

**Arylsubstituierte Fünfringheteroaromaten als Halbleiter-  
und Emittermaterialien zur Anwendung in  
Organischen Elektrolumineszenzdioden**

Von der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. (FH) Jörg Schumann

geboren am 28.02.1972 in Nordhausen / Harz

Gutachter: Prof. Dr. Edwin Weber, Freiberg  
Prof. Dr. Horst Hartmann, Merseburg  
Dr. Andreas Kanitz, Erlangen

Tag der Verleihung: 23.11.2001



Inhaltsverzeichnis:

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	
1.1	Ziel und Umfeld der Arbeit	3
1.2	Elektrolumineszenz	3
1.2.1	Prinzipieller Aufbau und Funktion einer organischen LED	4
1.2.2	Grundprinzip der OLED-Charakterisierung mittels elektro-optischer Meßgrößen	10
1.3	Problemstellung	13
<b>2.</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	
2.1	Überblick über Thiophen- und Thiazolsynthesen	18
2.2	2-Aminothiophene und -thiazole	27
2.3	Darstellung von 2-(N,N-disubstituierten)-amino-thiazolen und -thiophenen durch Ringschlußreaktion nach HANTZSCH	29
2.3.1	Die Darstellung N,N-disubstituierter Thioharnstoffe	30
2.3.2	Die Darstellung von $\alpha$ -Halogencarbonylverbindungen	31
2.3.3	Die Darstellung von N,N-Diaryl-thiocarbonsäureamiden	32
2.3.4	Die Ringschlußreaktion zum arylsubstituierten Heterocyclensystem	35
2.3.5	Zur Darstellung 5-carbonylfunktionalisierter 2-Aminothiazole und -thiophene durch Ringschlußreaktion nach HANTZSCH	37
2.4	Thiophene und Thiazole durch Kondensation vinyloger Thio-carbonsäureamide mit $\alpha$ -Halogencarbonyl- und -heterocarbonylverbindungen nach LIEBSCHER	38
2.4.1	Die Darstellung von Thioacrylsäure- und 2-Azathioacrylsäureamiden	38
2.4.2	Die Darstellung von $\alpha$ -Halogenmethyl-carbonyl- und -heterocarbonylverbindungen	44
2.4.3	Die Darstellung von 5-carbonyl- und 5-dicyanovinylsubstituierten 2-Aminothiazolen und -thiophenen	46

2.5	Reaktionen der Hetarene	50
2.5.1	Die Darstellung arylierter, 5-carbonylfunktionalisierter Thiophene und Thiazole durch Substitution am Heteroaromat	50
2.5.2	Kondensationsreaktionen der heteroaromatischen Aldehyde, Ketone und Diketone mit Nucleophilen	52
2.5.3	Polyensysteme aus 5-carbonylsubstituierten 2-Aminothiazolen und -thiophenen	59
2.5.4	Die 5,5'-Verknüpfung von 2-(N,N-Diaryl)-aminothiophenen und -thiazolen durch C-C-Bindungsknüpfung	63
<b>3.</b>	<b>Präparativer Teil - Arbeitsvorschriften</b>	
3.1	Allgemeine Versuchsvorschrift zur Darstellung der N,N-disubstituierten Thioharnstoffe <b>40</b>	66
3.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\alpha$ -Halogencarbonylverbindungen <b>37</b>	66
3.3	Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Carbonsäureamide <b>49</b>	67
3.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thiocarbonsäureamide <b>43</b>	68
3.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thiazole <b>42</b> und Thiophene <b>44</b>	69
3.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3-Morpholinoacrylsäureamide und 2-Aza-3-morpholinoacrylsäureamide <b>52a-d</b>	71
3.6.2	Darstellung der 3-Amino-thioacrylsäureamide <b>52e,f</b>	72
3.7	Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1-Chlor-1-diarylaminopropeniminiumperchlorate <b>57</b>	72
3.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5-carbonylsubstituierten Thiophene und Thiazole <b>53, 54, 55</b> und der 5-dicyanovinylsubstituierten Thiophene und Thiazole <b>64a,b</b>	73
3.9	Darstellung der $\alpha$ -Bromisopropylidenmalonsäuredinitrile <b>59</b>	74
3.10	Allgemeine Darstellungsvorschrift für die 5-Formyl-hetarene <b>65</b>	75
3.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der 5-Formyl-hetarene mit CH-aciden Verbindungen	75
3.12	Darstellung der N,N-Diphenylthiobarbitursäure <b>61</b>	76

3.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kondensation der 1,2-Dihet- arylethandione mit aromatischen 1,2-Diaminen	76
3.14	Darstellung der Arylmethylphosphonsäurediethylester <b>75</b>	77
3.15	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen <b>79</b>	78
3.16	Die Darstellung von Verbindung <b>73</b> durch Mc-Murry-Kupplung	78
3.17	Darstellung von 5-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-4-phenyl- thiazol-1,3 <b>80a</b>	79
3.18	Darstellung 5,5'-verknüpfter Bishetaryle durch C-C-Kupplung	79
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse der elektro-optischen Devicecharakterisierung</b>	
4.1	Lochtransportmaterialien	81
4.2	Emittermaterialien	85
<b>5.</b>	<b>Analytische Daten</b>	
5.1	Technische Angaben	88
5.2	Daten der Massenspektroskopie und Elementaranalyse	89
5.3	Daten der <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C- NMR-Spektroskopie	92
5.4	Daten der DSC / TGA	107
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	108
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	112

## 1. Einleitung

### 1.1 Ziel und Umfeld der Arbeit

Durch den schnellen Fortschritt der Informationsverarbeitungs- und Kommunikationstechnik in den letzten Jahren besteht ein wachsender Bedarf an Lösungen für die Schnittstelle zwischen den technischen Einrichtungen und dem Menschen als Benutzer. Hierunter sind besonders alle Arten von Anzeigen von Geräten zu verstehen, so etwa Displays für Mobiltelefone, digitale Notizbücher, Haushaltsgeräte und Maschinen, Fahrer- und Fahrgastinformationssysteme im öffentlichen und privaten Verkehr, Verkehrsleitsysteme, Verkehrszeichen und Lichtsignalanlagen, Computerbildschirme und ähnliches.

Solche Anzeigen sollen sich durch gute Ablesbarkeit und Erkennbarkeit, Störungsarmut, sparsamen Platz- und Energieverbrauch und möglichst geringe Kosten auszeichnen. Aus diesem Grund ist besonders in der letzten Dekade das Gebiet der organischen Elektrolumineszenzdioden (OLED)<sup>1</sup> Gegenstand umfassender Forschung und Produktentwicklung geworden und damit neben die bekannten Kathodenstrahlröhren, Flüssigkristalldisplays (LCD) und anorganischen LED getreten.

Die Vorteile der elektrolumineszierenden Devices sind vor allem der recht große mögliche Betrachtungswinkel von  $>160^\circ$  (dem gegenüber LCD: etwa  $90-140^\circ$ ), die Temperaturunempfindlichkeit, die schnellen Ansprechzeiten, der geringe Raumbedarf und natürlich die Selbstemissionsfähigkeit, während höherwertige Flüssigkristalldisplays immer eine Hinterleuchtung benötigen.

Heute befinden sich von nahezu allen namhaften Herstellern elektronischer Geräte bereits OLED-basierende Anzeigen auf dem Markt (z.B. Pioneer, Goldstar: Autoradiodisplay; Motorola: Display Mobiltelefon) oder stehen kurz vor Ihrer Markteinführung (Hewlett-Packard, Siemens, Philips).

Ziel dieser Arbeit war es nun, neue Materialien zur Verwendung in organischen Elektrolumineszenzbaulementen herzustellen und diese einer Eignungsuntersuchung zuzuführen.

### 1.2 Elektrolumineszenz

Die Elektrolumineszenz organischer Materialien, also die Aussendung von Licht beim Anlegen einer elektrischen Spannung an das jeweilige Material, wurde in den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts von BERNANOSE, DRESNER und HELFRICH beobachtet und untersucht /1,2,3/.

Eine Anwendung dieser Arbeiten unterblieb jedoch, da die technischen Schwierigkeiten, nämlich die Verwendung von organischen Einkristallen und die erforderliche hohe Spannung ( $\sim 1\text{kV}$ ), diese verhinderten.

Erst mit der Verwendung von niedermolekularen Stoffen, die durch Vakuumverdampfung abscheidbar waren, durch TANG und VAN SLYKE 1987 /4/ und der Benutzung von konjugierten Polymeren durch BURROUGHES et.al. 1990 /5/ und die damit verbundene Erniedrigung der Betriebsspannung auf etwa 15 Volt war eine

---

<sup>1</sup> LED = Light Emitting Diode, ("Leuchtdiode" auf Basis anorganischer Halbleitermaterialien)

OLED = Organic Light Emitting Diode ("Leuchtdiode" auf Basis organischer Halbleitermaterialien)

technische Anwendung denkbar. Weltweit begann intensive Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet.

### 1.2.1 Prinzipieller Aufbau und Funktion einer organischen LED

Die Lichtaussendung eines organischen Moleküles kann beobachtet werden, wenn das Molekül aus einem seiner angeregten Zustände in den Grundzustand zurückkehrt. Bei dieser Rückkehr in den Grundzustand ist zwischen unerwünschtem strahlungslosen und dem erwünschten, strahlenden Weg zu unterscheiden.

Die Anregung kann zum einen durch Lichtabsorption, oder, in unserem Falle, durch reine Redoxprozesse erfolgen. Im ersten Fall gelangt unter Energieaufnahme ein Elektron des Moleküls aus einem doppelt besetzten Molekülorbital (HOMO)<sup>2</sup> in ein unbesetztes, antibindendes Orbital (LUMO)<sup>2</sup>. Es resultieren also zwei je einfach besetzte Orbitale. In der Elektrolumineszenzanordnung dagegen erfolgt die Erzeugung des angeregten Zustandes, also der zwei einfach besetzten Orbitale, durch Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO (= Injektion von Fehlstellen (Löchern) in das Material) und der Einbringung eines Elektrons in das LUMO des Moleküls. Dieses geschieht unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, das heißt bei einer, über Elektroden an das Material angelegten elektrischen Spannung.

Zur Erzielung einer hohen Effizienz der Elektrolumineszenzanordnung ist es folglich notwendig, möglichst viele Moleküle in den angeregten Zustand zu versetzen, und für einen möglichst hohen Anteil des strahlenden Weges bei der Rückkehr in den Grundzustand Sorge zu tragen.

Nachfolgend wird auf den Aufbau einer typischen Elektrolumineszenzanordnung (Abb. 1) eingegangen. Der Grundaufbau des OLED-Elementes beruht in wesentlichen Teilen auf den Arbeiten von TANG/VAN SLYKE /4/.

Als Substrat dient eine Glasscheibe oder eine Polymerfolie, die mit einem durchsichtigen, elektrisch leitenden Material, in der Regel ITO (=Indium-Zinn-Oxyd) beschichtet ist und damit als Elektrode, genauer als spätere Anode, dient. Auf dieses beschichtete Substrat werden dann zunächst eine oder mehrere Schichten eines Lochtransportmaterials aufgebracht. Dieses kann auf dem Weg der Vakuumabscheidung aus der Gasphase bei verdampfbaren, "kleinen" Molekülen, oder aus der Lösung (typischerweise bei Polymeren) erfolgen. Hierbei werden Verfahren des Schleudergusses (Spincoating) oder auch Rakel-, Spritz-, Tauch- und Drucktechniken benutzt. Auch über die Möglichkeit, Lochtransportmaterialien durch Elektropolymerisation direkt auf der Anode abzuscheiden, wurde kürzlich berichtet /6/.

In analoger Weise wird nun eine Emissionsschicht und eine Schicht des Elektronentransportmaterials aufgebracht. Häufig finden Materialien Anwendung, die beide Eigenschaften in sich vereinen, so daß nur eine kombinierte Elektronentransport- und Emitterschicht notwendig ist. Auch kann die Dotierung einer Schicht, beispielsweise des Emittermaterials in das Elektronentransportmaterial, erfolgen. Zum Abschluß wird eine Metallkathode durch Vakuumbedampfung aufgebracht. Anschließend können noch Schutzschichten aufgedampft werden, bevor das Bauelement durch hermetische Verkapselung, etwa durch Verklebung mit einem Deckel, fertiggestellt wird. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, tritt das Licht durch das Substrat hindurch aus der OLED aus.

---

<sup>2</sup> HOMO = **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital  
LUMO = **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital

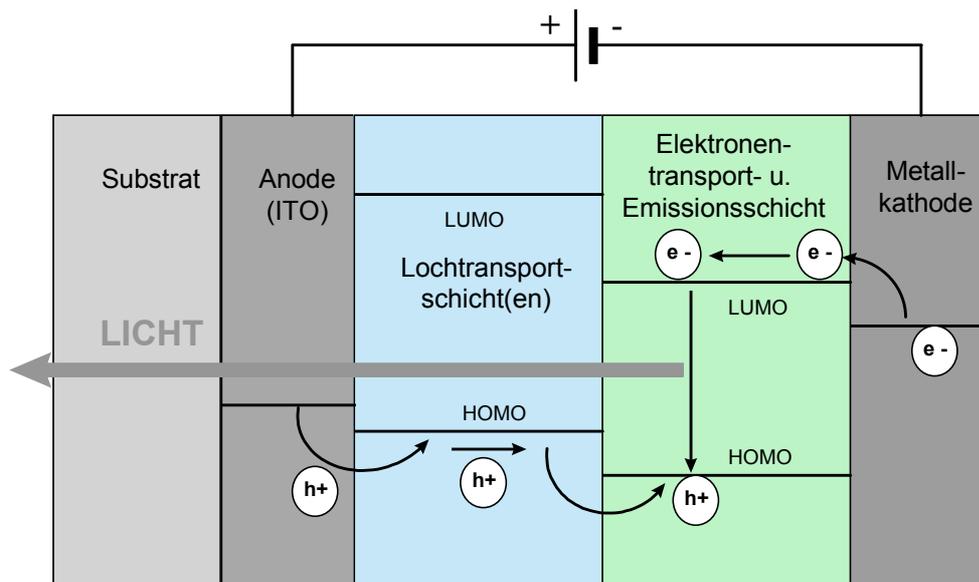


Abb. 1

Die Schichtdicken betragen etwa 100 nm des ITO, worauf dann typischerweise eine oder zwei Lochtransportmaterialschichten von etwa 50 nm und 10 nm Dicke folgen. Die Schichtdicke der kombinierten Emissions- und Elektronentransportschicht beträgt etwa 60 nm, alternativ hierzu auch ungefähr 10...50 nm Emittermaterial und darauf dann 5...10 nm Elektronentransportmaterial. Die Kathodenschichtdicke beträgt in der Regel etwa 150...300 nm. Ein so aufgebautes Bauelement ermöglicht eine sehr geringe Gesamtdicke, inklusive der Verkapselung typischerweise < 3 mm. Zur Verbesserung der Effizienz der OLED können noch weitere Schichten eingefügt werden, beispielsweise zwischen Anode und Lochtransportmaterial zur Egalisierung der abscheidungsbedingten Oberflächenrauigkeit der ITO-Anode und zur Verbesserung der Lochinjektion. Es kann aber auch eine Lochblockadeschicht vor der Kathode, die ein einfaches "Abfließen" der "Löcher" ohne strahlende Rekombination verhindert, aufgebracht werden. Diese Zusatzschichten ändern aber nichts am prinzipiellen Aufbau des Bauelementes.

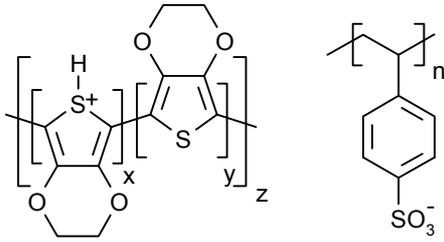
Welche Materialien werden in einem solchen Bauelement eingesetzt? Wie bereits angedeutet, ist eine grobe Unterscheidung zwischen den sogenannten "Small Molecules" (definierte, verdampfbare Moleküle mit einem Molekulargewicht meist kleiner als 1000 g/mol), die regelmäßig im Vakuum verdampft und aus der Gasphase abgeschieden werden, und Polymeren, das heißt Makromolekülen, die aus Lösung verarbeitet werden, allgemein üblich.

Aufgrund der Arbeiten von BURROUGHES et.al. /5/ werden heute als Elektronentransport- und Emittermaterial auf polymerer Basis vor allem Derivate des Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV) angewandt, daneben auch polymere Fluorenderivate. Als polymere Lochtransportmaterialien werden vor allem Polyanilinderivate und Polythiophenderivate verwendet (Abb. 2) /7, 8, 9/.

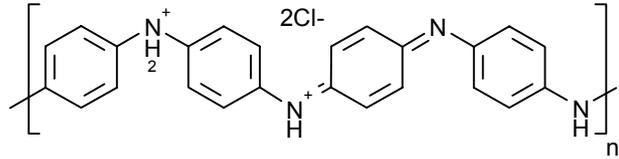
Auf der Seite der verdampfbaren Moleküle werden ausgehend von den TANG / VAN SLYKE'schen Arbeiten /4/ vor allem Triarylamininderivate als Lochtransportmaterialien und besonders ein Tris-(8-hydroxychinolin)-aluminiumkomplex ( $\text{Alq}_3$ ) als Elektronentransport- und Emittermaterial benutzt (Abb. 3). Neben diesem gelb-grün emittierenden Material ( $\lambda \sim 530 \text{ nm}$ ) können beispielsweise auch Spiroverbindungen eingesetzt werden, die blaues Fluoreszenzlicht erzeugen /10/.

Materialgruppen für Polymer-OLED (Abb. 2):

Lochtransportmaterialien:

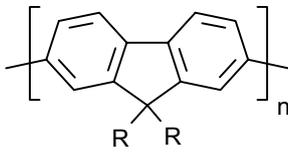


Polythiophenderivate  
z.B. Baytron P (R) Bayer AG

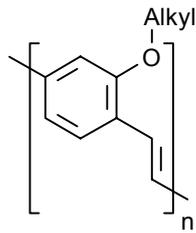


Polyanilinderivate

Emittermaterialien:



Polyfluorenderivate

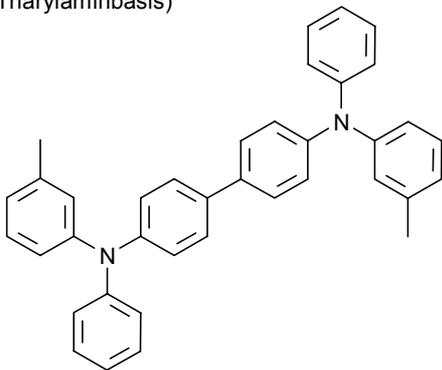


Poly-(p-phenylen-vinylen)-derivate  
(PPV)

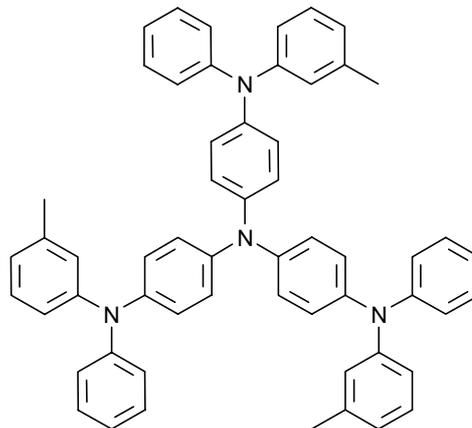
Abb. 2

Materialgruppen für "Small-Molecule"-OLED (Abb. 3):

Lochtransportmaterialien:  
(Triarylaminbasis)

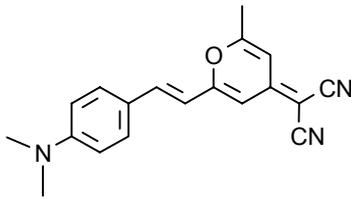


N,N'-Diphenyl-N,N'-di-(3-methyl-phenyl)-benzidin (TPD)

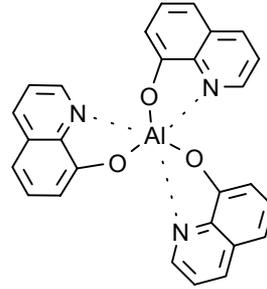


4,4',4''-Tris-[N-(3-methyl-phenyl)-N-phenyl-amino]-triphenyl-amin (m-MTDATA)

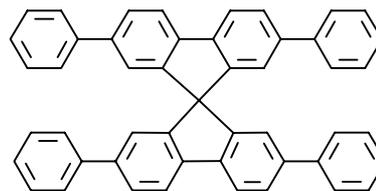
Emitter- und  
Elektronentransportmaterialien:



4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM),  
Dotierstoff für rote Emission



Aluminium(III)-tris-(8-hydroxy-chinolinat)  
(Alq<sub>3</sub>)



Spirobifluorenverbindung  
Material für blaue Emission

Abb. 3

Alle diese Stoffe verfügen über ein ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Dadurch kommt es zu einer Annäherung von HOMO und LUMO. Dieses hat im Sinne des Modells von Valenz- und Leitungsband der Festkörperphysik Halbleitereigenschaften der verwendeten Materialien zur Folge. Auf molekularer Ebene begünstigt eine verstärkte Polarisierbarkeit der Moleküle deren Halbleitereigenschaften. Ein ausgedehntes und konjugiertes System von  $\pi$ -Elektronen ist damit notwendige Bedingung für die prinzipielle Verwendbarkeit eines Stoffes in organoelektronischen Anordnungen.

Als Anodenmaterial in einer OLED findet, wie schon angegeben, vorrangig ein nicht-stöchiometrisches Mischoxyd ITO Verwendung. Als Kathodenmetall wird bei Polymer-OLEDs meist Calcium, bei den "Small Molecule"-OLEDs entweder Aluminium oder eine Legierung Magnesium-Silber (z.B. 10% Ag : 90% Mg) benutzt.

Betrachtet man den Mechanismus des Ladungstransportes in den organischen Schichten näher, so kann man diesen als fortwährenden Redoxprozeß auffassen. Das folgende Elektronen-"hopping"-Modell kann zur Veranschaulichung herangezogen werden:

Auf der Kathodenseite werden durch die Injektion von Elektronen in das LUMO des Elektronentransportmaterials Radikalanionen erzeugt, von denen das Elektron an das LUMO des Nachbarmoleküls unter Rückbildung der Neutralform des Moleküls abgegeben wird; das Elektron wird transportiert. So bewegt sich das Elektron von der Kathode in Richtung der Anode. Analog erfolgt nach diesem Modell der Transport auf der Anodenseite: Ein Elektron wird aus dem HOMO des Lochtransportmaterials unter Bildung einer Fehlstelle (eines "Loches") in die Anode "abgesaugt". Diese Prozesse finden durch das Anlegen eines elektrischen Feldes statt. Dabei entsteht aus dem neutralen Molekül des Lochtransportmaterials ein Radikalkation. Wenn nun von einem zweiten Molekül ein Elektron in dieses Loch übergeht, so ist unter Reduktion des ersten und Oxydation des zweiten Moleküls das "Loch" gewandert. Aufgrund dieser Prozesse bewegen sich sowohl "Löcher" als auch Elektronen auf-

einander zu. Im Emittermaterial treffen nun die "Löcher" und Elektronen in Form der Radikalkationen und Radikalanionen des Emittermaterials aufeinander. Diesen räumlichen Bereich nennt man Rekombinationszone. Dort bildet sich ein angeregtes Molekül ( $M^\#$ , Abb. 4), welches bei der Rückkehr in den Grundzustand Lichtenergie aussenden soll. Abbildung 4 gibt eine entsprechende Modellvorstellung wieder:

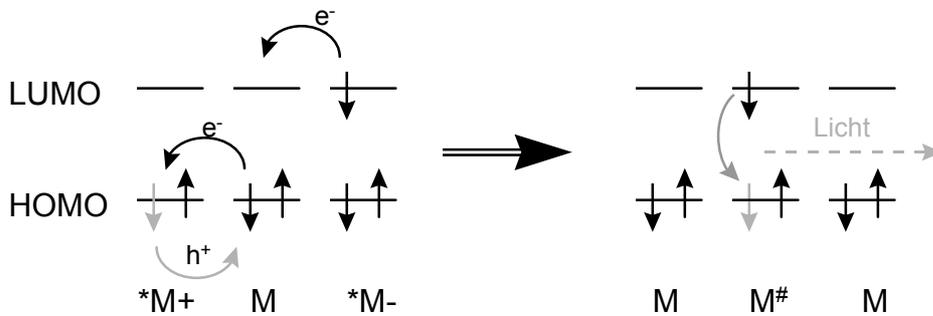


Abb. 4

Im obigen Bild kann demzufolge die Emission entweder, wie dargestellt, von einem angeregten Molekül der Emitter- (und Elektronentransport-) schicht ( $M^\#$ ) herrühren, oder es kann die Anregungsenergie durch Übertragungsprozesse (Elektronentransfer oder optische Anregung) auch auf ein anderes Molekül, beispielsweise auf ein, in das Grundmaterial eindotiertes Chromophormolekül übergehen, so daß die Emission von diesem Molekül stammt.

Neben dieser Vorstellung, bei der ein Radikalkation und ein Radikalanion mit einem dritten Neutalmolekül (Fluorophor) wechselwirken und dieses so anregen, besteht natürlich genauso die Möglichkeit eines direkten Elektronen- (bzw. Loch-) transfers zwischen den Radikalspezies, auch hier resultiert jeweils ein angeregtes Molekül  $M^\#$ .

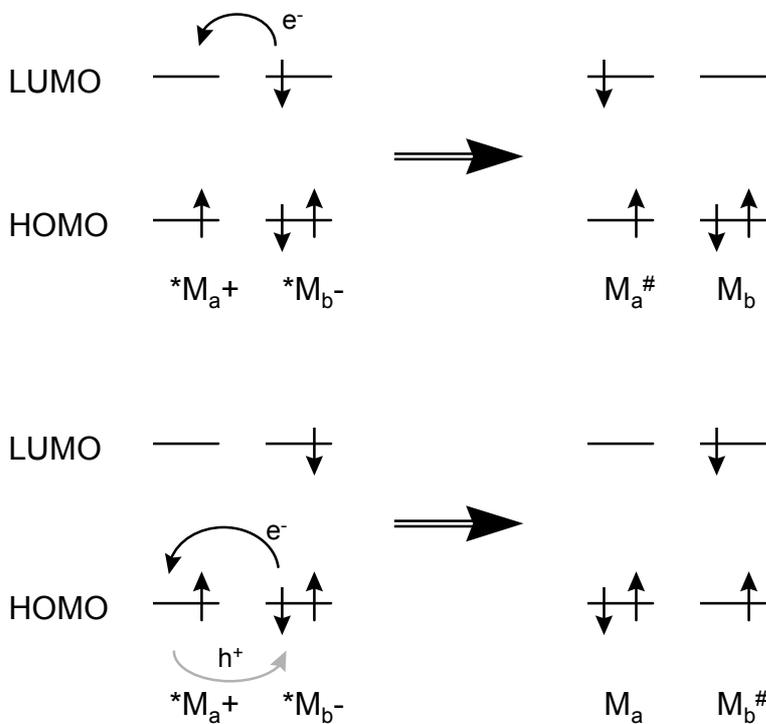


Abb. 5

Im ersten Fall wird das Radikalkation  $*M_a^+$  durch Aufnahme eines Elektrons reduziert und so angeregt, im zweiten Falle oxydiert das Radikalanion  $*M_b^-$  durch Abgabe ei-

nes Elektrons aus dem HOMO zum angeregten Molekül  $M_b^\#$ . Die Ladungsrekombination aus Elektron und Defektelektron (Loch), die zum angeregten Molekül  $M^\#$  führt, bildet aus spinstatistischen Gründen das Verhältnis von angeregten Singulett- zu angeregten Triplettzuständen von 1:3 aus /11/. Dieses bedeutet, daß die theoretische Quantenausbeute nur maximal 25% betragen kann, weil nur die Singulettzustände zur Fluoreszenz nutzbar sind. Die Effizienz der Elektrolumineszenz  $\Phi$  wird insgesamt also von der Effizienz der Erzeugung der angeregten Singulettzustände  $\eta^*$  und der eigentlichen Fluoreszenzeffizienz  $\eta_F$  abhängen (Gl.1). Letztere gibt ein Maß für die Zahl der unter Fluoreszenz stattfindenden Rekombinationen des Singulettzustandes gegenüber der Summe aller möglichen Rekombinationsprozesse (Fluoreszenz + nicht strahlende Prozesse) an (Gl. 2).

$$\Phi = \eta^* * \eta_F \text{ mit } \eta^* \leq 0,25 \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\eta_F = k_F / (k_F + \sum k_{\text{non rad.}}) \quad (\text{Gl. 2})$$

Gemäß den bekannten Gleichungen (Gl.3 und Gl.4):

$$\Delta E = h * \nu = E(S^1) - E(S^0) \quad (\text{Gl. 3})$$

und

$$\lambda = c / \nu \quad (\text{Gl. 4})$$

läßt sich aus der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen angeregtem Zustand  $S^1$  und Grundzustand  $S^0$  mit Hilfe der Lichtgeschwindigkeit  $c$  die Wellenlänge des emittierten Lichtes  $\lambda$  berechnen. Näherungsweise entspricht diese Energiedifferenz  $\Delta E$  dem Energieunterschied zwischen den Energien von HOMO und LUMO. Zur genaueren Betrachtung muß man aber bei dieser Energiedifferenz noch zwischen-elektronische Wechselwirkungsenergien aufgrund elektrostatischer Beeinflussung (Coulomb-Integral  $J_{ab}$ ) und eine Austauschenergie (Austauschintegral  $K_{ab}$ )<sup>3</sup> berücksichtigen (Gl. 5) /12/.

$$\Delta E = E_{(\text{HOMO})} - E_{(\text{LUMO})} - J_{ab} + 2 K_{ab} \quad (\text{Gl. 5})$$

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich eine Reihe von Schlußfolgerungen, die zur gewünschten Erzielung hoher Effizienzen der Elektrolumineszenzanordnung, das heißt hohe Lichtausbeute bei geringem Stromverbrauch und möglichst niedriger Betriebsspannung sowie einer langen Lebensdauer notwendig sind:

- 1.) Zur effizienten Injektion von Ladungsträgern von den Elektroden in das organische Material soll die Lage des LUMOs des Elektronentransportmaterials energetisch passend zur Austrittsarbeit des Kathodenmaterials sein. Analog dazu soll die Lage des HOMOs des Lochtransportmaterials nahe zur Austrittsarbeit der ITO-Elektrode sein. Daneben ist zum effizienten Ladungstransport eine angepaßte Energiestufenfolge der MOs durch eine entsprechende Schichtenfolge notwendig.

<sup>3</sup> diese Austauschenergie  $2K_{ab}$  ist ein Maß für den Energieunterschied, der zwischen angeregtem Elektron mit parallelem Spin zum Elektron im HOMO (Triplettzustand) und angeregtem Elektron mit anti-parallelem Spin zum Elektron im HOMO (Singulettzustand) besteht.

- 2.) Das Lochtransportmaterial muß wegen seiner Rolle im Redoxprozeß reversibel oxydierbar sein, das heißt, die Radikalkationen sollen stabilisiert sein. Analog bedarf es eines stabilen und reversiblen Radikalanionenbildners auf der Elektronentransporterseite. Ein verwendetes Emittermaterial (Fluorophor) muß analog stabile Radikalkationen oder Radikalanionen bilden können. Daneben müssen unerwünschte Nebenreaktionen der Radikalformen der Moleküle verhindert werden. Dies bedeutet hohe chemische Stabilität der verwendeten Stoffe.
- 3.) Zur hohen Effizienz bei der Rekombination der Ladungsträger muß das Emittermaterial Festphasenfluoreszenz in hoher Quantenausbeute (= Lichtquanten / induzierte Elektronen) zeigen, bei Dotierstoffen als Emitter muß ein leichter Energieübertrag auf diesen erfolgen.
- 4.) Alle Materialien müssen amorph vorliegen, da durch Kristallbildung Korngrenzen entstehen, über die ein effizienter Ladungstransport nicht möglich ist. In dessen Folge würde die notwendige Betriebsspannung stark steigen. Dem dient auch eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur der verwendeten Materialien, um eben solche Kristallisationsprozesse auch unter erhöhten Betriebstemperaturen zu verhindern.
- 5.) Alle Materialien müssen in möglichst großer Reinheit vorliegen. Dies ist zum einen wegen des Auftretens der hochreaktiven Radikalspezies und der somit möglichen Reaktion mit Fremdstoffen notwendig. Nach einem Modell von DEUßEN et.al. /13/ soll ein Molekül in der Diode während einer Betriebszeit von 10.000h insgesamt etwa 5,5h als Radikal vorliegen! Zum anderen fördern Fremdatome die Fluoreszenzlöschung durch nicht strahlende Rekombinationsprozesse.
- 6.) Die thermische Stabilität der Materialien muß eine Verarbeitbarkeit durch Sublimation im Vakuum bei etwa 200...400°C gewährleisten.
- 7.) Aufgrund der technischen Anwendung dieser Materialien ist daneben auf kostengünstige Herstellungsverfahren und gute Verarbeitbarkeit unter den notwendigen Prozeßbedingungen Wert zu legen.
- 8.) Eine hermetische Verkapselung der OLEDs ist notwendig, um das Eindringen besonders von Wasser und Sauerstoff zu verhindern. Durch das Diradikal Sauerstoff wird der chemische Abbau der Materialien gefördert. Das Wasser zerstört die Kathodenmetalle Ca, Mg und Al, die wegen ihrer niedrigen Austrittsarbeit und ihres damit verbundenen unedlen Charakters verwendet werden.

### 1.2.2 Grundprinzip der OLED-Charakterisierung mittels elektro-optischer Meßgrößen

Um einen eindeutigen Maßstab zur Beurteilung der Elektrolumineszenzdevices zu haben, ist es notwendig, diese nach Ihrer Herstellung einer eingehenden Untersuchung zuzuführen. Hierbei sollen die optischen und elektrischen Kenndaten des Devices ermittelt werden. Dieses kann auch im Dauerversuch als Langzeitmessung (bis über 10000 h) erfolgen.

Zur elektrischen Charakterisierung werden die Diodenkennlinie (Spannungs-Strom-Kennlinie) und elektrooptische Kennlinien Lichtstärke bzw. Leuchtdichte vs. Spannung aufgenommen. Zur optischen Charakterisierung der OLED werden sowohl deren Spektraldaten ermittelt, als auch die entsprechenden Helligkeitswerte. Hierbei muß unterschieden werden zwischen den physikalisch-absoluten Strahlungsgrößen und den physiologisch beeinflussten photometrischen Größen<sup>4</sup>. Diese Unterscheidung zwischen den physikalischen Strahlungsgrößen, die die Energie über das gesamte Spektrum betrachten, und den photometrischen Größen beruht dabei auf der unterschiedlichen spektralen Empfindlichkeit des Auges für verschiedene Wellenlängen<sup>5</sup> /14/. Diese Wellenlängenabhängigkeit der Augenempfindlichkeit ist im V- $\lambda$ -Diagramm dargestellt:

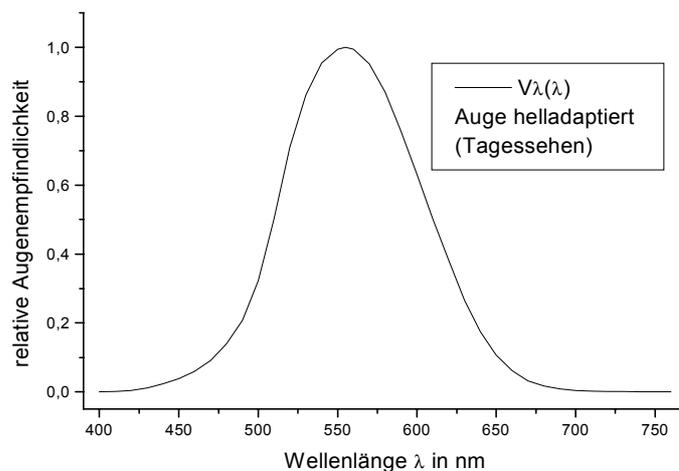


Abb. 6 nach /16/

Der Maximalwert der Augenempfindlichkeit von ungefähr 680 Lumen/Watt (photometr.Leistung / Strahlungsleistung) liegt bei etwa 555nm. So ist das Auge für Karminrot (750nm) etwa 10000mal weniger empfindlich als für Gelbgrün (550nm).

Die bei der Diodencharakterisierung aufgenommenen Meßwertreihen ( $\rightarrow$  Abb. 7)  $\text{cd/m}^2$  vs. Spannung geben also die Leuchtdichte der OLED und die Einsatzspannung der Leuchtodiode an, aus den Meßwertreihen  $\text{cd/A}$  vs. Spannung und  $\text{lm/W}$  vs. Spannung läßt sich etwas über den Wirkungsgrad der Energiewandlung elektrisch $\rightarrow$ photonisch aussagen.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie gibt Aussagen über das Sperrverhältnis der Diode, das heißt, den Stromunterschied zwischen Vorwärts- und Rückwärtsbetrieb bei einer gegebenen Spannung. Dieses Sperrverhältnis ist wichtig beim Aufbau pixelierter

<sup>4</sup> es wird auf entsprechende Physiklehrbücher, z.B. Gerthsen/Vogel oder Schäfer verwiesen

<sup>5</sup> Unterschied Strahlungsgrößen vs. photometrische Größen:

Die von einem Körper ausgehende Energie  $W$  (in Joule) entspricht einer Lichtmenge  $Q$  (in Lumen\*sec.).

Dem Strahlungsfluß  $\Phi_e = W/t$  (=Energie/Zeit  $\leftrightarrow$  J/sec.) entspricht photometrisch der Lichtstrom  $\Phi$  (in Lumen).

Die von der Strahlungsquelle je Raumwinkel abgestrahlte Leistung  $I_e = \Phi_e/\Omega$  (in Watt/Steradian) entspricht der photometrischen Lichtstärke  $I = \Phi/\Omega$  (in  $\text{lm/sr}$  = Candela).

Schließlich ist noch die Strahldichte  $L_e = I_e/A$  (=  $W/(\text{sr} * \text{m}^2)$ ) definiert, als pro Raumwinkel und Strahlerfläche abgegebene Leistung, dem entspricht photometrisch die Leuchtdichte  $L$  (in  $\text{cd/m}^2$ ). /15/

Displays, darf dort doch kein Strom "rückwärts" über die gerade nicht angesteuerten Nachbarpixel fließen.

Nachfolgend ein typischer Meßkurvensatz einer OLED: (Abb. 7)

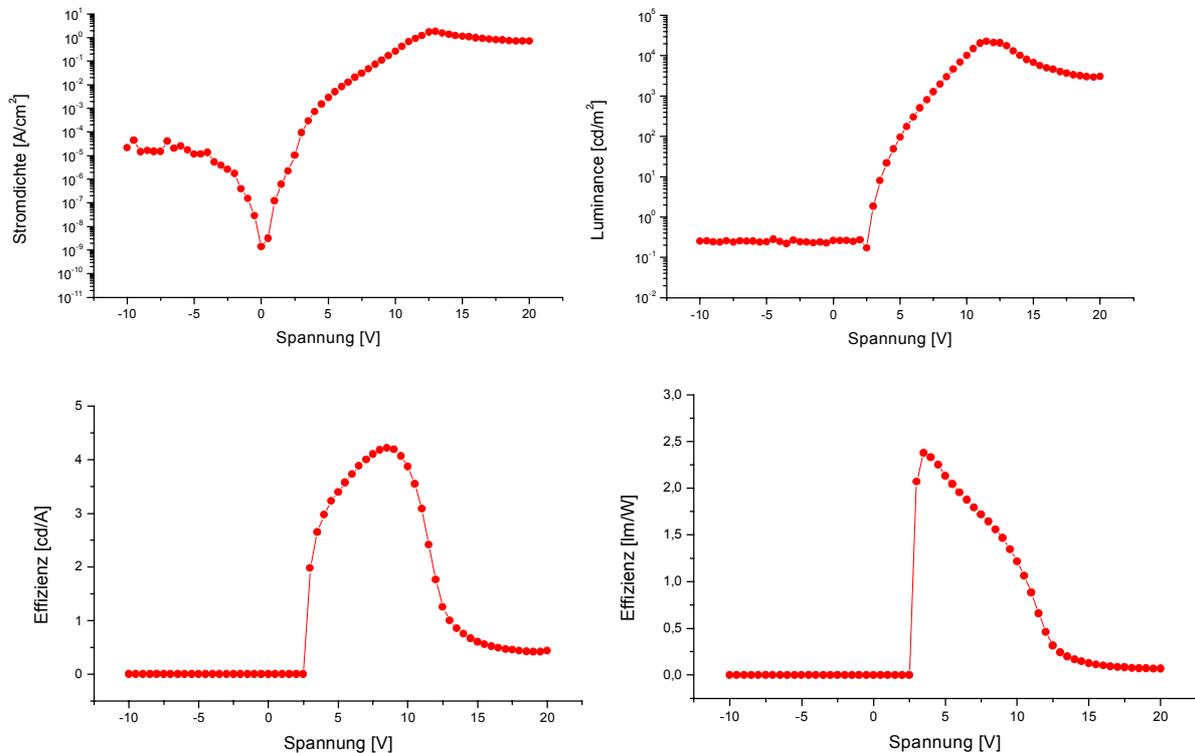


Abb. 7

Um auch den Farbeindruck einer OLED zu charakterisieren, werden deren auf die Augenempfindlichkeit bezogenen Spektraldaten erfaßt. Die rein physikalische Erfassung der Wellenlänge des ausgesandten Lichtes reicht nicht, da in der Regel die Emission relativ breit ist (bis 100 nm) und zum anderen besonders in chromophordotierten OLEDs meist mehrere Emissionspeaks zu beobachten sind. Auch hier muß dann die spektrale Empfindlichkeit der Augen berücksichtigt werden. Dies bedeutet, daß eine Diode mit einem kleinen Emissionspeak bei z.B. 530 nm ( aus Alq<sub>3</sub>) und einem großen Peak etwa bei 630 nm (vom Dopand) wegen der unterschiedlichen Augenempfindlichkeit nur gelb-orange aussieht.

Zur eindeutigen Charakterisierung der Farbe benutzt man deshalb das genormte CIE-Farbdreieck (Abb. 8; /17a/). Dieses beruht auf dem Prinzip der additiven Farbmischung, wobei man sich jeden Farbton aus den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau gemischt vorstellt. Jede Farbe läßt sich dann durch ihren relativen Anteil an R,G,B charakterisieren, wobei R+G+B = 1 ist, so daß es genügt, nur den Anteil an Rot (x) und beispielsweise Grün (y) anzugeben, woraus sich der Blauanteil ausrechnen läßt, und jede Farbe eindeutig durch Koordinaten charakterisiert wird /14/.

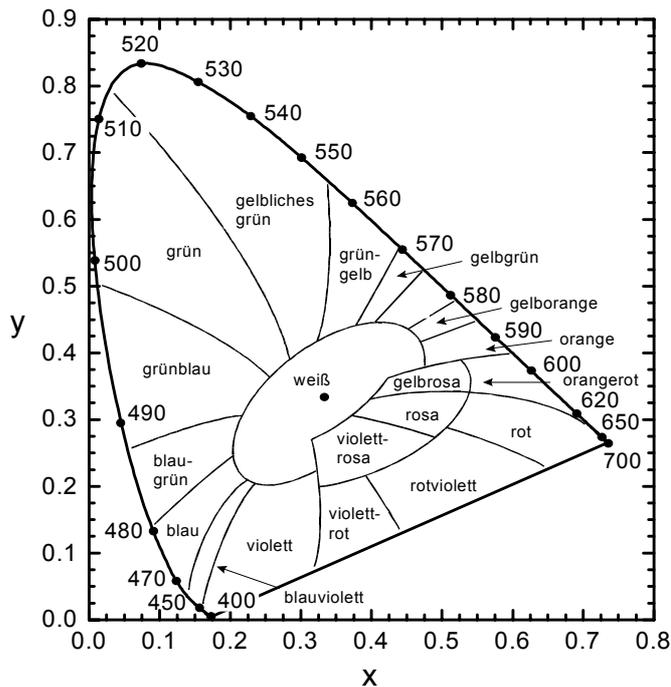
CIE-Farbdiagramm  
(1931)

Abb. 8

### 1.3 Problemstellung

Ausgehend von den bekannten Materialien in "Small Molecule"-OLEDs bestand die Aufgabe darin, neue, verbesserte Materialien zum Einsatz als Lochtransportmaterialien und als Emittermaterialien zu synthetisieren. Dabei sind aus den genannten Gründen hohe Ansprüche an die Reinheit der erzeugten Produkte zu stellen. Besonders sollten, im Gegensatz zu den bisher bekannten Synthesen von Lochtransportern des Triarylaminotyps, die in vielen Fällen über metallkatalysierte Kupplungen, wie beispielsweise Ullmann-Reaktion (Cu), Stille-Kupplung (Sn) oder Hartwig-Buchwald-Reaktion als Variante der Heck-Reaktion (Pd) erfolgten, schwermetallfreie Synthesewege gewählt werden, da die Gruppe der Schwermetalle als starke Fluoreszenzquencher wirkt und die vollständige Entfernung dieser Metalle bis in den ppm-Bereich nur schwierig möglich ist. Daneben sind die hohen Anforderungen an das Redoxverhalten (vollständige Reversibilität) und zur Ladungsinjektion aus den Elektroden, die optimale Lage der FMOs<sup>6</sup> (HOMO/LUMO) ebenso zu erfüllen, wie hohe thermische Stabilität, gute Sublimierbarkeit und Amorphie (gute Glasbildungseigenschaften).

Die geforderten Emittermaterialien sollen sich zum Einsatz als Dotierstoff, beispielsweise in dem Standardmaterial Alq<sub>3</sub>, oder auch als Einzelschicht eignen. Besonderes Interesse besteht dabei an im roten Wellenlängenbereich emittierenden Fluorophoren, da solche Verbindungen bisher nur wenig bekannt sind und meist auch nur geringe Lichtausbeuten erzielt werden konnten.

Dabei ist sowohl von den Lochtransport- als auch den Emittermaterialien eine gegenüber bekannten Stoffen mindestens gleichwertige, möglichst jedoch eine höhere Effizienz der Elektrolumineszenz zu fordern.

<sup>6</sup> FMO = Frontier Molecular Orbital

Aus der Summe dieser Anforderungen erschien es sinnvoll, bisher unbekannte N-arylierte Derivate des 2-Aminothiophens bzw. des 2-Aminothiazols zu synthetisieren und auf ihre Eignung zum Einsatz in OLEDs hin zu untersuchen. Solche Ansätze sind beispielsweise aus Arbeiten von SHIROTA et.al. /18/ schon bekannt. Dieser Ansatz liegt nahe, lassen sich doch 2-Aminothiazol **3** und 2-Aminothiophen **2** als Heteroanaloga des Anilins **1** auffassen (Abb. 9).

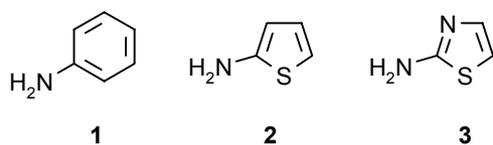


Abb. 9

Die bisher verwendeten Lochtransportmaterialien, beispielsweise die Verbindungen **4** - **6** stellen ihrerseits Triarylaminsysteme auf der Basis N,N-substituierter Anilinstrukturen dar.

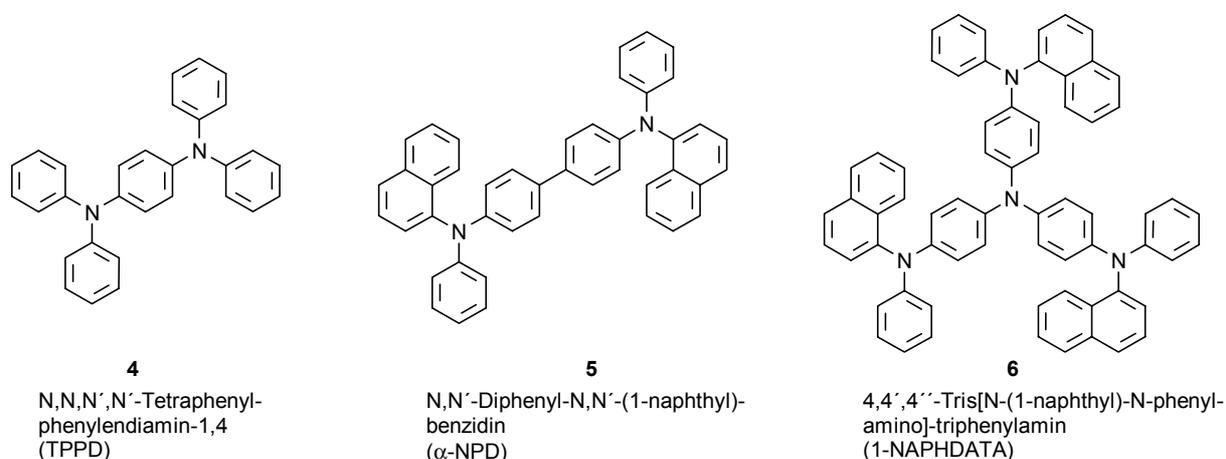


Abb. 10

Um nun zu den Thiazol- bzw. Thiophenanaloga dieser Strukturen zu gelangen, bieten sich Synthesewege über 2-Aminothiazole und 2-Aminothiophene als Grundkörper an.

Damit könnte man mit bekannten Verfahren zur C-C- oder C-N- Bindungsknüpfung entsprechende Derivate darstellen. Hierbei soll, wie bereits dargelegt, auf schwermetallfreie Synthesewege besonderes Augenmerk gerichtet sein. Beispielsweise ließen sich so die folgenden Strukturen vorstellen:

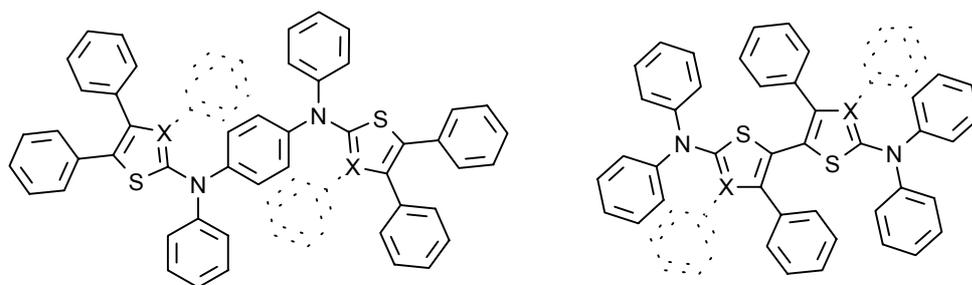


Abb. 11

Die erwartete Eignung der dargestellten Thiophen- und Thiazolderivate speziell als Lochtransportmaterialien läßt sich mit den kationenstabilisierenden Eigenschaften eines  $\pi$ -Überschußaromaten erklären. So gehört Thiophen zur Gruppe der Über-

schußaromaten. Die Elektronendichte im Ring wird durch die Aminogruppe in 2-Stellung noch erhöht. Das 1,3-Thiazol ist zwar durch das Ringstickstoffatom weniger elektronenreich, doch 2-Amino-thiazol-1,3 ist wegen des Donoreffektes der Aminogruppe unbedingt auch als  $\pi$ -elektronenreiches Heterensystem anzusehen. Interessant ist hierbei, daß das unsubstituierte 1,3-Thiazol nach der Definition (6 $\pi$ -Elektronen bei 5 Ringatomen) ein Überschußaromat sein sollte. Nach seinem Verhalten steht es aber eher zwischen Benzol und Pyridin, was durch die Reihenfolge der Ionisierungspotentiale (als Maß für die Lage der HOMOs ("Elektronenreichtum")) bestätigt wird: /19/

	Thiophen	Benzol	1,3-Thiazol	Pyridin
Ionisierungs-Potential [eV]	8,90	9,24	9,43	9,70

Tab. 1

Weiterhin wirkt sich die Einführung von heteroaromatischen Gruppen günstig auf die Glasbildungstendenz aus und verhindert so die schädliche Kristallisation der Materialien. Dieses geschieht durch eine damit verbundene Erniedrigung der Symmetrie des Systems, wozu bisher bei aromatischen Aminen beispielsweise m-Tolyl- oder Naphthylgruppen eingeführt wurden.

Neben den in Abb. 11 gezeigten möglichen Lochtransportmaterialien, die auf diarylaminosubstituierten Thiazolen und Thiophenen aufbauen, also auf elektronendonatorsubstituierten Heteroaromaten, bildet die Einführung einer Elektronenakzeptorgruppe in das Molekül die Möglichkeit der Darstellung von Emittermaterialien.

So wirkt bei dem häufig als Fluorophor für rote Emission angewandten Farbstoff DCM ( $\rightarrow$  Abb. 3) die Dimethylanilingruppe als Donator auf das konjugierte  $\pi$ -System. Auch hier könnten, wie oben beschrieben, die 2-Amino-thiazole und -thiophene als Heteroanaloge eingesetzt werden, eine denkbare Struktur eines Fluoreszenzfarbstoffes zeigt die nachfolgende Abbildung (Abb. 12).

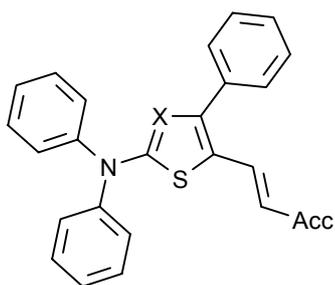


Abb. 12

Dabei bestand die vorrangige Aufgabe darin, durch Variation der chemischen Struktur der Farbstoffe, also besonders der Stärke der Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen sowie der Länge des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems eine Fluoreszenzwellenlänge im roten Spektralbereich zu erreichen.

Neben dem Farbstoff DCM, den man auch als Merocyanin, also als Polymethin auffassen kann, finden speziell in Polymer-OLEDs auch polyenartige Fluorophore Verwendung.

Man unterscheidet in der Stoffklasse der Polymethine zwischen den kationischen Cyaninen (**A**), den anionischen Oxonolen (**C**) und den neutralen Merocyaninen (**B**).

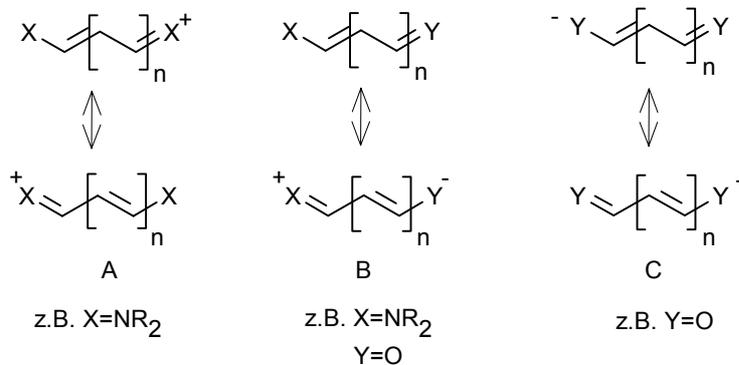


Abb. 13

Den Verbindungen **A - C** ist gemeinsam, daß sich stets eine ungerade Zahl von CH-Gruppen (Methingruppen) zwischen den Heteroatomen befindet. Besonders in den Cyaninen und Oxonolen sind die  $\pi$ -Elektronen vollständig delokalisiert (in den Merocyaninen nahezu), was zu annähernder Bindungslängenkonstanz, aber auch zu alternierender Ladung entlang der Kette führt. Während die als Kationen oder Anionen mit ihrem jeweiligen Gegenion in salzartiger Struktur vorliegenden Cyanine und Oxonole bisher zur Anwendung in Elektrolumineszenzanordnungen kaum untersucht sind, werden Merocyanine bereits häufig angewandt.

Im Gegensatz zu den soeben beschriebenen Polymethinen zeigen Polyene (Abb. 14) als konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem eine Alternation der Bindungslängen und Partialladungsausgleich entlang der konjugierten Kette /20/.



Abb. 14

Solche Polyene finden bisher vor allem Anwendung als Emittermaterial in Polymer-OLEDs, in Form von Derivaten des Poly-(p-phenylen-vinyl) PPV. Diese können als polymeranaloge Stilbene angesehen werden und entsprechen damit Diarylpolyenen.

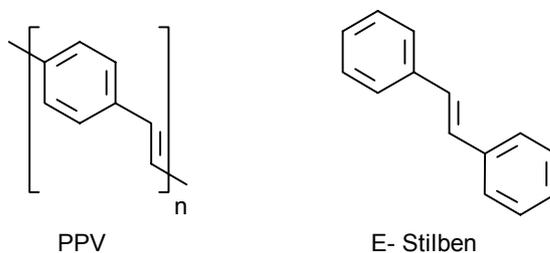
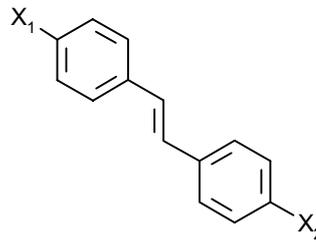


Abb. 15

Die Absorptionswellenlänge der Farbstoffe steigt dabei mit der Länge des konjugierten  $\pi$ -Systems an, wobei mit steigender Länge der Wellenlängenzuwachs immer geringer wird. Auch die Einführung von Elektronendonator- bzw. Elektronenakzeptorgruppen führt zur bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums. Diesem Maximum entspricht dabei der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang, dessen Übergangsenergie mit steigender Konjugationslänge fällt.

Absorption von 4,4'-substituierten E-Stilbenen in EtOH /20/:

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	λ <sub>max</sub> [nm]
H	H	293,5
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	329
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	341
NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	409



Tab. 2

Abb. 16

Tabelle 2 zeigt, daß die Absorptionswellenlänge von Polyenen im wesentlichen relativ unabhängig von der Substitution des Systems ist. Erst mit der Einführung von Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen erfolgt eine starke bathochrome Verschiebung in den sichtbaren Wellenlängenbereich, wie die letzte Verbindung der Tabelle zeigt. Dabei könnte man diese auch als Merocyanin, genauer als Azamethin auffassen. Die relativ langwellige Emission der in Polymer-OLEDs verwendeten PPV-Derivate beruht also vorrangig auf der großen Ausdehnung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems.

In der Arbeit soll versucht werden, die darzustellenden 2-Amino-thiazole und -thiophene auch als Grundkörper zur Synthese von arylierten, donatorsubstituierten Hetarylpolyenen zu benutzen.

Insgesamt war es Aufgabe, die Darstellung der Aminohetarene mittels bekannter Synthesen auf neuartige Derivate hin zu erweitern und zu optimieren. Durch die Synthese einer größeren Anzahl entsprechender Synthons sollte ein "Molekülbaukasten" aufgebaut werden, der es ermöglicht, beispielsweise die Lage der FMOs, und damit das Redoxverhalten und bei Emittermaterialien auch die Emissionswellenlänge zu variieren.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1 Überblick über Thiophen- und Thiazolsynthesen

Seit der Entdeckung des Thiophens 1882 durch V. MEYER /21/ im Steinkohlenteer und der synthetischen Erschließung des Thiazols 1887 durch HANTZSCH und WEBER /22/, wurde eine große Anzahl an Synthesen für Verbindungen dieser Stoffklassen entwickelt. Aufgrund der relativen Ähnlichkeit in Eigenschaften und Verhalten sind viele Synthesen bekannt, die beide Heterensysteme nach dem gleichen Reaktionsprinzip zugänglich machen.

2-Aminothiophen und 2-Aminothiazol wurden erstmals von STADLER 1885 (2-Aminothiophen) /23/ und von HANTZSCH (2-Aminothiazol) 1888 /24/ beschrieben. Neben diversen Ringtransformationsreaktionen geringerer und nur sehr spezieller Bedeutung ist vor allem die große Gruppe der Ringschlußreaktionen zur Darstellung der Heterene präparativ breit ausgearbeitet. Einen guten Überblick über die vielfältigen Synthesen geben RUDORF (Thiophene) und LIEBSCHER (Thiazole) in /25/ und /26a/.

Eine präparativ gut durchführbare Methode zur Synthese von Thiophenen ist die nach PAAL-KNORR, die inzwischen auch zur Darstellung von 1,3-Thiazolen Anwendung findet. Hierzu werden 1,4-Dicarbonylverbindungen **7** vorzugsweise mit  $P_4S_{10}$  oder Lawessons Reagenz<sup>7</sup> zu entsprechenden Thiophenen **8** umgesetzt /27, 28/. In Analogie dazu liefert die Umsetzung von 2-(N-Acyl)-amino-carbonylverbindungen **9** als 2-aza-substituierte 1,4-Dicarbonylverbindung mit  $P_4S_{10}$  oder Lawessons Reagenz entsprechende 1,3-Thiazole **10** /29, 30/.

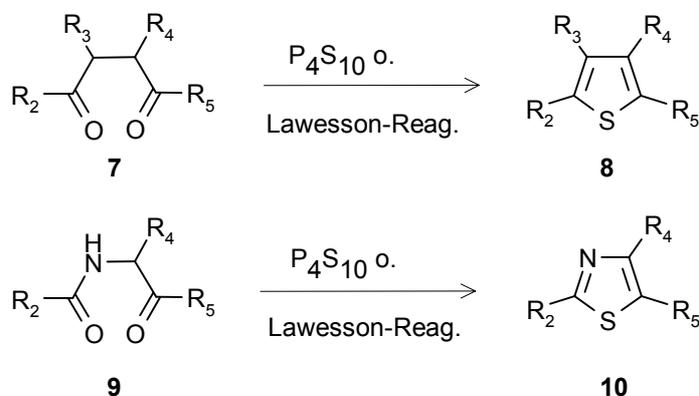
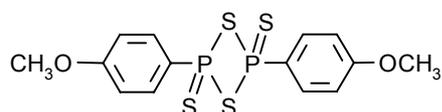


Abb. 17

Durch Variation der Art der Carbonylverbindungen **7** und **9**, beispielsweise in Form entsprechender Aldehyde, Ketone, Acetale, Ketocarbonsäureester, und durch verschiedene Funktionalisierungen in der 2- und 3-Stellung der 1,4-Dicarbonyle erschließt sich ein großes Feld an zugänglichen Thiophenen /31/.

<sup>7</sup> Lawessons Reagenz:



Nach HINSBERG können aus 1,2-Dicarbonylverbindungen **11** und Thioglycolsäureverbindungen **12** 2,5-akzeptorsubstituierte Thiophene **13** dargestellt werden (Abb. 18) /32, 33/. Dabei werden oft die Diester oder Dinitrile der Thioglycolsäureverbindungen **12** als CH-acide Verbindungen eingesetzt.

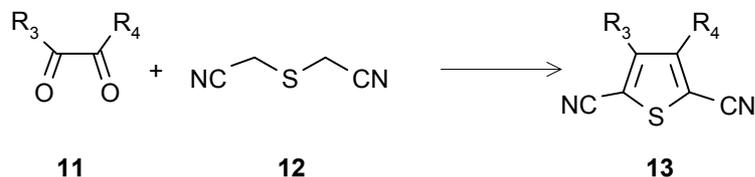


Abb. 18

Eine Möglichkeit zur Herstellung von 2-aminofunktionalisierten Thiophenen **16** stellt nach Arbeiten von GEWALD et.al. /34a, b/ die Umsetzung methylenaktiver Carbonsäurenitrile **15** mit Carbonylverbindungen **14** in der Gegenwart von Schwefel unter Zuhilfenahme einer Base dar (Abb. 19). Durch die Möglichkeit der Umsetzung auch von 1,3-Diketonen oder  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern mit  $\alpha$ -Cyanocarbonsäureestern gelangt man glatt zu 2-Amino-3,5-bis-carbonyl-substituierten Thiophenen.

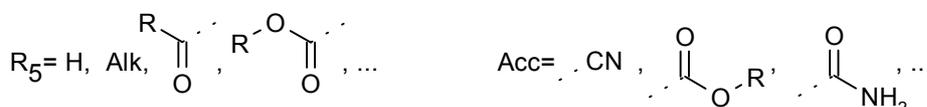
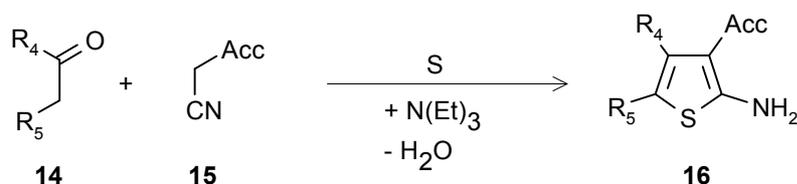


Abb. 19

Hinsichtlich des Mechanismus der GEWALD-Reaktion ( $\rightarrow$  Abb. 20) soll nach ASINGER et al. /36/ zunächst die Carbonylverbindung **14** in  $\alpha$ -Stellung sulfhydriert und die entsprechende  $\alpha$ -Mercaptocarbonylverbindung **17** gebildet werden, die dann mit dem Nitril unter S-Alkylierung **A** und Kondensation reagiert. Nach GEWALD /34a/ ist es eher wahrscheinlich, daß zunächst die Carbonylverbindung **14** mit dem Nitril **15** zum entsprechenden Crotonsäurenitril **18** reagiert, welches dann sulfhydriert wird (**B**), bevor der Ringschluß erfolgen kann. Auch die direkte Umsetzung des  $\alpha$ -Oxo-mercaptans **17** mit CH-aciden Nitrilen **15** führt über die S-alkylierte Zwischenstufe **A** und deren anschließenden Ringschluß zu 2-Aminothiophenen **16** /35a, 36/. Nach dieser Methode ist eine große Vielfalt an 3-akzeptorsubstituierten 2-Aminothiophenen zugänglich.

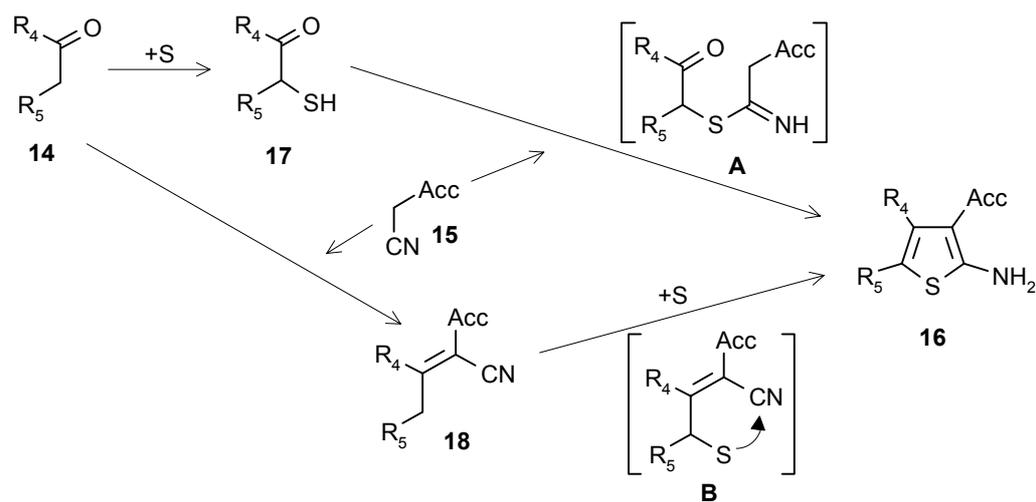


Abb. 20

Setzt man cyclische  $\alpha$ -Mercaptoketone ein, sind bequem annelierte Thiophene zugänglich. Wird Bernsteinsäuredinitril als CH-acide Nitrilkomponente verwendet, so kommt es wegen der größeren Nucleophilie am Stickstoff gegenüber dem aciden Kohlenstoff jedoch zur Kondensation zum Thiazol **19** /35b/.

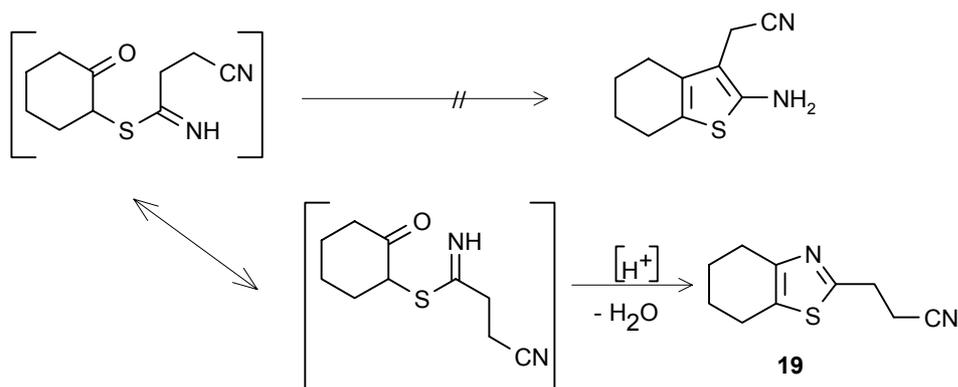


Abb. 21

In ähnlicher Weise bilden sich nach ASINGER et.al. /36/ durch Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Ketone **14** bzw. Aldehyde **20** die entsprechenden Thiazoline **22**, die leicht zu den Thiazolen **10** oxydiert werden können. Dabei ist die Bildung eines Halbaminales **21** aus Aldehyd **20** und Ammoniak vorstellbar, welches mit dem gebildeten  $\alpha$ -Mercaptoketon **17** über die analoge S-Alkylzwischenstufe **A** zum Thiazolin **22** reagiert:

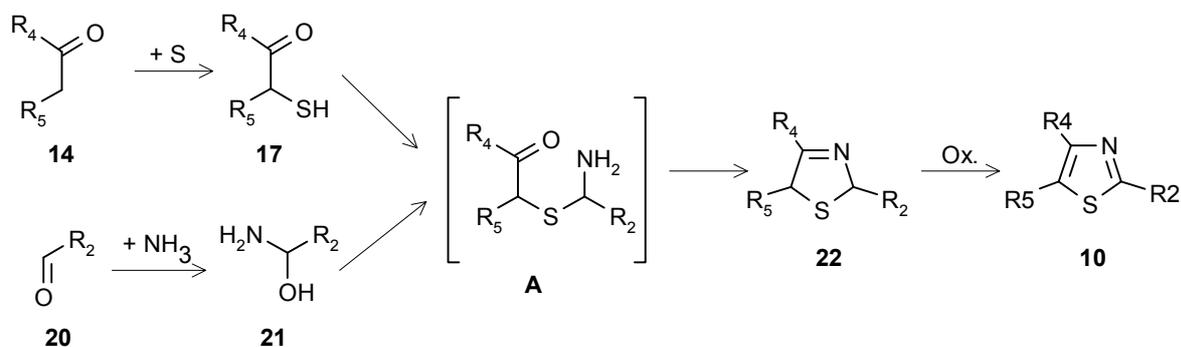


Abb. 22

Auch Enamine **23**, die als verkappte Enole einer Iminoverbindung, und so als Heterocarbonylverbindung angesehen werden können, reagieren mit methylenaktiven Nitrilen **15** und Schwefel zu 2-Aminothiophenen **16** (GEWALD et.al. /34a/).

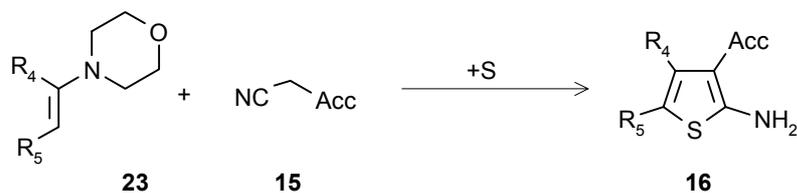


Abb. 23

Setzt man Benzoylacetone **24** als 1,3-Diketon mit Morpholin und Schwefel im Sinne einer Wilgerodt-Kindler-Reaktion um, so wird die Bildung von 2-Morpholino-5-phenylthiophen **25** beobachtet. Hierbei kommt es zunächst zur erwarteten intermediären Bildung des Thiomorpholids **A**, welches unter den Reaktionsbedingungen der Wilgerodt-Kindler-Reaktion cyclisieren kann /37/.

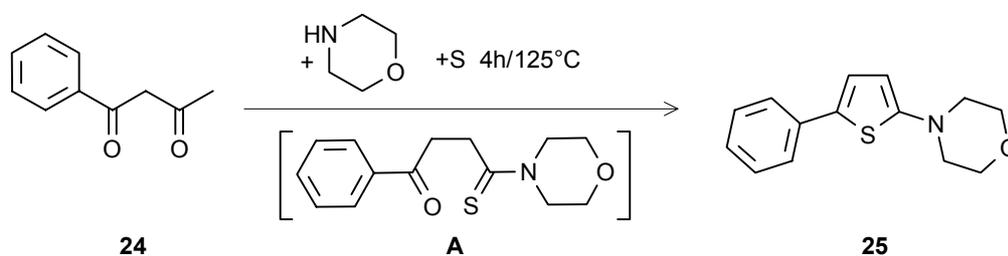


Abb. 24

2,5-Diamino-thiazole **28** lassen sich durch Umsetzung von Isothiocyanaten **26** mit  $\alpha$ -Aminocarbonsäurenitrilen **27** darstellen, wobei es zunächst unter nucleophilen Angriff des Aminostickstoffs des Nitrils auf das Isothiocyanat zur Bildung eines Thioharnstoffintermediates **A** kommt. Diese Zwischenstufe cyclisiert und aromatisiert dann /38/.

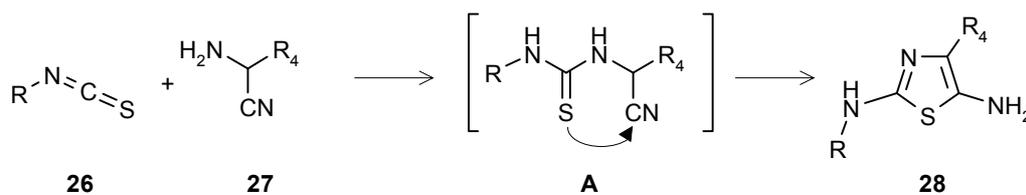


Abb. 25

Sehr umfangreich beschrieben sind Verfahren zur Darstellung von Thiazolen und Thiophenen, die auf der Umsetzung von methylenaktiven Halogen- oder Mercaptoverbindungen **29**, **30** mit  $\beta$ -Mercapto-(hetero)-vinyl-(hetero)-carbonylverbindungen **32** bzw. deren tautomeren (Hetero)-vinyl-thiocarbonylverbindungen **33** oder den  $\beta$ -Halogen-(hetero)-vinyl-carbonylverbindungen **31** beruhen. Abbildung 26 gibt eine Übersicht:

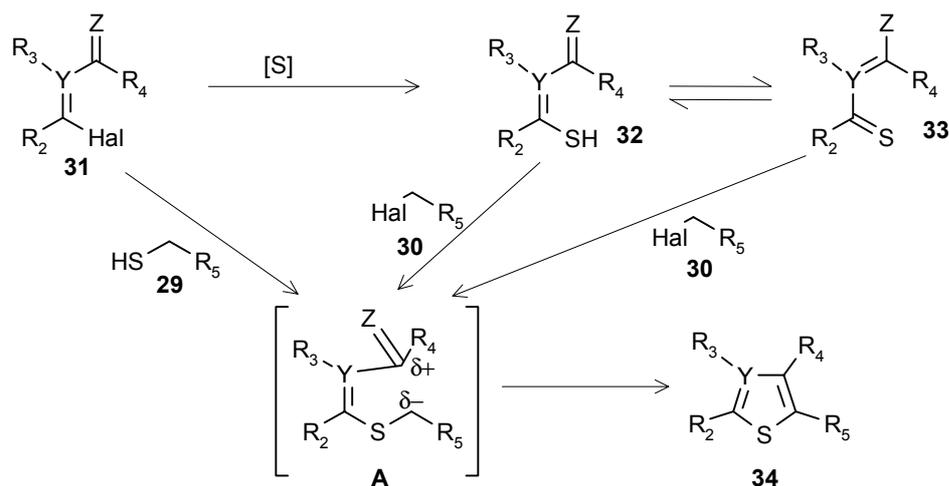


Abb. 26

Zugrunde liegt stets der elektrophile Angriff der Halogenverbindung **30** oder **31** auf den Schwefel. Es bildet sich die S-Alkyl-Zwischenstufe **A**, die dann zum Heteroaromat **34** zyklisiert. Bei der Reaktion von  $\beta$ -Chlorvinylverbindungen **31** mit Mercaptoethylverbindungen **29** erfolgt die Ringsynthese im Sinne  $[3+2]^8$ , das S-Atom stammt also aus der methylenaktiven Komponente, während bei den Reaktionen ausgehend von  $\beta$ -Mercaptovinylcarbonylverbindungen **32** und deren Heteroanaloge sowie ausgehend von (Hetero-)Vinyl-thiocarbonylverbindungen **33** der Ringschluß im Sinne einer  $[4+1]^8$ -Ringbildungsreaktion erfolgt. Die große Vielfalt der dieser Reaktion zugänglichen Edukte verdeutlicht die nachfolgende Tabelle:

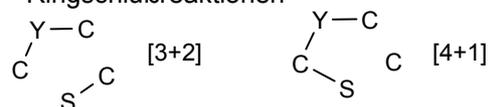
Edukte (**29a - 33f**) liefern entsprechende Heteroaromaten **34**:

Edukt	Produkt	Y	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z	Edukt	R <sub>5</sub>	Lit.
31a	34a	C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H-	O	29a	-CO-OEt	/39/
31b	34b	C	H-	H-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	O	29a	-CO-OEt	/39/
31c	34c	N	4-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N]-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	H-	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	29b	-CO-CH <sub>3</sub>	/40/
32a	34d	C	Morpholin-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H-	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	30a	-NO <sub>2</sub>	/41/
33a	34e	N	4-[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N]-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-	H-	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30b	-CO-CH <sub>3</sub>	/40/
33b	34f	N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	-	H-	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30c	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	/42/
33c	34g	N	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (CH <sub>3</sub> )N-	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	OH	30c	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	/43/
33d	34h	N	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) (CH <sub>3</sub> )N-	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	30c	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	/44/
33e	34i	N	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) HN-	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	OCH <sub>3</sub>	30a	-NO <sub>2</sub>	/44/
33f	34j	C	Morpholin-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H-	Morpholin	30d	-CH=C(CN) <sub>2</sub>	/45/

Tab. 3

So sind  $\beta$ -Chlorvinylaldehyde und -ketone **31a, b** (HAUPTMANN et.al. /39/) wie ihre heteroanalogen Chlorazapropeniminiumsalze **31c** (HARTMANN, LIEBSCHER /40/) mit Mercaptoessigestern **29a** bzw. Mercaptoaceton **29b** umsetzbar. Arbeiten von MESLIN et.al. /42/, und auch LIEBSCHER und HARTMANN /40, 41, 43, 45/ beziehungsweise RAJAPPA et.al. /44/ gehen von Thioacryläureamiden **33f** oder von

<sup>8</sup> Ringschlußreaktionen



Thioharnstoffderivaten **33a, c-e** ( $Y=N$ ) aus. Die Reaktionen erfolgen überwiegend in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart einer Hilfsbase, meist Triethylamin. Die Umwandlung der  $\beta$ -Chlorvinylverbindungen **31** in ihr  $\beta$ -Mercaptoderivat **32** beziehungsweise in die vinylogenen Thiocarbonylverbindungen **33** erfolgt beispielsweise mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ganz allgemein sind also auf diesem Wege 2-Aryl-thiophene und -thiazole, besonders aber 2-(N,N-disubstituierte) Amino-thiazole und -thiophene mit einer Elektronenakzeptorgruppe in 5-Stellung bequem zugänglich. N,N-unsubstituierte 2-Amino-thiazole und -thiophene lassen sich auf diese Weise jedoch nicht darstellen. Hierzu ist die Zuhilfenahme einer Schutzgruppe für die freie Aminogruppe erforderlich: Setzt man nämlich ein Derivat eines N,N-unsubstituierten Thioharnstoffes **33g** ( $R_2= \text{NH}_2$ ,  $Y=N$ ,  $Z=\text{NHR}$ ,  $R_4=\text{NHR}$ ) mit einem Halogenketon **30e** um, so erfolgt die Cyclisierung der Zwischenstufe **A** nicht im Sinne einer [4+1]-Reaktion (Weg **a**) nach HARTMANN/LIEBSCHER zum Thiazol **34**, sondern auf Weg **b** im Sinne einer HANTZSCH-Reaktion als [3+2]<sup>9</sup>-Cyclisierung zum Thiazol **35** /46/.

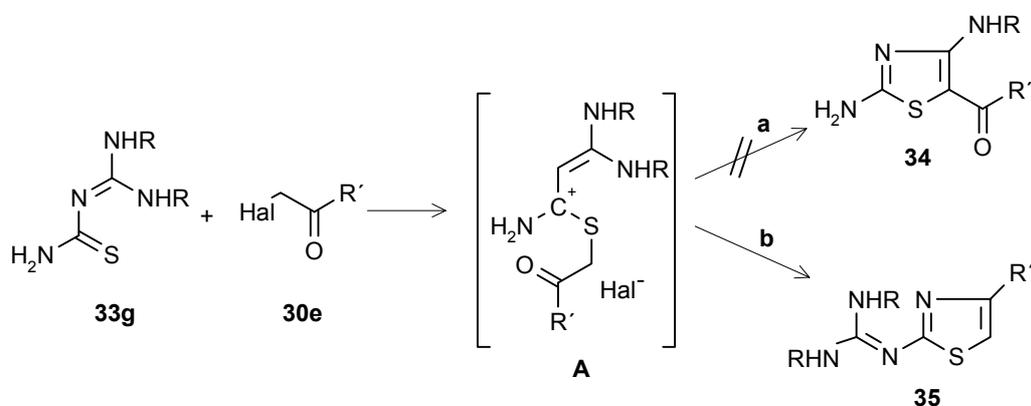
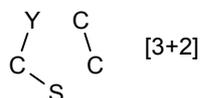


Abb. 27

Das bedeutendste Verfahren /26b/ zur Darstellung von 1,3-Thiazolen **10** dürfte die Umsetzung von Thioamiden **36** mit  $\alpha$ -Halogenocarbonylverbindungen **37** (vorzugsweise  $\text{Hal} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) nach HANTZSCH sein. Auch Thiophene **8** sind auf diesem Wege aus Thioessigsäurederivaten **38** und  $\alpha$ -Halogenocarbonylverbindungen **37** zugänglich (Abb. 28). Die Reaktionen werden meist unter Zusatz einer Hilfsbase oder eines wasserentziehenden Reagenzes in polaren Lösungsmitteln ausgeführt.

Präparativ besonders bewährt hat sich diese Reaktion bei der Darstellung von 2-aminofunktionalisierten Thiophenen und Thiazolen. Bemerkenswert ist, daß auf dem Wege einer HANTZSCH-analogen Umsetzung beispielsweise auch die isoelektronischen Selenazole und auch 2-Aminoimidazole aus den entsprechenden Seleno-harnstoffen beziehungsweise Guanidinen zugänglich sind, zum Teil allerdings in schlechten Ausbeuten.

<sup>9</sup> vgl. <sup>8</sup>, hier:



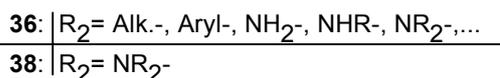
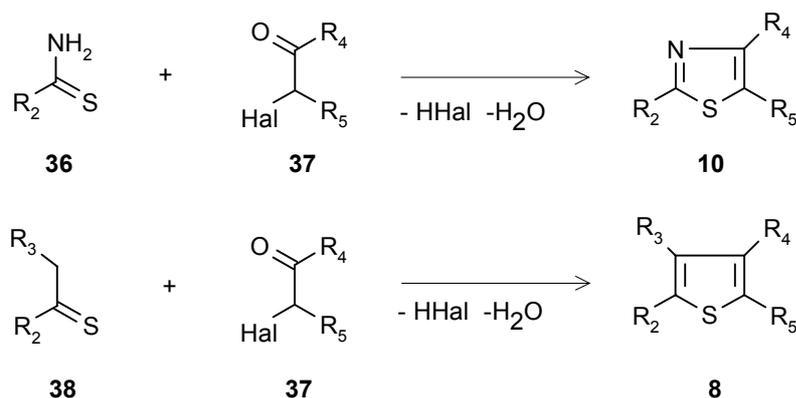


Abb. 28

Durch diese Reaktion ist eine große Variationsbreite an möglichen Ringsubstituenten  $\text{R}_2 \dots \text{R}_5$  gegeben. Für den Reaktionsverlauf wird folgender Ablauf angenommen ( $\rightarrow$  Abb. 29): Im Primärschritt kommt es unter Halogenabspaltung zum elektrophilen Angriff auf den Schwefel des Thiocarbonylaminids **39**. Das entstehende Thiocarboanionsalz **A** kann sich stabilisieren, wenn an den benachbarten Atomen, in unserem Falle dem Stickstoff der Aminogruppe, einsame Elektronenpaare vorhanden sind, oder auch mittels leicht abstrahierbarer Substituenten erzeugt werden können. Das Thioamidiniumsalz **A** kann unter günstigen Umständen bei Ausführung in aprotischen Lösungsmitteln isoliert werden. Dies gilt besonders für die Umsetzung von Dialkylthioamiden ( $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Alkyl}$ ). Bei den von uns später eingesetzten Diarylthioamiden ( $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Aryl}$ ) gelang uns dieses dagegen in keinem Falle.

In einem zweiten Schritt wird anschließend das Carbonylkohlenstoffatom durch das Nucleophil N oder X angegriffen. Ist die Aminogruppe mindestens einmal deprotonierbar ( $\text{R}_1 = \text{H}$ ), erfolgt nach Weg **a** der Ringschluß zur Carbonylgruppe aufgrund der Nucleophilie des Stickstoffes zur Struktur **B**. Verfügt nun der Stickstoff über eine weitere abgangsfähige Gruppe, vorzugsweise H, so gelangt man unter Wasserabspaltung zum Thiazol der Struktur **D**, gemäß der bekannten HANTZSCH'schen Reaktion. Beispiel:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ;  $\text{X} = \text{N}$ ;  $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H, Alkyl, Aryl, ...}$  bzw. auch  $\text{X} = \text{CH}$ ;  $\text{R}_3, \text{R}_4 = \text{Alkyl, Aryl, ...}$ . Ist die Gruppe  $\text{R}_2$  nicht zum Abgang befähigt, dagegen aber  $\text{R}_3 = \text{H}$ , so gelangt man auf Weg **d** zum 2-Thiazolin **E**. Wird ausgehend vom Salz **A** am Atom X deprotoniert, so erfolgt aufgrund der dann größeren Nucleophilie von X gegenüber  $\text{NR}_1\text{R}_2$  der Ringschluß zur Struktur **C** (Weg **b**). Wird X nun nochmals deprotoniert, aromatisiert diese Zwischenstufe zur Verbindung **F**. Diese Reaktion wurde von HARTMANN /47a-c/ beobachtet, der so N,N-substituierte Thioessigsäureamide (**39**:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 \neq \text{H}$ ;  $\text{X} = \text{CH}$ ;  $\text{R}_3 = \text{H}$ ;  $\text{R}_4 \neq \text{H}$ ) zu Thiophenen umsetzen konnte, vollständig analog zur bekannten HANTZSCH'schen Thiazolbildung. Ist andererseits  $\text{R}_1$  leicht eliminierbar, kann sich hier eine zu Verbindung **E** analoge Thiazolinstruktur **G** bilden.

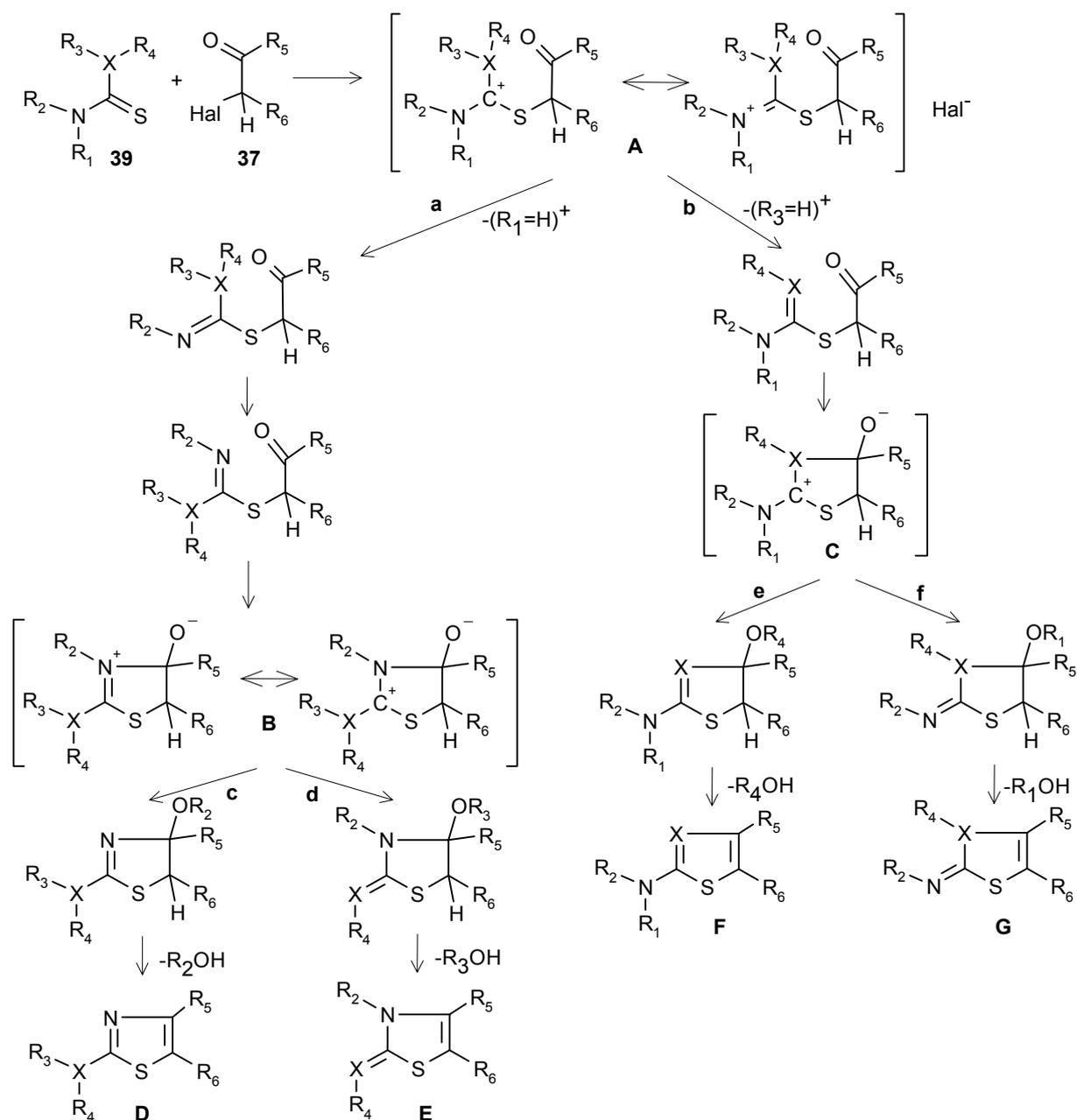


Abb. 29

Das Substitutionsmuster speziell in der 4-Stellung des Heterocyclus hängt daneben besonders von der Art der  $\alpha$ -Halogen-carbonyl- bzw. Heterocarbonylverbindung ab, die mit dem Thio-carbonsäureamid-derivat zur Reaktion gebracht wird. Nachfolgend (Abb. 30) sei dieses schematisch am Beispiel der Umsetzung eines asymmetrisch substituierten Thioharnstoffes **40** mit einer Brommethyl-carbonylverbindung **41** dargestellt. Bestimmend sind hierbei vorrangig die Eigenschaften von Z und  $R_4$  als Abgangsgruppe.

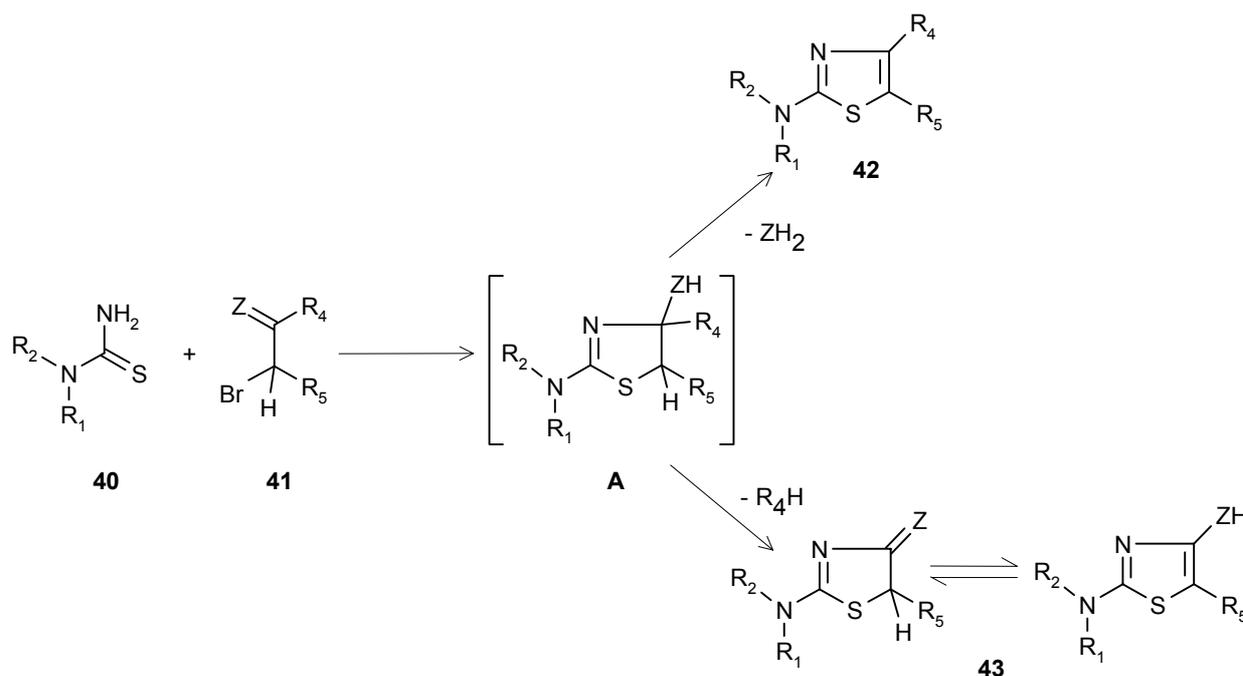


Abb. 30

Die auf dem schon beschriebenen Weg entstandene Zwischenstufe **A** kann hierbei, wie bereits dargestellt, zum Thiazol **42** cyclisieren. Dies erfolgt, wenn beispielsweise  $Z = O$  oder  $NH$  ist, und  $R_4 = \text{Alkyl, Aryl, ...}$ . Ist jedoch  $R_4$  eine bessere Abgangsgruppe (ein stärkeres Nucleofug) als  $Z$ , so erfolgt unter Heraustritt von  $R_4H$  die Reaktion zum Thiazol **43** beziehungsweise zu dessen tautomerer Thiazolinonstruktur. Dieser Fall tritt besonders ein, wenn  $Z = O$  und  $R_4 = NHR$  oder  $NR_2$  ist. Auch wenn  $Z$  und  $R_4$  eine Esteracetal-, Amidacetal- oder Amidinstruktur bilden, kommt es häufig zu Produktgemischen bezüglich des Substituenten in der 4-Stellung des Heterocyclus.

Wenn man die bei der Darstellung der Heteroaromaten nach HANTZSCH durch primäre S-Alkylierung auftretende Stufe des Thiocarbenium- bzw. Imminium-Salzes **A** (Abb. 29) genauer betrachtet, so wird deutlich, daß neben der Deprotonierung am Atom X oder N eine weitere Deprotonierungsmöglichkeit am Kohlenstoffatom C-2 besteht (Abb. 31). Man erhält dadurch ein elektronegatives Atom C-2. Dieses kann unter Ausbildung einer Thiiranstruktur **C** nach Weg **b** den elektropositiven Kohlenstoff C-1 angreifen. Von CORSARO et.al. /48/ und ESCHENMOSER et.al. /49/ wurde die aus einem solchen Thiiran folgende Schwefelextirusion zum  $\beta$ -Aminovinylketon **46** als Sulfidkontraktion beschrieben.

Erfolgt dagegen der nucleophile Angriff auf C-1 durch den Carbonylsauerstoff gemäß Weg **a**, so bildet sich eine Oxathiolstruktur **B**. Diese kann sich unter geeigneten Bedingungen durch Austritt des Amins  $NHR_1R_2$  in ein 2-Alkyliden-2H-oxathiol-1,3 stabilisieren, welches unter Säurezusatz als ein entsprechendes Oxatholiumsalz **44** isoliert werden kann. Daneben kann sich unter Austritt von  $HXR_3R_4$  ein 2-Amino-oxatholiumsalz **45** bilden. Die Möglichkeiten der Darstellung solcher Oxathiole sind von HARTMANN /50/ beschrieben worden.

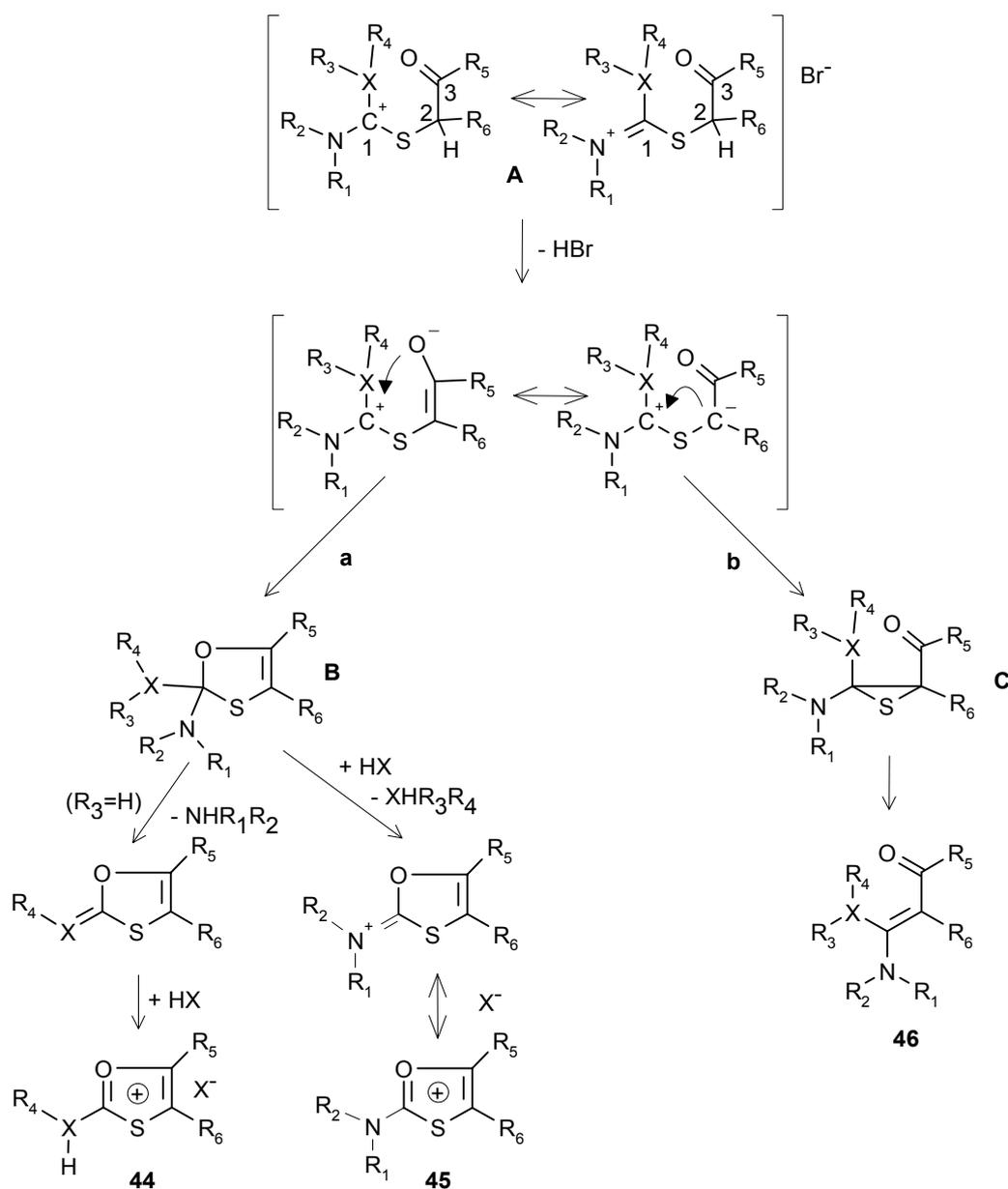


Abb. 31

Zusammenfassend lassen sich also aus geeigneten Edukten der HANTZSCH-Reaktion, je nach Reaktionsbedingungen und Art der Edukte, eine breite Palette an Produkten, etwa Thiazole, Thiophene, Thiazoline, Oxathiole und auch Vinylketone darstellen.

## 2.2 2-Aminothiophene und -thiazole

Wie im Abschnitt 1.3 schon dargestellt, bilden N,N-disubstituierte 2-Aminothiazole und -thiophene Schlüsselverbindungen zur Darstellung der gewünschten Lochtransport- und Emittermaterialien. Im vorherigen Abschnitt wurde ein Überblick über bekannte Synthesen von Thiophenen und Thiazolen gegeben. Prinzipiell stehen zur Darstellung der N-substituierten 2-Aminoheterocyclen Verfahren des Ringschlusses neben Verfahren der Umwandlung am Heterocyclus zur Verfügung, beispielsweise

die nachträgliche Einführung der Aminogruppe durch die Umsetzung geeigneter 2-Halogen-thiazole mit sekundären Aminen (Variante **c**, Abb. 32) /51, 52/.

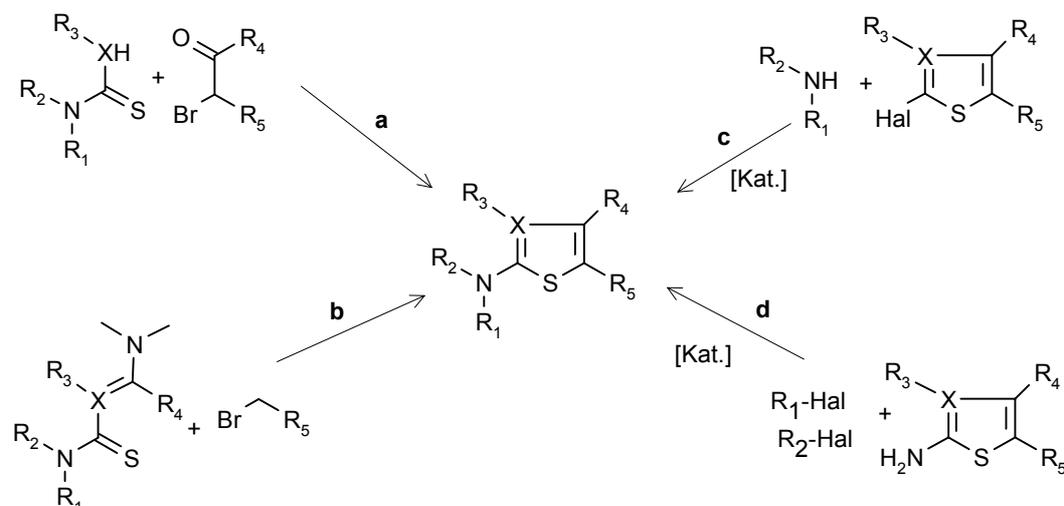


Abb. 32

Während eine N,N-Dialkylierung am Anilin nach Weg **d** seit etwa 1860 bekannt ist, wurden analoge Thiophenderivate erst 100 Jahre später auf anderem Wege zugänglich. Die Ursache dafür liegt in der Instabilität von unsubstituiertem 2-Aminothiophen, weswegen eine Alkylierung von unsubstituiertem ( $R_3 - R_5 = H$ ) 2-Aminothiophen nach diesem Weg **d** nicht möglich ist. Daneben führt eine Reaktion nach Weg **d** bei 2-Aminothiazolen ( $X=N$ ) oft zum unerwünschten Angriff auf das Ringstickstoffatom. Da im Falle  $R_1 = R_2 = \text{Aryl}$  die Substitutionen nach Weg **c** und **d** (bei  $R_3, R_4, R_5 = \text{Aryl}$ ) darüber hinaus meist unter Verwendung der unerwünschten Schwermetallkatalysatoren durchgeführt werden muß, wurden die Wege des Ringaufbaues nach **a** (HANTZSCH-Synthese) und **b** (LIEBSCHER-Synthese) in der Arbeit weiter untersucht.

Die Verwendung bifunktioneller Edukte in einer Reaktion nach HANTZSCH, die zu polymeren Thiazolen führt, wurde von MARVEL et.al. /53/ beschrieben. Weitere Beispiele liefert die Synthese von 2,2'-Bisthiazolylen oder 4,4'-Bisthiazolylen durch KARRER et.al. /54/ bzw. ERLNMEYER et.al. /55/. Damit bietet sich eine neuartige Möglichkeit, zu den gewünschten Lochtransportmaterialien, wie sie beispielhaft in Abbildung 11 (Kap. 1.3) gezeigt sind, zu gelangen.

Durch die Einführung einer Elektronenakzeptorgruppe an den 2-Aminoheterocyclus gelangt man zu längerwellig absorbierenden Farbstoffen vom Typus des elektronendonator-/elektronenakzeptorsubstituierten  $\pi$ -Elektronensystems. Dazu wird vorzugsweise in die 5-Stellung des Heterocyclus eine Elektronenakzeptorgruppe, oder auch eine reaktionsfähige Gruppe, die die nachträgliche Einführung des Elektronenakzeptorsynthons gestattet, eingeführt. Auch diese Systeme lassen sich prinzipiell durch Verfahren des Ringaufbaues (**a**, **b**) und über die Substitution am Ring (**c**) erzeugen. Damit sollten als Fluorophore in Elektrolumineszenzdioden verwendbare Farbstoffe zugänglich sein.

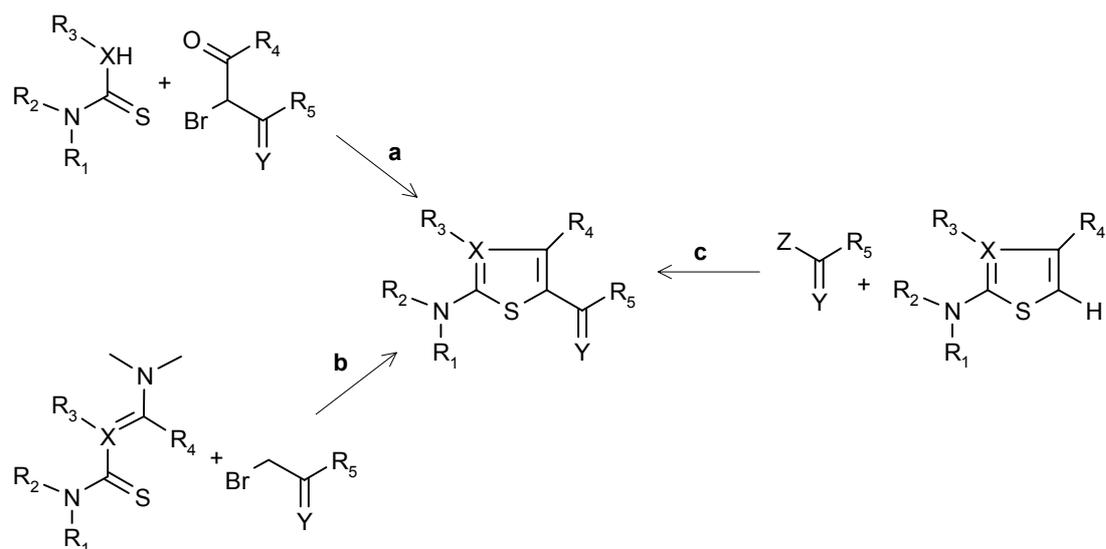


Abb. 33

### 2.3 Darstellung von 2-(N,N-disubstituierten)-Aminothiazolen und -thiophenen durch Ringschlußreaktion nach HANTZSCH

Nach der schon vorgestellten Thiazolsynthese nach HANTZSCH erfolgte die Umsetzung von N,N-disubstituiertem Thioharnstoff **40** mit einer  $\alpha$ -Halogen-carbonyl-Verbindung **37** zum entsprechenden Thiazol **42**. Es wurde beobachtet, daß die Reaktion speziell bei N,N-diarylsubstituiertem Thioharnstoff auch ohne den sonst üblichen Zusatz einer Hilfsbase, etwa Triethylamin, ausgeführt werden kann. Als Ursache hierfür kann die geringere Basizität der Diarylaminogruppe gegenüber einer cyclischen (Morpholin, Piperidin,...) oder acyclischen sekundären Aminogruppe angenommen werden, die zu größerer "Acidität" der  $\text{NH}_2$ -Protonen im Thioharnstoff führt. Die Reaktion erfolgte in polaren Lösungsmitteln, beispielsweise Ethanol oder Dimethylformamid.

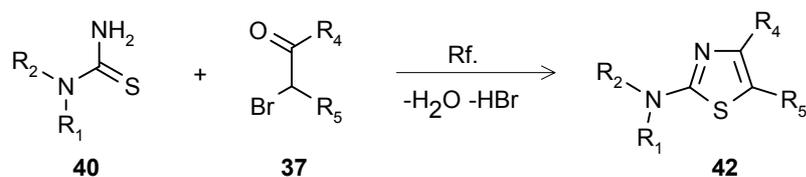


Abb. 34

Während die Umsetzung von Thioharnstoffen mit  $\alpha$ -Halogen-carbonyl-Verbindungen im Sinne einer HANTZSCH-Reaktion vielfältig beschrieben wurde, ist interessanterweise zur analogen Darstellung von 2-(N,N-disubstituierten)-Aminothiophenen **44** aus Thiocarbonsäureamiden **43** und  $\alpha$ -Halogen-carbonyl-Verbindungen **37** nur wenig bekannt. Erstmals wurde diese Reaktion von HARTMANN et.al. 1966 /47 a-c/ beschrieben (vgl. auch Abb. 29). Mechanistisch läuft die Reaktion nach dem gleichen Muster ab.

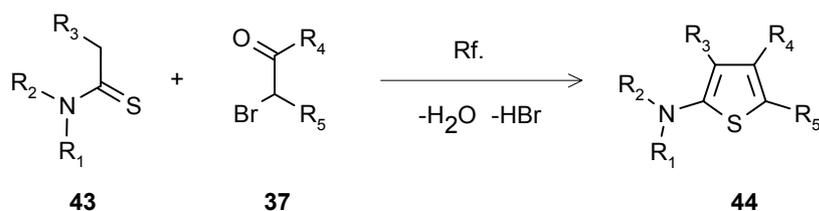


Abb. 35

Der Thiophenbildung sind in der Regel nur sekundäre und tertiäre Thiocarbonsäureamide **43** ( $R_1, R_2 \neq H$ ) zugänglich, N,N-unsubstituierte Thiocarbonsäureamide bilden wegen der größeren Nucleophilie am Stickstoff in einer Konkurrenzreaktion Thiazole (vgl. Abb. 29). Daneben spielt der Substituent  $R_3$  eine wichtige Rolle: Da zum Ringschluß in der  $\alpha$ -Position des Thioamids deprotoniert werden muß, um das, die Carbonylgruppe angreifende Nucleophil zu erzeugen, ist eine gewisse CH-Acidität an dieser Stelle notwendig. So gelang uns die Ringschlußreaktion unter den häufig verwendeten Bedingungen EtOH oder Dimethylformamid und Triethylamin als Base nicht, wenn  $R_3 = H$  war! Die Verwendung stärkerer Basen, etwa EtONa usw. führte zu harzigen Produkten. Im Falle  $R_1 \dots R_5 = \text{Aryl}$  gelingt die Reaktion auch ohne Base durch Erwärmen in DMF oder Acetanhydrid sehr gut. Wenn  $R_5 = H$  ist, wurde bei der Ausführung der Ringkondensation in Acetanhydrid 5-Acylthiophen erhalten. Dieses ist bemerkenswert, da doch die nachträgliche Acylierung von 2-Aminothiophenen in der 5-Stellung durch Friedel-Crafts- oder Vilsmeieranaloge-Reaktion nur schwer möglich ist ( $\rightarrow$  Kap. 2.5.1).

### 2.3.1 Darstellung N,N-disubstituierter Thioharnstoffe

Einen Überblick über die Darstellungsmethoden von N,N-disubstituierten Thioharnstoffen gibt BÖGERMANN et.al. in /56/. Die Thioharnstoffe **40** lassen sich nach der Methode von WÖHLER aus dem Aminohydrohalogenid und Kaliumrhodanid darstellen, präparativ günstiger ist aber die Methode über das Acylsenföf **46**. Dieses wird durch Umsetzung eines Säurechlorides mit Kaliumrhodanid erhalten. Vorteilhaft ist hier Pivaloylchlorid **45**, weil wegen der abschirmenden Wirkung der tert.-Butylgruppe ein Angriff desamins auf die Carbonylgruppe verhindert wird. Die Umsetzung des Acylsenföfs **46** mit dem Amin **48** führt zum N-acylierten Thioharnstoff **47**, dessen Acylgruppe unter Freisetzung der Pivalinsäure in saurer Phase abgespalten werden kann, so daß man den asymmetrisch substituierten Thioharnstoff **40** erhält /57/.

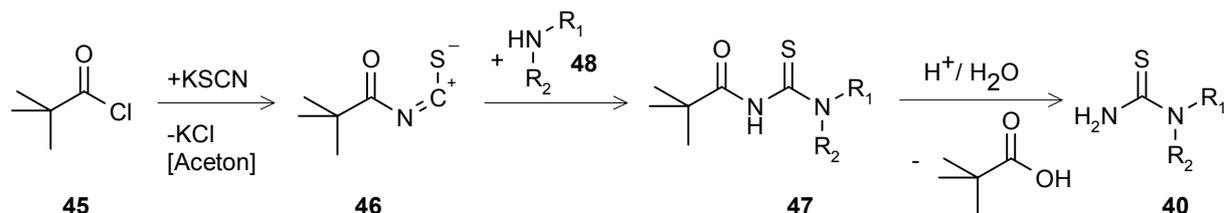
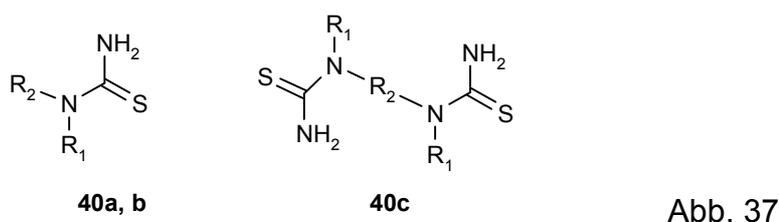


Abb. 36

Als Amine **48** konnten Diphenylamin und, wenn auch nur in sehr schlechter Ausbeute, das schwächer basische 1-Naphthyl-phenyl-amin eingesetzt werden. N,N'-Diphenylbenzidin konnte nicht zur Reaktion gebracht werden, wohingegen N,N'-

Diphenyl-phenylendiamin-1,4 umgesetzt werden konnte. Die nicht gelungene Umsetzung von N,N'-Diphenylbenzidin ist wahrscheinlich in dessen äußerster Schwerlöslichkeit im als Lösungsmittel zu verwendenden Aceton begründet. Während der bifunktionelle Thioharnstoff auf Basis des N,N'-unsubstituierten Phenylen-1,4-diamins schon länger bekannt ist /58/, ist Verbindung **40c** bisher nicht beschrieben worden. Gerade diese neue Verbindung erwies sich jedoch als sehr wertvolles Synthone auf dem Weg zu perarylierten Hetarensystemen. Leider gelang bei dieser Verbindung **40c** die Abspaltung der Pivaloylgruppen aus dem Bispivaloylbisthioharnstoff nur schwer. Bei der üblicherweise durchgeführten Behandlung mit siedender, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wurde entweder nur eine nicht ganz vollständige Abspaltung der Pivaloylgruppen beobachtet, oder es erfolgte bei längerer Behandlung eine Zersetzung des Thioharnstoffes unter Austritt von Schwefelwasserstoff. Das  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum der Verbindung **40c** zeigt so stets auch noch die charakteristischen Methylsignale der Pivalinsäure. Erfreulicherweise wurde aber festgestellt, daß diese noch vorhandenen Pivaloylgruppen die spätere Ringschlußreaktion nicht stören, sondern im Verlauf der HANTZSCH-Reaktion abgespalten werden.

Dargestellte Thioharnstoffe **40a-c**:

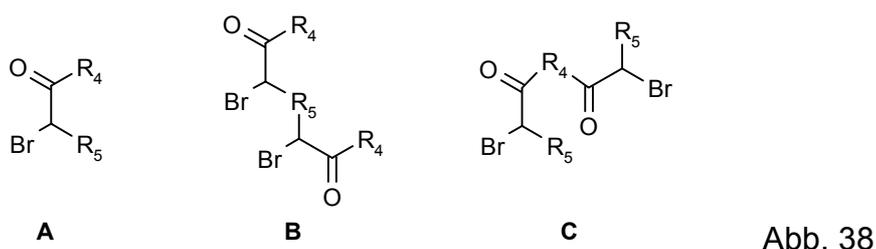


Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Fp. [°C]	Ref.
40a	Phenyl-	Phenyl-	212	/59/
40b	1-Naphthyl-	Phenyl-	175	
40c	Phenyl-	-(Phenylen-1,4)-	177	

Tab. 4

### 2.3.2 Die Darstellung von $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen

Aus Ketonen mit 1-ständiger Methylgruppe lassen sich durch Bromierung mit Brom in Eisessig leicht  $\alpha$ -Halogenketone **37** darstellen. Die Einbeziehung von Diketonen führt auch hier zu bifunktionellen Produkten. Die Verbindung **37c** wurde durch Umsetzung von N,N-Diphenylamin mit 2-Bromacetylchlorid dargestellt.



Verwendete  $\alpha$ -Halogencarbonylverbindungen **37a-g**:

Verb.	Typ	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Fp. [°C]	Ref.
37a	A	Phenyl-	H-	51	/60a/
37b	A	Phenyl-	Phenyl-	57	/61/
37c	A	(Phenyl) <sub>2</sub> N-	H-	115	/62/
37e	B	Phenyl-	-	178	/63/
37f	C	-(Phenylen-1,4)-	H-	168	/64/
37g	C	-	H-	117-119	/65/

Tab. 5

### 2.3.3 Die Darstellung von N,N-Diaryl-thiocarbonsäureamiden

Neben der Reaktion von Metallorganyleen mit Senfölen, welche sekundäre Thiocarbonsäureamide liefert, und der Addition von H<sub>2</sub>S an Nitrile, die primäre Thiocarbonsäureamide erzeugt, ist vor allem die Umwandlung entsprechender Carbonsäureamide **49** mittels Schwefelungsreagentien zur Darstellung von Thiocarbonsäureamiden bedeutsam /66/. Hierzu haben sich besonders Phosphorpentasulfid P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und in neuerer Zeit auch LAWESSONs Reagenz bewährt /60b/. Zu beachten ist, daß es bei der Carbonyltransformation von primären Carbonsäureamiden (R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H) leicht zur Dehydratisierung zum Nitril kommen kann.

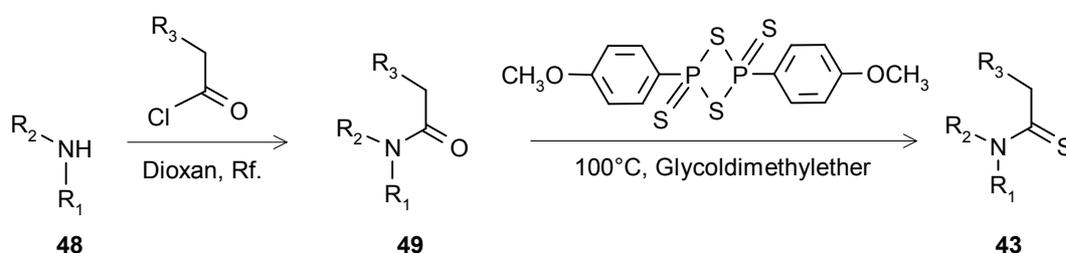


Abb. 39

Nachfolgende Abbildung 40 zeigt den Mechanismus der Carbonyltransformation in das S-Analogon /60b/:

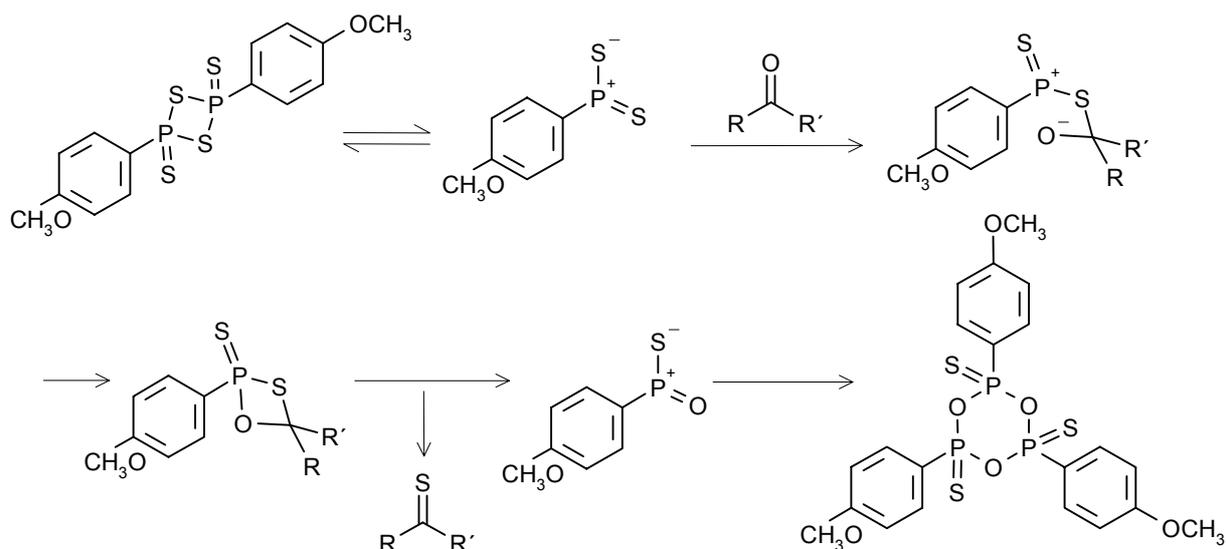


Abb. 40

Die Carbonsäureamide **49** sind durch Alkylierung der Amine **48** mittels entsprechender Carbonsäurederivate, also vor allem den Säurechloriden und Säureanhydriden leicht zugänglich /60c/. Es konnte beobachtet werden, daß man bei der Alkylierung von Diarylaminen auf den Zusatz einer Base verzichten kann, die entstehende Halogenwasserstoffsäure wird während der Reaktion durch Erwärmen ausgetrieben. Gegenätzlich dazu verhalten sich aliphatische und alicyclische Amine, bei denen man günstigerweise die doppelte Menge an Amin einsetzt, und mittels 1 Moläquivalent Amin die entstehende Halogenwasserstoffsäure in Form des Aminhydrohalogenids abfängt. Auch hier zeigt sich die viel schwächere Basizität der Diarylamine aufgrund der Mesomeriewirkung des Ringsystems auf das einsame Elektronenpaar am Stickstoff.

Es konnten die nachfolgenden mono- und auch bifunktionellen Carbonsäureamide bzw. Thiocarbonsäureamide dargestellt werden.

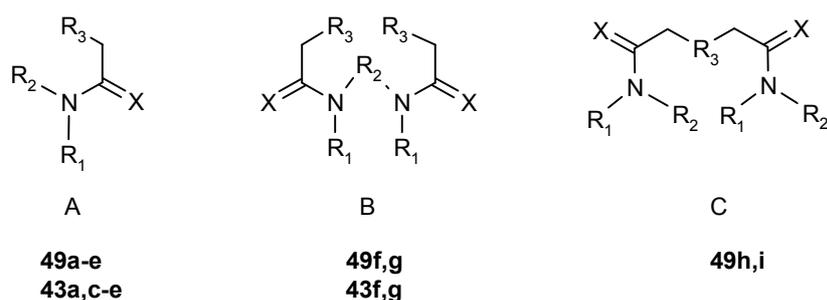


Abb. 41

Dargestellte Carbonsäureamide **49a-i** (X=O) und Thiocarbonsäureamide **80a-g** (X=S):

Carbonamid (X=O)	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Fp. [°C]	Ref.
49a	A	Phenyl-	Phenyl-	H-	100	/94/
49b	A	Phenyl-	1-Naphthyl-	H-	120	/67/
49c	A	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	71-72	/68/
49d	A	Phenyl-	1-Naphthyl-	Phenyl-	85-88	
49e	A	-Morpholin-		Phenyl-	68	/69/

49f	B	Phenyl-	-(Phenylen-1,4)-	Phenyl-	190	
49g	B	Phenyl-	-(Biphenylen-4,4')-	Phenyl-	155	
49h	C	Phenyl-	Phenyl-	-	233	/70/
49i	C	Phenyl-	1-Naphthyl-	-	242-245	

Thiocarbonamid (X=S)	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Fp. [°C]	Ref.
43a	A	Phenyl-	Phenyl-	H-	109-112	/71/
43c	A	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	142-144	
43d	A	Phenyl-	1-Naphthyl-	Phenyl-	100-103	
43e	A	-Morpholin-		Phenyl-	78	/72/
43f	B	Phenyl-	-(Phenylen-1,4)-	Phenyl-	223-227	
43g	B	Phenyl-	-(Biphenylen-4,4')-	Phenyl-	190-194	

Tab. 6a, b

Bei der Umsetzung des, leicht aus Diphenylamin und Bernsteinsäuredichlorid zugänglichen, N,N,N',N'-Tetraphenylbernsteinsäurediamids **49h** mit Lawessons Reagenz, was zur Darstellung des entsprechenden Thioderivates dienen sollte, konnte dieses nicht gefunden werden. Stattdessen erhielt man einen weißen Feststoff, der als 2,5-(N,N,N',N'-Tetraphenyl)-diaminothiophen **44c** (→Tab. 7) identifiziert wurde. Vermutlich kommt es bei der Umsetzung mit dem Schwefelungsreagenz zunächst zu einem einseitigen Austausch des Carbonylsauerstoffs durch Schwefel, wobei dieser dann die dazu  $\gamma$ -ständige Carbonylgruppe nucleophil attackiert. Dadurch kommt es, in Analogie zur Thiophensynthese nach PAAL-KNORR, unter Dehydratisierung zum Ringschluß zum Thiophen. Gleiches konnte beim Phenyl-(1-Naphthyl)-analogon **49i** beobachtet werden. Es resultiert 2,5-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]thiophen **44d**.

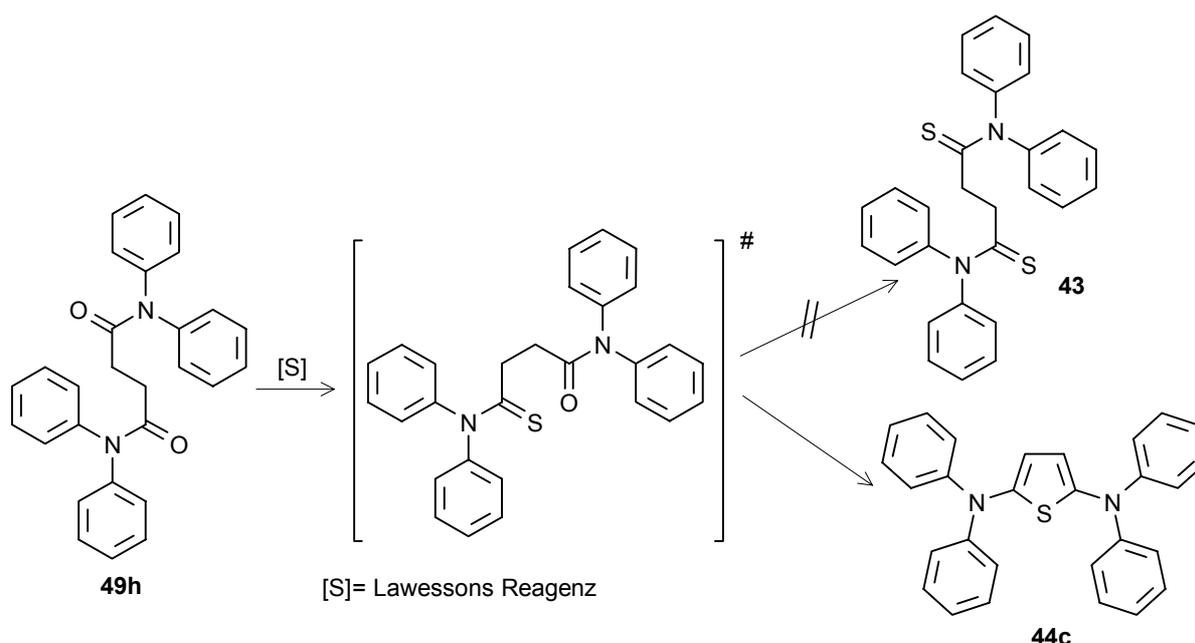


Abb. 42

## 2.3.4 Die Ringschlußreaktion zum arylsubstituierten Heterocyclensystem

Im Sinne der schon beschriebenen Kondensationsreaktionen aus Thioharnstoffen oder Thiocarbonsäureamiden mit  $\alpha$ -Halogencarbonylverbindungen konnten die entsprechenden 1,3-Thiazole **42a-e** (Y= N) und Thiophene **44a-j** (Y=C) dargestellt werden. Neben den in der 5-Stellung unsubstituierten Heteroaromaten, die aufgrund ihrer Arylsubstitution wertvolle Edukte für weitere Synthesen bilden, wurden durch einfache, einstufige Kondensationsreaktionen sowohl Monohetarene (Typ A), als auch 5,5'-verknüpfte (Typ B), 4,4'-verknüpfte (Typ C) und arylaminoverknüpfte (Typ D) Heteroaromatensysteme dargestellt, die aufgrund ihrer Arylsubstitution als Heteroanaloga zu den bekannten Lochtransportmaterialien angesehen werden können. Im Gegensatz zu anderen Darstellungsmethoden konnte so auf die Verwendung von Metallkatalysatoren und den damit auch oft verbundenen, erhöhten Schwierigkeiten in Bezug auf wasserfreie, anaerobe Reaktionsbedingungen sowie die nachträglichen Reinigungsoperationen, zur Katalysatorentfernung bis in den Spurenbereich, verzichtet werden. Es ist anmerkwürdig, daß außer einigen einfachen Vertretern des Typs A (**42a** /73/) kaum solche arylierten Heterocyclen bekannt sind, obwohl der Zugang doch durch die schon lange bekannte HANTSCH-Reaktion auf, im Gegensatz zu anderen Darstellungsmethoden, verhältnismäßig einfachem Wege möglich ist. Ein Analogon der Verbindung **42c**, nämlich 2,2'-Bis(N,N'-diphenylamino)-4,4'-diphenyl-5,5'-bisthiazolyl, wurde von BEYER et.al. /74/ beschrieben ( $\rightarrow$  Kap. 2.5.4).

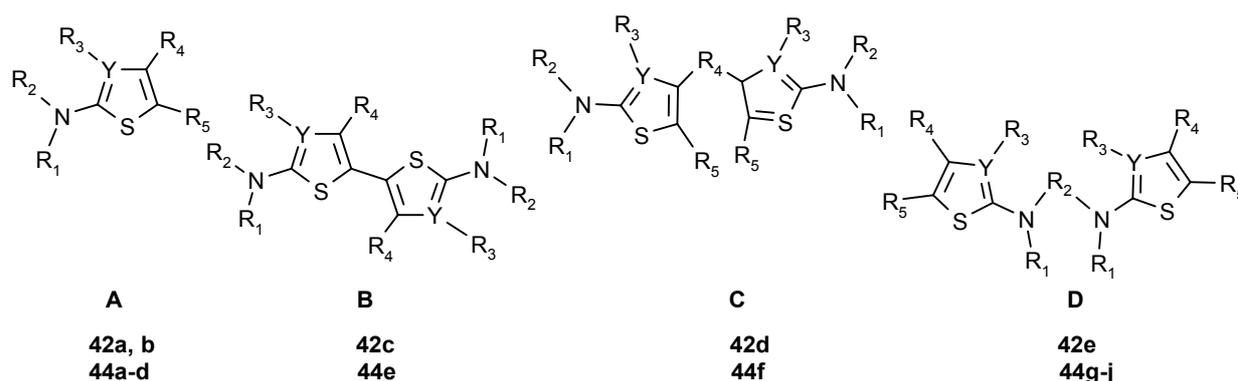


Abb. 43

Durch Ringschlußreaktion dargestellte 1,3-Thiazole **42a-e** und Thiophene **44a-j**:

Verb.	Typ	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Fp. [°C]
42a	A	N	Phenyl-	Phenyl-	--	Phenyl-	H-	120
42b	A	N	Phenyl-	Phenyl-	--	Phenyl-	Phenyl-	255
42c	B	N	Phenyl-	Phenyl-	--	Phenyl-	--	215
42d	C	N	Phenyl-	Phenyl-	--	-(Phenylen-1,4)-	H-	245
42e	D	N	Phenyl-	-(Phenylen-1,4)-	--	Phenyl-	Phenyl-	300
44a	A	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	H-	105
44b	A	C	Phenyl-	1-Naphthyl-	Phenyl-	Phenyl-	H-	75
44c	A	C	Phenyl-	Phenyl-	H-	H-	(Phenyl) <sub>2</sub> N-	145
44d	A	C	Phenyl-	1-Naphthyl-	H-	H-	(Phenyl-, 1-Napht.-)N-	173-174
44e	B	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	--	255-258
44f	C	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	-(Phenylen-1,4)-	H-	230-235
44g	D	C	Phenyl-	-(Phenylen-1,4)-	Phenyl-	Phenyl-	H-	263-268

44h	D	C	Phenyl-	-(Phenylen-1,4)-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	315-317
44i	D	C	Phenyl-	-(Diphenylen-4,4')-	Phenyl-	Phenyl-	H-	183-185
44j	D	C	Phenyl-	-(Diphenylen-4,4')-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	260

Tab. 7

Die Einführung einer weiteren Aminogruppe in die 4-Stellung des Hetarens als Elektronendonator in Nachbarstellung zur 5-Position, durch eine einfache HANTSCH-Reaktion gelang nicht. Es wurde unter analogen Bedingungen die Darstellung des 2,4-Bis(N,N-diphenylamino)-3-phenyl-thiophens aus dem Thiocarbonsäureamid **43c** und dem  $\alpha$ -Bromacetamid **37c** versucht, wobei stets die Edukte unverändert vorlagen, bzw. sich geringe Mengen Substanz unklarer Struktur bildeten.

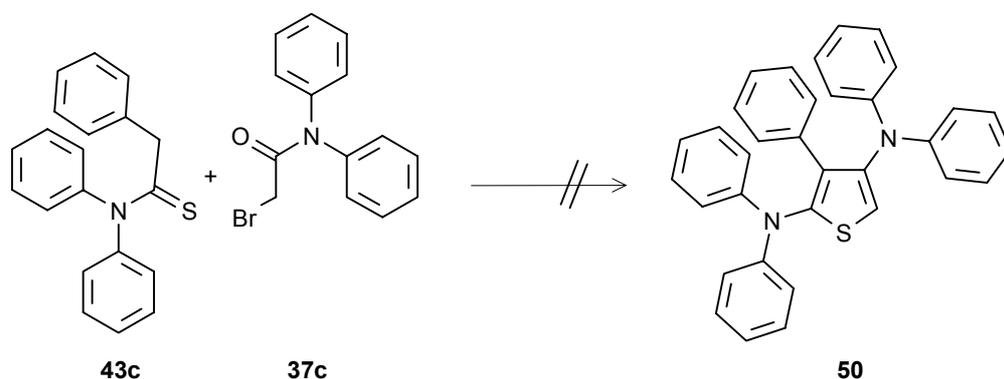


Abb. 44

Ursache hierfür ist vermutlich die, durch die Amidstruktur hervorgerufene, geringe Carbonylaktivität am Halogenacetamid, die einen erfolgreichen Ringschluß nach dem Schritt der primären S-Alkylierung verhindert. Daneben ist, falls der Ringschluß doch stattfinden kann, als Konkurrenzreaktion zur Wassereliminierung noch der Abgang der Aminogruppe aus der 4-Stellung möglich, wobei sich dann, wie in Abb. 30 schematisch dargestellt, ein entsprechendes 2-Diphenylamino-3-phenyl-4H,5H-thiophen-4-on bildet. Die Unmöglichkeit, auf dem einfachen Wege einer HANTSCH-Reaktion von 2-Halogenacetamiden mit Thioharnstoffen eine zusätzliche Aminogruppe in die 4-Stellung des Heteroaromaten einzuführen, wurde durch SPEZIALE /75/ bereits gezeigt. Dagegen gelang es IBATULIN et.al. /76/ N-arylsubstituierte 2-Halogenacetamide, deren Arylgruppe elektronenakzeptorsubstituiert ist, der Ringschlußreaktion zum 2,4-Diaminotiazol zu unterziehen. Die Carbonylaktivität der hier verwendeten N,N-Diarylacetamide, die sicher zwischen den N-unsubstituierten, bzw. N-alkylsubstituierten Acetamiden SPEZIALEs und den akzeptorsubstituierten N-Arylacetamiden von IBATULIN et.al. liegt, gestattet also, wie beobachtet, keine Ringschlußreaktion. Neuere Arbeiten von HARTMANN und FLAIG /77/ zeigen, daß aus N,N-disubstituierten Thioharnstoffen und N,N-disubstituierten  $\alpha$ -Chloracetamiden unter Benutzung von  $\text{POCl}_3$  durch Chloriminiumsalzbildung entsprechende N,N'-substituierte 2,4-Diaminotiazole jedoch zugänglich sind.

### 2.3.5 Zur Darstellung 5-carboxylfunktionalisierter Heterocyklen durch Ringschlußreaktion nach HANTZSCH

Neben den bekannten Verfahren, besonders der VILSMEIER- und FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen zur Darstellung von in 5-Position carbonylfunktionalisierten Heterarenen (Reaktionen am Heterocyclus → Kap. 2.5), sind in der Literatur /78, 79/ auch Heterocyclenkondensationsreaktionen nach Art einer HANTZSCH-Reaktion beschrieben, die unter Verwendung von 2-Halogen-1,3-dicarbonylverbindungen zu entsprechenden 5-carboxylfunktionalisierten Produkten führen.

Beispielhaft sei hier die Umsetzung von Thioharnstoffen mit 2-Acetyl-2-bromacetaldehyd bzw. 2-Brom-malonaldehyd angegeben, die zu den entsprechenden Thiazolen führt (Weg **A**, Abb. 45). In analoger Reaktion konnten allerdings keine 5-carboxylfunktionalisierten Produkte, beispielsweise 2-(N,N-Diphenyl)-amino-4-phenyl-5-benzoyl-thiazol dargestellt werden. Auch Versuche mit weiteren 1,3-Dicarbonylverbindungen, wie 2-Bromindandion-1,3 oder 2-Benzoyl-2-bromessigsäureethylester führten unter den gewählten Bedingungen nicht zum Erfolg.

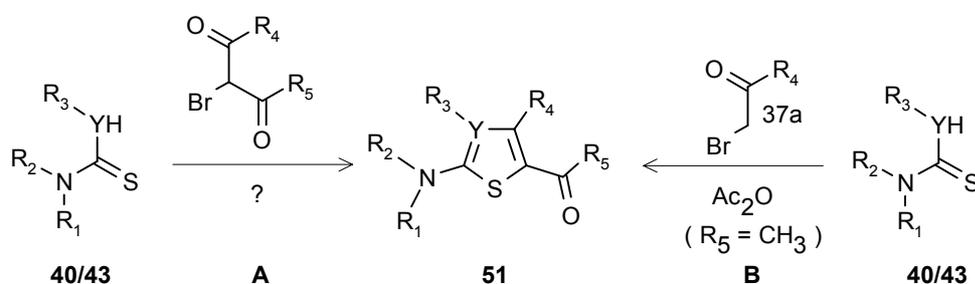


Abb. 45

5-carboxylfunktionalisierte Heterarene **51**:

	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Produkt
Var. A <sup>#</sup>	N	H-	H-	--	H-	H-	Ref. /78/
Var. A <sup>#</sup>	N	H-	H-	--	H-	CH <sub>3</sub> -	Ref. /79/
Var. A	N	Phenyl-	Phenyl-	--	Phenyl-	Phenyl-	keine Rkt.
Var. A	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	keine Rkt.
Var. B	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	CH <sub>3</sub> -	91a

<sup>#</sup> Synthesen aus Literatur, nur beispielhaft angegeben

Tab. 8

Allein die in Abschnitt 2.3 (S. 30) beschriebene Ringkondensation aus Thioamid **43c** (R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>= Phenyl, Y=C) und Phenacylbromid **37a** (R<sub>4</sub>= Phenyl) in Acetanhydrid als Lösungsmittel (Variante **B**) führte zum gewünschten Zielprodukt **51a**, dem 2-(N,N-Diphenyl)-amino-3,4-diphenyl-5-acetyl-thiophen. Allerdings lag stets neben dem Zielprodukt auch das 5-unsubstituierte Produkt im Gemisch vor.

Der Ablauf dieser Reaktion ist noch unklar, vermutlich erfolgt die Acylierung aber schon während der Ringschlußreaktion und nicht nach dem Ringschluß als Folgereaktion. Diese Vermutung wird dadurch unterstützt, daß beim Erhitzen des Thiophens **44a** in Acetanhydrid eine Umsetzung mit diesem nicht erfolgt, sofern man diese Reaktion analog zu den Bedingungen der Ringschlußreaktion durchführt.

## 2.4 Thiophene und Thiazole durch Kondensation vinyloger Thiocarbonsäureamide mit $\alpha$ -Halogen-carbonyl- und -heterocarbonylverbindungen nach LIEBSCHER

Wie die folgende Abbildung 46 zeigt (siehe auch Abb. 26), liefert die Umsetzung von (hetero-) Thioacrylsäureamiden **52** mit  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen **37** als methylenaktiver Komponente in hoher Ausbeute 5-carbonylsubstituierte Heterocyclen **53**, **54**, **55** /41, 80/.

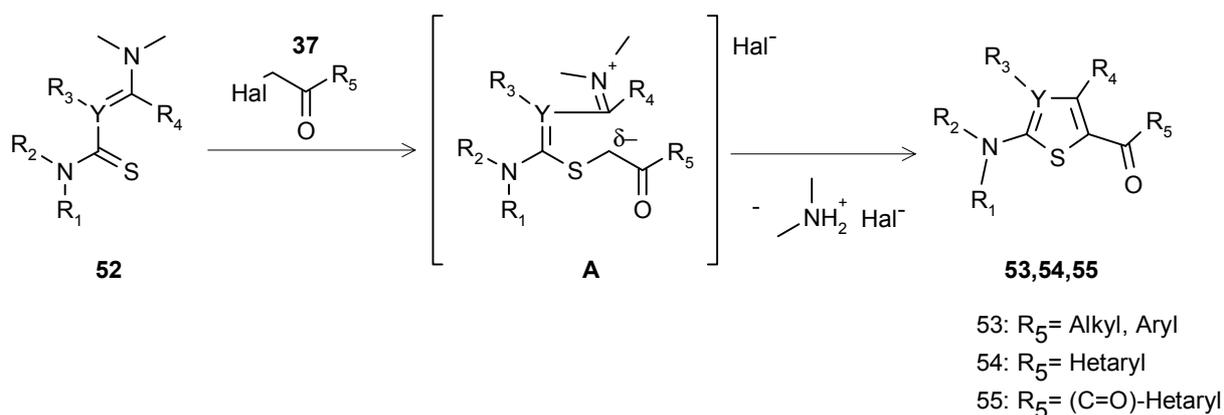


Abb.46

Neben Carbonylgruppen selbst können so durch Variation der Verbindung **37** prinzipiell auch andere Akzeptorgruppen, wie Nitrile und sonstige Hetero- bzw. Kryptocarbonylverbindungen in die 5-Stellung des Heterocyclen eingeführt werden. Damit sind die Grundkörper elektronendonator-/elektronenakzeptorsubstituierter, konjugierter Heterarene zugänglich.

### 2.4.1 Die Darstellung von Thioacrylsäure- und 2-Azathioacrylsäureamiden

Thioacrylsäureamide (Y=C) und 2-Aza-thioacrylsäureamide (Y=N) **52** lassen sich als vinyloge Thiocarbonsäureamide **43** und Thioharnstoffe **40** auffassen. Diese sind aus dem bereits erstellten Synthon-"baukasten" zugänglich.

Neben der Umsetzung von Chlor-(aza-)propeniminiumverbindungen **57** mit Natriumsulfid oder Natriumthiosulfat (Weg **b**, Abb. 47)) lassen sich vor allem durch Umsetzung von Thiocarbonsäureamiden **43** und Thioharnstoffen **40** mit Morpholin und Triethylorthoformiat (Weg **a**) sehr bequem und in hoher Ausbeute Thioacrylsäure- und 2-Aza-thioacrylsäureamide **52** darstellen /81/. Es wurden auf letzterem Weg bei den dargestellten Arylderivaten durchweg Ausbeuten > 60% beobachtet, oft fiel das Produkt in hoher Reinheit schon beim Abkühlen aus und mußte nur abgesaugt werden.

Die Chlor-(aza-)propeniminiumverbindungen **57** selbst sind wiederum aus Carbonsäureamiden **49** und Vilsmeier-Reagenz zugänglich. Auch die Umsetzung von Nitrilen mit Vilsmeier-Reagenz in Gegenwart von HCl führt zu 1-Chlor-2-aza-propeniminiumverbindungen /82/.

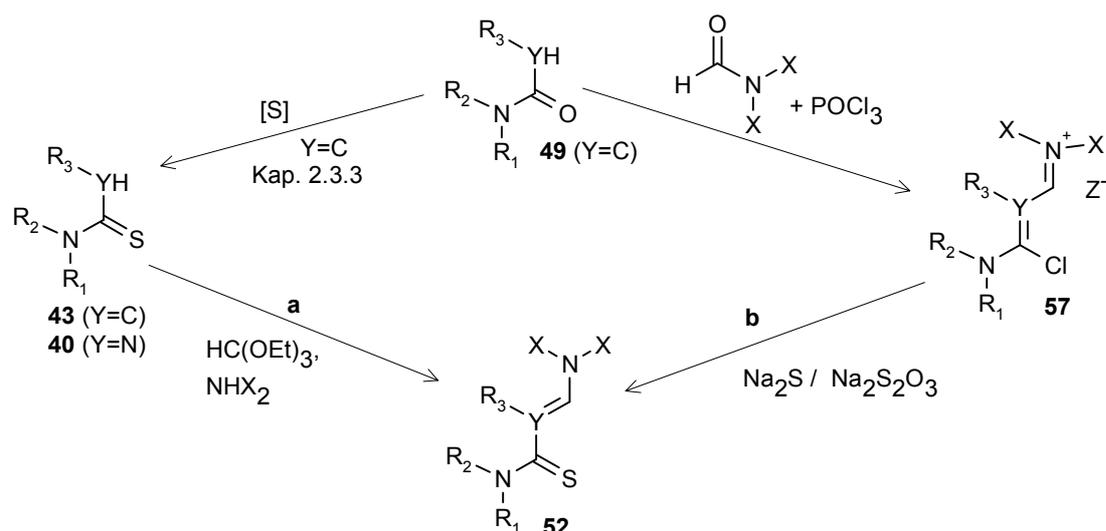


Abb. 47

Bei der Umsetzung der sekundären Thiocarbonsäureamide **43** und asymmetrisch substituierten Thioharnstoffe **40** mit Orthoameisensäuretriethylester und Morpholin (Weg **a**) erfolgt erwartungsgemäß der nucleophile Angriff von Y auf den carbonylaktiven Kohlenstoff des angreifenden Reagenzes. Dabei wurden, ohne weiteres Lösungsmittel, je die vierfachen molaren Mengen von Morpholin und Triethylorthoformiat verwendet. Der Reaktionsfortschritt wurde dabei durch dünnschichtchromatographische Kontrollen von Proben des Reaktionsansatzes verfolgt.

Als reaktives, elektrophiles Reagenz kann man sich zunächst das Formylmorpholidiethylacetal **A**, das Ameisensäureethylestersterdimorpholinoaminal **B** sowie das Formamidaminal **C** vorstellen.

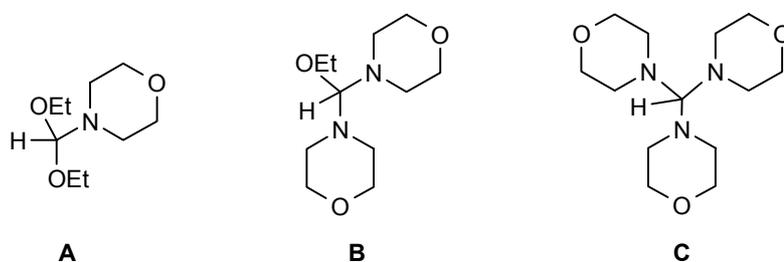


Abb. 48

Setzt man das Formylmorpholidiethylacetal **A** direkt mit dem Thiocarbonamid **43** im Sinne obiger Reaktion um, so konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Wir fanden nahezu quantitative Umsetzung dagegen beim direkten Einsatz des Amidaminales **C** (Trimorpholinomethan). Die Reaktion scheint also über dieses Amidaminal als elektrophiles Agens zu laufen. Nach Arbeiten von LIEBSCHER und KNOLL /81/ hingegen stellt das Formylmorpholidiethylacetal **A** das reaktive Reagenz dar, allerdings wurden stark CH-acide Thioacetamide **43**, beispielsweise  $\text{R}_3 = \text{CN}$  (Abb. 47) umgesetzt. Daneben wurde bei der Verwendung N,N-unsubstituierter Thioamide durch LIEBSCHER et.al. auch eine N-Iminoformylierung durchgeführt, die zu den entsprechenden Thioacylformamidinen führt. In diesem Sinne lag also auch die Umsetzung von asymmetrisch disubstituierten Thioharnstoffen mit dem Iminoformylierungsreagenz zur Darstellung von 2-Aza-3-morpholino-thioacrylsäureamiden nahe. Auf diesem Weg wurden folgende 3-Morpholino-thioacrylsäureamide **52a, b, c** und 2-Aza-3-morpholino-thioacrylsäureamide **52d** dargestellt: ( $\rightarrow$  Abb. 47)

Dargestellte (2-Aza-) 3-Morpholinothioacrylsäureamide **52**:

Verb.	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	NX <sub>2</sub>	Fp. [°C]
52a	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Morpholin-	182
52b	C	Phenyl-	1-Naphthyl-	Phenyl-	Morpholin-	185
52c	C	-Morpholin-		Phenyl-	Morpholin-	155
52d	N	Phenyl-	Phenyl-	--	Morpholin-	238

Tab. 9

Wie an den Produkten der Tabelle 9 ersichtlich ist, wurde stets von 2-arylsubstituierten Thioacetamiden **43** (Abb. 47) ausgegangen (R<sub>3</sub> ≠ H).

Während die Umsetzungen von 2-Phenyl-thioessigsäure-N-phenyl-N-(1-naphthyl)-amid **43d** zum Produkt **52b** und die Umsetzung von N,N-Diphenylthioharnstoff **40a** zum 3-Morpholino-2-aza-thioacrylsäure-N,N-diphenylamid **52d** in hoher Ausbeute realisiert werden konnten, zeigten sich bei der Darstellung des 3-Morpholinothioacrylsäure-N,N-diphenylamids **52a** einige Besonderheiten. Hier konnte unter Verwendung von reinem Phenylthioessigsäurediphenylamid **43c** als Edukt noch ein weiteres Produkt isoliert werden, nämlich **52c**. Dieser Befund wurde massenspektrometrisch, durch Elementaranalyse und durch NMR-Spektroskopie bestätigt. Als Referenz wurde weiterhin Phenylthioessigsäuremorpholid **43e** dargestellt und ebenso der Umsetzung mit Morpholin und Triethylformiat unterworfen, wobei erwartungsgemäß allein Verbindung **52c** entstand und isoliert wurde.

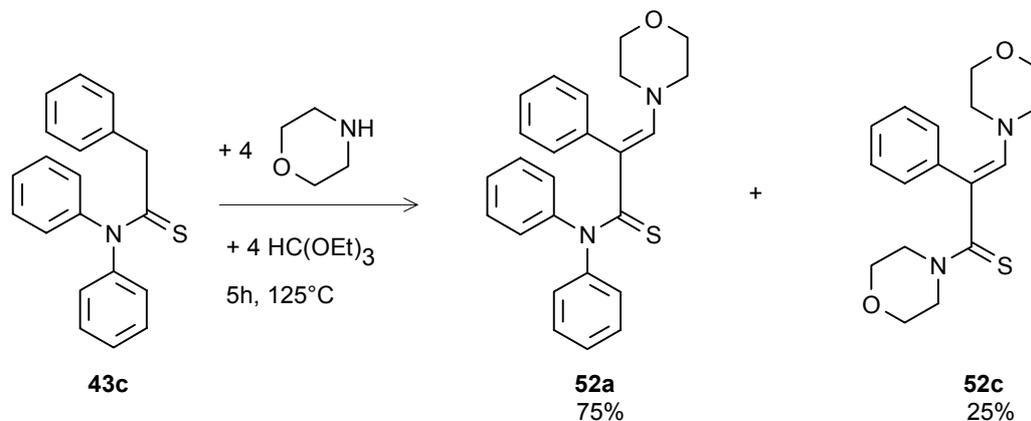


Abb. 49

Dieser Effekt konnte bisher einzig bei der Umsetzung des Diphenylthioamides **43c** beobachtet werden. Offensichtlich findet unter den Bedingungen der Reaktion ein Aminaustausch statt. Zum Verlauf dieser Aminaustauschreaktion lassen sich in einer einfachen, ersten Annahme die beiden folgenden Wege formulieren (Abb. 50):

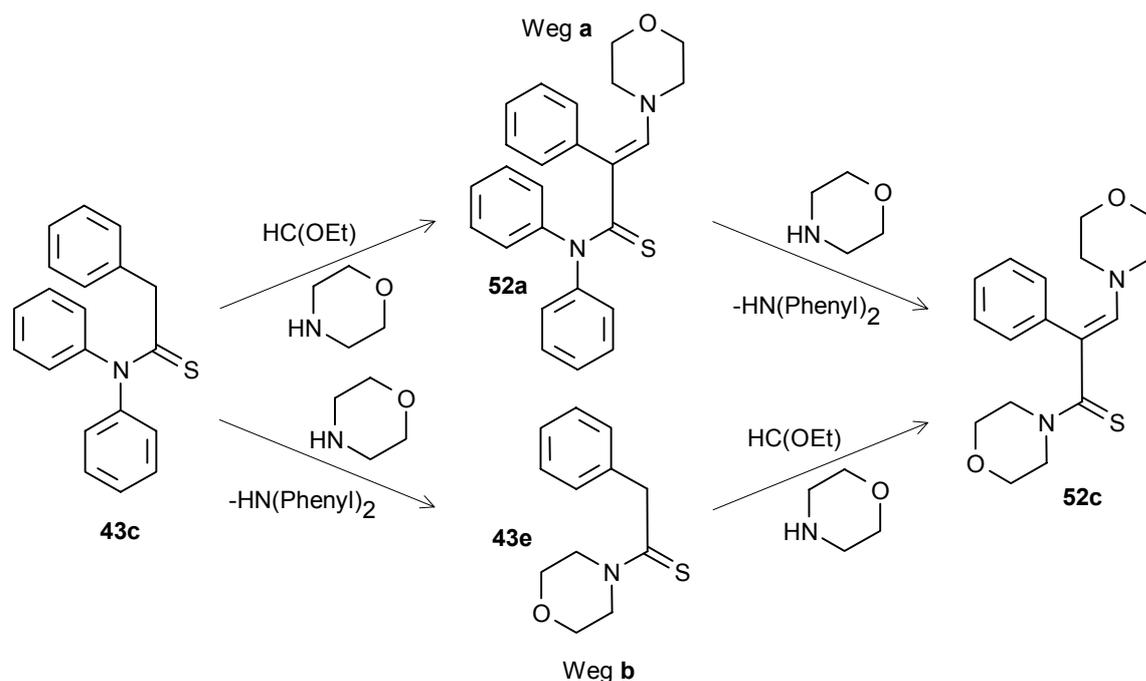


Abb. 50

Die Frage dabei ist, ob zuerst der elektrophile Angriff des angenommenen Amidaminals auf die  $\alpha$ -Stellung des Thioamids **43c** erfolgt, und dann erst weiteres Morpholin als Nucleophil den Thiocarbonylkohlenstoff attackiert, wodurch es zur Substitution kommt (Weg **a**), oder, ob zuerst Aminsubstitution sowie danach die Aminofarmylierung erfolgt (Weg **b**). Die Frage läßt sich nicht leicht beantworten, da bei dem als Zwischenprodukt nach Weg **b** gebildeten Thiomorpholid **43e** durch die gegenüber Diphenylamin stärkeren Donoreigenschaften des Morpholins die Acidität an der  $\alpha$ -Stellung sicher geschwächt ist, im Vergleich zum Ausgangsprodukt **43c**, so daß der Angriff von Elektrophilen erschwert wird. Dieser Sachverhalt begünstigte eine Reaktion nach Weg **a**. Dagegen spricht, daß das vinyloge Thioamid **52a** aufgrund der durch Konjugation vermittelten Donatorwirkung des Morpholins wahrscheinlich eine geringere Elektrophilie am Thiocarbonylkohlenstoff gegenüber dem Diphenylthioamid **43c** besitzt, was einen Angriff des Morpholins eher erschwert. Das würde eine Reaktion nach Weg **b** begünstigen. Dabei sind, wie zuvor beschrieben, der erste Teilschritt des Weges **a** und der zweite Teilschritt des Weges **b** experimentell gesichert. (Tab. 9, Verb. **52a** und **52c**)

Behandelt man nun das Diphenylthioamid **43c** als auch das Thioacrylsäureamid **52a** mit überschüssigem Morpholin am Rückfluß, so wird gefunden, daß sich das Thioacrylamid **52a** zur Verbindung **52c** umsetzt, während **43c** zunächst unverändert bleibt. Dadurch ergibt sich zumindest der Hinweis, daß die Reaktion insgesamt über den Weg **a** verläuft, dessen beide Teilschritte experimentell nachvollzogen werden konnten.

Um bei der späteren Umsetzung der vinylogen und azavinylogen Thioamide mit Halogenmethylverbindungen auch 4-substituierte Thiophene und Thiazole darstellen zu können, wurde versucht, unter den gleichen Bedingungen durch den Einsatz von Orthoestern anderer Carbonsäuren ( $R_4 \neq H$ ) auch entsprechende 3,3-disubstituierte Thioacrylsäureamide und -Azithioacrylsäureamide zu gewinnen (Abb. 51). Dieses gelang nicht.

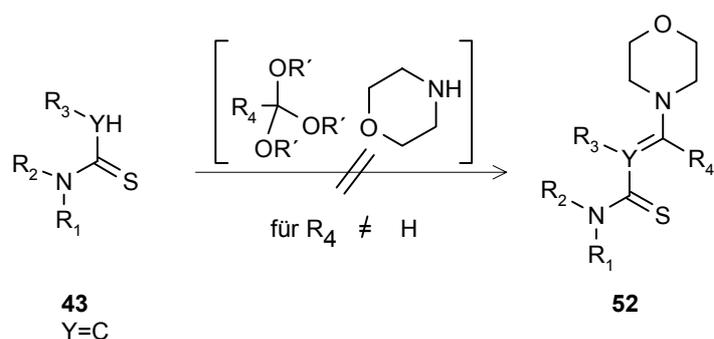


Abb. 51

Es wurde unter zur obigen Reaktion identischen Bedingungen Phenylthioacetdiphenylamid **43c** ( $\text{Y}=\text{C}$ ,  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{Phenyl}$ ) mit Morpholin und Benzoessäure-ortho-triethylester ( $\text{R}_4=\text{Phenyl}$ ), der aus Benzotrichlorid und Natriumethanolat zugänglich ist, umgesetzt. Dabei konnte das erwartete Produkt nicht nachgewiesen werden. Vermutlich kommt es durch die Einführung des Phenylrestes in den Orthoester zu einer Schwächung der Carbonylaktivität am C-Atom der angreifenden Spezies. Damit erschwert die verminderte positive Partialladung dort den elektrophilen Angriff auf die  $\alpha$ -Stellung der Thioamidstruktur.

Wie in Abbildung 47 gezeigt, besteht eine weitere Darstellungsmöglichkeit für die 3-Aminothioacrylsäureamide **52** in der Umsetzung der entsprechenden 1-Chlorpropen-3-iminiumsalze **57** mit geeigneten Schwefel-Reagenzien. Die Darstellung der 1-Chlorpropeniminiumverbindungen erfolgte durch die Umsetzung der entsprechenden sek.-Carbonsäureamide **49** mit DMF/ $\text{POCl}_3$  als Iminofomylierungsreagenz. Die Verbindungen **57** wurden als Perchlorate isoliert.

Dargestellte Verbindungen **57**:

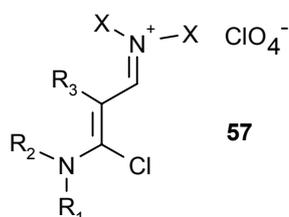


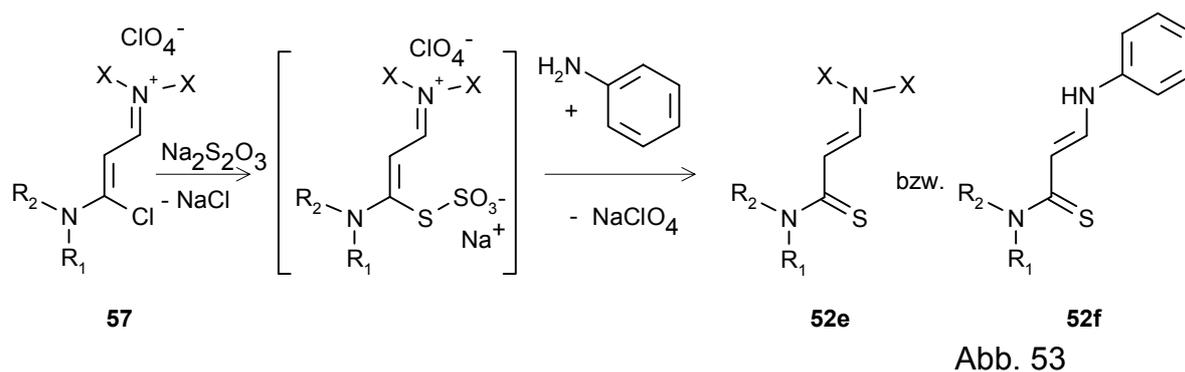
Abb. 52

Verb.	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	Fp. [°C]
57a	C	Phenyl-	Phenyl-	H-	CH <sub>3</sub> -	165-167
57b	C	Phenyl-	1-Naphthyl-	H-	CH <sub>3</sub> -	105-107

Tab. 10

Da  $\text{R}_3$  stets H ist, sind über diese Verbindungen später in 3-Stellung unsubstituierte Heterene zugänglich.

Die anschließende Überführung der 1-Chlorpropen-3-iminiumsalze **57a, b** in die 3-Amino-thioacrylsäureamide **52e, f** erfolgte mittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  über das BUNTE-Salz. Als Hilfsreagenz zum Abfangen der  $\text{SO}_3$ -Gruppe und als Base diente Anilin. Bemerkenswert ist, daß bei Verwendung von 2 Äquivalenten Anilin ein Austausch des Amins in der 3-Stellung des Thioacrylamids glatt stattfindet. Dadurch konnte Verbindung **52f** isoliert werden.



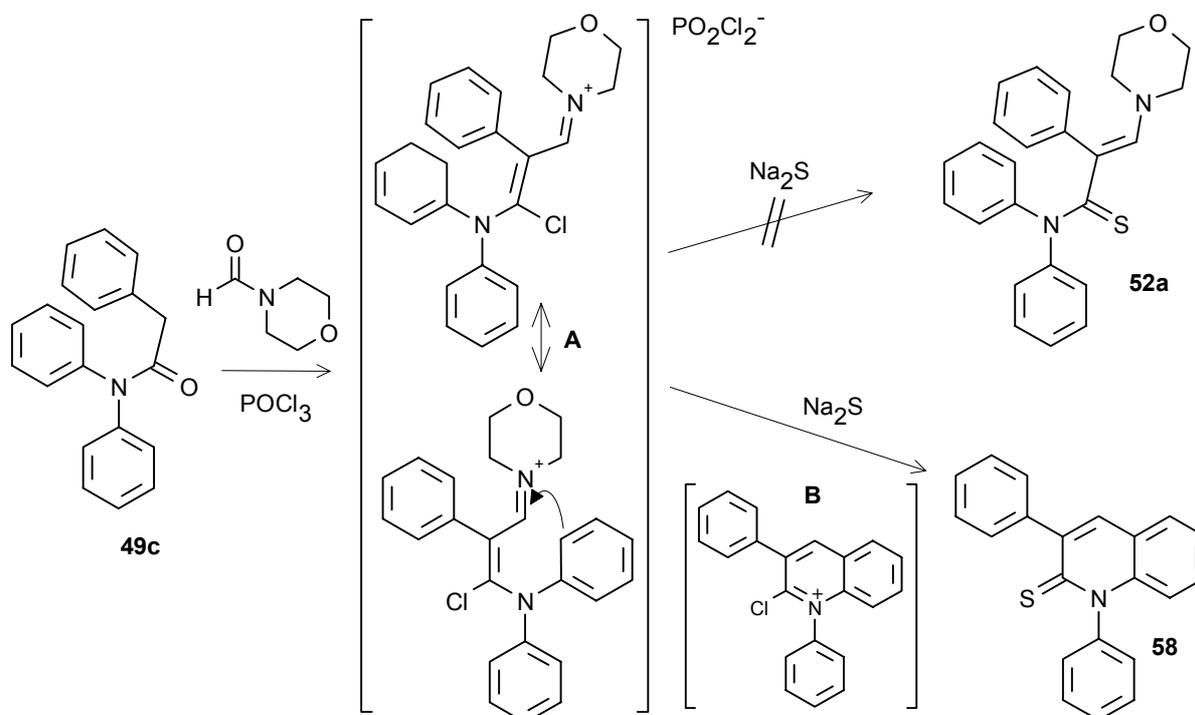
Dargestellte 3-Amino-thioacrylsäureamide **52e, f**:

Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Fp. [°C]
52e	Phenyl-	1-Naphthyl-	CH <sub>3</sub> -	215-217
52f	Phenyl-	Phenyl-	-	243-247

Tab. 11

Der Versuch, durch ein geeignetes DMF-"Analogon" über das entsprechende 1-Chlor-propen-morpholiniumsalz (**A**, Abb. 54), auf dem gleichen Wege die Verbindungen **52** alternativ darzustellen, scheiterte.

Hierzu wurden N-Formylmorpholin und POCl<sub>3</sub> als Iminoformylierungsreagenz für das Diphenylcarbonsäureamid **49c** benutzt. Die nicht isolierte Zwischenstufe **A** wurde nach dem Abstumpfen mit Na<sub>2</sub>S in Ethanol umgesetzt. Statt des erwarteten Produktes **52a** wurde jedoch allein 1,3-Diphenyl-chinolin-2-thion **58** isoliert ! (Fp.= 174-176°C)



Eine Literatursuche ergab, daß nach Arbeiten von METH-COHN et.al. /83/, der prim. Acetamide 2-5h bei 75°C mit DMF / POCl<sub>3</sub> behandelte, ein solcher intramolekularer Ringschluß zu Chinolinen bekannt ist. Danach wird zuerst ein 2-Chlorchinoliniumsalz (**B**) gebildet, welches durch die Umsetzung mit Na<sub>2</sub>S in das gefundene Chinolin-2-thion **58** überführt wurde. Offensichtlich ist durch die Verwendung 2,N,N-triarylsubstituierter Acetamide die Bildung solcher Chinoline begünstigt, fanden doch mildere Bedingungen, als die von METH-COHN beschrieben, Anwendung. Wurde die Umsetzung des sek.-Carbonsäureamids **49c** mit Formylmorpholin und POCl<sub>3</sub> unter noch milderer Bedingungen (30°C; 10 min statt zuvor 50°C; 30 min) vorgenommen, konnten allerdings keine definierten Produkte isoliert werden.

#### 2.4.2 Die Darstellung von $\alpha$ -Halogenmethyl-carbonyl- und -heterocarbonylverbindungen

Die zur Ringschlußreaktion zu verwendenden  $\alpha$ -Halogenmethylcarbonylverbindungen und deren Heterocarbonylanaloga (Abb. 55) erlauben durch ihre Struktur eine große Variationsbreite an möglichen Substitutionsmustern in der späteren 5-Stellung des Heterocyclus.

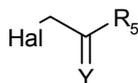
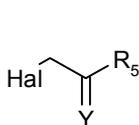
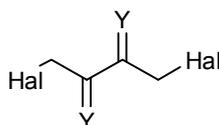


Abb. 55

Dabei sollten Synthons zum Einsatz kommen, die aufgrund ihres Charakters als Elektronenakzeptoren eine möglichst langwellige Absorption und damit auch Fluoreszenz des späteren Heterocyclensystems hervorrufen. Es wurde bereits beschrieben, daß auf dem Wege der HANTZSCH-Reaktion (Kap. 2.3) aus Thiocarbonamidverbindungen und 2-Halogen-1,3-dicarbonylverbindungen keine 5-carbonylfunktionalisierten Heterocyclen zugänglich waren. Weiterhin ergaben die Versuche zur nachträglichen Einführung von Carbonylgruppen in die 5-Stellung, daß sich, wie im Kapitel 2.5.1 beschrieben wird, nur die Formylgruppe durch Substitution am Ring einführen läßt. Desweiteren wurde gefunden (Kap. 2.5.2), daß nur Thien-5-yl- und Thiazol-5-yl-aldehyde einer KNOEVENAGEL-analogen Reaktion mit CH-aciden Verbindungen unterzogen werden können, während die entsprechenden Ketone nicht reagieren.

Aus diesen Gründen bestand die Forderung nach  $\alpha$ -Halogenmethyl- und -heterocarbonylverbindungen, bei denen sowohl R<sub>5</sub>  $\neq$  H ist, als auch Y neben Sauerstoff andere Elektronenakzeptorgruppen darstellt. Bezieht man auch hier mehrfachfunktionelle Verbindungen ein, so wird damit eine gute Zugangsmöglichkeit zu verknüpften Heterocyclensystemen geschaffen.

37a, d, h  
59 a, b

37g

Abb. 56

Folgende  $\alpha$ -Halogenmethyl-(hetero)-carbonylverbindungen **37**, **59** wurden verwendet:

Verb.	Hal	Y	R <sub>5</sub>	Ref.
37a	Br	O	Phenyl-	→ Tab. 3
37g	Br	O	--	→ Tab. 3
37d	Cl	O	CH <sub>3</sub> -	kommerz. verfügbar
37h	Cl	O	Cl-CH <sub>2</sub> -	kommerz. verfügbar
59a	Br	C(CN) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -	→ Tab. 13
59b	Br	C(CN) <sub>2</sub>	Br-CH <sub>2</sub> -	→ Tab. 13

Tab. 12

Während die Verbindungen **37a-h** der Tabelle leicht zugänglich oder kommerziell verfügbar sind, wurden die  $\alpha$ -Halogen(hetero)carbonylverbindungen **59a,b** (Abb. 57) durch KNOEVENAGEL-Kondensation und anschließende Bromierung der entstandenen Produkte dargestellt. Hierzu wurden zunächst Aceton und Malonsäuredinitril zum bekannten Isopropylidenmalonsäuredinitril **60** umgesetzt /60d/. Anschließend erfolgte eine radikalische Bromierung mit N-Brom-succinimid (NBS) in Tetrachlorkohlenstoff /84/. Die auftretenden Stoffgemische aus **60**, **59a** und **59b** wurden destillativ weitestgehend getrennt, völlige Reinheit der Produkte konnte aber nicht erzielt werden.

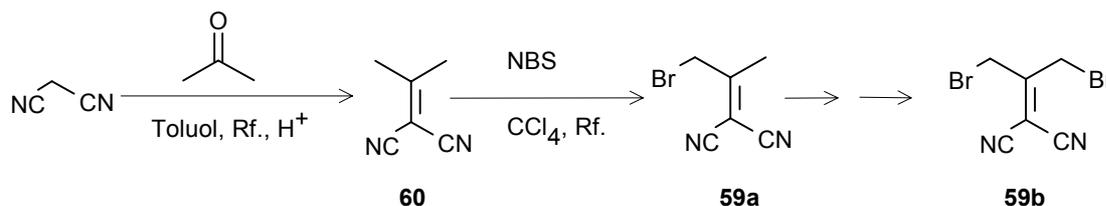


Abb. 57

Eigenschaften der Dicyanovinylverbindungen:

Verb.	Kp. [°C] bei p [mbar]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Ref.
60	130 / <sub>40</sub>	1,4662	/60d/
59a	105 / <sub>40</sub>	1,5521	/84/
59b	97 / <sub>40</sub>	1,5855	/84/

Tab. 13

Die alternative Darstellung der Halogenmethylheterocarbonyle **59a,b** durch Umsetzung  $\alpha$ -Bromaceton bzw.  $\alpha,\alpha'$ -Dibromaceton mit Malonsäuredinitril gelingt nicht. Auch die Einbeziehung einer weiteren Akzeptorgruppe durch die Synthese eines entsprechenden Thiobarbitursäureanalogons, auf dem oben beschriebenen Weg der Kondensation der Thiobarbitursäure mit Aceton und anschließender Bromierung des Produktes, gelang bisher nicht.

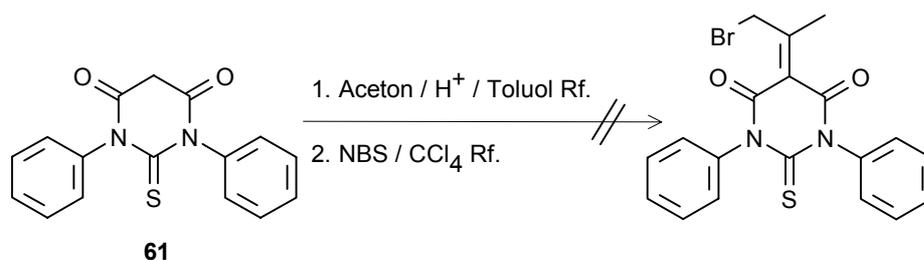


Abb. 58

### 2.4.3 Die Darstellung von 5-carbonyl- und 5-dicyanovinylsubstituierten 2-Amino-thiazolen und -thiophenen

Wie in Abbildung 46 gezeigt, erfolgt bei der Umsetzung der vinylogenen Thiocarbonylkomponente **52** mit den  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen zunächst eine S-Alkylierung. Das entstehende Thioamidiniumsalz **A** (Abb. 59) entspricht einerseits formell dem schon beschriebenen Iminiumsalz **A** (Abb. 31; Kap. 2.1) der HANTZSCH-Reaktion, zeigt aber durch die Aminovinylgruppe ein verändertes Reaktionsverhalten. Es besteht ein elektrophiler Charakter an den C-Atomen C-1, C-3 und C-6, dagegen ein nucleophiler Charakter am Atom C-5 und am Carbonylsauerstoff. Daraus ergibt sich eine Reihe möglicher Reaktionsverläufe, die, wie aus Abbildung 59 ersichtlich ist, zu unterschiedlichen Endprodukten führen können. Voraussetzung der Überlegungen ist stets eine N,N,N',N'-Tetrasubstitution der mit C-1 beziehungsweise C-3 verknüpften N-Atome.

Nach Weg **a** erfolgt unter Deprotonierung an C-5 der Angriff dieses CH-aciden Kohlenstoffes C-5 auf das Iminokohlenstoffatom C-3. Unter Abgang des Amins bildet sich, wie bereits beschrieben (Abb. 26), das entsprechende 4-unsubstituierte Thiophen (Y=C) bzw. Thiazol (Y=N, R<sub>3</sub> = -) **53**.

Greift unter Einwirkung einer Hilfsbase das CH-acide Zentrum C-5 dagegen im Sinne von Weg **b** an C-1, dem anderen elektrophilen C-Atom an, kann die Bildung eines Thiiransystems erfolgen, welches unter Schwefelaustritt ein  $\alpha$ -amino- $\delta$ -carbonylsubstituiertes Buta-1,3-dien bilden kann. Dieser Primärschritt entspricht der Sulfidkontraktion nach ESCHENMOSER et.al. und CORSARO et.al., die schon in Abb. 31 gezeigt wurde. Aufgrund der hier aber noch vorhandenen Elektrophilie am Atom C-3 kann anschließend Ringschluß und, unter Abgang der Aminogruppe, Aromatisierung zum (Hetero-) Pyryliumsalz **62** stattfinden.

Eine dritte Reaktionsmöglichkeit im Sinne des Weges **c** bildet der nucleophile Angriff des Carbonylsauerstoffes auf das elektropositive Zentrum C-1 unter Bildung eines 1,3-Oxathiolaniumsalzes. Auch dieser Schritt entspricht seinem formalen Analogon einer alternativen Reaktion des Thiocarbonium-/Iminiumsalzes bei der Ringschlusssynthese nach HANTZSCH. Das Oxathiolaniumsalz **C** kann durch Deprotonierung und nachfolgende Eliminierung der Aminogruppe NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> in das Oxathiolenylaldehydaminal **63** übergehen. In diesem Fall wird die 2-Alkyliden-oxathiol-1,3-Struktur durch die elektronenspendenden Eigenschaften der Aminogruppen stabilisiert.

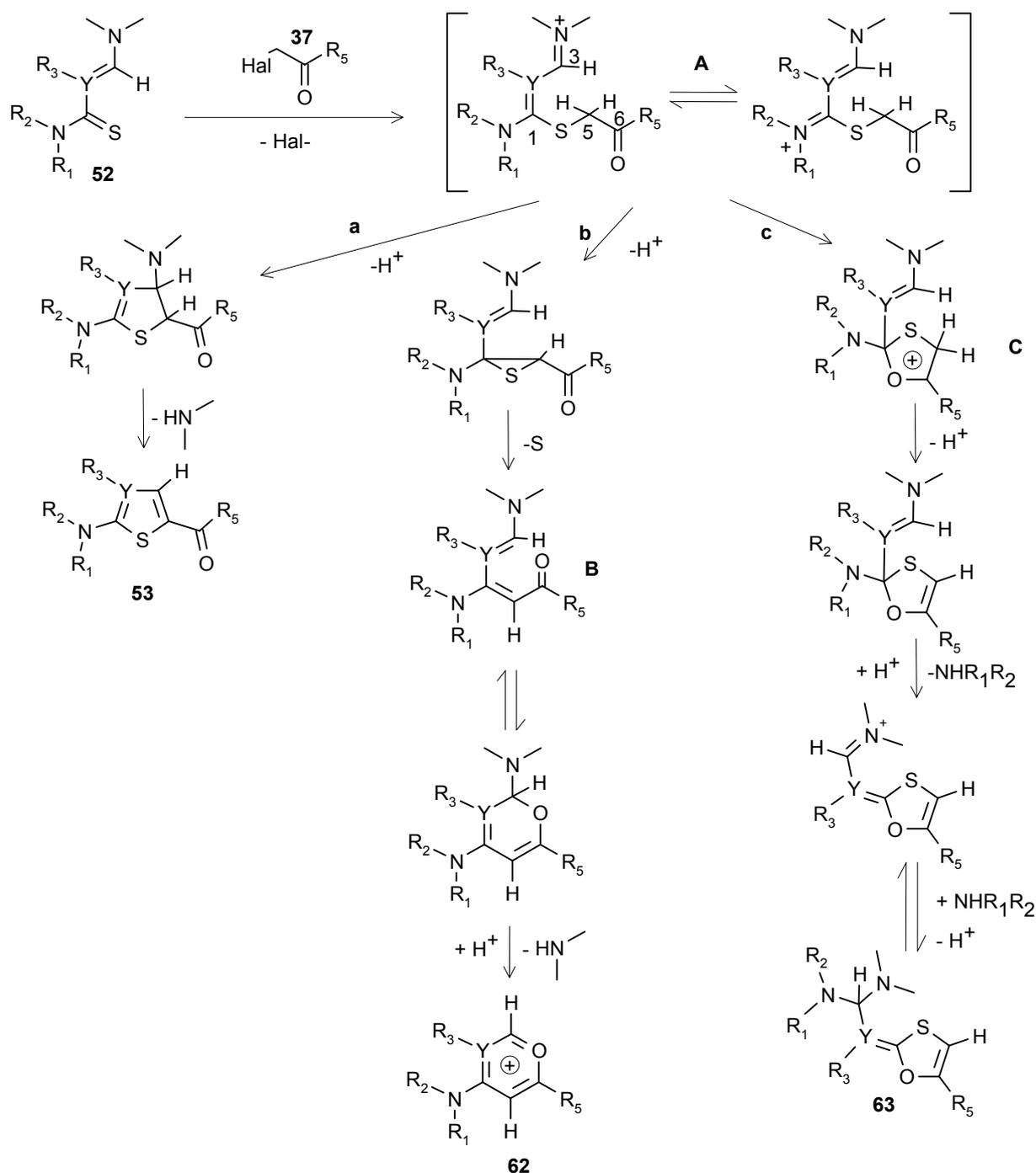


Abb. 59

Die in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen der (hetero-)vinylogen Thiocarbon-säureamide **52** mit  $\alpha$ -Halogen(hetero-)carbonylverbindungen **37**, **59**, die zu den 5-(hetero-) carbonylsubstituierten Hetarenen **53**, **54**, **55** und **64** führen, erfolgten normalerweise mit hoher Ausbeute in polaren Lösungsmitteln. Während speziell bei der Umsetzung von N,N-Dialkyl-amid-derivaten **52** (Y = C) immer mit einer Hilfsbase, etwa Triethylamin, gearbeitet wird, konnte bei den beschriebenen Arylanaloga von **52** ( $R_1, R_2$  = Aryl) darauf verzichtet werden. Durch die Erweiterung auf bifunktionelle  $\alpha$ -Halogenketone **37** konnten auf diesem Wege erstmals leicht zugängliche arylierte Heteroanaloge zu Michlers Keton (bzw. Benzophenon) und ebenso heteroaromatische Benzilstrukturen dargestellt werden.

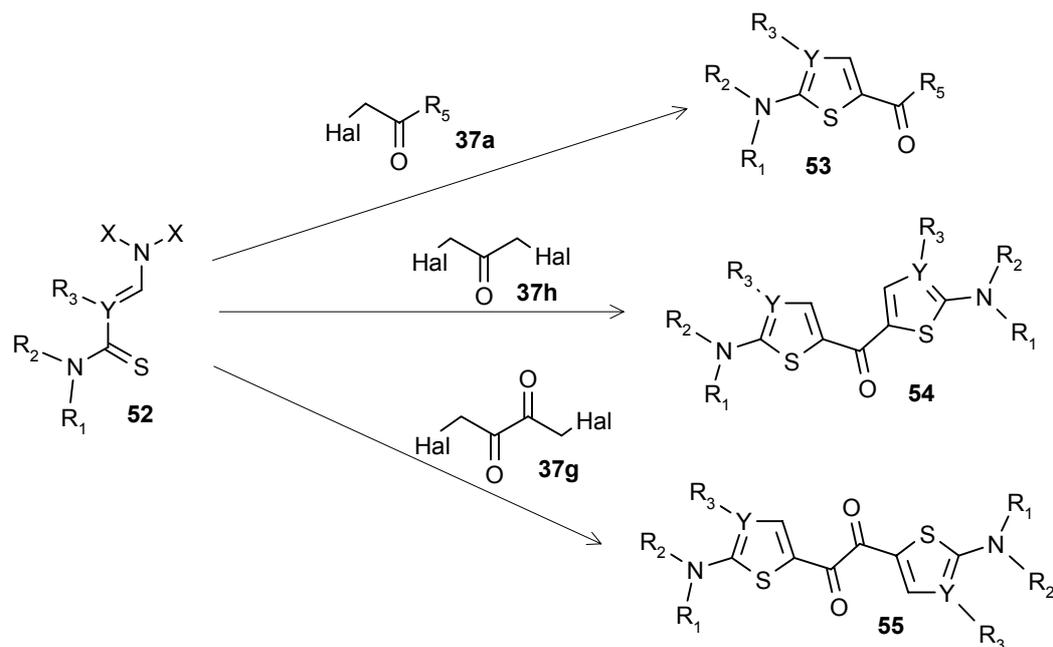


Abb. 60

Dargestellte Hetarencarbonylverbindungen **53**, **54**, **55**:

Verb.	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_5$	Y	Fp. [°C]
53a	Phenyl-	Phenyl-	H-	Phenyl-	C	156-159
53b	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	C	174
53c	Phenyl-	1-Naphthyl-	Phenyl-	CH <sub>3</sub> -	C	130-132
54a	Phenyl-	Phenyl-	H-	-	C	180
54b	Phenyl-	1-Naphthyl-	H-	-	C	220-227
54c	Morpholin		Phenyl-	-	C	234-238
54d	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	-	C	165-169
54e	Phenyl-	1-Naphthyl-	Phenyl-	-	C	238-240
55a	Phenyl-	Phenyl-	-	-	N	262
55b	Morpholin		Phenyl-	-	C	225
55c	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	-	C	183-186
55d	Phenyl-	1-Naphthyl-	Phenyl-	-	C	241-249

Tab. 14

Der naheliegende Versuch, statt bifunktionellen  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen nun bifunktionelle Derivate der Vinylthiocarbonyl-amine und -thioharnstoffe **52** einzusetzen, scheiterte bisher an der Darstellung eben dieser Edukte. Auf dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Weg der Darstellung der Verbindungen **52** mittels Triethyl-orthoformiat und Morpholin, erhielten wir stets mit vernünftigen Aufwand nicht trennbare Gemische. So mußte auch eine denkbare Polykondensation zweier bifunktioneller Edukte **52** und **37** unterbleiben.

Die dargestellten 5-carbonyl-funktionalisierten Hetarene bieten ausgezeichnete Möglichkeiten zur weiteren Umsetzung. Daneben zeigen sie aufgrund des Charakters der Carbonylgruppe als elektronenziehender Substituent eine längerwellige Verschie-

bung des Absorptionsmaximums. Während die Verbindungen **53** und **54** im gelben und orangen Spektralbereich fluoreszieren, zeigen einige Verbindungen des Typs **55** schon deutlich rote Fluoreszenz, leider aber nur von geringer Intensität. Obwohl die Absorptionsmaxima der Verbindungen nur im gelb-orangen Wellenlängenbereich liegen, erscheinen die Verbindungen rot, wofür die große Breite der Absorptionsspektas verantwortlich ist.

Lichtabsorption einiger Heterencarbonylverbindungen **53**, **54**, **55** (in THF):

Verb.	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Extinktionskoeff. $\lg \epsilon$
53b	353	4,45
54a	413	4,77
54c	384	4,75
54d	416	4,80
54e	414	4,69
55a	388	4,78
55b	480	3,68
55c	428	4,56
55d	422	4,56

Tab. 15

Eine mit Verbindung **55d** als Emittermaterial (in Alq<sub>3</sub> dotiert) gebaute Probeleuchtdiode zeigte leider keine ausreichende Fluoreszenz im erwarteten roten Spektralbereich. Daneben ist die chemische Stabilität solcher 1,2-Diketone unter den Bedingungen während des Verdampfungsprozesses und in der Leuchtdiode zu gering.

In zur beschriebenen Kondensation völlig analoger Weise erfolgte auch die Umsetzung der Thio(aza-)acryl-säureamide **52** mit den Brommethylcyanovinylverbindungen **59a**, **b**, wodurch 5-dicyanovinylsubstituierte 2-Aminothiophene und -thiazole dargestellt werden konnten.

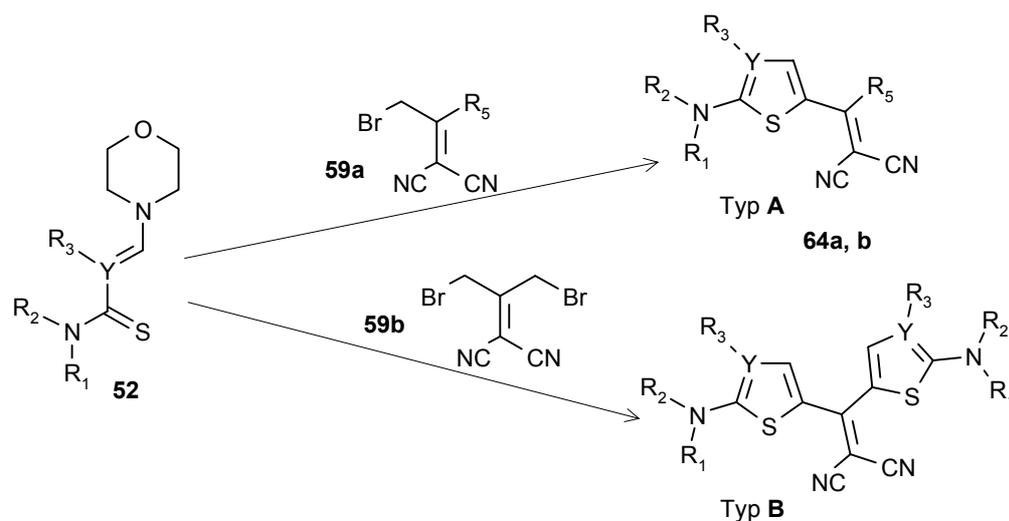


Abb. 61

Anzumerken ist, daß im Gegensatz zu den sonst durchgeführten Reaktionen dieses Typs besonders hohe Ausbeuten in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erzielt werden konnten, während in Dimethylformamid oder Acetanhydrid die Reaktion sehr unbefriedigend verlief. Da die als Edukte verwendeten Verbindungen **59a**, **b** stets im Ge-

misch miteinander vorlagen, wurden die Farbstoffe **64a**, **b** jeweils säulenchromatographisch gereinigt.

Durch Ringschlußreaktion dargestellte 2-Amino-5-([1,1-dicyanoethylen]-2-yl)-hetarene **64** (Abb. 61):

Verb.	Typ	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	Y	Fp. [°C]
64a	A	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	CH <sub>3</sub> -	C	201
64b	A	Phenyl-	Phenyl-	-	CH <sub>3</sub> -	N	217

Tab. 16

Die jeweiligen Thiazol- und Thiophenderivate des Typs **B** konnten nicht in handhabbaren Mengen isoliert werden. Es war eine große Zahl an Nebenprodukten und unumgesetzten Edukten beobachtbar, bei insgesamt nur sehr geringer Ausbeute. Prinzipiell sollte die Isolierung aber durch mehrmalige säulenchromatographische Reinigung möglich sein.

Die Absorptionsdaten der Verbindungen **64** befinden sich, der besseren Vergleichbarkeit wegen, erst in Tabelle 20 im nachfolgenden Kapitel 2.5.2 .

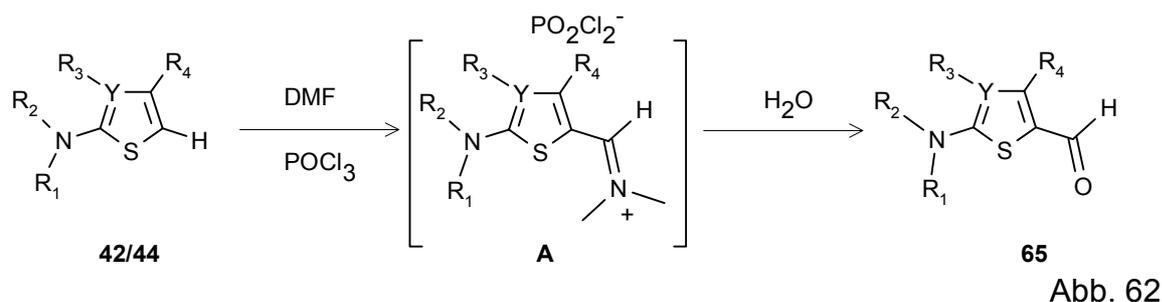
## 2.5 Reaktionen der Hetarene

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln 2.3 und 2.4 die Darstellung substituierter 2-Aminothiazole und -thiophene durch Ringaufbaureaktionen beschrieben wurde, sollen nun Reaktionen am Heterocyclus betrachtet werden.

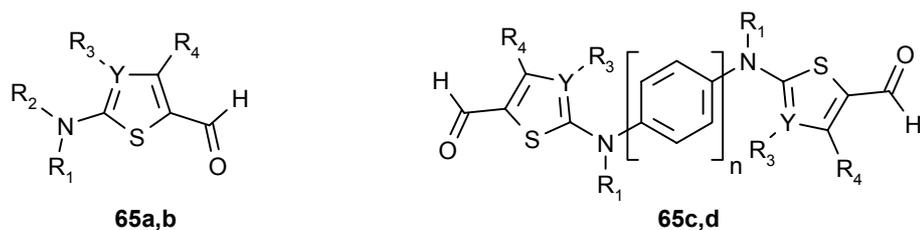
Dies sind vor allem Substitutionreaktionen am Ringsystem und Umsetzungen der eingeführten funktionellen Gruppen. Während am unsubstituierten 1,3-Thiazol meist nur nucleophile Substitutionen an der 2-Stellung möglich sind (was durch das hohe Ionisierungspotential (→ Tab. 1, Abschnitt 1.3) erklärbar wird), erfolgten bei den 2-Aminothiophenen und 2-Aminothiazolen Substitutionsreaktionen wegen ihres Charakters als elektronenreiche Hetarene stets als elektrophile Substitutionen in der 5-Stellung.

### 2.5.1 Die Darstellung arylierter, 5-carbonylfunktionalisierter Thiophene und Thiazole durch Substitution am Heteroaromat

Ausgehend von 2-(N,N-Diphenyl)-amino-3,4-diphenyl-thiophen **44a** und 2-(N,N-Diphenyl)-amino-4-phenyl-thiazol **42a** konnten durch Formylierung nach VILSMEIER-HAACK die entsprechenden 5-Formylderivate **65** dargestellt werden. Die Reaktion erfolgte in Dimethylformamid durch Zugabe von Phosphoroxychlorid und der anschließenden Hydrolyse der gebildeten Hetarylminiumsals **A**. Entsprechende Umsetzungen konnten auch an Dihetarylsystemen vorgenommen werden.



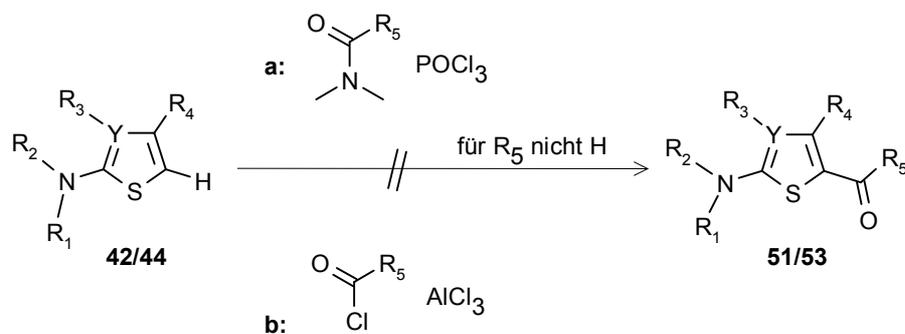
Es wurden folgende 5-Formylhetarene **65** dargestellt:



Verb.	Y	n	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Fp. [°C]
65a	C	-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	116
65b	N	-	Phenyl-	Phenyl-	-	Phenyl-	160
65c	C	1	Phenyl-	-	Phenyl-	Phenyl-	220
65d	C	2	Phenyl-	-	Phenyl-	Phenyl-	280-282

Tab. 17

Der Versuch, auf dem gleichem Wege mit Dimethylacetamid anstelle von DMF 5-Acetylthiophen **51a** (Abb. 45, Kap. 2.3.5) darzustellen, gelang nicht. Auch der Versuch, 5-Acetylthiazole bzw. -thiophene oder 5-Benzoylhetarylverbindungen **53** auf dem Wege einer Friedel-Crafts-Acylierung des entsprechenden 2-Aminoderivates unter Verwendung von Acetylchlorid bzw. Benzylchlorid und FeCl<sub>3</sub> darzustellen, mißlang. Die Ursache dafür ist, daß neben dem Carbonylsauerstoff des Acylhalogenids noch der Aminstickstoff in der 2-Stellung des Hetarens vorhanden ist. Dieser kann aufgrund seiner größeren Basizität bevorzugt von der Lewis-Säure angegriffen werden, so daß sich das reaktive, eigentliche Friedel-Crafts-Elektrophil nicht bilden kann.



Starken Einfluß auf den Angriff durch Elektrophile in der 5-Stellung des Heterocyclus übt die Ladungsdichte aus. Nachfolgend sind die Elektronendichten für drei wichtige

Modellverbindungen angegeben. Die Elektronendichten wurden unter Nutzung des Programms WinPPP<sup>10</sup> auf Basis semiempirischer quantenmechanischer Rechnungen bestimmt.

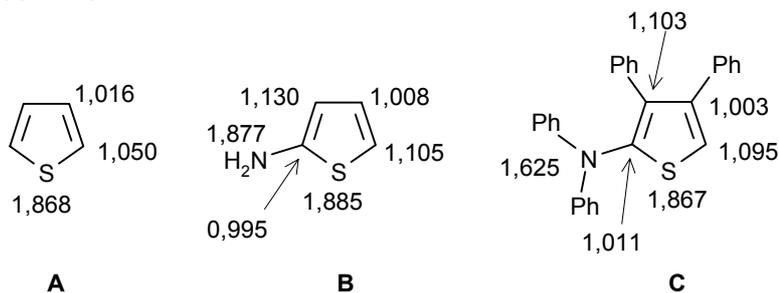


Abb. 65

Wie sich zeigt, kann die 3- und 5-Stellung am 2-Aminothiophen **B** erwartungsgemäß durch Elektrophile angegriffen werden. Die 5-Stellung ist damit der para-Stellung des Anilins und seiner N,N-disubstituierten Derivate vergleichbar.

Aufgrund der Arylierung an der 2-Aminogruppe und gegebenenfalls in 3- und 4-Stellung **C** ist die negative Ladungsdichte in der 5-Stellung jedoch geringer als bei N,N-unsubstituierten und N,N-alkylsubstituierten, 3,4-unsubstituierten 2-Aminothiophenen. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die, im Vergleich zu unsubstituiertem 2-Aminothiophen gegenüber Elektrophilen geringere Reaktivität der dargestellten mehrfacharylsubstituierten Thiophene deutlich. Trotzdem besteht noch ein elektronenspendender Effekt über die 5-Stellung, was sich am Reaktionsverhalten 5-carbonylfunktionalisierter Heterarene zeigt, wenn auch die Elektronendichte in der 5-Stellung durch die Arylsubstitution und die damit verbundenen Mesomerieeffekte vermindert ist

## 2.5.2 Kondensationsreaktionen heteroaromatischer Aldehyde, Ketone und Diketone mit Nucleophilen

In der 5-Stellung durch Elektronenakzeptoren substituierte 2-Aminothiophene und 2-Aminothiazole konnten, wie am Beispiel der 2-(N,N-Diphenylamino)-3-phenyl-5-dicyanovinyl-heterarene **64** gezeigt, durch die Kondensation entsprechender Thioacrylsäureamide **52** mit  $\alpha$ -Bromisopropylidenmalonsäuredinitril **59** dargestellt werden (Weg **a**, Abb. 66).

<sup>10</sup> WinPPP, (c) T. Moschny, Merseburg, Version 2.2, (1995)  
Parameterisierung:

Atom	Core	Bind	Alpha	Beta	IP	Gamma	Beta(PPP)
C	1	3	0	1,0	11,42	10,84	1,0
NH <sub>2</sub>	2	3	1,5	0,8	23,13	12,98	1,0
N(R) <sub>2</sub> -pyr.	2	3	1,5	0,8	21,22	12,98	1,0

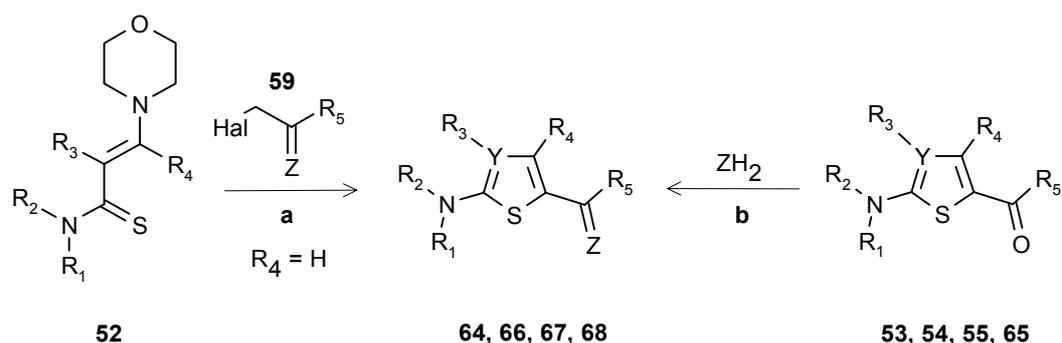


Abb. 66

Unterzieht man die 5-carbonylfunktionalisierten Hetarene **53**, **54** und **65** der Umsetzung mit Malonsäuredinitril bzw. Thiobarbitursäurederivaten, so erwartet man die Bildung der Farbstoffe nach einer KNOEVENAGEL-analogen Reaktion ( $\rightarrow$  Abb. 66, **b**). Üblicherweise werden solche Reaktionen, die auf dem Angriff des Carbonylkohlenstoffes durch ein Nucleophil beruhen, durch Säuren oder Basen katalysiert. Durch den Zusatz einer geeigneten Säure kann man die Carbonylaktivität verstärken, durch Zusatz einer Base steigert man durch Deprotonierung den nucleophilen Charakter des angreifenden Synthons. Man beobachtet allerdings, daß die erwartete Umsetzung der Carbonylgruppe des Heterocyclus mit der CH-aciden Komponente nur im Falle der mono- und bifunktionellen 5-Formyl-hetarene **65** stattfand. Das heißt, lediglich heteroaromatische Aldehyde waren dieser Umsetzung zugänglich, bei den Ketonen **53** und den Dihetarylketonen **54** konnte unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion beobachtet werden. Die Reaktionen wurden säurekatalysiert (Perchlorsäure) in polaren Lösungsmitteln, beispielsweise Dimethylformamid oder in Acetanhydrid als wasserentziehender Substanz durchgeführt.

Als mögliche Ursache dieses Verhaltens kann die geringere Carbonylaktivität der Ketone gegenüber einem Aldehyd angenommen werden. In unserem Falle wird dieser Umstand durch den elektronenschiebenden Charakter (+M-Effekt) der 2-Aminohetarene über ihre 5-Stellung noch verstärkt.

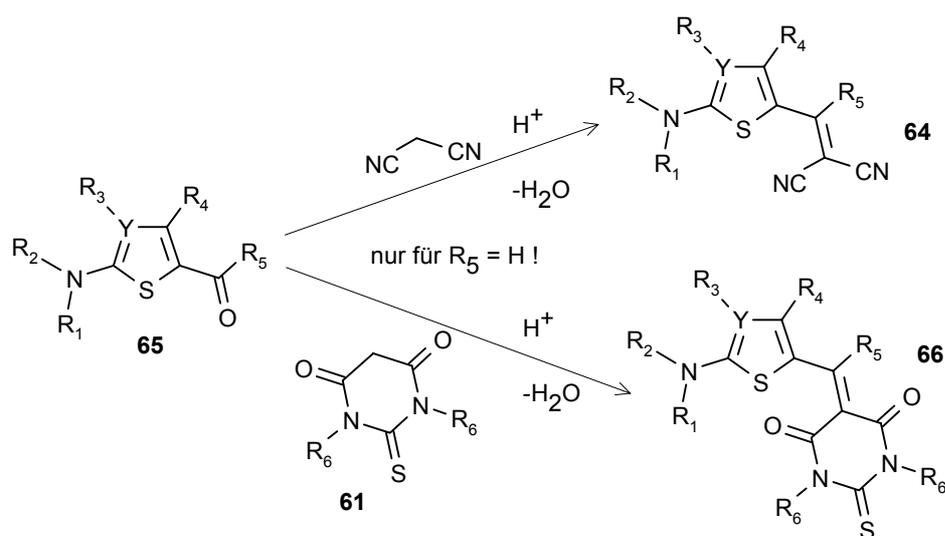


Abb. 67

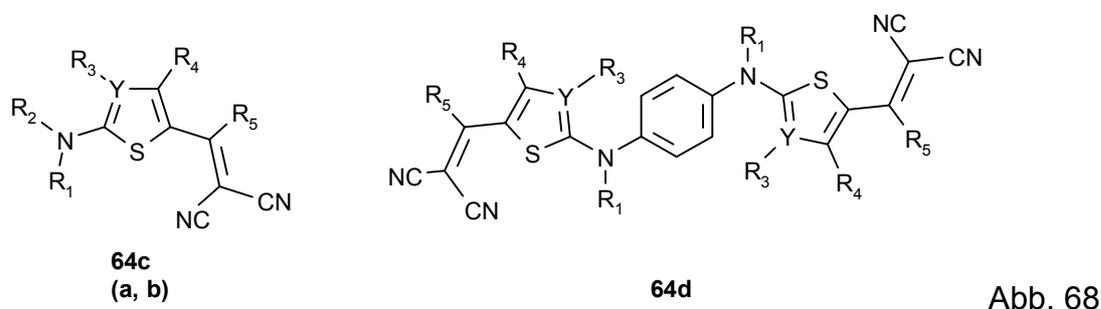
In den so dargestellten Farbstoffen **64c,d** und **66a-c** ist also stets  $\text{R}_5 = \text{H}$ . Vermutlich ist dieser Sachverhalt auch Ursache für die von uns festgestellte Instabilität der mit Verbindung **64c** beziehungsweise **66a** als Emittiermaterial hergestellten Leucht-

dioden. Diese wurde in einer nur geringen Lebensdauer deutlich. Einen deutlichen Fortschritt brachte hier die auf dem Weg der LIEBSCHER-Reaktion dargestellte Verbindung **64a**, bei der  $R_5 = \text{CH}_3$  ist.

Eine deutliche längerwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber den als Edukten verwendeten Carbonylverbindungen war erwartungsgemäß festzustellen. Die Ursache dafür liegt in einer stärkeren Elektronenakzeptorwirkung der Dicyanovinylgruppe und der Diphenylbarbitursäuregruppe. Leider liegt jedoch die Fluoreszenzwellenlänge nur im orangen Wellenlängenbereich. Mit der Verbindung **64c** und dem stabileren Analogon **64a** gelang es allerdings erstmals in unserer Arbeitsgruppe, eine einzelne lumineszierende Emittermaterialschiicht aufzubauen. Das heißt, die Verbindungen **64** können ohne Dotierung in ein anderes Elektronenleit- und Emittermaterial, in welches man bisher rote Fluorophore stets eindotierte, angewandt werden.

Die dargestellten Thiobarbitursäurederivate **66** zeigten aufgrund der größeren Elektronenakzeptorwirkung der Thiobarbitursäuregruppe prinzipiell eine längerwellige Absorption und Fluoreszenz. Leider war nur eine sehr schwache Lichtemission an der Probeleuchtdiode zu beobachten (einige  $10 \text{ cd/m}^2$ ). Um eine etwaige Fluoreszenzlöschung in diesen Verbindungen durch Aggregations- und Orientierungseffekte zu verhindern, wurde versucht, die Substituenten  $R_6$ , die stets Phenylgruppen waren, durch sterisch anspruchsvollere Substituenten zu ersetzen. Die Darstellung einer entsprechenden Thiobarbitursäureverbindung, etwa mit  $R_6 = \text{Trityl}$  scheiterte jedoch bisher.

Durch KNOEVENAGEL-Kondensation dargestellte 2-Amino-5-dicyanovinyl-hetarene **64c, d**:



Verb.	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Fp. [°C]
64c	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	H-	260
64d	C	Phenyl-	-	Phenyl-	Phenyl-	H-	245-255
64a <sup>11</sup>	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	H-	CH <sub>3</sub> -	201
64b <sup>11</sup>	N	Phenyl-	Phenyl-	-	H-	CH <sub>3</sub> -	217

Tab. 18

<sup>11</sup> nur zur besseren Übersicht nochmals aufgeführt, durch Kondensation nach LIEBSCHER dargestellt (Kap. 2.4.3; Tab. 16)

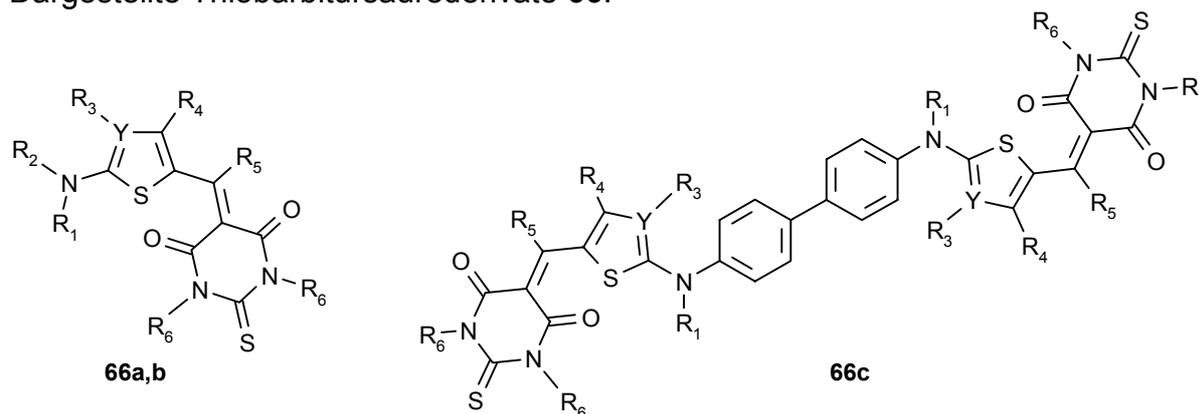
Dargestellte Thiobarbitursäurederivate **66**:

Abb. 69

Verb.	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Fp. [°C]
66a	C	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	H-	Phenyl-	290
66b	N	Phenyl-	Phenyl-	-	Phenyl-	H-	Phenyl-	> 310 subl.
66c	C	Phenyl-	-	Phenyl-	Phenyl-	H-	Phenyl-	346 (DTA)

Tab. 19

Als alternativer Syntheseweg zur Darstellung von Verbindungen des Typs **64** mit  $R_5 \neq H$  wurde ausgehend von den 5-Carbonylhetarenen **53** und **54** noch die Umsetzung dieser mit Malonsäuredinitril in Gegenwart von  $TiCl_4$  und Pyridin versucht. Diese Reaktion wird beispielsweise von BRIGGS et.al. beschrieben /85/. Hierbei wird die Carbonylgruppe mittels der Lewisäure  $TiCl_4$  über einen C-O-Ti-Komplex aktiviert und somit reaktionsfähiger gemacht. Leider führte die Reaktion stets zu Produkten teerartiger Konsistenz, die verworfen wurden.

Die zur Darstellung der Verbindungen **66** verwendete N,N'-Diphenylthiobarbitursäure **61** wurde durch eine Kondensationsreaktion aus dem entsprechenden N,N'-Diphenylthioharnstoff und Malonsäure erhalten /86/. Eine wesentliche Verbesserung der Reaktionsführung konnte durch die Verwendung von Trimethylsilylpolyphosphat als wasserentziehendes Reagenz erreicht werden /87/.

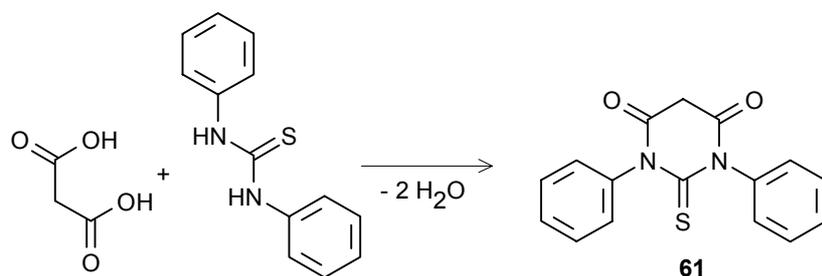


Abb. 70

Die so dargestellten Elektronendonator-/Elektronenakzeptorsubstituierten Thiophene und -thiazole lassen sich als Merocyanine auffassen. Die Abbildung 71 verdeutlicht die zugrundeliegende betainische Grenzstruktur.

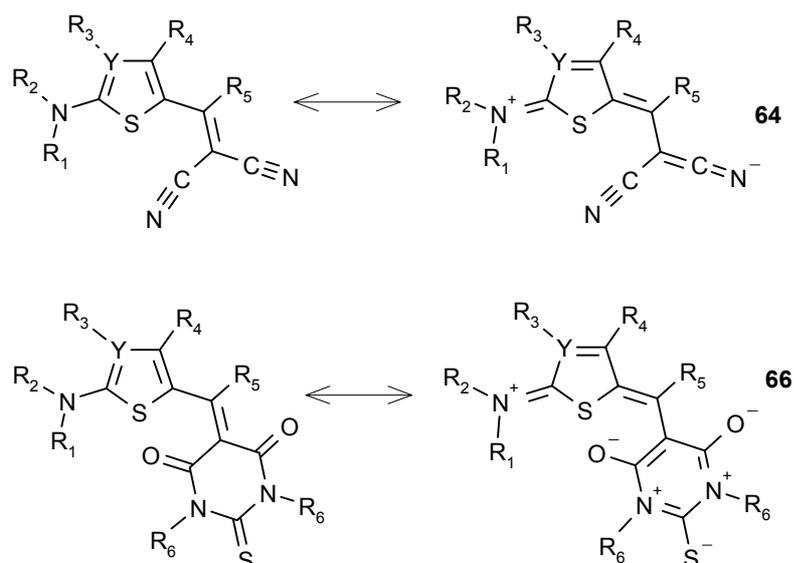


Abb. 71

Solche Merocyanine zeigen, wie schon beschrieben, eine längerwellige Absorption und Fluoreszenz. Aus den Wellenlängen der Absorption geht auch die kürzerwellig verschobene Absorption eines Thiazolderivates **64b**, **66b** gegenüber dem analogen Thiophenderivat **64a**, **66a** hervor. Dieses ist in der hypsochromen Wirkung eines Heteroatoms, in diesem Falle Stickstoff, mit höherer Elektronegativität gegenüber dem Kohlenstoff, als Ersatz einer geradzahigen Methingruppe im Polymethinsystem begründet.

Absorptionsdaten einiger Merocyaninfarbstoffe **64** und **66** (in THF):

Verb.	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Extinktionskoeff. $\lg \epsilon$
64a	458	4,79
64b	406	4,65
64c	471	4,71
64d	393	4,06
66a	522	4,85
66b	480	3,68
66c	533	5,05

Tab. 20

Gegenüber den Hetarylketonen **53** und **54** sollten die 1,2-Ethandione **55** als Hetarylbenzilderivate über eine höhere Carbonylaktivität verfügen und so eine Umsetzung mit geeigneten Nucleophilen ermöglichen. Setzt man die Hetarylbenzilderivate **55** mit o-Diaminoarenen als N-Nucleophile um, so sollte sich unter Wassereliminierung ein entsprechendes anneliertes, hetarylsubstituiertes Chinoxalinderivat bilden. Auf diesem Wege konnten 1,2-Phenylendiamin und auch 9,10-Diamino-phenanthren mit den Verbindungen **55** zur Reaktion gebracht werden, wobei die Verbindungen des Typs **67** und **68** entstanden (Abb. 72).

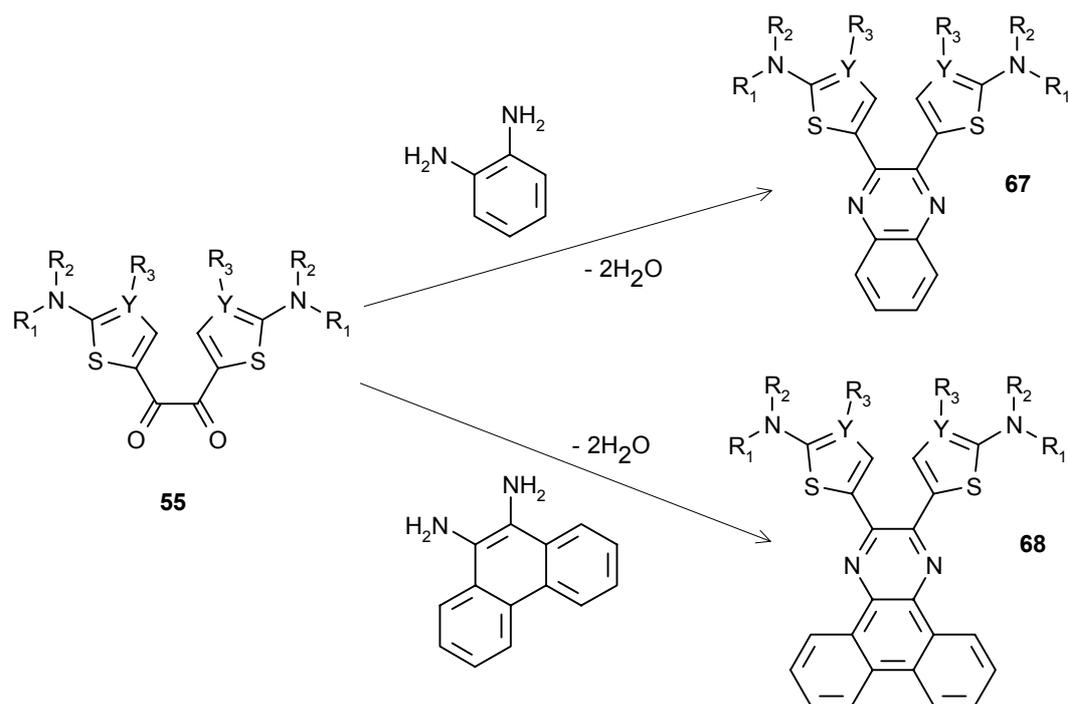


Abb. 72

Die Reaktionen wurden in Dimethylformamid ausgeführt und sauer katalysiert.

Dargestellte 2,3-Hetaryl-chinoxalinfarbstoffe **67**, **68**:

Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Y	Fp. [°C]
67a	Phenyl-	Phenyl-	Phenyl-	C	285
67b	Phenyl-	1-Naphtyl-	Phenyl-	C	135-140
67c	Phenyl-	Phenyl-	-	N	221
67d	Morpholin		Phenyl-	C	238
68a	Phenyl-	1-Naphtyl-	Phenyl-	C	273-277

Tab. 21

Die dargestellten 2,3-Hetaryl-chinoxaline **67** bzw. 2,3-Hetaryl-dibenzo[f,h]-chinoxaline **68** absorbieren als Merocyaninfarbstoffe im gelben Wellenlängenbereich des Spektrums.

Absorptionseigenschaften (in THF):

Verb.	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm]	Extinktionskoeff. lge
67a	416	4,47
67b	417	4,34
67c	414	4,42
67d	406	4,35
68a	393	4,07

Tab. 22

Die in diesen Systemen möglich "doppelte" Betainstruktur des Merocyaninsystems zeigt, dass die Absorptionseigenschaften aufgrund des "effektiven" konjugierten Sy-

stems weitgehend unabhängig von der Art der an das 2,3-Hetarylpyrazin annelierten Ringe ist.

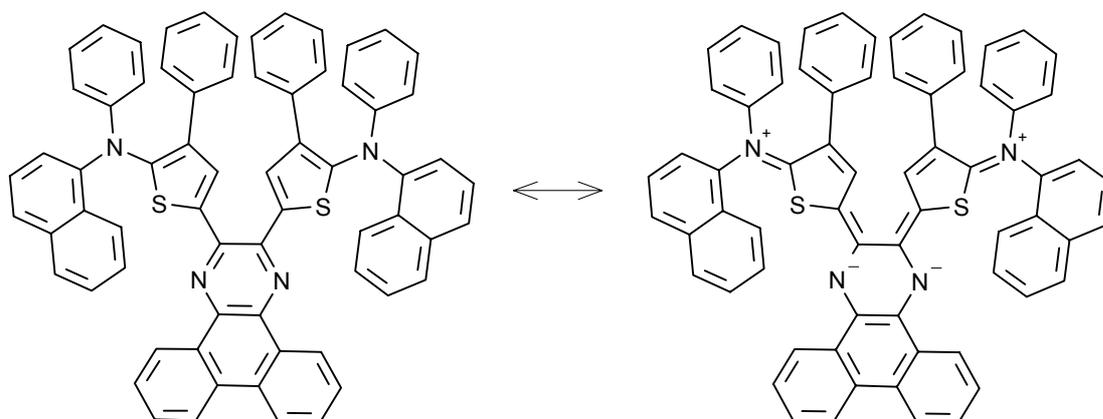


Abb. 73

Einen Hinweis auf den jeweiligen Anteil der neutralen beziehungsweise zwitterionischen Grenzstruktur der Merocyanine ( siehe auch Verb. **64** und **66**; Abb. 71) gibt das Absorptions- und Solvatochromieverhalten /88a,b/. Hierzu wurden die längstwelligsten Absorptionen der folgenden Beispielverbindungen in einem zweiten Lösungsmittel gemessen:

Verb.	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] in THF ( $\epsilon \approx 7,4$ )	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] in DMF ( $\epsilon \approx 36,7$ )
64a	458	464
66a	522	524
67a	416	419

Tab. 23

Zuerst zeigt sich an der Abfolge der Absorptionsmaxima der Verbindungen untereinander die unterschiedliche Stärke der Elektronenakzeptorgruppen. Hierbei nehmen (bei vergleichbarer Donatorengruppe ) Akzeptorenstärke und Bathochromie gleichsinnig zu:

Chinoxalin (**67a**) < Dicyanovinylgruppe (**64a**) < Thiobarbitursäure (**66a**)

Daneben zeigen alle Farbstoffe, wenn auch nur sehr geringe, positive Solvatochromie. Das heißt, mit steigender Lösungsmittelpolarität wird  $\lambda_{\max}$  bathochrom verschoben. Da das polare Solvens die betainische Struktur besser stabilisieren kann, steigt deren Anteil im polaren Solvens. Die nur geringe Solvatochromie zeigt dann aber, daß der jeweilige Anteil des "Hybrids" neutral-betainisch sich nur sehr wenig ändert, wenn die Polarität des Lösungsmittels verändert wird. Wenn also in den beiden unterschiedlich polaren Lösungsmitteln immer dieselbe der beiden Grenzformen schon überwiegend vorliegt, so kann man nicht mehr Bindungslängen- und Ladungsausgleich entlang des konjugierten Systems erreichen. Dies bedeutet, das Chromophorsystem der hier dargestellten Merocyanine ist vermutlich eher ein Polyen als ein Cyanin.

Die dargestellten arylannelierten, hetarylsubstituierten Chinoxaline zeigen starke Fluoreszenz im gelben Wellenlängenbereich. Verantwortlich dafür ist das große, planare und konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem (Abb. 74). Es erstreckt sich über das

annelierte Pyrazinsystem und die Hetarene hinweg. Ebenso wird die fast ebene Stellung der Aminogruppen in 2-Stellung des Hetarens deutlich, wodurch eine effektive Donatorwirkung der "lone-pair"-Elektronen des Stickstoffes begünstigt wird. Gleichzeitig bewirken die zur Ebene mit etwa  $66^\circ$  gedrehten Phenylgruppen (aus Geometrieoptimierung ermittelt) an der 2-Aminogruppe und in der 3-Stellung des Thiophens eine sterische Verhinderung von Stapelwirkungen des planaren Molekülteiles, was der Fluoreszenzlöschung entgegenwirkt.

Durch Kraftfeldrechnung (Programm ACD) geometrieoptimiertes Modell der Verbindung **68a**:

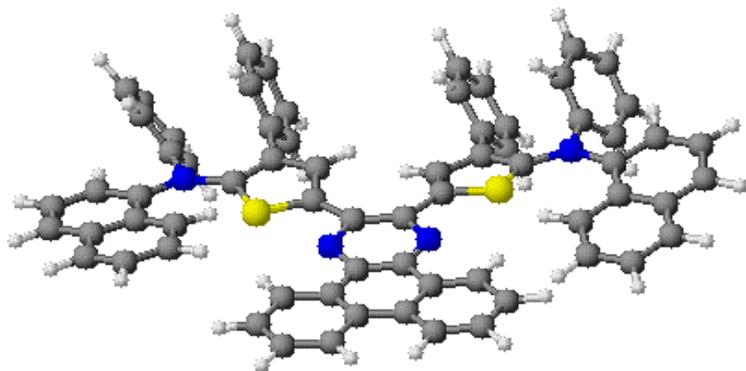


Abb. 74

### 2.5.3 Polyensysteme aus 5-carbonylsubstituierten 2-Aminothiazolen und -thiophenen

Wie schon früher dargestellt wurde (Kap. 1.3), lassen sich die Derivate des Poly(*p*-phenylen-vinyl)s (PPV), die als Emittermaterialien in Polymer-OLEDs Anwendung finden, in ihrer Struktur als Diarylstilbenderivate und damit als Polyene auffassen. Es wurde untersucht, ob sich auch aus den synthetisierten 5-carbonylfunktionalisierten Hetarenen entsprechende bis-donatorsubstituierte, polyenartige, konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme darstellen lassen, die als vergleichbare Fluorophore Anwendung finden können.

Stilbene **71** lassen sich neben der Umsetzung eines Arylaldehyds **69** mit einer Arylmethylgrignardverbindung **70** und der Dehydratisierung des entstandenen Carbinols (Weg **a**), besonders durch WITTIG-Reaktion (Weg **b**) aus Arylaldehyden **69** und Alkylidenphosphoranen **72**, sowie durch Mc MURRY-Reaktion (Weg **c**) aus den Arylaldehyden bzw. Arylketonen **69** mit Hilfe eines Titankatalysators erzeugen [89, 90]. Auch die der WITTIG-Reaktion analoge Reaktion nach HORNER-EMMONS dient der Darstellung von Olefinen.

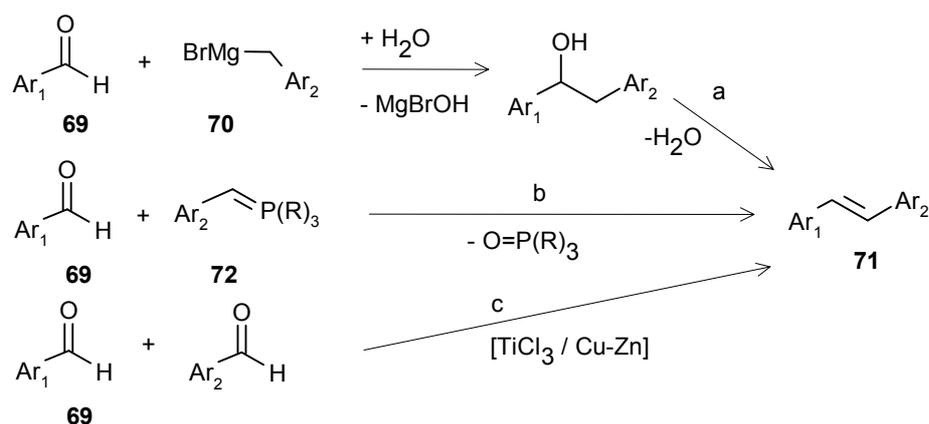


Abb. 75

Daneben sind noch Verfahren über geeignete Alkine oder über die Eliminierung von Halogenwasserstoffen aus Arylhalogenmethylverbindungen bekannt.

Es wurde gefunden, daß sich die dargestellten 2-Diaryl-amino-5-carbonyl-hetarene mittels der McMURRY-Reaktion in Hetarylstilbenderivate überführen lassen. Dies konnte am Beispiel von 2-(N,N-Diphenylamino)-3-phenyl-5-benzoyl-thiophen **53b** gezeigt werden. In guter Ausbeute wurde dieses Keton in das erwartete 1,2-Diphenyl-1,2-bis(5-thienyl)-ethylen **73** überführt.

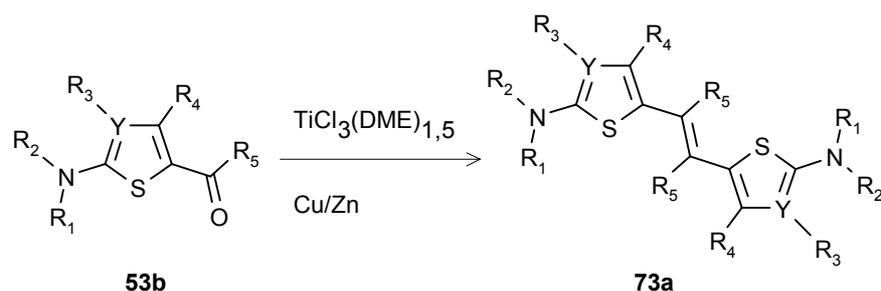


Abb. 76

Verb.	R <sub>1</sub> =R <sub>2</sub> =R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Y	Fp. [°C]
73a	Phenyl-	H-	Phenyl-	C	228

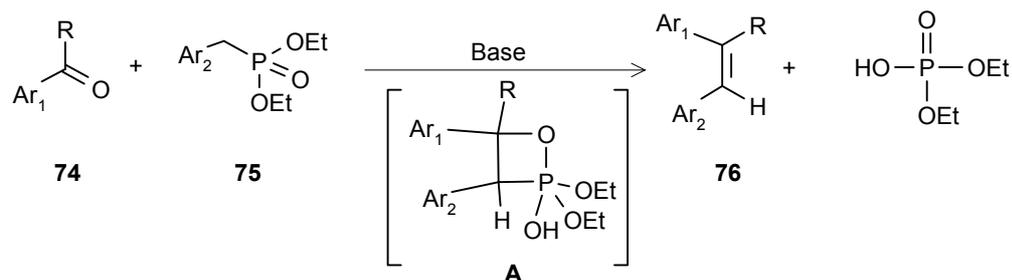
Tab. 24

Die Reaktion wurde in Tetrahydrofuran unter anaeroben und wasserfreien Bedingungen ausgeführt. Der Katalysatorkomplex  $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}$  ist aus Titantrichlorid und Glykoldimethylether (Dimethoxyethan) durch erwärmen am Rückfluß erhältlich. Als Aktivator dient ein Zn/Cu-Kuppler, der aus Zinkstaub und  $\text{CuSO}_4$  dargestellt wird /90/. In der Literatur wird das Verhältnis der, bei dieser Reaktion entstehenden E/Z-Diastereomeren mit etwa E:Z = 90%:10% angegeben, so das davon auszugehen ist, daß überwiegend das auch sterisch begünstigte E-Isomer erhalten wurde, was durch die symmetrischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren untermauert wird.

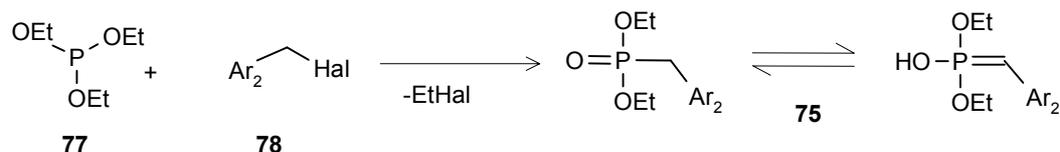
Da im Gegensatz zu den Polymeren vom PPV-Typ und auch anderen, elektronenreichen Stilbenstrukturen hier ein tetrasubstituiertes Ethylenderivat vorliegt, ist eine gesteigerte Stabilität gegen angreifende Elektrophile zu erwarten. Dazu trägt neben der sterisch-abschirmenden Wirkung der voluminösen Substituenten an der Doppelbindung auch die Möglichkeit der guten Mesomeristabilisierung der  $\pi$ -Elektronen bei. Die Verbindung **73a** zeigt im gelben Wellenlängenbereich brillante Fluoreszenz im Feststoff und in Lösung. Dieses kann mit der durch die Verdrehung der Substituen-

ten erschwerten Aggregation erklärt werden, wodurch Fluoreszenzlöschung verhindert wird. Die Absorptionswellenlänge des längstwelligen Maximums liegt in Tetrahydrofuran bei 392 nm ( $\lg \epsilon = 4,58$ ).

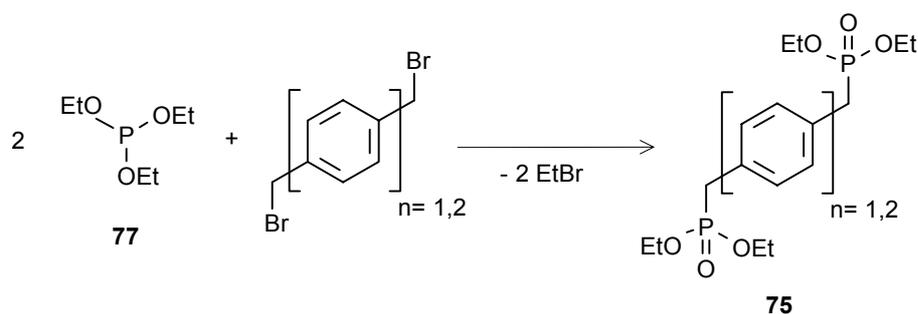
Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von arylierten Ethylenderivaten ist die HORNER-WITTIG-EMMONS-Reaktion als Variante der WITTIG-Reaktion. Diese ist ein Verfahren zur Carbonylolefinierung, welches jedoch nicht von P-Yliden, sondern von Phosphonsäurediestern **75** ausgeht. Setzt man so Arylaldehyde oder -ketone **74** mit Arylmethylphosphonsäuredialkylestern **75** um, so erhält man über eine cyclische Übergangsstufe **A** Olefine **76** /91/.



Die notwendigen Arylmethylphosphonsäureester **75** lassen sich auf dem Weg einer MICHAELIS-ARBUSOV-Umlagerung aus Trialkylphosphit **77** und einem  $\alpha$ -Halogenmethylaromaten **78** darstellen /89/:



Die verwendeten Arylmethylphosphonsäurediethylester **75** wurden aus kommerziell verfügbarem  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-p-xylol bzw.  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-4,4'-ditolyl und Triethylphosphit **77** in guter Ausbeute dargestellt. Sie fielen als Festsubstanz an.



Dargestellte Arylmethylphosphonsäurediethylester **75**:

Verb.	n	Fp. [°C]
75a	1	75
75b	2	110

Tab. 25

Es wurde festgestellt, daß sich so auch Hetarylaldehyde und -ketone **65** / **53** und Dihetarylketone **54** mit geeigneten Arylmethylphosphonestern umsetzen lassen. Die Reaktionen wurden unter wasserfreien Bedingungen in Toluol ausgeführt.

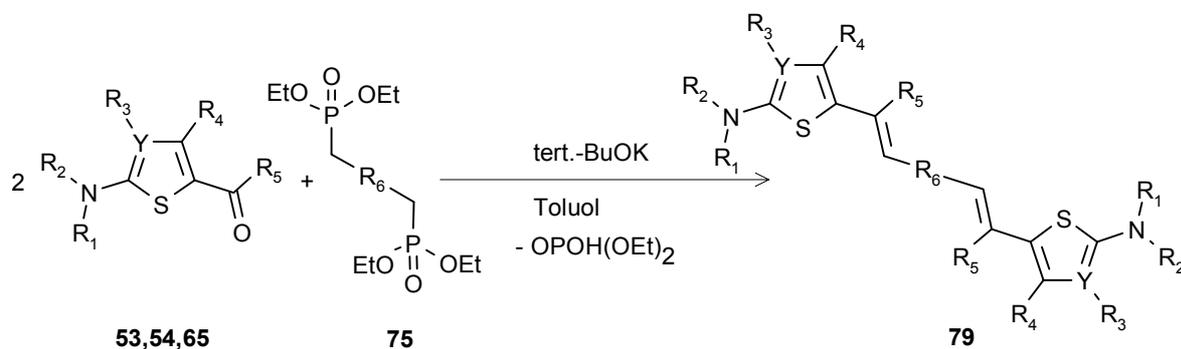


Abb. 80

Dargestellte Verbindungen **79**:

Verb.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Y	Fp. [°C]
79a	Ph-	Ph-	Ph-	Ph-	H	-Ph-	C	282
79b	Ph-	1-Naphtyl-	Ph-	H	5-Thienyl- <sup>#</sup>	-Ph-Ph-	C	152
79c	Ph-	Ph-	H	H	Ph-	-Ph-Ph-	C	105
79d	Ph-	Ph-	H	H	5-Thienyl- <sup>#</sup>	-Ph-Ph-	C	220

<sup>#</sup> 5-Thienyl- = 2-Aminothiophen mit Substitutionsmuster R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> wie in Tabelle

Tab. 26

Die so erhaltenen Verbindungen **79** stellen sich damit als Heteroanaloga zu der bekannten /95/, zur Erzeugung von blauem Fluoreszenzlicht als Emittermaterial verwendeten Verbindung DPVBi dar.

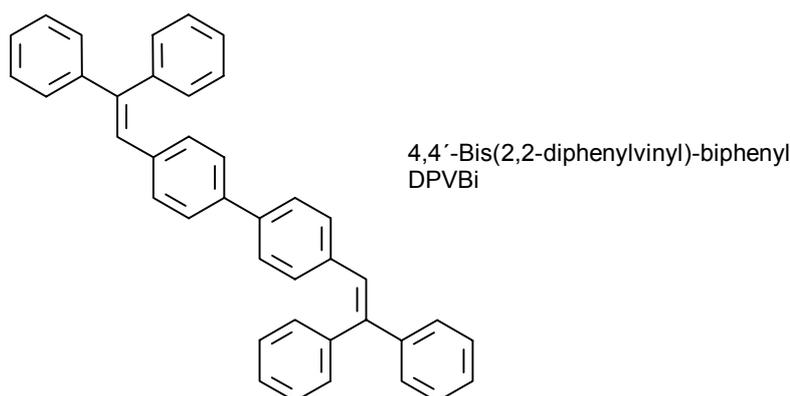


Abb. 81

Die Substanzen **79** zeigen gelbe Fluoreszenz im Festkörper.

Leider konnte eine Nutzung in "Small-Molecule"-OLED nicht erfolgen, da sich die Stoffe unter den uns zur Verfügung stehenden Bedingungen nicht mehr verdampfen ließen. Vermutlich setzt das hohe Molekulargewicht von etwa 1000 g/mol der Verdampfung eine Grenze, da bei den erforderlichen Temperaturen Zersetzung eintritt.

#### 2.5.4 Die 5,5'-Verknüpfung von 2-(N,N-Diaryl)-aminothiophenen und -thiazolen durch C-C-Bindungsknüpfung

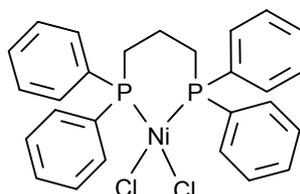
Unabhängig von der schon beschriebenen Synthese nach HANTZSCH über ein difunktionelles  $\alpha$ -Halogenketon **37e** konnten 5,5'-verknüpfte 2-Aminothiazole und -thiophene (**42c**, **44e**) auch auf dem Wege einer C-C-Bindungsknüpfung aus den entsprechenden Monoheterocyclen dargestellt werden ( $\rightarrow$  Abb. 82). Hierzu wurde am Beispiel des 5,5'-Bisthiazolyls **42c** die Deprotonierung und Lithiierung **A** des Thiazols **42a** in 5-Stellung mit Butyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  und dessen anschließende oxydative Kupplung mit Kupfer(II)-chlorid durchgeführt. Solche, über Lithium-cuprat-Komplexe ablaufende Kupplungen sind beispielsweise als  $\alpha$ -Arylierung unsubstituierter Thiophens beschrieben /92/. In gleicher Weise konnte das 2-(N,N-Diphenyl)-amino-3,4-diphenyl-thiophen **44a** mit guter Ausbeute in dessen "5,5'-Dimeres" **44e** überführt werden.

Eine andere Variante der 5-5'-Verknüpfung gelang über die Hetarylgrignardverbindung. Das dazu notwendige 2-Amino-5-brom-3-phenyl-thiazol **80a** (Fp.=  $165^\circ\text{C}$ ) ist leicht aus dem Thiazol **42a** durch Bromierung mit Brom in Eisessig zugänglich. Es wird dann ein Äquivalent des 5-Brom-hetarens in seine Grignardverbindung **B** überführt und diese wird, ohne isoliert zu werden, mit einem weiteren Äquivalent des 5-Brom-hetarens zum "Dimeren" **42c** umgesetzt. Diese Reaktion, die man als GRIGNARD-WURTZ-Reaktion auffassen kann, geschieht unter Mitwirkung eines Nickel-Katalysators  $\text{NiCl}_2(\text{DPPP})$ <sup>12</sup> /96/.

Mittels dieser Reaktionen konnte gezeigt werden, daß die synthetisierten arylierten 2-Aminohetarene auch einigen bekannten Verfahren der C-C-Aromatenkupplung zugänglich sind.

---

<sup>12</sup>  $\text{NiCl}_2(\text{DPPP}) =$



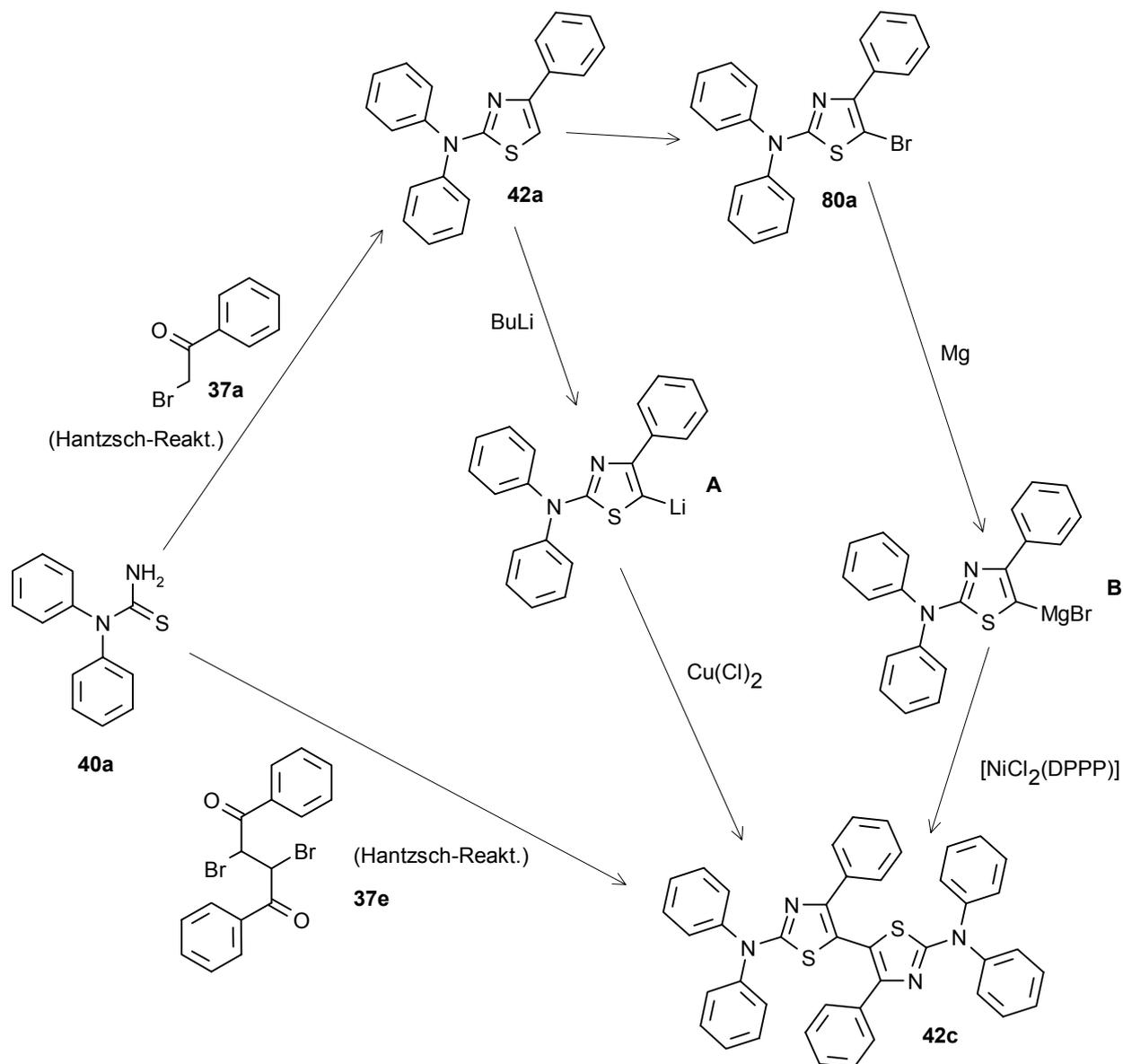


Abb. 82

Beim Umgang, besonders mit der 5,5'-Bisthiopyrylverbindung **44e** und der 5,5'-Bisthiazolylylverbindung **42c** fiel auf, daß diese leicht oxydieren. Dieses ist vermutlich auf die Bildung von Radikalkationen **A** und Dikationen **B** (Abb. 83) zurückzuführen. Solche Oxydationsprozesse fanden unter Einwirkung von Luftsauerstoff oder anderen oxydierenden Stoffen (J<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) statt. Dabei traten stets blaugrüne beziehungsweise violette Färbungen auf. Bei der Zugabe starker Säuren wie HClO<sub>4</sub> zum gelösten 5,5'-Bisthetaryl wurde ebenso eine tiefarbig-violette Verfärbung beobachtet, die sicher auf die Oxydation des entstandenen Bisammoniumdikations **C** zurückzuführen ist. Nachfolgend sind die möglichen Prozesse aufgeführt:

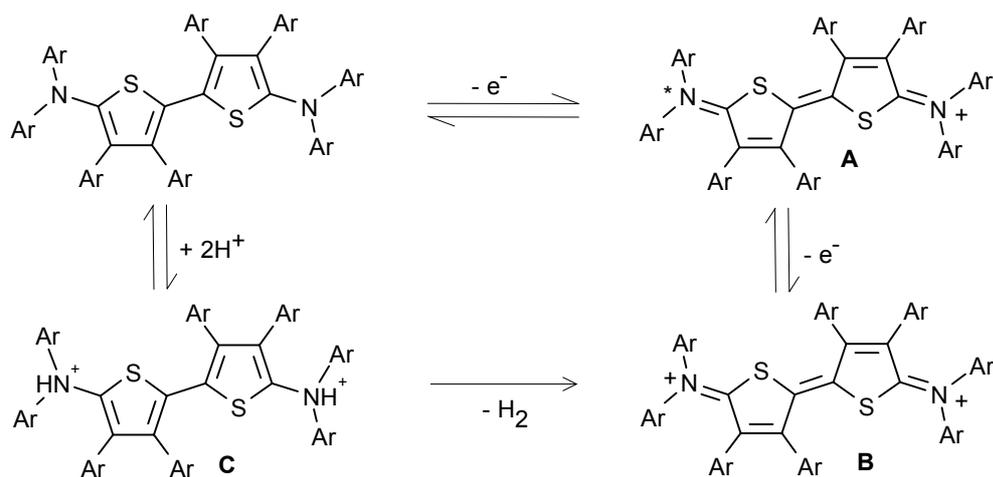


Abb. 83

Die dargestellten Hetarylbenzidine zeigen damit ein den entsprechenden Anilin- und Benzidinderivaten vergleichbares Verhalten /93/.

Die Möglichkeit, 5,5'-verknüpfte Hetarene direkt durch oxydative Kupplung mittels  $PbO_2$  oder  $KMnO_4$  aus den entsprechenden, in 5-Stellung unsubstituierten Hetarenen darzustellen, beschreibt BEYER et.al. in /74/. Eigene Versuche mit den Hetarenen **42a** und **44a** führten, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, mit  $Pb(CH_3COO)_4$  als Oxydationsmittel zu den zuvor schon beschriebenen 5,5'-Dimeren beziehungsweise zu deren Oxydationsprodukten. Da besonders durch die in der Arbeit beschriebene Synthese der 5,5'-Bisthienyle und -Bisthiazolye eine sehr leistungsfähige und präparativ günstige Synthese solcher Verbindungen vorlag, wurde auf weitergehende Untersuchungen zur oxydativen Kupplung verzichtet.

### 3. Präparativer Teil - Arbeitsvorschriften

#### 3.1 Allgemeine Versuchsvorschrift zur Darstellung der N,N-disubstituierten Thioharnstoffe **40**

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter werden 0,31 mol KSCN ( $M=97$  g/mol; 30,1 g) in 200 ml Aceton vorgelegt und zum Sieden erwärmt. Es werden dann langsam 0,3 mol Pivalinsäurechlorid ( $C_5H_9ClO$ ;  $M=120$  g/mol; 36 g) hinzugetropft, wobei KCl ausfällt. Es wird für 1 Stunde am Rückfluß gehalten, dann erfolgt die langsame Zugabe von 0,3 mol (bzw. 0,15 mol bei difunktionalen Produkten) des in Aceton gelösten Amins. Es wird erneut für 2h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 0,5 l angesäuertes Eiswasser. Die wäßrige Phase wird abdekantiert und verworfen, die organische Phase mit 100 ml konz. HCl im Becherglas unter Rühren erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört. Dann werden 200 ml Eiswasser zugegeben, die wäßrige Phase wird erneut abdekantiert und verworfen. So wird noch zweimal mit Eiswasser digeriert. Die entstehende zähflüssige organische Phase wird mittels Ethanol zur Kristallisation angerieben. Das Rohprodukt wird abgesaugt und zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

##### **40a** N,N-Diphenylthioharnstoff

aus 0,3 mol Diphenylamin ( $C_{12}H_{11}N$ ;  $M=169$  g/mol; 50,7 g)

Ausbeute: 43,8 g (64%)

##### **40b** N-(1-Naphthyl)-N-phenyl-thioharnstoff

aus 0,3 mol N-(1-Naphthyl)-anilin ( $C_{16}H_{13}N$ ;  $M=219$  g/mol; 65,7 g)

Ausbeute: 10 g (12%)

##### **40c** N,N'-Bis(thioformamido)-N,N'-diphenyl-phenylen-1,4-diamin

aus 0,15 mol N,N'-Diphenyl-phenylen-1,4-diamin ( $C_{18}H_{16}N_2$ ;  $M=260$  g/mol; 39 g)

Ausbeute: 31 g (55%)

#### 3.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\alpha$ -Halogencarbonylverbindungen **37**

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter werden 0,2 mol der Carbonylverbindung in etwa 150 ml Eisessig gelöst vorgelegt. Dann wird langsam und unter jeweiliger Entfärbung die äquivalente Menge Brom zugetropft, so, daß die Temperatur nicht über 20°C steigt. Zum Abschluß wird noch 30 min gerührt und gegebenenfalls auf etwa 40°C erwärmt (**37e**). Dann gibt man in Eiswasser, wobei die Produkte als weißer Niederschlag ausfallen. Es wird abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und das Rohprodukt zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

##### **37a** Phenacylbromid

aus 0,2 mol Acetophenon ( $C_8H_8O$ ;  $M=120$  g/mol; 24 g) und 0,2 mol Brom (32 g)

Ausbeute: 32 g (80%)

##### **37b** Desylbromid

aus 0,2 mol Desoxybenzoin ( $C_{14}H_{12}O$ ;  $M=196$  g/mol; 39,2 g) und 0,2 mol Brom (32 g)

Ausbeute: 39,6 g (72%)

**37e** 1,2-Dibrom-1,2-dibenzoylethan

aus 0,1 mol 1,2-Dibenzoylethylen ( $C_{16}H_{22}O_2$ ;  $M=236$  g/mol; 23,6 g) und 0,05 mol Brom (18 g)

Ausbeute: 25,8 g (65%)

**37f**  $\alpha,\alpha'$ -Dibromdiacetyl-1,4-benzol

aus 0,1 mol 1,4-Diacetylbenzol ( $C_{10}H_{10}O_2$ ;  $M=162$  g/mol; 16,2 g) und 0,2 mol Brom (32 g)

Ausbeute: 21,8 g (68%)

**37g** 1,4-Dibrom-butan-2,3-dion

aus 0,1 mol Butan-2,3-dion ( $C_4H_6O_2$ ;  $M=68$  g/mol; 6,8 g) und 0,2 mol Brom (32 g)

Ausbeute: 12,5 g (51%)

**37c** 2-Bromessigsäure-N,N-diphenylamid

0,1 mol Diphenylamin ( $C_{12}H_{11}N$ ;  $M=169$  g/mol; 16,9g) und 0,1 mol Triethylamin (10,1 g) werden in 150 ml Dioxan gelöst. Unter Rühren werden 0,1 mol 2-Bromacetylchlorid ( $C_2H_2BrClO$ ;  $M=157$  g/mol; 15,7 g) langsam zugetropft, dann wird auf etwa 60°C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wird durch Farbstoffbildung aufgrund der Kuppelung von Proben des Reaktionsansatzes mit einem Diazoniumsalz dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird am Rotationsverdampfer auf etwa 50% des Volumens eingeeengt und nach dem Abkühlen vom ausgefallenen Triethylammoniumhydrochlorid abgesaugt. Das Filtrat wird in Eiswasser gegossen, wobei das Produkt weiß ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16,5 g (57%)

### 3.3 Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Carbonsäureamide **49**

In einem Dreihalskolben mit Inertbegasung, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 0,2 mol des sek. Amins in 200 ml Dioxan gelöst vorgelegt. Langsam wird die äquivalente Menge des Säurechlorides bzw. des Carbonsäureanhydrides (**49a,b**) zuge- tropft. Anschließend wird für 3h am Rückfluß erhitzt und die entstehende Chlows- serstoffsäure (bei Verwendung des Säurechlorids) mittels Inertgasstrom ausgetrie- ben. Die Reaktion ist beendet, wenn durch die Kupplung einer Probe der Reaktions- lösung mit p-Nitro-diazoniumhydrogensulfat kein Azofarbstoff des freien aromati- schen Amins mehr gefunden wird. Man läßt abkühlen und gießt in Eiswasser, wobei die Produkte weiß ausfallen. Es wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

**49a** N,N-Diphenylacetamid

aus 0,2 mol Diphenylamin ( $C_{12}H_{11}N$ ;  $M=169$  g/mol; 33,8 g) und 0,2 mol Acetanhydrid ( $C_4H_6O_3$ ;  $M=102$  g/mol; 20,4 g)

Ausbeute: 25 g (59%)

**49b** N-(1-Naphthyl)-N-phenyl-acetamid

aus 0,2 mol N-(1-Naphthyl)-anilin ( $C_{16}H_{13}N$ ;  $M=219$  g/mol; 43,8 g) und 0,2 mol Acet- anhydrid ( $C_4H_6O_3$ ;  $M=102$  g/mol; 20,4 g)

Ausbeute: 14,5 g (56%)

**49c** 2-Phenylelessigsäure-N,N-diphenylamid  
aus 0,2 mol Diphenylamin ( $C_{12}H_{11}N$ ;  $M=169$  g/mol; 33,8 g) und 0,2 mol 2-Phenacetylchlorid ( $C_8H_7ClO$ ;  $M=154$  g/mol; 30,8 g)  
Ausbeute: 44,8 g (78%)

**49d** 2-Phenylelessigsäure-N-(1-naphthyl)-N-phenylamid  
aus 0,2 mol N-(1-Naphthyl)-anilin ( $C_{16}H_{13}N$ ;  $M=219$  g/mol; 43,8 g) und 0,2 mol 2-Phenacetylchlorid ( $C_8H_7ClO$ ;  $M=154$  g/mol; 30,8 g)  
Ausbeute: 56 g (83%)

**49e** 2-Phenylelessigsäuremorpholid  
aus 0,2 mol Morpholin ( $C_4H_9NO$ ;  $M=87$  g/mol; 17,4 g) und 0,1 mol 2-Phenacetylchlorid ( $C_8H_7ClO$ ;  $M=154$  g/mol; 15,4 g)  
(doppelte Morpholinmenge, da HCl als Morpholiniumhydrochlorid abgefangen wird)  
Ausbeute: 8,2 g (40%)

**49f** N,N'-Di(2-phenyl-acetyl)-N,N'-diphenyl-phenylen-1,4-diamin  
aus 0,1 mol N,N'-Diphenyl-phenylen-1,4-diamin ( $C_{18}H_{16}N_2$ ;  $M=260$  g/mol; 26 g) und 0,2 mol 2-Phenacetylchlorid ( $C_8H_7ClO$ ;  $M=154$  g/mol; 30,8 g)  
Ausbeute: 30,3 g (61%)

**49g** N,N'-Di(2-phenyl-acetyl)-N,N'-diphenylbenzidin  
aus 0,1 mol N,N'-Diphenylbenzidin ( $C_{24}H_{20}N_2$ ;  $M=336$  g/mol; 33,6 g) und 0,2 mol 2-Phenacetylchlorid ( $C_8H_7ClO$ ;  $M=154$  g/mol; 30,8 g)  
Ausbeute: 33,7 g (59%)

**49h** N,N,N',N'-Tetraphenylbernsteinsäurediamid  
aus 0,2 mol Diphenylamin ( $C_{12}H_{11}N$ ;  $M=169$  g/mol; 33,8 g) und 0,1 mol Bernsteinsäuredichlorid ( $C_4H_4Cl_2O_2$ ;  $M=154$  g/mol; 15,4 g)  
Ausbeute 32,3 g (77%)

**49i** N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-bernsteinsäurediamid  
aus 0,2 mol N-(1-Naphthyl)-anilin ( $C_{16}H_{13}N$ ;  $M=219$  g/mol; 43,8 g) und 0,1 mol Bernsteinsäuredichlorid ( $C_4H_4Cl_2O_2$ ;  $M=154$  g/mol; 15,4 g)  
Ausbeute 43,7 g (84%)

### 3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thiocarbonsäureamide **43**

In einem Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 0,1 mol des entsprechenden Carbonsäureamids **49**, etwa 200 ml Glycoldimethylether und 0,06 mol frischen LAWESSONschen Reagenzes ( $C_{14}H_{14}O_2P_2S_4$ ;  $M=404$  g/mol) für 5h auf  $100^\circ C$  erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus und kann abgesaugt werden. Es wird mit einer Mischung aus Diethylether / Dichlormethan 1:1 gewaschen.

**43a** N,N-Diphenylthioacetamid  
aus 0,1 mol N,N-Diphenylacetamid **49a** ( $C_{14}H_{13}NO$ ; 21,1 g) und 0,06 mol Lawessons-Reagenz (24,2 g)  
Ausbeute: 19 g (84%)

**43c** 2-Phenylthioessigsäure-N,N-diphenylamid

aus 0,1 mol 2-Phenylessigsäure-N,N-diphenylamid **49c** ( $C_{20}H_{17}NO$ ; 28,7 g) und 0,06 mol Lawessons-Reagenz (24,2 g)

Ausbeute 27,3 g (90%)

**43d** 2-Phenylthioessigsäure-N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amid

aus 0,1 mol 2-Phenylessigsäure-N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amid **49d** ( $C_{24}H_{29}NO$ ; 33,7 g) und 0,06 mol Lawessons-Reagenz (24,2 g)

Ausbeute: 27,9 g (79%)

**43e** 2-Phenylthioessigsäuremorpholid

aus 0,1 mol 2-Phenylessigsäuremorpholid **49e** ( $C_{12}H_{15}NO_2$ ; 20,5g) und 0,06 mol Lawessons-Reagenz (24,2 g)

Ausbeute: 12,8 g (58%)

**43f** N,N'-Bis(2-phenylthioacetyl)-N,N'-diphenyl-phenylen-1,4-diamin

aus 0,05 mol N,N'-Di(2-phenacetyl)-N,N'-diphenyl-phenylen-1,4-diamin **49f** ( $C_{34}H_{28}N_2O_2$ ; 24,8g) und 0,06 mol Lawessons-Reagenz (24,2 g)

Ausbeute 16,9 g (64%)

**43g** N,N'-Bis(2-phenylthioacetyl)-N,N'-diphenylbenzidin

aus 0,05 mol N,N'-Di(2-phenacetyl)-N,N'-diphenylbenzidin **49g** ( $C_{40}H_{32}N_2O_2$ ; 28,6 g) und 0,06 mol Lawessons-Reagenz (24,2 g)

Ausbeute: 21,1 g (70%)

### 3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thiazole **42** und Thiophene **44**

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 0,01 mol der  $\alpha$ -Halogencarbonylverbindung **37** mit der äquivalenten Menge an Thiocarbonsäureamid **43** oder Thioharnstoff **40** in einem polaren Lösungsmittel erhitzt. Hierzu eignen sich Ethanol, Dimethylformamid oder Acetanhydrid. Die Reaktionen wurden bei 80°C-120°C für 2-10h durchgeführt. In einigen Fällen wurden nach etwa 2h 0,01 mol Triethylamin zugegeben. Fällt beim Abkühlen das Produkt aus, so wird dieses abgesaugt, sonst wird in Eiswasser gegossen. Das dabei manchmal ölig anfallende Produkt wird nach dem Verwerfen der wässrigen Phase mit Ethanol zur Kristallisation angerieben und ebenso abgesaugt. Wurde in Acetanhydrid gearbeitet, so läßt man stattdessen die wässrige Emulsion etwa 4h rühren, dabei fällt das Produkt als feinkörniger Niederschlag an. Das Rohprodukt wird aus Ethanol oder DMF umkristallisiert.

**42a** 2-(N,N-Diphenylamino)-4-phenyl-thiazol-1,3

aus 0,01 mol **40a** ( $C_{13}H_{12}N_2S$ ; 2,28 g) und 0,01 mol **37a** ( $C_8H_7BrO$ ; 1,99 g) in Ethanol, 3h

Ausbeute: 2,5 g (76%), aus Ethanol umkrist.

**42b** 2-(N,N-Diphenylamino)-4,5-diphenyl-thiazol-1,3

aus 0,01 mol **40a** ( $C_{13}H_{12}N_2S$ ; 2,28 g) und 0,01 mol **37b** ( $C_{14}H_{11}BrO$ ; 2,75 g) in Ethanol, 3h

Ausbeute: 3,3 g (82%), aus Ethanol umkrist.

**42c** 2,2'-Bis(N,N-diphenylamino)-4,4'-diphenyl-5,5'-bis(1,3-thiazol)-yl  
aus 0,02 mol **40a** (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S; 4,56 g) und 0,01 mol **37e** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3,96 g) in Et-  
hanol, 5h

Ausbeute: 4,1 g (63%), aus DMF umkrist.

**42d** 1,4-Bis{[2-(N,N-diphenylamino)-1,3-thiazol]-4-yl}-benzol

aus 0,02 mol **40a** (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S; 4,56 g) und 0,01 mol **37f** (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3,2 g) in DMF,  
7h

Ausbeute: 3,3 g (57%), aus DMF umkrist.

**42e** N,N'-Bis[(4,5-diphenyl-1,3-thiazol)-2-yl]-N,N'-diphenyl-1,4-phenylendiamin

aus 0,01 mol **40c** (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>; 3,78 g) und 0,02 mol **37b** (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>BrO; 5,5 g) in DMF,  
7h

Ausbeute: 3,9 g (53%), aus DMF umkrist.

**44a** 2-(N,N-Diphenylamino)-3,4-diphenyl-thiophen

aus 0,01 mol **43c** (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NS; 3,03 g) und 0,01 mol **37a** (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO; 1,99 g) in Ethanol,  
4h

Ausbeute: 2,7 g (67%), aus Ethanol umkrist.

**44b** 2-[N-(1-Naphthyl)-N-phenyl-amino]-3,4-diphenyl-thiophen

aus 0,01 mol **43d** (C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NS; 3,53 g) und 0,01 mol **37a** (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO; 1,99 g) in Ethanol,  
4h

Ausbeute: 2,3 g (51%), aus Ethanol umkrist.

**44c** N,N,N',N'-Tetraphenyl-2,5-diaminothiophen

durch Umsetzung von Tetraphenylbernsteinsäurediamid **49h** mit Lawessons Rea-  
genz gemäß Vorschrift 3.4

**44d** 2,5-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-thiophen

durch Umsetzung von N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-bernsteinsäurediamid **49i**  
mit Lawessons Reagenz gemäß Vorschrift 3.4

**44e** 2,2'-Bis(N,N-diphenylamino)-3,3',4,4'-tetraphenyl-5,5'-bisthienyl

aus 0,02 mol **43c** (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NS; 6,06 g) und 0,01 mol **37e** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3,96 g) in  
DMF, 8h

Ausbeute: 3,0 g (37%), aus THF in Methanol/Wasser 2:1 umgefällt

**44f** 1,4-Bis{[2-(N,N-diphenylamino)-3-phenyl]-thien-4-yl}-benzol

aus 0,02 mol **43c** (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NS; 6,06 g) und 0,01 mol **37f** (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3,2 g) in DMF,  
8h

Ausbeute: 3,8 g (52%), aus DMF umkrist.

**44g** N,N'-Bis[(3,4-diphenyl)-thien-2-yl]-N,N'-diphenyl-1,4-phenylen-diamin

aus 0,01 mol **43f** (C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 5,28 g) und 0,02 mol **37a** (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO; 3,98 g) in DMF,  
8h

Ausbeute: 3,3 g (45%), aus DMF umkrist.

**44h** N,N'-Bis[(3,4,5-triphenyl)-thien-2-yl]-N,N'-diphenyl-1,4-phenylen-diamin  
aus 0,01 mol **43f** (C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 5,28 g) und 0,02 mol **37b** (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>BrO; 5,5 g) in Acet-  
anhydrid, 8h

Ausbeute: 5,7 g (65%), aus DMF umkrist.

**44i** N,N'-Bis[(3,4-diphenyl)-thien-2-yl]-N,N'-diphenyl-benzidin  
aus 0,01 mol **43g** (C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 6,04 g) und 0,02 mol **37a** (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO; 3,98 g) in DMF,  
10h

Ausbeute: 4,4 g (55%), aus DMF umkrist

**44j** N,N'-Bis[(3,4,5-triphenyl)-thien-2-yl]-N,N'-diphenyl-benzidin  
aus 0,01 mol **43g** (C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 6,04 g) und 0,02 mol **37b** (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>BrO; 5,5 g) in Acet-  
anhydrid, 8h

Ausbeute: 6,8 g (71%), aus DMF umkrist.

### 3.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3-Morpholinoacrylsäure- amide und 2-Aza-3-morpholinoacrylsäureamide **52a-d**

In einem Kolben mit Rückflußkühler und Wasserabscheider werden 0,1 mol des Thiocarbonamides **43** oder des Thioharnstoffes **40** mit der jeweils vierfachen Menge an Morpholin und Orthoameisensäuretriethylester ohne weiteres Lösungsmittel für 10h auf 120°C erhitzt. Das entstehende Ethanol wird mittels des Wasserabscheiders entfernt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt, und ist beendet, wenn kein Edukt mehr nachweisbar ist. Die Produkte fallen oft beim Abkühlen aus, zur vollständigen Isolierung wird in kaltes Ethanol (~5°C) gegossen. Der sich bildende, gelb-orange Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen.

Im Falle des Bismorpholinkörpers **52c** wird stattdessen in Eis gegossen, sodann das Wasser abdekantiert und die zurückbleibende organische Phase mit wenig kaltem Ethanol zur Kristallisation angerieben. Falls weiter eine ölige Substanz vorliegt, wird zur Kristallisation in Diethylether gegeben. Es wird abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen und gegebenenfalls aus Ethanol umkristallisiert.

**52a** 3-Morpholino-2-phenyl-thioacrylsäure-N,N-diphenylamid  
aus 0,1 mol **43c** (C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NS; 30,3 g), 0,4 mol Triethylorthoformiat (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>; M=148 g/mol; 59,2 g) und 0,4 mol Morpholin (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO; M=87 g/mol; 34,8 g)  
Ausbeute: 30 g (75%)

**52b** 3-Morpholino-2-phenyl-thioacrylsäure-N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amid  
aus 0,1 mol **43d** (C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NS; 35,3 g), 0,4 mol Triethylorthoformiat (59,2 g) und 0,4 mol Morpholin (34,8 g)  
Ausbeute: 29,7 g (66%)

**52c** 3-Morpholino-2-phenyl-thioacrylsäuremorpholid  
aus 0,1 mol **43e** (C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NOS; 22,1 g), 0,4 mol Triethylorthoformiat (59,2 g) und 0,4 mol Morpholin (34,8 g)  
Ausbeute: 17,2 g (54%)

**52d** 2-Aza-3-morpholino-thioacrylsäure-N,N-diphenylamid

aus 0,1 mol **40a** ( $C_{13}H_{12}N_2S$ ; 22,8 g), 0,4 mol Triethylorthoformiat (59,2 g) und 0,4 mol Morpholin (34,8 g)

Ausbeute: 24,7 g (76%)

3.6.2 Darstellung der 3-Amino-thioacrylsäureamide **52e,f**

5 mmol des Chloriminiumsalses **57** werden mit 6 mmol  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$  Natriumthiosulfat ( $M=248$  g/mol; 1,5 g) in 30 ml Ethanol für 2h am Rückfluß erhitzt. Hinzu wird Anilin als Base gegeben. Anschließend gießt man in Eiswasser, verwirft die wäßrige Phase mit den gelösten Salzen und reibt die organische Phase mit wenig Ethanol zur Kristallisation an. Es wird aus Ethanol umkristallisiert.

**52e** 3-(N,N-Dimethylamino)-thioacrylsäure-N'-(1-naphthyl)-N'-phenylamid

aus 5 mmol **57b** ( $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_4$ ; 2,17 g) und 5 mmol Anilin ( $C_6H_7N$ ; 0,47 g)

Ausbeute: 0,8 g (48%)

**52f** 3-(N-Phenylamino)-thioacrylsäure-N',N'-diphenylamid

aus 5 mmol **57a** ( $C_{17}H_{18}Cl_2N_2O_4$ ; 1,92 g) und 10 mmol Anilin ( $C_6H_7N$ ; 0,93 g)

Ausbeute: 0,9 g (54%)

3.7 Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1-Chlor-1-diarylamino-propeniminium-perchlorate **57**

0,01 mol Carbonsäureamid **49** werden in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Hierzu werden bei 20°C 0,01 mol Phosphorylchlorid ( $POCl_3$ ;  $M=152$  g/mol; 1,52 g) getropft und für 20 min. gerührt. Sodann gießt man langsam 100 ml gekühltes Ethanol, welches mit 2 ml Perchlorsäure ( $HClO_4$ ; 70%) versetzt wurde, hinzu. In der Kälte fallen unter Anreiben mit dem Glasstab gelbe Kristalle, die abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen werden.

**57a** 1-Chlor-1-(N,N-diphenylamino)-propen-3-dimethyliminium-perchlorat

aus 0,01 mol **49a** ( $C_{14}H_{13}NO$ ; 2,11 g)

Ausbeute: 2,7 g (70%)

**57b** 1-Chlor-1-[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-propen-3-dimethyliminium-perchlorat

aus 0,01 mol **49b** ( $C_{18}H_{15}NO$ ; 2,61 g)

Ausbeute: 2,7 g (62%)

### 3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5-carbonylsubstituierten Thiophene und Thiazole **53**, **54**, **55** und der 5-dicyanovinylsubstituierten Thiophene und Thiazole **64a,b**

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 0,01 mol des Thioacrylsäureamids **52** mit einer äquivalenten Menge der  $\alpha$ -Halogenmethylcarbonylverbindung **37** bzw. des  $\alpha$ -Brom-isopropylidenmalonsäuredinitrils **59** in 40 ml Lösungsmittel für 3 bis 10h bei 65°C (Rf. THF) bis 100°C (DMF, Acetanhydrid) unter Rühren erhitzt. Zur Darstellung der 2-morpholinosubstituierten Heterocyclen wird nach 2-3h eine äquivalente Menge Triethylamin zugegeben. Beim Abkühlen fallen die Produkte oft aus und können abgesaugt werden. Alternativ gießt man in Eis, dekantiert die wäßrige Phase gut ab und reibt mit wenig Ethanol zur Kristallisation an. Wurde in Acetanhydrid gearbeitet, so läßt man stattdessen die wäßrige Emulsion etwa 4h rühren, dabei fällt das Produkt als feinkörniger Niederschlag an. Die Rohprodukte werden in Ethanol oder DMF umkristallisiert oder ausgekocht.

**53a** 2-(N,N-Diphenylamino)-5-benzoyl-thiophen  
aus 0,01 mol **52f** (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S; 2,82 g) und 0,01 mol **37a** (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO; 1,99 g) in DMF  
Ausbeute: 1,5 g (42%)

**53b** 2-(N,N-Diphenylamino)-3-phenyl-5-benzoyl-thiophen  
aus 0,01 mol **52a** (C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS; 4 g) und 0,01 mol **37a** (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>BrO; 1,99 g) in DMF  
Ausbeute: 2,4 g (56%)

**53c** 2-[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-3-phenyl-5-acyl-thiophen  
aus 0,01 mol **52b** (C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>OS; 4,5 g) und 0,01 mol **37d** Chloraceton (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO; 0,92g) in DMF  
Ausbeute: 3,0 g (72%)

**54a** Di{[2-(N,N-diphenylamino)]-thien-5-yl}-keton  
aus 0,02 mol **52f** (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S; 5,64 g) und 0,01 mol 1,3-Dichloraceton **37h**  
(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O; 1,26 g) in DMF  
Ausbeute: 3,4 g (64%)

**54b** Di{[2-(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)]-thien-5-yl}-keton  
aus 0,02 mol **52e** (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S; 6,64 g) und 0,01 mol **37h** (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O; 1,26 g) in DMF  
Ausbeute: 3,1 g (49%)

**54c** Di[(2-morpholino-3-phenyl)-thien-5-yl]-keton  
aus 0,02 mol **52c** (C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 6,36 g) und 0,01 mol **37h** (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O; 1,26 g) in Acetanhydrid  
Ausbeute: 2,8 g (54%)

**54d** Di{[2-(N,N-diphenylamino)-3-phenyl]-thien-5-yl}-keton  
aus 0,02 mol **52a** (C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS; 8 g) und 0,01 mol **37h** (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O; 1,26 g) in Acetanhydrid  
Ausbeute: 4,8 g (71%)

**54e** Di[[2-(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-3-phenyl]-thien-5-yl]-keton  
aus 0,02 mol **52b** (C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>OS; 9 g) und 0,01 mol **37h** (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O; 1,26 g) in Acetanhydrid

Ausbeute: 5,1 g (65%)

**55a** 1,2-Bis[[2-(N,N-diphenylamino)]-1,3-thiazol-5-yl]-ethan-1,2-dion  
aus 0,02 mol **52d** (C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS; 6,5 g) und 0,01 mol **37g** (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2,44 g) in Acetanhydrid

Ausbeute: 4,6 g (82%)

**55b** 1,2-Bis[[2-morpholino-3-phenyl]-thien-5-yl]-ethan-1,2-dion  
aus 0,02 mol **52c** (C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 6,36 g) und 0,01 mol **37g** (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2,44 g) in Acetanhydrid

Ausbeute: 3,0 g (55%)

**55c** 1,2-Bis[[2-(N,N-diphenylamino)-3-phenyl]-thien-5-yl]-ethan-1,2-dion  
aus 0,02 mol **52a** (C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS; 8 g) und 0,01 mol **37g** (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2,44 g) in Acetanhydrid

Ausbeute: 5,2 g (73%)

**55d** 1,2-Bis[[2-(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-3-phenyl]-thien-5-yl]-ethan-1,2-dion  
aus 0,02 mol **52b** (C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>OS; 9 g) und 0,01 mol **37g** (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2,44 g) in Acetanhydrid

Ausbeute: 5,2 g (64%)

**64a** 2-(N,N-Diphenylamino)-3-phenyl-5-[(1,1-dicyano)-prop-1-en-2-yl]-thiophen  
aus 0,01 mol **52a** (C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS; 4 g) und 0,01 mol **59a** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrN<sub>2</sub>; 1,85 g) in THF, 5h, säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60, Toluol)

Ausbeute: 1,4 g (34%)

**64b** 2-(N,N-Diphenylamino)-5-[(1,1-dicyano)-prop-1-en-2-yl]-thiazol-1,3  
aus 0,01 mol **52d** (C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS; 3,25 g) und 0,01 mol **59a** (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BrN<sub>2</sub>; 1,85 g) in THF, 5h, säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60, Toluol)

Ausbeute: 0,9 g (26%)

### 3.9 Darstellung der $\alpha$ -Bromisopropylidenmalonsäuredinitrile **59**

Darstellung Isopropylidenmalonsäuredinitril **60** gemäß Organikum /60d/, Variante nach Cope.

**59a**  $\omega$ -Brom-isopropylidenmalonsäuredinitril

**59b**  $\omega,\omega'$ -Dibromisopropylidenmalonsäuredinitril

0,1 mol **60** (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>; 10,6 g) werden zusammen mit 0,26 mol N-Brom-succinimid (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrNO<sub>2</sub>; M=178 g/mol; 46,3 g) in 100 ml getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff für 10h am Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit werden insgesamt 2 g Dibenzoylperoxyd als Radikalstarter portionsweise zugegeben. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Succinimid abfiltriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel

entfernt. Das gebildete Öl wird im Vakuum destilliert. Dabei gehen zuerst die beiden Produkte über (**59b** 97°C/40mbar,  $n_D^{20}$  1,5855; **59a** 105°C/40mbar,  $n_D^{20}$  1,5521), später folgen unumgesetztes Edukt und Succinimid.

Beide Produktfraktionen sind jedoch miteinander verunreinigt. ( $\approx$  30% jeweils anderes Produkt + Edukt)

### 3.10 Allgemeine Darstellungsvorschrift für die 5-Formyl-hetarene **65**

In einem Becherglas werden 0,01 mol (0,005 mol) des Thiazols **42** bzw. des Thiophens **44** in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Hinzu werden 0,015 mol (2,28 g) POCl<sub>3</sub> bei 20°C getropft und für 20 min gerührt. Sodann werden 50 ml Ethanol hinzugegeben und etwas Eis wird langsam hinzugegeben. Nach einiger Zeit fällt ein feinkörniger gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser und danach mit wenig Ethanol gewaschen wird. Es wird aus Ethanol umkristallisiert.

**65a** 2-(N,N-Diphenylamino)-3,4-diphenyl-5-formyl-thiophen

aus 0,01 mol **44a** (C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NS; 4,03 g)

Ausbeute: 3,1 g (72%)

**65b** 2-(N,N-Diphenylamino)-4-phenyl-5-formyl-thiazol-1,3

aus 0,01 mol **42a** (C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S; 3,28 g)

Ausbeute: 2,3 g (65%)

**65c** N,N'-Bis[(3,4-diphenyl-5-formyl)-thien-2-yl]-N,N'-diphenyl-phenylen-1,4-diamin

aus 0,005 mol **44g** (C<sub>50</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 3,64 g)

Ausbeute: 0,9 g (23%)

**65d** N,N'-Bis[(3,4-diphenyl-5-formyl)-thien-2-yl]-N,N'-diphenyl-benzidin

aus 0,005 mol **44i** (C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 4,02 g)

Ausbeute: 1,3 g (31%)

### 3.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der 5-Formyl-hetarene mit CH-aciden Verbindungen

5 mmol des 5-formylsubstituierten Hetarens **65** werden in 25 ml Dimethylformamid gelöst. Hinzu kommt die 1,2-fache molare Menge Malonsäuredinitril oder N,N-Diphenylthiobarbitursäure **61**. Unter Zusatz von 0,5 g HClO<sub>4</sub> (70%; 3,5 mmol) wird für 30-60 min auf 100°C erwärmt. anschließend wird in kaltes Methanol oder Eiswasser gegeben und das ausfallende Rohprodukt isoliert. Es wird aus Ethanol umkristallisiert bzw. ausgekocht.

**64c** 1,1-Dicyano-2-[[2-(N,N-diphenylamino)-3,4-diphenyl]-thien-5-yl]-ethylen

aus 5 mmol **65a** (C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>NOS; 2,16 g) und 6 mmol Malonsäuredinitril (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; 0,4 g)

Ausbeute: 0,6 g (25%)

- 64d** N,N'-Bis[[3,4-diphenyl-5-((2,2-dicyano)-ethen-1-yl)]-thien-2-yl]-N,N'-diphenylphenylen-1,4-diamin  
aus 5 mmol **65c** (C<sub>52</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 3,92 g) und 12 mmol Malonsäuredinitril (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; 0,79 g)  
Ausbeute: 0,8 g (18%)
- 66a** 2-(N,N-Diphenylamino)-3,4-diphenyl-5-(1,3-diphenyl-2-thioxo-[1H,5H]-pyrimidin-4,6-dion-5-methyliden)-thiophen  
aus 5 mmol **65a** (C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>NOS; 2,16 g) und 6 mmol **61** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 1,78 g)  
Ausbeute: 1,3 g (37%)
- 66b** 2-(N,N-Diphenylamino)-4-phenyl-5-(1,3-diphenyl-2-thioxo-[1H,5H]-pyrimidin-4,6-dion-5-methyliden)-thiazol-1,3  
aus 5 mmol **65b** (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS; 1,78 g) und 6 mmol **61** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 1,78 g)  
Ausbeute: 1,4 g (44%)
- 66c** N,N'-Bis[3,4-diphenyl-5-(1,3-diphenyl-2-thioxo-[1H,5H]-pyrimidin-4,6-dion-5-methyliden)-thien-2-yl]-N,N'-diphenyl-benzidin  
aus 5 mmol **65d** (C<sub>58</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 4,3 g) und 12 mmol **61** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 3,56 g)  
Ausbeute: 2,1 g (30%)

### 3.12 Darstellung der N,N-Diphenylthiobarbitursäure **61**

0,1 mol Malonsäure (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>; M=104 g/mol; 10,4 g) und 0,1 mol N,N'-Diphenylthioharnstoff (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S; M=228; 22,8 g) werden zusammen in 100 ml 1,2-Dichlorethan gelöst und zu dem nachfolgend beschriebenen Ansatz Trimethylsilylpolyposphat gegeben. Sodann wird 5h am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus, wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Schmelzpunkt 246°C.

Darstellung von Trimethylsilylpolyposphat:

In einem Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr werden 0,2 mol Hexamethyldisiloxan (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O; M=162 g/mol; 32,4 g) und 0,1 mol P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M=284 g/mol; 28,4 g) in 150 ml 1,2-Dichlorethan für etwa 2h am Rückfluß erwärmt, bis alles P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> aufgelöst ist.

### 3.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kondensation der 1,2-Dihetarylethandione mit aromatischen 1,2-Diaminen

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 5 mmol 1,2-Dihetarylethandion **55** in 30 ml Dimethylformamid mit 5 mmol Diamin und 1 ml konz. HCl 3h am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen die Produkte aus oder werden mittels kalten Ethanol ausgefällt. Es wird abgesaugt, in THF aufgenommen und in kaltes Ethanol umgefällt.

**67a** 2,3-Bis{[2-(N,N-diphenylamino)-3-phenyl]-thien-5-yl}-chinoxalin  
aus 5 mmol **55c** ( $C_{46}H_{32}N_2O_2S_2$ ; 3,54 g) und 5 mmol 1,2-Phenylendiamin ( $C_6H_8N_2$ ;  
0,54 g)

Ausbeute: 2,4 g (62%)

**67b** 2,3-Bis{[2-(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-3-phenyl]-thien-5-yl}-chinoxalin  
aus 5 mmol **55d** ( $C_{54}H_{36}N_2O_2S_2$ ; 4,04 g) und 5 mmol 1,2-Phenylendiamin ( $C_6H_8N_2$ ;  
0,54 g)

Ausbeute: 3 g (68%)

**67c** 2,3-Bis{[2-(N,N-diphenylamino)]-1,3-thiazol-5-yl}-chinoxalin  
aus 5 mmol **55a** ( $C_{32}H_{22}N_4O_2S_2$ ; 2,79 g) und 5 mmol 1,2-Phenylendiamin ( $C_6H_8N_2$ ;  
0,54 g)

Ausbeute: 1,7 g (54%)

**67d** 2,3-Bis[(2-morpholino-3-phenyl)-thien-5-yl]-chinoxalin  
aus 5 mmol **55b** ( $C_{30}H_{28}N_2O_4S_2$ ; 2,72 g) und 5 mmol 1,2-Phenylendiamin ( $C_6H_8N_2$ ;  
0,54 g)

Ausbeute: 1,3 g (42%)

**68a** 2,3-Bis{[2-(N,N-diphenylamino)-3-phenyl]-thien-5-yl}-dibenzo[f,h]chinoxalin  
aus 5 mmol **55c** ( $C_{46}H_{32}N_2O_2S_2$ ; 3,54 g) und 5 mmol 9,10-Diaminophenanthren  
( $C_{14}H_{12}N_2$ ; 1,04 g)

Ausbeute: 2,9 g (59%)

### 3.14 Darstellung der Arylmethylphosphonsäurediethylester **75**

0,1 mol des Brommethylaromaten werden zusammen mit 80 g Triethylphosphit ( $C_6H_{15}O_3P$ ) am Rückflußkühler für 8h erhitzt. Dabei steigert man die Temperatur von 120°C auf zuletzt 190°C, so, daß zuerst Ethylbromid und später überschüssiges Triethylphosphit entweichen können. Beim Abkühlen des verbleibenden Öles fällt das Produkt als weißer Niederschlag aus. Es wird abgesaugt und mehrmals mit Diethylether gewaschen.

**75a** 1,4-Di[(diethoxyphosphoryl)-methyl]-benzol  
aus 0,1 mol  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-p-xylol ( $C_8H_8Br_2$ ; 26,4 g)  
Ausbeute: 32,9 g (87%)

**75b** 4,4'-Bis[(diethoxyphosphoryl)-methyl]-1,1-biphenyl  
aus 0,1 mol  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-4,4'-ditolyl ( $C_{14}H_{12}Br_2$ ; 34 g)  
Ausbeute: 37,2 g (82%)

### 3.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **79**

In einem Kolben mit Trockenrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 5 mmol der Carbonylverbindungen **53**, **54** bzw. **65** und 2,5 mmol Arylmethyldiethylphosphonester **75** in 50 ml Toluol vorgelegt und auf 90°C erwärmt.

Hinzu wird langsam eine Lösung von 6 mmol Kalium-tert.-butylat ( $C_4H_9KO$ ; 0,67 g) in 5 ml THF getropft. Es wird dann für 3h am Rückfluß erwärmt, anschließend abgekühlt und in Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene ölige Produkt wird mit Ethanol angerieben, wobei gelber Feststoff ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus THF in Ethanol umgefällt. Zusätzlich kann in Ethanol ausgekocht werden.

**79a** 1,4-Bis{2-phenyl-2-[(2-(N,N-diphenylamino)-3,4-diphenyl)-thien-5-yl]-ethenyl}-benzol

aus 5 mmol **65a** ( $C_{29}H_{21}NOS$ ; 2,16 g) und 2,5 mmol **75a** ( $C_{16}H_{28}O_6P_2$ ; 0,95 g)

Ausbeute: 1 g (43%)

**79b** 4,4'-Bis{2,2-bis[[(2-N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-3-phenyl]-thien-5-yl]-ethenyl}-1,1'-biphenyl

aus 5 mmol **54e** ( $C_{53}H_{36}N_2OS_2$ ; 3,9 g) und 2,5 mmol **75b** ( $C_{22}H_{32}O_6P_2$ ; 1,14 g)

Ausbeute: 1,6 g (38%)

**79c** 4,4'-Bis{2-phenyl-2-bis[2-(N,N-diphenylamino)-thien-5-yl]ethenyl}-1,1'-biphenyl

aus 5 mmol **53b** ( $C_{23}H_{17}NOS$ ; 1,78 g) und 2,5 mmol **75b** ( $C_{22}H_{32}O_6P_2$ ; 1,14 g)

Ausbeute: 0,5 g (23%)

**79d** 4,4'-Bis{2,2-bis[2-(N,N-diphenylamino)-thien-5-yl]-ethenyl}-1,1'-biphenyl

aus 5 mmol **54a** ( $C_{33}H_{24}N_2OS_2$ ; 2,64 g) und 2,5 mmol **75b** ( $C_{22}H_{32}O_6P_2$ ; 1,14 g)

Ausbeute: 1 g (33%)

### 3.16 Die Darstellung von Verbindung **73** durch Mc-Murry-Kupplung

Präparation des Zn-Cu-Kupplers:

Unter Inertbedingungen werden 20 g Zn-Staub (306 mmol) in 60 ml destilliertem Wasser suspendiert, dazu kommen 1,55 g (9,6 mmol)  $CuSO_4$ . Es wird bei Raumtemperatur 2h gerührt, der sich bildende schwarze Niederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Präparation des Katalysator-Komplexes  $TiCl_3(DME)_{1,5}$

Unter Inertbedingungen werden 25g  $TiCl_3$  (164 mmol) portionsweise in 300 ml absolutes DME (Dimethoxyethan, Glycoldimethylether) gegeben und die Lösung sodann 5h am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen blau-violette Kristalle, die unter Stickstoff, günstigerweise in einer Schlenk-Fritte abgesaugt und mit Petrolether gewaschen werden. Es wird am Vakuum getrocknet.

**73a** 1,2-Bis{[2-(N,N-diphenylamino)-3-phenyl]-thien-5-yl}-1,2-diphenyl-ethylen

Unter Inertatmosphäre werden 14 mmol (4 g)  $\text{TiCl}_3(\text{DME})_{1,5}$  mit 49 mmol (3,2 g) Zn-Cu-Kuppler in 100 ml DME 3h am Rückfluß erhitzt. Dabei wird die Lösung tief-schwarz. Hierzu werden mittels Spritze durch ein Septum 4,6 mmol Keton **53b** ( $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NOS}$ ; 2 g) in 20 ml DME zugegeben und für 8h auf  $80^\circ\text{C}$  gehalten. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 100 ml weiterem DME, saugt vom Katalysator ab und gießt in Wasser. Das Produkt fällt aus. Zur Reinigung wurde mehrmals aus THF in Methanol umgefällt.

Ausbeute: 1,1 g (58%) Rohprodukt

3.17 Darstellung von 5-Brom-2-(N,N-diphenylamino)-4-phenyl-thiazol-1,3 **80a**

In 100 ml Eisessig werden 0,02 mol **42a** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ ; 6,56 g) vorgelegt. Unter rühren und kühlen ( $T < 15^\circ\text{C}$ ) werden unter jeweiliger Entfärbung 0,02 mol  $\text{Br}_2$  (3,2 g) langsam zugetropft. Man läßt noch 20 min rühren und gießt dann in Eiswasser. Der ausgefallene hellgrüne Niederschlag wird je zweimal mit Wasser und Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,0 g (61%)

## 3.18 Darstellung 5,5'-verknüpfter Bishetaryle durch C-C-Kupplung

**42c** 2,2'-Bis(N,N-diphenylamino)-4,4'-diphenyl-5,5'-bis(1,3-thiazolyl)

## Variante A:

Unter wasserfreien und anaeroben Bedingungen werden 0,01 mol **42a** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ ; 3,28 g) in 40 ml THF gelöst und auf etwa  $-75^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zweckmäßig durch ein Septum werden unter Rühren mittels Spritze 6 ml n-Butyllithium-Lösung (2M in Cyclohexan) zugetropft, wobei die Reaktionslösung sich rot färbt. Man läßt auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmen, fügt 1,5g  $\text{CuCl}_2$  wasserfrei hinzu und erwärmt für 1h auf  $40^\circ\text{C}$ .

Sodann wird durch ein Filter in Wasser gegossen und mit verd. Salzsäure schwach sauer eingestellt. Die organische Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeengt. Man nimmt zweimal mit THF auf und fällt in Methanol um.

Ausbeute: 1,5 g (47%)

## Variante B:

5 mmol **80a** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{S}$ ; 2,04g) werden in 15 ml einer Mischung Diethylether / THF 1:1 gelöst. 0,5g Mg-Späne werden in einem trockenen Kolben mit Jod angeätzt. Unter leichtem Erwärmen ( $40^\circ\text{C}$ ) wird die bereitete Lösung von **80a** tropfenweise hinzugegeben, bis Gasentwicklung eintritt. Sodann wird für 30 min am Rückfluß erwärmt. In einem zweiten Kolben werden erneut 5 ml **80a** in 15 ml Diethylether / THF gelöst, hinzu kommen 0,06 g (0,1 mmol)  $\text{NiCl}_2(\text{DPPP})$  sowie die von Mg-Resten abdekantierte Reaktionslösung mit der Thiazolylgrignardverbindung. Es wird für 10h am Rückfluß gehalten und anschließend in Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt, am Rotationsverdampfer zur Trockne

eingengt und mit wenig Ethanol zur Kristallisation angerieben. Ausbeute: 1,8 g (55%)

**44e** 2,2'-Bis(N,N-diphenylamino)-3,3',4,4'-tetraphenyl-5,5'-bisthienyl

analog nach Variante A, aus 0,01 mol **44a** ( $C_{28}H_{21}NS$ ; 4,03g), 6 ml n-Butyllithium-Lösung (2 M in Cyclohexan) und 1,5g  $CuCl_2$  wasserfrei

Ausbeute: 2,7 g (67%)

#### 4. Ergebnisse der elektro-optischen Testdiodencharakterisierung

Gemäß der Aufgabenstellung wurden einige der synthetisierten Materialien einer ausführlichen Untersuchung bezüglich ihrer Verwendbarkeit in organischen Elektrolumineszenzbauelementen unterzogen. Hierbei wurden sowohl Materialien, die als Lochtransportmaterial Anwendung finden sollen, als auch Farbstoffe, die als Fluoreszenzlichtemitterstoffe einzusetzen sind, untersucht. Zu diesem Zweck wurden aus verschiedenen Materialien Testleuchtdioden aufgebaut. Dabei hatten sich die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen mit bekannten, semikommerziellen Verbindungen zu messen.

##### 4.1 Lochtransportmaterialien

Es wurden verschiedene Verbindungen auf Basis von (Heteroaryl-) Triarylaminen untersucht. Als Referenzleuchtdiode wurde ein Element auf der Basis von 1-Naphdata (als HTM<sup>13</sup> 1) und  $\alpha$ -NPD (als HTM 2) als Lochtransportmaterialien herangezogen. Die Versuchsanordnung besitzt folgenden Aufbau:

Glas / ITO-Anode / HTM 1 / HTM 2 / Emittermat. (Alq<sub>3</sub>) / Metallkathode

Dabei ist es bei der Verwendung von mehreren Lochtransportmaterialschichten in der Lumineszenzdiode wichtig, die Lochtransportmaterialien entsprechend der Lage ihrer HOMOs in der richtigen Reihenfolge aufzubringen. Dies bedeutet, die Materialien werden mit fallender HOMO-Energie von HTM 1 nach HTM 2 aufgebracht. Hierzu wurden die Energien der FMOs mittels des Computerprogramms WinPPP nach dem VE-PPP-Verfahren berechnet. Auch wenn die berechneten Werte von den für manche Verbindungen ( $\alpha$ -NPD **5**, 1-Naphdata **6**; → Kap. 1.3) bekannten /17b/ Werten abweichen, so kann doch die relative Lage zueinander zur Festlegung der Schichtenfolge herangezogen werden. Diese Werte korrelieren mit den durch cyclovoltametrische Untersuchungen<sup>14</sup> experimentell bestimmten Werten der Oxydationspotentiale.

Verbindung	E <sub>HOMO</sub> [eV]	E <sub>LUMO</sub> [eV]	E <sub>Ox</sub> [eV] (CV)
1-Naphdata	-6,782	-1,607	0,52
$\alpha$ -NPD	-7,212	-1,658	0,85
42c	-6,546	-1,802	-
42e	-7,125	-1,780	1,01
44e	-6,442	-1,980	0,51
44h	-6,747	-1,814	0,75
44j	-6,832	-1,826	0,80

Tab. 27

Um im Standardaufbau aus 1-Naphdata /  $\alpha$ -NPD als Lochtransportmaterialien diese zu ersetzen, sollten nach der berechneten HOMO-Energie sich besonders das Thia-

<sup>13</sup> HTM= **H**ole **T**ransporting **M**aterial = Lochtransportmaterial

<sup>14</sup> Die Proben wurden an einer Pt-Elektrode in Acetonitril gegen Ferrocen als Standard vermessen und geben den Wert des ersten Oxydationspeaks an. Ausgeführt wurden die Messungen von Herrn Dipl.-Chem. Dirk Rohde, FH Merseburg, dem an dieser Stelle herzlich dafür gedankt sei.

zolsystem **42e** als Substitut für  $\alpha$ -NPD und das Thiophensystem **44h** anstelle von 1-Naphdata sich eignen. Dieses wurde experimentell untersucht und konnte bestätigt werden. In den Untersuchungen wird hierbei vom Emmisionsverhalten der Gesamt-OLED auf die Eigenschaften des veränderten Materiales geschlossen. Dieses ist in einer ersten Näherung erlaubt, wenn alle anderen Parameter unverändert bleiben.

Untersuchungen zur ersten Lochtransportmaterialschicht:

Schichtenfolge: ITO / CuPc (5nm) / **HTM1** (55 nm) /  $\alpha$ -NPD (5 nm) / Alq<sub>3</sub> (60 nm) / LiF (0,5 nm) / Al (150 nm)

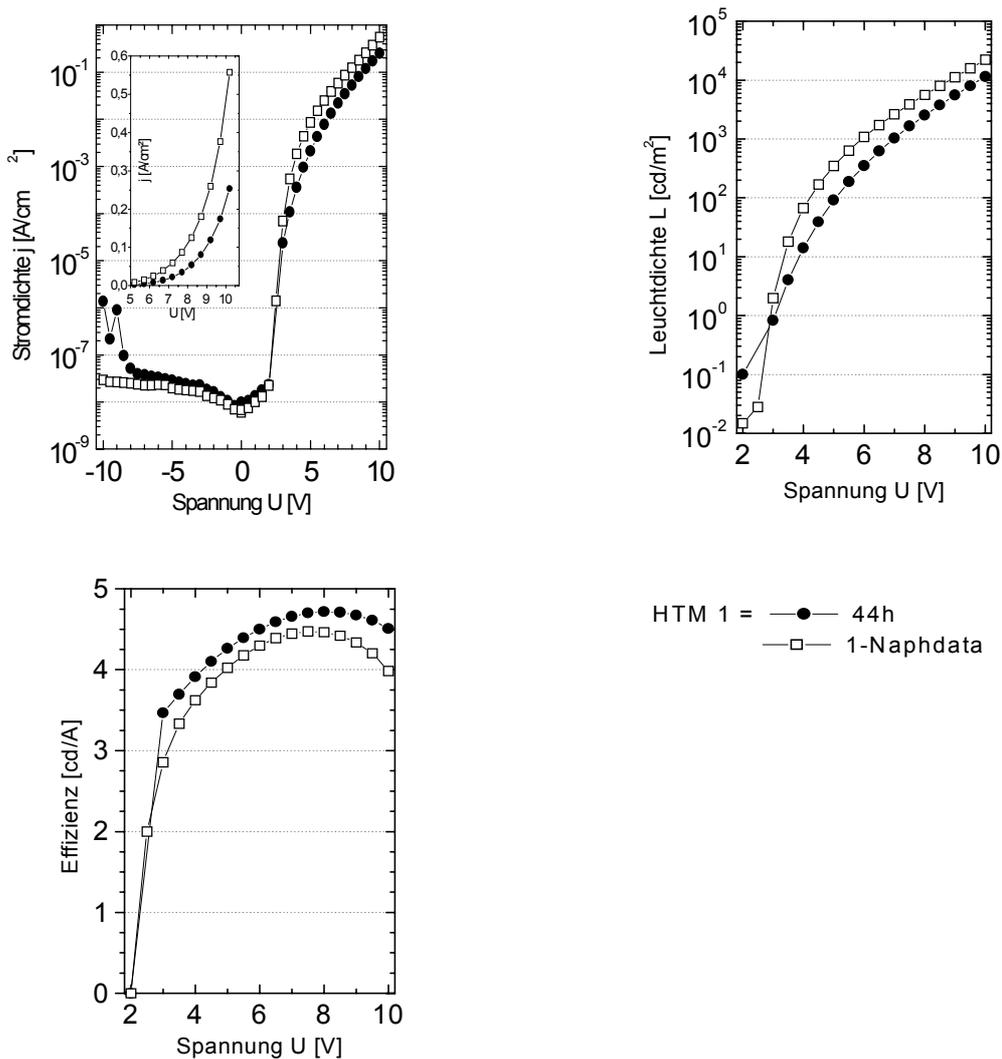


Abb. 84

Die Kurven zeigen angenähert den gleichen Verlauf, das heißt, die Verbindung **44h** ist als erste Lochtransportschicht unter dem Standardmaterial  $\alpha$ -NPD geeignet. Einer geringeren Leuchtdichte der Probediode (**44h**  $\approx$  5000 cd/m<sup>2</sup>; 1-Naphdata  $\approx$  8000 cd/m<sup>2</sup> bei je 8V) steht eine höhere Effizienz (4,7 cd/A vs. 4,4 cd/A; 8V) gegenüber. Dies ist in der etwas geringeren Stromdichte begründet, das heißt, bei gleicher Spannung fließt weniger Strom, während die Leuchtdichte nur sehr wenig geringer ist, so daß die Effizienz in cd/A steigt.

Im nächsten Schritt wurden die Materialien auf ihre Eignung als zweite Lochtransportschicht untersucht.

Schichtenfolge: ITO / CuPc (5nm) / 1-Naphdata (55 nm) / **HTM2** (5 nm) / Alq<sub>3</sub> (60 nm) / LiF (0,5 nm) / Al (150 nm)

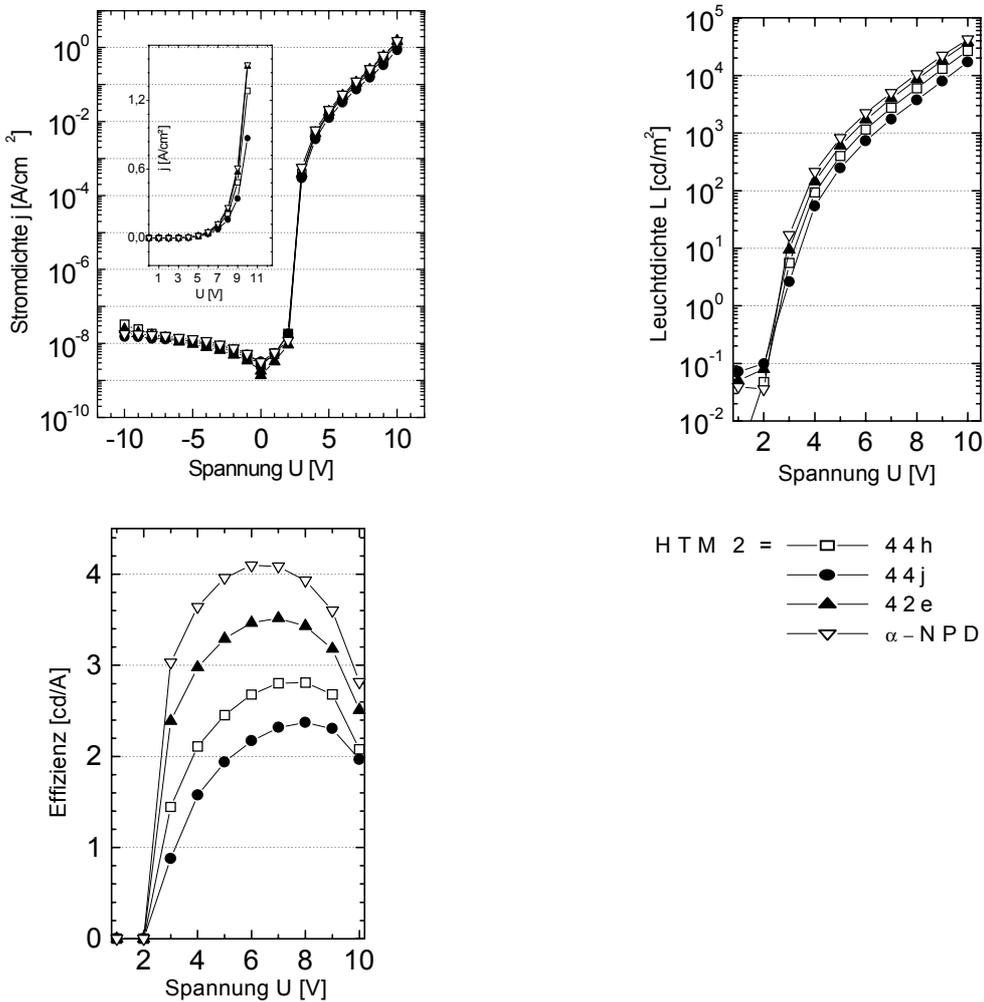


Abb. 85

Bei den Stromdichten wurden nahezu identische Werte ermittelt, was auf gleichartige Ladungstransporteigenschaften hinweist. Bei sehr ähnlichen Leuchtdichten zeigt im Vergleich zum Standardmaterial  $\alpha$ -NPD die Verbindung **42e** in der Effizienz das beste Verhalten der untersuchten Materialien. Hier besteht zwischen  $\alpha$ -NPD und **42e** auch die größte Näherung der berechneten HOMO-Energien, während bei den beiden anderen Materialien vermutlich die Lochinjektion in das Emittermaterial erschwert ist.

Nach den berechneten Werten der HOMO-Energien erscheint auch eine Kombination von **44h** als erster Lochtransportschicht (HTM 1) und **44j** als zweite Lochtransportmaterialschicht (HTM 2) erfolgversprechend, da das HOMO-Niveau von **44j** unter dem von **44h** liegt. Nachfolgende Abbildung 86 zeigt die Ergebnisse, die mit dieser Kombination erreicht wurden, im Vergleich zu den Standardmaterialien. Da bei den ersten drei Untersuchungen eine, für "Small Molecule"-Devices ungünstigere Kathode (Mg-Ag-Legierung / Ag) verwendet wurde, sollten die Werte der Leuchtdichte bei Verwendung der besser geeigneten Kathode aus LiF / Al in ihrem Betrag noch steigen, untereinander ist aber Vergleichbarkeit gewährleistet.

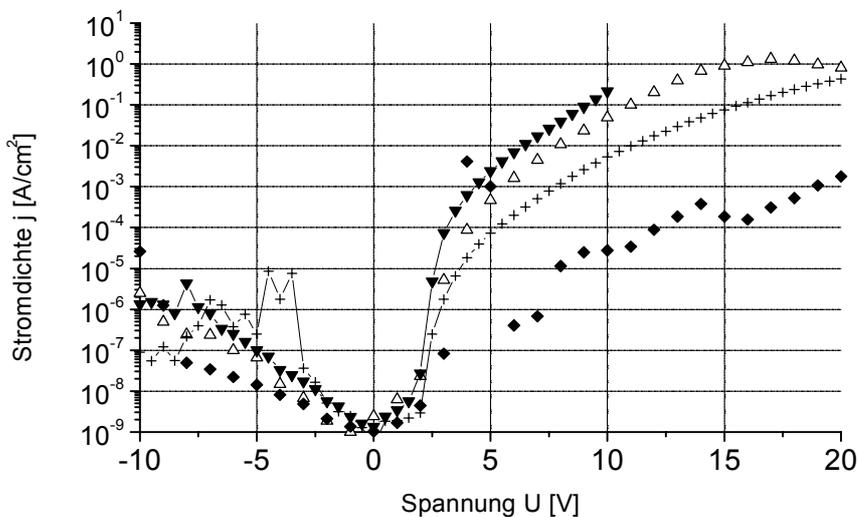
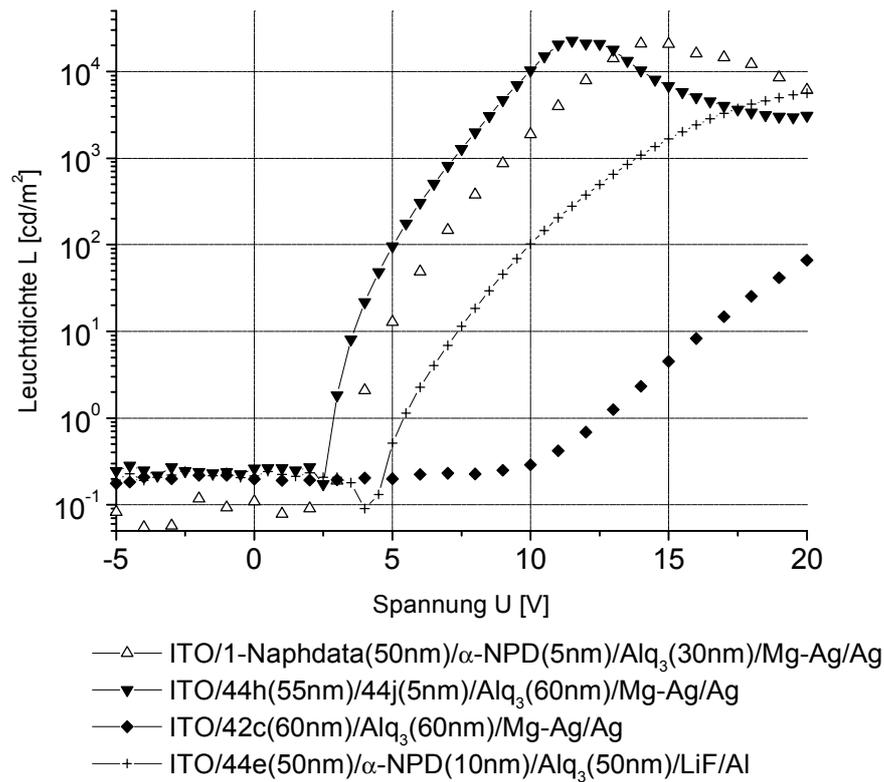


Abb. 86

Es wird deutlich, daß mittels dieser Materialkombination **44h/44j** eine hohe Leuchtdichte ( $10000 \text{ cd/m}^2$  bei  $8\text{V}$ ) erreicht wird. Besonders hervorzuheben ist aber, daß die für Anwendungen wichtige Leuchtdichte von  $1000 \text{ cd/m}^2$  bereits bei einer  $2 \text{ Volt}$  niedrigeren Betriebsspannung erreicht wird, gegenüber den Standardmaterialien. Bei einem, bei den jeweiligen Spannungen vergleichbaren Stromfluß bedeutet dieses etwa  $25\%$  weniger Leistungsaufnahme, also Energieeinsparung!

Daneben sind die Kennlinien von **44e** als 1. HTM und  $\alpha$ -NPD als 2. HTM abgebildet. Versuchsweise wurde das thiazolbasierende Material **42c** als einzelne Lochtransportschicht unter dem Emittermaterial Alq<sub>3</sub> eingesetzt. Die schlechte Leistungscharakteristik ist dabei auch bei analogen OLEDs mit nur einem der Standardmaterialien als Lochtransportschicht zu beobachten. Hier kann sicher durch den Einsatz einer

zweiten Lochtransportschicht mit energetisch tiefer liegendem HOMO-Niveau eine Verbesserung erreicht werden. Geeignet hierzu sind vor allem  $\alpha$ -NPD, **42e** oder **44j**.

## 4.2 Emittermaterialien

Wie in der Aufgabenstellung deutlich gemacht, besteht besonderes Interesse an Emittermaterialien für den roten Wellenlängenbereich. Mit den, mit starken Elektronenakzeptorgruppen substituierten Heterocyclen **64** und **66** stehen solche Materialien zur Verfügung. Eine mit Verbindung **64c** (als Emittermaterial in  $\text{Alq}_3$  eindotiert) erstellte Diode zeigte durch Ihre längerwellig verschobene Emission die Richtigkeit dieser Annahme. Leider betrug die Lebensdauer nur einige wenige Betriebsstunden. Als mögliche Ursache hierfür wird das freie H-Atom an der Dicyanovinylgruppe angesehen, welches leicht angreifbar ist. Mit der Verbindung **64a** wurde dieser Mangel behoben, eine deutlich höhere Lebensdauer wurde beobachtet. Allerdings liegt das Absorptions- und auch das Fluoreszenzmaximum dieser Verbindung wieder etwas kürzerwellig verschoben.

Als Emittermaterial wurden 5% **64a** in  $\text{Alq}_3$  eindotiert, oder es wurde die Verbindung **64a** auch als emittierende Einzelschicht verwendet. Gerade letzteres ist neuartig, zeigen doch die bisher bekannten roten Emittermaterialien keine Elektrolumineszenz in der Einzelschicht!

Der Aufbau der Testdiode:

ITO / CuPc (5nm) / 1-Naphdata (55 nm) /  $\alpha$ -NPD (5 nm) / Emitter **64a** (10nm) / LiF (0,5 nm) / Al (150 nm)

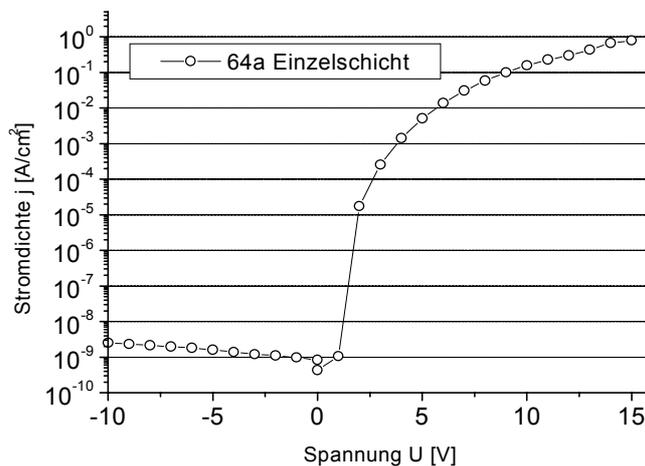


Abb. 87a

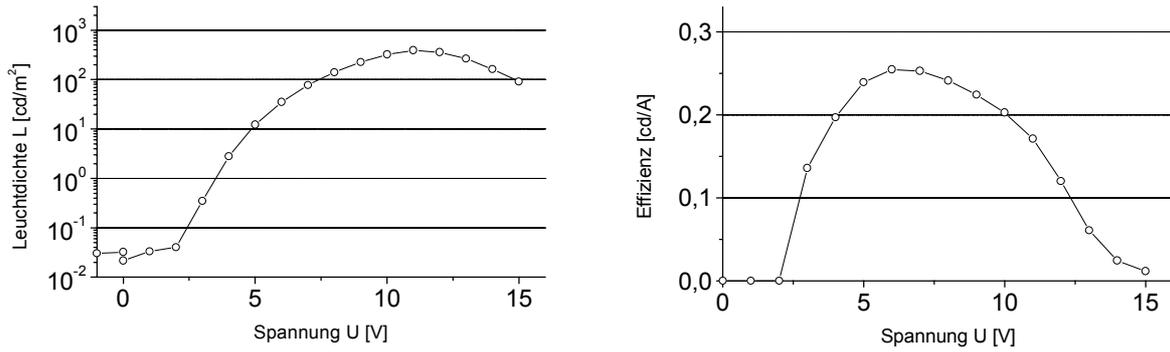


Abb. 87b

Die geringe Effizienz folgt daraus, daß die Effizienz in [cd/m<sup>2</sup>] eine photometrische Größe ist, das heißt, es wurde die bei der Emissionswellenlänge der Diode von etwa 620 nm schon geringere Empfindlichkeit des menschlichen Auges (→ Abb. 6) berücksichtigt. Es nimmt allein schon aus diesem Grunde die photometrische Effizienz mit steigender Emissionswellenlänge zwangsweise ab.

Daneben nimmt auch die Fluoreszenzquantenausbeute mit steigender Wellenlänge ab, wegen des steigenden Anteils an nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen. Aufgrund dieser beiden, die Effizienz vermindender Prozesse ist es bisher schwierig, rotes Licht emittierende OLEDs mit hoher Lichtausbeute zu bauen.

Die unterschiedlichen Emissionswellenlängen verschiedener Materialien und Aufbauten sind (normiert) nachfolgend dargestellt. Es zeigt sich deutlich die erwünschte längerwellige Verschiebung der Elektrolumineszenz, die mittels der neuen Verbindung **64a** erreicht werden konnte. Als Beispiel eines herkömmlichen Systems ist die entsprechende Kurve einer Dotierung von 4,1% DCM (→ Kap. 1.2.1) in Alq<sub>3</sub> hinzugefügt.

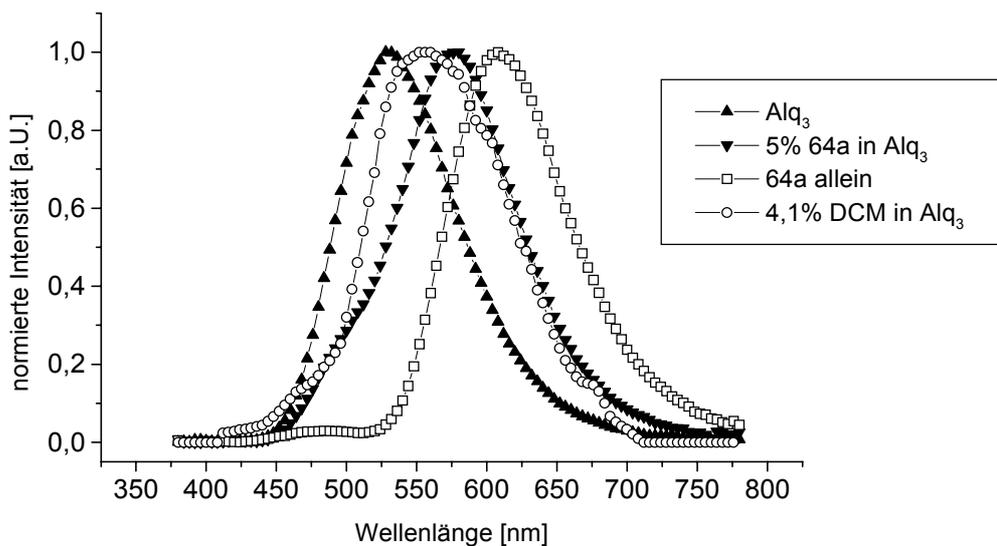


Abb. 88

Die noch längerwellig absorbierenden Thiobarbitursäureverbindungen **66** zeigten keine Photo- und Elektrolumineszenz, so daß sie nicht zur Anwendung in OLEDs geeignet sind.

Um auch den Farbeindruck der Fluorophor-OLEDs wiederzugeben, sind nachfolgend die CIE<sup>15</sup>-Koordinaten einiger Verbindungen angegeben (Tab. 28).

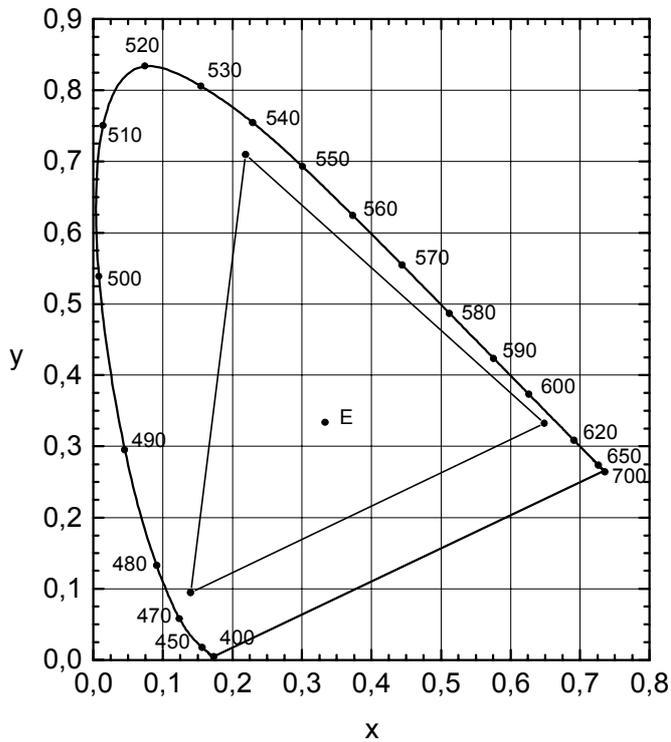


Abb. 89

Das Dreieck im Diagramm bezeichnet den Koordinatenbereich der NTSC<sup>16</sup>-Phosphore für Kathodenstrahlröhren, es stellt also den maximalen Farbdarstellungsbereich des Farbfernsehens dar. Punkt E bezeichnet den Weißpunkt (x= 0,333; y= 0,333).

Verbindung	X	Y
64c	0,582	0,396
64a	0,576	0,409
Alq <sub>3</sub> + 5% 64a	0,454	0,490
67b	0,429	0,536

Tab. 28

<sup>15</sup> CIE = Commission Internationale de l'Éclairage

<sup>16</sup> NTSC = National Television Systems Committee, USA und Japan

## 5. Analytische Daten

### 5.1 Technische Angaben

Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop Fa. Reichardt, Österreich, unkorrigiert

DTA/TGA: STA 1500, Polymer Laboratories, USA

UV/VIS-Spektren: Spektrometer LAMBDA 2, Fa. Perkin-Elmer, Deutschland

IR-Spektren: Spektrometer IFS 48, Fa. Bruker

NMR-Spektren: Varian VXR 4000 (200 MHz Gerät)  
Varian Gemini (400 MHz Gerät):  
(<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 100 MHz)

Standardsubstanz: TMS

Die Spektren wurden in folgenden Lösungsmitteln aufgenommen:

- (1) = CDCl<sub>3</sub>
- (2) = DMSO-D<sub>6</sub>
- (3) = THF-D<sub>8</sub>
- (4) = HMPT-D<sub>18</sub>
- (5) = DMF-D<sub>7</sub>

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme des Programms ChemSketch, Version 3.0, Fa. Advanced Chemistry Development Inc., Kanada

Massenspektren: Elektrosprayionisation ; LCQ, Finnigan MAT, USA

Elementaranalyse: Verbrennungsanalyse, CHNS-932, Fa. LECO, USA

## 5.2 Daten der Massenspektroskopie und Elementaranalyse

Verbindung	Summenformel	mittl. Molmasse (g/mol)	MS [M/z]	C [%] ber. gef.	H [%] ber. gef.	N [%] ber. gef.	S [%] ber. gef.	Sonstiges
40b	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	278,4	-	73,4 74,2	5,0 5,4	10,1 9,3	11,5 10,8	
40c	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	546,7	-	65,9 64,2	6,3 6,3	10,3 10,8	11,7 10,9	
42a	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S	328,4	328,0 M <sup>+</sup> 100%	76,8 77,1	4,9 5,2	8,5 8,7	9,8 9,8	
42b	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S	404,5	405,4 MH <sup>+</sup> 100%	80,2 79,8	5,0 5,0	6,9 7,1	7,9 7,4	
42c	C <sub>42</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	654,8	655,4 MH <sup>+</sup> 100%	77,1 76,8	4,6 5,2	8,6 8,5	9,8 9,3	
42d	C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	578,8	579,4 MH <sup>+</sup> 100%	74,7 74,4	4,5 4,6	9,7 9,7	11,1 10,9	
42e	C <sub>48</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	730,9	731,4 MH <sup>+</sup> 100%	78,9 78,9	4,7 5,0	7,7 7,5	8,8 8,6	
43a	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NS	227,3	228,3 MH <sup>+</sup> 100%	74,0 74,1	5,7 5,9	6,2 6,2	14,1 14,4	
43c	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NS	303,4	304,3 MH <sup>+</sup> 100%	79,2 79,0	5,6 5,8	4,6 4,5	10,6 10,4	C=S (IR) 1123 cm <sup>-1</sup>
43d	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NS	353,5	354,4 MH <sup>+</sup> 100%	81,6 81,5	5,4 5,4	4,0 3,4	9,1 9,1	
43e	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NOS	221,3	222,3 MH <sup>+</sup> 100%	65,2 62,1	6,8 6,6	6,3 6,0	14,5 18,1	
43f	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	528,7	529,2 MH <sup>+</sup>	77,3 77,7	5,3 5,2	5,3 4,9	12,1 11,5	
43g	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	604,8	605,3 MH <sup>+</sup> 100%	79,5 78,7	5,3 5,4	4,6 4,4	10,6 10,4	
44a	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> NS	403,5	404,3 MH <sup>+</sup> 100%	83,4 83,4	5,2 5,8	3,5 3,2	7,9 8,2	
44b	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> NS	453,6	454,4 MH <sup>+</sup> 100%	84,8 83,6	5,1 5,3	3,1 3,0	7,1 7,4	
44c	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S	418,6	418,5 M <sup>+</sup> 100%	80,4 80,0	5,2 5,4	6,7 6,0	7,7 7,9	
44d	C <sub>36</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> S	518,7	518,0 M <sup>+</sup> 100%	83,4 83,1	5,0 4,9	5,4 5,1	6,2 6,2	
44e	C <sub>56</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	805,1	804,5 M <sup>+</sup> 100%	83,6 82,3	5,0 5,3	3,5 3,2	8,0 7,9	
44f	C <sub>50</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	729,0	728,5 M <sup>+</sup> 100%	82,4 81,7	4,9 5,2	3,8 3,9	8,8 9,4	
44g	C <sub>50</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	729,0	728,3 M <sup>+</sup> 100%	82,4 81,9	4,9 5,1	3,8 3,8	8,8 8,4	
44h	C <sub>62</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	881,2	880,5 M <sup>+</sup> 100%	84,5 84,7	5,0 5,2	3,2 2,7	7,3 7,4	
44i	C <sub>56</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	805,0	-	83,6 82,9	5,0 5,2	3,5 3,1	8,0 7,9	

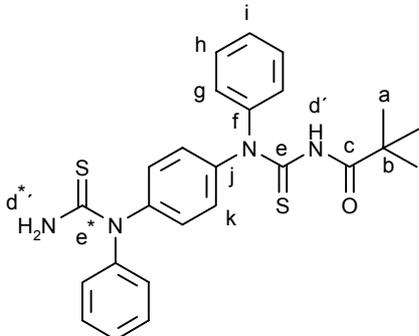
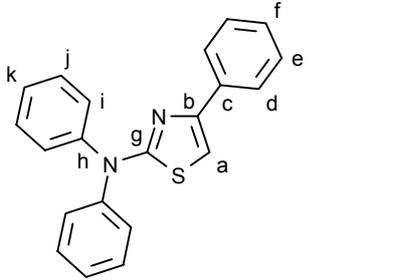
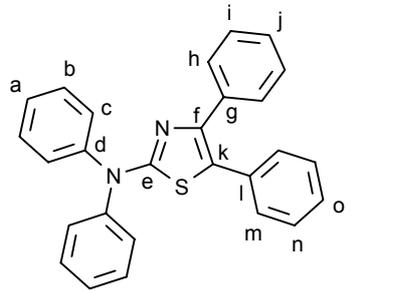
44j	C <sub>68</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	957,3	956,5 M <sup>+</sup> 100%	85,4 84,6	5,0 5,2	2,9 2,8	6,7 6,8	
49a	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO	211,3	-	79,6 79,6	6,2 6,7	6,6 6,6	-	
49b	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NO	261,3	-	82,8 82,7	5,7 6,1	5,4 5,3	-	
49c	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO	287,4	288,5 MH <sup>+</sup> 100%	83,6 83,2	5,9 6,0	4,9 4,8	-	
49d	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> NO	337,4	338,3 MH <sup>+</sup> 100%	85,4 84,7	5,6 5,8	4,2 4,0	-	
49f	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	496,6	497,6 MH <sup>+</sup> 82% #	82,3 82,1	5,6 5,6	5,6 5,5	-	# 519,4 M <sub>2</sub> Na <sup>+</sup> 70%
49g	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	572,7	573,3 MH <sup>+</sup> 100%	83,9 82,8	5,6 5,7	4,9 4,7	-	
49h	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	420,5	421,3 MH <sup>+</sup> 10% #	80,0 79,9	5,7 6,2	6,7 6,6	-	# 863,1 M <sub>2</sub> Na <sup>+</sup> 100%
49i	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	520,6	-	83,1 82,2	5,4 5,7	5,4 5,0	-	
52a	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> OS	400,5	401,1 MH <sup>+</sup> 100%	75,0 75,0	6,0 6,3	7,0 6,8	8,0 7,9	
52b	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> OS	450,6	451,3 MH <sup>+</sup> 100%	77,3 77,7	5,8 5,9	6,2 5,7	7,1 7,1	
52c	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	318,4	319,3 MH <sup>+</sup> 90%	64,2 64,1	6,9 6,8	8,8 8,6	10,1 10,2	
52d	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS	325,4	326,3 MH <sup>+</sup> 100%	66,5 66,7	5,8 6,4	12,9 12,1	9,8 10,1	
52e	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> S	332,5	-	75,9 75,0	6,0 6,1	8,4 8,3	9,6 9,7	
52f	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S	330,5	329,3 M <sup>+</sup> 65%	76,4 76,0	5,5 5,0	8,5 8,2	9,7 10,0	
53a	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NOS	355,5	356,6 MH <sup>+</sup> 100%	77,7 77,7	4,8 4,9	3,9 3,8	9,0 9,2	
53b	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> NOS	431,5	432,2 MH <sup>+</sup> 100%	80,7 80,8	4,9 5,4	3,2 2,9	7,4 7,7	C=O (IR) 1618 cm <sup>-1</sup>
53c	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> NOS	419,5	420,9 MH <sup>+</sup> 15% #	80,2 79,9	5,0 5,5	3,3 3,2	7,6 7,5	# 861,2 M <sub>2</sub> Na <sup>+</sup> 100%
54a	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	528,7	529,2 MH <sup>+</sup> 100%	75,0 74,5	4,5 4,7	5,3 5,4	12,1 12,1	
54b	C <sub>41</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	628,8	629,2 MH <sup>+</sup> 100%	78,3 77,7	4,5 4,8	4,5 4,4	10,2 10,5	
54c	C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	516,7	517,4 MH <sup>+</sup> 100%	67,4 67,1	5,4 5,1	5,4 4,8	12,4 12,1	
54d	C <sub>45</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	680,9	681,3 MH <sup>+</sup> 100%	79,4 78,8	4,7 4,8	4,1 3,9	9,4 9,2	
54e	C <sub>53</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	781,0	781,3 MH <sup>+</sup> 100%	81,5 81,2	4,6 4,7	3,6 3,4	8,2 8,1	
55a	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	558,7	559,3 MH <sup>+</sup> 100%	68,8 69,0	3,9 4,5	10,0 9,4	11,5 11,9	
55b	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	544,7	545,3 MH <sup>+</sup> 100%	66,2 66,1	5,1 5,3	5,1 4,7	11,8 11,8	

55c	C <sub>46</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	708,9	709,1 MH <sup>+</sup> 100%	78,0 77,7	4,5 4,7	4,0 3,4	9,0 9,1	
55d	C <sub>54</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	809,0	809,0 M <sup>+</sup> 100%	80,2 80,0	4,5 4,8	3,5 3,5	7,9 8,0	
57a	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	385,2	-	53,1 53,2	4,7 4,8	7,3 7,3	-	Cl: ber: 18,2 gef: 18,8 %
57b	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	435,3 335,9	335,3 M <sup>+</sup> 100%	58,1 57,1	4,6 4,5	6,5 6,2	-	Cl: ber: 16,1 gef: 16,0 %
58a	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> NS	313,4	314,3 MH <sup>+</sup> 100%	80,5 80,3	4,8 4,8	4,5 4,3	10,2 806	
64a	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S	417,5	418,5 MH <sup>+</sup> 87%	77,7 77,2	4,6 4,8	10,1 9,6	7,7 7,4	
64b	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> S	342,4	343,4 MH <sup>+</sup> 100%	70,2 70,6	4,1 4,3	16,4 16,0	9,4 9,2	
64c	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> S	479,6	480,2 MH <sup>+</sup> 18%	80,2 80,2	4,4 4,7	8,8 8,6	6,7 6,9	
64d	C <sub>58</sub> H <sub>36</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	881,1	880,3 M <sup>+</sup> 100%	79,1 80,1	4,1 4,6	9,5 8,7	7,3 7,7	
65a	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> NOS	431,5	432,3 MH <sup>+</sup> 25%	80,7 80,7	4,9 5,5	3,2 3,4	7,4 6,4	C=O (IR) 1644 cm <sup>-1</sup>
65b	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS	356,4	357,4 MH <sup>+</sup> 20% <sup>17</sup>	74,2 73,4	4,5 5,0	7,9 8,4	9,0 8,7	C=O (IR) 1631 cm <sup>-1</sup>
65c	C <sub>52</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	785,0	785,5 M <sup>+</sup> 100%	79,6 79,8	4,6 5,1	3,6 4,0	8,2 8,3	C=O (IR) 1653 cm <sup>-1</sup>
65d	C <sub>58</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	861,1	861,5 M <sup>+</sup> 100%	80,9 80,2	4,7 5,1	3,3 3,6	7,4 7,5	C=O (IR) 1654cm <sup>-1</sup>
66a	C <sub>45</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	709,9	710,3 MH <sup>+</sup> 100%	76,2 76,0	4,4 4,8	5,9 4,8	9,0 8,7	
66b	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	634,8	635,4 MH <sup>+</sup> 100%	71,9 70,7	4,1 4,7	8,8 7,2	10,1 9,5	
66c	C <sub>90</sub> H <sub>60</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	1417,7	1418,3 MH <sup>+</sup> 15%	76,1 75,5	4,2 4,5	5,9 5,6	9,0 8,7	
67a	C <sub>52</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	781,0	781,4 M <sup>+</sup> 100%	80,0 79,8	4,6 5,1	7,2 6,7	8,2 7,6	
67b	C <sub>60</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	881,1	881,3 M <sup>+</sup> 100%	81,8 80,8	4,5 4,0	6,4 6,3	7,3 7,0	
67c	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	630,8	631,5 MH <sup>+</sup> 100%	72,4 72,4	4,1 4,3	13,3 12,9	10,2 10,3	
67d	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	616,8	617,3 MH <sup>+</sup> 100%	70,1 69,7	5,2 5,7	9,1 8,1	10,4 10,7	
68a	C <sub>68</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	981,2	981,5 M <sup>+</sup> 100%	83,3 83,0	4,5 4,7	5,7 6,2	6,5 5,4	
73a	C <sub>58</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	831,1	830,4 M <sup>+</sup> 100%	83,8 83,6	5,1 5,2	3,4 3,3	7,7 7,5	
79a	C <sub>66</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	933,2	933,4 M <sup>+</sup> 80% <sup>#</sup>	85,0 84,8	5,2 5,5	3,0 2,4	6,9 7,0	<sup>#</sup> 932,6 M-H <sup>+</sup> 100%

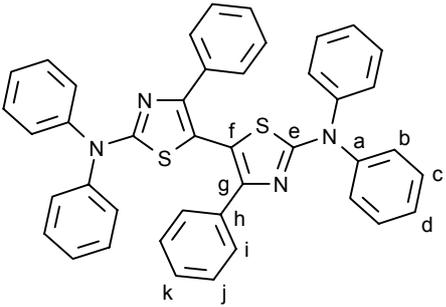
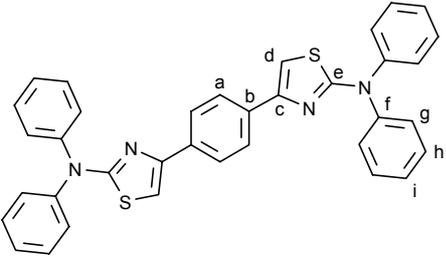
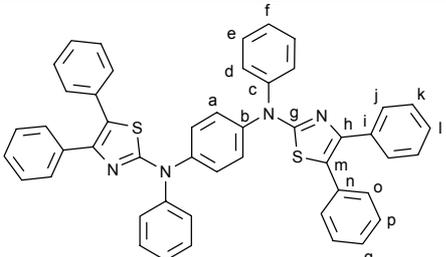
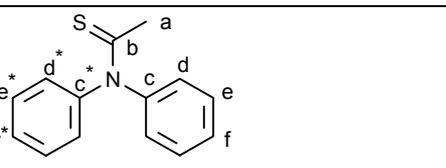
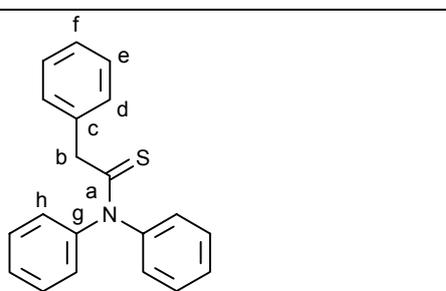
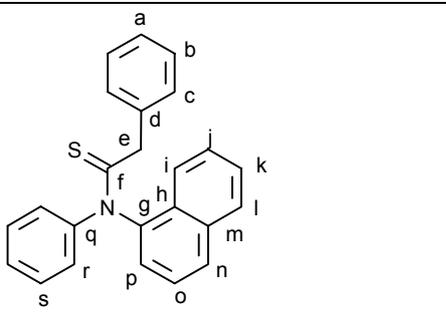
<sup>17</sup> Daneben als Dimethylacetal (MeOH aus Lsgsm. der ESI-MS) 403,3 **65b** + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O AcetalH<sup>+</sup>

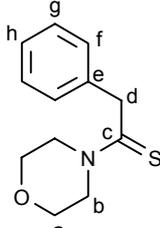
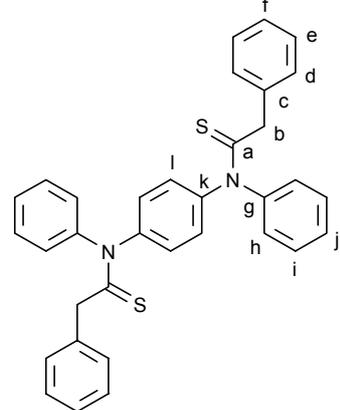
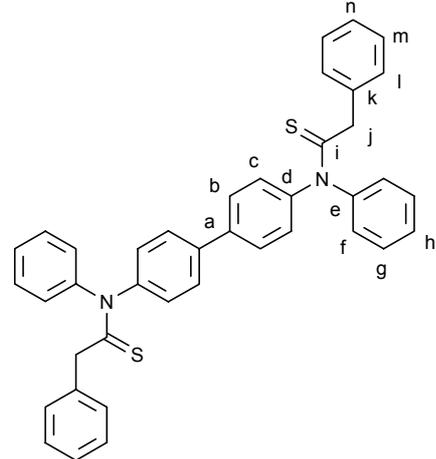
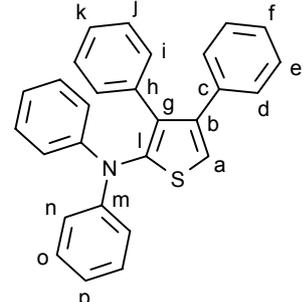
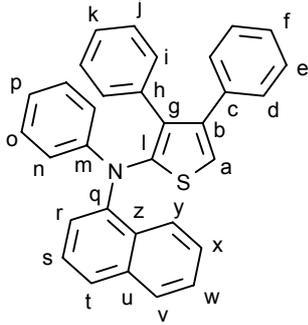
79b	C <sub>120</sub> H <sub>82</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	1708,2	1707,3 M <sup>+</sup> 70% <sup>#</sup>	84,4 79,0	4,8 4,9	3,3 3,1	7,5 7,6	# 845,5 (M/2)H <sup>+</sup> 15%
79c	C <sub>60</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	857,1	856,5 M <sup>+</sup> 100%	84,1 83,8	5,1 5,3	3,3 3,1	7,5 7,6	
79d	C <sub>80</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	1203,6	1203,3 M <sup>+</sup> 100% <sup>#</sup>	79,9 79,7	4,8 5,1	4,7 4,9	10,6 9,5	# 602,6 MH <sup>+</sup> H <sup>+</sup> 55%
80a	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> S	407,3	407,1 M <sup>+</sup> 95% ( <sup>79</sup> Br) <sup>18</sup>	61,9 59,7	3,7 4,0	6,9 6,7	7,9 8,1	Br: ber: 19,6 gef: 18,7 %

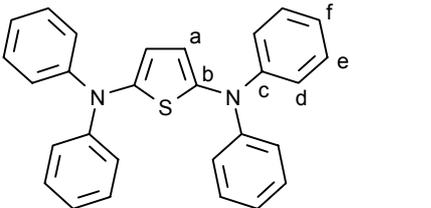
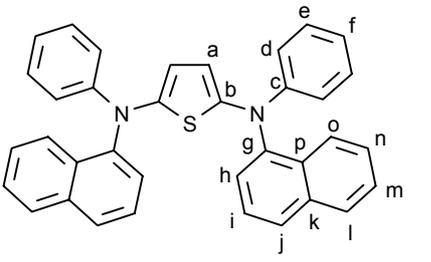
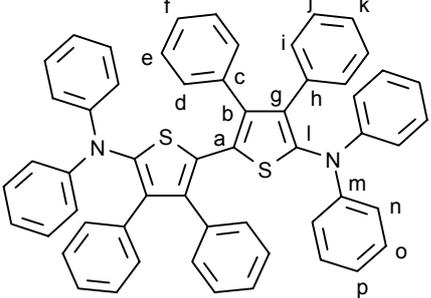
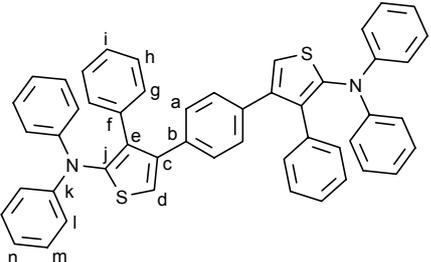
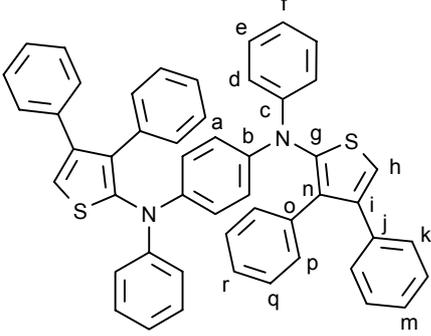
5.3 Daten der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C- NMR-Spektroskopie

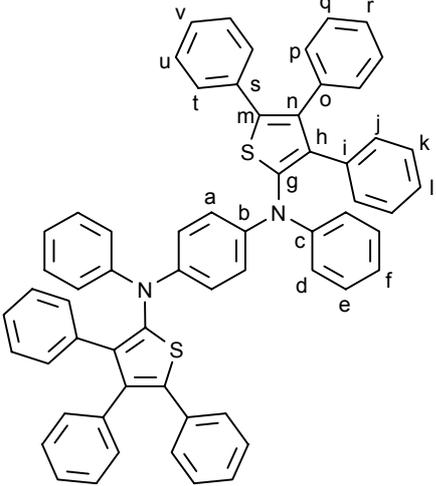
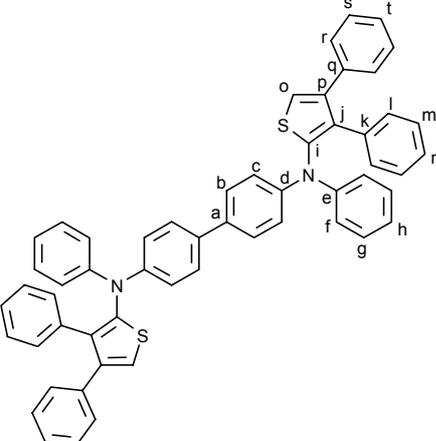
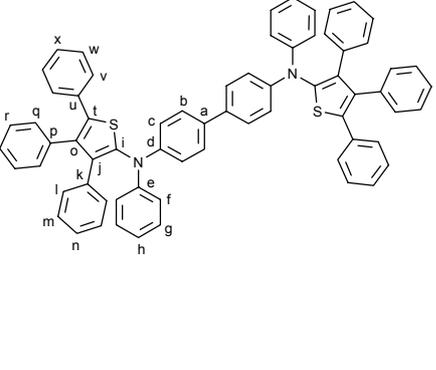
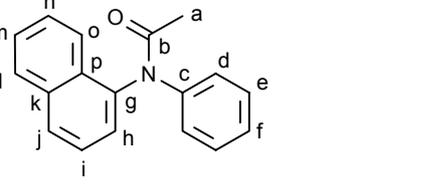
Verbindung (Lösungs- mittel)	Struktur	<sup>1</sup> H-NMR δ in ppm	<sup>13</sup> C-NMR δ in ppm
40c (2)	 <p>enthält nichtstöchiometr. Pivaloylreste</p>	a' (s) 1,1 d', d' (breit) 10,2 g', i' 6H (m) 7,22-7,30 h' 4H (m) 7,30-7,40 k' 4H (s!) 7,15	a 27,0 b 39,0 c 175,0 e, e' 184,5 / 185,8 f 147,0 g 129,0 h 131,0 i 130,0 j 144,0 k 128,5
42a (1)		a' 1H (s) 6,86 d' 2H (d) 7,81 e', f', j', k' 9H (m) 7,33-7,45 i' 4H (m) 7,20-7,28	a 126,7    j 130,6 b 152,8    k 127,2 c 135,9 d 129,6 e 134,5 f 128,8 g 169,7 h 146,3 i 126,8
42b (1)		a', c', h', n' 10H (m) 7,19-7,28 b' 4H (t) 7,37 i', o' 4H (m) 7,43-7,47 m' 2H (dd) 7,50	a 125,7    k 124,2 b 129,5    l 132,5 c 125,6    m 128,5 d 145,0    n 128,9 e 166,1    o 127,4 f 145,9 g 135,2 h 129,4 i 128,0 j 127,3

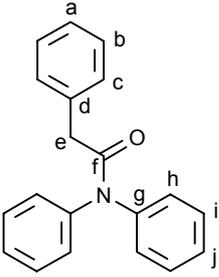
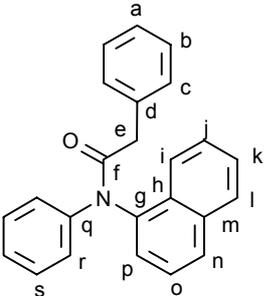
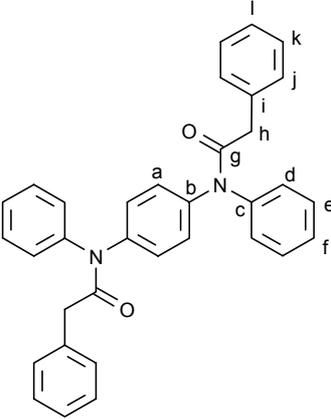
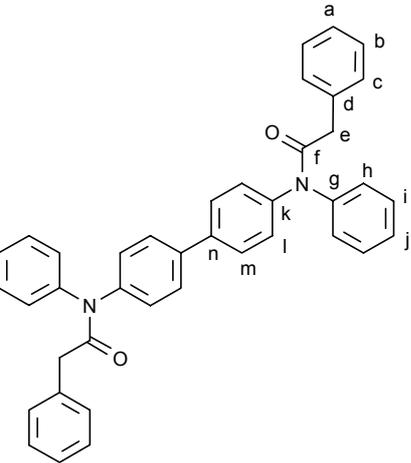
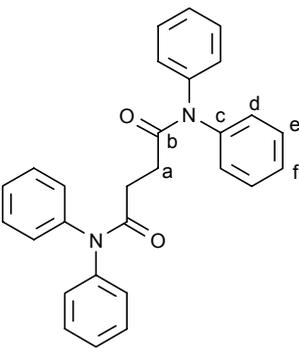
<sup>18</sup> daneben: 409,0 M<sup>+</sup> 100% (<sup>81</sup>Br)

42c (1)		b' 8H (d) 7,21 c', d', i', k' 18H (m) 7,32-7,42 j' 4H (m) 7,68	a 145,8 k 129,2 b 126,9 c 129,3 d 128,8 e 150,8 f 113,8 g 141,7 h 135,6 i 130,6 j 129,2
42d (1)		a' 4H (s!) 7,82 d' 2H (s) 6,86 g', h' 16H (m) 7,36-7,45 i' 4H (t) 7,22	a 127,3 b 135,2 c 152,6 d 105,4 e 169,7 f 146,3 g 126,8 h 130,6 i 126,9
42e (4)		a' 4H (s!) 7,60 d' 4H (d) 7,23 e', p' 8H (m) 7,32-7,42 f', j' 6H (m) 7,27-7,31 k' 4H (t) 7,61 l', q' 4H (m) 7,45-7,48 o' 4H (d) 7,55	a 125,6 j 130,6 b 144,6 k 128,4 c 145,9 l 128,0 d 126,8 m 124,0 e 129,4 n 135,3 f 127,3 o 128,8 g 165,7 p 129,5 h 162,3 q 132,3 i 141,7
43a (1)		a' 3H (s) 2,60 c', d', e' 10H (m) 7,21-7,43	a 34,7 b 204,2 c / c* 146,5 / 145,0 d / d* 126,7 / 127,2 e / e* 129,5 / 129,9 f / f* 127,7 / 128,3
43c (1)		b' 2H (s) 4,30 d', f' 3H (m) 7,17-7,21 e' 2H (t) 7,37 h' 4H (m) 7,05-7,10 i', j' 6H (m) 7,23-7,32	a 206,0 j 127,0 b 52,0 c 136,8 d 128,4 e 128,8 f 127,8 g 147,0 h 127,4 i 129,7
43d (1)		a', r', t' 4H (m) 7,08-7,17 b' 2H (t) 6,93 c' 2H (dd) 7,58 e', e'' 1H 3,87 / 1H 4,18 i' 1H (d) 7,91 j', k', n' 3H (m) 7,76-7,84 l' 1H (d) 8,1 o', s' 3H (m) 7,30-7,38 p' 1H (t) 7,42	b 128,8 c 128,2 d 136,8 e 52,0 f 208,0 q 147,0 r 126,8 s 129,4

43e (2)		<p>a' 2H (t) 4,23 äq?  a' 2H (t) 3,40 ax?  b' 4H (dt) 3,65  d' 2H (s) 4,30  f',h' 4H (m) 7,28-7,36  h' 1H (t) 7,24</p>	<p>a 66,3  b 51,0  c 199,4  d 49,8  e 136,9  f 128,5  g 129,2  h 127,2</p>
43f (1)		<p>b' 4H (s) 4,25  d',i' 8H (m) 7,25-7,35  e',f',j' 8H (m) 6,97-7,10  h' 4H (m) 7,14-7,20  l' 4H (s!) 7,22</p>	<p>a 208,0  b 53,0  c 137,5  e,i 130,0  f 128,5  g 147,5  h 131,0  j 128,0  k 145,5  l 129,5</p>
43g HNMR (2) CNMR (1)		<p>b' 4H (d) 7,41  c' 4H (d) 7,08  f',h',l',m',n' 16H (m) 7,16-7,50  g' 4H (t) 7,66  j' 4H (s) 4,12</p>	<p>a 137,7  b,l 129,4  c 128,0  d 148,0  e 147,3  f 128,5  g 130,8  h 128,7  i 207,5  j 53,0  m 129,7  n 128,9</p>
44a (1)		<p>a' 1H (s) 6,92  d',j',p' 6H (m) 6,98-7,08  e',f',i',k',o' 10H (m) 7,15-7,21  n' 4H (m) 6,90-6,94</p>	<p>a 120,8 k 127,8  b 147,3 l 138,4  c 142,6 m 148,6  d 128,9 n 122,7  e 130,9 o 130,0  f 127,9 p 123,3  g 136,0  h 138,0  i 129,8  j 129,1</p>
44b (1)		<p>a',d',j' 5H (m) 6,87-6,99  e',f',i',k',o',r',s' 10H (m) 7,06-7,16  n' 2H (d) 6,77  p' 1H (t) 6,83  t' 1H (d) 7,54  v' 1H (d) 7,73  w',x' 2H (m) 7,28-7,35  y' 1H (d) 7,62</p>	<p>a 125,7 n 129,0  b 143,8 o 129,9  c 142,6 p 126,6  d 127,8 q 148,4  e 131,1 r 118,9  f 127,6 s 127,5  g 135,9 t 120,1  h 137,8 u 131,1  i 129,8 v 129,1  j 128,9 w 121,3  k 127,0 x 126,7  l 138,0 y 126,8  m 151,3 z 136,3</p>

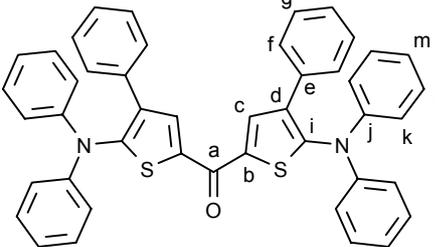
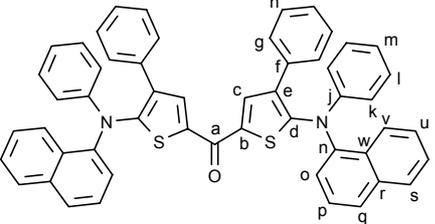
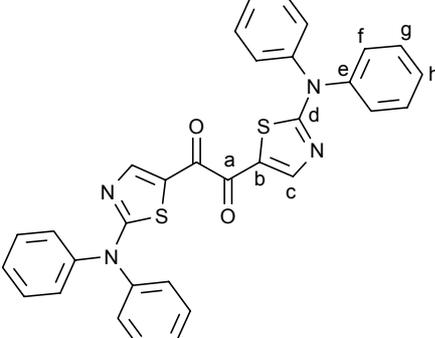
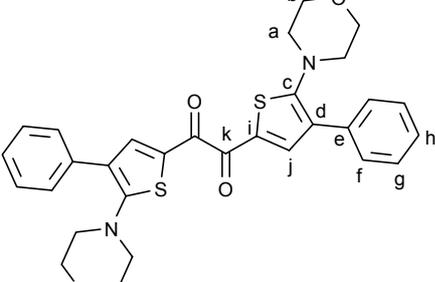
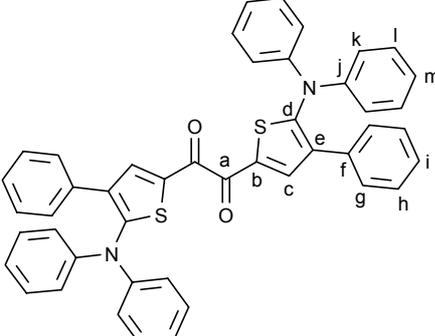
44c (2)		a' 2H (s!) 6,45 d' 8H (d) 7,13 e' 8H (t) 7,24	a 120,0 b 145,7 c 148,0 d 122,5 e 129,2 f 122,9
44d (5)		a' 2H (s) 6,67 d',h' 6H (m) 6,82-6,90 e' 4H (t) 7,21 f',i',j',m' 8H (m) 7,47-7,63 l',n',o' 6H (m) 7,94-8,05	a 118,0 i 129,3 b 149,9 j 124,0 c 145,9 k 131,2 d 120,2 l 128,1 e 129,7 m 127,0 f 127,1 n 127,2 g 143,3 o 127,4 h 121,2 p 135,9
44e (1)		d' 4H (d) 6,78 e',i',o' 16H (m) 7,02-7,15 f' 2H (t) 7,24 j',k',n',p' 18H (m) 6,84-6,96	a 134,7 k 126,5 b 145,7 l 137,9 c 140,9 m 147,0 d 122,1 n 127,4 e 130,6 o 128,7 f 126,6 p 121,5 g 135,4 h 127,8 i 129,7 j 128,8
44f (1)		a',h',m' 16H (m) 6,91-7,04 d' 2H (s) 6,92 g',i',n' 10H (m) 7,08-7,13 l' 8H (m) 6,83-6,90	a 128,3 j 141,0 b 137,1 k 147,3 c 146,0 l 121,5 d 119,4 m 128,7 e 134,7 n 122,1 f 135,1 g 129,7 h 127,7 i 126,7
44g (1)		a' 4H (s!) 6,66 d',h',k' 10H (m) 6,83-6,90 e',l',m',p',r' 16H (m) 7,09-7,19 f',q' 6H (m) 6,98-7,06	a 120,0 l 130,0 b 146,4 m 126,9 c 148,2 n 135,1 d,q 128,8 o 136,9 e 127,9 p 128,1 f 121,3 r 126,8 g 136,9 h 119,3 i 142,1 j 141,6 k 123,8

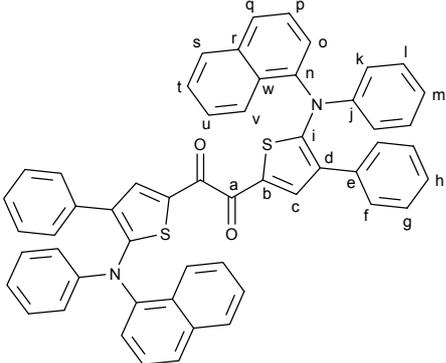
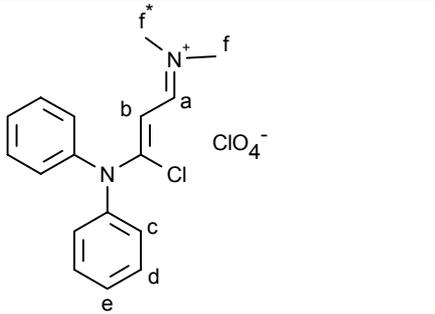
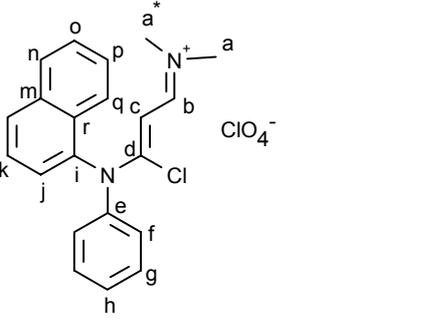
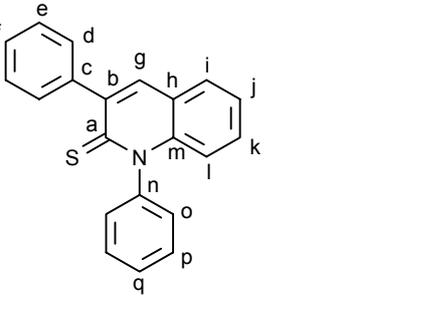
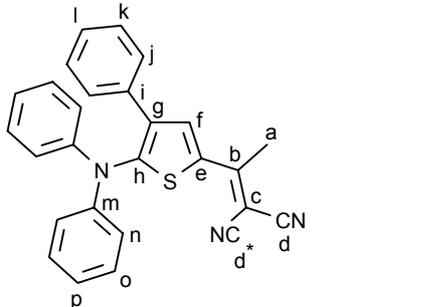
44h (1)		<p>a' 4H (s!) 6,73  d' 4H (d) 6,81  e', j', l', q', r', t', v' 22H (m) 7,04-7,19  f' 2H (t) 6,86  k', p', u' 12H (m) 6,93-7,00</p>	<p>a 120,1 r 126,69  b 144,5 s 135,3  c 148,0 t 127,5  d 123,8 u 128,8  e 127,7 v 127,2  f 121,3  g 137,1  h 134,5  i 136,1  j 129,8  k 128,2  l 126,5  n 138,8  o 142,0  p 129,4  q 130,9</p>
44i (1)		<p>b', l', n', s' 14H (m) 7,14-7,26  c', f', o', r' 14H (m) 6,85-6,98  g', h', m' 10H (m) 7,02-7,12  t' 2H (t) 7,19</p>	<p>a 136,0  b 124,6  d 151,3  e 146,1  f 128,3  g 129,4  i 138,9  o 120,4</p>
44j (1)		<p>b', l', n', r' 14H (m) 7,12-7,21  c', f' 8H (m) 6,94-6,98  g', m', s', x' 12H (m) 7,03-7,10  h' 2H (t) 7,01  q' 4H (d) 6,83  v' 4H (d) 7,32  w' 4H (t) 6,90</p>	<p>a 135,8 m 127,0  b 122,0 n 126,6  c 121,8 o 139,6  d 147,3 p 144,3  e 146,5 q 129,4  f 127,6 r 131,0  g 128,3 s 126,7  h 122,5 t 135,2  i 137,3 u 134,6  j 134,5 v 127,9  k 136,3 w 128,9  l 129,9 x 127,2</p>
49b (1)		<p>a' 3H (s) 1,55  d' 2H (d) 7,37  e' 2H (t) 7,27  f', j', m', n' 4H (m) 7,47-7,58  h', l' 2H (m) 7,85-7,92  i' 1H (t) 7,13  o' 1H (d) 8,02</p>	<p>a 24,0  b 171,0  c / g 135,0  d 126,0  e 128,5  h 123,0</p>

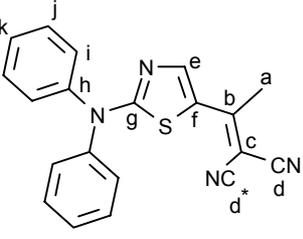
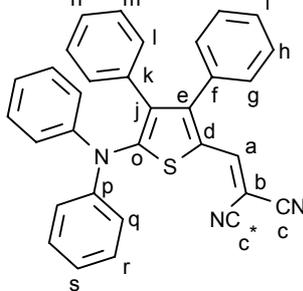
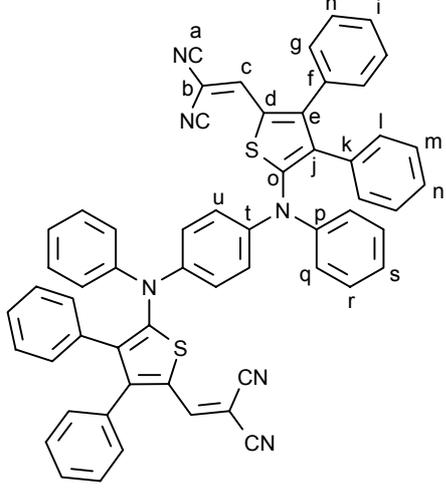
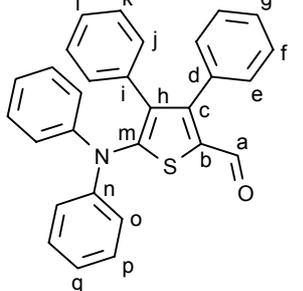
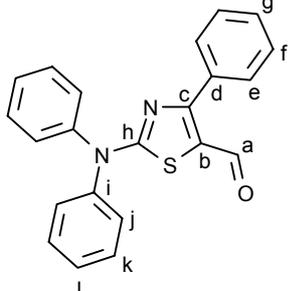
49c (2)		$a', b', h', i', j'$ 13H (m) 7,17-7,42 $c'$ 2H (d) 7,09 $e'$ 2H (s) 3,55	$b$ 126,2 $e$ 41,0 $f$ 169,7 $h$ 127,9 $i$ 128,9
49d (1)		$a', c', o', r', s', t'$ 9H (m) 7,11-7,35 $b'$ 2H (m) 6,96 $e'$ 2H (s) 3,50 $i', j', l'$ 3H (m) 7,85 $k', n', p'$ 3H (m) 7,43-7,53	$b$ 128,4 $c$ 128,2 $d$ 138,5 $e$ 43,0 $f$ 172,0 $m$ 131,1 $p$ 122,8 $q$ 142,6 $r$ 125,6 $s$ 129,0
49f (2)		$a', e', f', j', k', l'$ 20H (m) 7,15-7,45 $d'$ 4H (d) 7,05 $h'$ 4H (s) 3,75	$a$ 127,5 $d$ 129,1 $e$ 130,0 $g$ 171,3 $h$ 52,0
49g (2)		$a', h', j', m'$ 12H (m) 7,30-7,44 $b'$ 4H (t) 7,19 $c'$ 4H (d) 7,11 $e'$ 4H (s) 3,60 $i'$ 4H (t) 7,26 $l'$ 4H (m) 7,62-7,69	-
49h (2)		$a'$ 4H (st) 2,41 $d', e', f'$ 20H (m) 7,20-7,50	$a$ 30,1 $b$ 171,4 $c$ 143,1 $d / f$ 127,0 $e$ 129,6

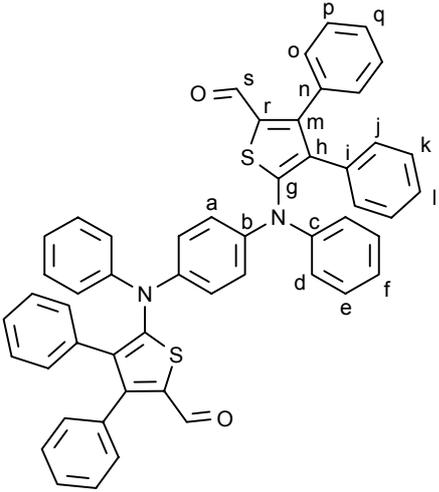
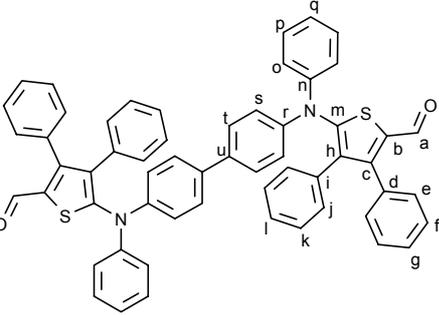
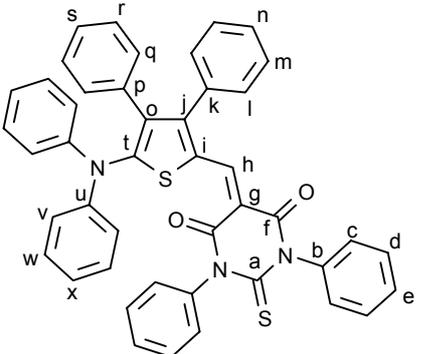
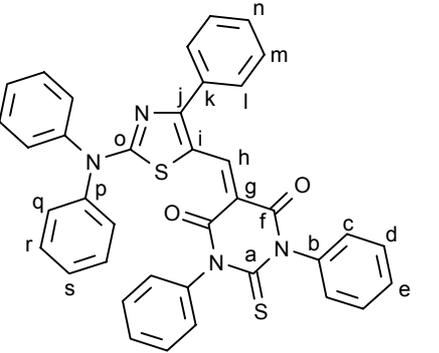
49i (2)		a' 4H (m) 2,13-2,70 d', h' 6H (m) 7,05-7,30 e' 4H (m) 7,75-7,90 f', i', j', l', m', n' 12H (m) 7,30-7,60 o' 2H (d) 8,07	a 30,4 b 172,4 c 138,5 d 125,6 e 128,3 g 142,7 h 123,1
52a (1)		a' 4H (m) 3,48 b' 3H (m) 2,98 b* 1H (m) 4,51 ! c' 1H (s) 6,63 g', l', m' 8H (m) 7,25-7,36 h', k' 6H (m) 7,04-7,10 i' 1H (t) 7,21	a 66,0    l 129,2 b, b* 51,5    m 124,3 c 145,5 d 123,4 e 196,0 f 131,9 g 128,9 h 125,6 i 127,1 j 138,6 k 123,7
52b (1)		a' 4H (t) 2,90 b' 4H (t) 3,45 c' 1H (s) 7,15 g', h', i', k', l', m', o', p', q', t', u' 15H (m) 6,60-7,80 s', v' 2H (m) 7,90	a 66,5 b 51,0 c 152,2 d 118,5 e 207,0 j 144,5 r 134,3 w 138,0
52c (1)		a', b', b*, g' 10H (m) 6,56-3,80 g' 2H (m) 3,11 c' 1H (s) 6,12 f' 4H (m) 3,24-3,54 i', j', k' 5H (m) 7,08-7,33	a 66,0 b / b* 48,6 / 51,6 c 137,7 d 113,1 e 199,4 f 50,5 g 66,5 h 130,2 i 128,7 j 125,1 k 125,6
52d (2)		a' 2H (t) 3,26 a* 2H (t) 3,45 b' 2H (t) 3,57 b* 2H (t) 3,62 c' 1H (s) 8,69 f' 4H (d) 7,27 g' 4H (t) 7,33 h' 2H (t) 7,19	a / a* 44,1 / 49,7 b / b* 65,3 / 66,5 c 160,5 d 193,7 e 146,1 f 126,4 g 128,7 h 128,3

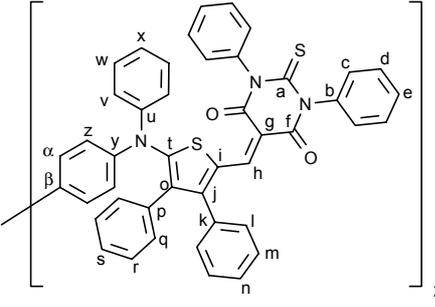
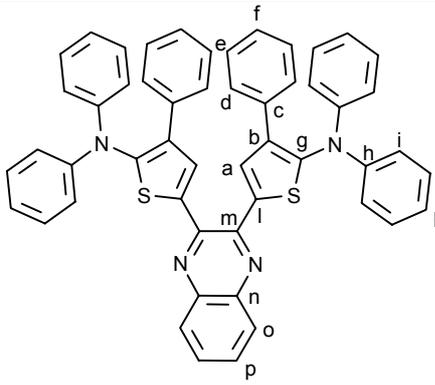
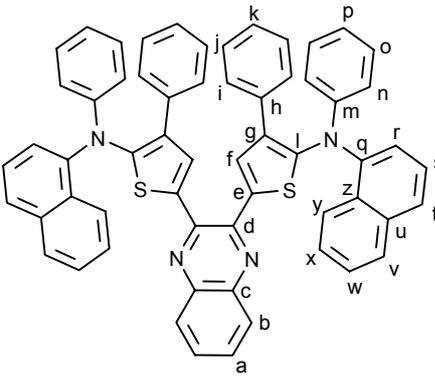
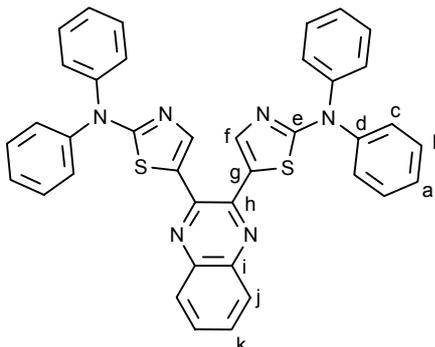
53a (1)		a' 2H (t) 7,18 b',g' 5H (m) 7,32-7,37 c' 4H (d) 7,28 f' 1H (d) 6,36 k' 2H (d) 7,76 l' 2H (t) 7,43 m' 1H (t) 7,50	a 125,7 h 138,7 b 129,7 i 187,1 c 125,3 j 130,9 d 143,3 k 128,7 e 163,2 l 128,2 f 113,1 m 131,3 g 136,6
53b (1)		a',b',c',h',i',j' 15H (m) 7,22-7,60 k' 1H (s) 7,55 o',p',q' 5H (m) 7,75-7,85	a 129,0 d 152,0 e 140,0 k 141,0 l 138,0 m 165,0 b,c,f,g,h,i,j,n,o,p,q,r (m) 128-134
53c (1)		a' 3H (t) 2,46 d' 1H (s) 7,63 g',v' 3H (m) 7,23-7,29 h',n',q',u' 5H (m) 6,96-7,08 i' 1H (t) 7,41 l',p' 3H (m) 6,84-6,90 m' 2H (t) 7,33 r' 1H (d) 7,66 t' 1H (d) 7,87 w' 1H (d) 7,79	a 25,9 m 128,8 b 189,6 n 125,7 c 142,8 o 147,3 d 134,8 p 122,8 e 131,4 q 128,3 f 134,9 r 123,5 g 127,8 s 129,7 h 121,2 t 127,1 i 126,7 u 125,4 j 134,7 v 126,0 k 155,8 w 126,4 l 127,7 x 134,3
54a (1)		c' 2H (d) 7,55 d' 2H (d) 6,40 g',i' 12H (m) 7,22-7,34 h' 8H (t) 7,14	a 176,7 b 131,3 c 132,8 d 114,3 e 160,7 f 146,6 g 124,8 h 129,5 i 125,1
54b (1)		c' 2H (d) 7,26 d' 2H (d) 6,27 g',k' 6H (m) 7,20-7,24 h',p',q' 8H (m) 7,45-7,51 i' 2H (t) 7,05 l' 2H (t) 7,42 m' 2H (d) 7,84 o',r' 4H (m) 7,88-7,95	a 177,0 k 123,5 b 142,5 l 129,0 c 133,0 m 124,3 d 112,8 n 130,8 e 161,5 o 128,5 f 147,0 p 126,5 g 122,0 q 127,0 h 129,5 r 127,5 i 126,8 s 131,0 j 135,5
54c (1)		a' 8H (t) 3,05 b' 8H (t) 3,75 e' 2H (s) 7,79 i' 4H (d) 7,61 j' 4H (t) 7,39 k' 2H (t) 7,28	a 52,0 i 128,8 b 66,3 j 127,9 c 177,0 k 127,3 d 161,0 e 135,5 f 130,6 g 126,6 h 135,9

54d HNMR (3) CNMR (2)		c' 2H (s) 8,04 f' 4H (d) 7,43 g',l' 12H (m) 7,10-7,20 h',k' 10H (m) 7,04-7,09 m' 4H (t) 6,94	a 176,4 b 152,3 c 134,7 d 133,4 e 135,2 i 135,0 j 146,0 k 122,3 l 129,2
54e (1)		c' 2H (s) 7,83 g' 4H (m) 7,79-7,89 h' 4H (m) 7,00-7,05 i' 2H (t) 8,03 k' 4H (m) 6,87-6,93 l',o',p',q',t',u' 14H (m) 7,26-7,55 m' 2H (t) 7,09 s',v' 4H (m) 7,63-7,73	a 178,0 b 148,8 c 136,2 d 135,8 f 144,0 h 128,9 i 128,0 l 129,1 m 130,0 n 127,0 p 123,8 q 129,4 r 124,8 t 128,3 u 126,8 v 127,3 w 127,5
55a (3)		c' 2H (s) 8,26 f',g' 16H (m) 7,41-7,48 h' 4H (t) 7,31	a 181,0 c 153,5 e 145,4 f 127,6 g 130,7 h 125,0
55b (1)		a' 8H (t) 3,10 b' 8H (t) 3,72 f' 4H (d) 7,52 g' 4H (t) 7,36 h' 2H (t) 7,27 j' 2H (s) 7,95	a 51,6 b 66,0 c 125,4 d 126,6 e 135,6 f 128,8 g 127,9 h 127,5 i 125,4 j 141,3 k 181,5
55c (2)		c' 2H (s) 8,02 g',h',i',k',l',m' 30H (m) 7,00-7,41	a 181,0 b 157,6 c 145,8 d 133,1 e 132,8 g 128,0 h 127,3 i 128,9 j 139,9 k 123,3 l 129,9 m 124,7

55d (1)		<p>c' 2H (s) 7,93  f', u' 6H (m) 7,30-7,44  g', k', m', p' 12H (m) 6,86-6,95  h', o', t' 6H (m) 7,16-7,20  l' 4H (t) 7,03  q' 2H (d) 7,67  s' 2H (d) 7,89  v' 2H (d) 7,78</p>	<p>a 183,0 o 123,5  b 143,9 p 129,6  c 141,7 q 124,5  d 130,9 u 127,0  e 136,2 v 127,3  f 128,9 w 131,8  g 127,9  i 135,5  j 161,6  k 128,8  l 130,1  m 126,9</p>
57a		<p>a' 1H (d) 8,45  b' 1H (d) 5,38  c', d', e' 10H (m) 7,40-7,60  f' / f*' 3H (s) 2,95 / 3 H (s) 3,45</p>	-
57b		<p>a' / a* 3H (s) 2,91 / 3H (s) 3,40  b', f' 3H (m) 8,02-8,09  c' 1H (d) 5,45  g' 2H (t) 7,48  h', j', l', o' 4H (m) 7,59-7,66  k' 1H (t) 7,40  n' 1H (d) 8,41  p' 1H (t) 7,69  q' 1H (d) 7,80</p>	<p>a / a* 35,4 / 48,2  b 160,1  c 94,1  d 163,7  f 127,2  g 131,1  j 122,7</p>
58 (1)		<p>d', f' 3H (m) 7,52-7,57  e', i', o' 5H (m) 7,33-7,43  g' 1H (s) 7,72  j', q' 2H (m) 7,25-7,29  k', p' 3H (m) 7,61-7,67  l' 1H (d) 6,62</p>	<p>a 185,4 k 132,4  b 142,0 l 117,3  c 140,3 m 142,8  d 130,4 n 142,3  e 129,5 o 127,7  f 130,2 p 128,3  g 128,7 q 127,7  h 128,9  i 128,1  j 123,9</p>
64a (3)		<p>a' 3H (s) 2,50  f' 1H (s) 8,15  j', l' 3H (m) 7,33-7,37  k', n', o', p' 12H (m) 6,95-7,20</p>	<p>a 22,4  b 162,4  d / d* 114,9 / 115,5  e 155,8  f 137,8  m 147,5  n 124,3  o 130,2  p 124,1</p>

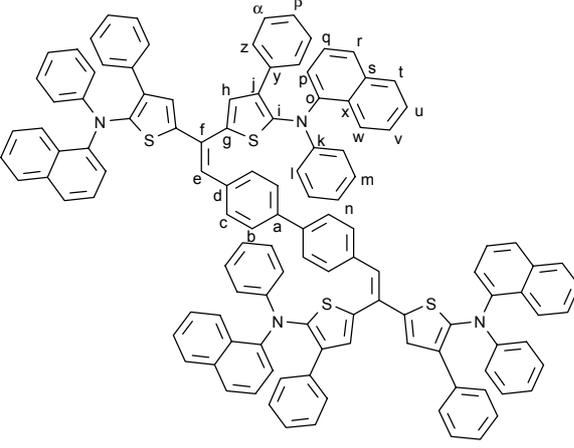
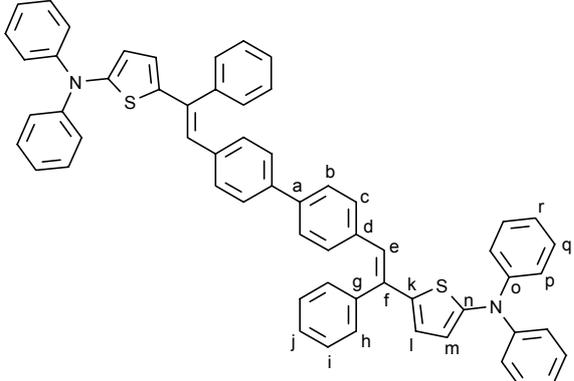
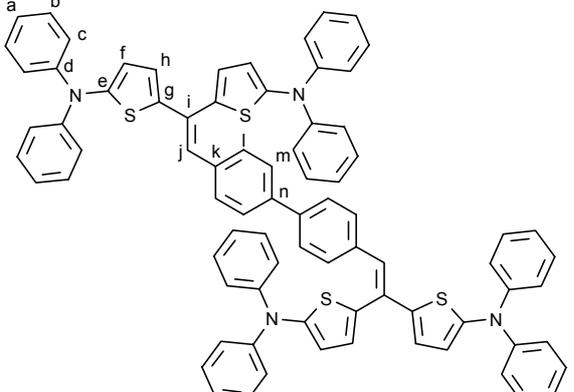
64b (1)		a' 3H (s) 2,50 e' 1H (s) 8,08 i' 4H (d) 7,38 j' 4H (t) 7,44 k' 2H (t) 7,33	a 21,7 j 130,1 b 175,2 k 128,0 c 74,4 d / d' 114,2 / 114,5 e 143,6 f 124,1 g 160,0 h 150,8 i 126,3
64c (1)		a' 1H (s) 7,55 g' 2H (d) 6,73 h', i', l', m', n', q', r', s' 18H (m) 6,35-6,90	a 150,5 b 72,0 c / c' 114,5 / 115,5 e 146,5 p 146,0 q 124,3 r 129,5
64d (2)		c' 2H (s) 7,44 g', h', i', l', m', n', q', r', s', u' 34H (m) 6,40-7,40	a 112,4 b 90,0 c 166,1 e 146,9 g 133,6 k 145,5 m 128,1 q 129,0 r 127,4 s 122,7 t 141,6 u 119,3
65a (1)		a' 1H (s) 9,65 e' 2H (d) 6,94 f', j', l' 5H (m) 7,12- 7,19 g' 1H (t) 7,06 k', p', q' 8H (m) 6,97- 7,02 o' 4H (d) 6,82	a 185,0 n 147,5 c 148,5 o 124,5 d 134,5 p 130,2 e 128,7 q 122,7 f 131,7 g 125,5 j 129,2 k 125,0 l 120,7 m 144,0
65b (2)		a' 1H (s) 9,68 e' 2H (d) 7,71 f', g', j', k' 11H (m) 7,47-7,56 l' 2H (t) 7,38	a 182,5 l 128,0 b 162,2 c 125,2 d 133,0 e 129,8 f 129,0 h 172,5 i 143,8 j 126,8 k 130,2

<p>65c (2)</p>		<p>a' 4H (s!) 6,65 d' 4H (d) 6,81 e', j', l', p' 14H (m) 7,15-7,30 f', k', q' 8H (m) 6,98- 7,04 o' 4H (d) 6,93 s' 2H (s) 9,44</p>	<p>a 122,7 b 144,5 c 146,2 d 124,5 j 127,5 o 127,9 p 130,2 s 181,0</p>
<p>65d (2)</p>		<p>a' 2H (s) 9,61 e', g', k', o', q', s' 20H (m) 6,88-7,02 p' 4H (m) 7,13-7,18 f', j', l' 10H (m) 7,21- 7,29 t' 4H (d) 7,11</p>	<p>a 183,9 l 126,9 b 133,4 m 145,6 c 146,2 n 151,9 d 135,8 o 123,4 e 129,0 p 127,9 f 130,5 q 124,0 g 128,2 r 156,0 h 132,7 s 123,6 i 135,6 t 127,3 j 129,9 u 133,3 k 127,7</p>
<p>66a (3)</p>		<p>c', d', e', m', n', q', r', s', v' , w', x' 28H (m) 6,80- 7,50 h' 1H (s) 8,60 l' 2H (d) 6,68</p>	<p>a 181,0 c 124,8 f 162,5 g 107,0 h 146,5 v 129,5 x 125,5</p>
<p>66b (1)</p>		<p>c', d', l', m', n', r' 17H (m) 7,36-7,45 e' 2H (m) 7,55-7,59 h' 1H (s) 8,67 q' 4H (m) 7,18-7,26 s' 2H (t) 7,30</p>	<p>a 182,0 f 168,5 h 146,5</p>

66c (1)		<p>c', e', m', n', q', r', w', z' 34H (m) 6,96-7,21 d', α' 12H (m) 7,34-7,47 h' 2H (s) 8,60 l' 4H (d) 6,68 s' 2H (t) 7,27 v', x' 6H (m) 6,79-6,85</p>	<p>a 181,0 r 128,6 c 127,5 u 146,0 d 129,3 w 128,0 e 126,8 x 123,7 f 162,0 y 149,6 g 106,8 z 124,6 l 128,4 α 124,8 m 130,8 o 130,0 q 128,9</p>
67a (1)		<p>a' 2H (s) 7,44 d', f' 6H (m) 7,11-7,17 e' 4H (m) 7,32-7,35 i', j' 16H (m) 7,03-7,09 k' 4H (m) 6,87-6,91 o' 2H (dd) 8,02 p' 2H (dd) 7,69</p>	<p>a 130,8 m 148,3 b 128,9 n 146,5 c 136,3 o 134,5 d 128,3 p 130,3 e 127,7 f 127,3 g 140,8 h 146,9 i 122,2 j 129,1 k 122,9 l 136,2</p>
67b (1)		<p>a', y' 4H (m) 7,63-7,67 b', t', w', x' 8H (m) 7,25-7,33 f' 2H (s) 7,45 i' 4H (dd) 7,81 j', p' 6H (m) 7,07-7,10 k' 2H (t) 7,38 n', r' 6H (m) 6,81-6,85 o' 4H (t) 7,02 s' 2H (t) 7,20 v' 2H (dd) 7,96</p>	<p>a 129,5 o 129,2 b 131,0 p 127,3 c 147,5 q 144,0 d 149,8 r 123,6 e 135,2 s 129,8 f 132,2 t 125,3 g 136,2 u 136,0 h 135,8 v 128,1 i 130,0 w 126,3 j 129,0 x 127,8 k / y 127,1 z 130,8 l 141,5 m 151,0 n 120,6</p>
67c (3)		<p>a' 4H (t) 7,26 b' 8H (t) 7,49 c' 8H (t) 7,41 f' 2H (s) 7,95 j' 2H (m) 7,58 k' 2H (t) 7,81</p>	<p>a 126,9 b 130,2 c 127,0 d 145,8 e 171,6 ! f 142,3 g 129,1 h 145,4 i 140,9 j 130,1 k 129,0</p>

67d (3)		a' 8H (m) 3,70 b' 8H (m) 3,01 f',m' 6H (m) 7,55-7,62 g' 4H (t) 7,28 h' 2H (t) 7,20 i' 2H (s) 7,52 n' 2H (m) 7,90	a 68,0 m / n 129,3 b 54,0 c 141,3 d 127,7 e 137,2 f 130,1 g 128,5 h 127,4 i 132,3 j 131,8 k 158,0 l 147,0
68a (1)		b' 2H (d) 8,56 c' 2H (t) 7,33 d',n',s' 10H (m) 7,03-7,08 e' 2H (d) 9,08 j' 2H (s) 7,62 m',o',w',x' 10H (m) 7,25-7,38 r',v' 6H (m) 6,82-6,89 t' 2H (t) 7,18 z' 2H (d) 7,82 alpha',beta' 4H (m) 7,62-7,70 gamma' 2H (d) 7,78	a 135,5 q 148,9 b 128,3 r 128,0 c 127,6 s 128,9 d 126,9 t 124,3 e 129,8 u 142,9 f 134,8 v 119,4 g 144,2 w 126,6 h 149,5 x 121,3 i 131,5 y 125,7 j 130,5 z 126,0 k/l 135,0 alpha 122,7 m 129,3 beta 125,1 n 127,9 gamma 129,8 o 129,9 delta 129,4 p 138,2
73a (1)		c',m' 6H (m) 7,29-7,36 d',p' 12H (m) 7,03-7,11 e' 2H (t) 6,95 g' 2H (s) 6,40 k' 4H (d) 7,46 l',o',q' 16H (m) 6,83-6,90	a 135,6 m 122,3 b 134,7 n 145,1 c 131,3 o 128,0 d 128,3 p 128,9 e 126,9 q 121,5 f 147,0 g 130,3 h 141,7 i 133,8 j 141,7 k 127,9 l 127,6

Verbindung (Lösungs- mittel)	Struktur	<sup>1</sup> H-NMR δ in ppm	<sup>13</sup> C-NMR δ in ppm
79a (1)		a',m',o' 10H (m) 7,19-7,21 c',h' 6H (m) 6,76-6,82 d',n',t' 10H (m) 6,87-6,98 i',j',s' 14H (m) 7,06-7,15 r' 8H (d) 7,01	a 127,6 p 138,5 b 134,7 q 147,3 c 136,5 r 122,0 d 135,6 s 128,9 e 143,9 q 147,3 f 134,8 t 122,6 g 140,0 h 127,9 i 130,9 j 126,6 k 127,1 l 127,8 m 127,8 n 126,7 o 121,5

79b (1)		$b', n', p', q', \alpha'$ 24H (m) 7,05-7,14 $c'$ 4H (dd) 7,81 $e'$ 2H (s) 6,90 $h', l'$ 12H (m) 6,73-6,86 $m', r', u', v', z', \beta'$ 32H (m) 7,19-7,41 $t'$ 4H (dd) 7,68 $w'$ 4H (dd) 7,57	$a$ 140,7 $p$ 118,0 $b$ 124,4 $q$ 126,6 $c$ 128,8 $r$ 118,8 $d$ 139,1 $s$ 127,4 $e$ 134,9 $t$ 126,5 $f$ 129,2 $u$ 121,0 $g$ 143,0 $v$ 124,3 $h$ 129,9 $w$ 125,1 $i$ 135,1 $x$ 134,2 $j$ 127,8 $y$ 135,5 $k$ 149,1 $z$ 128,2 $l$ 125,9 $\alpha$ 126,9 $m$ 128,0 $\beta$ 126,3 $n$ 124,7 $o$ 146,9
79c (1)		$b'$ 4H (d) 6,85 $c'$ 4H (d) 7,46 $e'$ 2H (s) 6,80 $h', i', j', q', r'$ 22H (m) 7,12-7,40 $l'$ 2H (d) 6,37 $m'$ 2H (d) 6,45 $p'$ 8H (m) 6,91-7,06	$a$ 143,0 $n$ 150,9 $b$ 123,3 $o$ 147,6 $c$ 129,9 $p$ 123,0 $d$ 135,7 $q$ 129,2 $e$ 124,4 $r$ 122,6 $f$ 138,8 $g$ 136,6 $h$ 129,6 $i$ 126,1 $j$ 128,2 $k$ 143,0 $l$ 128,9 $m$ 120,2
79d (1)		$a'$ 8H (dt) 7,20 $b', c', h'$ 36H (m) 7,14-7,30 $f'$ 4H (dd) 6,58 $j'$ 2H (s) 6,85 $l'$ 4H (d) 7,43 $m'$ 4H (d) 6,82	$a$ 122,6 $m$ 125,4 $b$ 129,1 $n$ 140,0 $c$ 123,0 $d$ 151,3 $e$ 152,4 $f$ 123,4 $g$ 147,6 $h$ 126,2 $i$ 133,4 $j$ 129,8 $k$ 138,9 $l$ 129,2

## 5.4 Daten der DSC / TGA

Glasübergangstemperaturen ausgewählter Verbindungen:

Verbindung	T <sub>G</sub> [°C]
42c	132
42e	145
44h	170
44j	165
6 (1-Naphdata, zum Vergl.)	136
5 (α-NPD, zum Vergl.)	96

Zersetzungstemperaturen ausgewählter Verbindungen:  
(3% Gewichtsverlust, an Luft, 5°C/min Heizrate)

Verbindung	T <sub>Zers.</sub> [°C]
42c	289
42e	418
44e	387
44h	410
44j	431
66a	308
66b	370
66c	297

## 6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und Eigenschaftsuntersuchung von arylierten Heterarenen zur Anwendung als Ladungstransport- und Emittermaterialien in organischen Elektrolumineszenzdiolen OLED. Dabei standen die Stoffgruppen der Triarylamine zur Verwendung als Lochtransportmaterialien und die Klasse der elektronendonator-/elektronenakzeptorsubstituierten Aromaten zur Anwendung als Emittermaterialien im Vordergrund. Ausgehend von den bekannten carbocyclischen aromatischen Systemen konnten deren heteroaromatische Analoga in Form der 1,3-Thiazole und Thiophene dargestellt werden. Während bisher hauptsächlich benzidinartige Strukturen und "Starburst"-Strukturen, beispielsweise die Verbindungen **5** und **6** durch metallkatalysierte Synthesen der C-C- und C-N-Bindungsknüpfung dargestellt wurden, konnten die arylierten Heterensysteme, beispielsweise **44e**, **42c**, oder **44j** ohne metallkatalysierte Synthesen dargestellt werden.

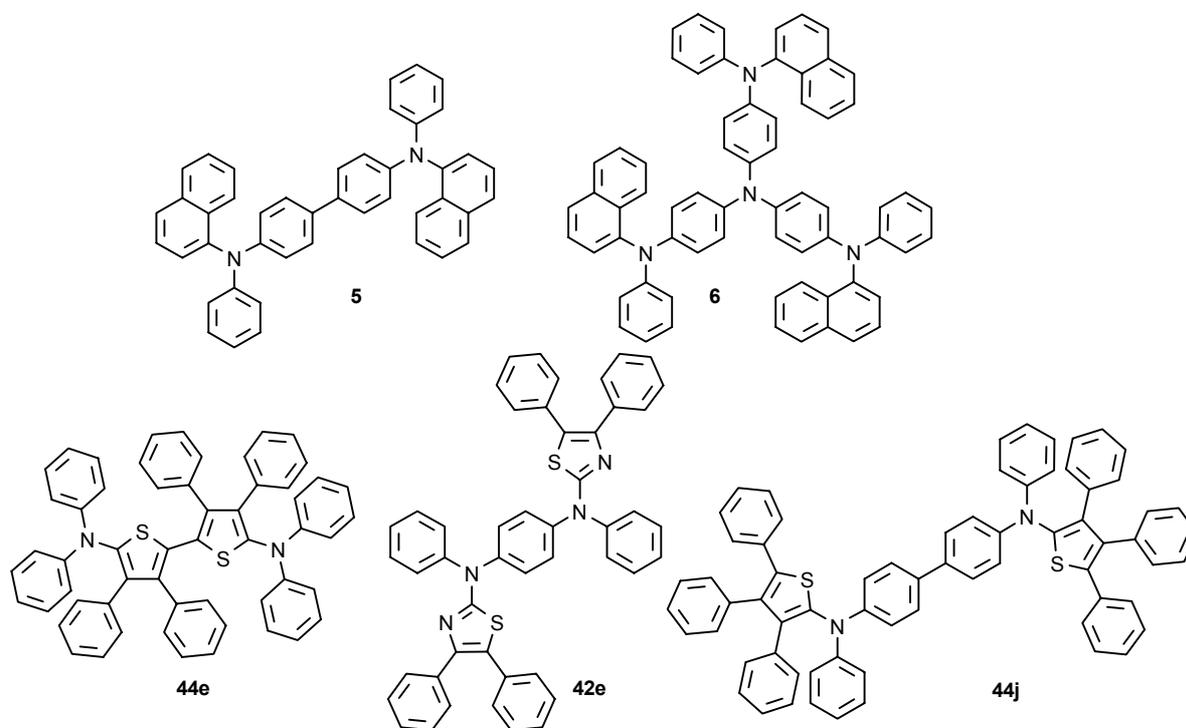


Abb. 90

Dies war ein wichtiges Ziel der Arbeit, können doch Spuren von Schwermetallen als Fluoreszenzlöscher in den OLEDs wirken und damit die Effizienz der Energiewandlung elektrisch  $\rightarrow$  photonisch beeinträchtigen. Die Synthese der dargestellten Verbindungen beruhte vorrangig auf der Kondensation von Thioharnstoffen **40** beziehungsweise Thiocarbonylverbindungen **43** mit  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen nach HANTZSCH (Abb. 91). Durch die Darstellung geeigneter mehrfachfunktioneller Edukte konnten so in einer einfachen Kondensationsreaktion neuartige arylierte Heterensysteme mit Verknüpfung über die 4- oder 5-Stellung, beziehungsweise über die 2-Aminogruppe dargestellt werden.

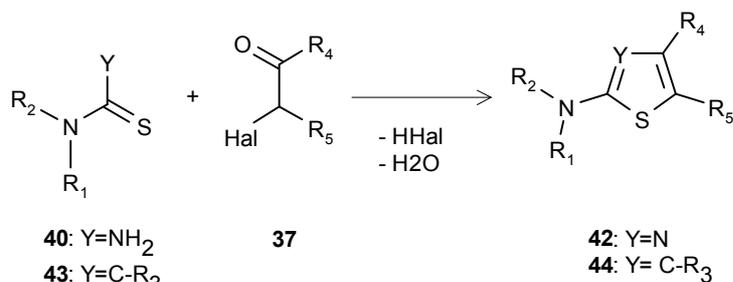


Abb. 91

Eine weitere wichtige Reaktion war die Kondensation von (2-Aza-) 3-Aminothioacrylsäureamiden **52** mit  $\alpha$ -Halogen-carbonyl- und  $\alpha$ -Halogenheterocarbonylverbindungen **37** und **59**, die zu 5-carbonylsubstituierten (Weg a, Abb. 92) beziehungsweise zu 5-heterocarbonylsubstituierten (Weg c) Hetarenen führt.

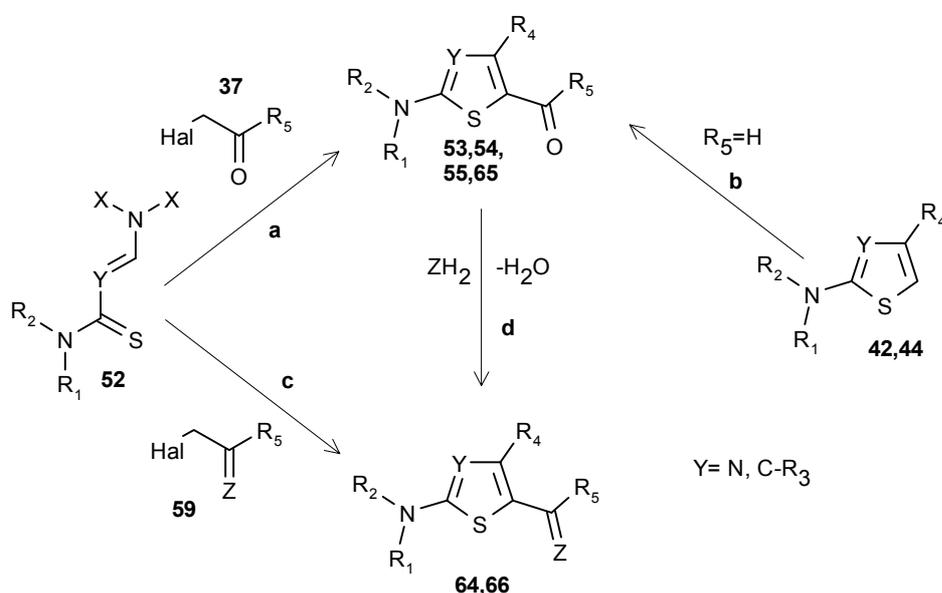


Abb. 92

Auf dem Weg dieser, besonders auf Arbeiten von LIEBSCHER beruhenden, Reaktionen konnten durch die Verwendung geeigneter, auch bifunktionaler Edukte neuartige arylierte Hetarylketone **53**, Bishetarylketone **54** und 1,2-Dihetarylethandione **55** zugänglich gemacht werden (Abb. 93). Wie in der Arbeit gezeigt werden konnte, steht damit eine leistungsfähige Synthese für heteroaromatische Benzophenonderivate **53**, **54** beziehungsweise heteroaromatische Benzilderivate zur Verfügung.

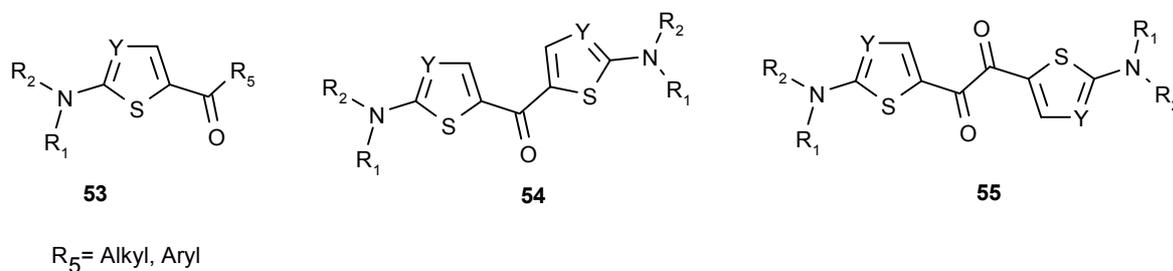


Abb. 93

Daneben wurden arylierte mono- und bifunktionelle Thiazole und Thiophene **42** und **44** in ihre Aldehyde **65** überführt (Weg b, Abb. 92). Die so dargestellten 5-carbonylfunktionalisierten Hetarene konnten, wie festgestellt wurde, nur im Falle der Aldehy-

de **65** mit CH-aciden Verbindungen zu 5-akzeptorsubstituierten Hetarenen umgesetzt werden (Weg **d**, Abb. 92).

Eine alternative Zugangsmöglichkeit zu 5-akzeptorsubstituierten Hetarenen bot die Umsetzung der (2-Aza-) 3-Aminothioacrylsäureamide mit geeigneten  $\alpha$ -Halogenmethylheterocarbonyl-Verbindungen (Weg **c**). Damit sind als Fluorophore in OLEDs verwendbare elektronendonator- / elektronenakzeptorsubstituierte Hetaryle zugänglich, beispielsweise **64b** und das Thiobarbitursäurederivat **66c**, analog zu den bisher verwendeten Materialien, wie zum Beispiel der Verbindung **DCM**.

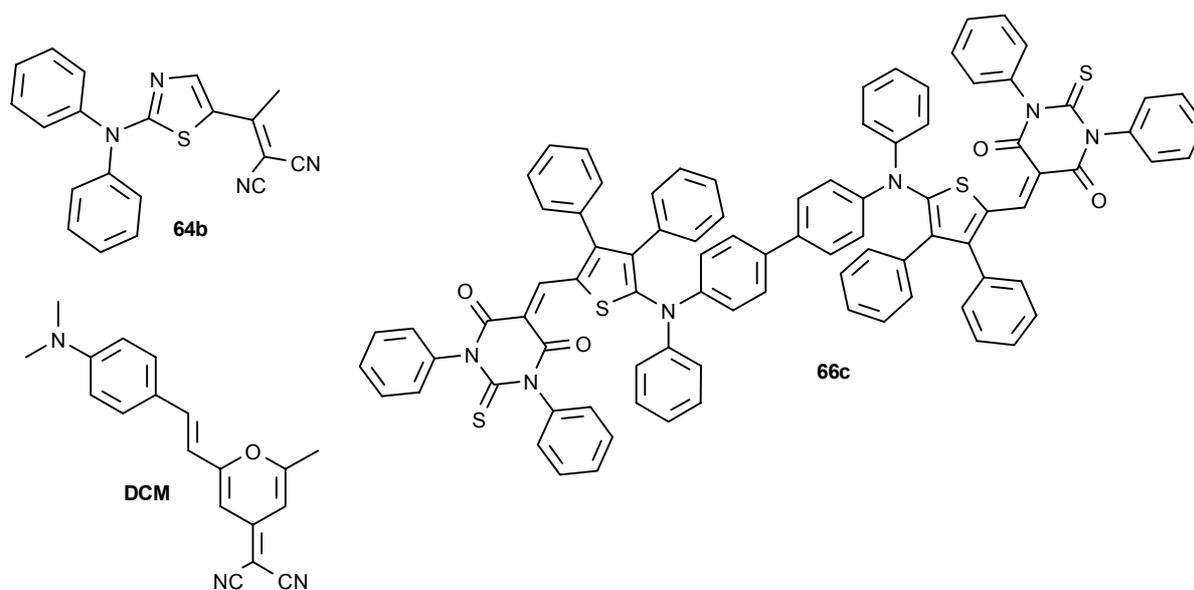


Abb. 94

Die dargestellten Substanzen zeigen Absorption und Fluoreszenz im orangenen und roten Spektralbereich. Weiterhin konnten die dargestellten 5-carbonylsubstituierten Hetarene mit anderen Nucleophilen umgesetzt werden, beziehungsweise durch Verfahren der Carbonylolefinierung in arylsubstituierte Polyene überführt werden.

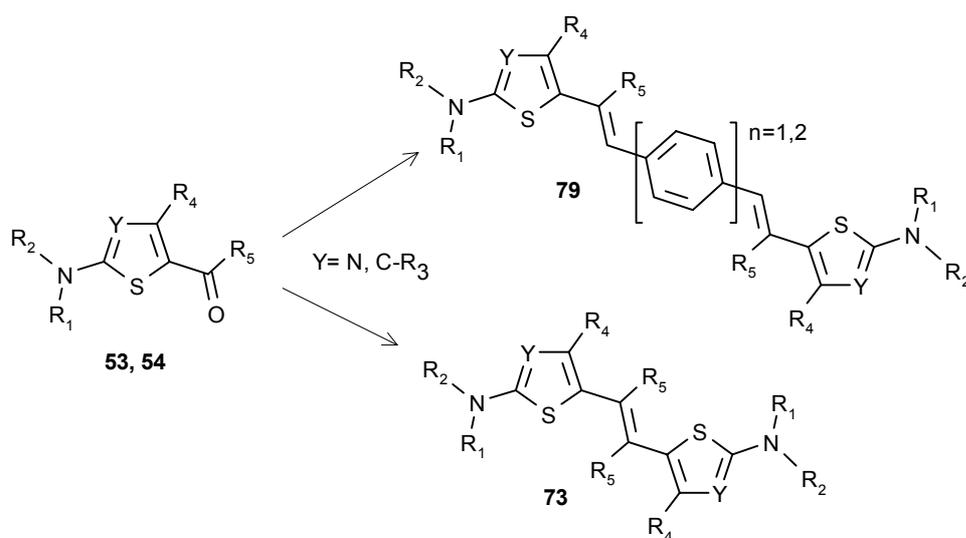


Abb. 95

Eine Auswahl der dargestellten Lochtransport- und Emittermaterialien wurde in OLED-Bauelementen unter realen Betriebsbedingungen getestet. Dabei konnten den bisher verwendeten Materialien ebenbürtige, zum Teil auch bessere Ergebnisse

bezüglich höherer Leuchtdichte und Effizienz erreicht werden. Die dargestellten Fluorophore **64** erreichten dabei einen neuen Maximalwert an Verschiebung der Emission in den roten Spektralbereich, daneben konnten Verbindungen dieser Art erstmalig als einzelne Fluorophorschicht eingesetzt werden.

Die dargestellten Hetarensysteme zeichnen sich insgesamt durch gute Zugänglichkeit sowie chemische und thermische Stabilität aus, was für die Anwendung in OLEDs erforderlich ist. Durch die Wahl des Hetarens (1,3-Thiazol oder Thiophen) und ein geeignetes Substitutions- und Verknüpfungsmuster sind die Oxydationspotentiale beziehungsweise die Wellenlängen der Absorption und Fluoreszenz variierbar.

Die arylierten 2-Aminothiazole und -thiophene stabilisieren aufgrund ihrer Eigenschaften als elektronenreiche  $\pi$ -Elektronensysteme Kationenradikale und zeigen aufgrund ihres symmetrievermindernden Effektes (gegenüber dem Phenylring) gute Glasbildungstendenz.

**7. Literaturverzeichnis**

- /1/ A.Bernanose, M.Comte, P.Vouaux, J.Chim.Phys.Phys.Chim.Biol. **50** (1953), 64-78
- /2/ J.Dresner, RCA Rev. **30** (1969), 322-334
- /3/ W.Helfrich, W.G.Schneider, Phys.Rev.Lett. **14** (1965), 229-231
- /4/ C.W.Tang, S.A.Van Slyke, Appl.Phys.Lett. **51** (1987), 913-915
- /5/ J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.MacKay, R.H.Friend, P.L.Burn, A.B.Holmes, Nature **347** (1990), 539-541
- /6/ M.Gross, D.C.Müller, H.G.Nothofer, U.Scherf, D.Neher, C.Bräuchle, K.Meerholz, Nature **405** (2000), 661-665
- /7/ H.S.Nalwa (Editor), D.C.Trivedi, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, (1997), Vol. 2, 505-572
- /8/ K.Müllen, G.Wegener (Editors), Electronic Materials: The Oligomer Approach, Wiley-VCH, Chichester, New York, Weinheim, (1998), 105-189
- /9/ A.Kraft, C.Grimdale, A.B.Holmes, Angew.Chem. **110** (1998), 417-443
- /10/ J.Salbeck, N.Yu, J.Bauer, F.Weissörtel, H.Bestgen, Synthetic Metals **91** (1997), 209-215
- /11/ M.Pope, C.E.Swenberg, Electronic Processes in Organic Crystals, Claredon, Oxford, (1982)
- /12/ M.Klessinger, J.Michl, Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, VCH Publishers Inc., New York, Weinheim, (1995), 14
- /13/ M.Deußen, H.Bässler, ChiuZ. **2** (1997), 76-86
- /14/ C.Gerthsen, H.Vogel, Physik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 19. Auflage (1997), 565-568 und 577-578
- /15/ H.Kuchling, Physik, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 19. Auflage (1989), 339-346
- /16/ F.Regler, Licht und Farbe, Verlag Karl Thiemig, München, (1974), 22
- /17/ a) F.Steuber, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1999), 47  
nach I.Tannas, E.Lawrence, Farbmeterik, Van Nostrand Reinhold, New York (1984), 65-69  
b) ebenda, 66
- /18/ T.Noda, H.Ogawa, N.Noma, Y.Shirota, Adv.Mater. **9** (1997), 720-722

- /19/ H.Lettau, Chemie der Heterocyclen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig, 1.Auflage (1980), 43
- /20/ J.Fabian, H.Hartmann, Light Absorption of Organic Colorants, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1980), 24-41
- /21/ V.Meyer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **16** (1882), 1465
- /22/ A.Hantzsch, J.H.Weber, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **20** (1887), 3118
- /23/ O.Stadler, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **18** (1885), 1491-1492
- /24/ A.Hantzsch, Liebigs Ann.Chem. **249** (1888), 1-53
- /25/ W.D.Rudorf, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Verlag Georg Thieme, Stuttgart, New York, (1994), Vol. E6a, 186-555
- /26/ a) J.Liebscher, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Verlag Georg Thieme, Stuttgart, New York, (1994), Vol. E8b, 1-398  
b) ebenda, 23
- /27/ C.Paal, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **18** (1885), 367-371
- /28/ D.R.Shridhar, M.Jogibhukta, P.Shanthan Rao, V.K.Handa, Synthesis (1982), 1061-1062
- /29/ M.Bachstetz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **47** (1914), 3163-3169
- /30/ S.Gabriel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **43** (1910), 134-138 und 1283-1287
- /31/ E.C.Kornfeld, R.G.Jones, J.Org.Chem. **19** (1954), 1671-1680
- /32/ a) O.Hinsberg, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **43** (1910), 901-906  
b) O.Hinsberg, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **45** (1912), 2413-2418
- /33/ E.W.Fager, J.Am.Chem.Soc. **67** (1945), 2217-2218
- /34/ a) K.Gewald, E.Schinke, H.Böttcher, Chem.Ber. **99** (1966), 94-100  
b) K.Gewald, Z.Chem. **2** (1962), 305-306
- /35/ a) K.Gewald, Angew.Chem. **73** (1961), 114  
b) K.Gewald, Chem.Ber. **98** (1965), 3571-3577
- /36/ F.Asinger, M.Thiel, Angew.Chem. **70** (1958), 667-683
- /37/ T.Bacchetti, A.Alemagna, B.Danielli, Tetrahedron Lett. (1965), 2001-2007
- /38/ A.H.Cook, J.Downer, I.Heilbron, J.Chem.Soc. (1948), 1262-1267
- /39/ S.Hauptmann, E.M.Werner, J.Prakt.Chem. **314** (1972), 499-506

- /40/ J.Liebscher, H.Hartmann, *Synthesis* (1976), 403-404
- /41/ J.Liebscher, *J.Prakt.Chem.* **325** (1983), 168-172
- /42/ a) J.-C.Meslin, H.Quiniou, *Synthesis* (1974), 298-300  
b) J.-C.Meslin, H.Quiniou, *Tetrahedron* **31** (1975), 3055-3058
- /43/ J.Liebscher, H.Hartmann, *Z.Chem.* **14** (1974), 470-471
- /44/ S.Rajappa, M.D.Nair, B.G.Advani, R.Sreenivasan, J.A.Desai, *J.Chem.Soc. Perkin Trans.1* (1979), 1762-1764
- /45/ K.Eckert, A.Schröder, H.Hartmann, *Eur.J.Org.Chem* (2000), 1327-1334
- /46/ J.Ippen, E.Perzhorn, W.Puls, K.Schaller, F.Seuter, BAYER AG, DE.P. 3220118 (1982) ; C.A. **100** (1984), 103330
- /47/ a) H.Hartmann, R.Mayer, *Z.Chem.* **6** (1966), 28  
b) H.Hartmann, R.Mayer, *J.Prakt.Chem.* **309** (1967), 50  
c) H.Hartmann, R.Mayer, *J.Prakt.Chem.* **311** (1969), 827
- /48/ A.Corsaro, G.Perrini, M.G.Testa, U.Chiacchio, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **71** (1992), 197-206
- /49/ M.Roth, P.Dubs, E.Götschi, A.Eschenmoser, *Helv.Chim.Acta* **54** (1971) 710-734
- /50/ H.Hartmann, Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Verlag Georg Thieme, Stuttgart, New York, (1993), Vol. E8a, 10-44
- /51/ A.Bonzom, J.Metzger, *Bull.Soc.Chim.Fr.* (1963), 2582-2588
- /52/ J.F.Hartwig, *Angew.Chem.* **110** (1998), 2154-2177
- /53/ J.E.Mulvaney, C.S.Marvel, *J.Org.Chem* **26** (1961), 95-97
- /54/ P.Karrer, P.Leiser, W.Graf, *Helv.Chim.Acta* **27** (1944), 624-625
- /55/ H.Erlenmeyer, W.Büchler, H.Lehner, *Helv.Chim.Acta* **27** (1944), 969-970
- /56/ M.Bögermann, S.Petersen, O.-E.Schulz, H.Soll, Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Verlag Georg Thieme, Stuttgart (1955), Bd. 9, 884-897
- /57/ H.Hartmann, I.Reuther, *J.Prakt.Chem.* **315** (1973), 144-148
- /58/ O.Billeter, A.Steiner, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **20** (1887), 228-232
- /59/ R.G.Neville, J.J.McGee, *Can.J.Chem.* **41** (1963), 2123-2129

- /60/ a) Autorenkollektiv, Organikum, Johann Ambrosius Barth Verlag Hüthig GmbH, Heidelberg, Leipzig, 20.Auflage (1996), 568  
b) ebenda, 481-482  
c) ebenda, 451  
d) ebenda, 503
- /61/ H.Limpricht, H.Schwanert, Justus Liebigs Ann.Chem. **155** (1870), 59-77
- /62/ T.Kleiner, F.Bongardt, F.Vögtle, M.W.Läubli, O.Dinten, W.Simon, Chem.Ber. **118** (1985), 1071-1077
- /63/ C.Paal, H.Schulze, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **35** (1902), 168-178
- /64/ P.Ruggli, E.Gassenmeier, Helv.Chim.Acta **22** (1939), 496-511
- /65/ R.Fittig, C.Daimler, H.Keller, Liebigs Ann.Chem. **249** (1888), 182-214
- /66/ A.Schöberl, A.Wagner, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Verlag Georg Thieme, Stuttgart (1955), Bd. 9, 762-769
- /67/ J.Streiff, Liebigs Ann.Chem. **209** (1881), 151-160
- /68/ G.Hausknecht, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **22** (1889), 324-330
- /69/ A.H.Schlesinger, E.J.Prill, J.Am.Chem.Soc. **78** (1956), 6123-6127
- /70/ K.Auwers, Liebigs Ann.Chem. **292** (1896), 132-243
- /71/ A.Bernthsen, Liebigs Ann.Chem. **192** (1878), 1-60
- /72/ E.Schwenk, E.Bloch, J.Am.Chem.Soc. **64** (1942), 3051-3052
- /73/ D.Keil, H.Hartmann, FILMFABRIK WOLFEN GmbH, DE.P. 4122563 (1993)
- /74/ H.Beyer, C.F.Kröger, G.Berg, C.Bischoff, M.Zander, Chem.Ber. **89** (1956), 2230-2239
- /75/ J.Speziale, J.Org.Chem. **23** (1958), 1231-1232
- /76/ U.G.Ibatulin, T.F.Petruschina, L.J.Leitis, I.S.Minibaew, B.O.Logwin, Khim.Geterotsikl.Soedin. (1993), 715-718
- /77/ R.Flaig, H.Hartmann, Heterocycles **45** (1997), 875-888
- /78/ M.D.Frishberg, EASTMAN-KODAK Co., US.P. 4225719 (1978); C.A. **94** (1981), 84110
- /79/ C.A.Lipinski, T.E.Blizniak, J.org.Chem. **49** (1984), 566-570
- /80/ A.Rolfs, J.Liebscher, J.Chem.Soc.,Chem.Commun. (1994), 1437-1438

- /81/ A.Knoll, J.Liebscher, *Synthesis* (1984), 51-53
- /82/ J.Liebscher, H.Hartmann, *Z.Chem.* **15** (1975), 438-440
- /83/ O.Meth-Cohn, S.Rhouati, B.Tarnowski, A.Robinson, *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 1* (1981), 1537-1543
- /84/ Y.L.Chen, R.S.Mansbach, S.M.Winter, E.Brooks, J.Collins, M.L.Corman, A.R. Dunauskis, W.S.Faraci, R.J.Galaschun, A.Schmidt, D.W.Schulz, *J.Med.Chem.* **40** (1997), 1749-1754
- /85/ M.S.J.Briggs, I.Bruce, J.N.Miller, C.J.Moody, A.C.Simmonds, E.Swan, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.1* (1997), 1051-1058
- /86/ I.Nitravati, D.Dass, S.Dutt, *Proc.Indian Acad.Sci.Sect.A* **8** (1938), 145-159
- /87/ A. Kanitz, private Mitteilung; Synthese Trimethylsilylpolyphosphat nach: M.Yokoyama, S.Yoshida, T.Imamoto, *Synthesis* (1982), 591-592
- /88/ a) S.Kabuß, *Prax.Naturwiss.-Chem.* **38** (1989), 2-6  
b) S.Kabuß, B.Gehrken-Geitner, K.Schmidt, M.Weisser, *Prax.Naturwiss.-Chem.* **38** (1989), 6-17
- /89/ S.Hauptmann, *Organische Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig, 2. Auflage (1985), 540-541
- /90/ J.E.McMurry, T.Lecta, J.G.Rico, *J.Org.Chem.* **54** (1989), 3748-3749
- /91/ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 3. Edition (1985), 848
- /92/ M.Nilsson, C.Ullenius, *Acta Chem.Scand.* **24** (1970), 2379-2388
- /93/ A.Kanitz, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Witteberg (1994), 30-32
- /94/ V.Merz, W.Weith, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.* **6** (1873), 1511-1520
- /95/ C.Hosokawa, H.Higashi, H.Nakamura, T.Kusumoto, *Appl.Phys.Lett.* **67** (1995), 3853-3855
- /96/ K.Tamao, S.Kodama, I.Nakajima, M.Kumada, A.Minato, K.Suzuki, *Tetrahedron* **38** (1982), 3347-3354

Die vorliegende Arbeit wurde vom 01. Februar 1998 bis zum 30. April 2001 in den Forschungslaboratorien der Fa. Siemens AG, Abteilung CT MM 1, in Erlangen angefertigt.

Mein Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, Fachhochschule Merseburg, der diese Arbeit betreute und mich jederzeit gern und geduldig unterstützte.

Besonders Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Andreas Kanitz, Siemens AG, Erlangen, in dessen Labor ich diese Arbeit ausführen durfte und der mir stets und unermüdlich mit seinem großen Erfahrungsschatz hilfsbereit zur Seite stand.

Für die experimentelle Unterstützung bedanke ich mich bei Frl. Ilona Held, Frl. Ursula Knorr und Herrn Daniel Stark, Siemens AG, Erlangen.

Den Herren Dipl.-Phys. Arvid Hunze, Marcus Scheffel und Herrn Dipl.-Chem. Sambatra Rajoelson danke ich für die Präparation und Untersuchung der Testleuchtdioden.

Meinen Kollegen im OLED-Team der Abteilung CT MM 1, unter der Leitung von Herrn Dr. Wolfgang Rogler, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die mir jederzeit freundlich gewährte Unterstützung.

Der Firma Siemens AG danke ich für die materielle und technische Unterstützung, durch die mir diese Arbeit möglich geworden ist.

