

**Europa
Fachhochschule
Fresenius**

Seit 1848

Fachbereich Chemie und Biologie
Studiengang Diplom-Ingenieur Chemie (FH)
Studienstandort Idstein

Synthese neuer NIR-Absorber auf Rylentetracarbonsäurediimidbasis

Genehmigte DIPLOMARBEIT
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Diplomingenieurs

Matthias Nau
aus Frankfurt am Main

1. Gutachter: Prof. Dr. A. H. Schmidt
2. Gutachter: Dipl. Chem. W. Noll

28.09.05

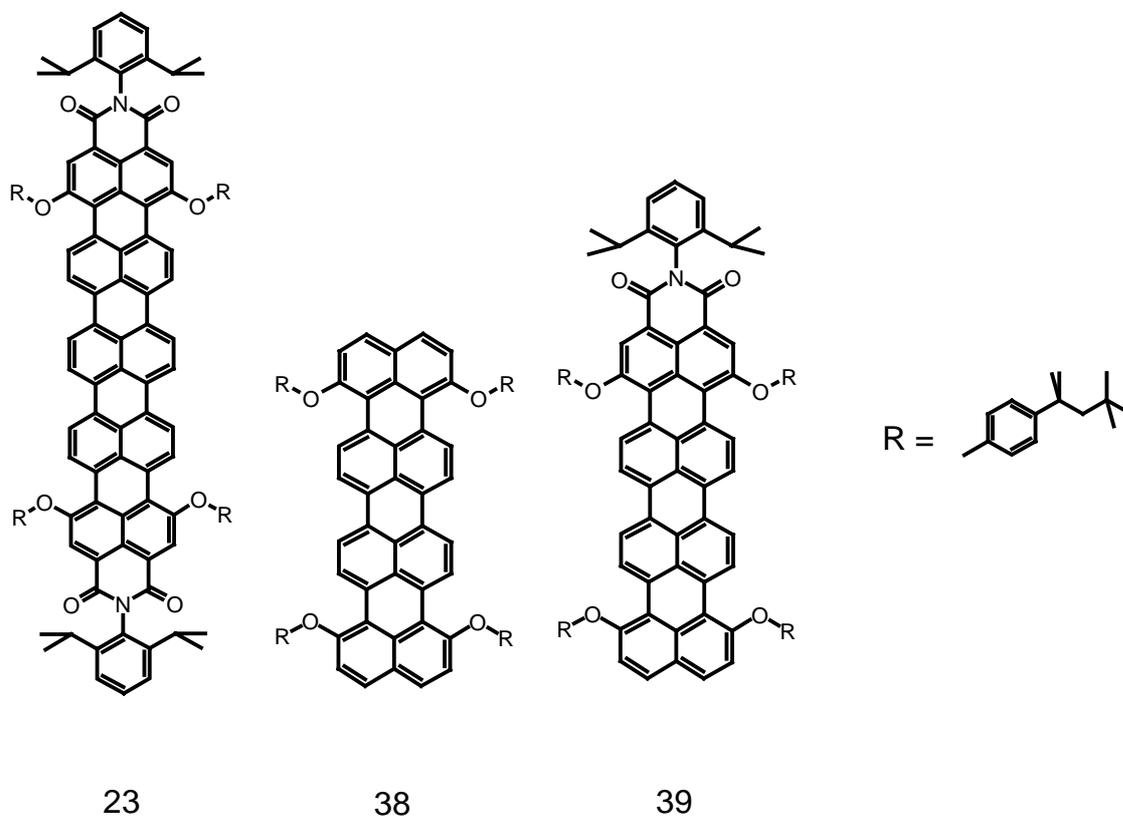
Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 2. Februar 2005 bis 28. September 2005 im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Müllen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz unter Anleitung von Herrn Dr. A. Herrmann durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Müllen für die Überlassung des Themas, sowie Herrn Dr. C. Kohl für die schnelle Einarbeitung und die anregenden Diskussionen.

Meinem Vater gewidmet

Abstract

New ladder-type chromophores, namely the pentarylenebis(dicarboximide) **23** and the quaterrylenedicarboximide **39** as well as the substituted quaterrylene **38** are presented.



While there is a pressing need for new NIR-absorbing dyes for laser-welding of plastics or efficient heat-ray blocking, most of the commercially available NIR-materials are not suitable for that purpose due to their insufficient stability. Taking the outstanding role of quaterrylenebis(dicarboximide) as NIR-absorbing material into consideration, the framework extension of rylenebis(dicarboximide)s is a logical next step to cause a further bathochromic shift.

23 was synthesized successfully through Pd(0)-catalyzed coupling reactions between naphthalenebisbromide and boronic esters of perylenedicarboximides, followed by a convenient oxidative cyclodehydrogenation reaction.

Along this line the quaterrylenedicarboximide **39** together with the tetraphenoxy substituted quaterrylene **38** are introduced. These two rylenebis(dicarboximide)s are powerful tools to generate the tetra(*t*-octylphenoxy)octarylene. This rylenebis(dicarboximide) possesses a chromophore build-up from two quaterrylene units which makes the octarylene the highest, yet known, homologue of the tetraphenoxyated rylenebis(dicarboximide)s. The approach described here allows the synthesis of unprecedented NIR-absorbing materials. With the presented concept one has

now access to a homologues series of NIR-absorbing rylenebis(dicarboximide)s. The NIR-spectra of pentarylenediimide **23** and quaterryleneimide **39** are characterized by an intense absorption between 750 and 880 nm. In addition to these remarkable photophysical properties the penta- and quaterrylene derivatives still display good chemical and thermal inertness properties, as they are known from their smaller homologues: perylene- and terrylenediimide.

1 Einleitung	1
1.1 Farbe und Farbmittel	1
1.2 Rylensfarbmittel als NIR-Absorber	7
2 Motivation und Zielsetzung	13
3 Synthese neuer NIR-Absorber	15
3.1 Syntheseplanung	15
3.2 Synthese eines NIR-Absorbers auf Pentarylenbasis	17
3.2.1 Synthese des Tetra(<i>tert.</i> -octylphenoxy)pentarylen-3,4:15,16-tetra-carbonsäurediimids	17
3.2.2 Charakterisierung des Tetra(<i>tert.</i> -octylphenoxy)pentarylendiimids	24
3.3 Synthese eines NIR-Absorbers auf Octarylenbasis	29
3.3.1 Synthese des Octa(<i>tert.</i> -octylphenoxy)octarylendiimids	29
3.3.2 Charakterisierung der Quaterrylanderivate	34
3.4 Optische Spektroskopie	39
3.5 Zusammenfassung	42
4 Experimenteller Teil	44
4.1 Verwendete Geräte	44
4.2 Verwendete Materialien	44
4.3 Versuchsbeschreibungen	45
5 Literaturverzeichnis	57

1 Einleitung

1.1 Farbe und Farbmittel

Der Farbeindruck eines Stoffes entsteht durch Wechselwirkung des Stoffes mit elektromagnetischer Strahlung, im für den Menschen sichtbaren Wellenlängenbereich des Spektrums (Abb. 1-1). Diese Fähigkeit weiß der Mensch seit Jahrtausenden zu nutzen, indem er Moleküle, die im sichtbaren Teil des Wellenlängenspektrums absorbieren, zum Färben von Gebrauchsgegenständen verwendet.

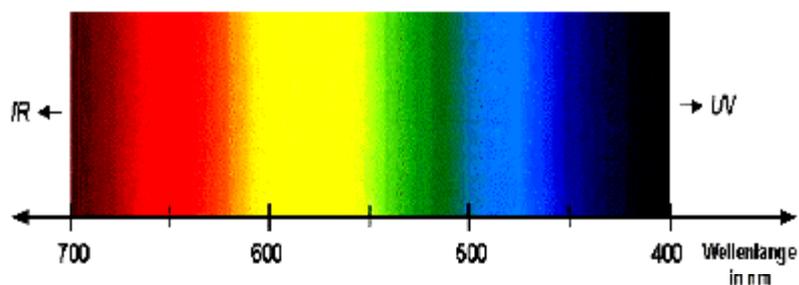


Abb. 1-1 Sichtbarer Teil des elektromagnetischen Spektrums ^[1]

Moleküle, die durch Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich einen Farbeindruck hervorrufen, werden unter dem Begriff der Farbmittel zusammengefasst, dabei wird in Pigmente und Farbstoffe unterschieden. Eine Unterteilung in Pigmente und Farbstoffe erfolgt auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit der Verbindung in ihrem Anwendungsmedium. Pigmente sind unlöslich in ihrem Anwendungsmedium, sie liegen partikulär in Form von Kristalliten vor. Farbstoffe sind in ihrem Anwendungsmedium löslich, sie liegen molekulardispers vor. Ein weiterer Unterschied zwischen Pigmenten und Farbstoffen besteht in der Entstehung des Farbeindrucks. Bei Pigmenten entsteht der Farbeindruck durch unterschiedliche Modifikationen der Kristallstruktur. Durch den Abstand der Moleküle im Kristall entsteht eine Überlappung und Wechselwirkung der π -Elektronensysteme der chromophoren Grundkörper. Die Farbgebung beruht tatsächlich auf der Wechselwirkung der π -Elektronen benachbarter Chromophore. Im Gegensatz zu den Pigmenten ist bei Farbstoffen die Struktur des einzelnen, in Lösung vorliegenden Moleküls für die Farbgebung verantwortlich.

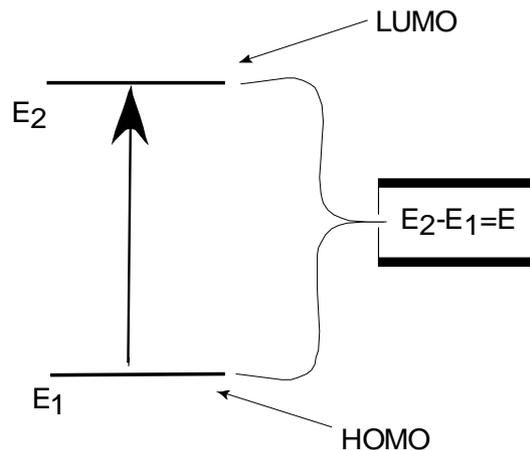


Abb. 1-2 Elektronenübergang zwischen *HOMO* und *LUMO*

Wenn ein Molekül Strahlung absorbiert, werden seine Valenzelektronen angeregt, vom energetisch niedrigeren HOMO in das energetisch höhere LUMO überzugehen. Dieser Übergang kann durch Strahlung, deren Energie der zum Übergang notwendigen Energiedifferenz entspricht, herbeigeführt werden (Abb. 1-2).

Soll ein Molekül beispielsweise im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbieren, so muss die Energiedifferenz seines HOMOs und LUMOs zwischen 70 und 40 kcal liegen. Je größer diese Energiedifferenz, desto kleiner ist die absorbierte Wellenlänge, umgekehrt ist die absorbierte Wellenlänge umso größer, je kleiner die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass die Energie von Strahlung umgekehrt proportional ihrer Wellenlänge ist (Abb. 1-3). Somit entspricht 70 kcal der Energie der elektromagnetischen Wellen an der Grenze zwischen dem sichtbaren Wellenlängenbereich und dem Ultravioletten-Bereich (UV-Bereich). Die Energie der elektromagnetischen Wellen an der Grenze zwischen sichtbarem Bereich und Infrarot-Bereich (IR-Bereich) beträgt 40 kcal.

Aufgrund der ständig wachsenden Anforderungen an Farbstoffe und letztlich auch wegen des Aufkommens neuer hochspezialisierter Technologiezweige, zum Beispiel der Optoelektronik, wurde der Sammelbegriff der Farbstoffe um den Begriff der Funktionellen Farbstoffe erweitert. Farbstoffe sind nicht länger nur „Farbgeber“, sondern erfüllen spezielle Anforderungen, wobei die Farbgebung unwichtig, wenn nicht sogar unerwünscht ist. Solche Funktionellen Farbstoffe sind zum Beispiel im UV-Bereich absorbierende organische Moleküle, die eingebracht in eine Polymermatrix als UV-Filter dienen. Gleiches gilt für Moleküle, welche die Fähigkeit aufweisen, im Nahen Infrarot Bereich ($\lambda = 700 - 2000 \text{ nm}$) zu absorbieren (NIR-Absorber).

$E = h * \nu$ $E = h * c / \lambda$ <p>wobei:</p> <p>h = Planck'sches Wirkungsquantum</p> <p>E = Energie</p> <p>ν = Frequenz</p> <p>λ = Wellenlänge</p>

Abb. 1-3 *Abhängigkeit der Energie von der Wellenlänge*

Der Anteil des NIR am Sonnenlicht beträgt ca. 50 % der gesamten Strahlungsintensität, er ist maßgeblich für den Wärmeeintrag in die Atmosphäre verantwortlich und der Ursprung einiger technischer Anwendungen für NIR-Absorber [2]. Eine Auswahl technischer Anwendungen von NIR-Absorbern ist in Abbildung 1-4 zusammengestellt. Von besonderem Interesse sind das Laserschweißen von Polymeren (Abb. 1-5), sowie das solare Wärmemanagement (Abb. 1-6).

Effekt	Anwendung
Absorption von Strahlung um einen Wärmefiltereffekt zu erreichen	Solares Wärmemanagement (Autoscheiben, Architekturverglasung, Gewächshausfolien)
Erzeugung von Wärme für einen thermischen Prozess durch Umwandlung von Strahlungsenergie	Xerographie , Überlappungsschweißen von Kunststoffen, optische Datenspeicherung, Solarheizung

Abb. 1-4 *Anwendungen für NIR-Absorber*

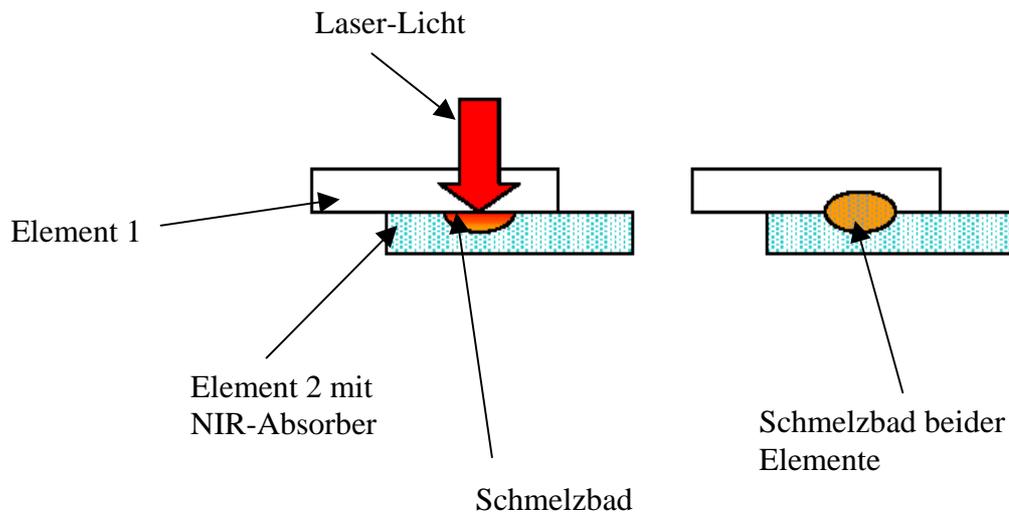


Abb. 1-5 Überlappungslaserschweißen von Kunststoffen ^[3]

Das Laserschweißen von Polymeren hat sich in den letzten Jahren als industriell ausgereifte Verbindungstechnologie etabliert. Derzeit liegen die Hauptanwendungsbereiche in der Automobilindustrie, doch sollen durch Einführung neuer Funktioneller Farbstoffe, neue Anwendungsgebiete in Medizintechnik, Elektronik und Design erschlossen werden. Bisher wurden Bauteile aus Kunststoff durch Verkleben der Elemente oder Verschweißen mittels laserfreier Schweißverfahren gefertigt. Zum Verschweißen von Kunststoffen mittels eines Lasers benötigt man in einem der zu verbindenden Werkstücke ein sogenanntes Laseradditiv, welches die Energie des Laserstrahls in Wärme umwandelt. Wie in Abbildung 1-5 zu sehen ist, durchdringt das Laserlicht zuerst das obere der beiden Werkstücke, bevor es im unteren, welches ein Laseradditiv enthält, absorbiert wird. Durch die, während des Absorptionsvorgangs entstehende Wärme bildet sich ein gemeinsames Schmelzbad zwischen beiden Werkstücken, was zur Adhäsion führt. Nach dem Erkalten erlangen die Werkstücke nahezu wieder Grundmaterialfestigkeit. Dies macht diese Schweißstellen mechanisch stärker belastbar als herkömmlich geklebte Verbindungen. Die in Abbildung 1-5 gezeigte Anordnung nennt man auch Überlappungsschweißen. Der große Vorteil des Überlappungsschweißens liegt darin, dass die Werkstücke völlig berührungslos und bewegungslos verbunden werden und somit auch Schweißvorgänge auf kleinstem Raum, an unzugänglichen Stellen und in der Nähe hitzeempfindlicher oder vibrationsempfindlicher Bauteile ermöglicht werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass während des Schweißprozesses keine Mikropartikel entstehen, die Bauteile und Umgebung verschmutzen könnten. Gerade dieser Umstand macht das Überlappungsschweißen von Fugestellen in unmittelbarer Nähe von feinmechanischen

Getrieben so attraktiv. Die beim Laserschweißen gebräuchlichsten Laser sind Diodenlaser, mit Emissionsmaxima bei $\lambda = 808, 940$ und 980 nm und Nd-YAG Laser mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda = 1064$ nm. Demzufolge müssen die eingesetzten Additive Absorptionsmaxima in diesen Wellenlängenbereichen aufweisen. Dies sind jedoch nicht die einzigen Anforderungen, so muss das Additiv auch hitzestabil, gut löslich und inert gegenüber Chemikalien sein. Besonders für Anwendungen im Design ist es wichtig Laseradditive in verschiedenen Farben bzw. transparente oder farblose Laseradditive zur Hand zu haben.

Eine andere Anwendung für NIR-Absorber ist das oben schon erwähnte solare Wärmemanagement für Auto- oder Architekturverglasung. Die Fassaden moderner Gebäudekomplexe sowie die Außenseiten moderner Autotypen bestehen zu einem Großteil aus Glas. Wärmestrahlung kann ungehindert durch die Scheiben in den Innenraum gelangen und diesen somit aufheizen. In einem heißen Sommer entsteht durch Wärmeeinstrahlung in den Innenraum klimatisierter Gebäudekomplexe und Autos ein erhöhter Energieverbrauch der Kühlsysteme. Dieser ökonomisch und ökologisch unvorteilhafte Energieverbrauch kann durch Verwendung von NIR-Absorbern vermindert werden.

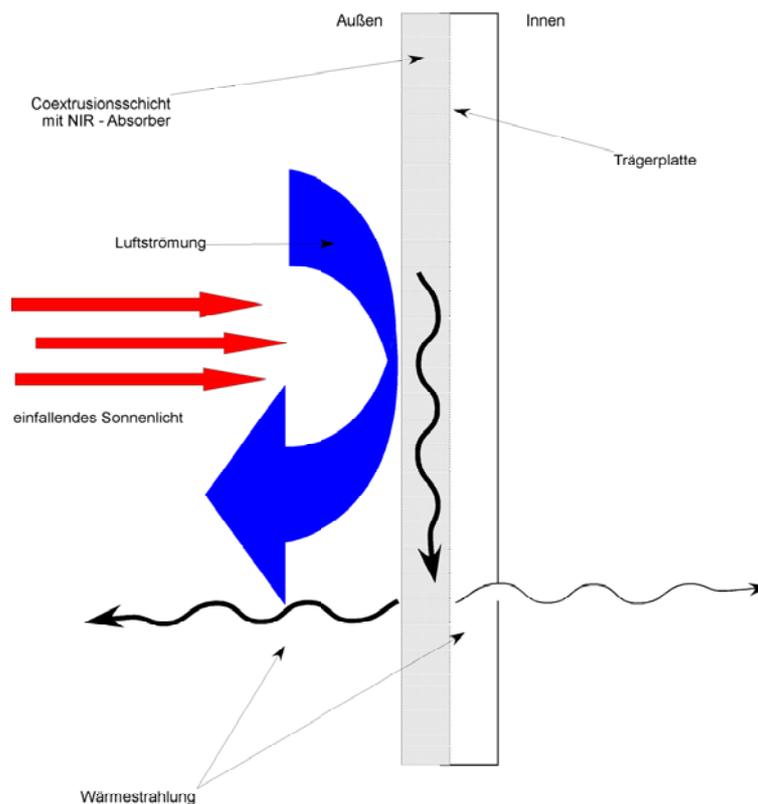


Abb. 1-6 Prinzip des solaren Wärmemanagements ^[2]

Hierbei soll die solare Einstrahlung im NIR-Bereich durch Absorption an der Oberfläche der Fenster reduziert werden. Abbildung 1-6 zeigt das Prinzip anhand einer Polymerträgerplatte, auf die eine NIR absorbierende Schicht aufgebracht wurde. Diese Schicht besteht aus einem transparenten Polymer, in welches ein NIR-Absorber coextrudiert wurde. Trifft NIR-Strahlung auf die Oberfläche des Verbundmaterials, wird die Strahlung absorbiert und in Wärme umgewandelt. Durch höhere Konvektion an der Außenseite gelangt nur ein kleiner Teil der Wärme nach Innen. Aufgrund der Tatsache, dass Luft außerhalb von geschlossenen Räumen deutlich schneller zirkuliert als innerhalb, ist diese Strategie des Wärmemanagements besonders effektiv. So weisen Räume, deren Fenster aus dem oben beschriebenen transparenten System bestehen, eine Remissionseffizienz von mehr als 90 % auf ^[3]. Die Anforderungen an einen NIR-Absorber für die beiden eben beschriebenen Anwendungen sind recht hoch, denn der Absorber ist sowohl während der Verarbeitung als auch später in der Anwendung großer Hitze, aggressiven Chemikalien und intensiver Strahlung ausgesetzt.

1.2 Rylenfarbmittel als NIR-Absorber

Unter Rylenfarbmitteln werden alle Farbmittel zusammengefasst, deren chromogenes System aus in der *peri*-Position verknüpften Naphthalineinheiten besteht. Aufgrund dessen kann man Rylenfarbmittel auch als *oligo(peri-Naphthaline)* auffassen. Das niedrigste Homologe der Rylenreihe ist das Perylen **1**. Die nächst höheren Homologen sind das Terrylen **2** ($n = 1$) und das Quatterylen **3** ($n = 2$). Perylen und seine Derivate eignen sich aufgrund ihrer herausragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften für den Einsatz als Funktionelle Farbmittel ^[4]. So zeigen sie eine erstaunlich hohe Witterungsbeständigkeit, Farbechtheit, Temperaturbeständigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Säuren und Basen.

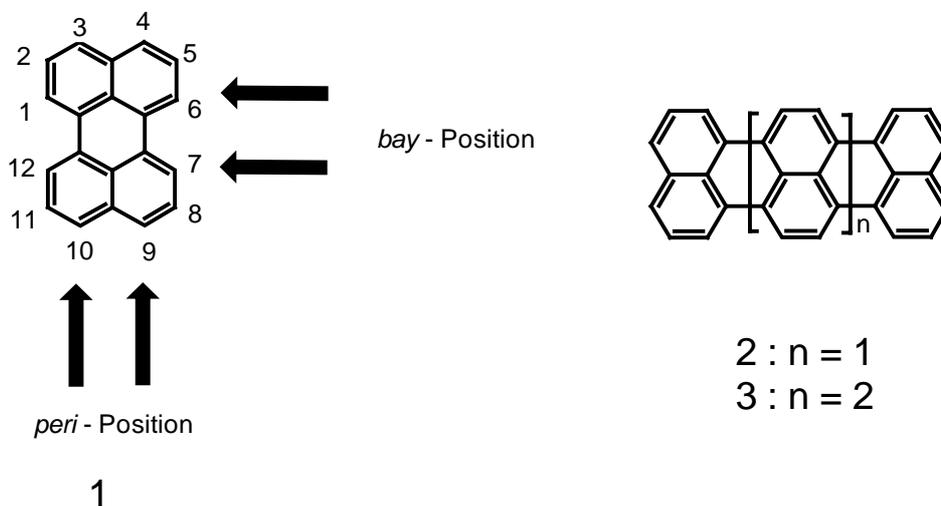


Abb. 1-7 Allgemeine Struktur der Rylene und Nomenklatur des Perylens

Das Terrylen **2** und das Quatterylen **3** wurden erstmals von *Clar* dargestellt ^[5]. Allerdings sind diese Rylene unlöslich in gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln, so dass ihre technischen Anwendungsmöglichkeiten stark eingeschränkt sind. Auch war es aufgrund der mangelnden Löslichkeit nicht möglich, höhere Rylene als das Quatterylen herzustellen.

Für die Verwendung der Rylene als IR-Laserfarbstoffe oder NIR-Filter ist es notwendig, ein gut lösliches Rylen mit einem hohen Extinktionskoeffizienten im NIR-Bereich darstellen zu können. Im Arbeitskreis Müllen wurden, durch Erweiterung des π -Elektronensystems in der *peri*-Position, höhere Rylene dargestellt, welche eine Absorption im NIR-Bereich aufweisen ^[5, 6, 7, 8, 9]. So gelang *Koch* durch Einführung löslichkeitsteigernder *tert.*-Butylgruppen in die Perimeterpositionen der Rylene, die Synthese der höheren, vierfach *tert.*-butyl-funktionalisierten Rylene bis zur Stufe des Pentarylens **4**, welches ein starkes Absorptionsmaximum im NIR-Bereich aufweist (Abb. 1-8). Zum Aufbau höherer

Rylenstrukturen dienten *Koch* Naphthaline, die mittels *Friedel-Crafts*-Alkylierung mit *tert.*-Butylgruppen funktionalisiert wurden.

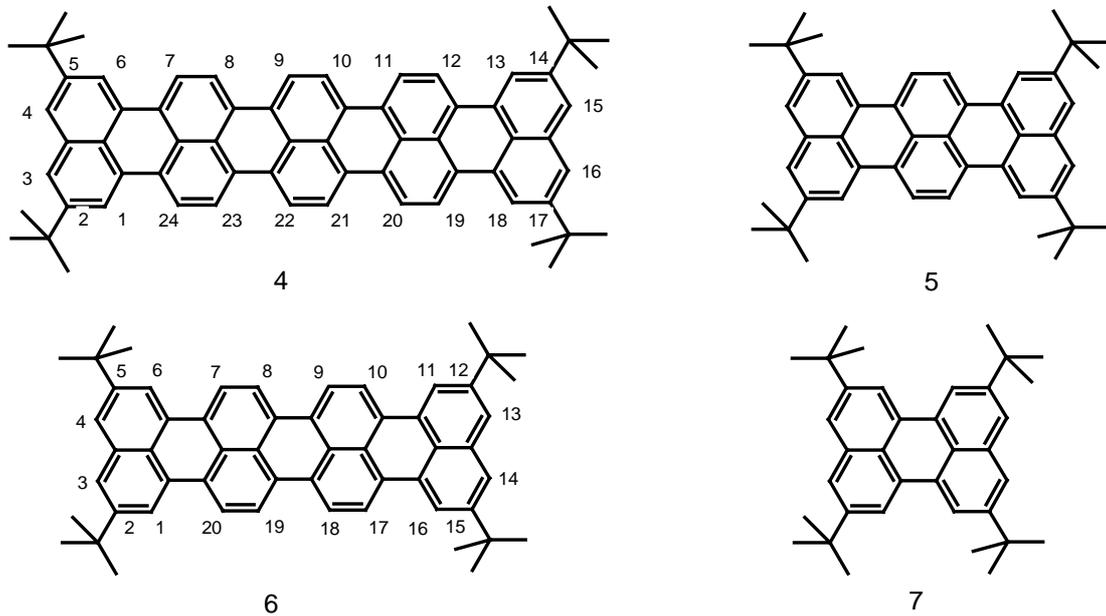


Abb. 1-8 Das Tetra(*tert.*-butyl)pentarylen **4**, das Tetra(*tert.*-butyl)terrylen **5**, das Tetra(*tert.*-butyl)quaterrylen **6** und das Tetra(*tert.*-butyl)perylene **7**

Exemplarisch für die Synthese höherer Rylyene nach *Koch*, sei hier die Synthese des 2,5,12,15-Tetra(*tert.*-butyl)quaterrylen (**6**) beschrieben. In Abbildung 1-9 ist zu sehen, dass durch *Suzuki*-Kupplung von 2,5-(*tert.*-Butyl)-9-bromperylene (**8**) mit 2,5-(*tert.*-Butyl)perylene-9-boronsäure (**9**) die Quaterrylenvorstufe **10** gebildet wird. In einem Lewis-Säuren-induzierten Cyclodehydrierungsschritt mit $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ wird das Quaterrylen **6** erzeugt.

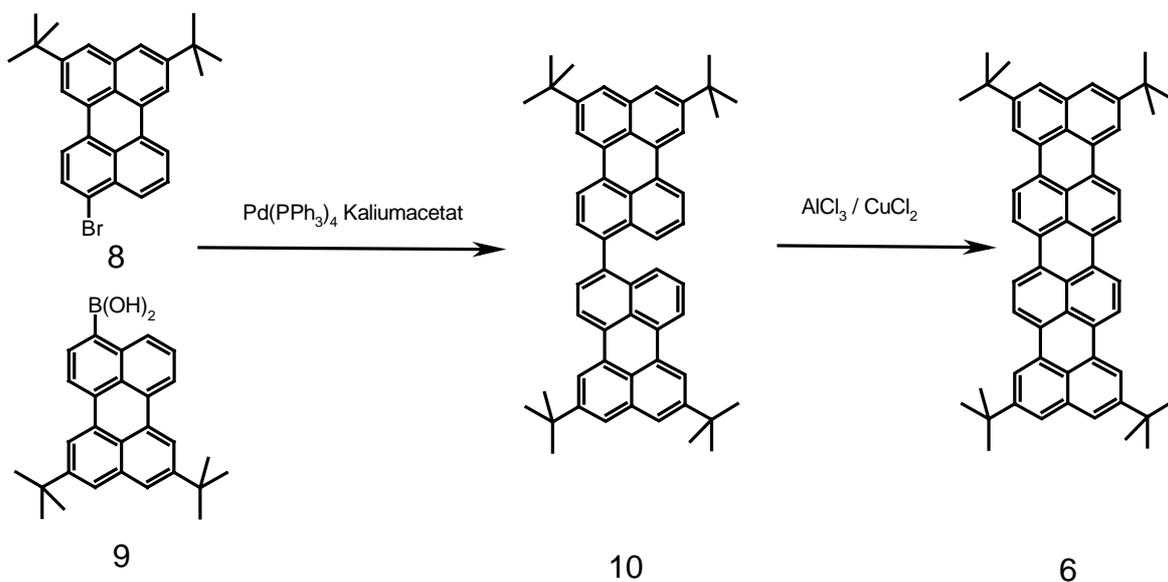


Abb.1-9 Synthese des Tetra(*tert.*-butyl)quaterrylyens **6**

Auf diese Weise gelang auch die Darstellung des Perylens **4** in Ausbeuten > 48 %.

Die industriell bedeutsamsten Perylenderivate sind die Tetracarbonsäurediimide (Abb. 1-10), die unter anderem Anwendung als Funktionelle Farbstoffe finden. Der bekannteste Vertreter dieser Farbstoffklasse ist das Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid **11**, welches von *Kardos* 1913 dargestellt wurde und gleichzeitig das niedrigste Homologe dieser Reihe ist ^[10].

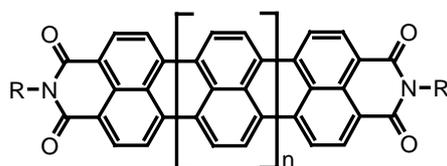


Abb. 1-10 Allgemeine Strukturformel der Perylentetracarbonsäurediimide

Die nächst höheren Homologen sind das Terrylentetracarbonsäurediimid **12** (n = 1) und das Quatterylentetracarbonsäurediimid **13** (n = 2). Die Darstellung von **13** gelang *Quante* ausgehend von Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid **14** (Abb. 1-11) ^[5, 6, 8]. Verbindung **14** kann durch einseitige Imidisierung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**15**) mit sterisch anspruchsvollen Aminen und nachfolgender Decarboxylierung in Chinolin, mit Zinkacetat, bei hohen Temperaturen dargestellt werden. Die hohe thermische Stabilität des Dianhydrids und des Diimids im Vergleich zum primär gebildeten, gemischten Anhydrid/Imid, ist verantwortlich dafür, dass bevorzugt das Monoimid **14** und nicht das Perylen **1** gebildet wird. Sterisch anspruchsvolle Amine sind *ortho*-alkylsubstituierte Aniline, wie das in Abbildung 1-11 gezeigte 2,6-Diisopropylanilin (**16**). Die Imidisierung der Dianhydridstruktur mit diesen Anilinen erzeugt extrem verseifungsstabile Imide ^[5, 6]. Durch Umsetzung von **14** mit elementarem Brom in Chlorbenzol erhält man das 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid **17** ^[5, 6]. Die anschließende Homokupplung des 9-Bromperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimids **17** mittels *Yamamoto*-Kupplung mit Ni(COD)₂ (COD=1,5-Cyclooctadien) in DMF ergibt das Bis(perylenyl)tetracarbonsäurediimid **18** ^[6]. Die baseninduzierte oxidative Cyclodehydrierung mit KOH in Ethanol und Glucose als Oxidationsmittel erbringt Produkt **13** in Ausbeuten von 83 % ^[5, 6]. Das Absorptionsmaximum des Quatterylentetracarbonsäurediimids **13** liegt bei $\lambda = 760$ nm. Die Löslichkeit von **13** in chlorierten organischen Lösungsmitteln ist mäßig, in Pyridin und Nitrobenzol ist **13** jedoch sehr gut löslich ^[6].

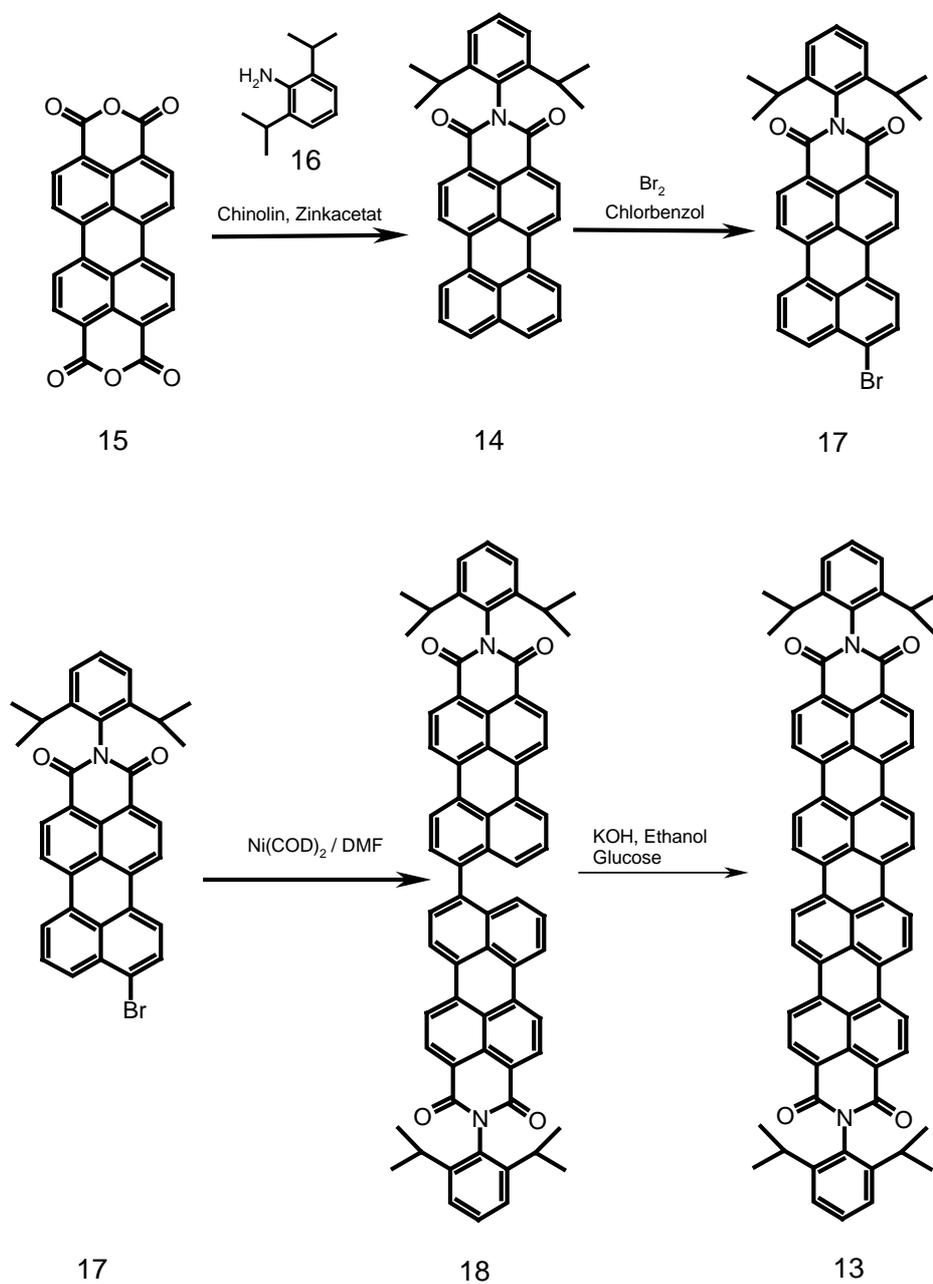


Abb. 1-11 *Synthese des Quaterrylen-3,4:13,14- tetracarbonsäurediimids 13*

Einen dramatischen Anstieg der Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln, im Vergleich zur Löslichkeit der Rylentetracarbonsäurediimide, weisen die tetraphenoxylierten Rylentetracarbonsäurediimide auf [6, 9]. So ist es zum Beispiel möglich, 25 g Tetra(*tert.*-butylphenoxy)quaterrylen in 1 L Chloroform zu lösen, die Löslichkeit von Quaterrylen-carboximid **13** ist in Chloroform um den Faktor 100 geringer [5]. Diese erhebliche Steigerung der Löslichkeit wurde durch Einführung von alkylsubstituierten Phenolen mittels nukleophiler Substitution in den *bay*-Positionen erreicht.

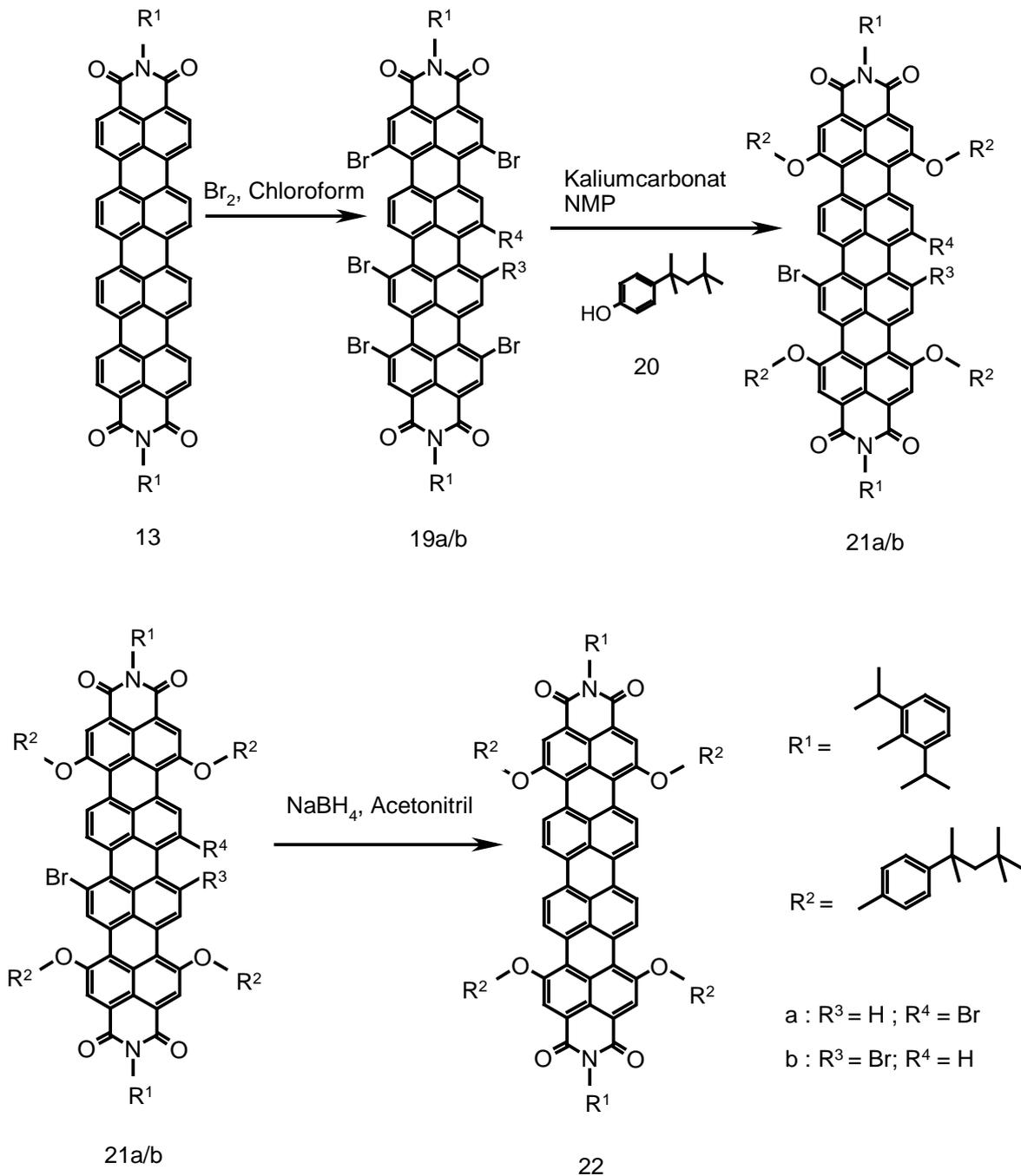


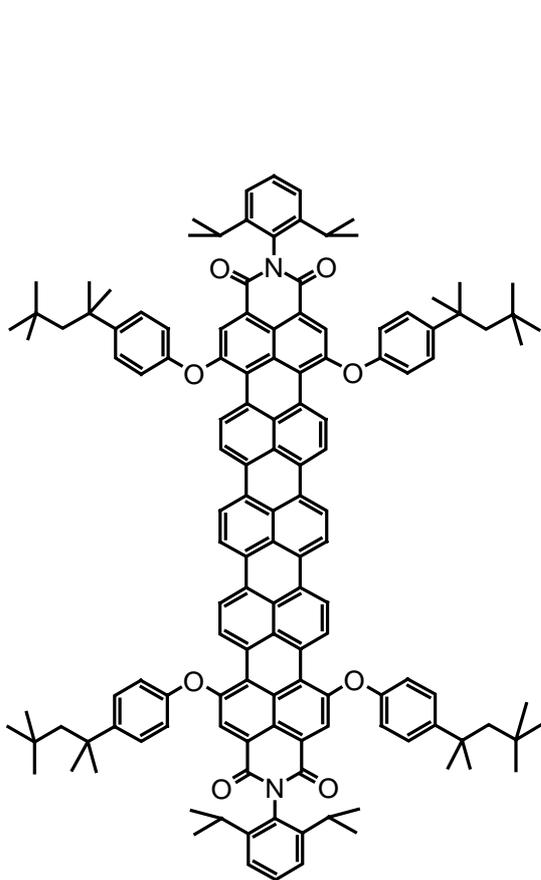
Abb 1-12 Darstellung des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylentetracarbonsäurediimids **22**

Wie in Abbildung 1-12 zu sehen ist, wird Verbindung **13** unter drastischen Bedingungen, mit elementarem Brom in Chloroform, in hohen Ausbeuten zum Hexabromquaterrylentetracarbonsäurediimid **19a** und seinem Stellungsisomer **19b** umgesetzt^[9]. Die Verbindung **19a** und **19b**, werden anschließend mit *tert.*-Octylphenol **20** in NMP mit Kaliumcarbonat in einer nukleophilen Substitution zu den stellungsisomeren Verbindungen **21a** und **21b** umgesetzt^[9]. In einem letzten Schritt werden Verbindung **21a** bzw. **21b** in Acetonitril mit NaBH₄ zum Tetraphenoxyquaterrylen **22** debromiert^[9]. Diese Methode der Debromierung basiert auf einem Verfahren der BASF AG. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch Substitution mit löslichkeitssteigernden, alkylsubstituierten Phenolen die höheren Rylentetracarbonsäurediimide auch für den Einsatz als Farbstoffe geeignet sind.

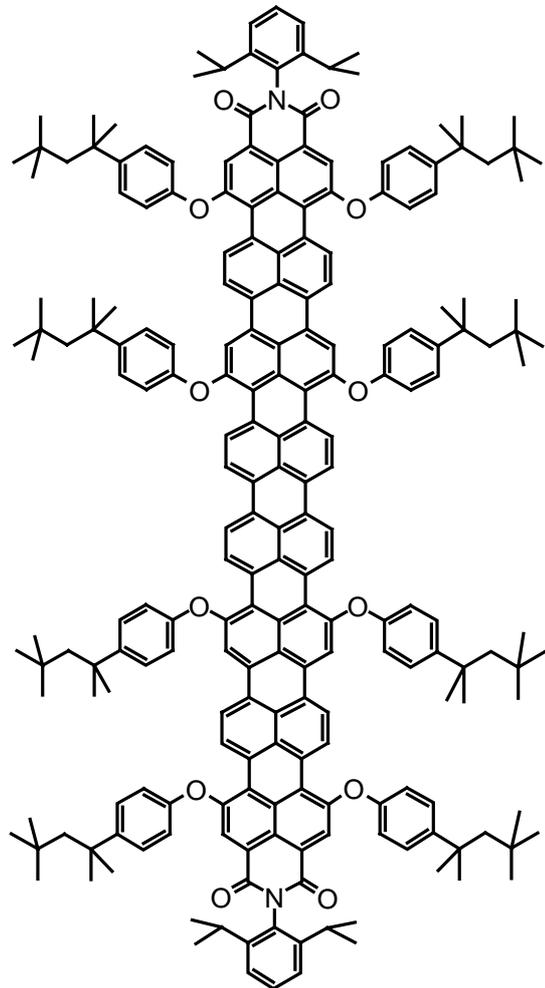
2. Motivation und Zielsetzung

Wie in der Einleitung dargelegt wurde, eignen sich Rylencarboximide hervorragend für die Verwendung als Funktionelle Farbmittel. Durch die Fähigkeit des Quaterrylendicarboximids **13** NIR-Strahlung zu absorbieren, eröffnen sich für diese Verbindungen nun auch technische Anwendungsmöglichkeiten als NIR-Absorber. Das Quaterrylendicarboximid **13** ist der bisher einzig bekannte, kommerzielle NIR-Absorber aus der Familie der Rylencarbonsäurediimide und wird als NIR-absorbierendes Additiv in Kunststoffen verwendet. Dabei besticht es mit seinen optischen Eigenschaften wie einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 760$ nm und einem hohen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 162000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Es wird sowohl als NIR-Filter in Polymerverglasungen als auch als NIR-Laseradditiv für Applikationen, in denen mit dem Ga/As-Diodenlaser (Emissionsmaximum bei 808 nm) gearbeitet wird, verwendet. Die mit dem technischen Fortschritt wachsenden Anforderungen an NIR-Absorber werden nicht alle vom Quaterrylendicarboximid **13** erfüllt. So wurden zum Beispiel in den letzten Jahren neue NIR-Applikationen eingeführt, die mit Dioden bzw. Nd-Yag Lasern größerer Wellenlängen ($\lambda = 940$ nm, 980 nm und 1064 nm) arbeiten oder in denen aus ästhetischen Gründen mit Additiven geringer Eigenfarbe sowie farblosen Additiven gearbeitet werden soll. Das Quaterrylendicarboximid **13** besitzt eine blaue Eigenfarbe, da es noch im sichtbaren Bereich eine schwache Absorption zeigt. Zudem liegt sein Absorptionsmaximum unterhalb der Emissionswellenlängen der oben erwähnten NIR-Laser. Um das Anwendungsspektrum der Rylencarboximide als NIR-Additive zu erweitern, sollen höhere Homologe dieser Farbstoffklasse mit langwelligeren Absorptionsmaxima synthetisiert werden. Dazu soll zunächst ein NIR-Absorber dargestellt werden, der gegenüber dem Quaterrylendicarboximid **13** um eine Naphthalineinheit erweitert ist. Desweiteren soll ein NIR-Absorber synthetisiert werden, der aus zwei Quaterryleneinheiten aufgebaut ist. Ausgehend von dem, im Arbeitskreis von Prof. Müllen ausgearbeitetem Verfahren, der Erweiterung des π -Elektronensystems durch eine oder mehrere Naphthalineinheiten in der *peri*-Position mittels metallkatalysierter Aryl-Aryl-Kupplung und anschließender oxidativer Cyclodehydrierung, sollen höhere Rylentetracarbonsäurediimide mit Chromophoren aus fünf bzw. acht Naphthalineinheiten dargestellt werden. Durch Einführung löslichkeitssteigernder *tert.*-Octylphenoxygruppen in den *bay*-Positionen soll eine genügend hohe Löslichkeit erreicht werden. Die beiden Zielverbindungen, das Pentarylendiimid **23** und das Octarylendiimid **24** sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Diese neuen NIR-Absorber sollen als Laseradditiv für das

Überlappungsschweißen und als NIR-Filter in Polymerverglasungen eingesetzt werden können.



23



24

Abb. 2-1 Die beiden darzustellenden NIR-Absorber aus der Klasse der Rylencarboximide das Pentarylendiimid **23** und das Octarylendiimid **24**

3 Synthese von neuen NIR-Absorbern

3.1 Synthesepanung

Mehrfach phenoxylierte, höhere Rylen-tetracarbonsäurediimide, deren Chromophor um eine oder vier Naphthalineinheiten gegenüber dem Quaterylen-tetracarbonsäurediimid erweitert ist, sind attraktive NIR-Absorber. Konkret sollen hier das Tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylen-3,4:15,16-tetracarbonsäurediimid (**23**) und das Tetra(*tert.*-octylphenoxy)octarylen-3,4:21,22-tetracarbonsäurediimid (**24**) dargestellt werden.

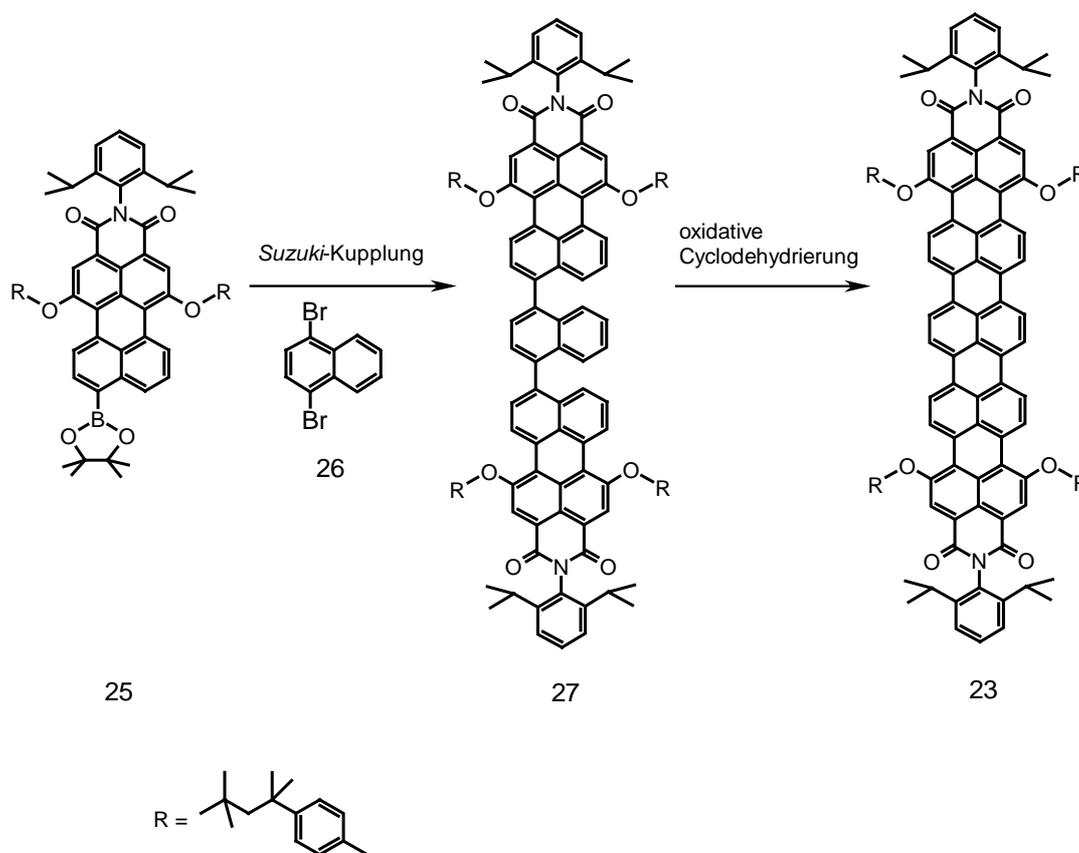


Abb. 3-1 Darstellung des Pentarylendiimids **23**

Zur Darstellung von Verbindung **23** soll 9-(Pinacolboran)-di(*tert.*-octylphenoxy)perylene monoimid **25** mit 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) mittels *Suzuki*-Kupplung zur Pentarylenvorstufe **27** verknüpft werden. Durch oxidative Cyclodehydrierung der Vorstufe **27** soll die Darstellung des Pentarylens **23** erfolgen.

Die Synthese des Octa(*tert.*-octylphenoxy)octarylendiimids **24** soll durch *Suzuki*-Kupplung von **25** mit Dibromtetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterylen **28** und anschließender oxidativer Cyclodehydrierung der Vorstufe **29** erfolgen (Abb. 3-2). Im Folgenden soll zuerst die

Synthese des Pentarylens **23**, wie in Abbildung 3-1 gezeigt, erläutert werden und anschließend die Synthese des Octarylens **24** beschrieben werden.

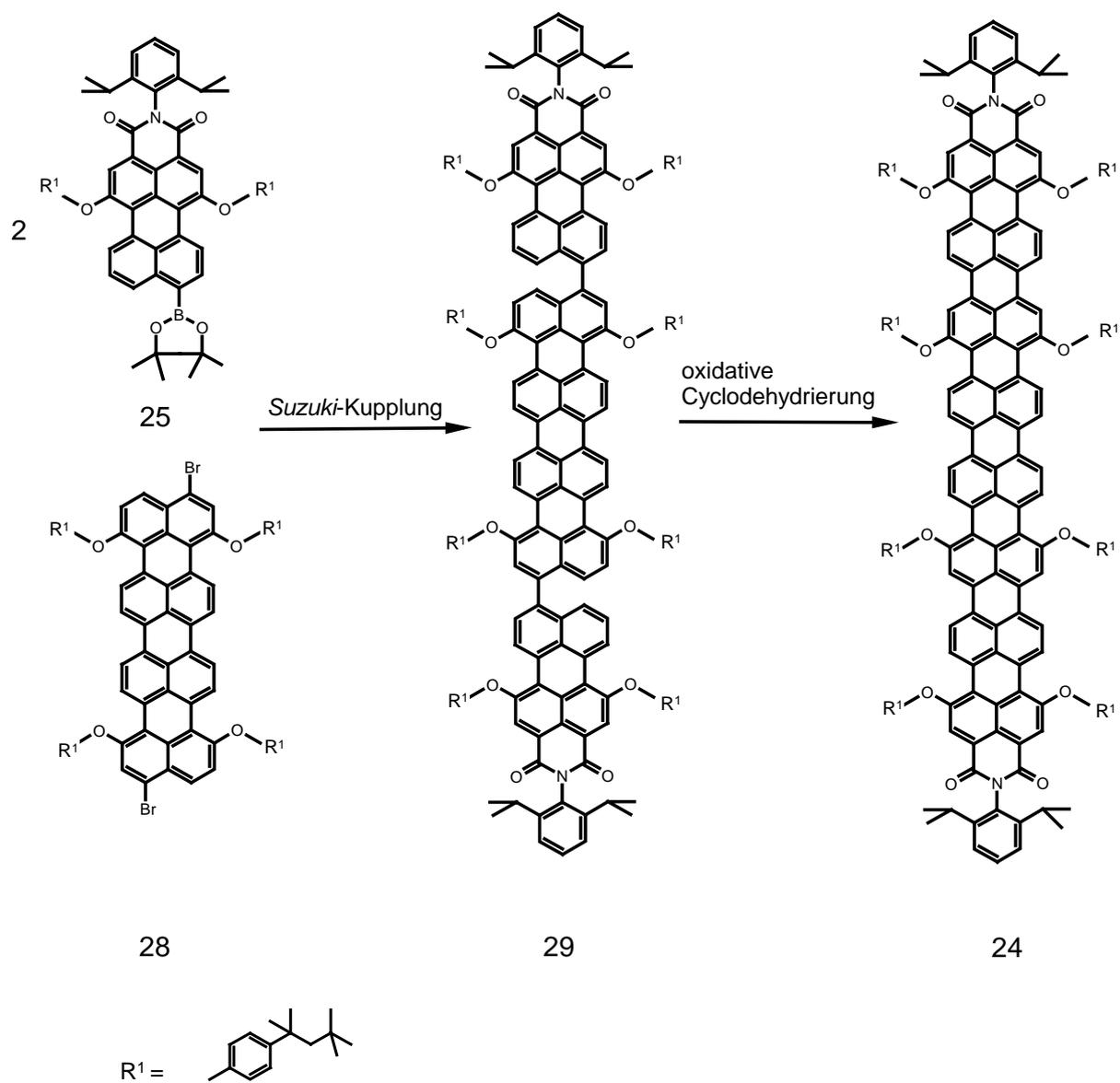


Abb. 3-2 Darstellung des Octarylendiiimids **24**

3.2 Synthese eines NIR-Absorbers auf Pentarylenbasis

3.2.1 Synthese des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylen-3,4:15,16-tetracarbonsäureimids

Einleitend wird die Synthese der Ausgangsverbindungen **25** und **26**, sowie die Synthese der Pentarylenvorstufe **27** beschrieben. Um ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Produkt **23** zu erhalten, wird vom zweifach phenoxylierten 9-Bromperylendicarbonsäuremonoimid **30** ausgegangen. Dieses erhält man, wie Abbildung 3-3 zeigt, durch Bromierung von Perylen-3,4-dicarbonsäuremonimid **14** mit einem 60-fachen Überschuss an Brom, bei 60 °C in Chloroform. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf eine Lösung von KOH und Na₂S in Wasser gegeben. Portionsweise werden weiterhin KOH und Na₂S zugegeben, um überschüssiges Brom zu vernichten. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und das Chloroform im Vakuum vollständig entfernt. Eventuell vorhandenes Na₂S bzw. KOH kann durch Waschen des erhaltenen Feststoffs **31** mit Wasser entfernt werden^[9].

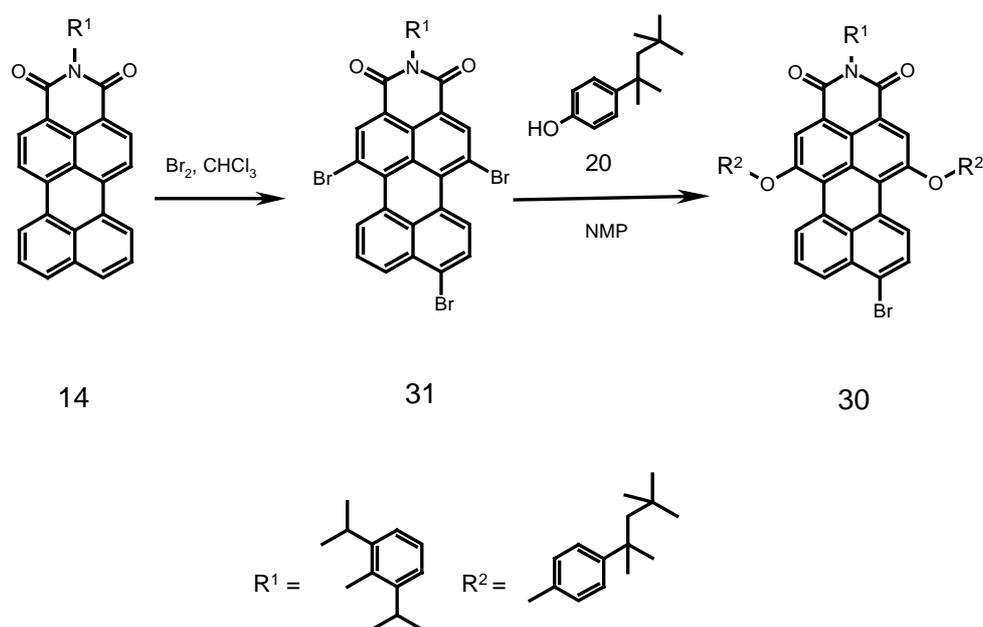


Abb. 3-3 Darstellung von 9-Brom-di(*tert.*-octylphenoxy)perylen-3,4-dicarbonsäureimid **30**

Das Tribromperylenmonoimid **31** wird in Ausbeuten von 90 % erhalten. Die anschließende nukleophile Substitution des Tribromderivats **31** mit *tert*-Octylphenol **20** in NMP mit Kaliumcarbonat bei 110 °C ergibt Verbindung **30** in einer Ausbeute von 40 %^[5, 6, 9]. Die Literaturvorschrift muss hierzu wie im Folgenden beschrieben abgeändert werden. Da durch einen Überschuss an Base und Phenolkomponente die Gefahr besteht, dass neben dem

gewünschten Diphenoxyperylenmonoimid **30** vermehrt das Triphenoxyperylenmonoimid gebildet wird, darf die Zugabe der Base und Phenolkomponente **20** nicht wie in der Literatur beschrieben komplett am Anfang der Reaktion erfolgen, sondern muss portionsweise über einen Zeitraum von drei bis vier Stunden während der Reaktion erfolgen. Der Grund hierfür ist das, die nukleophile Substitution in den wesentlich reaktiveren *bay*-Positionen, der Substitution in der *peri*-Position zwar vorgezogen wird, es jedoch bei einem Überschuss an Phenolkomponente und Base trotzdem zu einer nukleophilen Substitution in der *peri*-Position kommen kann. Zur Darstellung des Diphenoxyperylenmonoimid **30** wird zunächst Verbindung **31** in NMP gelöst, die Lösung auf 110 °C erhitzt und dann über einen Zeitraum von drei bis vier Stunden portionsweise Kaliumcarbonat und *tert.*-Octylphenol **20** zugegeben. Nach Zugabe der Phenolkomponente und der Base wird die Reaktion drei weitere Stunden bei 110 °C gerührt. Durch die oben beschriebene Methode kann ein Überschuss an Base und Phenolkomponente verhindert und die Gefahr der Bildung des Triphenoxyperylenmonoimids reduziert werden. Somit kann die Ausbeute für Diphenoxyperylenmonoimid **30** von 30 % (Lit.) auf 40 % erhöht werden [5, 6, 9]. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch unter vorsichtigem Rühren in eine verdünnte HCl gegeben. Das Produkt **30** fällt umgehend als roter Niederschlag aus und wird abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wird anschließend einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel mit Toluol als Eluent unterzogen. Im nächsten Schritt wird Verbindung **30** zum Boronsäureester **25** umgesetzt.

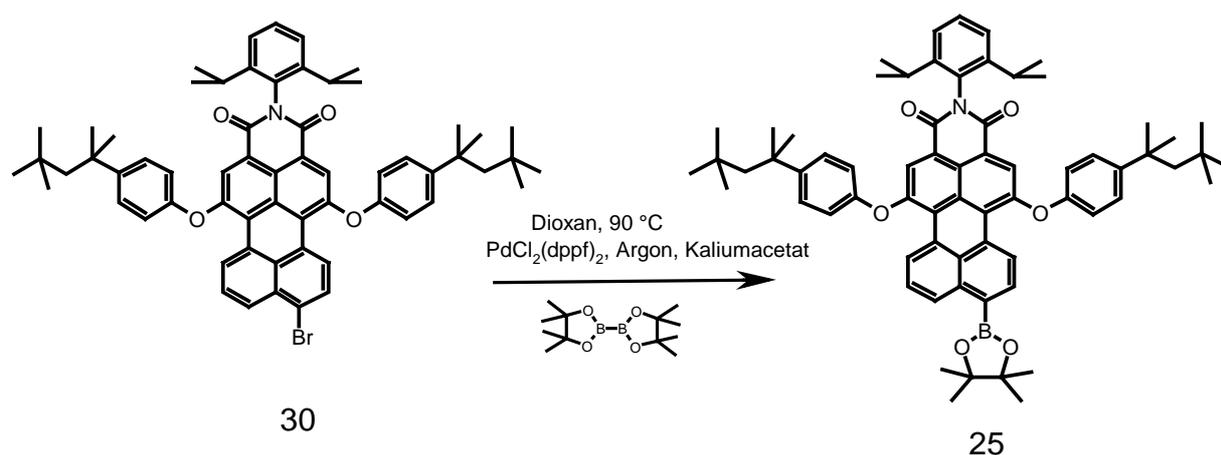


Abb. 3-4 Darstellung des 9-(Pinacolboran)-di(*tert.*-octylphenoxy)perylenmonoimids **25**

Bei der Umsetzung der Rylencarboximide zu den Organoboronverbindungen, dürfen allgemein keine metallorganischen Verbindungen eingesetzt werden. Metallorganische Verbindungen greifen die Carbonylgruppen der Imidstruktur an, wobei die Zerstörung der

Imidstruktur nicht ausgeschlossen werden kann. Daher wird die Boronierung unter schonenden Bedingungen mittels Pd-Katalyse durchgeführt. Die Darstellung der Organoboronsäureverbindung **25** geht auf eine von *Miyaura* beschriebene Methode zurück [11, 12, 13]. Die Umsetzung von 9-Bromdiphenoxyperylenmonoimid **30** zur Boronsäureesterverbindung **25** erfolgt mit Bis(pinacolato)diboron in Dioxan bei 90 °C unter Zugabe katalytischer Mengen PdCl₂(dppf) [Dichlor[1,1'-bis(diphenylphosphin)ferrocen]-palladium (III) Dichlormethan Addukt] in einer Argonatmosphäre. Eine säulenchromatographische Reinigung der Boronsäureesterverbindung **25** erweist sich als schwierig. Durch die hohe Affinität der Estergruppe zu den OH-Gruppen des Kieselgels ist ein Produktverlust zu erwarten. Um trotzdem eine Reinigung des Produktes ohne größere Verluste durchführen zu können, wird eine schnelle Kieselgelfiltration mit hoher Flussrate gewählt. Somit lässt sich der Boronsäureester **25** in Ausbeuten von 84 % erhalten.

Anstatt der Synthese des Boronsäureesters **25** und der anschließenden Kupplung mit 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) (Abb. 3-1) wäre auch eine andere Vorgehensweise denkbar: die Umsetzung von 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) zur 1,4-Diboronsäureverbindung und die anschließende Aryl-Aryl-Kupplung mit 9-Brom-di(*tert.*-octylphenoxy)perylene monoimid **30**. Diese Vorgehensweise ist jedoch keine Alternative zu der in Abbildung 3-1 gezeigten Route, denn diese Methode führt nicht zur Pentarylenvorstufe **27** [14]. Das 1,4-Diboronsäurenaphthalin ist unter den alkalischen Bedingungen der *Suzuki*-Kupplung instabil. Die Instabilität der Diboronsäure wird auf den erheblichen Elektronenzug der elektronenarmen B(OH)₂ Gruppen zurückgeführt [14].

Im Folgenden soll deshalb der Boronsäureester **25** unter *Suzuki*-Bedingungen mit 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) gekuppelt werden. Das 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) wurde von *C. Kohl* aus dem hiesigen Arbeitskreis zur Verfügung gestellt. Es kann durch eine von *Horner* und *Winkelmann* beschriebene Methode aus Tetralin **32** nach folgendem Schema dargestellt werden [15].

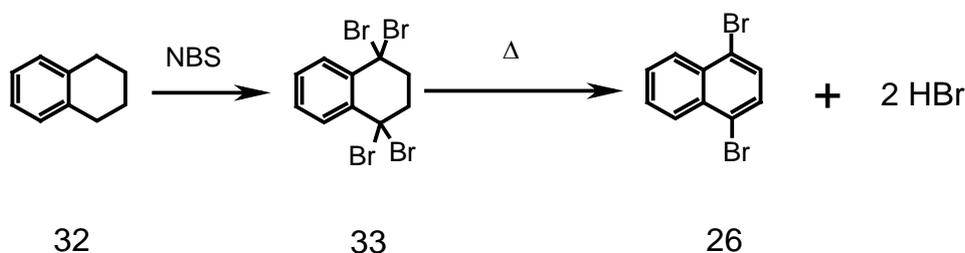


Abb. 3-5 Darstellung des 1,4-Dibromnaphthalins **26** [15]

Dazu wird das Tetralin **32** mit NBS in Tetrachlorkohlenstoff einer vierfachen Bromierung unterworfen. Das entstandene Tetrabromid **33** spaltet bei Erwärmung Bromwasserstoff ab und bildet das 1,4-Dibromnaphthalin (**26**).

Da *Koch* die erfolgreiche Darstellung höherer Rylene durch palladiumkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplung unter *Suzuki*-Bedingungen in guten Ausbeuten gelang, wurde diese Reaktion zum Aufbau der Pentarylendiimidvorstufe **27** gewählt [7, 12, 13]. Außerdem erlaubt dieser Kupplungstyp im Gegensatz zur *Stille*-Kupplung oder Ni(0) katalysierten Aryl-Aryl-Kupplung nach *Yamamoto* ein Arbeiten unter schonenden Bedingungen ohne auf die giftigen und extrem zur Oxidation neigenden Ni(0)-Verbindungen, oder die giftigen Stannane zurückgreifen zu müssen [5, 6, 16]. Diese Verbindungen können durch wesentlich besser handhabbare Boronsäureverbindungen ersetzt werden.

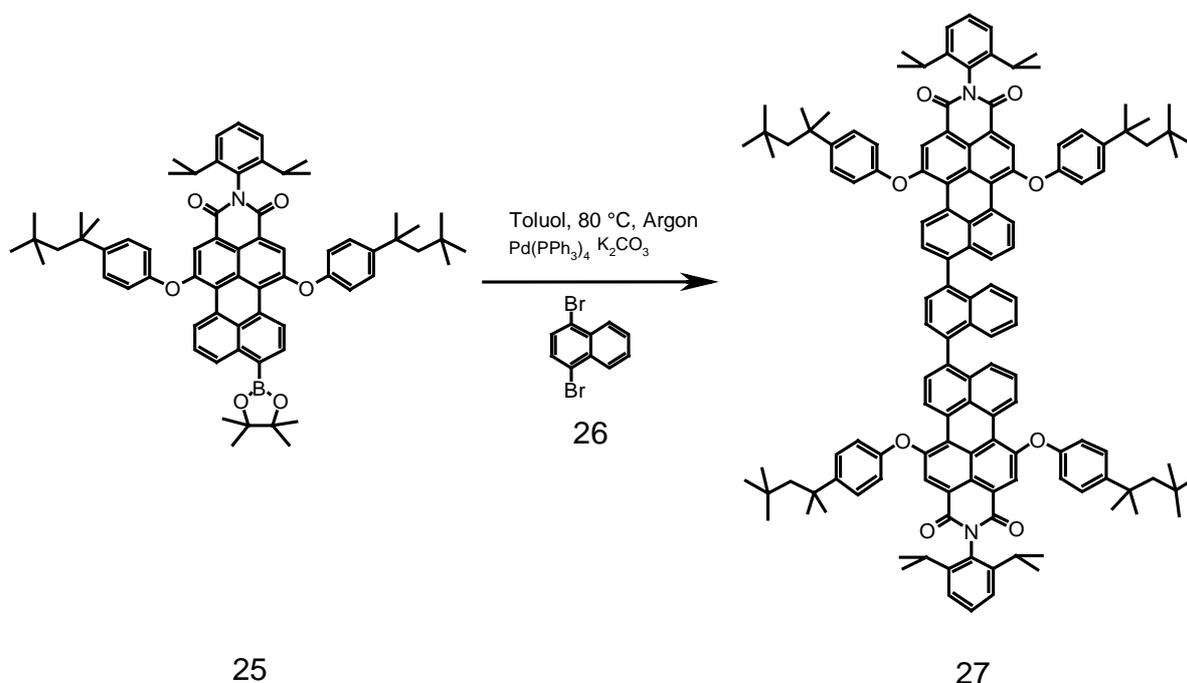


Abb. 3-6 Suzuki-Kupplung der Boronsäureverbindung **25** mit 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) zum Bis(perlenyl)naphthalin **27**

Das gereinigte Produkt **25** wird im nächsten Reaktionsschritt mit 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) in Gegenwart katalytischer Mengen Pd(PPh₃)₄, [Tetrakis(triphenylphosphin) Palladium (0)] einer *Suzuki*-Kupplung unterworfen (Abb. 3-6). Dazu wird 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) zusammen mit dem Boronsäureester **25** in Toluol gelöst, Kaliumcarbonat und der Katalysator zugegeben und anschließend unter Argonatmosphäre 48 h bei 80 °C gerührt.

Durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration ist es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Allerdings findet bei diesen Bedingungen eine Debromierung des Arylhalogenids

statt womit die Ausbeute an Produkt herabgesetzt wird. Es wird zusätzlich ein Verhältnis von zwei Äquivalenten **25** auf ein Äquivalent **26** verwendet. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Gefahr, das Bisperylenyl-Produkt **18** zu bilden wurde darauf verzichtet einen Überschuss an Boronsäureester **25** zu verwenden ^[7, 11, 12, 13]. Nach der *Suzuki*-Kupplung wurde das Produkt in Toluol an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Es wird das 1,4-Bis(perylenyl)naphthalin **27**, als violetter Feststoff, in Ausbeuten von 75 % erhalten. Die Darstellung des Pentarylens **23** aus dem Kupplungsprodukt **27** geschieht durch eine oxidative Cyclodehydrierung. Für die Fusion der Rylene werden mehrere Cyclodehydrierungsmethoden in der Literatur beschrieben, die der baseninduzierten oder die der Lewis-Säuren-induzierten oxidativen Cyclodehydrierung. Beide Methoden wurden in der Vergangenheit im Arbeitskreis Müllen zur Darstellung von Rylene-Derivaten genutzt ^[5, 6, 9, 17]. *Quante* gelang die Cyclodehydrierung der Bisperylenylverbindung **18** in ethanolischer Lösung mit KOH und Glucose ^[5, 6]. Nachteil hierbei ist, dass die stark basischen Bedingungen zur Verseifung der Imidstruktur führen können. Nur sterisch anspruchsvolle Amine, als Substituent in der Imidstruktur, bieten hier eine genügend hohe Stabilität. Ein Beispiel hierfür ist das in dieser Arbeit verwendete 2,6-Diisopropylanilin (**16**). Die oben genannten Bedingungen wirken außerdem stark korrosiv, weshalb nach anderen milderen Bedingungen gesucht werden musste. *Reuther* nutzte eine baseninduzierte Fusion, mit wesentlich milderen Bedingungen, zur Darstellung von höheren Rylencarboximiden ^[9, 18, 19]. Die letztgenannte Fusionierungsmethode erfolgte mit K₂CO₃ in Ethanolamin und basiert auf einem Patent der IG Farben von 1932 ^[19]. Frühere Versuche der Cyclodehydrierung haben gezeigt dass eine baseninduzierte oxidative Cyclodehydrierung nur in Gegenwart CH-acider Gruppen im Molekül erfolgt ^[20]. Somit ist eine ausschließlich baseninduzierte Cyclodehydrierung von **27** nicht möglich, denn nur einer der Bindungspartner weist eine genügend hohe CH-Acidität auf. Deshalb wurde für den ersten Cyclisierungsschritt die Lewis-Säuren-induzierte Cyclodehydrierungsmethode gewählt. Hierbei erfahren die intermediär gebildeten Radikalkationen eine Stabilisierung durch die Mesomerie der Perylenyl- bzw. Naphthyl-Einheiten. *Koch* nutzte für die Fusion von *oligo-peri*-Naphthalinen eine Lewis-Säuren-induzierte Methode, deren Grundlage die Arbeiten von *Kovacic* bilden ^[7, 21]. Dabei wird eine Lewissäure zusammen mit einem Oxidationsmittel verwendet. *Koch* arbeitete mit AlCl₃ / CuCl₂ in CS₂. Während der Lewis-Säuren-induzierten Cyclisierung kann es zu einer Dealkylierung kommen. Dies wird ersichtlich bei Betrachtung der Reaktionsbedingungen, welche der *Friedel-Crafts*-Alkylierung ähneln. Die *Friedel-Crafts*-Alkylierung ist eine reversible Reaktion, das bedeutet, dass es im Falle des tetraphenoxylierten

Kupplungsproduktes **27** zu einem Verlust der *tert.*-Octylketten und zu einer verminderten Löslichkeit des Produkts **23** kommt. Deshalb mussten Reaktionsbedingungen gefunden werden, bei denen eine Dealkylierung weitgehend ausgeschlossen bleibt.

In der Literatur sind Cyclisierungsreaktionen unter milden Bedingungen mit FeCl₃/Nitromethan beschrieben ^[21, 22, 23]. Da FeCl₃ eine schwächere Lewis-Säure ist als AlCl₃ ist die Gefahr der Dealkylierung geringer, zusätzlich beschleunigt das Lösen der Lewis-Säure in Nitromethan die Reaktion. Aus diesen Gründen fiel die Wahl auf die Kombination FeCl₃/Nitromethan. Zur Durchführung der Lewis-Säuren-induzierten Cyclodehydrierung wird das Kupplungsprodukt in Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre das FeCl₃ in Nitromethan zugegeben. Es muss unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden, da das FeCl₃ empfindlich gegenüber Wasser ist. Durch das Einleiten von Argon soll zusätzlich während der Reaktion entstehende HCl entfernt werden, die zu einer Chlorierung des Produktes führen kann. Das Gemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Um eine Dealkylierung zu vermeiden, wird mit einem geringen Überschuss (7 molar) FeCl₃ gearbeitet, deshalb bildet sich unter diesen milden Bedingungen vorzugsweise das Perylenylterrylen **34** und nicht das Produkt **23**. Um eine Cyclodehydrierung von **34** zu **23** zu erreichen, muss ein zweiter Cyclodehydrierungsschritt unternommen werden. Da die Ausbeuten der baseninduzierten oxidativen Cyclodehydrierung erfahrungsgemäß wesentlich höher liegen als die der FeCl₃ induzierten Cyclodehydrierung wird nun eine baseninduzierte, einer Lewissäuren-induzierten Cyclodehydrierung vorgezogen. Während dieser Cyclisierung werden intermediär Carbanionen gebildet, die durch nukleophile Addition eine C-C-Bindung knüpfen. Hierfür wird **34** mit Ethanolamin und Kaliumcarbonat vermischt und für 16 h bei 130 °C unter Argonatmosphäre gerührt (Abb. 3-7).

Diese zweite Cyclisierung mit Kaliumcarbonat/Ethanolamin erbringt das Tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylentetracarbonsäurediimid **23**. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in verdünnte HCl gegeben. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und an Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan chromatographisch gereinigt. Das Pentarylen **23** konnte in Ausbeuten von 50 % erhalten werden. Es konnte weder eine Verseifung der Imidstruktur, noch eine Dealkylierung der Phenoxy substituenten während der Cyclisierungen beobachtet werden.

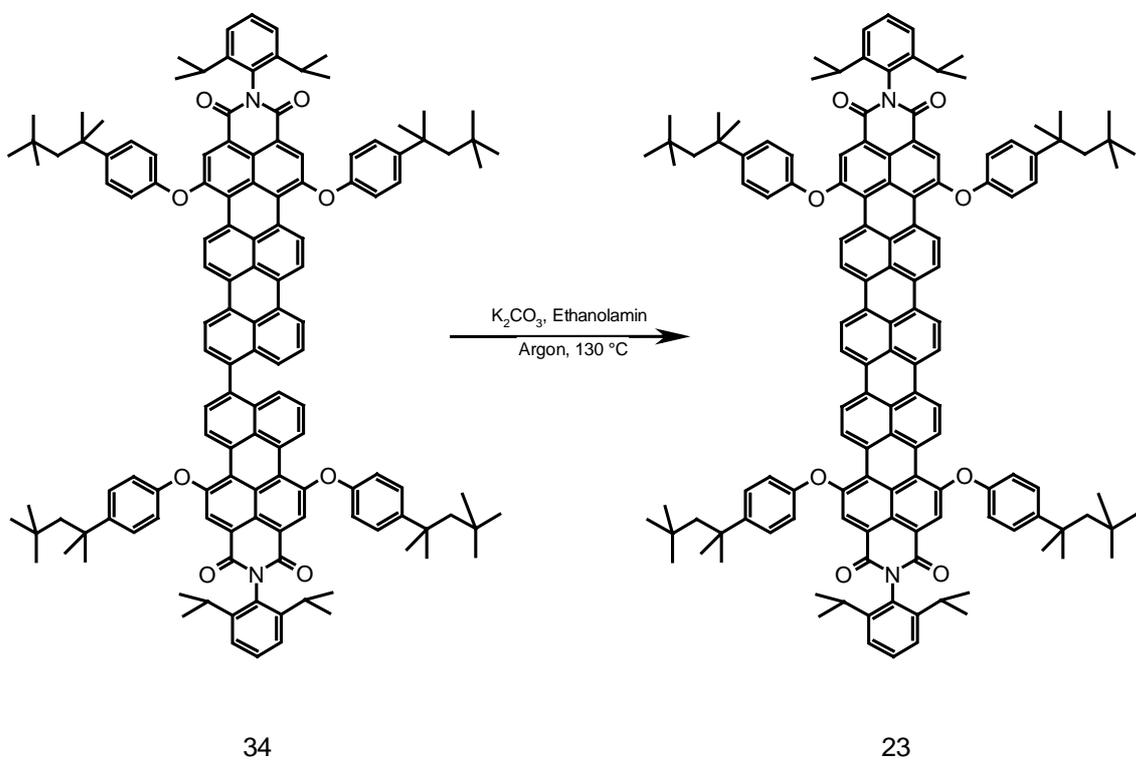
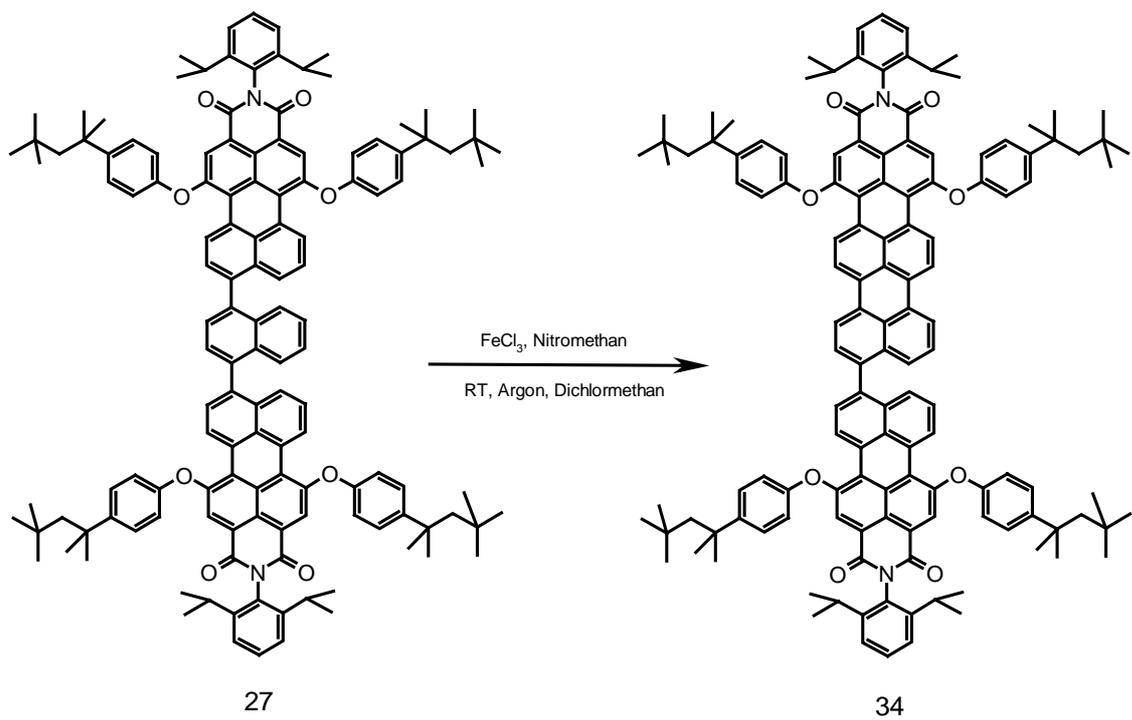


Abb. 3-7 Die Lewis-Säuren-induzierte Cyclodehydrierung der Pentarylenvorstufe **27** zu Verbindung **34** und die Baseninduzierte Cyclodehydrierung von **34** zum Pentarylen

3.2.2 Charakterisierung des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylendiimids

Die Charakterisierung des 9-Brom-di(*tert.*-octylphenoxy)perylene monoimids **30** und des Boronsäureesters **25** erfolgte mittels FD-Massenspektrometrie, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie Elementaranalyse und UV/VIS-Spektroskopie. Die literaturbekannten Werte konnten bestätigt werden ^[9].

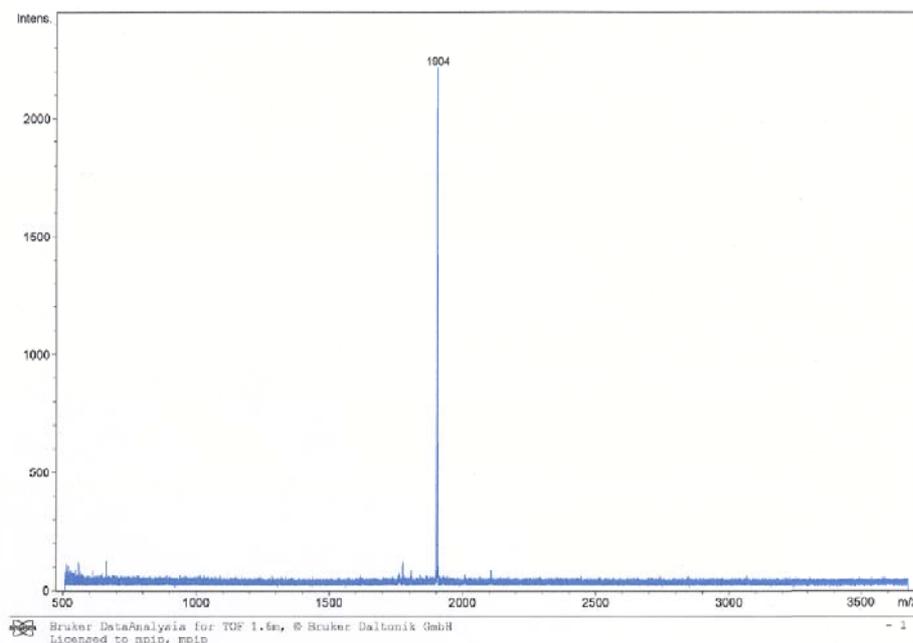


Abb. 3-8 MALDI-TOF-Massenspektrum des Bis(perylenyl)naphthalin **27**

Der Strukturbeweis der Pentarylenvorstufe **27** stützt sich neben dem Molekülionenpeak des MALDI-TOF-Massenspektrums (1904 m/z rel. Intensität) (Abb. 3-8), vor allem auf das ^1H -NMR-Spektrum und das ^1H - ^1H -Cosy-Experiment (Abb. 3-9, Abb.3-11). Die Zuordnung der Signale im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums bereitet keinerlei Probleme. Charakteristisch für alle N-(2,6-Diisopropylphenyl) und *tert.*-Octylphenoxy substituierten Rylene ist das Septett (H-e) und das Duplett (H-d) der Wasserstoffkerne des Isopropylrestes des N-(2,6-Diisopropylphenyl)-Substituenten, sowie die Singuletts (H-a), (H-b), (H-c) der Methyl und Methylen-Wasserstoffkerne der *tert.*-Octylphenoxy-Substituenten. Die Benennung der aromatischen Wasserstoffkerne erweist sich als schwierig. Aufgrund der Überlagerungen dieser Signale ist es nicht möglich durch Integration oder Vergleich von Kopplungskonstanten eine eindeutige Identifizierung vorzunehmen. Besonders die Auflösung des Multipletts bei 7.5 ppm bereitete einige Probleme, vermutet wurde, dass in diesem Signal sowohl die Signale Perimeterprotonen des Perylens (H-3), als auch Signale der Protonen der Phenoxygruppen (H-2) und des 2,6-Diisopropylrestes (H-1) zu finden sind.

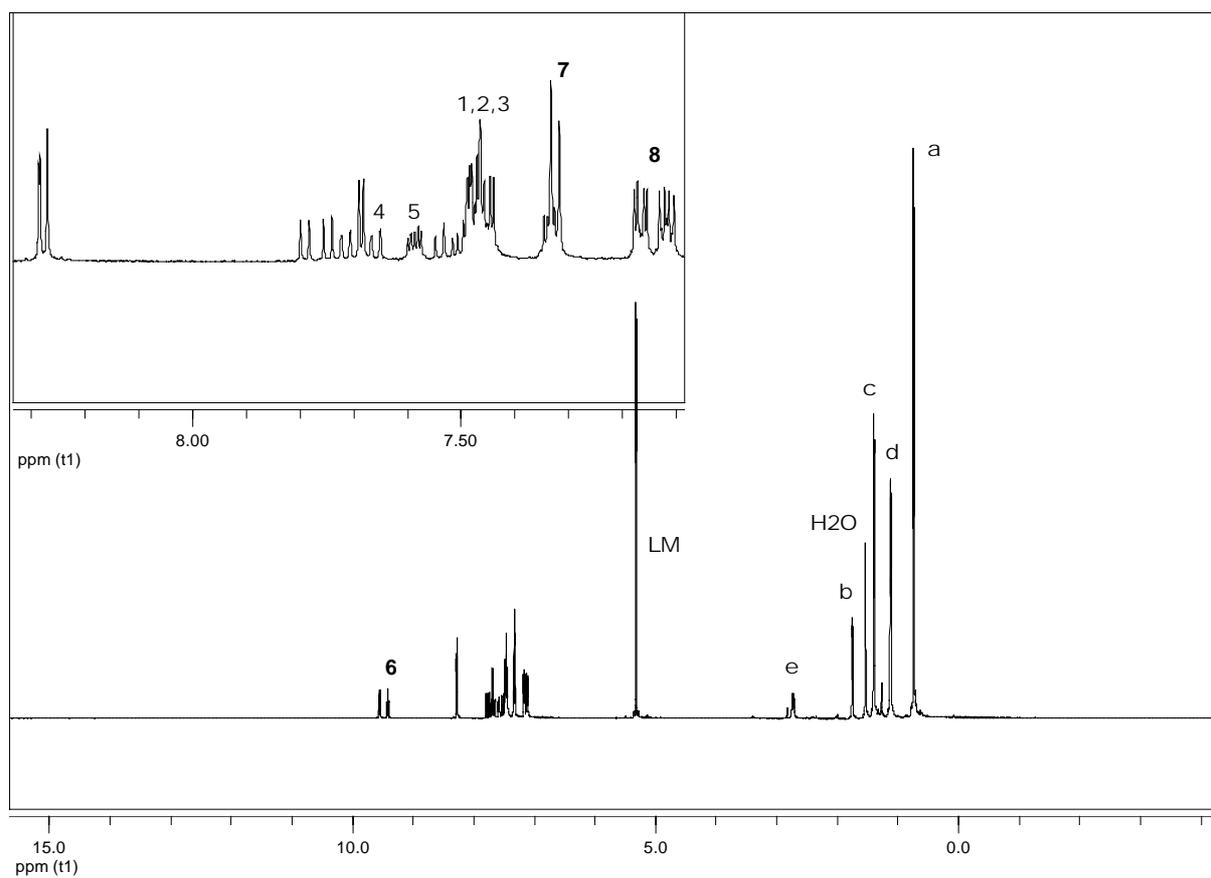


Abb. 3-9 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kupplungsproduktes **27** in Dichlormethan- d_2

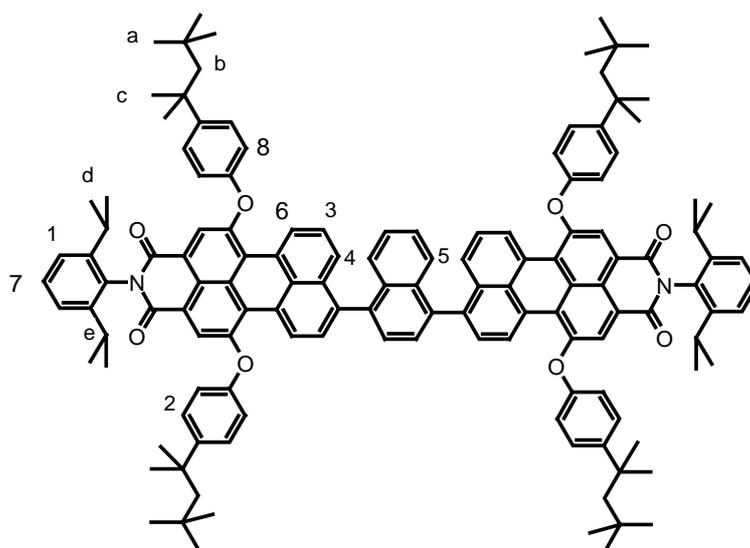


Abb. 3-10 Kupplungsprodukt **27**

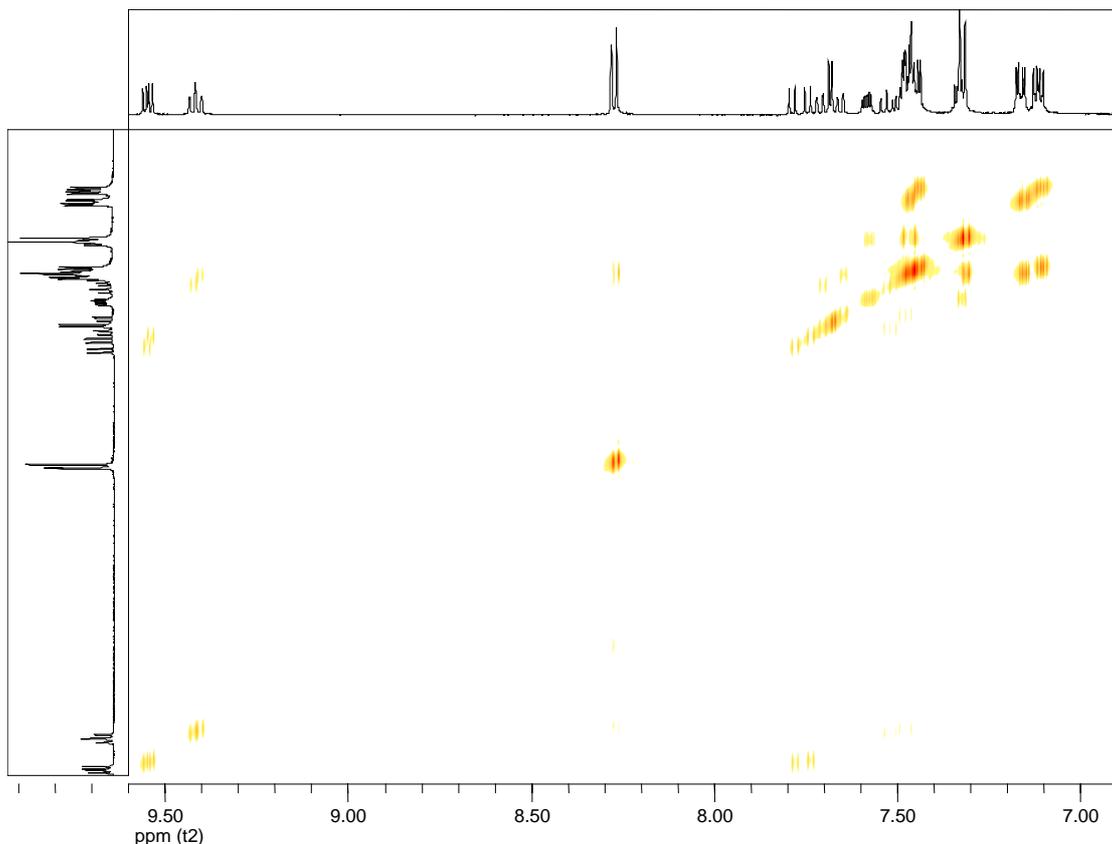


Abb. 3-11 ^1H - ^1H -Cosy-Experiment des Kupplungsproduktes **27** in Dichlormethan- d_2

Zur Bestimmung der Signale im aromatischen Bereich muss ein ^1H - ^1H -Cosy-Experiment durchgeführt werden, damit können die Kopplungen der sich überlagernden Signale sichtbar gemacht werden und somit die oben geäußerte Vermutung bewiesen werden. Im ^1H - ^1H -Cosy-Experiment (Abb. 3-11) ist zu erkennen, dass im Multiplett bei 7.5 ppm, sowohl das Signal der Perimeterprotonen des Perylens (H-3), als auch die Wasserstoffkerne der Phenoxygruppen (H-2) und das Signal der Protonen in der Imidstruktur (H-1) liegen. Die Signale der benachbarten Protonen (H-4, H-6, H-7 und H-8) koppeln in das Multiplett hinein (Abb. 3-11). Die Signale für die Wasserstoffkerne H-4 und H-5 erscheinen aufgrund der freien Drehbarkeit der C-C Bindungen zwischen den Peryleneinheiten und der Naphthalineinheit doppelt. Durch die Drehung entstehen für jeden Kern unterschiedliche chemische Umgebungen und somit unterschiedliche chemische Verschiebungen.

Der Erfolg der Cyclodehydrierung der Vorstufe **27** zum Pentarylen **23** kann durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **27** und **23** bewiesen werden. Durch die Cyclodehydrierung der Vorstufe **27** verschwinden die Triplets der Perimeterprotonen (H-3, $\delta = 7.53, 7.49$ ppm), sowie die Dubletts der *peri*-Protonen des Perylens (H-4, $\delta = 7.72, 7.66$ ppm). Stattdessen

erscheint im NMR-Spektrum des Pentarylens **23** ein Multipllett der entstandenen AB Systeme (H-8, H-7, $\delta = 8.00$ ppm). Das Multipllett für den Wasserstoffkern (H-5, $\delta = 7.59$ ppm) in der freien *peri*-Position des Naphthalins im Spektrum der Vorstufe **27**, ist im Spektrum des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylendiimids **23** nicht zu finden.

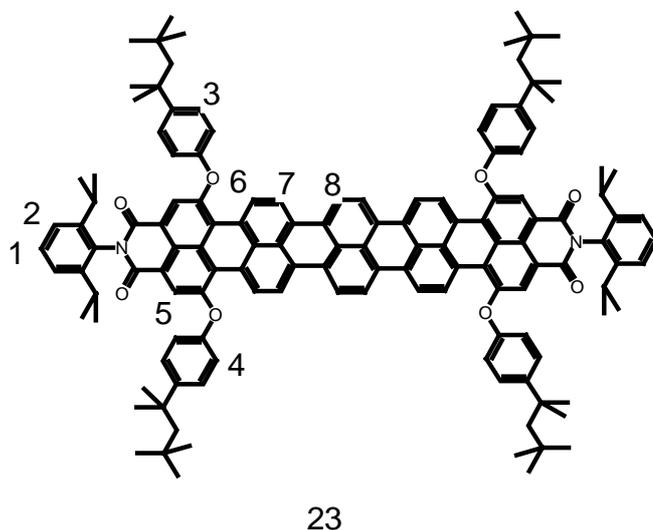


Abb. 3-12 *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,13,18-tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylen-3,4:15,16-tetracarbonsäurediimid (**23**)

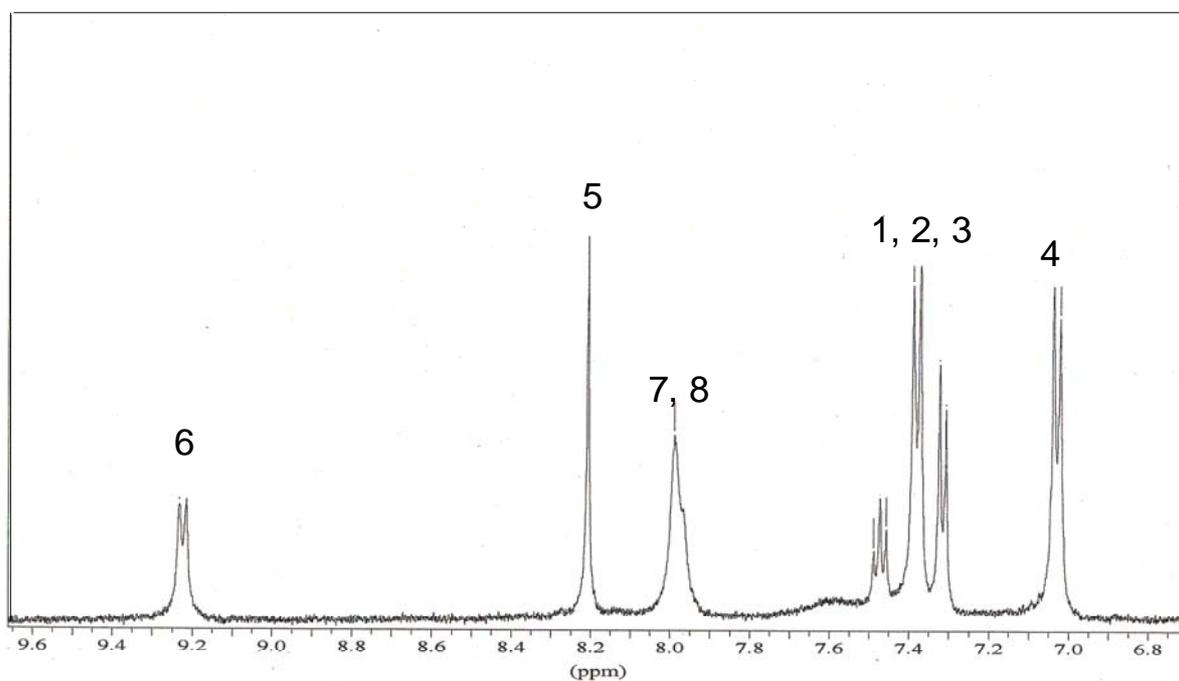


Abb. 3-13 Der aromatische Bereich im ^1H -NMR-Spektrum des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylendiimids (**23**)

Ein Beweis für die Strukturtreue des Produktes **23** liefert neben der korrekten Intensitätsverhältnisse der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das FD-Massenspektrum und das IR-Spektrum. Das FD-Massenspektrum zeigt das einfach geladene Molekülion (1899.7 m/z) und das zweifach geladene Molekülion (950.8 m/z) (Abb. 3-14).

Die Präsenz der Imidfunktion kann im IR-Spektrum an den typischen Absorptionsbanden der C=O Valenzschwingung bei 1702 und 1659 cm^{-1} erkannt werden.

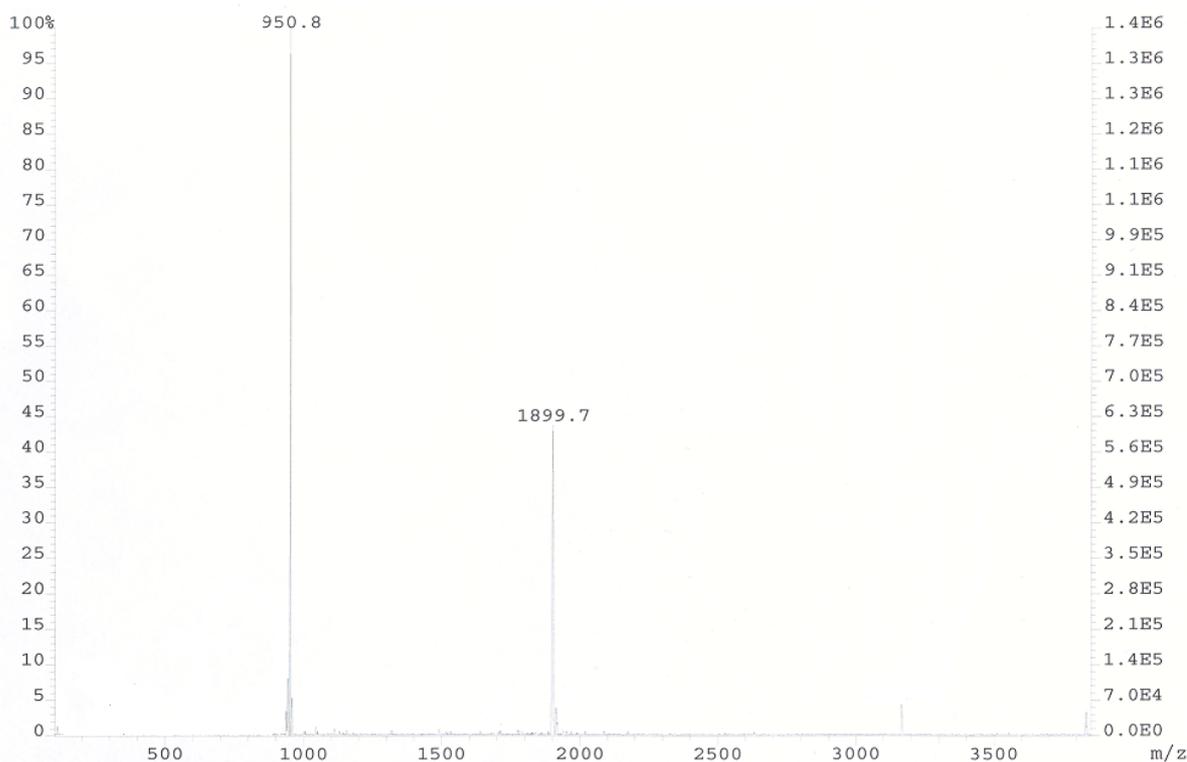


Abb. 3-14 FD-Massenspektrum von *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,13,18-tetra(*t*-octylphenoxy)pentarylen-3,4:15,16-tetracarbonsäurediimid **23**

3.3 Synthese eines NIR-Absorbers auf Octarylenbasis

3.3.1 Synthese des Octa(*tert.*-octylphenoxy)octarylendiimids

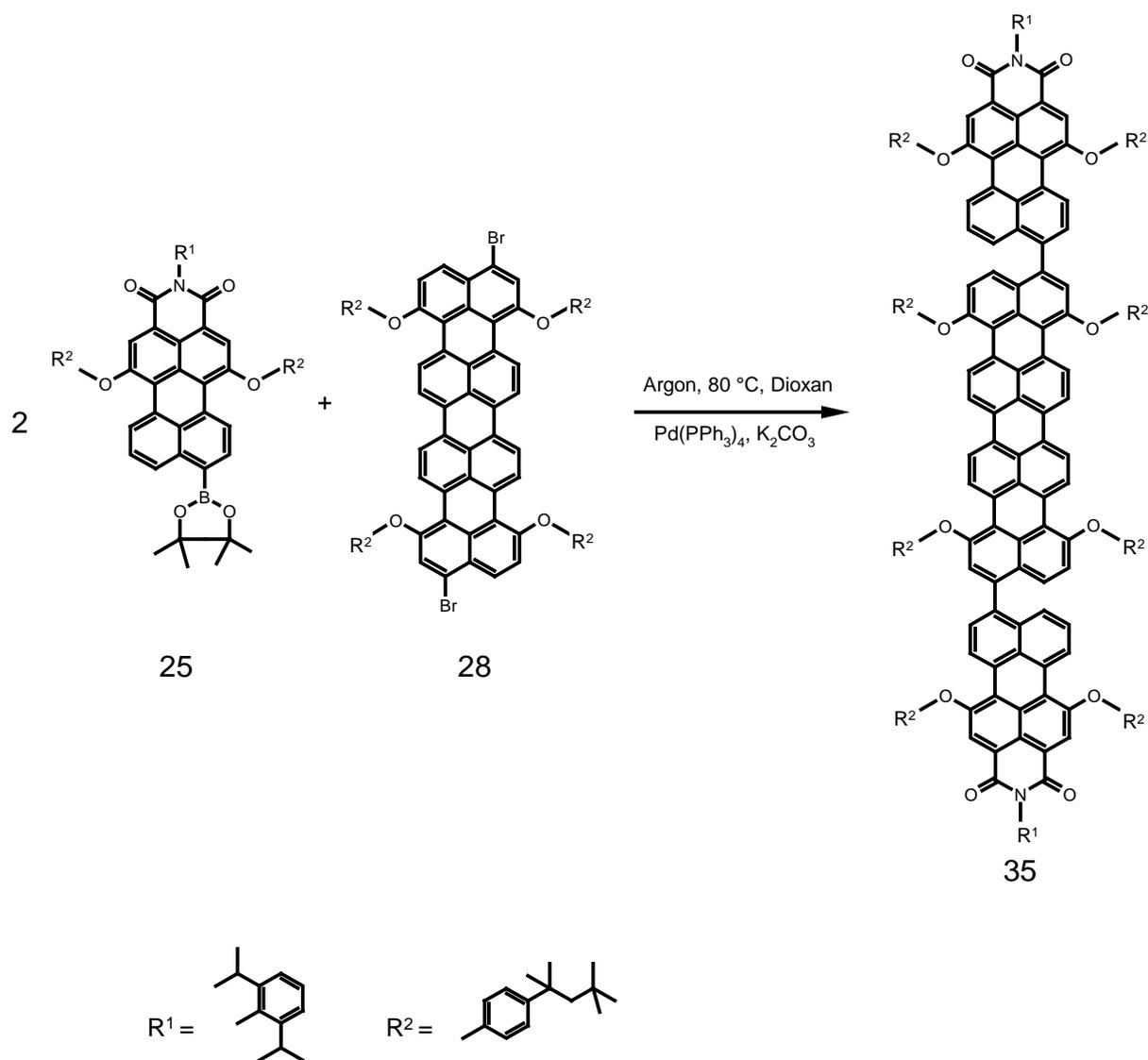


Abb. 3-15 Suzuki-Kupplung von 25 mit 28 zur Octarylenvorstufe 35

Zum Aufbau des Octarylen-Grundkörpers soll ausgehend vom Dibromtetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen 28 durch *Suzuki*-Kupplung mit der Boronsäureverbindung 25 im Molverhältnis 1:2, das Bis(perylenyl)quaterrylen 35 dargestellt werden. Abbildung 3-15 zeigt den Aufbau von 35 aus zwei Peryleneinheiten 25 und einer Quaterryleneinheit 28. Anschließend soll, analog zur Synthese des Pentarylens 23, eine Cyclodehydrierung durchgeführt werden. Ähnlich wie die Cyclodehydrierung des Kupplungsprodukt 27 kann die

Cyclodehydrierung der Vorstufe **35** nur Lewis-Säuren induziert durchgeführt werden. Grund hierfür ist das keine CH-aciden Gruppen am Quaternarylenbaustein vorhanden sind, um die intermediär gebildeten Carbanionen zu stabilisieren (Abb. 3-16).

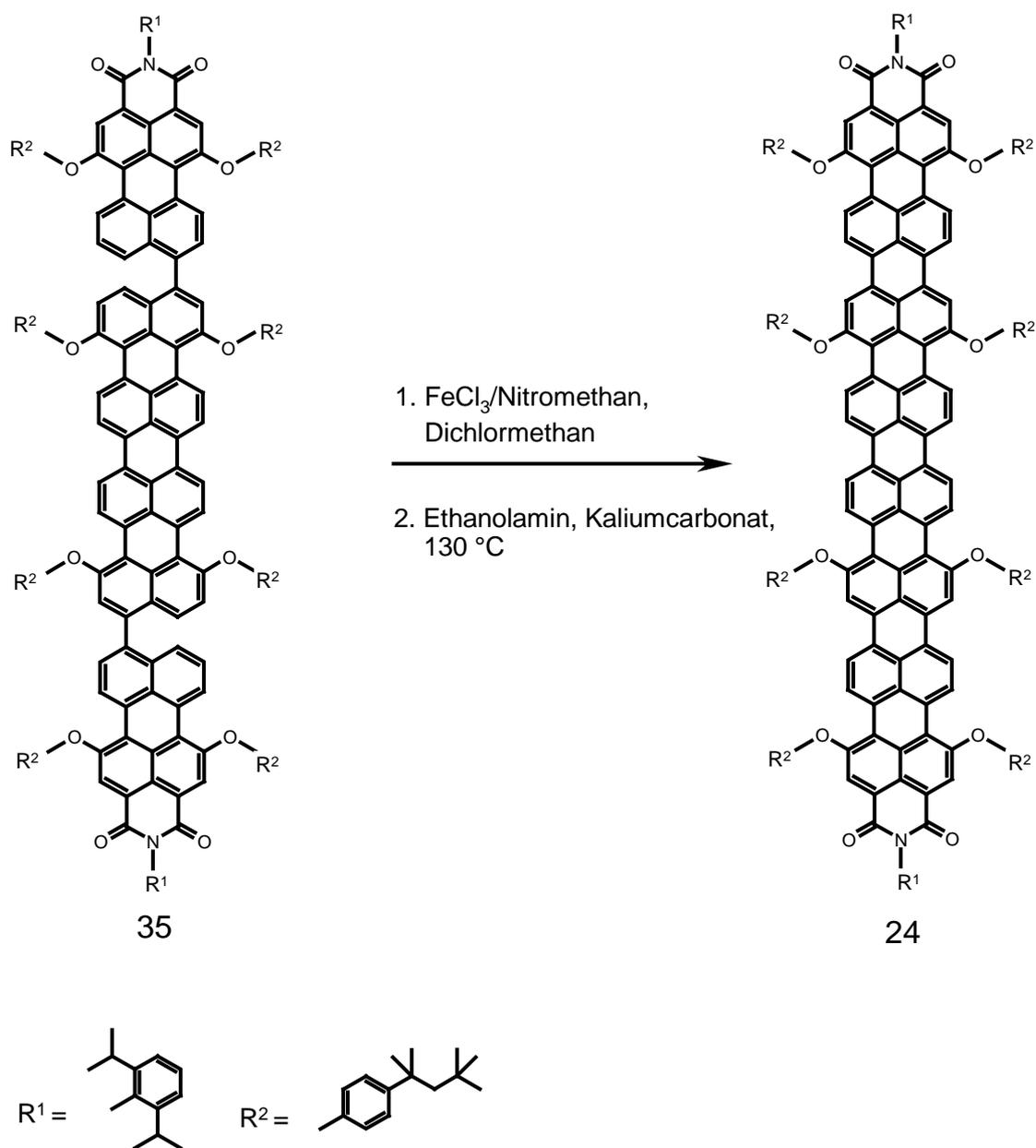


Abb. 3-16 Lewis-Säuren-induzierte Cyclodehydrierung (1) und anschließende baseninduzierte Cyclodehydrierung (2) der Octarylenvorstufe **35** zum Octa(tert.-octylphenoxy)octarylendiimid **24**

Zur Darstellung des Dibromtetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylens **28**, dem Kupplungspartner von **25** in Abbildung 3-15, wird entsprechend Abbildung 1-12, das Quaterrylendiimid **13** unter drastischen Bedingungen in Chloroform mit elementarem Brom umgesetzt. Dazu wird **13** in Chloroform suspendiert und nach Zugabe des Broms für 60 h refluxiert. Die aus der Literatur bekannte Methode muss zu diesem Zweck abgewandelt werden, denn eine Darstellung des 1,6,8,11,16,18-Hexabrom-3,4:13,14-quaterrylentetracarbonsäurediimids **19a** und seines Stellungsisomers, des 1,6,9,11,16,18-Hexabrom-3,4:13,14-quaterrylentetracarbonsäurediimids **19b**, in großen Ausbeuten ist unter den dort beschriebenen Bedingungen nicht möglich ^[9]. Durch den Einsatz eines 80-fachen Überschusses an Brom, anstatt 18 Äquivalenten Brom gelingt die Umsetzung zu den Verbindungen **19a** und **19b**. Das resultierende Produkt wird in Ausbeuten von 84 % erhalten. Das überschüssige Brom wird nach der Reaktion mit Na₂S vernichtet. Zur Reinigung des Produkts bietet sich eine schnelle Kieselgelfiltration an. Durch Umsetzung der gereinigten Hexabromverbindung **19a/b** mit *tert.*-Octylphenol und Kaliumcarbonat in NMP, gelingt die Darstellung der Stellungsisomeren **21a** und **21b** in Ausbeuten von 85 %. Hierbei ist zu beobachten, dass durch einen bereits geringen Basen und Phenolüberschuss (ein Äquivalent) bevorzugt das fünf- und sechsfach phenoxylierte Produkt gebildet wird. Eine Erklärung hierfür kann sein, dass die Substitution in den Positionen 8/9 bzw. 19 von primär gebildetem Produkt **21a/b** durch die -I-Effekte der benachbarten Phenoxygruppen begünstigt wird. Überschüssiges Kaliumcarbonat ermöglicht dann eine mehrfach Phenoxylierung von **21a/b**. Eine weitere Erklärung für die Entstehung der mehrfach phenoxylierten Verbindung kann sein, dass Verbindung **21a/b** aufgrund ihrer besseren Löslichkeit besser verfügbar ist als Verbindung **19a/b** bzw. die ein-, zwei oder dreifach phenoxylierten Verbindungen. Eine selektive vierfach Phenoxylierung des Edukts wird durch ein Verhältnis von vier Äquivalenten Base zu vier Äquivalenten Phenolkomponente zu einem Äquivalent Edukt **19a/b** erreicht. Ausgehend von **21a/b** gelingt durch Verseifung der Imidstruktur, unter basischen Bedingungen in Isopropanol mit KOH, bei 110 °C, die Darstellung des Dianhydrids **36** und des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylenmonoanhydrid-monoimids **37**. Gleichzeitig findet eine Debromierung der Positionen 8/9 und 19 statt. Eine säulenchromatographische Trennung auf dieser Stufe ist aufgrund eines hohen Produktverlustes nicht sinnvoll. Deshalb wurde das Gemisch beider Verbindungen ungereinigt in die nachfolgende Reaktion eingesetzt. Eine Decarboxylierung mit Cu₂O in Chinolin bei 200 °C führt zu Verbindung **38** und Verbindung **39**. Aus bis jetzt noch nicht erklärbaren Gründen sind die Ausbeuten dieses Reaktionsschrittes sehr niedrig. Die höchste Ausbeute für **38** beläuft sich auf 5 %, die für **39**

auf 15 %. Als Nebenprodukte wurde zu einem großen Teil nicht reagiertes Dianhydrid **36** sowie Monoanhydridmonoimid **37** isoliert. Desweiteren entstand ein nicht näher identifizierbares Substanzgemisch welches wahrscheinlich aus Cu-Salzen, Imiden und Amiden besteht. Der Versuch, die Ausbeuten für **38** und **39** durch Variation der Reaktionsbedingungen zu steigern führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

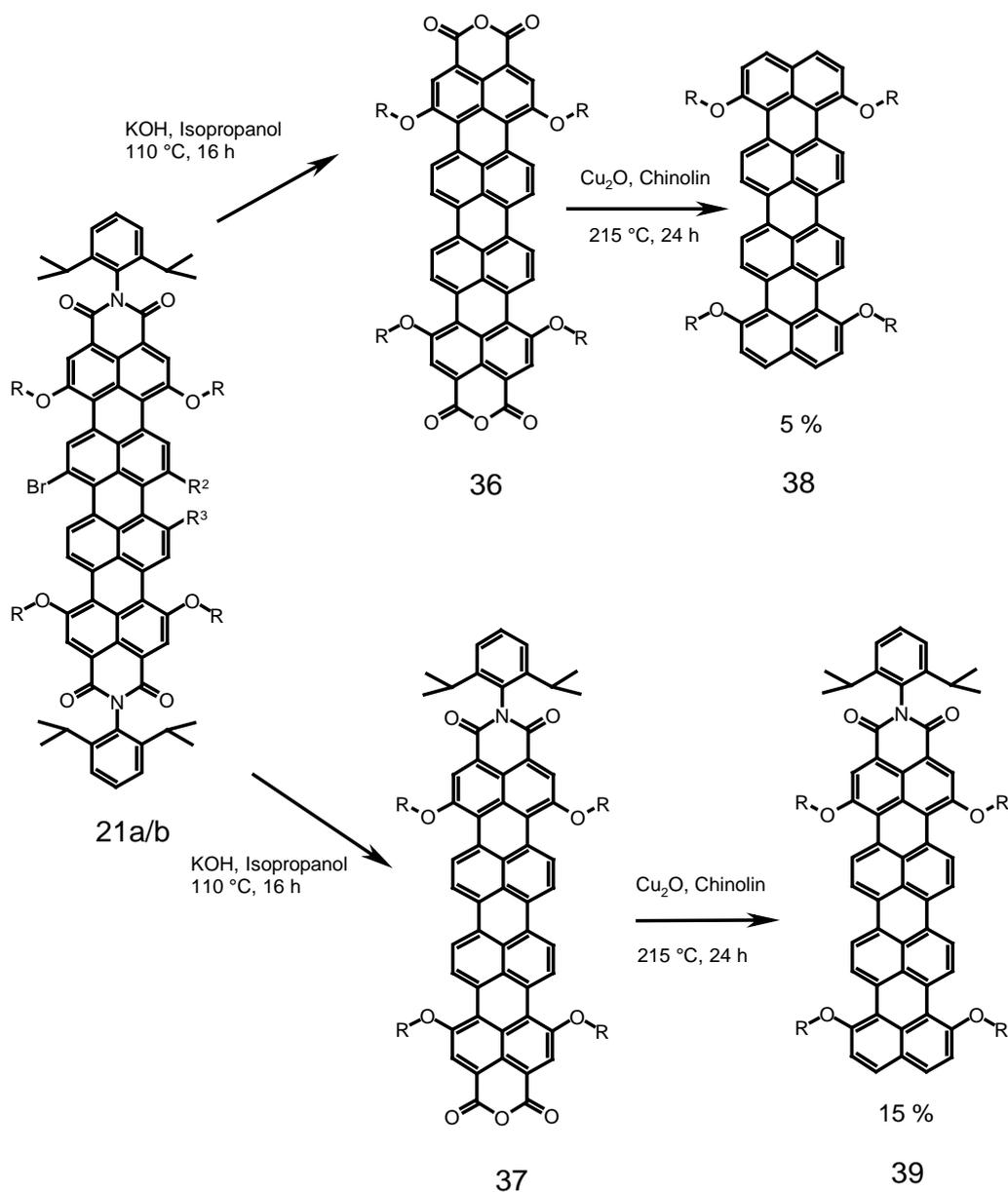


Abb. 3-17 Darstellung von Verbindung **38** und Verbindung **39**

So erbrachte weder die Erhöhung der Temperatur auf 215 °C, noch die Erhöhung der eingesetzten Menge

Cu₂O, oder die Verlängerung der Reaktionszeit von 24 h auf 48 h höhere Ausbeuten für **38** und **39**.

In der Literatur sind mehrere Methoden zur Decarboxylierung beschrieben [5, 9, 24, 25, 26]. So wurde von *Quante* eine Mischung aus Cu₂O und Cu in Chinolin verwendet [5, 6]. Diese Methode erbrachte in diesem Fall keine signifikante Erhöhung der Ausbeute.

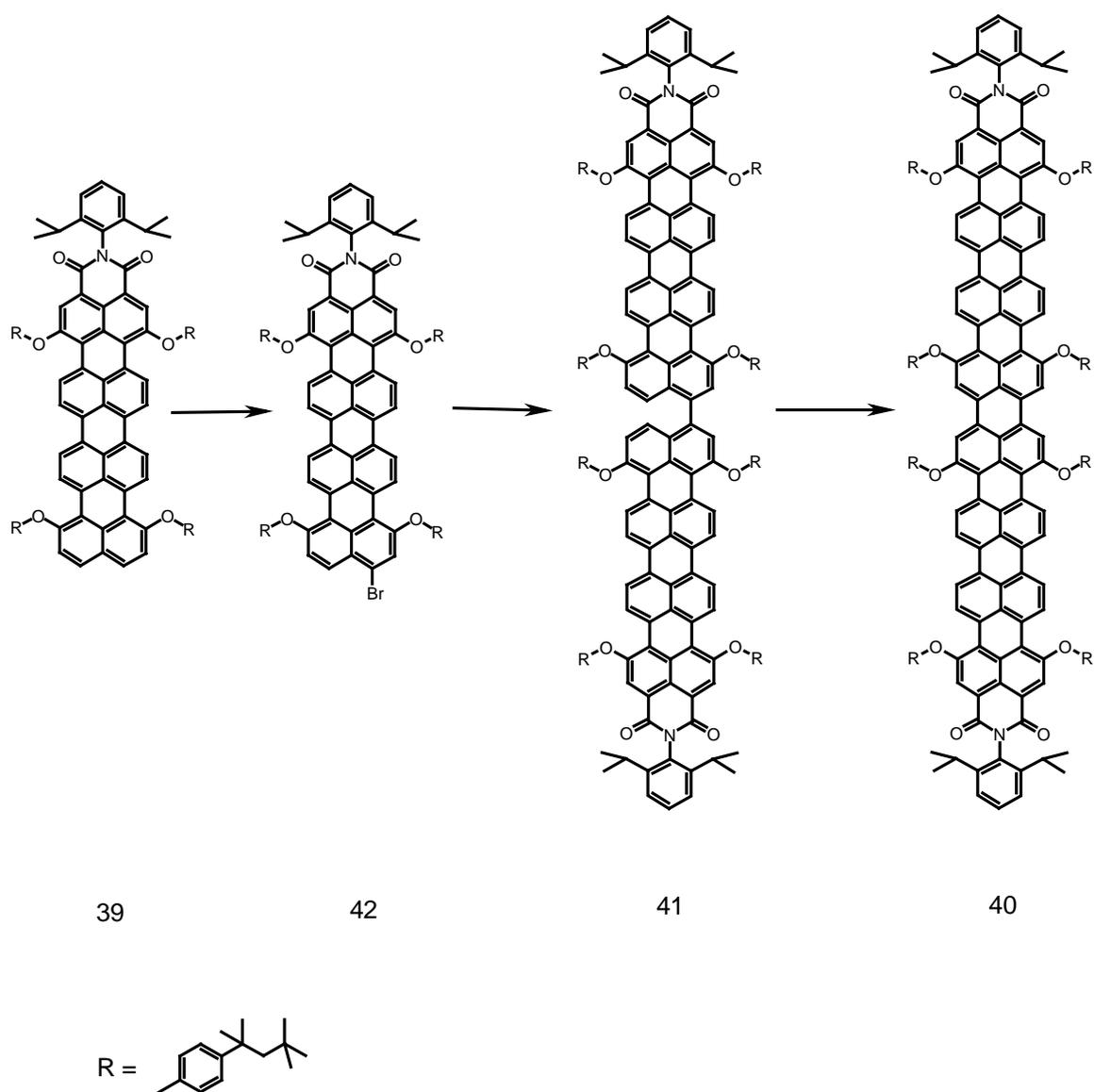


Abb. 3-18 Alternative Synthesestrategie zum Octarylen **40**

Der Versuch einer Decarboxylierung bei 215 °C mit einer Mischung aus elementarem Kupfer, Cu₂O in Chinolin, mit N,N-Dibutylethanolamin erbrachte ebensowenig eine Erhöhung der Ausbeuten, wie der Versuch einer Decarboxylierung mit Zinkacetat und N,N-Dibutylethanolamin als Hilfsbase [9].

Die erhaltenen Mengen an Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen **38** reichen nicht aus, um eine Bromierung zu **28** und eine *Suzuki*-Kupplung zur Octarylenvorstufe **35** durchzuführen. Aus zeitlichen Gründen war es nicht möglich, die Decarboxylierungsbedingungen dahingehend zu modifizieren, dass **38** in höheren Ausbeuten erhalten wurde. Aufgrund der Tatsache, dass das Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen-carbonsäureimid **39** in höheren Ausbeuten als **38** aus der Decarboxylierung erhalten wird, folgt die Überlegung, **39** als Ausgangsverbindung einer alternativen Route zum Octarylen zu verwenden. Abbildung 3-18 zeigt die Alternativroute zum Octa(*tert.*-octylphenoxy)octarylendiimid **40**. Hierbei soll durch Monobromierung und anschließende metallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplung die Bisquaterrylenyl-Verbindung **41** erhalten werden. Diese könnte in der darauf folgenden oxidativen Cyclodehydrierung zum Octarylen **40** umgesetzt werden. Leider war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich, die Synthese des Octarylens **40** zu durchzuführen.

3.3.2 Charakterisierung der Quaterrylenderivate

Die Strukturtreue von **19a/b** konnte durch Massenspektrometrie, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, UV-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bewiesen werden. Die Werte sind deckungsgleich mit den Literaturangaben ^[9]. Verbindung **21a/b** lässt sich mittels ^1H -NMR-, IR-Spektroskopie und FD-Massenspektroskopie charakterisieren.

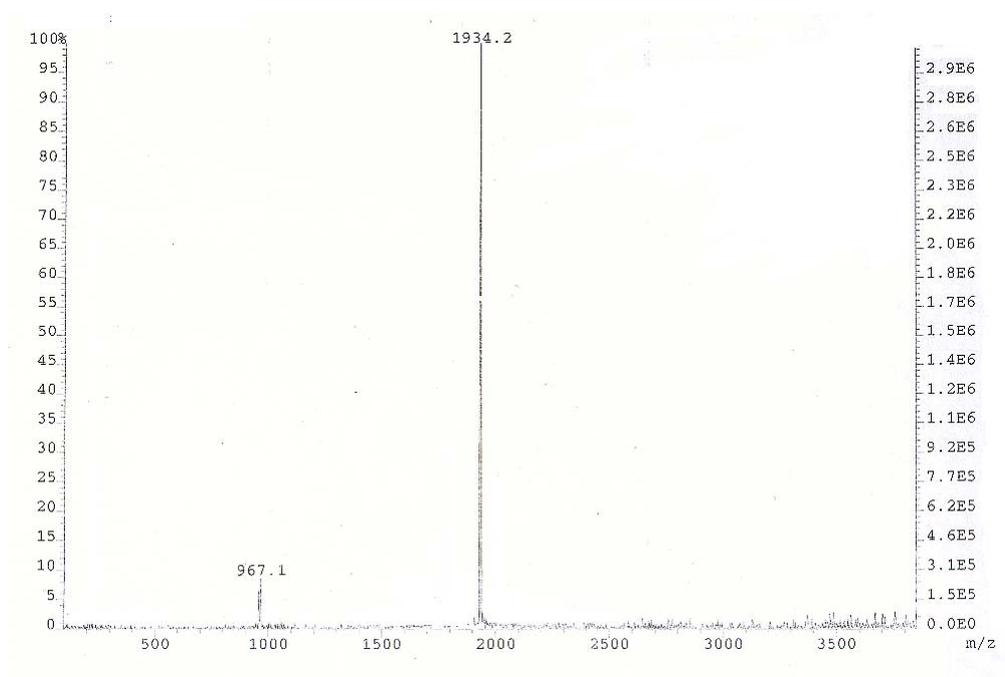


Abb. 3-19 FD-Massenspektrum von **21a/b**

Wie in Abbildung 3-19 zu sehen ist, zeigt das FD-Massenspektrum den einfach und zweifach geladenen Molekülionenpeak (m/z (rel. Int.) = 1934.2 [M^+], 967.1 [M^{2+}]). Die intakte

Imidfunktion kann im IR-Spektrum an den charakteristischen Absorptionsbanden bei 1707 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} erkannt werden.

Desweiteren kann mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Reinheit und Strukturtreue von **21** bewiesen werden (Abb. 3-20). Im Aliphatenbereich sind neben den Signalen der Diisopropylphenyl-Substituenten (H-d, $\delta = 1.3 \text{ ppm}$; H-e, $\delta = 2.55 \text{ ppm}$) die Signale für die *tert.*-Octylketten zu finden (H-a, $\delta = 0.6 \text{ ppm}$; H-b, $\delta = 1.6 \text{ ppm}$; H-c, $\delta = 1.0 \text{ ppm}$) zu erkennen. Im Aromatenbereich können die Signale für die Wasserstoffkerne der Substituenten in der Imidstruktur (H-1, $\delta = 7.3 \text{ ppm}$; H-2, $\delta = 7.2 \text{ ppm}$), sowie die Protonen der *meta*- und *ortho*-Positionen der Phenoxy-Gruppen (H-4, $\delta = 7.0 \text{ ppm}$; H-3, $\delta = 7.4 \text{ ppm}$) zugeordnet werden.

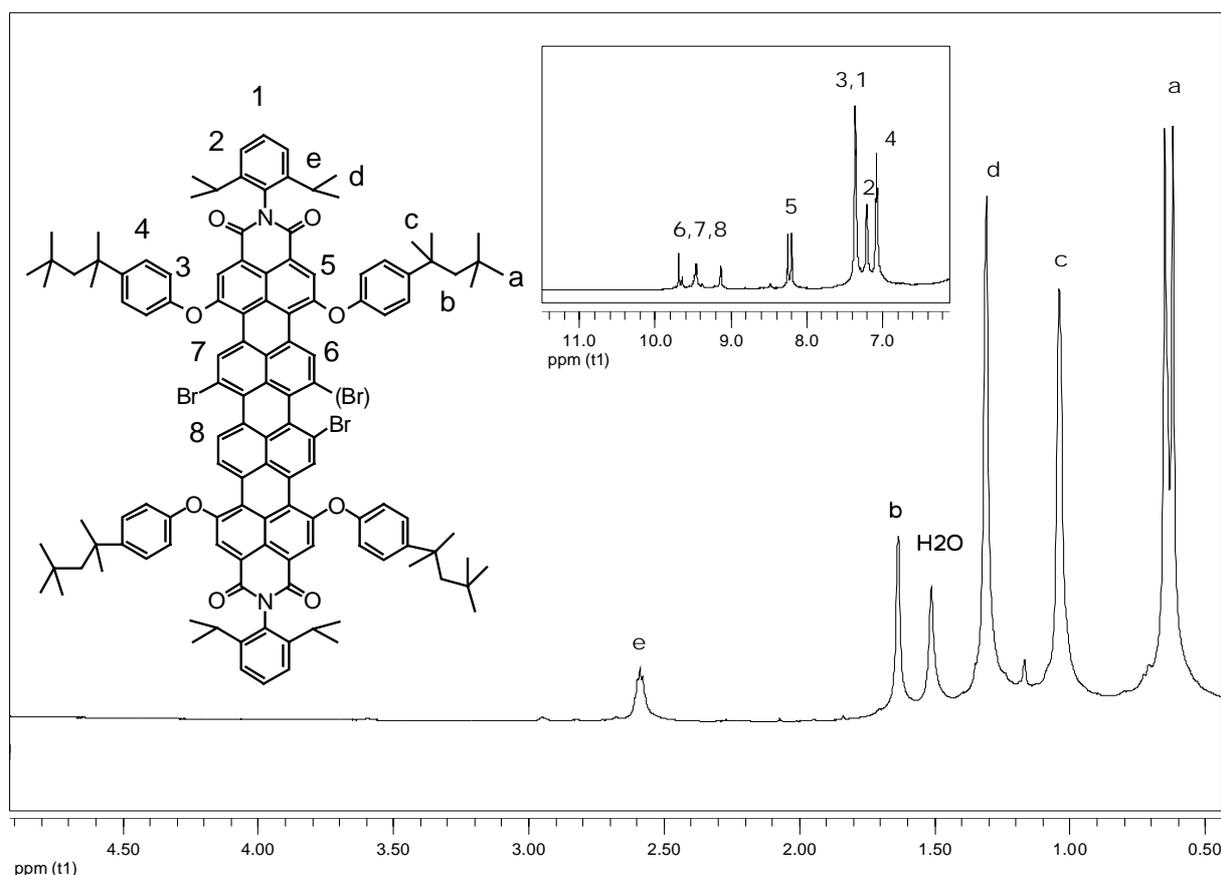


Abb. 3-20 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21a/b** in deut. Tetrachlorethan- d_2 bei 333 K

Die Identifizierung der Signale H-6, H-7 und H-8 ist aufgrund der Stellungsisomerie von **21a/b** erschwert. So spalten die Signale dieser Protonen wegen ihrer, in **21a** bzw. **21b** unterschiedlichen, chemischen Umgebung in teilweise überlagernde Multipletts auf. Die Integration dieser Signale ergibt den erwarteten Wert von 6 Flächeneinheiten. Betrachtet man nun die chemische Umgebung der Protonen, so wird schnell klar, dass die Proton H-6 und H-7 aufgrund der Nachbarschaft zu den Brom-Substituenten, sowie den Ethergruppe die stärkste

Entschirmung erfahren. Das bedeutet in diesem Fall, dass H-6 und H-7 bei 9.8 ppm sowie bei 9.7 ppm erscheinen und H-8 bei 9.2 ppm.

Die Charakterisierung des Quaterrylendianhydrids **36** gelingt nur teilweise. So ist es zum ersten sehr schwierig die Verbindung chromatographisch von den Nebenprodukten zu trennen und zum Zweiten tritt in Lösung Aggregation auf, was die Aufnahme von Kernresonanzspektren erheblich erschwert. Aufgrund der hohen Affinität der Anhydridgruppen zu den OH-Gruppen des Kieselgels gelingt es nicht das Anhydrid **36** von der Chromatographiesäule zu eluieren, erst durch Extraktion des Säulenmaterials mit THF kann **36** isoliert werden. Die Strukturtreue und Zusammensetzung kann durch das IR-Spektrum, welches die Banden der intakten Anhydridstruktur (1701 cm^{-1} und 1664.5 cm^{-1}) zeigt, sowie das FD-Massenspektrum ($m/z = 1457.9\text{ [M}^+]$) bewiesen werden. Verbindung **37** kann nicht isoliert werden. Sie eluiert zusammen mit einem Gemisch aus Nebenprodukten, das nicht näher bestimmt werden konnte. Da Verbindung **39** in Lösung zur Aggregation neigt, ist es sehr kompliziert ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erhalten, in dem eine zweifelsfreie Zuordnung der aromatischen Signale erfolgen kann.

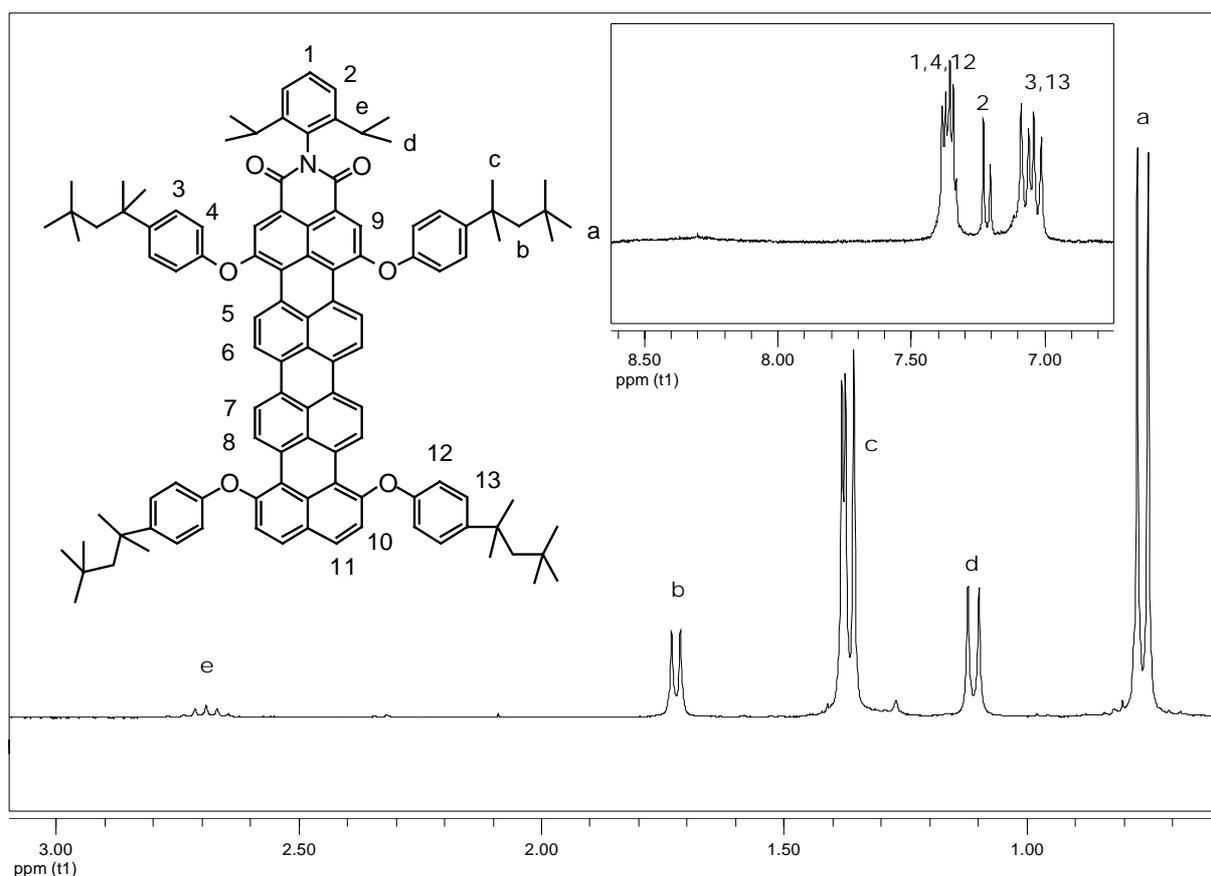


Abb. 3-21 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **39** in Tetrachloethan- d_2 bei 393 K

Versuche ein solches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem THF oder Tetrachlorethan bei erhöhter Temperatur (Abb. 3-21) zu erhalten, liefern keine zufrieden stellenden Ergebnisse,

da sich durch Integration der Signale dieser ^1H -NMR-Spektren feststellen lässt, dass nicht alle Signale dort erscheinen. Erst durch die Verwendung von deuteriertem 1,3,5-Trichlorbenzol bei 436 K resultierte ein Spektrum, in dem ein Teil der aromatischen Protonen der Struktur **39** zugeordnet werden konnte. In Abbildung 3-22 ist zu sehen, das die Perimeterprotonen als Singulet bei 8.5 ppm (H-9) erscheinen und die Protonen der freien *bay*-Positionen als Dupletts (H-5, $\delta = 9.59$ ppm; H-6, H-7, dd, $\delta = 8.31$ ppm, H-8, $\delta = 9.31$ ppm).

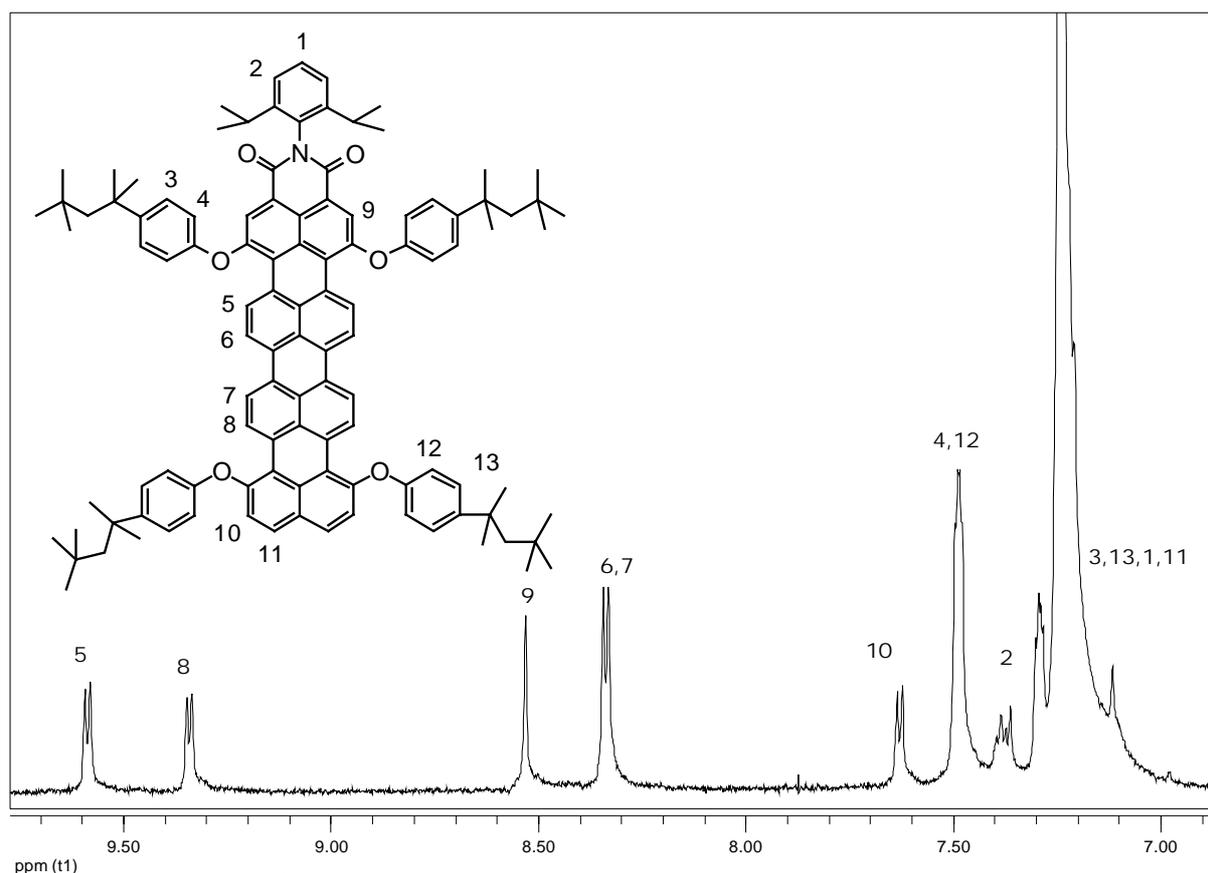


Abb. 3-22 ^1H -NMR-Spektrum von **39** in 1,3,5-Trichlorbenzol- d_3 bei 463 K

Die Zuordnung der Protonen in der freien *peri*-Position gelingt hingegen nicht eindeutig. Erst durch ein ^1H - ^1H -C cosy-Experiment kann gezeigt werden, dass Proton H-10 in das Lösungsmittelsignal hineinkoppelt, unter dem das Signal von Proton H-11 liegt. Das ^1H - ^1H -C cosy-Experiment zeigt außerdem, dass die Protonen H-2, H-3 und H-12 in das Lösungsmittelsignal hineinkoppeln, daraus kann geschlossen werden, dass dort auch die Signale für die Protonen H-1, H-3 und H-13 liegen.

Verbindung **38** entzog sich einer vollständigen Charakterisierung, da zum Einen nicht ausreichende Mengen **38** zur Verfügung standen und zum Anderen ebenfalls Aggregation auftrat, was die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums erschwerte. Verschiedene Versuche ein brauchbares ^1H -NMR-Spektrum bei erhöhter Temperatur in deuteriertem Tetrachlorethan,

THF oder 1,3,5-Trichlorbenzol zu erhalten schlugen bis Abschluss dieser Arbeit fehl. Jedoch kann die korrekte Zusammensetzung und Reinheit mittels FD-Massenspektrum bewiesen werden. Im IR-Spektrum können ebenso wenig freie Säuregruppen, Carbonsäureanhydridstrukturen oder die Carbonylfunktionen der Imidstruktur detektiert werden.

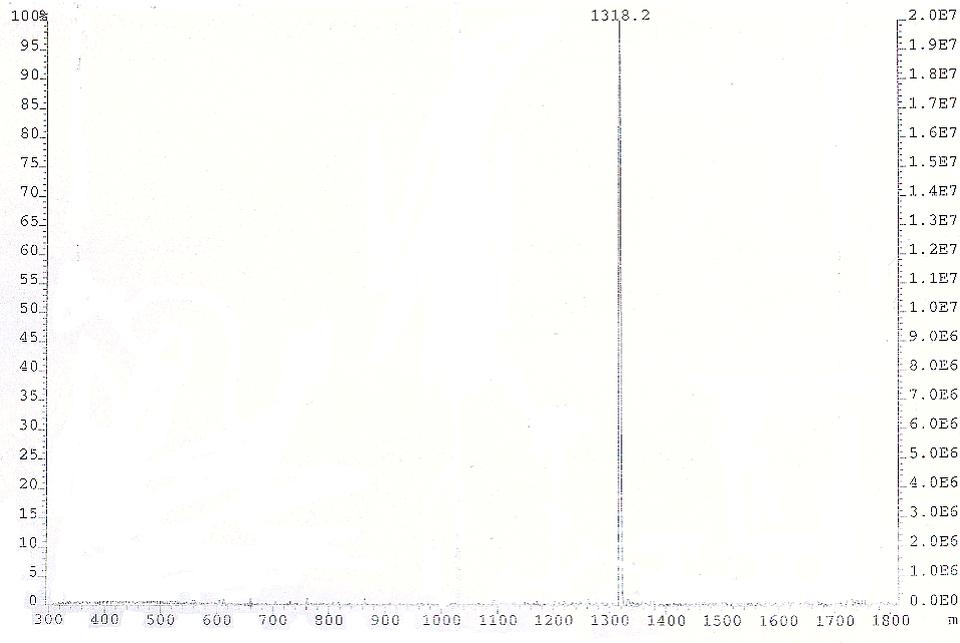


Abb. 3-23 *FD-Massenspektrum von 1,6,11,16-Tetra(t.-octylphenoxy)quaterrylene (38)*

3.3 Optische Spektroskopie

Hintergrund der Synthese des Pentarylens **23** und des Octarylens **24** ist die Anwendung der Verbindungen als NIR-Absorber. Aus diesem Grund sollen hier die Absorptionseigenschaften der dargestellten Verbindungen in einem separaten Kapitel aufgezeigt werden. Außerdem soll hier auch näher auf das Entstehen des Farbeindrucks, unter Verwendung gängiger, literaturbekannter Modelle, eingegangen werden ^[27, 28].

Die Vorstufe **27** zeigt eine, der Eigenfarbe des Diphenoxypyrylenmonimids **30** ähnlichen, rote Eigenfarbe. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die Vorstufe aus zwei Peryleneinheiten, und einer, Naphthalineinheit aufgebaut ist. Da das Absorptionsmaximum der Naphthalineinheit im nicht sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt, ist sie nicht an der Farbgebung beteiligt. Das durch Cyclodehydrierung der Pentarylenvorstufe **27** entstandene Pentarylendiimid **23** besitzt im Vergleich zur Vorstufe ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 880 nm. In Abbildung 3-24 ist neben dieser Verschiebung auch zu erkennen, dass der molare Extinktionskoeffizient der am stärksten ausgeprägten Absorptionsbanden von $99.320 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Vorstufe **27**) auf $235.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ansteigt.

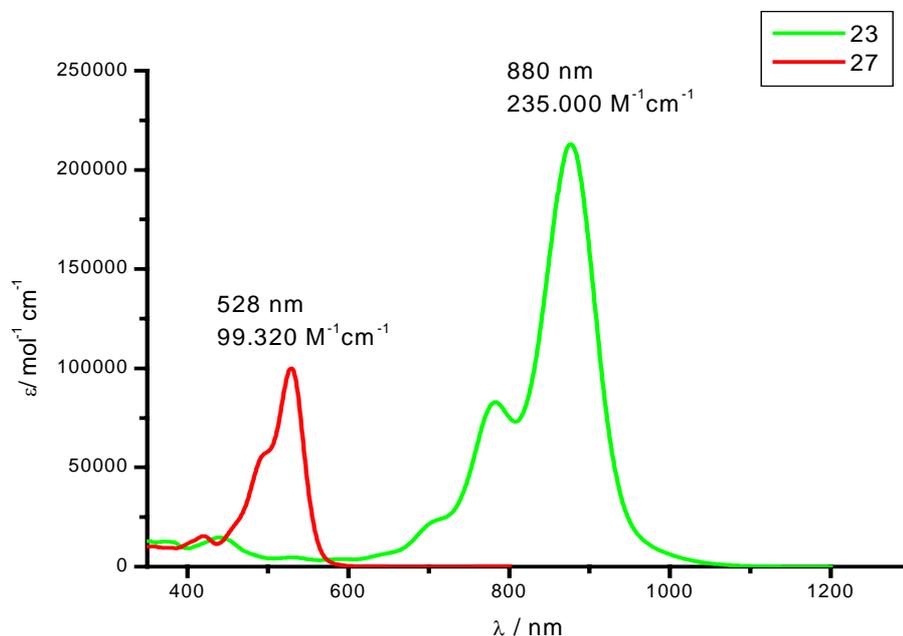


Abb. 3-24 UV/VIS-Spektren von Pentarylendiimid **23** und der Pentarylenvorstufe **27** in Chloroform

Das Pentarylendiimid **23** zeigt, obwohl seine stärkste Absorptionsbande im nicht sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt, eine schwache grüne Eigenfarbe. Neben

dem oben genannten Absorptionsmaximum bei 880 nm zeigt Verbindung **23** schwächere Absorptionsbanden bei $\lambda = 790$ nm bzw. 400 nm. Sie absorbiert also neben NIR-Strahlung auch gelbes und blaues Licht. Die grüne Eigenfarbe ist eine Mischung des reflektierten Lichtanteils. Das Pentarylen **23** zeigt eine deutlich geringere Farbintensität, als das Quaterrylen **21**. Diese Beobachtung lässt sich bei genauerer Betrachtung der Absorptionsspektren von **21** und **23** erklären. So zeigt das Quaterrylen **21** im Vergleich zu Pentarylen **23** eine stärkere Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Verbindung **23** kann im Gegensatz zur Vorstufe **27** als NIR-Absorber bezeichnet werden. Ihr Absorptionsmaximum ist im Vergleich zum Absorptionsmaximum des Quaterrylendiimids **21**, um 100 nm bathochrom verschoben. Zusätzlich ist eine Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizient um $77.100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ von $157.900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf $235.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ zu verzeichnen. Abbildung 3-25 zeigt die UV/VIS-Spektren von **21** und **23** im Vergleich.

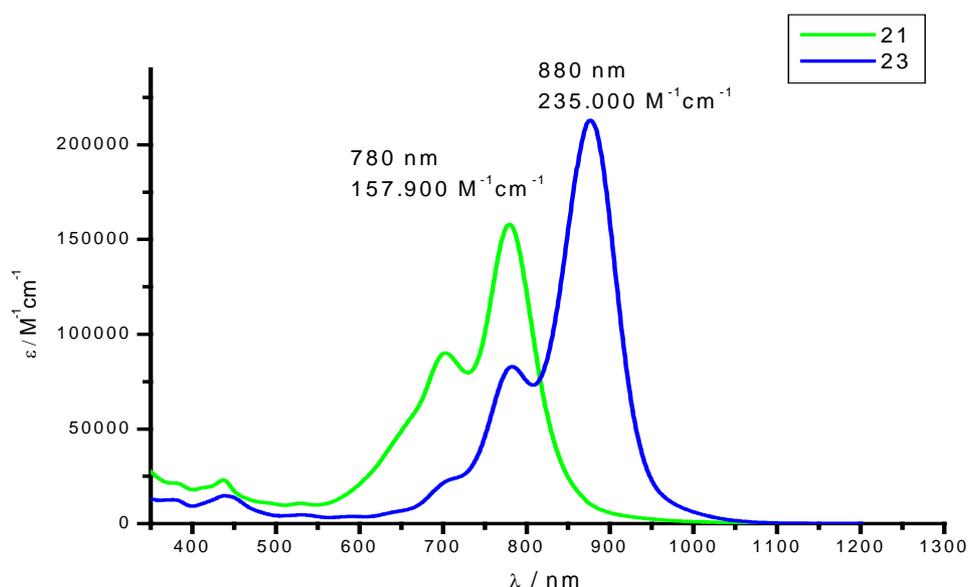


Abb. 3-25 UV/VIS-Spektren von *Tetra(tert.-octylphenoxy)pentarylen-carbonsäurediimid 23* und *Tetra(tert.-octylphenoxy)quaterrylen-carbonsäurediimid 21*

Die in dieser Arbeit dargestellten und spektroskopisch untersuchten Quaterrylenimide, das Hexabromquaterrylendiimid **19**, das Dibrom-tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylendiimid **21**, das Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylendianhydrid **36**, sowie das Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen-monoimid **39** zeigen alle eine grüne Eigenfarbe. Sie weisen Absorptionsmaxima im Bereich zwischen $\lambda = 600$ nm bis 780 nm, sowie eine weitere Absorption im Bereich von $\lambda = 450$ nm auf. Das heißt sie absorbieren sowohl rotes und gelbes

Licht, als auch blauviolette Licht, die Verbindung erscheint deshalb in einer Mischfarbe der hierzu komplementären Farben Blau und Gelb-Orange.

Die Absorptionsmaxima des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen **38** liegen bei $\lambda = 561$ nm, 600 nm, bzw. 660 nm, außerdem zeigt es eine Absorption im Bereich von $\lambda = 400$ nm. Die Eigenfarbe von Verbindung **38** ist ein Blau bis Grünblau. Diese Farbe ist ebenfalls eine Mischfarbe, jedoch ist in diesem Fall der Anteil an absorbiertem, gelbem bzw. orange-rotem Licht größer. Folglich besteht die Mischfarbe aus einem höheren Anteil der dazu komplementären Farbe Blau. In Abbildung 3-26 sind exemplarisch die Absorptionsspektren des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen **38** und des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylenmonoimids **39** gezeigt.

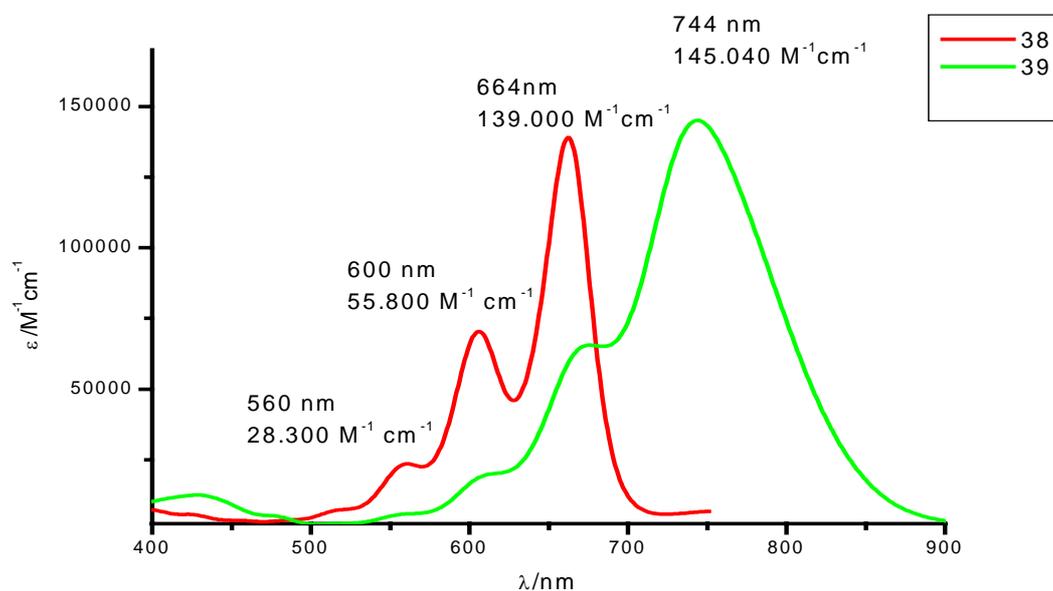


Abb. 3-26 UV/VIS-Spektren von Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen **38** und Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylenmonoimid **39** in Chloroform

3.4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von NIR-absorbierenden Rylencarbonsäurediimiden, deren chromophores System aus fünf bzw. acht Naphthalineinheiten besteht, die als Additive in Kunststoffen Anwendung finden können. Es gelang ausgehend von Di(*tert.*-octylphenoxy)perylencarbonsäuremonoimidpinacolondiboran **25**, durch *Suzuki*-Kupplung mit 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) und anschließender oxidativen Cyclodehydrierung die erstmalige Darstellung des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)pentarylencarbonsäurediimids **23** (Abb. 3-1) Dieser neue Rylencarboximidfarbstoff zeigt ein Absorptionsmaximum im NIR-Bereich bei 880 nm, sowie einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten von $\lambda = 235.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Abb. 3-24). Sein Absorptionsmaximum ist im Vergleich, zum bis jetzt einzig industriell eingesetzten NIR-Absorber auf Rylencarboximidbasis, dem Quaterylendicarbonsäurediimid **13**, um 100 nm bathochrom verschoben. Dabei zeigt er eine geringere grüne Eigenfarbe, was ihn für einige NIR-Applikationen im Designbereich oder als NIR-Filter für das solare Wärmemanagement attraktiv macht. Sein sehr hoher Extinktionskoeffizient macht es möglich ihn auch in geringen Konzentrationen anwenden zu können. Gerade für die Anwendung als Additiv in Kunststoffen ist dies von Vorteil, denn die Beimischung von Additiven in hohen Konzentrationen kann sich nachteilig auf die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe auswirken.

Desweiteren gelang die Darstellung des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterylens **38** und des Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterylencarbonsäuremonoimids **39**, durch Verseifung und Decarboxylierung von Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterylencarbonsäurediimid **21** (Abb. 3-17). Durch die erstmalige Synthese dieser beiden Verbindungen eröffnen sich zwei neue alternative Synthesestrategien zu einem, bis dahin noch nicht dargestellten, Octarylen-Chromophor. Das Octarylen kann nun in nur zwei Synthesestufen erhalten werden, jedoch war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich die Synthese zum Octarylen durchzuführen. Dieser außergewöhnliche Chromophor besteht aus acht Naphthalineinheiten. Man erwartet von dieser Verbindung einen außerordentlich hohen Extinktionskoeffizienten und ein Absorptionsmaximum im NIR jenseits von $\lambda = 1000 \text{ nm}$. Besonders interessant ist das Octarylen für Anwendungen als Laseradditiv, da sein erwartetes Absorptionsmaximum im Bereich des Emissionsmaximums des technisch bedeutungsvollen Nd-Yag-Lasers bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ liegen soll.

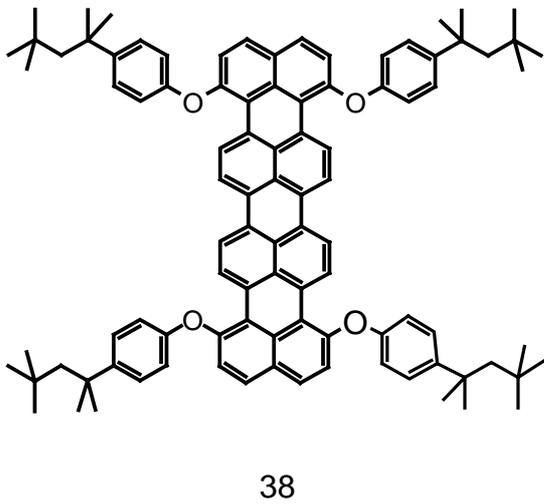
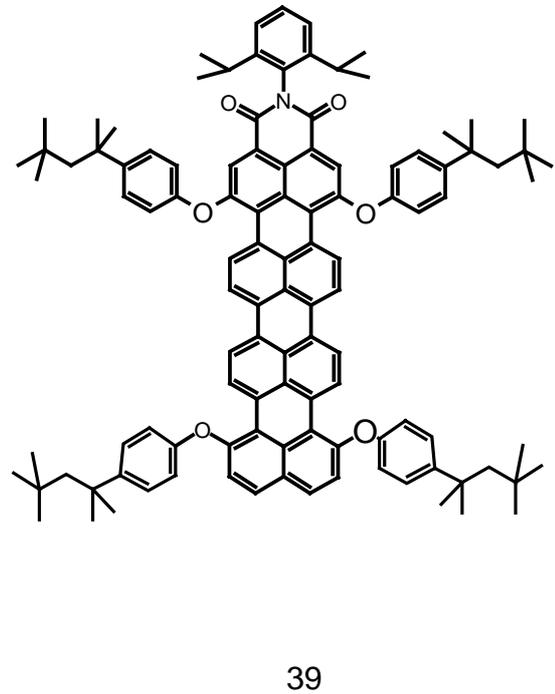
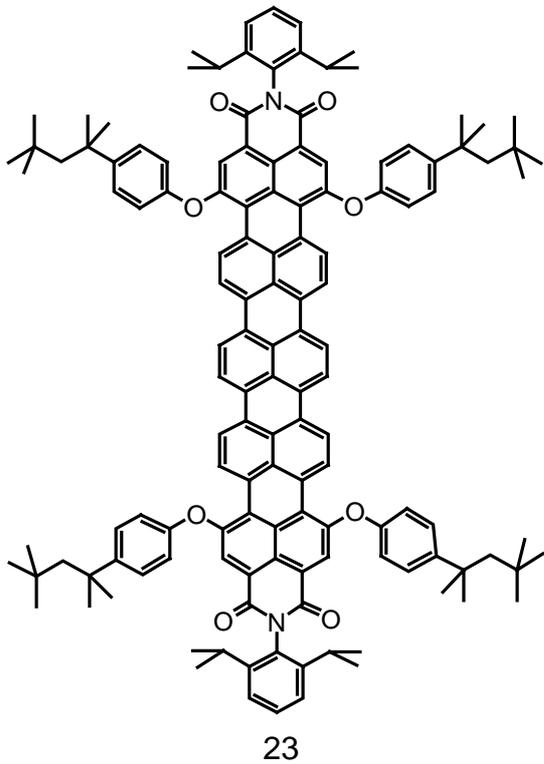


Abb.3-27 Das Pentarylen **23**, der neuste NIR-Absorber aus der Rylencarboxdiimidfamilie, und die beiden Ausgangsverbindungen zur Synthese des Octarylen-Chromophors, das vierfach phenoxylierte Quaterrylendicarbonsäuremonoimid **39**, sowie das vierfach phenoxylierte Quaterrylen **38**

4 Experimententeil

4.1 Verwendete Geräte

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden mit der Apparatur „Büchi Melting Point B545“ in offener Glaskapillare gemessen und nicht korrigiert.

Kernresonanzspektroskopie:

¹H-NMR- und ¹³C-NMR- Spektren wurden auf den Geräten „Bruker Avance 700“, „Bruker DRX 500“, „Bruker AMX 300“ und „Bruker Avance 250“ aufgenommen. Als Standard diente das Signal des deuterierten Lösungsmittels.

Infrarotspektrometrie:

Zur Aufnahme diente ein Nicolet „FT-IR-Spektrometer 320“. Die Messungen wurden in einem KBr-Pressling vorgenommen.

UV/VIS-Spektroskopie:

Verwendet wurden die Perkin Elmer Spektrometer „Lambda 9“ und „Lambda 15“. Die Messung erfolgten in Quarzküvetten (suprasil) der Firma Hellma mit 1cm Schichtdicke.

Massenspektrometrie:

Für Feld-Desorbition-Massenspektrometrie (FD-MS) diente ein „ZAB 2-SE-FPD“ von VG Instruments. MALDI-TOF-Spektren wurden mit dem „Reflex 2“ Spektrometer der Firma Bruker gemessen.

4.2 Materialien

Chemikalien und Lösungsmittel:

Lösungsmittel wurden in den Reinheitsstufen „zur Analyse“ bzw. „zur Chromatographie“ und „technischer Reinheit“ eingesetzt und soweit notwendig mit Molekularsieb der Firma Merck getrocknet. Deuterierte Lösungsmittel stammten von Aldrich, Deutero und Cambridge Stable Isotopes. Die übrigen Chemikalien wurden von den Firmen Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel de Haen, Sigma, SDS und Strem bezogen und wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid und N,N'-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-3,4:13,14-quaterrylentetracarbonsäurediimid wurden freundlicherweise vom Farbenlabor der BASF-AG zu Verfügung gestellt.

Chromatographie:

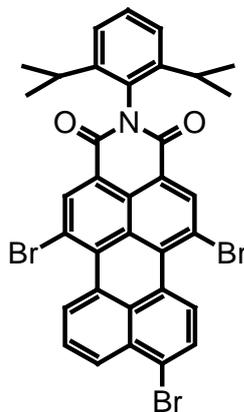
Zur Chromatographie kam ausschließlich Kieselgel der Firma Merck mit der Korngröße 0.063-0.200 mm zur Verwendung. Als Eluenten dienten Lösungsmittel der Reinheitsstufe „zur Analyse“ bzw. „zur Chromatographie“. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie dienten kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator F254 der Firma Merck bzw. Machery-Nagel. Die Detektion erfolgte anhand der Eigenfarbe bzw. durch Fluoreszenzlöschung bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 254 nm sowie Eigenfluoreszenz bei 360 nm.

Schutzgas:

Als Schutzgas diente ausschließlich Argon der Firma Linde, das mittels Hydrosorb- und Oxsorbfiltern der Firma Messer-Griesheim von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit wurde.

4.3 Versuchsbeschreibungen

4.3.1 Darstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9-tribromperylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid (31)



12.9 g (25 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylen-3,4-dicarbonsäureimid **14** werden in 1.5 L Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 75 mL Brom wird das Gemisch unter starkem Rühren refluxiert und 6 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Man lässt abkühlen und gibt das Gemisch unter fortwährendem Rühren auf eine Lösung aus 2 L Wasser, 15 g KOH und 15 g Natriumsulfid. Es wird solange portionsweise KOH und Natriumsulfid zugegeben, bis das überschüssige Brom vollständig entfernt ist, was an einem

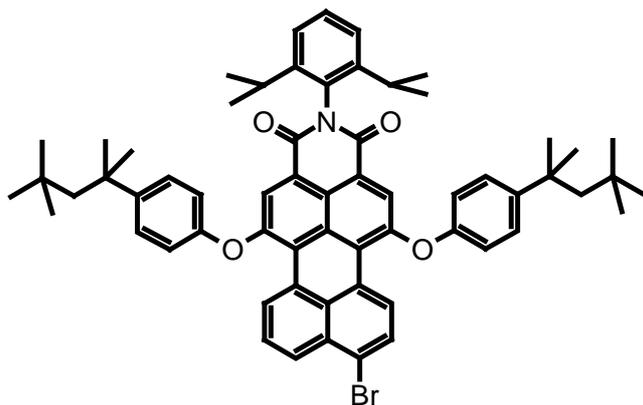
Farbumschlag von rot-braun nach orange erkennbar ist. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der verbleibende rot-orange Feststoff kann ohne weitere Reinigung für den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden.

Ausbeute: 25.6 g (90 %) orange - roter Feststoff

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein ^[5].

4.3.2 Darstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-di(*tert.*-octylphenoxy)-9-bromperylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid (**30**)

12.8 g (0.018 mol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9-tribromperylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid (**31**), 3.8 g (0.018 mol) *tert.*-Octylphenol und 2.5 g (0.018 mol) Kaliumcarbonat werden mit 500 mL NMP auf 110 °C erhitzt. Nach 2 h und 4 h Reaktionszeit werden jeweils weitere 3.8 g (0.018 mol) *tert.*-Octylphenol und 2.5 g (0.018 mol) Kaliumcarbonat hinzugefügt. Die Reaktion wird nach 6 h Reaktionszeit beendet. Man gibt die

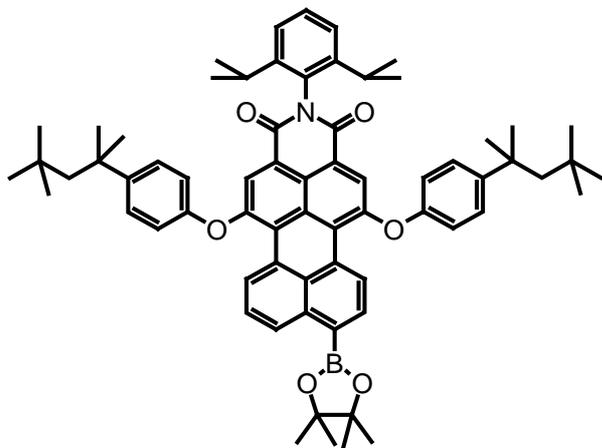


Reaktionsmischung unter Rühren auf 2 L HCl/H₂O (5:1). Der sich bildende Niederschlag wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Toluol als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 5.4 g (36 %) roter Feststoff

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein ^[9].

4.3.3 Darstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-di(*tert.*-octylphenoxy)perylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid-9-pinacoldiboran (**25**)



In einem 250 ml Schlenkcolben werden 7 g (7.22 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-di(*tert.*-octylphenoxy)-9-bromperylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid **30**, 2.1 g (7.95 mmol)

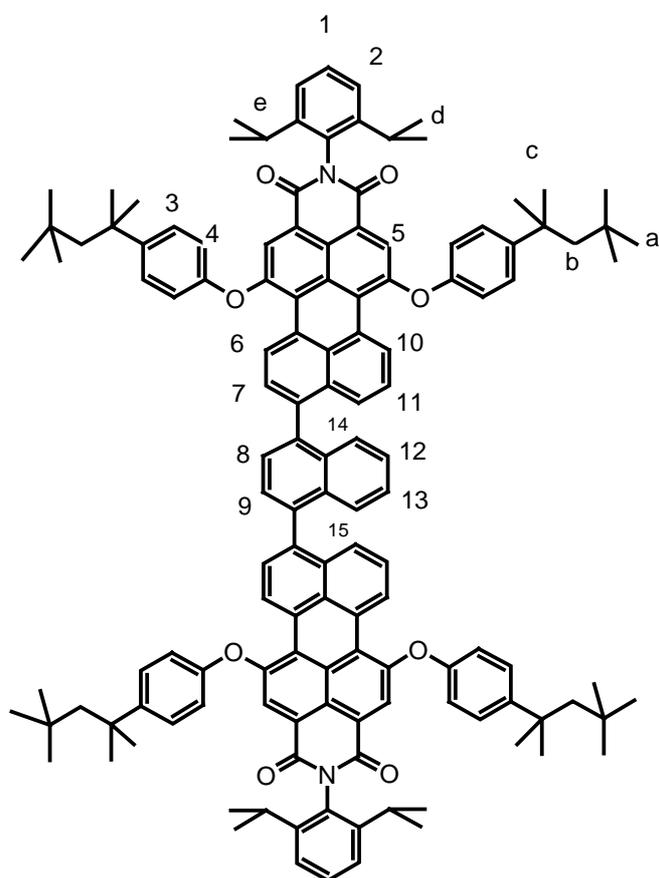
Bis(pinacolato)diboron, 2.1 g (21.67 mmol) Kaliumacetat eingewogen und 100 mL Dioxan sowie 144 mg (0.36 mmol) PdCl₂(dPPf)₂ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird entgast und für 16 h unter Argonatmosphäre bei 90 °C gerührt. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 5.4 g (84 %)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein ^[9].

4.3.4 Darstellung von Bis[N-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6-di(*tert*-octylphenoxy)perlenyl-3,4-dicarbonsäuremonoimid]naphthalin (27)

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 2 g (1.96 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-di(*tert*-octylphenoxy)perlenyl-3,4-dicarbonsäuremonoimid-9-pinacoldiboran (**25**) und 284 mg (0.98 mmol) 1,6-Dibromnaphthalin (**26**) in 80 mL Toluol gelöst. Es werden 830 mg (0.06 mmol) K₂CO₃ in 40 mL Wasser gelöst. Die Carbonatlösung wird zusammen mit 4 mL Ethanol und 119 mg (0.102 mmol) Pd(PPh₃)₄ zum Reaktionsgemisch gegeben. Anschließend wird die Mischung entgast und unter Argonatmosphäre bei 80 °C für 22 h gerührt. Nach



dieser Zeit werden weitere 92 mg (0,32 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin (**26**) und 45 mg (0,039 mmol) Pd(PPh₃)₄ zugegeben. Die Reaktion wird unter gleichen Bedingungen noch weitere 26 h fortgeführt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird das Toluol im Vakuum entfernt und der Kolbeninhalt mit 150 mL Wasser gewaschen und anschließend filtriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 1.4 g (75 %), violetter Feststoff

Schmelzpunkt: 255 °C

MALDI-TOF Massenspektrum: m/z (rel. Intensität) = 1904 [M⁺]

¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, 25 °C):

δ = 9.55 (dd, ³J= 5.21 Hz, 2H, H-6), 9.42 (dd, ³J= 8.39 Hz, 2H, H-10), 8.27 (d, ³J= 6.78 Hz, 4H, H-5), 7.78 (d, ³J= 7.99 Hz, 1H, H-7), 7.75 (d, ³J= 7.99 Hz, 1H, H-7), 7.72 (d, ³J= 8.36 Hz, 1H, H-14), 7.70 (d, 2H, H-8,- 9), 7.65 (d, ³J= 8.35 Hz, 1H, H-14), 7.58 (m, ³J= 6.69 Hz, 2H, H-15), 7.53 (tr, ³J= 8.03 Hz, 1H, H-11), 7.46 (m, 11H, H-1, 3, 11), 7.33 (m, 6H H-12, 13, 2), 7.17 – 7.12 (m, 8H, H-4), 2.73 (sept. 4H, ³J= 6.80 Hz, H-e), 1.75 (s, 8H, H-b), 1.39 (s, 24 H, H-c), 1.12 (d, ³J= 6.80 Hz, 24H, H-d), 0.75 (s, 36H, H-a) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, Dichlormethan-d₂, 25 °C):

δ = 163.30 (C=O), 163.27 (C=O), 154.32, 153.95, 153.78, 153.65, 146.89, 146.85, 146.18, 137.43, 136.10, 132.20, 131.50, 131.32, 130.35, 129.51, 129.33, 128.90, 128.83, 128.10, 128.06, 127.83, 127.32, 126.99, 124.51, 124.26, 124.00, 123.32, 122.41, 121.89, 121.75, 118.52, 118.47, 118.41, 84.37, 57.67, 38.69, 32.47, 32.00, 31.98, 31.80, 31.59, 31.52, 31.50, 29.39 (CH isopropyl), 25.39 (CH₃ isopropyl), 25.20 (CH₃ isopropyl), 24.06 (CH₃ isopropyl)

¹H-¹H-Cosy-Experiment:

Kopplung von δ = (9.55, 7.99), (8.39, 8.36, 8.03), (6.69, 7.33), (7.46, 7.17), (7.46, 7.53)

IR-Spektrum (KBr-Pressling): 2361.7; 2336.7; 1335.6; 1708.0 ν(C=O); 2957.6; 1596.9; 1502.6
1670.7 ν(C=O); 1272.3; 1210.1 cm⁻¹

UV-Spektrum (Chloroform): 528 nm, ε = 99.320 M⁻¹cm⁻¹

Elementaranalyse (C₁₃₄H₁₃₆N₂O₈):

Berechnet: C 84.51 %, H 7.30 %, N 1.47 %

Gefunden: C 84.59 %, H 7.38 %, N 1.44 %

4.3.5 Darstellung von 11-[N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-di(*tert.*-octylphenoxy)-perylene-3,4-dicarbonsäuremonoimid]-N-2,6(diisopropylphenyl)-1,6-di(*tert.*-octyl)terrylen-3,4-dicarbonsäuremonoimid (34)

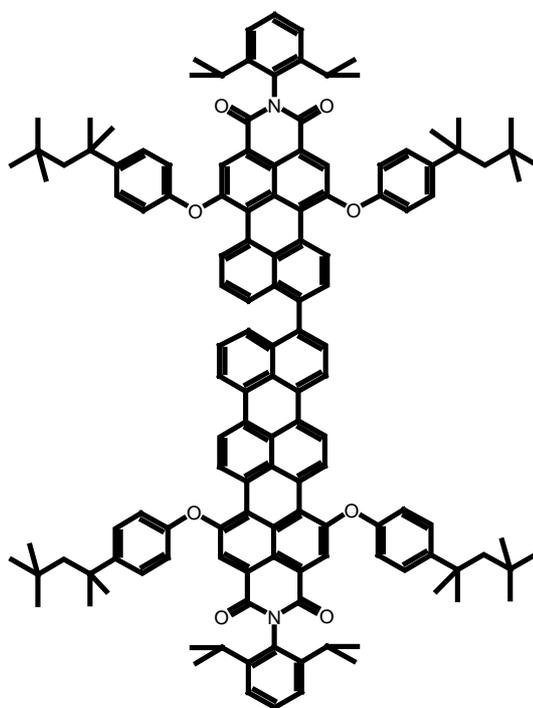
200 mg (0.11 mmol) der Pentarylenvorstufe **27** werden in einem 25 mL Schlenkrohr in 7 mL Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgefäß wird evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Danach wird eine Lösung aus 120 mg (0.74 mmol) FeCl₃ in 1 mL Nitromethan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich augenblicklich dunkelblau. Man lässt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit verdünnter HCl (1:2) gewaschen. Danach wird dieser in Aceton gelöst, aus verdünnter HCl (1:2) wieder ausgefällt, mit Wasser neutral gewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Das Produkt kann ohne weitere Aufreinigung in den folgenden zweiten Cyclisierungsschritt eingesetzt werden.

Ausbeute: 134 mg (67 %) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 400 °C

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1902 [M⁺]



4.3.6 Darstellung von N,N'-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,13,18-(*tert.*-octylphenoxy)pentarylen-3,4:15,16-tetracarbonsäurediimid (23)

200 mg (0.10 mmol) Verbindung **34** werden in einem 25 mL Schlenkrohr in 7 mL Ethanolamin gelöst und mit 350 mg (2.50 mmol) K₂CO₃ versetzt. Die Mischung wird entgast, mit Argon überschichtet und für 16 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 15 mL Wasser auf das Reaktionsgemisch gegeben und das Präzipitat

abfiltriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan (4:1) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 103 mg (50 %) grüner Feststoff

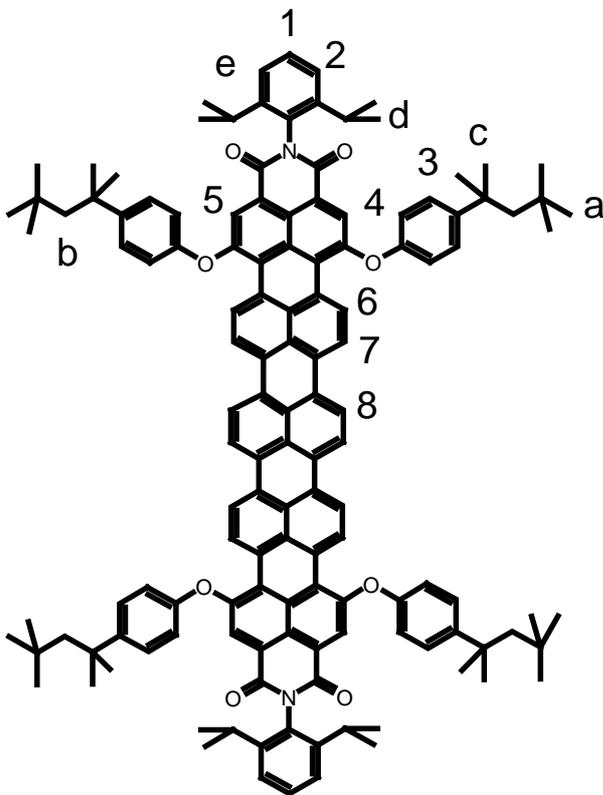
Schmelzpunkt: > 400 °C

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1899.6 [M⁺]

¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, 25 °C):

δ = 9.2 (d, ³J = 8,5 Hz, 4H, H-6), 8.2 (s, 4H, H-5), 7.9 (m, 8H, H-7, -8), 7.4 (m, 14 H, H-1, -2, -3), 7.0 (d, ³J = 8.8 Hz, 8H, H-4), 2.8 (sept. ³J = 6.7 Hz, 4H, H-e), 1.7 (s, 8H, H-b), 1.35 (s, 24 H, H-c), 1.1 (d, ³J = 7.1 Hz, 24H, H-d), 0.7 (s, 36H, H-a) ppm



IR-Spektrum (KBr-Pressling): 2361.4;
2336.1; 1503.4; 1707.0 ν(C=O); 1334.8;
1670.4 ν(C=O); 1210.1; 2956.8; 1272.3;
1596.9 cm⁻¹

UV-Spektrum (Chloroform):
784 nm, ε = 80.300 M⁻¹cm⁻¹,
880 nm, ε = 235.000 M⁻¹cm⁻¹

4.3.7 Darstellung von N,N'-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,8(9),11,16,18-hexabromquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid (19a/b)

3 g (3.00 mmol) Quaterrylentetracarbonsäurediimid **13** werden in 1.3 L Chloroform suspendiert. Man gibt anschließend 65 mL Brom zu und lässt bei 55 °C 60 h rühren. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch unter starkem Rühren auf eine Lösung aus 2 L Wasser, 15 g KOH und 15 g Natriumsulfid gegeben. Es wird solange portionsweiße KOH und Natriumsulfid zugegeben, bis die wässrige Phase vollständig entfärbt ist. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende grün-blaue Feststoff kann ohne weitere Reinigung für den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden.

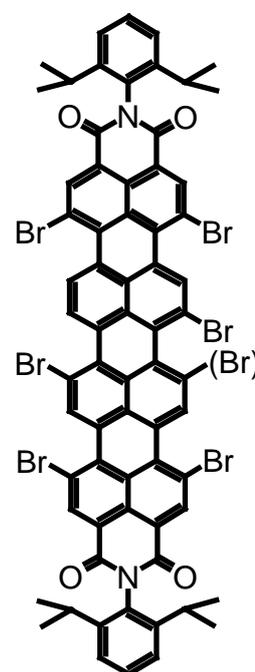
Ausbeute: 3.6 g (84 %) grüner Feststoff

Schmelzpunkt: > 400 °C

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1432 [M⁺]

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein [9].



4.3.8 Darstellung von N,N'-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,11,16-tetra(*tert.*-octylphenoxy)-8(9),18-dibromquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid (21a/b)

3.9 g (2.70 mol) Hexabromquaterrylentetracarbonsäurediimid **19a/b** werden in 150 mL NMP gelöst. Nach Zugabe von 2.2 g (0.011 mol) *tert.*-Octylphenol und 0.8 g (0.005 mol) Kaliumcarbonat, wird die Reaktionsmischung mit Argon überschichtet und 48 h bei 110 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch unter Rühren auf eine verdünnte HCl (1:2) gegeben. Der entstehende grüne Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Trockenschrank über Nacht im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Laufmittel.

Ausbeute: 4.4 g (85 %) grüner Feststoff

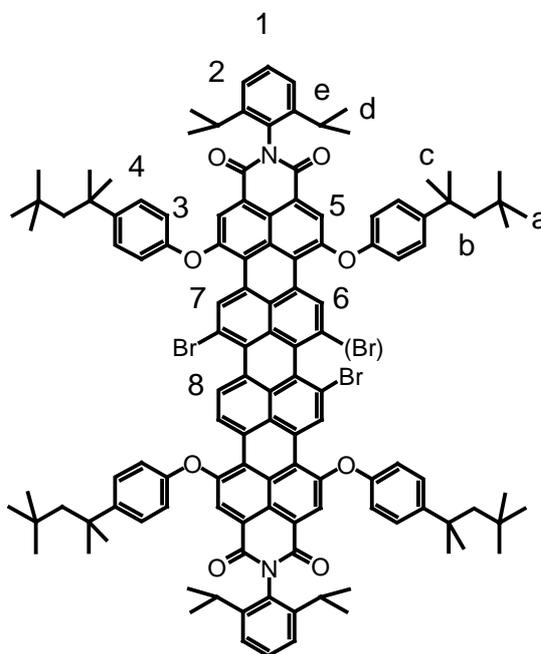
Schmelzpunkt: > 400 °C

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1934.2 [M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , 25 °C):

δ = 9.78 (s,d, 3H, H - 6), 9.57, (d, 3J = 8.95 Hz, 2H, H - 7), 9.18, (d, 3J = 8.80 Hz, 2H, H - 8), 8.23, (s, 4H, H - 5), 7.50, (m, 9H, H - 1, - 3), 7.33, (d, 3J = 7.74 Hz, 4H, H - 2), 7.16, (d, 3J = 8.65 Hz, 8H, H - 4), 2.5 (sept. 3J = 6.80 Hz, 4H, H - e), 1.7 (s, 8H, H - b), 1.35 (s, 24 H, H - c), 1.1 (d, 3J = 6.79 Hz, 24H, H - d), 0.7 (s, 36H, H - a) ppm



$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Dichlormethan- d_2 , 25 °C):

δ = 163.47(C=O), 155.61, 154.92, 153.74, 153.53, 153.39, 147.42, 147.25, 147.15, 146.48, 135.95, 131.55, 130.58, 130.13, 129.81, 129.69, 129.09, 128.61, 128.58, 128.34, 127.97, 127.84, 126.00, 125.55, 124.46, 123.68, 123.40, 122.84, 122.51, 120.62, 119.27, 119.17, 118.73, 118.60, 118.55, 57.50, 57.47, 38.74, 38.72, 32.65, 31.91, 31.71, 29.51 (CH isopropyl), 24.13 (CH₃ isopropyl)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

1707.00 ν (C=O); 1333.93; 1595.40; 1503.60; 2957.34; 1210.00; 1670.21 ν (C=O) cm^{-1}

UV-Spektrum (Chloroform):

703 nm, ϵ = 90.100 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$

779 nm, ϵ = 157.900 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Elementaranalyse (C₁₂₄H₁₂₈N₂O₈Br₂):

Berechnet: C 83.84 %, H 7.38 %, N 1.58 %

Gefunden: C 83.67 %, H 7.29 %, N 1.50 %

4.3.9 Darstellung von 1,6,11,16-Tetra(*tert.*-octylphenoxy)quaterrylen-3,4-dicarbonsäuredianhydrid (36)

150 g (2.68 mol) KOH werden bei 104 °C in 1 L Isopropanol gelöst. Sobald das KOH gelöst ist, werden 3.7 g (1.91 mmol) Tetraphenoxyquaterrylendiimid **20 a/b** zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Gemisch tropfenweise in 1 L HCl gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt für 20 - 30 min mit heißer Essigsäure behandelt, wieder neutral gewaschen und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Für analytische Zwecke kann eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit THF als Eluent stattfinden. Das Produkt wurde ungereinigt in der nächsten Reaktion weiterverwendet.

Schmelzpunkt: 202 °C

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1457.87 [M^+]

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

1502.44; 1220.00; 1274.88; 1701.00 $\nu_{(C=O)}$; 1321.77; 1585.20; 2957.34; 1664.48 $\nu_{(C=O)}$;
1170.52 cm^{-1}

UV-Spektrum (Chloroform):

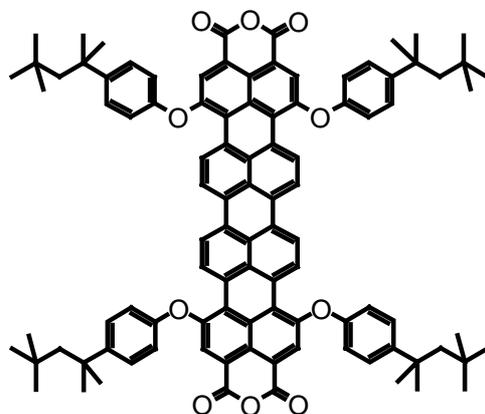
676 nm $\epsilon = 72.700 M^{-1} cm^{-1}$,

744 nm $\epsilon = 139.900 M^{-1} cm^{-1}$

Elementaranalyse ($C_{116}H_{96}O_{10}$):

Berechnet: C 82.39 %, H 6.64 %

Gefunden: C 82.29 %, H 6.70 %



4.3.10 Darstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,11,16-tetra(*t*-octylphenoxy)-3,4:13,14-quaterrylentetracarbonsäuremonoimidmonoanhydrid (37)

Das N-(2,6-Diisopropylphenyl)-tetra(*tert*-octylphenoxy)-3,4:13,14-quaterrylentetracarbonsäure-monoimid-monoanhydrid (37) entsteht unter den unter Punkt 4.9 genannten Bedingungen. Das Produkt konnte nicht isoliert werden und wurde deshalb zusammen mit Verbindung 36 ungereinigt in der nächsten Reaktion eingesetzt.

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1618.5 [M^+]

4.3.11 Darstellung des 1,6,11,16-Tetra(*t*-octylphenoxy)quaterrylens (38)

3 g (2.06 mmol) Tetra(*tert*-octylphenoxy)quaterrylentetracarbonsäuredianhydrid 36 werden in einem Kolben in 20 mL Chinolin gelöst. Anschließend werden 5 g (35 mmol) Cu_2O zugegeben. Das Gemisch wird für 24 h unter Argon erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in H_2O/HCl (1:1) gegeben und der entstehende Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Der erhaltene Feststoff wird an Kieselgel mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Für eine vollständige Charakterisierung war nicht genügend Material vorhanden.

Ausbeute: 0.135 g (5 %) blauer Feststoff

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1318 [M^+]

UV-Spektrum (Chloroform):

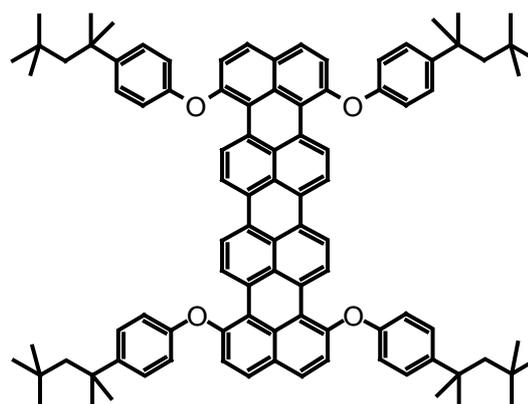
561 nm $\epsilon = 28.300 M^{-1} cm^{-1}$

606 nm $\epsilon = 55.800 M^{-1} cm^{-1}$

662 nm $\epsilon = 139.500 M^{-1} cm^{-1}$

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

1498.34; 1221.00; 1273.78; 1321.77; 1582.35; 1168.82; 2361.76; 1285.63; 3442.15; 1177.25 cm^{-1}



4.3.12 Darstellung des N-(2,6-Diisopropylphenyl)-tetra(*tert*-octylphenoxy)quaterrylene-3,4-dicarbonsäuremonoimids (39)

3 g (2.06 mmol) Tetra(*tert*-octylphenoxy)quaterrylentetracarbonsäuredianhydrid **36** werden in einem Kolben in 20 mL Chinolin gelöst. Anschließend werden 5 g (35 mmol) Cu₂O zugegeben. Das Gemisch wird für 24 h unter Argon erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in verdünnte HCl (1:1) gegeben, der entstehende Niederschlag abfiltriert und anschließend im Vakuum getrocknet. Eine Trennung von **38** und der Titelverbindung **39** erfolgt säulenchromatographisch mit Toluol als Eluent an Kieselgel.

Ausbeute: 0.478 g (15 %) grüner Feststoff

FD-Massenspektrum:

m/z (rel. Intensität) = 1547 [M⁺]

¹H-NMR (700 MHz; 1,3,5-Trichlorbenzol-d₃, 170 °C):

δ = 9.59 (d, ³J = 8.56 Hz, 2H, H-5), 9.35, (d, ³J = 8.47 Hz, 2H, H-8), 8.52, (s, 2H, H-9), 8.33, (d, 4H, H-6, H-7), 7.60, (d, ³J = 8.86 Hz, 2H, H-10), 7.50, (m, 8H, H-4, H-12), 7.4, (m, ³J = 7.86 Hz, 2H, H-2), 7.3, (m, H-3, H-13, H-1, H-11), 2.5 (sept. ³J = 6.81 Hz, 2H, H-e), 1.7 (s, 8H, H-b), 1.35 (s, 24H, H-c), 1.1 (d, ³J = 6.81 Hz, 24H, H-d), 0.7 (s, 36H, H-a) ppm

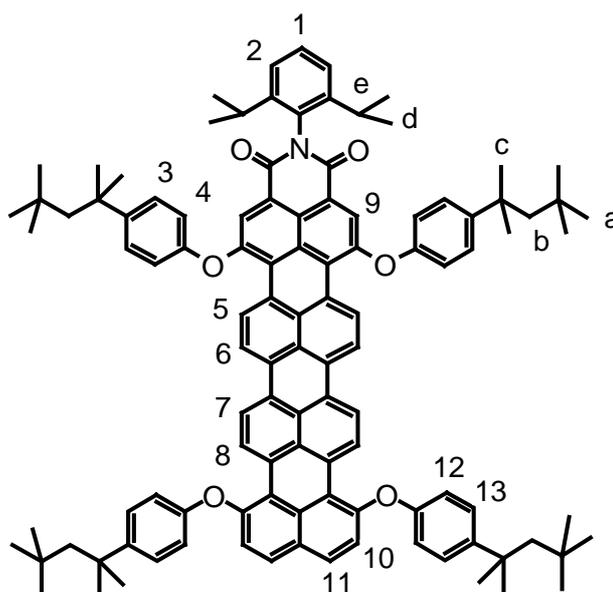
¹³C-NMR (125 MHz, THF-d₈, 25 °C):

δ = 155.61, 146.82, 146.67, 146.17, 132.58, 129.60, 128.79, 128.61, 124.46, 121.76, 118.79, 118.60, 57.95, 57.78, 39.06, 39.04, 33.06, 32.09, 32.01, 29.98 (CH isopropyl), 24.41 (CH₃ isopropyl)

¹H-¹H-Cosy-Experiment (700 MHz; 1,3,5-Trichlorbenzol-d₃, 170 °C):

Kopplung von δ = (9.59, 8.33), (9.35, 8.33), (7.60, 7.30), (7.50, 7.30), (7.86, 7.30)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):



1502.44; 1220.00; 1274.88; 1701.00 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1321.77; 1585.20; 1170.52; 1664.48 $\nu(\text{C}=\text{O})$;
2361.72; 1281.56; 3440.09; 1174.52 cm^{-1}

UV-Spektrum (Chloroform):

689nm, $\epsilon = 71.800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,

757nm, $\epsilon = 145.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Elementaranalyse ($\text{C}_{128}\text{H}_{115}\text{NO}_6$):

Berechnet: C 85.40 %, H 7.49 %, N 0.91 %

Gefunden: C 85.37 %, H 7.54 %, N 0.88 %

5 Literaturverzeichnis

- [1] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, Bd. 2, 2. überarbeitete Auflage, Thieme Verlag, **1995**
- [2] A. Böhme „, Journalisten und Wissenschaftler im Gespräch – Energiemanagement“
Pressemitteilung der BASF AG Ludwigshafen, Mannheim, **2004**
- [3] A. Böhme „, Laser-Kunststoffschweißen - alle Farben“ Pressemitteilung der BASF AG Ludwigshafen, zur K-Messe, Düsseldorf, **2004**
- [4] H. Quante, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1994**
- [5] E. Clar, *Chem. Ber.* **1948**, 52, 189
- [6] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 107, 1487
- [7] K. H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2091
- [8] Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hoppmeier, A. Böhm, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2357
- [9] E. Reuther, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2002**
- [10] M. Kardos, DRP 276357, **1913**
- [11] T. Isiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508
- [12] Y. Hoshino, N. Miyaura, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 66, 3008
- [13] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457
- [14] U. Anton, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **1993**
- [15] L. Horner, H. E. Winkelmann, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 349
- [16] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaka, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1214
- [17] S. Becker, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2000**
- [18] C. Kohl, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2003**

- [19] D. A. Wolfram, P. Nawiasky, G. L. Elbs, *DRP* 607341, **1932**
- [20] T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 94
- [21] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357
- [22] M. Wehmeier, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *10*, 2197
- [23] R. L. M. Allen, *Colour Chemistry*, 1. Auflage, Nelson, London **1971**, 271
- [24] P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Color*,
1. Auflage, Springer Verlag, Berlin **1987**, 381
- [25] T. Cohen, R. W. Berninger, J. T Wood, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 873
- [26] A. F. Sheppard, N. R. Winslow, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**,
52, 2083
- [27] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1987**, 6
- [28] H. Beyer, W. Walther, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Auflage,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1988**, 592