

Design und Synthese von dichroitischen Nah-Infrarot-Farbstoffen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von Theresa Gudrun Lorenz

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: PD Dr. Stefan Immel

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung:

11. Juli 2019

Tag der mündlichen Prüfung:

21. Oktober 2019

Lorenz, Theresa: Design und Synthese von dichroitischen Nah-Infrarot-Farbstoffen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-88115

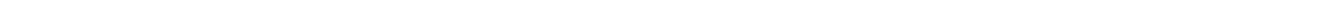
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

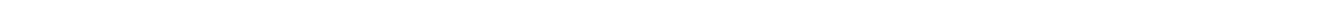
<https://creativecommons.org/licenses/>



Für meine Familie



Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Display Chemie Forschung der Firma Merck KGaA unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn (TU Darmstadt) und Herrn Prof. Dr. Peer Kirsch (Merck KGaA) in der Zeit von April 2015 bis April 2018 durchgeführt.



Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$)
AcOH	Essigsäure
ACN	Acetonitril
Äq	Äquivalente
BBBA	4-Butoxybenzyliden-4'-butylanilin
BBT	Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol
Bpy	2,2'-Bipyridin
BTD	2,1,3-Benzothiadiazol
c	Stoffmengenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{m}^3$
c_0	Lichtgeschwindigkeit ($c_0 = 299.792.458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
Campherchinon	1,7,7-Trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2,3-dion
CMO	Kanonische Molekülorbitale (eng. <i>canonical molecular orbitals</i>)
CMOS	komplementäre Metalloxid-Halbleiter (eng. <i>complementary metal-oxide-semiconductor</i>)
cod	1,5-Cyclooctadien
CRT	Kathodenstrahlröhren (engl. <i>Cathode Ray Tube</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
δ	Chemische Verschiebung in ppm
D	Donor
d	Tage
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktional-Theorie (engl.: <i>density functional theory</i>)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <i>differential scanning calorimetry</i>)
DSM	Dynamischer Streuungs-Modus (eng. <i>dynamic scattering mode</i>)
DSSC	Farbstoff-sensibilisierte Solarzelle (engl.: <i>dye-sensitized solar cell</i>)
ε	Extinktionskoeffizient
EA	Elektronenaffinität (engl.: <i>electron affinity</i>)
EBBA	4-Ethoxybenzyliden-4'-butylanilin
E_g oder ΔE	Energielücke (engl.: <i>energy gap</i>)

EH-TT	2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen
E _{max}	Energie am Maximum der energieärmsten Absorption
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
EWG	Elektronenziehender Substituent (engl. <i>electron withdrawing group</i>)
FFS	Fringe Field Switching
FMO	Grenzorbital (engl.: <i>frontier molecular orbital</i>)
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid (engl. <i>Fluorine-doped tin oxide</i>)
GC	Gaschromatographie
GH	Gast-Wirt (engl. <i>Guest-Host</i>)
Glyme	1,2-Dimethoxyethan
h	Stunden
h _{pl}	Planksches Wirkungsquantum ($h_{pl} = 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: <i>high performance liquid chromatography</i>)
I _A	Intensität der Absorption
IBT	5H-Imidazol[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol
IE	Ionisationsenergie (engl.: <i>ionisation energy</i>)
(<i>i</i> -Pr) ₂ EtN	Ethyl-diisopropylamin
IPS	In-plane-Switching
ITO	Indium-Zinnoxid (engl. <i>Indium tin oxide</i>)
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
λ	Wellenlänge
l	Schichtdicke der Messzelle (Standard: 1cm)
LCD	Flüssigkristalldisplay (engl. <i>Liquid Crystal Display</i>)
LMO	Lokale Molekülorbitale
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MBBA	4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin
(Me ₄ N)SCF ₃	Tetramethylammoniumtrifluoromethylthiolat
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowellenstrahlung
NBS	N-Bromsuccinimid
ND	Normaldruck
NICS	Kernunabhängige chemische Verschiebungen (engl.: <i>Nucleus-Independent Chemical Shifts</i>)

NIR	Nahinfrarot
m	Meter
nm	Nanometer
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OFET	Organischer Feldeffekttransistor (engl.: <i>organic fieldeffect transistor</i>)
OLEDs	Organische Leuchtdioden (engl. <i>Organic Light Emitting Diodes</i>)
OPV	Organische Solarzelle (engl.: <i>organic photovoltaic</i>)
PD	Photodetektor
[Pd(IMes)(allyl)Cl]	N,N'-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazol-2-yliden Palladium-(I)-allylchlorid
PDLC	Polymerdispergierte Flüssigkristalle (engl. <i>Polymer Dispersed Liquid Crystals</i>)
Phen	Phenanthrolin
ppm	Millionstel (engl.: <i>parts per million</i>)
Proton sponge	1,8-Bis-(N,N-dimethylamino)-naphthalin
R	Rest
RCA	Radio Corporation of America
RT	Raumtemperatur
S ₀	Singlet Grundzustand
S _{1-n}	Angeregte Zustände 1 bis n
TASF	Tris(dimethylamino)sulfoniumdifluorotrimethylsiliconat $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{S}^+ [\text{F}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^-$
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid (Bu ₄ NF)
(<i>t</i> -Bu) ₂ PMeH·BF ₄	Di- <i>tert</i> -butyl(methyl)phosphoniumtetrafluoroborat
TCBD	Tetracyanobutadien
TCE	Tetrachlorethan
TCNE	Tetracyanoethylen
TCV	Tricyanovinylen
TDQ	[1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin (engl.: <i>Thiadiazoloquinoline</i>)
TESCF ₃	(Trifluormethyl)triethylsilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMAF	Tetramethylammoniumfluorid (Me ₄ NF)
TMBA	2,4,6-Trimethylbenzoesäure
TMSCF ₃	(Trifluormethyl)trimethylsilan
TN	verdrillt nematisch (engl. <i>Twisted nematic</i>)
TNC	verdrillte nematische Zelle (engl. <i>Twisted nematic cell</i>)
TzBTD	Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol
USA	Vereinigte Staaten von Amerika (engl.: <i>United States of America</i>)

UV	Ultraviolett
V	Volt
VA	senkrechte Orientierung (engl. <i>vertical alignment</i>)
VHR	Spannungshaltevermögen (engl. <i>voltage holding ratio</i>)
VIS	Sichtbar (engl.: <i>visible</i>)
W	Watt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Forschung.....	3
2.1	<i>Gast-Wirt Modus.....</i>	3
2.1.1	Definition und Anwendung.....	3
2.1.2	Aufbau und Anforderungen.....	7
2.2	<i>Farbstoffe.....</i>	10
2.2.1	Physikalische und chemische Grundlagen.....	10
2.2.2	Klassische Farbstoffe.....	12
2.2.3	Moderne Farbstoffe.....	13
2.2.4	NIR-Farbstoffe.....	17
2.3	<i>2,1,3-Benzothiadiazole und π-erweiterte Derivate.....</i>	20
2.3.1	Substituierte 2,1,3-Benzothiadiazole.....	21
2.3.2	Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol und seine Homologen.....	22
2.3.3	5H-Imidazol[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol und Thiazolo[5,4-f][2,1,3]benzothiadiazol.....	26
2.3.4	[1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline.....	26
2.3.5	Design neuer π -erweiterter Derivate.....	30
3	Zielsetzung.....	32
4	[1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit elektronenziehenden Substituenten.....	34
4.1	<i>Synthese von Chinoxalin-Derivaten als Modellverbindungen.....</i>	34
4.2	<i>Synthese von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen mit elektronenziehenden Substituenten.....</i>	48
4.2.1	Synthese auf Grundlage der Modellverbindungen.....	48
4.2.2	Alternative Synthesestrategien.....	62
4.2.3	Einführung elektronenziehender Substituenten.....	81
4.3	<i>Untersuchung der Eigenschaften.....</i>	88
4.4	<i>Fazit.....</i>	96
5	Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole mit elektronenziehenden Substituenten.....	98
5.1	<i>Synthese.....</i>	98
5.2	<i>Untersuchung der Eigenschaften.....</i>	105
5.3	<i>Fazit.....</i>	109
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	111

7	Experimenteller Teil	115
7.1	<i>Allgemeine Messbedingungen.....</i>	<i>115</i>
7.2	<i>Synthesevorschriften.....</i>	<i>117</i>
8	Literaturverzeichnis	157
	Anhang	I
	Abbildungsverzeichnis	XI
	Schemataverzeichnis.....	XV
	Tabellenverzeichnis	XVII
	Danksagung	XIX
	Erklärung	XXI

1 Einleitung

Displayanwendungen spielen in unserer modernen Gesellschaft eine zentrale Rolle. Insbesondere Flüssigkristalldisplays (engl. *Liquid Crystal Displays*, LCDs) haben dabei, seit ihrer ersten Anwendung in Taschenrechnern 1973, den Markt geprägt und sind somit Teil unseres täglichen Lebens geworden. Dieser Erfolg ist auf die einzigartigen physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristalle zurückzuführen, die zwischen ihrem kristallinen und isotropen Zustand zusätzlich eine nematische Mesophase zeigen. In dieser verlieren die Moleküle zwar ihre Positionsfernordnung, behalten aber ihre Orientierungsfernordnung bei. Die grundlegende Voraussetzung dafür ist eine strukturelle Form-Anisotropie, die durch stäbchenförmige oder scheibenförmige Moleküle realisiert werden kann. Sie führt zusammen mit dem Dipolmoment und der Polarisierbarkeit der Verbindung zu dielektrisch und optisch anisotropen Eigenschaften. Diese können für Displayanwendungen durch die Anwendung verschiedener sogenannter Modi genutzt werden, wobei der bekannteste der verdrehte nematische Modus (engl. *twisted nematic*, TN) ist.^[1]

Im Laufe der Entwicklung haben sich sowohl der Zellenaufbau, als auch das Moleküldesign von Flüssigkristalldisplays immer neuen Anforderungen angepasst. So begann beispielweise mit der Einführung von farbigen und hochauflösenden Aktiv-Matrix-Displays in den 1980ern der Ersatz der polaren Nitril- und Ester-Funktionen in den Verbindungen durch fluoridierte Reste. Diese zeigten eine bessere Lichtbeständigkeit, eine niedrigere Viskosität und ein verbessertes Spannungshaltevermögen (engl. *voltage holding ratio*, VHR). In den 90er Jahren führte dies zum vollständigen Ersatz von sperrigen Kathodenstrahlröhren (engl. *Cathode Ray Tubes*, CRTs) durch elegante, flache Computerbildschirme. Durch weitere Optimierungen der Moleküle, sowie der Entwicklung neuer Display-Modi, wie *Vertical Alignment* (VA), *In-plane*- oder *Fringe Field-Switching* (IPS oder FFS), konnten diese um 2000 auch in Fernsehgeräten angewendet werden.^[2] Heute sind sehr leistungsfähige und preisgünstige Geräte verfügbar, allerdings konkurrieren diese immer mehr mit neueren Techniken, wie beispielsweise organischen Leuchtdioden (engl. *Organic Light Emitting Diode*, OLED). Diese sind dabei insbesondere für Smartphones und Tablets gefragt, da sie dünner und leichter als LCDs sind. Dadurch stellt sich die Frage, welches Potential Flüssigkristalle über die Displayanwendung hinaus haben.

Eine Idee, die oft diskutiert wird, sind andere optoelektronische Bauteile, wie beispielsweise Fenster mit schaltbarer Lichtdurchlässigkeit. Diese sollen helfen, den Energieverbrauch des Gebäudesektors zu senken, der etwa 40 % des Primärenergieverbrauchs, 70 % des Stromverbrauchs und 30 % der energiebezogenen CO₂-Emission in Europa und den USA ausmacht.^[3, 4] Den Grundstein für diese Technologie legten Granqvist und Svensson^[5] 1984 mit der Einführung von elektrochromen Wolfram-(VI)-oxid-Beschichtungen. Organische und makromolekulare Verbindungen haben jedoch verschiedene Vorteile gegenüber dem klassischen anorganischen Material. Sie haben beispielsweise schnellere Schaltzeiten und sind zusätzlich nicht korrosiv, besser zu verarbeiten und weniger störanfällig gegenüber elektromagnetischen Signalen.^[5, 6, 7] Daher wurden in diesem Zusammenhang auch flüssigkristallbasierte Systeme, wie polymerdispersierte Flüssigkristalle (engl. *Polymer Dispersed Liquid Crystals*, PDLC)^[8] und Wirt-Gast-Flüssigkristalle^[9], untersucht.

Gast-Wirt-Systeme sind dabei besonders einfach aufgebaut und basieren auf der Dotierung einer Flüssigkristall-Mischung mit einem dichroitischen Farbstoff. Während die Eigenschaften der verwendeten Flüssigkristalle durch die beschriebene Entwicklung bereits optimiert sind, sind stabile und leistungsfähige Farbstoffe für diese Anwendung, insbesondere mit Absorption im Nah-Infrarot-Bereich (NIR), kaum erforscht. An diesem Punkt setzt die vorliegende Arbeit an und beschäftigt sich mit der Untersuchung innovativer Farbstoffverbindungen, die diese Lücke füllen sollen. Dazu wird zunächst der Stand der Forschung analysiert und das Zieldesign in der Aufgabenstellung illustriert. Als Kern der Arbeit wird dann die Synthese der verschiedenen Modell- und Zielverbindungen untersucht, diese entsprechend charakterisiert und in Bezug auf ihre optoelektronischen Eigenschaften und ihre Stabilität verglichen.

2 Stand der Forschung

2.1 Gast-Wirt Modus

2.1.1 Definition und Anwendung

Der Gast-Wirt-Effekt (eng. *Guest-Host*, GH) bei Flüssigkristallen gehört zu den grundlegenden Entdeckungen auf dem Weg zur Displayanwendung und wurde erstmals 1964 von Heilmeyer und Zanoni bei der *Radio Corporation of America* (RCA) beobachtet.^[10] Sie knüpften damit an die Ergebnisse von Williams an, der 1962 beim Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Flüssigkristallzelle die Bildung von Domänen beobachtete und diese auf die Orientierung der Moleküle im Feld zurückführte. Um das Phänomen weiter zu erforschen, dotierten Heilmeyer und Zanoni den nematischen Flüssigkristall Butoxybenzoesäure (Nematisch im Bereich von 147 – 161°C, Wirt) mit einem starken dichroitischen Farbstoff (Gast). Dabei handelt es sich um Farbstoffe mit ausgeprägter Formanisotropie, die sich sehr gut im nematischen Wirt orientieren, wodurch ihr richtungsabhängiges Absorptionsverhalten besonders betont wird. Das bedeutet, dass sie Licht, welches auf ihre Längsachse trifft, effektiv absorbieren, während bei paralleler Ausrichtung die Absorptionsintensität deutlich abnimmt und das Licht fast vollständig transmittiert wird.^[11] Dieses Verhalten ist auf die Änderung des Dipolmoments im Farbstoffmolekül während der elektronischen Anregung durch Licht zurückzuführen. Das damit verbundene Übergangs-Dipolmoment hat neben einem Wert auch eine Richtung. Dies wird in Abbildung 1 am Beispiel des Aminoazobenzol-Farbstoffs verdeutlicht, dessen Übergangs-Dipolmoment annähernd parallel zur Molekülachse ausgerichtet ist. Die maximale Absorption des einfallenden Lichts wird somit nur erreicht, wenn der senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts stehende elektrische Vektor in dieselbe Richtung oszilliert wie das Übergangs-Dipolmoment. Stehen Oszillationsrichtung des Lichts und Übergangs-Dipolmoment hingegen senkrecht zueinander, ist die Absorption minimal.^[12]

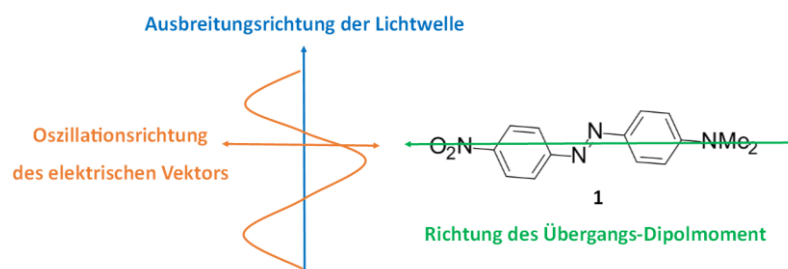


Abbildung 1: Orientierung eines Aminoazobenzol-Farbstoffs zur maximalen Absorption von Licht.^[12]

Das Experiment, bei dem Heilmeyer und Zanoni die Gast-Wirt-Mischung in eine Testzelle mit Zinnoxid-Elektroden einbrachten, diese bis zur Mesophase erhitzen und eine Spannung anlegten, ergab daraufhin wie beabsichtigt eine Farbänderung der Zelle in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.^[13] Dieser Effekt konnte durch die zusätzliche Verwendung eines Polarisators noch verstärkt werden und ist auf die Ausrichtung der Farbstoffe

parallel zu den Flüssigkristallmolekülen zurückzuführen. Beim Anlegen einer Spannung wechseln diese gemeinsam die Orientierung und ermöglichen, wie in Abbildung 2 dargestellt, die richtungsabhängige Absorption von Licht.

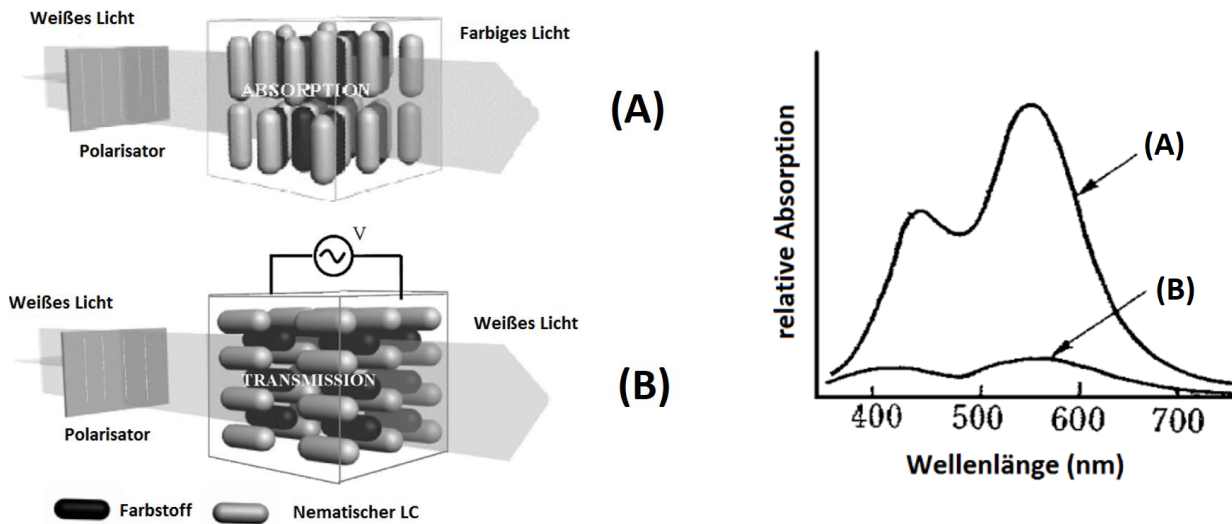


Abbildung 2: Gast-Wirt-Effekt (A) ohne angelegte Spannung, wobei das linear polarisierte Licht auf die Längsachse des Farbstoffs trifft, maximal absorbiert wird und die Zelle farbig erscheint und (B) mit angelegter Spannung, wobei das linear polarisierte Licht parallel zur Längsachse des Farbstoffs einfällt, minimal absorbiert wird und die Zelle transparent erscheint ^[13] (mit Darstellung der jeweiligen Absorptionsspektren rechts ^[14]).

Da die benötigte Spannung für diesen Vorgang nur 10 V betrug, im Gegensatz zu den damals gängigen CRTs, die mindestens 1000 V benötigten, wurde in dieser Entdeckung zunächst der Durchbruch für große flache, farbige Bildschirme vermutet. Allerdings stellte Heilmeyer selbst fest, dass es damals einige offenkundige Probleme mit dem Gast-Wirt-Effekt für Displayanwendungen gab. Beispielsweise war der Effekt sehr sensitiv gegenüber Oberflächenorientierungseffekten und in Hinblick auf seine Gleichmäßigkeit problematisch. Zusätzlich musste der Flüssigkristall erhitzt werden, um in der nematischen Phase zu bleiben. Unter diesen Bedingungen war der Farbstoff im elektrischen Feld allerdings nicht über einen längeren Zeitraum stabil. ^[13, 15]

Viele dieser Probleme wurden im Laufe der fortschreitenden Entwicklung gelöst, beispielsweise durch die Herabsetzung der Übergangstemperatur zur nematischen Phase. Sie wurde bereits 1973 von einem Team der *Sharp Corporation* durch die Mischung der in Abbildung 3 dargestellten Schiff'schen Basen 4-Methoxy-, 4-Ethoxy- und 4-Butoxybenzyliden-4'-butylanilin (MBBA, EBBA, BBBA) erreicht. Diese zeigten eine nematische Phase im Bereich zwischen -20°C und 63°C und hatten somit einen Arbeitsbereich von etwa 0°C bis 40°C, wodurch sie zusammen mit anderen innovativen Schaltkreismaterialien wie Indium-Zinnoxid (eng. *indium tin oxide*, ITO) und komplementären Metalloxid-Halbleitern (eng. *complementary metal-oxide-semiconductor*, CMOS) den ersten Taschenrechner mit Flüssigkristalldisplay ermöglichten. Allerdings wurde

hierfür nicht der Gast-Wirt-Modus, sondern der ebenfalls von Heilmeyer entdeckte dynamische Streuungs-Modus (eng. *dynamic scattering mode*, DSM) verwendet.^[14]

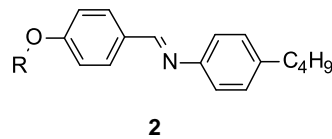


Abbildung 3: Beispielhafte Struktur einer Schiff'schen Base mit R=CH₃ für 4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin (MBBA, **2a**), R=C₂H₅ für 4-Ethoxybenzyliden-4'-butylanilin (EBBA, **2b**) und R=C₄H₉ für 4-Butoxybenzyliden-4'-butylanilin (BBBA, **2c**).

Auch die Integration von Polarisatoren in das Display wurde 1970 zeitgleich durch Helfrich und Schadt (*Hoffmann-La Roche*) und durch Ferguson (*Kent State University*) mit der Entwicklung der verdrehten nematischen Zelle (engl. *twisted nematic cell*, TNC) demonstriert. Die TNC setzte sich in den darauffolgenden Jahren für Displayanwendungen durch und wurde gemeinsam mit den verwendeten Flüssigkristallen weiter optimiert. Ihre Vorteile lagen im geringen Energieverbrauch, dem hohen Kontrast und der verhältnismäßig langen Lebensdauer. Im Vergleich zur TNC benötigte der DSM beispielsweise fünf Mal so viel Energie, hatte eine langsamere Schaltzeit und eine hohe Blickwinkelabhängigkeit der Bildqualität. Der Gast-Wirt-Modus war im Gegensatz zwar ähnlich energieeffizient wie die TNC und hatte eine sehr gute Blickwinkelabhängigkeit, allerdings war der Kontrast stark abhängig vom verwendeten Farbstoff und die Lebensdauer war nicht ausreichend untersucht.^[14, 16]

Die Verwendung von Flüssigkristallen in Nicht-Display-Technologien wurde ebenfalls schon 1968 in Betracht gezogen, als Heilmeyer unter anderem Prototypen von Fenstern mit elektronisch kontrollierter Transparenz bei der RCA herstellte. Diese arbeiteten allerdings zunächst noch mit DSM. Ab den 1980er Jahren wurden dann Bauteile mit PDLC dafür eingesetzt, die zwischen einem transparent und einem milchig-trüben Zustand schalten konnten, was als sogenannter *Privacy Mode* bekannt wurde. Seit den 1990ern waren diese auch als großflächige Produkte kommerziell erhältlich, wie beispielsweise von *Saint-Gobain Glass*, *SmartGlass International Ltd.*, *Nippon Sheet Glass Co. Ltd.* oder der *Innovative Glass Corporation*, deren Fenster eine Maximalgröße von 2,6 x 4,8 m² hatten und mit einer Spannung von 120 V schalteten.^[17] Den eingesetzten Flüssigkristallmischungen wurden zum Teil auch Farbstoffe zugesetzt um den PDLC- und GH-Modus zu kombinieren. Das Resultat ermöglicht einen dunkleren milchig-trüben Zustand. Einer reinen Anwendung des GH-Modus zum Schalten zwischen transparent und farbig wurde in diesem Zusammenhang jedoch immer noch geringe kommerzielle Bedeutung beigemessen und eher eine Anwendbarkeit im Bereich des elektronischen Papiers gesehen.^[18, 19, 20, 21]

Stattdessen schlugen beispielsweise Gardiner *et al.*^[22] 2009 organosiloxanhaltige Flüssigkristalle (**3**) mit GH-Effekt und Cupelli *et al.*^[8] das flüssigkristalline Monomer 1,4-Bis-[4-(6-acryloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzol für die Anwendung in schaltbaren Fenstern vor. Letzteres ist dafür bekannt, auch nach seiner Polymerisation eine gute homotrope Ausrichtung der Flüssigkristalle beizubehalten. Morris, Friend und Ko^[23]

berichteten 2015 außerdem von schaltbaren flüssigkristallinen Bauteilen auf Grundlage der cis- und trans-Photoisomerisierung von Azoverbindungen (5, Abbildung 4).

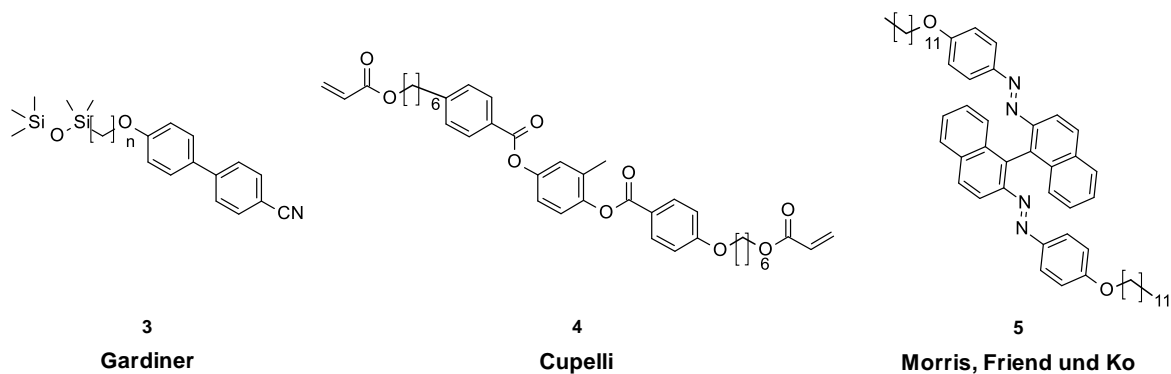


Abbildung 4: Strukturen von Molekülen für die Anwendung in flüssigkristallinen Fensteranwendungen.

Reine Gast-Wirt-Fensteranwendungen wurden schließlich erst 2015 von der *Merck KGaA* in deren firmeneigenem Innovationszentrum verbaut und seit 2016 auch unter dem Markennamen *licrivision™* mit einer Maximalgröße von 1,6 x 3,5 m² und einem Energieverbrauch von <0,4 W/m² bei 5 V angeboten. Am 23. Oktober 2018 wurde darauf basierend die Marke *eyrise™* auf der Glasstech 2018 und die kommerzielle Einführung des neuen Produkts *eyrise™ s350* bekanntgegeben.^[24] Neben dem geringen Verbrauch liegt ihr Vorteil gegenüber den anderen genannten Technologien vor allem in der schnellen Schaltzeit, der hohen Designfreiheit in Bezug auf Form und Farbe, sowie ihrem simplen Aufbau.^[25, 26]



Abbildung 5: Schaltbare Fenster im firmeneigenen Innovation Center der *Merck KGaA*.^[27]

2.1.2 Aufbau und Anforderungen

Der Aufbau der Gast-Wirt-Bauteile für schaltbare Fenster unterscheidet sich konzeptionell kaum von der ursprünglichen Anordnung von Heilmeyer. Sie bestehen in erster Linie aus einer flüssigkristallinen Schicht, die beidseitig von einer Orientierungsschicht, einer transparenten, leitfähigen Schicht und einem Substrat umschlossen ist. Für die Orientierungsschicht wird dabei, wie bei LCDs, Polyimid verwendet, das so gerieben wird, dass sich die Moleküle im Schaltmedium mit einem leichten Aufstellwinkel in Reiberichtung ausrichten. Als Elektrodenmaterialien eignen sich durch ihre Transparenz dünne Metall- oder Metalloxidschichten (ITO, Silber, fluor-dotiertes Zinnoxid [FTO]), die über eine Batterie oder eine externe Energieversorgung betrieben werden. Dabei wird in der Regel Wechselspannung verwendet, da diese zu einer geringeren elektrochemischen Belastung der Moleküle in der Schaltschicht führt. Eine andere Variante sind autonome Fenster, die die entstehende Fluoreszenzemission des Farbstoffs in eine Solarzelle auskoppeln und so in die benötigte elektrische Energie umwandeln. In jedem Fall bleibt aber vorzugsweise Glas das Material, das für das Substrat verwendet wird.^[28]

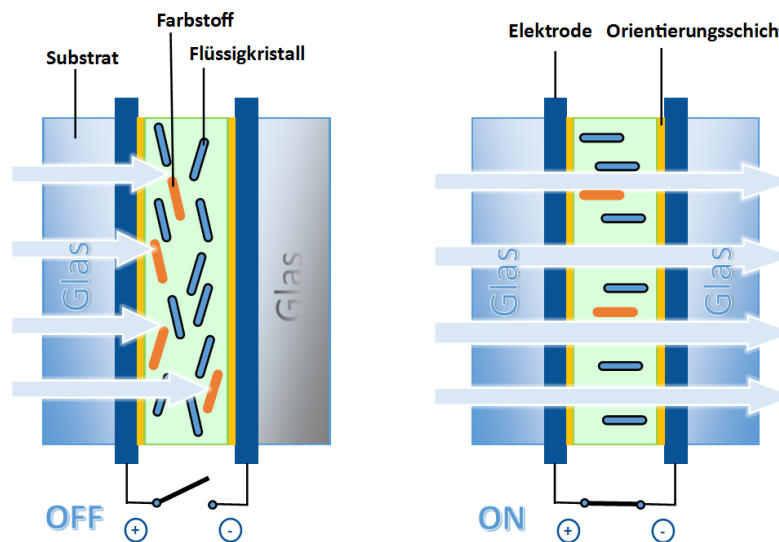


Abbildung 6: Aufbau eines modernen Gast-Wirt-Bauteils.

Ein wesentlicher Unterschied zum ursprünglichen Bauteil von Heilmeyer und Zanoni, sowie zu modernen Displayvorrichtungen, ist allerdings der Verzicht auf Polarisatoren. Um einen guten Kontrast zu erreichen, werden hier stattdessen die dafür maßgeblichen Parameter optimiert. Dazu gehören unter anderem die Schichtdicke, die Ausprägung der anisotropen Eigenschaften der Flüssigkristalle und der Farbstoffe, sowie die Farbstoffkonzentration.^[29] Im Gegensatz zu LCDs^[30] haben GH-Systeme beispielsweise eine etwa 4-mal dickere Schicht. Zusätzlich müssen die Farbstoffe weitere Kriterien in Bezug auf ihre Lichtstabilität oder Löslichkeit erfüllen. Die Anforderungen an die einzelnen Komponenten sind in Abbildung 7 zusammengefasst.

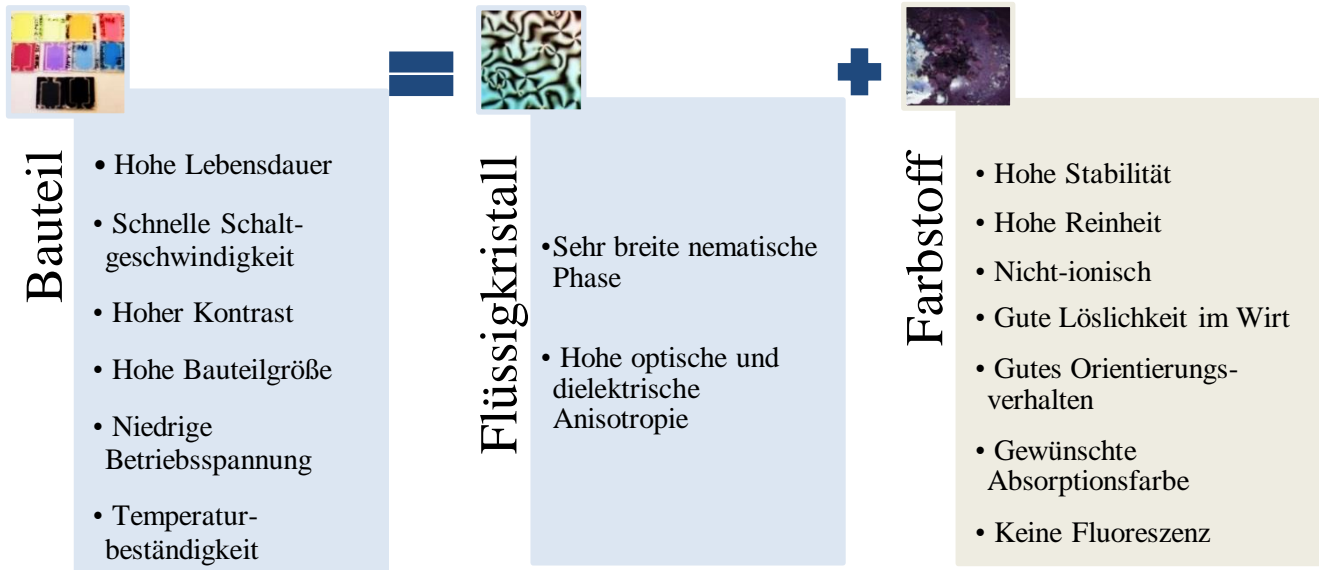


Abbildung 7: Anforderungen an die einzelnen Komponenten der Gast-Wirt-Bauteile.^[31]

Der Wirt basiert dabei, wie bei Displays, auf einer Mischung aus verschiedenen Flüssigkristallen, die meist aus 10 – 15 Komponenten besteht. Bevorzugt sind dabei solche, die einen hohen Klärpunkt, eine gute optische Anisotropie und eine hohe dielektrische Anisotropie besitzen. Sie verfügen so über eine breite nematische Phase, unterstützen einen hohen Kontrast und orientieren sich beim Anlegen einer Spannung ausreichend.^[28]

In Letzterem liegt allerdings auch eine der größten Schwächen dieser Technologie gegenüber ihren Konkurrenten, da der Energieverbrauch im transparenten Zustand trotz geringer Betriebsspannung im Verlauf der Zeit hoch ist. Eine Alternative hierfür ist die Verwendung von Flüssigkristallen mit einer negativen dielektrischen Anisotropie, wie es bei VA-Displays der Fall ist, sodass diese im spannungslosen Zustand transparent sind.^[28]

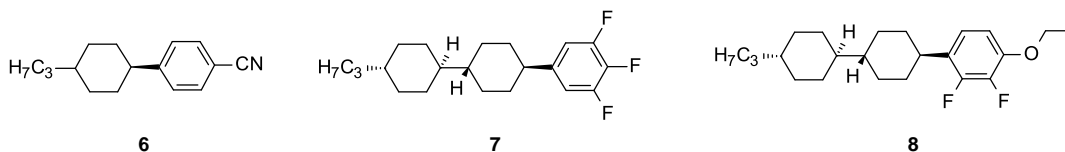


Abbildung 8: Beispielhafte Strukturen für Flüssigkristalle mit positiver (**6** und **7**) und negativer (**8**) dielektrischer Anisotropie.^[2]

Neben den Eigenschaften der Zelle und des Wirts, sind die Charakteristika des Farbstoffs als Gast von entscheidender Bedeutung. Grundlegend ist zunächst, dass sich der Farbstoff gut im Wirt löst, nicht-ionisch und hoch rein ist, sowie eine hohe photochemische und elektrochemische Stabilität zeigt. Außerdem sollte er sich gut im Wirt ausrichten, wofür der Ordnungsparameter S als Maß existiert. Dabei wird der Extinktionskoeffizient parallel und senkrecht zur Orientierung des Farbstoffs im LC gemessen und der Ordnungsgrad daraus bestimmt. Typischerweise liegt er zwischen 0,6 und 0,8.^[28, 31] Da für das fertige Bauteil standardmäßig eine neutrale graue oder schwarze Farbe gewünscht wird, die nicht mit einem einzigen Farbstoff erreicht werden kann, werden auch

hier Mischungen verwendet. Die darin verwendeten Farbstoffe müssen miteinander kompatibel sein und sich in ihren Absorptionsspektren so ergänzen, dass entsprechend der Farbmeterik der Eindruck eines tiefen Schwarzes entsteht (Abbildung 9).^[31]

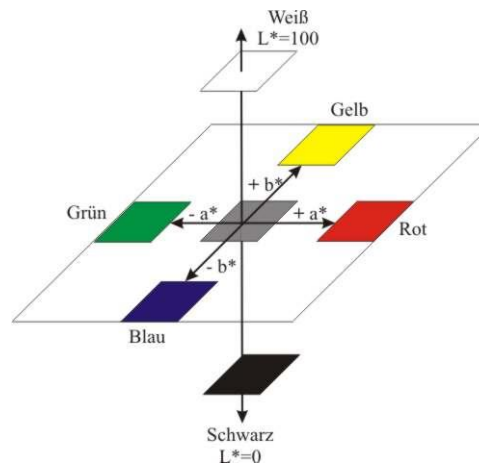


Abbildung 9: CIE-Lab-Farbraum entsprechend der höheren Farbmeterik.^[12]

Da bei Fenstern mit Fluoreszenzstrahlung beispielsweise der Eindruck eines dunkelroten „Glühens“ entsteht, was im Allgemeinen als unangenehm wahrgenommen wird, ist ein Ziel Farbstoffe ohne Fluoreszenz im sichtbaren Bereich zu synthetisieren. Durch die Kombination verschiedener Farbstoffe ist es möglich, diese so einzusetzen, dass sie ihre Fluoreszenz gegenseitig unterdrücken. Alternativ ist auch die Zugabe von Fluoreszenzlöschern^[32] möglich, wie Azofarbstoffen oder Aminoanthrachinonen, die die Anregungsenergie der Farbstoffe übernehmen und aus ihrem angeregten Zustand anschließend strahlungsfrei wieder in den Grundzustand übergehen. Die Lebensdauer des Bauteils wird so deutlich verlängert, da eventuelle Folgereaktionen aus dem angeregten Zustand des Farbstoffs unterdrückt werden. Allerdings ist die Anpassung der Fluoreszenzlöcher an die jeweilige Farbstoffmischung erforderlich und die Menge der Zusätze kann einen unerwünschten Einfluss auf die Viskosität der Mischung und somit auf die Leistung des Bauteils haben.^[28] Für die Farbstoffe ist daher auch ein hoher Absorptionskoeffizient wünschenswert, da so die Farbstoffmenge minimiert werden kann.

Während die Anforderungen an den Wirt durch optimierte Flüssigkristallmischungen für LCDs bereits weitgehend erfüllt sind, existieren bisher kaum geeignete Farbstoffe. Zusätzlich ist die Verschiebung des Absorptionsspektrums in den Nah-Infrarot-Bereich zwischen 700 und 2000 nm schwierig zu realisieren. Die NIR-Absorption wird jedoch immer wichtiger, da der Eintritt von Infrarotlicht maßgeblich für die Aufheizung von Innenräumen verantwortlich ist. Daher sind die Modifizierung bekannter Farbstoffe, sowie die Erschließung von neuen dichroitischen Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften und der Fähigkeit zur Absorption im NIR-Bereich, von großer Bedeutung.

2.2 Farbstoffe

2.2.1 Physikalische und chemische Grundlagen

Für das Design und die Modifizierung von Farbstoffen spielt ein grundlegendes Verständnis der physikalischen und chemischen Grundlagen von Farbe, sowie deren Wahrnehmung und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, eine wichtige Rolle. Die Farbwahrnehmung an sich basiert dabei auf drei Voraussetzungen, welche physikalische, chemische und biologische Aspekte vereinen. Dazu gehören eine Lichtquelle, ein Objekt, das mit dem einfallenden Licht wechselwirkt, sowie das Auge, das diesen Effekt wahrnehmen kann. Die Interaktion eines Objekts mit einfallender Strahlung besteht im Allgemeinen in Absorption, Reflexion, Streuung oder Transmission. Während die Transmission maßgeblich für die Wahrnehmung als transparent oder opak verantwortlich ist, haben Absorption, Reflexion und Streuung, in Abhängigkeit vom eingestrahlteten Spektrum, einen Einfluss auf den Farbeindruck. Wird von einem Objekt beispielsweise der violette Bereich des Lichts zwischen 400 – 435 nm absorbiert und große Anteile des restlichen Spektrums reflektiert oder zurückgestreut, so erscheint das Objekt für das Auge entsprechend in der Komplementärfarbe gelb-grün.^[33] Der für das Auge wahrnehmbare Wellenlängenbereich liegt dabei zwischen 380 und 720 nm, während kürzerwelligeres Licht im Ultravioletten- und langwelligere Strahlung im Nah-Infrarot-Bereich liegt und in der Regel farblos erscheint. Für die einzelnen Wellenlängen ist dieser Zusammenhang in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen absorbiertem Wellenlänge und sichtbarer Komplementärfarbe.^[12]

Wellenlängenbereich / nm	Absorptionsfarbe	Sichtbare Komplementärfarbe
400 – 435	Violett	Gelb-Grün
435 – 480	Blau	Gelb
480 – 490	Grün-Blau	Orange
490 – 500	Blau-Grün	Rot
500 – 560	Grün	Lila
560 – 580	Gelb-Grün	Violett
580 – 595	Gelb	Blau
595 – 605	Orange	Grün-Blau
605 – 750	Rot	Blau-Grün

Die Ursache für Farbe im Zuge der Absorption kann auf verschiedene physikalische und chemische Mechanismen zurückgeführt werden^[12], wobei für organische Farbstoffe der Einfluss der Molekülorbitale von größter Bedeutung ist. Hierbei wird durch die Strahlungsenergie ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital (eng. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) angeregt, geht also aus seinem Grundzustand (S_0) in einen angeregten Zustand (S_{1-n}) über. Die dabei zwischen HOMO- und LUMO-Niveau überbrückte Energielücke (E_g bzw. ΔE) korreliert mit der zugehörigen Absorptionswellenlänge (λ).^[12]

$$\lambda = \frac{h_{Pl}c_0}{\Delta E}$$

Mit h_{Pl} = Planck'sches Wirkungsquantum c_0 = Lichtgeschwindigkeit

Im Gegensatz zu traditionellen Ansätzen, wie der Vorstellung von *Chromophor* und *Auxochrom* von Witt oder dem *Valenzbindungs*-Ansatz von Bury, ist daher heute das häufigste Vorgehen zur Abschätzung von Farb-Struktur-Beziehungen die theoretische Ermittlung der HOMO- und LUMO-Energien durch quantenchemische Rechenmethoden.^[12] Dazu können verschiedene Methoden wie beispielsweise die *Hückel-Molekülorbital*-Methode, die *Pariser-Pople-Parr*-Methode, die *Hartree-Fock*-Methode oder die *Dichtefunktional-Theorie* (DFT) genutzt werden. Letztere hat in den vergangenen Jahren stark an Bedeutung gewonnen und wird für konjugierte organische Verbindungen besonders häufig angewendet. Sie basiert auf der Annäherung, dass die Grundzustandseigenschaften eines Mehrelektronensystems durch eine Elektronendichteverteilung bestimmt werden können. Neben entsprechender Rechenleistung ist dabei für die Qualität des Rechenergebnisses insbesondere die Wahl des richtigen Basissatzes ausschlaggebend.^[34]

Obwohl die quantenchemischen Berechnungen ein mächtiges Werkzeug für das Farbstoffdesign darstellen, können sie in der Realität dennoch nur als Orientierung dienen, da sie vom reinen Übergang eines Elektrons aus dem HOMO- in das LUMO-Niveau im Vakuum ausgehen. Experimentell findet hingegen eine Reihe von komplexeren elektronischen und schwingungsbedingten Übergängen statt, wie in Abbildung 10 deutlich wird.

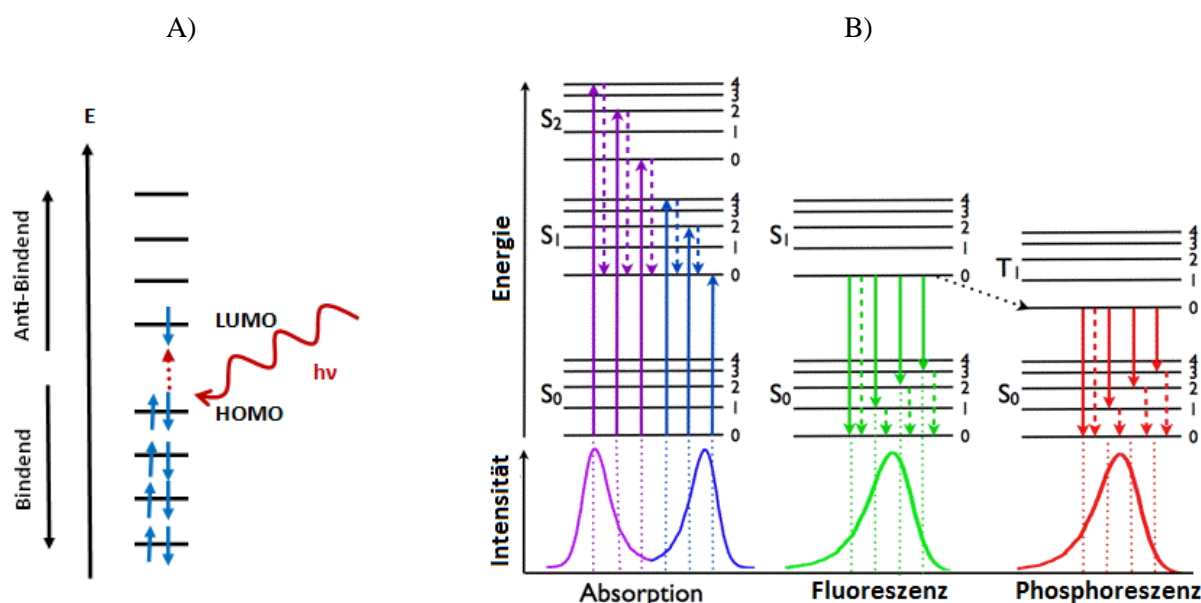


Abbildung 10: A) Anregung eines Elektrons durch Licht aus dem HOMO- in das LUMO-Niveau und B) *Jablonski*-Diagramm mit energetischen Zuständen und zugehörigen Spektren (Pfeile = Absorption oder Emission durch den strahlenden Übergang eines Photons; gestrichelte Pfeile = nicht-strahlender/interner Übergang, z.B. $S_{2,4} \rightarrow S_{1,0}$, $S_{2,2} \rightarrow S_{1,0}$, $S_{2,0} \rightarrow S_{1,0}$ und $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$; Übergang von $S_{1,0} \rightarrow T_{1,0}$ = Intersystem Crossing).^[35]

Die Übergänge können, je nach Anwendung, in einer Lösung oder als dünne Filme gemessen werden, wobei sich die Ergebnisse der beiden Methoden je nach Geometrie des angeregten Zustands und des Grundzustands deutlich unterscheiden. Für den Einsatz in Gast-Wirt-Materialien spielt die Messung in Lösung mit UV/VIS-Spektroskopie die größere Rolle, wobei daraus in Abhängigkeit vom Lösungsmittel die Wellenlängen des Absorptions- und Emissionsmaximums (λ_{max} , λ_{em}) sowie die entsprechende Stokes-Verschiebung hervorgehen.^[36] Durch die Komplexität der Moleküle weisen konjugierte Systeme oft mehr als ein Absorptionsmaximum auf, wobei in der Regel allerdings nur das energieärmste bzw. langwelligste Maximum (λ_{max}) die Absorptionsfarbe bestimmt. Insbesondere bei NIR-Chromophoren kann es jedoch auch zu einer Verschiebung der kurzwelligeren Maxima in den sichtbaren Bereich kommen, sodass die Substanz als gelblich statt farblos wahrgenommen wird^[12]. Neben dem Farbton lässt sich schließlich auch die Farbtiefe mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes durch den Extinktionskoeffizienten ε bestimmen, der die Stärke der Absorption widerspiegelt.

$$\varepsilon = \frac{I_A}{cl}$$

mit I_A = Intensität der Absorption c = Stoffmengenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
 l = Schichtdicke der Messzellen (1 cm)

Auf dieser Basis sollen im Folgenden die Struktur und die Eigenschaften verschiedener Farbstoffe für die Anwendung in Gast-Wirt-Systemen betrachtet werden.

2.2.2 Klassische Farbstoffe

Auf Grund der langen Geschichte des Gast-Wirt-Modus sind bereits einige dichroitische Farbstoffe für die Anwendung in flüssigkristallinen Systemen bekannt. Dazu gehören seit den 80er und 90er Jahren unter anderem Rylene^[37], Azo-^[38, 39] oder Anthrachinon-Farbstoffe^[40, 41], die als klassische GH-Farbstoffe bezeichnet werden können. Das Design der Moleküle basiert dabei auf bekannten dichroitischen Farbstoffen mit guter Lichtechtheit und Stabilität. Diese wurden dann durch die Einführung von flüssigkristall-ähnlichen Strukturelementen zur Verbesserung des Orientierungsgrades oder durch das Anbringen von lösungsvermittelnden Gruppen zur Unterdrückung von Kristallisation an die Anwendung angepasst. Einige Strukturen sind in Abbildung 11 beispielhaft dargestellt.

Allerdings genügen nur wenige Farbstoffe dem extremen Anforderungsprofil der Fensteranwendung in allen Punkten. Perylen- und Terrylen-Derivate zeigen durch ihr ausgedehntes, flaches π -Elektronensystem beispielsweise Nachteile in der Löslichkeit, was zu unerwünschter Kristallisation führen kann. Darüber hinaus haben sie zum Teil eine geringe photochemische Stabilität, was ebenfalls kritisch ist. Ähnliche Probleme treten auch bei der Verwendung von Imidverbindungen auf, da diese polar sind und sich so schlecht im relativ

unpolaren Wirt lösen. Außerdem haben die bisher genannten Farbstoffe eine unerwünscht starke Fluoreszenz.^[42]

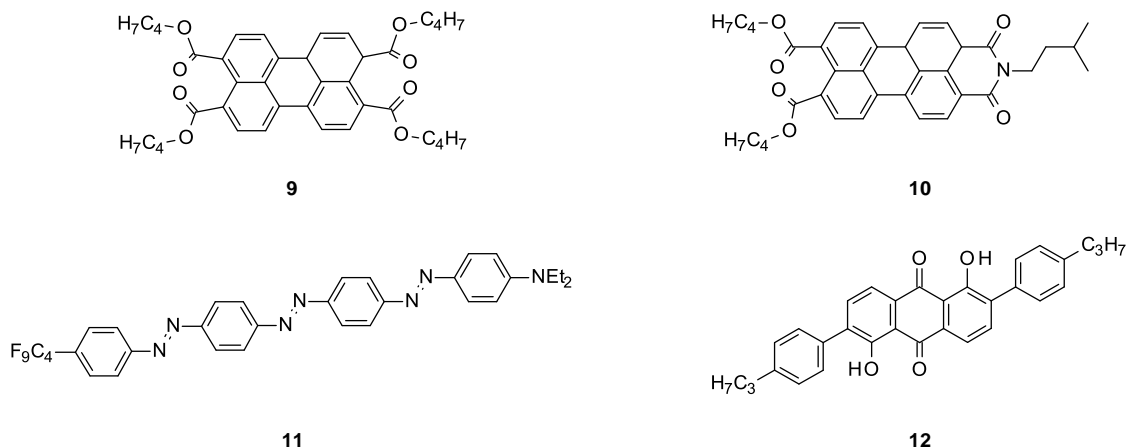


Abbildung 11: Beispielhafte Strukturen von dichroitischen Rylenen **9** und **10**^[43], Azo- **11**^[44] oder Anthrachinon-Farbstoffen **12**^[45] für Gast-Wirt-Systeme.

Anthrachinon-Farbstoffe werden oft in der Literatur beschrieben^[46, 47, 45] und haben in der Regel einen hohen Ordnungsgrad. Allerdings ist es schwierig ihr Absorptionsspektrum in den langwelligeren Bereich zu verschieben. Eine Möglichkeit dazu besteht in der Einführung von Anilinen, die jedoch wiederum die Löslichkeit und den Ordnungsparameter negativ beeinflussen.^[45] Azo-Farbstoffe entsprechen dem Anforderungsprofil zwar insgesamt gut, zeigen jedoch eine geringe photochemische und chemische Stabilität, sodass die Lichtecktheit ein Problem ist.^[42] Durch die Stabilisierung mit Metallkomplexen kann dem zwar entgegengewirkt werden, allerdings nimmt auch hier die Löslichkeit stark ab.

Das Gleiche gilt oft für die Mischung mit anderen Farbstoffstrukturen, da sich die Verbindungen gegenseitig ausfällen oder die photochemische Stabilität beeinflussen. Schließlich ist bei nahezu allen genannten Verbindungen, selbst wenn sie den blauen Farbraum erreichen, die Verschiebung des Absorptionsspektrums in den Nah-Infrarot-Bereich problematisch.

2.2.3 Moderne Farbstoffe

Das Design neuer Farbstoffe orientiert sich in den letzten Jahren besonders an Verbindungen aus dem Bereich der organischen Photovoltaik (engl. *organic photovoltaic*, OPV), da diese ähnliche Anforderungen in Bezug auf Lichtstabilität und Absorptionsverhalten haben. Allerdings fokussiert sich die Forschung hierbei vor allem auf die Untersuchung von Polymeren, da diese durch ihre hohe Ladungsträgermobilität, ihre guten Filmbildungseigenschaften und die hohe Variabilität ihrer HOMO- und LUMO-Energien vorteilhaft sind.

Die Verbindungen sind in der Regel nach dem Donor-Akzeptor-Konzept (D-A-Konzept) aufgebaut, das auf den elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülfragmenten basiert. Es handelt sich somit um einen

relativen Effekt, der gut mit Hilfe der Grenzorbitale klassifiziert werden kann. Diese werden bei der Bildung einer D-A-Bindung, wie in Abbildung 12 dargestellt, aufgespalten, wobei insbesondere das HOMO-Niveau des Donors und das LUMO-Niveau des Akzeptors für die Grenzorbitale des neuen Systems verantwortlich sind. Durch geschickte Kombination beider Bausteine kann die Lage der Grenzorbitale des entstehenden Moleküls und dessen Energielücke in einem weiten Rahmen beeinflusst und wie gewünscht eingestellt werden.^[48]

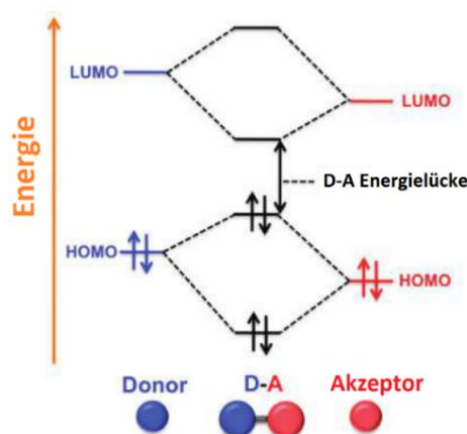


Abbildung 12: Einfluss der Energieniveaus von Donor- und Akzeptor-Fragmenten auf die Energieniveaus und die Energielücke der daraus aufgebauten D-A-Moleküls.^[48]

Die Lage der Grenzorbitale der jeweiligen Bausteine wird dabei durch deren chemische Struktur beeinflusst und ist meist auf bestimmte Substituenten zurückzuführen, wie beispielsweise Heteroaromaten oder funktionelle Gruppen mit elektronenziehendem oder elektronenschiebendem Charakter. Um den Effekt zu erhöhen können die Donor- und Akzeptor-Gruppen auch mehrere Substituenten tragen.^[36] Für das Moleküldesign im Bereich der organischen Elektronik und Photonik werden sie zudem oft zu Bausteinen und entsprechenden D-A-Strukturmotiven zusammengefasst. In den letzten Jahrzehnten wurden in diesem Zusammenhang vor allem kleine D-A-Moleküle und $(-D-A-)_n$ -Polymere für OLEDs und OPVs, sowie D- π -A, D-A-D und A-D-A für Chromophore erforscht.^[49] Zusätzlich sind für niedermolekulare Verbindungen aber auch längere D-A-D-A-D oder D- π -A- π -A- π -D-Motive erfolgreich angewendet worden.^[50, 51]

Beliebte Donor-Bausteine enthalten vor allem Thiophene, Pyrrole und Arylamine, sowie deren Benzo- oder Heteroanellierungsprodukte, wie sie in Abbildung 13 dargestellt sind. Die Substituenten können entweder lineare oder verzweigte Alkylketten zur Verbesserung der Löslichkeit oder funktionellen Gruppen zur späteren Vernetzung sein. Vorteile von Thiophen- und Pyrrol-Derivaten sind ihre Coplanarität und ihre hohe Elektronendichte am freien Elektronenpaar des Heteroatoms. In Bezug auf ihre Synthese überzeugen sie außerdem durch ihre unterschiedlichen π - und σ -Reaktivitäten, die beispielsweise bei Lithierungen, Halogen-Dance- und Grignard-Reaktionen zu einer hohen Regioselektivität führen. Arylamin-Verbindungen haben ähnlich hohe Elektronendichten und können durch ihren starken +M-Effekt zusätzlich in Wechselwirkung mit den benachbarten Aryl-Resten treten. Sie zeichnen sich daher durch eine hohe Stabilität, eine gute π -

Elektronendelokalisierung und somit eine gute Donorstärke aus.^[52] Furan-Derivate sind im Gegensatz dazu, auf Grund ihrer hohen Elektronenlokalisierung am Sauerstoffatom, oft zu reaktiv und daher zu instabil, weshalb sie kaum Anwendung finden.

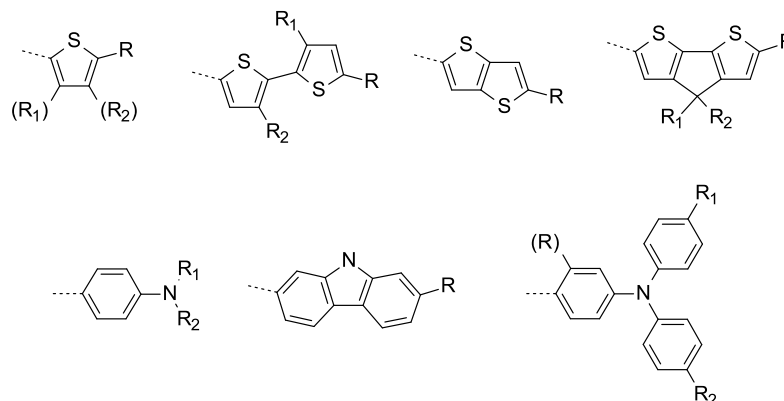


Abbildung 13: Strukturbeispiele einiger bekannter Donor-Bausteine für Donor-Akzeptor-Verbindungen.^[34]

Die passenden Akzeptor-Bausteine können anschließend der Schlüssel zu den Materialeigenschaften des Zielmoleküls sein. Allerdings stellen sie auf Grund ihrer Struktur auch oft eine synthetische Herausforderung dar. Der stark elektronenziehende Charakter, die damit verbundene hohe Elektronenaffinität und das niedrige LUMO führen beispielsweise zu einer hohen Sensitivität gegenüber nukleophilen Angriffen. Das macht unter anderem die Verwendung von Lithiumorganyle für die Synthese schwierig. Auf der anderen Seite ist es durch die geringe Elektronendichte aber auch schwer, Akzeptoren durch elektrophile Substitution zu funktionalisieren. Besonders starke Akzeptoren sind darüber hinaus oft relativ temperaturlabil, was ihre Synthese und Modifizierung weiter begrenzt.^[36]

Dennoch konnten Methoden entwickelt und verschiedene Verbindungsklassen als Akzeptoren etabliert werden. Dazu gehört beispielsweise die Synthese von Polymethinen über Knoevenagel-Kondensation oder die Verwendung von Tetracyanoethylen-basierten (TCNE) Akzeptoren. Letztere gliedern sich in die Tricyanovinylene (TCV) und die Tetracyanobutadiene (TCBD), die über Additions-Eliminierungsmechanismen oder Cycloadditionsreaktionen zugänglich sind. Eine Alternative hierzu sind heterocyclische Akzeptoren auf Thiadiazol-, Pyrazine-, Imid-, Diketopyrrol- oder Isoindigo-Basis, für die es vielfältige Synthesevarianten und Kombinationsmöglichkeiten gibt (Abbildung 14).

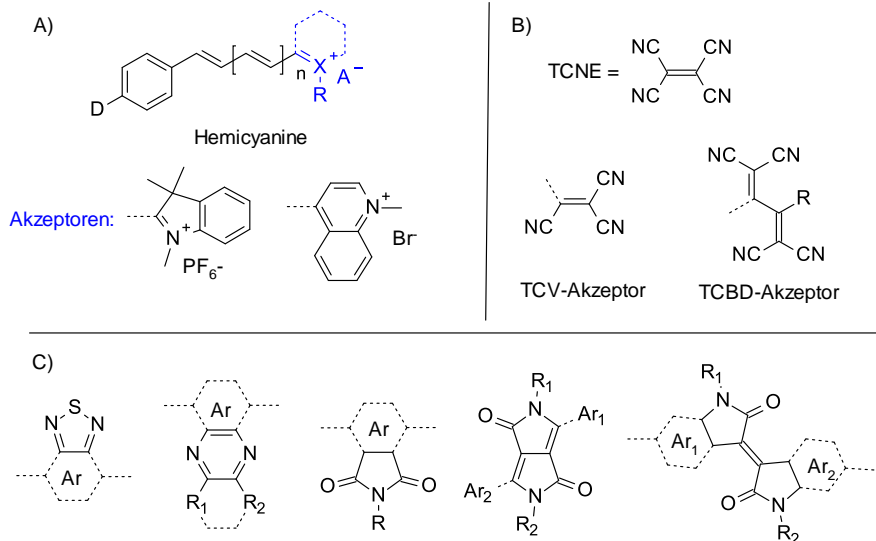
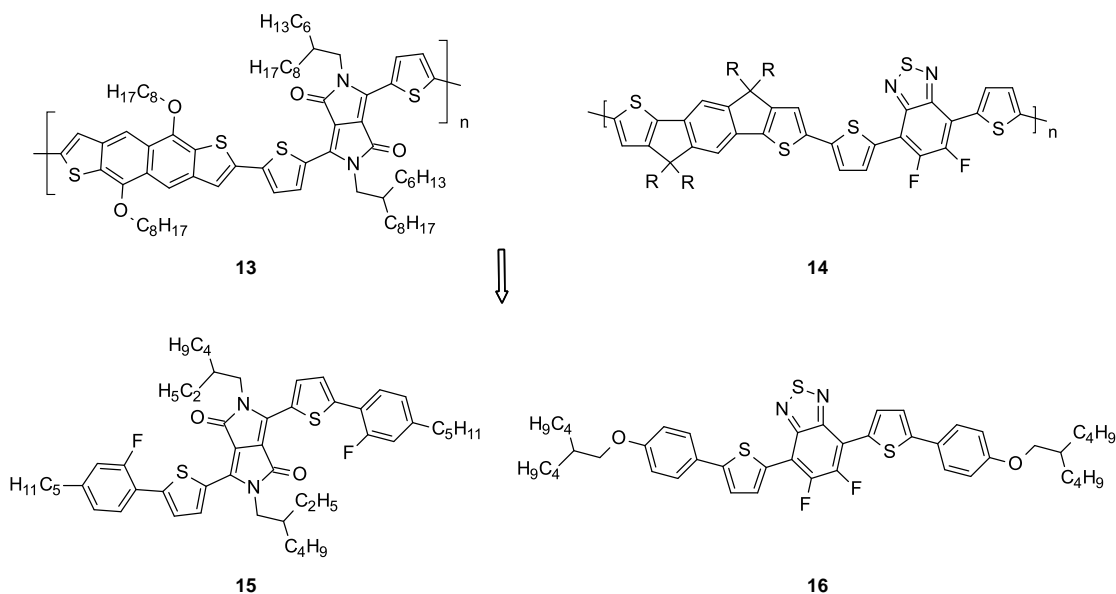


Abbildung 14: A) Allgemeine Struktur von Hemicyaninen und der zugehörigen Akzeptor-Bausteine als Beispiel für Polymethine, B) Strukturen des TCNE-Grundbausteins und den zugehörigen TCV- und TCBD-Akzeptoren und C) Grundstrukturen bekannter heterocyclischer Akzeptoren auf Thiadiazol-, Pyrazine-, Imid-, Diketopyrrol- und Isoindigo-Basis.^[36]

Dieses Konzept, sowie die zugehörigen Struktur motive, sind ähnlich auch auf niedermolekulare Verbindungen übertragbar, die bisher vor allem als Chromophore in Bulk-Hetero-Junction-Solarzellen Anwendung fanden.^[53, 54] Diese haben jedoch oft eine sternförmige oder nur sehr kurze lineare Struktur, sind unlöslich und zeigen eine deutliche Fluoreszenz, sodass die direkte Übernahme für Gast-Wirt-Systeme kaum möglich ist. In den letzten Jahren wurden auf dieser Grundlage jedoch verschiedene Benzothiadiazol-^[28, 55] und Diketopyrrolpyrrol-Derivate^[56] mit D-A-D-Motiv entwickelt, die den Anforderungen in Bezug auf ihre Löslichkeit, ihren Ordnungsparameter und ihre optischen Eigenschaften eher entsprechen (Schema 1).



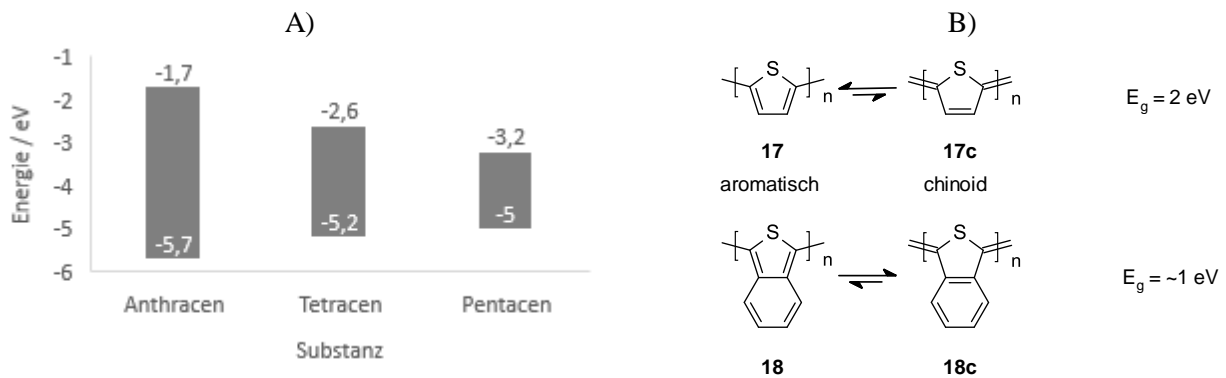
Schema 1: Literaturbekannte Polymere für die Anwendung in der organischen Photovoltaik und ihre Übertragung auf Farbstoffe für Gast-Wirt-Systeme.^[28, 55, 56]

Diese haben gegenüber den Rylen-, Azo- und Anthrachinon-Farbstoffen den Vorteil, dass die integrierten Thiopheneinheiten im Donor enorm zur Lichtstabilität beitragen und sie durch das Anbringen entsprechender flüssigkristalliner Strukturelemente eine bessere Löslichkeit im Wirt zeigen. Benzothiadiazole sind außerdem bevorzugt, da sie einen positiven Anisotropiegrad haben, sich somit besonders gut mit dem Wirt ausrichten können und den Kontrast erhöhen.^[42] Allerdings bleibt die Verschiebung der Absorption in den NIR-Bereich unter Berücksichtigung des kompletten Anforderungsprofils auch hier weiterhin schwierig, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden soll.

2.2.4 NIR-Farbstoffe

Organische NIR-Materialien zeigen neben ihren optischen Eigenschaften oft noch andere vorteilhafte Charakteristika, wie beispielsweise eine effiziente Ladungsträgertrennung^[57], weshalb sie über die Solaranwendung hinaus mittlerweile auch für die Anwendung in Photodetektoren und Transistoren untersucht werden. Sie sind ebenfalls bevorzugt auf dem Donor-Akzeptor-Konzept aufgebaut und von makromolekularen Verbindungen dominiert, da die Reduzierung der Energielücke bei kleinen Molekülen durch die kleine, eindimensionale Potentialtopflänge deutlich schwieriger ist.^[58]

Polymere können für die Verschiebung der Absorption in den NIR-Bereich besser die Erweiterung des π -Elektronensystems, sowie das Zusammenspiel von chinoiden und aromatischen mesomeren Grenzstrukturen, nutzen, deren Einflüsse auf die Energielücke in Schema 2 dargestellt sind. Der Effekt von Chinoidität und Aromatizität kann besonders gut anhand des von Wudl *et al.*^[59] in den 1980ern synthetisierten Poly(isathianaphthen) **18** verdeutlicht werden. Dieses hat ähnliche Eigenschaften wie Polythiophen **17**, umgeht jedoch die energetisch unvorteilhafte aromatische Struktur im Grundzustand. Diese führt bei Polythiophen zu einer Bevorzugung der Einfachbindung zwischen den aromatischen Thiophen-Bausteinen und somit zu einer höheren Energielücke von etwa 2 eV. Durch die Benzoanellierung hat Poly(isathianaphthen) hingegen generell einen geringeren aromatischen Charakter, sodass der Übergang des Thiophens in die chinoide Form (**17c** und **18c**) durch die Bildung des Elektronensextetts im anellierten Ring für dieses sogar ein Gewinn an Aromatizität bedeutet. Dadurch werden die HOMO-LUMO-Energien verschoben und die Energielücke auf etwa 1 eV abgesenkt.^[60, 61] Bei deutlichen Verengungen der Energielücke kann daher in der Regel von einer guten Stabilisierung des chinoiden Zustands ausgegangen werden, die bei niedermolekularen Verbindungen jedoch erheblich schlechter erreicht werden kann.



Schema 2: (A) Einfluss der Konjugationslänge auf den HOMO-LUMO-Abstand von anellierten cyclischen Systemen und (B) Polythiophen **17** und Poly(isathianaphthene) **18** in ihrer aromatischen und chinoiden Form (**c**, E_g = Bandlücke).

Bei kleinen Molekülen wird daher die Reduzierung der Energielücke vor allem mit stärkeren Donor- und Akzeptor-Bausteinen^[62] oder mit der Verwendung mehrerer Einheiten erreicht^[63], wie in Abbildung 15 dargestellt ist.

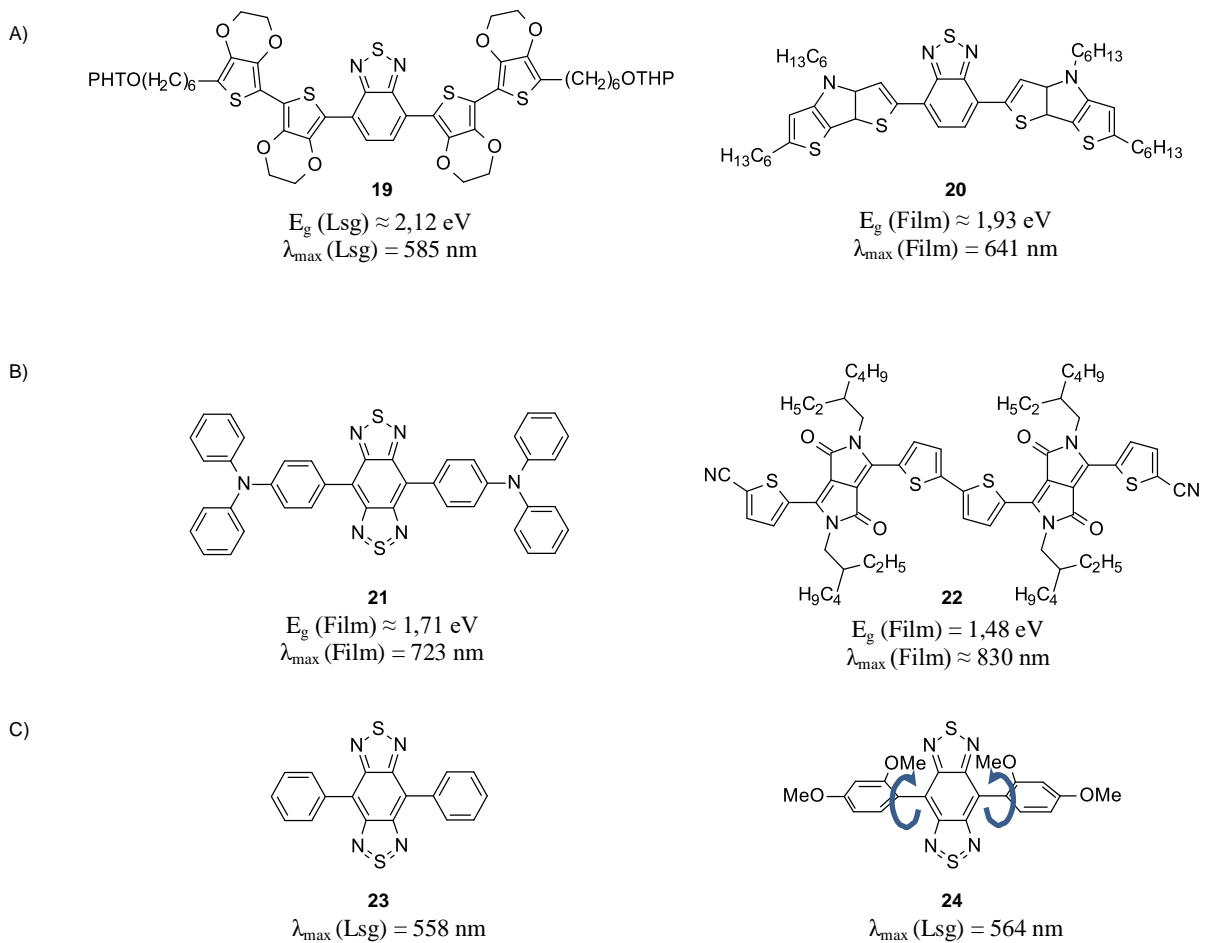


Abbildung 15: Beispielhafte Strukturen für Verbindungen mit A) bathochromer Verschiebung durch stärkere Donor-Einheiten oder B) NIR-Absorption durch stärkeren Akzeptorcharakter und C) Einfluss der Planarität auf die optischen Eigenschaften.^[62, 63, 64, 65]

Ein weiterer wichtiger Faktor ist außerdem die Planarität des π -konjugierten Systems, da die Überlappung der Orbitale durch eine Verdrehung gegeneinander gestört wird. Yamashita *et al.* verdeutlichten das gut durch den Vergleich der optischen Eigenschaften der Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole (BBT) **23** und **24**. Durch den +M-Effekt der Methoxygruppen müsste das Absorptionsmaximum von Letzterem im Gegensatz zur Vergleichsverbindung eine deutliche bathochrome Verschiebung aufweisen. Durch die sterisch anspruchsvollen Gruppen ist das Molekül jedoch so verdreht, dass die Verschiebung nur 6 nm beträgt und somit nur eine geringe Änderung der Energielücke vorliegt.^[66] Daraus ist ersichtlich, dass die Verstärkung des Akzeptorcharakters und die Planarität des Systems den größten Effekt auf die Absorptionswellenlänge haben. Die Verstärkung der Donor-Einheiten führt hingegen zwar zu einer bathochromen Verschiebung, erreicht aber nicht den NIR-Bereich. Allerdings führen diese Modifizierungen auch zu schlechterer Löslichkeit, durch die Planarisierung und starken Wechselwirkungen des Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-Bausteins. Darüber hinaus ist der Ordnungsparameter bei Verbindungen mit mehr als einer Akzeptoreinheit bisher nicht ausreichend untersucht.

Dennoch wurde beispielsweise von Wang *et al.*^[67] 2008 eine NIR-Verbindung auf BBT-Basis hergestellt, die durch ihre Substituenten eine deutlich verbesserte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, THF, Toluol und Xylol zeigt. Durch die Ähnlichkeit der Reste zu flüssigkristallinen Strukturen und der ohnehin schon positiven Anisotropie in Benzothiadiazolverbindungen, weist die Verbindung sogar selbst hexagonal columnare flüssigkristalline Eigenschaften auf. Die Phasenübergänge können gut in der DSC beobachtet werden, wobei der isotrope Zustand bei 164°C in eine flüssigkristalline Phase übergeht. Anschließend geht diese bei 139°C zur Kristallisation über.

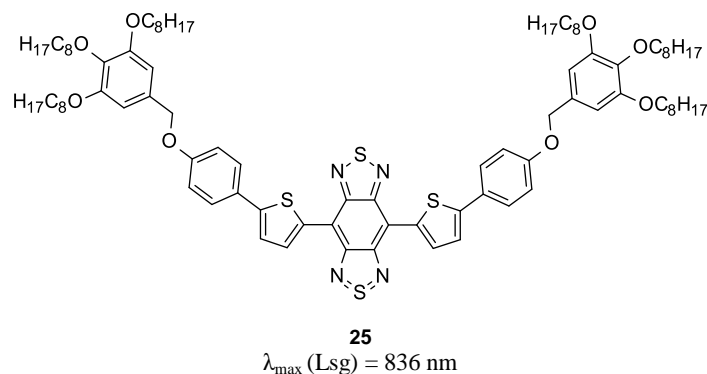


Abbildung 16: Struktur eines NIR-Chromophoren mit flüssigkristallinen Eigenschaften.^[67]

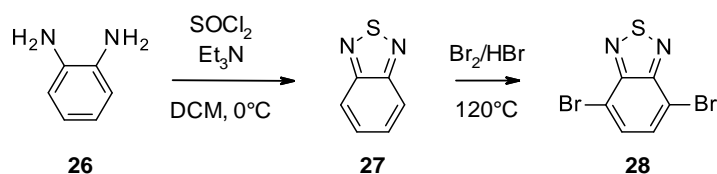
Allerdings musste festgestellt werden, dass die BBT-Verbindungen auf Grund ihrer besonderen elektronischen Verteilung, auf die in Abschnitt 2.3.2 näher eingegangen wird, eine geringe photochemische Stabilität aufweisen. Dennoch kann zusammenfassend festgestellt werden, dass Benzothiadiazolverbindungen und ihre π -erweiterten Derivate für das Design neuer NIR-absorbierender Gast-Wirt-Materialien am vielversprechendsten sind. Im Folgenden soll daher näher auf die Synthese und die Eigenschaften dieser Substanzklasse eingegangen werden.

2.3 2,1,3-Benzothiadiazole und π -erweiterte Derivate

2,1,3-Benzothiadiazole (BTD) gehören in der Literatur über alle Anwendungen hinweg zu den am häufigsten verwendeten Akzeptor-Bausteinen überhaupt.^[68] Das kann zum einen mit ihrer recht simplen Synthese, aber auch mit ihrer leichten Kombinierbarkeit mit anderen Strukturelementen und mit ihrer einfachen Polymerisierbarkeit begründet werden.

2,1,3-Benzothiadiazol selbst hat eine schwach chinoide Struktur mit relativ lokalisierten π -Bindungen im Benzolring, statt eines heteroaromatischen 10π -Elektronensystems.^[48] Synthetisiert wird es in der Regel durch die langsame Zugabe von Thionylchlorid zu einer Mischung aus *o*-Phenylendiamin und Triethylamin in Dichlormethan. Allerdings sind für komplexere Diamino-Verbindungen mittlerweile auch alternative Methoden mit Thionylbromid, Dischwefeldichlorid oder N-Sulfinylanilin als Schwefel-Überträger bekannt, wobei die Wahl stark vom Edukt abhängt.^[36] Hinzu kommt, dass durch die Verwendung von Nitrit, Selendioxid oder Tellurdioxid auch die entsprechenden N-, Se- oder Te-Analoga hergestellt werden können. Am häufigsten finden davon jedoch die S- und N-Verbindungen Anwendung.

BTD lässt sich auf Grund seines chinoiden Charakters und dank der dirigierenden Wirkung der polarisierenden Imin-Einheiten gut in 4- und 7-Position funktionalisieren. Die Bromierung dieser Positionen wurde 1970 erstmals von Pilgram *et al.*^[69] durchgeführt und ist in Schema 3 gezeigt.



Schema 3: Synthese von 2,1,3-Benzothiadiazol und 4,7-Dibrombenzothiadiazol nach Pilgram *et al.*^[69]

Darauf basierend wurde 1996 das erste Donor-Akzeptor-Copolymer von Meijer *et al.*^[70] hergestellt, was danach zu einer Kombination mit zahlreichen Donoren zur Anpassung der optischen und elektronischen Eigenschaften führte. In den letzten Jahren wurde jedoch auch zur Modifizierung des Benzothiadiazols an sich übergegangen. Dank intensiver Forschung sind so heute, neben dem schon erwähnten BBT, auch substituierte Benzothiadiazole und eine Reihe von π -erweiterten Derivaten bekannt. Einige Strukturen sind beispielhaft in Abbildung 17 dargestellt.^[49]

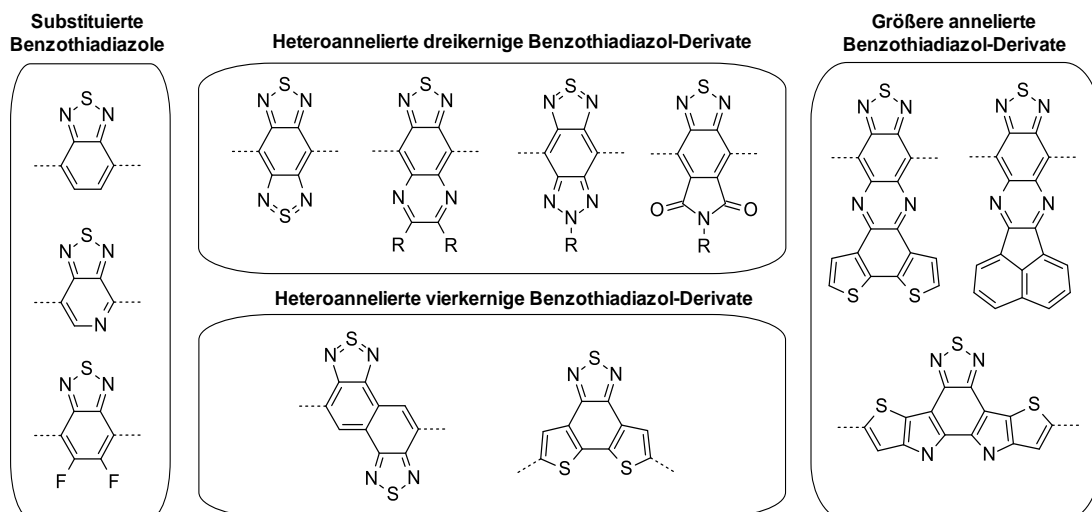


Abbildung 17: Strukturen von Benzothiadiazol bzw. substituiertem Benzothiadiazol und einigen π -erweiterten Derivaten mit Klassifizierung nach der Anzahl der beteiligten Ringsysteme.^[49]

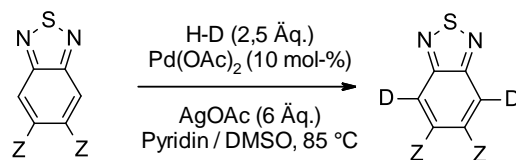
2.3.1 Substituierte 2,1,3-Benzothiadiazole

Der erste Meilenstein in der Entwicklung stärkerer Benzothiadiazole war die Synthese von fluorierten Akzeptoren, die 2011 von Tang und Bao^[71] eingeführt und daraufhin auf BTDs übertragen wurde.^[72] Die stärker elektronenziehenden Substituenten sollten das HOMO-Level der Verbindungen senken und somit die Luftstabilität verbessern. Die Verbindungen zeigten aber vor allem verbesserte Ladungsträgermobilitäten und eine abnehmende Löslichkeit, die auf ihre starken intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen sind.^[68] Einen deutlicheren Einfluss auf das LUMO-Niveau hat hingegen die Substitution von Fluorid gegen Nitril-Gruppen, durch die die Elektronenaffinität um 0,4 eV steigt und eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge erreicht wird.

Auch die Substitution von BTD mit Nitro-Gruppen zu 5,6-Dinitro-BTD erhöht die Akzeptor-Eigenschaften, allerdings gibt es dazu nur wenige Studien, was einen direkten Vergleich mit 5,6-Difluor-BTD und BTD-5,6-dicarbonitril erschwert.^[73, 74] Ein weiterer interessanter Baustein, der zu den substituierten Benzothiadiazolen gezählt werden kann, ist Pyridinylthiadiazol. Es kann je nach Einbau in eine D-A-Verbindung zu regio-regulären oder regio-irregulären Oligomeren führen, die sich leicht durch ihr Absorptionsspektrum unterscheiden.^[68]

Die Synthese von Pyridinylthiadiazol und 5,6-Difluor-BTD kann dabei analog der von Benzothiadiazol über das entsprechende Diamin erfolgen, wobei die Bromierung vor oder nach dem Ringschluss erfolgen kann. In beiden Fällen erhält man gute Ausbeuten für den Ringschluss, wohingegen die Bromierung sehr unvollständig verläuft, was auf die niedrigen HOMO-Level der Verbindungen zurückzuführen ist. Ähnlich problematisch ist die Nitrierung des Dibrombenzothiadiazol zum Erhalt der 5,6-Dinitro-BTD-Verbindung. Diese erfolgt in guten Ausbeuten nur durch die Zugabe von rauchender Salpetersäure zu einer hochviskosen Suspension der Substanz in Trifluormethansulfonsäure nach Andersson *et al.*^[75] Um dieses Problem zu umgehen, wurde für die Kupplung

von fluoriertem Benzothiadiazol auch direkte C-H-Aktivierung untersucht.^[76] Dabei konnten sogar oxidative Reaktionsbedingungen gefunden werden, die weder am Akzeptor-, noch am Donor-Baustein funktionelle Gruppen benötigen. Diese sind wie in Schema 4 gezeigt auch für BTD-5,6-dicarbonitril möglich.^[77]



Schema 4: Reaktionsbedingungen der oxidativen direkten C-H-aktivierten Kupplung von substituierten 2,1,3-Benzothiadiazol (Z = F, CN) mit einer Donor-Einheit (H-D).

2.3.2 Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol und seine Homologen

Neben der Substitution wurde auch die Erweiterung des π -Elektronensystems von BTD durch Benz- oder Heteroanellierung bzw. die Kombination mit weiteren Akzeptor-Bausteinen (z.B. Imiden) untersucht. Die einfachsten Systeme sind dabei diejenigen, die nur einen weiteren Ring enthalten, wie beispielsweise BBT. Dieses hat durch seine besondere S=N-Bindung formal ein aromatisches 14π -Elektronen Ringsystem und zeichnet sich demzufolge durch eine gute Planarität, starke Wechselwirkungen und kurze intermolekulare Abstände aus. Seine damit verbundene hohe Elektronenaffinität führt zu sehr tief liegenden LUMO-Energien seiner Produkte zwischen -3,9 eV und -4,2 eV, was wiederum seine Ambipolarität zur Folge hat. Allerdings ist BBT ohne entsprechend lange Alkylketten am Donor extrem schlecht löslich und Verbindungen auf BBT-Basis sind zwar oft fest, kristallisieren aber schlecht. Außerdem ist bekannt, dass sie durch ihr hohes HOMO-Level weniger luftstabil sind.^[68]

Als Grundlage aller dieser Eigenschaften wird, wie erwähnt, oft die besondere S=N-Bindung einer der beiden Thiadiazol-Ringe angenommen, in der der Schwefel tetravalent vorliegt. Dieser müsste dabei, um formal ungeladen zu sein, sein Oktett zu einer 10-Valenzelektronen-Konfiguration erweitern. Wie Leusser *et al.*^[78] anmerkten, ist das aber inkorrekt, da die Energetik der d-Orbitale des Schwefels die Teilnahme an solchen Bindungen verbietet und somit ein expandiertes Oktett ausschließt. Der Nachweis dieser Bindungssituation ist jedoch auf Grund der vielen vorhandenen Heteroatome nicht trivial und hat daher großes Interesse auf sich gezogen.

Um die Bindungssituation analysieren zu können, wurden daher Vergleichsverbindungen mit ähnlichen formalen Strukturen, wie Thieno[3,4-c]thiophen oder Acenaphtho[5,6-cd]thiopyran herangezogen. Acenaphtho[5,6-cd]thiopyran erwies sich aber als sehr instabil und musste mit N-Phenylmaleimid stabilisiert werden, was auch auf seine ylidische Natur hinwies und die Messung der Bindungslängen unmöglich machte. Eine Möglichkeit zur Stabilisierung von Thieno[3,4-c]thiophen besteht hingegen in der Einführung von Resten (z.B. $R_2 = \text{Ph}$), die gegen die Molekülebene verdreht sind. Das auf diese Weise sterisch deaktivierte Molekül

wurde von Schlessinger ^[79] publiziert und seine Bindungslängen analysiert. Die Untersuchungen ergaben für die C-S-Bindung jedoch lediglich eine Verkürzung von 0,008 Å, die kaum außerhalb der Messungenauigkeit liegt. ^[49]

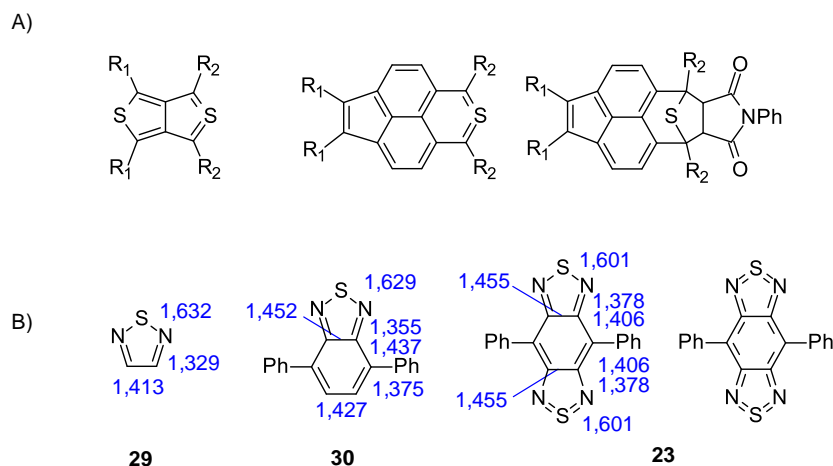
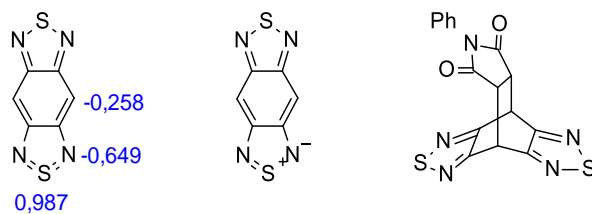


Abbildung 18: A) Strukturen von Thieno[3,4-c]thiophen (links) und Acenaphtho[5,6-cd]thio-pyran (mitte), sowie die durch N-Phenylmaleimid stabilisierte Form von Acenaphtho[5,6-cd]thiopyran (rechts) und B) Erweiterung des π -Elektronensystems vom Thiadiazol **29** über Benzothiadiazol **30** zum Benzobisthiadiazol **23** inklusive Bindungslängen in Å. ^[49]

Der Vergleich der Bindungslängen der Thiadiazolverbindungen kann nach der Messung der entsprechenden Verbindungen mittels Gasphasenelektronendiffraktometrie und Röntgendiffraktometrie erfolgen (Abbildung 18). Dabei ist bereits bei der Gegenüberstellung vom Thiadiazol **29** zum Benzothiadiazol **30** eine Verschiebung weg von der intramolekularen Delokalisierung zu einer schwachen Chinoidität zu beobachten. Diese wird in Benzobisthiadiazol **23** noch deutlicher und zeigt sich in einer Bindungslängenänderung der S-N-Bindung um -0,028 Å, die eine Doppelbindung vermuten lässt, und einer Angleichung der Bindungslängen im mittleren Benzolring, was dessen Aromatisierung andeutet. Die Bindungen zwischen den Ringsystemen bleiben mit 1,455 Å jedoch annähernd konstant, sodass eine Annulen-ähnliche 14 π -Elektronen-Delokalisierung, wie in Abbildung 18 dargestellt, naheliegt.

Allerdings sind die Bindungsverhältnisse und die Elektronenverteilung in BBT damit nicht abschließend geklärt. Strassner und Fabian ^[80] beispielsweise führten quantenchemische Studien durch, die auf eine deutlich positive Ladung am Schwefelatom und somit auf eine eher ylidische Struktur hinweisen. In diesem Zusammenhang fand dieselbe Gruppe auch die geringe Singlett-Triplett-Energielücke von BBT, die sogar einen diradikalischen Charakter der Verbindung vermuten lässt, was auch mit ihrer geringen photochemischen Stabilität korreliert. Ein experimenteller Hinweis hierauf ist die Umsetzung von BBT mit N-Phenylmaleimid, die zum entsprechenden Addukt führte. Der Mechanismus ist hier nicht eindeutig geklärt, sodass sowohl eine 4+2 Cycloaddition als auch ein diradikalischer Cyclisierungsmechanismus möglich wäre. ^[49]

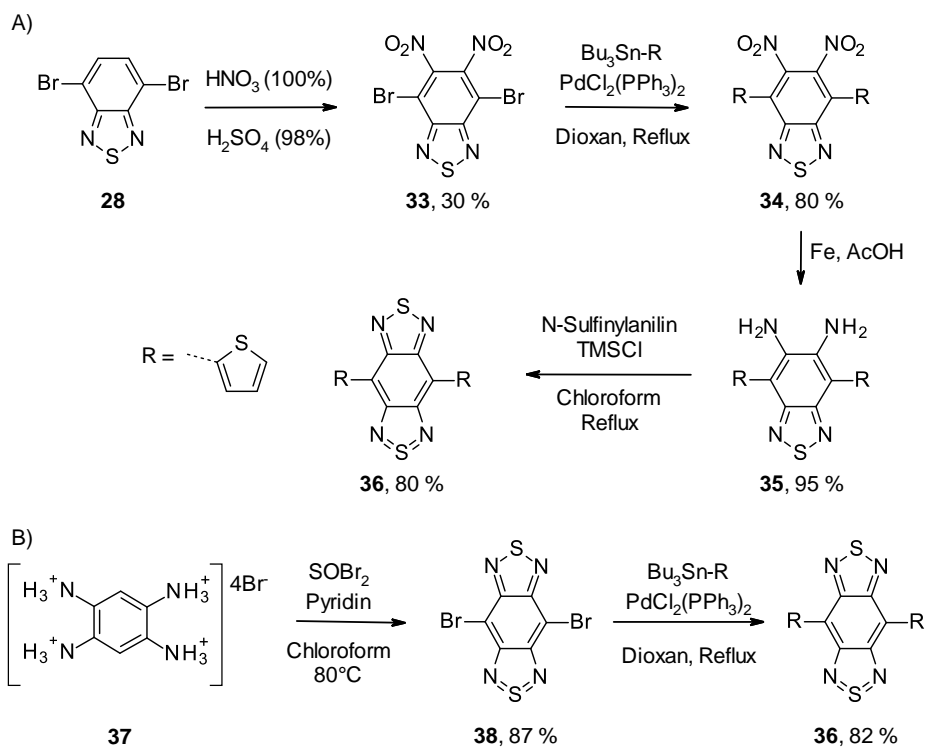


31

32

Abbildung 19: Ladungsverteilung in BBT nach Strassner und Fabian und die daraus ableitbare ylidische Struktur, sowie die Struktur des BBT-N-Phenylmaleimid-Addukts.^[80]

Anfangs wurde die Synthese von BBT ausschließlich über die 5,6-Dinitro-BTD-Verbindung **33** durchgeführt. Dabei wird diese über Stille- oder Suzuki-Kupplung mit dem Donor-Baustein umgesetzt, die Nitrogruppen reduziert und anschließend der zweite Thiadiazol-Ring geschlossen. Hierzu ist die Verwendung von N-Sulfinylanilin vorteilhaft^[81], da die Verwendung von Thionylchlorid zur Überchlorierung der Substanz führt. Eine einfachere Methode wurde jedoch 2010 von Grimsdale *et al.*^[82] publiziert. Sie geht von 1,2,4,5-Tetraaminobenzoltetrahydrobromid **37** aus, das durch die Reaktion von Bromwasserstoff mit 1,2,4,5-Tetraaminobenzoltetrahydrochlorid gewonnen und anschließend mit Thionylbromid umgesetzt werden kann, wobei gleichzeitig die Ringschlüsse und die Bromierung stattfinden. Das entstandene 4,8-Dibrom-BBT **38** ist stark basenempfindlich und wird daher bevorzugt mit Hilfe der Stille-Reaktion mit einem Donor gekuppelt (Schema 5).



Schema 5: Synthese von BBT-Verbindungen A) aus Benzothiadiazol und B) über die Eintopf-Methode von Grimsdale *et al.*^[82]

Wie bereits beim BTD-Grundkörper kann auch beim BBT eines der beiden Schwefelatome durch Stickstoff, Selen oder Tellur substituiert werden. Selen- und Tellur-Analoga sind jedoch häufig deutlich instabiler, sodass sich die in Abbildung 20 gezeigte Selen-Verbindung mit Alkylketten als Rest durch ihre hohe HOMO-Energie von -4,59 eV in Lösung schnell zersetzt und die entsprechende Tellur-Verbindung nicht hergestellt werden konnte.^[83]

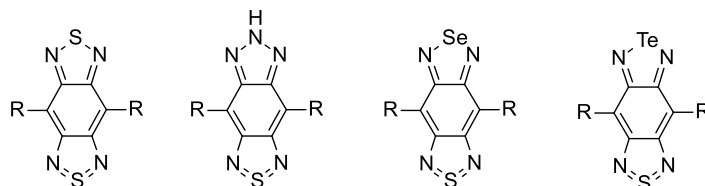
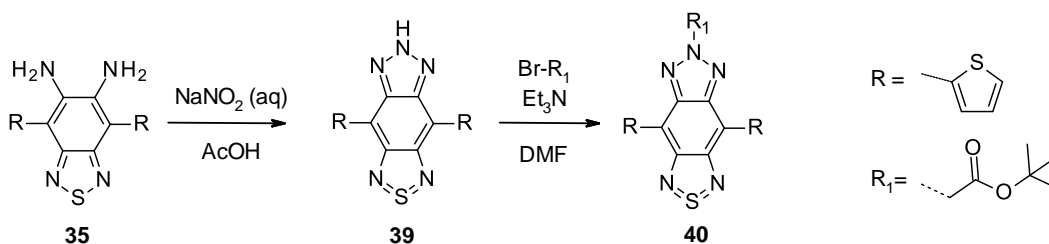


Abbildung 20: Struktur von BBT und seinen N-, Se- und Te-Analoga.

Die Stickstoff-Analoga von BTD, die Triazole, unterscheiden sich dabei deutlich in der Lage ihrer Energieniveaus von BTD, was in der Geometrie der Imin-Stickstoffe begründet sein kann. Reine Triazol-Strukturen sind daher eher schlechte Akzeptoren, obwohl sie insbesondere in vielen Polymeren als solche eingesetzt werden. In kleinen Molekülen wurde hingegen eher das Verhalten eines neutralen Bausteins oder sogar eines Donors beobachtet^[48], weshalb eine Absorption von langwelligem Licht durch sie nicht zu erreichen ist. Es wurde daher postuliert, dass in Polymeren, die Triazole enthalten, die Verkleinerung der Energielücke eher durch die Verlängerung des π -Systems als durch die Akzeptor-Stärke des Triazols zustande kommt.

In Kombination mit der Thiadiazoleinheit in Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol (TzBTD), das 2011 von Grimsdale *et al.*^[84] eingeführt wurde, entsteht jedoch wiederum ein guter Akzeptor. Es wird angenommen, dass das Zusammenspiel zwischen dem stark elektropositiven Schwefel, der auch hier formal tetravalent vorliegt, und dem pyrrol-ähnlichen Donor-Charakter des Triazols zu einer höheren Akzeptorstärke des Gesamtmoleküls führt. TzBTD zeigt ähnlich wie BBT eine schlechte Löslichkeit, die durch das Anbringen von Alkylketten verbessert werden kann, kristallisiert aber auch besser als BBT.^[48]

Die Synthese von TzBTD erfolgt, wie erwähnt, mit Natriumnitrit unter sauren Bedingungen. Das dabei entstehende Amin kann durch das Anbringen verschiedener Reste unter basischen Bedingungen weiter derivatisiert werden, was zur weiteren gezielten Einstellung der Eigenschaften genutzt werden kann.



Schema 6: Synthese und Derivatisierung von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **39**.^[48]

2.3.3 5H-Imidazol[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol und Thiazolo[5,4-f][2,1,3]benzothiadiazol

Eine auf den ersten Blick ähnliche Struktur wie BBTs und TzBTD haben auch 5H-Imidazol[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole (IBT), allerdings unterscheiden sie sich in ihren elektronischen Verhältnissen deutlich von diesen. Ihre Ladungsverteilung und -stabilisierung ist durch das Kohlenstoffatom als Zentralatom deutlich begrenzter, wodurch hier kein formal tetravalenter Schwefel vorliegt. Stattdessen wird durch die Anellierung mit Imidazol eine Aminogruppe mit Elektronendonator-Eigenschaften eingeführt, die mit der Elektronenakzeptanz des Benzothiadiazols wechselwirkt. Im Gegensatz zum TzBTD führt das hier jedoch nicht zu einer Erhöhung der Akzeptorstärke, sondern zu einer Erhöhung des HOMO-Niveaus, während die LUMO-Energie nur eine geringe Änderung erfährt.

Ein Ansatz, die Akzeptorstärke dennoch zu erhöhen, wurde 2015 von Zhang *et al.*^[85] durch die Kombination mit einem Pentafluorphenyl-Substituenten publiziert (Abbildung 21). Dieser sollte durch seinen elektronenziehenden Charakter die LUMO-Energie zusätzlich herabsetzen und durch die intramolekularen N-H...F-Wechselwirkungen die freie Drehbarkeit des Thiophens einschränken, sodass eine bessere Planarität erreicht werden kann. Schließlich sollten die Fluor-Substituenten zu einer Verbesserung der Löslichkeit beitragen. Die aus dem Baustein aufgebauten Polymere waren jedoch vor allem in THF, Chloroform und DMF löslich und erreichten in Lösung lediglich ein Absorptionsmaximum von etwa 600 nm.

Eine andere Variante wurde kürzlich von Wakamiya *et al.*^[86] beschrieben, bei der die Imidazol-Einheit gegen eine Thiazol-Einheit substituiert wird. Hierbei wird tatsächlich die Elektronenaffinität des Moleküls erhöht und das LUMO-Level abgesenkt, was durch die Oxidation des Schwefelsubstituenten auch noch weiter modifiziert werden kann. Das Absorptionsmaximum liegt aber dennoch nur im Bereich von 440 nm.

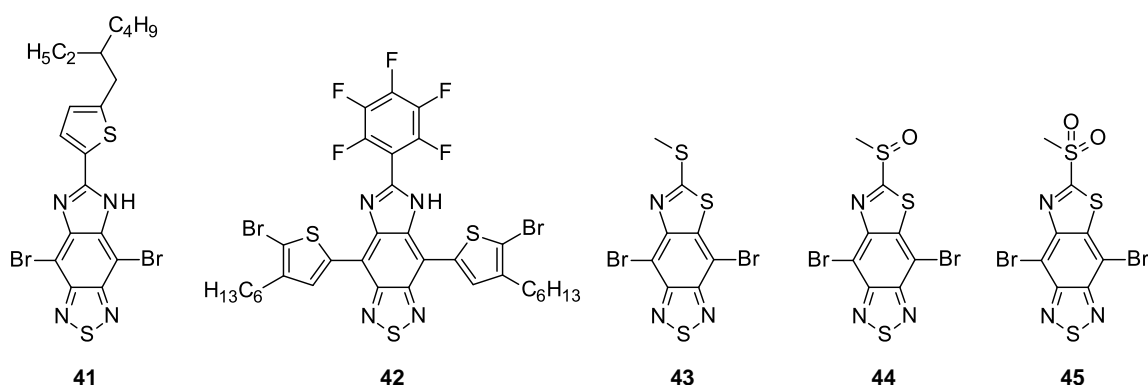


Abbildung 21: Strukturen bekannter 5H-Imidazol[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole und Thiazolo[5,4-f][2,1,3]benzothiadiazole nach Zhang^[85] und Wakamiya^[86].

2.3.4 [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline

Ein anderes π -erweitertes Derivat von BTD mit drei Ringsystemen ist [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin (TDQ), das 1995 von Yamashita, Kitamura und Tanaka^[87] zum ersten Mal als Baustein für Polymere mit

geringer Bandlücke publiziert wurde. TDQs haben eine eher chinoide Struktur, die auch von Bunz *et al.*^[88] mittels sogenannter kernunabhängiger chemischer Verschiebungen (*Nucleus-Independent Chemical Shifts*, NICS) und durch die Bestimmung von Bindungslängen untersucht wurde. NICS stellen ein Konzept zur Messung von Aromatizität dar und wurden 1996 von Schleyer *et al.*^[89] eingeführt. Sie machen sich dabei die Hochfeld-Verschiebung innerhalb des Rings zunutze, die deutlich drastischere chemische Verschiebung hervorbringt als außerhalb des Rings. Diese Verschiebung ist nur begrenzt messbar, beispielsweise durch Brückenkopfatom oder die Hilfe von Lithium-Komplexen, kann aber gut quantenchemisch berechnet werden, indem man ein Pseudoatom in der Mitte der Schweratome, d.h. der nicht-Wasserstoffatome, platziert. Hierzu gibt es mittlerweile verschiedene Methoden, beispielsweise spricht man von NICS(0), wenn das Pseudoatom mit den Schweratomen komplett in einer Ebene liegt. Ist das Pseudoatom hingegen 1 Å oberhalb der Ringmitte angeordnet, wird es als NICS(1) bezeichnet. Zusätzlich können durch entsprechende Rechnungen nur die lokalen (LMO) oder kanonischen (CMO) Molekülorbitale bzw. nur deren σ - oder π -Anteile erhalten werden. Analog zu den chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum nehmen die so berechneten Ergebnisse negative Werte für aromatische oder positive Werte für antiaromatische Systeme an, die jedoch je nach Methode variieren können.^[90] Vorteilhaft hieran ist, dass die erhaltenen Werte unabhängig von der Ringgröße und wenig sensitiv gegenüber Geometrieverschiebungen sind. Darüber hinaus kann der NICS-Wert für jeden Ring einzeln bestimmt und somit die Verteilung im Molekül abgeschätzt werden.^[89] Die Ergebnisse von Bunz *et al.* für die CMO NICS(0) _{π zz} und die Bindungslängen von TDQ und dessen Dihydroform sind in Abbildung 22 dargestellt.

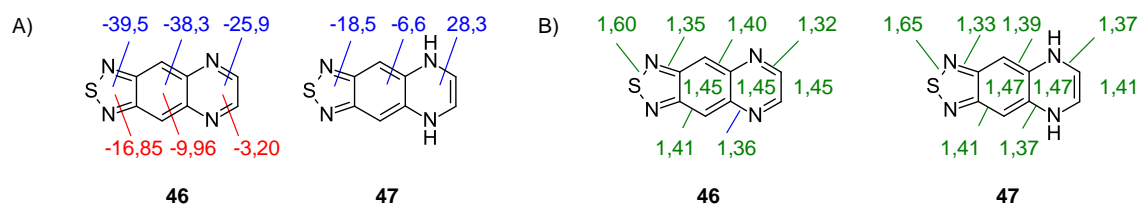
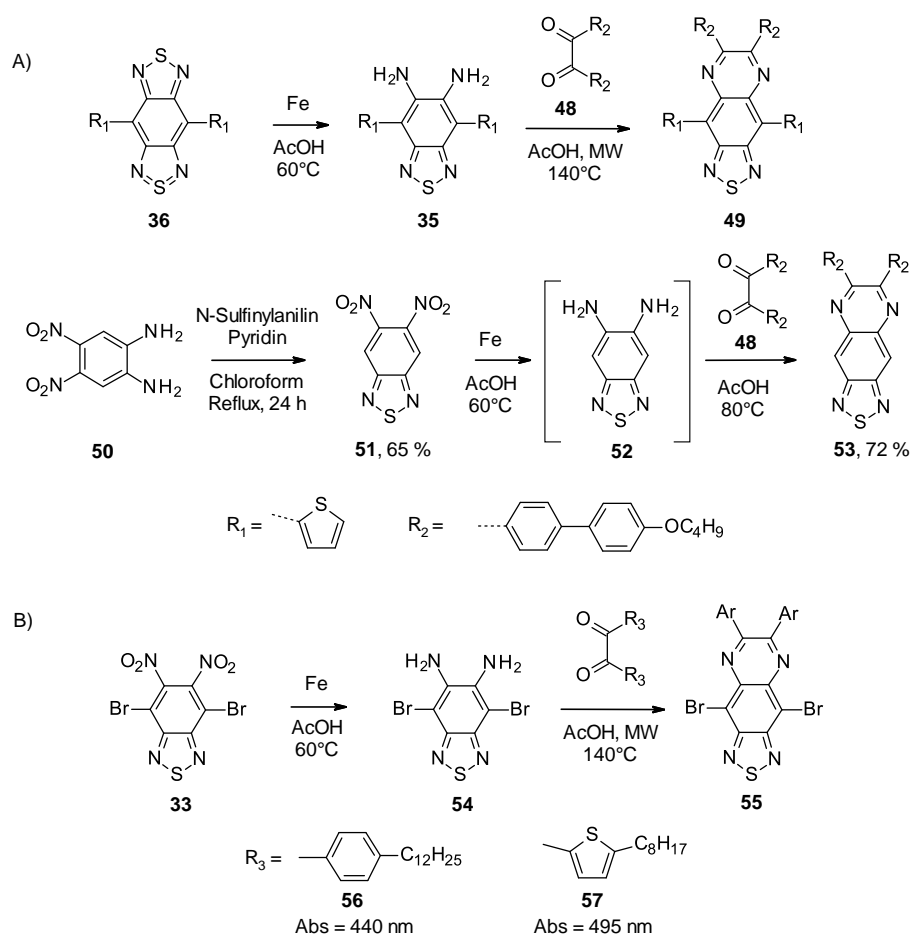


Abbildung 22: A) CMO NICS(0) _{π zz}-Werte (blau, Berechnet mit PW91/6-311G** mit dem Programm NBO 5.0g^[88]) und NICS(0)-Werte (rot, Berechnet mit RB3LYP/6-311+G**^[90]), sowie B) mittels Röntgendiffraktometrie bestimmte, experimentelle Bindungslängen (grün) für [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin und die entsprechende Dihydroverbindung.^[88]

Die Dihydroform ist dabei interessant, da sie für Azaacene 2008 ebenfalls durch Schleyer und Bunz^[88, 91, 92] 2008 untersucht wurde. Betrachtet wurden dabei ihr Packungsverhalten, ihre optischen und elektrischen Eigenschaften, ihre Hydrierungs- und Resonanzenergie, sowie die zugehörigen NICS-Werte, was zu unerwarteten Ergebnissen führte. Beispielsweise konnte eine endotherme Hydrierungsenergie, sowie eine auf NICS-Rechnungen basierende außergewöhnliche Elektronenverteilung festgestellt werden. Der Dihydropyrazinring war dabei zwar lokal antiaromatisch, Rechnungen des Gesamtmoleküls ergaben jedoch, dass dieses durch seine Elektronendelokalisierung insgesamt als aromatisch betrachtet werden kann. Dadurch ist die Dihydroform in diesen Fällen ebenso stabil wie das entsprechende Azaacen. Für TDQs wurde zum Teil ein ähnliches Verhalten beobachtet, sodass die Dihydroform auch hier bevorzugt gebildet wurde.

Im Gegensatz zu BBT sind TDQs nicht ambipolar, haben aber hohe Extinktionskoeffizienten und oft eine breite Absorption, die bis in den NIR-Bereich reichen kann.^[68] Der Austausch des Chalcogens (S → Se) kann diese durch die Erhöhung des HOMOs noch weiter bathochrom verschieben. Das kann durch das Zusammenspiel der chinoiden elektronischen Eigenschaften der Chalcogene und die Änderung ihrer strukturellen Symmetrie begründet werden.^[83]

Die Darstellung der TDQs kann entweder wieder aus 5,6-Dinitro-BDT (**33**) oder aus BBT (**36**) durch selektive Ringspaltung nach Grimsdale *et al.*^[83] erfolgen. Die darauffolgende Kondensationsreaktion kann anschließend säurekatalysiert, sowie mit oder ohne Hilfe von Mikrowellenstrahlung, ablaufen. Darüber hinaus ist unter ähnlichen Bedingungen die Synthese von TDQs ohne Donor-Gruppen bekannt, wobei 1,2-Dinitrobenzol-4,5-diamin als Edukt verwendet wird, das über eine dreistufige Route nach Cheeseman zugänglich ist.^[93] Allerdings zeigen diese naturgemäß eine schlechtere Löslichkeit und oft eine geringere Stabilität, was ihre weitere Verarbeitung erschwert.



Schema 7: Synthese von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin A) aus BBT **36** oder 1,2-Dinitrobenzol-4,5-diamin **50** und B) aus 5,6-Dinitro-BDT **33** mit unterschiedlichen Resten in 6- und 7-Position.

Bei allen TDQ-Derivaten haben dabei neben dem Donor-Baustein auch die Reste in 6- und 7-Position einen empfindlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Moleküls. So verschiebt, wie in Schema 7 angedeutet, die

Einführung eines Thiophenrests statt eines Phenylrests die Absorptionswellenlänge um 55 nm in den langwelligeren Bereich. Die Cyclovoltammetrie-Messungen (CV) der Verbindungen durch Baumgarten *et al.*^[94] zeigen, dass sich die LUMO-Energie dabei jedoch kaum ändert. Durch Vergleichsversuche von Grimsdale *et al.*^[83] kann dieser Effekt der starken elektronenziehenden Natur der Benzothiadiazoleinheit zugeschrieben werden, dessen hohe Elektronenaffinität trotz der Donor-Einheiten in 6- und 7-Position erhalten bleibt und sich stattdessen nur das HOMO verschiebt. Quantenchemische Rechnungen von Baumgarten *et al.* zeigen dementsprechend auch, dass das LUMO auf dem TDQ-Kern lokalisiert ist, während das HOMO über das konjugierte Rückgrat und die eingeführten Reste in 6- und 7-Position verteilt ist.^[94]

Aus diesem Grund sind TDQs auch oft die Basis von größeren π -erweiterten Benzothiadiazol-Derivaten, die die Elektronenakzeptanz weiter verbessern sollen. Einige Beispiele aus den Arbeitsgruppen von Grimsdale^[83], Zhang^[95], Sharma^[96] und Matsumoto^[97] sind in Abbildung 23 dargestellt.

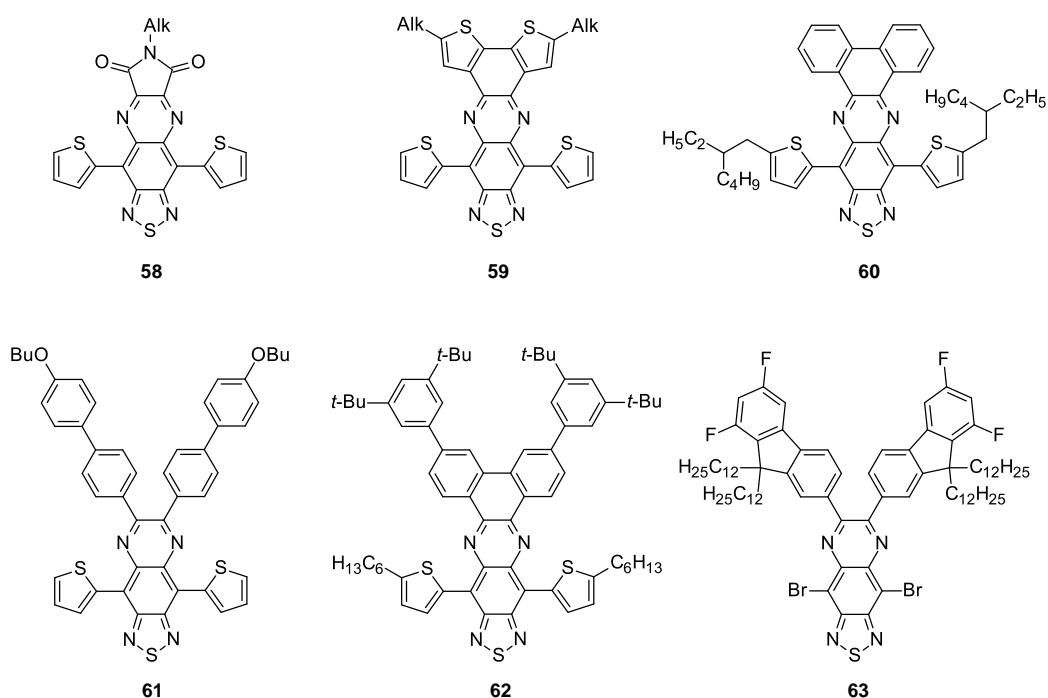


Abbildung 23: Strukturen von π -erweiterten Benzothiadiazol-Derivaten mit TDQ-Grundkörper von Grimsdale^[83], Zhang^[95], Sharma^[96] und Matsumoto^[97] (R = Donor).

Alle dargestellten Verbindungen zeigen starke bathochrome Verschiebungen und erreichen mit ihrer Absorption den NIR-Bereich. Einen Einfluss darauf hat die Einführung von Fluorsubstituenten, die das HOMO-Niveau beeinflussen und das Dipolmoment zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand erhöhen. Es konnte außerdem beobachtet werden, dass bei stark ausgedehnten aromatischen Resten am TDQ, deren Aromatizität einen größeren Effekt auf die Eigenschaften hat als die Planarisierung der Substituenten. Insgesamt sollte dennoch darauf geachtet werden, dass die Begünstigung der chinoiden Struktur zwar einfach ist, die Erhöhung der Elektronendichte im Kern die Verbindungen aber instabil machen können. Beispielsweise wurde für

Verbindung **59** in Abbildung 23 von Grimsdale *et al.*^[83] festgestellt, dass sie auf Grund ihres hohen HOMO-Levels sehr oxidationsempfindlich ist.

2.3.5 Design neuer π -erweiterter Derivate

Im Vergleich nimmt die Akzeptorstärke von BTD über TDQ nach BBT und TzBTd zu. Das kann zum einen Anhand der berechneten HOMO-LUMO-Niveaus in Abbildung 24 und zum anderen durch die Absorptionsmaxima, die deutlich in den langwelligeren Bereich verschoben sind (BTd = 445 nm, TDQ = 524 nm, BBT = 702 nm^[49] mit Bithiophen-Rest), gezeigt werden.

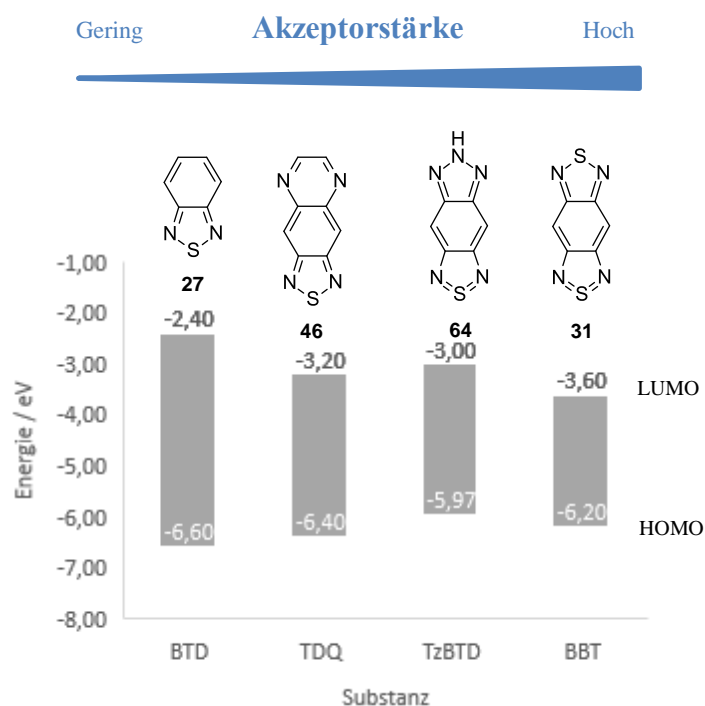
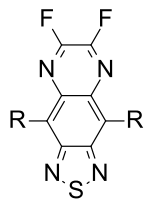


Abbildung 24: Berechnete HOMO- und LUMO-Energieniveaus von BTd, TDQ, BBT^[49] und TzBTd^[98].

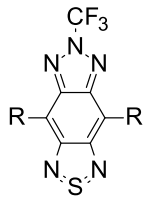
Diese Beobachtung macht deutlich, dass zum einen die Art und die Anteile der Heteroatome im anellierten Ringsystem einen deutlichen Einfluss auf den Akzeptor haben. Zusätzlich sind auch die Größe des erweiterten π -Elektronensystems und die angebrachten Reste, wie beispielsweise in Abschnitt 2.3.4 oder bei TzBTd, von großer Bedeutung. Gruppen mit elektronenziehenden Eigenschaften haben dabei, insbesondere bei IBTs und TDQs, die Akzeptorstärke erhöht, während der Einfluss von Donoren einen mäßigen Effekt hatte.

Interessant in Hinblick auf neue Farbstoffmoleküle nach diesem Vorbild wären demnach Verbindungen mit möglichst kleinen elektronenziehenden Gruppen. Das bestätigten auch quantenchemische Rechnungen für die genannten Strukturen (Abbildung 25), die zu guten Ergebnisse in Hinblick auf deren optische Eigenschaften^[98] führten, sodass das Design prinzipiell vielversprechend ist.



65

$$\lambda_{\text{max, cal}} = 745 \text{ nm}$$



66

$$\lambda_{\text{max, cal}} = 822 \text{ nm}$$

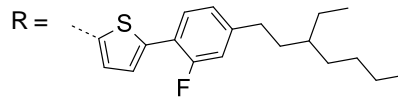


Abbildung 25: Strukturen und quantenchemisch berechnete optische Eigenschaften (mit *Gaussian 09* auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau) von neuen π -erweiterten Benzothiadiazol-Derivaten.

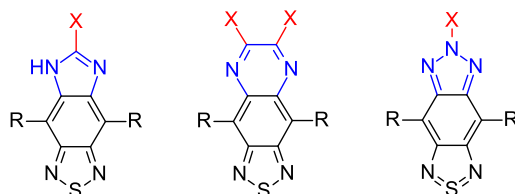
3 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Design und der Synthese neuer Farbstoffe für die Anwendung in flüssigkristallinen Gast-Wirt-Systemen. Dabei liegt der Fokus besonders auf Verbindungen mit geringer Energielücke, deren Absorptionsmaximum im Nah-Infrarot-Bereich angesiedelt ist, um die Leistungsfähigkeit der Gast-Wirt-Bauteile zu verbessern. Besonders Potential hierzu haben Donor-Akzeptor-Verbindungen, da sich ihre HOMO- und LUMO-Niveaus sehr einfach modifizieren und auf einen definierten Wellenlängenbereich einstellen lassen. Allerdings sind insbesondere NIR-Materialien auf diesem Konzept von Polymeren dominiert, während es bei niedermolekularen Verbindungen Entwicklungsbedarf gibt. Unter den bekannten Molekülen sind diejenigen mit Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole-Akzeptor in Hinblick auf ihre Absorptionseigenschaften am vielversprechendsten. Allerdings unterliegen die Farbstoffe für Gast-Wirt-Systeme einem enormen Anforderungsprofil, das aus einem empfindlichen Gleichgewicht aus Löslichkeit, Ordnungsparameter und Stabilität besteht. Dabei sind Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole insbesondere in Bezug auf ihre Stabilität problematisch, was möglicherweise auf ihren formell tetravalenten Schwefel zurückgeführt werden kann. Das Ziel dieser Dissertation ist es daher, neue starke Akzeptormoleküle für diese Anwendung zu entwerfen, zu synthetisieren und auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften zu überprüfen.

Das Moleküldesign ist dabei stark an das Anforderungsprofil des Gast-Wirt-Systems angelehnt, sodass der zu entwickelnde Akzeptor sterisch einen möglichst geringen Anspruch haben sollte. Dadurch wird im D-A-D-Motiv eine Stäbchenform ermöglicht, die den Ordnungsparameter positiv beeinflussen kann. Zusätzlich sollen die Verbindungen gut im LC-Wirt löslich sein und ihre energieärmsten Absorptionsmaxima bei über 700 nm liegen, sodass die Verbindungen im NIR-Bereich absorbieren.

Auf Grund ihrer guten Akzeptor-Eigenschaften ist die Substanzklasse der Benzothiadiazole dabei als Basis weiterhin vielversprechend. Unter ihren π -erweiterten Derivaten sind insbesondere die in Abbildung 26 dargestellten stickstoffhaltigen Anellierungsprodukte interessant, da die starke Polarisierbarkeit der Imin-Einheiten (blau) einen großen Einfluss auf die Elektronenaffinität der Moleküle haben sollte. Eine weitere Möglichkeit, die beispielsweise schon bei substituierten Benzothiadiazolen oder Imidazolbenzothiadiazolen angewandt wurde, ist die Anbringung von elektronenziehenden Gruppen (rot), um die Löslichkeit zu erhöhen und das Absorptionsmaximum bathochrom zu verschieben. Da bereits gezeigt wurde, dass die Absorption von Imidazolbenzothiadiazolen den NIR-Bereich so dennoch nicht erreicht, liegt bei dieser Strategie der Schwerpunkt besonders auf Thiadiazolochinoxalinen und Triazolbenzothiadiazolen.

Hoch **Stabilität** Gering



Gering

Akzeptorstärke

Hoch

X = z.B. Cl, F, CF₃, CN, SCF₃

R = Donor, z.B.

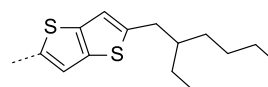


Abbildung 26: Darstellung des angestrebten Strukturdesigns mit stark polarisierbaren Imin-Einheiten (blau) und elektronenziehenden Gruppen (rot) für neue NIR-absorbierende Gast-Wirt-Farbstoffe mit Angabe ihrer erwarteten Stabilität und Akzeptorstärke.

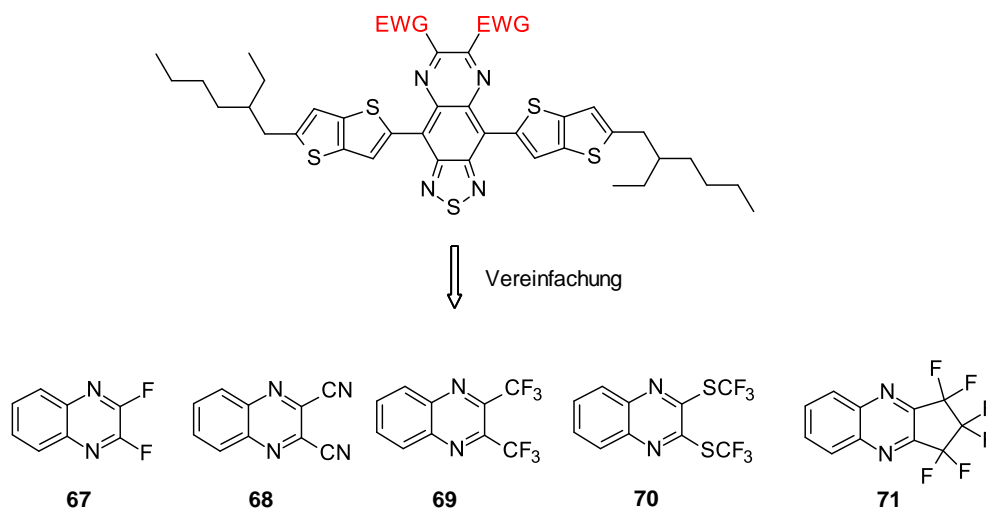
Da es für derartige Verbindungen bisher kaum bekannte Synthesvorschriften gibt, ist ein weiteres maßgebliches Ziel dieser Arbeit die Untersuchung neuer Syntheserouten. Im Zuge dessen wurde auch mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerd-Volker Rösenthaller am *Institut für Life Sciences & Chemistry* der Jacobs University Bremen zusammengearbeitet. Neben der Synthese sollen auch die Reaktivität und die Stabilität der Verbindungen betrachtet, mit quantenchemischen Rechnungen verglichen und diskutiert werden.

4 [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit elektronenziehenden Substituenten

Für [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline ist bereits bekannt, dass sowohl die gewählten Donor-Gruppen, als auch die Reste in 6- und 7-Position einen empfindlichen Einfluss auf deren Eigenschaften haben. Besonders größere π -erweiterte Derivate wurden darum vermehrt in Polymeren eingesetzt, die im NIR-Bereich absorbieren, wobei sich die Verbindungen vor allem durch ihre hohe Variabilität und Stabilität auszeichnen. Daher stellt die Einführung von elektronenziehenden Gruppen in 6- und 7-Position eine vielversprechende Strategie für die Erschließung neuer Farbstoffe dar. Da bisher keine Syntheseroute für derartige Verbindungen bekannt ist, wird im Folgenden zunächst auf die Synthese von entsprechenden Modellen und anschließend auf deren Übertragung auf die Farbstoff-Verbindungen und deren Eigenschaften eingegangen.

4.1 Synthese von Chinoxalin-Derivaten als Modellverbindungen

Um zu überprüfen, ob die Synthese der geplanten elektronenziehenden Gruppen in den vorgesehenen Positionen an den Heteroaromaten möglich ist, wurden zunächst einfache Modellverbindungen hergestellt. Diese sollten den Akzeptor des Farbstoffs gut abbilden, aber gleichzeitig einfach zu synthetisieren sein um Synthesestrategien und Stabilität mit geringem Aufwand testen zu können. Als Modellsubstanzen für die Thiadiazolochinoxaline wurden daher die in Schema 8 gezeigten Chinoxalin-Derivate hergestellt. Dabei war insbesondere bei den Trifluormethyl- und den Trifluormethylthiol-Gruppe fraglich, ob sich diese in *ortho*-Stellung zueinander am Chinoxalin synthetisieren lassen.

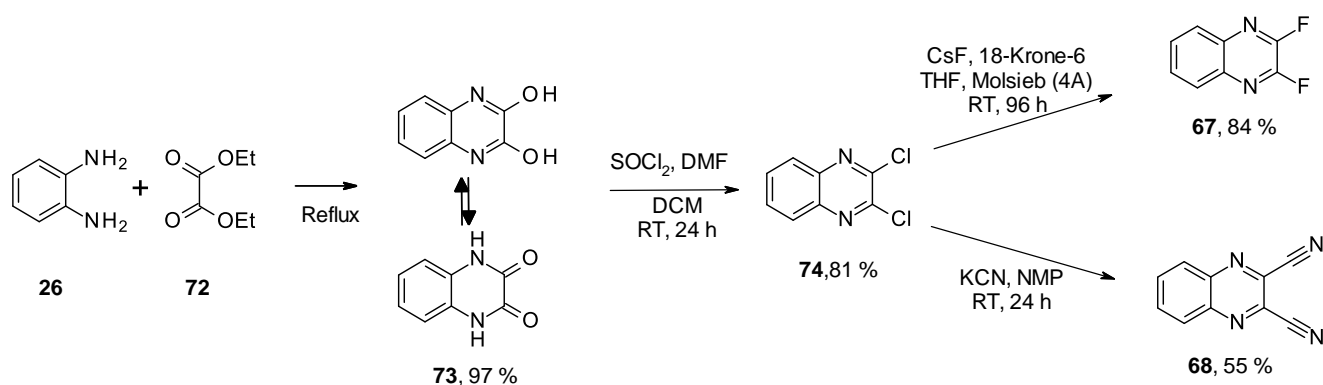


Schema 8: Vereinfachung eines Thiadiazolochinoxalin-Farbstoffs mit elektronenziehenden Substituenten (EWG, eng. *electron withdrawing groups*) zu entsprechenden Modellsubstanzen.

Zunächst orientierte sich die Darstellung der Modelle an Literatursynthesen, da Chinoxaline eine gut erforschte Substanzklasse darstellen und Vorstufen bereits bekannt sind. Darauf basierend erfolgte die Recherche und Anwendung von Synthesemethoden für die verbleibenden Verbindungen, die für ähnliche Moleküle bereits

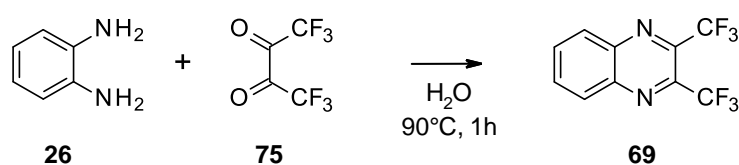
vielfersprechende Ergebnisse zeigten. Dabei stand die Wahl möglichst milder Reaktionsbedingungen im Vordergrund, um Probleme bei der Übertragung auf das empfindlichere Zielmolekül zu minimieren. Alle synthetisierten Verbindungen wurden schließlich standardmäßig mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR, engl.: *nuclear magnetic resonance*) und hochauflösender Massenspektrometrie (MS), hinsichtlich ihrer gas- oder flüssigkeitschromatographische Reinheit (GC, HPLC) und ihrem Schmelzpunkt charakterisiert. Das gilt auch für Nebenprodukte, um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten.

Demzufolge konnten zu Beginn die benötigten, literaturbekannten Vorstufen Chinoxalin-2,3-diol **73** und 2,3-Dichlorchinoxalin **74** nach Urleb^[99], Li *et al.*^[100] und Romer^[101] in guten Ausbeuten hergestellt werden. Die in Schema 3 dargestellten Methoden führten anschließend von der chlorierten Vorstufe in guten bis zufriedenstellenden Ausbeuten zu farblosen nadelförmigen Kristallen von 2,3-Difluorchinoxalin **67** und Chinoxalin-2,3-dicarbonitril **68**.



Schema 9: Synthese von Chinoxalin-2,3-diol nach Urleb^[99] und Li *et al.*^[100], anschließende Synthese von 2,3-Dichlorchinoxalin nach Romer^[101], sowie Umsetzung zum 2,3-Difluorchinoxalin nach Makino und Yoshioka^[102] und Chinoxalin-2,3-dicarbonitril nach Monge *et al.*^[103]

Für die Darstellung von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin **69** ist seit 1963 durch Moore und Clark^[104] eine Kondensationsreaktion mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan-2,3-dion **75** bekannt (Schema 10). Alternativ dazu wurde 2005 von Saloutina *et al.*^[105] eine Syntheseroute aus dem *ortho*-Phenylendiamin und Octafluor-2,3-epoxybutan mit einer Ausbeute von 51 % publiziert. Beide Synthesewege teilen dabei den Nachteil, dass die Herstellung der dazu benötigten hochfluorierten Edukte durch ihre Flüchtigkeit und den damit verbundenen apparativen Aufwand, sowie die verwendeten starken Oxidationsmittel, nicht trivial ist.^[106, 107] Hinzu kommt, dass beide Verbindungen sehr reaktiv sind^[106] und in Folge dessen schwere Gesundheitsschäden hervorrufen können.^[108]

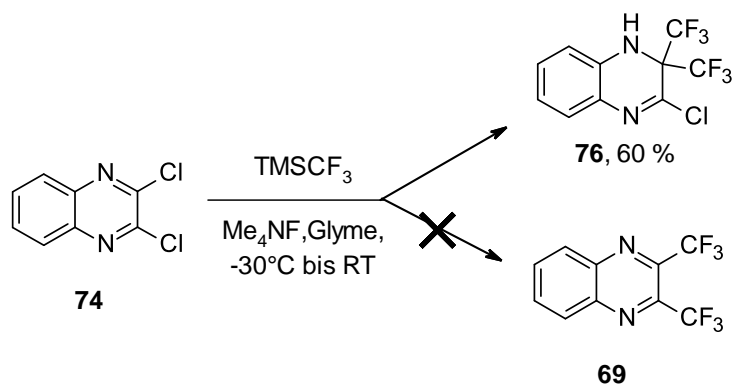


Schema 10: Literatursynthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin nach Moore und Clark.^[104]

Da die Synthese fluororganischer Verbindungen, insbesondere für die Einführung von CF₃- und SCF₃-Gruppen, in den letzten Jahren deutliche Fortschritte gemacht hat, stehen mittlerweile auch Methoden für die Herstellung über eine C-C-Bindungsknüpfung zur Verfügung. Für elektronenarme Systeme wie Chinoxaline sind dafür insbesondere nukleophile und übergangsmetallvermittelte Reaktionsbedingungen geeignet. Beide Methoden wurden daher im Folgenden auf ihre Eignung zur Synthese des Zielmoleküls untersucht.

Die Trifluormethylierung mittels nukleophiler Substitution erfolgte dabei zunächst durch die Kombination aus Ruppert-Prakash-Reagenz (TMSCF₃) und einer Fluorid-Quelle nach Kolmeitsev und Yagupolskii *et al.*^[109, 110], da diese auch unter milden Bedingungen eine große Anwendungsbreite besitzt.^[111] Als Edukte können beispielsweise Carbonylverbindungen, Stickstoff- oder Schwefelelektrophile, Imine, fluoriierte Verbindungen oder Triflate Verwendung finden.^[112] Der Einsatz von Chloriden ist hingegen bisher nicht verbreitet. Da 2,3-Dichlorchinoxalin **74** als Heteroaromat generell eher elektronenarm ist und seine Eigenschaften durch die Nachbarschaft des Ringstickstoffs zum Chlorid mehr denen eines Säurechlorids als denen eines typischen Arylchlorids ähneln, wurde dennoch zuerst versucht, das Zielmolekül direkt daraus zu synthetisieren.

Um einen erfolgreichen Reaktionsverlauf zu gewährleisten, musste die Reaktion dabei möglichst wasserfrei durchgeführt werden. Darum fand, statt des in der Literatur verwendeten Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, Bu₄NF), hier Tetramethylammoniumfluorid (TMAF, Me₄NF) als Fluorid-Quelle für die Reaktion Anwendung, da es leichter zu trocknen ist.



Schema 11: Versuch der Synthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin **69** mittels Ruppert-Prakash-Reagenz ohne Übergangsmetallkatalysator^[109, 110], der stattdessen zu 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin **76** führt.

Statt des gewünschten 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin, entstand jedoch bevorzugt das in Schema 11 gezeigte 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin **76**. Die Umsetzung verlief dabei laut Dünnschichtchromatographie annähernd quantitativ, sodass Ausbeuteverluste vor allem auf Reinigungsprozesse und Sublimation während der Isolierung zurückzuführen sind. Da das Produkt dann in Form feiner farbloser, nadelförmiger Kristalle vorlag und die Verbindung bisher nicht bekannt war, wurde die Struktur zusätzlich durch eine Einkristalldiffraktometrie verifiziert. Die Kristalle ordnen sich dabei in der Raumgruppe P 2₁/c an, wobei die Gitterparameter in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Tabelle 2: Gitterparameter der Kristallstruktur von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin **76**.

Achsen	[Å]	Winkel	[°]
a	14,4913(8)	α	90,00
b	6,8683(3)	β	99,268(6)
c	11,6234(3)	γ	90,00

In der Elementarzelle, mit dem Zellvolumen $1141,78 \text{ \AA}^3$, befinden sich jeweils vier Moleküle, wobei deren Packung in Abbildung 27 gezeigt ist. Die Moleküle bilden darin Molekülstapel entlang der b-Achse, wobei zwei benachbarte Molekülstapel jeweils um $107,84^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Grund hierfür sind die elektronegativen Trifluormethyl-Gruppen, die sich gegenseitig abstoßen, aber gleichzeitig mit den Stickstoffatomen und dem π -Ringsystem wechselwirken. Der Torsionswinkel zwischen den Molekülen kann gut bestimmt werden, da sich die Molekülstapel im Bereich des Ringstickstoffs kreuzen. Das ist auf die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen zurückzuführen, deren Abstand $2,23 \text{ \AA}$ beträgt.

Die funktionellen Gruppen befinden sich per Molekülstapeln auf derselben Seite, sodass sich entlang der a-Achse zwei Domänen bilden. In der einen sind die funktionellen Gruppen einander entgegen angeordnet, während sich in der anderen die Arylreste zusammenlagern.

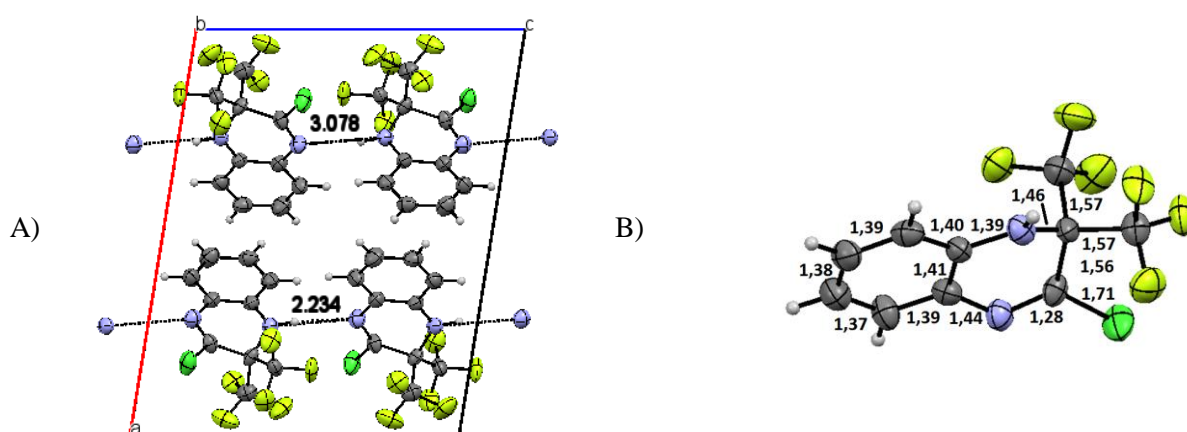
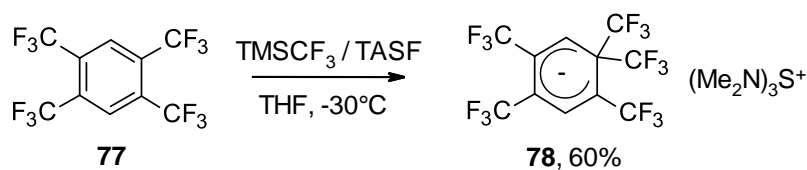


Abbildung 27: A) Packung von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin **76** dargestellt entlang der b-Achse inklusive Wasserstoffbrückenbindungen und b) Einzelmolekül mit Angabe der Bindungslängen in Å.

Wird ein einzelnes Molekül betrachtet, sind deutlich die äquatorial und axial angeordneten Trifluormethyl-Gruppen und das sp^3 -hybridisierte C-Atom zu erkennen, welches entsprechend der Wannen-Konformation $24,48^\circ$ aus der Ebene heraussteht (Abbildung 27). Die Hybridisierung ist hier klar anhand der deutlich längeren Bindungslängen (C-N-Bindung: $1,45 \text{ \AA}$ und C-C-Bindung: $1,56 \text{ \AA}$) und der Bindungswinkel von durchschnittlich 109° zu erkennen. Alle anderen C-C- und C-N-Bindungswinkel liegen wie bei unsubstituiertem Chinoxalin nah bei 120° . Allerdings kann anhand der gleichmäßigen Bindungslängen von etwa $1,4 \text{ \AA}$ davon ausgegangen werden, dass der anellierte Benzolring aromatisch ist, während bei Chinoxalin hier eine deutliche chinoide Verteilung beobachtet werden kann. Diese Beobachtung entspricht auch den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen mit der Methode B3LYP/6-31G(d) (siehe Schema 13).

Eine derart selektive *ipso*-Substitution unter ähnlichen Bedingungen konnte sonst nur in einer Veröffentlichung von Kolomeitsev, Movchun und Yagupolskii^[113] gefunden werden. Hierbei erfolgte sie im Zuge einer Studie, die die Reaktivität von polyfluorierten Verbindungen gegenüber Nukleophilen untersuchte. Es wurde beobachtet, dass sich das Reaktionsverhalten von Benzol gegenüber Nukleophilen mit der Einführung einer vierten Trifluormethylgruppe signifikant ändert. Die Reaktion von 1,2,4,5-Tetrakis(trifluormethyl)benzol **77** mit TMSCF_3 und Tris(dimethylamino)sulfoniumdifluor(trimethyl)silikat (TASF) führt daher zur Bildung des in Schema 12 dargestellten stabilen Meisenheimer-artigen Komplexes **78**.

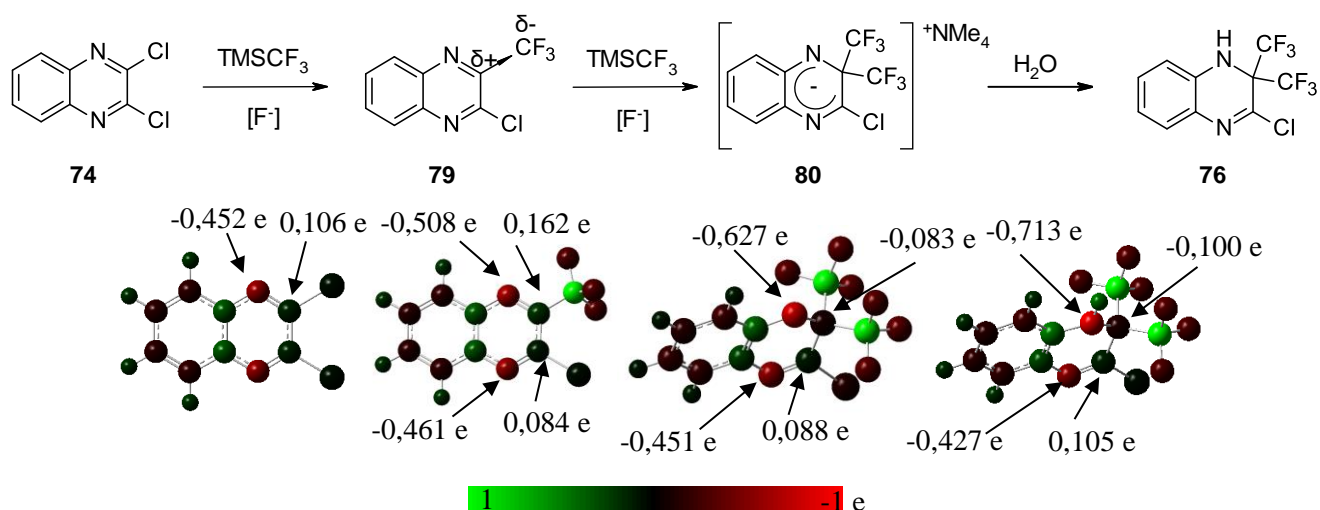


Schema 12: *ipso*-Substitution von 1,2,4,5-Tetrakis(trifluormethyl)benzol mit TMSCF_3 /TASF unter Bildung eines stabilen Meisenheimer-artigen Komplexes **78** nach Kolomeitsev, Movchun und Yagupolskii.^[113]

Die gleiche Gruppe beschrieb außerdem die Trifluormethylierung des stark elektronenarmen Pentafluornitrobenzols durch nukleophile *ipso*-Substitution der Nitrogruppe. Die hohe Selektivität der Reaktion beschränkte sich dabei jedoch auf dieses Substrat, da zu beobachten war, dass sie bereits bei der Verwendung von Dinitrobenzol stark abnimmt und zu komplexen Gemischen führt^[109].

Während bei der Synthese in dieser Arbeit ebenfalls eine hohe Selektivität zu beobachten war, konnte kein Meisenheimer-artiger Komplex isoliert werden. Grund dafür ist zum einen die Stabilität des Salzes, da dem entstehenden Carbanion hier durch die Verwendung von TMAF statt TASF ein weniger sterisch anspruchsvolles Gegenion zur Verfügung steht. Zum anderen ist aber natürlich auch die wässrige Aufarbeitung des Produktes ein Problem, da diese zur Hydrolyse des Salzes führt. Statt dabei nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus zu reagieren, wird der benachbarte Ringstickstoff protoniert. Dieses Verhalten kann nur mit den schlechten Eigenschaften von Trifluormethyl-Gruppen als Abgangsgruppe und der Reaktivität des Ringstickstoffs begründet werden. Eine zusätzliche Triebkraft stellt außerdem die in der Kristallstruktur beobachtete Aromatisierung des anellierten Benzolrings dar.

In Bezug auf den Mechanismus kann davon ausgegangen werden, dass die Einführung der ersten CF_3 -Gruppe wie erwartet über eine nukleophile aromatische Substitution erfolgt. Die Reaktivität der entstandenen Verbindung wird dabei durch den starken -I-Effekt der neuen CF_3 -Gruppe beeinflusst, sodass bei einem erneuten Angriff durch ein Nukleophil der *ipso*-Kohlenstoff durch seine stärkere positive Partialladung gegenüber dem chlorierten α -Kohlenstoff bevorzugt ist. Im anschließend gebildeten Komplex ist die negative Ladung dann deutlich auf dem benachbarten Stickstoffatom lokalisiert, welches dann reduziert wird. Diese Annahme wird auch durch die dazu durchgeführten quantenchemischen Rechnungen gestützt (Schema 13).



Schema 13: Teilschritte der Synthese von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin **76** mit zugehöriger Ladungsverteilung der reaktiven Zentren (Berechnet mit *Gaussian 09* B3LYP/6-31G(d) Typ Mulliken).

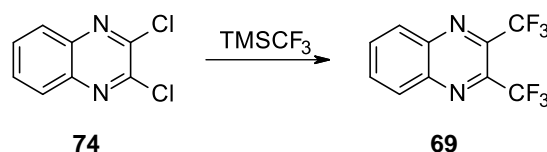
Damit wurde eine hohe *ipso*-Selektivität zum ersten Mal bei einem zuvor nicht fluorinierten und insgesamt weniger elektronenarmen Heteroaromaten festgestellt. Durch das verbleibende Chlor als potentiell reaktive Gruppe ist die Übertragung der Reaktion auf einen Farbstoff eher irrelevant. Allerdings wäre die entsprechende Verbindung mit vier Trifluormethylsubstituenten von Interesse. Der Versuch, das verbleibende Chloratom mit Hilfe eines Überschusses an Ruppert-Prakash-Reagenz oder durch höhere Reaktionstemperatur ebenfalls gegen zwei Trifluormethyl-Gruppen auszutauschen, blieb jedoch erfolglos. Stattdessen wurde ein komplexes Gemisch erhalten, in dem durch Massenspektrometrie 2-Chlor-2,3,3-tris(trifluormethyl)-1,4-dihydrochinoxalin, 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin und 3-(Trifluormethyl)-1H-chinoxalin-2-on detektiert werden konnten. Letzteres sublimierte während der Aufarbeitung als schwerlösliche, farblose Kristalle an der Kolbenwand und wurde über NMR-Spektren verifiziert.

Da der Versuch der Synthese über nukleophile Substitution somit nicht zum gewünschten Produkt führte, folgte die Untersuchung übergangsmetallvermittelter Reaktionen. Diese basieren maßgeblich auf der Verwendung von bromierten und iodierten Verbindungen als Edukt, da deren Bindungsenergie geringer als die der C-Cl-Bindung ist und sie somit reaktiver gegenüber dem schwachen CF₃-Nukleophil sind. Trotzdem erfolgte auch hier, wegen der geringen Elektronendichte im 2,3-Dichlorchinoxalin, zunächst der Versuch das Zielmolekül direkt daraus zu synthetisieren. Dazu wurde als erstes eine von Buchwald *et al.*^[114] 2010 in *Science* veröffentlichte Methode zur palladiumkatalysierten Trifluormethylierung von Arylchloriden durchgeführt. Diese verwendet [(allyl)PdCl]₂ und BrettPhos als Katalysator-Liganden-System bei 130°C in Dioxan, weshalb als CF₃-Überträger das teurere, aber thermisch stabilere, (Trifluormethyl)triethylsilan (TESCF₃) in Kombination mit Kaliumfluorid vorteilhaft ist. Die Autoren berichten sowohl für elektronenarme, als auch für elektronenreiche Systeme über sehr gute Ausbeuten und erwähnen auch eine Anwendbarkeit für heteroaromatische Substrate. Allerdings konnte das für die Synthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin nicht bestätigt werden, da kein Umsatz zu erkennen war. Das kann mit der Nähe des Chlorids zum Ringstickstoff begründet werden, da dieser an das Metallzentrum

koordinieren und die Reaktivität beeinflussen kann.^[115] Bei den von Buchwald *et al.* aufgeführten heteroaromatischen Beispielsubstraten ist hingegen zu beobachten, dass keine direkte Nachbarschaft zwischen dem Heteroatom und dem Chlorsubstituenten vorliegt.

Im Gegensatz zur palladiumkatalysierten Trifluormethylierung, sind Reaktionen zur Kopplung von Arylhaliden mit [CuCF₃]-Spezies gut erforscht. Die [CuCF₃]-Spezies kann dabei aus der Kombination verschiedener CF₃-Quellen und Kupfer-(I)-verbindungen erhalten und mit Hilfe von Liganden stabilisiert werden. Ein populäres und mittlerweile kommerziell erhältliches Reagenz stellt dabei der Phenanthrolin-Komplex [(phenCu)CF₃]^[116] dar, da sich dieser aus dem Ruppert-Prakash-Reagenz, Cu^I und Cu^{II}-Salzen, Phenanthrolin und einem Aktivator (bevorzugt KF, TBAF, KO^tBu) bei niedrigen Temperaturen ohne nennenswerte Nebenreaktionen erstellen lässt. Darüber hinaus ist er lagerstabil und zeigt eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, was auch in Bezug auf die spätere Übertragung auf den Farbstoff wichtig ist. Durch den oft überstöchiometrischen Einsatz des Reagenzes, müssen allerdings nach der Reaktion auch große Mengen Kupfersalz vom Produkt abgetrennt werden. Für die Trifluormethylierung von 2,3-Dichlorchinoxalin wurden zunächst die in Tabelle 3 aufgeführten Reaktionsbedingungen nach Hartwig *et al.*^[117] und Amii *et al.*^[118] untersucht. Dabei entstand zwar das bis(trifluormethylierte) Produkt, jedoch in geringer Ausbeute.

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen für die kupfervermittelte Trifluormethylierung von 2,3-Dichlorchinoxalin.



Ansatz Nr.	Katalysator	Ligand	Aktivator	Lösungsmittel	Temperatur / °C	Zeit /h	Ausbeute ^{1)/} %
1 ^[115, 119]	CuCl	1,10-Phenanthrolin	KO ^t Bu	DMF	80	20	30 (9,4) ²⁾
2 ^[118, 120]	CuI	1,10-Phenanthrolin	KF	DMF/NMP	60	20	11

¹⁾ Bestimmt mittels GC, ²⁾ Isolierte Ausbeute.

Als Nebenprodukt konnte für Ansatz 1 2-Trifluormethyl-3-fluorchinoxalin isoliert und mittels GC-MS und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Das fluoridierte Nebenprodukt weist hier auf den Zerfall des TMSCF₃ oder des Kupferkomplexes hin, da dieses die einzige Fluorid-Quelle in der Reaktionsmischung ist. Da der Komplex nur durch den Liganden stabilisiert wird und in Lösung eine begrenzte Lebensdauer hat, ist die Annahme plausibel, dass die Reaktion durch die eher unreaktiven Chloratome zu langsam abläuft. Neben der Synthese ist anschließend auch die Aufreinigung problematisch, da die entstehenden Verbindungen stark durch Kupferverbindungen verunreinigt sind und die wässrige Aufarbeitung dadurch erschwert wird. Außerdem zeigen Produkte und Nebenprodukte eine ähnliche Polarität, sodass die säulenchromatographische Trennung voneinander anspruchsvoll ist. Die Abtrennung von höhersiedenden Lösungsmitteln ist auch ein Problem, da die

Substanzen zum Teil flüchtig sind. Beispielsweise sublimiert 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin **69** laut Literatur bei Umgebungsdruck bereits bei 90-95°C, sodass die Isolierung erschwert wird.

Bei Ansatz 2 konnten die in Abbildung 28 gezeigten Produkte im Rohprodukt mittels GC-MS detektiert werden. Diese entsprechen zum Teil den Nebenprodukten der nukleophilen Substitution, sodass darauf geschlossen werden kann, dass diese durch die Kombination von KF und TMSCF₃ als Nebenreaktion abläuft, statt wie gewünscht *in situ* den [(phenCu)CF₃]-Komplex zu bilden. Außerdem besteht auch hier das Problem, dass die kupfervermittelte Reaktion zu langsam abläuft und sich der Komplex mit der Zeit zersetzt.

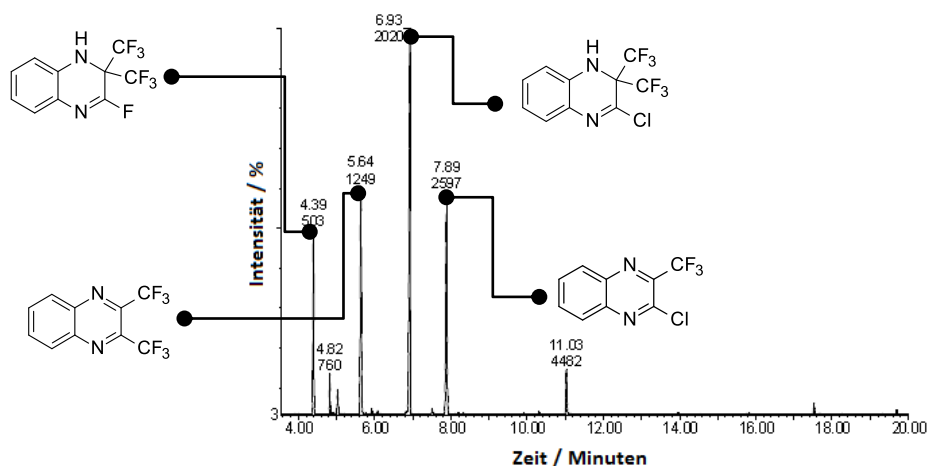
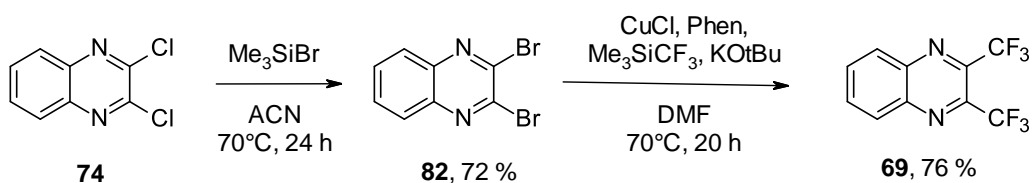


Abbildung 28: GC/FID-Chromatogramm des Rohprodukts und Darstellung der in Ansatz 2 entstandenen Produkte und deren Anteil im Rohprodukt.

Die Reaktionsbedingungen wurden an dieser Stelle zwar in Hinblick auf die verwendeten Kupfersalze, Aktivatoren, CF₃-Quellen, Lösungsmittel oder Temperaturen noch weiter variiert, allerdings führte das zu keinem besseren Ergebnis.

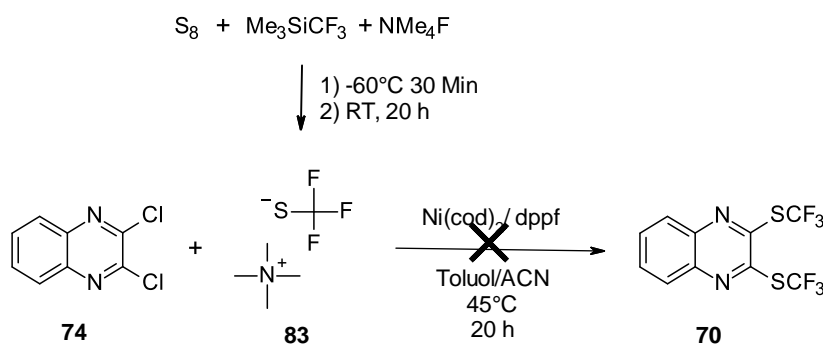
Daher wurde die Darstellung anschließend über das Dibromid getestet, wozu zunächst mehrere Syntheseveruche dieser Zwischenstufe aus dem Dichlorid und dem Diol mittels HBr und POBr₃^[100] erfolgten. Schließlich konnte es jedoch nach einer Vorschrift von Schlosser und Cotte^[121] hergestellt und isoliert, sowie unter Verwendung von [(phenCu)CF₃] nahezu quantitativ zu 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin umgesetzt werden. Verluste sind auch hier vor allem auf die Aufreinigung zurückzuführen. Über beide Stufen ergibt sich somit eine zufriedenstellende Ausbeute von 54 % (Schema 14).



Schema 14: Synthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin über 2,3-Dibromchinoxalin.

Die Optimierung der Synthese durch die Verwendung von katalytischen Mengen an Kupferverbindung gelang jedoch nicht. Dennoch konnte gezeigt werden, dass eine Darstellung von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin über eine kupfervermittelte C-C-Bindungsknüpfung unter milden Bedingungen möglich ist.

Für die Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfanyl)chinoxalin wurde eine ähnliche Vorgehensweise gewählt, sodass erneut zunächst die Synthese aus 2,3-Dichlorchinoxalin im Fokus stand. 2015 berichteten Yin *et al.*^[122] entsprechend dieser Strategie über die direkte nickelkatalysierte Trifluormethylsulfonierung von Aryl- und Heteroarylchloriden. Als SCF_3 -Quelle wurde dazu Tetramethylammoniumtrifluoromethylthiolat **83** $((\text{Me}_4\text{N})\text{SCF}_3)$ ^[123] verwendet und dieses mit dem Substrat, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{cod})_2$) und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) als Katalysator und Ligand in Toluol bei 45°C umgesetzt. Diese Methode ist besonders vorteilhaft, da sie im Gegenteil zu anderen Reaktionen keine äquimolaren Mengen an schwermetallhaltigen Vorstufen als SCF_3 -Überträger ($\text{F}_3\text{CSCu-CuSCF}_3$, AgSCF_3 , CuSCF_3 etc.) einsetzt und gleichzeitig unter sehr milden Bedingungen abläuft.

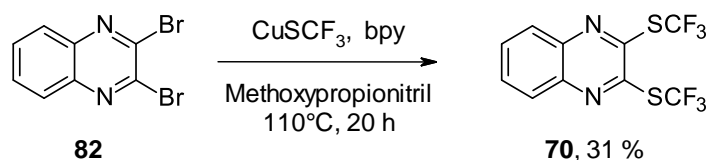


Schema 15: Versuch der Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfanyl)chinoxalin durch nickelkatalysierte Trifluormethylsulfonierung von 2,3-Dichlorchinoxalin entsprechend einer Vorschrift von Yin *et al.*^[122, 124]

Obwohl die doppelte Trifluormethylsulfonierung und die Umsetzung von 1-Chlorchinoxalin zum 1-(Trifluormethylsulfanyl)chinoxalin durch Yin *et al.* in zufriedenstellenden Ausbeuten (40 – 67 %) beschrieben ist, konnte im Zuge dieser Arbeit keine Umsetzung zum erwarteten Produkt beobachtet werden. Im Reaktionsgemisch konnte auch nach 20 h fast ausschließlich 2,3-Dichlorchinoxalin mittels GC- und HPLC-MS detektiert werden und es entstanden keine messbaren Zwischenprodukte (Schema 15). Grund dafür sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die geringe Stabilität von $(\text{Me}_4\text{N})\text{SCF}_3$ und $(\text{Ni}(\text{cod})_2)$. Obwohl $(\text{Me}_4\text{N})\text{SCF}_3$ in der Literatur durchaus als lagerstabil beschrieben wird^[124], zersetzte es sich während der Experimente zu dieser Arbeit trotz mehrerer Syntheseveruche auch unter Schutzgas sehr schnell. Ähnliches gilt für den $(\text{Ni}(\text{cod})_2)$ Komplex, der sowohl wasser- als auch sauerstoffempfindlich ist, sodass unter den gegebenen Laborbedingungen sehr vorsichtig und zügig gearbeitet werden muss. Trotz entsprechender Vorkehrungen verlief die Reaktion jedoch erfolglos. Es ist allerdings nicht endgültig auszuschließen, dass die Reaktion unter strengem Sauerstoffausschluss, beispielsweise durch Verwendung einer Glovebox, erfolgreich durchgeführt werden kann.

Als alternative Strategie wurde anschließend die Einführung von SCN-Funktionalitäten als Zwischenstufe untersucht. Jouvin, Matheis und Goossen^[125] berichteten in diesem Zusammenhang 2015 eine C-H-Thiocyanierung/Fluoroalkylierungs-Kaskade, in der sie zunächst mit N-Thiocyanatosuccinimide eine SCN-Gruppe einführen und diese dann direkt weiter mit Ruppert-Prakash-Reagenz und Cäsiumcarbonat zur SCF₃ umsetzen. Da insbesondere der erste Schritt der Methode für elektronenreiche Aromaten geeignet ist, wurde für die Übertragung auf einen elektronenarmen Aromaten NaSCN verwendet. Dabei lieferte die GC-MS Hinweise darauf, dass auch hier bereits der erste Schritt zum Bisthiocyanat nicht vollständig ablief. Daher wurde der Ansatz nicht weiterverfolgt und stattdessen zur Untersuchung von kupferkatalysierten Reaktionen übergegangen. Allerdings führte sowohl die Variante über das sogenannte „Bunte-Salz“ (R-S-SO₃⁻ Na⁺)^[126] mit Na₂S₂O₃ als -SCF₃-Quelle nach Zhong und Lui^[127], als auch das zur Einführung der CF₃-Funktionalitäten analoge Vorgehen mit (bpy)CuSCF₃ nach Weng *et al.*^[128], mit 2,3-Dichlorchinoxalin zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Es wurden erneut komplexe Produktgemische erhalten, deren Trennung nicht gelang.

Da die kupfervermittelte Darstellung von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin aus dem Dibromid zuvor erfolgreich war, wurde dieser Ansatz schließlich auch als am aussichtsreichsten für die Bis(trifluormethylsulfonyl)-Verbindung betrachtet. Dazu wurde zunächst CuSCF₃ aus Silberfluorid, Schwefelkohlenstoff und Kupferbromid^[123] hergestellt und anschließend *in situ* der (bpy)CuSCF₃-Komplex gebildet und mit dem Dibromid umgesetzt. Im Gegensatz zur Synthese des Bis(trifluormethyl)chinoxalines ist hier die Verwendung von Bipyridin thermodynamisch gegenüber Phenanthrolin vorteilhafter. Weng *et al.*^[128] zeigten, dass eine Dimerisierung des Phenanthrolin-Komplex zu [(phen)Cu(SCF₃)₂]₂ exergonisch und somit thermodynamisch bevorzugt ist ($\Delta G = -2,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), während der Vorgang für (bpy)CuSCF₃ endergonisch ist ($\Delta G = 2,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Es konnte in diesem Zusammenhang auch beobachtet werden, dass das Dimer [(phen)Cu(SCF₃)₂]₂ auf Grund seiner höheren Stabilität reaktionsträger ist.^[128] Auf dieser Grundlage wurde die Reaktion wie in Schema 16 gezeigt durchgeführt, wobei jedoch nur eine Ausbeute von 31 % isoliert werden konnte.



Schema 16: Kupfervermittelte Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)chinoxalin aus dem Dibromid.

Als Nebenprodukte der Reaktion konnten mittels GC und GC-MS vor allem die in Abbildung 29 gezeigten Verbindungen detektiert werden, von denen das Produkt schwer chromatographisch abzutrennen war und deshalb nur in einer Reinheit von 96 % erhalten werden konnte.

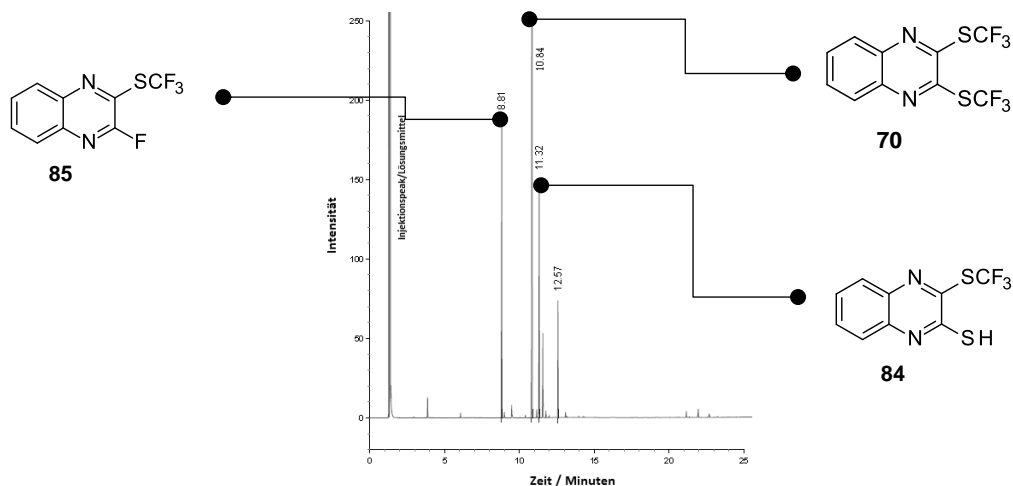


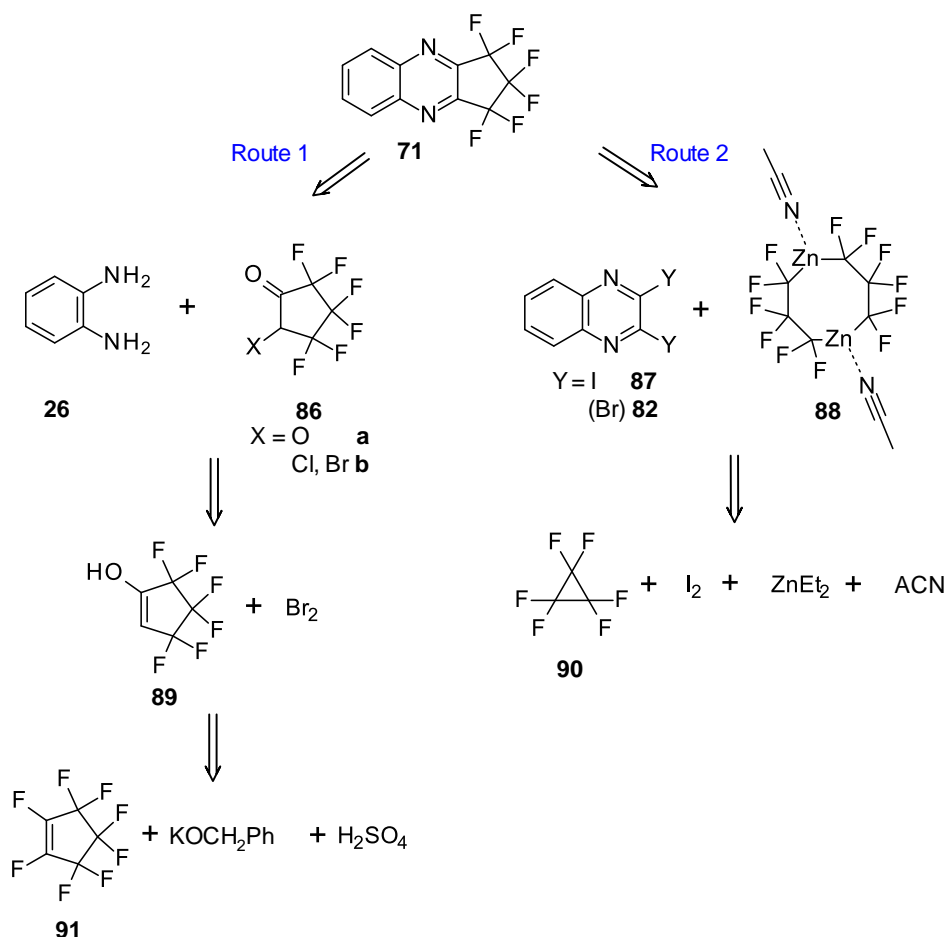
Abbildung 29: Ausschnitt aus dem GC/FID-Chromatogramm des Rohproduktes der kupfervermittelten Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfanyl)chinoxalin **70**.

Außerdem zeigte das Produkt eine gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, sodass Kristallisationsversuche erst durch Kühlen der Lösung auf -30°C Erfolg hatten. Da die Verbindung nicht Literaturbekannt ist, wurde auch für die hellgelben Nadeln eine Einkristalldiffraktometrie durchgeführt. Die Kristalle liegen hier im Gegensatz zu Verbindung **76** der Raumgruppe P-1 vor, allerdings ist die Packung der Moleküle ähnlich. In Bezug auf die Bindungslängen entspricht 2,3-Bis(trifluormethylsulfanyl)chinoxalin **70** annähernd den Literaturwerten für Chinoxalin, sodass auch hier längere und kürzere Bindungen alternieren und auf einen chinoiden Charakter der Verbindung hinweisen. Die genauen Daten hierzu sind im Anhang gelistet.

Um die Reaktion weiter zu optimieren, liegt die Verwendung des Diiodids als Edukt nahe. Allerdings sind bisher bei der Synthese aus Dichlorchinoxalin **74** wegen unvollständiger Umsetzung nur geringe Ausbeuten beschrieben.^[129] Als Grund kann die geringere chemische Stabilität der Verbindung angeführt werden^[121], weshalb die Idee nicht weiterverfolgt wurde. Trotzdem konnte zusammenfassend das bisher nicht registrierte 2,3-Bis(trifluormethylsulfanyl)chinoxalin als neue Verbindung synthetisiert und charakterisiert werden.

Als letzte Modellverbindung wurde 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin untersucht. Dabei handelt es sich um eine Verbindung, die von der abcr GmbH^[130] zwar kommerziell verfügbar ist, zu deren Herstellung es aber kaum Informationen gibt. Wie bereits für einige andere Modelle, kann dabei prinzipiell zwischen der Synthese über eine Kondensationsreaktion oder über eine C-C-Bindungsknüpfung unterschieden werden (Schema 17). Ähnliche Kondensationsreaktionen veröffentlichten Stoessel, Koenen und Breuning^[131] 2015 in einem Patent. Das dazu benötigte perfluorierte Edukt **86** ist kommerziell nicht erhältlich und muss daher wiederum aus einer Vorstufe hergestellt werden, wofür Lindner und Lemal^[132] 1996 Methoden veröffentlichten. Allerdings beschrieben sie dabei auch den Erhalt von komplexen Produktmischungen und eine Reihe von Stabilitätsproblemen. Die berichteten Ausbeuten der Kondensationsreaktion liegen schließlich nur bei 29 – 40 %. Dem gegenüber steht die Synthese über C-C-Bindungsknüpfung, die Kaplan *et al.*^[133] 2013 für ähnliche Substrate publizierten und die durch die Umsetzung eines Dihalogenids (**82** oder **87**) mit einem Zink-Komplex

88 funktionierte. Als Dihalogenid wurde dabei bevorzugt das Diiodid **87** verwendet, wobei zuvor schon auf die damit verbundenen Limitierungen für die Chinoxalinsynthese eingegangen wurde. Hinzu kommt die Synthese des Zink-Komplexes, die die Umsetzung von Hexafluorocyclopropan **90** mit dem Halogenid für 20 h bei 155°C im Druckbehälter^[134] und die anschließende Tieftemperaturreaktion mit Diethylzink und Acetonitril vorsah. Das C₄F₈-Zink-Derivat zersetzte sich dabei in Lösung langsam, wurde als ausgefällter Feststoff hingegen als stabil beschrieben.^[133]



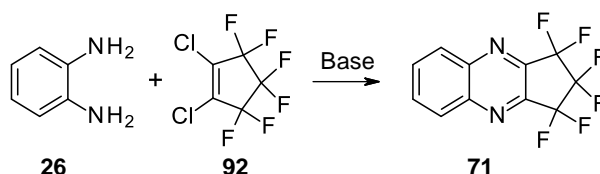
Schema 17: Retrosynthetische Überlegungen entsprechend der vorhandenen Literaturstellen nach Stoessel, Koenen und Breuning^[131] (links, Route 1) und Kaplan *et al.*^[133] (rechts, Route 2).

Beide Vorgehensweisen sind sehr komplex, weshalb auf dieser Grundlage nach simpleren Alternativen gesucht wurde, der einen kommerziellen Bezug der flüchtigen fluorierten Verbindungen erlaubte. 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-4,5-chlorcyclopenten **92** stellte dabei zunächst ein vielversprechendes Edukt dar, da damit sowohl eine nukleophile Substitution, als auch eine Übergangsmetallkatalyse nach Buchwald und Hartwig mit einem Diamin möglich war.

Über eine Umsetzung mittels nukleophiler Substitution fanden sich kaum Informationen in der Literatur, weshalb eine Reihe an Kombinationen aus Basen, Lösungsmittel und Temperaturen getestet wurden (Ausschnitt

siehe Tabelle 4). Allerdings führten alle Ansätze mit dieser Strategie zu komplexen Gemischen, in denen 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin **71** durch GC und GC-MS nicht detektiert werden konnte.

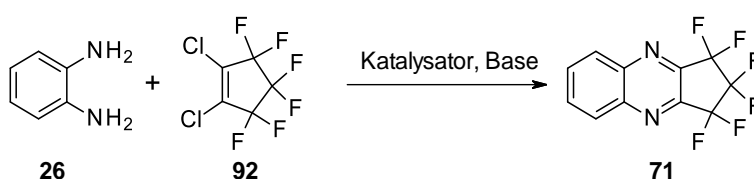
Tabelle 4: Versuchsbedingungen für die Reaktion von 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-4,5-chlorcyclopenten mit *ortho*-Phenylendiamin mittels nukleophiler Substitution.



Ansatz Nr.	Lösungsmittel	Temperatur/ °C	Base	Reaktionszeit/ h
1	ACN	0 → 25	DBU	5
2	ACN	25	Protonsponge	5
3	ACN	0 → 25	Et ₃ N	72
4	Glyme	80	Cs ₂ CO ₃	20
5	DMF	70	Cs ₂ CO ₃	20
6	DMF	-30 → 25	NaH	20

Zu palladiumkatalysierten Bedingungen hingegen fandem sich in der Literatur einige Beispiele für Ringschlussreaktionen mit Aminen. In Tabelle 5 sind die in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen aufgelistet, allerdings konnte auch hier kein Produkt erhalten werden.

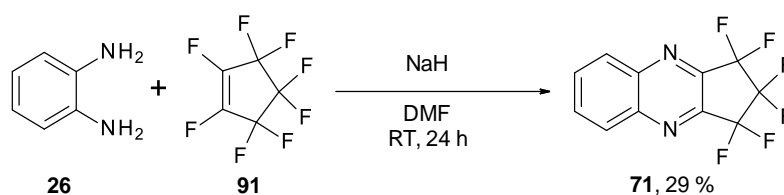
Tabelle 5: Versuchsbedingungen für die Reaktion von 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-4,5-chlorcyclopenten mit *ortho*-Phenylendiamin mittels palladiumkatalysierter Kreuzkupplung.



Ansatz Nr.	Katalysator	Ligand	Base	Temperatur/ °C	Lösungsmittel	Reaktionszeit / h
1	[Pd(IMes)(allyl)Cl]	-	KO ^t Bu	70	Glyme	6
2	Pd ₂ (dba) ₃	S-Phos	Cs ₂ CO ₃	120	Toluol	12
3 ^[135]	Pd ₂ (dba) ₃	RuPhos	(<i>i</i> -Pr) ₂ EtN	110	-	12

Die Reaktionsbedingungen von Ansatz 3 stammen dabei von Bunz *et al.*^[135], die neben der palladiumkatalysierten Kupplung auch eine weitere interessante Methode zur Umsetzung von Diaminen mit Perfluoraromaten beschrieben. Als Base für die nukleophile Substitution verwendeten sie dabei einen Überschuss Natriumhydrid in Dimethylformamid. Obwohl zuvor der Versuch der nukleophilen Substitution mit Natriumhydrid für 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-4,5-chlorcyclopenten **92** erfolglos blieb, wurde daraufhin der Einsatz

von 1,1,2,2,3,3,4,5-Octafluorcyclopenten **91** als Edukt getestet. Dabei konnte eine Ausbeute von 29 % des gewünschten Produkts erreicht werden (Schema 18).



Schema 18: Synthese von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin **71** aus 1,1,2,2,3,3,4,5-Octafluorcyclopenten **91** und *ortho*-Phenyldiamin **26** mit Natriumhydrid.^[136]

Da die Reaktion über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus abläuft, wobei die Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, hat der Fluor-Substituent durch seine höhere Elektronegativität einen Vorteil gegenüber dem Chlorid. Es aktiviert das benachbarte C-Atom dadurch stärker, sodass die Addition einfacher ablaufen kann. Bei der Eliminierung wird außerdem Natriumfluorid (915 kJ/mol) gebildet, das eine etwas höhere Gitterenergie als Natriumchlorid (778 kJ/mol) und somit eine größere Triebkraft hat. Bemerkenswert war hier auch, dass die entstehende Dihydroverbindung direkt an der Luft zum Chinoxalin oxidiert wird, wie in Abbildung 30 eindeutig zu erkennen ist. Zusätzlich wurde die Struktur mittels Einkristalldiffraktometrie verifiziert, wobei die Daten auch hier im Anhang zu finden sind.

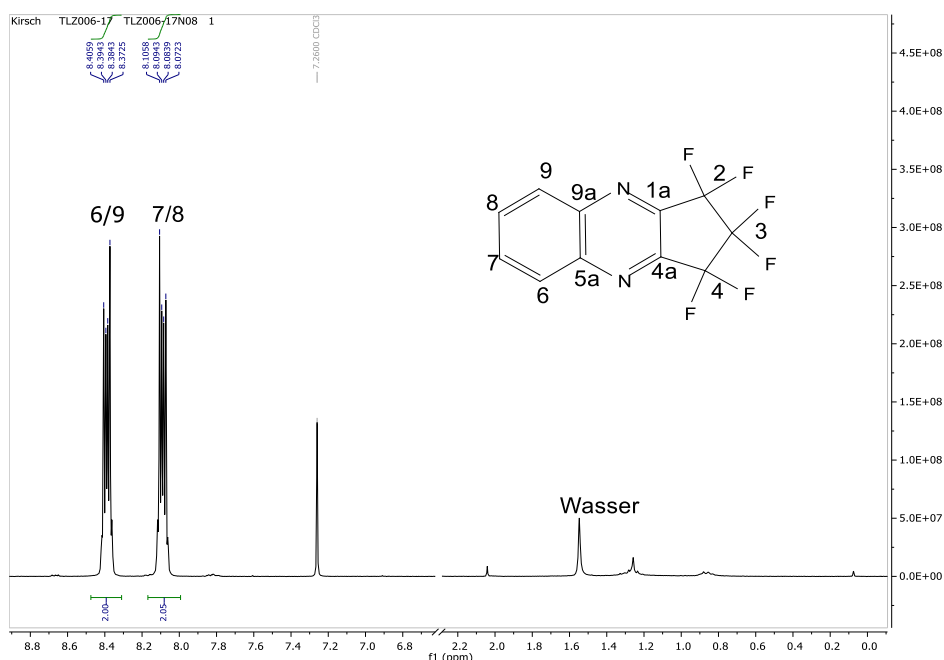


Abbildung 30: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrum (gemessen in CDCl₃) des isolierten, luftoxidierten 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin **71** mit Zuordnung der Signale.

Die Ausbeute von 29% spiegelte aber die geringe Selektivität der Reaktion wieder, da als Nebenprodukte vor allem Eliminierungsprodukte wie 1,2,3,3-Tetrafluorcyclopent-1-en[b]chinoxalin (13 %) und 1,1,2-Trifluor-1H-cyclopenta-1-en[b]chinoxalin (18 %) entstanden. Beide sind auf oxidative Prozesse und anschließende Umlagerungen zurückzuführen. Dennoch entspricht die Reaktion in Hinblick auf Ausbeute und Selektivität einem ähnlichen Niveau wie die deutlich komplexeren Methoden von Stoessel, Koenen und Breuning^[131] oder Kaplan *et al.*^[133] Demnach konnte die Synthese von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorcyclopenta[b]chinoxalin insgesamt deutlich vereinfacht werden.

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt ein guter Eindruck über die Reaktivität der Chinoxaline erhalten werden. Obwohl sie auf Grund ihrer niedrigen π -Elektronendichte aktivierter sind als andere aromatische Verbindungen, gelingt die direkte nukleophile Substitution nur für starke Nucleophile wie Fluoride oder Cyanide. Für schwächere Nucleophile führen hingegen sowohl die direkte nukleophile Substitution, als auch übergangsmetallvermittelte Kupplung aus dem Dichlorid oft zu komplexen Produktgemischen, deren Trennung problematisch ist. Dennoch konnte auf diese Weise 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin als neue interessante Verbindung erhalten werden. Durch Verwendung des Dibromids als bessere Abgangsgruppe, sind hingegen auch Verbindungen aus schwächeren Nucleophilen in ausreichender Ausbeute und Reinheit zugänglich.

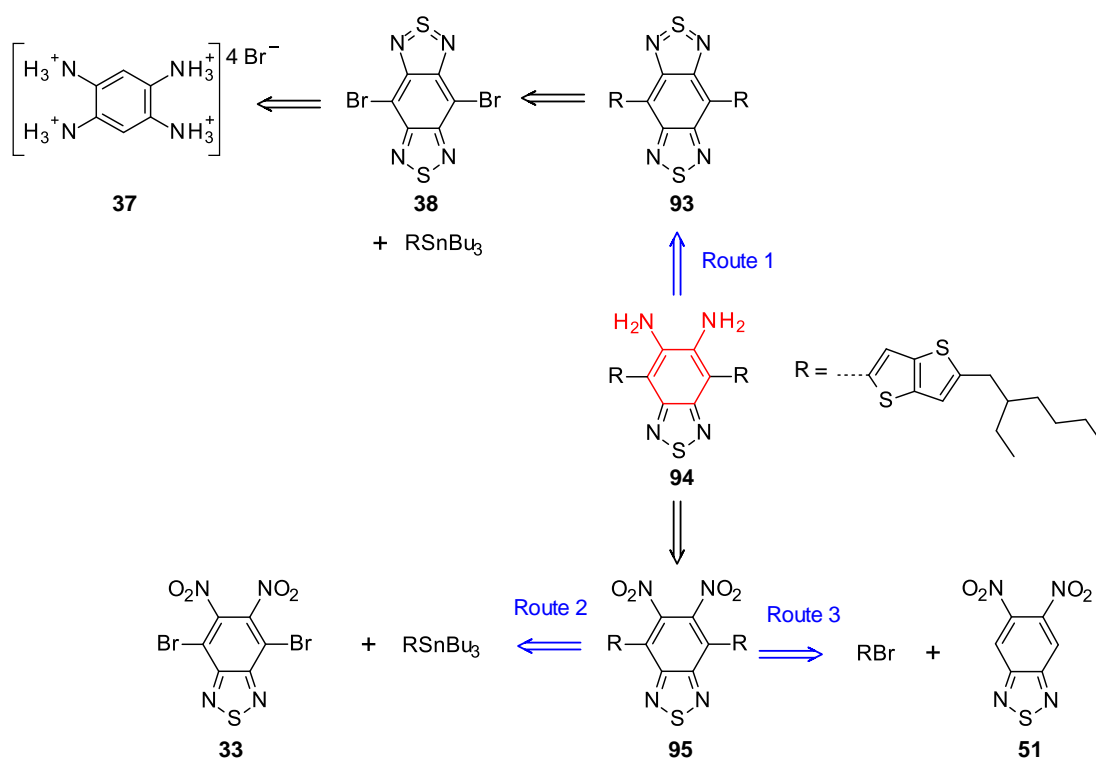
4.2 Synthese von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen mit elektronenziehenden Substituenten

Nachdem die Ergebnisse der Modellverbindungen zufriedenstellend waren, bestand der nächste Schritt in deren Übertragung auf die Farbstoffmoleküle. Die erste Stufe war dabei die Darstellung von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion, das sich im Folgenden als Schlüsselkomponente erwies. Dessen Synthese erfolgte zunächst analog zur Modellsynthese aus 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin, im Anschluss rückten aber auch alternative Methoden in den Fokus. Abschließend wurde in diesem Abschnitt die Substitution von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion mit elektronenziehenden Substituenten untersucht.

4.2.1 Synthese auf Grundlage der Modellverbindungen

Für die Darstellung des 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion parallel zu den Modellsynthesen wurde als Vorstufe zunächst 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin **94** benötigt. Dessen mögliche retrosynthetische Zerlegungen ist analog der Theorie (Abschnitt 2.3.4) in Schema 19 noch einmal zusammengefasst. Dabei stellte Route 1 nach Grimsdale *et al.*^[182] die kürzeste und eleganteste Methode dar. In Vorversuchen zu dieser Arbeit wurde allerdings festgestellt, dass sich das dibromierte BBT **38** schlecht Reinigen ließ und die weitere Umsetzung dementsprechend zu geringen Ausbeuten führte. Route 2 und 3 unterschieden sich maßgeblich in der Methode zum Anbringen der Donor-Seitenketten, wobei links eine Stille-Kupplung gewählt wurde, während die Kupplung rechts über direkte C-H-Aktivierung verlief.

Dementsprechend wurden unterschiedliche Vorstufen verwendet, wobei die Synthesesequenz für die bromierte Verbindung **33** über zwei Stufen verlief und somit kürzer war, als die Variante über das unbromierte 5,6-Dinitro-2,1,3-benzothiadiazol **51** (4 Stufen). Allerdings war bei Ersterem die Aufarbeitung von besonderer Bedeutung, da sie einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Stille-Kupplung hatte. Die Durchführung einer zinnfreien Alternative zur Stille-Kupplung, wie beispielsweise einer Suzuki-Kupplung, war nicht möglich, da die vorhandenen Nitrogruppen einen deaktivierenden Effekt haben, sodass die Ausbeuten sehr gering waren. Darüber hinaus konnte im Zuge dieser Arbeit festgestellt werden, dass der Verlust an Dinitrobenzothiadiazol **95** bei der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie oder Kristallisation hoch und es über einen längeren Zeitraum nur bedingt lagerstabil ist. Grund hierfür kann unter anderem seine schlechte Kristallisation und die damit verbundene ölige Konsistenz sein, sodass die Verbindung im Gegensatz zu festen Substanzen vergleichsweise oxidationsempfindlich ist.

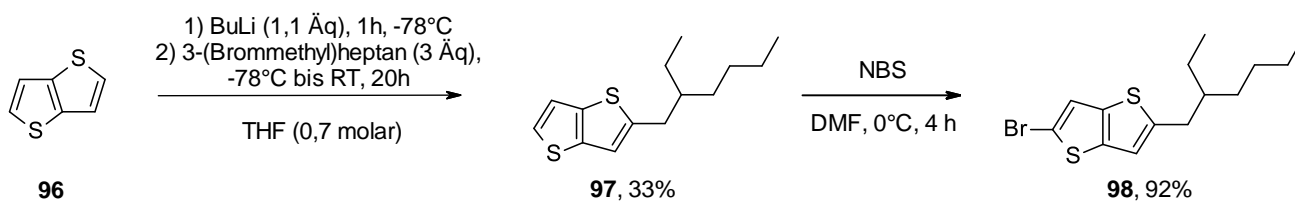


Schema 19: Retrosynthetische Zerlegung der 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin-Vorstufe **94** zur Herstellung von Thiazolochinoxalin-Farbstoffen gemäß der Literatur.

Beide dargestellten Syntheserouten 2 und 3 wurden für diese Arbeit in Zusammenarbeit mit Andreas Ruhl aus der Flüssigkristallforschung bei der *Merck KGaA* untersucht und führten schließlich zur gewünschten Diamino-Verbindung **94**. Die Gesamtausbeute über alle Stufen lag dabei für die Route über Stille-Kupplung bei etwa 15 %, während sie bei der Variante über C-H-Aktivierung etwa 9 % betrug.

Als Donor wurde 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen (EH-TT) gewählt, da es einfach herzustellen und vergleichsweise unempfindlich gegenüber verschiedenen Reaktionsbedingungen ist. Schema 20 zeigt die

Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen Thieno[3,2-b]thiophen **96**, das dann mit Butyllithium lithiiert und mit 3-(Brommethyl)heptan umgesetzt wird. Obwohl Kim *et al.*^[137] eine Ausbeute von 80 % berichteten, gelang es in dieser Arbeit nach Versuchen mit unterschiedlichen Temperaturen, Edukt-Verhältnissen und Lösungsmittel nur 33 % zu erzielen. Als Nebenverbindungen konnten neben den unverbrauchten Edukten, auch dialkyliertes Thieno[3,2-b]thiophen beobachtet werden. Die Bromierung nach Tang *et al.*^[138] hingegen verlief laut Dünnschichtchromatographie annähernd quantitativ.



Schema 20: Synthese von 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen über Lithiierung und anschließende Bromierung durch NBS.

Dass die Bromierung dabei in der 2-Position stattgefunden hat, kann gut im ¹H-NMR erkannt werden, da sich die Wasserstoffe in 2- und 3-Position in ihrer chemischen Verschiebung deutlich durch den Einfluss des Schwefels unterscheiden. Bei einer Bromierung in 3-Position wäre daher zu erwarten, dass das Signal des Protons in 2-Position über die 7,5 ppm hinaus tieffeldverschoben ist, während das Signal des Protons in 3-Position bei einer Substitution der 2-Position bei etwa 7,18 ppm liegt (Abbildung 31).

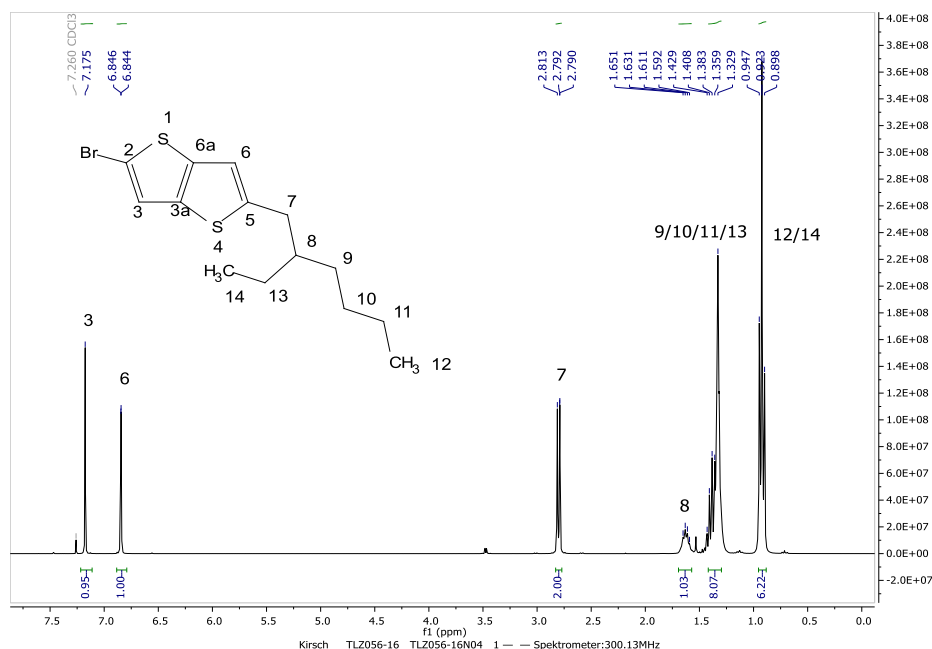
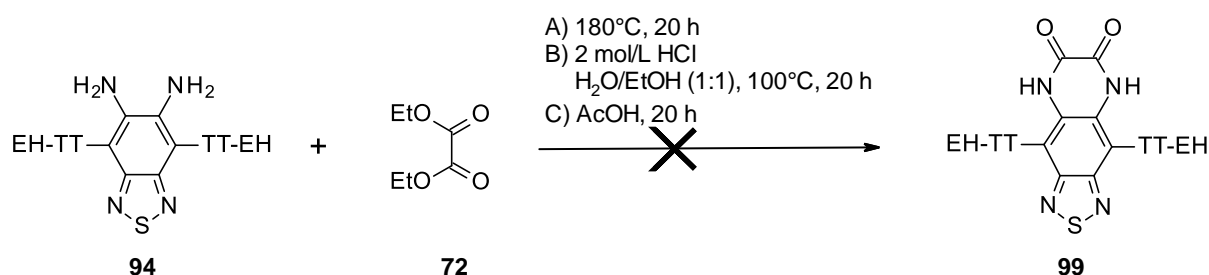


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum von 2-Brom-5-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen **98** mit Zuordnung der Signale, gemessen in CDCl₃.

4.2.1.1 Umsetzung mit Diethyloxalat

Auf dieser Grundlage erfolgte anschließend die Synthese von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99**, wobei das Diamin **94** zunächst analog zu den Modellen mit Diethyloxalat bei 180°C umgesetzt wurde. Obwohl Lindner^[139] diese Methode bereits erfolgreich für Heteroacene durchführte, konnte in dieser Arbeit für Verbindung **94** keine Reaktion beobachtet und lediglich das Edukt zurückgewonnen werden. Das verdeutlicht die starke Deaktivierung der Amino-Gruppen durch den Akzeptorcharakter der Benzothiadiazol-Einheit im Vergleich zu den Modellverbindungen. Um die Reaktivität zu erhöhen, wurde daher im nächsten Schritt Säure als Katalysator zugesetzt, wozu in der Literatur im Allgemeinen Salzsäure oder Essigsäure genutzt werden. Die Umsetzung von Verbindung **94** in einer 2-M salzsauren Mischung aus Wasser und Ethanol (1:1, v:v) bei 100°C führte jedoch ebenfalls nur zur Reisolierung des Edukts. Bei der Reaktion mit Essigsäure bei 110°C hingegen konnte eine blaue Hauptkomponente isoliert werden, die jedoch nach Analyse mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie nicht dem angestrebten Dion **99** entspricht.



Schema 21: Versuch der Synthese von 4,9-Bis-[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** mit Diethyloxalat entsprechend A) der Modellsynthese, sowie mit B) Salzsäure und C) Essigsäure als Katalysator.

Stattdessen sind im ¹H-NMR-Spektrum bei 4,63 ppm deutlich ein Quartett und bei 1,57 ppm ein Triplet zu erkennen, die auf eine zusätzliche Ethylgruppe hindeuten. Da Lee und Jo^[140] 2012 für die essigsäurekatalysierte Reaktion von Dibutyloxalat mit Diamin **94** die Entstehung der entsprechenden Dibutylether publizierten, lag die Annahme einer ähnlichen Struktur, wie beispielsweise **100**, nahe. Allerdings konnte mittels Einkristalldiffraktometrie eindeutig festgestellt werden, dass es sich bei der Verbindung stattdessen um das Konstitutionsisomer 4,8-Bis-[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylat **101** handelt.

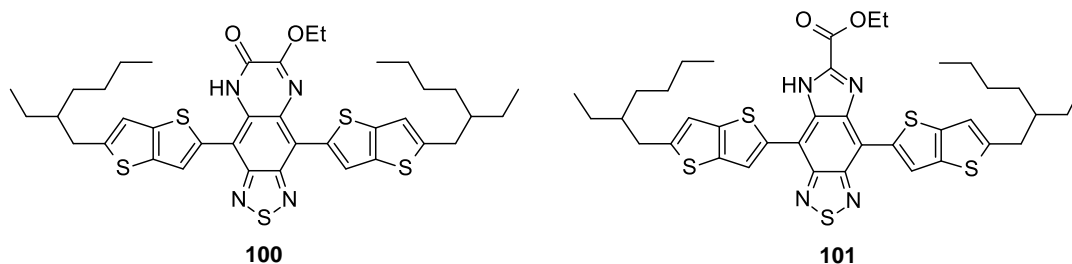


Abbildung 32: Strukturen der Konstitutionsisomere **100** und **101**.

Dieses kristallisiert in der Raumgruppe P-1, wobei sein Zellvolumen $3873,48 \text{ \AA}^3$ beträgt und die zugehörigen Gitterparameter in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Der R-Faktor der Struktur ist allerdings verhältnismäßig schlecht, was auf die vielen beweglichen Alkylketten zurückzuführen ist, die trotz Tieftemperaturmessung nicht komplett eingefroren werden konnten.

Tabelle 6: Gitterparameter der Kristallstruktur von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylat **101**.

Achsen	[Å]	Winkel	[°]
a	11,5136(2)	α	78,561(1)
b	15,025(3)	β	88,368(1)
c	24,539(4)	γ	68,751(2)

Bei der Betrachtung des einzelnen Moleküls ist zu erkennen, dass die Imidazolobenzothiadiazol-Einheit planar angeordnet ist und die Carboxyl-Gruppe, ähnlich wie das Thiophen bei Wakiyama *et al.*^[86], um einen Torsionswinkel von 8° gegen die Ebene verdreht ist. Der Wasserstoff am Imidazolring stößt darüber hinaus die EH-TT-Seitenketten auf der entsprechenden Seite ab, während die Schwefelatome des Donors gleichzeitig mit den Imin-Stickstoffen des Imidazolobenzothiadiazol wechselwirken und die Seitenkette um 37° gegen die Ebene verdrehen. Die Bindungslängen alternieren im Molekül, sodass eine leichte Chinoidität vorhanden ist, die allerdings nicht so deutlich ausgeprägt ist, wie von Wakiyama *et al.* berichtet. Grund hierfür kann zum einen die Auflösung der Kristallstruktur und zum anderen der Einfluss der Carboxylgruppe auf das π -System sein.

Die Moleküle lagern sich in der Packung zu Molekülpaaren zusammen, wobei immer zwei Paare, beziehungsweise vier Moleküle, in einer Zelle vorliegen. Diese bilden wiederum Molekülstapel aus, bei denen der Thiadiazolschwefel mit dem Carboxylsauerstoff wechselwirkt, und die so nur einen Abstand von $3,162 \text{ \AA}$ aufweisen.

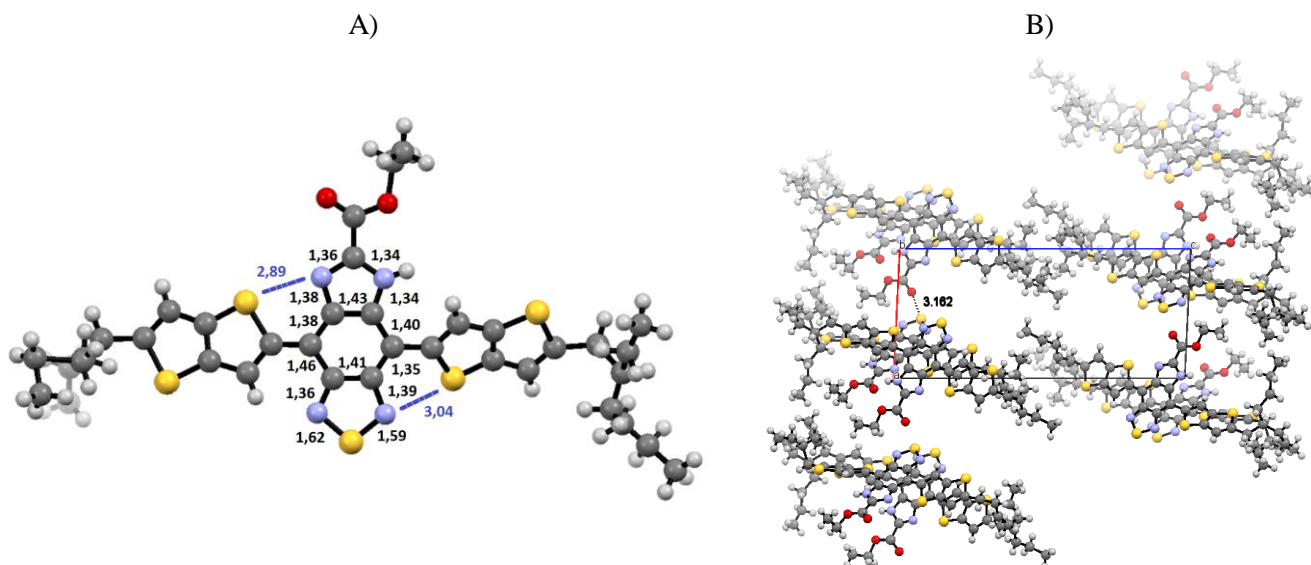
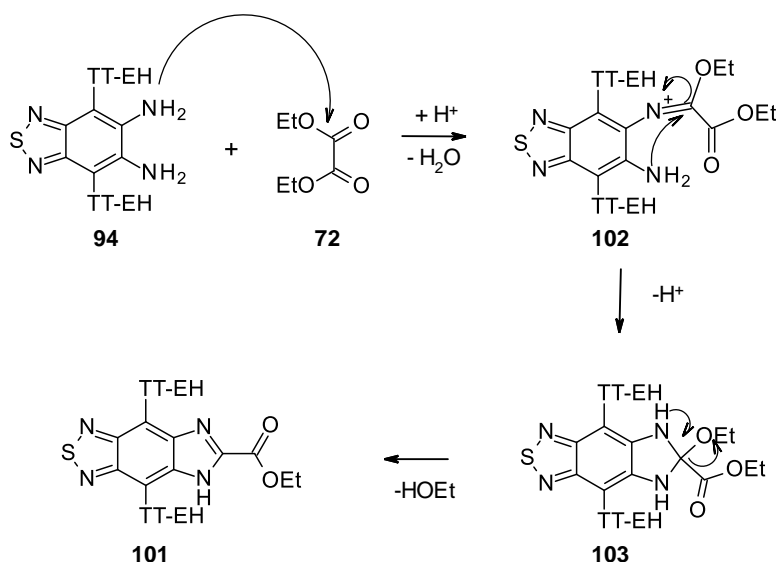


Abbildung 33: Einkristallstrukturanalyse von 5H-Imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylat **101** mit A) Angabe der Bindungslängen und Wechselwirkungen, sowie B) Packung der Verbindung entlang der b-Ebene mit Wechselwirkung des Thiadiazol-Schwefels mit dem Carboxyl-Sauerstoff.

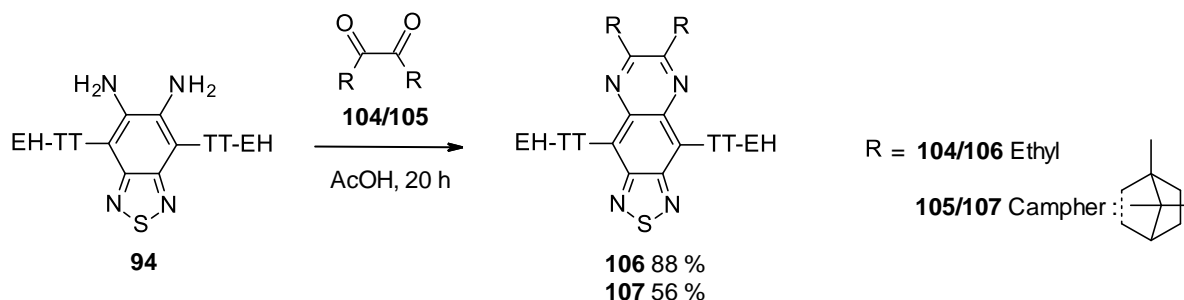
Mechanistisch kann davon ausgegangen werden, dass zunächst eine der beiden Aminogruppen des Diamins **94** mit dem Diethyloxalat reagiert, wobei unter den herrschenden sauren Bedingungen Wasser abgespalten wird. Die zweite Aminogruppe reagiert anschließend erneut mit derselben Position, sodass sich **103** als Zwischenstufe bildet. Die Eliminierung von Ethanol aus diesem führt dann zum 5H-Imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylat **101**.



Schema 22: Postulierter Mechanismus für die Darstellung des 5H-Imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylats **101**.

Da Bunz *et al.*^[141] einen ähnlichen Mechanismus für die Anwendung von „fire and sword“-Bedingungen bei der Umsetzung von Diaminen mit Aryldiketonen postulierten, wurden die beiden in Schema 23 dargestellten Vergleichsverbindungen hergestellt. Dabei wurden ein sterisch weniger anspruchsvoller (Ethyl) und ein sterisch

anspruchsvoller Rest (Campher) gewählt, da diese Unterschiede in ihrer Stabilität und Reaktivität aufweisen sollten. In Anlehnung an die Literatur erfolgte die Kondensation in beiden Fällen essigsäurekatalysiert. Während die Reaktion mit 3,4-Hexandion bereits bei Raumtemperatur ablief, musste die Umsetzung mit Campherchinon stufenweise auf bis zu 120°C erhitzt werden. Dabei konnte jedoch trotz erhöhter Temperatur weder die Bildung von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen noch anderer Nebenprodukte beobachtet werden. Die Unterschiede in Bezug auf die Ausbeute sind daher ausschließlich auf die geringere Reaktivität des Campherchinons zurückzuführen.



Schema 23: Kondensation von Diamin **94** mit 3,4-Hexandion **104** und Campherchinon **105**.

Beide Substanzen liegen als dunkle Feststoffe vor, kristallisieren allerdings durch die Alkylseitenketten sehr schlecht. Dennoch gelang mit Hilfe von Herrn Untenecker aus der Analytik-Abteilung der *Merck KGaA* die Kristallisation der Verbindungen. Von Campher-TDQ konnten beispielsweise nach zwei Monaten diffusionskontrollierter Kristallisation mit Methanol/Acetonitril geeignete Kristalle erhalten und gemessen werden. Die Untersuchung wurde bei 200 K durchgeführt, um die aliphatischen Ketten einzufrieren, trotzdem ist die Auflösung auch hier problematisch. Insgesamt entsprachen die erhaltenen Ergebnisse für Bindungslängen und Packung aber ähnlichen Verbindungen in der Literatur.^[88]

4.2.1.2 Umsetzung mit Oxalsäure

Da die Umsetzung des 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin **94** mit dem Diethyloxalat nicht zu Dion **99** führte, erfolgte anschließend die Untersuchung der Kondensation mit Oxalsäure. Dabei wurden zunächst beide Edukte in einem Gemisch aus NMP und Xylol unter Verwendung eines Wasserabscheiders über Nacht zum Rückfluss erhitzt, wobei allerdings keine Reaktion stattfand. Die Synthese wurde daher im nächsten Schritt ebenfalls säurekatalysiert durchgeführt und beide Reaktanden über Nacht in Essigsäure auf 110°C erhitzt. Im Rohprodukt konnten mittels HPLC-Analyse 18 % des gewünschten Dions **99** und 16 % eines Nebenprodukts als Hauptkomponenten festgestellt werden. Bei Letzterem handelte es sich erneut um ein 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-Derivat, welches mittels Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und Einkristalldiffraktometrie eindeutig identifiziert werden konnte.

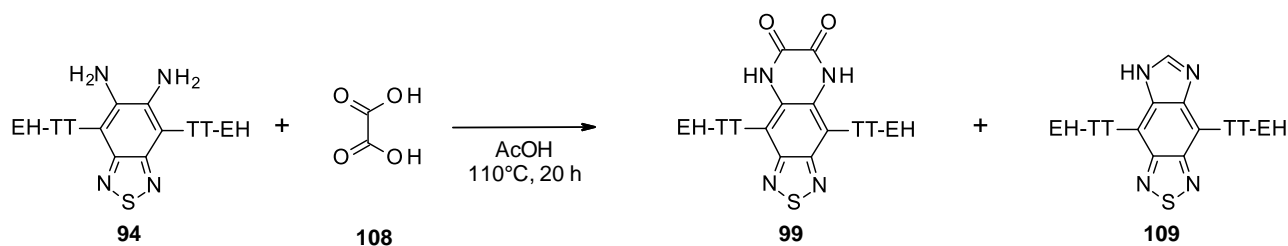


Abbildung 34: Synthese von Dion **99** und 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **109** durch essigsäurekatalysierte Reaktion mit Oxalsäure.

Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **109** ist in Abbildung 35 gezeigt, wobei insbesondere die fünf Singulets im Bereich von 9,83 ppm bis 6,98 ppm charakteristisch sind. Der starke Einfluss der Akzeptor-Einheit spiegelt sich dabei sowohl in der deutlichen Tieffeldverschiebung der benachbarten Protonen am Thienothiophen, als auch in deren Intensität wieder. Die Signalform ist darüber hinaus auf die Wechselwirkungen mit der NH-Gruppe des Imidazols zurückzuführen.

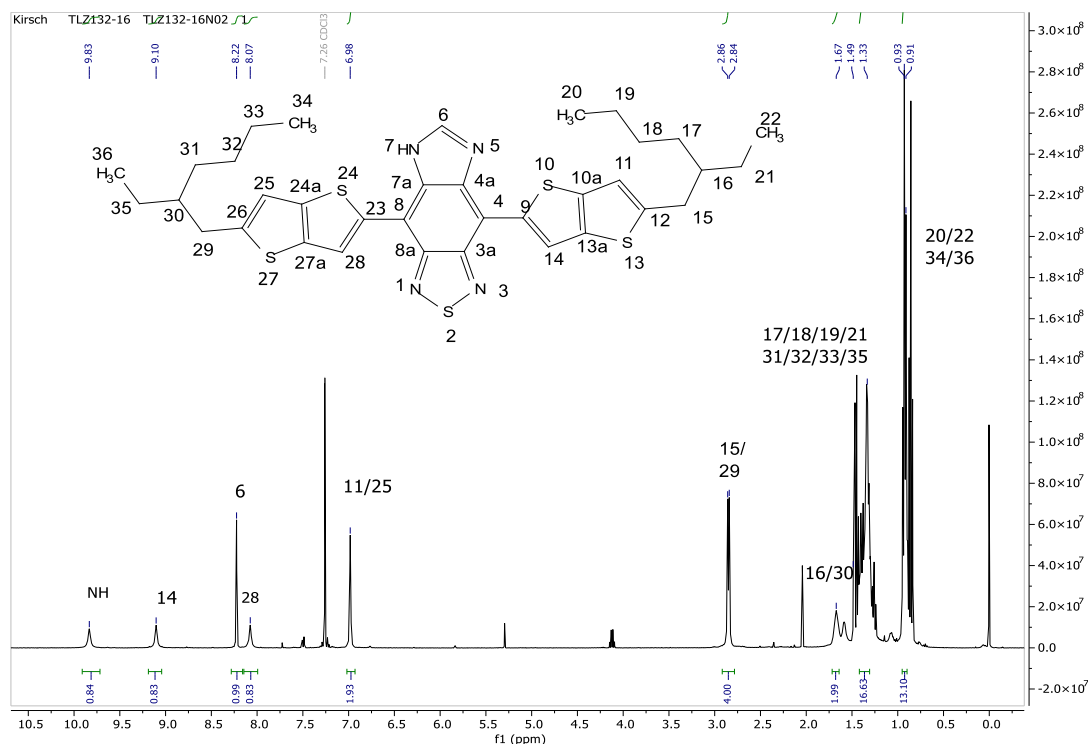


Abbildung 35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5H-Imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **109** mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl_3 .

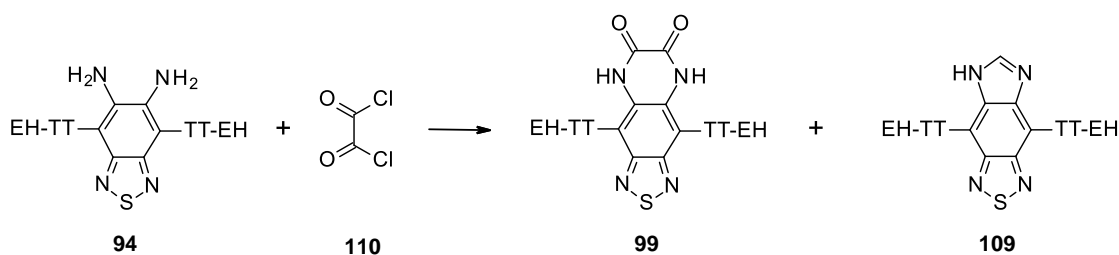
Allerdings verlief die Reaktion insgesamt unvollständig, obwohl die Oxalsäure in großem Überschuss vorlag. Ursache hierfür kann zum einen die geringe Reaktivität der freien Säuregruppen, zum anderen aber auch die geringe thermische Stabilität der Oxalsäure sein. Sie zersetzt sich als Dihydrat bei 101°C und als reine Säure bei etwa 160°C , wobei der Prozess durch die Zugabe von Säure noch beschleunigt wird. Als Zersetzungsprodukte

bilden sich zunächst Kohlenstoffdioxid und Ameisensäure, die dann weiter zu Kohlenstoffmonoxid und Wasser zerfällt. Es ist dabei nicht auszuschließen, dass die Ameisensäure darüber hinaus einen Anteil an der Bildung des 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols hat. Der Versuch, den Ringschluss mit Oxalsäure durch die Zugabe von Kupplungsreagenzien bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen, scheiterte jedoch.

4.2.1.3 Umsetzung mit Oxalylchlorid

Um die Reaktivität zu erhöhen und die Reaktionstemperatur herunter zu setzen, wurde daher als nächstes Oxalylchlorid als Reaktionspartner verwendet. Diese Methode beschrieben kürzlich auch Zhang *et al.*^[142] für ähnliche Verbindungen in stark verdünnter Lösung mit einer Ausbeute von 68 %. Für diese Arbeit wurde hingegen eine Konzentration von 0,15 mol/L verwendet und als Protonenfänger zusätzlich eine Base zugegeben. Dazu wurden Triethylamin und Pyridin bei verschiedenen Temperaturen getestet (Tabelle 7), wobei sich das Edukt jeweils komplett umsetzte. Der mit 24 % höchste Anteil an Dion **99** im Rohprodukt war zu beobachten, wenn zu einer 0°C kalten Lösung des Diamins **94** in Pyridin langsam Oxalylchlorid zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend eine halbe Stunde nachrühren gelassen wurde. Als Nebenprodukt konnte auch hier **109** identifiziert werden, allerdings entstanden darüber hinaus eine Reihe weiterer Verbindungen. Durch die hohe Reaktivität und Empfindlichkeit des Oxalylchlorids, waren diese Ergebnisse jedoch nicht gut reproduzierbar, sodass bei der Wiederholung schon kleine Schwankungen der Reaktionsparameter zu deutlich anderen Ergebnissen führten. Dazu können beispielsweise eine unterschiedliche Temperaturverteilung, Homogenität oder Lösungsmittel bzw. Reagenzqualität gehören.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** mittels Oxalylchlorid.



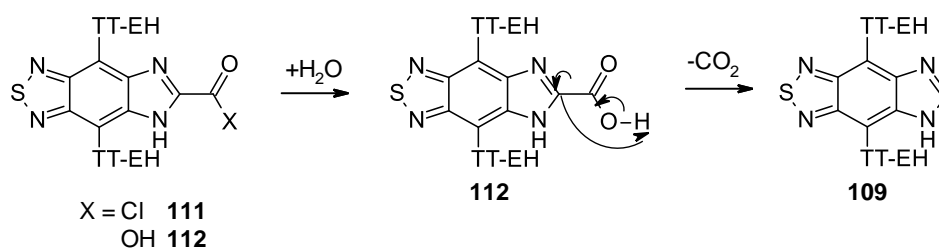
Nr.	Lösungsmittel	Reagenz	Temperatur/ °C	Reaktionszeit/ h	Ausbeute/ %		
					94	99	109
1	DCM	Et ₃ N	0	2	-	10 ^a	15 ^a
			RT	20	-	10 ^a	15 ^a
2	DCM	Et ₃ N	-20	0,5	41 ^a	17 ^a	9 ^a
3	DCM	Pyridin	0	0,5	-	-	-
			RT	20	-	-	-
4	Pyridin	-	0	0,5	-	24 ^a	39 ^a
5	Pyridin	-	RT	0,5	-	14	26
6	Pyridin	-	0	0,5	-	20 ^a	-
			RT	20	-	20 ^a	-

^aBestimmt mittels HPLC-MS.

Neben der Synthese des Dions **99**, stellte auch dessen Isolierung bei allen bisher aufgeführten Versuchen eine Herausforderung dar. Auf Grund der komplexen Produktgemische und der Polarität der Verbindung war sowohl die säulenchromatographische Trennung über Normalphase als auch über Umkehrphase schwierig und führte zu hohen Verlusten. Darüber hinaus lag die Verbindung als dunkles Öl vor, was eine Reinigung durch Kristallisation ebenfalls ausschloss. Die Skalierung der Reaktionen aus dem Milligramm- in den Gramm-Maßstab war außerdem problematisch, da hier die Bildung der 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole **109** noch ausgeprägter bevorzugt wurde.

4.2.1.4 Theoretische Überlegungen zur bevorzugten Bildung der 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole **101** und **109**

Die Bildung der 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole konnte sowohl bei der Umsetzung von Diamin **94** mit Diethyloxalat als auch mit Oxalsäure und Oxalylchlorid in unterschiedlichen Ausprägungen beobachtet werden. Im Fall von Oxalsäure und Oxalylchlorid ist hierbei ein Einfluss der durch Hydrolyse und Zersetzung entstehenden Ameisensäure nicht komplett auszuschließen. Allerdings basiert dieser maßgeblich auf der Annahme, dass die Ameisensäure durch ihre Ähnlichkeit zum Formaldehyd wie bei Zhang *et al.*^[85] und Wakamiya *et al.*^[86] reagiert. Andernfalls hätten, trotz der geringeren Reaktivität der Essigsäure im Vergleich zur Ameisensäure, ebenso Nebenprodukte der Essigsäure auftreten müssen, die jedoch nicht detektiert werden konnten. Zhang *et al.*^[85] und Wakamiya *et al.*^[86] nutzen zusätzlich halogenierte Säuren oder Lewis-Säuren wie Trifluoressigsäure oder Eisen(III)chlorid als Katalysatoren, die in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kamen. Bei Wakamiya *et al.*^[86] war außerdem anschließend die Oxidation der entstanden Produkte nötig um 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol zu erhalten. Die Annahme, dass die Ameisensäure für die Bildung der Nebenprodukte verantwortlich ist, berücksichtigt darüber hinaus den hohen Anteil des 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols im Rohprodukt nicht, da die Zersetzung in diesem Maße unwahrscheinlich ist. Es kann daher eher angenommen werden, dass auch die Umsetzungen mit Oxalsäure und Oxalylchlorid nach dem in Abschnitt 4.2.1.1 für Diethyloxalat postulierten Mechanismus ablaufen und anschließend, wie in Schema 24 gezeigt, decarboxylieren. Alternativ könnten auch noch Umlagerungsreaktionen ablaufen, allerdings benötigen diese in der Regel drastischere Bedingungen.



Schema 24: Entstehung von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen durch Eliminierung von CO₂ aus Vorstufen gemäß dem Mechanismus aus Abschnitt 4.2.1.1.

Diese Überlegungen werfen umso mehr die Frage auf, warum die Bildung der Imidazole gegenüber dem erwarteten Dion **99** in diesem Maße bevorzugt ist. Im Folgenden sollen daher auf Basis der experimentellen Daten und mit Hilfe theoretischer Modelle die Ursachen dafür näher betrachtet werden.

Mechanistisch können die Geometrie und die Elektronenverteilung im Übergangszustand eine Rolle spielen. Anhand der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen ist für den Übergangszustand **102** dabei beispielsweise zu erkennen, dass der Carbonylrest wie erwartet aus der Ebene heraussteht und sich zusätzlich auch die Donor-Seitenkette auf dieser Seite verdreht. Durch die entstandene C-N-Doppelbindung ist außerdem eine leichte Delokalisierung über die N=C-O-Bindung zu sehen. Dennoch ist die positive Ladung am involvierten Kohlenstoffatom nach Mulliken etwas geringer als die des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe, was auf die geringere Elektronegativität des Stickstoffs zurückzuführen ist. In Hinblick auf die Ladungsverteilung wäre demnach die Bildung des Dions **99** dem *ipso*-Angriff gegenüber bevorzugt. Die verbleibende Aminogruppe ist jedoch mit ihrem freien Elektronenpaar der Carbonylgruppe abgewandt, was aus der Abstoßung der Ladungen in der Diamino-Vorstufe **94** hervorgeht und gut anhand der HOMO- und LUMO-Verteilung sichtbar wird. Hierbei ist das LUMO vor allem auf dem Substituenten lokalisiert, während das HOMO über die Donor-Seitenketten und das Amin delokalisiert ist. Die Grenzorbitale desamins und des gegenüberliegenden N=C-Kohlenstoffatoms sind sich daher räumlich näher, während sich die beiden benachbarten Kohlenstoffatome durch die ähnliche Größe ihrer Grenzorbitale in ihrem Orbitalkoeffizienten nicht deutlich unterscheiden. Es kann daher postuliert werden, dass die Geometrie des Übergangszustands eine Rolle spielt.

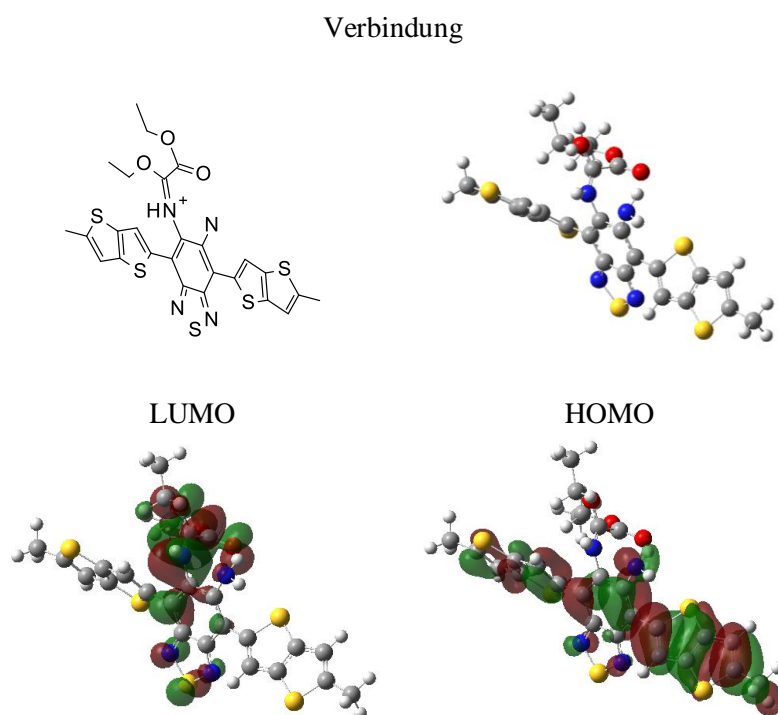


Abbildung 36: Quantenchemisch berechnete Geometrie des Übergangszustands **102** mit zugehöriger HOMO- und LUMO-Verteilung.

Da die Reaktion allerdings weder bei den alkylierten Vergleichsverbindungen **106** und **107** noch in der Literatur für Dibutyloxalat zu beobachten war, obwohl diese über eine ähnliche Zwischenstufe verlaufen, wird angenommen, dass die Qualität der Abgangsgruppe ebenfalls eine entscheidende Rolle spielt. Im Übergangszustand **103** ist diese beispielweise bereits axial in direkter Nachbarschaft zum N-H-Wasserstoff angeordnet, sodass Ethanol sehr einfach abgespalten werden kann, während die Carboxylatgruppe in äquatorialer Position sitzt und somit fast schon wie in **101** vorliegt.

Eine weitere naheliegende Begründung ist die Annahme, dass die isolierten Imidazole stabiler als das Dion **99** sind. Von einer höheren Stabilität wird wiederum oft direkt auf eine bessere Delokalisierung bzw. auf einen stärker aromatischen Charakter geschlossen. Beides kann im Allgemeinen schlecht quantitativ bestimmt werden, lässt sich aber durch die Lage der HOMO- und LUMO-Verteilung im Molekül, durch den Vergleich der Bindungslängen, durch die chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum bzw. NICS oder durch die Berechnung von Bildungs- oder Resonanzenergien abschätzen.

Bei der Betrachtung der HOMOs und LUMOs kann beispielsweise zunächst die für D-A-Verbindungen typische Verteilung erkannt werden (Abbildung 37). Das LUMO ist dabei vor allem auf dem Akzeptor lokalisiert, während das HOMO maßgeblich über den Donor und den zentralen Ring des Akzeptors delokalisiert vorliegt. Die Teilnahme der anellierten Imidazol- bzw. Dihydropyrazinringe und deren Substituenten am LUMO ist außerdem für alle Verbindungen klar ersichtlich. Während die Verteilung des LUMOs bei Imidazol **109** auf seine Konjugation zurückzuführen ist, wurde sie bei dem Dion **99** nicht erwartet, da die Konjugation zwischen Dihydropyrazinring und Benzothiadiazol hier durch die N-H-Gruppen quasi unterbrochen ist. Die starke Beteiligung des Dihydropyrazinrings am LUMO kann daher vor allem auf dessen Planarität und den starken Einfluss der Carbonylgruppen zurückgeführt werden. Diese beteiligen sich nicht nur ausgeprägt am LUMO, sondern auch geringfügig am HOMO.

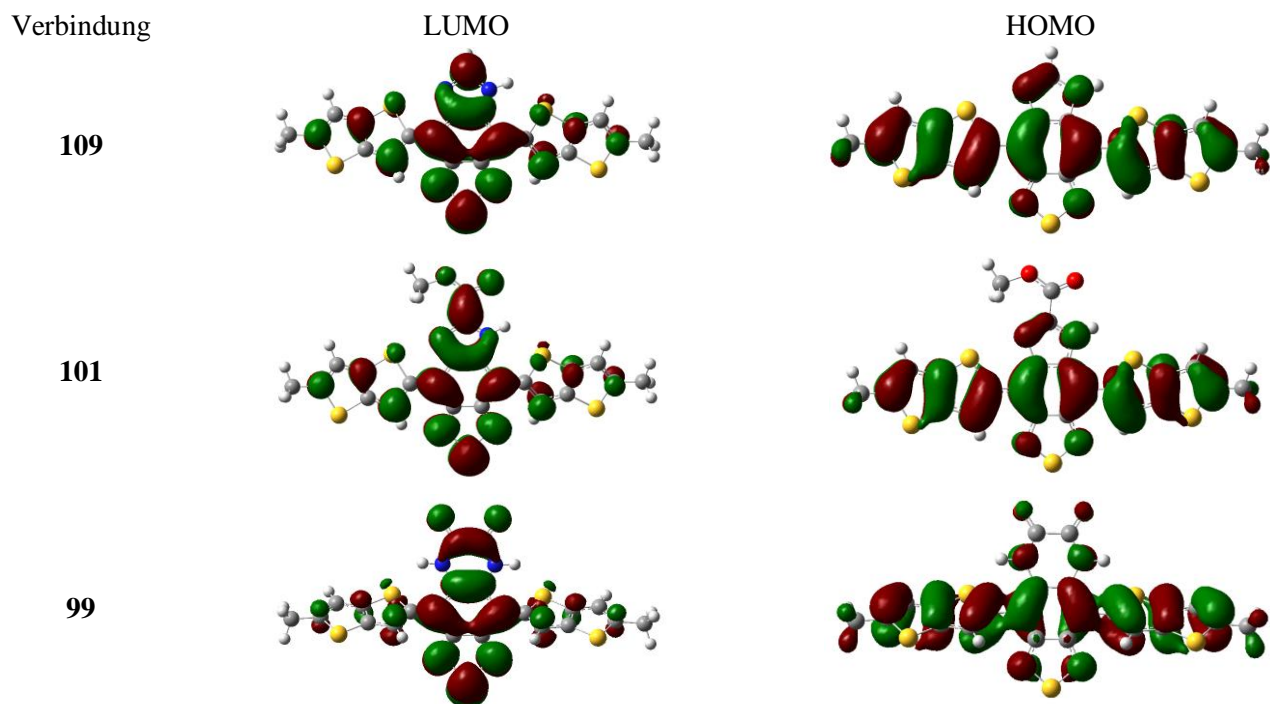


Abbildung 37: HOMO- und LUMO-Verteilung für die zuvor synthetisierten Imidazol-Verbindungen **101** und **109** und Dion **99**.

Die enthaltenen N-H-Gruppen führen zusätzlich für alle Verbindungen zu einer Verdrehung der Donor-Einheiten gegenüber dem Akzeptor, wodurch die Delokalisierung des HOMOs und des LUMOs jedoch nur leicht beeinflusst wird. Auch für 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99**, bei dem beide Donor-Einheiten verdreht sind, kann daraus nur eine geringe Destabilisierung abgeleitet werden.

Daher werden zusätzlich berechnete und gemessene Bindungslängen, sowie NICS(0)-Werte für die Verbindungen herangezogen (Abbildung 38). Bei den Bindungslängen können durch den starken Einfluss der Heteroatome insbesondere die Werte des zentralen Benzolrings verglichen werden. Die berechneten und die gemessenen Daten unterscheiden sich hier jedoch nur geringfügig und zeigen eine deutliche Alternanz, die auf einen eher chinoiden Charakter für alle drei Verbindungen hinweist. Die Unterschiede in den NICS(0)-Werten des zentralen Benzolrings sind analog dazu ebenfalls gering, sodass der Wert von Imidazol **109** nur um 0,17 bzw. 0,35 kleiner ist, als der des Dions **99**. Hierbei ist zu erkennen, dass auch der Rest am Imidazol einen Einfluss auf das Ringsystem hat. Die Unterschiede der Werte des Thiadiazolrings, sowie des Imidazol- und Dihydropyrazinrings, sind hingegen drastischer. Während das Imidazol mit -9,43 bzw. -10,17 klar als aromatisch zu betrachten ist, ist der Dihydropyrazinring, wie erwartet, antiaromatisch. Allerdings ist der Wert mit 0,48 sehr klein, was in Anlehnung an die Untersuchungen von Bunz *et al.*^[88] auf die Stabilisierung durch die Elektronenverteilung im Gesamtmolekül zurückgeführt werden kann. Die Stabilisierung basiert demnach auf einer Wechselwirkung zwischen dem Dihydropyrazin und dem Thiadiazolring. Diese Theorie wird durch den vergleichsweise kleineren NICS(0)-Wert des Thiadiazolrings im Dion **99** unterstützt. Da davon ausgegangen wird, dass die Wechselwirkungen insbesondere auf dem Donor-Charakter der N-H-Gruppen und den Akzeptor-Charakter des Thiadiazolrings beruhen, ist durch die N-H-Gruppe im Imidazol ein ähnlicher Effekt in abgeschwächter Form jedoch ebenso möglich.

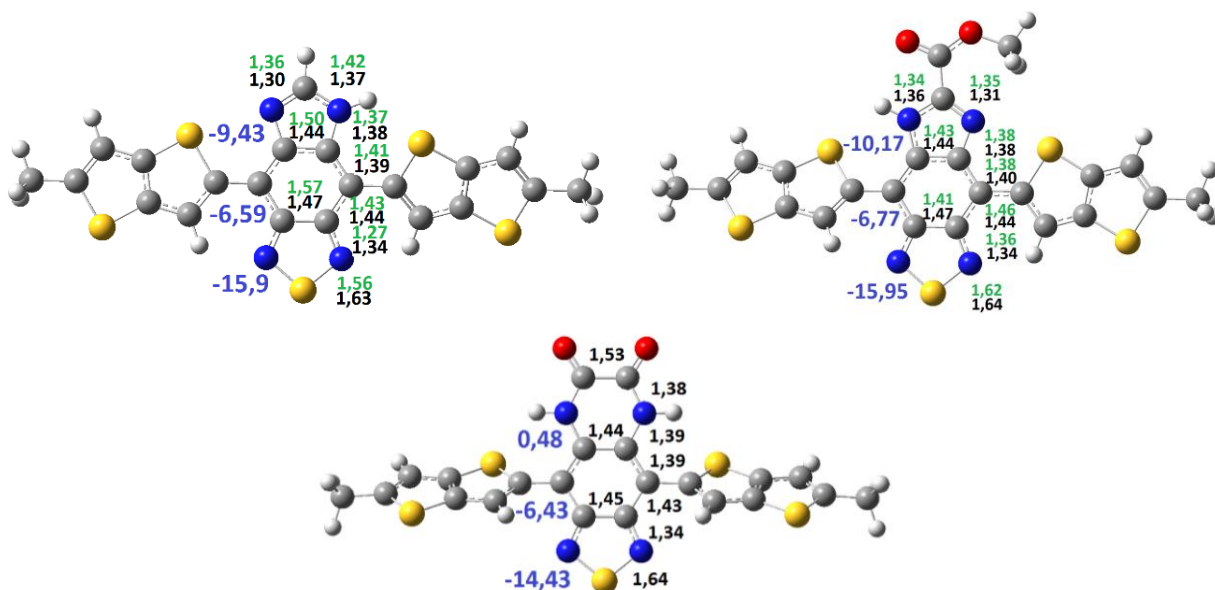
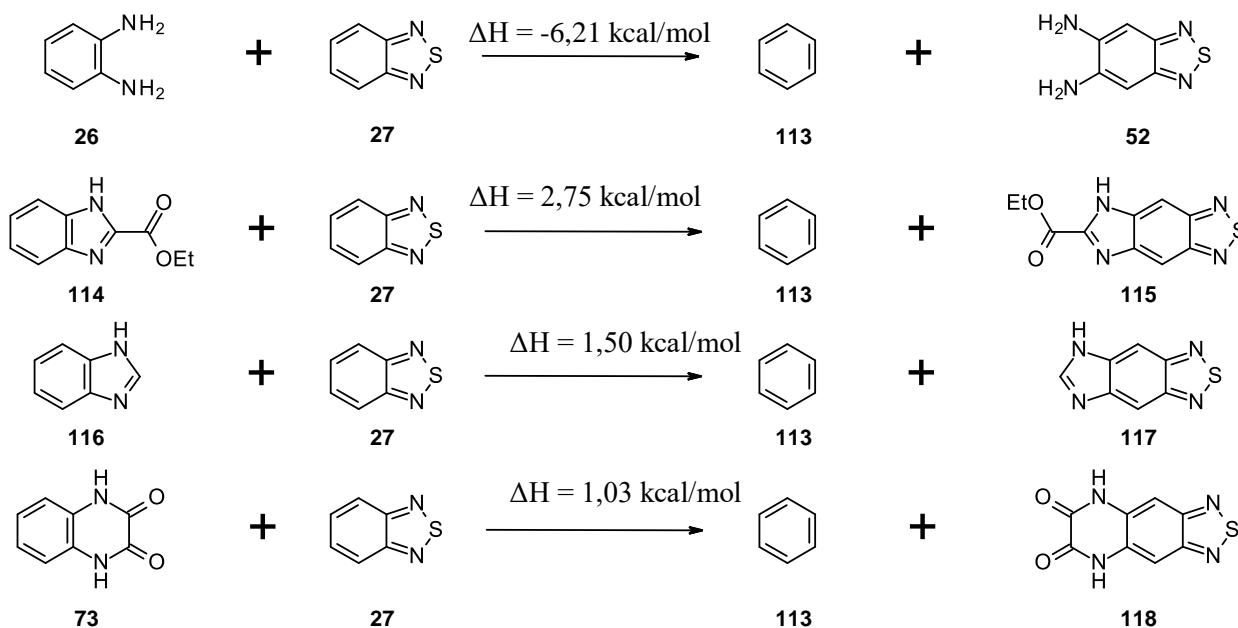


Abbildung 38: Berechnete Struktur der Imidazole **101** und **109** und des Dions **99** mit Angabe der berechneten Bindungslängen (schwarz), der durch Einkristalldiffraktometrie gemessenen Bindungslängen (grün) und der berechneten NICS(0) (blau). Wegen seiner öligen Konsistenz konnte vom Dion **99** keine Kristallstruktur erhalten werden. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei mit B3LYP/6-31g(d) durchgeführt und die Alkylketten gekürzt.

Der stabilisierende Effekt soll daher mit isodesmischen Disproportionierungsreaktionen evaluiert werden.^[88] Dazu werden Reaktionsgleichungen aufgestellt, in dem die formale Anzahl der Bindungen der Edukte und Produkte gleichbleibt, ihre Umgebung sich jedoch ändert.^[143] Durch die Berechnung der Reaktionsenergie ist so eine Aussage über die Stabilität im thermodynamischen Sinne möglich. Sind die erhaltenen Werte dabei exotherm, sind die entsprechenden Bindungsknüpfungen vorteilhaft, während Endothermie für unvorteilhafte Vorgänge spricht. Für die vorliegende Arbeit wurden daher die in Schema 25 gezeigten Gleichungssysteme aufgestellt und berechnet.



Schema 25: Isodesmische Disproportionierungsreaktionen zur Evaluierung stabilisierender Effekte der Imidazole **101** und **109** und des Dions **99**.

Dabei wird zunächst der bereits vermutete stabilisierende Effekt der Aminogruppen auf das Benzothiadiazol deutlich, der zur Deaktivierung der Verbindung gegenüber den Kondensationsreaktionen führt. Darüber hinaus ist zwar ein zunehmender stabilisierender Effekt von Imidazol **101** zu Dion **99** zu erkennen, allerdings sind alle drei Verbindungen thermodynamisch eher unvorteilhaft.

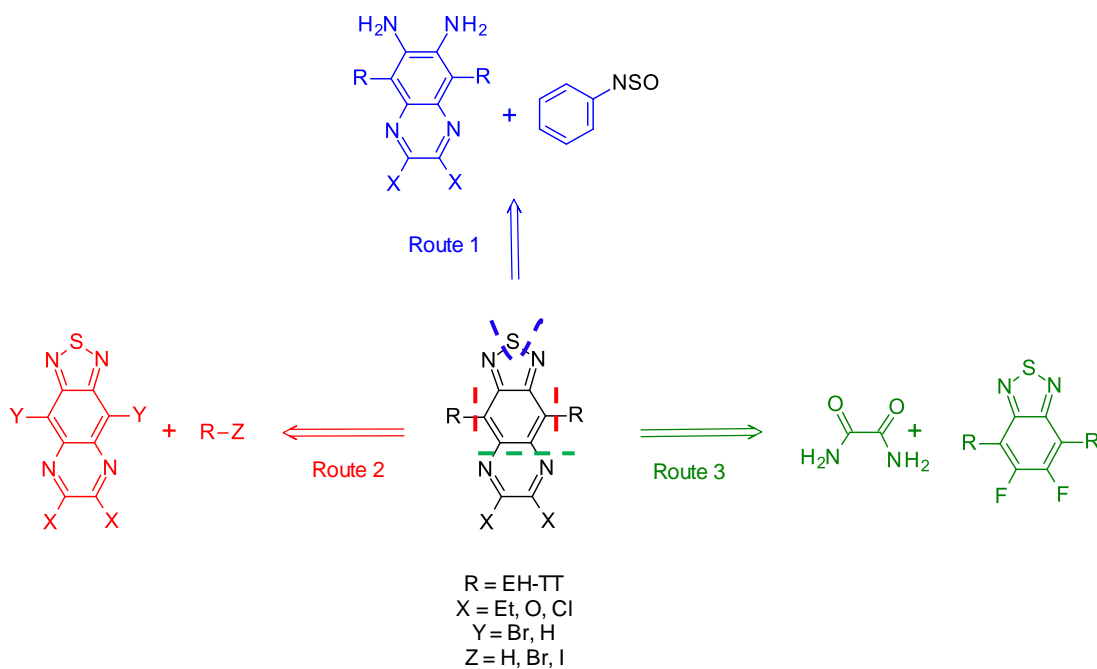
Insgesamt kann die bevorzugte Bildung der 5H-Imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-Verbindungen somit durch das Zusammenspiel verschiedener Faktoren erklärt werden. Zum einen ist die Geometrie des während der Reaktion gebildeten Übergangszustands diesbezüglich vorteilhaft, während gleichzeitig Ethanol als gute Abgangsgruppe fungiert. Zum anderen ist jeder der drei anellierten Ringe aromatisch, sodass sie tendenziell stabiler sind als das gewünschte 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99**. Dieses ist trotz seiner Planarität, seiner Elektronenverteilung und der Stabilisierung durch die Wechselwirkung mit dem Thiadiazolring ungünstiger. Diese Erkenntnis unterstreicht die Schlüsselrolle einer verbesserten Synthesesequenz für 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion zur Darstellung der [1,2,5]Thiadiazolo-[3,4-g]chinoxaline mit elektronenziehenden Substituenten.

4.2.2 Alternative Synthesestrategien

Da die Synthese von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** über den Schluss des Chinoxalinrings aus 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin **94** auf Grund seiner Stabilität nicht mit zufriedenstellender Reinheit, Ausbeute und Reproduzierbarkeit zu erreichen war, wurden im Folgenden alternative Synthesestrategien aufgezeigt und diskutiert. Eine Variante (Strategie A), die auch auf den Modell-

Verbindungen aufbaut, ist die Herstellung der Verbindung aus Dinitrochinoxalin. Dabei wird nicht wie zuvor der Thiadiazolring zuerst geschlossen, sondern zunächst das Chinoxalin aufgebaut und anschließend das Thiadiazol gebildet. Diese Strategie ist durch die Arbeit von Marder^[77] und Du *et al.*^[144] inspiriert, die die Anbringung von Donor-Einheiten an 2,3-Diethyl-6,7-dinitrochinoxalin durch C-H-Arylierung und den Ringschluss von Benzothiadiazolen mit N-Sulfinylanilin berichteten.

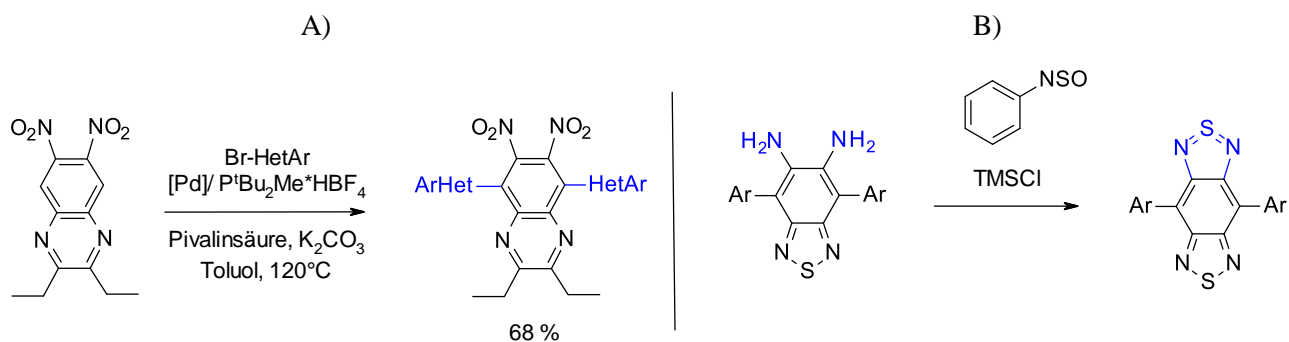
Eine ähnliche Idee ist die Synthese des fertigen Akzeptor-Moleküls und die anschließende Anbringung der Donor-Gruppen (Strategie B) über Kreuzkupplungsreaktionen oder direkte C-H-Aktivierung. Letzteres ist an die Eintopf-Synthese von BBT angelehnt, da zur Herstellung des Edukts erst 6,7-Dinitrochinoxalin-2,3-diol hydriert und anschließend, durch die Umsetzung mit Thionylchlorid, in einem Schritt der Ringschluss und die Chlorierung durchgeführt werden könnte. Diese Methode hätte den Vorteil eines Baukastensystems, in dem der Akzeptor mit jedem beliebigen Donor einfach kombiniert werden kann. Schließlich ist auch eine nukleophile aromatische Substitution (Strategie C) denkbar, bei der 5,6-Difluor-BTD mit Oxalamid umgesetzt wird.



Schema 26: Retrosynthetische Betrachtung von Dion **99** und seiner substituierten Derivate.

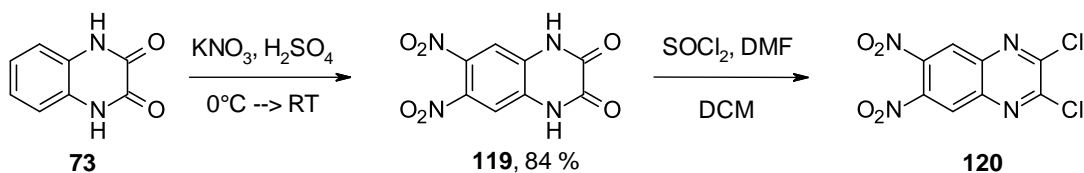
4.2.2.1 Synthese durch den Ringschluss zum Thiadiazol

Zunächst wurde der Schluss des Thiadiazolrings als Schlüsselschritt für die Synthese des Dions **99** untersucht. Die Synthese ist dabei durch die in Schema 27 dargestellten Reaktionen von Marder *et al.*^[77] und Du *et al.*^[144] inspiriert.



Schema 27: A) Anbringung von Donor-Gruppen an 2,3-Diethyl-6,7-dinitrochinoxalin durch C-H-Arylierung nach Marder *et al.*^[77] und B) Schluss des Thiadiazolrings mit N-Sulfinylanilin nach Du *et al.*^[144]

Für die Übertragung der Methode soll Chinoxalin-2,3-dion zunächst nitriert, dann in 2- und 3-Position chloriert, über C-H-Aktivierung mit den Donor-Bausteinen gekuppelt, hydriert und schließlich zum Thiadiazol umgesetzt werden. Bei der Nitrierung von Chinoxalin-2,3-dion wurde dazu nach einer Vorschrift von Cheeseman^[93] mit Kaliumnitrat in Schwefelsäure gearbeitet und die Chlorierung anschließend, wie bei den Modelverbindungen, mit Thionylchlorid in Dichlormethan durchgeführt. Die Chlorierung ist hierbei wichtig, da das 6,7-Dinitro-1,4-dihydrochinoxalin-2,3-dion auf Grund seiner Elektronenverteilung und den Wechselwirkungen mit den N-H-Gruppen gegenüber der C-H-Arylierung zu deaktiviert ist.



Schema 28: Nitrierung von Chinoxalin-2,3-dion nach Cheeseman^[93] und anschließende Chlorierung mit Thionylchlorid nach Romer^[101].

Dabei ist zu beobachten, dass die Verbindung durch die elektronenziehenden Nitrogruppen gegenüber der Chlorierung deaktiviert ist, sodass die Ausbeuten bei gleichen Bedingungen deutlich schlechter sind als bei der Synthese von 2,3-Dichlorchinoxalin. Die Variation der Reaktionsbedingungen ergab, dass sowohl die Konzentration der Reaktionsmischung bei gleichbleibender Menge an Thionylchlorid, als auch die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf die Ausbeute haben (Abbildung 39). Dabei ist auch erwähnenswert, dass trotz des großen Überschusses an Thionylchlorid bei der lösungsmittelfreien Variante keine überchlorierten Nebenverbindungen festgestellt wurden, sondern die Verbindung selektiv zum 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin reagierte.

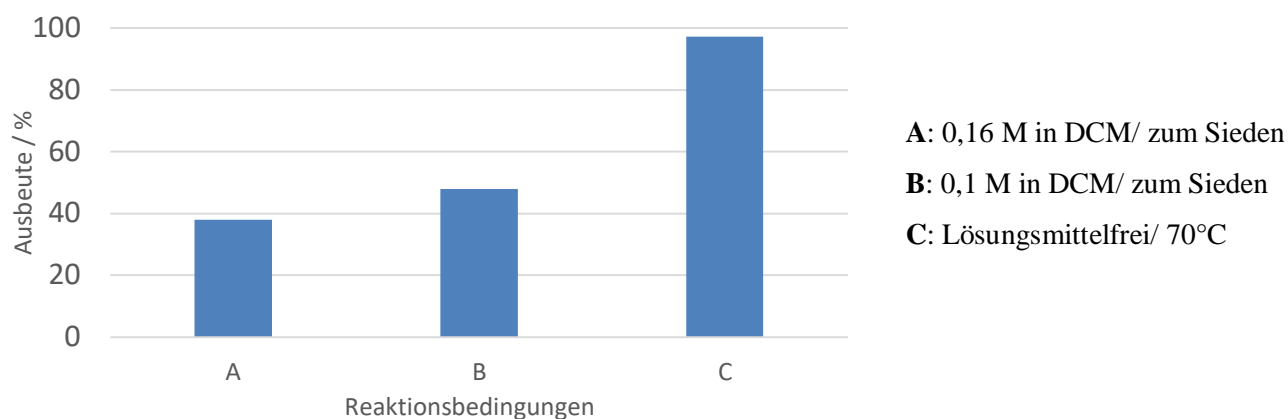
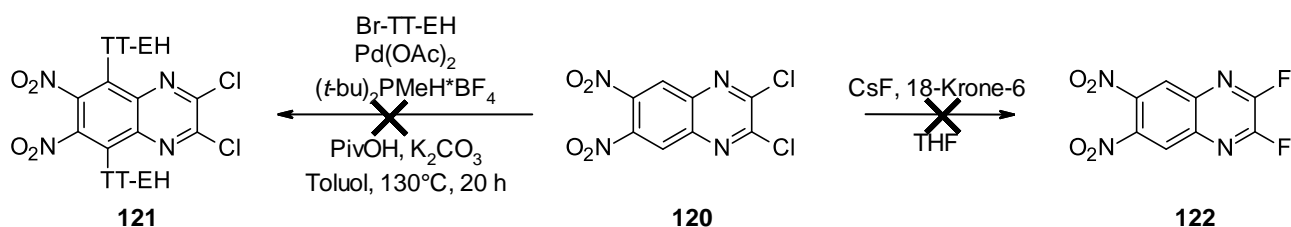


Abbildung 39: Abhängigkeit der Ausbeute der Chlorierung von der Konzentration und der Temperatur.

Die weitere Umsetzung von 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin **120** erfolgte dann mittels C-H-Arylierung, wie in Schema 29 gezeigt. Statt dem gewünschten Kopplungsprodukt gelang danach jedoch nur die Isolierung der Donor-Seitenkette und deren Dehalogenierungs- und Homo-Kopplungs-Produkte. Der nitrierte Akzeptor-Baustein hingegen konnte in der Reaktionslösung nicht wiedergefunden werden, weshalb seine Zersetzung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vermutet wurde. Obwohl C-H-Arylierungen generell sehr tolerant gegenüber vielen funktionellen Gruppen und sogar Halogeniden sind, bestand die Möglichkeit, dass die Anwesenheit des Chlorids problematisch ist. Um das zu untersuchen wurde eine Vergleichsreaktion mit dem von Marder *et al.* verwendeten Ethyl-Analoga durchgeführt, bei der die Bildung des entsprechenden 2,3-Diethyl-5,8-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-dinitrochinoxalin per Dünnschichtchromatographie auch nur in geringen Ausbeuten zu beobachten war. Der größte Anteil des Edukts zersetzte sich jedoch auch hier. Das bestätigt zwar zum einen die Annahme, dass Ethyl- und Chlorid-Analoga unterschiedlich reagieren, lässt zum anderen aber auch darauf schließen, dass die gewählten Reaktionsbedingungen generell nicht optimal sind. Als weiterer Versuch wurde trotzdem die Substitution des Chlorids untersucht, wobei insbesondere fluorierte Reste als sinnvoll betrachtet wurden, da Cyano-Gruppen vergleichsweise empfindlich und in der anschließenden Hydrierung bzw. Reduktion problematisch sind. Verbindung **120** wurde dazu entsprechend der Modelverbindungen mit Cäsiumfluorid umgesetzt, wobei es sich jedoch ebenfalls zersetzte.



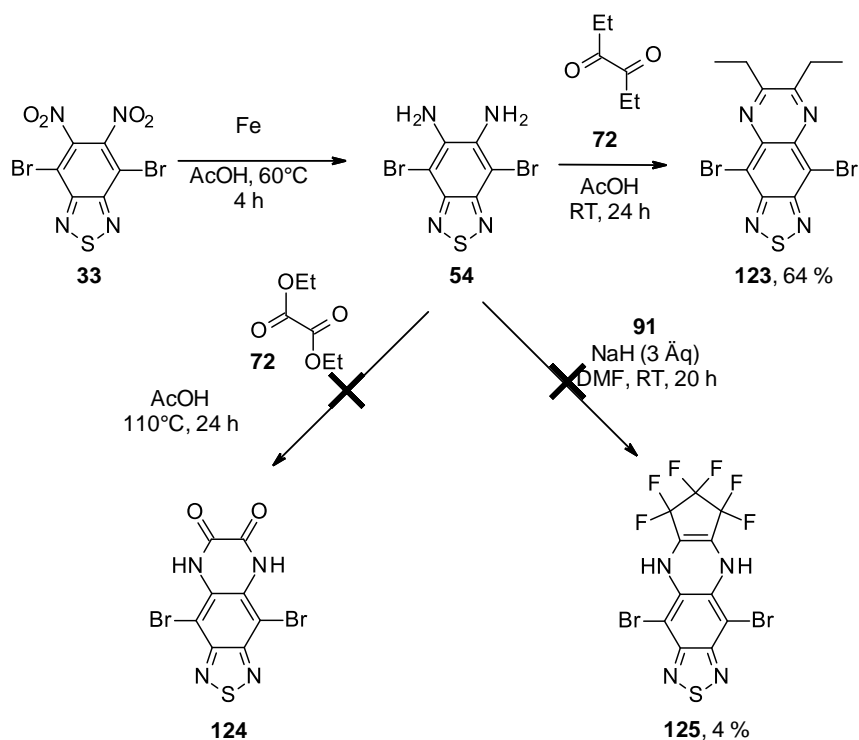
Schema 29: Umsetzung von 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin nach Marder *et al.*^[77] (links) und Versuch der Substitution (rechts).

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Substitution der Ethyl-Gruppen im von Marder *et al.* verwendeten Dinitrochinoxalin durch Halogenide das Molekül destabilisieren. Ihre Umsetzung mit

Cäsiumfluorid bei Raumtemperatur legt darüber hinaus nahe, dass die Verbindungen insbesondere gegenüber basischen Bedingungen oder Nukleophilen empfindlich sind. Ein Einfluss der Temperatur bei der Zersetzung während der C-H-Arylierung, sowie eine zusätzliche Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Destabilisierung der Verbindung ist dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die geringe Elektronendichte im Molekül im Gegensatz zu seinem Ethyl-Analogen zurückzuführen.

4.2.2.2 Synthese über die D-A-Strategie

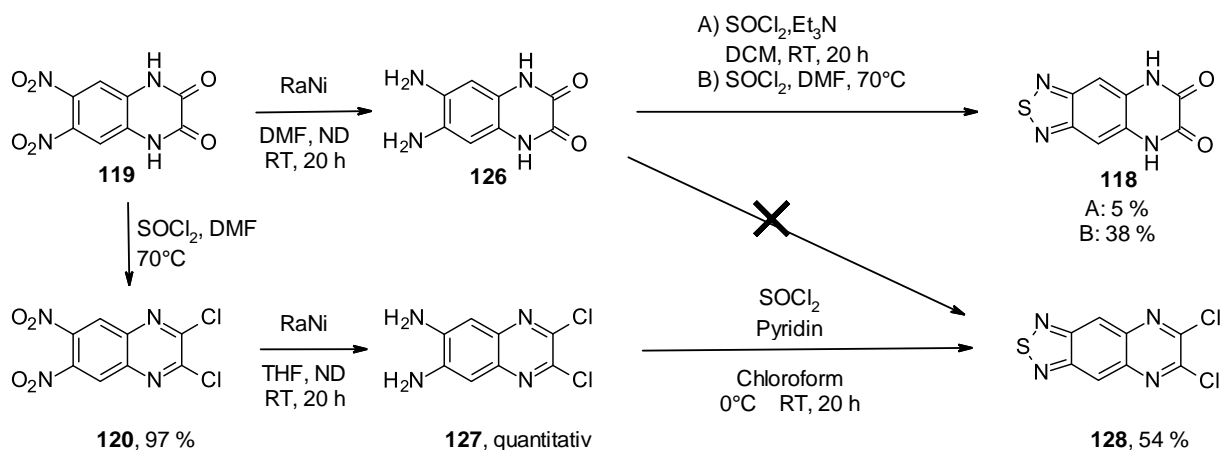
Als nächstes folgte die Untersuchung der Synthese von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin nach dem Baukastenprinzip, bei dem die finale Stufe die Kopplung von Donor- und Akzeptor-Einheit darstellt. In der Literatur wird dazu die Herstellung des bromierten [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-Kerns angestrebt, die über die Umsetzung von 4,7-Dibromo[2,1,3]benzothiadiazol-5,6-diamin **54** mit dem entsprechenden Diketon verläuft. Analog zu den in Abschnitt 4.2 diskutierten Reaktionen führt dieses Vorgehen aber lediglich für die Diethyl-Verbindung zu einer Ausbeute von 64 %, während bei der Reaktion mit Diethyloxalat ausschließlich das Edukt zurückgewonnen wird. Auch bei dem Versuch das Diamin mit 1,1,2,2,3,3,4,5-Octafluorocyclopenten **91** umzusetzen, wurden nur 4 % Dihydroverbindung in der Reaktionsmischung gefunden.



Schema 30: Reaktionen von 4,7-Dibrom[2,1,3]benzothiadiazol-5,6-diamin **54** zur Herstellung verschiedener bromierter [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-Akzeptoreinheiten.

Eine andere Variante zur Darstellung des [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-Kerns wäre daher auch hier die Synthese der unbromierten Spezies. Dazu wurde zunächst ein Ansatz verfolgt, der an die Eintopf-Synthese von

BBT angelehnt ist. Das bereits in Abschnitt 0 dargestellte 6,7-Dinitro-1,4-dihydrochinoxalin-2,3-dion **119** soll dabei hydriert werden und anschließend durch die Umsetzung mit Thionylchlorid in einem Schritt der Ringschluss und die Chlorierung stattfinden. Die Hydrierung mit Raney-Nickel und Wasserstoff verlief dabei laut Dünnschichtchromatographie auch vollständig, allerdings erschwerte die geringe Löslichkeit des Produkts auf Grund der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Aufreinigung. Die Trennung vom Katalysator gelang daher nur durch Lösen des Produktes in DMSO, Filtrieren über Celite, Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Ethanol. Die darauffolgende Reaktion der Verbindung mit Thionylchlorid führte jedoch nur zu einem Gemisch aus 5 % 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **118**, sowie dessen Oxidations- und Zersetzungsprodukte, statt des gewünschten Chlorids. Ein Grund dafür könnten die zu milden Reaktionsbedingungen sein, bei denen die Chlorierung, analog zu Abbildung 39, durch die starke deaktivierende Wirkung des Thiadiazolrings nicht abläuft. Das Erhitzen des Gemischs auf 70°C erhöhte jedoch lediglich den Anteil von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **118** auf 37 %.



Schema 31: Synthesesequenz zur Darstellung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128**.

Daher wurde der in Schema 31 gezeigte Zwischenschritt eingeführt, bei dem zuerst die Chlorierung, dann die Hydrierung zu 2,3-Dichlorochinoxalin-6,7-diamin **127** und schließlich der Ringschluss mit Thionylchlorid stattfand. Hierbei können, wie in der Literatur beschrieben, neben 54 % 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin auch Überchlorierung und Dimerisierung beobachtet werden. Auf Grund dessen war auch diese Reaktion nicht gut reproduzierbar und schlecht aus dem Milligramm- in den Gramm-Bereich zu skalieren. Der Versuch, Thionylchlorid mit N-Sulfinylanilin zu substituieren, um die Bildung des Nebenprodukts zu unterdrücken, war jedoch erfolglos und ergab nur Zersetzungsprodukt.

Das durch den Ringschluss mit Thionylchlorid erhaltene 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128** konnte dennoch mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P-1 mit einem Zellenvolumen von 468,52 Å³, wobei immer zwei Moleküle in einer Zelle vorliegen.

Tabelle 8: Gitterparameter der Kristallstruktur von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128**.

Achsen	[Å]	Winkel	[°]
a	3,8582(4)	α	83,575(1)
b	5,7979(8)	β	89,258(9)
c	21,088(3)	γ	88,220(1)

Die Bindungslängen im einzelnen Molekül entsprechen annähernd den von Bunz *et al.*^[88] angegebenen Werten für den TDQ-Grundkörper, weshalb die Verbindung wie erwartet eine chinoide Struktur zeigt. Die Packung weist erneut Domänen auf, die dadurch entstehen, dass der Thiadiazol-Schwefel mit dem polarisierten Thiadiazol-Stickstoff des Nachbarmoleküls wechselwirkt und sich gleichzeitig die Chlor-Substituenten zusammenlagern. Innerhalb der Domänen liegen die Moleküle nebeneinander, sodass sie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoff im mittleren Ring und dem Chinoxalin-Stickstoff ausbilden können. Die aromatischen Teile des Moleküls weisen π -Wechselwirkungen auf und stapeln sich geordnet übereinander. Der Abstand der einzelnen Moleküle in einem Stapel beträgt nur 3,5 Å und ist damit ähnlich gering wie die Abstände der anderen Wechselwirkungen (Abbildung 40, A und B). Die dichte Packung der Moleküle zeigt sich makroskopisch auch in ihrer enorm schlechten Löslichkeit, sobald sie einmal sauber kristallisiert sind.

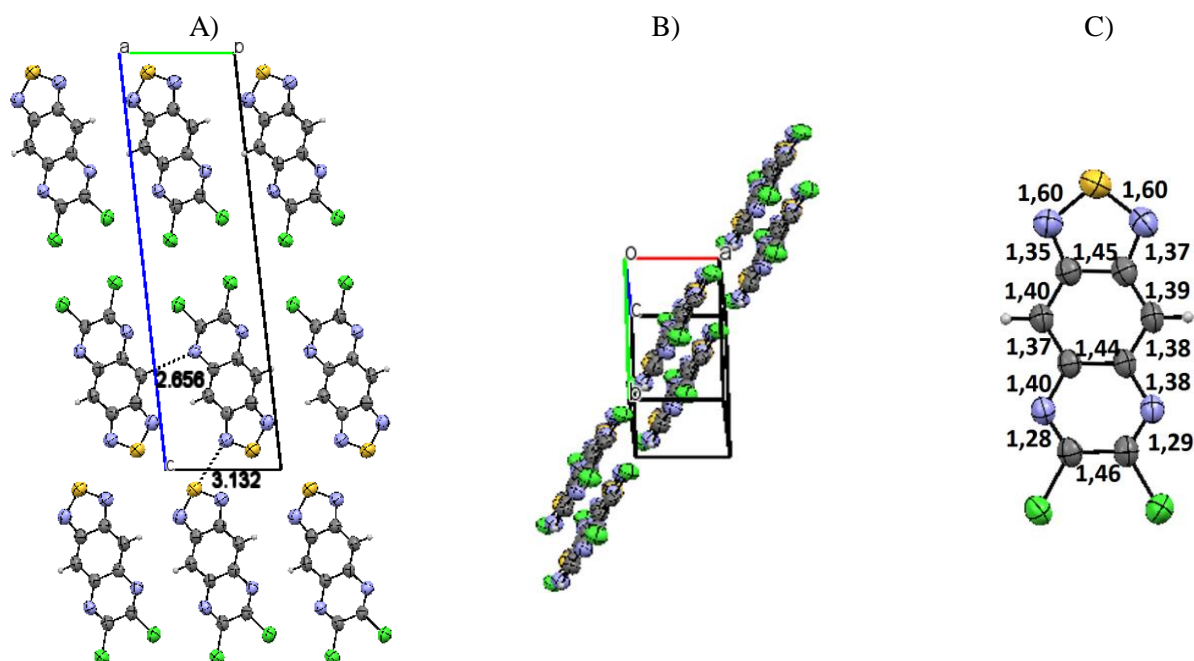
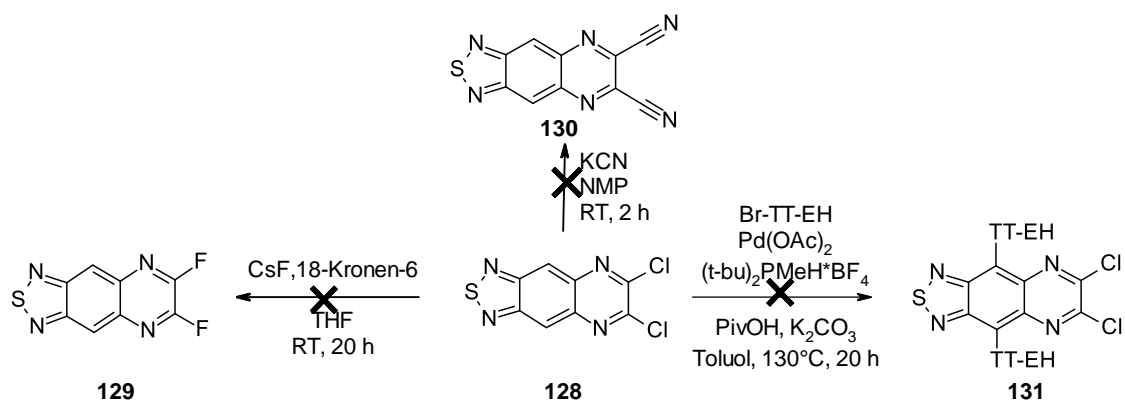


Abbildung 40: Packung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128** dargestellt entlang A) der a-Achse und B) der c*-Achse inklusive Angabe der intermolekularen Abstände in Å, sowie C) Einzelmolekül mit Angabe der Bindungslängen in Å.

Im Anschluss wurden sowohl die Substitution des Chlorids mit anderen funktionellen Gruppen entsprechend der Modellversuche, als auch die C-H-aktivierte Kreuzkupplung der Verbindung untersucht (Schema 32).



Schema 32: Versuch der Derivatisierung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin entsprechend der Modellverbindungen.

Bei der Substitution lag der Fokus zunächst, aufgrund des geringeren Aufwands, auf der Einführung von Fluorid- und Cyanid-Gruppen, wobei beide Versuche ähnliche Ergebnisse zeigten. Die Reaktion von **128** mit Kaliumcyanid zu Carbonitril **130** verfärbte sich bereits nach zwei Stunden tiefschwarz und der Dünnschichtchromatographie zufolge war nach dieser Zeit auch das Edukt komplett verbraucht. Aus der Reaktionslösung konnte anschließend ein schwarzer, schwer löslicher Feststoff isoliert und die verbleibende wässrige Phase mit MTBE extrahiert werden. Der Feststoff war dabei nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie DMF löslich, sodass sich eine säulenchromatographische Aufreinigung schwierig gestaltete. Die Analytik beschränkte sich daher vor allem auf das schwarze Rohprodukt, das sich als nicht GC- und HPLC-MS geeignet herausstellte, weshalb MALDI-MS verwendet wurde. Das helle Extrakt zeigte hingegen auf der Dünnschichtkontrolle zunächst eine Substanz mit plausibler Polarität. Allerdings gelang nach der säulenchromatographischen Trennung nur noch die Isolierung eines braunen Öls, sodass nur die Empfindlichkeit der enthaltenen Verbindungen gegenüber Kieselgel festgestellt werden konnte.

Für die Umsetzung des Dichlorids **128** zum Difluorid **129** mit Cäsiumfluorid war ebenfalls der komplette Verbrauch des Edukts auf der Dünnschichtchromatographie zu beobachten. Mittels GC- und HPLC-MS konnte außerdem auch hier kein Produkt detektiert werden, was ebenfalls auf die Zersetzung der Verbindung zurückgeführt wurde. Die Wiederholung der Reaktion erfolgte daher bei niedriger Temperatur. Nachdem bei -20°C kaum eine Reaktion ablief, wurde die Reaktion langsam auf -10°C und anschließend auf 0°C aufgewärmt und die Umsetzung mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte bevor das komplette Edukt verbraucht war, allerdings ergab die Analyse mittels GC- und HPLC-MS lediglich ein analoges Ergebnis zum MALDI-MS des Syntheserversuchs von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **130**. Das MALDI-MS mit entsprechenden Vorschlägen zur Zuordnung ist in Abbildung 41 dargestellt. Auf den zugehörigen Mechanismus wird in Abschnitt 4.2.2.3 näher eingegangen.

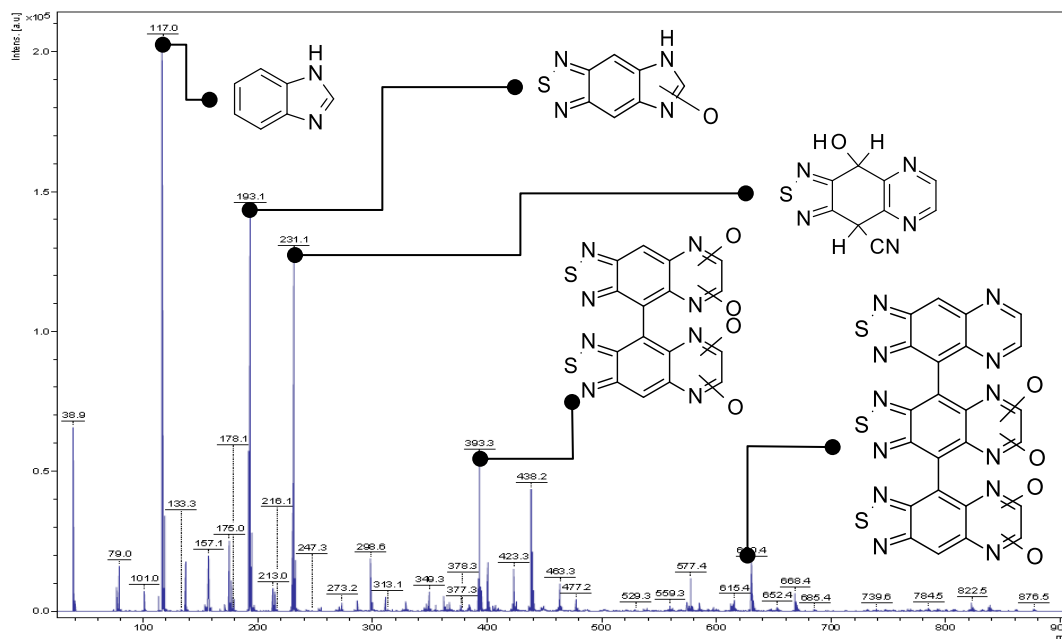
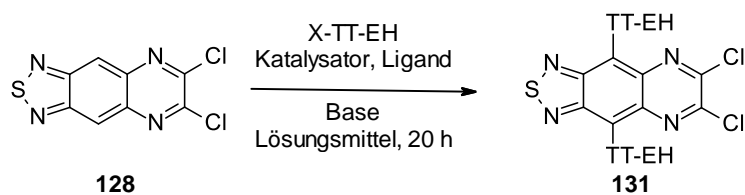


Abbildung 41: Analyse des Syntheseversuchs von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **130** mittels MALDI-MS mit DHB in ACN.

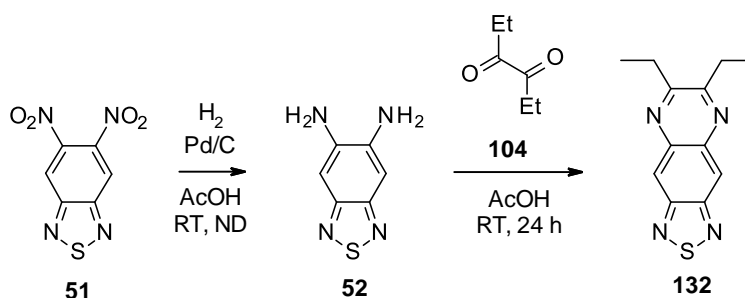
Die direkte C-H-Arylierung erfolgte anschließend, wie bereits im vorherigen Abschnitt, unter den Reaktionsbedingungen aus der Gruppe von Marder^[77]. Ähnlich wie bei der Umsetzung von 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin **120**, konnte wieder nur die Donor-Seitenkette und deren Homokupplungsprodukte wiedergefunden, aber nicht der Akzeptor-Baustein detektiert oder isoliert werden. Um auszuschließen, dass dieses Ergebnis auf die Katalysator-Liganden-Kombination oder auf die Löslichkeit des schwerlöslichen 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128** zurückzuführen ist, erfolgte die Variation der Reaktionsbedingungen. Die Verwendung des gleichen Katalysator-Liganden-System und DMF als Lösungsmittel änderte jedoch nichts am Ergebnis der Reaktion. Aus diesem Grund wurden anschließend zwei weitere literaturbekannte Reaktionsbedingungen für C-H-aktivierte Kreuzkupplungen mit anderer Katalysator-Liganden-Kombination getestet (Tabelle 9). Ansatz 1 beruht auf der direkten Kupplung einer elektronenreichen mit einer elektronenarmen C-H-Bindung ohne die Existenz einer funktionellen Gruppe. Dadurch soll die Wahrscheinlichkeit einer Nebenreaktion mit dem Chlorid minimiert werden, da diese Reaktionsbedingungen oft als sehr tolerant gegenüber Halogenen, Bromiden^[77] und sogar Iodiden, beschrieben wurden. Ähnlich gute Toleranzen gegenüber Bromid wurden auch für die Reaktionsbedingungen von Ansatz 2 berichtet.^[76] Allerdings soll zusätzlich durch den Einsatz von iodiertem Donor die Reaktivität des Systems im Vergleich zu H-TT-EH und Br-TT-EH verbessert und der Anteil an Base gesenkt werden. Beide Variationen hatten jedoch keinen Effekt auf das Reaktionsergebnis.

Tabelle 9: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur direkten C-H-Arylierung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128**.



Nr	Edukt/ Äq	Katalysator/ mol%	Ligand/ mol%	Additiv/ Äq	Base/ Äq	Lsgm.	Temp./ °C
1 ^[77]	H-TT-EH (4,0)	Pd(OAc) ₂ (10)	-	Pyridin (1,0)	AgOAc (6,0)	DMSO	85
2 ^[76]	I-TT-EH (2,2)	Pd(OPiv) ₂ (5)	dppe (10)	-	AgCO ₃ (0,75)	DMF	80

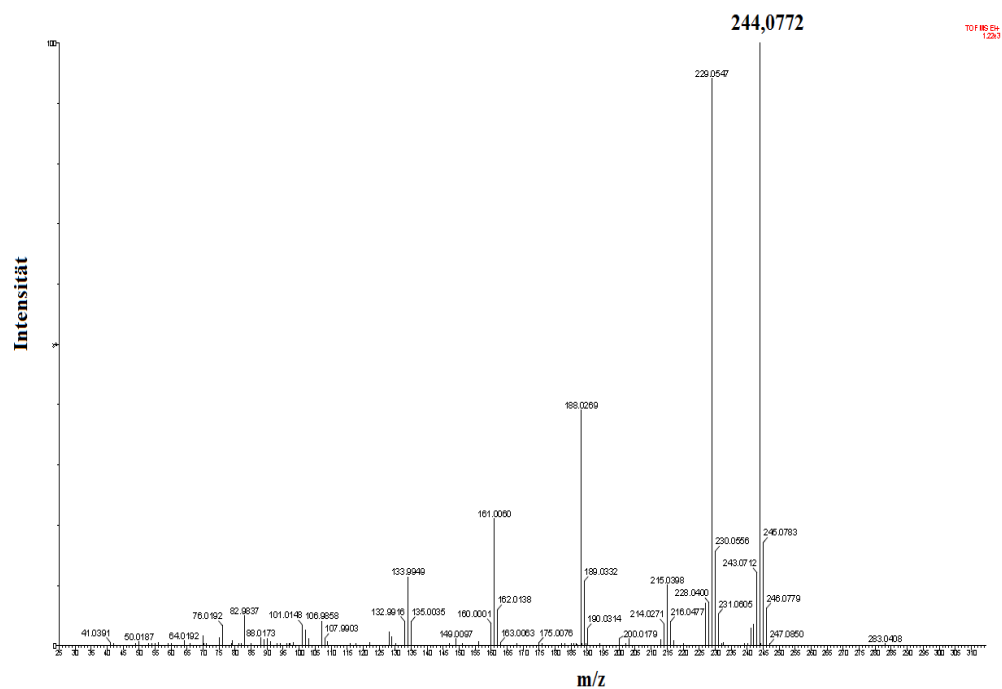
Da C-H-aktivierte Kupplungen für diese Verbindungen bisher nicht beschrieben sind, sollten sie zum Vergleich und analog zum vorherigen Abschnitt, auch mit dem entsprechenden Ethyl-Analogon durchgeführt werden. Dazu wurde zunächst angestrebt, 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **132** über die Hydrierung von 5,6-Dinitro-2,1,3-benzothiadiazol und die anschließende Kondensation mit 3,4-Hexandion herzustellen.



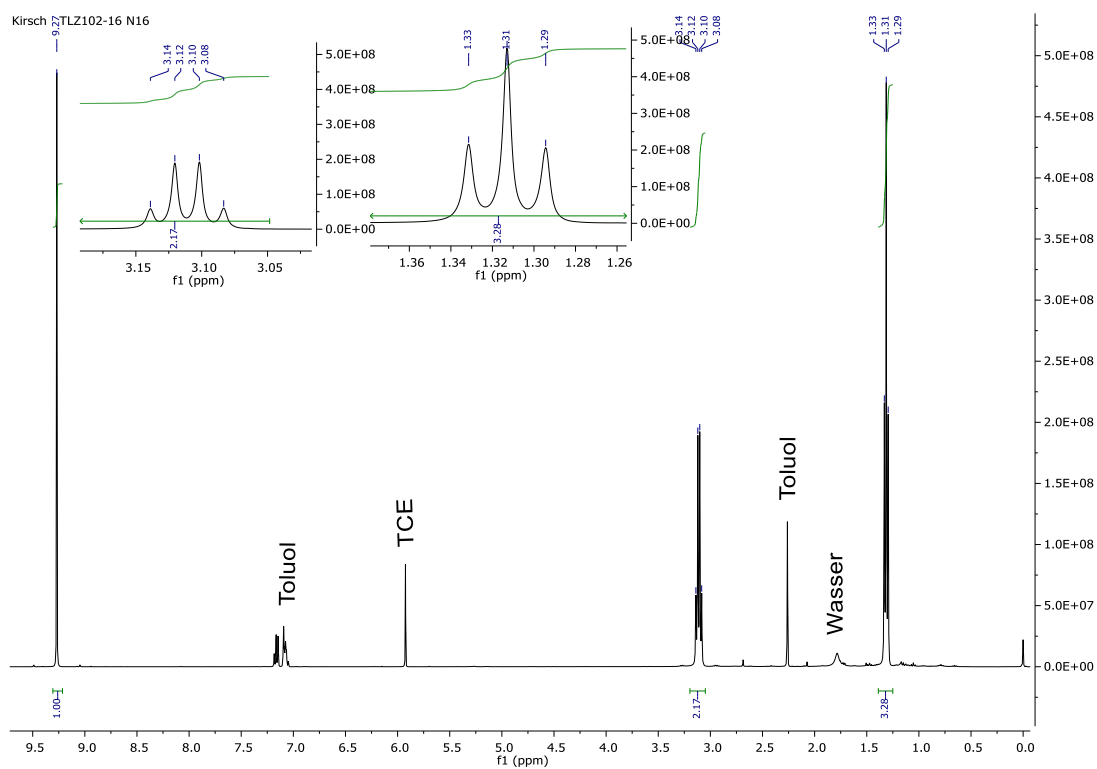
Schema 33: Synthesesequenz zur Herstellung von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **132** über Kondensationsreaktion.

Die Analyse mittels EI-MS und NMR-Spektroskopie in Schema 34 deutete dabei auch zunächst auf die Entstehung des Produkts mit einer Ausbeute von 30 % hin. Auffällig war allerdings die mit 9,27 ppm starke Tieffeldverschiebung des zentralen Ring-Protons und die tiefrote Färbung des Produkts im Gegensatz zum gelbgrünlichen 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin.

A)



B)



Schema 34: Analyseergebnisse des A) EI-MS und B) der ¹H-NMR-Spektroskopie gemessen in C₂Cl₄D₂ (TCE).

In Folgeversuchen zur Stabilität des Produkts, bei denen dieses mit und ohne Lösungsmittel erhitzt wurde, konnte dann das am Pyrazinring oxidierte Abbauprodukt 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5-oxid isoliert und mittels Kristallstrukturanalyse verifiziert werden. Es kristallisiert in der Raumgruppe P 2₁/n mit vier Molekülen in einer Zelle und einem Zellvolumen von 1372,28 Å³. Die Gitterparameter sind in Tabelle 10 gelistet.

Tabelle 10: Gitterparameter der Kristallstruktur von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5-oxid.

Achsen	[Å]	Winkel	[°]
a	4,3532(4)	α	90,00
b	10,4854(7)	β	90,571(6)
c	30,0656(2)	γ	90,00

Jedes der vier Moleküle lagert sich mit einem Nachbar durch die Wechselwirkungen zwischen dem Imid-Stickstoff und dem Thiadiazol-Schwefel paarweise zusammen. Die Paare bilden dann wiederum Molekülstapel, wobei die einzelnen Stapel entsprechend der vier Moleküle in der Zelle gegeneinander versetzt in S-Form angeordnet sind. Die Ethylgruppen des einen Stapels lagern sich dabei immer mit der N-Oxid-Gruppe des nächsten Stapels zusammen.

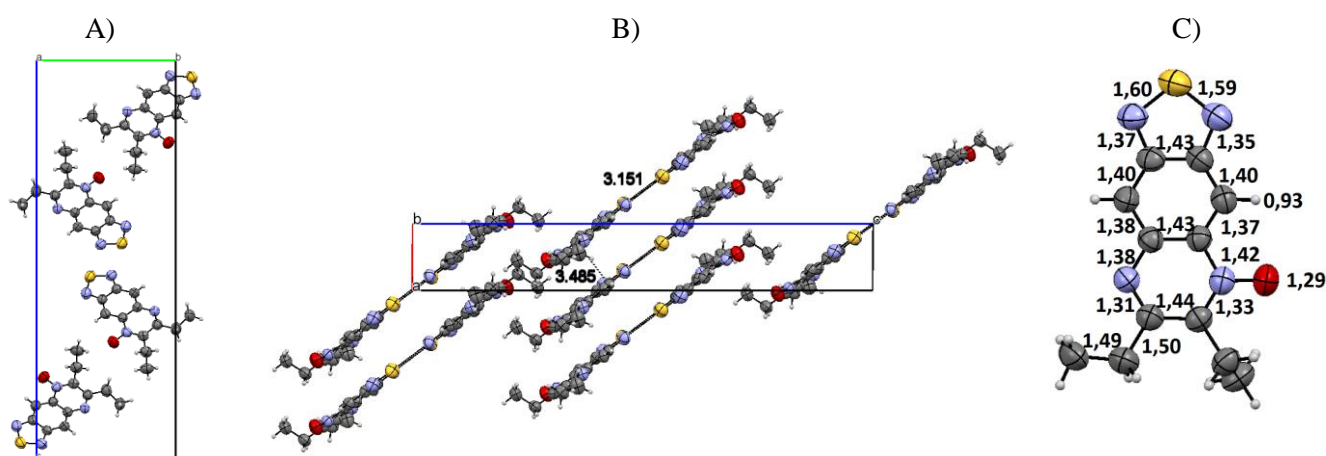


Abbildung 42: Packung von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5-oxid dargestellt entlang A) der a-Achse und B) der b-Achse inklusive Angabe der intermolekularen Abstände in Å, sowie C) Einzelmolekül mit Angabe der Bindungslängen in Å.

Die Bindungslängen des zentralen Rings weisen im Vergleich keine große Alternanz auf und die C=N-Bindungen im Pyrazinring sind um 0,05 Å länger als die des 6,7-Dichloro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin. Sie zeigen also keinen so hohen Doppelbindungsanteil wie vorher, sodass vermutet werden kann, dass die Verbindung einen aromatischeren Charakter erhält. Außerdem ist die Bindungslänge des Sauerstoffs mit 1,29 Å zwischen der N-O-Einfach- (1,45 Å) und der N=O-Doppelbindung (1,17 Å) angesiedelt, sodass sich dieser mit seinen freien Elektronenpaaren am aromatischen System beteiligt und die Verbindung so stabilisiert. Thermodynamisch ist das 5-Oxid gemäß der zugehörigen isodesmischen Disproportionierungsgleichungen hingegen unvorteilhafter als 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **132**.

Der Übergang von Chinoxalinen zu deren N-Oxiden ist bekannterweise aber nur durch starke Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid oder Persäuren (z.B. meta-Chlorperbenzoesäure oder Peressigsäure) möglich, obwohl das Ergebnis stark vom Reagenz und den Bedingungen abhängt. In Zusammenhang mit der Beobachtung im ¹H-NMR-Spektrum, dass für 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5-oxid eine Hochfeldverschiebung des zentralen Ringprotons zeigt und den quantenchemischen Rechnungen zur Lage der Energieniveaus, muss daher

davon ausgegangen werden, dass es sich bei der ursprünglich isolierten Verbindung nicht um 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin, sondern um 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5,8-dioxid handelt. Dieses entsteht auf Grund der unvollständigen Hydrierung der Dinitro-Vorstufe und baut sich bei erhöhter Temperatur in Lösung zunächst zum gefundenen N-Monooxid ab, während es sich im Feststoff direkt explosionsartig zersetzt. Einen ähnlichen Effekt hat die Ionisierung der EI-MS, sodass nur 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin statt des erhaltenen N-Dioxids detektiert wird.

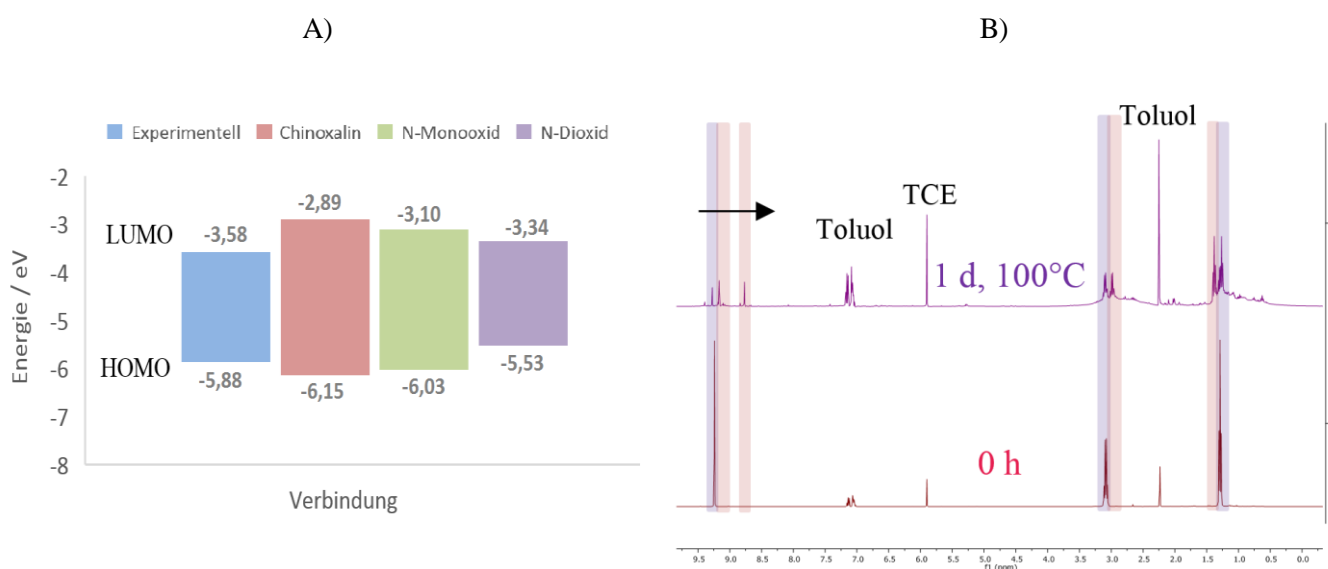


Abbildung 43: A) Energiediagramm mit Vergleich der experimentellen HOMO- und LUMO-Werte (blau) mit den berechneten Werte für 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin (rot), sowie dem entsprechenden N-Monooxid (grün) und N-Dioxid (lila), und B) ¹H-NMR-Spektrum vor und nach dem Erhitzen mit deutlich ersichtlicher Hochfeldverschiebung.

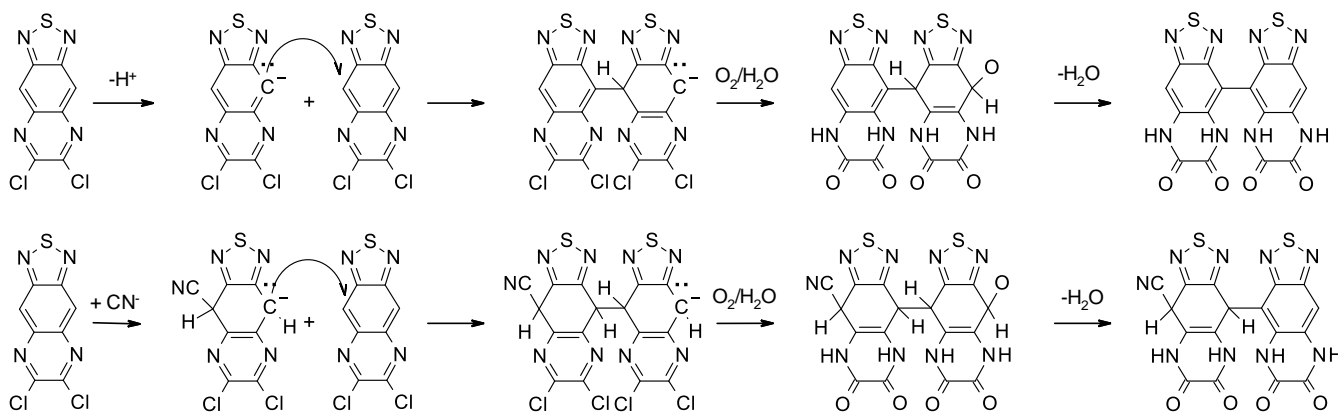
Der Versuch, die Synthese von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin nach vollständiger Hydrierung zu wiederholen, führte jedoch zu gar keinem Produkt mehr. Im Gegensatz zur analogen dibromierten Verbindung scheint 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin daher höchst instabil zu sein.

4.2.2.3 Untersuchung der Stabilität von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **113**

In Anbetracht der geringen Stabilität von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin, 2,3-Dichloro-6,7-dinitrochinoxalin **120** und 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128**, soll die Stabilität im Folgenden insbesondere für Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten anhand von **128** beispielhaft näher beleuchtet werden.

Zunächst weißt das Ergebnis der Substitutionsversuche auf eine Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber den verwendeten Reaktionsbedingungen hin. Mechanistisch wäre die beobachtete Di- und Trimerisierung dabei über die Bildung eines reaktiven Anions möglich. Dieses könnte durch die Abstraktion eines Protons (F^- pK_b : 10,86, CN^- pK_b : 4,60) oder durch den Angriff eines Nucleophils am zentralen Ringsystem entstehen, wobei Letzteres auch durch die Aromatisierung der benachbarten Ringe für das Gesamtmolekül vorteilhaft ist.

Das gebildete Anion kann dann in einer Kettenreaktion mit einem weiteren 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo [3,4-g]chinoxalin reagieren und so Di- und Trimere bilden, die dann bei der Aufarbeitung der Reaktion hydrolysieren. Zusätzlich ist die Eliminierung von Gruppen, beispielsweise in Form von Wasser, denkbar. Ein ähnlicher Mechanismus ist entsprechend für 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin möglich.



Schema 35: Bildung von Hydrolyse- und Zersetzungsprodukten durch Di- und Trimerisierung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128** unter basischen oder nukleophilen Bedingungen.

Auf eine elektrochemische Instabilität kann zusätzlich aus den Ergebnissen der Cyclovoltmetrie geschlossen werden, die durch Nadja Westerhoff in der Zentralanalytik der *Merck KGaA* gemessen wurden. Hier ist zu sehen, dass die Oxidation der Verbindung zu Beginn quasireversibel ist, jedoch bis zum zehnten Zyklus deutlich abflacht und die Intensität des Rücklaufpeaks kleiner als die des vorhergegangenen Oxidationspeaks ist. Der erste Zustand der Reduktion ist nicht-reversibel, gefolgt von einem reversiblen Zustand im ersten Zyklus. Bis zum zehnten Zyklus bildet sich zusätzlich ein neuer Zustand aus, der aber ebenfalls nicht reversibel erscheint. Dieses Verhalten kann auf Zersetzung zurückzuführen sein, allerdings wäre auch eine elektrochemische Oligomerisierung ähnlich dem gezeigten Mechanismus, denkbar.

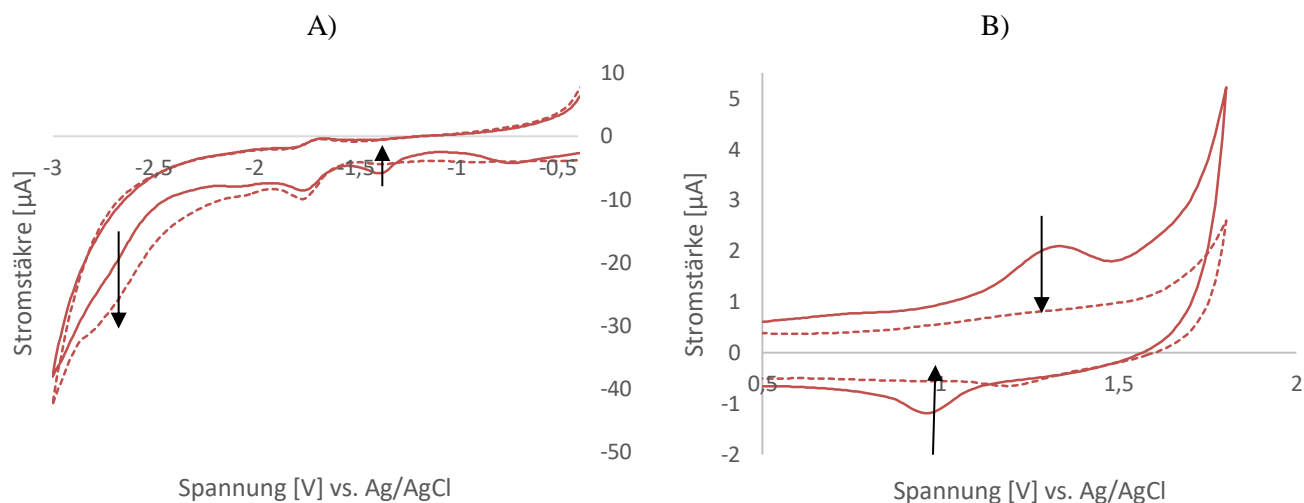
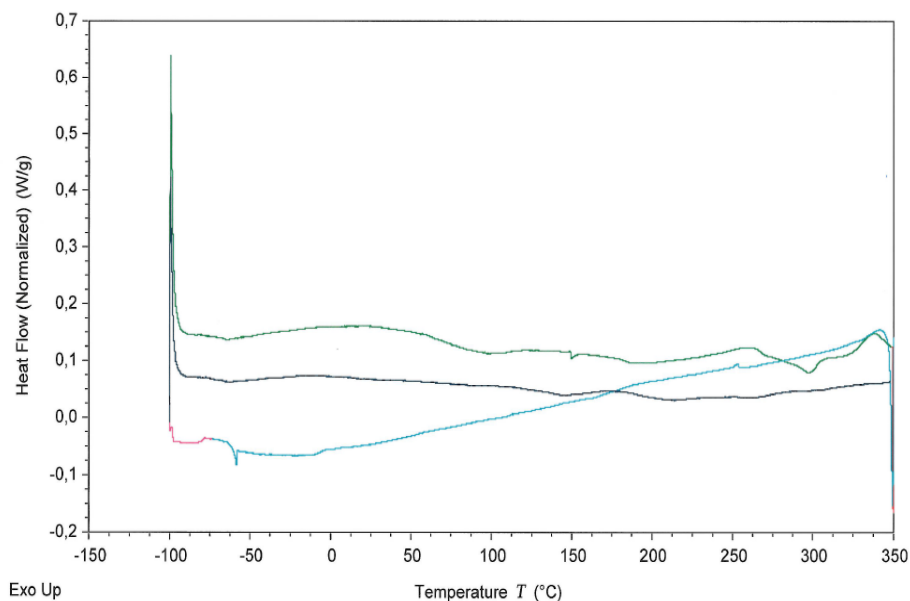


Abbildung 44: Ergebnisse der Cyclovoltammetrie (- = 1. Zyklus, --- = 10 Zyklus), wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde. Letzteres trägt zur Erweiterung des Messbereichs bei. Die geringe Intensität der Signale ist auf die schlechte Löslichkeit der Verbindung zurückzuführen, weshalb sie für die Bestimmung der HOMO- und LUMO-Werte mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert wurde.

Da auch eine thermische Instabilität nicht auszuschließen war, erfolgte die Bestimmung der thermischen Eigenschaften mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA), ebenfalls durch die Zentralanalytik. Allerdings kann für 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin dabei keine Auffälligkeit beobachtet werden. Die DSC-Kurve zeigt keine eindeutige Schmelztemperatur oder Glasübergangstemperatur, sondern nur einen Zersetzungspunkt bei etwa 350°C. Dies wird durch eine TGA-Messung bestätigt, die einen Gewichtsverlust von 5% bei 360°C zeigt, der bei 450°C auf 100 % ansteigt.

A)



B)

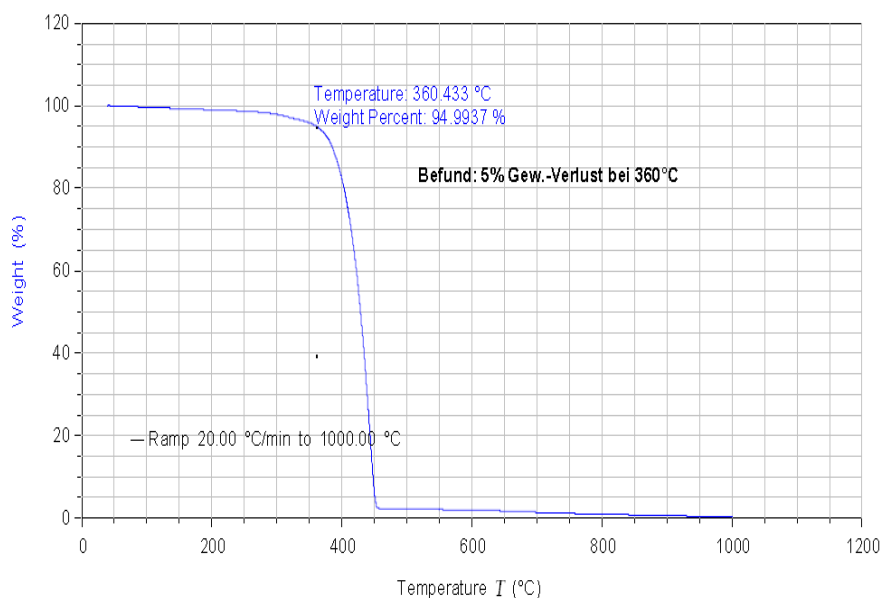


Abbildung 45: Analyse der thermischen Stabilität von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128** mittels DSC (A) und TGA (B).

Zusätzlich zu den thermischen Eigenschaften des Feststoffs, fanden auch Untersuchungen in Lösung statt, da diese Bedingungen den realen Reaktionsbedingungen näherkommen. Dazu wurden die Verbindung in gängigen Kreuzkupplungs-Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol, Dioxan und DMF, gelöst bzw. suspendiert, unter Schutzgas über Nacht auf 100°C erhitzt und anschließend mit NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. In allen Ansätzen ist hierbei die Bildung einer neuen, polareren Verbindung zu beobachten. Sie konnte für die NMR-Messung nur noch in DMSO gelöst werden, wobei sich ein neues Signal bei 12 ppm und somit ihre Hydrolyse unter diesen Bedingungen zeigte.

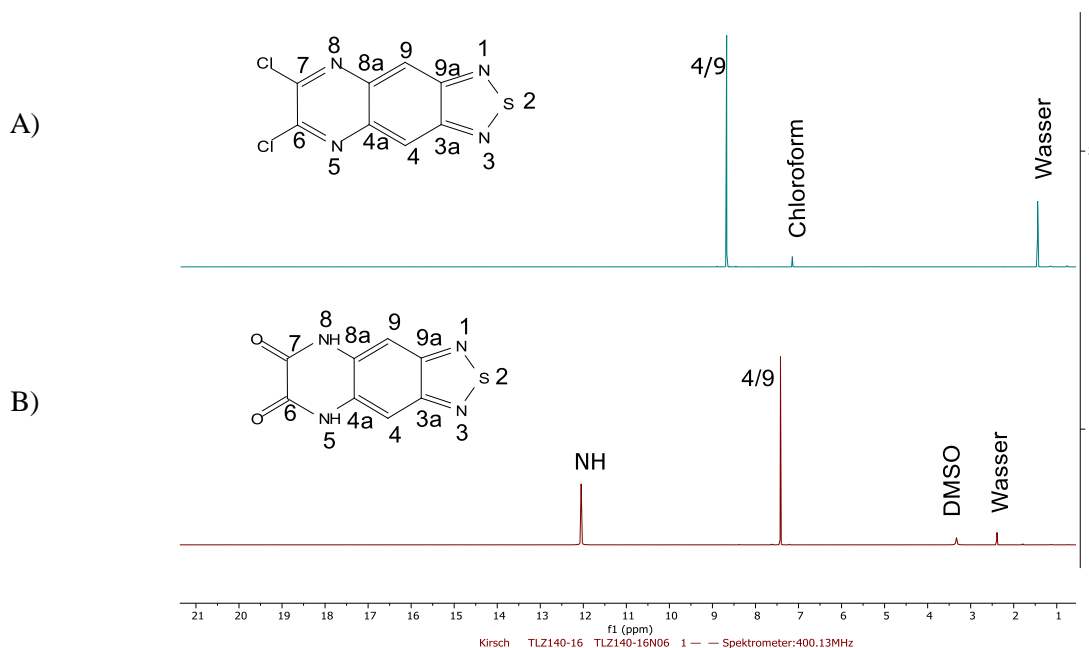


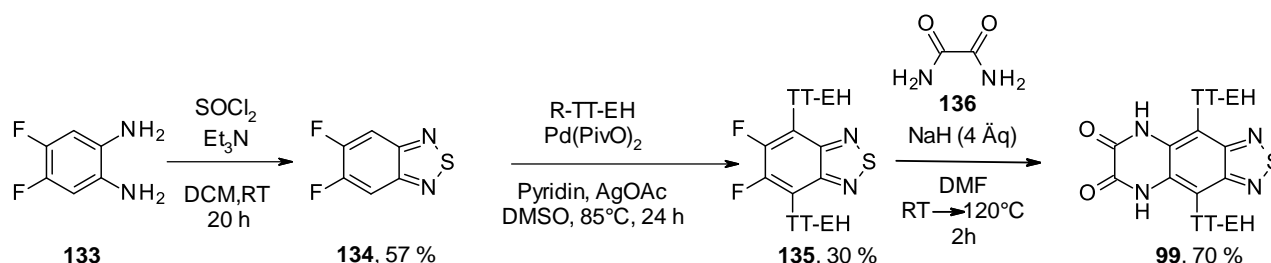
Abbildung 46: ¹H-NMR-Spektren von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128** A) vor dem Erhitzen in Toluol in Chloroform-d₁ und B) nach dem Erhitzen in Toluol in DMSO-d₆.

Diese Beobachtung bestätigt, dass 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128**, ähnlich wie das Chinoxalin-Modell, wie ein Säurechlorid reagiert, wobei der Effekt hier durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Thiadiazols noch verstärkt wird.

Aus den Ergebnissen ergibt sich, dass eine Kupplung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **128** nur dann funktionieren kann, wenn die Bedingungen absolut basen- und wasserfrei sind. Vorschriften für basenfreie C-H Aktivierungen sind zwar bekannt, beschränken sich aber oft auf einfache Edukte^[145] oder laufen unter oxidativen Bedingungen ab.^[146] Klassische Kreuzkupplungen wären stattdessen eher geeignet, da hier mehr basenfreie Bedingungen bekannt sind. Die Stille-Kupplung wurde beispielsweise zuvor für empfindliche Benzothiadiazole angewendet^[147, 144, 148], benötigt allerdings wiederum eine funktionalisierte Vorstufe. Da diese sich nicht aus 4,7-Dibrom[2,1,3]benzothiadiazol-5,6-diamin herstellen ließ, wurde abschließend ihre Synthese aus 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin mit NBS nach Ono *et al.*^[149] untersucht, die allerdings gleichzeitig zur Bromierung und Hydrolyse führte. Auf Grund der schlechten Reproduzierbarkeit der Synthese von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin, wurde dieser Ansatz in dieser Arbeit anschließend nicht weiter verfolgt. Allerdings wurde von Hua *et al.*^[150] auch eine Methode publiziert, die elementares Brom in Dichlormethan und Essigsäure zur Bromierung von Benzothiadiazolen nutzt. Es ist nicht auszuschließen, dass hiermit auch die Synthese von 4,9-Dibrom-6,7-dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als Zwischenstufe möglich ist. Zusammenfassend kann die Synthese von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin mit elektronenziehenden Substituenten über diese Strategie jedoch als wenig erfolgsversprechend betrachtet werden.

4.2.2.4 Synthese von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** durch nukleophile Substitution

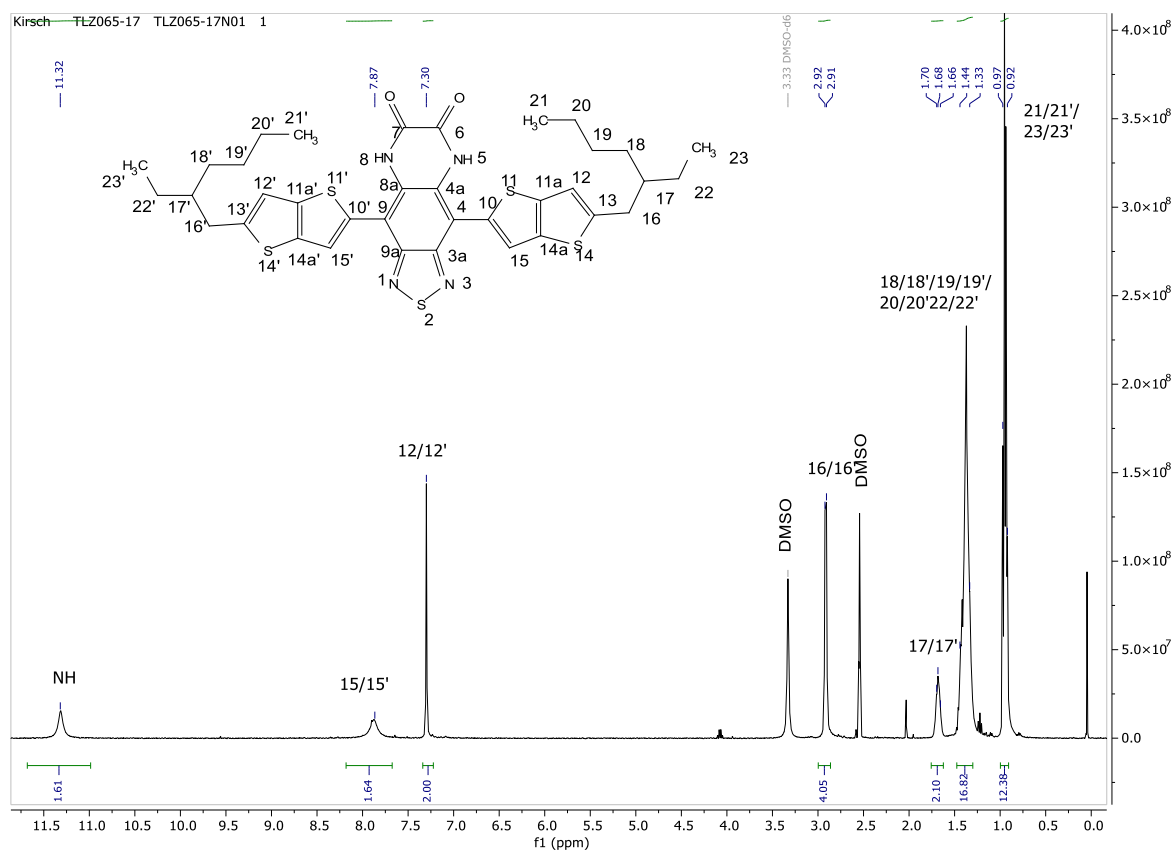
Schließlich folgte die Untersuchung der Synthese des 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** über nukleophile Substitution. Diese Methode ist durch die erfolgreiche Synthese von fluorierten Heteroacenen durch Bunz *et al.*^[136] inspiriert und basiert in dieser Arbeit auf der Umsetzung von 5,6-Difluor-2,1,3-benzothiadiazol mit Oxalamid. Dazu werden zunächst die benötigten Vorstufen hergestellt, wobei gemäß der Literatur der Ringschluss von 4,5-Difluorphenylen-1,2-diamin mit Thionylchlorid durch den elektronenziehenden Effekt der Substituenten fast quantitativ verläuft. Verluste sind daher vor allem auf die Sublimation der Verbindung während der Aufreinigung zurückzuführen. Die Kupplung mit dem Donor verlief für 5,6-Difluor-2,1,3-benzothiadiazol dann über C-H-Arylierung, wobei eine Ausbeute von 30 % erzielt werden konnte. Der Gegenversuch, der über die Bromierung und die anschließende Stille-Kupplung führte, wurde in Zusammenarbeit mit Andreas Ruhl aus der Flüssigkristallforschung ebenfalls durchgeführt und über beide Schritte nur 14 % Ausbeute erhalten. Anschließend erfolgte die Umsetzung der Verbindung **135** mit Natriumhydrid als Base in DMF in einer nukleophilen aromatischen Substitution. Da keine Reaktion zu beobachten war, wurde analog zu den Versuchen von Bunz *et al.*^[136] die Temperatur auf 120°C erhöht, was zu einer Ausbeute von 70 % 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** führte. Bei der Reaktion entstanden darüber hinaus keine isolierbaren Nebenprodukte, da hier im Zuge des Mechanismus ausschließlich das Amin als Nukleophil agieren kann. Dadurch ist auch die Aufreinigung der Verbindung nach dieser Syntheseroute deutlich einfacher.



Schema 36: Synthesesequenz zur Herstellung von Dion **99** durch nukleophile Substitution.

Die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 47 gezeigt, wobei hier analog zu Imidazol **109** die drei Singulets im Bereich von 7,30 ppm bis 11,32 ppm charakteristisch sind. Die dem Benzothiadiazol benachbarten Protonen am Thienothiophen sind aber, durch die geringere Aromatizität der Verbindung, im Gegensatz zur Imidazol-Verbindung weniger tieffeldverschoben. Allerdings sind Signalintensität und Signalform auch hier auf die Wechselwirkungen mit den N-H-Gruppen zurückzuführen.

A)



B)

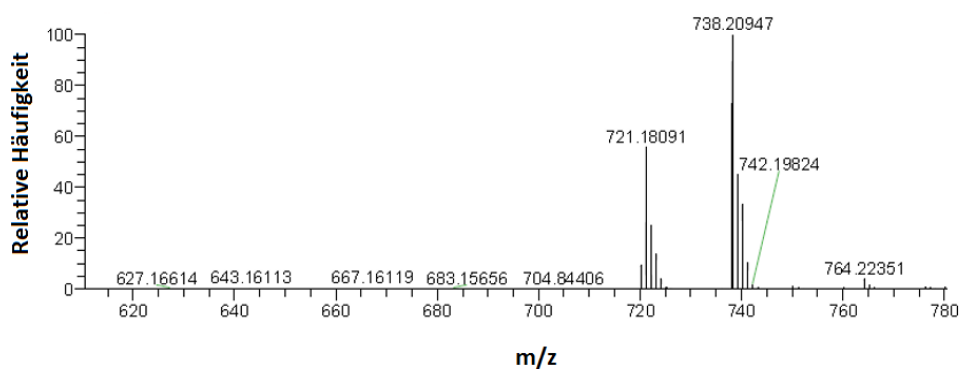


Abbildung 47: A) ^1H -NMR-Spektrum mit Zuordnung der Signale gemessen in DMSO-d_6 und B) Massenspektrum gemessen mittels HPLC-MS(APCI) von **99**.

Allerdings ist bei der Synthese zu beachten, dass das Erhitzen von Natriumhydrid in DMF explosionsgefährlich ist, da sich das DMF stark exotherm zu Dimethylamin und Ameisensäure zersetzen kann.^[151] Darum wurde mit 0,23 mol/kg eine relativ niedrige Natriumhydrid-Konzentration gewählt, bei der die Reaktionswärme im 5 g Ansatz -72 kJ/mol beträgt und somit noch kontrollierbar ist. Eine Skalierung der Reaktion in den größeren Gramm-Bereich wird unter diesen Bedingungen jedoch nicht empfohlen. Daher erfolgte die Untersuchung der Substitution des Lösungsmittels durch Tetraglyme und NMP. Während das Erhitzen von Natriumhydrid in Tetraglyme dabei relativ ungefährlich ist, gilt NMP zwar als unempfindlicher als DMF, dennoch sind ähnliche Zersetzungsreaktionen denkbar. Bei den Versuchen wurde jedoch festgestellt, dass die Reaktion in Tetraglyme bei 120°C im Vergleich zu DMF deutlich schlechtere Ausbeuten ergab, während die Reaktion in NMP bei

gleichzeitiger Steigerung der Ausbeute auf bis zu 72 % bereits bei Raumtemperatur abläuft. Dieses Ergebnis kann verschiedene Gründe haben. Zum einen löst sich das schwerlösliche 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-difluor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **135** möglicherweise besser darin, weshalb die Reaktion schneller ablaufen kann. Darüber hinaus stabilisiert NMP den polaren Übergangszustand nach der Addition des Nucleophils offensichtlich besser, obwohl es sich sowohl bei DMF, als auch bei NMP um polar aprotische Lösungsmittel handelt. Schließlich gibt es leider keine Daten über die Löslichkeit des gebildeten NaF in NMP, wohingegen es in DMF eine Löslichkeit von 0.031 mM besitzt. Im Falle einer schlechteren Löslichkeit könnte allerdings das Ausfallen des Salzes die Reaktion ebenfalls in Richtung der Produkte verschieben und auf Grund seiner hohen Gitterenergie zusätzlich als Triebkraft dienen. Durch die dunkle Lösung, die während der Reaktion entsteht, konnte ein solches Verhalten allerdings nur erahnt werden.

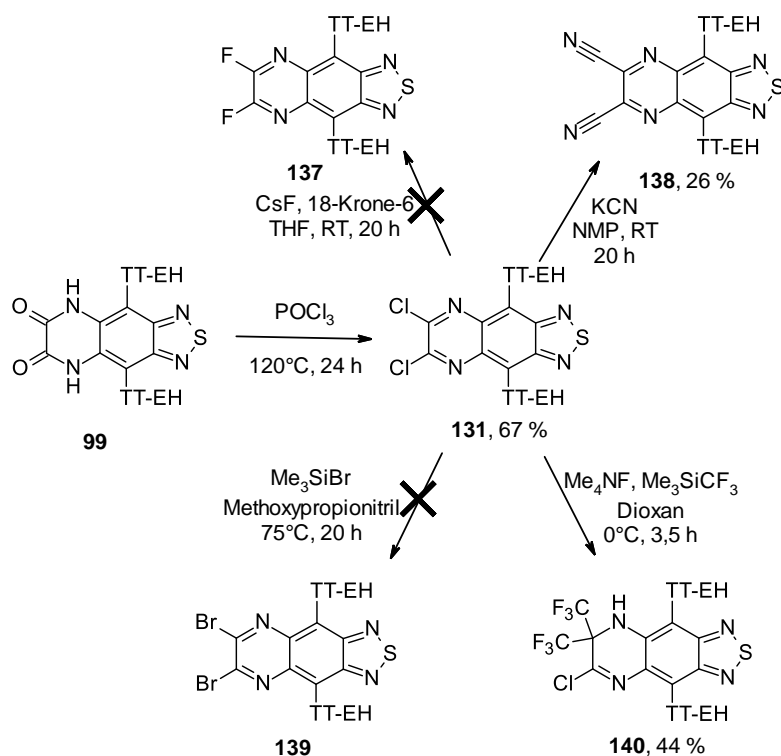
Vorteile dieser Methode sind daher die Verkürzung und Vereinfachung der Synthese, die deutlich bessere Reproduzierbarkeit der Reaktionen, die bessere Skalierbarkeit, sowie die verhältnismäßig milderen Reaktionsbedingungen.

4.2.3 Einführung elektronenziehender Substituenten

Da die nukleophile aromatische Substitution in guter Ausbeute und Reinheit zu 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** führte, erfolgte anschließend dessen weitere Umsetzung. Der erste Schritt besteht dabei in der Chlorierung, die gemäß den Modellen zunächst unter milden Bedingungen stattfand. Allerdings führte die Verwendung von Dichlormethan/Thionylchlorid, ebenso wie die Nutzung von reinem Thionylchlorid, nur zu einer geringen Umsetzung. Neben der Rückgewinnung des Edukts, konnte auch monochlorierte Verbindung gefunden werden. Im Anschluss wurde daher zur Reaktion in Phosphorylchlorid bei 120°C über Nacht übergegangen und die Zugabe von katalytischen Mengen Dimethylanilin zur Aktivierung des Phosphorylchlorids getestet. Letzteres brachte für die Reaktion jedoch keinen Vorteil.

Die drastischen Reaktionsbedingungen der Chlorierung sind zum einen ähnlich wie bei 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin **120** auf die elektronenziehenden Eigenschaften des Thiadiazolrings zurückzuführen. Zum anderen müssen die Wechselwirkungen zwischen den N-H-Gruppen mit diesem überwunden werden, da, wie bei den Modellverbindungen, durch die Chlorierung die Aromatisierung des Pyrazinrings erfolgt. Letzteres kann allerdings auch als Triebkraft für die Reaktion betrachtet werden, was die Ausbeute von 67 % des 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **131** erklärt.

Schema 37 zeigt schließlich den Versuch der Substitution des Chlorids mit den im Zuge der Modellverbindungen gefundenen Reaktionsbedingungen.



Schema 37: Synthese von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **131** und Versuch der Substitution durch verschiedene elektronenziehende Gruppen.

Die Reaktionen ergaben dabei sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die Substitution gegen andere Halogene führte beispielsweise vor allem zur Rückgewinnung des Edukts. Bei der Reaktion mit Cäsiumfluorid und 18-Krone-6 in THF konnten zusätzlich geringe Mengen Hydrolyseprodukt nach dem Abbruch der Reaktion mit Wasser beobachtet werden. Die Bromierung mit Bromtrimethylsilan, die auf Grund der geringen Löslichkeit des Edukts **131** in Methoxypropionitril statt in Acetonitril ablief, war ebenfalls nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid in NMP konnten hingegen 26 % 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138** isoliert werden. Für die Reaktion mit Ruppert-Prakash-Reagenz entstand interessanterweise ebenfalls ein zu den Modellverbindungen analoges Produkt mit 44 % Ausbeute, obwohl auch hier die Reaktionsparameter leicht abwichen. Aus Gründen der Löslichkeit fand die Reaktion nicht in Glyme sondern in Dioxan statt, was durch dessen Schmelzpunkt zusätzlich die Anhebung der Reaktionstemperatur auf 0°C mit sich brachte. Die Bildung der doppelt trifluormethylierten Zielverbindung war auch hier nicht zu beobachten, obwohl angenommen wurde, dass die Ausgangsverbindung auf Grund der elektronenziehenden Eigenschaften des Thiadiazols demgegenüber aktivierter ist. Die Gründe für die bevorzugte Entstehung von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,6-bis(trifluormethyl)-7-chlor-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **140** sind aus den Modellversuchen abzuleiten. Beim Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin kommt allerdings hinzu, dass die Verbindung durch die Wechselwirkung der entstehenden N-H-Gruppe mit dem Thiadiazolring zusätzlich stabilisiert wird. Das N-H-Signal bei 6,08 ppm, sowie die starke Verschiebung des dazu benachbarten Protons am Thienothiophen von 8,99 ppm zu 7,50 ppm sind in Abbildung 48 im Vergleich zum Dicarbonitril **138** deutlich zu erkennen.

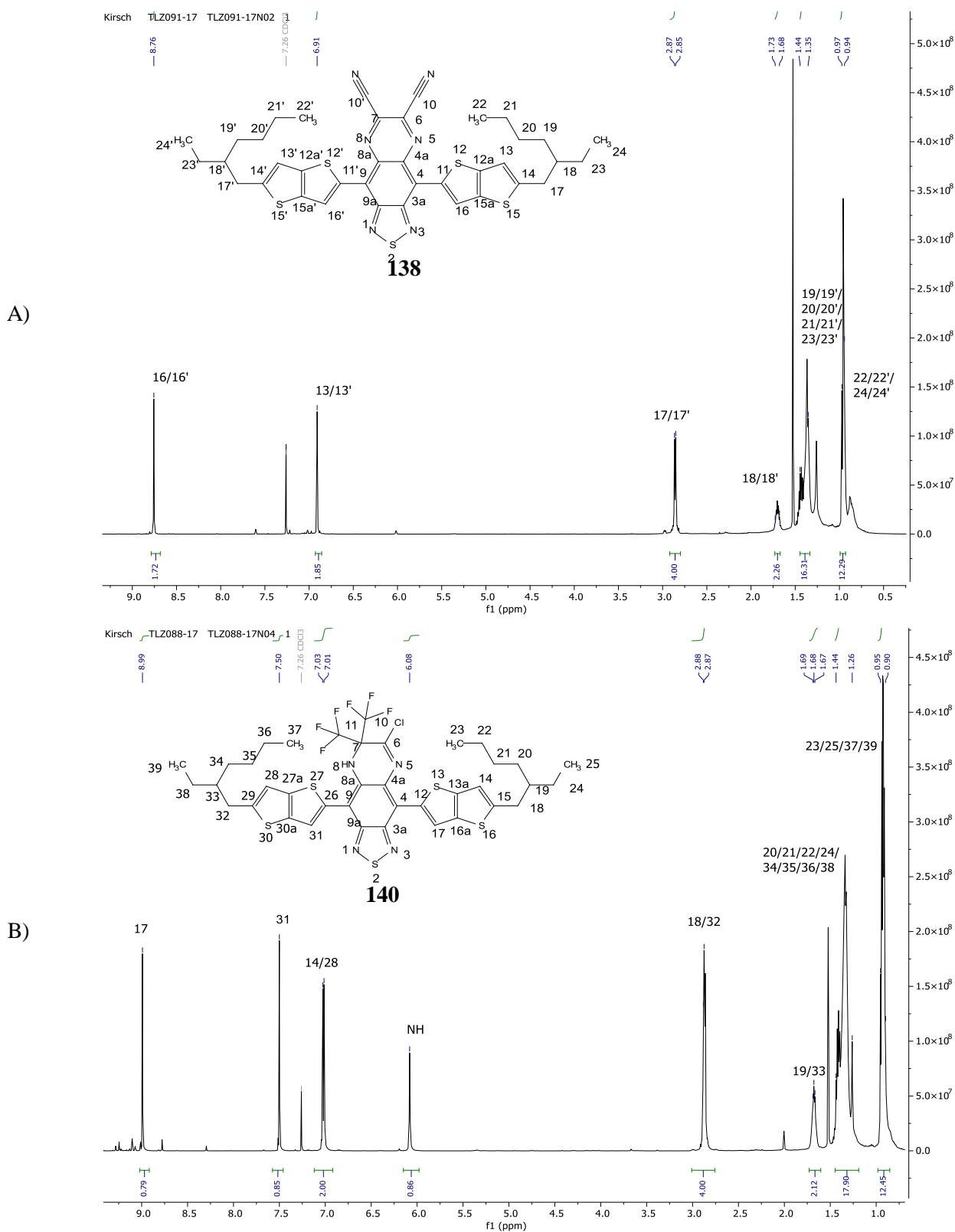
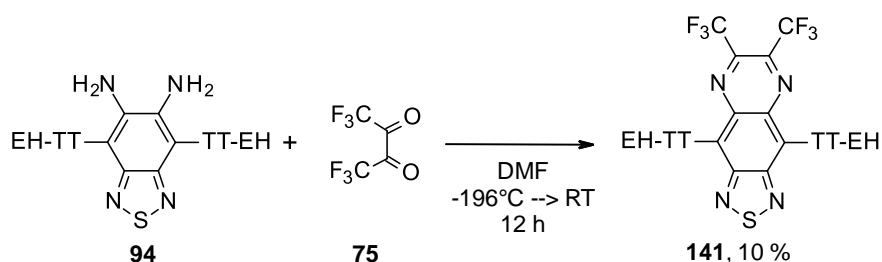


Abbildung 48: ¹H-NMR-Spektrum von A) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138** und B) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)-thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,6-bis(trifluormethyl)-7-chlor-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **140** mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl₃.

Da die Farbstoffe somit nur teilweise wie die Modellverbindungen reagieren, wurde im Anschluss zusätzlich die kupferkatalysierte Trifluormethylierung, sowie die kupfer- und die nickelkatalysierte Trifluormethylthiolierung aus dem Dichlorid **131** untersucht, obwohl diese bei den Modellverbindungen nicht zum Erfolg geführt hatten. Allerdings konnten auch hier nur geringe Mengen Edukt rückgewonnen und kein Produkt erhalten werden. Die Synthese der trifluormethylierten und trifluormethylsulfanierten Verbindung ist mit den in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen demnach nicht möglich. Ihre Herstellung aus dem Bromid ist hingegen nicht ausgeschlossen, wobei aber zunächst eine geeignete Methode etabliert werden muss. Die nächstliegende Möglichkeit dazu besteht im Austausch des Phosphorylchlorids gegen Phosphorylbromid bei der Umsetzung mit Dion **99**. Durch Desoxyfluorierung derselben Verbindung mit einem geeigneten Fluorierungsmittel, beispielsweise PhenoFluor^[152], könnte zudem auch die Herstellung des Difluorids erfolgen. Beides wurde in dieser Arbeit allerdings nicht weiterverfolgt. Das ist zum einen auf die schlechte Löslichkeit von Dichlorid **131** in gängigen Lösungsmitteln wie Toluol, Dichlormethan oder Ethylacetat zurückzuführen. Daraus kann geschlossen werden, dass das Difluor-Derivat durch seine starken intermolekularen Wechselwirkungen ähnlich schlechte Lösungseigenschaften hat und daher für die Anwendung als Farbstoff in Gast-Wirt-Anwendungen ohnehin problematisch ist. Zum anderen neigt bereits das Dichlorid **131** leicht zur Hydrolyse, sodass für das entsprechende Dibromid von einer noch geringeren Stabilität ausgegangen wird.

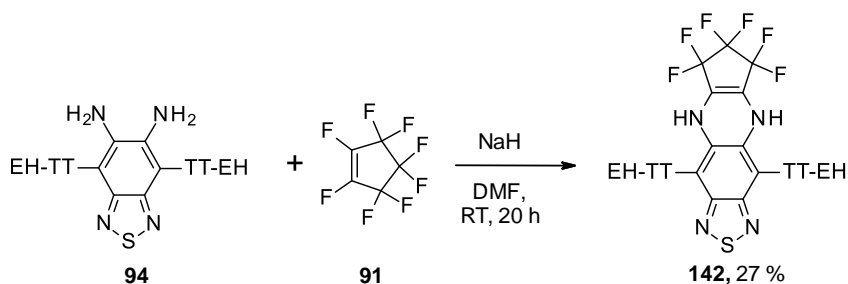
Stattdessen erfolgte in dieser Arbeit die Untersuchung der Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-bis(trifluormethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **141** aus Diamin **94** und 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan-2,3-dion **75** nach Moore und Clark^[104] in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerd-Volker Rösenthaller des *Instituts für Life Sciences & Chemistry* der Jacobs University Bremen. Auf Grund des hohen Dampfdruckes von **75** startete die Reaktion in einer Schlenkapparatur bei -196°C, wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und 12 Stunden nachgerührt.



Schema 38: Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-bis(trifluormethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **141** durch die Kondensation von 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin **94** mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan-2,3-dion **75**.

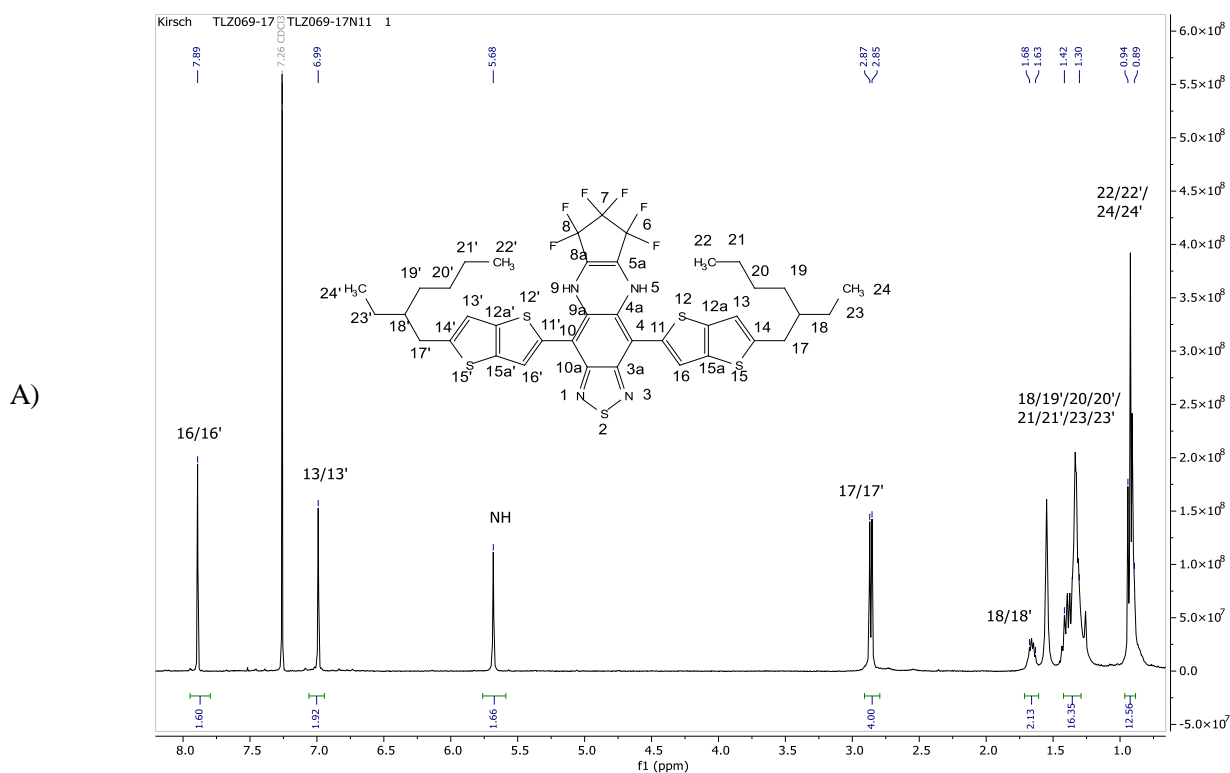
Dabei entstand das gewünschte Produkt **141** als grüne Verbindung, was dessen chemische Stabilität prinzipiell beweist. Allerdings konnten nur 10 % des Produkts durch säulenchromatographische Trennung mit Dichlormethan über Kieselgel isoliert werden, was vor allem auf die Deaktivierung des Amins und die Zersetzung des Edukts unter den gewählten Bedingungen zurückzuführen ist. Zudem bleibt die Reaktion auf dieses Substrat beschränkt, da es keine Möglichkeit gibt, die entsprechende Trifluormethylsulfanylverbindung

über einen ähnlichen Mechanismus herzustellen. Um ein breiteres Anwendungsspektrum zu erreichen, ist somit die Erschließung neuer Synthesewege zu substituierbaren Zwischenstufen, wie dem Bromid, ein wichtiges Ziel. Analog zu den Modellverbindungen erfolgte schließlich die nukleophile Substitution von 1,1,2,2,3,3,4,5-Octafluorocyclopenten mit Diamin **94**. Aus dem dabei erhaltenen Gemisch konnten 27 % der Dihydro-Verbindung **142** isoliert werden. Das entspricht den Ergebnissen von Bunz *et al.*^[92] für die nukleophile Substitution von Diazapentacenen und den Modellversuchen.



Schema 39: Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-(1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentenyl)-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **142**.

Bei der Zuordnung der NMR-Ergebnisse sind hier besonders die Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum interessant, da sie von den Erwartungen auf Grundlage der Modellverbindung abweichen. Statt wie zuvor zwei Signale, sind für Verbindung **142** vier Signale sichtbar, die eine kompliziertere Aufspaltung zeigen. Das kann auf die Kopplung mit den benachbarten Protonen im Dihydropyrazinring zurückgeführt werden.



B)

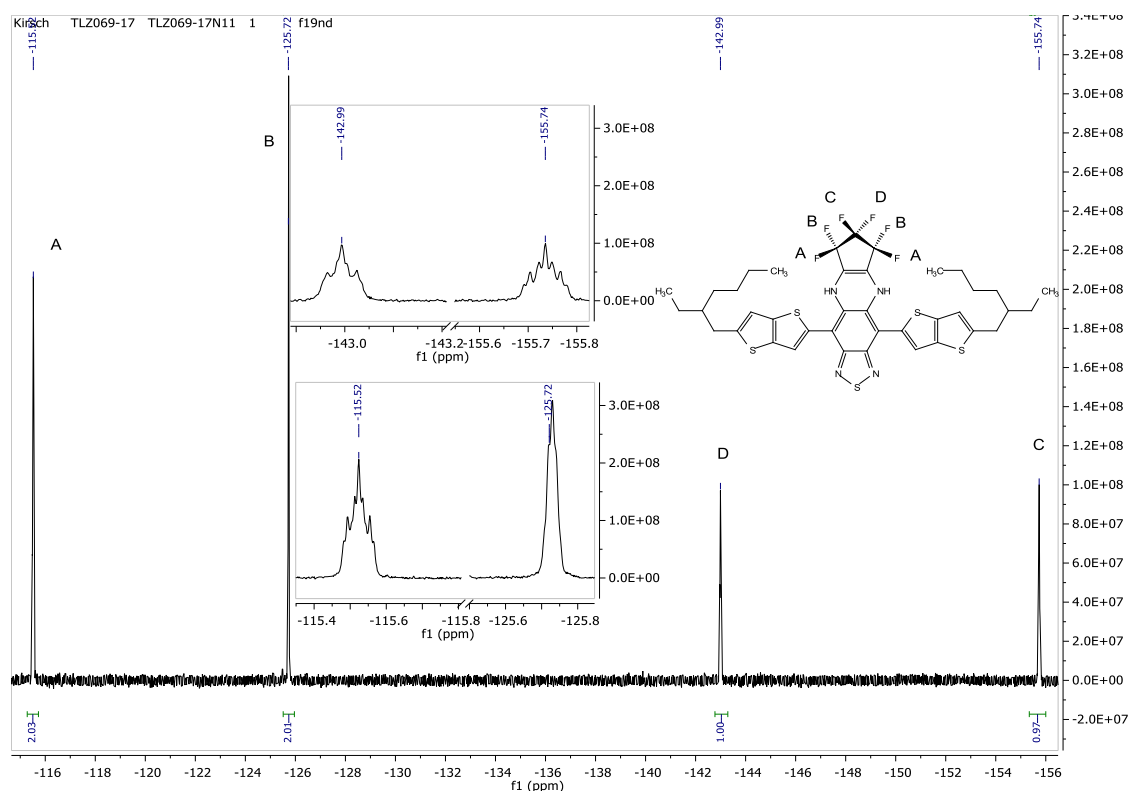


Abbildung 49: A) ^1H -NMR-Spektrum und B) ^{19}F -Spektrum von **142** mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl_3 .

Ebenfalls bemerkenswert ist die Lage des HOMO-Niveaus, das im Gegensatz zu klassischen Donor-Akzeptor-Verbindungen vor allem auf dem Akzeptor lokalisiert ist. Da Dion **99** dieses Verhalten trotz einer ähnlichen Verdrehung der Donor-Gruppen gegenüber dem Akzeptorkern nicht zeigte, ist davon auszugehen, dass dieser Effekt vor allem durch die Fluorsubstituenten bedingt ist.

Als Nebenprodukte konnten mit Hilfe von Massenspektrometrie, abweichend von den Modellversuchen, die in Abbildung 50 gezeigten Strukturen vorgeschlagen werden. Eine eindeutige Bestätigung durch NMR-Spektroskopie war auf Grund von Verunreinigungen aber leider nicht möglich. Der Unterschied zu den Modellversuchen ist vor allem auf die ausbleibende Luftoxidation zurückzuführen, sodass die Entstehung von Eliminierungsprodukten ausbleibt. Stattdessen erfolgt als Nebenreaktion die Dimerisierung, die vor allem mit der hohen Reaktivität von **91** unter diesen Bedingungen erklärt werden kann. Die Reduzierung der eingesetzten Äquivalente an Natriumhydrid könnten demnach zur Erhöhung der Ausbeute von 6,7-(1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopentenyl)-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **142** führen. Das gleichzeitig ein Zersetzungsprodukt des Dimers detektiert werden kann, ist ein Hinweis auf dessen geringe Stabilität unter den gewählten Bedingungen.

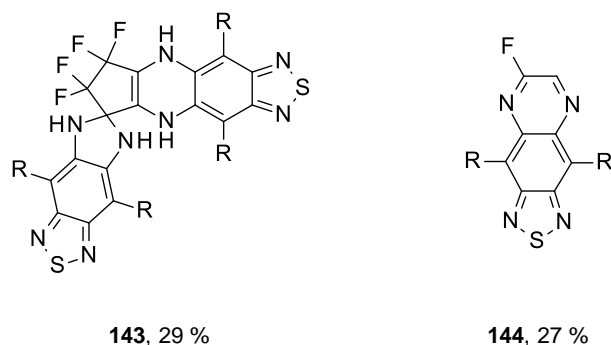
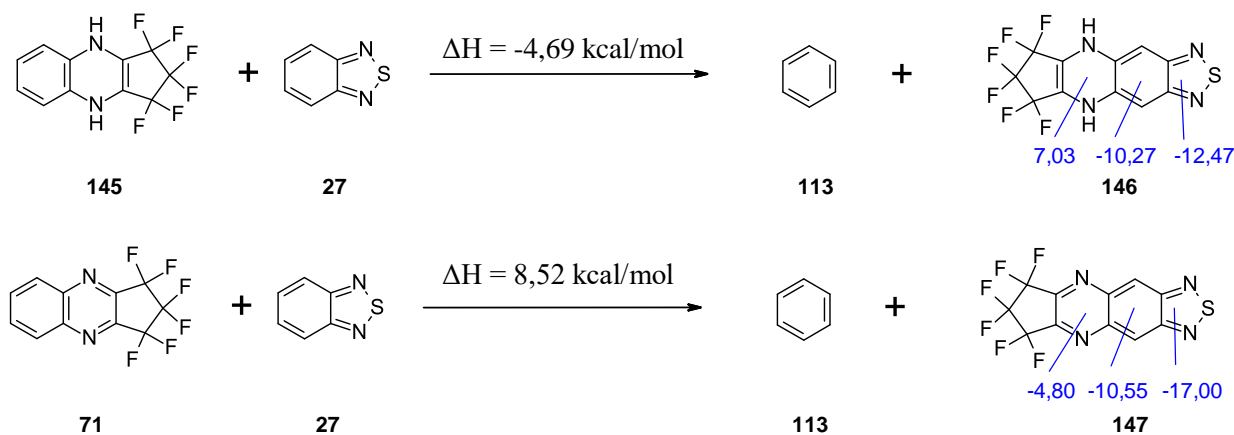


Abbildung 50: Strukturvorschläge der durch Massenspektrometrie identifizierte Nebenprodukte (R = EH-TT).

Der Versuch der Oxidation zum gewünschten 6,7-(1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenteny)[1,2,5]thiadiazolo [3,4-g]chinoxalin erfolgte nach Bunz *et al.*^[136] mit MnO₂ und mit DDQ. Mittels Dünnschichtchromatographie, HPLC-MS und NMR-Spektroskopie konnte allerdings nur die Zersetzung festgestellt werden, obwohl die Aromatizität im System gemäß der berechneten NICS(0)-Werte durch die Oxidation stark zunimmt. In Bezug auf ihre thermodynamische Stabilität ist jedoch die Dihydroverbindung **142** der entsprechenden oxidierten Komponente gegenüber klar bevorzugt, was aus den in Schema 40 aufgestellten isodesmischen Gleichungen ersichtlich ist. In Anbetracht der erhaltenen Ergebnisse kann somit darauf geschlossen werden, dass Letzteres den deutlich größeren Einfluss auf das Molekül hat.



Schema 40: Isodesmische Disproportionierungsreaktionen zur Evaluierung stabilisierender Effekte von **142** mit Angabe der berechneten NICS(0)-Werte.

4.3 Untersuchung der Eigenschaften

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Synthese einiger Farbstoffverbindungen erfolgreich war, werden diese im Folgenden auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Dabei stehen insbesondere die optischen Eigenschaften im Vordergrund, deren Messung mittels UV-VIS-Spektroskopie mit einer Konzentration von 10 µg/mL in THF erfolgte. Zusätzlich wurde die Lage der Energieniveaus durch Cyclovoltammetrie bestimmt, um den Einfluss der elektronenziehenden Substituenten auf die HOMO- und LUMO-Energien zu untersuchen. Die Oxidation erfolgte dabei standardmäßig in Dichlormethan mit einer 2 mm Goldarbeits Elektrode, während die Reduktion in Tetrahydrofuran mit 3 mm Goldarbeits Elektrode gemessen wurde, um das Messfenster zu erweitern. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug jeweils 0,5 V/s. Die auf diese Weise experimentell bestimmten Werte können schließlich mit den berechneten Werten für die Energieniveaus verglichen und diskutiert werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Untersuchung der thermischen Eigenschaften, da empirisch gefunden wurde, dass der Schmelzpunkt einer Verbindung einen Hinweis auf deren Löslichkeit im Wirt gibt. Substanzen mit einem hohen Schmelzpunkt zeigten dabei oft eine schlechtere Löslichkeit als Verbindungen mit niedrigerem Schmelzpunkt. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mittels DSC, wobei in der Regel ein Temperaturbereich von -100°C bis 250°C bzw. 300°C mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen wurde.

Obwohl das Ziel in der Synthese von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen mit elektronenziehenden Substituenten bestand, werden hier auch kurz die Eigenschaften der in Abschnitt 4.2.1 hergestellten 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole betrachtet. Wie erwartet, liegen deren langwelligste Absorptionsmaxima nicht im NIR-Bereich, sondern nur bei 550 nm und 579 nm, da die einzelne Imid-Bindung für eine weitere bathochrome Verschiebung nicht ausreicht. Auch der Substituent am Imidazolring verschiebt die Absorption nur um 29 nm. Außerdem zeigen beide Verbindungen im Emissionsspektrum ein Maximum, wobei eine Stokes Verschiebung von 114 nm bzw. 141 nm zu beobachten ist, sodass das substituierte Imidiazol **101** hier um 56 nm gegen die unsubstituierte Verbindung **109** verschoben ist (Abbildung 51).

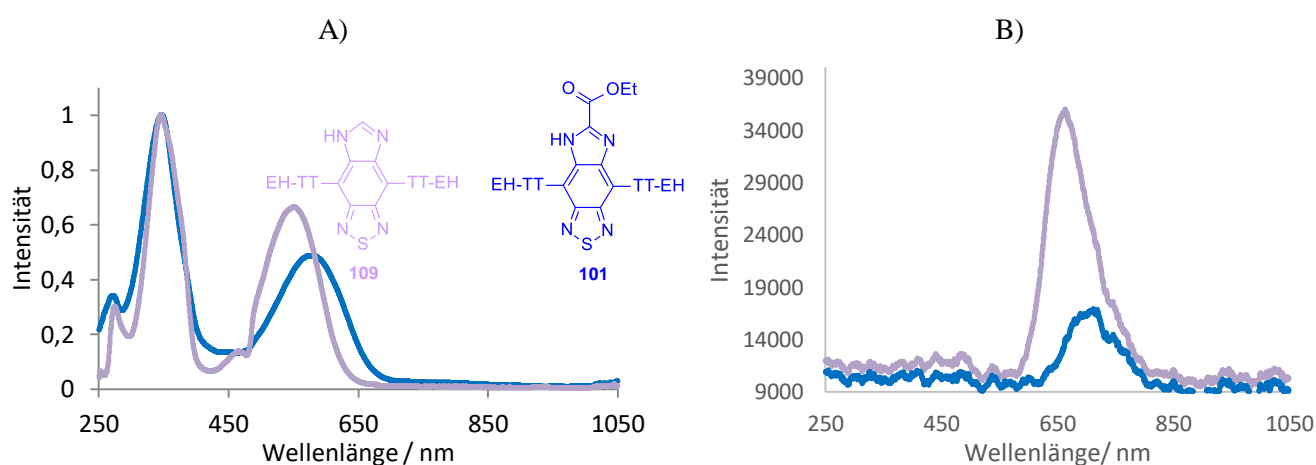


Abbildung 51: Normierte A) Absorptions- und B) Emissionsspektren der 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole.

Zusätzlich sind durch den Substituenten die Abnahme des Extinktionskoeffizienten und die Verbreiterung des energieärmsten Maximums, sowie die Abnahme der Fluoreszenzintensität, zu beobachten. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Werte der Absorptions- (λ_{\max}) und Emissionsmaxima (λ_{em}), sowie Extinktionskoeffizienten (ϵ) und die optische Energielücke (E_g^{opt}) für **101** und **109**.

Verbindung	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\epsilon_1/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_2/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$
109	345	$4,33\cdot 10^4$	550	$2,87\cdot 10^4$	664	1,92
101	346	$3,71\cdot 10^4$	579	$1,80\cdot 10^4$	720	1,77

Der Vergleich der berechneten und gemessenen Energieniveaus in Abbildung 52 zeigt, entsprechend der UV/VIS-Daten ($\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,15\text{ eV}$), eine Schmälerung der Energielücke von **109** zu **101** von 0,19 bzw. 0,09 eV. Die Differenz ist für die theoretischen Werte dabei größer, wobei die Rechnung eine deutlichere Verschiebung der LUMO-Energien voraussagt. Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie zeigen jedoch, dass beide Energieniveaus nur leicht verschoben sind. Das entspricht nicht den Erwartungen, da angenommen wurde, dass durch den Substituenten die Akzeptorstärke gesteigert und somit vor allem die LUMO-Energie abgesenkt wird. Die Diskrepanz zwischen berechneten und experimentellen Werten ergibt sich zum einen dadurch, dass die quantenchemischen Rechnungen vom reinen Übergang eines Elektrons aus dem HOMO- in das LUMO-Niveau im Vakuum ausgehen, während experimentell eine Reihe von komplexeren elektronischen und schwingungsbedingten Übergängen in Lösung stattfinden. Zum anderen kann die Messgenauigkeit durch die Löslichkeit der Verbindungen, die Lage der Energieniveaus im Spektrum oder weitere Prozesse, die an die Oxidation oder Reduktion gekoppelt sind, beeinflusst werden. Bei **109** ist beispielsweise denkbar, dass ein Protonentransfer an die Oxidation gekoppelt ist, der die starke Verschiebung gegenüber dem berechneten Wert erklärt.

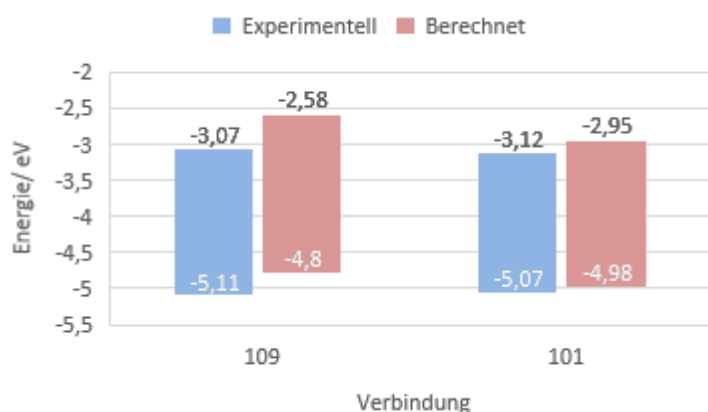


Abbildung 52: Berechnete und experimentelle Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt und die experimentellen Daten mittels Cyclovoltammetrie gewonnen.

Die Analyse der thermischen Eigenschaften ergibt für beide Verbindungen einen Glasübergangspunkt, einen Rekristallisationspunkt und einen Schmelzpunkt im zweiten Heizdurchlauf. Der Schmelzpunkt ist dabei mit 136°C bzw. 147°C vergleichsweise niedrig, sodass auch eine gute Löslichkeit angenommen wird. Diese Annahme stimmt mit der beobachteten Löslichkeit der Verbindung in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Heptan, Toluol, Ethylacetat oder Dichlormethan während der Aufarbeitung gut überein. Daraus wiederum wird ebenfalls eine befriedigende Löslichkeit im Wirt prognostiziert.

Zusätzlich konnte während der Versuche, sowie in der DSC, keine Zersetzung der Verbindungen beobachtet werden, sodass von einer guten chemischen und thermischen Stabilität ausgegangen werden kann.

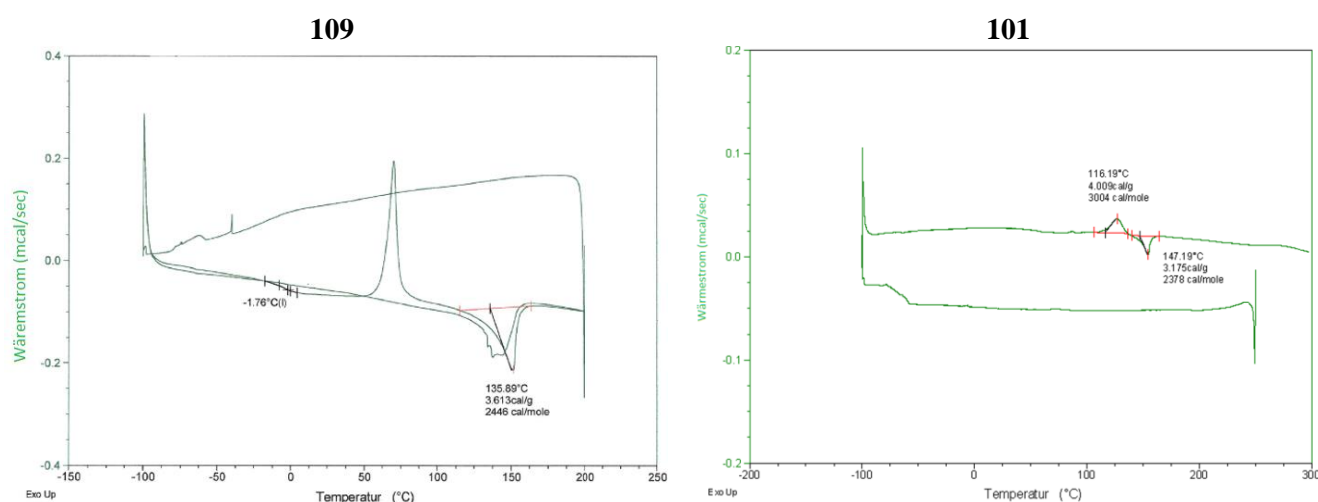


Abbildung 53: Analyse der thermischen Eigenschaften mittels DSC von **101** und **109**.

Bei den synthetisierten [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen kann anschließend zwischen den NH-Verbindungen und denen mit aromatisiertem Chinoxalinring unterschieden werden. In Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften äußert sich das deutlich in der Lage ihrer Absorptionsmaxima (Abbildung 54). Die NH-Verbindungen sind durch die Unterbrechung ihrer Konjugation, die Verdrehung der Donor-Seitenkette im Zuge ihrer intermolekularen Wechselwirkungen und ihren Interaktionen mit dem Thiadiazolring, im Vergleich zu 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **106** zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Sie erscheinen für das Auge daher maximal in dem Farbton Magenta, aber nicht Blau oder Grün. Obwohl das Zusammenspiel dieser Faktoren für jede Substanz variiert, liegen die Maxima für 6,6-Bis(trifluormethyl)-7-chlor-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **140** und 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** im selben Bereich und unterscheiden sich im normierten Spektrum maßgeblich durch ihre Intensität und ihre Linienbreite. 6,7-(1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopentenyl)-5,8-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **142** ist hingegen noch weiter in Richtung niedrigeren Wellenlängen verschoben und verschmilzt teilweise mit seinem energiereicheren Maximum bei 334 nm. Zusätzlich zeigen auch diese Verbindungen eine leichte Fluoreszenz, wobei die Intensität deutlich geringer ist als bei den 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen. Die Stokes-Verschiebung liegt jedoch mit 103 nm, 131 nm und 134 nm in einem ähnlichen Bereich.

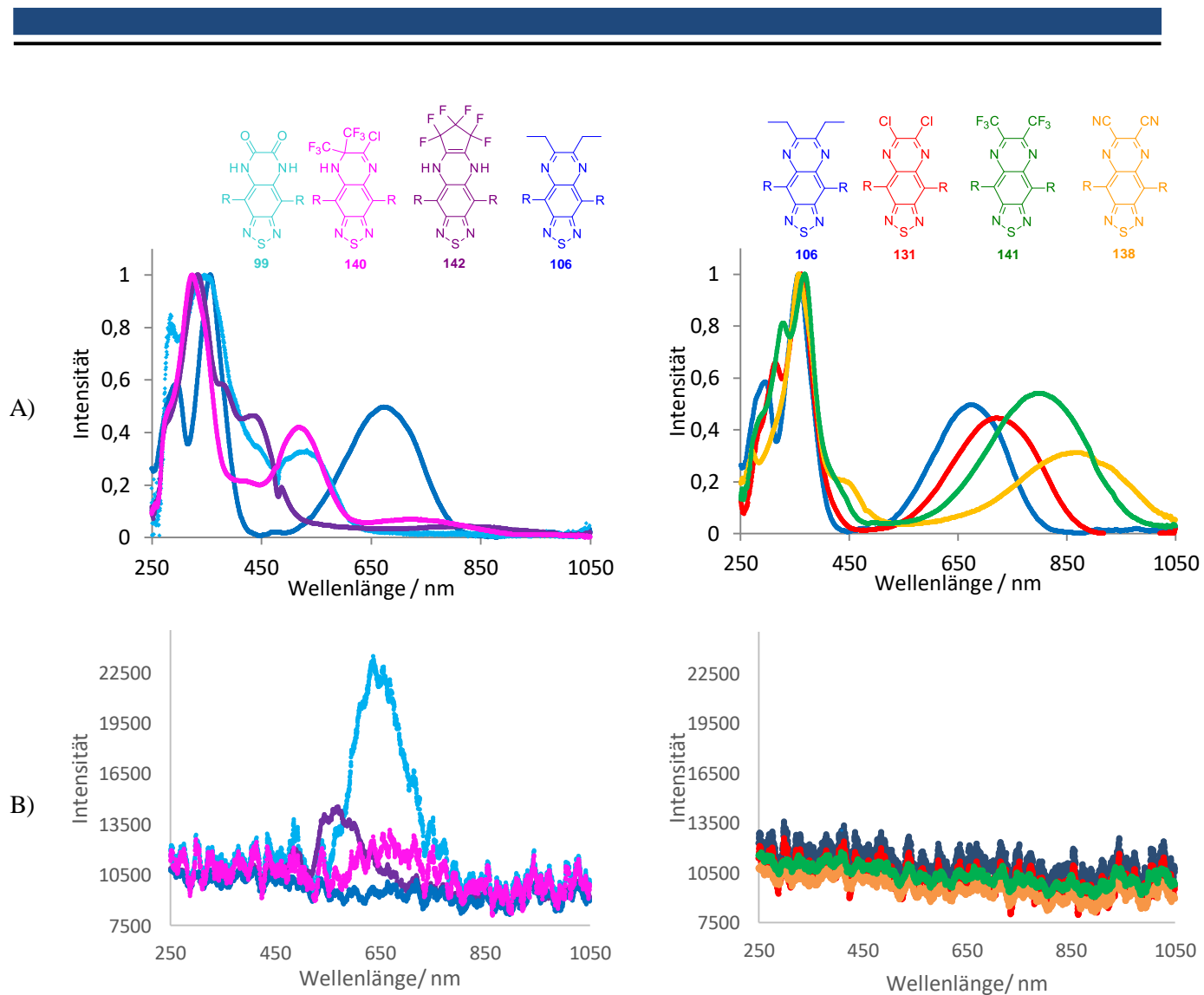


Abbildung 54: Normierte A) Absorptionsspektren und B) Emissionsspektren der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **106** als Referenzsubstanz (R = EH-TT).

Die zugehörigen Zahlenwerte für die Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie die Extinktionskoeffizienten und die optische Energielücke, sind in Tabelle 12 gelistet.

Tabelle 12: Werte der Absorptions- (λ_{\max}) und Emissionsmaxima (λ_{em}), sowie Extinktionskoeffizienten (ϵ) und die optische Energielücke (E_g^{opt}) für die [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline.

Verbindung	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\epsilon_1/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_2/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$
99	346	$2,8\cdot 10^4$	534	$0,9\cdot 10^4$	637	2,00
140	324	$5,6\cdot 10^4$	519	$2,4\cdot 10^4$	650	1,99
142	334	$5,1\cdot 10^4$	436	$2,4\cdot 10^4$	570	2,33
106	357	$3,1\cdot 10^4$	673	$1,4\cdot 10^4$	-	1,70
131	363	$5,2\cdot 10^4$	715	$2,3\cdot 10^4$	-	1,39
141	357/450	$5,0\cdot 10^4$	800	$2,7\cdot 10^4$	-	1,27
138	369	$5,0\cdot 10^4$	872	$1,6\cdot 10^4$	-	1,18

Für die aromatisierten [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline ist im Gegensatz dazu wie erwartet eine Verschiebung der Absorptionsmaxima ins langwelligere zu beobachten, wobei entsprechend der Theorie (NIR > 700 nm) alle den NIR-Bereich erreichen. Der Grad der Verschiebung hängt dabei von der Stärke der elektronenziehenden Gruppen und ihrer Fähigkeit zur Teilnahme am konjugierten System ab. Während 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **131** und 6,7-Bis(trifluormethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **141** somit grün erscheinen, ist [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138** soweit verschoben, dass es einen ockerfarbenen Ton annimmt. Das ist durch die Ausbildung einer Schulter des energiereicheren Maximums zu erklären, die in den sichtbaren Bereich reicht, während gleichzeitig die breiter werdenden Maxima im langwelligeren Teil des Spektrums aus dem sichtbaren Bereich geschoben werden. Zudem ist zu beobachten, dass die Intensitäten der energiearmen Maxima recht stark variieren, was auf ihre Teilnahme am LUMO zurückzuführen ist (Abbildung 55). Je stärker die Verbindung dabei eingebunden ist, desto stärker ist die hypochrome Verschiebung. Eine Besonderheit der Verbindungen ist außerdem, dass sie im Gegensatz zu den bisher betrachteten Verbindungen keine Fluoreszenz aufweisen.

Während Letzteres für die Anwendung als Farbstoff von Vorteil ist, sind sowohl die Verschiebung des energiereicheren Maximums in den sichtbaren Bereich, als auch die Verbreiterung des energieärmeren Maximums und die Erniedrigung der zugehörigen Intensität, wie sie in [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138** vorliegen, eher nachteilig. Zum einen muss durch den geringen Extinktionskoeffizienten die Menge an Farbstoff im Wirt erhöht werden, zum anderen führen die Linienbreite und die zusätzliche Schulter des Absorptionsmaximums zu Problemen bei der Farbmischung. Schließlich ist auch nicht klar, welchen Einfluss die erwähnte Schulter bei der Orientierung des Farbstoffs im Wirt hat.

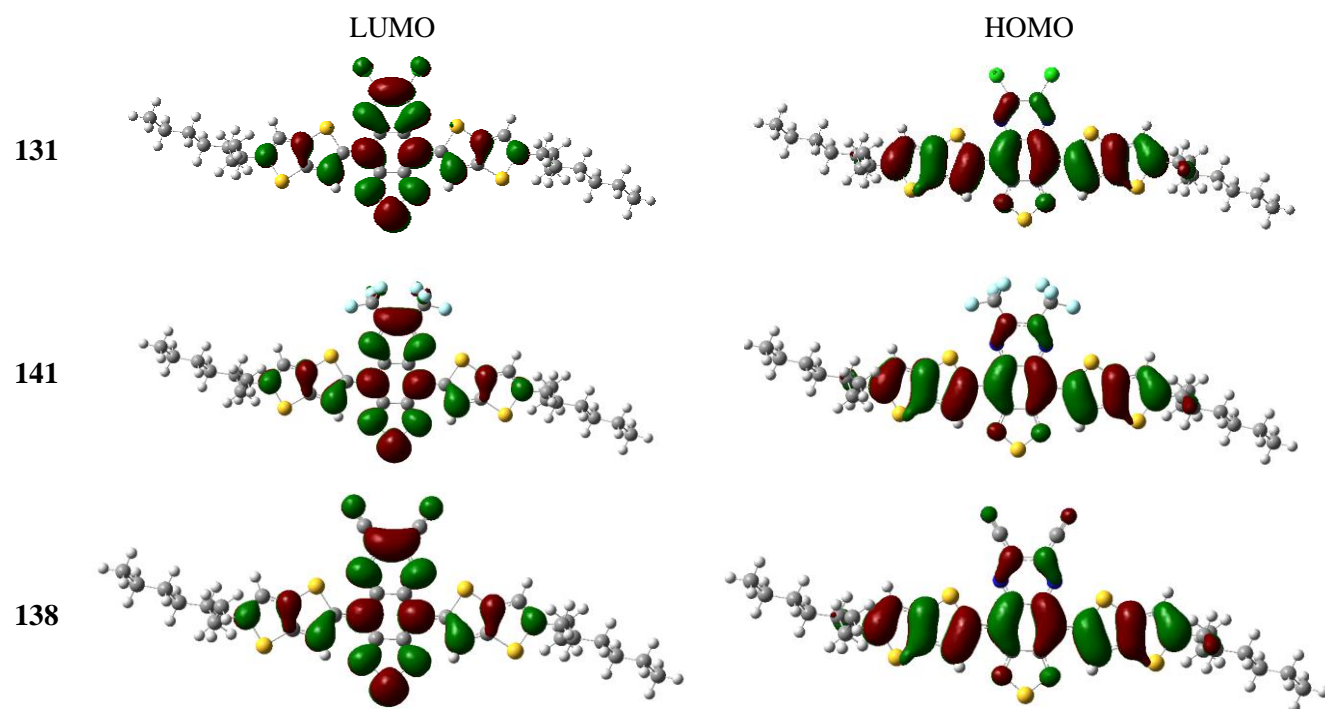


Abbildung 55: Berechnete Verteilung von HOMO und LUMO für die [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit aromatisiertem Chinoxalinring.

Die darauffolgende Bestimmung der Redoxpotentiale ist in Abbildung 56 beispielhaft anhand der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit aromatisiertem Chinoxalinring dargestellt.

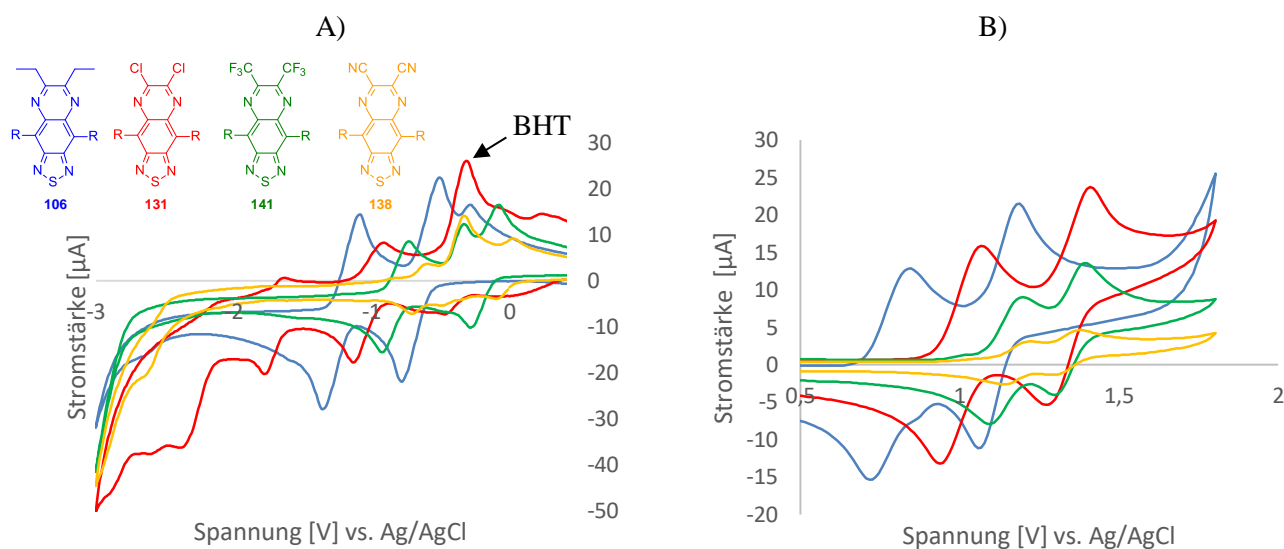


Abbildung 56: Cyclovoltagramme der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit aromatisiertem Chinoxalinring, wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde um den Messbereich zu erweitern. Die geringe Intensität der Signale ist auf die niedrige Konzentration der Lösung auf Grund limitierter Substanzmengen zurückzuführen, weshalb sie für die Bestimmung der HOMO- und LUMO-Werte mittels Squarewave-Voltammetrie (SWV) verifiziert wurden (R = EH-TT, BHT = Butylhydroxytoluol, Stabilisator).

Analog zu den optischen Eigenschaften, ist anschließend auch bei der Lage der HOMO und LUMO-Energien der Unterschied zwischen den NH-Verbindungen und den [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen zu erkennen. Die NH-Verbindungen weisen dabei passend zu ihren kurzwelligen Absorptionsmaxima sehr breite Energielücken auf. Da sie sich in ihrer Elektronenverteilung jedoch deutlich unterscheiden, sind die absoluten Werte der HOMO- und LUMO-Niveaus sehr unterschiedlich. Beispielsweise sind HOMO und LUMO von 6,6-Bis(trifluormethyl)-7-chlor-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **140** im Vergleich zu 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99** um 0,22 eV bzw. 0,29 eV abgesenkt. Beide haben allerdings eine annähernd gleiche Energielücke.

Dagegen ist, durch ihre größere Ähnlichkeit, bei den aromatischen [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **131** nach [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138** ein Trend zur Schmälerung der Energielücke zu erkennen. Dabei senkt sich hier im Gegensatz zu den 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen vor allem das LUMO-Level ab, während das HOMO-Niveau konstant bleibt.

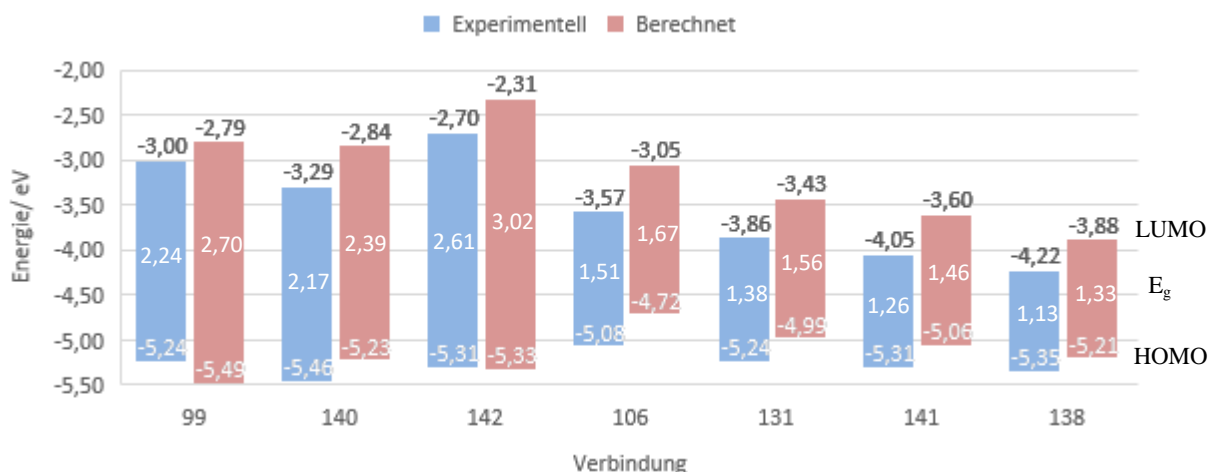
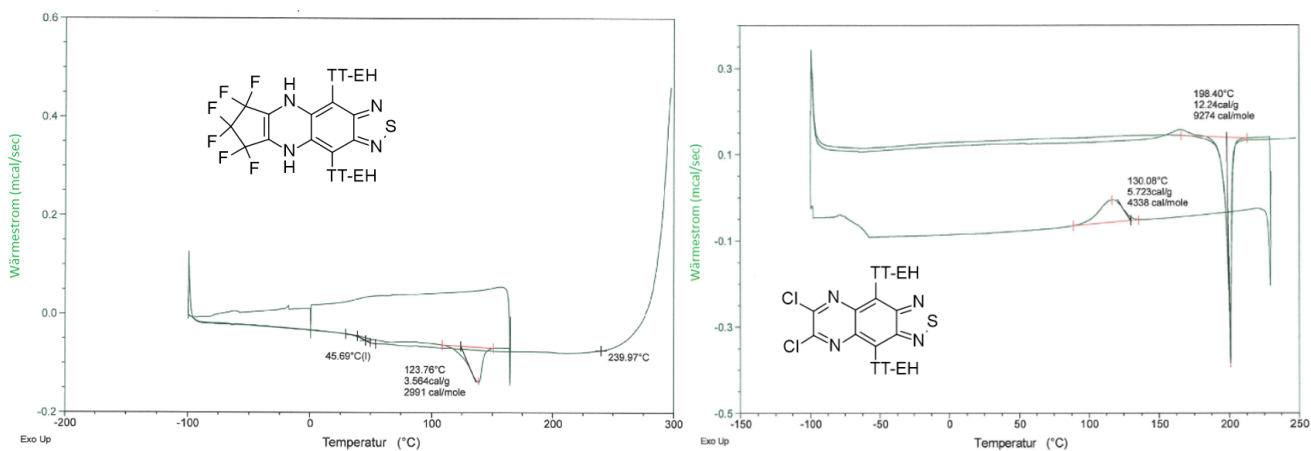


Abbildung 57: Berechnete und experimentelle Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und der Energielücke (E_g) der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei mit B3LYP/6-31g(d) durchgeführt und die experimentellen Daten mittels Cyclovoltammetrie erzeugt.

Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen sind schließlich in Tabelle 13 zusammengefasst, wobei zusätzlich für die NH-Verbindungen und die [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline jeweils eine DSC-Messung beispielhaft gezeigt ist. Für beide Verbindungsgruppen ist kein komplett konsequentes Verhalten in Bezug auf Glasübergangs-, Kristallisations-, Schmelz- und Zersetzungstemperatur zu beobachten. Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass die NH-Verbindungen öfter eine Glasübergangstemperatur und eine insgesamt niedrigere Schmelztemperatur aufweisen. Darüber hinaus ist für sie kaum eine Zersetzung innerhalb des Messfensters zu beobachten. Die aromatisierten [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline haben hingegen öfter Rekristallisationspunkte, zeigen vermehrt einen Schmelzpunkt im Bereich von 200°C und gehen kurz danach in die Zersetzung über. Im Vergleich weisen sie demnach eine geringere thermische Stabilität im isotropen, geschmolzenen Zustand auf, sind durch ihre gute Lagerstabilität aber insgesamt als chemisch stabil zu betrachten.

In Hinblick auf die Löslichkeit im Wirt kann daraus eine bessere Löslichkeit der NH-Verbindung gegenüber den aromatisierten [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen prognostiziert werden. Das entspricht auch der Beobachtung, dass NH-Verbindungen in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Ethylacetat, Diethylether oder Dichlormethan gut löslich waren. Die [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline lösen sich im Vergleich vor allem in Toluol und Dichlormethan, wobei unter ihnen 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **131** am schwerlöslichsten ist.

Tabelle 13: Beispielhafte Darstellung der DSC-Kurven von 6,7-Dichlor-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **131** und 6,7-(1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopentenyl)-5,8-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **142**, sowie Listung der thermischen Eigenschaften aller synthetisierten TDQs.



Verbindung	Glasübergangstemperatur/ °C	Kristallisationstemperatur/ °C	Schmelztemperatur/ °C	Zersetzungstemperatur/ °C
99	-	200	257	-
140	15	-	-	-
142	46	-	124	240
106	21	-	151	-
131	-	130	200	-
141	-	132	206	243
138	-	110	200	215

4.4 Fazit

Die Eigenschaften von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen können durch die Reste in der 6- und 7-Position beeinflusst werden. Um den HOMO-LUMO-Abstand auf diesem Weg zu verringern und gleichzeitig einen geringen sterischen Anspruch zu haben, wurde ein Strukturdesign mit kleinen elektronenziehenden Substituenten angestrebt. Da in Hinblick auf die Synthese solcher Verbindungen wenig bekannt ist, wurden zunächst die entsprechenden Chinoxaline als Modellsubstanzen hergestellt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die direkte Synthese der Derivate aus 2,3-Dichlorchinoxalin trotz der aktivierenden Wirkung seiner niedrigen π -Elektronendichte nur für starke Nucleophile wie Fluoride oder Cyanide gelingt. Für schwächere Nucleophile führen hingegen sowohl die direkte Substitution, als auch übergangsmetallvermittelte Kupplung oft zu komplexen Produktgemischen, deren Trennung problematisch ist. Allerdings wurde auf diese Weise 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin als neue *ipso*-substituierte Verbindung erhalten. Durch die Verwendung von 2,3-Dibromchinoxalin konnte anschließend auch die Umsetzung mit schwächeren Nucleophilen erreicht werden, sodass so auch trifluormethylierte und trifluormethylthiolierte Verbindungen zugänglich sind.

Diese Erkenntnisse wurden anschließend auf die Farbstoffmoleküle übertragen, wobei sich die Synthese des 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dions **99** als Schüsselschritt herausstellte. Dieses war im Gegensatz zu bekannten π -erweiterten und alkylierten Derivaten gar nicht, oder nur in sehr geringen Ausbeuten, aus dem Benzo[1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin und der entsprechenden Dicarbonylverbindung herzustellen. Darüber hinaus waren die Reaktionen schlecht reproduzierbar und skalierbar. Als Konkurrenzverbindungen konnte die Bildung von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen beobachtet und mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen und isodesmischen Gleichungen begründet werden. Obwohl die Wechselwirkungen des Dihydropyrazinrings mit dem Benzothiadiazol durch die NH-Gruppen dabei größer ist als der des Imidazols, überwiegt die Stabilisierung durch die Aromatizität des Imidazols.

Als alternative Synthesestrategien wurden anschließend Sequenzen mit dem Ringschluss zum Thiadiazol oder der Anbringung der Seitenketten als finalen Schritt untersucht. Da die Herstellung der entsprechenden bromierten Zwischenstufen zu Problemen führte, wurde hierbei C-H-Arylierung zur Anbringung der Donor-Seitenketten angestrebt. Allerdings stellten sich vor allem 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin, aber auch 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin als base- und hydrolyseempfindlich heraus. Im Gegensatz zu klassischen Kreuzkupplungsreaktionen sind Vorschriften für basenfreie C-H Aktivierungen zwar bekannt, beschränken sich aber oft auf einfache Edukte oder laufen unter oxidativen Bedingungen ab und sind daher nicht geeignet. In Anlehnung an Synthesen von Bunz *et al.*^[136] wurde die Darstellung des 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dions schließlich über nucleophile aromatische Substitution aus dem 6,7-Difluor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin und Oxalamid durchgeführt. Die Reaktion zeigte dabei kaum Nebenprodukte und konnte durch die Variation des Lösungsmittels zusätzlich optimiert werden. Vorteile dieser Methode sind somit die Verkürzung und Vereinfachung der Synthese, die deutlich bessere Reproduzierbarkeit der Reaktionen, die bessere Skalierbarkeit, sowie die verhältnismäßig milderen Reaktionsbedingungen.

Auf dieser Grundlage erfolgte dann die Chlorierung und die Einführung der elektronenziehen Substituenten gemäß den Modellsynthesen. Dabei konnte festgestellt werden, dass diese nur teilweise auf die Farbstoffmoleküle übertragbar sind. Während beim Austausch gegen andere Halogene keine Umsetzung zu beobachten war, konnten analog zu den Modellen das *ipso*-substituierte 6,6-Bis(trifluormethyl)-7-chlor-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **140** und [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138** hergestellt werden. 6,7-Bis(trifluoromethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **141** wurde in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. Röschenthaler über eine Kondensation hergestellt, allerdings ist die Reaktion auf diesen Substituenten beschränkt und führt zu geringen Ausbeuten. Ebenfalls abweichend von den Modellen verlief die Darstellung von 6,7-(1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopentenyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin, da hier nur die NH-Verbindung **142** erhalten werden konnte. Als Grund für diese Unterschiede wurde der elektronenziehende Charakter des Thiadiazolrings identifiziert, sodass die Einführung von Substituenten, die am konjugierten System teilnehmen, sowie die Entstehung elektronenschiebender NH-Gruppen bevorzugt werden. Die erfolgreich hergestellten [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit elektronenziehenden Substituenten wiesen schließlich sehr gute optische Eigenschaften auf. Die Absorptionsmaxima aller drei Verbindungen lagen dabei über 700 nm, und es konnte keine Fluoreszenz beobachtet werden. Allerdings wurde insbesondere für das Dicarbonitril die Verschiebung des energiereicheren Maximums in den sichtbaren Bereich und die Erniedrigung der Intensität beobachtet. Das führt zur Erhöhung die Menge an Farbstoff im Wirt und zu Problemen bei der Farbmischung. Zusätzlich weisen die Verbindungen sehr hohe Schmelzpunkte um 200°C auf und zersetzen sich in der Schmelze schnell. Daraus kann auf eine vergleichsweise schlechte Löslichkeit und auf eine geringe Stabilität im isotropen Zustand geschlossen werden.

5 Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole mit elektronenziehenden Substituenten

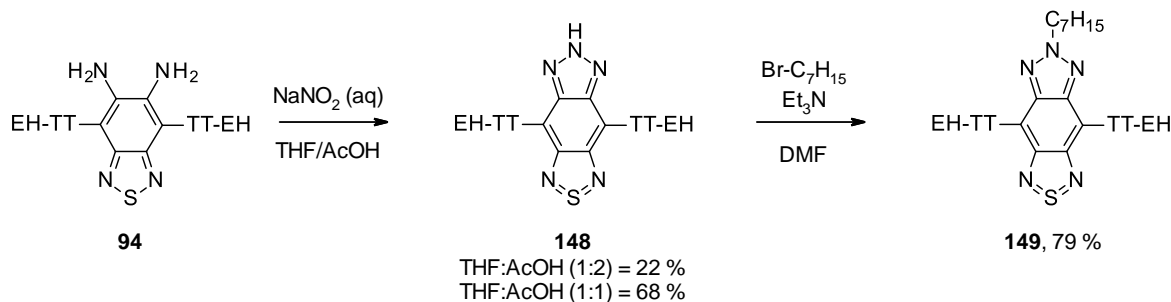
Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole stellen seit ihrer Einführung 2011 von Grimsdale *et al.*^[84] eine häufig verwendete Akzeptoreinheit dar. Durch ihre Ähnlichkeit zu BBT haben sie einzigartige optische Eigenschaften, zeigen aber auch oft eine schlechte Löslichkeit und hohe Kristallinität. In der Literatur wird daher in der Regel eine Alkylkette in 6-Position an der NH-Funktionalität angebracht, um die Eigenschaften der daraus aufgebauten Polymere zu verbessern. Über die Einführung anderer, beispielweise elektronenziehender Gruppen, ist hingegen wenig bekannt, obwohl dies auch eine gute Strategie zur Anpassung der optischen Eigenschaften darstellt. Da sich in der Literatur verschiedene Varianten zur Synthese der Substanzklasse finden und die Substitutionsreaktionen im Vordergrund stehen, wird hier auf die Herstellung von Modellverbindungen verzichtet und direkt zu den Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen übergegangen.

5.1 Synthese

Die Einführung von elektronenziehenden Gruppen bei Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol soll analog zu den Alkylgruppen über die NH-Vorstufe erfolgen. Dieses Vorgehen ist vielversprechend, da für entsprechende Substituenten am Benzotriazol bereits verschiedene solcher Reaktionen bekannt sind.^[153, 154, 155, 156, 157]

Für die Synthese von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen mit Alkylrest gibt es in der Literatur unterschiedliche Routen. Beispielsweise kann zunächst der bromierte Akzeptor hergestellt und anschließend mit dem Donor gekuppelt werden^[158], oder der Ringschluss zum Thiadiazol^[148] oder Triazol^[48] als finaler Schritt erfolgen. Für H-Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole hingegen spielt Letzteres, also die Umsetzung von 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin **94** mit Natriumnitrit unter sauren Bedingungen, die größte Rolle. Diese Methode wird daher bevorzugt auch in dieser Arbeit angewendet (Schema 41).

Die benötigte Diamino-Vorstufe **94** wurde dazu, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, hergestellt und mit Natriumnitrit umgesetzt. Auf Grund der Löslichkeit des Diamins fand hier, statt dem in der Literatur verwendeten Diethylether, THF Anwendung, was jedoch nur zu einer Ausbeute von 22 % führte. Die Variation der Lösungsmittelverhältnisse im nächsten Ansatz zeigte, dass ein größerer Anteil THF zu einer deutlichen Steigerung des isolierten Produkts führte. In beiden Fällen entstand jedoch ein Nebenprodukt, sodass der Literaturwert von 99 % nicht erreicht werden konnte. Dabei wird anhand des Massenspektrums vermutet, dass die Nebenreaktion durch den leichten Überschuss an Natriumnitrit verursacht wird. Zur weiteren Erhöhung der Ausbeute sollte daher hierauf verzichtet werden.



Schema 41: Synthese von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol aus Diamin **94** und Natriumnitrit unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelverhältnisse und anschließende Umsetzung zur Vergleichsverbindung 4,7-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6-heptyltriazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **149** nach Grimsdale *et al.*^[48].

Auf dieser Grundlage wurde, wie in Schema 41 gezeigt, zunächst ein alkyliertes Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **149** als Vergleichsverbindung hergestellt. Die Substitution erfolgte gemäß der Literatur^[48] durch die Umsetzung mit Bromalkan in Anwesenheit von Triethylamin mit einer Ausbeute von 79 %. Anhand des zugehörigen ¹H-NMR-Spektrums ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei dem Produkt um das symmetrische 6-Heptyltriazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol handelt. Die Bildung des unsymmetrischen 7-Isomers konnte hingegen nicht beobachtet werden.

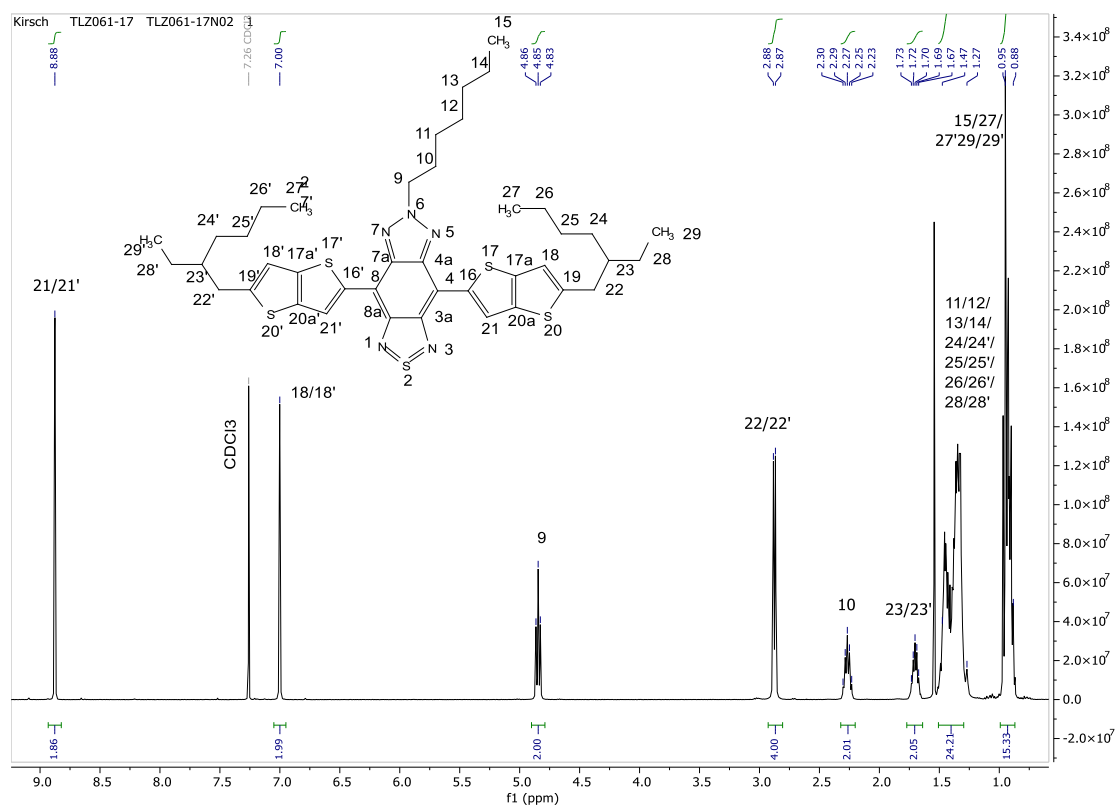
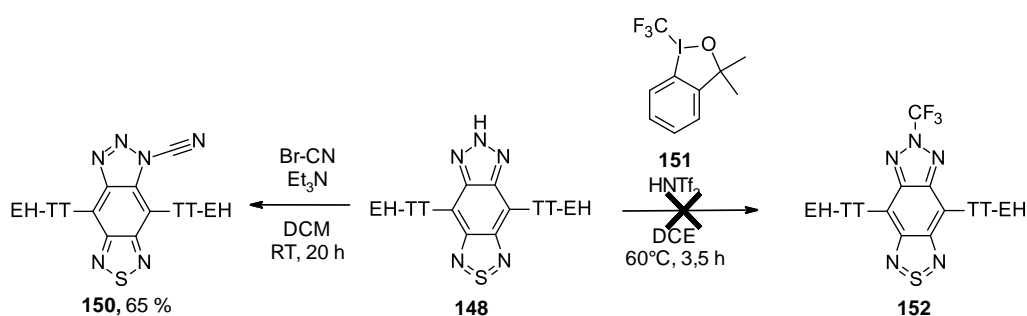


Abbildung 58: ¹H-NMR-Spektrum von **149** mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl₃.

Anschließend wurde die Einführung verschiedener elektronenziehender Gruppen untersucht, wobei der Fokus ähnlich wie bei den [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen auf Nitrilen, Trifluormethyl- und Trifluormethylthiol-Gruppen lag. Die Synthese von entsprechenden Fluoraminen wurde nicht in Erwägung gezogen, da Gakh *et al.*^[155] ähnliche Verbindungen als gute Fluorierungsmittel beschrieb und sie somit nicht stabil sind. Auf Grund der hohen Elektronendichte des Triazols besteht prinzipiell die Gefahr, als Übertragungsreagenz für elektrophile Substitutionen zu fungieren, auch für die restlichen angestrebten Verbindungen. Beispielsweise wurde 1-Cyanobenzotriazol von Chen *et al.*^[159] in dieser Hinsicht untersucht, allerdings konnten keine Übertragung der Nitrilgruppe nachgewiesen werden. Daher wird hier von einer höheren Stabilität ausgegangen und die Cyanierung und Trifluormethylierung des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols in Anlehnung an die Vorschriften von Cava *et al.*^[153] und Togni *et al.*^[154] durchgeführt. Cava *et al.* nutzen zur Cyanierung dabei ursprünglich eine zweistufige Methode, die zuerst die Chlorierung des Benzotriazols mit Natriumhypochlorit und anschließend die Substitution mit Natriumcyanid über die Bildung einer Chlorcyan-Zwischenstufe vorsah. In dieser Arbeit wurde stattdessen direkt Bromcyan eingesetzt, was zum einen durch die Einführung der Alkylkette aus Schema 41 inspiriert ist und die Synthese verkürzt. Zum anderen ist Bromcyan zwar, genauso wie Chlorcyan, hochgiftig, allerdings kann es durch seine höhere Schmelz- und Siedetemperatur besser gehandhabt werden. Die Substitution wurde, um einen Einfluss des Lösungsmittels auszuschließen und eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sowohl in DCM als auch in DMF durchgeführt. Jedoch konnte in beiden Fällen nicht das gewünschte 6-substituierte, sondern nur das 7-substituierte Produkt erhalten werden. Das entspricht zwar dem Literaturergebnis für Benzotriazol, allerdings liegt die NH-Gruppe hier wegen der damit verbundenen höheren Aromatizität generell eher in der 1- als in der 2-Position vor. Für Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol hingegen konnte zuvor festgestellt werden, dass es bevorzugt in der stabileren 6H-Form vorliegt, weshalb die Substitution in 7-Position überrascht.



Schema 42: Cyanierung und Trifluormethylierung des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols in Anlehnung an die Vorschriften von Cava *et al.*^[153] und Togni *et al.*^[154].

Für die Trifluormethylierung erfolgte dann die exakte Übernahme der Reaktionsbedingungen von Togni *et al.*^[154], sodass sie im Gegensatz zur Cyanierung nicht über eine nukleophile Substitution, sondern über die Koordinierung am hypervalenten Iodid mit anschließender reduktiver Eliminierung verläuft. Dabei ist festzustellen, dass die Reaktion recht unselektiv ist. Mittels Massenspektrometrie konnten beispielsweise

mehrfach trifluormethylierte Produkte oder auch Verbindungen, die zusätzlich mit dem 2-(2-Iodphenyl)propan-2-ol-Rest des Togni-Reagenz reagierten, detektiert werden. Dies ist vermutlich auf die vergleichsweise hohe Reaktionstemperatur zurückzuführen, da das Togni-Reagenz sonst bevorzugt in Tieftemperaturreaktionen^[160] oder bei Raumtemperatur eingesetzt^[161] wird. Um die Selektivität zu erhöhen, schlagen Togni *et al.*^[162] in einer anderen Publikation eine zweistufige Synthese vor, wobei der Trifluormethylierung eine Silylierung vorausgeht. 6-Trifluoromethyltriazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol war jedoch nicht im Reaktionsgemisch enthalten, weshalb fraglich ist, in wieweit die Steigerung der Selektivität zum gewünschten Produkt führen würde.

Im Gegensatz zum Alkyl-Rest war somit die Substitution mit elektronenziehenden Gruppen nur in 7- statt in 6-Position möglich, wobei das Nitril **150** für das Auge violett erscheint. Dies ist zum einen auf die Änderung der Elektronenverteilung im Akzeptor-Kern und zum anderen auf die durch die Wechselwirkungen bedingte Verdrehung der Donor-Seitenkette aus der Ebene zurückzuführen. Das ist gut anhand der Einkristallstrukturanalyse und den zugehörigen quantenchemischen Rechnungen zu erkennen. Verbindung **150** kristallisiert dabei in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Molekülen in einer Zelle, einem Zellvolumen von $3564,22 \text{ \AA}^3$ und den in Tabelle 14 gelisteten Gitterparametern.

Tabelle 14: Gitterparameter der Kristallstruktur von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150**.

Achsen	[Å]	Winkel	[°]
a	20,919(2)	α	90,00
b	7,7509(7)	β	111.332(13)
c	23,599(2)	γ	90,00

In der Packung lagern sich jeweils der Triazol- und der Benzothiadiazolring der benachbarten Moleküle zusammen, da die starke positive Ladung am Schwefel mit dem Stickstoff des Nitrils wechselwirkt. Auf diese Weise entsteht bei der Ausbildung der Molekülstapel wie in Abbildung 59 gezeigt ein Fischgrätenmotiv.

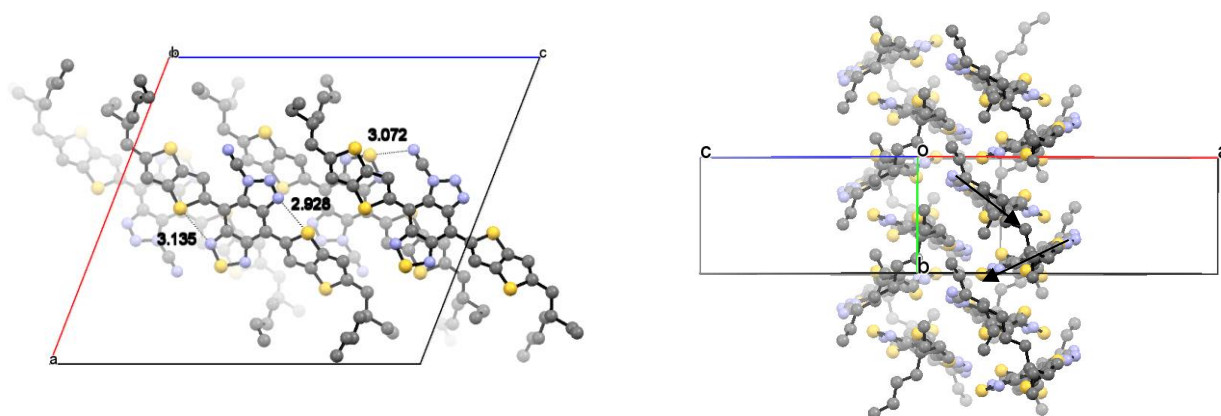


Abbildung 59: Packung der Kristallstruktur von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** mit intra- und intermolekularen Abständen in Å und der Ausrichtungsrichtung (schwarze Pfeile) der Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole im Fischgrätenmotiv.

Bei der Betrachtung der Abstände zwischen dem Schwefelatom des Thienothiophen und den Imid-Stickstoffen kann außerdem eine größere Distanz von 3,14 Å auf Seiten des Nitrils beobachtet werden. Das ist auf die oben erwähnten unterschiedlichen Torsionswinkel zurückzuführen, sodass der Winkel der Donor-Seitenkette zum Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-Kern auf der Seite des Nitrils 44,14° beträgt, während er auf der gegenüberliegenden Seite einen Wert von 17,13° hat.

In Hinblick auf ein einzelnes Molekül kann dadurch auch ein leichter Effekt auf die Bindungslängen erahnt werden, da diese auf Seiten des Nitrils experimentell eine geringere Alternanz aufweisen. Dies wurde mittels der quantenchemischen Rechnungen nicht vorhergesehen, insgesamt stimmen die erhaltenen Ergebnisse aber gut mit den theoretischen Daten überein. Ein deutlicherer Einfluss des Torsionswinkels ist hingegen für berechneten HOMO- und LUMO-Verteilungen zu erkennen. Die Delokalisierung des HOMOs über das Gesamtmolekül ist dabei zwar nicht unterbrochen, allerdings sind eine Verzerrung, sowie eine starke Verdrehung der Orbitale gegeneinander, auf der Seite des Nitrils zu beobachten. Aber auch für das LUMO ist der Einfluss klar ersichtlich, da es eine geringere Lokalisierung auf der Donor-Seitenkette nahe dem Nitril aufweist.

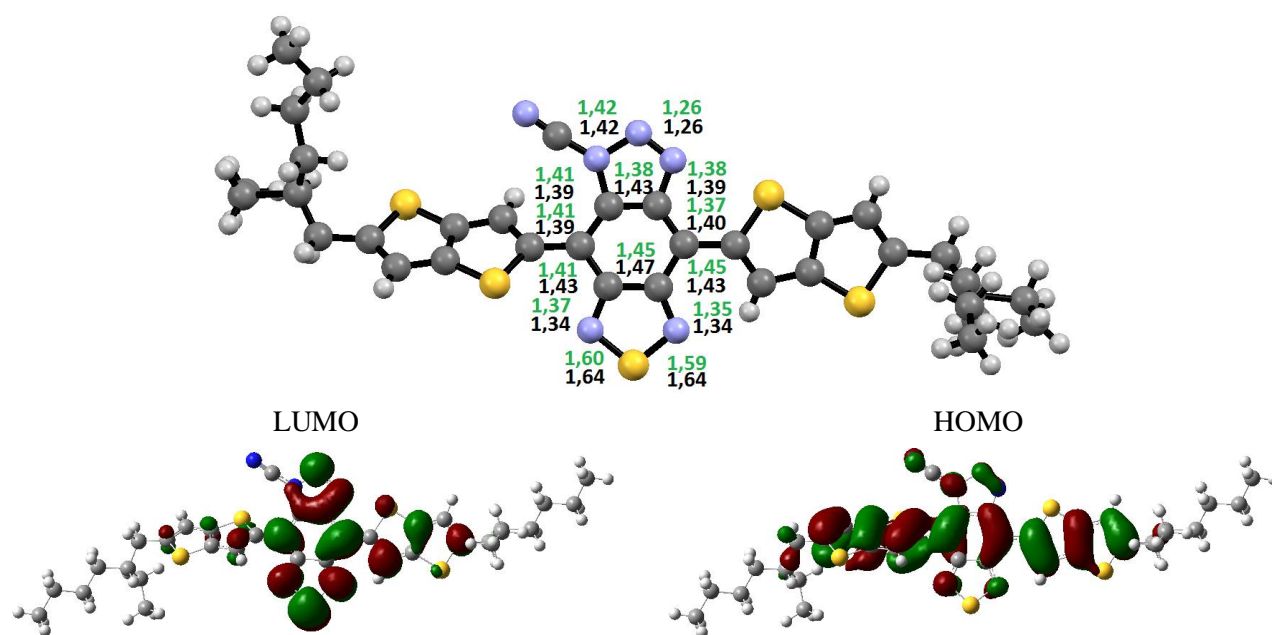
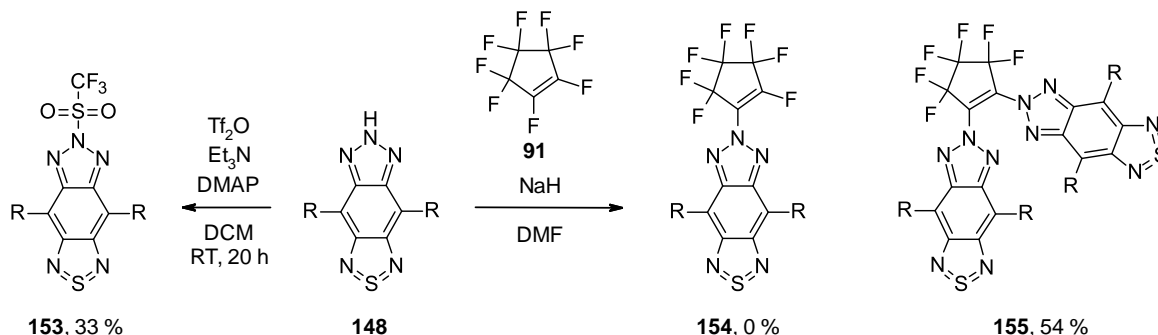


Abbildung 60: Mittels Röntgenstrukturanalyse gemessene Struktur von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** mit Angabe der berechneten (schwarz) und der gemessenen (grün) Bindungslängen, sowie der HOMO- und LUMO-Verteilung.

Da die Trifluormethylthiolierung des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols ebenfalls über ein hypervalentes Iod-Reagenz angedacht war, wurde diese im Folgenden nicht mehr durchgeführt. Stattdessen wurde die Einführung verwandter elektronenziehender Gruppen wie des Triflyls oder des 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopentens untersucht, um das Substitutionsmuster des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols weiter zu analysieren.

Dazu wurde die Triflyl-Gruppe in Anlehnung an die Literatur^[156, 163] über die basenkatalysierte Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid eingeführt und 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopenten wie zuvor mit Natriumhydrid in DMF umgesetzt.



Schema 43: Synthese weiterer Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole mit elektronenziehenden Gruppen (R = EH-TT).

Interessanterweise konnten hier in beiden Fällen die 6-substituierten Verbindungen erhalten werden, wobei bei der Umsetzung mit 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopenten sogar selektiv das disubstituierte Produkt entstand. Beides ist eindeutig anhand der zugehörigen NMR-Spektren und mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse des Dimers zu erkennen. Bei Letzterem liegen, wie in Abbildung 61 gezeigt, die Donor-Seitenketten zwar stark fehlgeordnet vor, der Akzeptor-Kern ist aber ausreichend aufgelöst.

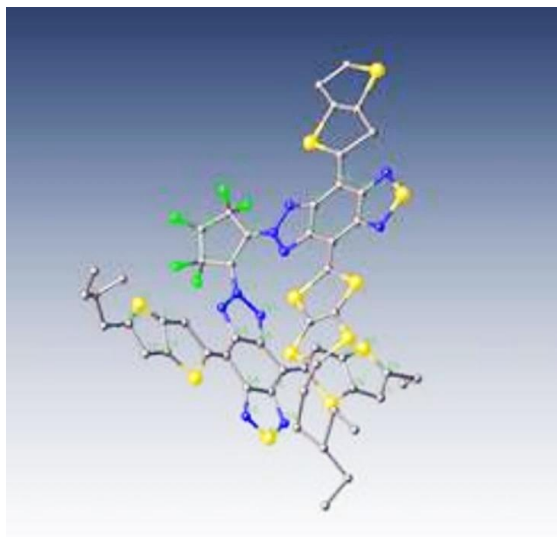


Abbildung 61: Einkristallstrukturanalyse des Dimers mit deutlich erkennbarem Akzeptor-Kern, aber stark fehlgeordneten Donor-Seitenketten.

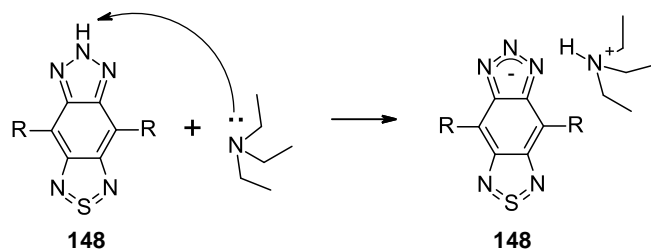
Allerdings stellte sich die Triflyl-Gruppe in **153** als sehr empfindlich heraus, da es bei Kontakt mit Kieselgel oder THF schnell zur Eliminierung der Gruppe neigte und eine verhältnismäßig geringe Lagerstabilität hatte. Das ist nicht unerwartet, da es sich bei Triflaten um gute Abgangsgruppen handelt, sodass gemeinsam mit den

bereits erwähnten Übertragungseigenschaften des Triazols das Edukt zurückgewonnen werden kann. Die geringe Stabilität hat auch einen Effekt auf die Ausbeute, weshalb nur 33 % isoliert werden konnten.

Das Dimer **155** ist hingegen stabiler, sodass eine geringe Zersetzung nur durch den leichten Anstieg der Temperatur beim Abbruch der Reaktion durch Ammoniumchlorid-Lösung beobachtet werden konnte. Dabei wird einer der Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-Reste substituiert, sodass Edukt und 2-(Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentenyl-1-amin entstehen. Beiden konnten mittels NMR- und Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden.

Die selektive Dimerisierung selbst deutet jedoch darauf hin, dass das zunächst gebildete monosubstituierte Produkt deutlich aktiviert gegenüber einem erneuten Angriff ist. Das ist zum einen auf die hohe Reaktivität des 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopenten gegenüber starken Nucleophilen zurückzuführen, wie sie bereits in ähnlicher Weise von Pasenok und Appel^[164] festgestellt und in Abschnitt 4.2.3 beobachtet wurden. Zum anderen kann die hohe Elektronendichte im Molekül dadurch aber auch stärker delokalisiert und somit stabilisiert werden, während das gewünschte monosubstituierte Produkt vergleichsweise instabil wäre.

Abhängig vom Substituenten wurden demnach verschiedene Ergebnisse für die Substitution erhalten. Mechanistisch könnte dies durch die Delokalisierung der, bei der Deprotonierung entstandenen, negativen Ladung entlang der Stickstoffe des Triazolrings erklärt werden (Schema 44). Diese kann durch die Wechselwirkung mit dem Thiadiazolring auch noch zusätzlich stabilisiert sein.



Schema 44: Delokalisierung der negativen Ladung am Triazolring nach der Deprotonierung durch Triethylamin (R = EH-TT).

Dadurch ist eine Reaktion des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol als Nucleophil in verschiedenen Positionen abhängig von der Substratstruktur und der Abgangsgruppe möglich. Auf Grund der Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln tritt ein Einfluss der Solvatisierung eher in den Hintergrund. Während es sich bei Trifluormethansulfonat um eine gute Abgangsgruppe handelt und die Abspaltung des Fluorids in Verbindung mit Natrium als Gegenion durch die freiwerdende Gitterenergie ebenfalls getrieben wird, ist das Bromcyan eine weniger gute Abgangsgruppe. Das kann damit begründet werden, dass durch die Eliminierung des Bromids und die Reaktion mit dem starken Triazol-Nucleophil eine höhere positive Ladung am Kohlenstoffatom der Nitril-Funktion induziert wird. Diese ist in 6-Position durch den Einfluss des gegenüberliegenden hypervalenten Schwefels größer als in 7-Position und kann bei der Triflyl-Gruppe und dem 3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopentenyl-Rest besser ausgeglichen werden. Gleichzeitig stellt Bromcyan aber auch das am wenigsten sterisch gehinderte Substrat dar, sodass die Reaktion hier am schnellsten abläuft. Beides

können Gründe für eine bevorzugte Substitution in 7-Position gegenüber der Triflyl-Gruppe und dem 3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopentenyl-Rest sein.

Zusammenfassend konnte somit gezeigt werden, dass die Synthese von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen mit elektronenziehenden Substituenten prinzipiell denkbar ist, diese allerdings je nach Substrat unterschiedlich reagieren. Daher ist sowohl die Bildung von 6- und 7-substituierten Verbindungen, als auch deren selektive Dimerisierung möglich.

5.2 Untersuchung der Eigenschaften

Die optoelektronischen und thermischen Eigenschaften der synthetisierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole wurden bestimmt und mit der 6H-Verbindung **148** verglichen, um den Einfluss der unterschiedlichen Gruppen evaluieren zu können.

Bei den optischen Eigenschaften ist hierbei zunächst ein Unterschied zwischen den beiden in 6-Position substituierten Verbindungen und dem Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** zu erkennen. Letzteres erscheint, wie erwähnt, durch die Verdrehung seiner Donor-Seitenkette auf Seiten des Nitril-Rests in einem dunklen, blau-violetten Farbton. Im UV/VIS-Spektrum ist es trotz seiner höheren Akzeptorstärke daher sogar leicht hypsochrom gegenüber dem Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **148** verschoben. Das kann auf die zusätzliche Änderung der Elektronenverteilung und die damit verbundene Abwesenheit des formal hypervalenten Schwefels zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu sind die in 6-Position substituierten Verbindungen planar und verfügen über eine, der Vergleichsverbindung entsprechenden, Elektronenverteilung. Dadurch sind beide dieser gegenüber bathochrom verschoben und erreichen den NIR-Bereich.

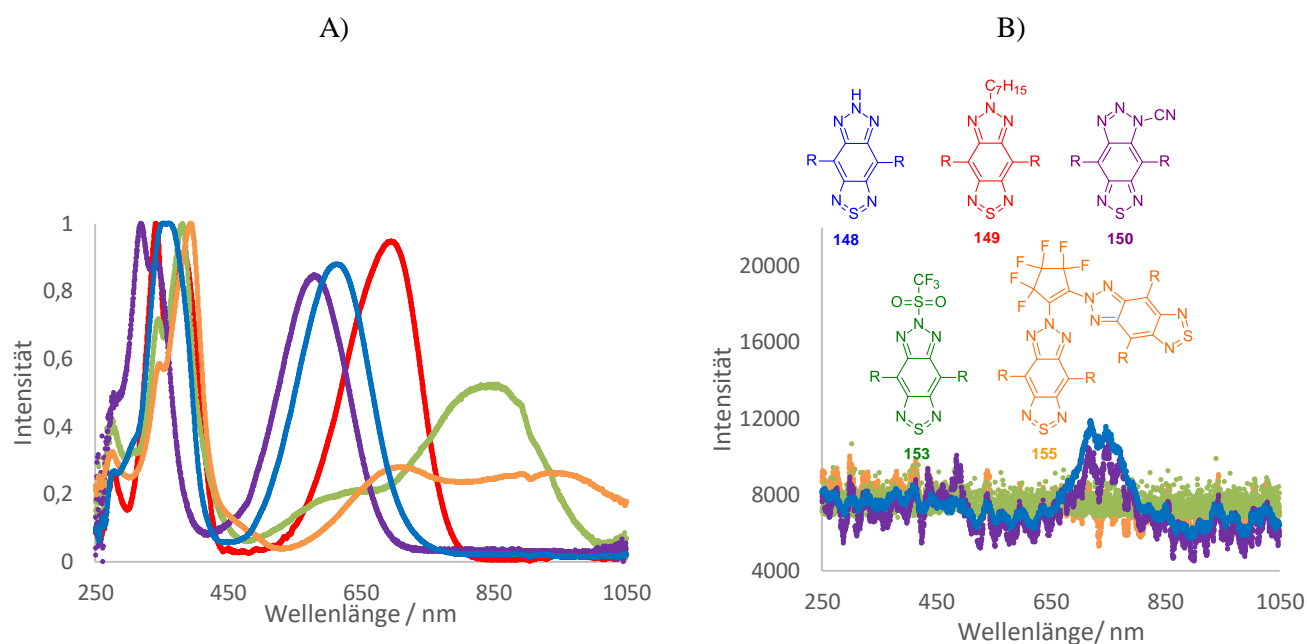


Abbildung 62: Normierte A) Absorptionsspektren und B) Emissionsspektren der substituierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol mit 6H-Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol als Vergleichssubstanz (blau). Trifluormethylsulfonyl-6-triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **153** (grün) wurde hier außerdem auf Grund seiner Empfindlichkeit abweichend von den Standardmessbedingungen in Dichlormethan gemessen (R = EH-TT).

Allerdings zeigen sie auch jeweils eine Schulter bzw. ein zweites Maximum im langwelligen Bereich. Bei Trifluormethylsulfonyl-6-triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **153** ist das auf die Empfindlichkeit der Verbindung in Lösung zurückzuführen, sodass es sich während der Messung zu 6H-Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol zersetzt. Die vorhandene Schulter des Maximums liegt daher genau unter dem der Vergleichssubstanz. Bei dem Dimer kann das doppelte Maximum durch das unterschiedliche Absorptionsverhalten der beiden Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-Reste erklärt werden. Diese sind zum einen ungleich gegen den 3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopentyl-Rest verdreht, was zu einer Unterbrechung der Konjugation und somit zu zwei unterschiedlich großen delokalisierten Systemen führen kann. Zum anderen sind die beiden Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-Reste gemäß der Kristallstrukturanalyse gegeneinander verdreht, sodass die Übergangsdipolmomente der beiden Teile unterschiedliche Richtungen haben und somit in Lösung zwei Maxima erzeugen. Für beide 6-substituierten Verbindungen ist außerdem eine deutliche Hypochromie und eine hohe Linienbreite im Vergleich zum 6H-Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol zu beobachten. Dennoch haben sie extrem hohe Extinktionskoeffizienten, die in Tabelle 15 zusammengefasst sind. Im Gegensatz zum Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril weisen sie aber keine Fluoreszenz auf.

Tabelle 15: Werte der Absorptions- (λ_{\max}) und Emissionsmaxima (λ_{em}), sowie der Extinktionskoeffizienten (ϵ) und der optische Energielücke (E_g^{opt}) für Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole.

Verbindung	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\epsilon_1/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_2/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$E_g^{\text{opt}}/\text{eV}$
148	361	$3,8\cdot 10^4$	612	$3,4\cdot 10^4$	750	1,68
149	384	$4,6\cdot 10^4$	696	$4,8\cdot 10^4$	-	1,55
150	343	$3,4\cdot 10^4$	580	$3,2\cdot 10^4$	750	1,76
153*	382	$10,2\cdot 10^4$	844	$5,3\cdot 10^4$	-	1,25
155	389	$11,4\cdot 10^4$	717 935	$3,2\cdot 10^4$ $3,0\cdot 10^4$	-	1,13

* gemessen in DCM.

Interessant ist außerdem die Absorption des alkylierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols **149**, da sie gegenüber der 6H-Verbindung **150** bathochrom und hyperchrom verschoben ist. Sie verfehlt den NIR-Bereich mit einem Maximum bei 696 nm knapp, allerdings ist ihr Extinktionskoeffizient hoch, ihre Linienbreite gering und keine Fluoreszenz vorhanden. Der Grund hierfür liegt erneut in der Wechselwirkung des Donor-Charakters des Triazols, der durch den +I-Effekt der Alkylgruppe noch verstärkt wird, und dem starken Akzeptor-Charakter des Thiadiazols. Das spiegelt sich auch in der Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus wieder, wobei das LUMO um 0,06 eV abgesenkt und das HOMO gleichermaßen angehoben wurde (Abbildung 63).

Im Gegensatz dazu sind bei den 6-substituierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen auf Grund der reinen Erhöhung der Akzeptorstärke vor allem die LUMO-Niveaus abgesenkt. Hierbei weichen die Werte der Energielücke zudem stärker von den durch UV/VIS ermittelten Werten ab, was zum einen durch die Zersetzung des Triflats während der Messung und zum anderen durch Fehler beim Ablesen der optischen Bandlücke durch die Begrenzung des Messbereichs bedingt ist.

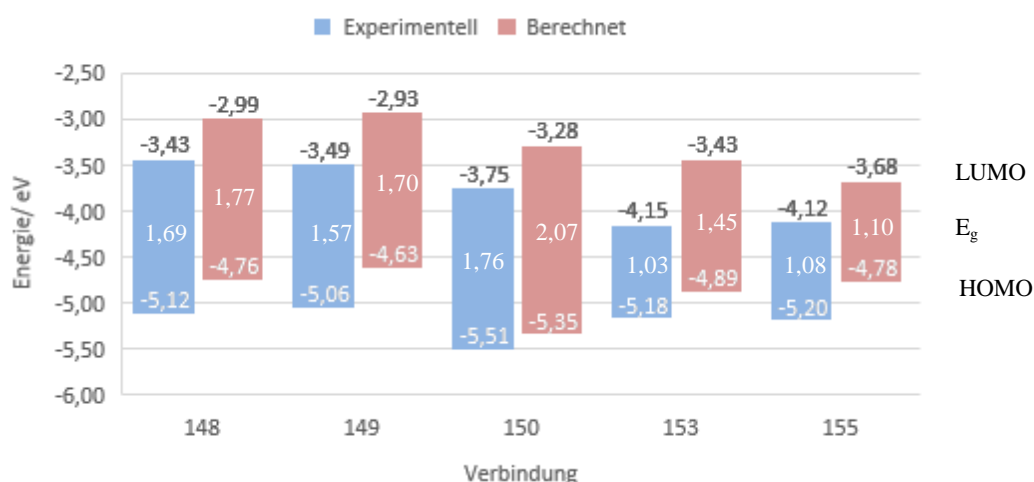


Abbildung 63: Berechnete und experimentelle Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus, sowie die Energielücke (E_g) der Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt und die experimentellen Daten mittels Cyclovoltammetrie erzeugt.

Für Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** sind schließlich aus genannten Gründen beide Energieniveaus gegenüber der Vergleichssubstanz abgesenkt. Den größten Effekt auf das LUMO hat dabei die Nitril-Funktion, während das HOMO vor allem durch die Änderung der elektronischen Verhältnisse beeinflusst wird. Die Änderung der Energieniveaus kann besonders für Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril und 6-Heptyltriazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol auch gut im Cyclovoltogramm erkannt werden (Abbildung 64).

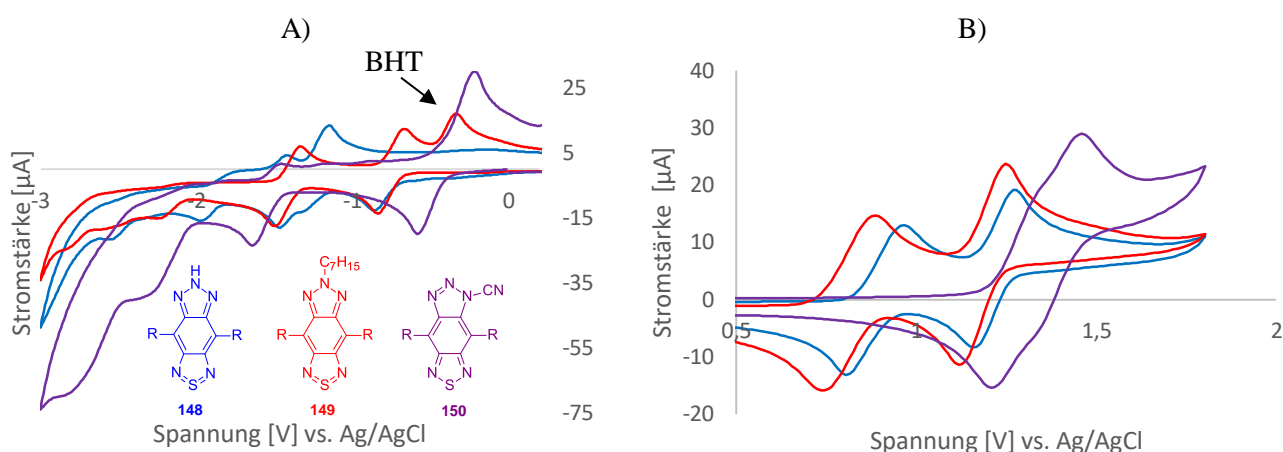


Abbildung 64: Cyclovoltammogramme ausgewählter Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole, wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde, um den Messbereich zu erweitern. Alle Messungen wurden mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert (R = EH-TT, BHT = Butylhydroxytoluol, Stabilisator).

In Bezug auf die thermischen Eigenschaften der Verbindungen kann beobachtet werden, dass nur noch jeweils eine Schmelztemperatur vorliegt, die durch die Substitution deutlich abgesenkt wird (Tabelle 16). Das ist, wie bereits erwähnt, auf die Abwesenheit von Isomerierung und Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen.

Tabelle 16: Listung der thermischen Eigenschaften aller synthetisierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole.

Verbindung	Glasübergangstemperatur/ °C	Rekristallisationstemperatur/ °C	Schmelztemperatur/ °C	Zersetzungstemperatur/ °C
148	-	205	227	-
149	- 6	-	88	-
150	-	-	159	161
153	-	-	-	75
155	-	-	143	-

Durch die Einführung der Alkylgruppe in **149** wird der Schmelzpunkt erwartungsgemäß am meisten abgesenkt, sodass er bei 88°C liegt und von einer guten Löslichkeit im LC-Wirt ausgegangen werden kann. Auch das Dimer **155** und das Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** weisen eine wesentlich niedrigere Schmelztemperatur als die Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline auf. Daraus kann ebenfalls auf eine verbesserte Löslichkeit geschlossen werden. Das Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril geht jedoch, wie in Abbildung 65 gezeigt, aus der Schmelze direkt in seine Zersetzung über. Seine thermische Stabilität ist somit

vergleichsweise gering, was mit dem hohen Stickstoffanteil in der Akzeptor-Einheit und der starken positiven Ladung am Nitril-Kohlenstoff begründet werden kann. Thermisch instabiler ist nur die Triflat-Verbindung, die sich bereits bei 75°C zersetzt.

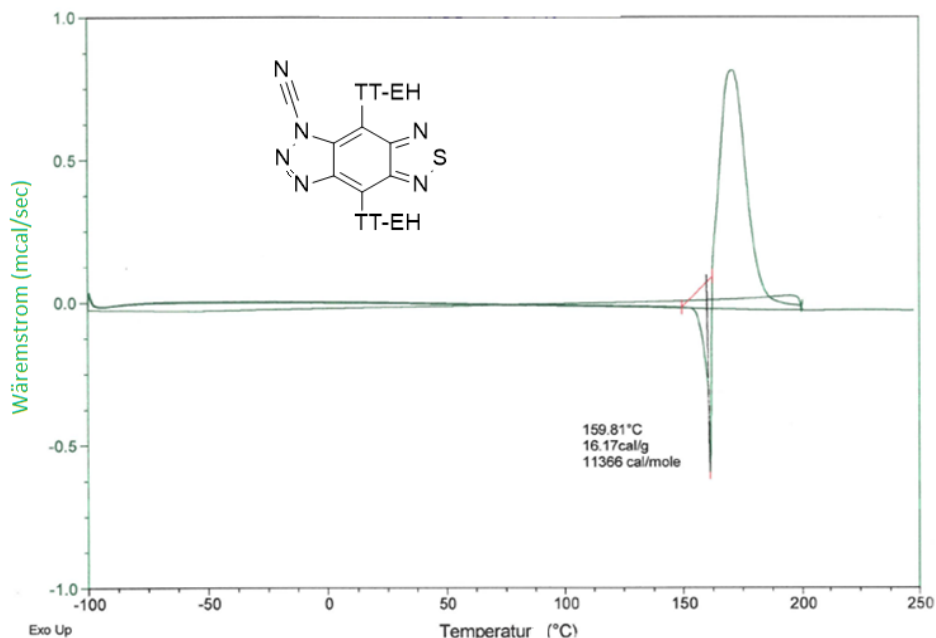


Abbildung 65: DSC-Analyse von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150**.

5.3 Fazit

Für Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole sind bereits interessante Eigenschaften beschrieben, allerdings haben die Verbindungen meistens einen hohen Schmelzpunkt, eine geringe Löslichkeit und erreichen nur selten die Absorption im NIR-Bereich. Während in der Literatur vor allem Alkylketten zur Steigerung der Löslichkeit angebracht werden, wurde hier die Einführung von elektronenziehenden Gruppen untersucht, um die optischen Eigenschaften weiter zu modifizieren. Zunächst erfolgte dazu die Synthese eines alkylierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols als Vergleichssubstanz, nach dessen Vorbild anschließend literaturbekannte Synthesewege zur Funktionalisierung von Triazolen auf die Zielverbindung übertragen wurden. Im Fokus standen dabei Cyanierung, Trifluormethylierung und Trifluormethylsulfonierung, wobei das Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol, anders als zuvor, als Nukleophil agiert. Bei Reaktionen mit elektrophilen Überträgerreagenzien, wie dem Togni-Reagenz, konnte festgestellt werden, dass sie zu einem sehr unselektiven Ergebnis führten und die gewünschte Verbindung nicht enthalten war. Über Substitution mit Bromcyan war die Cyanierung hingegen möglich, allerdings wurde nur das unsymmetrische 7-substituierte Produkt erhalten. Um das Substitutionsmuster weiter zu analysieren wurde daher anschließend die Einführung einer Triflyl-Gruppe und einem 3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopentenyl-Rest getestet. Da hier die Substitution in 6-Position erfolgreich war, kann auf eine Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens von der Substratstruktur und der Abgangsgruppe

ausgegangen werden. Diese basiert auch auf der Fähigkeit des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol, die bei der Deprotonierung entstehende negative Ladung über den Ring zu delokalisieren.

In Hinblick auf ihre Eigenschaften zeigen die in 6-Position mit elektronenziehenden Gruppen substituierten Verbindungen eine entsprechende Absorption im NIR-Bereich und haben hohe Extinktionskoeffizienten. Jedoch sind die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen entweder instabil oder neigen zur Dimerisierung, sodass sie mehrere Absorptionsmaxima und unterschiedliche Übergangsdipolmomente aufweisen. Letzteres führt dazu, dass sie keine dichroitischen Eigenschaften haben. Somit sind die hier synthetisierten, in 6-Position substituierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole nicht für die Anwendung in Gast-Wirt-Bauteilen geeignet.

Für das in 7-Position substituierte Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** konnte außerdem festgestellt werden, dass sein Absorptionsmaximum durch die Änderung der Elektronenverteilung und die Verdrehung der Donor-Seitenkette im Zuge der Wechselwirkungen mit dem Nitril den NIR-Bereich nicht erreicht. Es ist im Vergleich zu **148** sogar hypsochrom verschoben. Darüber hinaus weist es zwar eine geringe Schmelztemperatur auf, zersetzt sich jedoch aus der Schmelze direkt.

Die vorteilhaftesten Eigenschaften hatte daher insgesamt das zu Beginn hergestellte alkylierte Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **149**. Dieses liegt mit seinem Absorptionsmaximum zwar knapp unterhalb des NIR-Bereichs, hat jedoch einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten und eine geringe Linienbreite. Außerdem verspricht es, durch seine sehr geringe Schmelztemperatur, eine gute Löslichkeit im Wirt und ist schließlich durch die Wechselwirkungen zwischen dem Donor-Charakter des Triazols, der durch den +I-Effekt der Alkylgruppe noch verstärkt wird, und dem starken Akzeptor-Charakter des Thiadiazols, stabilisiert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziele dieser Arbeit waren das Design und die Untersuchung der Synthese, sowie der Eigenschaften, neuer Akzeptor-Bausteine für die Anwendung in dichroitischen NIR-Farbstoffen für Gast-Wirt-Systeme. Diese unterliegen einem komplexen Anforderungsprofil, das auf einem Gleichgewicht aus Löslichkeit, Ordnungsparameter und Stabilität basiert. Die Akzeptoren sollten demgemäß einen möglichst geringen sterischen Anspruch und somit eine stäbchenartige Struktur, sowie eine gute Löslichkeit, eine hohe Stabilität und ein Absorptionsmaximum über 700 nm aufweisen.

Auf Grund seiner hohen Elektronenaffinität, sowie seiner positiven Eigenschaften in Bezug auf die Lichtstabilität, den Anisotropiegrad und die Modifizierbarkeit wurde die Substanzklasse der Benzothiadiazole als Basis für das Design neuer Akzeptoren gewählt. Um die Absorption in den NIR-Bereich zu verschieben fanden anschließend zwei Konzepte Anwendung, zu denen zum einen die Steigerung des Imin-Stickstoff-Anteils im annelierten Ringsystem und zum anderen die zusätzliche Einführung von kleinen elektronenziehenden Substituenten gehörten. Mit Hilfe entsprechender quantenchemischer Rechnungen wurden dabei [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline und Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole mit elektronenziehenden Substituenten als vielversprechend evaluiert.

Da in Hinblick auf die Synthese dieser Verbindungen wenig bekannt war, wurden zur Untersuchung neuer Syntheserouten zunächst Modelverbindungen herangezogen und in Bezug auf ihre Stufenanzahl und Ausbeute optimiert. Allerdings konnte festgestellt werden, dass die Übertragung der Modelle auf die Farbstoffmoleküle durch den starken, deaktivierenden Effekt des Thiadiazolsrings beeinflusst wurde. Bei der Synthese von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99**, das eine Schlüsselverbindung auf dem Weg zur Darstellung von TDQs mit elektronenziehenden Substituenten darstellt, konnte so beispielsweise die Bildung von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen als Konkurrenzreaktion zur gewünschten Kondensation beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden alternative Syntheserouten untersucht, wobei nur die nukleophile aromatische Substitution von 6,7-Difluor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **135** und Oxalamid mit hoher Selektivität zu Dion **99** führte. Vorteile dieser neuen Methode sind außerdem die Verkürzung und Vereinfachung der Synthesesequenz, bei gleichzeitiger Verwendung milder Reaktionsbedingungen, sowie ihre deutlich bessere Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit. Auf dieser Grundlage gelang anschließend auch erstmals die Darstellung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **131** und [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138**. Insgesamt wurde jedoch beobachtet, dass die Einführung von Gruppen, die am konjugierten System teilnehmen, sowie die Entstehung elektronenschiebender N-H-Verbindungen, bevorzugt sind. 6,7-Bis(trifluormethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **141** konnte daher nur in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. Rösenthaller (Jacobs Universität Bremen) erhalten werden.

Bei der darauf folgenden Substitution des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols **148** mit elektronenziehenden Gruppen wurde eine starke Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens von der Substratstruktur und der Abgangsgruppe festgestellt. Diese basiert auf der Fähigkeit des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol, die bei der Deprotonierung entstehende, negative Ladung über den Ring zu delokalisieren und somit flexibel in 6- oder 7-Position als Nukleophil agieren zu können. Die 6-substituierten Produkte sind dabei mit Ausnahme von 6-Heptyltriazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol jedoch tendenziell instabiler als das 7-substituierte Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150**, was auf die unterschiedliche Elektronenverteilung im Molekül zurückzuführen ist.

Die optischen Eigenschaften der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline **131**, **138** und **141** entsprechen außerdem maßgeblich den Vorhersagen der quantenchemischen Rechnungen und weisen eine Absorption im NIR-Bereich auf. Gleichzeitig ist wie gewünscht keine Fluoreszenz zu beobachten. Allerdings kann durch die bathochrome Verschiebung eine deutliche Verbreiterung des langwelligeren Maximums, sowie eine Abnahme der Intensität beobachtet werden. Zusätzlich verschiebt sich das kurzwelligere Maximum ebenfalls bathochrom, sodass es den sichtbaren Bereich erreicht und zu einer gelben Färbung der NIR-Verbindungen führt. Das hat zum einen die Erhöhung der Menge an Farbstoff im LC-Wirt zur Folge und kann zum anderen eine Herausforderung bei der Farbmischung darstellen, da diese den zusätzlichen gelben Anteil im Spektrum ausgleichen muss.

Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **148** weist hingegen einen hohen Extinktionskoeffizienten und eine geringe Linienbreite auf, erreicht mit seiner Absorption bei 612 nm den NIR-Bereich jedoch nicht. Die Einführung von elektronenziehenden Substituenten in 6-Position führt zwar zu einer bathochromen Verschiebung, ist jedoch auf Grund seiner Struktur oder Instabilität nicht für die Anwendung in Gast-Wirt-Bauteilen geeignet. Die Substitution in 7-Position hat durch die Änderung der Elektronenverteilung sogar eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge. Interessante Eigenschaften hatte hingegen das alkylierte Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **149**. Obwohl dieses mit seinem Absorptionsmaximum knapp unterhalb des NIR-Bereichs liegt, weist dieses einen sehr hohen Extinktionskoeffizienten und eine geringe Linienbreite auf. Das kann auf die Wechselwirkungen zwischen dem Donor-Charakter des Triazols, der durch den +I-Effekt der Alkylgruppe noch verstärkt wird, und dem starken Akzeptor-Charakter des Thiadiazols zurückgeführt werden.

Mit Hilfe der Daten der Cyclovoltmetrie konnte außerdem ein Vergleich der experimentell ermittelten mit der berechneten Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus erfolgen. Dabei ist festzustellen, dass die Vorhersage der Energielücke, sowie der Absolutwerte der HOMO- und LUMO-Energien, in der Regel nach oben abweichen. Das ist zum einen durch experimentelle Einflüsse, wie Lösungsmittelleffekte und Messungenauigkeit zu erklären, kann aber auch auf die verwendete Methode oder den Basissatz zurückzuführen sein. Darüber hinaus können auch die Anzahl und die Art der vorhandenen Heteroatome einen Einfluss auf die Korrelation haben. Um die Vorhersage zu verbessern, ist daher zum einen die Variation der Methode und der Basissatz möglich, wobei mit zunehmender Genauigkeit auch die Rechenleistung steigt. Insbesondere im Hinblick auf

experimentelle Einflüsse, ist jedoch auch die in Abbildung 66 dargestellte Korrelation der berechneten LUMO-Werte gegen die experimentell bestimmten Reduktionspotentiale sinnvoll. Dabei ist für die in dieser Arbeit hergestellten [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline zu erkennen, dass sich die aus der Korrelation ergebenden Punkte annähernd auf einer Geraden liegen. Der Achsenabschnitt der zugehörigen Gradengleichung liegt bei -3,8 eV, was deutlich über dem HOMO-Niveau von Ferrocen -4,8 eV liegt. Die Steigung weicht mit -0,95 e nur wenig oberhalb des Idealwertes von -1 e ab. Daraus folgt, dass für diese Art von Molekülen das modifizierte Theorem von Koopmans^[165] nicht gültig ist, welches die Elektronenaffinität der LUMO-Energie gleichsetzt. Grund hierfür ist, dass die LUMO-Energie eine Grundzustandseigenschaft ist, wohingegen es sich bei der Elektronenaffinität um die Energiedifferenz zwischen geladenem Anion und Neutalmolekül handelt. Somit spielen hier auch Lösungs- und Polarisierungseffekte eine Rolle, deren Quantifizierung schwierig ist.

Die 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole nähren sich ebenfalls dieser Geraden an, genauso wie ein Teil der Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole, wobei es hierbei zwei Ausreißer gibt. Dabei handelt es sich um Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** und Trifluormethylsulfonyl-6-triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **153**. Das kann für Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril **150** durch das Zusammenspiel der Elektronenverteilung im Akzeptor-Kern mit der Nitrilgruppe erklärt werden, was möglicherweise beim Oxidations- und Reduktionsprozess durch Reaktion mit dem Lösemittel oder mit sich selbst zu nicht-linearem Verhalten führt. Bei Trifluormethylsulfonyl-6-triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **153** ist die Abweichung von der Geraden durch die Zersetzung der Verbindung während der Messung zurückzuführen.

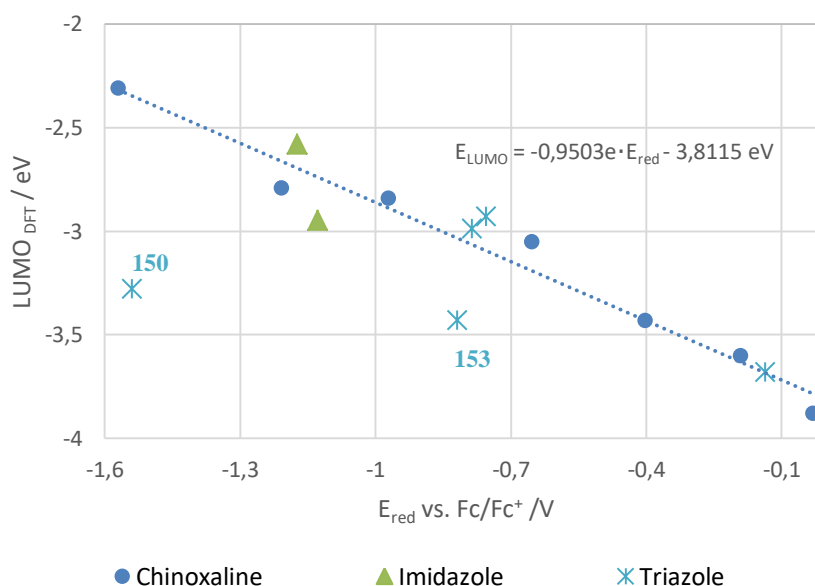


Abbildung 66: Korrelation des mittels Cyclovoltammetrie bestimmten ersten Reduktionspotentials mit den berechneten LUMO-Werten.

Die thermischen Eigenschaften der Verbindungen geben schließlich einen Hinweis auf deren Löslichkeit im Wirt. Die [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline zeigten dabei sehr hohe Schmelztemperaturen um 200°C, woraus auf eine vergleichsweise geringe Löslichkeit geschlossen werden kann. Im Vergleich hierzu weisen die substituierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole niedrigere Schmelztemperaturen auf, was auf eine bessere Löslichkeit hindeutet, zersetzen sich bis auf 6-Heptyltriazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **149** aber auch schneller.

Insgesamt ist es im Rahmen dieser Arbeit somit gelungen mit den [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalinen und Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen mit elektronenziehenden Substituenten eine Reihe interessanter neuer Akzeptor-Bausteine zu synthetisieren und auf ihre Eigenschaften hin zu untersuchen. Durch die Entwicklung grundlegender, neuer Syntheserouten wurde außerdem die Basis für eine weitere Optimierung und Modifizierung der Verbindungen geschaffen. Dazu könnte beispielsweise die Bromierung und Trifluormethylierung von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin gehören.

Für die Anwendung als NIR-Farbstoffe in Gast-Wirt-Systemen zeigen die Verbindungen darüber hinaus prinzipiell gute optische Eigenschaften, auf Grund des abnehmenden Extinktionskoeffizienten ist jedoch die Löslichkeit der Verbindungen in den benötigten Mengen problematisch. Um die Eigenschaften diesbezüglich zu verbessern, könnten die angebrachten Donor-Einheiten variiert und die strukturelle Ähnlichkeit zum flüssigkristallinen Wirt erhöht werden. Um das Verhalten in der Mischung, sowie die Stabilität der Verbindungen darin genauer einschätzen zu können, sind außerdem weiterführende physikalische Langzeitmessungen nötig.

Aber auch darüber hinaus stellen die beschriebenen Akzeptoren vielversprechende Verbindungen dar, wie beispielsweise als Baustein zur Herstellung von Polymeren für die organische Photovoltaik, wofür hier ebenfalls die wissenschaftliche Basis geschaffen wurde.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Messbedingungen

Alle verwendeten **Reagenzien** wurden in der Qualität „zur Analyse“ oder „zur Synthese“ bei Chemikalienzulieferern (Sigma Aldrich, Merck, Alfa Aesar, ABCR, Aspira Scientific) gekauft und, sofern nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Trockene Lösungsmittel wurde dabei als *SeccoSolv*[®] von Merck oder Sigma Aldrich bezogen und falls nötig über Molsieb (4Å) getrocknet. Für die NMR-Experimente wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet, die ebenfalls von Merck stammen.

Dünnschichtchromatographie wurde auf *TLC Silica gel 60 F₂₅₄* Dünnschichtplatten von Merck durchgeführt und unter der UV-Lampe bei 254 nm, 366 nm untersucht. Zusätzlich wurden DC-Platten mit Kaliumpermanganat- und Molybdato-phosphorsäure-Lösung angefärbt. Erstere besteht standardmäßig aus 10,0 g KMnO₄ und 40 g NaOH in 1 L Wasser, wohingegen Letztere 100 g Molybdato-phosphorsäure in 1 L Ethanol beinhaltet. Für die **säulenchromatographische Trennung** über Kieselgel wurde *Silica Gel 60* (0.063 – 0.200 mm) der Firma Merck und die jeweils angegebenen Lösungsmittel verwendet. *Celite*[®] 503 mit pH 10 wurde ebenfalls von Merck bezogen.

Die Analyse der synthetisierten Verbindungen wurde in Zusammenarbeit mit der Analytik-Abteilung der Display Forschung Chemie und der zentralen Analytik von Merck durchgeführt.

Die **Reinheitsbestimmung** der Substanzen erfolgte über GC- und HPLC-Messungen. Für die **GC-Analysen** wurde dazu das Gerät *Varian 430-G/FID* mit *VF-5 ms* Säule (30 m × 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke), einem Temperaturprogramm von 40°C - 320°C (8°C/min, 40 Minuten Laufzeit) und einer FID-Temperatur von 320°C verwendet. Die **HPLC-Analysen** erfolgten über eine Kombination von *Hitachi L-2130* Pumpe, *Hitachi L-2200* Auto-Sampler und *Hitachi L-2420* UV/VIS-Detektor mit *RP-18 Superspher 250-4 1x14n* Säule.

GC-MS-Analysen wurden mit einem *HP 6890 Series* GC System von Hewlett Packard mit einer *Rxi-5 HT*-Säule (30 m Länge, 0,25 µm Filmdicke, 0,25 mm Innendurchmesser, Injektionstemperatur: 280°C) und FID (Detektortemperatur 320°C), sowie *Hewlett Packard 5973 Massenspektrometer* durchgeführt. Die Untersuchungen durch **HPLC-MS** wurden am Gerät *Dionex Ultimate 3000* mit *Purospher Star RP-18e* und *Bruker AmazonSL Massenspektrometer* (Ionenquelle: APCI/ positiv) gemessen.

Die **NMR-Experimente** wurden mit einem *Avance II 500* Gerät von Bruker mit den jeweils angegebenen Frequenzen durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen wurden in parts per million (ppm) angegeben und gegen das Lösungsmittelsignal referenziert. Bei der NMR-Auswertung der hergestellten Produkte können Nummerierungen gewählt worden sein, welche von der IUPAC Nomenklatur abweichen. Für die Experimente unter Schutzgas wurde das *OmniFit Adapter Set* mit Omni-Fit NMR-Röhrchen von Wilmad-LabGlass SPScienceware verwendet.

Alle **UV-VIS- und Fluoreszenzmessungen** wurden mit dem Spektrometer *USB4000*, dem Monochromator *MonoScan 2000* und der UV-VIS-NIR Lichtquelle *DH-2000-BAL* von Ocean Optics durchgeführt. Die benötigten Lösungen hatten dabei eine Konzentration von 10 µg/mL und wurden in THF gemessen.

Die **Cyclovoltammetrie** wurde unter Stickstoffatmosphäre am Gerät *663 VA Stand* von Metrohm durchgeführt, wobei die Oxidation in DCM mit 2 mm Goldarbeits Elektrode (äußerer Elektrolyt: TEABr) und die Reduktion in THF mit 3 mm Goldarbeits Elektrode (äußerer Elektrolyt: TMACl) gemessen wurde. In beiden Fällen diente ein Platinstift als Gegenelektrode, eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenz, KCl als innerer Elektrolyt, Ferrocen als Standard und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,5 V/s. Die Messung von Square Wave Voltammetrie wurde mit einem *910 PSTAT mini* von Metrohm durchgeführt.

Für die **dynamische Differenzkalorimetrie** wurde die *Discovery DSC* von TA instruments verwendet, wobei unter Anwesenheit von Luft ein Temperaturbereich von -100°C bis 250°C bzw. 300°C mit einer Heizrate von 10K/min gemessen wurde. Die **Thermogravimetrische Analyse** erfolgte unter Stickstoffatmosphäre am Gerät *TGA 5500* von TA Instruments und wurde mit der Software *Trio V3.2* ausgewertet. Die Heizrate betrug 20°C/min, wobei die Temperatur bei 5 % Gewichtsverlust als Zersetzungstemperatur angegeben wurde.

Die Messung der **Kristallstrukturen** wurde mit Hilfe des Einkristalldiffraktometers *SuperNova* von Agilent durchgeführt. Es wurde zusätzlich ein Atlas *CCD Detektor* und die Software *SHELX-97* zur Auswertung verwendet.

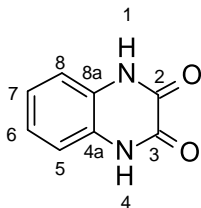
Die **Berechnung** der HOMO- und LUMO-Niveaus erfolgte mit dem Programm *Gaussian 09W* durch Opt+Freq-Rechnungen mit der Methode B3LYP zum Basissatz 6-31G. Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie (ΔH) der isodesmischen Disproportionierungsreaktionen konnte daraus zusätzlich die Hartree-Fock-Energie (HF) und die Nullpunkt Vibrationsenergie (engl. *zero-point vibrational energy*, ZPVE) entnommen werden. Erstere wurde zunächst von Hartree in kcal/mol umgerechnet und dann mit dem Wert der ZPVE addiert um die Gesamtenergie einer Verbindung zu erhalten. Durch Subtraktion der Gesamtenergie der Edukte von der Gesamtenergie der Produkte wurde dann die Reaktionsenthalpie (ΔH) der zugehörigen isodesmischen Gleichung erhalten.

$$\text{Gesamtenergie (GE)} = \text{Energie}_{\text{HF}} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) + \text{Nullpunkt Vibrationsenergie} \left(\text{ZPVE}, \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$$
$$\Delta H = GE_{\text{Produkt1}} + GE_{\text{Produkt2}} - GE_{\text{Edukt1}} - GE_{\text{Edukt2}}$$

Die NICS(0)-Werte wurden schließlich durch das Einfügen des Pseudoatoms Bq in der Ringmitte und die Durchführung einer GIAO-Rechnung mit der oben genannten Methode ermittelt.

7.2 Synthesevorschriften

7.2.1 Synthese von 1,4-Dihydrochinoxaline-2,3-dion **73**^[101]



In einen 500mL-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden 33,4 g (308 mmol, 1,00 Äq.) *o*-Phenylendiamin und 135 g (130 mL, 925 mmol, 3,00 Äq.) Oxalsäurediethylester zusammengegeben und 24 h refluxiert (115 °C). Der entstandene helle Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Es wurden 48,5 g (97,0 % d. Th.) 1,4-Dihydrochinoxaline-2,3-dion als weißer Feststoff erhalten.

Reinheit: 97,7%.

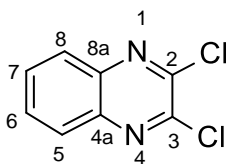
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ = 11,87 (s, 2H, NH-1/2), 7,13 – 7,10 (m, 2H, H-5/8), 7,08 – 7,05 (m, 2H, H-6/7) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ = 155,09 (C-2/3), 125,55 (C-4a/8a), 122,92 (C-6/7), 115,06 (C-5/8) ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 163,05008 [M⁺] (ber. 163,0429), 134,1, 106,1, 79,1, 52,1.

Schmelzpunkt: >400°C (Lit.: >300°C [101]).

7.2.2 Synthese von 2,3-Dichlorchinoxalin **74**^[101]



In einem 50 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Thermometer wurde 1,00 g (6,17 mmol, 1,00 Äq.) Chinoxalin-2,3-diol in 7 mL DCM gelöst und 0,50 mL (6,50 mmol, 1,05 Äq.) DMF zugegeben. Anschließend wurden langsam 2,01 mL (27,8 mmol, 4,50 Äq.) Thionylchlorid zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 45 °C erhitzt und 22 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend vorsichtig auf Eis gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit 2 x 10 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 10 mL gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde aus ACN

umkristallisiert und getrocknet. Es wurden 1,00 g (81,5 % d. Th.) 2,3-Dichlorchinoxalin als beige Kristalle erhalten.

Reinheit: 99,8 %.

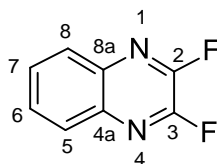
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,03 – 8,00 (m, 2H, H-5/8), 7,81 – 7,78 (m, 2H, H-6/7) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 145,50 (C-2/3), 140,72 (C-4a/8a), 131,34 (C-6/7), 128,37 (C-5/8) ppm.

MS (GC-MS) m/z 197,9751 [M⁺] (ber. 197,9752), 163,0, 102,1, 75,1, 50,2.

Schmelzpunkt: 146°C (Lit.: 148-151°C [166]).

7.2.3 Synthese von 2,3-Difluorchinoxalin 67^[102]



Im Kugelrohr wurden zunächst 15,3 g (100 mmol, 10,0 Äq.) Cäsiumfluorid im Vakuum bei 150 °C für 4 h getrocknet. Anschließend wurde es mit 270 mg 18-Krone-6 (1,00 mmol, 0,10 Äq.) und 3,00 g Molsieb (4 Å) in 80,0 mL trockenem THF in einem 100 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer unter Stickstoffatmosphäre suspendiert und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 2,00 g (10,1 mmol, 1,00 Äq.) 2,3-Dichlorchinoxalin wurde die Mischung weitere 96 h gerührt und dann über Cellite filtriert, mit THF eluiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat aufgenommen und die Lösung mit 2 x 20 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan:DCM (10:1) über Kieselgel chromatographiert und aus Heptan umkristallisiert. Es wurden 1,40 g (83,9 % d. Th.) 2,3-Difluorchinoxalin als farblose Kristalle erhalten.

Reinheit: 99,9%.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,00 – 7,96 (m, 2H, H-5/8), 7,80 – 7,77 (m, 2H, H-6/7) ppm.

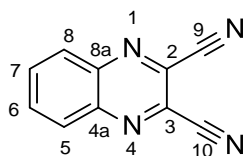
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 146,33 (dd, *J* = 263,0, 39,7 Hz, C-2/3), 138,59 (t, *J* = 5,5 Hz, C-4a/8a), 130,48 (C-6/7), 127,98 (C-5/8) ppm.

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆, 470 MHz): δ = -82,20 (s, 2F) ppm.

MS (GC-MS) m/z 166,0328[M⁺] (ber. 166,0343), 139,0, 76,0, 50,0.

Schmelzpunkt: 92,7°C (Lit.: 94 - 95°C [102]).

7.2.4 Synthese von Chinoxalin-2,3-dicarbonitril **68** ^[167]



In einem 50 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg (2,51 mmol, 1,00 Äq.) 2,3-Dichlorchinoxalin in 10,0 mL NMP vorgelegt und 370 mg (5,53 mmol, 2,20 Äq.) Kaliumcyanid zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 100 mL Wasser zugegeben, mit DCM verdünnt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit 3 x 10 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 10 mL gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde mit Heptan:Ethylacetat (10:1) über Kieselgel chromatographiert und in Toluol:Heptan (1:1) umkristallisiert. Es wurden 250 mg (55,2 % d. Th.) Chinoxalin-2,3-dicarbonitril als beige Kristalle erhalten.

Reinheit: 99,9 %.

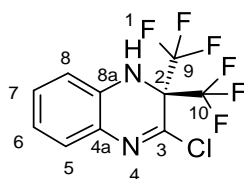
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,30 – 8,27 (m, 2H, H-5/8), 8,13 – 8,10 (m, 2H, H-6/7) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 141,88 (C-4a/8a), 135,28 (C-6/7), 130,79 (C-2/3), 130,23 (C-5/8), 113,51 (C-9/10) ppm.

MS (GC-MS) m/z 180,0440 [M⁺] (ber. 180,0436), 128,0, 76,0, 50,0.

Schmelzpunkt: 221°C (Lit.: 218-221°C [167]).

7.2.5 Synthese von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin **76** ^[110]



Zunächst wurde Tetramethylammoniumfluorid aus Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat durch Trocknung erhalten. Dazu wurden 5,00 g der Substanz im Kugelrohr, wie in der Literatur beschrieben, nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm behandelt.

Tabelle 17: Temperatur-Zeit-Programm zur Trocknung von Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat.^[168]

Zeit [h]	Temperatur [°C]
1	50
3	80
2	120
13	140

In einen ausgeheizten 250 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Argonatmosphäre bei -30°C 500 mg 2,3-Dichlorchinoxalin (2,51 mmol, 1,00 Äq.) und 2,16 g Trifluormethyltrimethylsilan (15,1 mmol, 6,00 Äq.) mit 2,00 g Molsieb (4 Å) in 20,0 mL trockenem Ethylenglykoldimethylether gelöst und über eine Stunde hinweg 580 mg des getrockneten Tetramethylammoniumfluorids (6,28 mmol, 2,50 Äq.) in kleinen Portionen zugegeben. Die Mischung wurde für 2,5 h bei -30°C nachgerührt, wobei sie sich intensiv orange verfärbte. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur aufgewärmt und 150 mL destilliertes Wasser hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit 3 x 15 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 2x mit NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan über Kieselgel chromatographiert und aus wenigen Millilitern Heptan umkristallisiert. Es wurden 760 mg (59,7 % d. Th.) 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin als farblose Kristalle erhalten.

Reinheit: 98,5%.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ = 8,49 (s, 1H, NH-1), 7,28 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H, H-5), 7,26 (td, 1H, *J* = 7,5, 1,5 Hz, H-7), 7,08 (dd, *J* = 8,0, 1,0 Hz, 1H, H-8), 6,86 (td, *J* = 7,5, 1,0 Hz, 1H, H-6) ppm.

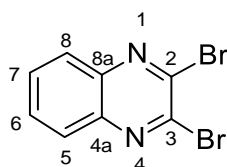
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ = 132,66 (C-4a), 132,07 (C-3), 131,65 (C-6), 127,65 (C-5), 127,00 (C-8a), 122,27 (C-2), 119,93 (C-9/10), 119,89 (C-7), 113,82 (C-8) ppm.

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆, 470 MHz): δ = -72,48 (s, 6F) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 302,0052[M⁺*] (ber. 302,0052), 233,0, 213,0, 163,0, 102,0, 84,9, 68,9.

Schmelzpunkt: 102°C.

7.2.6 Synthese von 2,3-Dibromchinoxalin 82^[121]



In einem 50 mL-Einhalsskolben mit Magnetrührer, Steigrohr und aufgesetztem Calciumchlorid-Trockenrohr wurden 500 mg (2,51 mmol, 1,00 Äq.) 2,3-Dichlorchinoxalin in 5,00 mL ACN suspendiert und 1,00 mL (7,54 mmol, 3,00 Äq.) Bromtrimethylsilan zugegeben. Das Gemisch wurde für 48 h auf 75 °C erhitzt,

anschließend abkühlen gelassen und auf eine Mischung aus 10 mL 2 M NaOH-Lösung und 5 g Eis gegossen. Die organische Phase wurde mit MTBE verdünnt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit 2 x 20 mL MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 10 mL gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und getrocknet. Es wurden 543 mg (69,0 % d. Th.) 2,3-Dibromchinoxalin als farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

Reinheit: 92,0 %.

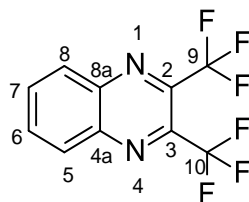
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,07 – 8,02 (m, 2H, H-5/8), 7,83 – 7,80 (m, 2H, H-6/7) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 141,44 (C-2/3), 140,97 (C-4a/8a), 131,48 (C-6/7), 128,58 (C-5/8) ppm.

MS (GC-MS) m/z 287,8728[M⁺] (ber. 287,8728), 208,9, 128,0, 102,0, 75,0, 50,0.

Schmelzpunkt: 175°C (Lit.: 171 - 174 °C [121]).

7.2.7 Synthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin **69**^[169, 117]



In einem 250 mL-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 2,06 g Kupfer(I)chlorid (20,8 mmol, 4,00 Äq.), 3,75 g 1,10-Phenanthrolin (20,8 mmol, 4,00 Äq.) und 2,33 g Kalium-*tert*-butanolat (20,8 mmol, 4,00 Äq.) in 50,0 mL trockenem DMF suspendiert und 0,5 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend wurden 3,11 mL Trifluormethyltrimethylsilan (2,98 g, 20,8 mmol, 4,00 Äq.) hinzugefügt, 1 h weiter gerührt und schließlich 1,70 g (88 % ig, 5,20 mmol, 1,00 Äq.) 2,3-Dibromchinoxalin zugegeben und das Gemisch über Nacht auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wurde die Mischung mit MTBE verdünnt und auf Eiswasser gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit 3 x 30 mL MTBE extrahiert, die organische Phase mit 2 x 20 mL gesättigter, wässriger NaCl-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit MTBE über eine dünne Schicht Celite filtriert und schließlich aus Heptan umkristallisiert. Es wurden 1,06 g (76,0 % d. Th.) 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin als hellgelbe Nadeln erhalten.

Reinheit: 99,9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,35 – 8,31 (m, 2H, H-5/8), 8,08 – 8,04 (m, 2H, H-6/7) ppm.

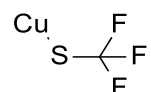
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 141,02 (C-4a/8a), 133,92 (C-6/7), 130,05 (C-5/8), 121,55 (C-2/3), 119,36 (C-9/10) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ = -64,46 (s, 6F) ppm.

MS (GC-MS) m/z 266,0282[M⁺] (ber. 266,0279), 247,0, 197,0, 102,0, 76,0, 68,9.

Schmelzpunkt: 120°C (Lit.: 121-121,5 [104] / 118°C [105]).

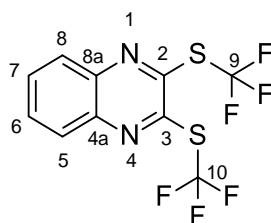
7.2.8 Synthese von Kupfer(I)trifluormethylsulfid^[123]



In einem 250 mL-Dreihalskolben mit Thermometer und Intensivkühler wurden unter Argon-Atmosphäre 5,00 g Silber(I)fluorid (39,4 mmol, 1,00 Äq.) und 5,00 mL Schwefelkohlenstoff (82,7 mmol, 2,10 Äq.) in 50,0 mL ACN vorgelegt und bei einer Badtemperatur von 75°C 15 h lang gerührt. Anschließend wurde der Intensivkühler durch einen Liebigkühler ersetzt, der verbliebene Schwefelkohlenstoff abdestilliert, 1,92 g Kupfer(I)bromid (13,1 mmol, 0,33 Äq.) zugegeben und das Gemisch eine Stunde bei 70°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert und der zurückbleibende schwarze Feststoff mit 2 x 10 mL ACN gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Es wurden 2,07 g (96,7 % d. Th.) Kupfer(I)trifluormethylsulfid als hellgrauer Feststoff erhalten.

¹⁹F-NMR (CD₃COCD₃, 282 MHz): δ = -29.39 (s, 3F) ppm.

7.2.9 Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfanyl)chinoxalin 70^[128]



In einem 50 mL-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,19 g [2,2']Bipyridin (7,64 mmol, 2,50 Äq.) und 1,26 g Kupfer(I)trifluormethylsulfid (7,64 mmol, 2,50 Äq.) in 10,0 mL 3-Methoxypropionitril gelöst und das Gemisch 10 Minuten bei Raumtemperatur rühren gelassen, wobei es eine rötliche Farbe annahm. Dann wurde 1,00 g 2,3-Dibromchinoxalin (3,06 mmol, 1,00 Äq.) zugegeben, direkt auf 110°C erhitzt und die Temperatur für 15 h gehalten. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 0°C abgekühlt, auf Wasser gegeben, mit MTBE

verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 10 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 20 mL gesättigter, wässriger NaCl-Lösung und 1 x 20 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zunächst mit Heptan:Ethylacetat (20:1) und dann nochmal mit Heptan:Toluol (5:1) über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 338 mg (31,0 % d. Th.) 2,3-Bis(trifluormethylthio)chinoxalin als weißer Feststoff erhalten.

Reinheit: 96,4 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,13 – 8,09 (m, 2H, H-5/8), 7,87 – 7,83 (m, 2H, H-6/7) ppm.

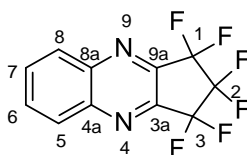
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 141,57 (C-4a/8a), 131,95 (C-6/7), 129,77 (C-2/3), 129,33 (C-5/8), 126,67 (C-9/10) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ = -39,37 (s, 6 F) ppm.

MS (GC-MS) m/z 329,9723[M⁺] (ber. 329,9720), 260,9, 191,9, 160,0, 68,9.

Schmelzpunkt: 79,2°C.

7.2.10 Synthese von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorcyclopenta[b]chinoxalin 71^[136]



In einem 250 mL-Mehrhalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Argonatmosphäre 2,55 g (23,6 mmol, 0,96 Äq.) *o*-Phenylendiamin in 100 mL trockenem DMF vorgelegt und das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurden portionsweise 2,94 g (73,6 mmol, 3,00 Äq.) Natriumhydrid zugegeben und 0,5 h gerührt. Dann wurden 5,20 g (24,5 mmol, 1,00 Äq.) 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorcyclopenten in 5,00 mL DMF gelöst, zur Mischung dazu getropft und diese langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Suspension rührte bei dieser Temperatur über Nacht nach und wurde dann vorsichtig mit gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, mit MTBE extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde dreimal mit Heptan:Ethylacetat (9:1) über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 1,30 g (19,6 % d. Th.) 1,1,2,2,3,3-Hexafluorcyclopenta[b]chinoxalin als helle Kristalle erhalten.

Reinheit: 99,9%.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,40 – 8,37 (m, 2H, H-5/8), 8,11 – 8,07 (m, 2H, H-6//) ppm.

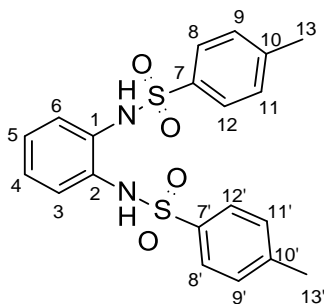
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 145,70 (C-4a/8a), 143,85 (C-3a/9a), 134,16 (C-6/7), 130,86 (C-5/8), 112,32 (m, C-2) 108,52 (d, *J* = 24,6 Hz, C-1/3) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ = -114,43 (td, *J* = 4,82, 0,73 Hz, 4F, F-1/3), -132,20 (p, *J* = 5,2 Hz, 2F, F-2) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 278,0267 [M⁺*] (ber. 278,0279), 259,0, 209,0, 128,0, 102,0.

Schmelzpunkt: 82,4°C.

7.2.11 Synthese von N,N'-(1,2-phenyl)bis[4-methyl]benzosulfonamid^[93]



In einem 1L-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden 357 mL Pyridin vorgelegt, auf 55°C erhitzt und 20,0 g *o*-Phenyldiamin (184 mmol, 1,00 Äq.) zugegeben. Anschließend wurden bei gleicher Temperatur portionsweise 70,0 g Toluol-4-sulfonylchlorid (370 mmol, 2,00 Äq.) zugegeben. Die Reaktion verlief exotherm und das Gemisch verfärbte sich violett. Es wurde 2 h bei 60°C nachgerührt, das Reaktionsgemisch dann auf 600ml Eiswasser gegossen, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet und anschließend 2 x in 600 mL Isopropanol ausgerührt, erneut abfiltriert und der Feststoff getrocknet. Es wurden 72,2 g (93,5 % d. Th.) N,N'-(1,2-phenyl)bis[4-methyl]benzosulfonamid als grobe, hellorangene Kristalle erhalten.

Reinheit: 99,7 %.

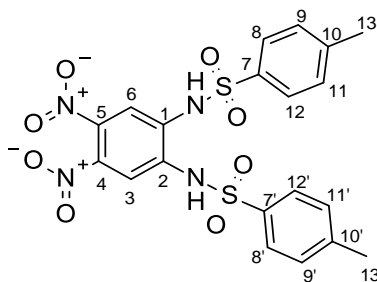
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 9,25 (s, 2 H, NH), 7,62-7,59 (d, *J* = 8,4 Hz, 4 H, H-8/8'/12/12'), 7,37-7,34 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, H-9/9'/11/11'), 6,99 (s, 4H, H-3/4/5/6), 2,37 (s, 6H, H-13/13') ppm.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz): δ = 143,60 (C-10/10'), 136,05 (7/7'), 129,67 (C-9/9'/11/11'), 129,65 (C-1/2), 126,86 (C-8/8'/12/12'), 125,79 (C-4/5), 123,31 (C-3/6), 20,97 (C-13/13') ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 417,09332 (ber. 417,0864) [M⁺].

Schmelzpunkt: 206°C (Lit: 203°C [93]).

7.2.12 Synthese von N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenyl)bis[4-methyl]benzosulfonamid^[93]



In eine 2 L Vierhals-Apparatur mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 70,0 g N,N'-(1,2-phenyl)bis[4-methyl]benzosulfonamid (167 mmol, 1,00 Äq.) in 450 mL Eisessig suspendiert und auf 60°C erhitzt, wobei eine orangerote Lösung entstand. Dann wurden langsam und unter starkem Rühren, 15,0 mL rauchende Salpetersäure (345 mmol, 2,06 Äq.) in 65 mL Eisessig zugetropft, wobei die Temperatur 70°C nicht überschritt. Nach der Hälfte der Zugabe fiel ein schwer rührbarer, gelber Niederschlag aus, der nach Beenden der Zugabe aber wieder rührfähig wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 70°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurden 70 mL Wasser zugegeben, auf 5°C heruntergekühlt, das Präzipitat abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde schließlich 2 x mit 600 mL Ethanol aufgekocht, auf 5°C abgekühlt, erneut abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 65,0 g (69,9 % d. Th.) N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenyl)bis[4-methyl]benzosulfonamid als farbloser bis beiger Feststoff erhalten.

Reinheit: 91,3 %.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 7,79 (s, 2 H, H-3/6), 7,71-7,68 (d, J = 8,1 Hz, 4H, H-8/8'/12/12'), 7,38-7,35 (d, J = 8,4 Hz, 4H, H-9/9'/11/11'), 4,65 (s, NH), 2,35 (s, 6H, H-13/13') ppm.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz): δ = 144,39 (C-10/10'), 137,18 (C-4/5), 135,82 (C-7/7'), 133,41 (C-1/2), 130,04 (C-9/9'/11/11'), 126,96 (C-8/8'/12/12'), 116,01 (C-3/6), 21,05 (C-13/13') ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 507,06372 (ber. 507,0566) [M⁺], 315,3.

Zersetzungstemperatur: 242°C (Lit:253-254°C [93]).

7.2.13 Synthese von 4,5-Dinitro-1,2-phenylendiamin 50^[93]



In eine 1 L Vierhals-Apparatur mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 64,0 g N,N'-(4,5-dinitro-1,2-phenyl)bis[4-methyl]benzolsulfonamid (115 mmol, 1,00 Äq.) in 65,0 mL konzentrierter Schwefelsäure und 6,50 mL Wasser suspendiert, auf 105°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Mischung auf ca. 35°C abgekühlt, auf 2,5 L Eiswasser gegossen und die Suspension über dem Wasserbad auf ca. 70°C erhitzt, wobei sich ein Teil des Präzipitats wieder löste. Es wurde wieder auf 30°C abgekühlt, der verbliebene Feststoff abfiltriert und mit 150 mL Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde dann unter Rühren durch portionsweise Zugabe von 120 g Natriumcarbonat schwach basisch gestellt, wobei erneut Feststoff ausfiel, und die Mischung anschließend mit weiteren 500 mL Wasser verdünnt und auf 5°C abgekühlt. Schließlich wurde das Präzipitat abfiltriert, mit 200 mL kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 15,8 g (69,3 % d. Th.) 4,5-Dinitro-1,2-phenylendiamin als rotbrauner Feststoff erhalten. Durch Umkristallisation aus Wasser und Ethanol (1:2) wurden grünbraune Nadeln erhalten.

Reinheit: 93,6 %.

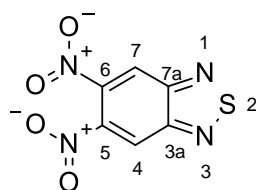
¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 6,94 (s, 2H, H-3/6), 5,93 (s, 4H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ = 138,65 (C-1/2), 133,42 (C-4/5), 107,81 (C-3/6) ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 198,0384 (ber. 198,0389) [M⁺], 192,0, 183,0, 168,0.

Schmelzpunkt: 213°C (Lit: 216 - 218°C [93]).

7.2.14 Synthese von 5,6-Dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol 51



In eine 1 L Vierhals-Apparatur mit KPG-Rührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 15,0 g 4,5-Dinitro-1,2-phenylendiamin (55,3 mmol, 1,00 Äq.) in 125 mL DCM vorgelegt und auf -10°C heruntergekühlt. Danach wurden nacheinander 30,0 mL Triethylamin (221 mmol, 4,00 Äq.) und 8,00 mL Thionylchlorid (110 mmol, 2,00 Äq.) zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 10°C anstieg. Anschließend

wärmte die Mischung langsam auf Raumtemperatur auf und rührte über Nacht. Die Reaktionslösung wurde auf 200 mL Eiswasser gegeben, 300 mL warmes Chloroform zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde einmal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen einmal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol über Kieselgel chromatographiert und schließlich aus 100 mL Heptan:Toluol (3:1) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 3,60 g (27,5 % d. Th.) 5,6-Dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol als beige Kristalle erhalten.

Reinheit: 95,5 %.

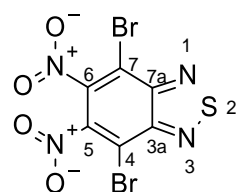
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,67 (s, 2H, H-4/7) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 156,55 (C-3a/7a), 153,42 (C-5/6), 119,78 (4/7) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 225,9806 (ber. 225,9796) [M⁺], 195,9, 151,9, 121,9, 82,9.

Schmelzpunkt: 132-133°C (Lit: 145°C).

7.2.15 Synthese von 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol 33



In einer 1 L Vierhals-Apparatur mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Gaswaschflaschen wurden 140 mL Trifluormethansulfonsäure vorgelegt, auf 0°C gekühlt und langsam 30,0 mL reinste Salpetersäure (100%, 724 mmol, 5,30 Äq.) zugetropft. Anschließend wurden portionsweise bei 0°C 40,3 g 4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol (136 mmol, 1,00 Äq.) zugegeben, wobei die ohnehin schon nur schwer rührfähige Mischung noch viskoser wurde. Es wurde mit weiteren 40 mL Trifluormethansulfonsäure verdünnt und für 16 h auf 60°C erhitzt, wobei die Mischung fest wurde. Das Gemisch wurde auf -10°C abgekühlt, sehr vorsichtig portionsweise 500 g Eis zugegeben und dabei darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 25°C stieg. Die nun wieder rührfähige Suspension wurde auf weitere 800 mL Eiswasser gegeben und mit etwa 1 L 2 N Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH-Wert von 4 – 5 eingestellt. Das dabei entstehende Präzipitat wurde abfiltriert und mit viel Wasser, 30 mL -20°C kaltem Methanol und wenig Heptan gewaschen. Der Feststoff wurde anschließend in 800 mL warmen Chloroform gelöst, mit 100 mL 5%iger NaHCO₃-Lösung und 50 mL Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde schließlich zunächst aus 1600 mL Ethanol und dann aus 150 mL ACN umkristallisiert. Es wurden 26,7 g (49,1 % d. Th.) 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol als beige Kristalle erhalten.

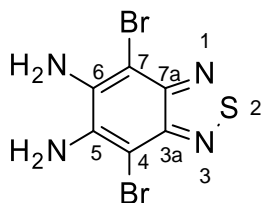
Reinheit: 95,8 %.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta = 151,53$ (C-3a/7a), 145,14 (C-5/6), 110,41 (C-4/7) ppm.

MS (GC-MS) m/z 383,795 (ber. 383,963) [M^{+*}], 353,8, 309,8, 279,8, 256,8, 200,8, 131,9.

Schmelzpunkt: 166°C.

7.2.16 Synthese von 4,7-Dibrom-5,6-diaminobenzo[2,1,3]thiadiazol 54



In einem 250 mL Rundkolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden 2,00 g 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol (5,20 mmol, 1,00 Äq.) in 40,0 mL Eisessig vorgelegt und dann 3,50 g Eisenpulver (62,7 mmol, 12,0 Äq.) zugegeben, sodass eine hellgelbe Suspension entstand. Diese wurde 3 h auf 100°C erhitzt, wobei sie bereits bei 60°C begann sich dunkel zu verfärben und viskoser zu werden. Nach etwa 40 Minuten wurde die Mischung wieder besser rührfähig und nach Ablauf der Reaktionszeit wurden 50 mL Wasser zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Präzipitat wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, anschließend in THF aufgenommen, über eine dünne Schicht Celite filtriert und mit THF nachgespült. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 1,40 g (83,0 % d. Th.) 4,7-Dibrom-5,6-diaminobenzo[2,1,3]thiadiazol als brauner Feststoff erhalten.

Reinheit: 78,0 % (Verunreinigung: BHT).

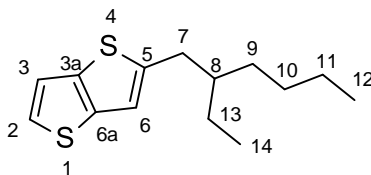
$^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8 , 400 MHz): $\delta = 5,58$ (s, 4H, NH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d_8 , 75 MHz): $\delta = 149,57$ (C-3a/7a), 140,94 (C-5/6), 97,27 (4/7) ppm.

MS (GC-MS) m/z 321,8509 (ber. 321,8523) [M^{+*}], 242,9, 164,0.

Zersetzungstemperatur: >305°C.

7.2.17 Synthese von 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen 97



In eine 250 mL Vierhals-Apparatur mit KPG-Rührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 5,00 g Thieno[3,2-b]thiophen (35,7 mmol, 1,00 Äq.) in 60,0 mL THF gelöst und auf -78°C heruntergekühlt. Danach wurden 24,5 mL Butyllithium (39,2 mmol, 1,10 Äq.) langsam zugetropft, wobei eine helle Suspension entstand. Diese wurde 1 h bei -78°C gerührt, dann 18,5 mL 3-Brommethylheptan (107 mmol, 3,00 Äq.) zugetropft und die Mischung über Nacht auftauen gelassen. Anschließend wurde die Lösung mit 100 mL Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 50 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zum Rückstand eingengt. Das Rohprodukt wurde schließlich zweimal mit Heptan über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 2,96 g (32,9 % d. Th.) 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen als farbloses Öl erhalten.

Reinheit: 98,9 %.

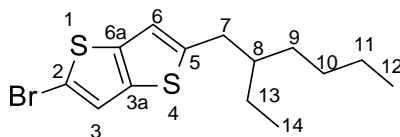
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7,27$ (d, $J = 5,3$ Hz, 1H, H-2), 7,18 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H, H-3), 6,94 (s, 1H, H-6), 2,82 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H, H-7), 1,66 – 1,62 (m, 1H, H-8), 1,44 – 1,29 (m, 8H, H-9/10/11/13), 0,91 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H, H-12/14) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 147,43$ (C-5), 138,84 (C-3a), 137,70 (C-6a), 125,34 (C-2), 119,57 (C-3), 117,26 (C-6), 41,56 (C-8), 35,40 (C-7), 32,55 (C-9), 29,04 (C-10), 25,68 (C-13), 23,16 (C-11), 14,28 (C-12), 10,97 (C-14) ppm.

MS (GC-MS) m/z 252,0982 (ber. 252,1006) [M^{+*}], 152,9.

Brechungsindex: 1,5632.

7.2.18 Synthese von 2-Brom-5-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen 98



In eine 100 mL Braunglas-Dreihals-Apparatur mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 2,00 g 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen (7,25 mmol, 1,00 Äq.) in 15 mL DMF gelöst und auf 0°C heruntergekühlt. Dann wurde langsam eine Lösung aus 1,35 g N-Bromsuccinimid (7,61 mmol, 1,05 Äq.) in 15,0 mL DMF zugetropft und die Mischung 3 h bei 0°C weiter gerührt. Nach

beendeter Reaktion wurden 20 mL Eis-Wasser und 30 mL DCM zur Reaktionslösung gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 3 x 100 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zum Rückstand eingengt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 2,12 g (85,7 % d. Th.) 2-Brom-5-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen als hellgelbes Öl erhalten.

Reinheit: 97,1 %.

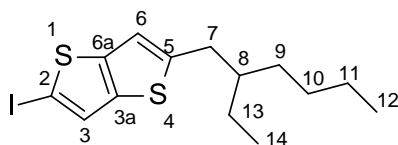
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7,18 (s, 1 H, H-3), 6,84 (s, 1H, H-6), 2,80 (d, *J* = 6,9 Hz, 2 H, H-7), 1,62 (sep, *J* = 6,0 Hz, 1 H, H-8), 1,43 – 1,32 (m, 8 H, H-9/10/11/13), 0,94 – 0,89 (m, 6H, H-12/14) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 146,70 (C-5), 138,94 (C-6a), 136,32 (C-3a), 122,24 (C-3), 116,94 (C-6), 111,50 (C-2), 41,54 (C-8), 35,10 (C-7), 32,52 (C-9), 29,00 (C-10), 25,67 (C-13), 23,13 (C-11), 14,26 (C-12), 10,95 (C-14) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 330,0047 (ber. 330,0112) [M⁺], 232,8, 151,9.

Brechungsindex: 1,5831.

7.2.19 Synthese von 2-Iod-5-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen



In eine 250 mL Braunglas-Dreihals-Apparatur mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 5,00 g 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen (18,1 mmol, 1,00 Äq.) in 35 mL DMF gelöst und auf 0°C heruntergekühlt. Dann wurde langsam eine Lösung aus 4,28 g N-Iodsuccinimid (19,0 mmol, 1,05 Äq.) in 35,0 mL DMF zugetropft und die Mischung zunächst 3 h bei 0°C, dann über Nacht bei Raumtemperatur und schließlich 1 h bei 30°C weiter gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 20 mL Eiswasser und 30 mL DCM zur Reaktionslösung gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 3 x 100 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zum Rückstand eingengt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan über Kieselgel chromatographiert und aus ACN umkristallisiert. Es wurden 5,43 g (77,7 % d. Th.) 2-Iod-5-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen als farblose Kristalle erhalten.

Reinheit: 98,2 %.

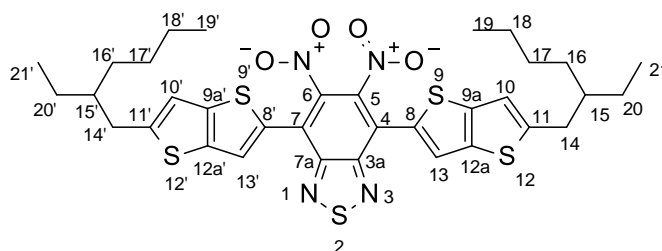
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,32 (s, 1H, H-3), 6,84 (s, 1H, H-6), 6,86 (s, 1H, H-8), 2,79 (d, *J* = 6,8 Hz, 2H, H-7), 1,60 (sep, *J* = 6 Hz, 1H, H-8), 1,39 – 1,30 (m, 8 H, H-9/10/11/13), 0,91 – 0,88 (m, 6H, H-12/14) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 147,27 (C-5), 143,52 (C-3a), 137,83 (C-6a), 128,58 (C-3), 116,74 (C-6), 72,45 (C-2), 41,56 (C-8), 35,13 (C-7), 32,52 (C-9), 29,00 (C-10), 25,68 (C-13), 23,12 (C-11), 14,27 (C-12), 10,96 (C-14) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 377,9932 (ber. 377,9973) [M⁺], 278,8, 152,9, 127,9.

Schmelzpunkt: 37,1°C.

7.2.20 Synthese von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol 95



In eine 250 mL Braunglas-Vierhals-Apparatur mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 2,00 g 5,6-Dinitrobenzo[2,1,3]benzothiadiazol (8,44 mmol, 1,00 Äq.), 6,30 g 2-Brom-5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thienothiophen (18,6 mmol, 2,20 Äq.), 3,50 g Kaliumcarbonat (25,3 mmol, 3,00 Äq.), 862 mg Pivalinsäure (8,44 mmol, 1,00 Äq.) und 423 mg Di-*t*-butylmethylphosphonium-tetrafluoroborat [(*t*Bu)₂MeP⁺BF₄⁻] (1,70 mmol, 0,20 Äq.) in 60,0 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurden 190 mg Palladium(II)acetat (0,84 mmol, 0,10 Äq.) zugegeben und die Mischung für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 mL DCM verdünnt und über eine dünne Schicht Celite filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck zum Rückstand eingengt. Das Rohprodukt wurde mit Toluol:Heptan (1:2) über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 4,20 g (68,4 % d. Th.) 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol als roter Feststoff erhalten.

Reinheit: 93,5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,65 (s, 2H, H-13/13'), 7,00 (s, 2H, 10/10'), 2,86 (d, *J* = 4,0 Hz, 4H, H-14/14'), 1,68 – 1,62 (m, 2H, H-15/15'), 1,43 – 1,32 (m, 16H, H-16/16'/17/17'/18/18'/20/20'), 0,94 – 0,90 (m, 12H, H-19/19'/21/21') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 152,40 (C-3a/7a), 151,62 (C-11/11'), 143,71 (C-12a/12a'), 141,80 (C-5/6), 138,33 (C-9a/9a'), 129,18 (C-4/7), 123,75 (C-13/13'), 121,36 (C-8/8'), 117,37 (C-10/10'), 41,66 (C-15/15'), 35,60 (C-14/14'), 32,56 (C-16/16'), 29,03 (C-17/17'), 25,69 (C-20/20'), 23,16 (C-18/18'), 14,30 (C-19/19'), 10,96 (C-21/21') ppm.

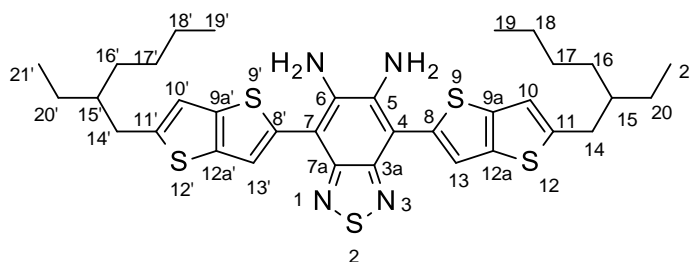
MS (APCI, positiv) *m/z* 72,15570 (ber. 727,14965) [M+H]⁺, 683,1, 621,1.

Schmelzpunkt: 95°C.

T_g : 13.8°C.

Zersetzungstemperatur: > 184°C.

7.2.21 Synthese von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin 94



In einem Reaktionsgefäß wurden 1,65 g 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-5,6-dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol (2,07 mmol, 1,00 Äq.) in 50,0 mL THF gelöst, 1,00 g Raney-Nickel-Katalysator zugegeben, Wasserstoff eingeleitet und bei Raumtemperatur und Normaldruck gerührt. Nach 6 h wurde erneut 1,00 g Raney-Nickel-Katalysator zugegeben und weitere 17 h gerührt, wobei insgesamt 188 mL Wasserstoff verbraucht wurden. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit THF gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 1,28 g (92,9 % d. Th.) 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin als gelbbrauner Feststoff erhalten.

Reinheit: 90,4 %.

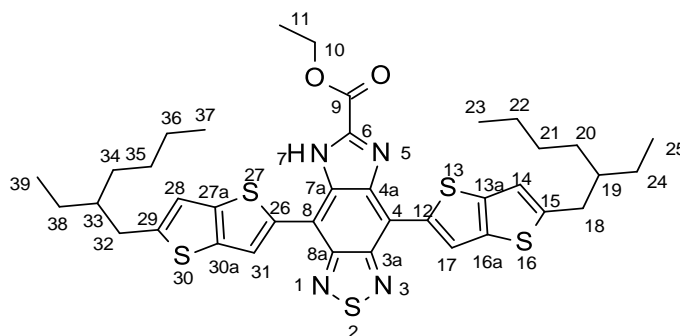
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7,44 (s, 2 H, H-13/13'), 7,00 (s, 2H, H-10/10'), 4,48 (s, 4 H, NH_2), 2,86 (d, J = 6,8 Hz, 4H, H-14/14'), 1,68 – 1,65 (m, 2H, H-15/15'), 1,43 – 1,27 (m, 16 H, H-16/16'/17/17'/18/18'/20/20'), 0,93 – 0,87 (m, 12 H, 19/19'/21/21') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 151,05 (C-3a/7a), 147,87 (C-11/11'), 140,21 (C-12a/12a'), 139,73 (C-4/7), 137,70 (C-9a/9a'), 134,90 (C-5/6), 121,33 (C-13/13'), 117,57 (C-10/10'), 107,88 (C-8/8'), 41,70 (C-15/15'), 35,39 (C-14/14'), 32,57 (C-16/16'), 29,08 (C-17/17'), 25,69 (C-20/20'), 23,20 (C-18/18'), 14,31 (C-19/19'), 11,00 (C-21/21') ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 667,20836 (ber. 667,054) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Schmelzpunkt: 174°C - 176°C.

7.2.22 Synthese von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylat 101



In einem 50 mL Braunglaskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin (0,75 mmol, 1,00 Äq.) in 5,00 mL Eisessig vorgelegt und anschließend 0,30 mL Oxalsäurediethylester (2,25 mmol, 3,00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 20 h auf 110°C erhitzt, dann abkühlen gelassen und auf Wasser gegeben. Das Präzipitat wurde abfiltriert, der Rückstand in DCM aufgenommen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt zweimal mit Heptan:Ethylacetat (9:1) über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 130 mg (23,2 % d. Th.) 4,8-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-5H-imidazo[4',5':4,5]benzo[1,2-c][2,1,3]thiadiazol-6-ethylcarboxylat als blauer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 10,38 (s, 1H, NH-7), 9,20 (s, 1H, H-31), 8,14 (s, 1H, H-17), 7,04 (s, 1H, H-28), 7,02 (s, 1H, H-14), 4,63 (q, J = 7,1 Hz, 2 H, H-10), 2,88 (d, J = 4,7 Hz, 2H, H-32), 2,87 (d, J = 4,7 Hz, 2H, H-18), 1,72 – 1,66 (m, 2H, H-19/33), 1,57 (t, J = 7,1 Hz, 1H, H-11), 1,43 – 1,26 (m, 16H, H-20/21/22/24/34/35/36/38), 0,96 – 0,86 (m, 12H, H-23/25/37/39) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151,38 (C-3a/8a), 149,87 (C-15/29), 149,29 (C-6), 139,25 (C-16a/30a), 138,84 (C-4a/7a), 135,85 (C-13a/27a), 134,63 (C-4/8), 124,83 (C-12/26), 121,21 (C-17/31), 117,75 (C-14/28), 63,49 (C-10), 41,67 (C-19/33), 35,70 (C-18/32), 32,64 (C-20/34), 29,07 (C-21/35), 25,85 (C-24/38), 23,18 (C-22/36), 14,47 (C-11), 14,30 (C-23/37), 11,02 (C-25/39) ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 749,21379 (ber. 749,112) [M+H]⁺.

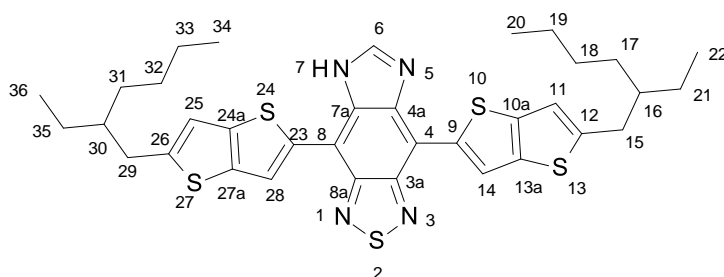
UV/VIS: 271, 346, 579 nm

Fluoreszenz: 720 nm

HOMO: -5,067 eV.

LUMO: -3,123 eV.

7.2.23 Synthese von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 109



In einem 25 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 300 mg 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin (0,45 mmol, 1,00 Äq.) in 4,00 mL Pyridin vorgelegt. Anschließend wurde die Mischung auf 0°C gekühlt, vorsichtig 0,10 mL Oxalylchlorid (0,90 mmol, 2,00 Äq.) zugetropft und 0,5 h weiter gerührt. Die Lösung wurde auf 40 mL Wasser gegeben, mit DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrigen Phasen mit 2 x 10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 x 20 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Schließlich wurde das Rohprodukt mit Toluol:Heptan (1:1) über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 80 mg (26,3 % d. Th.) 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol als violetter Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,83 (s, 1 H, NH-7), 9,10 (s, 1H, H-14), 8,22 (s, 1H, H-6), 8,07 (s, 1H, H-28), 6,98 (s, 2H, H-11/25), 2,85 (d, *J* = 6,8 Hz, 4H, H-15/29), 1,67 (m, 2H, H-16/30), 1,49 – 1,33 (m, 16 H, H-17/18/19/21/31/32/33/35), 0,93 – 0,91 (m, 12 H, H-20/22/34/36) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 150,70 (C-3a), 149,84 (C-8a), 149,18 (C-12), 148,95 (C-26), 145,77 (C-6), 142,64 (C-13a), 142,47 (C-27a), 138,71 (C-10a), 138,52 (24a), 136,87 (C-4), 134,44 (C-8), 131,68 (C-9), 130,17 (C-23), 123,82 (C-14), 121,02 (C-28), 117,60 (C-11), 117,34 (C-25), 115,92 (C-4a), 105,68 (C-7a), 41,67 (C-16/30), 35,58 (C-15/29), 32,59 (C-17/31), 29,04 (C-18/32), 25,77 (C-21/35), 23,18 (C-19/33), 14,30 (C-20/34), 11,01 (C-22/36) ppm.

MS (APCI, positive) *m/z* 677,19257 (ber. 677,1856) [M+H]⁺, 649,2.

UV/VIS: 274, 345, 550 nm.

Fluoreszenz: 664 nm.

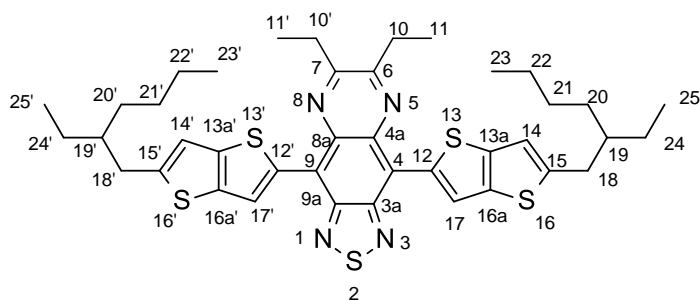
T_g: -1,76°C.

Schmelzpunkt: 135,8°C.

HOMO: -5,107 eV.

LUMO: -3,073 eV.

7.2.24 Synthese von 6,7-Diethyl-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 106



In einem 250 mL Braunglaskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,30 g 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)-thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin (1,93 mmol, 1,00 Äq.) in 70,0 mL Eisessig vorgelegt und anschließend 1,17 mL 3,4-Hexandion (9,59 mmol, 5,00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 200 mL Wasser verdünnt, auf 5°C gekühlt, das Präzipitat abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde mit DCM aufgenommen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan:Toluol (8:2) über Kieselgel chromatographiert und schließlich aus Heptan umkristallisiert. Es wurden 950 mg (65,4 % d. Th.) 6,7-Diethyl-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als dunkler Feststoff mit violetter Schimmer erhalten.

Reinheit: 98,4 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,06 (s, 2H, H-17/17'), 7,00 (s, 2H, H-14/14'), 2,90 (d, *J* = 6,8 Hz, 4H, H-18/18'), 2,82 (q, *J* = 7,3 Hz, 4H, H-10/10'), 1,77 – 1,71 (m, *J* = 6.1 Hz, 2H, H-19/19'), 1,50 (t, *J* = 7,3 Hz, 6H, H-11/11') 1,54 – 1,36 (m, 16H, H-20/20'/21/21'/22/22'/24/24'), 1,00 – 0,94 (m, 12H, H-23/23'/25/25') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 156,91 (C-6/7), 150,62 (C-3a/9a), 149,24 (C-15/15'), 145,10 (C-4a/8a), 138,11 (C-16a/16a'), 137,01 (13a/13a'), 134,66 (C-4/9), 125,13 (C-17/17'), 120,35 (C-12/12'), 117,77 (C-14/14'), 41,73 (C-19/19'), 35,67 (C-18/18'), 32,72 (C-20/20'), 29,14 (C-21/21'), 28,69 (C-10/10'), 25,84 (C-24/24'), 23,25 (C-22/22'), 14,36 (C-23/23'), 12,51 (C-11/11'), 11,08 (C-25/25') ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 745,2561 (ber. 745,2482) [M+H]⁺, 729,2, 717,3.

Schmelzpunkt: 151°C.

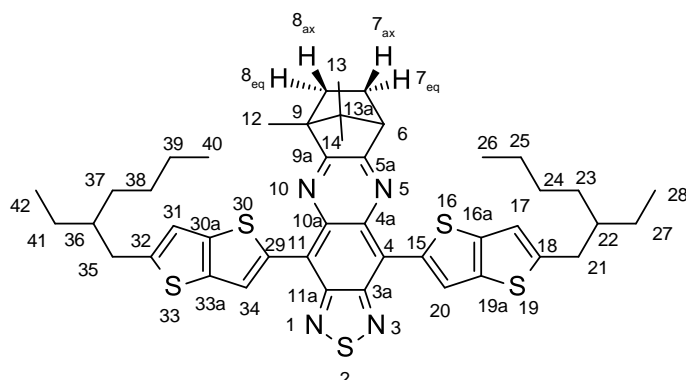
UV/VIS: 269, 357, 673 nm.

HOMO: -5,082 eV.

LUMO: -3,571 eV.

7.2.25 Synthese von Campher-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]

[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 107



In einem 250 mL Braunglasdrehalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,40 g 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin (2,10 mmol, 1,00 Äq.) in 75,0 mL Eisessig vorgelegt und anschließend 1,74 g Campherchinon (10,5 mmol, 5,00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde zunächst für 24 h bei Raumtemperatur, dann für 2 h auf 60°C, für 2 h auf 80°C und für 0,5 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde dieses mit 200 mL Wasser und 100 mL DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 x 50 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan:Toluol (8:2) über Kieselgel chromatographiert und aus Heptan umkristallisiert. Es wurden 950 mg (56,3 % d. Th.) Campher-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als dunkelblauer Feststoff erhalten.

Reinheit: 99,1 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 9,30 (s, 1 H, H-20), 9,06 (s, 1H, H-34), 7,04 (s, 1H, H-17), 7,00 (s, 1H, H-31), 3,23 (d, *J* = 4,4 Hz, 1H, H-8_{ax}), 2,88 (d, *J* = 5,5 Hz, 4H, H-21/35), 2,42 – 2,38 (m, 1H, H-7_{ax}), 2,19 – 2,15 (m, 1 H, H-6), 1,70 – 1,64 (m, 2H, H-22/36), 1,62 – 1,60 (m, 5H, H-12/7_{eq}/8_{eq}), 1,43 – 1,31 (m, 16H, 23/24/25/27/37/38/39/41), 1,29 (s, 3H, H-13), 0,95 – 0,89 (m, 12H, H-26/28/40/42), 0,77 (s, 3H, H-14) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 165,64 (C-5a), 163,56 (C-9a), 151,70 (C-3a), 151,31 (C-11a), 149,37 (C-18), 149,18 (C-32), 144,98 (C-4a), 144,44 (C-10a), 138,07 (C-16a), 138,06 (C-30a), 137,05 (C-4), 136,68 (C-11), 136,41 (C-19a), 136,11 (C-33a), 125,39 (C-20), 125,24 (C-34), 122,03 (C-15), 121,82 (C-29), 117,71 (C-17), 117,61 (C-34), 54,56 (C-13a), 53,33 (C-9), 53,22 (C-6), 41,66 (C-22/36), 35,59 (C-21), 35,56 (C-35), 32,60 (C-23), 32,56 (C-37), 32,18 (C-7), 29,05 (C-24/38), 25,73 (C-27/41), 25,05 (C-8), 23,19 (C-25/39), 20,95 (C-14), 18,48 (C-13), 14,34 (C-26/40), 11,02 (C-28/42), 10,77 (C-12) ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 797,28680 (ber. 797,2795) [M+H]⁺.

Schmelzpunkt: 224°C.

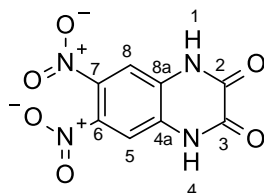
T_g: 63,8°C.

UV/VIS: 292, 356, 644 nm.

HOMO: -5,137 eV.

LUMO: -3,481 eV.

7.2.26 Synthese von 6,7-Dinitrochinoxalin-2,3-dion^[93]



In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Magnetührer und Thermometer wurden 5,00 g Chinoxalin-2,3-dion (30,0 mmol, 1,00 Äq.) in 50,0 mL konzentrierter Schwefelsäure (91,8 g, 0,94 mol, 30,4 Äq.) gelöst. Die grüne Lösung wurde dann auf 0°C heruntergekühlt und unter starkem Rühren portionsweise 6,24 g Kaliumnitrat (60,0 mmol, 2,00 Äq.) über eine Zeitspanne von 0,5 h zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur nicht über 5°C stieg. Anschließend wurde die Reaktionslösung zunächst 0,5 h bei 0°C und dann 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde die Mischung vorsichtig auf ca. 250 mL Eiswasser gegeben, der dabei entstehende Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser und wenig Ethanol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 6,50 g (83,6 % d. Th.) 6,7-Dinitrochinoxalin-2,3-dion als beiger Feststoff erhalten.

Reinheit: 94,5 %.

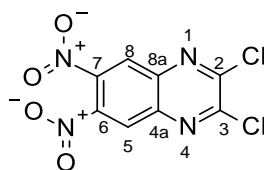
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 12,39 (s, 2H, NH-1/4), 7,71 (s, 2H, H-5/8) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz): δ = 154,76 (C-2/3), 136,92 (C-6/7), 129,60 (C-4a/8a), 111,84 (C-5/8) ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 253,02032 [M⁺] (ber. 253,01308), 208,0, 180,0.

Zersetzungstemperatur: > 375°C (Lit.: >300°C [93]).

7.2.27 Synthese von 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin 120^[101]



In einem 100 mL-Mehrals-Braunglaskolben mit Magnetührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 14,0 mL Thionylchlorid (0,19 mol, 10,0 Äq.) und 0,15 mL DMF (1,93 mmol,

0,10 Äq.) vorgelegt und unter Rühren 5,00 g (19,3 mmol, 1,00 Äq.) 6,7-Dinitrochinoxalin-2,3-dion zugegeben, woraufhin eine Suspension entstand. Die Mischung wurde für 5 h auf 70°C erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 20 mL DCM zugegeben und zusammen mit dem Thionylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und damit über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 5,50 g (97,2 % d. Th.) 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin als beige Kristalle erhalten.

Reinheit: 98,5 %.

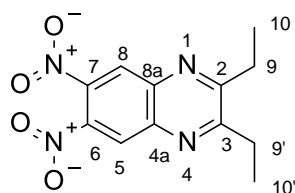
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8,60 (s, 2H, H-5/8) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 151,33 (C-6/7), 143,47 (C-2/3), 140,83 (C-4a/8a), 126,25 (C-5/8) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 287,9456 [M⁺*] (ber. 287,9453), 213,9, 183,9, 160,9, 100,0, 93,9.

Schmelzpunkt: 215°C (Lit.: 210-212°C bzw. 216-218°C [101]).

7.2.28 Synthese von 2,3-Diethyl-6,7-dinitrochinoxalin

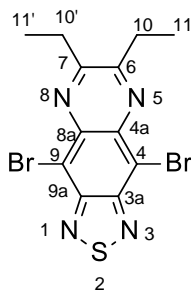


In einem 500 mL Rundkolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 5,90 g 4,5-Dinitrobenzol-1,2-diamin (29,7 mmol, 1,00 Äq.) in 200 mL Eisessig vorgelegt, dann 10,8 mL 3,4-Hexandion (89,3 mmol, 3,00 Äq.) zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wurden 200 mL Wasser zugegeben und die Mischung auf 5°C abgekühlt. Das Präzipitat wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen, der Rückstand dann in DCM aufgenommen und mit 3 x 50 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Toluol über Kieselgel chromatographiert und anschließend aus 100 mL Heptan umkristallisiert. Es wurden somit 5,10 g (62,0 % d. Th.) 2,3-Diethyl-6,7-dinitrochinoxalin als hellgelbe Kristalle erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,56 (s, 2H, H-5/8), 3.12 (q, *J* = 7.3 Hz, 4H, H-9/9'), 1.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, H-10/10') ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 276.085 (ber. 276,0858) [M⁺*], 128,1, 184,1,172,1.

7.2.29 Synthese von 4,9-Dibrom-6,7-diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 123



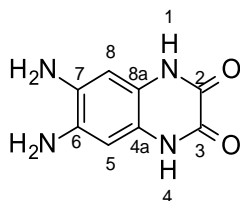
In einem 1000 mL Rundkolben mit Magnetrührer wurden unter Stickstoffatmosphäre 8,60 g 4,7-Dibrombenzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin (26,5 mmol, 1,00 Äq.) in 300 mL Eisessig vorgelegt, 17,0 mL 3,4-Hexandion (140 mmol, 5,27 Äq.) zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wurden 600 mL Wasser zugegeben, die Mischung auf 5°C abgekühlt, das Präzipitat abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in warmen MTBE aufgenommen, mit 3 x 100 mL Wasser gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Toluol:Ethylacetat (8:2) über Kieselgel chromatographiert und anschließend aus 60 mL Toluol umkristallisiert. Es wurden 7,10 g (64,6 % d. Th.) 4,9-Dibrom-6,7-diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als brauner Feststoff erhalten.

Reinheit: 98,9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 3,14 (q, *J* = 7,2 Hz, 4H, H-10/10'), 1,54 (t, *J* = 7,2 Hz, 6H, H-11/11') ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 399,8847 (ber. 399,8993) [M+*], 386,8, 291,8, 131,9.

7.2.30 Synthese von 6,7-Diaminochinoxalin-2,3-dion 126



In einem dunklen Reaktionsgefäß wurde 30,0 g 6,7-Dinitrochinoxalin-2,3-dion (0,09 mol, 1,00 Äq.) in 600 mL DMF gelöst und mit 10,0 g Raney-Nickel-Katalysator versetzt, bevor unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur und unter Normaldruck 18,5 h hydriert wurde. Die Wasserstoffaufnahme betrug dabei 20,8 L und das Produkt fiel aus der Reaktionsmischung aus. Der Katalysator wurde mit Hilfe eines Magneten abdekantiert und verworfen, während unter vermindertem Druck das Lösungsmittel aus dem Produkt entfernt wurde. Der Rückstand wurde in DMSO gelöst und über eine dünne Schicht Celite filtriert, um Katalysatorreste abzutrennen und anschließend erneut das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde

2 x mit Ethanol ausgerührt und abfiltriert und schließlich im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 19,1 g (quantitativ) 6,7-Diaminochinoxalin-2,3-diol als brauner Feststoff erhalten.

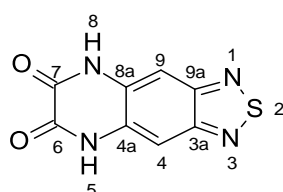
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 11,47 (s, 2 H, NH-1/4), 6,37 (s, 2 H, H-5/8), 4,57 (s, 4H, H-NH₂) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz): δ = 154,80 (C-2/3), 132,12 (C-4a/8a), 116,65 (C-6/7), 100,29 (C-5/8) ppm.

MS (EI, 70 eV) *m/z* 191,9 (ber. 192,0647) [M⁺], 164,0, 136,0, 119,0.

Zersetzungstemperatur: >340°C.

7.2.31 Synthese von 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion 118



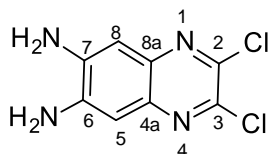
In einer 500mL Vierhalsapparatur mit KPG-Rührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 17,0 g 6,7-Diaminochinoxalin-2,3-dion (88,5 mmol, 1,00 Äq.) in 250 ml Dichlormethan vorgelegt und auf -10°C gekühlt. Anschließend wurden langsam 49,0 mL Triethylamin (0,35 mol, 4,00 Äq.) und dann tropfenweise 20,0 mL Thionylchlorid (0,27 mol; 3,00 Äq.) unter Rühren zugegeben, sodass die Temperatur nicht über 5°C anstieg. Nach Beenden des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf Wasser gegossen, der Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet, in Ethylacetat aufgenommen und über eine dünne Schicht Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das Produkt in DMF aufgenommen und mit Ethylacetat gefällt. Es wurden 5,50 g (28,2 % d. Th.) 5,8-Dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion als gelbe Kristalle erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 12,22 (s, 2 H, NH-5/8), 7,57 (s, 2H, H-4/9) ppm.

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75,5 MHz): δ = 154,19 (C-3a/9a), 150,68 (C-6/7), 131,68 (C-4a/8a), 102,19 (C-4/9) ppm.

MS (GC-MS): *m/z* 220,004 (ber. 220,0054) [M⁺], 192,0, 164,0, 137,0, 97,9.

7.2.32 Synthese von 2,3-Dichlorchinoxalin-6,7-diamin 127



In einem Reaktionsgefäß wurden 5,50 g 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin (19,0 mmol, 1,00 Äq.) in 50,0 mL THF gelöst und 5,00 g Raney-Nickel-Katalysator zugegeben. Dann wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Rühren Wasserstoff eingeleitet. Nach 15 h und einer Wasserstoffaufnahme von 1,89 L wurde die Reaktion abgebrochen, indem die Gaszuleitung unterbrochen und der Katalysator über eine Schicht Celite filtriert und mit THF gewaschen wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat aufgenommen und über eine dünne Schicht Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel erneut unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 4,46 g (87,4 % d. Th.) 2,3-Dichlorchinoxalin-6,7-diamin als gelber Feststoff erhalten.

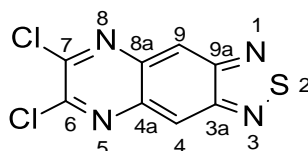
Reinheit: 85,4 %.

¹H-NMR (THF-d₈, 400 MHz): δ = 6,89 (s, 2H, H-5/8), 5,25 (s, 4H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (THF-d₈, 125 MHz): δ = 143,58 (C-6/7), 139,74 (C-2/3), 139,13 (C-4a/8a), 106,70 (C-5/8) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 227,9974 (ber. 227,9970) [M⁺*] 200,9, 158,0, 130,0.

7.2.33 Synthese von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 128



In einer 100 mL Braunglas-Vierhalsapparatur mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,00 g 2,3-Dichlorchinoxalin-6,7-diamin (3,73 mmol, 1,00 Äq.) in 20,0 ml Chloroform vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden langsam 1,40 mL Pyridin (17,4 mmol, 4,00 Äq.) und dann tropfenweise 0,63 mL Thionylchlorid (8,68 mmol, 2,00 Äq.) unter Rühren zugegeben, sodass die Temperatur nicht über 5°C anstieg. Nach Beenden des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Dann wurde unter vermindertem Druck zum Rückstand eingengt und dieser mit DCM über Kieselgel chromatographiert. Die entsprechenden Fraktionen wurden schließlich in Heptan:Toluol (5:1) umkristallisiert und getrocknet. Es wurden 530 mg (54,9 % d. Th.) 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als feine, gelb-grüne Nadeln erhalten.

Reinheit: 99,3 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,79 (s, 2 H, H-4/9) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 154,23 (C-3a/9a), 146,77 (C-6/7), 138,96 (C-4a/8a), 119,82 (4/9) ppm.

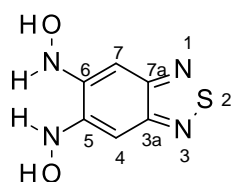
MS (GC-MS): *m/z* 255,9347 (ber. 255,9377) [M⁺], 220,9, 159,9, 132,9.

Zersetungstemperatur: 360°C (5%-Gewichtsverlust).

HOMO: < -6,07 eV.

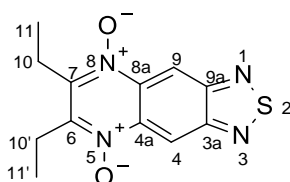
LUMO: -2,93 eV.

7.2.34 Synthese von Benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-dihydroxylamin



In einem Reaktionsgefäß wurden 10,0 g 5,6-Dinitrobenzo[2,1,3]thiadiazol (44,2 mmol, 1,00 Äq.) in 140 mL Eisessig gelöst und 8,00 g Pd-C-5 % (*E101 R Noblyst P1086*, ~50% H₂O, *Degussa f*) zugegeben. Dann wurde bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Rühren Wasserstoff eingeleitet. Nach 20 h und einer Wasserstoffaufnahme von 5,94 L wurde die Reaktion abgebrochen, indem die Gaszuleitung unterbrochen und der Katalysator über eine Schicht Celite filtriert und mit THF gewaschen wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Da die Hydrierung nicht vollständig verlief wurden 2,00 g (27,2 % d. Th.) Benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-dihydroxylamin als rotbrauner Feststoff erhalten, das auf Grund seiner geringen Stabilität direkt weiter eingesetzt wurde.

7.2.35 Synthese von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5,8-dioxid



In einem 250 mL Rundkolben mit Magnetrührer wurden unter Stickstoffatmosphäre 3,50 g Benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-dihydroxylamin (21,1 mmol, 1,00 Äq.) in 80 ml Eisessig vorgelegt. Anschließend wurden 10,5 mL 3,4-Hexandion (86,4 mmol, 4,10 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit 200 mL Wasser verdünnt, mit 3 x 50 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 3 x 50 mL Wasser gewaschen und in einem

Becherglas mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung vorsichtig neutralisiert. Die organische Phase wurde erneut abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde schließlich mit Toluol:Ethylacetat (1:1) über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 1,60 g (29,7 % d. Th.) 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5,8-dioxid als magenta-farbener Feststoff erhalten.

Reinheit: 95,5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,26 (s, 2H, H-4/9), 3.10 (q, *J* = 7,4 Hz, 4H, H-10/10'), 1.30 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H, H-11/11') ppm.

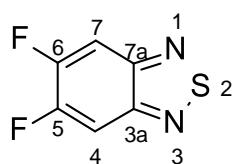
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 153,39 (C-4a/8a), 145,51 (C-6/7), 136,36 (C-3a/9a), 113,36 (C-4/9), 21,85 (C-10/10'), 10,05 (C-11/11') ppm.

MS (APCI, positiv): *m/z* 277,0772 (ber. 276,06809) [M+H]⁺, 261,0, 244,0, 229,0.

Schmelzpunkt: 110°C.

Zersetzungstemperatur: 136°C.

7.2.36 Synthese von 5,6-Difluorbenzo[2,1,3]thiadiazol 134



In eine 2 L Vierhals-Apparatur mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 25,0 g 4,5-Difluor-1,2-phenylendiamin (170 mmol, 1,00 Äq.) in 550 mL DCM vorgelegt und auf 0°C heruntergekühlt. Danach wurden nacheinander 94,0 mL Triethylamin (678 mmol, 4,00 Äq.) und 25,0 mL Thionylchlorid (343 mmol, 2,00 Äq.) zugetropft, wobei die Temperatur nicht über 10°C anstieg. Anschließend wärmte die Mischung langsam auf Raumtemperatur auf und rührte über Nacht. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit 1 L Wasser versetzt und mit 500 mL DCM verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 100 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 100 mL Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Lösung wurde außerdem ein Löffel Aktivkohle zugesetzt, die Mischung 0,5 h bei Raumtemperatur gerührt, über eine dünne Schicht Celite filtriert und unter vermindertem Druck zum Rückstand eingengt. Das Produkt wurde schließlich aus 120 mL Heptan umkristallisiert, mit wenig Pentan gewaschen und luftgetrocknet. Es wurden 17,1 g (57,3 % d. Th.) 5,6-Difluorbenzo[2,1,3]thiadiazol als beige Nadeln erhalten.

Reinheit: 98,9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.74 (dd, *J* = 8,7, 8,7 Hz, 2H, H-4/7) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 153,96 (dd, *J* = 260,3, 19,9 Hz, C-5/6), 150,99 (t, *J* = 5,6 Hz, C-3a/7a), 106,85 – 105,76 (m, C-4/7) ppm.

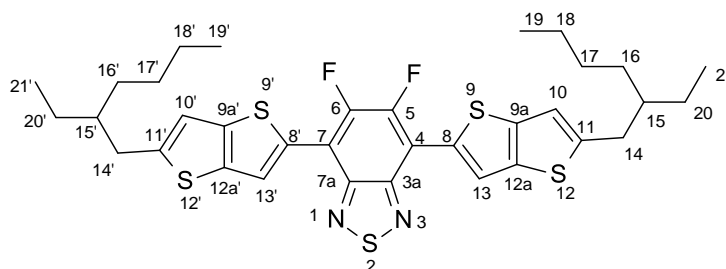
¹⁹F-NMR (CDCl₃, 282 MHz): δ = - 128,05 (dd, *J* = 8,3, 8,3 Hz) ppm.

MS (GC-MS) *m/z* 171,9904 (ber. 171,9907) [M⁺], 144,9, 113,0, 75,0, 69,9, 62,9, 45,9.

Schmelzpunkt: 69°C.

7.2.37 Synthese von 5,6-Difluor-4,7-bis[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]

benzo[2,1,3]thiadiazol 135



In einer 100 mL Vierhalsapparat mit KPG-Rührer, Thermometer und Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg 4,7-Difluorbenzo[2,1,3]thiadiazol (2,90 mmol, 1,00 Äq.), 2,00 g 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen (7,92 mmol, 2,73 Äq.), 0,23 mL Pyridin (2,90 mmol, 1,00 Äq.), 89,6 mg Palladiumpivalat (0,29 mmol, 0,10 Äq.) und 2,00 g Silberacetat (11,9 mmol, 4,13 Äq.) in 13,0 mL DMSO vorgelegt. Anschließend wurde die Mischung für 48 h auf 85°C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, mit 20 mL DCM verdünnt und über eine dünne Schicht Celite filtriert. Es wurde mit DCM nachgewaschen und dieses aus den vereinigten Filtraten unter vermindertem Druck entfernt. Zur verbleibenden Lösung wurden 20 mL Methanol gegeben, die Mischung auf -5°C gekühlt, das Präzipitat abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Heptan:Toluol (9:1) über eine dünne Kieselschicht chromatographiert und danach 600 mg (29,6 % d. Th.) 5,6-Difluor-4,7-bis[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol als roter Feststoff erhalten.

Reinheit: 96,5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,47 (s, 2 H, H- 13/13'), 7,02 (s, 2H, H-10/10'), 2,86 (d, *J* = 6,8 Hz, 4H, H-14/14'), 1,72 – 1,63 (m, 2H, H-15/15'), 1,45 – 1,28 (m, 16 H, H-16/16'/17/17'/18/18'/20/20'), 0,95 – 0,89 (m, 12 H, H-19/19'/21/21') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151,20 (C-3a/7a), 150,18 (C-11/11'), 142,15 (C-5/6), 138,24 (C-9a/9a'), 131,75 (C-12a/12a'), 131,41 (C-4/7), 123,48 (C-13/13'), 117,44 (C-10/10'), 112,15 (C-8/8'), 41,66 (C-15/15'), 35,61 (C-14/14'), 32,60 (C-16/16'), 29,05 (C-17/17'), 25,76 (C-20/20'), 23,17 (C-18/18'), 14,29 (C-19/19'), 11,00 (C-21/21') ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ = - 128,32 (s, 2F) ppm.

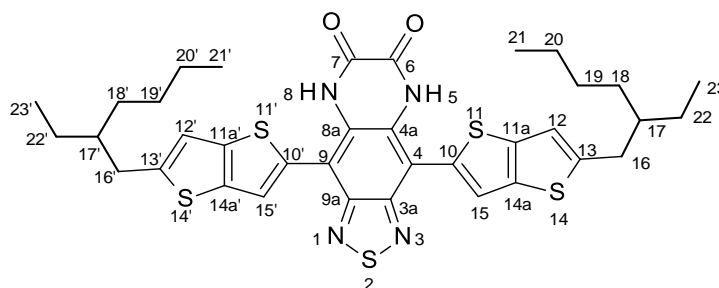
MS (APCI, positiv) m/z 673,1680 (ber. 673,006) $[M+H]^+$.

EI-MS m/z 672,0 (calc. 672,0) $[M]^{+*}$, 572,9, 473,8.

UV/VIS: 331, 488 nm

Fluoreszenz: 612 nm.

7.2.38 Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **99**



In einem trockenen 100 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Thermometer wurden unter Argonatmosphäre 1,00 g 5,6-Difluor-4,7-bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol (1,49 mmol, 1,00 Äq.) und 157 mg Oxalamid (1,78 mmol, 1,20 Äq.) in 30,0 mL NMP vorgelegt. Dazu wurden portionsweise 238 mg 60%ige Natriumhydrid-Suspension in Paraffinöl (5,94 mmol, 4,00 Äq.) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Suspension eine dunkle Farbe annahm. Zum Beenden der Reaktion wurden 50 mL gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben, mit 3 x 30 mL MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 3 x 15 mL Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einem Gradienten von DCM zu DCM:EE (1:1) über Kieselgel chromatographiert, sodass 600 mg (56,0 % d. Th.) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion **91** als dunkler Feststoff erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 11,32 (s, 2H, NH-5/8), 7,87 (s, 2 H, H-15/15'), 7,30 (s, 2H, H-12/12'), 2,91 (d, J = 6,7 Hz, 4H, H-16/16'), 1,70 – 1,66 (m, 2H, H-17/17'), 1,44 – 1,33 (m, 16 H, H-18/18'/19/19'/20/20'/22/22'), 0,97 – 0,92 (m, 12 H, H-21/21'/23/23') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ = 153,85 (C-6/7), 150,19 (C-3a/9a), 146,59 (C-13/13'), 142,86 (C-4a/8a'), 142,01 (C-4/9), 140,60 (C-10/10'), 136,96 (C-11a/11a'), 122,68 (C-15/15'), 117,97 (C-12/12'), 95,36 (C-14a/14a'), 40,88 (C-17/17'), 34,47 (C-16/16'), 31,77 (C-18/18'), 28,23 (C-19/19'), 24,97 (C-22/22'), 22,44 (C-20/20'), 13,94 (C-21/21'), 10,60 (C-23/23') ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 721,18091 (ber. 721,059) $[M+H]^+$.

Schmelzpunkt: 221°C.

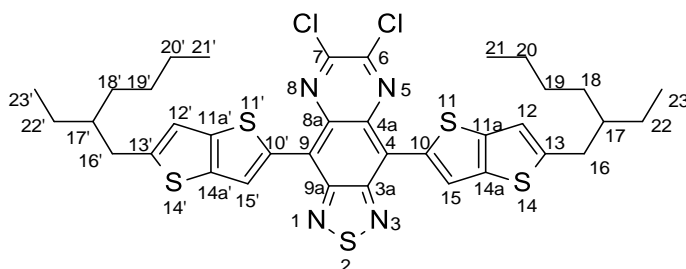
UV/VIS: 285, 346, 534 nm.

Fluoreszenz: 637 nm.

HOMO: -5,24 eV.

LUMO: -3,00 eV.

7.2.39 Synthese von 6,7-Dichlor-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 131



In einem Reaktionsgefäß mit Teflonverschluss, Magnetrührer und Thermometer wurden unter Argonatmosphäre 1,20 g 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion (1,66 mmol, 1,00 Äq.) in 6,00 mL Phosphorylchlorid (65,3 mmol, 39,2 Äq.) suspendiert. Die Mischung wurde dann für 20 h auf 115°C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, das Phosphorylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert und die Vorlage vorsichtig mit Wasser neutralisiert. Das Rohprodukt wurde mit DCM über Kieselgel chromatographiert und somit 110 mg (67,4 % d. Th.) 6,7-Dichlor-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als türkiser Feststoff erhalten.

Reinheit: 81,0 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,00 (s, 2 H, H-15/15'), 6,97 (s, 2H, H-12/12'), 2,87 (d, *J* = 6,8 Hz, 4H, H-16/16'), 1,73 – 1,67 (m, 2H, H-17/17'), 1,53 – 1,37 (m, 16 H, H-18/18'/19/19'/20/20'/22/22'), 0,98 – 0,93 (m, 12 H, H-21/21'/23/23') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151,99 (C-6/7), 151,45 (C-3a/9a), 151,01 (C-13/13'), 142,73 (C-4a/8a), 138,60 (C-14a/14a'), 136,29 (C-11a/11a'), 133,99 (C-4/9), 126,40 (C-15/15'), 125,05 (C-10/10'), 117,92 (C-12/12'), 41,69 (C-17/17'), 35,71 (C-16/16'), 32,68 (C-18/18'), 29,11 (C-19/19'), 25,83 (C-22/22'), 23,22 (C-20/20'), 14,34 (C-21/21'), 11,05 (C-23/23') ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 757,11438 (ber. 757,10770) [M+H]⁺.

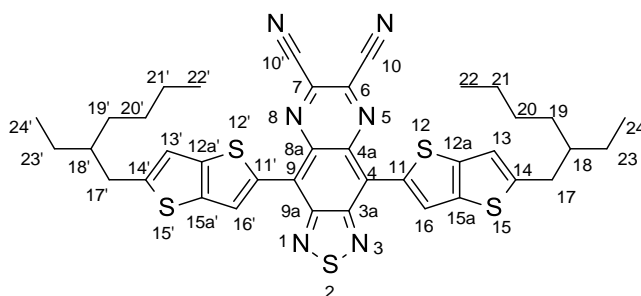
UV/VIS: 314, 363, 715 nm.

Schmelzpunkt: 199°C.

HOMO: -5,238 eV.

LUMO: -3,858 eV.

7.2.40 Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril **138**



In einem Reaktionsgefäß mit Teflondichtung und Magnetrührer wurden unter Argonatmosphäre 400 mg 6,7-Dichlor-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin (0,53 mmol, 1,00 Äq.) in 25,0 mL NMP vorgelegt, 88,5 mg Kaliumcyanid (1,32 mmol, 2,50 Äq.) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wurde dann mit Wasser und MTBE verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 20 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 x 15 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Toluol über Kieselgel chromatographiert und 100 mg (25,6 % d. Th.) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril als dunkler Feststoff erhalten.

Reinheit: 92,5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,76 (s, 2H, H-16/16'), 6,91 (s, 2H, H-13/13'), 2,86 (d, *J* = 6,9 Hz, 4H, H-17/17'), 1,73 – 1,68 (m, 2H, H-18/18'), 1,44 – 1,35 (m, 16H, H-19/19'/20/20'/21/21'/23/23'), 0,97 – 0,94 (m, 12H, H-22/22'/24/24') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ = 154.30 (C-6/7), 151.46 (C-3a/9a), 148.45 (C-14/14'), 139.21 (C-4a/8a), 136.16 (C-15a/15a'), 132.90 (C-12a/12a'), 128.09 (C-16/16'), 125.65 (C-4/9), 121.78 (C-11/11'), 118.22 (C-13/13'), 112.70 (C-10/10'), 41.62 (C-18/18'), 35.87 (C-17/17'), 32.69 (C-19/19'), 29.07 (C-20/20'), 25.83 (C-23/23'), 23.22 (C-21/21'), 14.36 (C-22/22'), 11.01 (C-24/24') ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 739,18322 (ber. 739,17614) [M+H]⁺.

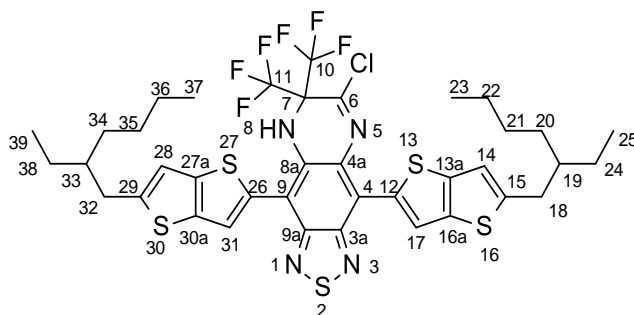
Schmelzpunkt: 172°C.

UV/VIS: 357, 872 nm.

HOMO: -5,354 eV.

LUMO: -4,216 eV.

7.2.41 Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-7-chlor-6,6-bis(trifluormethyl)-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 140



In einer 50 mL Apparatur mit Magnetrüher und Thermometer wurden 100 mg 6,7-Dichlor-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl][1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin (0,13 mmol, 1,00 Äq.) und 0,12 mL Trifluormethyltrimethylsilan (0,79 mmol, 6,00 Äq.) in 2,00 mL Dioxan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden portionsweise 30,7 mg trockenes Tetramethylammoniumfluorid (0,33 mmol, 2,50 Äq.) zugegeben und 3,5 h bei 0°C gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser und MTBE verdünnt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit 3 x 10 mL MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 x 15 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan:Toluol (4:1) über Kieselgel chromatographiert die Produktfraktionen zum Rückstand eingengt. Es wurden 50 mg (44,0 % d. Th.) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-7-chlor-6,6-bis(trifluormethyl)-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als roter Feststoff erhalten.

Reinheit: 95,0 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8,99 (s, 1H, H-17), 7,50 (s, 1H, H-31), 7,03 (s, 2H, H-14), 7,01 (s, 1H, H-28), 6,08 (s, 1H, NH-8), 2,88 – 2,87 (m, 4H, H-18/32), 1,69 – 1,67 (m, 2H, H-19/33), 1,44 – 1,26 (m, 16H, H-20/21/22/24/34/35/36/38), 0,95 – 0,90 (m, 12H, H-23/25/37/39) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 155,33 (C-6), 151,12 (C-3a/9a), 149,09 (C-15), 149,02 (C-29), 145,90 (C-4a), 140,44 (C-13a), 138,21 (C-27a), 138,15 (C-12), 137,13 (C-16a), 134,23 (C-30a), 131,68 (C-26), 131,09 (C-8a), 127,30 (C-17), 126,42 (C-7), 125,83 (C-4), 122,37 (C-10), 122,10 (C-31), 120,05 (C-11), 117,68 (C-14), 117,57 (C-28), 105,61 (C-9), 41,67 (C-19/33), 35,67 (C-18), 35,43 (C-32), 32,62 (C-20), 32,58 (C-34), 29,07 (C-21/35), 25,79 (C-24), 25,69 (C-38), 23,18 (C-22/36), 14,30 (C-23/37), 11,01 (C-25), 10,98 (C-39) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ = - 72,73 (s, 6F) ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 861,1441 (ber. 861,1370) [M+H]⁺, 851,6784.

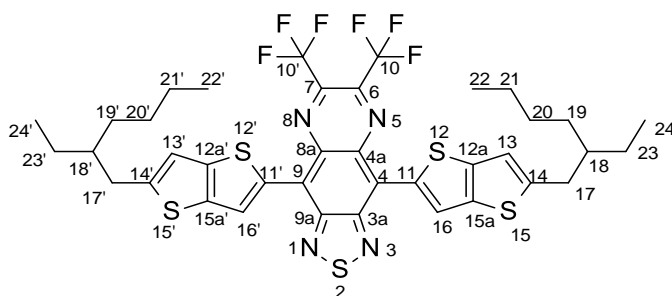
T_g: 15°C.

UV/VIS: 324, 519 nm.

HOMO: -5,455 eV.

LUMO: -3,269 eV.

7.2.42 Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-bis(trifluormethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 141



In einen Schlenk Kolben mit einer Lösung von 1,00 g (1,50 mmol, 1,00 Äq.) 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin in 30 ml trockenem DMF wurden 0,30 g (12,0 mmol, 8,00 Äq.) 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan-2,3-dion bei -196°C einkondensiert. Danach wurde die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12 h weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer zum Rückstand eingeeengt, mit 50 mL Wasser versetzt und mit 3 x 30 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie mit DCM gereinigt. Es wurden 100 mg (10,0 % d. Th.) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-bis(trifluormethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin als grüner Feststoff erhalten.

Reinheit: 92,7 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 9,09$ (s, 2 H, H-16/16'), 6,93 (s, 2H, H-13/13'), 2,82 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H, H-17/17'), 1,70 – 1,64 (m, 2H, H-18/18'), 1,41 – 1,34 (m, 16 H, H-19/19'/20/20'/21/21'/23/23'), 0,95 – 0,91 (m, 12 H, H-22/22'/24/24') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 152,34$ (C-3a/9a), 152,21 (C-14/14'), 147,34 (C-4a/8a), 138,88 (C-15a/15a'), 136,51 (C-12a/12a'), 133,23 (C-4/9), 127,47 (C-16/16'), 122,73 (C-11/11'), 121,96 (C-6/7), 119,19 (C-10/10'), 118,03 (C-13/13'), 41,63 (C-18/18'), 35,71 (C-17/17'), 32,66 (C-19/19'), 29,07 (C-20/20'), 25,79 (C-23/23'), 23,19 (C-21/21'), 14,31 (C-22/22'), 10,99 (C-24/24') ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 376 MHz): $\delta = -63,82$ (s, 6F).

MS (APCI, positiv) m/z 825,16754 (ber. 825,16041) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

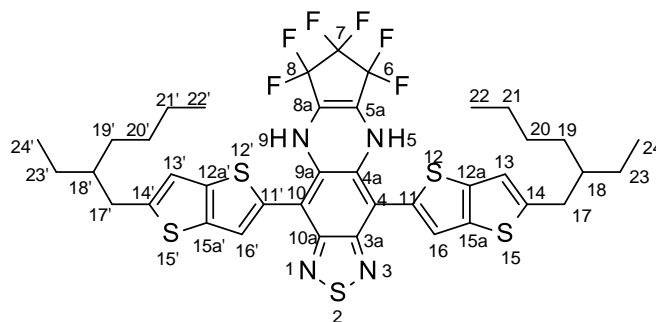
UV/VIS: 328, 369, 800 nm.

Schmelzpunkt: 206°C .

HOMO: -5,314 eV.

LUMO: -4,050 eV.

7.2.43 Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-(1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentenyl)-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **142**



In einer 50 mL Dreihals-Apparatur mit Magnetrührer und Thermometer wurden 700 mg 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[1,2,5]thiadiazole-5,6-diamine (1,05 mmol, 1,00 Äq.) in 8,00 mL DMF gelöst und auf 0°C heruntergekühlt, wobei eine braune Lösung entstand. Anschließend wurden portionsweise 168 mg Natriumhydrid (60% ige Suspension in Paraffinöl, 4,20 mmol, 4,00 Äq.) zugegeben, was zu einer kräftigen roten Farbe der Lösung führte. Dann wurden 267 mg 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopenten (1,26 mmol, 1,20 Äq.) in 2 mL DMF zugegeben, wobei die Lösung sofort dunkel wurde. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht bei dieser Temperatur nachgerührt. Die Reaktion wurde durch die vorsichtige Zugabe von gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung beendet, der ausfallende Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Im Anschluss wurde dieser mit MTBE aufgenommen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und zum Rückstand eingeeengt. Das Rohprodukt wurde mit Heptan:Toluol (1:1) über Kieselgel chromatographiert und 240 mg (27,3 % d. Th.) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-(1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentenyl)-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo [3,4-g]chinoxalin **142** als dunkler, fast schwarzer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,89 (s, 2H, H-16/16'), 6,99 (s, 2H, H-13/13'), 5,68 (s, 2H, NH-5/9), 2,86 (d, J = 6,7 Hz, 4H, H-17/17'), 1,68 – 1,63 (m, 2H, H-18/18'), 1,42 – 1,30 (m, 16H, H-19/19'/20/20'/21/21'/23/23'), 0,94 – 0,89 (m, 12H, H-22/22'/24/24') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151,35 (C-3a/10a), 148,74 (C-18/18'), 143,48 (C-5a/8a), 139,17 (C-4a/9a), 138,31 (C-15a/15a'), 138,18 (C-12a/12a'), 134,58 (C-4/10), 120,67 (C-16/16'), 117,35 (C-13/13'), 112,19 (C-7), 105,37 (C-5/8), 103,71 (C-11/11'), 41,69 (C-18/18'), 35,49 (C-17/17'), 32,56 (C-19/19'), 29,05 (C-20/20'), 25,72 (C-23/23'), 23,19 (C-21/21'), 14,31 (C-22/22'), 11,00 (C-24/24') ppm.

¹⁹F NMR (CDCl₃, 376 MHz) δ -115,49 – -115,55 (m, 2F), -125,72 - -125,73 (m, 2F), -142,96 - -143,02 (m, 1F), -155,70 - -155,77 (m, 1F).

MS (APCI, positiv) m/z 839,18347 (ber. 839,17607) [M+H]⁺.

T_g: 45,7°C

Schmelzpunkt: 124°C.

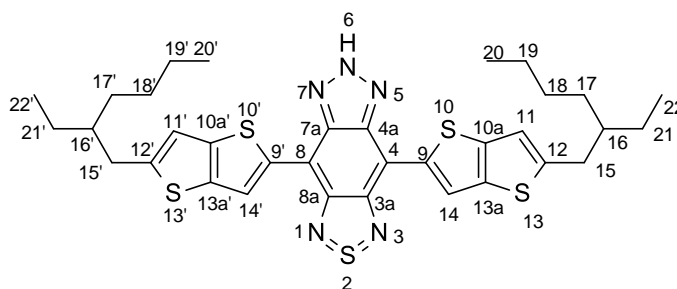
UV/VIS: 334, 436nm.

Fluoreszenz: 570 nm.

HOMO: -5,314 eV.

LUMO: -2,700 eV.

7.2.44 Synthese von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2H-benzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol 148^[48]



In einem 25 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 350 mg 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]benzo[2,1,3]thiadiazol-5,6-diamin (0,52 mmol, 1,00 Äq.) in 3,00 mL Eisessig und 3,00 mL THF vorgelegt und anschließend 40,0 mg Natriumnitrit (0,58 mmol, 1,10 Äq) in 2,00 mL Wasser langsam zugetropft. Die Mischung wurde für 1,5 h bei Raumtemperatur nachgerührt, wobei ein dunkler Feststoff ausfiel. Es wurden weitere 20,0 mL Wasser hinzugegeben, die Mischung auf 0°C abgekühlt, das Präzipitat abfiltriert und getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Toluol über Kieselgel chromatographiert und aus 15 mL Heptan:Toluol (1:2) umkristallisiert. Es wurden 170 mg (48,0 % d. Th.) 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)-thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2H-benzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol als dunkelblauer Feststoff erhalten.

Reinheit: 98,5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 12,51 (s, 2H, H-14/14'), 8,82 (d, J = 388,3 Hz, NH-6), 7,02 (s, 2H, H-11/11'), 2,87 (d, J = 6,8 Hz, 4H, H-15/15'), 1,73 – 1,66 (m, 2H, H-16/16'), 1,43 – 1,31 (m, 16H, H-17/17'/18/18'/19/19'/21/21'), 0,95 – 0,91 (m, 12H, H-20/20'/22/22') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151,11 (C-3a/8a), 149,99 (C-12/12'), 143,09 (d, J = 442,7 Hz, C-4a/7a), 138,93 (C-10a/10a'), 135,91 (C-13a/13a'), 131,55 (C-4/8), 123,42 (d, J = 66,4 Hz, C-14/14'), 117,42 (C-11/11'), 104,70 (C-9/9'), 41,48 (C-16/16'), 35,48 (C-15/15'), 32,44 (C-17/17'), 28,88 (C-18/18'), 25,60 (C-21/21'), 23,04 (C-19/19'), 14,18 (C-20/20'), 10,85 (C-22/22') ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 678,18759 (ber. 678,037) [M+H]⁺.

T_g: 139°C.

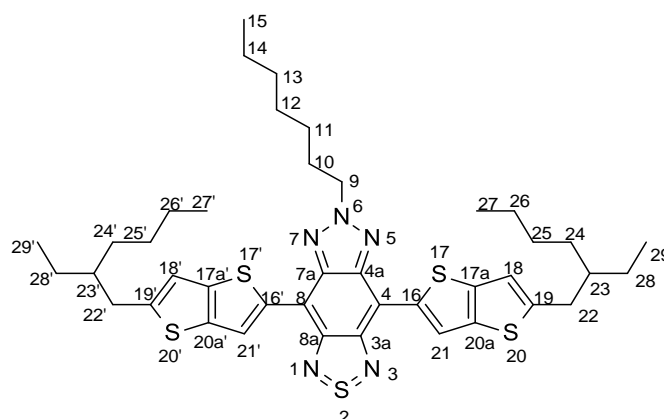
Schmelzpunkt: 227°C.

UV/VIS: 278, 361, 612 nm.

HOMO: -5,117 eV.

LUMO: - 3,430 eV.

7.2.45 Synthese von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-heptylbenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol 149



In einem 50 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)-thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2H-benzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol (0,74 mmol, 1,00 Äq.) in 15,0 mL DMF vorgelegt und anschließend tropfenweise 0,12 mL Triethylamin (0,84 mmol, 1,14 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann tropfenweise 0,13 mL 1-Bromheptan (0,84 mmol, 1,14 Äq.) zugegeben und für 20 h weiter bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde anschließend mit 20 mL Wasser und 10 mL DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 x 50 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mit Heptan:Toluol (4:1) über Kieselgel chromatographiert und aus 10 mL Heptan umkristallisiert. Es wurden 350 mg (78,6 % d. Th.) 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-heptylbenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol als blau-schwarze nadelförmige Kristalle erhalten.

Reinheit: 98,2 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,88 (s, 2H, H-21/21'), 7,00 (s, 2H, H-18/18'), 4,84 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-9), 2,87 (d, *J* = 6,8 Hz, 4H, H-22/22'), 2,27 (p, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-10), 1,73 – 1,67 (m, 2H, H-23/23'), 1,47 – 1,27 (m, 25H, H-11/12/13/14/24/24'/25/25'/26/26'/28/28'), 0,95 – 0,88 (m, 15H, H-15/27/27'/29/29') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 149,92 (C-3a/8a), 149,48 (C-19/19'), 143,16 (C-20a/20a'), 142,57 (C-4a/7a), 138,96 (C-17a/17a'), 137,99 (C-4/8), 123,25 (C-21/21'), 117,83 (C-18/18'), 112,27 (C-16/16'), 58,17 (C-9), 41,67 (C-23/23'), 35,67 (C-22/22'), 32,64 (C-24/24'), 31,85 (C-10), 30,16 (C-11), 29,08 (C-25/25'), 28,89 (C-

12), 26,81 (C-13), 25,82 (C-28/28'), 23,20 (C-26/26'), 22,76 (C-14), 14,31 (C-27/27'), 14,23 (C-15), 11,04 (C-29/29') ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 776,29781 (ber. 776,2904) $[M+H]^+$.

T_g: -6,01°C.

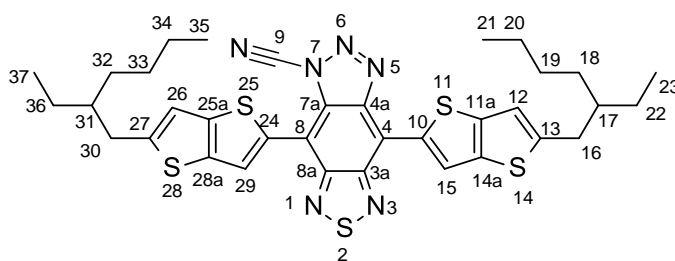
Schmelzpunkt: 88,4°C.

UV/VIS: 342, 384, 696 nm.

HOMO: -5,057 eV.

LUMO: -3,491 eV.

7.2.46 Synthese von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-cyanobenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol 150



In einem 50 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,00 g 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2H-benzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol (1,47 mmol, 1,00 Äq.) in 11,5 mL DMF vorgelegt, anschließend langsam 0,23 mL Triethylamin (1,68 mmol, 1,14 Äq.) zutropft, die Mischung für eine Stunde gerührt und 156 mg Bromcyan (1,47 mmol, 1,00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde anschließend 20 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionslösung anschließend auf 50 mL kaltes Wasser gegeben und der ausfallende Feststoff abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit Heptan:Toluol (4:1) über Kieselgel chromatographiert und aus 15 mL Heptan:Toluol (9:1) umkristallisiert. Es wurden 700 mg (64,8 % d. Th.) 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-cyanobenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol als dunkler, fast schwarzer Feststoff erhalten.

Reinheit: 96,0 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 9,15 (s, 1H, H-15), 7,59 (s, 1H, H-29), 7,04 (s, 1H, H-12), 7,02 (s, 1H, H-26), 2,89 (d, J = 6,7 Hz, 2H, H-16), 2,87 (d, J = 6,7 Hz, 2H, H-30), 1,75 – 1,64 (m, J = 6,0 Hz, 2H, H-17/31), 1,45 – 1,33 (m, 16H, H-18/19/20/22/32/33/34/36), 0,96 – 0,90 (m, 12H, H-21/23/35/37) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 155.01 (C-9), 153.41 (C-3a/8a), 149.88 (C-13/27), 146.48 (C-14a), 142.02 (C-28a), 140.54 (C-4), 139.36 (C-8), 137.51 (C-11a), 134.52 (C-25a), 130.75 (C-4a), 129.87 (C-7a), 127.40 (C-15), 123.60 (C-29), 117.87 (C-12), 117.49 (C-26), 105.39 (C-10), 103.68 (C-24), 41.66 (C-17), 41.63 (C-31), 35.86 (C-16), 35.55 (C-30), 32.63 (C-18), 32.61 (C-32), 29.07 (C-19), 29.03 (C-33), 25.81 (C-22), 25.72 (C-36), 23.18 (C-20/34), 14.31 (C-21/35), 10.99 (C-23/37) ppm.

MS (APCI, positive) m/z 703,18311 (ber. 703,17614) $[M+H]^+$, 675,1.

Schmelzpunkt: 160°C.

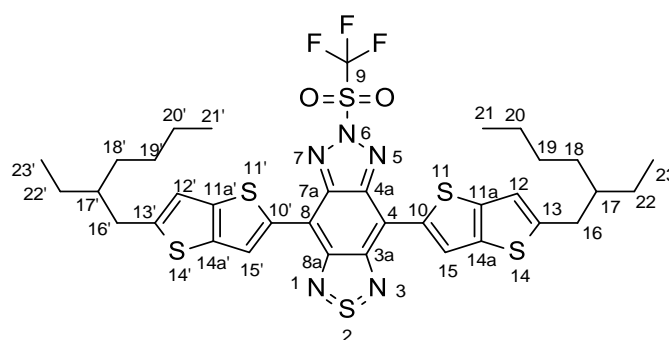
UV/VIS: 318, 343, 580 nm.

Fluoreszenz: 750 nm.

HOMO: -5,505 eV.

LUMO: -2,655 eV.

7.2.47 Synthese von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-triflylbenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol 153



In einem 25 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 500 mg 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2H-benzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol (0,74 mmol, 1,00 Äq.) in 4,70 mL DCM vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 0,14 mL Triethylamin (1,03 mmol, 1,40 Äq.) und 1,80 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (0,01 mmol, 0,02 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 15 Minuten gerührt und dann tropfenweise 0,17 mL Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1,03 mmol, 1,40 Äq.) zugegeben, wobei sich die Mischung sofort grün verfärbte. Die Kühlung wurde entfernt und das Gemisch für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurde die Reaktionslösung auf 20 mL kaltes Wasser gegeben und mit 10 mL DCM verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 x 50 mL Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde aus 15 mL Heptan:Chlorbutan (2:1) umkristallisiert und 210 mg (33,3 % d. Th.) 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-triflylbenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Reinheit: 94,6 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 8,81 (s, 2H, H-15/15'), 6,93 (s, 2H, H-12/12'), 2,81 (d, J = 4,5 Hz, 4H, H-16/16'), 1,71 – 1,63 (m, 2H, H-17/17'), 1,42 – 1,30 (m, 16H, H-18/18'/19/19'/20/20'/22/22'), 0,92 – 0,88 (m, 12H, H-21/21'/23/23') ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 151,89 (C-3a/8a), 151,27 (C-13/13'), 145,19 (C-4a/7a), 144,12 (C-14a/14a'), 139,65 (C-11a/11a'), 137,80 (C-4/8), 124,57 (C-15/15'), 120,63 (C-9), 117,95 (C-12/12'), 113,09 (C-10/10'), 41,59 (C-17/17'), 35,72 (C-16/16'), 32,61 (C-18/18'), 29,02 (C-19/19'), 25,78 (C-22/22'), 23,18 (C-20/20'), 14,31 (C-21/21'), 10,99 (C-23/23') ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ = - 71,5 (s, 3F) ppm.

MS (APCI, positiv) *m/z* 810,13598 (ber. 810,13018) [M+H]⁺, 676,1.

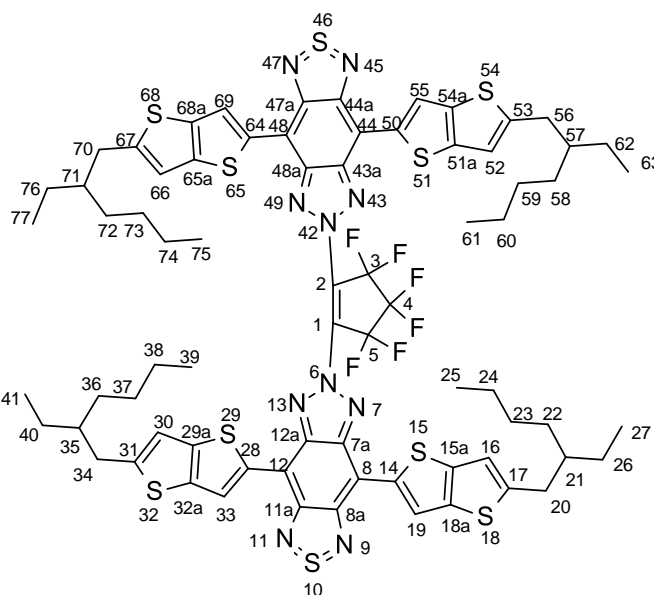
Zersetzungspunkt: >75°C.

UV/VIS: 273, 345, 382, 844 nm.

HOMO: - 5,183 eV.

LUMO: - 3,451 eV.

7.2.48 Synthese von 1,2-Bis-[4,8-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluorcyclopent-1-en 155



In einem 50 mL Zweihalskolben mit Magnetrührer und Thermometer wurden unter Stickstoffatmosphäre 200 mg 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2H-benzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol (0,29 mmol, 1,00 Äq.) in 2,20 mL DMF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden portionsweise 17,7 mg Natriumhydrid (60%ige Suspension in Paraffinöl, 0,44 mmol, 1,50 Äq.) hinzugegeben, das Gemisch 0,5 h gerührt und dann 81,3 mg 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorocyclopenten (0,38 mmol, 1,30 Äq.) in 1,00 mL DMF zugetropft, wobei sich die Mischung grün verfärbte. Dann wurde die Kühlung entfernt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit wurden 20 mL gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung zum Reaktionsgemisch gegeben und mit 10 mL MTBE verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 20 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 x 50 mL Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt

wurde einmal mit Heptan:Toluol (1:1) und einmal mit Heptan:Toluol (4:1) über Kieselgel chromatographiert. Es wurden 40,0 mg (53,9 % d. Th.) 1,2-Bis-[4,8-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluorcyclopent-1-en als dunkelgrünen Feststoff erhalten.

Reinheit: 95,9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,47 (s, 4H, H-19/33/55/69), 6,68 (s, 4H, H-16/30/52/66), 2,70 (d, J = 4,5 Hz, 8H, H-20/34/56/70), 1,59 – 1,56 (m, 4H, H-21/35/57/71), 1,34 – 1,29 (m, 32H, H-22/23/24/26/36/37/38/40/58/59/60/62/72/73/74/76), 0,90 – 0,88 (m, 24H, H-25/27/39/41/61/63/75/77) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 191,20 (d, J = 739,4 Hz, C-1/2), 151,17 (C-8a/11a/44a/47a), 150,98 (C-17/31/53/67), 144,43 (C-18a/32a/54a/68a), 143,75 (C-7a/12a/43a/48a), 139,16 (C-15a/29a/51a/65a), 137,95 (C-8/12/44/48), 130,98 (C-4), 123,98 (C-19/33/55/69), 120,90 (C-3/5), 117,67 (C-16/30/52/66), 112,59 (C-14/28/50/64), 41,56 (C-21/35/57/71), 35,66 (C-20/34/56/70), 32,64 (C-22/36/58/72), 29,06 (C-23/37/59/73), 25,78 (C-26/40/62/76), 23,17 (C-24/38/60/74), 14,31 (C-25/39/61/75), 11,00 (C-27/41/63/77) ppm.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ = - 110,15 (s, 4F), -128,63 (s, 2F) ppm.

MS (APCI, positiv) m/z 1527,3387 (ber. 1527,3365) [M+H]⁺.

Schmelzpunkt: 144°C.

UV/VIS: 389, 717, 920 nm.

HOMO: - 5,20 eV.

LUMO: - 4,12 eV.

8 Literaturverzeichnis

- [1] C. Jasper und I. Sage, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Liquid Crystal for Display Application, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, **2013**.
- [2] M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer und K. Tarumi, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 9048 - 9065.
- [3] B. e. a. Richter, **2008**, *80*, 1-109.
- [4] U.S. Department of Energy, „Energy Efficiency Trends in Residential and Commercial Buildings,“ 2008.
- [5] M. Gustafsson, A. Karlsson, A. P. Pontes Rebelo und B. Widenberg, **2006**, *54*, 1897.
- [6] G. I. Kiani, L. G. Olsson, A. Karlsson und K. P. Esselle, **2010**, *4*, 955.
- [7] B. Newill, M. Wagner, T. Pendell, B. Roushia, B. Holbrook, P. J. Weber, J. P. Moening, T. Hebrink und R. J. Strharsky, **2013**, 459.
- [8] D. Cupelli, F. P. Nicoletta, S. Manfredi, M. Vivacqua, P. Formoso, G. De Filpo und G. Chidichimo, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2009**, *93*, 2008 – 2012.
- [9] M. G. Debije, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 1498 – 1502.
- [10] G. H. Heilmeier und L. A. Zanoni, *Appl. Phys. Lett.*, **1968**, *13*, 3, 91-92.
- [11] P. Kirsch, A. Ruhl, S. Beck, M. Junge, U. Patwal und M. Fischer, „Thiadiazolchinoxalinderivate“. Deutschland Patent DE 10 2015 005 800 A1, 10 11 **2016**.
- [12] R. M. Christie, Colour Chemistry - 2nd Edition, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, **2015**.
- [13] D. J. R. Cristaldi, S. Pennisi und F. Pulvirenti, Liquid Crystal Display Drivers: Techniques and Circuits, Italy: Springer Science+Business Media B.V., **2009**.
- [14] H. Kawamoto, *Proceedings of the IEEE*, **2002**, *90*, 4, 460 - 500.
- [15] G. H. Heilmeier, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **1976**, *23*, 7, 780 - 785.
- [16] T. Geelhaar, K. Griesar und B. Reckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 8798 - 8809.
- [17] R. Baetens, B. P. Jelle und A. Gustavsen, **2010**, *94*, 87 - 105.
- [18] C. M. Lampert, *Society of Vacuum Coaters : Technical Conference Proceedings*, USA, **1993**.
- [19] C. M. Lampert, *Thin Solid Films*, **1993**, *236*, 6 – 13.
- [20] S. D. Rezaei, S. Shannigrahi und S. Ramakrishna, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2017**, *159*, 26 - 51.
- [21] C. M. Lampert, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2003**, *76*, 489 - 499.
- [22] D. J. Gardiner, S. M. Morris und H. J. Coles, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2009**, *93*, 301 - 306.
- [23] H.-K. Kwon, K.-T. Lee, K. Hur, S. H. Moon, M. M. Quasim, T. D. Wilkinson, J.-Y. Han, H. Ko, I.-K. Han, B. Park, B. K. Min, B.-K. Ju, S. M. Morris, R. H. Friend und D.-H. Ko, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1401347 - 1401353.

- [24] Merck KGaA, „Merck unveiled their new product brand eyrise™,“ **2018**, <https://www.merckgroup.com/en/news/new-liquid-crystal-windows-23-10-2018.html>. [Zugriff am 31 10 2018].
- [25] Merck KGaA, „Liquid-Crystal-Window-Technologie,“ Merck KGaA, Darmstadt, **2016**.
- [26] Merck KGaA, „Liquid Crystal Windows,“ Merck KGaA, **2017**, <https://www.merckgroup.com/en/s/licrivision.html>. [Zugriff am 04 02 2018].
- [27] Merck Performance Materials, „Unsere energieeffiziente Lösung: Schaltbare Fenster anstelle Rollläden auf der BAU 2017,“ Merck, **2017**, http://www.merck-performance-materials.de/de/display/lc_windows/lc_windows.html. [Zugriff am 09 02 2018].
- [28] P. Kirsch, A. Hahn, A. Ruhl, S. Beck, J. Pan, M. Junge, A. Beyer und U. Patwal, Deutschland Patent WO 2014/187529 A1, 27 11 **2014**.
- [29] I.-C. Khoo und S.-T. Wu, Optics and Nonlinear optics of Liquid Crystals, Singapore: World Scientific Publishing Co. Ptc. Ltd., **1993**.
- [30] Merck KGaA, „Flüssigkristalle – die richtige Mischung für jede LCD-Technologie,“ Merck KGaA, **2017**, http://www.merck-performance-materials.de/de/display/function_of_lcd_technologies/function_of_lcd_technologies.html. [Zugriff am 10 02 2018].
- [31] P. Bamfield und M. G. Hutchings, Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **2010**.
- [32] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroskopie - 3rd Edition, USA: Springer Science, **2010**, 279.
- [33] M. Bastian, Einfärben von Kunststoffen - Produktanforderungen, Verfahrenstechnik, Prüfmethodik, München: Carl Hanser Verlag, **2010**.
- [34] P. W. Atkins und J. De Paula, Physikalische Chemie, Weinheim: Wiley-VCH, **2013**.
- [35] A. J. W. G. Visser und O. J. Rolinski, „Basic Photophysics,“ **2017**, <http://photobiology.info/Visser-Rolinski.html>. [Zugriff am 21 12 2017].
- [36] T. C. Parker und S. R. Marder, Synthetic Methods in Organic Electronic and Photonic Materials, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, **2015**.
- [37] M. Koenemann, N. G. Pschirer, K. Muellen, F. Nolde, W. Pisula, S. Mueller und C. Kohl, USA Patent US 2011/0042651 A1, 24 02 **2011**.
- [38] H. Seki, C. Shishido, S. Yasui und T. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1982**, 21, 1, 191 - 192.
- [39] U. Claussen, Deutschland Patent DE 3123519 A1, 30 12 **1982**.
- [40] A. V. Ivashchenko, Dichroic dyes for liquid crystal displays, Florida: CRC Press Inc., **1994**.
- [41] G. Weber, R. Eidenschink und D. Erdmann, Deutschland Patent DE 3040102 A1, 03 06 **1982**.

-
- [42] P. Kirsch, S. Beck, M. Junge, U. Patwal und M. Fischer, Deutschland Patent WO 2017/008880 A1, 19 01 **2017**.
- [43] E. Mykowska und D. Bauman, *Zeitschrift für Naturforschung*, **1996**, 51 a, 843 - 850.
- [44] M. Matsui, S. Okada, M. Kadowaki und M. Yamada, *Liquid Crystals*, **2002**, 29, 5, 707 - 712.
- [45] M. T. Sims, L. C. Abbott, S. J. Cowling, J. W. Goodby und J. N. Moore, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 11151 - 11162.
- [46] H. Iwanga, K. Naito und F. Aiga, *Journal of Molecular Structure*, **2010**, 975, 110 - 114.
- [47] H. Iwanga, K. Taira und Y. Nakai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2005**, 443, 105 - 116.
- [48] D. G. Patel, F. Feng, Y.-y. Ohnishi, K. A. Abboud, S. Hirata, K. S. Schanze und J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2599 - 2612.
- [49] T. C. Parker, D. G. Patel, K. Moudgil, S. Barlow, C. Risko, J.-L. Bredas, J. R. Reynolds und S. R. Marder, *Mater. Horiz.*, **2015**, 2, 22 - 36.
- [50] J. Sim, K. Do, K. Song, A. Sharma, S. Biswas, G. D. Sharma und J. Ko, *Organic Electronics*, **2016**, 30, 122 - 130.
- [51] G. Tian, N. Xiang, H. Zhou, Y. Li, Q. Wang und J. Su, *Tetrahedron*, **2016**, 72, 298 - 303.
- [52] Z. Y. Wang, *Near-Infrared Organic Materials and Emerging Applications*, Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, **2013**.
- [53] S. Li, Z. Zhang, M. Shi, C.-Z. Li und H. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 3440 - 3458,.
- [54] J. Roncali, P. Leriche und P. Blanchard, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 3821 - 3838.
- [55] X. Zhang, R. Yamaguchi, K. Moriyama, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann und S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 736 - 740.
- [56] Q. Tong, P. Kirsch, M. Junge, U. Patwal und A. Beyer, Deutschland Patent WO2915&090497 A1, 25 06 **2015**.
- [57] J. Szarko, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, T. Xu, J. Strzalka, T. J. Marks, L. Yu und L. X. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 10 - 26.
- [58] F. Wurthner und K. Meerholz, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 9366 - 9373.
- [59] F. Wudl, M. Kobayashi und A. J. Heeger, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 3382.
- [60] J. Kürti, P. R. Surján und M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 9865 - 9867.
- [61] H. A. M. van Müllekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga und E. W. Meijer, *Materials Science and Engineering*, **2001**, 32, 1 - 40.
- [62] S. Ellinger, K. R. Graham, P. Shi, R. T. Farley, T. T. Steckler, R. N. Brookins, P. Taranekar, J. Mei, L. A. Padilha, T. R. Ensley, H. Hu, S. Webster, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, K. S. Schanze und J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 3805 - 3817.

- [63] L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li. und Y. Yang, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 12633 - 12665.
- [64] G. Qian, B. Dai, M. Luo, D. Yu, J. Zhan, Z. Zhang, D. Ma und Z. Y. Wang, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6208 - 6216.
- [65] L. E. Polander, L. Pandey, S. Barlow, S. P. Tiwari, C. Risko, B. Kippelen, J.-L. Brédas und S. R. Marder, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 23149 - 23163.
- [66] Y. Yamashita, K. Ono, M. Tomura und T. Shoji, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 29, 10169 - 10178,.
- [67] X. Li, A. Liu, S. Xun, W. Qiao, X. Wan und Z. Y. Wang, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 17, 3785 - 3787.
- [68] Y. Wang und T. Michinobu, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 6200 - 6214.
- [69] K. Pilgram, M. Zupan und R. Skiles, *J. Heterocycl. Chem.*, **1970**, *7*, 3, 629 - 633.
- [70] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans und E. W. Meijer, *Chem. Commun.*, **1996**, 2163 - 2164.
- [71] M. L. Tang und Z. Bao, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 446 - 455.
- [72] H. Bronstein, J. M. Frost, A. Hadipour, Y. Kim, C. B. Nielsen, R. S. Ashraf, B. P. Rand, S. Watkins und I. McCulloch, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 277 - 285.
- [73] Y. He, X. Wang, J. Zhang und Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 45 - 51.
- [74] F. Wang, Y. Liu, X. Wan, J. Zhou und Y. Chen, *Sci. China Chem.*, **2011**, *54*, 4, 617 - 624.
- [75] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, W. Mammo, F. Zhang, O. Inganäs und M. R. Andersson, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 20, 4470 - 4473.
- [76] C.-Y. He, C.-Z. Wu, F.-L. Qing und X. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 4, 1712 - 1718.
- [77] J. Zhang, T. C. Parker, W. Chen, L. Williams, V. N. Khrustalev, E. V. Jucov, S. Barlow, T. V. Timofeeva und S. Marder, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 360 - 370.
- [78] D. Leusser, J. Henn, N. Kocher, B. Engels und D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1781 - 1793.
- [79] R. H. Schlessinger und I. S. Ponticello, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 15, 4190 - 4191.
- [80] T. Strassner und J. Fabian, *J. Phys. Org. Chem.*, **1997**, *10*, 33 - 41.
- [81] H. Li, T. L. Tam, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar und A. C. Grimsdale, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1, 46 - 49.
- [82] T. L. Tam, H. Li, F. Wei, K. Tan, C. Kloc, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar und A. C. Grimsdale, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 15, 3340-3343.
- [83] H. Li, F. Zhou, T. L. D. Tam, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, H. Su und A. C. Grimsdale, *J. Mater. Chem.*, **2013**, *1*, 1745 - 1752.
- [84] T. L. Tam, H. Li, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar und A. C. Grimsdale, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 17, 4612 - 4615.
- [85] B. Hu, M. Li, W. Chen, X. Wan, Y. Chen und Q. Zhang, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 50137 - 50145.
- [86] T. Nakamura, S. Okazaki, N. Arakawa, M. Satou, M. Endo, Y. Murata und A. Wakamiya, *J. Photopolym.*

Sci. Technol., **2017**, *30*, *5*, 561 - 568.

- [87] C. Kitamura, S. Tanaka und Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, , **1995**, 63 - 64.
- [88] S. Miao, P. v. R. Schleyer, J. I. Wu, K. I. Hardcastle und U. H. F. Bunz, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, *6*, 1073 - 1076.
- [89] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao und N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6317 - 6318.
- [90] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta und P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3842 - 3888.
- [91] J. I. Wu, C. S. Wannere, Y. Mo, P. v. R. Schleyer und U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 4343 - 4349.
- [92] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 1676 - 1686.
- [93] G. W. H. Cheeseman, Quinoxalines and Related Compounds. Part VI. Substitution of 2,3-Dihydroxyquinoxaline and its 1,4-Dimethyl Derivative., Campden Hill Road, London: Queen Elizabeth College, **1962**, 1170 - 1176.
- [94] T. Dallos, M. Hamburger und M. Baumgarten, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, *8*, 1936 - 1939.
- [95] P.-Y. Gu, J. Zhang, G. Long, Z. Wang und Q. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 3809 - 3814.
- [96] M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov, S. N. Osipov, N. A. Radychev, D. Y. Godovskiy, I. O. Konstantinov, F. C. Chen, E. N. Koukaras und G. D. Sharma, *Organic Electronics*, **2017**, *46*, 192 - 202.
- [97] T. Hasegawa, M. Ashizawa, K. Aoyagi, H. Masunaga, T. Hikima und H. Matsumoto, *Org Lett.*, **2017**, *19*, 3275 - 3278.
- [98] P. Kirsch, *Quantenchemische Rechnungen zur Erschließung neuer dichroitischen Nah-Infrarotfarbstoffen - unpublished*, Darmstadt, **2015**.
- [99] U. Urleb, Houben-Weyl Volume E 9b, Part 2: Hetarenes IV: six-membered and larger hetero-rings with maximal unsaturation - Quinoxalines, Thieme, 205.
- [100] J. J. Li, S. Hunt, Q. Shixin, W. Yang, D. J. Heilig, J. E. Low, J. R. Luly, B. D. Roth, D. T. Connor, S. R. Miller, R. A. Glynn, Q. Ye, W. S. Yue, B. K. Trivedi und K. G. Carson, **2003**, *11*, 3777 - 3790.
- [101] D. R. Romer, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2009**, *46*, 317 - 319.
- [102] K. Makino und H. Yoshioka, **1987**, *26*, *5*, 1215 - 1220.
- [103] A. Monge, J. A. Palop, A. Pinol, F. J. Martinez-Crespo, S. Narro, M. Gonzalez, Y. Sainz, A. Lopez De Cerain, E. Hamilton und A. J. Barker, **1994**, *31*, *5*, 1135 - 1139.
- [104] L. O. Moore und J. W. Clark, USA/New York Patent 3,086,019, 16 April **1963**.
- [105] L. V. Saloutina, A. Y. Zapevalov, V. I. Saloutin, M. I. Kodess, V. E. Kirichenko, M. G. Pervova und O. N. Chupakhin, **2005**, *126*, 976 - 983.
- [106] L. O. Moore und J. W. Clark, **1965**, *30*, 2472 - 2474.

- [107] I. P. Kolenko, T. I. Filyakova, A. Y. Zapevalov und É. P. Lur'e, „A New Method of Synthesis of Perfluorinated Epoxyalkanes,“ **1979**, *11*, 2509 - 2512.
- [108] Synquest Laboratories, „1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2,3-butanedione Safety Data Sheet,“ Alachua/ USA, **2012**.
- [109] V. V. Bardin, A. A. Kolomeitsev, G. G. Furin und Y. L. Yagupolskii, „Trifluormethylation of Perfluoraromatic compounds using Trifluormethyltrimethylsilane in the presence of fluoride ions,“ (Original 1693 - 1694), **1990**, *7*, 1539.
- [110] V. N. Movchun, A. A. Kolomeitsev und Y. L. Yagupolskii, **1993**, *70*, 255 - 257.
- [111] J.-A. Ma und D. Cahard, **2007**, *128*, 975 - 996.
- [112] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, **2013**, 130-139.
- [113] A. A. Kolomeitsev, V. N. Movchun und Y. L. Yagupolskii, **1992**, *33*, 41, 6191 - 6192.
- [114] S. L. Buchwald, E. J. Cho, T. D. Senecal, T. Kinzel, Y. Zhang und D. A. Watson, **2010**, *328*, 1679 - 1681.
- [115] J. F. Hartwig, M. G. Mormino und P. S. Fier, **2014**, *16*, 1744 - 1747.
- [116] Aspira Scientific, „Aspira Chemical - Fluorination Portal,“ Aspira Chemical, **2017**, <http://aspirasci.com/fluorination>. [Zugriff am 10 10 2017].
- [117] M. Mormino, P. Fier und J. Hartwig, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1744 - 1747.
- [118] M. Oishi, H. Kondo und H. Amii, *Chem. Commun.*, **2009**, 1909-1911.
- [119] J. F. Hartwig, H. Morimoto, T. Tsubogo und N. D. Litvinas, **2011**, *50*, 3793 - 3798.
- [120] H. Urata und T. Fuchikami, *Tetrahedron Letters*, **1991**, *32*, 91-94.
- [121] M. Schlosser und F. Cottet, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 4181 - 4184.
- [122] G. Yin, I. Kalvet, U. Englert und F. Schoenebeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4164 - 4172.
- [123] P. Kirsch, G.-V. Rösenthaller und A. Kolomeitsev. Deutschland Patent DE 102 54 597 A1, 22 11 **2002**.
- [124] W. Tyrra, D. Naumann, B. Hoge und Y. L. Yagupolskii, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2003**, *119*, 101 - 107.
- [125] K. Jouvin, C. Matheis und L. J. Goossen, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 14324 - 14327.
- [126] J. T. Reeves, K. Camara, Z. S. Han, Y. Xu, H. Lee, C. Busacca und C. H. Senanayake, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1196 - 1199.
- [127] W. Zhong und X. Liu, *Tetrahedron Letters*, **2014**, *55*, 4909 - 4911.
- [128] Z. Weng, W. He, C. Chen, R. Lee, D. Tan, Z. Lai, D. Kong, Y. Yuan und K.-W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1548 - 1552.
- [129] A. J. Goodman, S. P. Stanforth und B. Tarbit, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 15067 - 15070.
- [130] abcr GmbH, „Produktinformation - 1,1,2,2,3,3-Hexafluoro-2,3-dihydro-cyclopenta[b]quinoxaline,“ 13 03 **2017**, <https://www.abcr.de/shop/de/1-1-2-2-3-3-Hexafluoro-2-3-dihydro-cyclopenta-b-quinoxaline.html/>.

[Zugriff am 13 10 2017].

- [131] P. Stoessel, N. Koenen und E. Breuning, Deutschland Patent WO2015/036074A1, 19 03 **2015**.
- [132] P. E. Lindner und D. M. Lemal, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 5109 - 5115.
- [133] P. T. Kaplan, L. Xu, B. Chen, K. R. McGarry, S. Yu, H. Wang und D. A. Vivic, *Organometallics*, **2013**, *32*, 7552 - 7558.
- [134] Z.-Y. Yang, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 4410 - 4416.
- [135] O. Tverskoy, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel und U. H. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3557 - 3560.
- [136] J. Engelhart, B. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger und U. Bunz, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 10832 - 10839.
- [137] J.-H. Kim, C. E. Song, B. Kim, I.-N. Kang, W. S. Shin und D.-H. Hwang, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 1234-1242.
- [138] W. Tang, S. P. Singh, K. H. Ong und Z.-K. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1497 - 1505.
- [139] B. D. Lindner, Y. Zhang, S. Höfle, N. Berger, C. Teusch, M. Jesper, K. I. Hardcastle, X. Qian, U. Lemmer, A. Colsmann, U. H. F. Bunz und M. Hamburger, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 5718 - 5724.
- [140] Y. Lee und W. H. Jo, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 8379 - 8386.
- [141] P. Biegger, M. Schaffroth, K. Brödner, O. Tverskoy, F. Rominger und U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 14844 - 14847.
- [142] W.-Q. Zhang, K. Cheng, X. Yang, Q.-Y. Li, H. Zhang, Z. Ma, H. Lu, H. Wu und X.-J. Wang, *Org. Chem. Front*, **2017**.
- [143] W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 4796 - 4801.
- [144] X. Du, J. Qi, Z. Zhang, D. Ma und Z. Wang, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 2178 - 2185.
- [145] S. Castro, J. J. Fernandez, R. Vicente, F. J. Fananás und F. Rodríguez, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9089 - 9091.
- [146] H. P. L. Gemoets, I. Kalvet, A. V. Nyuchev, N. Erdmann, V. Hessel, F. Schoenebeck und T. Noel, *Chemical Science*, **2017**, *8*, 1046 - 1055.
- [147] B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. da Silva Júnior und J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 228 - 255.
- [148] T. L. D. Tam, W. Ye, H. H. R. Tan, F. Zhou, H. Su, S. G. Mhaisalkar und A. C. Grimsdale, *J. Org. Chem*, **2012**, *77*, 10035 - 10041.
- [149] K. Ono, Y. Okazaki, M. Ohkita, K. Saito und Y. Yamashita, *Heterocycles*, **2004**, *63*, 10, 2207 - 2210.
- [150] L. Chen, X. Li, W. Ying, F. Guo, J. Li und J. Hua, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 1770 - 1780.
- [151] J. Buckley, *Chem. Eng. News*, **1982**, *60*, 28, 5.
- [152] T. Fujimoto, F. Becker und T. Ritter, *Org. Process Res. Dev.*, **2014**, *18*, 1041 - 1044.

-
- [153] T. V. Huges, S. D. Hammond und M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 401- 402.
- [154] K. Niedermann, N. Früh, E. Vinogradova, M. S. Wiehn, A. Moreno und A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1059 - 1063.
- [155] A. A. Gakh, S. V. Romaniko, B. I. Ugrak und A. A. Fainzilberg, *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 35, 7447 - 7458.
- [156] N. Grimster, L. Zhang und V. V. Fokin, *J Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 2510 - 2511.
- [157] H. A. Dabbagh und W. Lwowski, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7284 - 7290.
- [158] T. T. Steckler, M. J. Lee, Z. Chen, O. Fenwick, M. R. Andersson, F. Cacialli und H. Sirringhaus, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 5133 - 5141.
- [159] Y.-F. Wang, J. Qiu, D. Kong, Y. Gao, F. Lu, P. Gopal und F.-X. Chen, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 365 - 368.
- [160] I. Kieltsch, P. Eisenberger und A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 754.
- [161] P. Eisenberger, S. Gischig und A. Togni, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2579.
- [162] J. Charpentier, N. Früh und A. Togni, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 650 - 682.
- [163] V. I. Meshcheryakov, B. A. Shainyan, L. L. Tolstikova und A. I. Albanov, *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2003**, *39*, 10, 1583 - 1587.
- [164] S. V. Pasenok und W. K. Appel, *Journal of Fluorine Chemistry*, **1995**, *75*, 137 - 142.
- [165] H. V. W. G. R. F. M. H. B. M. P. J. D. J. Pommerehne, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 551-554.
- [166] Z. Motylewski, *Cracow. Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie*, **1908**, *32*, 4.
- [167] K. Hermann und G. Simchen, **1981**, 333 - 341.
- [168] H.-J. Frohn, Efficient Preparations of Fluorine Compounds - Chapter 13: Tetramethylammonium Fluoride, [N(CH₃)₄]F, a Widely Applicable Reagent to Introduce Fluoride Ions and a Suitable Nucleophile to Initiate the Transfer of Perfluoroorganyl Groups to Electrophiles, Roesky H. W./ John Wiley & Sons Inc., **2013**, 76-78.
- [169] H. Morimoto, T. Tsubogo, N. Litvinas und J. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3793 - 3798.
- [170] L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street und Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 6642 -6671.
- [171] E. Bamberger und J. Lorenzen, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **1892**, *25*, 3539.
- [172] K. H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann, R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz und E. Schaumann, Houben-Weyl: Methods of organic chemistry Vol. E9 b1 - Heterenes IV - Part 2a Six-Membered Rings and Larger Hetero-Rings with Maximum Unsaturation, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, **1998**.
- [173] E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein und K. Ziegler, Houben-Weyl- Methods of Organic Chemistry 4th Edition: Hydrazines, Azines; Azo-, Azoxy-Compounds I; Diazenes I, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, **1967**.
- [174] M. F. Reich, P. F. Fabio, V. J. Lee, N. A. Kuck und R. T. Testa, *J. Med. Chem.*, **1989**, *32*, 2474 - 2485.

-
- [175] R. A. Aitken, I. M. Fairhurst, A. Ford, E. Y. Milne, D. W. Russell und M. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1997**, 3107 - 3112.
- [176] V. Tamilavan, M. Song, S. Jin und M. H. Hyun, *Synthetic Metals*, **2011**, *161*, 1199-1206.
- [177] H. Suzuki und T. Kawakami, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3361 - 3363.
- [178] G. Noronha, K. Barrett, J. Cao, C. Gritzen, X. Gong, J. Hood, C. C. Mak, A. McPherson, V. P. Pathak, J. Renick, R. Soll, U. Splittgerber, W. Wrasidlo, B. Zeng, N. Zhao und E. Dneprvskaia, USA Patent WO2005/096784 A2, 20 10 **2005**.
- [179] M. P. Hay, A. Blaser, W. A. Denny, K. O. Hicks, H. H. Lee, K. Pchalek, F. B. Pruijn, B. G. Siim, W. R. Wilson und S. Yang, Neuseeland Patent WO 2006/104406 A1, 5 10 **2006**.
- [180] D. N. Kamber, Y. Liang, R. J. Blizzard, F. Liu, R. A. Mehl, K. N. Houk und J. A. Prescher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 8388 - 8391.
- [181] D. L. Browne, *Angew. Chem.*, **2014**, *126*, 1506 - 1508.
- [182] R. S. Bhide, J. V. Duncia, J. Hynes, S. K. Nair, W. J. Pitts, S. R. Kumar, D. S. Gardner, N. Murugesan, V. R. Paidi, J. B. Santella, R. K. Sistla und H. Wu, USA Patent WO2014/074657 A1, 15 5 **2014**.
- [183] P. Biju und Y. Yu, *Tetrahedron Letters*, **2007**, *48*, 5279 - 5282.
- [184] M. Somei und M. Natsume, *Tetrahedron Letters*, **1974**, *5*, 461 - 462.
- [185] J. Hynes, W. W. Doubleday, A. J. Dyckman, J. D. Godfrey, J. A. Grosso, S. Kiau und K. Leftheris, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 4, 1368 - 1371.
- [186] D. W. Knight und P. B. Little, *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38*, 28, 5037 - 5040.
- [187] A. Furst, R. C. Berlo und S. Hooton, *Chem. Rev.*, **1965**, *65*, 1, 51 - 68.



Anhang

[1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline

Tabelle 18: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin **76**.

Empirical formula	C ₁₀ H ₅ F ₆ N ₂ Cl
Molecular weight	302.61 g/mol
Diffractometer/Detector	SuperNova (Agilent), Atlas CCD Detector
Radiation	Cu K α (1.5418 Å), X-ray mirrors
Crystal size	(0.325 x 0.016 x 0.016) mm ³
Temperature	200 K
Crystal Diffraction Experiment ID	exp_2252
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Lattice parameters:	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	14.3948(19) Å, 6.7968(6) Å, 11.5596(15) Å
α , β , γ	90.00°, 99.333(13)°, 90.00°
Unit cell volume	1116.0(2) Å ³
Formula units per unit cell	4
F(000)	600
Calculated density	1.801 g/cm ³
Linear absorption coeff.	3.701 mm ⁻¹
Scan	ω -scans
Measured reflections	2738
Index limits	-15 \leq h \leq 14; -7 \leq k \leq 7; -9 \leq l \leq 11
<i>R</i> _{int} (internal consistency of the dataset)	0.0532
Reflections used	1380
Refined parameters / restraints	173 / 0
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2 σ)	0.1132
<i>wR</i> ² (all data)	0.3208
Goof <i>S</i>	1.065
Max. shift in final cycle	\leq 1.044
Max./min. differential electron density	max: 0.724 / min: -0.623 e/Å ³
Structure Solution / Refinement	SHELX-97: G.M. Sheldrick, <i>Acta Cryst. A</i> , 64, 2008, 112 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1997.
Automated Report	Olex2.1.2 2013.12.10 svn.r2850 for OlexSys

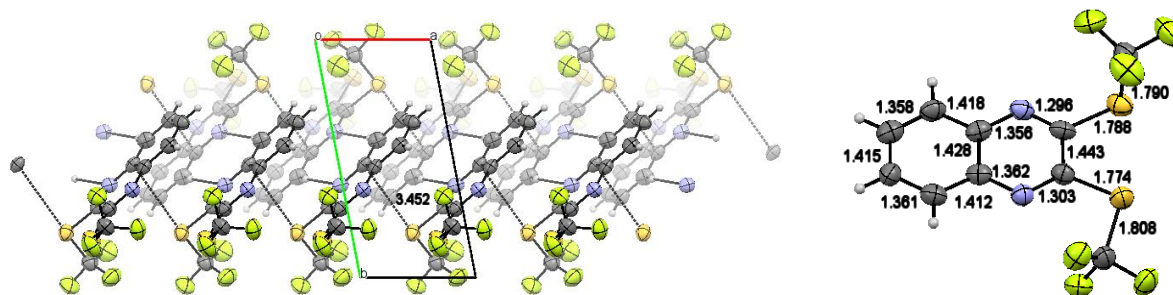


Abbildung 67: Packung von 2,3-Bis(trifluormethylthio)chinoxalin **70** dargestellt entlang der c-Achse inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen mit Angabe des Abstands in Å und Analyse eines einzelnen Moleküls mit Angabe der Bindungslängen in Å.

Tabelle 19: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 2,3-Bis(trifluormethylthio)chinoxalin **70**.

Empirical formula	C ₁₀ H ₄ F ₆ N ₂ S ₂
Molecular weight	330.27 g/mol
Diffractometer/Detector	SuperNova (Agilent), Atlas CCD Detector
Radiation	Cu Kα (1.5418 Å), X-ray mirrors
Crystal size	(0.552 × 0.073 × 0.012) mm ³
Temperature	200 K
Diffraction Experiment ID	exp_2641
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Lattice parameters:	
a, b, c	4.7424(8) Å, 10.1515(14) Å, 13.1832(13) Å
α, β, γ	77.851(10)°, 88.540(10)°, 79.141(13)°
Unit cell volume	609.28(14) Å ³
Formula units per unit cell	2
F(000)	328
Calculated density	1.800 g/cm ³
Linear absorption coeff.	4.653 mm ⁻¹
Scan	ω-scans
Measured reflections	1766
Index limits	-4 ≤ h ≤ 4; -11 ≤ k ≤ 11; -14 ≤ l ≤ 14
R _{int} (internal consistency of the dataset)	0.0350
Reflections used	1384
Refined parameters / restraints	182 / 0
R1 (I > 2σ)	0.0918
wR ² (all data)	0.2627
Goof S	1.068
Max. shift in final cycle	≤ 0.002
Max./min. differential electron density	max: 0.730 / min: -0.695 e/Å ³
Structure Solution / Refinement	SHELX-97: G.M. Sheldrick, <i>Acta Cryst. A</i> , 64, 2008 , 112 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1997 .
Automated Report	Olex2.1.2 2015.09.30 svn.r3233 for OlexSys

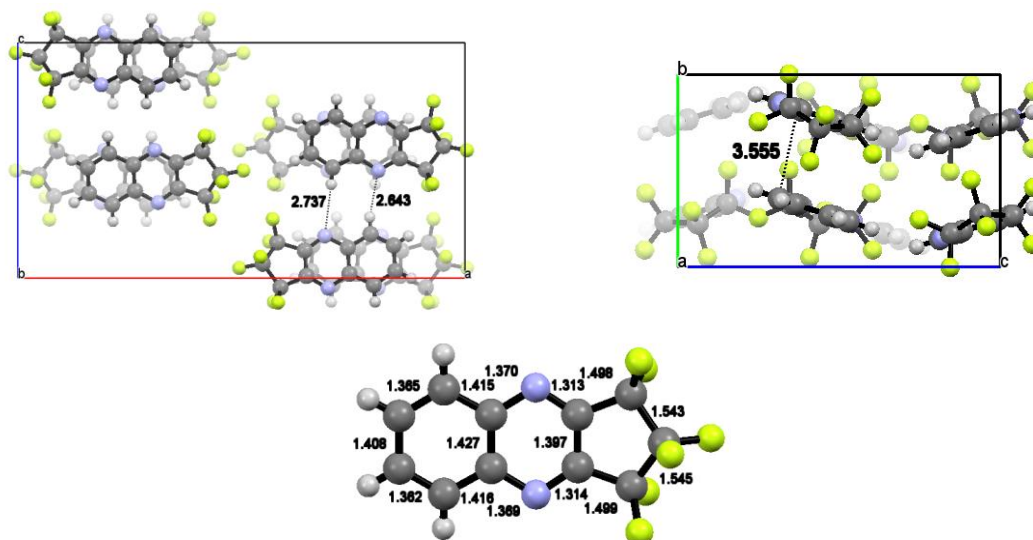


Abbildung 68: Packung von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin 71 dargestellt entlang der c-Achse und der b-Achse mit Angabe der intermolekularen Abstände in Å und Analyse eines einzelnen Moleküls mit Angabe der Bindungslängen in Å.

Tabelle 20: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin 71.

Empirical formula	C ₁₁ H ₄ F ₆ N ₂
Molecular weight	278.16 g/mol
Diffractometer/Detector	SuperNova (Agilent), Atlas CCD Detector
Radiation	Cu Kα (1.5418 Å), X-ray mirrors
Crystal size	(0.4432 × 0.2493 × 0.0258) mm ³
Temperature	200 K
Diffraction Experiment ID	exp_2655
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbcn
Lattice parameters:	
a, b, c	23.3741(9) Å, 7.3190(3) Å, 12.2905(5) Å
α, β, γ	90.00°, 90.00°, 90.00°
Unit cell volume	2102.60(14) Å ³
Formula units per unit cell	8
F(000)	1104
Calculated density	1.757 g/cm ³
Linear absorption coeff.	1.646 mm ⁻¹
Scan	ω-scans
Measured reflections	3534
Index limits	-26 ≤ h ≤ 22; -4 ≤ k ≤ 8; -11 ≤ l ≤ 13
R _{int} (internal consistency of the dataset)	0.0177
Reflections used	1611
Refined parameters / restraints	172 / 0
R1 (I > 2σ)	0.0365
wR ² (all data)	0.0983
GoF S	1.053
Max. shift in final cycle	≤ 0.003
Max./min. differential electron density	max: 0.176 / min: -0.219 e ⁻ /Å ³
Structure Solution / Refinement	SHELX-97: G.M. Sheldrick, <i>Acta Cryst. A</i> , 64, 2008, 112 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1997.
Automated Report	Olex2.1.2 2015.09.30 svn.r3233 for OlexSys

Tabelle 21: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethyl-carboxylat **101**.

Table 1: Structure solution and refinement parameters

Empirical formula	C ₃₇ H ₆₂ N ₄ O ₂ S ₅
Molecular weight	735.05 g/mol
Diffractometer/Detector	SuperNova (Agilent), Atlas CCD Detector
Radiation	Cu K α (1.5418 Å), X-ray mirrors
Crystal size	(0.0586 x 0.0418 x 0.0073) mm ³
Temperature	298 K
Diffraction Experiment ID	exp_2734
Crystal system	tridinic
Space group	P-1
Lattice parameters:	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	11.5136(18) Å, 15.025(3) Å, 24.539(4) Å
α , β , γ	78.561(14)°, 88.368(13)°, 68.751(15)°
Unit cell volume	3873.5(11) Å ³
Formula units per unit cell	4
F(000)	1552
Calculated density	1.260 g/cm ³
Linear absorption coeff.	3.047 mm ⁻¹
Scan	ω -scans
Measured reflections	15667
Index limits	-12 \leq h \leq 13; -17 \leq k \leq 16; -27 \leq l \leq 28
<i>R</i> _{int} (internal consistency of the dataset)	0.1003
Reflections used	10394
Refined parameters / restraints	510 / 11
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2 σ)	0.1255
<i>wR</i> ² (all data)	0.3576
GoofS	1.254
Max. shift in final cycle	\leq 3.123
Max./min. differential electron density	max: 1.233 / min: -0.983 e/Å ³
Structure Solution / Refinement	SHELX-97; G.M. Sheldrick, <i>Acta Cryst. A</i> , 64, 2008 , 112 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1997 .
Automated Report	Olex2, 1.2 2015.09.30 svn.r3233 for OlexSys

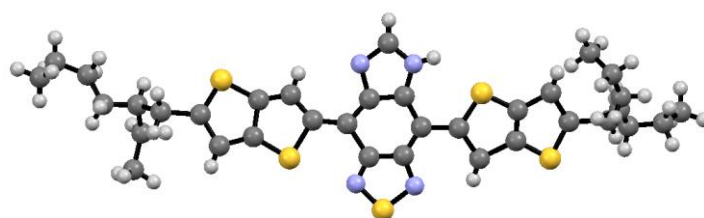


Abbildung 69: Analyse eines einzelnen Moleküls von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]-thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **109**.

Tabelle 22: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]-thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol **109**.

Table 1: Structure solution and refinement parameters

Empirical formula	C ₃₅ H ₃₀ N ₄ S ₅
Molecular weight	670.96 g/mol
Diffractometer/Detector	SuperNova (Agilent), Atlas CCD Detector
Radiation	Cu K α (1.5418 Å), X-ray mirrors
Crystal size	(0.1614 x 0.0322 x 0.0207) mm ³
Temperature	298 K
Diffraction Experiment ID	exp_2760
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
Lattice parameters:	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	14.391(4) Å, 8.4756(11) Å, 14.738(3) Å
α , β , γ	90.00°, 97.30(2)°, 90.00°
Unit cell volume	1783.0(6) Å ³
Formula units per unit cell	2
F(000)	704
Calculated density	1.250 g/cm ³
Linear absorption coeff.	3.220 mm ⁻¹
Scan	ω -scans
Measured reflections	3947
Index limits	-16 \leq h \leq 11; -9 \leq k \leq 5; -15 \leq l \leq 16
<i>R</i> _{int} (internal consistency of the dataset)	0.0680
Reflections used	3211
Refined parameters / restraints	288 / 10
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ)	0.1819
<i>wR</i> ² (all data)	0.4816
Goodness	1.523
Abs. Structure (Flack- <i>x</i>)	0.13(10)
Max. shift in final cycle	\leq 0.437
Max./min. differential electron density	max: 0.620 / min: -0.623 e ⁻ /Å ³
Structure Solution / Refinement	SHELX-97 G.M. Sheldrick, <i>Acta Cryst. A</i> , 64, 2008 , 112 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1997 .
Automated Report	Olex2.1.2 2017.02.23 svn.r3390 for OlexSys

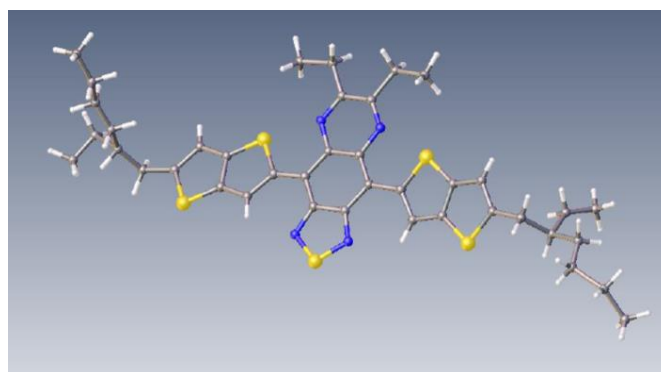


Abbildung 70: Analyse eines einzelnen Moleküls von 6,7-Diethyl-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **106**.

Tabelle 23: Leistung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 6,7-Diethyl-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin **106**.

Table 1: Structure solution and refinement parameters

Empirical formula	C ₄₀ H ₄₈ N ₄ S ₅
Molecular weight	745.12 g/mol
Diffractometer/Detector	SuperNova (Agilent), Atlas CCD Detector
Radiation	Cu K α (1.5418 Å), X-ray mirrors
Crystal size	(0.5015 × 0.0794 × 0.0199) mm ³
Temperature	200 K
Diffraction Experiment ID	exp_2559
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Lattice parameters:	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	7.6419(7) Å, 13.7065(9) Å, 19.1712(19) Å
α , β , γ	80.399(7) ^o , 86.074(8) ^o , 82.466(7) ^o
Unit cell volume	1960.6(3) Å ³
Formula units per unit cell	2
F(000)	792
Calculated density	1.262 g/cm ³
Linear absorption coeff.	2.976 mm ⁻¹
Scan	ω -scans
Measured reflections	9358
Index limits	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 5; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14; -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
<i>R</i> _{int} (internal consistency of the dataset)	0.0334
Reflections used	5938
Refined parameters / restraints	365 / 0
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2 σ)	0.1332
<i>wR</i> ² (all data)	0.4130
Goof <i>S</i>	1.287
Max. shift in final cycle	≤ 0.301
Max./min. differential electron density	max: 1.332 / min: -0.776 e ⁻ /Å ³
Structure Solution / Refinement	SHELX-97: G.M. Sheldrick, <i>Acta Cryst. A</i> , 64, 2008 , 112 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1997 .
Automated Report	Olex2.1.2 2013.12.10 svn.r2850 for OlexSys

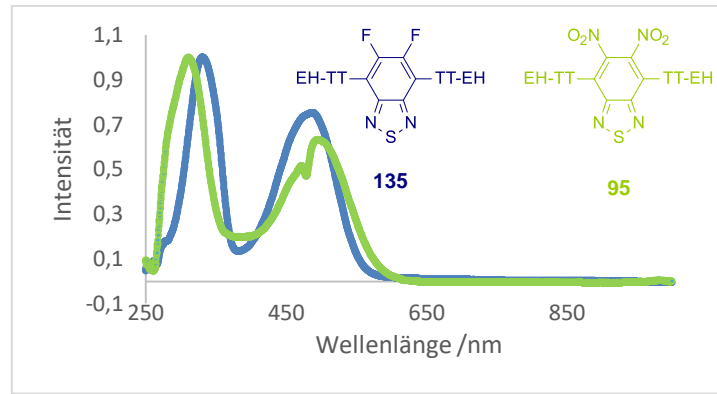


Abbildung 71: Absorptionsspektren der Zwischenstufen **95** und **135**.

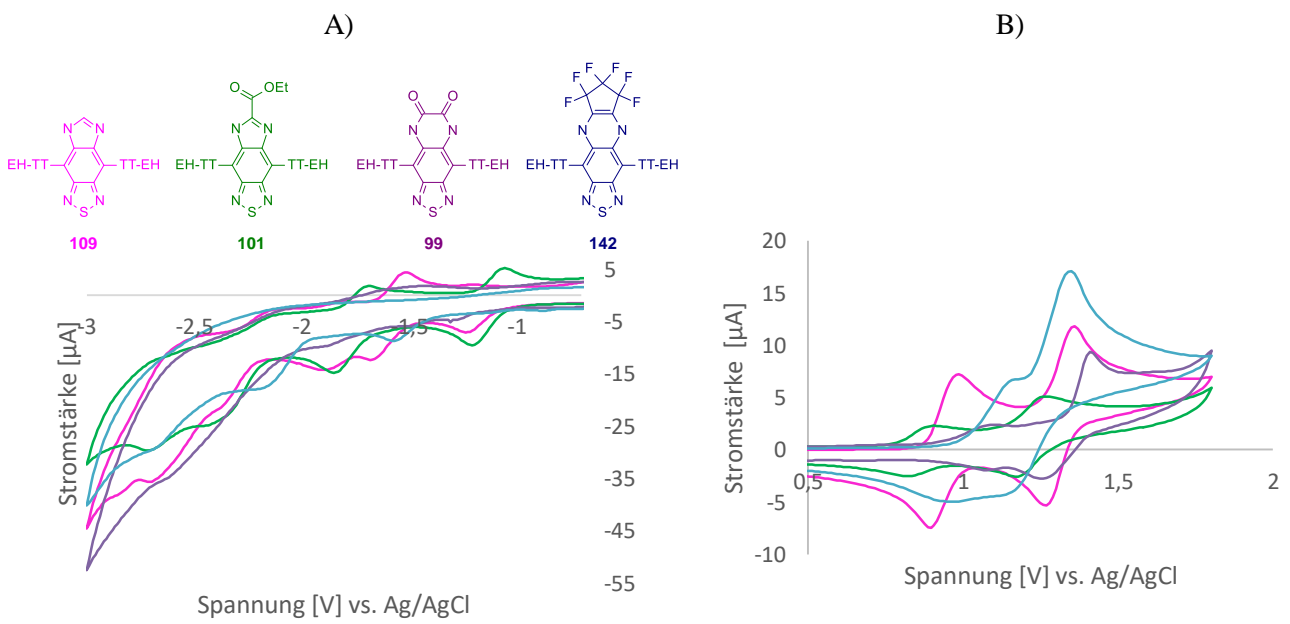


Abbildung 72: Cyclovoltammogramme von **109**, **101**, **99** und **142**, wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde, um den Messbereich zu erweitern. Alle Messungen wurden mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert.

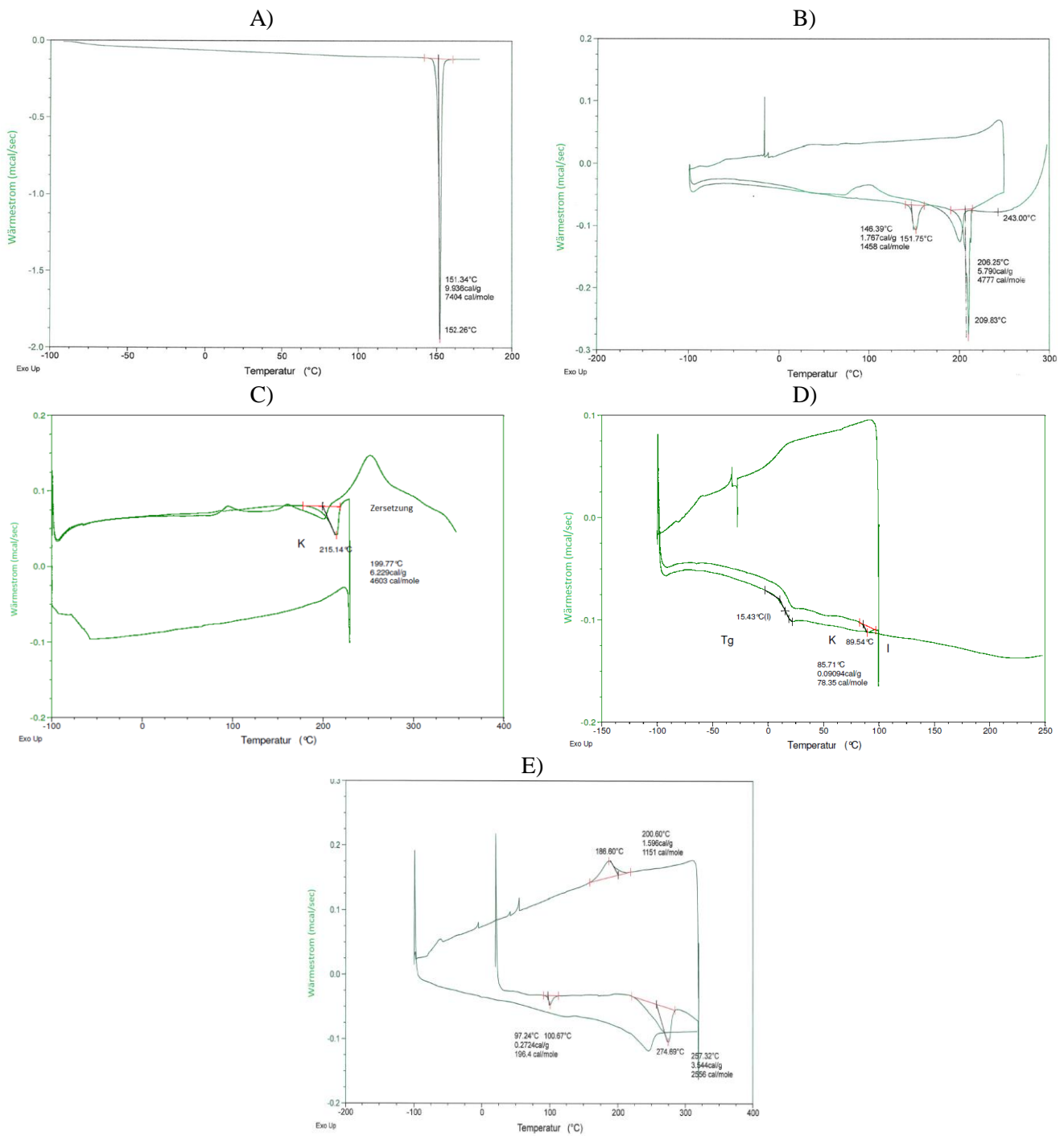


Abbildung 73: DSC-Analysen von A) 106, B) 141, C) 138, D) 140 und E) 99.

[1,2,3]Triazolo[2,1,3]thiadiazol

Tabelle 24: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-cyanobenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol **150**.

Table 1: Structure solution and refinement parameters

Empirical formula	C ₃₅ H ₃₆ N ₆ S ₅
Molecular weight	703.01 ^g / _{mol}
Diffractometer/Detector	SuperNova (Agilent), Atlas CCD Detector
Radiation	Cu K α (1.5418 Å), X-ray mirrors
Crystal size	(0.2455 x 0.0721 x 0.0144) mm ³
Temperature	298 K
Diffraction Experiment ID	exp_2889
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Lattice parameters:	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	20.919(2) Å, 7.7509(7) Å, 23.599(3) Å
α , β , γ	90.00°, 111.332(13)°, 90.00°
Unit cell volume	3564.3(6) Å ³
Formula units per unit cell	4
F(000)	1480
Calculated density	1.310 ^g / _{cm³}
Linear absorption coeff.	3.261 mm ⁻¹
Scan	ω -scans
Measured reflections	14693
Index limits	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19; -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7; -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
<i>R</i> _{int} (internal consistency of the dataset)	0.0565
Reflections used	3737
Refined parameters / restraints	420 / 5
<i>R</i> 1 (<i>I</i> > 2 σ)	0.1045
<i>wR</i> ² (all data)	0.3484
GooF S	1.260
Max. shift in final cycle	≤ 0.394
Max./min. differential electron density	max: 0.492 / min: -0.587 e ⁻ /Å ³
Structure Solution / Refinement	SHELX-97: G.M. Sheldrick, <i>Acta Cryst. A</i> , 64, 2008, 112 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1997.
Automated Report	Olex2.1.2 2017.02.23 svn.r3390 for OlexSys

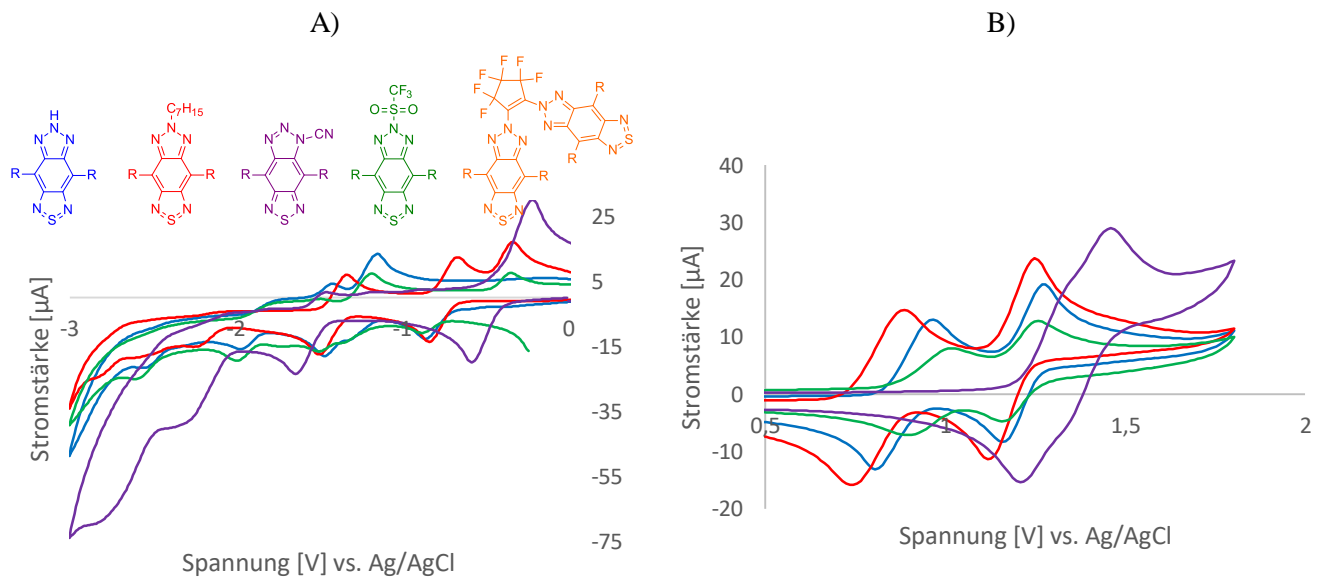


Abbildung 74: Cyclovoltagramme von **148**, **149**, **150**, **153** und **155**, wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde, um den Messbereich zu erweitern. Alle Messungen wurden mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert.

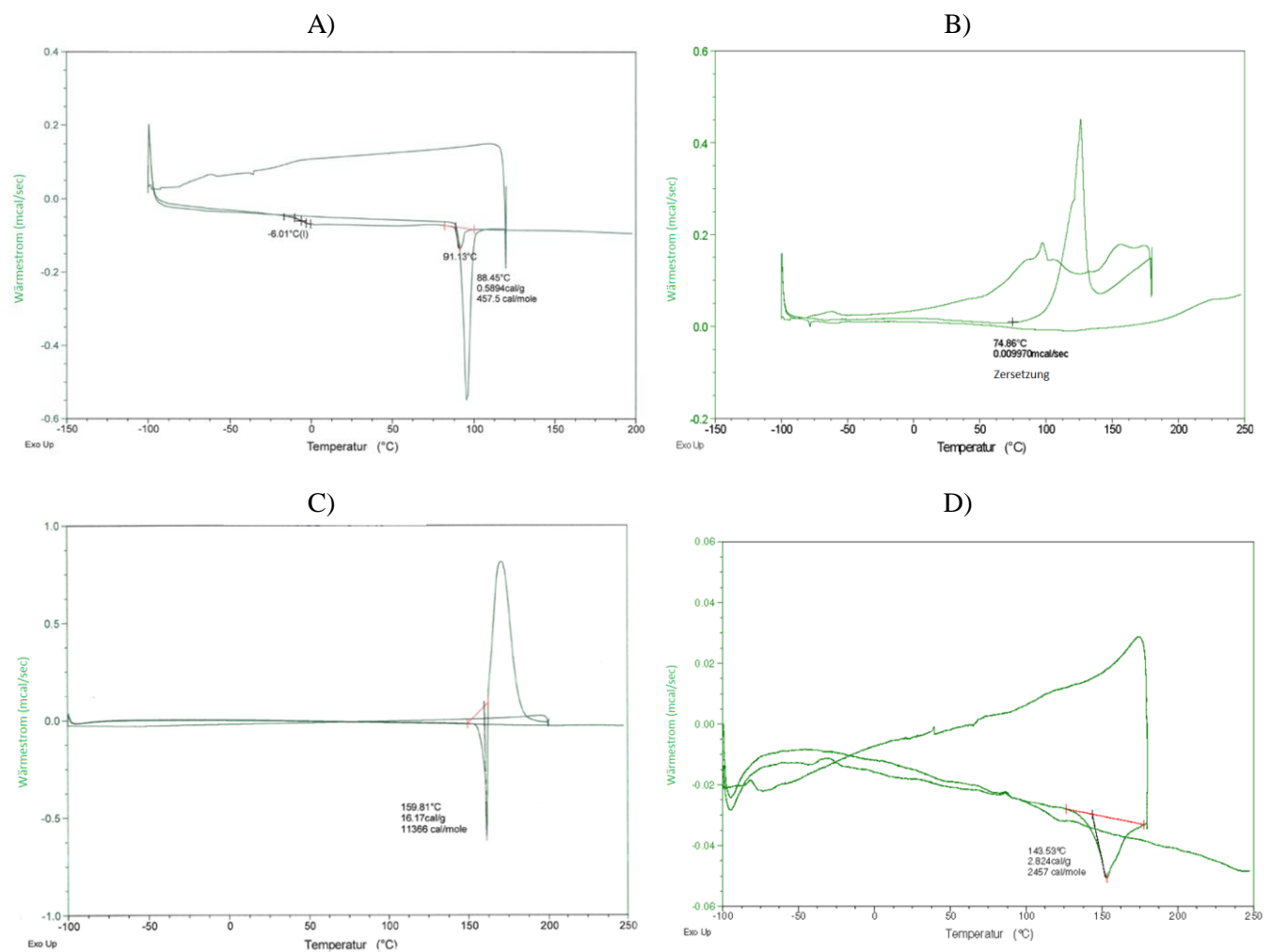


Abbildung 75: DSC-Analysen von A) **149**, B) **153**, C) **150** und D) **155**.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Orientierung eines Aminoazobenzol-Farbstoffs zur maximalen Absorption von Licht.^[12] _____ 3
- Abbildung 2:** Gast-Wirt-Effekt (A) ohne angelegte Spannung, wobei das linear polarisierte Licht auf die Längsachse des Farbstoffs trifft, maximal absorbiert wird und die Zelle farbig erscheint und (B) mit angelegter Spannung, wobei das linear polarisierte Licht parallel zur Längsachse des Farbstoffs einfällt, minimal absorbiert wird und die Zelle transparent erscheint^[13] (mit Darstellung der jeweiligen Absorptionsspektren rechts^[14]). _____ 4
- Abbildung 3:** Beispielhafte Struktur einer Schiff'schen Base mit $R=CH_3$ für 4-Methoxybenzyliden-4'-butylanilin (MBBA, **2a**), $R=C_2H_5$ für 4-Ethoxybenzyliden-4'-butylanilin (EBBA, **2b**) und $R=C_4H_9$ für 4-Butoxybenzyliden-4'-butylanilin (BBBA, **2c**). _____ 5
- Abbildung 4:** Strukturen von Molekülen für die Anwendung in flüssigkristallinen Fensteranwendungen. _____ 6
- Abbildung 5:** Schaltbare Fenster im firmeneigenen Innovation Center der Merck KGaA.^[27] _____ 6
- Abbildung 6:** Aufbau eines modernen Gast-Wirt-Bauteils. _____ 7
- Abbildung 7:** Anforderungen an die einzelnen Komponenten der Gast-Wirt-Bauteile.^[31] _____ 8
- Abbildung 8:** Beispielhafte Strukturen für Flüssigkristalle mit positiver (**6** und **7**) und negativer (**8**) dielektrischer Anisotropie.^[2] _____ 8
- Abbildung 9:** CIE-Lab-Farbraum entsprechend der höheren Farbmeterik.^[12] _____ 9
- Abbildung 10:** A) Anregung eines Elektrons durch Licht aus dem HOMO- in das LUMO-Niveau und B) Jablonski-Diagramm mit energetischen Zuständen und zugehörigen Spektren (Pfeile = Absorption oder Emission durch den strahlenden Übergang eines Photons; gestrichelte Pfeile = nicht-strahlender/interner Übergang, z.B. $S_{2,4} \rightarrow S_{1,0}$, $S_{2,2} \rightarrow S_{1,0}$, $S_{2,0} \rightarrow S_{1,0}$ und $S_{1,0} \rightarrow S_{0,0}$; Übergang von $S_{1,0} \rightarrow T_{1,0}$ = Intersystem Crossing).^[35] _____ 11
- Abbildung 11:** Beispielhafte Strukturen von dichroitischen Rylenen **9** und **10**^[43], Azo- **11**^[44] oder Anthrachinon-Farbstoffen **12**^[45] für Gast-Wirt-Systeme. _____ 13
- Abbildung 12:** Einfluss der Energieniveaus von Donor- und Akzeptor-Fragmenten auf die Energieniveaus und die Energielücke der daraus aufgebauten D-A-Moleküls.^[48] _____ 14
- Abbildung 13:** Strukturbeispiele einiger bekannter Donor-Bausteine für Donor-Akzeptor-Verbindungen.^[34] _____ 15
- Abbildung 14:** A) Allgemeine Struktur von Hemicyaninen und der zugehörigen Akzeptor-Bausteine als Beispiel für Polymethine, B) Strukturen des TCNE-Grundbausteins und den zugehörigen TCV- und TCBD-Akzeptoren und C) Grundstrukturen bekannter heterocyclischer Akzeptoren auf Thiadiazol-, Pyrazine-, Imid-, Diketopyrrol- und Isoindigo-Basis.^[36] _____ 16
- Abbildung 15:** Beispielhafte Strukturen für Verbindungen mit A) bathochromer Verschiebung durch stärkere Donor-Einheiten oder B) NIR-Absorption durch stärkeren Akzeptorcharakter und C) Einfluss der Planarität auf die optischen Eigenschaften.^[62, 63, 64, 65] _____ 18
- Abbildung 16:** Struktur eines NIR-Chromophoren mit flüssigkristallinen Eigenschaften.^[67] _____ 19
- Abbildung 17:** Strukturen von Benzothiadiazol bzw. substituiertem Benzothiadiazol und einigen π -erweiterten Derivaten mit Klassifizierung nach der Anzahl der beteiligten Ringsysteme.^[49] _____ 21
- Abbildung 18:** A) Strukturen von Thieno[3,4-c]thiophen (links) und Acenaphtho[5,6-cd]thio-pyran (mitte), sowie die durch N-Phenylmaleimid stabilisierte Form von Acenaphtho[5,6-cd]thiopyran (rechts) und B) Erweiterung des π -

Elektronensystems vom Thiadiazol 29 über Benzothiadiazol 30 zum Benzobisthiadiazol 23 inklusive Bindungslängen in Å. ^[49]	23
Abbildung 19: Ladungsverteilung in BBT nach Strassner und Fabian und die daraus ableitbare ylidische Struktur, sowie die Struktur des BBT-N-Phenylmaleimid-Addukts. ^[80]	24
Abbildung 20: Struktur von BBT und seinen N-, Se- und Te-Analoga.	25
Abbildung 21: Strukturen bekannter 5H-Imidazol[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole und Thiazolo[5,4-f][2,1,3]benzothiadiazole nach Zhang ^[85] und Wakamiya ^[86] .	26
Abbildung 22: A) CMO NICS(0) _{zzz} -Werte (blau, Berechnet mit PW91/6-311G** mit dem Programm NBO 5.0g ^[88]) und NICS(0)-Werte (rot, Berechnet mit RB3LYP/6-311+G** ^[90]), sowie B) mittels Röntgendiffraktometrie bestimmte, experimentelle Bindungslängen (grün) für [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin und die entsprechende Dihydroverbindung. ^[88]	27
Abbildung 23: Strukturen von π -erweiterten Benzothiadiazol-Derivaten mit TDQ-Grundkörper von Grimsdale ^[83] , Zhang ^[95] , Sharma ^[96] und Matsumoto ^[97] (R = Donor).	29
Abbildung 24: Berechnete HOMO- und LUMO-Energieniveaus von BTd, TDQ, BBT ^[49] und TzBTd ^[98] .	30
Abbildung 25: Strukturen und quantenchemisch berechnete optische Eigenschaften (mit Gaussian 09 auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau) von neuen π -erweiterten Benzothiadiazol-Derivaten.	31
Abbildung 26: Darstellung des angestrebten Strukturdesigns mit stark polarisierbaren Imin-Einheiten (blau) und elektronenziehenden Gruppen (rot) für neue NIR-absorbierende Gast-Wirt-Farbstoffe mit Angabe ihrer erwarteten Stabilität und Akzeptorstärke.	33
Abbildung 27: A) Packung von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin 76 dargestellt entlang der b-Achse inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen und b) Einzelmolekül mit Angabe der Bindungslängen in Å.	37
Abbildung 28: GC/FID-Chromatogramm des Rohprodukts und Darstellung der in Ansatz 2 entstandenen Produkte und deren Anteil im Rohprodukt.	41
Abbildung 29: Ausschnitt aus dem GC/FID-Chromatogramm des Rohproduktes der kupfervermittelten Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfanyl)chinoxalin 70 .	44
Abbildung 30: Ausschnitt des ¹ H-NMR-Spektrum (gemessen in CDCl ₃) des isolierten, luftoxidierten 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin 71 mit Zuordnung der Signale.	47
Abbildung 31: ¹ H-NMR-Spektrum von 2-Brom-5-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen 98 mit Zuordnung der Signale, gemessen in CDCl ₃ .	50
Abbildung 32: Strukturen der Konstitutionsisomere 100 und 101 .	52
Abbildung 33: Einkristallstrukturanalyse von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylat 101 mit A) Angabe der Bindungslängen und Wechselwirkungen, sowie B) Packung der Verbindung entlang der b-Ebene mit Wechselwirkung des Thiadiazol-Schwefels mit dem Carboxyl-Sauerstoff.	53
Abbildung 34: Synthese von Dion 99 und 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 109 durch essigsäurekatalysierte Reaktion mit Oxalsäure.	55
Abbildung 35: ¹ H-NMR-Spektrum von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 109 mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl ₃ .	55

Abbildung 36: Quantenchemisch berechnete Geometrie des Übergangszustands 102 mit zugehöriger HOMO- und LUMO-Verteilung. _____	58
Abbildung 37: HOMO- und LUMO-Verteilung für die zuvor synthetisierten Imidazol-Verbindungen 101 und 109 und Dion 99 . _____	60
Abbildung 38: Berechnete Struktur der Imidazole 101 und 109 und des Dions 99 mit Angabe der berechneten Bindungslängen (schwarz), der durch Einkristalldiffraktometrie gemessenen Bindungslängen (grün) und der berechneten NICS(0) (blau). Wegen seiner öligen Konsistenz konnte vom Dion 99 keine Kristallstruktur erhalten werden. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei mit B3LYP/6-31g(d) durchgeführt und die Alkylketten gekürzt. _____	61
Abbildung 39: Abhängigkeit der Ausbeute der Chlorierung von der Konzentration und der Temperatur. _____	65
Abbildung 40: Packung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 128 dargestellt entlang A) der a-Achse und B) der c*-Achse inklusive Angabe der intermolekularen Abstände in Å, sowie C) Einzelmolekül mit Angabe der Bindungslängen in Å. _____	68
Abbildung 41: Analyse des Syntheserversuchs von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril 130 mittels MALDI-MS mit DHB in ACN. _____	70
Abbildung 42: Packung von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5-oxid dargestellt entlang A) der a-Achse und B) der b-Achse inklusive Angabe der intermolekularen Abstände in Å, sowie C) Einzelmolekül mit Angabe der Bindungslängen in Å. _____	73
Abbildung 43: A) Energiediagramm mit Vergleich der experimentellen HOMO- und LUMO-Werte (blau) mit den berechneten Werte für 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin (rot), sowie dem entsprechenden N-Monooxid (grün) und N-Dioxid (lila), und B) ¹ H-NMR-Spektrum vor und nach dem Erhitzen mit deutlich ersichtlicher Hochfeldverschiebung. _____	74
Abbildung 44: Ergebnisse der Cyclovoltammetrie (- = 1. Zyklus, --- = 10 Zyklus), wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde. Letzteres trägt zur Erweiterung des Messbereichs bei. Die geringe Intensität der Signale ist auf die schlechte Löslichkeit der Verbindung zurückzuführen, weshalb sie für die Bestimmung der HOMO- und LUMO-Werte mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert wurde. _____	76
Abbildung 45: Analyse der thermischen Stabilität von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g] chinoxalin 128 mittels DSC (A) und TGA (B). _____	77
Abbildung 46: ¹ H-NMR-Spektren von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 128 A) vor dem Erhitzen in Toluol in Chloroform-d ₁ und B) nach dem Erhitzen in Toluol in DMSO-d ₆ . _____	78
Abbildung 47: A) ¹ H-NMR-Spektrum mit Zuordnung der Signale gemessen in DMSO-d ₆ und B) Massenspektrum gemessen mittels HPLC-MS(APCI) von Dion 99 . _____	80
Abbildung 48: ¹ H-NMR-Spektrum von A) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dicarbonitril 138 und B) 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)-thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,6-bis(trifluormethyl)-7-chlor-5H-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g] chinoxalin 140 mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl ₃ . _____	83
Abbildung 49: A) ¹ H-NMR-Spektrum und B) ¹⁹ F-Spektrum von 142 mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl ₃ . _____	86
Abbildung 50: Strukturvorschläge der durch Massenspektrometrie identifizierten Nebenprodukte (R = EH-TT). _____	87

Abbildung 51: Normierte A) Absorptions- und B) Emissionsspektren der 5H-Imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole.	88
Abbildung 52: Berechnete und experimentelle Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus der 5H-Imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt und die experimentellen Daten mittels Cyclovoltammetrie gewonnen.	89
Abbildung 53: Analyse der thermischen Eigenschaften mittels DSC von 101 und 109 .	90
Abbildung 54: Normierte A) Absorptionsspektren und B) Emissionsspektren der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 106 als Referenzsubstanz (R = EH-TT).	91
Abbildung 55: Berechnete Verteilung von HOMO und LUMO für die [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit aromatisiertem Chinoxalinring.	92
Abbildung 56: Cyclovoltagramme der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline mit aromatisiertem Chinoxalinring, wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde um den Messbereich zu erweitern. Die geringe Intensität der Signale ist auf die niedrige Konzentration der Lösung auf Grund limitierter Substanzmengen zurückzuführen, weshalb sie für die Bestimmung der HOMO- und LUMO-Werte mittels Squarewave-Voltammetrie (SWV) verifiziert wurden (R = EH-TT, BHT = Butylhydroxytoluol, Stabilisator).	93
Abbildung 57: Berechnete und experimentelle Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus und der Energielücke (E_g) der [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei mit B3LYP/6-31g(d) durchgeführt und die experimentellen Daten mittels Cyclovoltammetrie erzeugt.	94
Abbildung 58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 149 mit Zuordnung der Signale gemessen in CDCl_3 .	99
Abbildung 59: Packung der Kristallstruktur von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril 150 mit intra- und intermolekularen Abständen in Å und der Ausrichtungsrichtung (schwarze Pfeile) der Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole im Fischgrätenmotiv.	101
Abbildung 60: Mittels Röntgenstrukturanalyse gemessene Struktur von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril 150 mit Angabe der berechneten (schwarz) und der gemessenen (grün) Bindungslängen, sowie der HOMO- und LUMO-Verteilung.	102
Abbildung 61: Einkristallstrukturanalyse des Dimers mit deutlich erkennbarem Akzeptor-Kern, aber stark fehlgeordneten Donor-Seitenketten.	103
Abbildung 62: Normierte A) Absorptionsspektren und B) Emissionsspektren der substituierten Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol mit 6H-Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol als Vergleichssubstanz (blau). Trifluormethylsulfonyl-6-triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 153 (grün) wurde hier außerdem auf Grund seiner Empfindlichkeit abweichend von den Standardmessbedingungen in Dichlormethan gemessen (R = EH-TT).	106
Abbildung 63: Berechnete und experimentelle Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus, sowie die Energielücke (E_g) der Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole. Die quantenchemischen Rechnungen wurden dabei auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt und die experimentellen Daten mittels Cyclovoltammetrie erzeugt.	107
Abbildung 64: Cyclovoltagramme ausgewählter Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole, wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde, um den Messbereich zu erweitern. Alle	

Messungen wurden mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert (R = EH-TT, BHT = Butylhydroxytoluol, Stabilisator).	108
Abbildung 65: DSC-Analyse von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril 150 .	109
Abbildung 66: Korrelation des mittels Cyclovoltammetrie bestimmten ersten Reduktionspotentials mit den berechneten LUMO-Werten.	113
Abbildung 67: Packung von 2,3-Bis(trifluormethylthio)chinoxalin 70 dargestellt entlang der c-Achse inklusive Wasserstoff-Brückenbindungen mit Angabe des Abstands in Å und Analyse eines einzelnen Moleküls mit Angabe der Bindungslängen in Å.	II
Abbildung 68: Packung von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin 71 dargestellt entlang der c-Achse und der b-Achse mit Angabe der intermolekularen Abstände in Å und Analyse eines einzelnen Moleküls mit Angabe der Bindungslängen in Å.	III
Abbildung 69: Analyse eines einzelnen Moleküls von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 109 .	V
Abbildung 70: Analyse eines einzelnen Moleküls von 6,7-Diethyl-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 106 .	VI
Abbildung 71: Absorptionsspektren der Zwischenstufen 95 und 135 .	VII
Abbildung 72: Cyclovoltogramme von 109 , 101 , 99 und 142 , wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde, um den Messbereich zu erweitern. Alle Messungen wurden mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert.	VII
Abbildung 73: DSC-Analysen von A) 106 , B) 141 , C) 138 , D) 140 und E) 99 .	VIII
Abbildung 74: Cyclovoltogramme von 148 , 149 , 150 , 153 und 155 , wobei die Oxidation (A) in Dichlormethan und die Reduktion (B) in THF gemessen wurde, um den Messbereich zu erweitern. Alle Messungen wurden mittels Squarewave-Voltammetrie verifiziert.	X
Abbildung 75: DSC-Analysen von A) 149 , B) 153 , C) 150 und D) 155 .	X

Schemataverzeichnis

Schema 1: Literaturbekannte Polymere für die Anwendung in der organischen Photovoltaik und ihre Übertragung auf Farbstoffe für Gast-Wirt-Systeme. ^[28, 55, 56]	16
Schema 2: (A) Einfluss der Konjugationslänge auf den HOMO-LUMO-Abstand von anellierten cyclischen Systemen und (B) Polythiophen 17 und Poly(isathianaphthene) 18 in ihrer aromatischen und chinoiden Form (c , E_g = Bandlücke).	18
Schema 3: Synthese von 2,1,3-Benzothiadiazol und 4,7-Dibrombenzothiadiazol nach Pilgram et al. ^[69]	20
Schema 4: Reaktionsbedingungen der oxidativen direkten C-H-aktivierten Kupplung von substituierten 2,1,3-Benzothiadiazol (Z = F, CN) mit einer Donor-Einheit (H-D).	22
Schema 5: Synthese von BBT-Verbindungen A) aus Benzothiadiazol und B) über die Eintopf-Methode von Grimdsdale et al. ^[82]	24
Schema 6: Synthese und Derivatisierung von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 39 . ^[48]	25

Schema 7: Synthese von [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin A) aus BBT 36 oder 1,2-Dinitrobenzol-4,5-diamin 50 und B) aus 5,6-Dinitro-BTD 33 mit unterschiedlichen Resten in 6- und 7-Position. _____	28
Schema 8: Vereinfachung eines Thiadiazolochinoxalin-Farbstoffs mit elektronenziehenden Substituenten (EWG, eng. electron withdrawing groups) zu entsprechenden Modellsubstanzen. _____	34
Schema 9: Synthese von Chinoxalin-2,3-diol nach Urleb ^[99] und Li et al. ^[100] , anschließende Synthese von 2,3-Dichlorchinoxalin nach Romer ^[101] , sowie Umsetzung zum 2,3-Difluorchinoxalin nach Makino und Yoshioka ^[102] und Chinoxalin-2,3-dicarbonitril nach Monge et al. ^[103] _____	35
Schema 10: Literatursynthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin nach Moore und Clark. ^[104] _____	35
Schema 11: Versuch der Synthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin 69 mittels Ruppert-Prakash-Reagenz ohne Übergangsmetallkatalysator ^[109, 110] , der stattdessen zu 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin 76 führt. _____	36
Schema 12: Ipso-Substitution von 1,2,4,5-Tetrakis(trifluormethyl)benzol mit TMSF ₃ /TASF unter Bildung eines stabilen Meisenheimer-artigen Komplexes 78 nach Kolomeitsev, Movchun und Yagupolskii. ^[113] _____	38
Schema 13: Teilschritte der Synthese von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin 76 mit zugehöriger Ladungsverteilung der reaktiven Zentren (Berechnet mit Gaussian 09 B3LYP/6-31G(d) Typ Muliken). _____	39
Schema 14: Synthese von 2,3-Bis(trifluormethyl)chinoxalin über 2,3-Dibromchinoxalin. _____	41
Schema 15: Versuch der Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)chinoxalin durch nickelkatalysierte Trifluormethylsulfonierung von 2,3-Dichlorchinoxalin entsprechend einer Vorschrift von Yin et al. ^[122, 124] _____	42
Schema 16: Kupfervermittelte Synthese von 2,3-Bis(trifluormethylsulfonyl)chinoxalin aus dem Dibromid. _____	43
Schema 17: Retrosynthetische Überlegungen entsprechend der vorhandenen Literaturstellen nach Stoessel, Koenen und Breuning ^[131] (links, Route 1) und Kaplan et al. ^[133] (rechts, Route 2). _____	45
Schema 18: Synthese von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorcyclopenta[b]chinoxalin 71 aus 1,1,2,2,3,3,4,5-Octafluorcyclopenten 91 und ortho-Phenylendiamin 26 mit Natriumhydrid. ^[136] _____	47
Schema 19: Retrosynthetische Zerlegung der 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin-Vorstufe 94 zur Herstellung von Thiazolochinoxalin-Farbstoffen gemäß der Literatur. _____	49
Schema 20: Synthese von 2-(2-Ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen über Lithiierung und anschließende Bromierung durch NBS. _____	50
Schema 21: Versuch der Synthese von 4,9-Bis-[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion 99 mit Diethyloxalat entsprechend A) der Modellsynthese, sowie mit B) Salzsäure und C) Essigsäure als Katalysator. _____	51
Schema 22: Postulierter Mechanismus für die Darstellung des 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylats 101 . _____	53
Schema 23: Kondensation von Diamin 94 mit 3,4-Hexandion 104 und Campherchinon 105 . _____	54
Schema 24: Entstehung von 5H-Imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazolen durch Eliminierung von CO ₂ aus Vorstufen gemäß dem Mechanismus aus Abschnitt 4.2.1.1. _____	57
Schema 25: Isodesmische Disproportionierungsreaktionen zur Evaluierung stabilisierender Effekte der Imidazole 101 und 109 und des Dions 99 . _____	62
Schema 26: Retrosynthetische Betrachtung von Dion 99 und seiner substituierten Derivate. _____	63

Schema 27: A) Anbringung von Donor-Gruppen an 2,3-Diethyl-6,7-dinitrochinoxalin durch C-H-Arylierung nach Marder et al. ^[77] und B) Schluss des Thiadiazolrings mit N-Sulfinylanilin nach Du et al. ^[144]	64
Schema 28: Nitrierung von Chinoxalin-2,3-dion nach Cheeseman ^[93] und anschließende Chlorierung mit Thionylchlorid nach Romer ^[101] .	64
Schema 29: Umsetzung von 2,3-Dichlor-6,7-dinitrochinoxalin nach Marder et al. ^[77] (links) und Versuch der Substitution (rechts).	65
Schema 30: Reaktionen von 4,7-Dibrom[2,1,3]benzothiadiazol-5,6-diamin 54 zur Herstellung verschiedener bromierter [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-Akzeptoreinheiten.	66
Schema 31: Synthesesequenz zur Darstellung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo [3,4-g]chinoxalin 128 .	67
Schema 32: Versuch der Derivatisierung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin entsprechend der Modellverbindungen.	69
Schema 33: Synthesesequenz zur Herstellung von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 132 über Kondensationsreaktion.	71
Schema 34: Analyseergebnisse des A) EI-MS und B) der ¹ H-NMR-Spektroskopie gemessen in C ₂ Cl ₄ D ₂ (TCE).	72
Schema 35: Bildung von Hydrolyse- und Zersetzungsprodukten durch Di- und Trimerisierung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 128 unter basischen oder nukleophilen Bedingungen.	75
Schema 36: Synthesesequenz zur Herstellung von Dion 99 durch nukleophile Substitution.	79
Schema 37: Synthese von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 131 und Versuch der Substitution durch verschiedene elektronenziehende Gruppen.	82
Schema 38: Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-bis(trifluormethyl)[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 141 durch die Kondensation von 2,1,3-Benzothiadiazol-5,6-diamin 94 mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan-2,3-dion 75 .	84
Schema 39: Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-(1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentenyl)-5,8-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 142 .	85
Schema 40: Isodesmische Disproportionierungsreaktionen zur Evaluierung stabilisierender Effekte von 142 mit Angabe der berechneten NICS(0)-Werte.	87
Schema 41: Synthese von Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol aus Diamin 94 und Natriumnitrit unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelverhältnisse und anschließende Umsetzung zur Vergleichsverbindung 4,7-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6-heptyltriazo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 149 nach Grimsdale et al. ^[48] .	99
Schema 42: Cyanierung und Trifluormethylierung des Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazols in Anlehnung an die Vorschriften von Cava et al. ^[153] und Togni et al. ^[154] .	100
Schema 43: Synthese weiterer Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole mit elektronenziehenden Gruppen (R = EH-TT).	103
Schema 44: Delokalisierung der negativen Ladung am Triazolring nach der Deprotonierung durch Triethylamin (R = EH-TT).	104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen absorbiertes Wellenlänge und sichtbarer Komplementärfarbe. ^[12]	10
--	----

Tabelle 2: Gitterparameter der Kristallstruktur von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin 76 .	37
Tabelle 3: Reaktionsbedingungen für die kupfervermittelte Trifluormethylierung von 2,3-Dichlorchinoxalin.	40
Tabelle 4: Versuchsbedingungen für die Reaktion von 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-4,5-chlorcyclopenten mit ortho-Phenylendiamin mittels nukleophiler Substitution.	46
Tabelle 5: Versuchsbedingungen für die Reaktion von 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-4,5-chlorcyclopenten mit ortho-Phenylendiamin mittels palladiumkatalysierter Kreuzkupplung.	46
Tabelle 6: Gitterparameter der Kristallstruktur von 5H-Imidazolo[4,5-f] [2,1,3]benzothiadiazol-6-ethylcarboxylat 101 .	52
Tabelle 7: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-6,7-dion 99 mittels Oxalylchlorid.	56
Tabelle 8: Gitterparameter der Kristallstruktur von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 128 .	68
Tabelle 9: Untersuchte Reaktionsbedingungen zur direkten C-H-Arylierung von 6,7-Dichlor[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 131 .	71
Tabelle 10: Gitterparameter der Kristallstruktur von 6,7-Diethyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin-5-oxid.	73
Tabelle 11: Werte der Absorptions- (λ_{max}) und Emissionsmaxima (λ_{em}), sowie Extinktionskoeffizienten (ϵ) und die optische Energielücke (E_g^{opt}) für 101 und 109 .	89
Tabelle 12: Werte der Absorptions- (λ_{max}) und Emissionsmaxima (λ_{em}), sowie Extinktionskoeffizienten (ϵ) und die optische Energielücke (E_g^{opt}) für die [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-g]chinoxaline.	91
Tabelle 13: Beispielhafte Darstellung der DSC-Kurven von 6,7-Dichlor-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 131 und 6,7-(1,1,2,2,3,3-Hexafluorcyclopentenyl)-5,8-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 142 , sowie Listung der thermischen Eigenschaften aller synthetisierten TDQs.	95
Tabelle 14: Gitterparameter der Kristallstruktur von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-7-carbonitril 150 .	101
Tabelle 15: Werte der Absorptions- (λ_{max}) und Emissionsmaxima (λ_{em}), sowie der Extinktionskoeffizienten (ϵ) und der optische Energielücke (E_g^{opt}) für Triazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazole.	107
Tabelle 16: Listung der thermischen Eigenschaften aller synthetisierten Triazolo[4,5-f] [2,1,3]benzothiadiazole.	108
Tabelle 17: Temperatur-Zeit-Programm zur Trocknung von Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat. ^[168]	120
Tabelle 18: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 3-Chlor-2,2-bis(trifluormethyl)-1H-chinoxalin 76 .	I
Tabelle 19: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 2,3-Bis(trifluormethylthio)chinoxalin 70 .	II
Tabelle 20: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 1,1,2,2,3,3-Hexafluorocyclopenta[b]chinoxalin 71 .	III
Tabelle 21: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol-6-ethyl-carboxylat 101 .	IV
Tabelle 22: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 4,8-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-5H-imidazolo[4,5-f][2,1,3]benzothiadiazol 109 .	V
Tabelle 23: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 6,7-Diethyl-4,9-bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]chinoxalin 106 .	VI
Tabelle 24: Listung der Parameter zur Einkristalldiffraktometrie von 4,7-Bis-[5-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-2-yl]-2-cyanobenzo[d][1,2,3]triazolo[2,1,3]thiadiazol 150 .	IX

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich gerne bei Herrn **Prof. Dr. Matthias Rehahn** und bei Herrn **Prof. Dr. Peer Kirsch** für die Ermöglichung und Betreuung dieser Arbeit von Seiten der Universität und auch innerhalb der Merck KGaA bedanken. Die immer sehr freundliche und offene fachliche Unterstützung, sowie die Hilfestellung in organisatorischen Fragen, die insbesondere bei einer Arbeit im industriellen Umfeld auftreten, hat mich gut durch die Erstellung dieser Arbeit geführt. Mein weiterer Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Gerd-Volker Rösenthaler** des Instituts für Life Sciences & Chemistry der Jacobs University Bremen und seiner Mitarbeiterin **Romana Pajkert** für die Mitarbeit an der Synthese von 4,9-Bis[2-(2-ethylhexyl)thieno[3,2-b]thiophen-5-yl]-6,7-bis(trifluormethyl)-[1,2,5]thiadiazolo-[3,4-g]chinoxalin. Nur auf diese Weise war ein schöner Vergleich mit den anderen Verbindungen möglich, was in meinen Augen die Arbeit sehr bereichert hat – vielen Dank dafür!

Darüber hinaus geht mein Dank an meine beiden „Arbeitsgruppen“ in der Uni und in der Firma. Trotzdem ich aus zeitlichen Gründen nicht immer an allem teilhaben konnte, bin ich im Arbeitskreis Rehahn doch immer freundlich aufgenommen und integriert worden. Vielen Dank für die vielen lustigen Gespräche und die Hilfestellung bei der Betreuung der Praktis oder Schüler! Mein besonderer Dank geht außerdem an das LCW Farbstoff Team, bestehend aus **Andreas Ruhl, Kerstin Altenburg, Rene Lutz, Susann Gunst, Andrea Ritter und Christoph Wetzel**. Es war eine wirklich wunderbare Zeit mit euch im Labor, die ich niemals missen möchte. Ihr habt mir soviel fachlich und persönlich geholfen – ohne euch wären diese Arbeit und ich nicht das, was wir sind. Ein ganz lieber Dank geht aber auch an den Rest des LC-Forschungsteams, vor allem **Daniel Rippert, Helga Haas, Thomas Mergner, Kai Jährling und Petra Lenhard**, für die vielen tollen Momente.

Absolut essentiell ist auch der Dank an die Teams der Analytik. Mein besonderer Dank geht dabei an **Nils Berghorn, Peter Rinner, Lucia Arnold, Elke Kurbel, Miriam Kodek, Marc Sauer, Natascha Lotz, Harald Untenecker, Nadja Westerhoff, Petra Kroy und Martin Vogtherr**, sowie an die Mitarbeiter der HPLC- und GC-Abteilung und an alle Azubis und Praktikanten, die mitgeholfen haben. Ohne die richtige, funktionierende Analytik wäre jegliche Synthese sinnlos. Vielen Dank für die oft auch sehr schnellen zuverlässigen Analysen und die Geduld mit meinen oft schwierigen Proben und auch die Zeit abseits des Labors.

Ein weiteres Dankeschön geht außerdem an die Hydrierung bzw. Katalyse-Abteilung und dabei insbesondere an Herrn **Dr. Thorsten vom Stein, Sebastian Rühl und Angela Gröschel** für die Hilfe in Katalysefragen und die Durchführung der Hydrierungen mit Wasserstoff. Ebenso bedanken möchte ich mich bei der LCW Physikabteilung, besonders bei Herrn **Dr. Michael Junge und Herrn Andreas Beyer** für die Hilfe und die Einführung in die Messung von Flüssigkristallfensterzellen. Die Zusammenarbeit hat mir wirklich großen Spaß gemacht und mir für mein Verständnis weitergeholfen. Außerdem möchte ich auf diesem Weg gerne auch Herrn **Dr. Martin Schmidt und Herrn Dr. Jens Osterod** für die schlussendlich wohlwollende Freigabe dieser Arbeit durch die Fach- und die Patentabteilung danken.

Mein größter Dank gebührt schließlich meiner Familie, meinen Eltern **Marianne und Roland Lorenz**, sowie meinem Bruder **Marvin Lorenz** und seiner Familie und meiner **Oma Gudrun**, die mich in allen Lebenslagen

unterstützt und mein Studium, sowie diese Arbeit, erst möglich gemacht haben. Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden **Ann-Christin und Nadine**, sowie bei **Josi, Steffi und Daniel** bedanken, die sich immer für den Stand meiner Arbeit interessiert und sich mit mir über meine Erfolge gefreut haben, mich getröstet, ermutigt und mir, wenn nötig, auch den ein oder anderen Schubs in die richtige Richtung gegeben haben. Vielen, vielen, vielen Dank überdies an meinen Freund **Sascha** für den Rückhalt, jede nur denkbare Unterstützung und den unerschütterlichen Glauben an mich und meine Arbeit.

Erklärung

Theresa Lorenz
Clara-Schumann-Straße 11
64331 Weiterstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Datum, Theresa Lorenz

Theresa Lorenz
Clara-Schumann-Straße 11
64331 Weiterstadt

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt.
Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Datum, Theresa Lorenz