulić, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.
- [34] A. J. Kronemeijer, H. B. Akkerman, T. Kudernac, B. J. van Wees, B. L. Feringa, P. W. M. Blom, B. de Boer, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1467-1473.
- [35] K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17005-17010.
- [36] K. Uchida, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9239-9241.
- [37] A. C. Whalley, M. L. Steigerwald, X. Guo, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590-12591.
- [38] E. Fischer, *Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985-2993.
- [39] D. E. Koshland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1958**, *44*, 98-104.
- [40] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, *117*, 964-967.
- [41] J. D. Watson, F. H. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [42] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419-1433.
- [43] W. L. Jorgensen, J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2008-2010.
- [44] T. J. Murray, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4010-4011.
- [45] J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2810-2819.
- [46] B. A. Blight, C. A. Hunter, D. A. Leigh, H. McNab, P. I. T. Thomson, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 44-248.

- [47] P. Otte, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [48] J. Taubitz, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2007**.
- [49] S.-K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318-1319.
- [50] C. Dethlefs, J. Eckelmann, H. Kobarg, T. Weyrich, S. Brammer, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2066-2074.
- [51] C. Dethlefs, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2010**.
- [52] J. Eckelmann, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2012**.
- [53] K. Holz, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**.
- [54] S. Yagai, K. Iwai, T. Karatsu, A. Kitamura, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9817-9821, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9679–9683.
- [55] J. Chang, W. Lou, Y. Li, S. Liu, H. Zhu, R. Liu, *Colloids Surf. A* **2010**, *355*, 83-87.
- [56] S. Castellanos, A. A. Vieira, B. M. Illescas, V. Sacchetti, C. Schubert, J. Moreno, D. M. Guldi, S. Hecht, N. Martin, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14235–14240, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13985–13990.
- [57] C. Jia, J. Wang, C. Yao, Y. Cao, Y. Zhong, Z. Liu, Z. Liu, X. Guo, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8828-8832, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8666–8670.
- [58] A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmori, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3913-3923.
- [59] G. Sevez, J.-L. Pozzo, *Dyes and Pigments* **2011**, *89*, 246-253.
- [60] H.-H. Liu, Y. Chen, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1872-1876.
- [61] S. Kobatake, S. Kuma, M. Irie, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 960-967.
- [62] A. Irrgang, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2014**.
- [63] K. Worm-Leonhard, M. Meldal, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5244–5253.

- [64] J. Eckelmann, C. Dethlefs, S. Brammer, A. Dogan, A. Uphoff, U. Lüning, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8498-8507.
- [65] S. Huang, Z. Li, S. Li, J. Yin, S. Liu, *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 961-966.
- [66] D. Pez, I. Leal, F. Zuccotto, C. Boussard, R. Brun, S. Croft, V. Yardley, L. M. Ruiz Perez, D. Gonzalez Pacanowska, I. H. Gilbert, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 4693-4711.
- [67] F. Nourmohammadian, T. Wu, N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10954-10956.
- [68] M. Dubernet, V. Caubert, J. Guillard, M.-C. Viaud-Massuard, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4585-4593.
- [69] Á. Mosquera, M. I. Fernández, M. C. Lopez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14524-14530.
- [70] D.-S. Choi, S. Huang, M. Huang, T. S. Barnard, R. D. Adams, J. M. Seminario, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2646-2655.
- [71] J. Kühni, V. Adamo, P. Belser, *Synthesis* **2006**, *12*, 1946-1948.
- [72] L. H. Thoresen, G.-S. Jiao, W. C. Haaland, M. L. Metzker, K. Burgess, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4603-4610.
- [73] S. Hiroto, K. Suzuki, H. Kamiya, H. Shinokubo, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7149-7141.
- [74] J. W. Chung, S.-J. Yoon, S.-J. Lim, B.-K. An, S. Y. Park, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7164-7168, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7030-7034.
- [75] D. Wutz, C. Falencyk, N. Kuzmanovic, B. König, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18075-18086.
- [76] A. McKillop, B. P. Swann, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3340-3343.
- [77] Z. Huo, Z. Li, T. Wang, H. Zeng, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 8964-8973.

- [78] H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**.
- [79] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [80] S. Brammer, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2001**.
- [81] V. M. Vvedenskii, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, 5, 827-829.
- [82] M. Hanazawa, R. Sumiya, Y. Horikawa, M. Irie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 206-207.
- [83] K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1331.
- [84] N. C. Payne, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, G. Jia, *Organometallics* **1993**, 4771-4778.
- [85] L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, J. H. van Esch, R. M. Kellogg, C. L. Feringa, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155-166.