

**Synthesen neuartiger 4*H*-Imidazole,
basierend auf dem Redoxsystem
bis-4*H*-Imidazol / Tetraazafulvalen / *bis*-1*H*-Imidazol**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker Martin Matschke,
geboren am 06. September 1980 in Wolfen

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Beckert
Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Liebscher
Humboldt-Universität Berlin

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | 5 |
| 1. Einleitung und Aufgabenstellung | 7 |
| 2. Das Redoxsystem <i>bis-4H</i>-Imidazol – Tetraazafulvalen – <i>bis-1H</i>- Imidazol | 11 |
| 2.1 Synthese und Eigenschaften der Tetraazafulvalene | 11 |
| 2.2 Reduktion von Tetraazafulvalenen | 13 |
| 2.2.1 2,2'-Biimidazole als Fluoreszenzmarker in der Bioanalytik | 16 |
| 2.3 Oxidation von Tetraazafulvalenen | 17 |
| 2.3.1 Elektrochemische Untersuchungen – Mechanismus der Oxidation . | 17 |
| 2.3.2 Chemische Oxidation vinyloger Tetraazafulvalene – vinyloge <i>bis-4H</i> -Imidazole | 18 |
| 2.3.3 Dimerisierung vinyloger <i>bis-4H</i> -Imidazole | 20 |
| 2.4 Neuartige Tetraazafulvalene mit Chinomethid-Substruktur | 22 |
| 2.4.1 Literaturübersicht | 22 |
| 2.4.2 Synthese phenyloger <i>bis-4H</i> -Imidazole | 23 |
| 2.4.3 Reduktion phenyloger <i>bis-4H</i> -Imidazole | 25 |
| 2.4.4 Folgereaktionen der Reduktionsprodukte | 28 |
| 2.5 Redoxverhalten biphenyloger und stilbenoider <i>bis-4H</i> -Imidazole | 30 |
| 2.5.1 Synthese und Eigenschaften der <i>bis-4H</i> -Imidazole | 30 |
| 2.5.2 Reduktion der <i>bis-4H</i> -Imidazole | 34 |
| 2.5.3 Reaktion von <i>bis-4H</i> -Imidazolen mit Bor-Verbindungen | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3. Synthesen neuartiger 4<i>H</i>-Imidazole | 41 |
| 3.1 Kondensierte aromatische Systeme in 2-Position | 41 |
| 3.1.1 Synthesestrategie | 41 |
| 3.1.2 Synthese ausgewählter Dinitrile kondensierter Aromaten | 42 |
| 3.1.3 Reaktion der Dinitrile 17 mit LiHMDS – Neuartige 4 <i>H</i> -Imidazole .43 | |
| 3.1.3.1 Eigenschaften der 4 <i>H</i> -Imidazole | 45 |
| 3.1.3.2 Acidochromie der 4 <i>H</i> -Imidazole 18 | 46 |
| 3.1.3.3 Reduktion der 4 <i>H</i> -Imidazole 18 | 48 |
| 3.1.3.4 Reaktion mit BF ₃ -Etherat – 1,3,2-Diazaborolidine mit NIR-Fluoreszenz | 51 |
| 3.2 Synthese hydroxyphenyl-substituierter 4 <i>H</i> -Imidazole | 54 |
| 3.2.1 Synthesestrategie | 54 |
| 3.2.2 4 <i>H</i> -Imidazol – <i>semi</i> -Chinomethid – Tautomerie | 55 |
| 3.2.2.1 Eigenschaften der 1,4-Diazafulvalene | 57 |
| 3.2.2.2 Folgereaktionen der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene | 59 |
| 3.2.2.3 Reduktionsverhalten der <i>semi</i> -Chinomethide | 61 |
| 3.3 Synthese cyano- und carboxyphenyl-substituierter 4 <i>H</i> -Imidazole | 63 |
| 3.3.1 Synthesevarianten zur Herstellung von 4 <i>H</i> -Imidazolen | 63 |
| 3.3.2 Reaktion von Carbonsäureanhydriden mit Oxalamidinen | 64 |
| 3.3.2.1 Eigenschaften der 4 <i>H</i> -Imidazole | 66 |
| 3.3.3 Cyanobenzoesäuren als Synthesebausteine für 4 <i>H</i> -Imidazole | 67 |
| 3.3.3.1 Synthese und Eigenschaften unsymmetrischer <i>bis</i> -4 <i>H</i> - Imidazole | 69 |
| 3.4 Kombination des 4 <i>H</i> -Imidazol-Chromophors mit anderen Chromophoren . 70 | |
| 3.4.1 Synthese carboxy- und cyanofunktionalisierter Chromophore | 71 |
| 3.4.2 Synthese und Eigenschaften der 4 <i>H</i> -Imidazole 38 | 72 |
| 3.4.3 Einfluss konjugierter und chromophorer Systeme auf das Absorptionsverhalten von 4 <i>H</i> -Imidazolen | 73 |
| 3.5 4 <i>H</i> -Imidazole mit Nonamethin-Merocyanin-Chromophor | 76 |
| 3.5.1 Bathochromie bei Pentamethinen, basierend auf 4 <i>H</i> -Imidazolen . . . 76 | |
| 3.5.2 Synthese und Eigenschaften von 4 <i>H</i> -Imidazo-[1,2- <i>a</i>]-pyridinen . . . 77 | |
| 3.5.3 Reduktion der 4 <i>H</i> -Imidazo-[1,2- <i>a</i>]-pyridine zu 1-Azaindolizinen . . 82 | |

| | |
|--|-----------|
| 4. Zusammenfassung | 85 |
| 5. Experimenteller Teil | 89 |
| 5.1 Verwendete Chemikalien und Geräte | 89 |
| 5.2 Beschreibung der Versuche | 91 |
| 5.2.1 Synthese der Tetraazafulvalene 1 | 91 |
| 5.2.2 Synthese vinyloger <i>bis-4H</i> -Imidazole 5 | 96 |
| 5.2.3 Dimerisierungsprodukt 6a | 97 |
| 5.2.4 Synthese phenyloger <i>bis-4H</i> -Imidazole 8 | 98 |
| 5.2.5 Synthese von Tetraazafulvalenen mit Chinomethid-Substruktur 9 .. | 100 |
| 5.2.6 Synthese phenyloger Biimidazole 10 | 102 |
| 5.2.7 Cyclisierung der Chinomethide mit Triphosgen | 103 |
| 5.2.8 Stabilisierung phenyloger Biimidazole mit Boc ₂ O | 104 |
| 5.2.9 Synthese der <i>bis-4H</i> -Imidazole 13 | 105 |
| 5.2.10 UV- und Fluoreszenzdaten der <i>bis-1H</i> -Imidazole 14 | 111 |
| 5.2.11 Synthese des benzokondensierten <i>4H</i> -Imidazols 15 | 111 |
| 5.2.12 Synthese der Dinitrile 17 | 112 |
| 5.2.13 Herstellung der <i>4H</i> -Imidazole 18 | 115 |
| 5.2.14 Reaktion der <i>4H</i> -Imidazole 18 mit BF ₃ -Etherat | 118 |
| 5.2.15 Synthese der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene 23 | 120 |
| 5.2.16 Synthese carboxyphenyl-substituierter <i>4H</i> -Imidazole ausgehend von Carbonsäureanhydriden | 124 |
| 5.2.17 Synthese cyano- und carboxyphenyl-substituierter <i>4H</i> -Imidazole .. | 125 |
| 5.2.18 Synthese unsymmetrischer <i>bis-4H</i> -Imidazole | 127 |
| 5.2.19 Carboxy- und cyanofunktionalisierte Chromophore | 128 |
| 5.2.20 Synthese von <i>4H</i> -Imidazolen mit zusätzlichem Chromophor | 130 |
| 5.2.21 Synthese der <i>4H</i> -Imidazo-[1,2- <i>a</i>]-pyridine 39 | 132 |
| 5.2.22 Reaktion des <i>4H</i> -Imidazols 39a mit Triethyloxonium-BF ₄ | 136 |
| 5.2.23 Reduktion der <i>4H</i> -Imidazo-[1,2- <i>a</i>]-pyridine zu 1-Azaindolizinen .. | 136 |
| 5.2.24 Kristallographische Daten des <i>bis</i> -(2,11,11 <i>b</i> -Triazadibenzo-[<i>cd,g</i>]- dihydroazulen-Derivats 41 | 138 |

6. Literaturverzeichnis 139

Anhang

| | |
|-----------------------------|------------|
| Abbildungsverzeichnis | I |
| Tabellenverzeichnis | IV |
| Veröffentlichungen | V |
| | |
| Danksagung | VII |
| Selbständigkeitserklärung | IX |
| Lebenslauf | X |

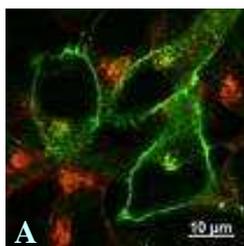
Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------------------|--|
| Abb. | Ab bildung |
| Ar | Aryl substituent |
| ATR | A bgewächte T otal r eflexion (IR-Technik) |
| ber. | b erechnet |
| Boc | <i>tert</i> - B utyloxy c arbonyl- (Schutzgruppe) |
| BuLi | <i>n</i> - B utyl l ithium |
| CDI | N,N'- C arbonyl d iimidazol |
| CV | C yclo v olt a mmetrie |
| d | D ublett (¹ H-NMR-Spektroskopie) |
| DPP | D ifferenz- P uls- P olarographie |
| DC | D ünnschicht c hromatographie |
| DCI | D irekte c hemische I onisierung |
| DDQ | 2,3- D ichlor-5,6- d icyano- <i>p</i> -benzochinon |
| DEI | D irect E lectron I mpact |
| DMAP | 4-N,N- D imethylaminopyridin |
| DMF | N,N- D imethylformamid |
| DMSO | D imethylsulfoxid |
| EA | E lementar a nalyse |
| EI | E lectron I mpact |
| E ⁿ _{RED,OX} | n-tes Reduktions- bzw. Oxidationspotential |
| ESI | E lectron S pray I onization |
| ESR | E lectron S pin R esonance |
| FAB | F ast A tom B ombardement |
| gef. | g efunden |
| gem. | g emessen |

| | |
|--------------------|---|
| IR | Infrarotspektroskopie |
| KF | Kaliumfluorid |
| K_{SEM} | Semichinonbildungskonstante |
| LiHMDS | Lithiumhexamethyldisilazan |
| m | Multipllett ($^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) |
| M^+ | Molpeak |
| Me | Methyl |
| MS | Massenspektroskopie |
| nba | <i>o</i> -Nitrobenzylalkohol |
| NIR | naher Infrarot-Spektralbereich |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| OLEDs | Organic Light Emitting Diodes |
| OX | oxidierte Form eines Redoxsystems |
| PDC | Präparative Dünnschichtchromatographie |
| Ph | Phenyl- |
| ppm | parts per million |
| RED | reduzierte Form eines Redoxsystems |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett ($^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) |
| Sdp. | Siedepunkt |
| SEM | <i>semi</i> – oxidierte bzw. – reduzierte Form eines Redoxsystems |
| SET | Single Electron Transfer |
| Smp. | Schmelzpunkt |
| t | Tripllett ($^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) |
| Tab. | Tabelle |
| TAF | Tetraazafulvalen |
| TBAPF ₆ | Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat |
| TEA | Triethylamin |
| THF | Tetrahydrofuran |
| Tol | <i>p</i> -Tolyl |
| TTF | Tetrathiafulvalen |
| UV/Vis | Ultraviolett/sichtbarer (eng.: visible) Spektralbereich |

1. Einleitung und Aufgabenstellung

„Materials science“, also die Entwicklung neuer Materialien mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer Herausforderung der interdisziplinär arbeitenden Naturwissenschaftler entwickelt. Das fachübergreifende Zusammenwirken zwischen Chemie und Physik ist die Grundlage zur Entwicklung organischer Verbindungen mit besonderen optischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften. ^{[1][2]} Für Anwendungen in der Lasertechnologie sind Verbindungen mit nichtlinear optischen (NLO) Eigenschaften ^[3] und Laserfarbstoffe ^[4] von Interesse, die für das nahe Infrarot (NIR) ^[5] geeignet sind. So wird die Fähigkeit von 3-Methyl-4-nitropyridin-1-oxid, die Frequenz von Lichtwellen zu verdoppeln (second harmonic generation, SHG ^[6]), seit 1987 kommerziell genutzt. Eine weitere Gruppe der „advanced materials“ sind Verbindungen, die nach einer äußeren Anregung (Licht, elektrische Spannung, Röntgenstrahlung) Licht emittieren, d.h. lumineszieren. ^[7] Diese organischen Luminophore sind Bestandteil einer Vielzahl von modernen Anwendungen wie z.B. von Fluoreszenzaufhellern ^[8], fluoreszenzmarkierten Antikörpern (A) ^[9], Fluoreszenz-Solarkollektoren (B) ^[10], organischen LEDs (OLEDs) (C, D) ^[11] und optischen Schaltern. ^[12]



Für die Anwendung in OLEDs und optischen Schaltern ist vor allem das Redoxverhalten der eingesetzten organischen Verbindungen von Bedeutung. HÜNIG leitete erstmals ein allgemeines Strukturprinzip für organische, zweistufige, reversible Redoxsysteme ab ^[13] (Abbildung 1.1), infolgedessen eine Vielzahl neuer Derivate in großer Variation zugänglich gemacht wurden.

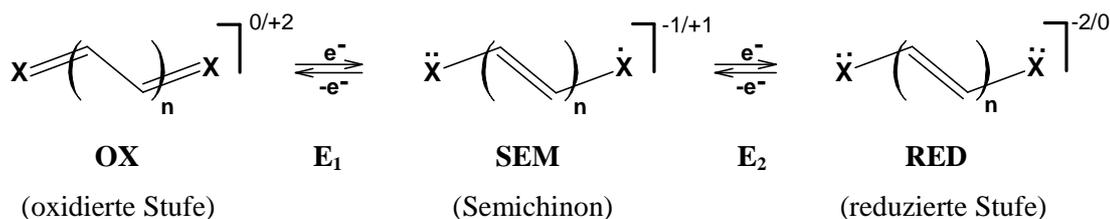


Abb. 1.1 Allgemeines Strukturprinzip organischer, reversibler zweistufiger Redoxsysteme.

Aus dem in Abbildung 1.1 dargestellten, allgemeinen Strukturprinzip, leiten sich zwei Grundtypen organischer Zwei-Elektronen-Redoxsysteme ab: Der WURSTER-Typ (Chinone und Chinonimine) und der WEITZ-Typ (Viologene bzw. 4,4'-Bipyridiniumsalze). Die bei beiden Typen auftretenden Radikationen (**SEM**)^{-1/+1} werden Violene genannt. Sie zeigen immer die größten Extinktionskoeffizienten und die langwelligste Absorption. Um hohe Farbintensität zu erreichen, müssen diese Violene besonders hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Die Semichinonbildungskonstante $K_{\text{SEM}} = 2 [\text{SEM}] / ([\text{OX}] + [\text{RED}])$ sollte möglichst groß sein. Wie bereits angedeutet, bieten organische, reversible Redoxsysteme vielseitige Anwendungen in Material- und Biowissenschaften. Unter anderem werden Zwei-Elektronen-Redoxsysteme für die Herstellung von Wasserstoffperoxid ^{[14][15]} verwendet, sie bilden aber auch die Grundlage organischer LEDs, „organischer Metalle“ mit möglicher Hochtemperatursupraleitung oder molekularer Drähte. Als bekannte Vertreter seien hier die Tetrathiafulvalene ^[16], die Viologene ^[17] und die Akzeptorbausteine in „organischen Metallen“ – Tetracyanochinodimethane (TCNQ) und *N,N'*-Dicyanochinodiimine (DCNQI) ^[18] genannt.

Durch eigene Arbeiten konnte der Reduktionsmechanismus mittels elektrochemischer Messungen aufgeklärt, sowie die aufgrund einer cyclischen Version eines elektronenreichen Olefins, sehr oxidationsempfindlichen Reduktionsprodukte spektroskopisch charakterisiert und stabilisiert werden. ^{[26][27]}

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die bisherigen Kenntnisse über das Redoxverhalten der Tetraazafulvalene **II** erweitert und verschiedene Parameter, wie z.B. der Einfluss von Arylsubstituenten auf die Reduktionspotentiale untersucht werden. Weiterhin sollte die Oxidation der Tetraazafulvalene durchgeführt, die Oxidationsprodukte charakterisiert, sowie der Mechanismus mit Hilfe elektrochemischer Methoden aufgeklärt werden. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse über das Redoxverhalten der Tetraazafulvalene **II** sollten neuartige Chromophore, basierend auf 4*H*-Imidazolen **I** zugänglich gemacht, sowie deren Redox Eigenschaften untersucht werden. Neben grundlegenden Fragen hinsichtlich der Einflussgrößen auf das Chromophor, sowie der Redoxpotentiale, wurde vor allem Wert auf eine gezielte Funktionalisierung der 4*H*-Imidazole für einen Einsatz, z.B. als Biomarker, für Immobilisierungen an Oberflächen gelegt.

2. Das Redoxsystem *bis-4H-Imidazol* – Tetraazafulvalen – *bis-1H-Imidazol*

2.1 Synthese und Eigenschaften der Tetraazafulvalene

Die Tetraazafulvalene **1** stellen eine relativ junge Klasse von Farbstoffen dar. Bereits im Jahre 1943 beschrieben LEHMSTEDT und ROLKER die Bildung tiefroter, kristalliner Farbstoffe aus 4,4',5,5'-Tetrabrom-2,2'-biimidazol und substituierten Anilinen (Weg 1), Abbildung 2.1. ^[28] Vermutlich gelang ihnen die erste Tetraazafulvalen-Synthese, jedoch konnte kein strukturanalytischer Beweis angetreten werden. Trotzdem wurde schon damals die außergewöhnliche Neigung des 2,2'-Biimidazols zur Bildung von Farbstoffen erkannt. Die Synthese, sowie die Charakterisierung der Tetraazafulvalene **1** gelang, basierend auf den Befunden des Cyclisierungsverhaltens von *bis*-imidoylchloriden der Oxalsäure gegenüber Binucleophilen ^{[29][30]}, die erstmals 1996 von BRANDENBURG und KÄPPLINGER aus Acetamidin und den entsprechenden Oxalsäure-*bis*-imidoylchloriden hergestellt wurden. ^{[20][21]} Ein Jahr später wurde die Synthese der Tetraazafulvalene (n=0) aus Formamidin und den entsprechenden Oxalsäure-*bis*-imidoylchloriden veröffentlicht (Weg 2). ^{[20][21]} Seither wurden weitere Synthesen vorgestellt, so setzte MÜLLER erstmals Oxalamidine mit VILSMEIER-Salzen (Weg 3) ^[31] und Säurechloriden (Weg 4) ^[32] zu Tetraazafulvalenen **1** um (Abbildung 2.1).

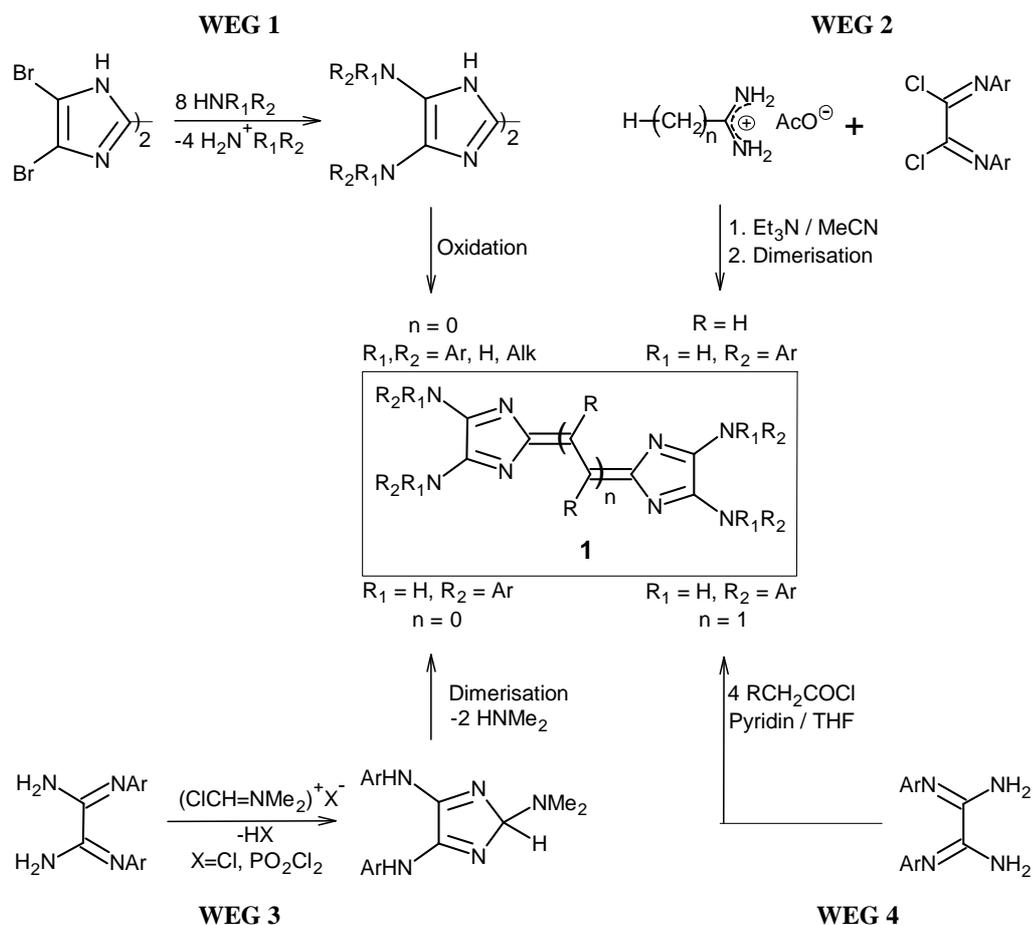


Abb. 2.1 Synthesemöglichkeiten von Tetraazafulvalenen **1**.

Vor allem durch Arbeiten KÄPPLINGERS wurde eine Vielzahl neuer Tetraazafulvalen-Derivate in großer Variation zugänglich gemacht. ^{[21][25][33]} Aufgrund ihres ausgeprägten chromophoren Systems (zwei überlagerte Diazapolymethinmerocyanin-Systeme), sind allen Tetraazafulvalenen hohe Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon > 4$), langwellige Absorption in den UV/Vis-Spektren, sowie Multifunktionalität gemein. ^[34] Basierend auf ihrem 8π -Elektronen-System sind Tetraazafulvalene **1** Zwei-Elektronen-Akzeptoren, was unter anderem durch die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit Donatoren, wie den Tetrathiafulvalenen ^[35], sowie durch die leichte Reduzierbarkeit mit wässriger Natriumdithionitlösung zum Ausdruck kommt. ^[27]

2.2 Reduktion der Tetraazafulvalene

Wie eingangs erwähnt, konnte die Reduktion der Tetraazafulvalene **1** bereits in vorangegangenen Arbeiten sowohl mittels elektrochemischer Methoden, als auch chemisch durchgeführt werden. ^{[26][27]} Die chemische Reduktion der in THF gelösten Tetraazafulvalene **1** erfolgt mittels wässriger Natriumdithionitlösung und führt zu sehr oxidationsempfindlichen 4,4',5,5'-tetraamino-substituierten 2,2'-Biimidazolen **2**. Durch Acylierungsreaktionen mit Boc₂O oder CF₃CH₂SO₂Cl konnten die Reduktionsprodukte als gelbgrün fluoreszierende Verbindungen **3** stabilisiert werden (Abbildung 2.2).

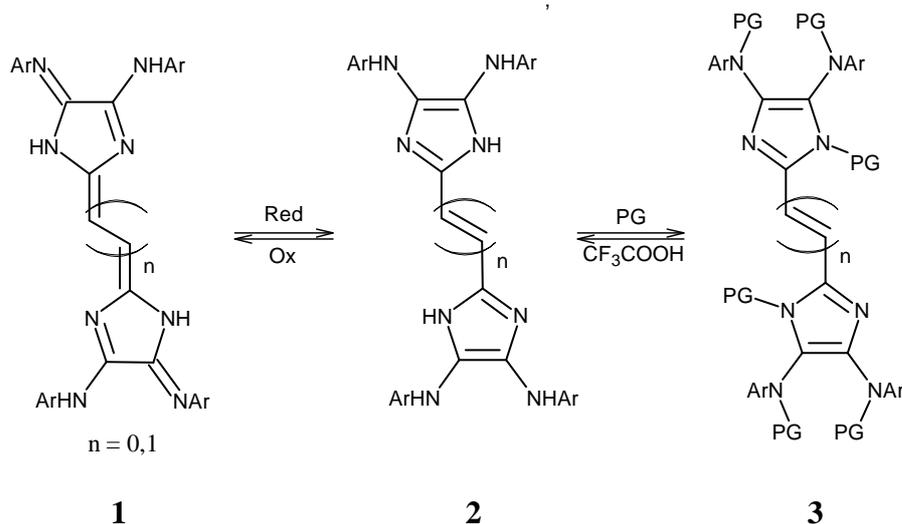


Abb. 2.2 Reduktion der Tetraazafulvalene **1**.

Mit Hilfe elektrochemischer Messungen konnte gezeigt werden, dass zwei aufeinander folgende Ein-Elektronen-Transfer-Prozesse (SET) stattfinden, was durch das Auftreten von zwei Peaks im Differenzpulspolarogramm (DPP) zum Ausdruck kommt. Zudem konnte durch cyclovoltammetrische Messungen und anschließender Peakseparation Quasi-Reversibilität der Reduktion ($\Delta E_{\text{RED,OX}}^{1,2} > 0.059 \text{ V}$) nachgewiesen werden. Die Reduktion von Tetraazafulvalenen **1** erfolgt damit nach dem in Abbildung 2.3 dargestellten Mechanismus über die Bildung des Radikalanions, das nach HÜNIG'S Arbeiten über organische Zwei-Elektronen-Redoxsysteme der **SEM**-Form entspricht. Durch einen weiteren Single-Elektron-Transfer-Prozess (SET) wird das Dianion **RED**²⁻

gebildet, das mit zwei Protonen des Lösungsmittels (H₂O) zum Reduktionsprodukt **2** reagiert.

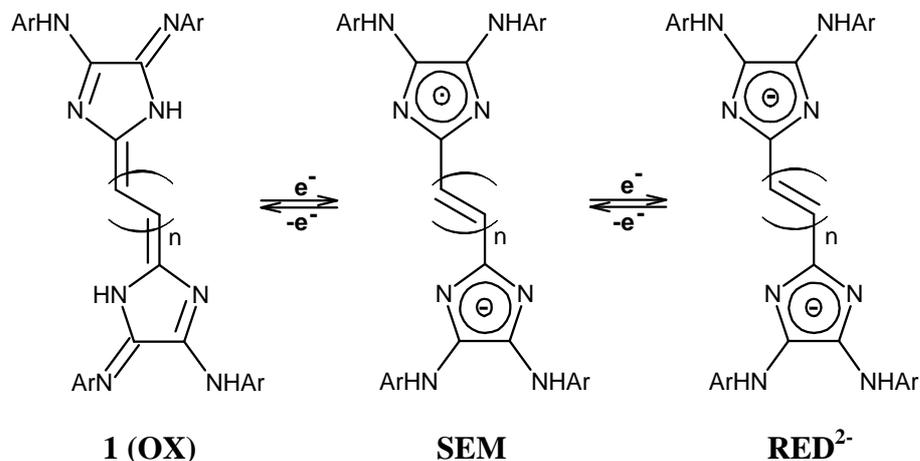
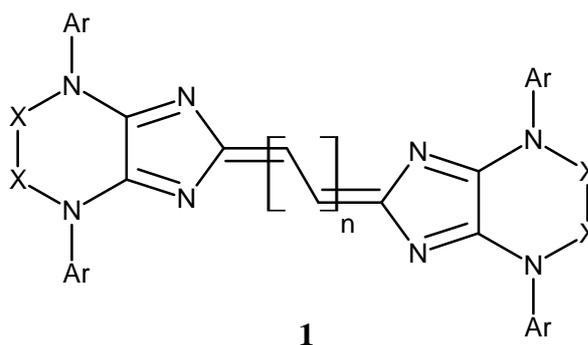


Abb. 2.3 Mechanismus der Reduktion der Tetraazafulvalene **1**.

Die aus den elektrochemischen Messungen erhaltenen Reduktionspotentiale (E_{RED}^1 und E_{RED}^2) einiger Tetraazafulvalene **1** sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die ebenfalls angegebene Semichinonbildungskonstante K_{SEM} wird nach MICHAELIS^[36] wie folgt berechnet:

$$K_{\text{SEM}} = 10^{\frac{E_{\text{RED}}^1 - E_{\text{RED}}^2}{0.059 \text{ V}}}$$

Im Vergleich zu anderen Akzeptoren, wie z.B. Tetracyanochinodimethanen (TCNQ) oder *N,N'*-Dicyanochinodiimin (DCNQI)^[18], deren Semichinonbildungskonstanten im Bereich von 10^7 bis 10^{11} liegen, sind die entsprechenden Semichinonbildungskonstanten der Tetraazafulvalene in der Regel kleiner (10^2 - 10^{11}).



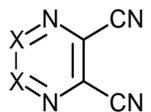
| Nr. | n | Ar | X-X | $E_{\text{RED}}^1, E_{\text{RED}}^2$ | K_{SEM} |
|-----------|---|---|---|--------------------------------------|----------------------|
| 1a | 0 | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | H, H | -0.65, -1.04 | 3.9*10 ⁶ |
| 1b | 0 | 4-Br-C ₆ H ₄ - | H, H | -0.69, -0.83 | 1.7*10 ² |
| 1c | 1 | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | H, H | -0.67, -0.79 | 9.6*10 ¹ |
| 1d | 1 | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | H, H | -0.76, -1.05 | 1.5*10 ⁵ |
| 1e | 1 | 4-I-C ₆ H ₄ - | H, H | -0.65, -0.78 | 1.8*10 ² |
| 1f | 1 | 4-Br-C ₆ H ₄ - | H, H | -0.76, -0.96 | 2.4*10 ³ |
| 1g | 1 | 4-Cl-C ₆ H ₄ - | H, H | -0.86, -1.13 | 4.1*10 ⁴ |
| 1h | 1 | 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ - | -CH=CH- | -0.54, -1.22 | 3.5*10 ¹¹ |
| 1i | 1 | 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ - |  | -1.38, -1.63 | 1.7*10 ⁴ |
| 1j | 1 | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | >H(OEt) | -0.76, -1.05 | 7.6*10 ⁴ |

Tabelle 2.1 Reduktionspotentiale E_{RED}^1 , E_{RED}^2 und K_{SEM} ausgewählter Tetraazafulvalene.

Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Daten zeigen, dass die Arylsubstituenten, die Länge der die beiden Imidazolringe verknüpfende C-Kette (n), als auch verschieden cyclisierte Produkte ($X-X \neq H, H$) nur geringen Einfluss auf die Reduktionspotentiale haben.

2.2.1 2,2'-Biimidazole als Fluoreszenzmarker in der Bioanalytik

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften der 2,2'-Biimidazole ist eine Anwendung der Boc-geschützten Derivate für die Bestimmung von Biomolekülen, wie Antigenen, Antikörpern, Haptene, Rezeptoren, Liganden oder Nukleotide auf immunologischer Basis sehr interessant. Das Boc-geschützte 2,2'-Biimidazol könnte über Linkergruppen oder direkt an das zu bestimmende Biomolekül gekoppelt werden. Nach Ablauf der immunologischen Reaktion, z.B. an einer Festphase, wird getriggert, wobei durch Oxidation mit Luftsauerstoff sofort und spontan ein tieffarbiges Tetraazafulvalen, sowie ein Äquivalent Wasserstoffperoxid gebildet werden. Während das Tetraazafulvalen mittels UV/Vis-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden kann, bildet Wasserstoffperoxid die Grundlage hochsensitiver Chemilumineszenz-Systeme (Abbildung 2.4).

[37][38][39][40]

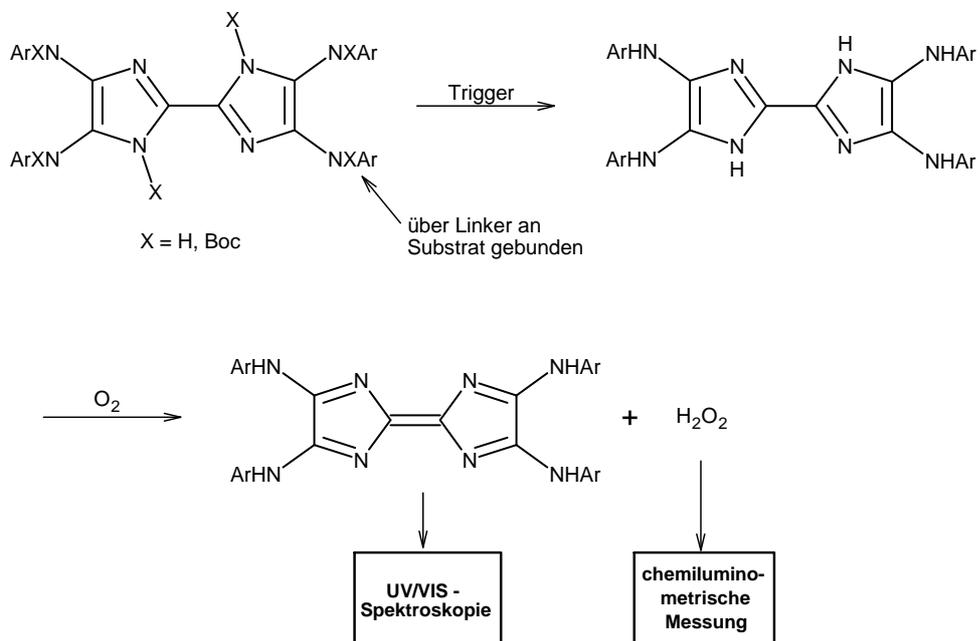


Abb. 2.4 Verfahrensschema zur Bestimmung von Biomolekülen mittels Boc-geschützter 2,2'-Biimidazole als Fluoreszenzmarker.

2.3 Oxidation der Tetraazafulvalene

Bisherige Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Tetraazafulvalene **1** ergaben, dass Tetraazafulvalene **1c-j** bei der Oxidation, z.B. mit DDQ, $^1\text{O}_2$, oder anderen Oxidationsmitteln unter Bildung polymerer und niedermolekularer Verbindungen, wie Parabansäurederivaten **4** und Isonitrilen gespalten werden (Abbildung 2.5).^[21]

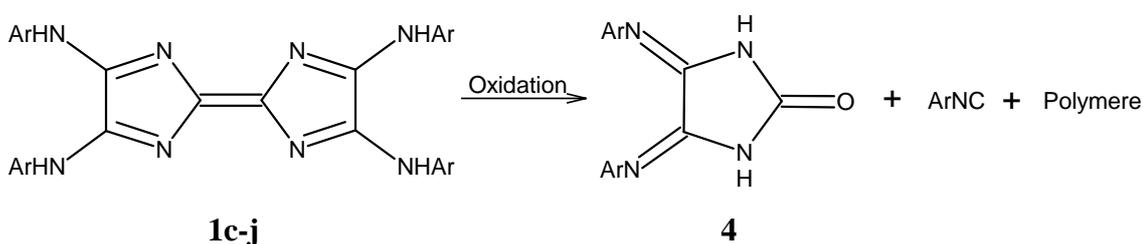


Abb. 2.5 Oxidation von Tetraazafulvalenen **1c-j**.

2.3.1 Elektrochemische Untersuchungen – Mechanismus der Oxidation

Im Einklang mit der chemischen Oxidation zeigten die Cyclovoltammogramme der Tetraazafulvalene **1c-j** zwei irreversible Elektronen-Transfer-Schritte bei positiven Potentialen.

Bei der Untersuchung vinyloger Tetraazafulvalene **1a** und **1b** wurde entgegen den Erwartungen reversibles Redoxverhalten beobachtet (Abbildung 2.6).

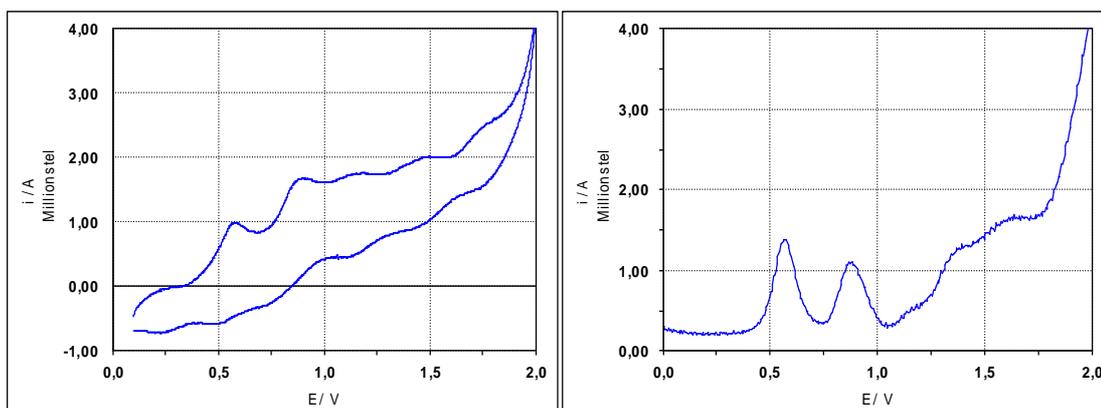


Abb. 2.6 Cyclovoltammogramm von **1a**. Abb. 2.7 Square-Wave-Diagramm von **1a**.

Square-Wave Messungen zeigten durch das Auftreten zweier Peaks, dass die Tetraazafulvalene **1a** und **1b** durch zwei aufeinander folgende Single-Elektron-Transfer Prozesse oxidiert werden können (Abbildung 2.7), (**1a**: $E_{OX}^1 = 0.57$ V, $E_{OX}^2 = 0.88$ V; **1b**: $E_{OX}^1 = 0.66$ V, $E_{OX}^2 = 0.91$ V). Damit konnte für die Oxidation der Tetraazafulvalene **1a** und **1b** ein zur Reduktion elektronisch inverser Mechanismus, gemäß HÜNIG'S Arbeiten über organische, zweistufige Redoxsysteme formuliert werden. [13] Demnach erfolgt zuerst die Abgabe eines Elektrons unter Bildung des Radikalkations (\cong SEM-Form). Ein weiterer Single-Elektron-Transfer Prozess (SET) führt zum Oxidationsprodukt OX^{2+} (Abbildung 2.8).

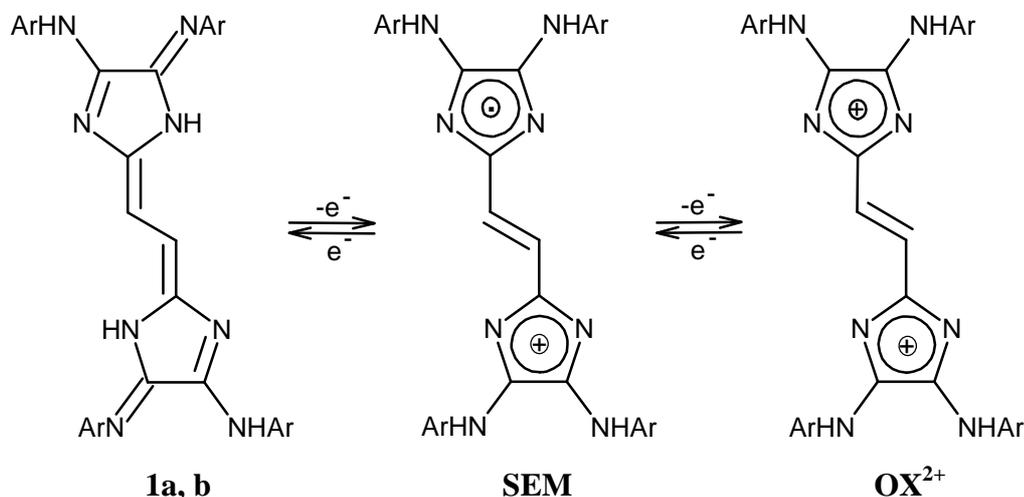


Abb. 2.8 Mechanismus der Oxidation der Tetraazafulvalene **1**.

2.3.2 Chemische Oxidation vinyloger Tetraazafulvalene

Nachdem elektrochemische Messungen die Reversibilität der Oxidation vinyloger Tetraazafulvalene zeigte, wurde nunmehr versucht, eine präparative Möglichkeit der Oxidation zu finden, um die Oxidationsprodukte charakterisieren zu können. Dabei zeigte sich, dass verschiedene Oxidationsmittel (z.B. DDQ, Cu-(II)/Pyridin, Iodosobenzol-bis-trifluoracetat, *p*-Benzochinon oder Cer-(IV)-ammoniumnitrat) zur Oxidation vinyloger Tetraazafulvalene eingesetzt werden können. Bei äquimolarem Einsatz des Oxidationsmittels erfolgte die Oxidation der in THF gelösten Tetraazafulvalene bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten. Die Oxidationsprodukte wurden aus der

schmutzigen Reaktionsmischung mittels Säulenchromatographie in ca. 50%iger Ausbeute isoliert und als vinyloge *bis-4H*-Imidazole **5** identifiziert. Diese erstmals charakterisierten vinylogen *bis-4H*-Imidazole **5** erwiesen sich als luft- und bis etwa 50°C thermisch stabile Verbindungen. Durch Reduktion der *bis-4H*-Imidazole **5** mit Natriumdithionitlösung wurden – gemäß der elektrochemisch gefundenen Reversibilität der Oxidation – vinyloge Tetraazafulvalene **1a**, **1b** und **1k** erhalten (Abbildung 2.9).^[41]

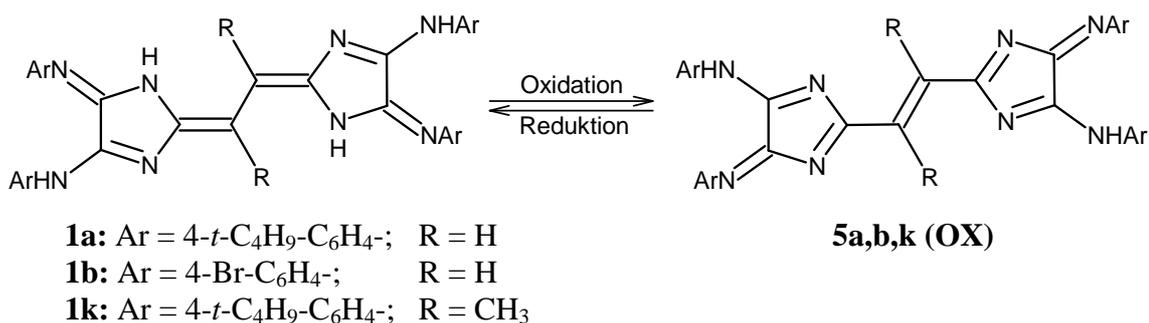


Abb. 2.9 Redoxsystem vinyloges Tetraazafulvalen **1** – *bis-4H*-Imidazol **5**.

Die NMR-Spektren der Oxidationsprodukte zeigen aufgrund der Prototropie die für *bis-4H*-Imidazole typischen einfachen Signalsätze. Einen wichtigen Strukturhinweis liefert zudem die Massenspektroskopie. Die Massenspektren der *bis-4H*-Imidazole **5** unterscheiden sich von denen der vinylogen Tetraazafulvalene **1** vor allem durch einen um zwei Masseneinheiten (m/e) kleineren Molpeak und dem nicht auftretenden M⁺/2-Peak. Aus dem Fragmentierungsverhalten der *bis-4H*-Imidazole **5** konnte somit die Lage der Doppel- und Einfachbindungen bestimmt und die angegebene Struktur (Abbildung 2.9) bewiesen werden. Die UV/Vis-Spektren der *bis-4H*-Imidazole **5** zeigen im Vergleich zu den Tetraazafulvalenen **1** einen hypsochromen Shift der langwelligeren Absorptionsbande von etwa 30 nm, sowie kleinere Extinktionskoeffizienten.

Es wurde somit die Existenz des Vier-Elektronen-Redoxsystems 2,2'-Biimidazol (RED) – Tetraazafulvalen (SEM) – *bis-4H*-Imidazol (OX) als solches erkannt und anhand einzelner, isolierter Spezies bewiesen. Die eingangs beschriebenen Eigenschaften der Tetraazafulvalene, wie langwellige Absorption und hohe Extinktionskoeffizienten, können nicht nur auf das ihnen zugrunde liegende ausgeprägte chromophore System (zwei überlagerte Diazapolymethin-Merocyanin-Systeme) zurückgeführt werden,

sondern sind nach der HÜNIG'schen Theorie charakteristisch für die SEM-Form mehrstufiger, organischer Redoxsysteme.^[17]

Über das Redoxverhalten „monocyclischer“ 4*H*-Imidazole **I** wurde bereits eingangs berichtet. Als Intermediat dieses von GEBAUER untersuchten Zwei-Elektronen-Redoxsystems tritt dabei das Imidazolyl-Radikalanion (SEM-Form) auf.^[23] Die Tetraazafulvalene **1** (SEM-Form) können somit formal als bicyclisches Pendant zu den 4*H*-Imidazolen **I** gesehen werden. Die gut interpretierbaren NMR-Spektren, sowie ESR-Messungen zeigten jedoch, dass die Tetraazafulvalene nicht als paramagnetisches Biradikal, sondern in der angegebenen „closed-shell-Form“ vorliegen. Damit wird nicht nur die besondere Stellung der redoxamphoterer Tetraazafulvalene in diesem Redoxsystem, sondern auch eine höhere Stabilität der diamagnetischen SEM-Form deutlich.

2.3.3 Dimerisierung vinyloger *bis*-4*H*-Imidazole

Wie bereits erwähnt, konnten die vinyloger *bis*-4*H*-Imidazole **5** als rote, luft- und bis etwa 50°C thermisch stabile Verbindungen durch Oxidation vinyloger Tetraazafulvalene **1** mit äquimolaren Mengen der genannten Oxidationsmittel erhalten werden. Es konnte sowohl aus elektrochemischen Messungen als auch systembedingt (Lage der Doppel- und Einfachbindungen) eine weitere (zerstörungsfreie) Oxidation der *bis*-4*H*-Imidazole **5** ausgeschlossen werden. Umso erstaunlicher war es, dass durch Einsatz eines Überschusses des Oxidationsmittels, sowohl ausgehend vom vinyloger Tetraazafulvalen **1a**, als auch vom *bis*-4*H*-Imidazol **5a** nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, eine tiefblaue Reaktionslösung erhalten wurde. Durch Erhitzen des festen, roten *bis*-4*H*-Imidazols **1a** auf Temperaturen über 50°C wurde dasselbe blaue Reaktionsprodukt erhalten, das mittels Säulenchromatographie isoliert und spektroskopisch untersucht wurde. Der erhaltene Molpeak ($m/e = 1490$) entspricht dem Dimer **6a** des *bis*-4*H*-Imidazols **5a** (Abbildung 2.10). Da das methyl-substituierte Derivat **5k** ($R = CH_3$) beim Versuch der Oxidation gespalten wurde und nicht dimerisierte, wird angenommen, dass die Dimerisierung vinyloger *bis*-4*H*-Imidazole oxidativ über die reaktiven Methinprotonen erfolgt. Dimer **6a** zeigt einen bathochromen Shift der langwelligsten Absorptionsbande – verursacht durch die Vergrößerung des chromophoren Systems – von 90 nm (**6a**: λ_{max} ($\log \epsilon$): 623 nm (4.6)).^[41]

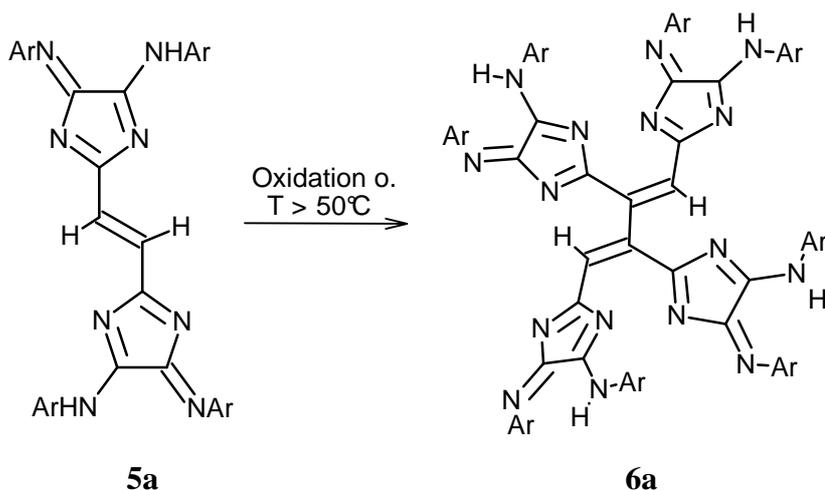


Abb. 2.10 Dimerisierung von **5a**.

Eine weitere Folgereaktion vinyloger *bis-4H*-Imidazole **5** konnte mit Bor-Verbindungen, wie Triphenylboran oder Bortrifluorid-Etherat beobachtet werden. Innerhalb weniger Sekunden nach Zugabe der Bor-Verbindungen färbte sich die Reaktionslösung graugrün. Die Isolierung des *bis*-(1,3,2-Diazaborolidins) (Abbildung 2.11) scheiterte jedoch aufgrund der Instabilität der Reaktionsprodukte. Näheres zur Reaktion von *bis-4H*-Imidazolen mit Bor-Verbindungen siehe Kapitel 2.5.3.

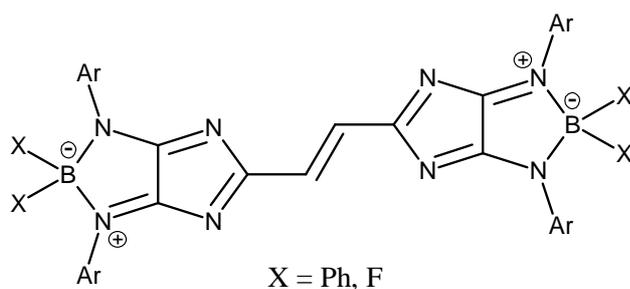


Abb. 2.11 *bis*-(1,3,2-Diazaborolidin)

2.4 Neuartige Tetraazafulvalene mit Chinomethid-Substruktur

2.4.1 Literaturübersicht

Über die Bedeutung der cyano-substituierten Chinomethide (TCNQ) und Chinodiimine (DCNQI) als Akzeptorbausteine in „organischen Metallen“ wurde bereits eingangs berichtet. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl dieser Systeme in großer Variation zugänglich gemacht und vor allem die Eigenschaften der Komplexe mit Donatoren untersucht. Tetraamino-substituierte Chinomethide sind bisher nur wenig untersucht und nur in einzelnen Fällen beschrieben worden. Das erste stabile tetraamino-substituierte Chinomethid wurde von MAYER *et al.* durch Oxidation des Natriumsalzes von 1,4-bis-(4,5-Diphenylimidazol-2-yl)-benzol mit Brom in Methylenchlorid erhalten (Abbildung 2.12).^{[42][43]}

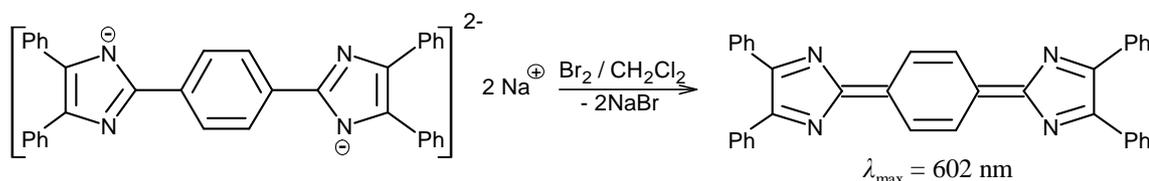


Abb. 2.12 Synthese des ersten tetraamino-substituierten Chinomethids nach MAYER.

Die tetraamino-substituierten Chinomethide können als chinoide Vertreter der Tetraazafulvalene betrachtet werden, sie zeichnen sich wie diese durch langwellige Absorption in den UV/Vis-Spektren, sowie hohen Extinktionskoeffizienten aus.^{[44][45]} Prinzipiell können diese Chinomethide sowohl in der gezeigten diamagnetischen Form, als auch in einer paramagnetischen Biradikal-Form vorliegen (Abbildung 2.13). Die Existenz der paramagnetischen Biradikaloide wurde ESR-spektroskopisch nachgewiesen, die Konzentration dieser „open-shell-Form“ ist bei Raumtemperatur jedoch nahezu null – bei 200°C liegen etwa 0.1% der Moleküle als Biradikal vor.^{[42][44]}

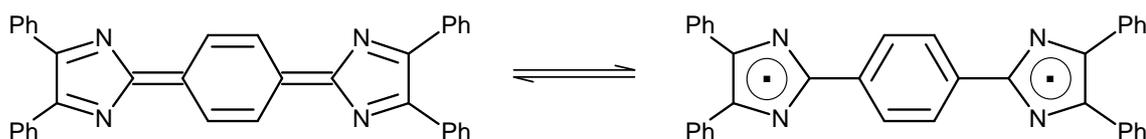


Abb. 2.13 Chinoide, diamagnetische und paramagnetische Biradikal-Form des Tetraazafulvalens.

Ausgehend von diesen Arbeiten, sowie den Kenntnissen über das Vier-Elektronen-Redoxsystem 2,2'-Biimidazol (RED) – Tetraazafulvalen (SEM) – *bis-4H*-Imidazol (OX) gaben Anlass, bereits bekannte Systeme in das Redoxsystem zu involvieren. Die von ATZRODT ^[46] erstmals synthetisierten phenylogenen Vertreter der *bis-4H*-Imidazole **8** (Abbildung 2.14) sollten Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen zu diesem Redoxsystem sein. Es galt vor allem den Zugang chinoider Vertreter der Tetraazafulvalene durch Reduktion der phenylogenen *bis-4H*-Imidazole, sowie die Eigenschaften der Reduktionsprodukte zu untersuchen.

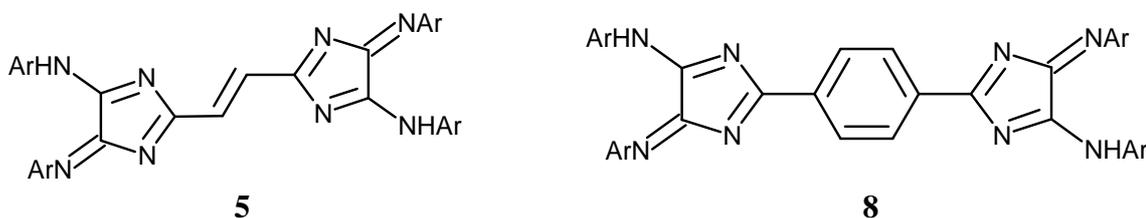
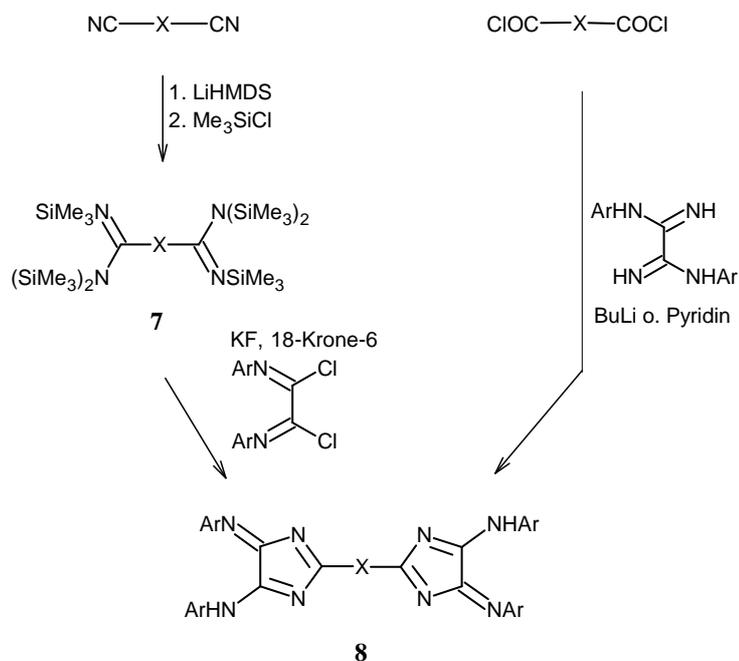


Abb. 2.14 Vinyloges **5** und phenyloges **8** *bis-4H*-Imidazol.

2.4.2 Synthese phenyloger *bis-4H*-Imidazole

Durch Reaktion von Terephthalsäuredinitril mit Lithiumhexamethyldisilazan (LiHMDS) in THF bei Raumtemperatur und anschließende Silylierung mit Chlortrimethylsilan in Toluol konnte das silylgeschützte *bis*-Amidin **7** zugänglich gemacht werden. ^[47] Die Cyclisierung zum *bis-4H*-Imidazol **8** erfolgte durch das entsprechende Imidoylchlorid in Gegenwart von KF und 18-Krone-6-Ether (Abspaltung der Silylschutzgruppen), (Abbildung 2.15). Die Synthese der *bis-4H*-Imidazole **8**, ausgehend von aromatischen Acylchloriden, konnte durch Cyclisierung mit Oxalamidinen in

Gegenwart starker Basen, wie Pyridin oder *n*-Butyllithium von MÜLLER realisiert werden. [31] Aufgrund der guten Verfügbarkeit aromatischer Carbonsäuren und deren leichte Transformation zu Acylchloriden, konnte dieser Syntheseweg auch auf heteroaromatische Carbonsäuren übertragen werden.



| Produkt | X | Ar | Ausbeute |
|-----------|---------|--|----------|
| 8a | phenyl | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 55% |
| 8b | phenyl | 4- <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ -C ₆ H ₄ - | 52% |
| 8c | phenyl | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 52% |
| 8d | thienyl | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 32% |

Abb. 2.15 Synthese phenyloger *bis*-4*H*-Imidazole **8**.

Die Synthese der *bis*-4*H*-Imidazole **8** ausgehend von Dinitrilen ist sehr zeit- und kostenintensiv, jedoch ist die Isolierung der Produkte aufgrund der geringen Anzahl und Menge an Nebenprodukten, relativ unkompliziert. Inverse Verhältnisse liegen bei der Synthese der *bis*-4*H*-Imidazole **8** ausgehend von Acylchloriden vor. Die spektroskopischen als auch die chemischen Eigenschaften ähneln denen der monofunktionellen 4*H*-Imidazole.

2.4.3 Reduktion phenyloger *bis*-4*H*-Imidazole

Die Reduktion der phenyloger *bis*-4*H*-Imidazole **8** konnte in gleicher Weise, wie die in Kapitel 2.2 beschriebene Reduktion der Tetraazafulvalene mit wässriger Natriumdithionitlösung durchgeführt werden. Die anfangs rote Reaktionslösung des *bis*-4*H*-Imidazols **8** färbte sich nach der Zugabe des Reduktionsmittels erst blau (chinoides Tetraazafulvalen **9**), dann gelb (phenyloges Biimidazol **10**).

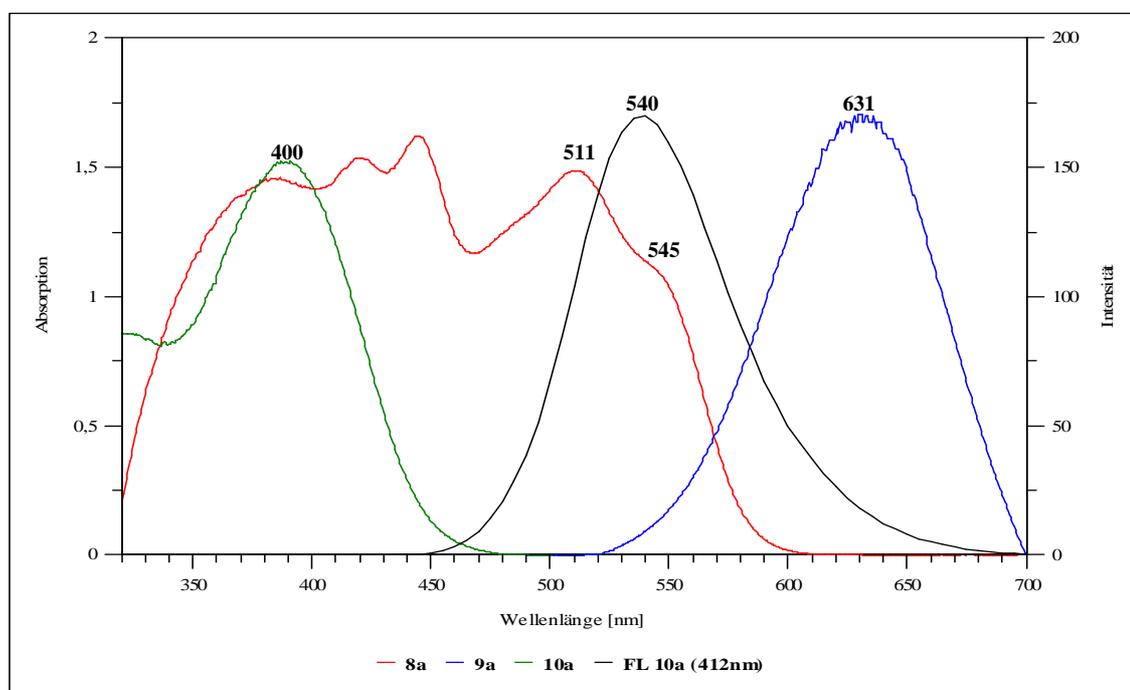
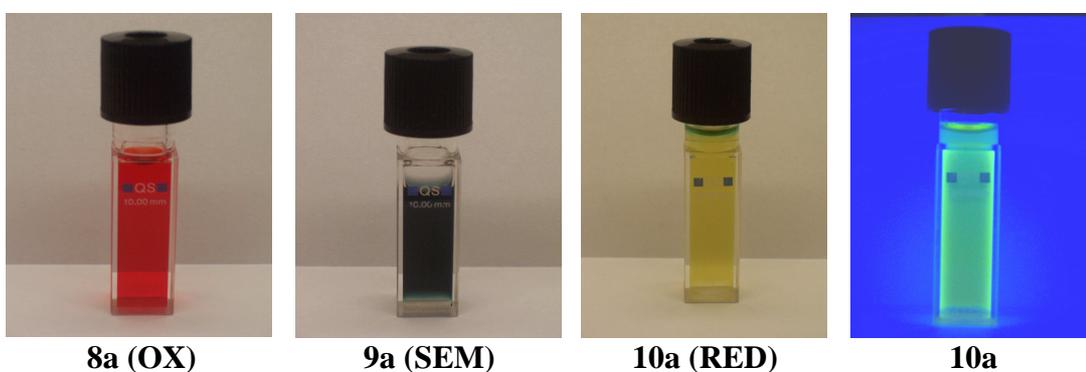
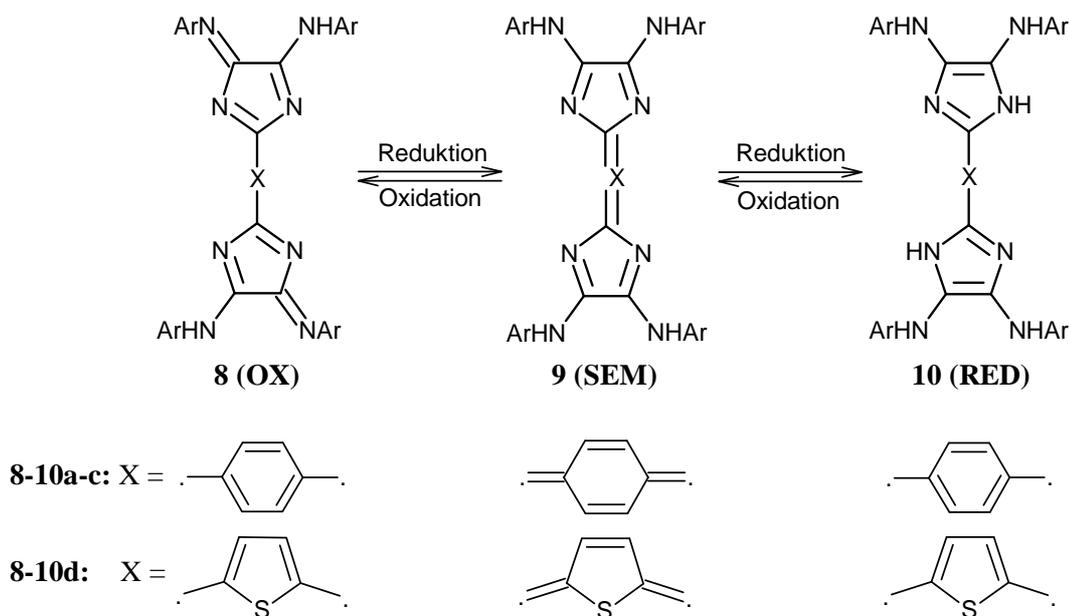


Abb. 2.16 UV/Vis-Spektren der Redoxstufen **8-10a** und Fluoreszenzspektrum von **10a**.

In Anwesenheit von Sauerstoff findet Reoxidation der Reduktionsprodukte zum *bis*-4*H*-Imidazol **8** statt (Abbildung 2.17). Die Quasi-Reversibilität der Reduktion konnte durch cyclovoltammetrische Messungen bestätigt, die Reduktionspotentiale jedoch wegen Überlagerung der einzelnen Strom-Spannungs-Kurven nicht exakt bestimmt werden.



8-10a: Ar = 4-CH₃-C₆H₄- ; **8-10b:** Ar = 4-*n*-C₆H₁₃-C₆H₄- ; **8-10c,d:** Ar = 4-*t*-C₄H₉-C₆H₄-

Abb. 2.17 Redoxsystem *bis*-4*H*-Imidazol **8** – Tetraazafulvalen **9** – Biimidazol **10**.

Die chinoiden Tetraazafulvalene **9** wurden durch Reduktion mit einem Äquivalent einer 0.06 M Natriumdithionitlösung in 94-95%iger Ausbeute als tiefblaue, oxidationsempfindliche Verbindungen erhalten. Sie zeigen die typischen Eigenschaften der SEM-Form eines Redoxsystems, wie langwelligste Absorption in den UV/Vis-Spektren, sowie die höchsten Extinktionskoeffizienten (Tabelle 2.2).

| Substanz | λ_{\max} (log ϵ)* |
|-----------|-------------------------------------|
| 9a | 631 nm (4.4) |
| 9b | 633 nm (4.4) |
| 9c | 634 nm (4.4) |
| 9d | 644 nm (4.4) |

*gemessen in THF

Tabelle 2.2 Absorptionsmaxima phenyloger Chinomethide **9**.

Mittels ESR-spektroskopischer Messungen konnte gezeigt werden, dass die Konzentration der paramagnetischen Biradikal-Form von **9** bei Raumtemperatur gleich null ist. Die symmetrische Struktur des Systems kommt durch zwei Dubletts mit Dacheffekt (periphere Arylprotonen) in den $^1\text{HNMR}$ -Spektren zum Ausdruck. Der deutliche Hochfeldshift des Singuletts der Protonen des zentralen Phenyl- bzw. Thiophenrings von etwa $\delta \approx 0.6$ ppm bezüglich der *bis-4H*-Imidazole **8**, ist schließlich der Beweis für die in Abbildung 2.17 angegebene Struktur des tetraamino-substituierten Chinomethids **9**. Die breiten Signale der NH-Protonen sind von denen der Arylprotonen überlagert. Aufgrund der geringen Löslichkeit der *bis-4H*-Imidazole **8**, sowie der Reduktionsprodukte in der wässrigen THF-Lösung, wurden keine verwertbaren $^{13}\text{CNMR}$ -Spektren erhalten.

Die phenylogenen Vertreter der Biimidazole **10** konnten durch Reduktion der *bis-4H*-Imidazole **8** mit einem Überschuss Natriumdithionitlösung, über die Redoxstufe des chinoiden Tetraazafulvalens in 96-97%iger Ausbeute erhalten werden. Die Eigenschaften der gelbbraunen, aufgrund ihres Donorcharakters stark oxidationsempfindlichen Feststoffe, sind denen der tetraamino-substituierten 2,2'-Biimidazole **2** sehr ähnlich.^{[26][27][41]} Die $^1\text{HNMR}$ -Spektren zeigen in allen Fällen die zwei typischen Dubletts der Arylprotonen im Bereich von etwa $\delta = 6.5-7.3$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J = 8.5$ Hz. Die breiten Signale der NH-Protonen werden von den Arylprotonen-Signalen überlagert. Die Absorptionsbanden bezüglich der chinoiden SEM-Form **9**, sowie der *bis-4H*-Imidazole **8** sind stark hypsochrom verschoben. Die Emissionsmaxima $\lambda_{\text{em,max}}$, sowie Anregungswellenlängen $\lambda_{\text{exc,max}}$ der in Lösung stark gelbgrün fluoreszierenden 2,2'-Biimidazole **10** sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

| Substanz | $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)^*$ | $\lambda_{\text{exc,max}}^*$ | $\lambda_{\text{em,max}}^*$ |
|------------|--|------------------------------|-----------------------------|
| 10a | 321 nm (4.3), 400 nm (4.0) | 402 nm | 540 nm |
| 10b | 317 nm (4.3), 405 nm (4.4) | 408 nm | 538 nm |
| 10c | 317 nm (4.3), 402 nm (4.4) | 406 nm | 535 nm |
| 10d | 420 nm (3.7) | 423 nm | 562 nm |

*gemessen in THF

Tabelle 2.3 Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der 2,2'- Biimidazole **10**.

2.4.4 Folgereaktionen der Reduktionsprodukte

Ähnlich der 2,2'-Biimidazole **2** gestaltete sich auch die Stabilisierung der phenylogenen Vertreter durch Alkylierungs- sowie Acylierungsreaktionen als sehr schwierig. In den meisten Fällen erfolgte Reoxidation der Reduktionsprodukte **9** und **10** zu den *bis*-4*H*-Imidazolen **8** aufgrund von Elektronen-Transfer-Reaktionen auf das eingesetzte Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittel. Die Stabilisierung der chinoiden Tetraazafulvalene **9** gelang schließlich mit Triphosgen unter Bildung pigmentartiger, violetter, blau-metallisch glänzender Harnstoffderivate **11** (Abbildung 2.18). Das Thiophenderivat **9d** wurde unter Bildung von Polymeren zersetzt.

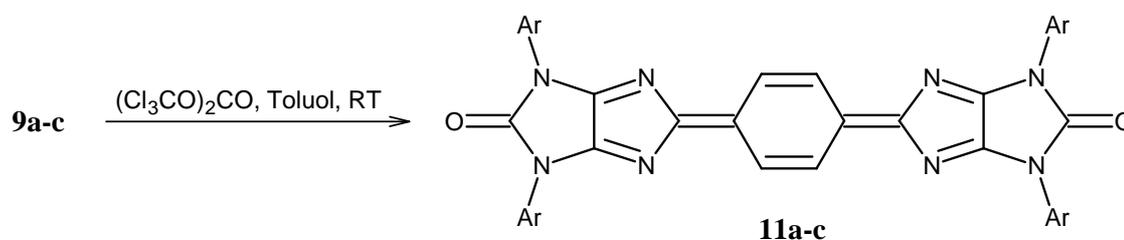


Abb. 2.18 Cyclisierung der phenylogenen Tetraazafulvalene mit Triphosgen.

Die geringe Löslichkeit der cyclischen Harnstoffe **11** ist auf die Planarität der Moleküle zurückzuführen, wobei erst die Einführung von *n*-Hexyl-Gruppen an den peripheren Phenylringen zu besserer Löslichkeit führt. Die Absorptionsmaxima der oxidationsbeständigen Harnstoffderivate liegen bei 557 nm (**11a**), 560 nm ($\log \epsilon = 4.8$, **11b**) und 556 nm (**11c**). Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte die symmetrische Struktur des Moleküls aufgrund einfacher Signalsätze bewiesen werden. Die zwei Dubletts der Arylprotonen im Bereich von $\delta = 7.3\text{-}8.0$ ppm zeigen die für diese Systeme typischen Kopplungskonstanten von $^3J = 8.5$ Hz. Die IR-Messungen liefern jeweils eine Schwingungsbande der Carbonylgruppe bei 1750 cm^{-1} (**11a**), 1751 cm^{-1} (**11b**) und 1754 cm^{-1} (**11c**).

Substitutions- bzw. Additionsreaktionen am chinoiden Ring, sowie die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen der Reduktionsprodukte **9** und **10**, z.B. mit Hydrochinon, wurde nicht beobachtet, mit *p*-Benzochinon erfolgte Reoxidation zum *bis*-4*H*-Imidazol **8**. Diels-Alder-Reaktionen führten, trotz Aktivierung der eingesetzten Diene mit Lewis-

Säuren, wie Lithiumperchlorat, Bortrifluorid-Etherat oder Aluminiumchlorid zu nicht trennbaren Reaktionsgemischen mehrerer grün fluoreszierender Verbindungen, Cyclisierungsversuche mit 1,2-Dichlor-4,5-dicyanopyrazin, 2,3-Dichlorchinoxalin oder Orthoameisensäuretrialkylestern scheiterten ebenfalls.

Die Stabilisierung der phenylogenen Biimidazol-Derivate **10** erfolgte wie bei den 2,2'-Biimidazolen **2** durch Acylierung aller NH-Funktionen mit der *tert.*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe (Boc) unter Zusatz von 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) als Katalysator. Diese, in der Naturstoffsynthese oft eingesetzte Schutzgruppe für primäre und sekundäre Amine, kann unter milden Reaktionsbedingungen eingeführt, sowie mit Trifluoressigsäure leicht wieder abgespalten werden (Abbildung 2.19).^{[48][49]} Die Acylierung mit Sulfonylchloriden, wie z.B. 1,1,1-Trifluoethansulfonylchlorid, führte zu einer Vielzahl nicht zu trennender, luftstabiler Produkte.

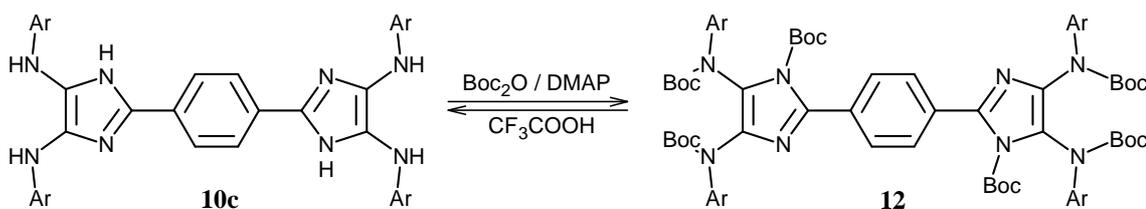


Abb. 2.19 Stabilisierung phenyloger Biimidazole **10** mit der Boc-Schutzgruppe.

Das hexa-acylierte Biimidazol **12** konnte nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur aus dem Reaktionsgemisch mittels präparativer Dünnschichtchromatographie in 15%iger Ausbeute als orange, in Lösung schwach hellblau bis blaugrün fluoreszierende (**12**: $\lambda_{em,max} = 452 \text{ nm}, 473 \text{ nm}$) und oxidationsunempfindliche Substanz isoliert werden. Kurzwellige Absorption in den UV/Vis-Spektren sowie zwei Carbonyl-Schwingungsbanden in den IR-Spektren sind charakteristisch für das Boc-geschützte Derivat **12**. Die Massenspektren zeigten aufgrund ihres Fragmentierungsverhaltens die leichte (Ab-) Spaltbarkeit der sechs Boc-Schutzgruppen.

Über einen möglichen Einsatz acylierter 2,2'-Biimidazole **3** als Fluoreszenzmarker im Bereich der Bioanalytik wurde bereits berichtet (Kapitel 2.2.1).

2.5 Redoxverhalten biphenyloger und stilbenoider bis-4H-Imidazole

Aufgrund des interessanten Redoxverhaltens phenyloger bis-4H-Imidazole, stellte sich nun die Frage, ob auch biphenyloge, stilbenoide u.a. bis-4H-Imidazole zugänglich sind und wenn ja, welche Redox Eigenschaften diese bei der Reduktion zeigen. Gleichzeitig sollte die Stabilität der chinoiden SEM-Form in Abhängigkeit von der Länge der Verbrückungseinheit zwischen den 4H-Imidazol-Einheiten untersucht werden.

2.5.1 Synthese und Eigenschaften der bis-4H-Imidazole

Die bis-4H-Imidazole **13** wurden entsprechend der Zugänglichkeit der Dinitrile, bzw. der Dicarbonsäurechloride unter den in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen hergestellt.

Sowohl das biphenyloge **13a**, als auch das entsprechende Bipyridin-Analogon **13b** wurden, ausgehend von Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure bzw. 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure, Reaktion zum Dicarbonsäurechlorid mit Thionylchlorid oder Oxalylchlorid und anschließender Cyclisierung mit bis-Tolyloxalamidin/*n*-Butyllithium in etwa 30%iger Ausbeute als dunkelrote Pulver erhalten, deren langwellige Absorptionsbanden bei 527 nm (**13a**) bzw. 552 nm (**13b**) mit Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon$) > 4 liegen.

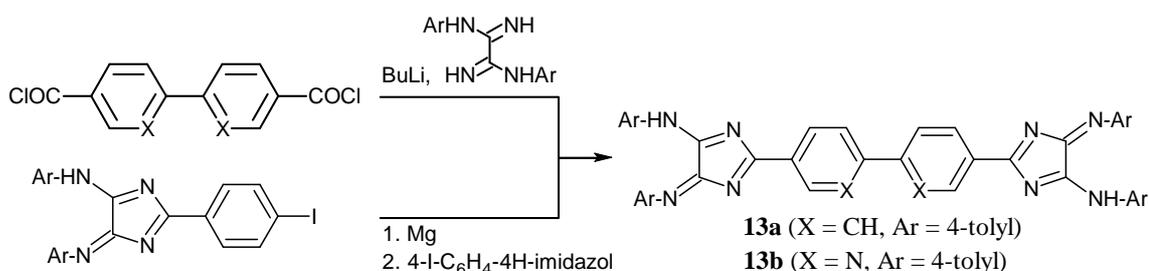


Abb. 2.20 Reaktionsschema zur Synthese der bis-4H-Imidazole **13a** und **13b**.

Durch Reaktion des 4-Iod-phenyl-substituierten 4*H*-Imidazols mit Magnesium zur GRIGNARD-Verbindung und Kopplung dieser mit dem gleichen 4-Iod-phenyl-substituierten 4*H*-Imidazol zum *bis*-4*H*-Imidazol **13a**, gelang erstmals eine Kopplung zweier 4*H*-Imidazole über die Arylreste (Abbildung 2.20)! Das Produkt konnte mittels präparativer Dünnschichtchromatographie isoliert und als *bis*-4*H*-Imidazol **13a** charakterisiert werden. Weitere Kopplungen, z.B. zur Synthese unsymmetrisch substituierter *bis*-4*H*-Imidazole wurden aufgrund sehr geringer Ausbeuten (< 5%), sowie der großen Anzahl von Nebenprodukten nicht unternommen.

Durch Arbeiten von KNOP wurde das erste stilbenoide *bis*-4*H*-Imidazol **13c**, nach dem in Abbildung 2.21 dargestellten Syntheseweg zugänglich gemacht.^[50] Ausgehend von 4-Cyanobenzaldehyd und 4-Cyanobenzylphosphonsäurediethylester, erfolgt die Synthese nach einer HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion zu 4,4'-Dicyanostilben. Das Dinitril wurde wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, mit Lithiumhexamethyldisilazan und Chlortrimethylsilan in das silylgeschützte *bis*-Amidin des Stilbens umgewandelt. Nach Abspaltung der Silylschutzgruppen mit Kaliumfluorid und 18-Krone-6-Ether erfolgt die Cyclisierung des *bis*-Amidins mit *bis*-Tolylimidoylchlorid zum *bis*-4*H*-Imidazol **13c**.

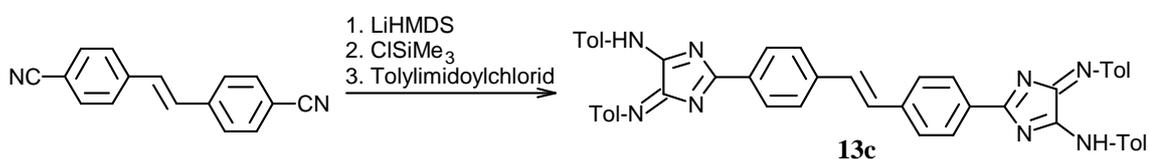


Abb. 2.21 Synthese des ersten stilbenoiden *bis*-4*H*-Imidazols **13c** nach KNOP.

Die langwelligste Absorptionsbande des stilbenoiden *bis*-4*H*-Imidazols **13c** liegt bei 499 nm und ist im Vergleich zum entsprechenden phenylogenen *bis*-4*H*-Imidazol **8a** um etwa 50 nm hypsochrom verschoben.

Gleichermaßen interessant schien die Einführung von Heteroatomen in die zentrale Doppelbindung. Vor allem Azoverbindungen sollten gut zugänglich sein und die Produkte aufgrund eines zusätzlichen, zentralen Chromophors interessante Eigenschaften zeigen.

Das größere Chromophor des Derivats **13e** bewirkt einen bathochromen Shift der langwelligsten Absorptionsbande von 41 nm ($\lambda_{\max} = 540$ nm) im Vergleich zum Stilbenderivat **13c**. Die Synthese von Derivat **13f**, ausgehend vom entsprechenden Dinitril, gelang nicht. Die Bildung niedermolekularer Spaltprodukte und Polymere ist wahrscheinlich auf die allyl-ständige Nitrilgruppe (MICHAEL-System) zurückzuführen.

Die Einführung kondensierter (hetero-)aromatischer Systeme als zentraler Chromophor zwischen den 4*H*-Imidazol-Einheiten schien ebenfalls interessant. Durch Kondensation von Bernsteinsäurediethylester mit aromatischen Nitrilen in Gegenwart starker Basen, wie Kalium-*tert*-butanolat, werden brillant rote 2,5-Dihydro-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrol-1,4-dione (DPP) erhalten.^{[55][56]} DPP weist einen gekreuzt konjugierten, vinylogenen Amidchromophor in einem planaren, starren Gerüst auf. Damit ähnelt es bekannten kommerziell genutzten Pigmenten, wie Indigo, Quinacridon oder Epindolindion. Durch Kondensation von Bernsteinsäurediethylester mit 4-Brombenzonitril in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat konnte schließlich das 4-Bromphenyl-substituierte DPP hergestellt und dieses nach Alkylierung mit *n*-Butyliodid mittels CuCN durch Erhitzen in DMF in das entsprechende Dinitril überführt werden. Die Reaktion des Dinitrils mit LiHMDS und anschließender Cyclisierung mit *bis*-Tolylimidoylchlorid, führte zum *bis*-4*H*-Imidazol **13g**, das aus der Reaktionslösung mittels Säulenchromatographie als dunkelrotes Pulver ($\lambda_{\max} = 524$ nm) in 15%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Aufgrund des starken Pyrrolopyrrol-Fluorophors ist **13g** das bisher einzige fluoreszierende 4*H*-Imidazol ($\lambda_{\max,exc} = 480$ nm, $\lambda_{\max,em} = 655$ nm).

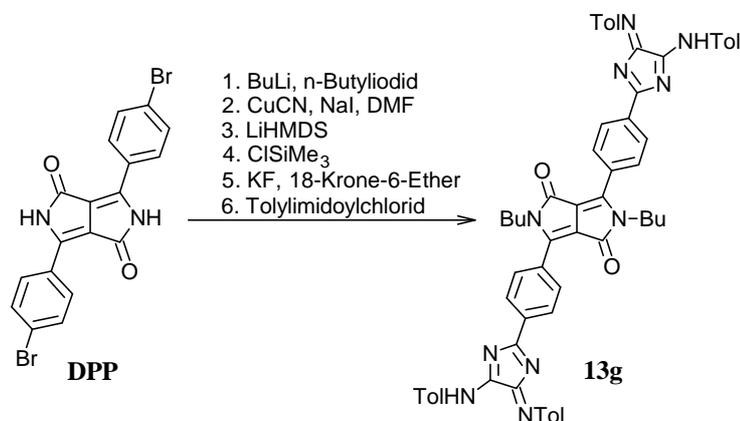
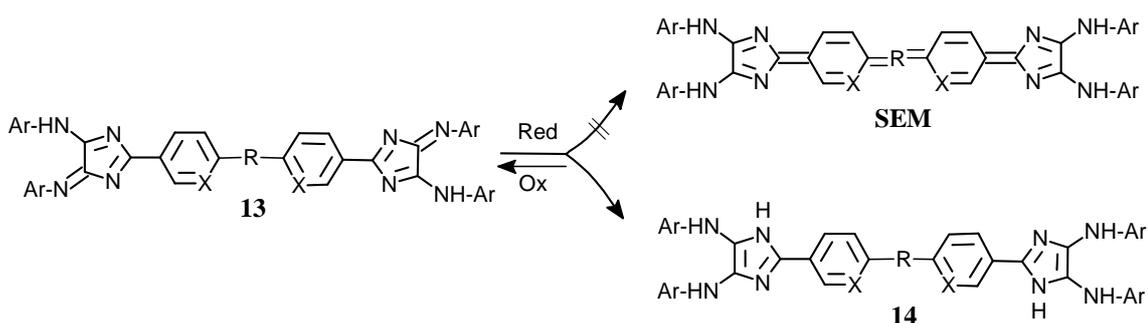


Abb. 2.23 Reaktionsschema zur Synthese des *bis*-4*H*-Imidazols **13g**.

Nachdem die phenyloger Chinomethide **9** durch Reduktion phenyloger bis-4*H*-Imidazole **8** zugänglich gemacht werden konnten, sollte nun vor allem das Redoxverhalten der bis-4*H*-Imidazole **13** untersucht werden.

2.5.2 Reduktion der bis-4*H*-Imidazole

Entgegen den Erwartungen, konnte bei der Reduktion der in THF gelösten bis-4*H*-Imidazole **13** mit wässriger Natriumdithionitlösung mittels UV/Vis-Spektroskopie die Bildung einer bathochromer absorbierenden Spezies (**SEM**) nicht beobachtet werden. In allen Fällen wurden direkt die entsprechenden bis-1*H*-Imidazole **14** als gelbe bis gelbbraune, oxidationsempfindliche Reduktionsprodukte erhalten (Abbildung 2.24).^[57]



| Produkt | X | R | Ar |
|----------------|----|---------|---|
| 13a,14a | CH | - | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - |
| 13b,14b | N | - | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - |
| 13c,14c | CH | -CH=CH- | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - |
| 13d,14d | CH | -N=N- | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - |
| 13e,14e | CH | | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - |
| 13g,14g | CH | | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - |

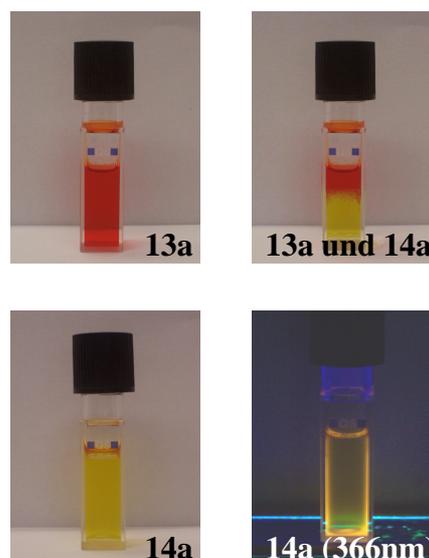


Abb. 2.24 Reaktionsschema zur Reduktion stilbenoider bis-4*H*-Imidazole **13**.

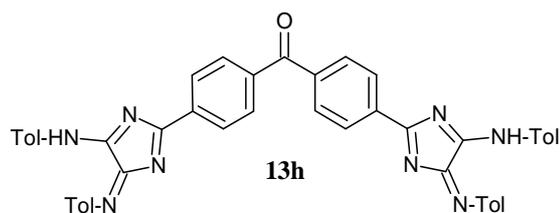
| Produkt | λ_{\max} (log ϵ)* | $\lambda_{\text{exc, max}}$ * | $\lambda_{\text{em, max}}$ * |
|------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 14a | 449 nm (4.1) | 457 nm | 597 nm |
| 14b | 444 nm (4.1) | 455 nm | 635 nm |
| 14c | 372 nm (4.1), 419 nm (4.2) | 428 nm | 641 nm |
| 14d | 324 nm (4.2) | keine Emission | |
| 14e | 435 nm (4.2) | 437 nm | 528 nm |
| 14g | 452 nm (4.2) | 460 nm | 594 nm |

* gemessen in THF

Tabelle 2.4 Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der Biimidazole **14**.

Zur Reduktion von *bis*-4*H*-Imidazolen zu *bis*-1*H*-Imidazolen bedarf es der Übertragung von insgesamt vier Elektronen. Die elektrochemische Reduktion zeigte jedoch nur zwei Elektronenübertragungsschritte mit steigenden Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} bei größerer Verbrückungseinheit, was nach dem BELL-EVANS-POLANYI-Prinzip nicht nur die schnellere Bildung der SEM-Form, sondern auch zu einer höheren thermodynamischen Stabilität dieser führt (Tabelle 2.5) ^{[57][58][59]}.

| Nr. | E^1_{RED} | E^2_{RED} | K_{SEM} |
|------------|--------------------|--------------------|------------------|
| 13a | -0.87 V | -1.19 V | $2.7 \cdot 10^5$ |
| 13b | -0.88 V | -1.22 V | $5.8 \cdot 10^5$ |
| 13c | -0.86 V | -1.29 V | $1.9 \cdot 10^7$ |
| 13d | -0.81 V | -1.21 V | $6.0 \cdot 10^6$ |
| 13e | -0.85 V | -1.33 V | $1.4 \cdot 10^8$ |
| 13g | -0.74 V | -1.20 V | $6.3 \cdot 10^7$ |
| 13h | -1.01 V | -1.13 V | $1.1 \cdot 10^2$ |

**Tabelle 2.5** Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} der *bis*-4*H*-Imidazole **13**.

Da nicht-konjugativ verbrückte *bis*-4*H*-Imidazole, z.B. Derivat **13h** bei der elektrochemischen Reduktion ebenfalls zwei Elektronenübertragungsschritte zeigen, erfolgt trotz konjugativer Verbindung eine zunehmende Isolation der 4*H*-Imidazolkerne mit größer werdender Verbrückungseinheit. ^{[23][57][60]}

Die Unterbrechung der Konjugation zwischen den 4*H*-Imidazolkernen bewirkt dabei ein starkes Absinken des Wertes der Semichinonbildungskonstanten, was zu geringerer thermodynamischer Stabilität der SEM-Spezies führt. Das nicht-kommunikative Verhalten konjugierter bis-4*H*-Imidazole wurde bereits mittels UV/Vis-Spektroskopie von STÖCKNER erkannt.^[60]

Da sowohl das Absorptions-, als auch das elektrochemische Verhalten der bis-4*H*-Imidazole **13** dem der 4*H*-Imidazole **I** sehr stark ähnelt, ist ein simultaner Übergang von je einem Elektron auf jeden 4*H*-Imidazol-Cyclus im ersten Reduktionsschritt wahrscheinlich. Die gebildete SEM-Form kann als „open-shell“ Diradikaldianion, „closed-shell“ Chinondimethid, oder als unsymmetrischer Hybrid zwischen 1*H*- und 4*H*-Imidazol diskutiert werden (Abbildung 2.25).

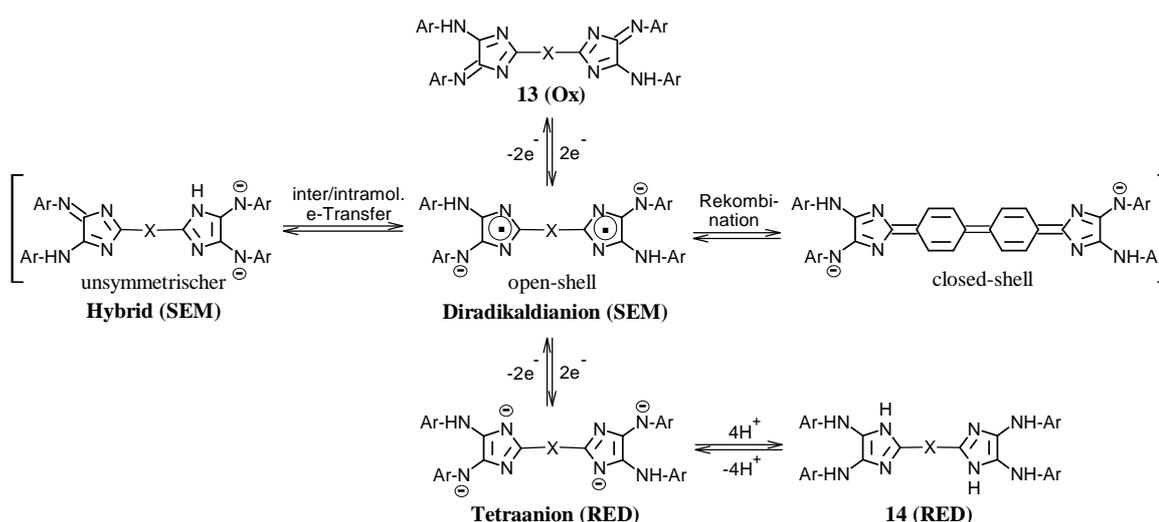


Abb. 2.25 Mechanismus der Reduktion.

Da ESR-spektroskopisch kein Beweis für die Existenz radikaloider Intermediate erbracht werden konnte, hat das zunächst gebildete Diradikaldianion (SEM) eine extrem geringe Halbwertszeit und damit auch eine sehr geringe kinetische Stabilität, infolgedessen eine Redox-Disproportionierung unter Bildung des unsymmetrischen Hybrides durch inter- oder intramolekularen Elektronentransfer stattfindet.^[57] Indiz dafür ist das in Abbildung 2.26 dargestellte System **15**, erhältlich aus *o*-Phenylendiamin und *p*-Cyanobenzaldehyd durch oxidative Cyclisierung mit DDQ.^[61] Dieses entspricht einer solchen nicht-chinoiden und daher unsymmetrischen SEM-Form, die selbst durch

mehrtägiges Erhitzen in Gegenwart von Triphosgen oder Orthoameisensäuretrialkylester nicht in das cyclisierte, chinoide Tautomer **15'** zu überführen war.

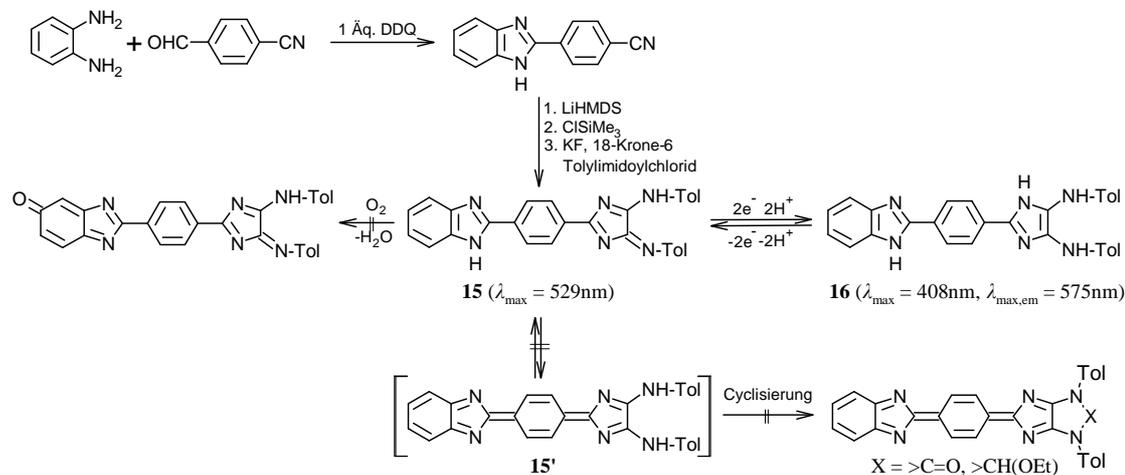
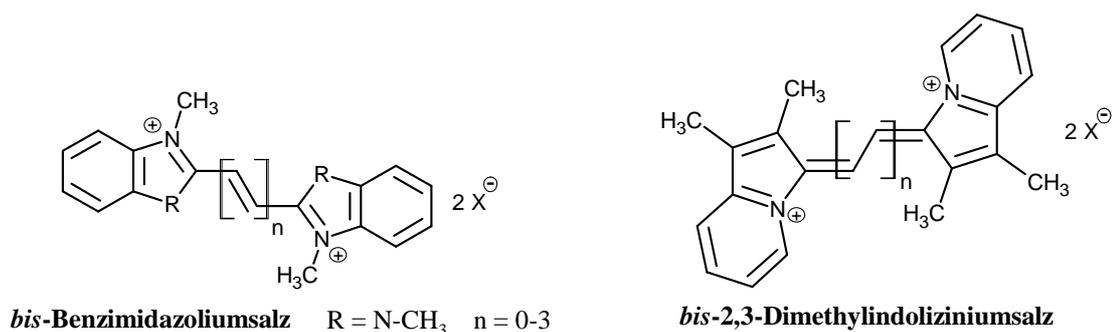


Abb. 2.26 Redoxverhalten des benzokondensierten 4H-Imidazols **15**.

Die Reduktion von **15** mit wässriger Natriumdithionitlösung, führte entsprechend der bis-4H-Imidazole **13** zum gelben, gelbgrün fluoreszierenden Reduktionsprodukt **16** (RED), die Oxidation zum entsprechenden bis-4H-Imidazol mit einem peripheren *o*- bzw. *p*-Chinonimin blieb dagegen erfolglos.

Als Vergleich mit anderen mehrstufigen Redoxsystemen, basierend auf Stickstoffheterocyclen, eignen sich vor allem die Arbeiten HÜNIGS *et al.*. Er studierte unter anderem das Redoxverhalten vinyloger bis-Benzimidazoliumsalze und erkannte, dass mit zunehmender Kettenlänge n , die Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} kleiner werden. Infolgedessen nimmt die thermodynamische Stabilität der Radikalionen-Intermediate ab und das Bestreben, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben steigt. Gleiches Verhalten wurde bei bis-Benzoxazoliumsalzen ($R = O$) und bis-Benzothiazoliumsalzen ($R = S$) beobachtet. ^{[13][17]}



Neben dem bereits diskutierten Einfluss der Größe der Verbrückungseinheit auf die thermodynamische Stabilität der SEM-Stufe, finden sich in den Arbeiten HÜNIG's neben den genannten benzokondensierten Stickstoffheterocyclen auch Untersuchungen zu *bis*-Indoliziniumsalzen als Basis zweistufiger Redoxsysteme.^{[13][17]} Die große Semichinonbildungskonstante des ersten Homologen ($n = 0$), im Vergleich zu vinylogenen Derivaten ($n > 0$), schreibt HÜNIG der Planarität des Moleküls zu.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} aufgrund der Planarität des Moleküls erhöht, und somit die bei Elektronentransferreaktionen intermediär gebildeten Radikationen in gewissen Grenzen stabilisiert werden können. Durch Planarisierung der *bis*-4H-Imidazole **13** könnte es also gelingen, die chinoide SEM-Form zu stabilisieren. Die Photoisomerisierung der *trans*- in die *cis*-Stilbenderivate^{[62][63][64]}, gefolgt von einer oxidativen, photochemischen Cyclisierung war jedoch nicht erfolgreich. Nach der Bestrahlung konnten lediglich niedermolekulare Spaltprodukte isoliert werden (Abbildung 2.27).

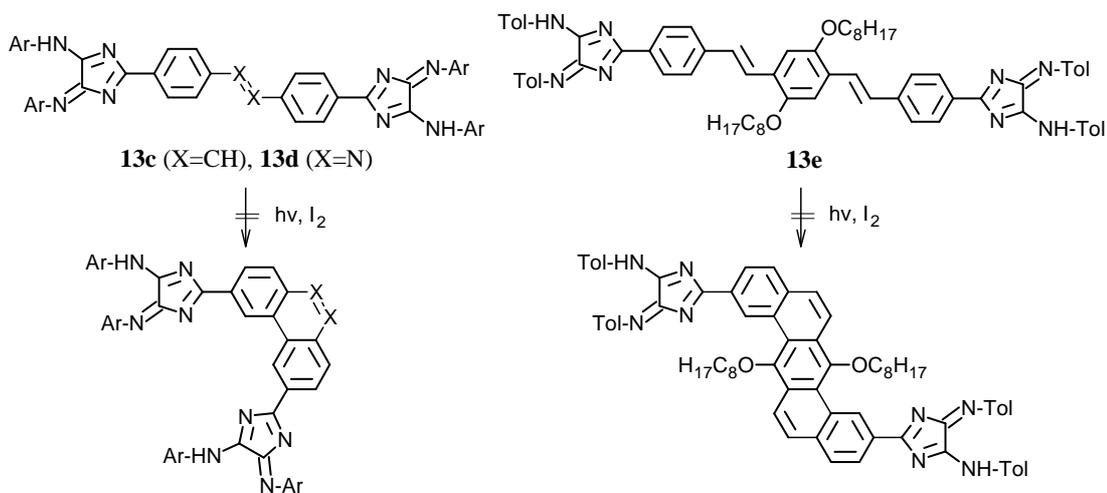


Abb. 2.27 Bestrahlung stilbenoider und styrylstilbenoider *bis*-4H-Imidazole **13**.

Es konnte somit gezeigt werden, dass der Phenylring die größte mögliche Verbrückungseinheit ist, bei der die chinoide SEM-Form durch Rekombination der Radikaloide gebildet wird und in Abwesenheit von Sauerstoff stabil ist. Durch zunehmende Isolation der beiden 4H-Imidazolkerne mit größerer Verbrückungseinheit, sinkt die kinetische Stabilität der Radikaloide, sodass keine Rekombination mehr auftritt. Entsprechend dieser Befunde sind die von KÄPPLINGER untersuchten Tetraazafulvalene **1**, aufgrund sehr kurzer oder direkter Verbindung der Imidazolkerne sehr stabile SEM-Spezies des Redoxsystems, die sogar in Gegenwart von Sauerstoff stabil sind.

2.5.3 Reaktion von bis-4*H*-Imidazolen mit Borverbindungen

Durch Reaktion von 4*H*-Imidazolen ($\text{Ar}^1 = \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-}$) mit reaktiven Bor-Verbindungen, wie Triphenylboran, Triethylboran oder Bortrifluorid-Etherat in Gegenwart von Triethylamin, gelang GEBAUER erstmals die Synthese der 1,3,2-Diazaborolidine ^[65] (Abbildung 2.28).

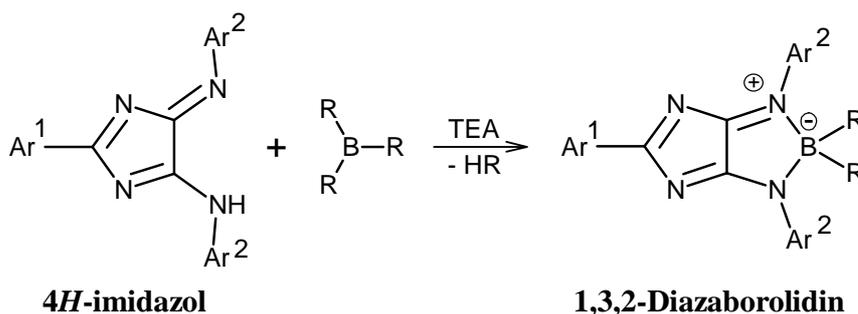


Abb. 2.28 Synthese der 1,3,2-Diazaborolidine.

Die mesoionischen Boracyclen zeichnen sich vor allem durch langwellige Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 510\text{-}620 \text{ nm}$), hohe Extinktionskoeffizienten ($\log \varepsilon > 4$), starke Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max,em}} = 576\text{-}656 \text{ nm}$, $\phi = 8\text{-}64\%$), sowie ein ausgeprägtes Redoxverhalten aus. GEBAUER konnte durch cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass 1,3,2-Diazaborolidine Bestandteil eines Zwei-Elektronen-Redoxsystems sind, wobei das intermediär gebildete Radikalanion extrem stabil gegenüber dem nächsten Reduktionsschritt ist. Die daraus resultierenden Semichinonbildungskonstanten von $10^{12}\text{-}10^{15}$ sind ca. 10000 mal größer, als die, typischer Akzeptoren, wie z.B. den Tetracyanochinodimethanen (TCNQ) oder *N,N'*-Dicyanochinodiimin (DCNQI) und machen diese Substanzklasse als Single-Elektron-Transfer-Reagenzien interessant.

Entsprechend den 4*H*-Imidazolen, wurden vinyloge (**5**), phenyloge (**8**), biphenyloge (**13a**), stilbenoide (**13b, c**) ^[50] und styrylstilbenoide (**13d**) bis-4*H*-Imidazole mit Bortrifluorid-Etherat umgesetzt. Unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen (Basen, Lösungsmittel, Stoffmengenverhältnisse oder Temperatur), konnte in allen Fällen aus der blaugrünen, grünen oder graugrünen Reaktionslösung kein Produkt isoliert werden. Geringste Spuren von Wasser oder Sauerstoff führten zur sofortigen Zersetzung der Produkte unter Bildung der roten Edukte.

Die Bildung reaktiver Intermediate scheint aufgrund der experimentellen Befunde wahrscheinlicher, da die bis-1,3,2-Diazaborolidine ähnlich stabil sein sollten, wie ihre monofunktionellen Pendanten. Für die Bildung eines Nitrenium-Ions als sehr reaktives Intermediat sprechen zum einen die extreme Instabilität und zum anderen die große bathochrome Shift der langwelligsten Absorptionsbande, welcher auf die Ausbildung eines chinoiden Systems zurückzuführen ist (Abbildung 2.29). Ein Beweis für diese Hypothese konnte jedoch weder spektroskopisch, noch chemisch durch Folgereaktionen mit Nucleophilen, wie Malonsäureester, Indol oder Thiophen erbracht werden.

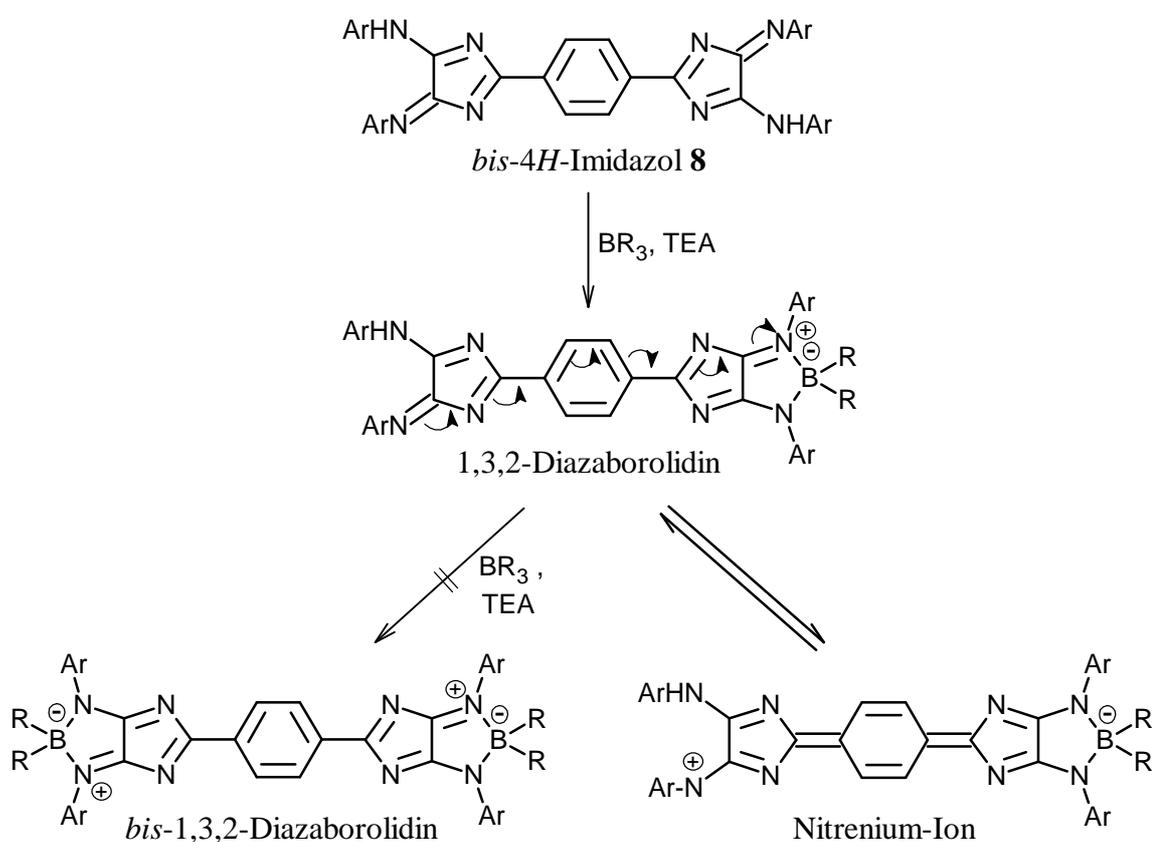


Abb. 2.29 Reaktion von bis-4*H*-Imidazolen mit Bor-Verbindungen.

3. Synthesen neuartiger 4*H*-Imidazole

3.1 Kondensierte aromatische Systeme in 2-Position

3.1.1 Synthesestrategie

Die bisherigen Arbeiten über das Redoxsystem *bis*-4*H*-Imidazol (OX) – Tetraazafulvalen (SEM) – 2,2'-Biimidazol (RED) zeigten vor allem die außergewöhnliche Stabilität der vinylogenen (**1a**, **b**) und chinoiden (**9**) Tetraazafulvalene (Kapitel 2.3 und 2.4). Die Reduktion biphenylogener, stilbenoider und styrylstilbenoider *bis*-4*H*-Imidazole **13** (Kapitel 2.5) führte, infolge eines größeren konjugierten Systems zur Isolation der beiden Imidazol-Einheiten, und damit sinkender kinetischer Stabilität der Radikationen, nicht zur chinoiden SEM-Form, sondern sofort zum entsprechenden 2,2'-Biimidazol **14**.^{[13][17]} Aufgrund dieser Befunde, wurde nun versucht, *bis*-4*H*-Imidazole zugänglich zu machen, deren zentrale Einheit kondensierte Aromaten, wie z.B. Naphthalin- oder Anthracenderivate beinhaltet. Damit die Synthese der *bis*-4*H*-Imidazole realisiert werden konnte, mussten die entsprechenden Dinitrile bzw. Dicarbonsäurechloride gut zugänglich sein. Da die Dicarbonsäurechloride in den meisten Fällen nicht, oder nur mit großem präparativem Aufwand hergestellt werden können, wurden die Dinitrile als Ausgangspunkt für die weiteren Synthesen gewählt. Cyclisierung mit den in Kapitel 2.4.2 beschriebenen C₂-Bausteinen sollte zu *bis*-4*H*-Imidazolen führen.

3.1.2 Synthese ausgewählter Dinitrile kondensierter Aromaten

Eine sehr elegante Methode, *para*-ständige Dinitrile kondensierter Aromaten herzustellen, beschreibt HINSBURG.^[66] Durch Kondensation von *o*-Xylylendicyanid mit 9,10-Phenanthren- bzw. 1,2-Acenaphthendion in Anwesenheit von 2.5 mol Natriumethanolat, konnten schnell größere Mengen der Dinitrile **17a** und **17b** hergestellt werden. 9,10-Anthracendinitril **17c** ist nach der gleichen Methode ausgehend von *o*-Benzochinon zugänglich, wurde aber durch Cyanierung von 9,10-Dibromanthracen mit Kupfer-(I)-cyanid in Chinolin bei 220°C hergestellt.^{[67][68]} Derivat **17d** konnte ausgehend von 1,5-Naphthalindiol, durch Bromierung mit Brom in Eisessig zu 2,6-Dibromnaphthalin-1,5-diol, Veretherung mit *n*-Hexylbromid zu 2,6-Dibrom-1,5-dihexoxynaphthalin, gefolgt von einer Cyanierung mit Kupfer-(I)-cyanid als dunkelgelbes Pulver erhalten werden (Abbildung 3.1).^{[67][69][70]}

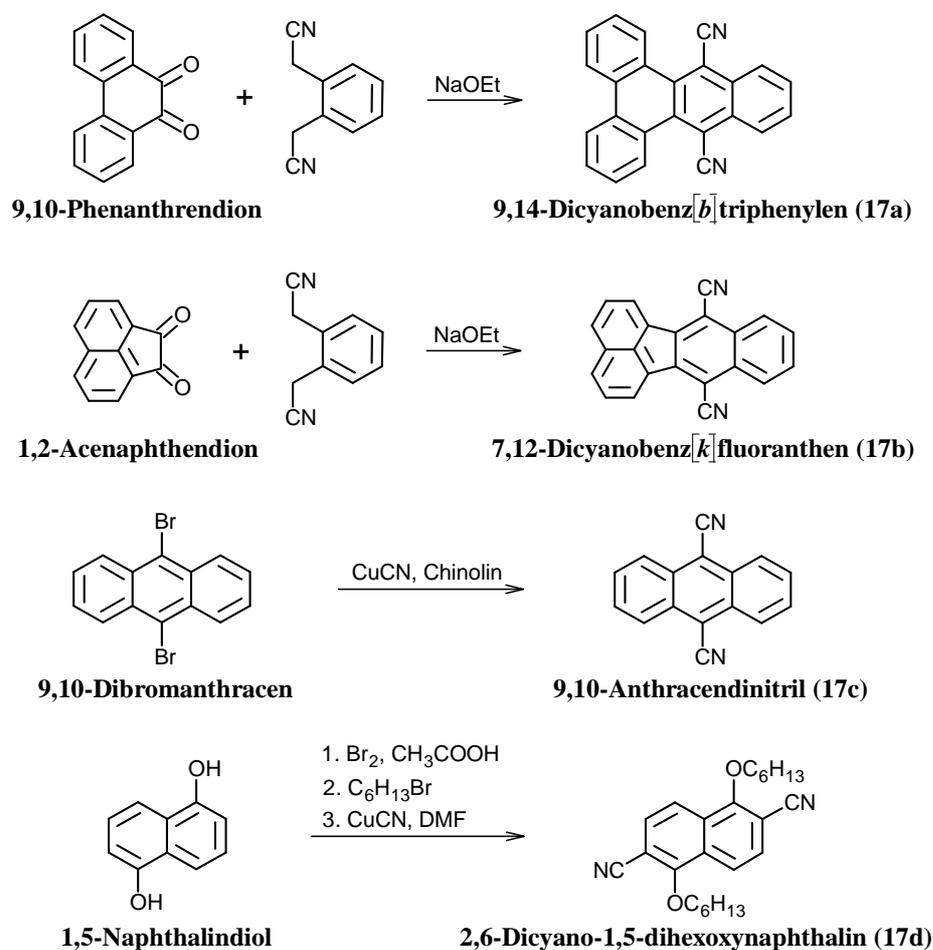


Abb. 3.1 Synthese der Dinitrile **17a-d**.

Die Dinitrile **17a-c** sind aufgrund ihrer Planarität, trotz der lipophilen CN-Gruppen, selbst in THF nur mäßig löslich, dagegen bedingen die *n*-Hexyl-Gruppen von Derivat **17d** eine gute Löslichkeit. In Tabelle 3.1 sind die wesentlichen spektroskopischen Daten der Dinitrile **17** zusammengefasst.

| Nr. | Farbe | Ausbeute | ν (CN) | λ_{\max} (log ϵ)* | $\lambda_{\max,em}$ ($\lambda_{\max,exc}$)* |
|------------|----------|----------|-----------------------|-------------------------------------|---|
| 17a | Gelb | 91% | 2216 cm ⁻¹ | 417 nm (3.9), 395 nm (4.0) | 487 nm (416 nm) |
| 17b | Hellgelb | 85% | 2220 cm ⁻¹ | 407 nm (3.8), 371 nm (4.1) | 440 nm (405 nm) |
| 17c | Gelb | 70% | 2215 cm ⁻¹ | 425 nm (4.0), 401 nm (4.0) | 458 nm (423 nm) |
| 17d | Gelb | 20%** | 2227 cm ⁻¹ | 469 nm (3.7), 440 nm (3.9) | 511 nm (470 nm) |

* Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Dinitrile **17** wurden in THF gemessen.

** Gesamtausbeute (3 Stufen, siehe **Abb. 3.1**)

Tabelle 3.1 Spektroskopische Daten der Dinitrile **17**.

3.1.3 Reaktion der Dinitrile **17** mit LiHMDS – Neuartige 4*H*-Imidazole

Entsprechend der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Synthese phenyloger *bis*-4*H*-Imidazole **8**, ausgehend von Terephthalsäuredinitril, sollten die Dinitrile **17** mit Lithiumhexamethyldisilazan (LiHMDS) in gleicher Weise zu den entsprechenden *bis*-Amidinen reagieren. Die Umsetzung der *bis*-Amidinate mit Chlortrimethylsilan sollte zu den silylgeschützten *bis*-Amidinen führen, die unter Zusatz von KF und 18-Krone-6-Ether (Abspaltung der Silylschutzgruppen) mit *bis*-Imidoylchloriden zu *bis*-4*H*-Imidazolen cyclisieren. Überraschenderweise wurden Mono-, nicht aber wie erwartet *bis*-4*H*-Imidazole als Reaktionsprodukte erhalten.^[71] Die IR-Spektren der Produkte **18** zeigten eine CN-Schwingungsbande bei ca. 2220 cm⁻¹. Da auch der Einsatz von bis zu 20 Äquivalenten LiHMDS (1M Lösung in THF oder fest) pro CN-Funktion das gleiche Produktspektrum zeigte, wurden weitere Amidinsynthesen getestet. Da sowohl die PINNER-Reaktion mit Alkoholaten^[72] und die modifizierte Thio-PINNER-Reaktion mit *N*-Acetyl-L-cystein^{[73][74][75][76]}, als auch die Synthese der *bis*-Amidoxime und Reduktion dieser zu *bis*-Amidinen^[77] ohne Erfolg blieben, wurden Folgereaktionen des Amidinats oder elektronische Effekte als Ursache für die Bildung des „mono“-4*H*-Imidazols in

Betracht gezogen, die im Folgenden am Beispiel des Anthracens diskutiert werden sollen. Folgereaktionen des mono-Amidinats z.B. unter Bildung 9,10-verbrückter Anthracene sind aufgrund der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome C9 und C10 unwahrscheinlich. Dagegen ist die in Abbildung 3.2 dargestellte Elektronendichte-Verschiebung vom Amidinat (Donor) zur CN-Gruppe (Akzeptor), aufgrund des konjugierten Systems und dem $-I$ -Effekt der CN-Gruppe bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben. ^{[47][78][79]} Die daraus resultierende Abschwächung der Elektrophilie des Nitril-Kohlenstoffatoms ist so groß, dass die Nucleophilie des LiHMDS' für einen Angriff dieser deaktivierten Nitrilgruppe nicht mehr ausreicht. Mercaptomilchsäure zeigte erwartungsgemäß gleiches Reaktionsverhalten mit 9,10-Anthracendinitril **17c**. Auch in diesem Fall werden lediglich die mono-, nicht aber bis-Thiazole als Reaktionsprodukte isoliert.

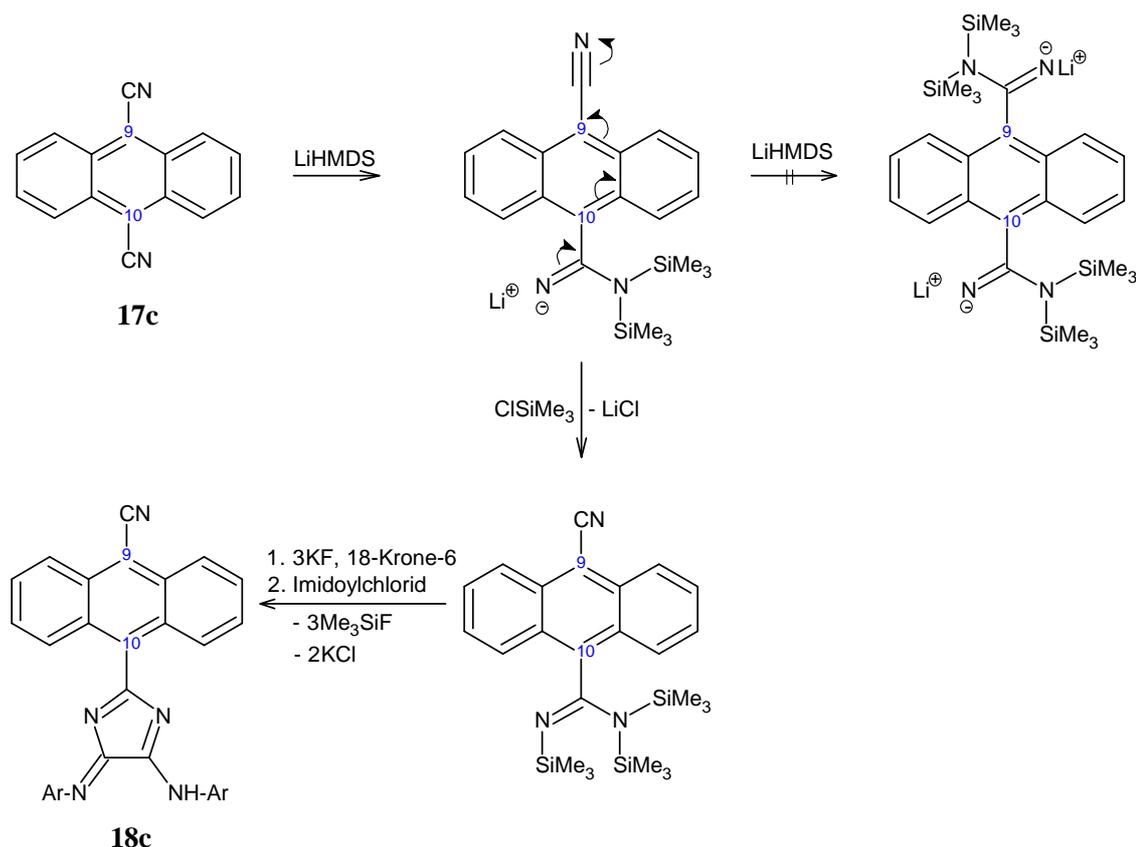
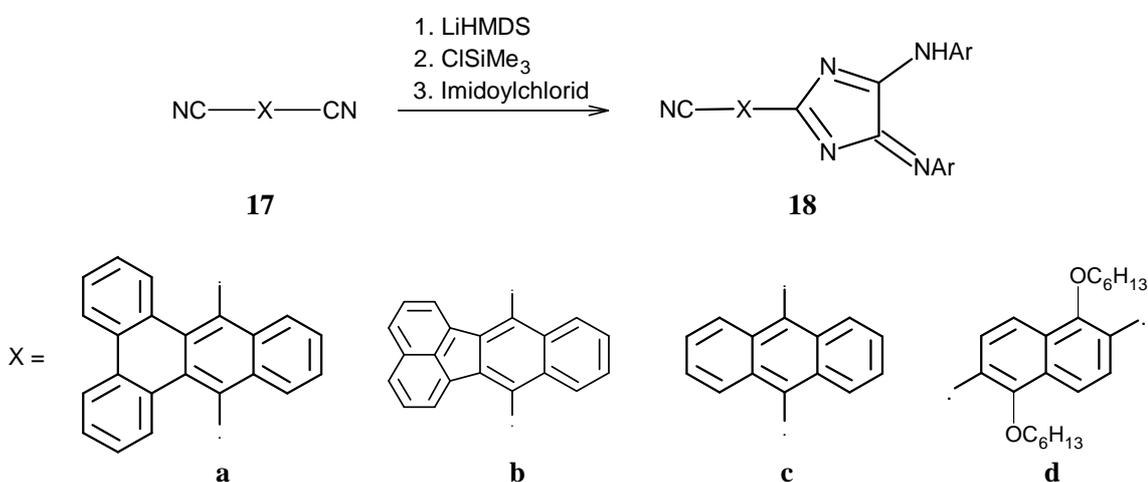


Abb. 3.2 Mechanismus zur Bildung der 4H-Imidazole **18**.

3.1.3.1 Eigenschaften der 4*H*-Imidazole

Die 4*H*-Imidazole **18** wurden mittels Säulenchromatographie aus der Reaktionslösung isoliert und als rote, luftstabile Pulver in 15-30%iger Ausbeute erhalten (Abbildung 3.3). Vergleichbare phenyloge 4*H*-Imidazole (X = 4-CN-C₆H₄-) konnten in etwa gleichen Ausbeuten (15 bis 35%) hergestellt werden. Die Löslichkeit der 4*H*-Imidazole **18** in organischen Lösungsmitteln ist aufgrund größerer Planarität der Moleküle, im Vergleich zu den phenylogen Vertretern deutlich schlechter.



| Nr. | Ar | Ausbeute | Nr. | Ar | Ausbeute |
|------------|---|----------|------------|---|----------|
| 18a | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 21% | 18c | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 27% |
| 18a | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 28% | 18c | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 29% |
| 18a | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 30% | 18d | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 20% |
| 18b | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 15% | 18d | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 27% |
| 18b | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 18% | 18d | 4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ - | 20%* |
| 18c | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 19% | | | |

* Ausgehend von **18d** (Ar = Tol) durch Umaminierung mit 4-*N,N*-Dimethylphenylendiamin.

Abb. 3.3 Übersicht der hergestellten 4*H*-Imidazole **18**.

Die 4*H*-Imidazole **18** besitzen prinzipiell die gleichen Eigenschaften, wie diese von phenylogen Vertretern bekannt sind.^[46] Im UV/Vis-Spektrum liegt die langwellige Absorptionsbande der 4*H*-Imidazole **18** bei 515-540 nm mit relativ hohen Extinktions-

koeffizienten ($\log \varepsilon = 4.0 - 4.4$). Die Einführung der Dimethylamino-Gruppe als Donor durch Umaminierung des tolyl-substituierten *4H*-Imidazols **18d** unter Zusatz katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure, bedingt einen bathochromen Shift der langwelligen Absorptionsbande von etwa 50 nm. ^[23]

Da die Prototropie zum Vorzugs-Tautomer mit exocyclischer NH-Struktur sehr schnell erfolgt, ist das NH-Proton mittels NMR-Spektroskopie nicht detektierbar, zudem bedingt der intermolekulare Protonenaustausch die Erzeugung einfacher Signalsätze der Arylprotonen der Anilino-Reste. ^{[19][46]} Die IR-Spektren der *4H*-Imidazole **18** zeigen neben der CN-Schwingungsbande bei etwa 2220 cm^{-1} , auch eine NH-Schwingungsbande bei ca. 3300 cm^{-1} .

3.1.3.2 Acidochromie der *4H*-Imidazole **18**

Die *4H*-Imidazole **18** zeigen, wie das Imidazol, interessante Eigenschaften als amphotere Heterocyklen. ^[80] Dementsprechend reagieren sie bereitwillig sowohl mit Säuren (HBF_4 , HCl), als auch mit Basen (LiHMDS , LiH , *n*- BuLi , TEA) unter Salzbildung (Abbildung 3.4).

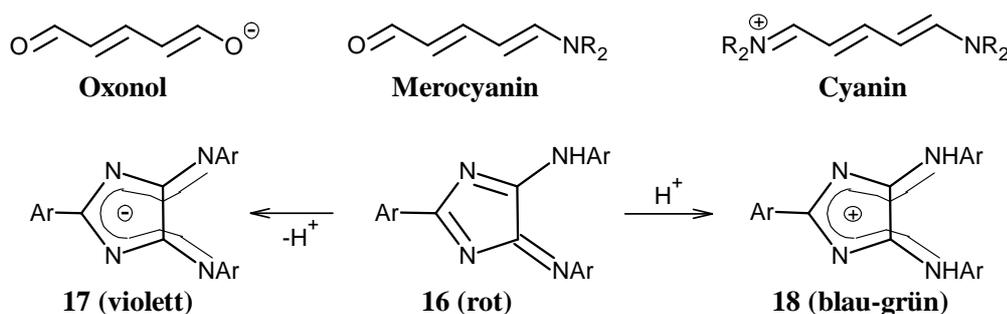


Abb. 3.4 Säure-Base-Eigenschaften von *4H*-Imidazolen.

Durch Deprotonierung der *4H*-Imidazole **18**, werden violette *4H*-Imidazolyl-Anionen **19** erhalten, die ein Azaoxonol-Chromophor beinhalten. Den bei der Protonierung von *4H*-Imidazolen **18** erhaltenen *4H*-Imidazolium-Ionen **20**, liegt ein Cyanin-Chromophor zugrunde. ^{[71][81]} Der Übergang vom Merocyanin **18** zum Cyanin **20**, bewirkt einen drastischen Farbwechsel der Reaktionslösung von rot nach blau-grün, verbunden mit einem bathochromen Shift der langwelligen Absorptionsbande von ca. 100 nm.

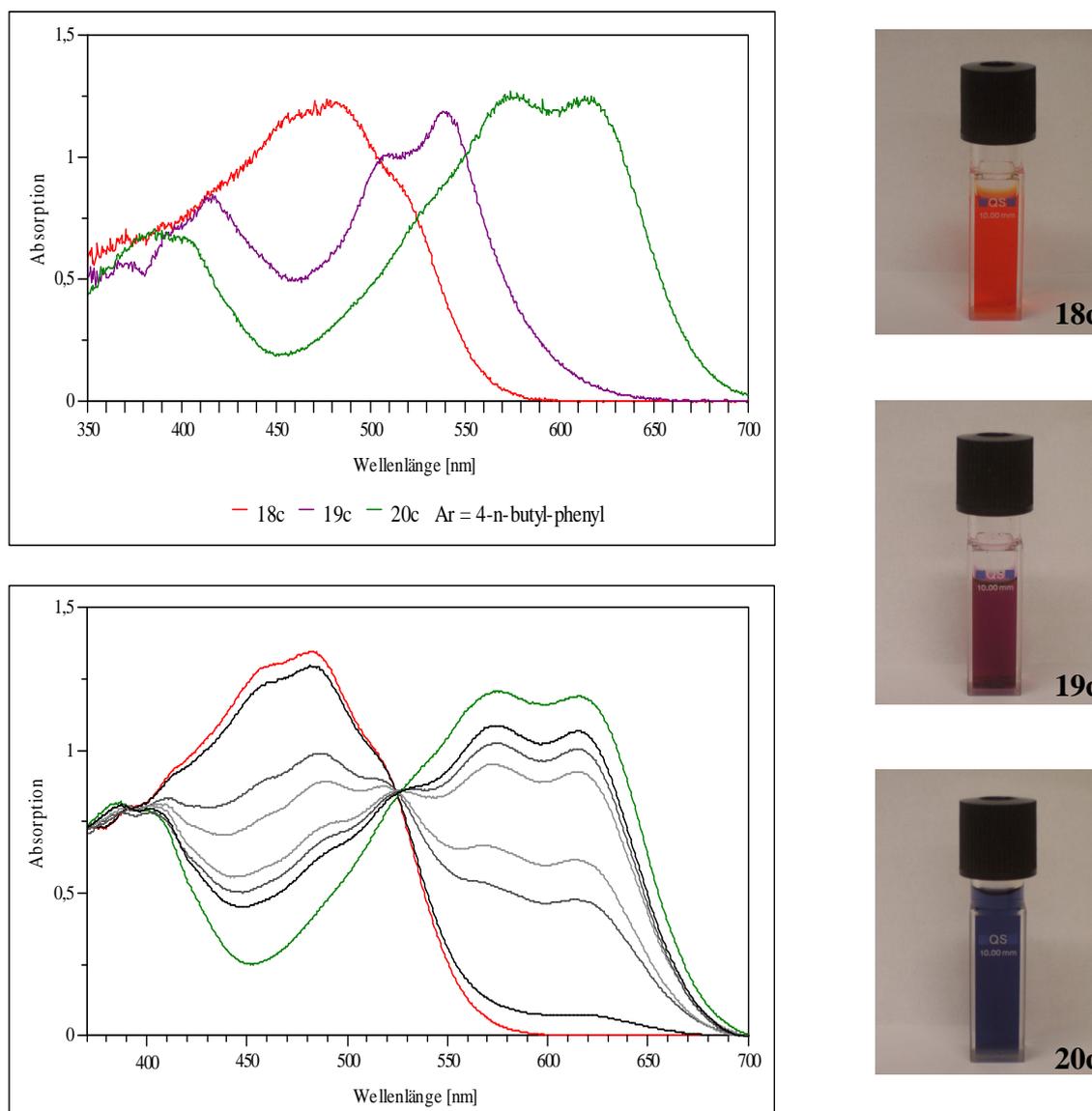


Abb. 3.5 (oben) UV/Vis-Spektren der deprotonierten (**19c**), neutralen (**18c**) und protonierten (**20c**) 4*H*-Imidazole. **Abb. 3.6** (unten) UV/Vis-Spektren von **18c**, bei verschiedenem Protonierungsgrad.

Durch Aufnahme der UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Protonierungsgraden der 4*H*-Imidazole **18**, konnte gezeigt werden, dass die Protonierung ohne Bildung von Zwischenprodukten direkt zum entsprechenden 4*H*-Imidazolium-Ion **20** führt. Im Falle des Anthracenderivats **18c** (Ar = 4-*n*-butylphenyl) wird ein isosbestischer Punkt bei 524 nm erhalten (Abbildung 3.6). Die eingesetzte Säure oder Base hat dabei keinen Einfluss auf die Lage und Form der Absorptionsbande der protonierten / deprotonierten Spezies. Da sich allein durch Protonierung oder Deprotonierung der Typ des

Chromophors, und damit auch die Farbe sehr stark ändern, sind 4*H*-Imidazole acidochrome Farbstoffe, deren Einsatz mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie auch für quantitative Säure / Base-Bestimmungsmethoden, zum Beispiel in Sensoren, denkbar ist.

3.1.3.3 Reduktion der 4*H*-Imidazole **18**

Mittels elektrochemischer Messungen konnte gezeigt werden, dass die Reduktion der 4*H*-Imidazole **18** zum einen quasi-reversibel ist, und zum anderen durch zwei aufeinander folgende Ein-Elektronen-Übertragungsschritte stattfindet. Der relativ kleine Abstand der beiden Reduktionspotentialpeaks im Square-wave-Diagramm führt zu Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} von 10^4 bis 10^7 . Diese Werte sind eher klein, verglichen mit denen typischer Akzeptoren in „organischen Metallen“, wie zum Beispiel Tetracyanochinodimethanen (TCNQ) oder *N,N'*-Dicyanochinodiiminen (DCNQI), deren Semichinonbildungskonstanten zwischen 10^7 und 10^{11} liegen. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messung der 4*H*-Imidazole **18** korrelieren sehr gut mit denen phenyl-substituierter 4*H*-Imidazole.^{[23][71]} Einziger Unterschied ist ein dritter Reduktionsprozess bei Potentialen von $E_{RED}^1 = -0.44$ V bis -0.51 V, der auf die Reduktion der Nitrilgruppen zurückzuführen ist.

| Nr. | Ar | Potentiale (E_{Red}^1, E_{Red}^2) | K_{SEM} |
|------------|---|---------------------------------------|------------------|
| 18a | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | -0.72 V, -1.05 V | $3.9 \cdot 10^5$ |
| 18a | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.85 V, -1.16 V | $1.8 \cdot 10^5$ |
| 18a | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.87 V, -1.17 V | $1.2 \cdot 10^5$ |
| 18b | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -1.15 V, -1.48 V | $3.9 \cdot 10^5$ |
| 18b | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -1.02 V, -1.34 V | $2.7 \cdot 10^5$ |
| 18c | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | -0.84 V, -1.12 V | $5.6 \cdot 10^4$ |
| 18c | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.75 V, -1.12 V | $1.9 \cdot 10^6$ |
| 18c | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.79 V, -1.13 V | $5.8 \cdot 10^5$ |
| 18d | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | -0.90 V, -1.31 V | $8.9 \cdot 10^6$ |
| 18d | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.94 V, -1.39 V | $4.2 \cdot 10^7$ |

Tabelle 3.2 Elektrochemische Daten der 4*H*-Imidazole **18**.

Die chemische Reduktion phenyl-substituierter 4*H*-Imidazole, zum Beispiel mit Lithium und Ultraschall, wurde bereits in früheren Arbeiten beschrieben und ist auf die 4*H*-Imidazole **18** ohne Einschränkungen übertragbar. ^[82] Die einzelnen Reduktionsschritte lassen sich bei der Reduktion mit Lithium und Ultraschall visuell gut verfolgen. Durch Deprotonierung des roten 4*H*-Imidazols **18**, wird zuerst das Anion **19** gebildet, erkennbar an der violetten Farbe der Reaktionslösung. Die Reduktion findet nun durch Elektronentransfer vom Lithium auf das 4*H*-Imidazolyl-Anion **19** statt. Nach etwa 3 Stunden ist die Bildung des Radikalanions beendet, erkennbar an der grünen Farbe der Reaktionslösung, nach etwa 6 Stunden liegt ausschließlich das Trianion (gelbbraun) vor. Die Reduktion bis zum Trianion ist nur unter inerten Bedingungen und Abwesenheit von Wasser erfolgreich, Spuren von Sauerstoff führen durch sofortige Reoxidation zum 4*H*-Imidazol **18** (Abbildung 3.7).

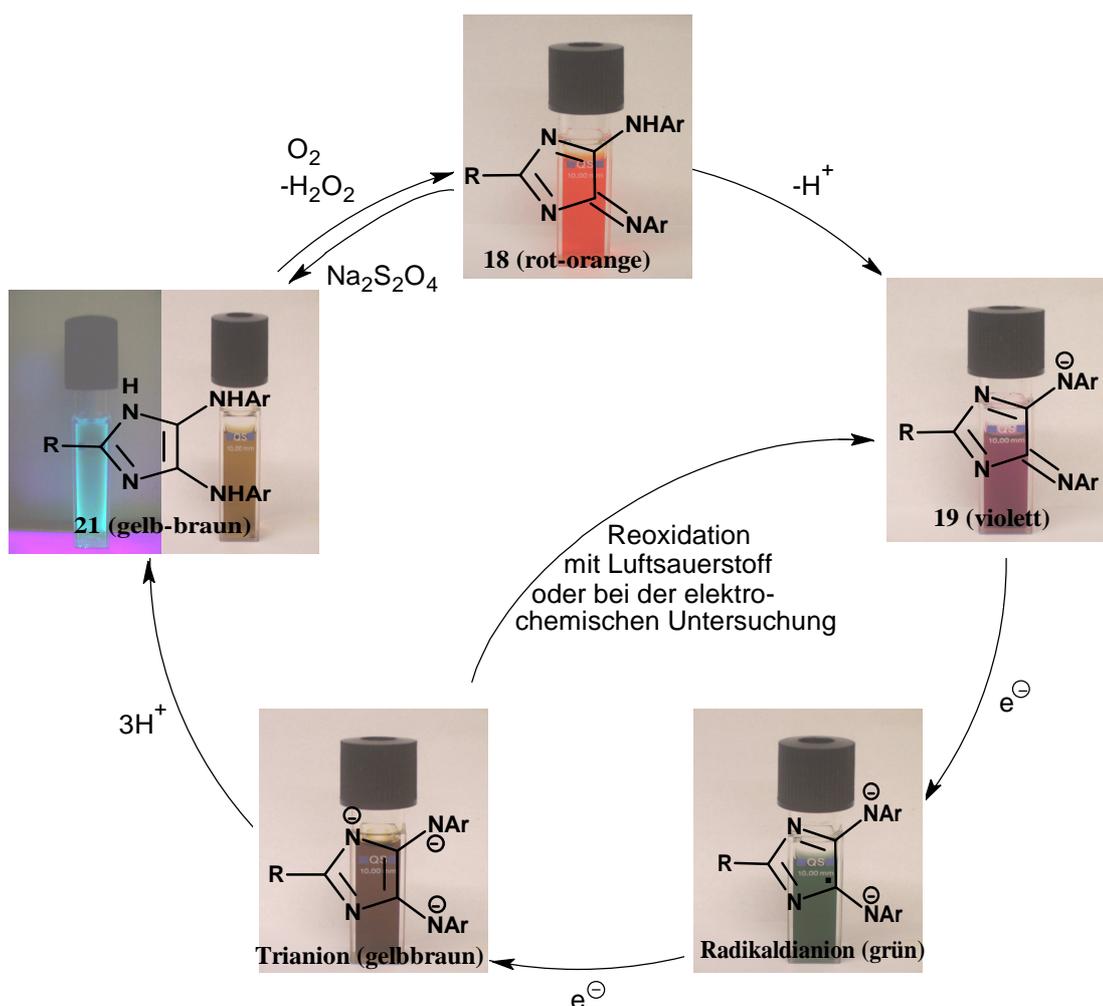


Abb. 3.7 Reduktions-Oxidations-Cyclus der 4*H*-Imidazole **18**.

Die äußerst sauerstoffempfindlichen *1H*-Imidazole **21** sind durch Protonierung der entsprechenden *1H*-Imidazolyl-Trianionen, entsprechend Abbildung 3.7 erhältlich. Als Protonenquelle können prinzipiell alle nicht-oxidierenden Säuren, sowie sauerstofffreies Wasser dienen. In präparativem Maßstab ist es jedoch wesentlich einfacher, die hellgelben *1H*-Imidazole **21** durch Reduktion der entsprechenden *4H*-Imidazole **18** mit wässriger Natriumdithionitlösung herzustellen. Unter Ausschluss von Sauerstoff ist die Reduktion nach etwa 1-2 Minuten beendet. Die *1H*-Imidazole **21** werden nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbe, oxidationsempfindliche Pulver erhalten, die in Lösung gelbgrüne bis orange Fluoreszenz zeigen (Tabelle 3.3).

| Nr. | Ar | λ_{\max} (log ϵ)* | $\lambda_{\max,em}$ ($\lambda_{\max,exc}$)* |
|------------|---|-------------------------------------|---|
| 21a | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 409 nm (4.2), 385 nm (4.2) | 439 nm (405 nm) |
| 21a | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 411 nm (4.2), 388 nm (4.2) | 455 nm (408 nm) |
| 21a | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 412 nm (4.2), 390 nm (4.2) | 475 nm (409 nm) |
| 21b | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 406 nm (4.2), 381 nm (4.3) | 535 nm (407 nm) |
| 21b | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 412 nm (4.2), 385 nm (4.2) | 570 nm (411 nm) |
| 21c | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 409 nm (4.2), 388 nm (4.1) | 448 nm (408 nm) |
| 21c | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 409 nm (4.2), 388 nm (4.2) | 471 nm (407 nm) |
| 21c | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 410 nm (4.2), 388 nm (4.1) | 470 nm (408 nm) |
| 21d | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 415 nm (4.2), 383 nm (4.2) | 651 nm (422 nm) |
| 21d | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 421 nm (4.2), 390 nm (4.2) | 665 nm (421 nm) |

* Die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der *1H*-Imidazole **21** wurden in THF gemessen.

Tabelle 3.3 UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der *1H*-Imidazole **21**.

Besonders auffällig sind die sehr großen Stokes-Shifts der *1H*-Imidazole **21b** und **21d** von 130-240 nm, die auf große Unterschiede in der Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand (S_0) und im angeregten Zustand (S_1) zurückzuführen sind. Inverse Verhältnisse liegen bei den *1H*-Imidazolen **21a** und **21c** vor.

3.1.3.4 Reaktion mit BF₃-Etherat – 1,3,2-Diazaborolidine mit NIR-Fluoreszenz

Wie bereits in Kapitel 2.5.3 beschrieben, gelang GEBAUER erstmals die Synthese von 1,3,2-Diazaborolidinen durch Cyclisierung phenyloger 4*H*-Imidazole mit reaktiven Bor-Verbindungen. ^[65] Aufgrund der interessanten Eigenschaften der mesoionischen Boracyclen, wie langwellige Absorption ($\lambda_{\max} = 510\text{-}620\text{ nm}$), hohe Extinktionskoeffizienten ($\log \varepsilon > 4$), langwellige Fluoreszenz ($\lambda_{\max,em} = 576\text{-}656\text{ nm}$, $\phi = 8\text{-}64\%$), sowie einem ausgeprägten Redoxverhalten, mit Semichinonbildungskonstanten von $K_{SEM} = 10^{12}\text{-}10^{15}$, wurden auch die 4*H*-Imidazole **18** mit Bor-Verbindungen umgesetzt. BF₃-Etherat ist eine der reaktivsten Bor-Verbindungen, deshalb wurden die Cyclisierungsreaktionen der 4*H*-Imidazole **18** ausschließlich mit BF₃-Etherat durchgeführt. Wie erwartet, wechselte die Farbe der Reaktionslösung bei der Zugabe des BF₃-Etherats von rot nach dunkelblau. Die entsprechenden 1,3,2-Diazaborolidine wurden mittels Säulenchromatographie aus der Reaktionslösung isoliert und als blauschwarze Pulver in etwa 50%iger Ausbeute erhalten (Abb. 3.8). ^[71]

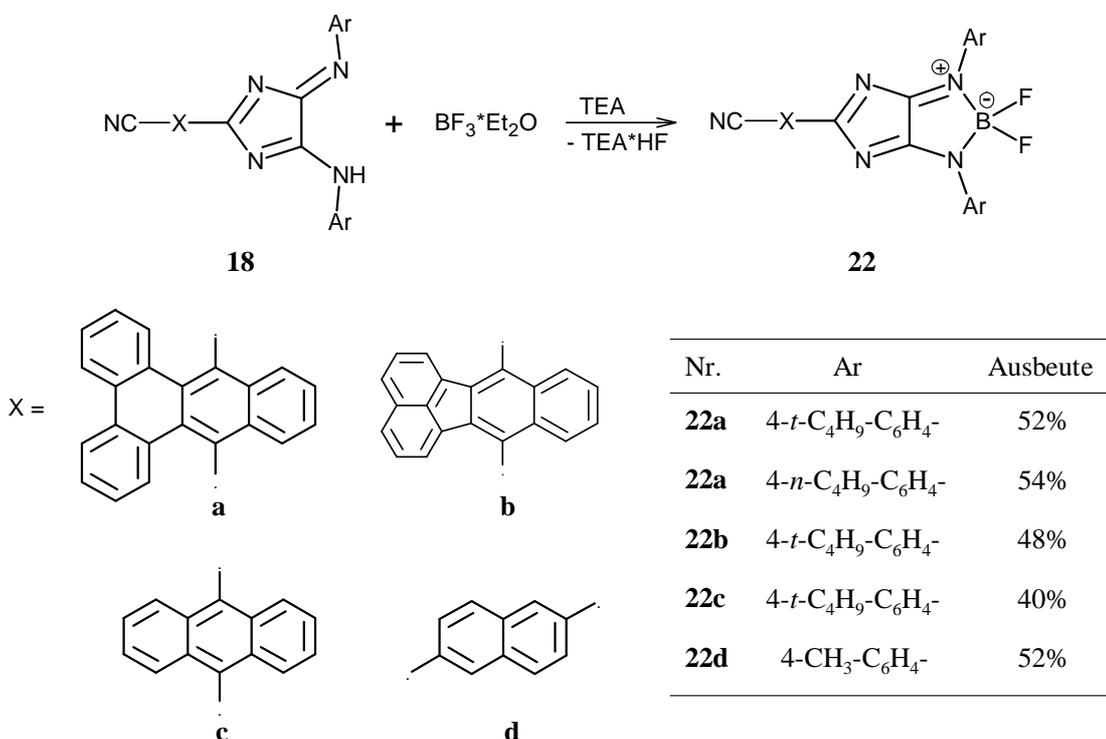


Abb. 3.8 Syntheschema zur Herstellung der 1,3,2-Diazaborolidine **22**.

Die IR-Spektren der Boracyclen **22** zeigen nicht nur eine CN-Schwingungsbande bei etwa 2220 cm^{-1} , sondern auch das Fehlen der NH-Schwingungsbande bei ca. 3300 cm^{-1} , was die Cyclisierung über die beiden exocyclischen Stickstoffatome des 4*H*-Imidazols beweist. Die Absorptionsmaxima der 1,3,2-Diazaborolidine **22** liegen im Bereich von 600-620 nm mit Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon$) größer 4.

Durch Involvieren kondensierter, aromatischer Systeme in das Chromophor, sowohl der 4*H*-Imidazole **18**, als auch der 1,3,2-Diazaborolidine **22**, konnte somit in beiden Fällen ein bathochromer Shift der langwelligen Absorptionsbande von etwa 100 nm in den UV/Vis-Spektren beobachtet werden. Entsprechend den Absorptionsspektren der 1,3,2-Diazaborolidine **22**, zeigen auch die Fluoreszenzspektren einen bathochromen Shift der Emissionsbande. Ähnlich den 1*H*-Imidazolen **21**, zeigte sich auch bei den Boracyclen **22** der große Einfluss der kondensierten Aromaten auf die Größe des Stokes-Shift und damit die Lage der Emissionsbande. Aufgrund größerer Unterschiede in der Gleichgewichtsgeometrie zwischen Grundzustand (S_0) und angeregtem Zustand (S_1) der 1,3,2-Diazaborolidine **22b** und **22d**, im Vergleich zu **22a** und **22c**, wurden Stokes-Shifts von etwa 280 nm! beobachtet. Die langwelligste Emission mit 885 nm – und damit deutlich im NIR-Bereich – erfolgte bei Derivat **22b** (Abbildung 3.9).^[71]

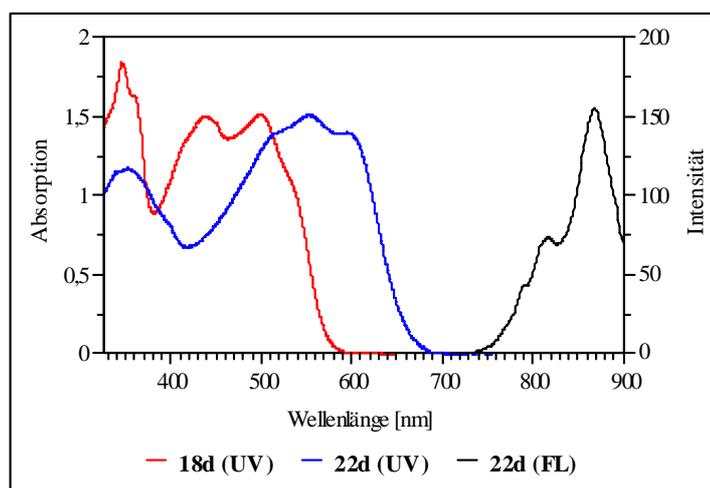


Abb. 3.9 Absorptions- und Emissionsspektren von **22d**, im Vergleich zu **18d**.

Die 1,3,2-Diazaborolidine **22** zeigten, ähnlich der von GEBAUER untersuchten Boracyclen phenyl-substituierter 4*H*-Imidazole, ein interessantes Redoxverhalten. Mittels Cyclovoltammetrie konnte die Quasi-Reversibilität der einzelnen Reduktionsschritte festgestellt und durch Square-wave-Messungen ein zweifacher SET-Mechanismus

auf das Diazaborolidin **22** bei der Reduktion bewiesen werden. Die große Differenz der beiden Reduktionspotentiale im Square-wave-Diagramm bedingt große Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} , was auf thermodynamisch sehr stabile Radikalanionen-Intermediate (SEM-Form) schließen lässt. Redoxsysteme mit derart hohen Semichinonbildungskonstanten könnten zum Beispiel als Ein-Elektronen-Transfer-Reagenzien verwendet werden. ^{[23][65][71]} Die wichtigsten elektrochemischen Daten der 1,3,2-Diazaborolidine **22** sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

| Nr. | Ar | Potentiale (E ₁ , E ₂) | K _{SEM} |
|------------|---|---|----------------------|
| 22a | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.48 V, -1.16 V | 3.4·10 ¹¹ |
| 22a | 4- <i>n</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.45 V, -1.14 V | 5.0·10 ¹¹ |
| 22b | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.88 V, -1.50 V | 3.2·10 ¹⁰ |
| 22c | 4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | -0.42 V, -1.05 V | 4.8·10 ¹⁰ |
| 22d | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | -0.82 V, -1.47 V | 1.0·10 ¹¹ |

Tabelle 3.4 Elektrochemische Eigenschaften der 1,3,2-Diazaborolidine **22**.

Die Reduktion der 1,3,2-Diazaborolidine **22** in präparativem Maßstab konnte bislang nicht realisiert werden. So wurde mit Lithium als Reduktionsmittel und Ultraschall, unter Abspaltung der Lewis-Säure-Substruktur das deprotonierte, aber nicht reduzierte 4*H*-Imidazol **19** erhalten. In Gegenwart wässriger Natriumdithionitlösung als Reduktionsmittel, wird das 1,3,2-Diazaborolidin **22** unter Abspaltung der Bor-Komponente und gleichzeitiger Bildung des 4*H*-Imidazols **18** hydrolysiert und mit überschüssiger Natriumdithionitlösung zum 1*H*-Imidazol **21** reduziert.

3.2 Synthese hydroxyphenyl-substituierter 4H-Imidazole

3.2.1 Synthesestrategie

Sowohl die von GEBAUER synthetisierten 1,3,2-Diazaborolidine phenyl-substituierter 4H-Imidazole, als auch die in Kapitel 3.1.3.4 beschriebenen NIR-fluoreszenten 4H-Imidazole **22** mit kondensierten Ringsystemen in 2-Position zeigen vor allem sehr interessante elektrochemische Eigenschaften. Die starke Stabilisierung des nach dem ersten Elektronenübertragungsschritt gebildeten Radikalanions gegenüber weiterer Reduktion, kommt durch sehr große Semichinonbildungskonstanten ($K_{SEM} = 10^{10}$ - 10^{15}) zum Ausdruck.^{[65][71]} Hinsichtlich eines Einsatzes der 1,3,2-Diazaborolidine als Ein-Elektron-Transfer-Reagenzien, wurde nun nach einer Möglichkeit gesucht, auch die kinetische Stabilität und damit die Halbwertszeit der radikaloiden Intermediate zu erhöhen. Es lag daher nahe, die in sog. „Radikalfängern“ enthaltenen Strukturelemente mit dem des 4H-Imidazols zu kombinieren.

Alkylphenole, wie *tert.*-Butylhydroxyanisol (BHA, E320) oder *tert.*-Butylhydroxytoluol (BHT, E321), die – zusammen mit Gallussäureestern – als Antioxidantien in der Lebensmittelindustrie verwendet werden, zeichnen sich im Gegensatz zu den in der Technik ebenfalls als „Radikalfänger“ eingesetzten Sulfiden, Disulfiden, Thiolen, Nitronen oder Nitroso-Verbindungen vor allem durch höhere Stabilität und damit weniger Nebenreaktionen, sowie der guten kommerziellen Verfügbarkeit aus.^{[83][84]} Die Synthese, ausgehend von Parabenderivaten (4-Hydroxy-benzoesäurederivate), schien Erfolg versprechend, da die Carbonsäure leicht mit Thionyl- oder Oxalylchlorid in das entsprechende Säurechlorid überführt, und dieses mit Oxalamidinen zum 4H-Imidazol cyclisiert werden kann. Zudem ist aufgrund der *para*-ständigen Hydroxygruppe die Bildung einer chinoiden Spezies denkbar. In gleicher Weise sollten auch polyhydroxyphenyl-substituierte 4H-Imidazole zugänglich sein, die außerdem zur Bildung von Metallkomplexen prädestiniert sind.

3.2.2 4H-Imidazol – semi-Chinomethid – Tautomerie

Als Ausgangspunkt für die Synthese *p*-hydroxyphenyl-substituierter 4H-Imidazole wurde 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzoesäure, sowie 4-Hydroxybenzoesäure gewählt, da diese den eingangs beschriebenen Kriterien entsprachen. Die Carbonsäuren konnten sowohl durch zweistündiges Erhitzen mit Thionylchlorid, als auch durch Reaktion mit Oxalylchlorid ^[85] in THF oder Methylenchlorid bei Raumtemperatur in fast quantitativer Ausbeute in die Carbonsäurechloride überführt werden. Anschließend wurde mit dem zweifach mit *n*-Butyllithium deprotonierten Oxalamidin in etwa 30-40%iger Ausbeute zu den 1,4-Diaza-7-oxofulvalenen **23** cyclisiert.

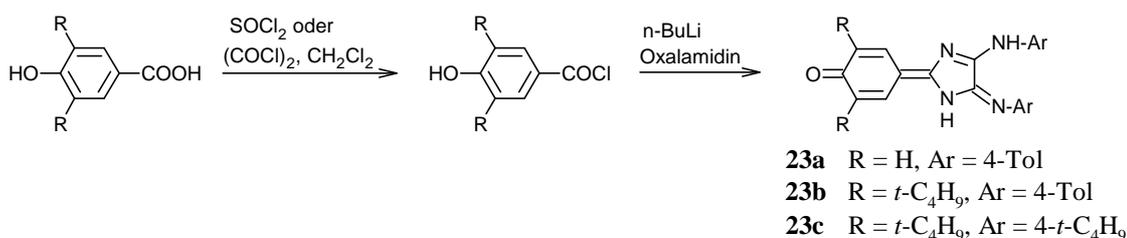


Abb. 3.10 Synthese der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene **23**.

Die Bildung eines 1,4-Diaza-7-oxofulvalens **23** scheint zunächst unklar, da *p*-hydroxyphenyl-substituierte 4H-Imidazole als Reaktionsprodukte erwartet wurden. Aufgrund der *para*-ständigen Hydroxygruppe am Phenylring, ist jedoch die Formulierung verschiedener Tautomere möglich (Abbildung 3.11). Die gut interpretierbaren ¹HNMR-Spektren zeigen, dass nur eines der drei möglichen Tautomere vorliegt, eine Temperaturabhängigkeit des tautomeren Gleichgewichts wurde nicht beobachtet. Mittels IR-Spektroskopie konnte die Anwesenheit des 4H-Imidazol-Tautomers **23''** aufgrund einer CO-Schwingungsbande bei etwa 1730 cm⁻¹, sowie das Fehlen einer breiten OH-Valenzschwingung ausgeschlossen werden. Da mit Bortrifluorid-Etherat unter Zusatz von TEA die für 4H-Imidazole typische Cyclisierung zu 1,3,2-Diazaborolidinen nicht erfolgte, wurde neben dem analytischen, auch ein chemischer Nachweis für die Existenz des *semi*-Chinomethid-Tautomers gefunden. ^[86]

Das Cyclisierungsverhalten der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene **23** – die auch als *semi*-Chinomethide aufgefasst werden können – gegenüber Trialkylorthoformiaten und Triphosgen zeigte, dass das Gleichgewicht vollständig auf Seiten des Tautomers **23** liegt. In Analogie zu vinylogenen Tetraazafulvalenen **1a** und **1b** wird eine Cyclisierung aufgrund der exocyclischen Amino-Imino-Substruktur nicht beobachtet. [21]

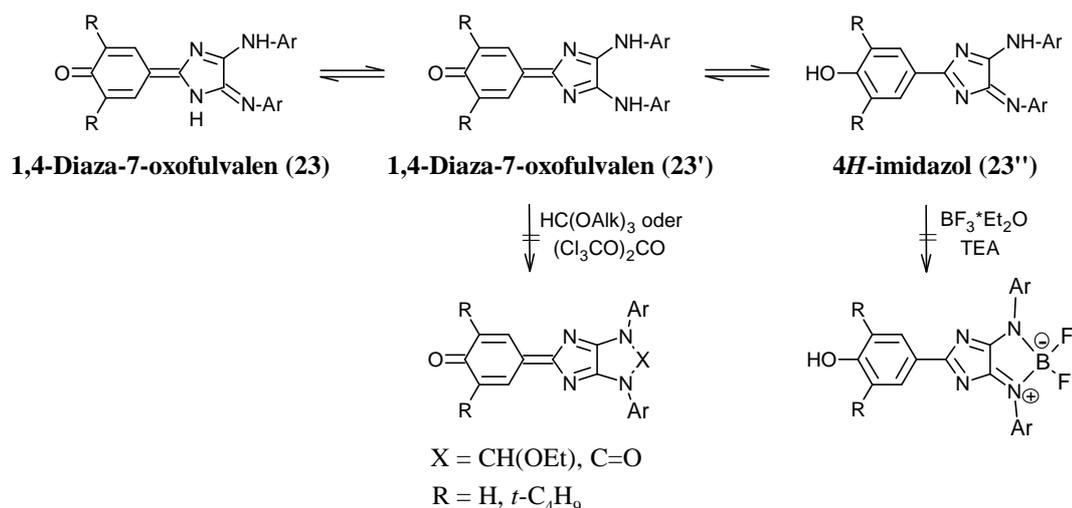


Abb. 3.11 Tautomeres Gleichgewicht zwischen chinoiden 1,4-Diaza-7-oxofulvalenen **23** bzw. **23'** und *p*-hydroxyphenylogem 4*H*-Imidazol **23''**.

Zur Untersuchung dieser besonderen Form der Prototropie wurden Thioparaben (4-Mercaptobenzoessäure) und Anissäure (4-Methoxybenzoessäure) in bekannter Weise über die entsprechenden Säurechloride zu den 4*H*-Imidazolen **23d** und **23e** in etwa 40%iger Ausbeute umgesetzt. Die von GEBAUER (**23f**) [23] und ATZRODT (**23g** und **23h**) [46] hergestellten 4*H*-Imidazole erwiesen sich als sehr wertvolle Derivate hinsichtlich eines Vergleiches der Einflussgrößen auf diese Redox-Disproportionierung.

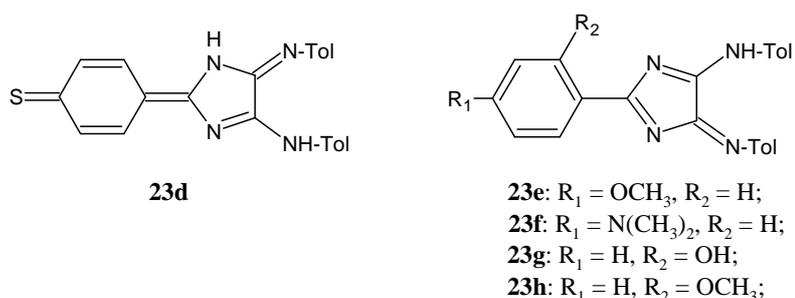


Abb. 3.12 1,4-Diaza-7-thiofulvalen **23d** und Donor-substituierte 4*H*-Imidazole **23e-h**.

Aus dem unterschiedlichen Tautomerisierungsverhalten der Derivate **23** wird klar, dass ausschließlich protogene Substituenten mit starkem Donor-Charakter in *para*-Position am Phenylring eine Redox-Disproportionierung zum *semi*-Chinomethid bewirken. Während die von ATZRODT hergestellten *ortho*-hydroxyphenyl-substituierten 4H-Imidazole **23g** und **23h** keine Tautomerisierung zum *ortho*-Chinomethid zeigen ^[81], wurden derartige Redox-Disproportionierungen auch von NEIDLEIN bei Benzothiazol-substituierten 7-Hydroxy-1,6-methano[10]annulen-Derivaten beobachtet, deren Tautomere ebenfalls *semi*-Chinomethid-Substruktur besitzen und mittels Aluminiumoxid als Katalysator zugänglich sind (Abbildung 3.13). ^[87]

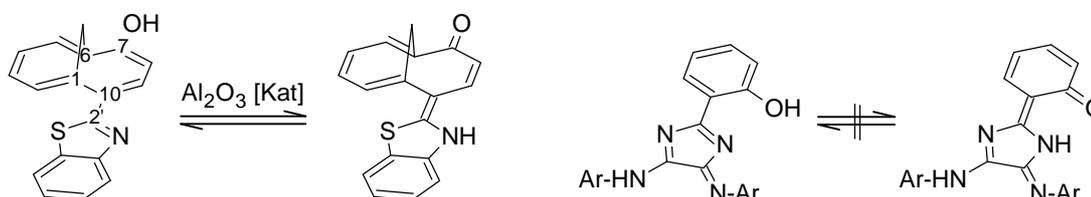
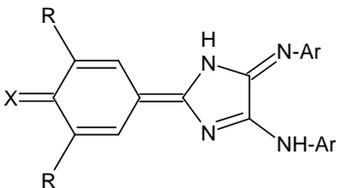
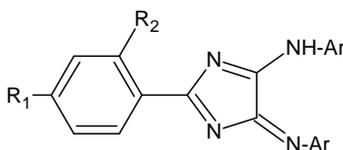


Abb. 3.13 Redox-Disproportionierung des 1,6-Methano[10]annulens nach NEIDLEIN sowie des *ortho*-hydroxyphenyl-substituierten 4H-Imidazols.

3.2.2.1 Eigenschaften der 1,4-Diazafulvalene

Sowohl die chemischen als auch spektroskopischen Eigenschaften der 1,4-Diazafulvalene **23** unterscheiden sich von denen phenyloger 4H-Imidazole kaum. ^[23] Die Prototropie zum Vorzugs-Tautomer mit exocyclischer NH-Struktur erfolgt durch vorrangig intermolekularen Protonen-Austausch sehr schnell, deshalb erscheinen beide Arylreste äquivalent, was durch einen einfachen Signalsatz (zwei Dubletts) in den ¹H-NMR-Spektren zum Ausdruck kommt. Die IR-Spektren zeigen neben einer C=O- bzw. C=S- auch zwei NH-Schwingungsbanden, die der in Abbildung 3.10 angegebenen Struktur entsprechen. Die Absorptionsmaxima der in Lösung tiefroten 1,4-Diazafulvalene **23** liegen bei etwa 520 nm mit Extinktionskoeffizienten log ϵ zwischen 4.0 und 4.3. Der Vergleich mit den 4H-Imidazolen **23** zeigt, dass die Tautomerisierung

unter Bildung von *semi*-Chinomethiden einen bathochromen Shift der langwelligen Absorptionsbande bewirkt, der auf eine Ausdehnung des chromophoren Systems zurückzuführen ist. Während den 4H-Imidazolen ein Diazapentamethin-Merocyanin Chromophor zugrunde liegt, hat die Redox-Disproportionierung die Ausbildung eines chinoiden Diazaheptamethin-Merocyanin Chromophors zur Folge, dass aufgrund seiner Kreuzkonjugation ähnlich den Tetraazafulvalenen Bathochromie der langwelligen Absorptionsbande bewirkt (Tabelle 3.5).^[34]

| 1,4-Diazafulvalene | | 4H-Imidazole | |
|--|------------------------------------|--|------------------------------------|
|  | |  | |
| 23a: X = O, R = H, Ar = 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -; 23b: X = O, R = <i>t</i> C ₄ H ₉ , Ar = 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -; 23c: X = O, R = <i>t</i> C ₄ H ₉ , Ar = 4- <i>t</i> C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -; 23d: X = S, R = H, Ar = 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -; | | 23e: R ₁ = OCH ₃ , R ₂ = H, Ar = 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -; 23f: R ₁ = N(CH ₃) ₂ , R ₂ = H, Ar = C ₆ H ₅ -; 23g: R ₁ = H, R ₂ = OH, Ar = 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -; 23h: R ₁ = H, R ₂ = OCH ₃ , Ar = 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -; | |
| Nr. | λ_{\max} (log ϵ) | Nr. | λ_{\max} (log ϵ) |
| 23a | 515 nm (4.1)* | 23e | 514 nm (4.1)* |
| 23b | 524 nm (4.1)* | 23f | 459 nm (4.2)** |
| 23c | 520 nm (4.1)* | 23g | 504 nm (4.2)* |
| 23d | 523 nm (4.1)* | 23h | 456 nm (4.2)** |

gemessen in * THF, ** CHCl₃

Tabelle 3.5 Absorption der 1,4-Diazafulvalene und 4H-Imidazole **23**.

3.2.2.2 Folgereaktionen der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene

Die 1,4-Diaza-7-oxofulvalene **23** zeigen die von 4H-Imidazolen bekannten Folgereaktionen. Durch Umaminierung des tolyl-substituierten Fulvalens **23b** mit 4-*N,N*-Dimethylphenylendiamin in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure wird das tief violettblaue Derivat **23i** erhalten. Der bathochrome Shift der langwelligen Absorptionsbande von 45 nm ist der auxochromen Eigenschaft der peripheren Dimethylamino-Gruppen zuzuschreiben (Abbildung 3.14).

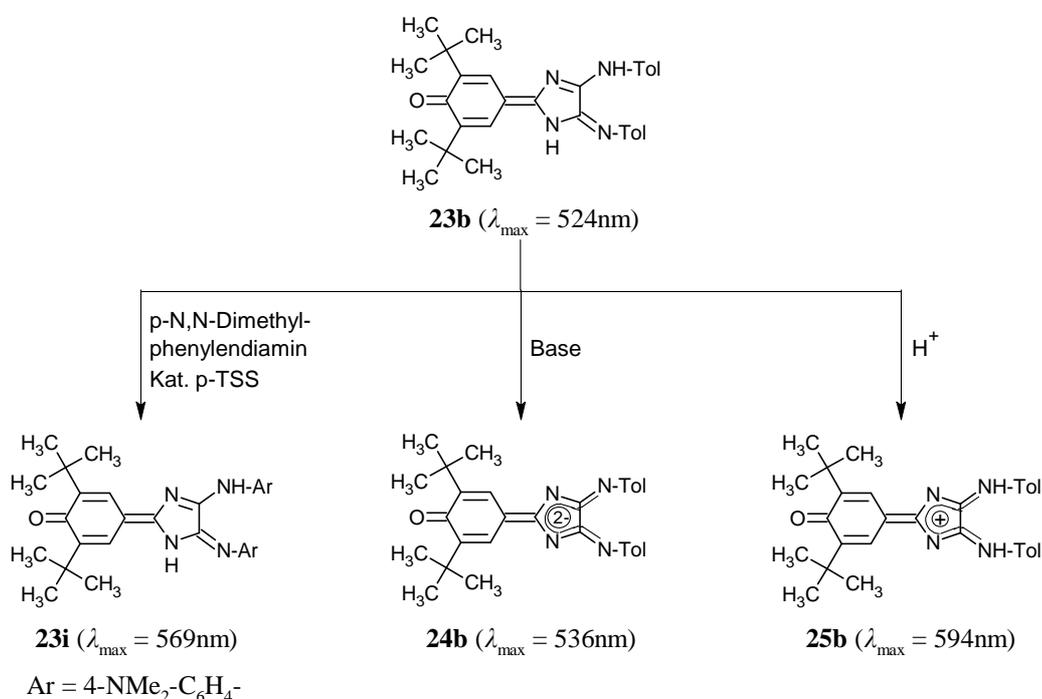


Abb. 3.14 Folgereaktionen der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene **23**.

Als amphotere Heterocyclen reagieren auch die Tautomeren der 4H-Imidazole sowohl mit Säuren, als auch mit Basen unter Salzbildung, was eine Änderung des chromophoren Systems und damit auch der Lage der langwelligen Absorptionsbande zur Folge hat. Der Übergang vom Merocyanin **23** zum Azaoxonol **24** bedingt einen bathochromen Shift der langwelligen Absorptionsbande von 12 nm, der zum Cyanin **25** sogar von 70 nm. Der Einsatz von 4H-Imidazolen **18** als pH-Sensoren aufgrund ihrer acidochromen Eigenschaften wurde bereits in Kapitel 3.1.3.2 diskutiert.

Chinone, vor allem 1,4-Benzochinone, 1,4-Naphthochinone und 9,10-Anthrachinone reagieren mit *bis*-Trimethylsilylcarbodiimid in Anwesenheit von Titan-(IV)-chlorid unter Bildung von *N,N'*-Dicyanochinondiimin (DCNQI) ^{[88][89]}, die als starke Akzeptoren bereits vielfältigen Einsatz gefunden haben. ^[18] Die Übertragung dieser Reaktion könnte nicht nur den Akzeptorcharakter der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene **23** verstärken, sondern auch die Synthese verschiedener Heterocyclen, wie Imidazole oder Thiazole, aber auch z.B. von Guanidinen ermöglichen.

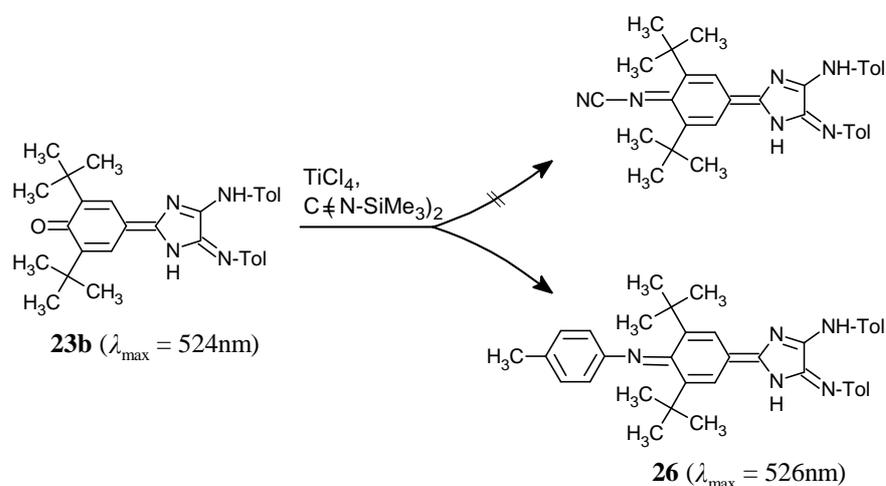


Abb. 3.15 Synthese des *N*-Tolylchinonimins **26**.

Es zeigte sich jedoch, dass nicht wie erwartet das *N*-Cyano-, sondern das *N*-Tolylchinonimin **26** gebildet wurde. Titan-(IV)-chlorid bedingt dabei als Lewis-Säure (wie *p*-Toluolsulfonsäure bei der Umaminierung) die Protonierung der exocyclischen Aniline und damit deren leichte Abspaltung. Die Aminolyse führt schließlich zur Bildung des *N*-Tolylchinonimins **26**. ^[90]

Reaktionen der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene **23** mit Hydrazinen ($\text{R}_2\text{N-NH}_2$), Hydrazonen ($\text{R}_2\text{C=N-NH}_2$) oder Thiolen (R-SH) führten nicht wie erwartet zu den entsprechenden Hydrazonen, Azinen ($\text{R}_2\text{C=N-N=CR}_2$) bzw. Thioethern (R-S-R), in allen Fällen wurden zumeist gelbe, niedermolekulare Produkte erhalten, die aufgrund ihrer Vielzahl nicht isoliert wurden.

lösung führt in einem Reaktionsschritt zum gelben, gelbgrün fluoreszierenden, aufgrund seines Donorcharakters oxidationsempfindlichen 1H-Imidazol **28**. Die sehr hohen Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene **23** zeigen, dass die bei der Reduktion von 4H-Imidazolen intermediär gebildeten Radikationen durch die Einführung von Alkylphenolen thermodynamisch stabilisiert werden können. Da die kinetische Stabilität und damit nach dem BELL-EVANS-POLANYI-Prinzip auch die Lebensdauer der Radikationen nicht erhöht werden konnte, diese jedoch für den Einsatz als Ein-Elektronen-Transfer-Reagenzien entscheidend ist, sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme als Elektronenübertragungsreagenzien ungeeignet. ^{[58][59]} Die Synthese di- bzw. trihydroxyphenyl-substituierter 4H-Imidazole gelang nicht. Ausgehend von 3,4-Dihydroxybenzoesäure (Protocatechusäure) wurde das gelbe 2,3-Diaminochinoxalin-Derivat **29** in etwa 10%iger Ausbeute erhalten. ^{[93][94]} Unter den gewählten Reaktionsbedingungen reagiert dabei das Brenzcatechin-Derivat zunächst mit Thionylchlorid unter Bildung eines cyclischen Sulfits ^[95], das dann unter Abspaltung von Lithiumsulfid durch Dilithium-*bis*-aryloxalamidinat in einer nukleophilen Substitution zum Chinoxalin-Derivat **29** cyclisiert wird (Abbildung 3.17). Die ¹H-NMR-Spektren lassen aufgrund sehr breiter NH-Signale auf eine starke Tautomerisierung schließen, während bei Raumtemperatur jedoch das symmetrische *bis*-tolylamino-substituierte Chinoxalin-Derivat **29** dominierend ist. ^[96]

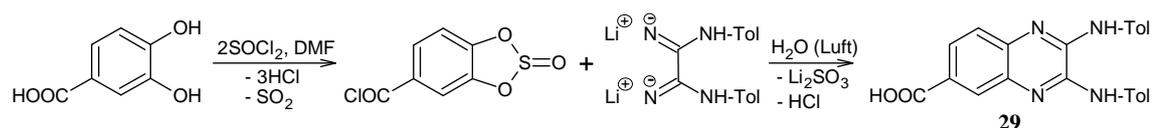


Abb. 3.17 Bildung des Chinoxalin-Derivats **29** bei der Reaktion von Oxalamidinen mit Protocatechusäure.

3.3 Synthese cyano- und carboxyphenyl-substituierter 4H-Imidazole

3.3.1 Synthesevarianten zur Herstellung von 4H-Imidazolen

In den letzten Jahren konnten 4H-Imidazole über verschiedene Synthesewege zugänglich gemacht werden, so z.B. durch Aminolyse von 2,4,5-Trichlor-2-phenyl-2H-imidazol nach BÜCHEL *et al.* [97][98] Aufgrund des schlechten Zugangs am Phenylring substituierter 2H-Imidazole spielt dieser Syntheseweg, wie auch die von MÜLLER *et al.* beschriebene Variante, ausgehend von Benzotrichlorid eine eher untergeordnete Rolle. [99] Säurechloride ohne α -Wasserstoffatom [31][32] oder aromatische Nitrile [46] als Edukte bieten für die Synthese von 4H-Imidazolen (Kapitel 2.4.2) dagegen vielfältige Möglichkeiten die verschiedensten Substituenten zu integrieren, da sie zudem leicht und kostengünstig erhältlich sind.

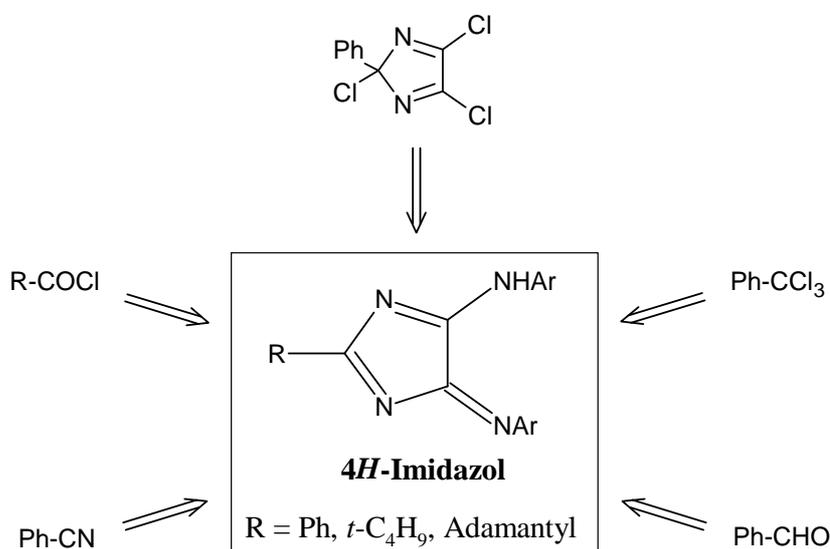


Abb. 3.18 Synthesemöglichkeiten von 4H-Imidazolen.

Abbildung 3.18 zeigt, dass es zur Cyclisierung zum 4H-Imidazol in allen Fällen aktiver Carbonsäurederivate bedarf – die von MÜLLER verwendeten Benzaldehyde, werden mittels überschüssigen Aldehyds unter Bildung von Benzylalkoholen intermediär

oxidiert.^[99] Die Carbonylaktivitäten sowohl aromatischer, als auch aliphatischer Amide, Lactame, Lactone, Carbonsäuren und -ester sind zu gering, sodass keine Cyclisierung zum 4H-Imidazol beobachtet werden konnte. Zur Reihe aktiver Carbonsäurederivate gehören ebenfalls Carbonsäureanhydride, die bislang noch nicht als Cyclisierungsreagenz zur Synthese von 4H-Imidazolen getestet wurden. Als kostengünstige und leicht zugängliche C1-Elektrophile ermöglicht die Verwendung von Carbonsäureanhydriden nicht nur einen neuen Zugang zu 4H-Imidazolen, sondern auch die Synthese carboxyphenyl-substituierter Derivate.

3.3.2 Reaktion von Carbonsäureanhydriden mit Oxalamidinen

Für die Reaktion von Carbonsäureanhydriden mit Oxalamidinen wurde zunächst Phthalsäureanhydrid als Modellsubstanz getestet. Mit der Zugabe des Säurederivats wechselte die Farbe der Reaktionslösung von hellgelb nach orangerot, was die Bildung eines 4H-Imidazols erkennen ließ. Zur Abtrennung während der Reaktion gebildeter Lithiumsalze, hatte sich bislang das Waschen des in Chloroform oder Methylenchlorid gelösten Rohproduktes mit Wasser etabliert, bevor das entsprechende 4H-Imidazol chromatographisch isoliert wurde. Im Falle der Carbonsäureanhydride wurde bei diesem Reinigungsschritt die Wasserlöslichkeit der orangeroten Produkte festgestellt. Während aus der Chloroform-Phase unumgesetztes Oxalamidin, sowie *N*-Tolylphthalimid **30b** isoliert wurden^[100], konnte das 4H-imidazol **30a** aus der wässrigen Lösung mit Methylenchlorid unter Zusatz von etwas Essigsäure extrahiert werden.

Aufgrund der genannten Löslichkeitsunterschiede ist der in Abbildung 3.19 angegebene Reaktionsmechanismus denkbar. Die Existenz eines intermediär gebildeten Spiroaminals, das ähnlich dem Phenolphthalein im Gleichgewicht mit dem 4H-Imidazol-carboxylat steht, konnte jedoch nicht bewiesen werden.^[101]

In gleicher Weise wurden verschiedenste Anhydride getestet, von denen lediglich Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid und Sulfobenzoesäureanhydrid in nennenswerten Ausbeuten zu den 4H-Imidazolen **31a** und **32a** umgesetzt werden konnten.^[102]

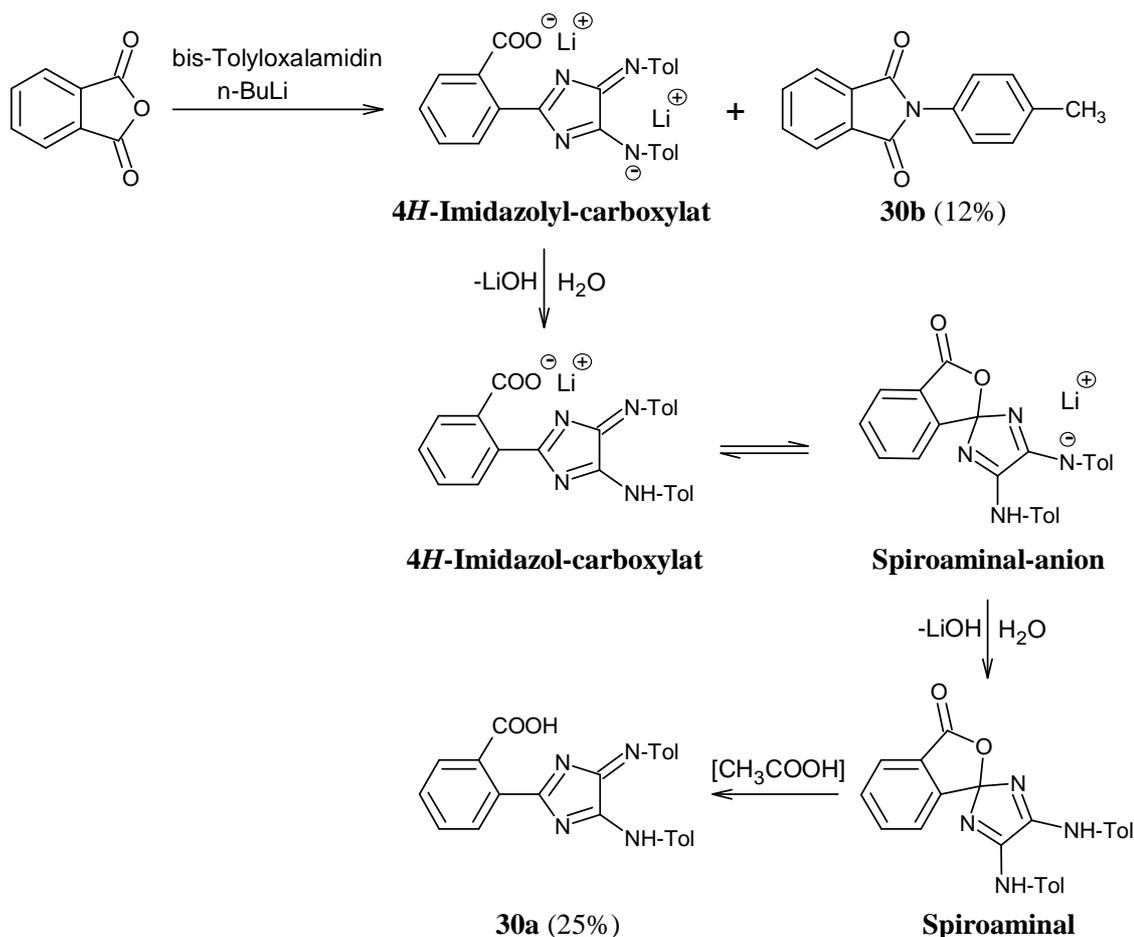
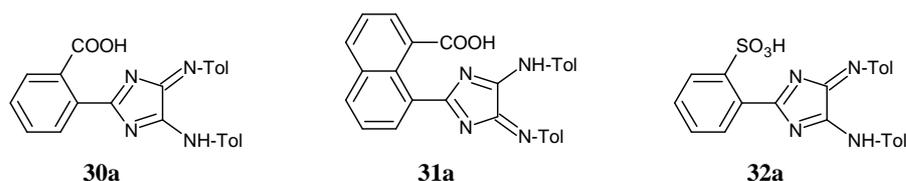


Abb. 3.19 Reaktionsmechanismus zur Bildung des 4H-Imidazols 30a.

Es zeigte sich, dass mit zunehmender Größe und Planarität der eingesetzten Anhydride und damit abnehmender Löslichkeit dieser, der Umsatz zu den entsprechenden 4H-Imidazolen sinkt, wohingegen die Bildung cyclischer Imide durch Aminolyse begünstigt wird. ^{[103][104][105]} Während 3-Nitronaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid und Pyromellithsäureanhydrid zu nicht trennbaren isomeren Gemischen der entsprechenden 4H-Imidazole führen, reagieren Naphthalin-1,4,5,8- und Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht zum 4H-Imidazol. Bei der Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Oxalamidinen, werden Maleimid-Derivate erhalten. ^{[106][107]}

3.3.2.1 Eigenschaften der 4H-Imidazole

Neben den bereits bekannten Eigenschaften bisher synthetisierter 4H-Imidazole, zeichnen sich die carboxy-substituierten 4H-Imidazole **30a** und **31a** vor allem durch ihre Wasserlöslichkeit aus. In trockenen organischen Lösungsmitteln sind diese sogar erst durch Zusatz von etwa 10% Wasser löslich, daher konnten auch keine elektrochemischen Untersuchungen an diesen Systemen durchgeführt werden. Die Reduktion mittels wässriger Natriumdithionitlösung führte wie erwartet zu gelbgrün fluoreszierenden 1H-Imidazolen, die in Gegenwart von Sauerstoff sofort zu den 4H-Imidazolen reoxidiert wurden. Während die carboxy-substituierten 4H-Imidazole gegenüber (wässrigen) Basen unverändert bleiben, erfolgt bei Zugabe von verdünnter Salzsäure sofortige Zersetzung.



| Nr. | Ausbeute | $\lambda_{\max} (\log \epsilon)^*$ | $\lambda_{\max} (\log \epsilon)^{**}$ | $\lambda_{\max,em} (\lambda_{\max,exc})^{**}$ |
|------------|----------|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| 30a | 25% | 482 nm (4.1) | 396 nm (4.1) | 554 nm (401 nm) |
| 31a | 9% | 500 nm (4.1) | 402 nm (4.1) | 474 nm (399 nm) |
| 32a | 12% | 462 nm (4.0) | 399 nm (4.0) | 518 nm (402 nm) |

* gemessen in THF/Wasser 1:1

** Absorptions- und Emissionswellenlängen der Reduktionsprodukte

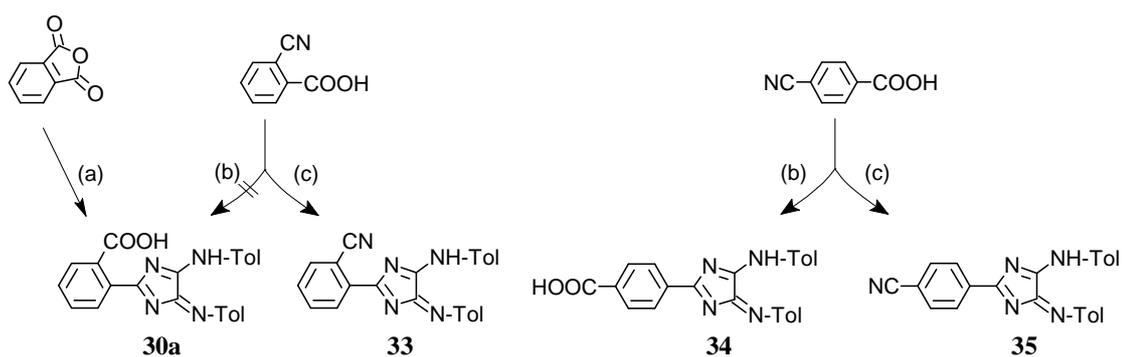
Abb. 3.20 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der 4H-Imidazole **30a-32a**.

3.3.3 Cyanobenzoesäuren als Synthesebausteine für 4*H*-Imidazole

In der Vergangenheit wurden 4*H*-Imidazole mit den verschiedensten Substituenten am Phenylring an 2-Position vor allem durch ATZRODT, MÜLLER und GEBAUER hergestellt. [23][31][46] Aus Gründen der Stabilität und schweren Zugänglichkeit der Edukte konnten jedoch bisher weder carboxy-substituierte Derivate, noch am 2-Phenylring des entsprechenden 4*H*-Imidazols *ortho*-ständige Substituenten eingeführt werden.

Aufgrund der eingangs beschriebenen, vielfältigen Synthesemöglichkeiten für 4*H*-Imidazole, waren vor allem Cyanobenzoesäuren von Interesse. Diese sind kommerziell und kostengünstig erhältlich und ermöglichen zudem durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen die Synthese sowohl cyano-, als auch carboxy-substituierter 4*H*-Imidazole.

Während die cyano-substituierten 4*H*-Imidazole **33** und **35** durch Cyclisierung der entsprechenden Cyanobenzoylchloride [108][109] mit Dilithium-*bis*-tolylloxamidinat erhalten werden, führt der Umsatz von 4-Cyanobenzoesäure mit LiHMDS zum 4-Carboxyphenyl-amidinat, das mittels *bis*-Tolylimidoylchlorid zum 4-carboxy-substituierten 4*H*-Imidazol **34** cyclisiert (Abbildung 3.21). Das *ortho*-carboxy-substituierte Derivat **30a** konnte über diesen Syntheseweg nicht erhalten werden.



(a): *bis*-Tolylloxamidin/*n*-Butyllithium; (b): 1. LiHMDS/THF, 2. ClSiMe₃/Toluol, 3. KF/18-Krone-6-ether/*bis*-Tolylimidoylchlorid; (c): 1. SOCl₂/DMF, 2. *bis*-Tolylloxamidin/*n*-Butyllithium.

Abb. 3.21 Cyanobenzoesäuren als Edukte zur Synthese cyano- und carboxyphenyl-substituierter 4*H*-Imidazole.

Die chemischen Eigenschaften der neuartigen cyano- und carboxy-substituierten 4H-Imidazole **33-35** unterscheiden sich von denen, bereits bekannter Derivate kaum. Im Vergleich zu den neutralen Merocyaninen vom Typ **I** bewirkt die Protonierung, z.B. mit Salzsäure, unter Bildung der entsprechenden Cyanine einen bathochromen Shift der langwelligen Absorptionsbande von etwa 120 nm. Während die elektrochemische Reduktion zwei quasi-reversible Elektronenübertragungsschritte zeigt, führt die chemische Reduktion mittels wässriger Natriumdithionitlösung wie erwartet zu gelborange fluoreszierenden 1H-Imidazolen, die in Gegenwart von Sauerstoff sofort zu den entsprechenden 4H-Imidazolen reoxidiert werden.

Im Gegensatz zu den wasserlöslichen carboxy-substituierten 4H-Imidazolen **30a**, **31a** und **32a**, sind die Derivate **33-35** sehr gut in polaren, aprotischen Lösungsmitteln löslich, während die tendenziell sinkende thermische Stabilität der *ortho*-phenylsubstituierten 4H-Imidazole **30a** und **33** im Vergleich zu den *para*-phenylsubstituierten Derivaten **34** und **35** durch niedrigere Zersetzungstemperaturen zum Ausdruck kommt.

| Nr. | Ausbeute | Smp. | λ_{\max} (log ϵ) | $E_{\text{Red}}^1, E_{\text{Red}}^2$ |
|------------|----------|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 30a | 25% | >200°C (zers.) | 482 nm (4.1)* | - |
| 33 | 21% | >130°C (zers.) | 528 nm (4.0)** | -0.81 V, -1.25 V |
| 34 | 10% | >200°C (zers.) | 523 nm (4.1)** | -0.87 V, -0.99 V |
| 35 | 32% | 252-254°C | 530 nm (4.0)** | -0.92 V, -1.05 V |

* gemessen in THF/Wasser 1:1

** gemessen in THF

Tabelle 3.6 Eigenschaften cyano- und carboxyphenyl-substituierter 4H-Imidazole.

| Nr. | λ_{\max} (log ϵ) | λ_{\max} (log ϵ)*** | λ_{\max} (log ϵ)**** | $\lambda_{\max,em}$ ($\lambda_{\max,exc}$)**** |
|------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| 30a | 482 nm (4.1)* | Zersetzung | 396 nm (4.0) | 554 nm (401 nm) |
| 33 | 528 nm (4.0)** | 649 nm (4.0) | 410 nm (4.0) | 566 nm (408 nm) |
| 34 | 523 nm (4.1)** | 638 nm (4.1) | 398 nm (4.0) | 570 nm (402 nm) |
| 35 | 532 nm (4.0)** | 651 nm (4.0) | 406 nm (4.0) | 558 nm (409 nm) |

* gemessen in THF/Wasser 1:1

** gemessen in THF

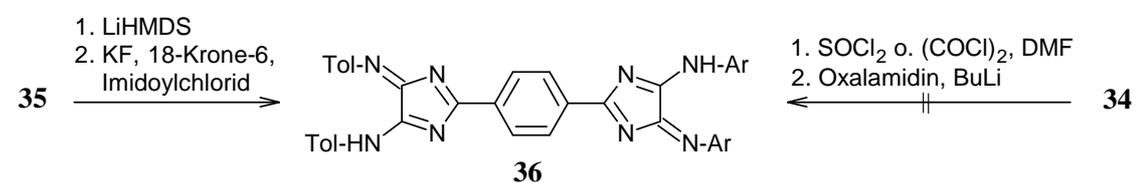
*** Absorptionsmaxima der protonierten Spezies

**** Absorptions- und Emissionsmaxima der reduzierten Spezies

Tabelle 3.7 Absorptionseigenschaften der neutralen, protonierten und reduzierten 4H-Imidazole **30a** und **33-35**.

3.3.3.1 Synthese und Eigenschaften unsymmetrischer *bis*-4H-Imidazole

Die Synthese cyano- und carboxyphenyl-substituierter 4H-Imidazole ermöglichte nicht nur die Untersuchung der Eigenschaften dieser neuartigen Derivate, gleichermaßen waren Folgereaktionen, vor allem zum Aufbau eines zweiten 4H-Imidazols von Interesse. Da sowohl cyano- als auch carboxyphenyl-substituierte 4H-Imidazole **30a** und **33-35** vorhanden waren, konnten zwei Synthesewege getestet werden. Während bei der Reaktion carboxyphenyl-substituierter Derivate **30a** und **34** mit Oxalylchlorid und Cyclisierung der Carbonsäurechloride mit Oxalamidinen eine Vielzahl von gelben Spaltprodukten erhalten wurden, konnte das *para*-cyanophenyl-substituierte 4H-Imidazol **35** mit LiHMDS zum Amidinat umgesetzt werden. Die Cyclisierung des Amidinats mit *bis*-2,6-Diisopropylphenyl-Imidoylchlorid führte erstmals zum unsymmetrischen *bis*-4H-Imidazol **36b**, deren chemische und physikalische Eigenschaften sich von denen symmetrischer Derivate **8** (Kapitel 2.4) nicht unterscheiden (Abbildung 3.22).



| Nr. | Ar | Ausbeute | $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)^*$ | $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)^{**}$ | $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)^{***}$ |
|-----------------|--|----------|--|---|--|
| 36a (8a) | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ | 19% | 545 nm (4.1) | 631 nm (4.4) | 390 nm (4.0) |
| 36b | 2,6- <i>i</i> C ₃ H ₇ -C ₆ H ₃ - | 17% | 535 nm (4.0) | 635 nm (4.3) | 393 nm (4.0) |

* *bis*-4H-Imidazol (OX), ** Chinomethid (SEM), *** *bis*-1H-Imidazol (RED); Reduktion mit Na₂S₂O₄.

Abb. 3.22 Synthese und Eigenschaften unsymmetrischer *bis*-4H-Imidazole **36**.

Trotz geringer Ausbeuten, könnte der Zugang zu unsymmetrischen *bis*-4H-Imidazolen der entscheidende Schritt für die Synthese heterobimetallischer Komplexe sein, da durch Einführung sterisch unterschiedlicher Substituenten eine Differenzierung der Ligandsphäre und somit eine selektive Komplexierung ermöglicht wird.

3.4 Kombination des 4*H*-Imidazol-Chromophors mit anderen Chromophoren

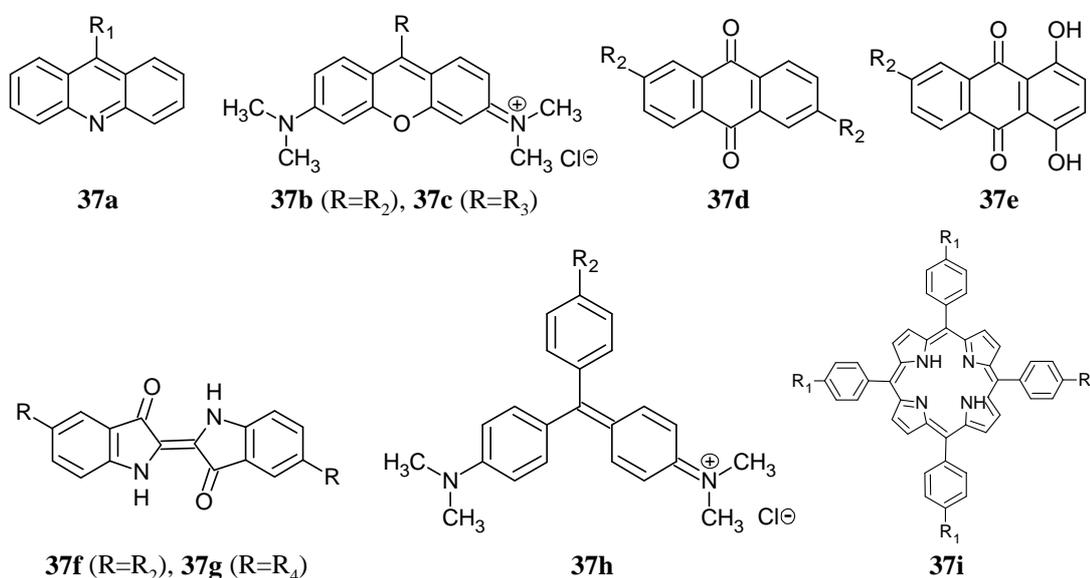
Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, erfolgt bei *bis*-4*H*-Imidazolen mit größer werdender Verbrückungseinheit trotz konjugativer Verbindung, eine zunehmende Isolation der 4*H*-Imidazolkerne voneinander. Der auf elektrochemische Messungen basierende Mechanismus eines doppelten Zwei-Elektronen-Transfers, sowie die Instabilität der chinoiden SEM-Formen sind daher wichtige Befunde.

Im Folgenden sollte nun untersucht werden, ob eine konjugative Verknüpfung des 4*H*-Imidazol-Chromophors mit anderen Chromophoren zu additivem Absorptionsverhalten führt, was zur Synthese von Farbstoffen genutzt werden könnte, die über einen breiten Spektralbereich absorbieren, oder ob ein chromophores System mit anderem Absorptionsverhalten entsteht.

Um allgemeingültige Aussagen über das Absorptionsverhalten der 4*H*-Imidazole mit zusätzlichem Chromophor treffen zu können, sollten die verschiedensten Chromophore der entsprechenden Farbstoffklassen involviert und mit bereits synthetisierten, teils in dieser Arbeit beschriebenen Derivaten verglichen werden, damit – wie erste Befunde zeigen ^{[57][60]} – der Beweis für additives Absorptionsverhalten erbracht werden kann. Die gute Zugänglichkeit entsprechender Carbonsäuren oder Nitrile war dabei wichtigstes Kriterium bei der Syntheseplanung. Auf die Anwesenheit weiterer, vor allem vicinaler Protogene wurde verzichtet, da diese mit den eingesetzten Oxalsäure-Derivaten in vielen Fällen Cyclisierungsreaktionen eingehen (vgl. Kapitel 3.2).

3.4.1 Synthese carboxy- und cyanofunktionalisierter Chromophore

Unter Berücksichtigung der eingangs erwähnten Kriterien für Auswahl und Synthese geeigneter Chromophore konnten cyano-substituierte Acridine (**37a**)^{[60][110]} und Porphyrine (**37i**)^{[111][112]}, sowie Carbonsäurederivate des Xanthen (**37b**, **37c**)^{[113][114]}, Anthrachinons (**37d**, **37e**)^{[115][116]}, Triphenylmethans (**37f**)^[117] und Indigos (**37g**, **37h**)^[118] nach bekannten, teils modifizierten Synthesevorschriften zugänglich gemacht werden (Abbildung 3.23).



R₁ = CN, R₂ = COOH, R₃ = 4-C₆H₄-COOH, R₄ = Br

| Nr. | Ausbeute | λ_{\max} (log ϵ) [LM] | Nr. | Ausbeute | λ_{\max} (log ϵ) [LM] |
|------------|----------|---|------------|----------|---|
| 37a | 70% | 404 nm (3.7) [MeOH] | 37f | 45% | 586 nm [THF] |
| 37b | 37% | 555 nm (4.2) [CH ₂ Cl ₂] | 37g | 20% | 606 nm (4.2) [<i>p</i> -Xylol] |
| 37c | 12% | 552 nm (4.2) [MeOH] | 37h | 62% | 634 nm (3.8) [THF] |
| 37d | 35% | 325 nm (3.6) [MeOH] | 37i | 50% | 650 nm (3.8) [Benzol] |
| 37e | 43% | 524 nm (3.7) [THF] | | | |

Abb. 3.23 Übersicht der hergestellten Chromophore **37** mit Carboxy- bzw. Cyanofunktionalität.

3.4.2 Synthese und Eigenschaften der 4H-Imidazole

Die cyano- bzw. carboxy-substituierten Chromophore **37** wurden entsprechend ihrer Funktionalität in bekannter Weise mit *bis*-Imidoylchloriden bzw. Oxalamidinen umgesetzt. Während die 4H-Imidazole ausgehend der Derivate **37a, b** und **37d-f** mittels Säulenchromatographie isoliert werden konnten, erfolgte sowohl im Falle des Triphenylmethan-Derivates **37h** (Reaktion mit Thionylchlorid zu Triphenylmethylsulfanylchlorid und *bis*-Triphenylmethylsulfoxid^[119]), als auch mit *meso*-Tetracyanoporphyrin **37i** (sehr schlechte Löslichkeit in THF) keine Reaktion.

Die 4H-Imidazole **38** zeigen die für diese Substanzklasse typischen spektroskopischen (NMR, IR, MS) und chemischen (Protonierung, Deprotonierung, reversible Reduktion zu 1H-Imidazolen) Eigenschaften, die bereits eingehend beschrieben wurden. Obwohl die meisten 4H-Imidazole – wahrscheinlich aufgrund ihrer als Fluoreszenz-Quencher bekannten NH-Funktionalität – keine Fluoreszenz zeigen, gelang es durch Involvieren starker Fluorophore **37b** und **37e**, fluoreszierende 4H-Imidazole zugänglich zu machen. Die 3D-Fluoreszenzspektren dieser neuartigen Derivate zeigen, dass die Intensität der Emission (**38b**: $\lambda_{\max,em} = 577$ nm, **38e**: $\lambda_{\max,em} = 605$ nm) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\max,exc} = 480$ nm am größten ist, **38b** zeigt zudem ein zweites Emissionsmaximum bei 412 nm ($\lambda_{\max,exc} = 380$ nm).

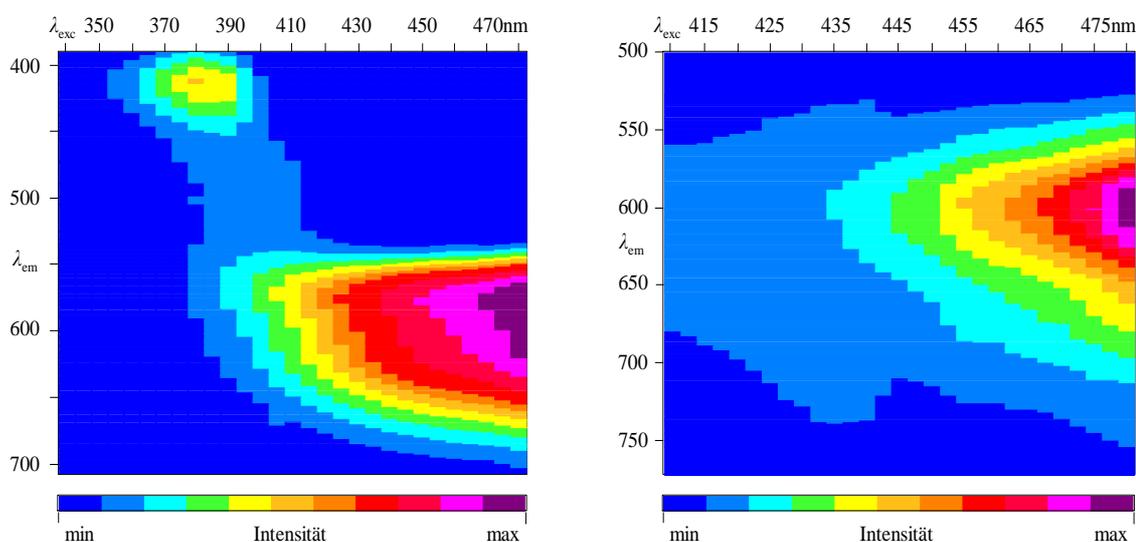
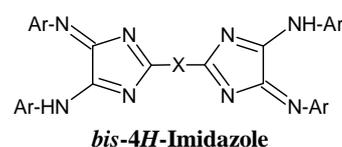
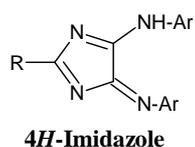


Abb. 3.24 3D-Fluoreszenzspektren von **38b** (links) und **38e** (rechts).

3.4.3 Einfluss konjugierter und chromophorer Systeme auf das Absorptionsverhalten von 4H-Imidazolen

Der Einfluss sowohl konjugierter, als auch chromophorer Systeme auf das 4H-Imidazol-Chromophor wird durch die in Tabelle 3.8 angegebenen Absorptionseigenschaften verschiedener 4H-Imidazole deutlich.

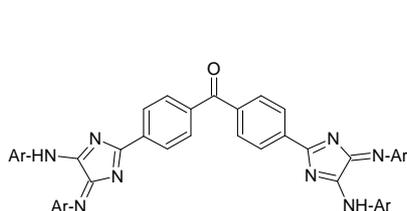


| R | Ar | λ_{\max} in nm (log ϵ) | X | Ar | λ_{\max} in nm (log ϵ) |
|--|-----------------|--|--------------------------------|-----------------|--|
| aliphatische Substituenten | | | konjugative Verbrückung | | |
| | Ar ² | 461 (4.2) ** | | Ar ² | 479 (4.2), 533 (4.2) * |
| aromatische Substituenten | | | | Ar ¹ | 511 (4.1), 545 (4.1) * |
| | Ar ¹ | 488 (4.2) * | | Ar ¹ | 497 (4.1), 527 (4.0) * |
| | Ar ¹ | 496 (4.2) ** | | Ar ¹ | 499 (4.2) * |
| | Ar ¹ | 480 (4.3), 520 (4.2) * | | Ar ¹ | 504 (4.6), 540 (4.4) * |
| Substitution durch langwellig absorbierende Chromophore | | | | | |
| | Ar ¹ | 481 (4.3) ** | | Ar ² | 504 (4.2), 550 (4.0) * |
| | Ar ¹ | 512 (3.9), 615 (3.7) * | | Ar ¹ | 513 (4.4), 544 (4.2) * |
| | Ar ¹ | 508 (4.0), 595 (3.5) *** | | Ar ¹ | 523 (4.2), 622 (3.6) * |
| | | | | Ar ¹ | 524 (4.3) * |

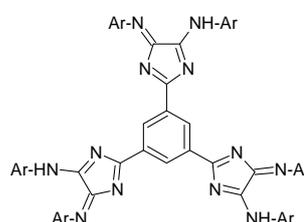
Ar¹ = 4-CH₃-C₆H₄-, Ar² = 4-tC₄H₉-C₆H₄-, Die UV-Spektren wurden in folgenden Lösungsmitteln gemessen: * THF, ** CHCl₃, *** MeOH

Tabelle 3.8 Absorptionseigenschaften von 4H-Imidazolen.

Aus der Lage der in Tabelle 3.8 aufgeführten Absorptionsmaxima verschiedenster 4H-Imidazole ist ersichtlich, dass sowohl aliphatische oder aromatische Substituenten in 2-Position des 4H-Imidazols, als auch Art und Länge einer konjugativen Verbrückungseinheit zwischen zwei 4H-Imidazol-Heterocyclen nur geringen Einfluss auf Lage und Form der langwelligen Absorptionsbanden haben, was neben tendenziell größeren Extinktionskoeffizienten von *bis*-4H-Imidazolen für additives Absorptionsverhalten spricht. Sowohl das von STÖCKNER synthetisierte, „nicht-konjugativ“ verbrückte Benzophenon-4,4'-*bis*-4H-imidazol, als auch das von MÜLLER erstmals hergestellte Benzol-1,3,5-*tris*-4H-imidazol-Derivat fundieren diese wichtige Erkenntnis.



Ar = 4-CH₃-C₆H₄-, λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 502 nm (4.3)



Ar = 4-*t*C₄H₉-C₆H₄-, λ_{\max} (CHCl₃) = 495 nm (4.7)

Besonders deutlich wird die „elektronische Isolation“ des 4H-Imidazol-Chromophors, wenn langwellig absorbierende Chromophore, wie Xanthen-, Indigo- oder Anthrachinon-Derivate integriert sind. Neben der für 4H-Imidazole charakteristischen Absorptionsbanden bei etwa 480-520 nm mit Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon > 4$, erscheint eine weitere, bathochrom verschobene Absorptionsbande, die entsprechend des involvierten Chromophors meist weniger intensiv ist (siehe Abbildung 3.25).

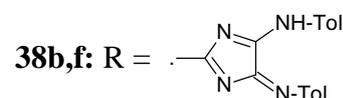
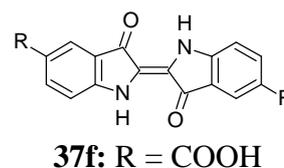
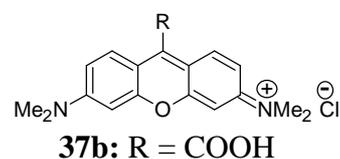
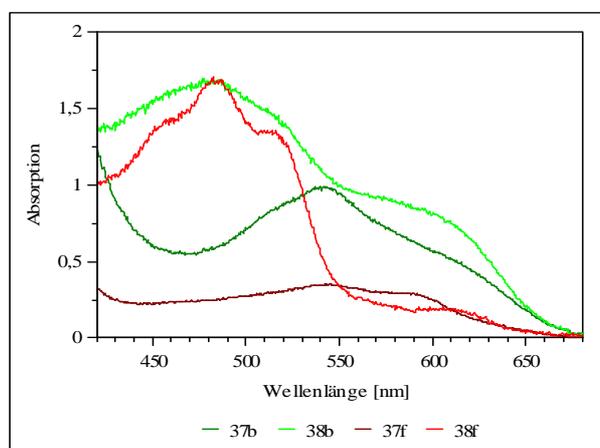


Abb. 3.25 Additives Absorptionsverhalten der 4H-Imidazole **38b** und **38f**.

Die Addition der beiden Chromophore führt, wie in Abbildung 3.25 zu erkennen ist, zur Strahlungsabsorption über einen breiten Wellenlängenbereich, weshalb die rotbraunen bis braunvioletten Farbstofflösungen der Derivate **38** im Gegensatz zu phenylsubstituierten 4*H*-Imidazolen mit scharfen, langwelligen Absorptionsbanden, wenig brillant erscheinen. Derartige Farbstoffe werden daher nicht als solche zum Färben, sondern aufgrund ihrer Breitband-Absorptions-Eigenschaften bei entsprechender Langzeit-Stabilität, sowie Halbleitereigenschaften beispielsweise in organischen Solarzellen eingesetzt.

3.5 4H-Imidazole mit Nonamethin-Merocyanin-Chromophor

3.5.1 Bathochromie bei Pentamethinen, basierend auf 4H-Imidazolen

Die vorangegangenen Untersuchungen verschiedenster 4H-Imidazole zeigten, dass die Verknüpfung des Pentamethin-Merocyanin-Chromophors des 4H-Imidazols mit langwellig absorbierenden Chromophoren zu additiver Absorption der involvierten Einzelchromophore führt und kein bathochromer absorbierendes Gesamchromophor entsteht, 4H-Imidazole, deren langwellige Absorptionsbande über 550 nm liegt, konnten bisher durch die in Abbildung 3.26 dargestellten Folgereaktionen erhalten werden.

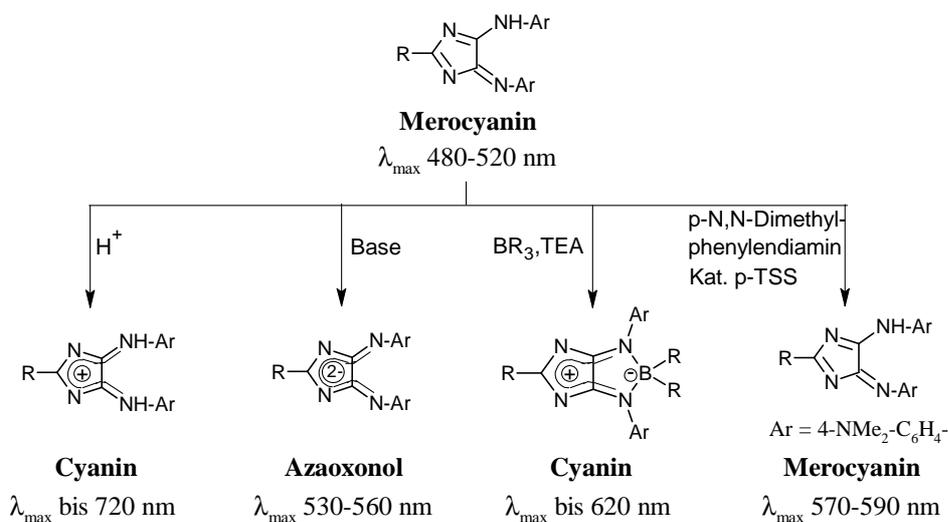


Abb. 3.26 Bathochrom absorbierende Folgeprodukte des 4H-Imidazols.

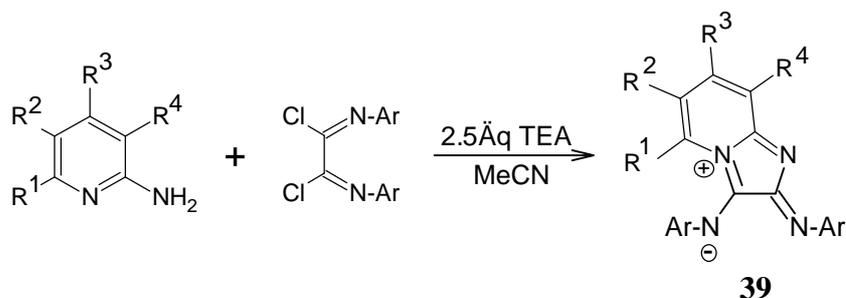
Sowohl Protonierung und Deprotonierung^[71], als auch Cyclisierung mit reaktiven Bor-Verbindungen^[65], wie BF₃·Et₂O oder BPh₃ führen unter Änderung des chromophoren Systems zu langwellig absorbierenden 4H-Imidazolen, die vor allem durch brillante Farben bestechen. Gleichmaßen wird durch säurekatalysierte Umaminierung der Anilino-Substituenten, z.B. mit *p*-N,N-Dimethylphenylendiamin als starkem Donor, Bathochromie, verbunden mit Hyperchromie der entsprechenden 4H-Imidazole

($\lambda_{\max} > 560$ nm, $\log \epsilon > 4.5$) erreicht. ^[120] Die nahe liegenste Möglichkeit um längerwellig absorbierende 4H-Imidazole zu erhalten, ist jedoch die Vergrößerung des Pentamethin-Merocyanin-Chromophors.

3.5.2 Synthese und Eigenschaften von 4H-Imidazo-[1,2-a]-pyridinen

Die erstmals von BECKERT beschriebene ^[121] und später von LANGER *et al.* ^[122] publizierte Synthese der 4H-Imidazo-[1,2-a]-pyridine durch Cyclisierung von Oxalsäure-bis-imidoylchloriden mit 2-Aminopyridinen ist ein effektiver Weg zur Herstellung langwellig absorbierender, ringkondensierter 4H-Imidazole **39**. Schon damals wurde von BECKERT das enorme Potential dieser Synthese festgestellt; in der Folgezeit jedoch nur wenige Derivate vollständig charakterisiert, weshalb diese Methode erneut aufgegriffen wurde. ^[123]

Durch 4-stündiges Erhitzen der genannten Edukte in Acetonitril unter Zusatz von TEA und anschließende chromatographische Trennung der Reaktionsmischung, konnten die 4H-Imidazole **39** in bis zu 55%iger Ausbeute als dunkelrote bis schwarzviolette, zumeist kristalline Feststoffe isoliert werden (Abbildung 3.27). ^[124]



| Nr. | R | Ar | Ausbeute | λ_{\max} (log ϵ) [CHCl ₃] |
|------------|---|--|----------|---|
| 39a | R ¹ -R ⁴ = H | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 41% | 586 nm (3.9) |
| 39b | R ¹ -R ⁴ = H | 4- <i>n</i> C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 38% | 585 nm (3.9) |
| 39c | R ¹ -R ⁴ = H | 2,6- <i>i</i> C ₃ H ₇ -C ₆ H ₃ - | 22% | 531 nm (3.9) |
| 39d | R ¹ -R ⁴ = H | 2,4,6-CH ₃ -C ₆ H ₂ - | 21% | 556 nm (3.9) |
| 39e | R ¹ = CH ₃ - | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 35% | 616 nm (3.9) |
| 39f | R ² = NO ₂ - | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 27% | 534 nm (3.8) |
| 39g | R ³ , R ⁴ = 1,2-C ₆ H ₄ - | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 55% | 534 nm (3.9) |

Abb. 3.27 Synthese und Eigenschaften der 4H-Imidazo-[1,2-a]-pyridine **39**.

Im Vergleich zu den in 2-Position substituierten 4*H*-Imidazolen, weisen die Pyridokondensierten 4*H*-Imidazole **39**, die auch als mesoionische Betaine ^[125] des 1-Aza-2*H*-indolizins aufgefasst werden können, einige, vor allem spektroskopische Unterschiede auf. Während 2-Aryl-4*H*-imidazole **I** aufgrund ihres exocyclischen NH-Protons zur Ausbildung prototroper Tautomere befähigt sind, was unter anderem durch einfache Signalsätze in den ¹H-NMR-Spektren zum Ausdruck kommt, werden in den Kernresonanzspektren der Derivate **39** doppelte Signalsätze erhalten. Infolgedessen zeigen sowohl wässrige und nichtwässrige Säuren, als auch Alkylierungs- und Acylierungsreagenzien keine Reaktion. Dagegen reagieren besonders starke Elektrophile, wie Trialkyloxoniumsalze mit den entsprechenden 4*H*-Imidazo-[1,2-*a*]-pyridinen **39** unter *N*-Alkylierung zu verschiedenen Regioisomeren, die jedoch aufgrund ihrer Instabilität nicht isoliert werden konnten. ^{[124][126]}

Am auffälligsten ist jedoch die etwa 80-100 nm bathochromere Absorption im UV/Vis-Spektrum, wodurch die 4*H*-Imidazol-Derivate **39a-e** in Lösung tiefviolett erscheinen. Grund hierfür ist die Erweiterung des Pentamethin-Merocyanin-Chromophors um vier Methin-Einheiten durch Involvieren des Pyridincyclus' in das Chromophor, sodass ein Nonamethin-Merocyanin-Chromophor entsteht. Im Falle des 4*H*-Imidazols **39f** bedingt der starke Akzeptorcharakter der Nitrogruppe nicht nur einen hypsochromen Shift der langwelligen Absorptionsbande des Nonamethin-Merocyanin-Chromophors, sondern

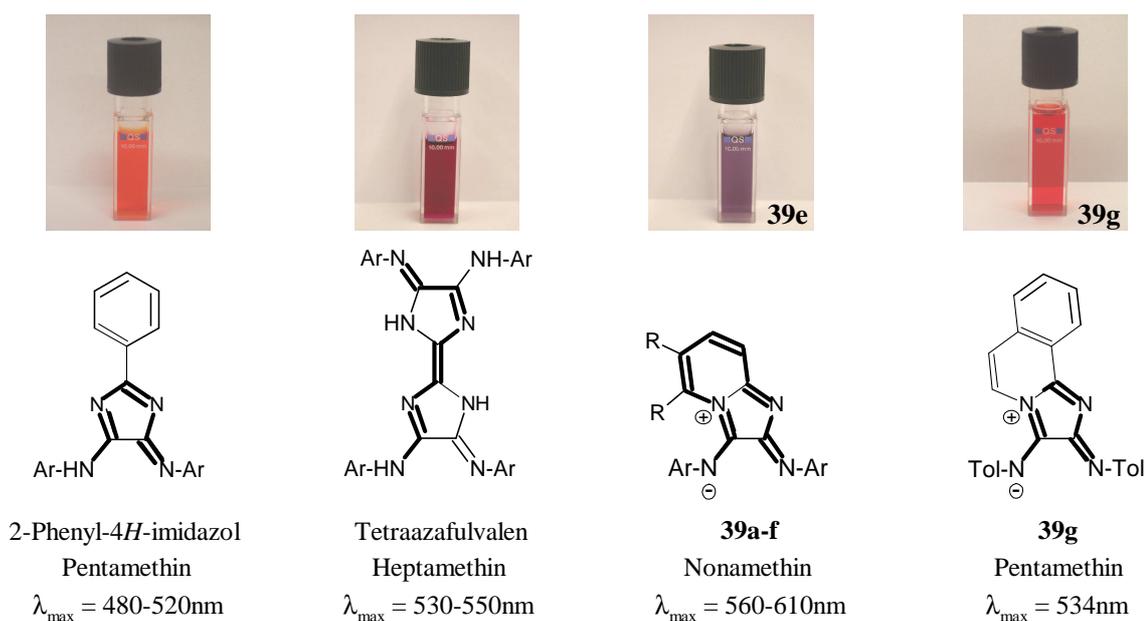


Abb. 3.28 Diazapolymerin-Merocyanine basierend auf Cycloamidinen.

auch Hypochromie, was durch kleinere Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu den Derivaten **39a-e** zum Ausdruck kommt. Am Beispiel des 4H-Imidazo-[1,2-a]-isochinolins **39g** konnte gezeigt werden, dass durch Einführung weiterer kondensierter Ringsysteme keine Verlängerung des Chromophors und damit auch keine Bathochromie erreicht wird, sondern das für 4H-Imidazole typische Pentamethin-Merocyanin-Chromophor dominiert. Den eingangs erwähnten Tetraazafulvalenen, liegt ein kreuzkonjugiertes Diazaheptamethin-Merocyanin-Chromophor zugrunde, infolgedessen deren Absorption mit 530-550 nm zwischen denen der Penta- und Nonamethin-Merocyanin-Chromophore liegt (Abbildung 3.28).

Die in unserer Arbeitsgruppe erforschten cyclischen Diazapolymethin-Merocyanine zeigen im Vergleich zu den von MALHOTRA *et al.* untersuchten acyclischen und symmetrischen Merocyaninen des Typs $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_{n-1}-\text{CH}=\text{O}$ ^[127] bei gleicher Anzahl von Methin-Einheiten etwa 120 nm langwelligere Absorption, verursacht durch wesentlich kleinere HOMO-LUMO-Energiedifferenzen. Diese Charakteristik cyclischer Diazapolymethin-Merocyanin-Chromophore wurde bereits von ATZRODT und KÄPPLINGER erkannt und eingehend untersucht. ^{[24][34][81]}

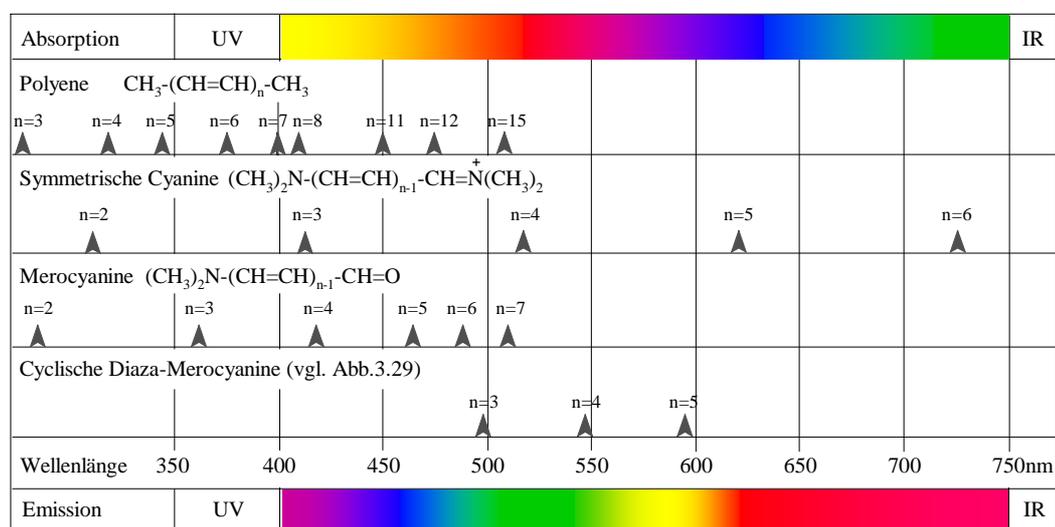


Abb. 3.29 Absorption von Polyenen und Polymethinen in Abhängigkeit der Länge des Chromophors. ^[128]

Entsprechend der Farbtheorie hat dabei die Verlängerung des chromophoren Systems Bathochromie zur Folge, die sich in Abhängigkeit der Anzahl zusätzlicher Methin-Einheiten bei beiden Merocyanin-Typen in gleichem Maße, jedoch aufgrund abnehmender Delokalisierung der π -Elektronen mit zunehmender Länge des Chromophors nicht linear auswirkt. Entgegengesetztes Verhalten wird bei Cyaninen beobachtet, deren langwellige Absorptionsbanden mit jeder weiteren Doppelbindungseinheit etwa 100 nm bathochrom verschoben werden, was als Vinylsprung bezeichnet wird. ^[128]

Eine überraschende Kaskadenreaktion wurde bei der Cyclisierung von 2-Amino-6-methylpyridin mit *bis*-(4-Tolylimidoylchlorid) in Gegenwart überschüssiger Base (mindestens 4 Äquivalente TEA) beobachtet (Abbildung 3.30).

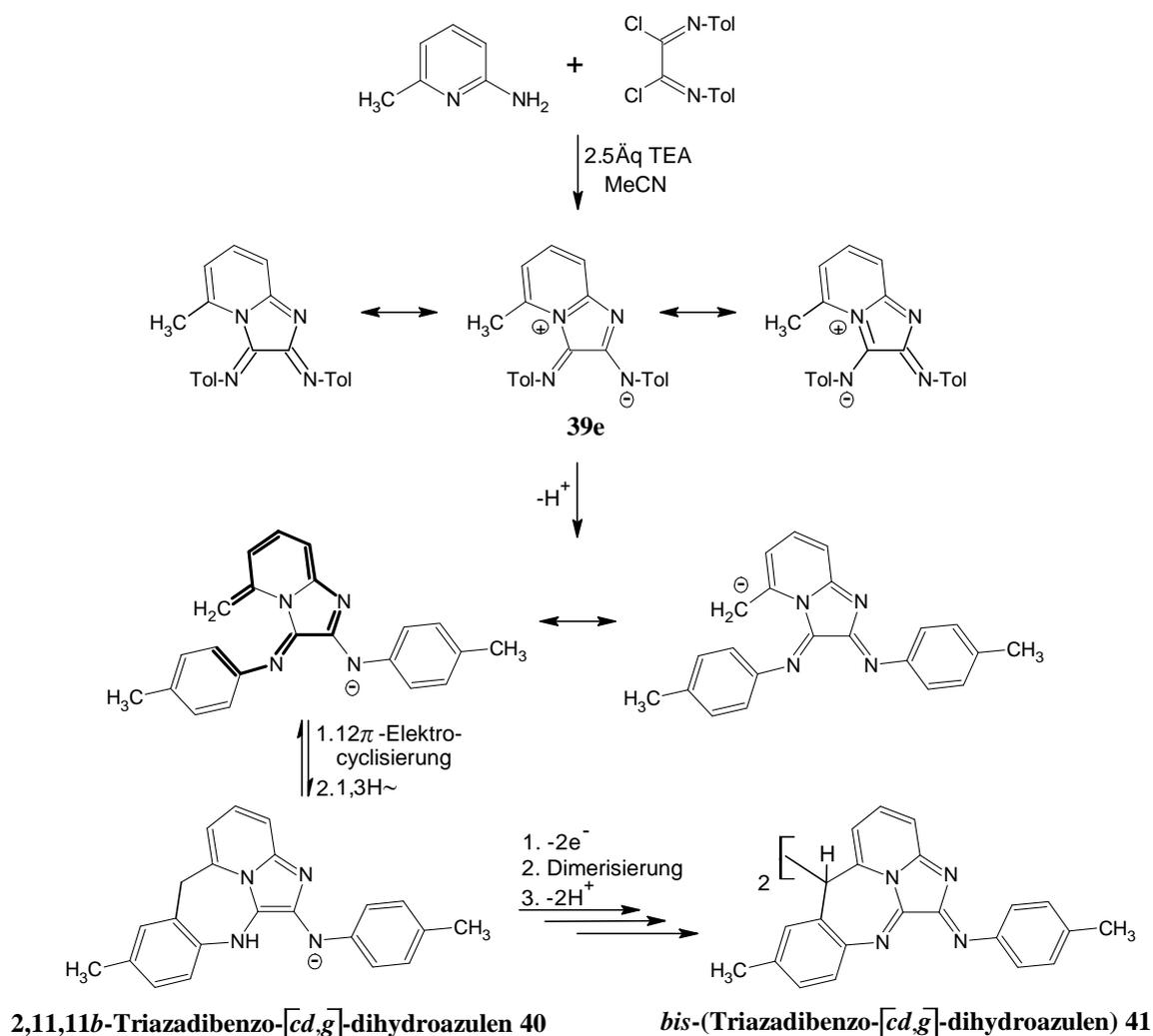


Abb. 3.30 Reaktionskaskade zum *bis*-(Dibenzo-[cd,g]-dihydroazulen)-Derivat **41**.

Bedingt durch das im ersten Reaktionsschritt gebildete Pyridinium-System **39e** und die damit gesteigerte Acidität der Methylprotonen, findet Deprotonierung unter Ausbildung einer *exo*-Methylensubstruktur statt. Aufgrund der Konjugation ist die Ladungsstabilisierung über das gesamte Ringsystem möglich, durch die weitere Planarisierung ergibt sich somit die Voraussetzung für eine 12π -Elektrocyclisierung. Diese pericyclische Reaktion führt unter Einbeziehung eines aromatischen Tolylrings sowie einem finalen 1,3*H*-Shift zum 2,11,11*b*-Triazadibenzo-[*cd,g*]-dihydroazulen-Derivat **40** und ist gleichzeitig ein neues Beispiel für diese, in der Literatur bislang nur anhand weniger Derivate diskutierte, Ringschlussvariante.^{[129][130]} Derivat **40** ist ein weiteres Beispiel für ein Tetraaminoethylen, hier integriert in einen Imidazolring. Derartige elektronenreiche Heterocyclen werden gewöhnlich sehr schnell durch Luftsauerstoff und/oder andere Oxidationsmittel zu stabileren Formen oxidiert.^{[27][41][65][82][131]} In diesem Fall findet eine oxidative Dimerisierung eines intermediär gebildeten Radikalkations an der Methylengruppe statt. Als Reaktionsprodukt wurde ein *bis*-(Dibenzo-[*cd,g*]-dihydroazulen)-Derivat **41** als kristalliner, schwarzblauer in Lösungen schnell zu Zersetzungen neigender Feststoff erhalten. Die in Abbildung 3.30 angegebene Struktur konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (RKSA) gelöst werden und zeigt, dass die sp^3 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C8A und C8AA die Deformation des 7-Ringes zur Folge hat, was eine Planarisierung des Moleküls verhindert. Die an diesen Kohlenstoffatomen lokalisierten Protonen belegen die Bildung des thermodynamisch stabileren *trans*-Dimers (Abbildung 3.31).

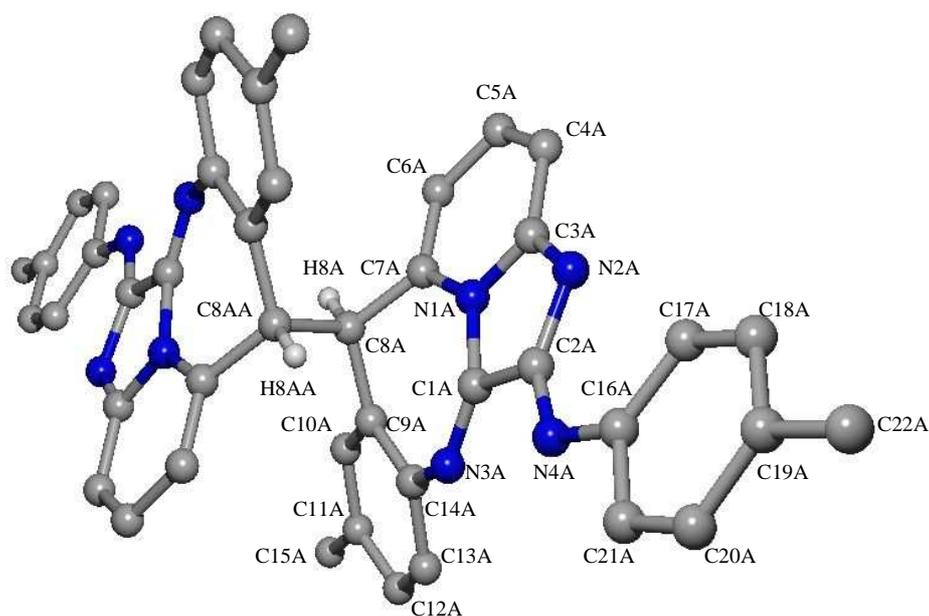


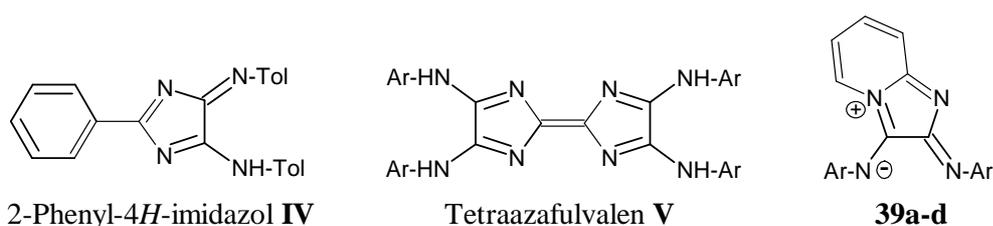
Abb. 3.31 Röntgenkristallstruktur des *bis*-(Dibenzo-[*cd,g*]-dihydroazulen)-Derivats **41**.

| Bindung | Länge | Bindung | Länge | Bindung | Winkel |
|----------|---------|----------|---------|--------------|--------|
| N1A-C1A | 1.424 Å | N4A-C2A | 1.287 Å | N1A-C1A-N3A | 130.8° |
| N1A-C3A | 1.400 Å | C1A-C2A | 1.506 Å | N1A-C7A-C8A | 118.0° |
| N1A-C7A | 1.379 Å | C3A-C4A | 1.412 Å | C1A-N3A-C14A | 125.6° |
| N2A-C2A | 1.383 Å | C6A-C7A | 1.359 Å | C7A-C8A-C9A | 114.7° |
| N2A-C3A | 1.328 Å | C7A-C8A | 1.498 Å | C7A-C8A-C8AA | 109.8° |
| N3A-C1A | 1.269 Å | C8A-C9A | 1.508 Å | C8A-C9A-C14A | 122.6° |
| N3A-C14A | 1.415 Å | C8A-C8AA | 1.567 Å | C9A-C8A-C8AA | 110.9° |

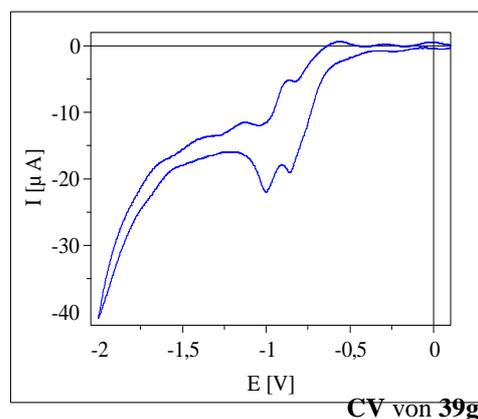
Tabelle 3.9 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **41**.

3.5.3 Reduktion der 4H-Imidazo-[1,2-a]-pyridine zu 1-Azaindolizinen

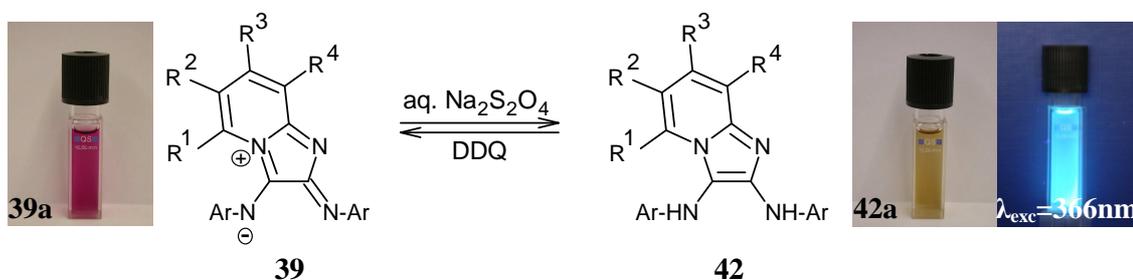
Entsprechend dem bereits in vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Redoxverhalten von 4H-Imidazolen, konnte die Reversibilität der Reduktion der 4H-Imidazo-[1,2-a]-pyridine **39** sowohl chemisch, als auch elektrochemisch nachgewiesen werden. Der Vergleich der Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} der 4H-Imidazo-[1,2-a]-pyridine **39** mit denen der 4H-Imidazole **I** und Tetraazafulvalene **1** zeigt, dass die thermodynamische Stabilität aller Radikalanion-Intermediate (SEM) gering ist, und durch Verlängerung des konjugierten Systems und damit auch des Chromophors nicht erhöht werden kann (Tabelle 3.10).



| Nr. | Chromophor | E_{RED}^1, E_{RED}^2 | K_{SEM} |
|------------|-------------|------------------------|------------------|
| IV | Pentamethin | -1.26 V, -1.39 V | $1.6 \cdot 10^2$ |
| 39g | Pentamethin | -0.83 V, -0.98 V | $4.1 \cdot 10^2$ |
| V | Heptamethin | -0.69 V, -0.83 V | $1.7 \cdot 10^2$ |
| 39a | Nonamethin | -0.80 V, -0.95 V | $4.1 \cdot 10^2$ |
| 39b | Nonamethin | -0.81 V, -0.95 V | $2.4 \cdot 10^2$ |
| 39c | Nonamethin | -1.01 V, -1.12 V | $7.4 \cdot 10^1$ |
| 39d | Nonamethin | -0.88 V, -1.03 V | $4.1 \cdot 10^2$ |

Tabelle 3.10 Reduktionspotentiale und K_{SEM} ausgewählter Diazapolymethine.

Die Reduktion der 4*H*-Imidazo-[1,2-*a*]-pyridine **39** mit wässriger Natriumdithionitlösung führt wie bei 2-phenyl-substituierten 4*H*-Imidazolen **I** zu gelben, gelbgrün-hellblau fluoreszierenden Reduktionsprodukten, die jedoch entgegen bisheriger Befunde in Gegenwart von Luftsauerstoff nicht reoxidiert werden.^[132] Die Ursache für diese außergewöhnlich hohe Oxidationsbeständigkeit eines diaminophenyl-substituierten 1*H*-Imidazols könnte zum einen auf die Abwesenheit des endocyclischen Imidazol-NH-Protons, bedingt durch die Kondensation des Pyridinocyclus', zum anderen auf die notwendige Energie zur Ladungstrennung bei der Betain-Bildung zurückzuführen sein. In Anwesenheit starker Oxidationsmittel, wie z.B. DDQ, erfolgt Reoxidation des 1-Aza-indolizins **42** zum 4*H*-Imidazo-[1,2-*a*]-pyridinium-betain **39**.^[124]



| Nr. | R | Ar | λ_{\max} (log ϵ) | $\lambda_{\max,em}$ ($\lambda_{\max,exc}$) |
|------------|--------------------------|--|------------------------------------|--|
| 42a | $R^1-R^4 = H$ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 375 nm (3.9) | 470 nm (382 nm) |
| 42b | $R^1-R^4 = H$ | 4- <i>n</i> C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ - | 391 nm (3.9) | 474 nm (392 nm) |
| 42c | $R^1-R^4 = H$ | 2,6- <i>i</i> C ₃ H ₇ -C ₆ H ₃ - | 376 nm (3.9) | 476 nm (375 nm) |
| 42d | $R^1-R^4 = H$ | 2,4,6-CH ₃ -C ₆ H ₂ - | 450 nm (3.9) | 532 nm (454 nm) |
| 42e | $R^1 = CH_3-$ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 475 nm (3.9) | 554 nm (479 nm) |
| 42f | $R^2 = NO_2-$ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 470 nm (3.8) | 475 nm (470 nm) |
| 42g | $R^3, R^4 = 1,2-C_6H_4-$ | 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ - | 440 nm (3.9) | 474 nm (438 nm) |

Abb. 3.32 Absorptions- und Emissionseigenschaften der 1-Aza-indolizine **42**.

Trotz der Oxidationsbeständigkeit der 1-Aza-indolizine **42** gegenüber Sauerstoff im Vergleich zu bisher untersuchten 1*H*-Imidazolderivaten, erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von 1-2 Tagen Zersetzung der Reduktionsprodukte in 2-Aminopyridine, sowie die entsprechenden Aniline. Das gleiche Produktspektrum wurde sowohl bei Alkylierungs- (Methyliodid, Trialkyloxoniumsalze), als auch bei Acylierungs- (Boc₂O/

DMAP, Acetanhydrid) und Cycloacylierungsreaktionen (Triphosgen, CDI, Imidoylchlorid) beobachtet. In Anwesenheit starker Elektrophile wird zudem Elektronentransfer unter Reoxidation des 1-Azaindolizins **42** zum *4H*-Imidazol-[1,2-*a*]-pyridinium-betain **39** beobachtet.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst das Redoxverhalten der Tetraazafulvalene vom Typ **1** sowohl mittels elektrochemischer Methoden, als auch in präparativem Maßstab untersucht. Neben der aus vorangegangenen Arbeiten bekannten Quasi-Reversibilität der Reduktion unter Bildung oxidationsempfindlicher, fluoreszierender 2,2'-Biimidazole, wurden ähnliche Ergebnisse auch bezüglich der Oxidation vinyloger Tetraazafulvalene zu neuartigen, vinylogen *bis-4H*-Imidazolen **5** erhalten. [27][41] Als SEM-Form des Vier-Elektronen-Redoxsystems *bis-4H*-Imidazol (OX) – Tetraazafulvalen (SEM) – *bis-1H*-Imidazol (RED), zeigen die Tetraazafulvalene entsprechend des von HÜNIG aufgestellten Strukturprinzips mehrstufiger, reversibler, organischer Redoxsysteme die langwelligste Absorption in diesem Redoxsystem (Abbildung 4.1). [13] Der Übergang in eine andere Oxidationsstufe hat Hypsochromie zur Folge, was die Tetraazafulvalene als leicht schaltbare Elektrochrome ausweist.

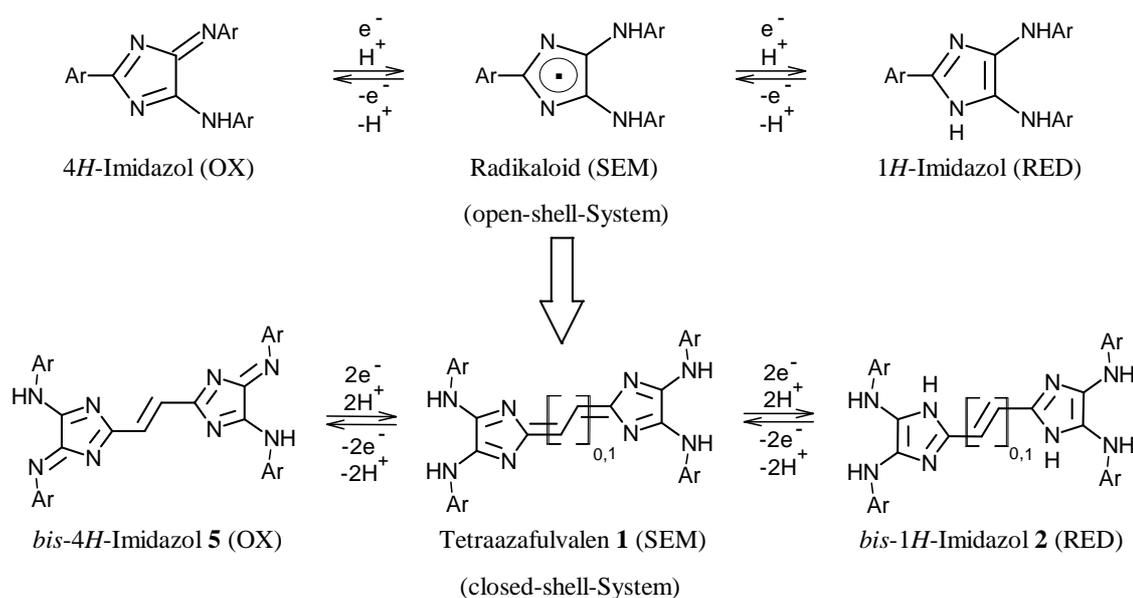


Abb. 4.1 Das Redoxsystem *bis-4H*-Imidazol – Tetraazafulvalen – *bis-1H*-Imidazol.

Der Phenylring ist somit die größte mögliche Verbrückungseinheit, bei der die SEM-Form als „closed-shell“ Chinomethid existiert, dagegen verhalten sich die Derivate vom Typ **13** als elektronisch isolierte zweikernige 4*H*-Imidazole. Dieser „Isolationseffekt“ von *bis*-4*H*-Imidazolen dieses Typs konnte aufgrund ihres additiven Absorptionsverhaltens auch mittels UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden und wird besonders bei der Involvierung langwellig absorbierender Chromophore am Beispiel der 4*H*-Imidazole **38** deutlich (vgl. Tabelle 3.8 auf Seite 73).^[123]

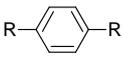
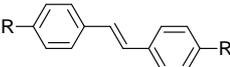
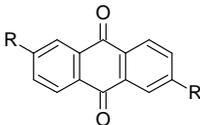
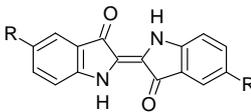
| | | | |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |
| 8a | 13c | 38d | 38f |
| λ_{\max} in nm (log ϵ): | | | |
| 511 (4.1) | 499 (4.2) | 513 (4.4) | 523 (4.2) |
| 545 (4.1) | | 544 (4.2) | 622 (3.6) |
| R = Toly-4 <i>H</i> -Imidazol | | | |

Abb. 4.3 Absorptionseigenschaften ausgewählter *bis*-4*H*-Imidazole.

Am Beispiel der neuartigen Derivate **18** konnten eindrucksvoll die amphoteren Eigenschaften der 4*H*-Imidazole, die sowohl mit Säuren, als auch mit Basen unter Salzbildung reagieren, demonstriert werden. Protonierung / Deprotonierung führt jeweils unter Änderung des chromophoren Systems zum Cyanin **20** / Azaoxonol **19**, was Bathochromie der langwelligsten Absorptionsbande von bis zu 120 nm zur Folge hat. Das Pyrrolopyrrol-*bis*-4*H*-imidazol **13g** zeigte in protonierter Form mit $\lambda_{\max} = 719$ nm die langwelligste Absorption aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Derivate.^[71] Die Reaktion der 4*H*-Imidazole **18** mit BF₃-Etherat führte ebenfalls zu langwellig absorbierenden Cyaninen ($\lambda_{\max} = 600$ -620 nm) vom Typ mesoionischer 1,3,2-Diazaborolidine **22**, die neben reversiblen Redoxverhalten mit extrem hohen Semichinonbildungskonstanten $K_{SEM} \approx 10^{11}$ auch NIR-Fluoreszenz ($\lambda_{\max,em}$ bis zu 890 nm) zeigten. Neben den bereits bekannten Reaktionen von 4*H*-Imidazolen unter Bildung langwellig absorbierender Folgeprodukte, verursacht durch eine Änderung des Chromophors, konnte Bathochromie auch durch die Verlängerung des Pentamethin-Merocyanin-Chromophors der 4*H*-Imidazole zum Nonamethin-Analoga der 4*H*-Imidazo-[1,2-*a*]pyridinium-betaine **39** (λ_{\max} bis 616 nm) erreicht werden. Die durch Deprotonierung des Derivats **39e** initiierte Kaskadenreaktion, führt durch abschließende oxidative Dimerisierung zum *bis*-(Triazadibenzo-[*cd,g*]-dihydroazulen)-Derivat **41**.

Während die Quasi-Reversibilität der Reduktion mittels elektrochemischer Methoden bestätigt werden konnte, zeigte sich bei der chemischen Reduktion die außergewöhnlich hohe Oxidationsbeständigkeit der 1-Azaindolizine **42**, verursacht durch die Abwesenheit des heterocyclischen NH-Protons. ^[123]

Die gezielte Synthese einer Reihe neuartiger 4*H*-Imidazole zeigte somit zum einen die große Variationsbreite, in der 4*H*-Imidazole, ausgehend von Carbonsäurechloriden oder Nitrilen zugänglich sind, zum anderen konnte das Verständnis über das ihnen zugrunde liegende Chromophor erweitert, sowie deren Redoxverhalten am Beispiel des erstmals vollständig charakterisierten Vier-Elektronen-Redoxsystems *bis*-4*H*-Imidazol – Tetraazafulvalen – *bis*-1*H*-Imidazol demonstriert werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde sowohl mittels elektrochemischer Methoden, als auch präparativ festgestellt, dass der Phenylring die größtmögliche Verbindungseinheit zwischen zwei Imidazol-Kernen ist, bei der die chinoide SEM-Form noch stabil ist.

Hinsichtlich eines Einsatzes dieser interessanten, amphoteren, leicht schaltbaren und redoxaktiven Chromophorliganden, z.B. im Bereich biologischer oder medizinischer Diagnostik, wurden im zweiten Teil dieser Arbeit Versuche zur gezielten Funktionalisierung von 4*H*-Imidazolen unternommen. Während protogene Donor-Substituenten, wie OH- oder SH- in *para*-Stellung zu den in der Literatur wenig beschriebenen *semi*-Chinomethiden **23a-d** tautomerisieren ^{[86][87]}, zeigte sich bei der Synthese der cyano- und *p*-carboxyphenyl-substituierten Derivate **33-35** neben der großen Anwendungsbreite auch die Selektivität der 4*H*-Imidazol-Synthese. Ausgehend vom *p*-cyanophenyl-substituierten 4*H*-Imidazol **35** konnte das erste unsymmetrische *bis*-4*H*-Imidazol **36** hergestellt werden, das aufgrund einer sterischen Differenzierung der Ligandsphäre die Synthese heterobimetallischer Komplexe ermöglicht. Darüber hinaus führte eine neue Synthesevariante, ausgehend von aromatischen Carbonsäureanhydriden erstmals zu wasserlöslichen 4*H*-Imidazolen **30a-32a**. ^[102]

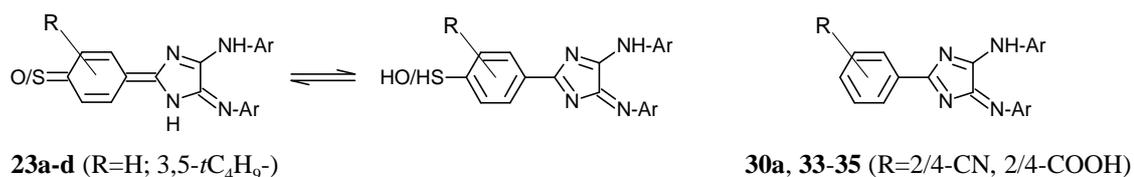


Abb. 4.4 Neuartige, funktionalisierte 4*H*-Imidazole.

5. Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle verwendeten Chemikalien waren, falls nicht anders aufgeführt, von kommerzieller Qualität (Firmen: Aldrich, Fluka, Merck, Acros und Lancaster) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden mittels Standardtechniken getrocknet.

Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei Fertigplatten, beschichtet mit neutralem Aluminiumoxid und Fluoreszenzindikator (Polygram ALOX N/UV₂₅₄ der Firma Marchery-Nagel) bzw. Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator (Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Firma Marchery-Nagel) verwendet wurden. Als stationäre Phase bei der präparativen Säulenchromatographie diente neutrales Aluminiumoxid (Merck, Aluminiumoxid 90, aktiv-neutral, Aktivitätsstufe V, Korngröße: 0.063-0.200 mm) bzw. Kieselgel (Fluka, Kieselgel 60, Korngröße: 0.040-0.063 mm).

Die Analysedaten wurden mit folgenden Geräten bestimmt:

| | |
|------------------------------|---|
| Schmelzpunkte: | Mikroheiztisch Galen III nach Boetius (Cambridge Instruments) Digital Melting Point Analyzer KSPS 1000 (A.Krüß-Optronic) |
| ¹ H-NMR-Spektren | AC 250 (250 MHz) und DRX 400 (400 MHz) (Bruker) |
| ¹³ C-NMR-Spektren | AC 250 (62 MHz) und DRX 400 (100 MHz) (Bruker) |
| Massenspektren | Finnigan MAT SSQ 710 Finnigan MAT 95 XL-Traps (HRMS) |

| | |
|----------------------------------|--|
| IR-Spektren | IR-Spektrometer FTS-25 (Bio-Rad) |
| UV/Vis-Spektren | Lambda-19-Spektrometer (Perkin-Elmer) Evolution 500 Spektrometer (Thermoelectron) |
| Fluoreszenzspektren | P-6500 (Jasco) |
| Elementaranalysen | CHNS-932 (Leco) |
| Elektrochemische Messungen* | VA Stand 663 mit Autolab PGSTAT20 (Metrohm) |
| Röntgenkristallstrukturanalyse** | Nonius KappaCCD-Diffraktometer |

* Quecksilbertropfelektrode in Dichlormethan (wasserfrei, 99.8%, Aldrich) gegen eine Ag/AgCl-Elektrode und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) als Leitsalz. Bei *in-situ* Messungen von Ferrocen mit einer Platinelektrode erscheint dessen Oxidationspotential bei +0.63 V.

** Mo K_α-Strahlung ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$ Graphit-Monochromator), Messung bei -90°; Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS).

5.2 Beschreibung der Versuche

5.2.1 Synthese der Tetraazafulvalene 1a-j

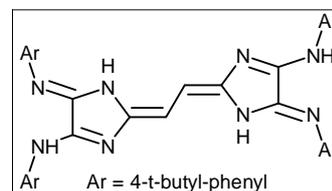
Eine Mischung von 40 mmol des entsprechenden Amidinium-hydrochlorids (3.8 g Acetamidin für die Tetraazafulvalene **1a** und **1b**, bzw. 3.2 g Formamidin zur Synthese der Tetraazafulvalene **1c-1j**), 40 mmol Imidoylchlorid und 12.1 g (0.12 mol) TEA in 150 ml Acetonitril wird unter Rühren je nach eingesetztem Imidoylchlorid eine bis drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt dabei von gelb nach tiefrot. Gemäß den Methoden a), b) oder c) wird das Tetraazafulvalen aus dem Reaktionsgemisch isoliert:

- a) Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf 0-5°C werden einige Tropfen konzentrierte Salzsäure zugegeben bzw. HCl-Gas eingeleitet. Die sofort ausfallenden metallisch grün glänzenden Kristalle werden nach einer Stunde abgesaugt und sorgfältig mit Methanol gewaschen. Durch Umkristallisation aus DMF oder Aceton wird das Dihydrochlorid als grüne Kristalle erhalten. Mit Triethylamin kann das „freie“ Tetraazafulvalen erhalten werden.
- b) Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in kaltem Methanol aufgenommen und vom unlöslichen Rohprodukt scharf abgesaugt. Dieser Reinigungsschritt wird solange wiederholt, bis das Filtrat hellrot ist. Das ungelöste Produkt wird aus Toluol, DMF oder Aceton umkristallisiert.
- c) Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammonium-hydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Toluol/Aceton: 9:1). Das Produkt wird aus DMF oder Aceton umkristallisiert.

Es stellte sich heraus, dass nach Methode b) schnell größere Mengen der entsprechenden Tetraazafulvalene erhalten werden können. Die Reinheit der Produkte (> 95%) ist für Folgereaktionen ausreichend, sodass die Tetraazafulvalene aus den Reaktionsgemischen ausschließlich nach dieser Methode isoliert wurden.

4,4'-bis(4-t-butyl-phenylamino)-5,5'-bis(4-t-butyl-phenylimino)-2,5,2',5'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-ethan-1,2-diylidenbiimidazol (**1a**):

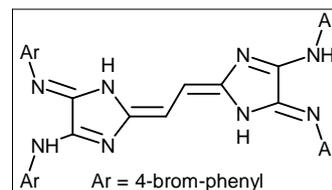
Ausbeute: 53% (7.9 g) rotbraunes Pulver, **Smp.:** 198-200°C; **¹HNMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 1.24 (s, 36H), 6.94 (s, 2H), 7.23 (m, 4H), 7.43 (m, 4H), 7.67 (m, 4H), 7.78 (m, 4H), 8.61 (s, 2H), 8.67 (s, 2H); **¹³CNMR**



(100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 31.7, 34.6, 115.1, 119.1, 119.2, 123.5, 123.8, 125.8, 126.0, 136.9, 137.2, 152.2, 152.3, 155.3; **MS** (CI): m/z (%): 747 (M⁺,67), 374 (10), 160 (22), 148 (100); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 525 nm (4.8), 562 (4.9); **EA:** C₄₈H₅₈N₈ (747.03): ber.: C 77.17, H 7.83, N 15.00, gef.: C 77.03, H 7.88, N 15.03; **CV:** E_{RED}¹ = -0.65 V, E_{RED}² = -1.04 V, E_{OX}¹ = 0.57 V, E_{OX}² = 0.88 V.

4,4'-bis(4-brom-phenylamino)-5,5'-bis(4-brom-phenylimino)-2,5,2',5'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-ethan-1,2-diylidenbiimidazol (**1b**):

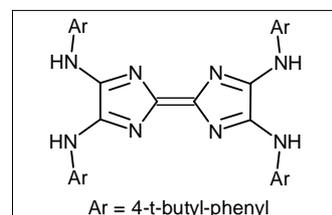
Ausbeute: 43% (7.2 g) rotbraunes Pulver, **¹HNMR** (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 6.53 (d, ³J = 8.8Hz, 8H), 6.88 (s, 2H), 7.06 (d, ³J = 8.8Hz, 8H), 8.64 (s, 2H), 8.71 (s, 2H); **EA:** C₃₂H₂₂Br₄N₈ (838.19): ber.: C 45.85, H 2.65, Br 38.13,



N 13.37, gef.: C 45.80, H 2.68, Br 38.11, N 13.40; **CV:** E_{RED}¹ = -0.69 V, E_{RED}² = -0.83 V; E_{OX}¹ = 0.66 V, E_{OX}² = 0.91 V.

2,3,6,7-Tetrakis(4-t-butylanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen (**1c**):

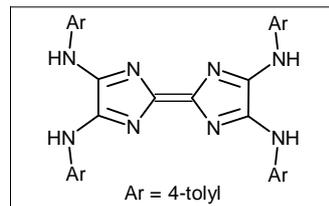
Ausbeute: 40% (5.7 g) rotbraunes Pulver, **Smp.:** 258-260°C; **¹HNMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 1.28 (s, 36H), 7.43 (d, ³J = 8.6Hz, 8H), 7.98 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 9.97 (s, br, 4H); **¹³CNMR** (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 31.7, 34.6, 119.1, 125.8, 126.0, 138.1, 145.6, 152.2; **MS**



(CI): m/z (%): 721 (M⁺,100), 664 (17), 590 (20), 376 (21), 150 (36), 134 (28); **UV/Vis** (DMSO) λ_{max} (log ε): 286 nm (4.4), 508 (4.6), 542 (4.7); **EA:** C₄₆H₅₆N₈ (721.03): ber.: C 76.63, H 7.83, N 15.54, gef.: C 76.69, H 7.90, N 15.50; **CV:** E_{RED}¹ = -0.67 V, E_{RED}² = -0.79 V.

2,3,6,7-Tetrakis(4-tolylamino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen (1d):

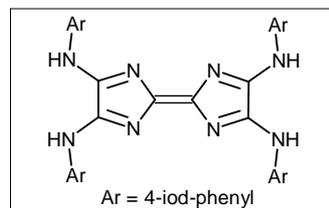
Ausbeute: 15% (1.7 g) rotbraunes Pulver, **Smp.:** 280-282°C; **¹HNMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 2.36 (s, 12H), 7.25 (d, ³J = 8.2Hz, 8H), 7.47 (d, ³J = 8.2Hz, 8H), 9.76 (s, br, 4H); **¹³CNMR** (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)



= 21.4, 121.3, 129.4, 136.8, 138.3, 147.9, 151.2; **MS** (CI): m/z (%): 552 (M⁺,100), 382 (51), 292 (62), 108 (45); **UV/Vis** (DMSO) λ_{max} (log ε): 285 nm (4.4), 507 (4.6), 542 (4.8); **EA:** C₃₄H₃₂N₈ (552.69): ber.: C 73.89, H 5.84, N 20.27, gef.: C 73.94, H 5.90, N 20.22; **CV:** E_{RED}¹ = -0.76 V, E_{RED}² = -1.05 V.

2,3,6,7-Tetrakis(4-iodanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen (1e):

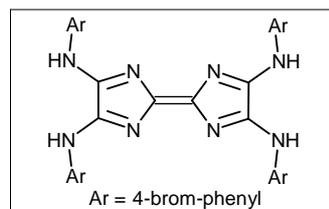
Ausbeute: 20% (4.1g) rotbraunes Pulver, **Smp.:** >250°C; **¹HNMR** (400 MHz, DMSO-d₆, 70°C): δ (ppm) = 7.59 (d, ³J = 8.8Hz, 8H), 8.12 (d, ³J = 8.7Hz, 8H), 9.72 (s, br, 4H); **MS** (DCI mit H₂O): m/z (%): 1016 (23), 1000 (M⁺,100);



EA: C₃₀H₂₀I₄N₈: ber.: C 36.03, H 2.02, N 11.20, gef.: C 36.52, H 2.23, N 11.41; **CV:** E_{RED}¹ = -0.65 V, E_{RED}² = -0.78 V.

2,3,6,7-Tetrakis(4-bromanilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen (1f):

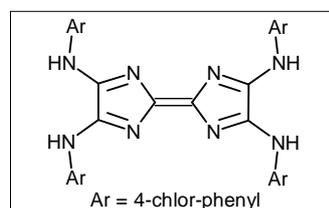
Ausbeute: 25% (4.2 g) rotbraunes Pulver, **Smp.:** >250°C; **¹HNMR** (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.68 (d, ³J = 8.8Hz, 8H), 8.03 (d, ³J = 8.7Hz, 8H), 9.92 (s, br, 4H); **¹³CNMR** (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 114.5, 120.8,



132.4, 139.6, 152.6, 162.6; **MS** (DCI mit H₂O): m/z (%): 813 (M⁺+1,100), 422 (23); **EA:** C₃₀H₂₀N₈: ber.: C 44.37, H 2.48, N 13.80, gef.: C 44.48, H 2.52, N 13.71; **CV:** E_{RED}¹ = -0.76 V, E_{RED}² = -0.96 V.

2,3,6,7-Tetrakis(4-chloranilino)-1,4,5,8-tetraazafulvalen (1g):

Ausbeute: 25% (3.2 g) rotbraunes Pulver, **Smp.:** 312-314°C; **¹HNMR** (250 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7.48 (d, ³J = 8.1Hz, 8H), 8.08 (d, ³J = 8.1Hz, 8H), 10.42 (s, br, 4H); **¹³CNMR** (62 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 121.2, 127.1,



129.4, 137.7, 150.7, 155.6; **MS** (CI): m/z (%): 634 (M^+ ,100), 599 (9), 525 (18), 443 (37), 331 (41), 264 (33), 128 (54); **UV/Vis** (DMSO) λ_{\max} (log ϵ): 292 nm (4.5), 506 (4.8), 541 (4.9); **EA**: $C_{30}H_{20}Cl_4N_8$ (634.30): ber.: C 56.80, H 3.18, N 17.66, gef.: C 56.91, H 3.24, N 17.59; **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.86$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.13$ V.

Die Tetraazafulvalene **1h**^[133], **1i**^[134], **1j**^[21] und **1k**^[31] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.

*2-Methyliden-5-(2-methyliden-1,3-di(4-*t*-butyl-phenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol-5-yliden)-1,3-di(4-*t*-butyl-phenyl)-1,2,3,5-tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazol* (**1h**):

Ausbeute: 39% blaues Pulver, **Smp.:** 311-313°C; **¹HNMR**

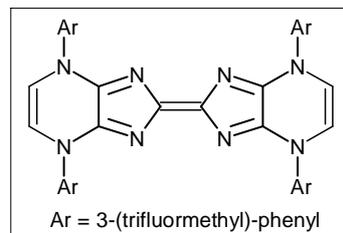
(400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 6.98 (s, 4H), 7.67 (dd, 4H), 7.74 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H), 8.16 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H),

8.42 (s, 4H); **¹³CNMR** (100 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 112.7, 115.3 (q, 1J (C,F) = 3.2Hz), 118.4 (q, 3J (C,F) =

3.2Hz), 121.4, 123.8 (q, 1J (C,F) = 272.1Hz), 126.3, 130.0 (q, 2J (C,F) = 32.2Hz), 130.1,

139.8, 149.2, 150.7; **MS** (DCI mit H_2O): m/z (%): 816 (M^+ ,100), 567 (8), 400 (7), 344 (5); **UV/Vis** (DMSO) λ_{\max} (log ϵ): 281 nm (4.4), 336 (4.4), 609 (4.7), 658 (4.9); **CV**:

$E_{\text{RED}}^1 = -0.57$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.25$ V.



*4,9,4',9'-Tetrakis-(3-trifluoromethylphenyl)-4,9,4',9'-tetrahydro[2,2']bi[1,3,4,5,8,9-hexaazacyclopenta[*b*]nahthalenyliden]-6,7,6',7'-tetracarbonitril* (**1i**):

Ausbeute: 45% blaues Pulver, **Smp.:** > 250°C;

¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 7.84 (m, 8H), 7.89 (m, 4H), 7.94 (d, $^3J =$

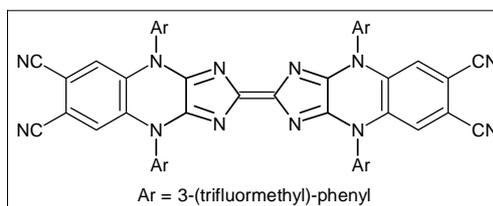
8.0Hz, 4H); **MS** (DCI mit H_2O): m/z (%):

1021 (M^+ +1, 100), 306 (18), 162 (20); **IR** (KBr): 2213 cm^{-1} (CN); **UV/Vis** (DMSO) λ_{\max}

(log ϵ): 498 nm (4.2), 529 (4.6), 570 (4.8); **Fluoreszenz:** $\lambda_{\max,em}$: 591 nm, $\phi_F = 0.69$; **EA**:

$C_{46}H_{16}N_{16}F_{12}$ (1020.29): ber.: C 54.13, H 1.58, N 21.96, gef.: C 54.25, H 1.62, N 21.86;

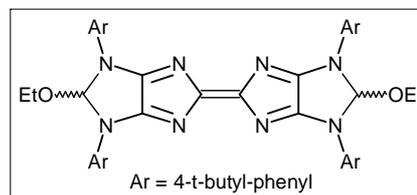
CV: $E_{\text{RED}}^1 = -1.38$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.63$ V.



(*syn,anti*)-5,5'-Diethoxy-4,6,4',6'-tetrakis(4-*t*-butyl-phenyl)-5,6,5',6'-tetrahydro-4*H*,4'*H*-[2,2']bis(imidazo[4,5-*d*]imidazolyliden (**1j**):

Ausbeute: 52%, metallisch grün glänzende Kristalle,

Smp.: > 300°C; **¹HNMR** (250 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.01 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 6H), 1.36 (s, 36H), 3.35 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 4H), 7.48 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 8H), 8.04 (d,

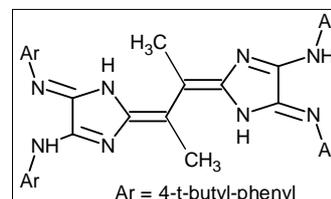


³*J* = 8.7 Hz, 8H); **¹³CNMR** (62 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 11.5, 28.5, 31.8, 53.2, 100.5, 114.6, 123.5, 132.5, 143.9, 155.0, 157.8; **MS** (DCI mit H₂O): *m/z* (%): 833 (M⁺+1, 100), 786 (21), 775 (11), 728 (31), 671 (10), 480 (98), 428 (25), 333 (48), 186 (13), 147 (61), 133 (42), 57 (28); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 431 nm (4.4), 458 (4.7), 490 (4.8); **Fluoreszenz** (THF, 340 nm): λ_{max,em}: 509 nm, 562; **EA:** ber.: C₅₂H₆₄N₈O₂: C 74.97, H 7.74, N 13.45, gef.: C 74.90, H 7.79, N 13.49; **CV:** E_{RED}¹ = -0.76 V, E_{RED}² = -1.05 V.

2-[1-Methyl-2-(4,5-bis(4-*t*-butyl-phenylamino)imidazol-2-yliden)-propyliden]-*N,N'*-di-*tert*-butylphenyl-2*H*-imidazol-4,5-diamin (**1k**):

Ausbeute: 48%, dunkelbraunes Pulver, **Smp.:** 160-163°C;

¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 1.21 (s, 36H), 2.16 (s, 6H), 7.38 (m, 8H), 7.78 (m, 8H); **¹³CNMR** (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 18.0, 31.7, 34.4, 118.0, 126.1,



128.1, 138.4, 144.6, 152.5, 152.6, 157.1; **MS** (CI): *m/z* (%): 776 (M⁺+1, 10), 447 (30), 346 (15), 206 (100), 190 (10), 134 (10); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 347 nm (4.5), 504 (3.8); **EA:** C₅₀H₆₂N₈ (775.09): ber.: C 77.48, H 8.06, N 14.46, gef.: C 77.39, H 7.98, N 14.33.

5.2.2 Synthese vinyloger bis-4*H*-Imidazole 5

Eine Mischung von 0.1 mmol **1a** bzw. **1b**, 30 ml THF und 0.1 mmol DDQ wird bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt dabei von rot nach rotbraun. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, Toluol/Aceton 9:1) getrennt, das Oxidationsprodukt **5** wird als roter Feststoff erhalten.

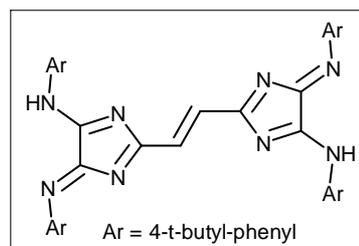
4-t-Butylphenyl-[2-(2-[5-(4-*t*-butylphenylamino)-4-[(4-*t*-butylphenyl-imino)]-4*H*-imidazol-2-yl]-vinyl)-5-[(4-*t*-butylphenylimino)]-5*H*-imidazol-4-yl]-amin (**5a**):

Ausbeute: 45%, roter Feststoff, **Smp.:** 260°C (zers.);

¹HNMR (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.37 (s, 36H), 7.49 (m, 16H), 8.06 (s, 2H); ¹³CNMR (62 MHz, THF-d₈):

δ (ppm) = 28.8, 32.4, 117.6, 123.2, 123.4, 123.6, 126.0, 126.8, 134.6, 135.6, 141.3, 147.8; **MS** (DCI mit H₂O):

m/z (%): 745 (M⁺, 1), 613 (4), 508 (50), 466 (46), 389 (10), 353 (12), 307 (30), 251 (6), 176 (14), 160 (66), 150 (100), 134 (44), 94 (30); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 451 nm (4.2), 479 (4.2), 533 (4.2); C₄₈H₅₆N₈ (745.04).



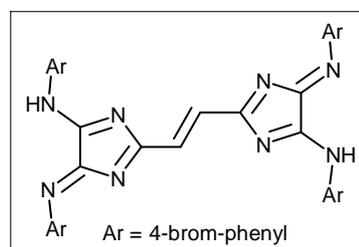
4-Bromphenyl-[2-(2-[5-(4-bromphenylamino)-4-[(4-bromphenyl-imino)]-4*H*-imidazol-2-yl]-vinyl)-5-[(4-bromphenylimino)]-5*H*-imidazol-4-yl]-amin (**5b**):

Ausbeute: 42%, roter Feststoff, **Smp.:** 258°C; ¹HNMR

(250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 6.91 (s, 2H), 7.08-7.20 (m, 16H); ¹³CNMR (62 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 117.5,

122.3, 123.1, 124.9, 125.0, 127.9, 128.7, 131.4, 137.2, 137.4, 147.0, 147.7, 151.7; **MS** (CI): m/z (%): 837 (M⁺+1,

4), 803 (35), 558 (50), 471 (60), 429 (66), 413 (100), 349 (38), 309 (40), 291 (61), 223 (18), 81 (24); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 231 nm (4.1), 288 (4.2), 526 (4.3); C₃₂H₂₀N₈Br₄ (836.34).

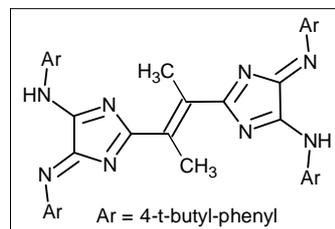


{2-(1-Methyl-2-{5-*p-t*-butylphenylamino-4-[*p-t*-butylphenylimino]-4*H*-imidazol-2-yl}-propenyl)-5-[*p-t*-butylphenylimino]-5*H*-imidazol-4-yl}-*p-tert*-butylanilin (**5k**):

Ausbeute: 40%, dunkelroter Feststoff, **Smp.:** 215°C (zers.);

¹HNMR (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.32 (36H, s), 2.14 (6H, s), 7.75 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 8.09 (8H, d, ³J = 8.5Hz); ¹³CNMR (62 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 27.3, 30.4, 42.3, 45.4, 114.8, 116.1, 121.7, 121.8, 131.8, 134.8, 140.9,

143.6, 154.6; UV/Vis (THF) λ_{max} (log ε): 498 nm (4.0); C₅₀H₆₀N₈ (773.09).



5.2.3 Dimerisierungsprodukt 6a

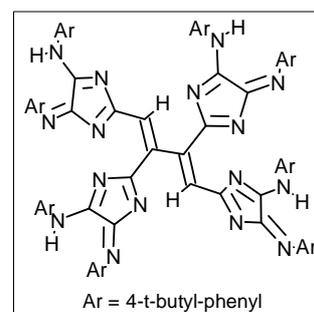
0.05 mmol **5a** werden in 20 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 0.05 mmol DDQ wird die Reaktionsmischung für 18h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Dimerisierungsprodukt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Toluol/Aceton 9:1) als tiefblaues Pulver isoliert.

Dimerisierungsprodukt (6a):

Ausbeute: 50%, dunkelblauer Feststoff, **Smp.:** 254°C;

¹HNMR (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.21 (s, 18H), 1.29 (s, 18H), 1.32 (s, 18H), 1.36 (s, 18H), 6.83 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.06 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.12 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.17 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.28 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.36 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.40 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.85 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 8.44 (s, 2H), 8.64 (s, 2H);

¹³CNMR (62 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 30.5, 33.5, 117.7, 118.2, 119.3, 125.2, 135.4, 137.1, 145.3, 148.4, 150.4, 157.2; **MS** (DCI mit H₂O): m/z (%): 1490 (M⁺, 80), 1342 (100), 1130 (10), 985 (4), 894 (12), 833 (30), 721 (8), 508 (14), 231 (8), 217 (8), 131 (8); UV/Vis (THF) λ_{max} (log ε): 228 nm (4.9), 286 (4.7), 529 (4.5), 571 (4.7), 623 (4.6); C₉₆H₁₁₄N₁₆ (1490.08).



5.2.4 Synthese phenyloger *bis*-4*H*-Imidazole **8**

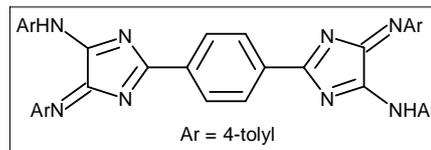
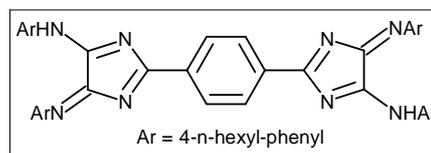
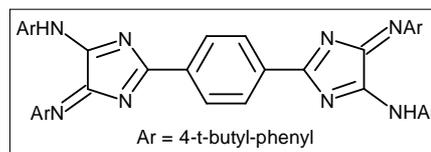
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Mono- und *bis*-4*H*-Imidazolen, ausgehend von Säurechloriden (Variante A) oder Nitrilen (Variante B).

Variante A, Cyclisierung von Säurechloriden mit Oxalamidinen in Gegenwart starker Basen:

1 mmol des entsprechenden Oxalamidins wird in 30 ml ketyliertem THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst, 2 ml 1.0 N *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan wird zugegeben und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend setzt man die aliquote Menge des korrespondierenden Säurechlorids zu (0.5 mmol Dicarbonsäurechlorid bzw. 1.0 mmol Monocarbonsäurechlorid). Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch 3h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend komplett eingeeengt und das entstandene (*bis*)-4*H*-Imidazol **8** mittels Säulenchromatographie isoliert (SiO₂, Toluol/Aceton 10:1).

Variante B, Reaktion eines Nitrils mit LiHMDS und Cyclisierung des Amidins mit Imidoylchloriden:

1 mmol des entsprechenden Mono- oder Dinitrils wird in 25 ml trockenem THF gelöst, bzw. bei geringer Löslichkeit in 30 ml trockenem THF suspendiert. Nun werden pro Nitril-Gruppe 2.5 mmol Lithiumhexamethyldisilazan-Lösung (LiHMDS) zugegeben und 4d bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Danach wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 20 ml trockenem Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 3.0 mmol Chlortrimethylsilan pro Amidinat-Gruppe wird die Reaktionslösung 12h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml trockenem THF gelöst. Nach der Zugabe von 3.0 mmol 18-Krone-6-Ether, 3.0 mmol Kaliumfluorid und 1.0 mmol des entsprechenden Oxalsäure-*bis*-imidoylchlorids pro Amidinat-Gruppe, wird die Reaktionslösung solange bei 50°C gerührt, bis kein weiterer Umsatz erfolgt. Die rote Reaktionslösung wird nun filtriert, das Filtrat auf ca. 5 ml eingeeengt und säulenchromatographisch (SiO₂, Toluol/Aceton 50:1) getrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, werden die (*bis*)-4*H*-Imidazole als rote Pulver erhalten.

*1,4-bis-(5-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-4H-imidazol-2-yl)-benzen (8a):***Ausbeute:** 55% (Variante A), dunkelroter Feststoff;**¹HNMR** (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 2.39 (s, 12H), 7.27 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 8.02 (d, ³J = 8.5Hz,8H), 8.68 (s, 4H); **UV/Vis** (THF) λ (log ϵ): 420 nm (4.0), 445 (4.1), 511 (4.1), 545 (4.1); C₄₀H₃₄N₈ (626.29).*1,4-bis-(5-(4-n-hexylphenylamino)-4-(4-n-hexylphenylimino)-4H-imidazol-2-yl)-benzen (8b):***Ausbeute:** 52% (Variante A), dunkelroter Feststoff,**Smp.:** 202-205°C; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 0.83 (t, ³J = 8.0Hz, 12H), 1.27 (m, 24H),1.56 (t, ³J = 8.3Hz, 8H), 2.60 (t, ³J = 8.3Hz, 8H), 7.24 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 7.88 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 8.62 (s, 4H); **¹³CNMR** (100 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 14.1, 22.6, 28.9, 31.3, 31.7, 35.4, 35.7, 119.7, 123.8, 129.2, 129.3, 130.4, 139.5, 142.1, 163.4; **MS** (CI): m/z (%): 907 (M⁺, 22), 520 (5), 204 (73), 189 (100); **UV/Vis** (THF) λ (log ϵ): 446 nm (4.1), 480 (3.9), 515 (4.1); C₆₀H₇₄N₈ (906.60); **CV:** E_{RED}¹ = -0.52 V, E_{RED}² = -0.71 V, E_{RED}³ = -1.04 V.*1,4-bis-(5-(4-t-butylphenylamino)-4-(4-t-butylphenylimino)-4H-imidazol-2-yl)-benzen (8c):***Ausbeute:** 52% (Variante A), dunkelroter Feststoff,**Smp.:** 310°C (zers.); **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.37 (36H, s), 7.50 (8H, s, br), 8.03 (8H,s, br), 8.15 (4H, s, br), 8.69 (2H, s); **¹³CNMR** (100 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 30.7, 34.3, 123.7, 125.5, 129.8, 140.3, 149.2, 164.5, 166.2, 187.1; **MS** (CI): m/z (%): 795 (M⁺+1, 60), 481 (100), 423 (20), 223 (15), 176 (15), 150 (45), 134 (15), 94 (40); **UV/Vis** (THF) λ (log ϵ): 278 nm (4.5), 351 (4.5), 418 (4.5), 447 (4.5), 505 (4.6); C₅₂H₅₈N₈ (794.48); **CV:** E_{RED}¹ = -1.04 V, E_{RED}² = -1.42 V.

2,5-bis-(5-(4-*t*-butylphenylamino)-4-(4-*t*-butylphenylimino)-4*H*-imidazol-2-yl)-thiophen (**8d**):

Ausbeute: 32% (Variante A), tiefrote Kristalle,

Smp.: 211-212°C; **¹HNMR** (400 MHz, THF-*d*₈): δ

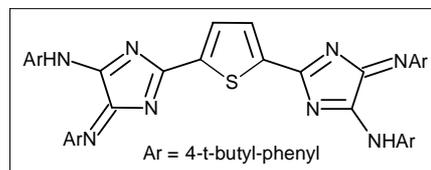
(ppm) = 1.37 (s, 36H), 7.48 (m, 10H), 8.00 (m, 8H);

¹³CNMR (100 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 31.6, 35.2,

124.8, 126.2, 126.5, 134.9, 145.1, 148.2, 150.4, 182.9; **MS** (CI): *m/z* (%): 802 (*M*⁺+1,

15), 619 (15), 586 (20), 486 (25), 150 (100), 134 (40), 94 (50); **UV/Vis** (CHCl₃) λ (log

ϵ): 298 nm (4.4), 446 (4.5), 479 (4.5); C₅₀H₅₆N₈S (801.11).



5.2.5 Synthese von Tetraazafulvalenen mit Chinomethid-Substruktur 9

0.02 mmol des entsprechenden *bis*-4*H*-Imidazols, gelöst in 20 ml THF, wird mit einer 0.06 M Natriumdithionitlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wechselt die Farbe der Reaktionslösung von rot nach blau. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, werden die Chinomethide **9** als dunkelblaue Feststoffe bzw. als goldglänzende Blättchen erhalten.

2-[4-(4,5-bis-(4-tolylamino)-imidazol-2-yliden)-cyclohexa-2,5-dien-yliden]-*N,N'*-di-(4-tolyl)-2*H*-imidazol-4,5-diamin (**9a**):

Ausbeute: 96%, dunkelblauer Feststoff; **¹HNMR**

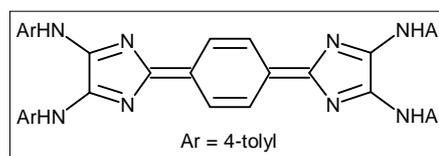
(250 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 2.25 (s, 12H), 6.79

(d, ³*J* = 8.5Hz, 8H), 7.09 (d, ³*J* = 8.5Hz, 8H), 7.91

(s, 4H); **HRMS** (DEI): berechnet für: C₄₀H₃₆N₈: *M* = 628.3063, gemessen: *M* =

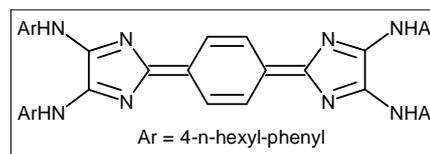
628.3135, Δm = 0.0072 mu (9 ppm); **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 624 nm (4.3), 629

(4.4), 631 (4.4).



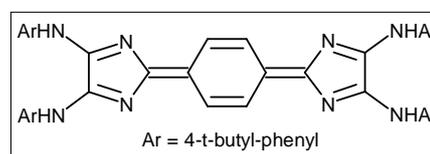
2-[4-(4,5-bis-(4-n-hexylphenylamino)-imidazol-2-yliden)-cyclohexa-2,5-dien-yliden]-*N,N'*-di-(4-n-hexylphenyl)-2*H*-imidazol-4,5-diamin (**9b**):

Ausbeute: 95%, dunkelblauer Feststoff; **¹HNMR** (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 0.78 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 12H), 1.20 (m, 24H), 1.45 (m, 16H), 6.55 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 8H), 6.77 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 8H), 7.97 (s, 4H); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 633 nm (4.4); C₆₀H₇₆N₈ (908.60).



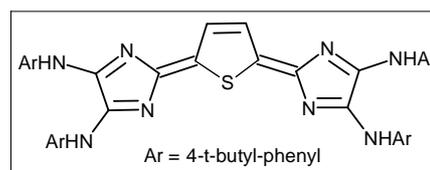
2-[4-(4,5-bis-(4-*t*-butylphenylamino)-imidazol-2-yliden)-cyclohexa-2,5-dienyliden]-*N,N'*-di-(4-*t*-butylphenyl)-2*H*-imidazol-4,5-diamin (**9c**):

Ausbeute: 94%, dunkelblauer Feststoff; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.27 (s, 36H), 6.84 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 8H), 7.31 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 8H), 8.06 (s, 4H); **HRMS** (DEI): berechnet für: C₅₂H₆₀N₈: *M* = 796.4941, gemessen: *M* = 796.5030, Δm = 0.0089 mu (11 ppm); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 634 nm (4.4).



2-[4-(4,5-bis-(4-*t*-butylphenylamino)-imidazol-2-yliden)-dihydrothiophen-2,5-yliden]-*N,N'*-di-(4-*t*-butylphenyl)-2*H*-imidazol-4,5-diamin (**9d**):

Ausbeute: 95%, dunkelblauer Feststoff; **¹HNMR** (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.17 (s, 36H), 6.57 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 8H), 6.89 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H), 7.02 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 8H); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 644 nm (4.4); C₅₀H₅₈N₈S (803.11).

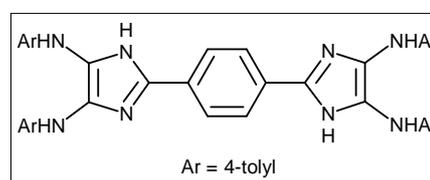


5.2.6 Synthese phenyloger Biimidazole 10

0.1 mmol der entsprechenden *bis*-4*H*-Imidazole **8**, gelöst in 20 ml THF, wird mit 5 ml 0.06 M Natriumdithionitlösung reduziert. Die phenylogenen Biimidazole **10** werden durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als gelbe Pulver erhalten.

2-[4-(4,5-bis-(4-tolylamino)-1*H*-imidazol-2-yl)-phenyl]-*N*⁴,*N*⁵-di-(4-tolyl)-1*H*-imidazol-4,5-diamin (**10a**):

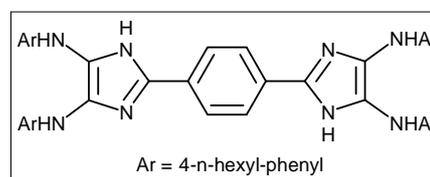
Ausbeute: 97%, gelber Feststoff; ¹HNMR (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 2.24 (s, 12H), 6.79 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 7.08 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 7.90 (s, 4H); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 321 nm (4.3), 400 (4.0);



Fluoreszenz: (THF, 402 nm): λ_{max,em}: 540 nm; C₄₀H₃₈N₈ (630.32).

2-[4-(4,5-bis-(4-*n*-hexylphenylamino)-1*H*-imidazol-2-yl)-phenyl]-*N*⁴,*N*⁵-di-(4-*n*-hexylphenyl)-1*H*-imidazol-4,5-diamin (**10b**):

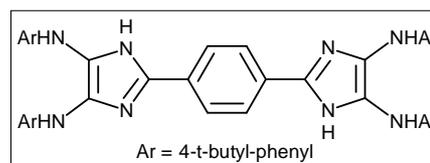
Ausbeute: 97%, gelber Feststoff; ¹HNMR (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 0.79 (t, ³J = 8.0Hz, 12H), 1.20 (m, 24H), 1.45 (m, 16H), 6.51 (d, ³J = 8.5Hz,



8H), 7.09 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 7.86 (s, 4H); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 317 nm (4.3), 405 (4.4); **Fluoreszenz:** (THF, 408 nm): λ_{max,em}: 538 nm; C₆₀H₇₈N₈ (910.60).

2-[4-(4,5-bis-(4-*t*-butylphenylamino)-1*H*-imidazol-2-yl)-phenyl]-*N*⁴,*N*⁵-di-(4-*t*-butylphenyl)-1*H*-imidazol-4,5-diamin (**10c**):

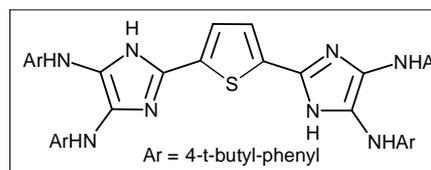
Ausbeute: 96%, gelber Feststoff; ¹HNMR (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.24 (s, 36H), 6.82 (d, ³J = 8.3Hz, 8H), 7.29 (d, ³J = 8.3Hz, 8H), 8.04 (s, 4H); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 317 nm (4.3), 402 (4.4);



Fluoreszenz: (THF, 406 nm): λ_{max,em}: 535 nm; C₅₂H₆₂N₈ (798.48).

2-[4-(4,5-bis-(4-n-hexylphenylamino)-1H-imidazol-2-yl)-thiophenyl]-N⁴,N⁵-di-(4-n-hexylphenyl)-1H-imidazol-4,5-diamin (**10d**):

Ausbeute: 96%, gelber Feststoff; **¹HNMR** (250 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.16 (s, 36H), 6.76 (d, ³J = 8.5Hz, 8H), 6.85 (d, ³J = 8.5Hz, 2H), 7.01 (d, ³J = 8.5Hz, 8H); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 420 nm (3.7); **Fluoreszenz:** (THF, 423 nm): λ_{max,em}: 562 nm; C₅₀H₆₀N₈S (805.12).

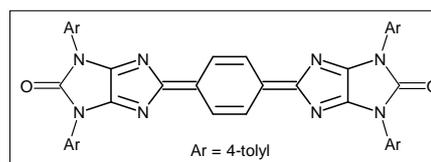


5.2.7 Cyclisierung der Chinomethide mit Triphosgen

0.1 mmol des entsprechenden Chinomethids **9** und 0.25 mmol Triphosgen werden unter Schutzgasatmosphäre in 20 ml trockenem Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das violette, pigmentartige Cyclisierungsprodukt kann aus dem Reaktionsgemisch mit Wasser/Aceton 1:1 ausgefällt werden.

2-[4-(5-Oxo-4,6-di-(4-tolyl)-5,6-dihydro-4H-imidazo[4,5-d]imidazol-2-yliden)-cyclohexa-2,5-dienyliden]-4',6'-di-(4-tolyl)-2,6-dihydro-4H-1,3-diaza-4,6-diamino-pentalen-5-on (**11a**):

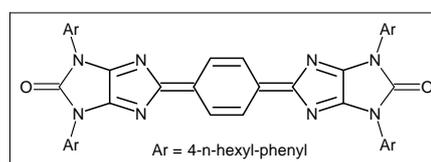
Ausbeute: 30%, blaugrün glänzende Kristallite, **Smp.:** 300°C (zers.); **¹HNMR:** wegen zu geringer Löslichkeit des Produkts, konnte kein verwertbares



NMR-Spektrum erhalten werden. **MS** (DEI): m/z (%): 680 (M⁺, 100), 623 (6), 563 (5), 520 (6), 376 (8), 133 (7), 91 (6) **IR** (KBr): ν 1750 (C=O); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 557 nm (4.7); C₄₂H₃₂N₈O₂ (680.26).

2-[4-(5-Oxo-4,6-di-(4-n-hexylphenyl)-5,6-dihydro-4H-imidazo[4,5-d]imidazol-2-yliden)-cyclohexa-2,5-dienyliden]-4',6'-di-(4-n-hexylphenyl)-2,6-dihydro-4H-1,3-diaza-4,6-diamino-pentalen-5-on (**11b**):

Ausbeute: 34%, blauvioletter Feststoff, **Smp.:** 300°C (zers.); **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 0.92 (t, ³J = 8.0Hz, 12H), 1.36 (m, 32H), 2.70 (t,



$^3J = 8.0\text{Hz}$, 8H), 7.38 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 8H), 8.05 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 8H), 8.15 (s, 4H); **MS** (DCI mit H_2O): m/z (%): 961 (M^++1 , 4), 745 (12), 584 (16), 407 (12), 309 (8), 204 (100), 178 (59), 132 (27), 106 (13); **IR** (KBr): ν 2922 cm^{-1} , 2854, 1751, 1621, 1512, 1484, 1403, 975; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 246 nm (4.4), 560 (4.8); $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_2$ (960.58).

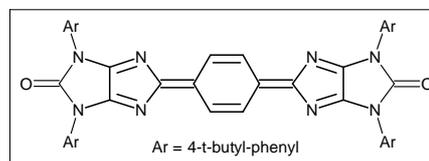
2-[4-(5-Oxo-4,6-di-(4-*t*-butylphenyl)-5,6-dihydro-4H-imidazo[4,5-*d*]imidazol-2-yliden)-cyclohexa-2,5-dienyliden]-4',6'-di-(4-*t*-butylphenyl)-2,6-dihydro-4H-1,3-diaza-4,6-diamino-pentalen-5-on (**11c**):

Ausbeute: 30%, blau-violettes Pulver, **Smp.:**

280°C (zers.); **^1H NMR** (250 MHz, THF- d_8): δ (ppm)

= 1.29 (s, 36H), 7.05 (s, 4H), 7.42 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 8H), 7.54 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 8H); **MS** (DCI mit H_2O):

m/z (%): 849 (M^+ , 22), 793 (2), 424 (6), 379 (10), 323 (2), 176 (100), 159 (26), 123 (28), 109 (22), 93 (15); **IR** (KBr): ν 2963 cm^{-1} , 2906, 2868, 1754, 1624, 1517, 1437, 1406, 1266, 1107, 1088, 1034, 978, 877, 831, 802, 693, 667; **UV/Vis** (THF) λ_{max} : 475 nm, 556 ; $\text{C}_{54}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_2$ (848.45).

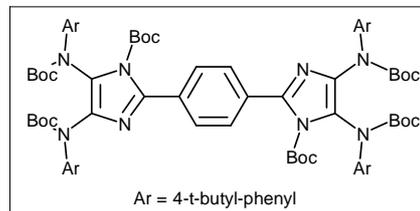


5.2.8 Stabilisierung phenyloger Biimidazole mit Boc_2O

Die Stabilisierung der phenylogenen Biimidazole **10** erfolgt nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften mit Boc_2O / DMAP. ^{[26][27]} Das oxidationsempfindliche 2,2'-Biimidazol **10** wird in trockenem und sauerstofffreiem THF gelöst (10 ml THF für 100 mg Biimidazol). Nach Zugabe von 10 Äquivalenten Boc_2O , sowie 5-10 mg DMAP wird die Reaktionslösung 24h bei Raumtemperatur gerührt. Die hellblau bis blaugrün fluoreszierenden Produkte **12** werden mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (SiO_2 , LM: Toluol/Aceton 10:1) isoliert.

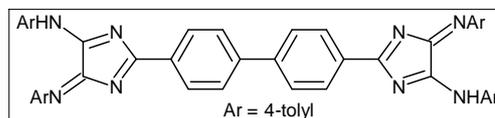
4,5-bis-(*t*-butyloxycarbonyl-*p*-*t*-butylphenylamino)-2-{4-[1-*t*-butyloxycarbonyl-*p*-*t*-butylphenylamino]-1*H*-imidazol-2-yl]-phenyl}-imidazol-1-carbonsäure-*t*-butylester (**12c**):

Ausbeute: 15%, brauner Feststoff; **¹HNMR** (250 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.17 (s, 18H), 1.22 (s, 36H), 1.29 (s, 36H), 7.24 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 8H), 7.70 (m, 12H); **MS** (Mikro-ESI, Aceton/Methanol): *m/z* (%): 1399 (*M*⁺, 36), 1299 (12), 1199 (14), 1100 (8), 1001 (6), 901 (8), 800 (4), 775 (8), 623 (10), 471 (20), 413 (100), 301 (10); **IR** (KBr): ν 2966 cm⁻¹, 2871, 1758, 1717, 1611, 1515, 1477, 1392, 1367, 1325, 1302, 1145, 1107, 836; **UV/Vis** (THF) λ_{max} : 271 nm (3.9), 296 (4.0), 355 (4.2). **Fluoreszenz:** (THF, 354 nm): $\lambda_{\text{max,em}}$: 473 nm.



5.2.9 Synthese der *bis*-4*H*-Imidazole 13

5,5'-bis-(*p*-tolylamino)-4,4'-bis-(*p*-tolylimino)-4*H*,4'*H*-2,2'-(4,4'-biphenyl)-bis-4*H*-imidazol (**13a**):



Arbeitsvorschrift:

(a) 4,4'-Biphenyldicarbonylchlorid:

1.09 g (4.5 mmol) 4,4'-Biphenyldicarbonylsäure werden in 25 ml trockenem THF bei Raumtemperatur gelöst, dann mit 0.5 ml DMF und anschließend tropfenweise mit 1.16g (9.2 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Nach der Zugabe wird 2h bei Raumtemperatur gerührt und danach zur Trockne eingedampft. Unter der Annahme, dass 100%iger Umsatz vorlag, wird das Säurechlorid weiter umgesetzt.

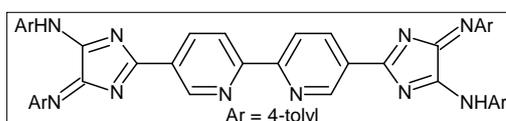
(b) Synthese des *bis*-4*H*-Imidazols **13a**:

siehe Kapitel 5.2.4, Variante A.

Ausbeute: 30%, dunkelrotes Pulver; **¹HNMR** (250 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 2.27 (s, 12H), 6.81 (d, ³*J* = 8.0Hz, 8H), 7.09 (d, ³*J* = 8.0Hz, 8H), 7.25 (d, ³*J* = 8.0Hz, 4H), 8.01 (d, ³*J* = 8.0Hz, 4H); **¹³CNMR** (62 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 13.4, 19.9, 114.7, 121.2,

129.6, 129.8, 130.7, 131.6, 132.1, 132.3, 135.7, 135.9, 144.7, 147.0, 149.7, 164.4, 187.4; **MS** (DEI): m/z (%): 8703 ($M^+ + 1$, 10), 687 (8), 562 (8), 546 (8), 471 (15), 456 (11), 266 (46), 248 (18), 133 (81), 106 (100), 91 (74); **IR** (ATR): ν 3427 cm^{-1} ; **UV/Vis** (THF) λ_{max} ($\log \epsilon$): 413 nm (4.3), 432 (4.3), 497 (4.1), 527 (4.0); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.87$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.19$ V.

5,5'-bis-(*p*-tolylamino)-4,4'-bis-(*p*-tolylimino)-4*H*,4'*H*-2,2'-(4,4'-bipyridyl)-bis-4*H*-imidazol (**13b**):

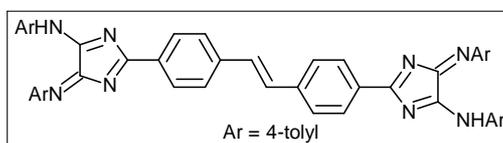


Arbeitsvorschrift:

Sowohl 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonylchlorid, als auch die Cyclisierung zum bis-4*H*-Imidazol, erfolgt unter den für das biphenyloge Derivat **13a** beschriebenen Bedingungen.

Ausbeute: 15%, dunkelrotes Pulver; **$^1\text{H NMR}$** (250 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 2.39 (s, 12H), 7.28 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 8H), 8.03 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 8H), 8.79 (d, $^3J = 8.2\text{Hz}$, 2H), 8.91 (d, $^3J = 8.2\text{Hz}$, 2H), 9.76 (s, 2H); **MS** (DEI): m/z (%): 705 ($M^+ + 1$, 7), 690 (10), 205 (59), 134 (41), 106 (100), 91 (33); **UV/Vis** (THF) λ_{max} ($\log \epsilon$): 446 nm (4.3), 484 (4.1), 518 (4.2), 552 (4.1); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.88$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.22$ V.

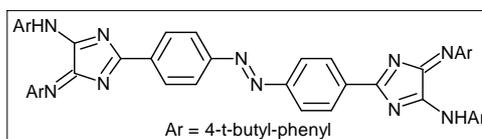
5,5'-bis-(*p*-tolylamino)-4,4'-bis-(*p*-tolylimino)-4*H*,4'*H*-2,2'-(4,4'-stilben)-bis-4*H*-imidazol (**13c**):



Die Synthese des stilbenoiden bis-4*H*-Imidazols **13c** erfolgt nach der Methode von KNOP, ausgehend von 4,4'-Dicyanostilben. ^[50]

Ausbeute: 5%, rotes Pulver; **Smp.**: 324°C (zers.); **$^1\text{H NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.39 (s, 12H), 7.25 (d, $^3J = 8.2\text{Hz}$, 8H), 7.50 (s, 2H), 7.78 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 7.98 (d, $^3J = 8.2\text{Hz}$, 8H), 8.56 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H); **$^{13}\text{C NMR}$** : aufgrund zu geringer Löslichkeit wurden keine verwertbaren Spektren erhalten. **UV/Vis** (THF) λ_{max} ($\log \epsilon$): 454 nm (4.4), 499 (4.2); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.86$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.29$ V.

5,5'-bis-(*p*-tolylamino)-4,4'-bis-(*p*-tolylimino)-4*H*,4'*H*-2,2'-(4,4'-azobenzen)-bis-4*H*-imidazol (**13d**):



Arbeitsvorschrift:

(a) Azobenzen-4,4'-dicarbonsäure: ^[51]

2.06 g (15.0 mmol) 4-Aminobenzoesäure wird bei 60°C in 30 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung werden 15.7 g (10.0 mol) Natriumpercarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$) gegeben und 4h bei 60°C gerührt. Nach der Zugabe von etwa 30 ml Wasser wird der Niederschlag abfiltriert, aus Petrolether (Siedebereich 40-60°C) umkristallisiert und getrocknet. Ausbeute: 2.84 g (70%), Lit.: 73%. Die Analysedaten (MS, IR und UV/Vis) stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

(b) Azobenzen-4,4'-dicarbonsäurechlorid: ^[52]

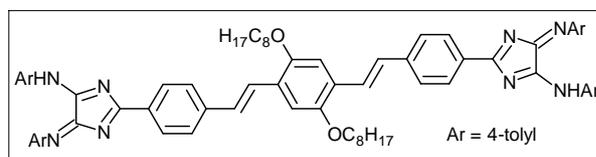
1.35 g (5.0 mmol) Azobenzen-4,4'-dicarbonsäure wird in 40 ml (548 mmol) Thionylchlorid und 0.5 ml DMF für 2.5h unter Schutzgas zum Sieden erhitzt. Danach wird zur Trockne eingedampft und der verbleibende Feststoff getrocknet. Unter der Annahme, dass 100%iger Umsatz erfolgt, wird das Säurechlorid ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

(c) Synthese des bis-4*H*-Imidazols **13d**:

siehe Kapitel 5.2.4, Variante A.

Ausbeute: 225 mg (25%), rotes Pulver, **Smp.:** > 300°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm) = 1.43 (s, 36H), 6.87 (d, ³*J* = 8.5Hz, 8H), 7.34 (d, ³*J* = 8.5Hz, 8H), 7.51 (d, ³*J* = 8.5Hz, 4H), 8.05 (d, ³*J* = 8.5Hz, 4H); **MS** (Mikro-ESI in Methanol): *m/z* (%): 899 (M^+ , 1), 762 (16), 757 (32), 641 (4), 572 (6), 535 (6), 429 (8), 373 (58), 351 (96), 278 (4), 175 (100), 160 (18); **IR** (ATR): ν 3484 cm^{-1} , 3340; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 210 nm (4.7), 235 (4.6), 287 (4.4), 373 (4.3), 504 (4.2), 550 (4.0); **CV:** $E_{\text{RED}}^1 = -0.56 \text{ V}$, $E_{\text{RED}}^2 = -0.81 \text{ V}$, $E_{\text{RED}}^3 = -1.21 \text{ V}$.

(*E,E*)-1,4-bis(octyloxy)-2,5-bis{2-[4-[(*Z*)-*p*-tolylamino]-5-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol-2-yl]-phenyl}-ethenyl}-benzen (**13e**):



Arbeitsvorschrift:

(a) (*E,E*)-1,4-bis(octyloxy)-2,5-bis[2-(4-cyanophenyl)ethenyl]benzen: ^{[52][53][54]}

Wird entsprechend der Literaturvorschrift aus 1,4-Dioctyloxy-2,5-bis(benzylphosphonsäurediethylester) und 4-Cyanobenzaldehyd hergestellt.

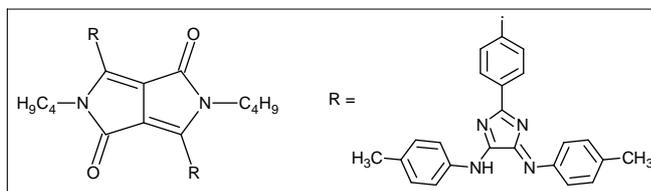
Ausbeute: 51%, gelbe Kristallnadeln, **Smp.:** 109°C; **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.82 (t, ³J = 7.5Hz, 6H), 1.34 (m, 20H), 1.74 (m, 4H), 3.96 (t, ³J = 7.5Hz, 4H), 7.01 (s, 2H), 7.08 (s, 2H), 7.35 (m, 10H); **¹³CNMR** (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.1, 21.7, 25.3, 28.3, 28.4, 30.8, 68.5, 109.4, 109.8, 118.1, 125.7, 125.8, 126.1, 126.3, 131.4, 141.4, 150.4; **MS** (EI): m/z (%): 588 (M⁺, 47), 364 (100), 130 (36), 71 (29), 57 (37), 43 (42); **IR** (ATR): ν 2223 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 248 nm (4.3), 342 (4.4), 407 (4.5); **Fluoreszenz** (THF, 418 nm): λ_{max,em}: 480 nm; **EA:** ber.: C₄₀H₄₈N₂O₂: C 81.59, H 8.22, N 4.76, gef.: C 81.88, H 8.30, N 4.61.

(b) Synthese des bis-4*H*-Imidazols **13e**:

siehe Kapitel 5.2.4, Variante B.

Ausbeute: 216 mg (20%), tief dunkelrotes Pulver; **¹HNMR** (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.82 (t, 6H), 1.26 (m, 16H), 1.48 (m, 4H), 1.81 (m, 4H), 2.33 (s, 12H), 4.00 (m, 4H), 7.02-7.13 (m, 4H), 7.46-7.60 (m, 16H), 9.20 (s, breit, 2H); **¹³CNMR** (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.1, 20.2, 21.7, 25.3, 28.3, 28.4, 30.8, 68.5, 109.3, 109.6, 118.1, 118.6, 122.6, 124.3, 125.6, 125.8, 126.1, 128.6, 131.5, 141.5, 150.5, 162.6, 169.2; **MS** (DCI mit H₂O): m/z (%): 1087 (M⁺+1, 10), 838 (30), 352 (10), 308 (9), 268 (100), 205 (20), 134 (16), 107 (68); **IR** (ATR): ν 3304 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 480 nm (4.7), 504 (4.6), 540 (4.4); **CV:** E_{RED}¹ = -0.85 V, E_{RED}² = -1.33 V.

3,6-bis{4-{5-*p*-tolylamino-4-[(*Z*)-*p*-tolylimino]-4*H*-imidazol-2-yl}-phenyl}-2,5-di-*n*-butyl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**13g**):



Arbeitsvorschrift:

(a) 3,6-bis-(4-bromphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion: ^[135]

Kalium-*tert*-butanolat (1.94 g, 17.3 mmol) wird bei 90 °C in 30 ml *t*-Amylalkohol suspendiert und mit 4-Brombenzonitril (3.75 g, 20.6 mmol) versetzt. Diethylsuccinat (1.38 ml, 8.24 mmol) in 5 ml *t*-Amylalkohol wird innerhalb von 2 h zum 90 °C heißen Reaktionsgemisch getropft. Nach der Zugabe wird noch 3h bei derselben Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf 65 °C wird die zähflüssige, rote Suspension mit 30 ml Methanol verdünnt und langsam mit 1.5 ml Essigsäure neutralisiert. Nach 5 min Erhitzen bis zum Sieden wird heiß filtriert. Der rote Filterkuchen wird in 30 ml Methanol unter Rühren bis zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Dieser Arbeitsschritt wird dreimal wiederholt, bis das Filtrat nahezu farblos ist.

Ausbeute: 4.7 g (50%), rotes Pulver, **Smp.:** > 300°C; **MS** (70eV): *m/z* (%): 449 ($M^{+}+3$, 10), 448 ($M^{+}+2$, 48), 446 (M^{+} , 100), 444 (48), 368 (9), 366 (9); **IR** (ATR): ν 1607 cm^{-1} , 1641, 3145; **UV/Vis** (DMF) λ_{max} (log ϵ): 320 nm (4.1), 479 (4.2), 514 (4.3), 559 (4.0);

(b) 3,6-bis-(4-bromphenyl)-2,5-di-*n*-butyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion: ^[135]

Eine Suspension aus fein pulverisiertem 3,6-bis-(4-bromphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (2.8 g, 6.3 mmol) und 25 ml Dimethylformamid wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit Kalium-*tert*-butanolat (1.77 g, 15.8 mmol) versetzt und auf 90 °C erwärmt. Nach 30 min wird zu der blauen Lösung *n*-Butyliodid (1.94 ml, 17.0 mmol) gegeben und die entstandene rote Lösung noch 3 h bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird 2 N Ammoniak (40 ml) zugegeben und der Niederschlag noch heiß filtriert. Das Rohprodukt wird mit einem Soxhlet-Extraktor mit 100 ml Aceton extrahiert. Nach dem Einengen der Acetonlösung auf 20 ml und Kühlung im Eisbad fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert wird.

Ausbeute: 1.07 g (30%), orangefarbenes Pulver, **Smp.:** 285°C; **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 6H), 1.28 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 3.76 (t, 4H), 7.67 (m, 8H); **¹³CNMR** (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.6, 20.0, 31.5, 41.7, 110.0, 125.8, 127.0, 130.1, 132.5, 147.5, 162.5; **MS** (70eV): m/z (%): 560 (M⁺⁺, 50), 558 (M⁺, 100), 556 (49), 541 (22), 515 (10), 502 (6), 479 (8), 477 (8), 461 (9); **IR** (ATR): ν 1611 cm⁻¹, 1678, 3034; **UV/Vis** (CHCl₃) λ_{\max} (log ϵ): 274 nm (4.5), 305 (4.2), 477 (4.3); **Fluoreszenz** (CHCl₃, 483 nm): $\lambda_{\max,em}$: 533 nm; **EA:** ber.: C₂₆H₂₆Br₂N₂O₂: C 55.93, H 4.69, N 5.02, Br 28.62, gef.: C 55.69, H 4.65, N 5.19, Br 28.79.

(c) 3,6-bis-(4-cyanophenyl)-2,5-di-n-butyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion:
558 mg (1.0 mmol) 3,6-bis-(4-bromphenyl)-2,5-di-n-butyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion werden in 30 ml trockenem DMF gelöst. Nach Zugabe von 182 mg (2.0 mmol) Kupfer-I-cyanid und 10 mg Natriumiodid, wird die Reaktionsmischung 2d unter Rückfluss erhitzt, danach abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in etwas Toluol aufgenommen und über wenig Kieselgel filtriert. Das Dinitril wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 250 mg (56%), dunkelrotes Pulver; **MS** (DEI): m/z (%): 450 (M⁺, 100), 433 (47), 407 (24), 351 (32), 266 (25), 223 (26), 129 (68), 57 (23), 41 (31); **IR** (ATR): ν 1664 cm⁻¹, 2227; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 285 nm (4.5), 494 (4.1);

(d) Synthese des bis-4H-Imidazols 13g:

siehe Kapitel 5.2.4, Variante B.

Die nach der säulenchromatographischen Trennung erhaltene tiefrote Fraktion wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Aceton versetzt und filtriert. Das Aceton-unlösliche bis-4H-Imidazol **13g** wird als tiefrotes, metallisch glänzendes Pulver erhalten.

Ausbeute: 15%, dunkelrotes Pulver; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 0.87 (t, 6H), 1.28 (m, 4H), 1.77 (m, 4H), 2.29 (s, 6H), 3.61 (t, 4H), 7.12 (d, ³J = 8.4Hz, 8H), 7.27 (d, 4H), 7.69 (d, ³J = 8.4Hz, 8H), 7.84 (d, 4H); **MS** (DEI): m/z (%): 948 (M⁺, 25), 699 (6), 268 (100), 106 (51); **IR** (ATR): ν 1660 cm⁻¹, 3302; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 280 nm (4.7), 359 (4.2), 524 (4.3); **Fluoreszenz** (THF, 480 nm): $\lambda_{\max,em}$: 655 nm; **CV** : E_{RED}¹ = -0.44 V, E_{RED}² = -0.74 V, E_{RED}³ = -1.06 V, E_{RED}⁴ = -1.20 V.

5.2.10 UV- und Fluoreszenzdaten der *bis-1H-Imidazole 14*

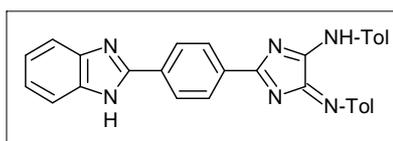
Arbeitsvorschrift:

Die Reduktion der *bis-4H-Imidazole 13* erfolgte wie in Kapitel 4.2.6 angegeben mit wässriger Natriumdithionitlösung, die Reduktionsprodukte werden in nahezu quantitativer Ausbeute als gelbe bis dunkelgelbe Feststoffe erhalten.

| Produkt | λ_{\max} [nm] (log ϵ)* | $\lambda_{\text{exc, max}}$ [nm]* | $\lambda_{\text{em, max}}$ [nm]* |
|------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| 14a | 449 (4.1) | 457 | 597 |
| 14b | 444 (4.1) | 455 | 635 |
| 14c | 372 (4.1), 419 (4.2) | 428 | 641 |
| 14d | 324 (4.2) | keine Emission | |
| 14e | 435 (4.2) | 437 | 528 |
| 14g | 452 (4.2) | 460 | 594 |

5.2.11 Synthese des benzokondensierten *4H-Imidazols 15*

{2-[4-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-phenyl]-5-[p-tolylimino]-5H-imidazol-4-yl}-p-tolylamin
(15):



Arbeitsvorschrift:

(a) *4-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-benzonnitril*:^[61]

Ein Gemisch von *o*-Phenylendiamin (1.08 g; 10 mmol), 4-Cyanobenzaldehyd (1.31 g; 10 mmol) und DDQ (2.27 g; 10 mmol) in 25 ml Acetonitril, wird 3h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung mit 40 ml 0.5 M Natriumhydroxidlösung versetzt und über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und aus 50%igem Ethanol umkristallisiert. Die Analysedaten (Smp., ¹HNMR und MS) stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.^[61]

(b) Synthese des 4H-Imidazols (15):

siehe Kapitel 5.2.4, Variante B.

Das 4H-Imidazol **15** wird nach der chromatographischen Trennung (SiO₂, Toluol/Aceton 10:1) als dunkelrotes Pulver in 20%iger Ausbeute erhalten.

Ausbeute: 20%, dunkelrotes Pulver, **Smp.:** > 300°C (zers.); **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 2.29 (s, 6H), 7.18 (m, 2H), 7.35 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.69 (d, ³J = 8.3Hz, 4H), 7.98 (d, ³J = 8.3Hz, 4H), 8.33 (d, ³J = 8.5Hz, 2H), 8.63 (d, ³J = 8.3Hz, 2H), 10.01 (s, 1H); **¹³CNMR** (100 MHz, THF-d₈): δ = 20.4, 112.9, 117.9, 118.2, 119.8, 124.9, 126.8, 127.9, 129.0, 132.4, 133.8, 134.8, 149.5, 158.0, 176.0; **MS** (FAB in nba): m/z (%): 469 (M⁺+1, 47), 372 (18), 335 (22), 269 (30), 220 (100); **IR** (ATR): ν 3300 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 316 nm (4.4), 324 (4.4), 406 (4.3), 498 (4.1), 529 (4.0);

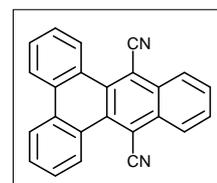
5.2.12 Synthese der Dinitrile 17

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Dinitrile **17a** und **17b**:^[66]

1.56 g (10 mmol) *o*-Xylylendicyanid werden zusammen mit dem entsprechenden Diketon (2.08 g (10 mmol) 9,10-Phenanthrendion (**17a**), bzw. 1.82 g (10 mmol) 1,2-Acenaphthenchinon (**17b**)) in etwa 20 ml trockenem Ethanol gelöst und mit einer Auflösung von 0.5 g Natrium in 15 ml Ethanol (21.7 mmol Natriumethanolat) versetzt. Nach 3h rühren bei Raumtemperatur, wird die Reaktionslösung in etwa 100 ml Wasser gegossen und anschließend der Alkohol im Vakuum verdampft. Die wässrige Lösung wird nun mit konzentrierter Salzsäure im Überschuss versetzt und das ausfallende Dinitril abfiltriert und getrocknet.

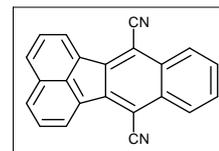
9,14-Dicyanobenz[*b*]triphenylen (**17a**):

Ausbeute: 91%, gelbes Pulver, **Smp.:** 244-246°C (Essigsäure); **MS** (EI): m/z (%): 328 (M⁺, 100), 299 (20), 164 (15), 150 (18), 136 (20); **IR** (ATR): ν 2216 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 256 nm (4.6), 307 (4.6), 320 (4.4), 395 (4.0), 417 (3.9); **Fluoreszenz** (THF, 416 nm): $\lambda_{\max,em}$: 487 nm;



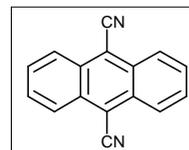
7,12-Dicyanobenz[k]fluoranthren (17b):

Ausbeute: 85%, hellgelbes Pulver, **Smp.:** 357-359°C (Tetrachlorethan); **MS** (EI): m/z (%): 302 (M⁺, 100), 273 (10), 151 (23), 123 (13), 111 (5), 28 (5); **IR** (ATR): ν 2220 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 246 nm (3.7), 302 (3.3), 315 (3.6), 329 (3.8), 371 (4.1), 407 (3.8); **Fluoreszenz** (THF, 405 nm): $\lambda_{\max,em}$: 440 nm; **EA:** ber.: C₂₂H₁₀N₂: C 87.4, H 3.3, N 9.3, gef.: C 87.2, H 3.4, N 9.4.

*9,10-Anthracendinitril (17c):*

Arbeitsvorschrift: ^{[67][68]}

Eine Suspension von 5.2 g (15.6 mmol) 9,10-Dibrom-anthracen und 4.3 g (48.0 mmol) Kupfer-I-cyanid in 10 ml frisch destilliertem Chinolin, wird 14h im Metallbad auf 180-220°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der schwarze Feststoff bei 150°C im Vakuum (1 mbar) getrocknet. Das Produkt wird schließlich aus dem schwarzen Rückstand durch Sublimation bei 230°C und 0.8 mbar isoliert und anschließend aus *p*-Xylol umkristallisiert.



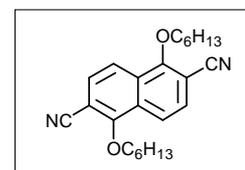
Ausbeute: 2.6 g (70%), gelbe Kristallnadeln, **Smp.:** 340-341°C (*p*-Xylol); **MS** (DEI): m/z (%): 228 (M⁺, 100), 201 (6), 174 (4); **IR** (ATR): ν 2215 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 261 nm (4.5), 359 (3.6), 377 (4.0), 401 (4.0), 425 (4.0); **Fluoreszenz** (THF, 423 nm): $\lambda_{\max,em}$: 458 nm; **CV** (DMF): E_{RED} = -0.81 V.

2,6-Dicyano-1,5-dihexyloxynaphthalin (17d):

Arbeitsvorschrift: ^{[67][69][70]}

(a) 2,6-Dibrom-1,5-naphthalindiol: ^[69]

10 g (62.5 mmol) 1,5-Naphthalindiol werden in 350 ml Eisessig gelöst und danach ein paar kleine Iod-Kristalle zur Lösung gegeben. Während die Lösung bei 80°C gerührt wird, erfolgt die Zugabe von 6.5ml Brom - gelöst in 25 ml Eisessig – tropfenweise innerhalb von 30 Minuten. Die Reaktionsmischung wird nach der Brom-Zugabe abgekühlt, wobei das Rohprodukt in hellgrünen Nadeln auskristallisiert. Das Rohprodukt wird auf dem Filter mit Petrolether gewaschen und anschließend aus Eisessig umkristallisiert.



Ausbeute: 14 g (75%) fast farblose Kristallnadeln. Smp.: 219°C (Lit.: 223°C), IR- und Massenspektrum entspricht den in der Literatur angegebenen Daten.

(b) 2,6-Dibrom-1,5-dihexyloxynaphthalin: ^[70]

2.6 g Natrium werden unter Argon in 154 ml trockenem Ethanol gelöst. Zur so erhaltenen Natriumethanolatlösung werden 14 g (44 mmol) 2,6-Dibrom-1,5-naphthalindiol gegeben und die Lösung kurz aufgeköcht. Danach werden 16 ml (113.6 mmol) 1-Bromhexan innerhalb von 10 Minuten tropfenweise zugegeben und anschließend 5h unter Rückfluss erhitzt. Nun wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und danach in 154 ml 1N NaOH-Lösung gegeben. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert und in 600 ml Methylenchlorid gelöst, um unlösliche Verunreinigungen abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels, wird der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO₂, Hexan/Methylenchlorid, 9:1).

Ausbeute: 9 g (43%) gelbes Pulver. Smp.: 61°C (Lit.: 62°C), IR-, MS- und NMR-Spektren entsprechen den in der Literatur angegebenen Daten.

(c) Synthese von 2,6-Dicyano-1,5-bis(hexyloxy)naphthalin: ^[67]

Unter Argon wird eine Mischung von 9 g (30.8 mmol) 2,6-Dibrom-1,5-dihexyloxynaphthalin, 5.0 g (55.5 mmol) Kupfer-I-cyanid und 0.2 g Natriumiodid für 2 Tage in trockenem DMF unter Rückfluss erhitzt. Nun wird die Reaktionsmischung in 310 ml einer 15 Gew% Ammoniaklösung gegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wird zuerst mit ca. 300 ml 15 Gew%iger Ammoniaklösung, dann mit 300 ml Wasser gewaschen. Der Feststoff wird 1 Tag über Phosphorpentoxid bei 0.1 mbar getrocknet und anschließend mit 160 ml Aceton im Soxhlet-Apparat 6h lang extrahiert. Die erhaltene gelbe Lösung wird zur Trockne eingedampft und der erhaltene Feststoff in 120 ml Chloroform gelöst. Diese Lösung wird über Silicagel filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

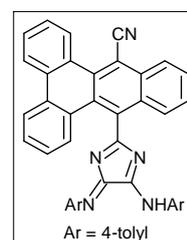
Ausbeute: 4 g (60%), orangefarbener Feststoff, **Smp.:** 87°C (Lit.: 88°C); **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.85 (t, ³J = 6.3Hz, 6H), 1.28-1.51 (m, 12H), 1.87 (m, 4H), 4.40 (t, ³J = 6.3Hz, 4H), 7.45 (d, ³J = 10.0Hz, 2H), 7.65 (d, ³J = 10.0Hz, 2H); **MS** (DEI): m/z (%): 378 (M⁺, 10), 294 (27), 223 (18), 209 (100), 85 (20), 43 (84); **IR** (ATR): ν 2227 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 285 nm (3.7), 295 (3.8), 308 (3.7), 347 (3.7), 363 (3.7), 440 (3.9), 469 (3.7); **Fluoreszenz** (THF, 470 nm): $\lambda_{\max,em}$: 511 nm.

5.2.13 Herstellung der 4H-Imidazole 18

Die Synthese der 4H-Imidazole **18** erfolgt nach der in Kapitel 5.2.4, Variante B angegebenen Arbeitsvorschrift.

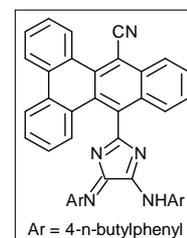
9-{5-*p*-Tolylamino-4-[*p*-tolylimino]-4H-imidazol-2-yl}-benzo[*b*]triphenylen-14-carbonitril (**18a**):

Ausbeute: 21%, rotes Pulver; **¹HNMR:** aufgrund zu geringer Löslichkeit, wurden keine verwertbaren Spektren erhalten; **MS (DEI):** m/z (%): 577 (M⁺, 100), 486 (28), 459 (88), 326 (20), 215 (12), 106 (6), 91 (9); **IR (ATR):** $\nu = 3283 \text{ cm}^{-1}$, 2210; **UV/Vis (THF)** λ_{max} (log ϵ): 408 nm (4.2), 453 (4.2), 482 (4.3), 519 (4.1); **CV:** E_{RED}¹ = -0.42 V (CN), E_{RED}² = -0.72 V, E_{RED}³ = -1.05 V.



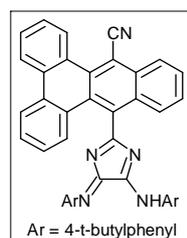
9-{5-*p*-*n*-Butylphenylamino-4-[*p*-*n*-butylphenylimino]-4H-imidazol-2-yl}-benzo[*b*]triphenylen-14-carbonitril (**18a**):

Ausbeute: 28%, rotes Pulver; **¹HNMR (250 MHz, THF-d₈):** δ (ppm) = 0.89 (t, 6H), 1.55 (m, 4H), 2.56 (t, 4H), 7.31 (t, 2H), 7.52 (t, 2H), 7.71 (m, 6H), 7.88 (d, ³J = 8.8Hz, 4H), 8.52 (d, ³J = 8.8Hz, 2H), 8.61 (d, ³J = 8.8Hz, 2H), 10.07 (s, 1H); **MS (DEI):** m/z (%): 661 (M⁺, 20), 351 (75), 175 (68), 106 (100); **IR (ATR):** $\nu = 3480 \text{ cm}^{-1}$, 2210; **UV/Vis (THF)** λ_{max} (log ϵ): 423 nm (4.1), 455 (4.1), 485 (4.2), 524 (4.0); **CV:** E_{RED}¹ = -0.47 V (CN), E_{RED}² = -0.85 V, E_{RED}³ = -1.16 V.



9-{5-*p*-*t*-Butylphenylamino-4-[*p*-*t*-butylphenylimino]-4H-imidazol-2-yl}-benzo[*b*]triphenylen-14-carbonitril (**18a**):

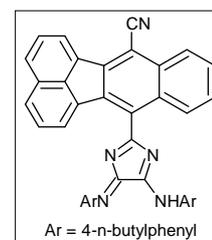
Ausbeute: 30%, rotes Pulver; **¹HNMR (250 MHz, THF-d₈):** δ (ppm) = 1.31 (s, 18H), 7.37 (d, ³J = 8.8Hz, 4H), 7.3-7.4 (m, 6H), 7.76 (d, ³J = 8.8Hz, 4H), 7.91 (d, ³J = 8.8Hz, 2H), 8.52 (t, 2H), 8.60 (t, 2H), 10.12 (s, 1H); **MS (ED):** m/z (%): 661 (M⁺, 10), 352 (60), 337 (95), 328 (12), 175 (46), 160 (100), 134 (92); **IR (ATR):** $\nu = 3338 \text{ cm}^{-1}$, 2212;



UV/Vis (THF) λ_{\max} (log ϵ): 211 nm (4.8), 298 (4.7), 386 (4.0), 481 (4.2), 521 (4.1); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.51$ V (CN), $E_{\text{RED}}^2 = -0.87$ V, $E_{\text{RED}}^3 = -1.17$ V.

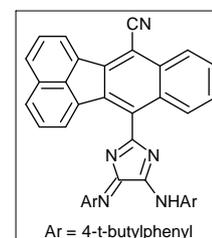
12-{5-p-n-Butylphenylamino-4-[p-n-butylphenylimino]-4H-imidazol-2-yl}-benzo[k]-fluoranthren-7-carbonitril (18b):

Ausbeute: 15%, orangerotes Pulver; $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.95$ (t, 6H), 1.35 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 2.62 (m, 4H), 6.98-7.33 (m, 14H), 7.73 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 4H); $^{13}\text{CNMR}$ (62 MHz, THF- d_8): $\delta = 13.8, 21.8, 31.5, 31.9, 34.8, 35.0, 101.4, 116.8, 117.6, 120.9, 121.2, 122.5, 125.5, 126.1, 126.3, 126.4, 126.8, 127.2, 128.1, 128.2, 128.6, 129.3, 131.2, 132.0, 132.5, 132.8, 132.9, 133.1, 134.0, 135.4, 136.2, 138.4, 141.0, 148.0, 158.9$; **MS** (DEI): m/z (%): 635 (M^+ , 8), 578 (10), 508 (40), 352 (25), 306 (50), 263 (83), 175 (59), 132 (100), 106 (66); **IR** (ATR): ν 3298 cm^{-1} , 2224; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 315 nm (4.2), 403 (4.3), 487 (4.4), 523 (4.3); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -1.15$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.48$ V.



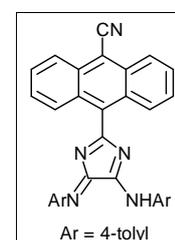
12-{5-p-t-Butylphenylamino-4-[p-t-butylphenylimino]-4H-imidazol-2-yl}-benzo[k]-fluoranthren-7-carbonitril (18b):

Ausbeute: 18%, rotes Pulver; $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.28$ (s, 18H), 7.07-7.18 (m, 6H), 7.36-7.40 (m, 8H), 7.74 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 4H); $^{13}\text{CNMR}$ (62 MHz, THF- d_8): $\delta = 31.4, 31.6, 34.8, 35.0, 101.4, 116.8, 117.6, 120.9, 121.2, 122.5, 125.5, 126.1, 126.3, 126.4, 126.8, 127.2, 128.1, 128.2, 128.6, 129.3, 131.2, 132.0, 132.5, 132.8, 132.9, 133.1, 134.0, 135.4, 136.2, 138.4, 141.0, 148.0, 158.9$; **MS** (DEI): m/z (%): 635 (M^+ , 30), 578 (35), 477 (58), 352 (100), 337 (94), 302 (26), 160 (39), 132 (28); **IR** (ATR): ν 3315 cm^{-1} , 2221; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 286 nm (4.2), 406 (4.2), 490 (4.4), 517 (4.3); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -1.02$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.50$ V.



10-{5-p-Tolylamino-4-[p-tolylimino]-4H-imidazol-2-yl}-anthracen-9-carbonitril (18c):

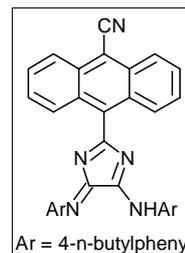
Ausbeute: 19%, rotes Pulver; $^1\text{HNMR}$: aufgrund zu geringer Löslichkeit, konnten keine verwertbaren Spektren erhalten werden; **MS** (DEI): m/z (%): 477 (M^+ , 100), 462 (10), 359 (4), 228 (10), 221 (2), 106 (2); **IR** (ATR): $\nu = 3545$ cm^{-1} , 2222; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 390 nm



(4.1), 410 (4.1), 452 (4.2), 480 (4.3), 520 (4.2); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.44 \text{ V (CN)}$, $E_{\text{RED}}^2 = -0.84 \text{ V}$, $E_{\text{RED}}^3 = -1.12 \text{ V}$.

10-{5-p-n-Butylphenylamino-4-[p-n-butylphenylimino]-4H-imidazol-2-yl}-anthracen-9-carbonitril (18c):

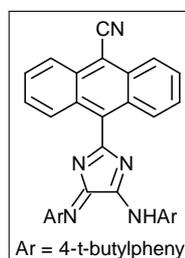
Ausbeute: 27%, rotes Pulver; $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 0.82 (t, $^3J = 7.5\text{Hz}$, 6H), 1.24 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 2.48 (q, $^3J = 7.5\text{Hz}$, 4H), 7.12 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 4H), 7.52 (d, $^3J = 7.8\text{Hz}$, 2H), 7.68 (d, $^3J = 7.8\text{Hz}$, 2H), 7.77 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 4H), 8.42 (t, $^3J = 7.3\text{Hz}$, 2H), 8.52 (t, $^3J = 7.3\text{Hz}$, 2H); **MS** (DEI): m/z (%): 561 (M^+ , 100), 504 (68), 402 (20),



228 (10); **IR** (ATR): $\nu = 3257 \text{ cm}^{-1}$, 2221; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 393 nm (4.1), 411 (4.2), 455 (4.2), 482 (4.3), 525 (4.2); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.44 \text{ V (CN)}$, $E_{\text{RED}}^2 = -0.75 \text{ V}$, $E_{\text{RED}}^3 = -1.12 \text{ V}$.

10-{5-p-t-Butylphenylamino-4-[p-t-butylphenylimino]-4H-imidazol-2-yl}-anthracen-9-carbonitril (18c):

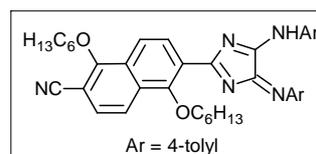
Ausbeute: 29%, rotes Pulver; $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 1.30 (s, 18H), 7.36 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 7.41 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 7.61 (t, 2H), 7.69 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 7.80 (t, 2H), 7.99 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 10.01 (s, 1H); **MS** (DEI): m/z (%): 561 (M^+ , 8), 504 (1), 436 (3), 379 (4), 351 (100), 336 (19), 296 (16), 175 (21), 160 (21), 134 (17), 91 (23);



IR (ATR): $\nu = 3456 \text{ cm}^{-1}$, 2220; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 453 nm (4.3), 484 (4.3), 526 (4.1); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.47 \text{ V (CN)}$, $E_{\text{RED}}^2 = -0.79 \text{ V}$, $E_{\text{RED}}^3 = -1.13 \text{ V}$.

1,5-Dihexyloxy-6-{5-p-tolylamino-4-[p-tolylimino]-4H-imidazol-2-yl}-naphthalin-2-carbonitril (18d):

Ausbeute: 20%, dunkelrotes Pulver; $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.89$ (t, 6H), 1.29 (m, 8H), 1.40 (m, 4H), 1.96 (m, 4H), 2.37 (s, 6H), 4.46 (t, 4H), 7.24 (d, $^3J = 8.8\text{Hz}$, 4H),



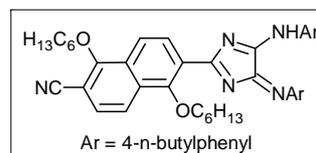
7.60 (d, $^3J = 8.8\text{Hz}$, 1H), 7.70 (d, $^3J = 8.8\text{Hz}$, 2H), 7.98 (d, $^3J = 8.8\text{Hz}$, 4H), 8.70 (d, $^3J = 8.8\text{Hz}$, 1H); **MS** (DEI): m/z (%): 627 (M^+ , 16), 268 (100), 205 (20), 177 (18), 133 (25),

106 (72); **IR** (ATR): ν 3278 cm^{-1} , 2227; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 345 nm (4.2), 440 (4.4), 500 (4.3), 536 (4.1); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.90$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.31$ V.

*1,5-Dihexyloxy-6-{5-*p-n*-butylphenylamino-4-[*p-n*-butylphenylimino]-4*H*-imidazol-2-yl}-naphthalin-2-carbonitril (18d):*

Ausbeute: 27%, rotes Pulver; **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, THF- d_8):

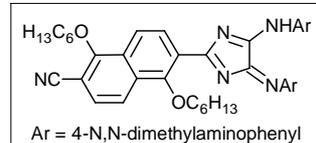
$\delta = 0.93$ (t, $^3J = 7.0\text{Hz}$, 12H), 1.29 (m, 4H), 1.40 (m, 8H), 1.60 (m, 8H), 1.95 (m, 4H), 2.59 (t, $^3J = 7.5\text{Hz}$, 4H), 4.46 (t,



$^3J = 6.5\text{Hz}$, 4H), 7.15 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 7.69 (m, 6H), 8.02 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 10.08 (s, breit, 1H); **MS** (DEI): m/z (%): 711 (M^+ , 20), 483 (24), 378 (28), 352 (20), 210 (100), 149 (10), 106 (21); **IR** (ATR): ν 3296 cm^{-1} , 2227; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 345 nm (4.2), 415 (4.3), 503 (4.3), 540 (4.2); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.94$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.39$ V.

*1,5-Dihexyloxy-6-{5-*p-N,N*-dimethylaminophenylamino-4-[*p-N,N*-dimethylamino-phenylimino]-4*H*-imidazol-2-yl}-naphthalin-2-carbonitril (18d):*

Ausbeute: 20%, violettschwarzer Feststoff; **MS** (FAB in nba): m/z (%): 686 ($M^+ + 1$, 31), 615 (18), 602 (16), 495 (12), 470 (61), 397 (66), 352 (49), 294 (55), 210 (100); **IR** (ATR):



ν 3295 cm^{-1} , 2227; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 228 nm (4.3), 249 (4.4), 272 (4.2), 470 (4.2), 588 (4.3).

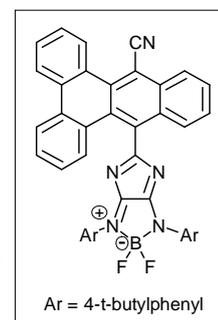
5.2.14 Reaktion der 4*H*-Imidazole 18 mit BF_3 -Etherat

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1.0 mmol des 4*H*-Imidazols wird in 30 mL Toluol mit 3.0 mmol Triethylamin für 10 min. gerührt und dann mit 5.0 mmol BF_3 -Etherat versetzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie und Toluol als Laufmittel verfolgt. Falls beim Rühren bei Raumtemperatur nach fünf Minuten im DC kein Produkt als blauvioletter Fleck oberhalb des 4*H*-Imidazols nachweisbar ist, wird die Reaktionstemperatur auf 40-50°C erhöht. Nach Abschluss der Reaktion wird die Reaktionsmischung eingeeengt und das Produkt chromatographisch (SiO_2 , Toluol) isoliert.

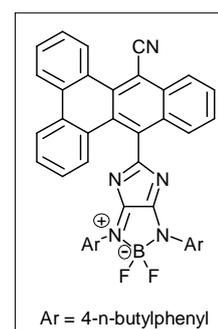
9-[2-Difluor-1,3-bis-(4-t-butylphenyl)-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetraaza-2-borapentalen-5-yl]-benzo[b]triphenylen-14-carbonitril (**22a**):

Ausbeute: 52%, schwarzviolett Pulver; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 1.33 (s, 18H), 7.42 (d, ³J = 8.0Hz, 4H), 7.40-7.65 (m, 6H), 7.85 (d, ³J = 8.8Hz, 4H), 8.02 (d, ³J = 8.8Hz, 2H), 8.62 (t, 2H), 8.67 (t, 2H); **MS** (DEI): m/z (%): 709 (M⁺, 18), 661 (6), 488 (24), 462 (26), 328 (100), 253 (14); **IR** (ATR): ν 2212 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 372 nm (4.1), 529 (4.2), 572 (4.2), 614 (4.2); **Fluoreszenz** (THF, 480 nm): λ_{max,em}: 681 nm; **CV:** E_{RED}¹ = -0.48 V, E_{RED}² = -1.16 V, K_{SEM} = 3.4*10¹¹.



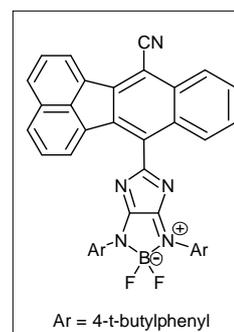
9-[2-Difluor-1,3-bis-(4-n-butylphenyl)-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetraaza-2-borapentalen-5-yl]-benzo[b]triphenylen-14-carbonitril (**22a**):

Ausbeute: 54%, schwarzviolett Pulver; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 0.97 (t, 6H), 1.38 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 2.66 (m, 4H), 7.02-7.39 (m, 14H), 7.79 (d, ³J = 8.3Hz, 4H); **MS** (DEI): m/z (%): 709 (M⁺, 20), 661 (2), 451 (28), 369 (20), 328 (56), 221 (24), 111 (23), 97 (34), 85 (64), 71 (87), 57 (100); **IR** (ATR): ν 2209 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 375 nm (4.1), 531 (4.1), 573 (4.3), 616 (4.2); **Fluoreszenz** (THF, 480 nm): λ_{max,em}: 699nm (Toluol, 440 nm): λ_{max,em}: 706 nm; **CV:** E_{RED}¹ = -0.45 V, E_{RED}² = -1.14 V, K_{SEM} = 5.0*10¹¹.



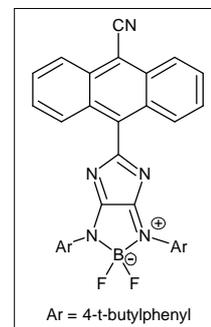
12-[2-Difluor-1,3-bis-(4-t-butylphenyl)-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetraaza-2-borapentalen-5-yl]-benzo[k]fluoranthren-7-carbonitril (**22b**):

Ausbeute: 48%, blauvioletter Feststoff; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 1.31 (s, 18H), 7.10-7.22 (m, 6H), 7.38-7.43 (m, 8H), 7.76 (d, ³J = 8.0Hz, 4H); **MS** (DEI): m/z (%): 683 (M⁺, 18), 635 (36), 578 (64), 302 (100), 134 (20), 91 (25), 57 (48); **IR** (ATR): ν 2220 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 407 nm (4.3), 524 (4.4), 571 (4.3), 608 (4.1); **Fluoreszenz** (Toluol, 480 nm): λ_{max,em}: 885 nm; **CV:** E_{RED}¹ = -0.88 V, E_{RED}² = -1.50 V, K_{SEM} = 3.2*10¹⁰.



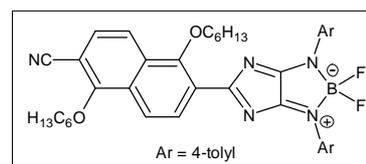
10-[2-Difluor-1,3-bis-(4-t-butylphenyl)-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetraaza-2-borapentalen-5-yl]-anthracen-9-carbonitril (**22c**):

Ausbeute: 40%, schwarzviolettes Pulver; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 1.30 (s, 18H), 7.41 (t, 2H), 7.54 (d, ³J = 8.0Hz, 4H), 7.76 (t, 2H), 7.80-7.95 (m, 4H), 8.08 (d, ³J = 8.0Hz, 4H); **MS** (EI): m/z (%): 609 (M⁺, 20), 561 (84), 552 (100), 504 (78), 228 (69), 134 (71); **IR** (ATR): ν 2219 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 388 nm (4.1), 403 (4.1), 528 (4.2), 567 (4.2), 602 (4.2); **Fluoreszenz** (THF, 480 nm): $\lambda_{\max,em}$: 676 nm; **CV**: E_{RED}¹ = -0.42 V, E_{RED}² = -1.05 V, K_{SEM} = 4.8*10¹⁰.



1,5-Dihexyloxy-6-[2-Difluor-1,3-bis-(4-tolyl)-1,2-dihydro-1,3,4,6-tetraaza-2-borapentalen-5-yl]-naphthalin-2-carbonitril (**22d**):

Ausbeute: 52%, dunkelviolettes Pulver; **¹HNMR** (400 MHz, THF-d₈): δ = 0.91 (t, 6H), 1.32 (m, 8H), 1.44 (m, 4H), 1.99 (m, 4H), 2.42 (s, 6H), 4.50 (t, 4H), 7.36 (d, ³J = 8.8Hz, 4H), 7.81 (d, ³J = 8.8Hz, 1H), 7.93 (d, ³J = 8.8Hz, 2H), 8.18 (d, ³J = 8.8Hz, 4H), 8.90 (d, ³J = 8.8Hz, 1H); **MS** (DED): m/z (%): 678 (M⁺, 21), 627 (38), 268 (100), 205 (20), 177 (18), 133 (25), 106 (72); **IR** (ATR): ν 2227 cm⁻¹; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 352 nm (4.1), 511 (4.2), 553 (4.3), 596 (4.2); **Fluoreszenz** (THF, 480 nm): $\lambda_{\max,em}$: 870 nm; **CV**: E_{RED}¹ = -0.82 V, E_{RED}² = -1.47 V, K_{SEM} = 1.0*10¹¹.



5.2.15 Synthese der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene 23

(a) 4-Hydroxybenzoylchloride:^[85]

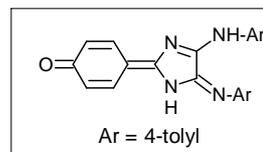
2.0 mmol der entsprechenden 4-Hydroxybenzoesäure werden in 20 ml trockenem THF bei Raumtemperatur gelöst. Nach der Zugabe von 0.1 ml DMF wird die Lösung auf ca. 0°C gekühlt und danach 260 μ l (3.0 mmol) Oxalychlorid zugetropft. Die Reaktionslösung wird nun 90 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockne eingedampft. Das Säurechlorid wird in nahezu quantitativer Ausbeute (99%) erhalten und ohne weitere Reinigung für die Synthese der Fulvalene eingesetzt.

(b) Synthese der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene:

Die Synthese der Fulvalene **23** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in Kapitel 5.2.4, Variante A. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Toluol/Aceton 10:1).

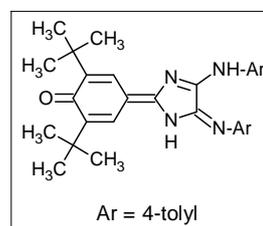
4-{4-p-tolylamino-5-[p-tolylimino]-1,5-dihydro-imidazol-2-yliden}-cyclohexa-2,5-dienon (23a):

Ausbeute: 41%, dunkelroter Feststoff, **Smp.:** > 250°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, THF-d₈): δ = 2.41 (s, 6H), 7.31 (d, ³J = 8.3Hz, 4H), 7.39 (d, ³J = 8.5Hz, 1H), 7.91 (d, ³J = 8.3Hz, 4H), 8.10 (d, ³J = 8.5Hz, 2H), 8.64 (d, ³J = 8.5Hz, 1H); **MS** (DEI): m/z (%): 366 (M⁺, 10), 309 (32), 267 (12), 252 (29), 233 (100), 205 (44), 133 (15), 107 (46), 91 (22); **IR** (ATR): ν 1729 cm⁻¹, 3303, 3426; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 450 nm (4.1), 485 (4.3), 515 (4.1); **CV:** E_{RED}¹ = -1.01 V, E_{RED}² = -1.25 V.



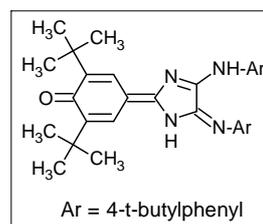
2,6-Di-t-butyl-4-{4-p-tolylamino-5-[p-tolylimino]-1,5-dihydro-imidazol-2-yliden}-cyclohexa-2,5-dienon (23b):

Ausbeute: 37%, dunkelroter Feststoff, **Smp.:** > 280°C (zers.); **¹HNMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (s, 18H), 2.36 (s, 6H), 7.00 (s, 2H), 7.18 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.52 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 8.43 (s, breit, 1H); **¹³CNMR** (100 MHz, THF-d₈): δ = 20.9, 30.2, 34.4, 120.5, 124.2, 125.3, 129.5, 134.5, 135.7, 136.2, 143.8, 151.5, 157.1, 166.6, 182.5; **MS** (DEI): m/z (%): 480 (M⁺, 6), 339 (32), 267 (12), 233 (100), 205 (44), 133 (15), 107 (46), 91 (22); **IR** (ATR): ν 1728 cm⁻¹, 3292, 3427; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 455 nm (4.1), 490 (4.2), 524 (4.1); **CV:** E_{RED}¹ = -0.93 V, E_{RED}² = -1.73 V.



2,6-Di-t-butyl-4-{4-p-t-butylphenyl-amino-5-[p-t-butylphenylimino]-1,5-dihydro-imidazol-2-yliden}-cyclohexa-2,5-dienon (23c):

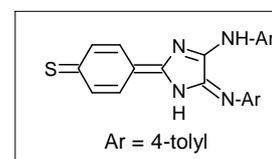
Ausbeute: 34%, dunkelrotes Pulver, **Smp.:** > 300°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, THF-d₈): δ = 1.44 (s, 18H), 1.51 (s, 18H), 6.99 (s, 2H), 7.19 (d, ³J = 8.2Hz, 4H), 7.56 (d, ³J = 8.3Hz, 4H); **¹³CNMR** (62 MHz, THF-d₈): δ = 30.2, 31.5, 32.9, 34.5, 120.6,



124.2, 125.5, 129.7, 134.4, 135.7, 136.0, 143.8, 151.3, 157.6, 167.0, 182.4; **MS** (DEI): m/z (%): 564 (M^+ , 15), 507 (10), 381 (44), 352 (90), 332 (83), 293 (92), 276 (75), 233 (100), 175 (87), 159 (95), 134 (97), 106 (71), 91 (65); **IR** (ATR): ν 1735 cm^{-1} , 3340, 3484; **UV/Vis** (THF) λ_{max} ($\log \epsilon$): 280 nm (4.3), 491 (4.1), 520 (4.1); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.96$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -1.82$ V.

4-{4-*p*-tolylamino-5-[*p*-tolylimino]-1,5-dihydro-imidazol-2-yliden}-cyclohexa-2,5-dienthion (**23d**):

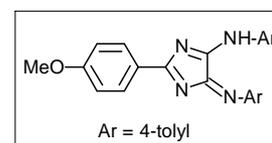
Ausbeute: 23%, dunkelroter Feststoff; **^1H NMR** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.39$ (s, 6H), 7.31 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 7.52 (d, $^3J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 7.88 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 7.99 (d, $^3J = 8.0\text{Hz}$, 2H);



^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.5, 117.7, 125.3, 128.3, 129.1, 137.8, 138.4, 145.0, 163.4, 173.5, 187.6$; **MS** (DEI): m/z (%): 384 (M^+ , 14), 383 (32), 369 (26), 296 (53), 243 (16), 136 (100), 131 (61), 106 (83), 91 (25), 77 (35); **IR** (Film): ν 1630 cm^{-1} , 3447; **UV/Vis** (THF) λ_{max} ($\log \epsilon$): 416 nm (3.9), 485 (4.2), 523 (4.1).

2-(4-Methoxyphenyl)-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol (**23e**):

Ausbeute: 43%, roter Feststoff; **^1H NMR** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.39$ (s, 6H), 3.92 (s, 3H), 6.98 (d, $^3J = 8.8\text{Hz}$, 4H), 7.03 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 8.09 (d, $^3J = 8.8\text{Hz}$, 4H), 8.56 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 2H);

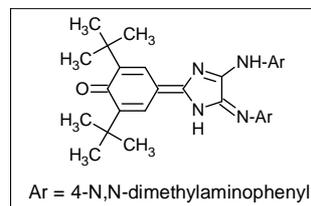


^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.2, 55.4, 114.1, 121.3, 123.5, 129.8, 131.5, 132.8, 162.3, 163.6, 164.6$; **MS** (DEI): m/z (%): 382 (M^+ , 89), 367 (77), 286 (87), 135 (100), 133 (85), 107 (47), 92 (51), 77 (75); **IR** (ATR): ν 1157 cm^{-1} , 1220, 1252, 3321; **UV/Vis** (THF) λ_{max} ($\log \epsilon$): 377 nm (3.9), 414 (3.8), 456 (4.1), 486 (4.2), 514 (4.1).

Die spektroskopischen Daten der 4*H*-Imidazole **23f** ^[23], **23g** und **23h** ^[46] befinden sich in den angegebenen Literaturstellen.

*2,6-Di-*t*-butyl-4-{4-*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl-amino-5-[*p*-*N',N'*-dimethylamino-phenylimino]-1,5-dihydro-imidazol-2-yliden}-cyclohexa-2,5-dienon (23i):*

Ausbeute: 20%, blaugroßer Feststoff; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, THF- d_6): $\delta = 1.44$ (s, 18H), 3.00 (s, 12H), 6.79 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 8.09 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 8.15 (s, 2H); **MS** (DEI): m/z (%): 539 ($M^+ + 1$, 41), 538 (M^+ , 28), 469 (25), 368 (5), 338 (6),

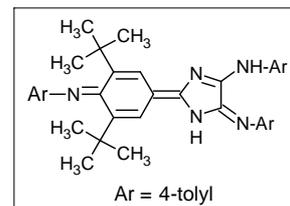


233 (83), 205 (100), 166 (33), 145 (35), 136 (58), 104 (41); **IR** (ATR): ν 1730 cm^{-1} , 3621; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 266 nm (4.2), 312 (4.1), 484 (4.1), 569 (4.2).

*2,6-Di-*t*-butyl-4-{4-*p*-tolylamino-5-[*p*-tolylimino]-1,5-dihydro-imidazol-2-yliden}-*N*-tolyl-*p*-chinonimin (26):*

Die Synthese des Chinonimins **26** erfolgt entsprechend der Literaturvorschrift.^[87] Durch chromatographische Trennung der Reaktionsmischung mittels SiO_2 (Toluol/Aceton 10:1 bis 3:1) wird das tiefrote Produkt isoliert.

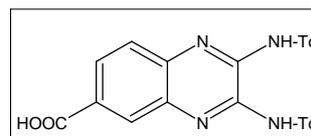
Ausbeute: 15%, dunkelroter Feststoff; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 18H), 2.28 (s, 3H), 2.36 (s, 6H), 6.65 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 2H), 7.19 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 7.21 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 2H), 7.38 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 7.82 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz,



CDCl_3): $\delta = 25.6$, 30.2, 31.5, 34.4, 114.9, 120.0, 125.5, 125.8, 126.7, 128.2, 129.0, 135.8, 136.1, 147.2, 149.6, 157.0, 167.4, 176.8; **MS** (DEI): m/z (%): 568 (M^+ , 10), 564 (21), 565 (23), 507 (32), 381 (27), 351 (59), 233 (100), 149 (98), 134 (99), 91 (32), 57 (35); **IR** (ATR): ν 3340 cm^{-1} , 3484; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 414 nm (4.1), 457 (4.2), 490 (4.4), 526 (4.3); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.93\text{ V}$, $E_{\text{RED}}^2 = -1.64\text{ V}$.

*2,3-bis-(*p*-Tolylamino)-chinoxalin-6-carbonsäure (29):*

Ausbeute: 10%, gelbbrauner Feststoff; $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s, 6H), 7.2-7.3 (m, 4H), 7.57 (d, $^3J = 8.0\text{Hz}$, 1H), 7.65 (d, $^3J = 8.0\text{Hz}$, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.97 (d, $^3J =$



8.0Hz , 4H), 9.71 (s, br, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$, 21.4, 119.6, 121.2, 125.3, 128.2, 129.0, 129.6, 129.8, 130.2, 130.3, 133.1, 133.6, 134.3, 134.5, 137.9, 149.6, 158.9, 166.4; **MS** (DEI): m/z (%): 381 ($M^+ - 1$, 84), 337 (21), 266 (26), 133 (100), 91

(61); **IR** (ATR): ν 1534 cm^{-1} , 1694, 3308 (br), 3433, 3485; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 401 nm (3.8), 423 (3.8), 461 (3.5);.

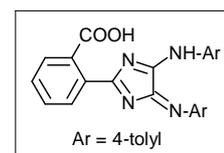
5.2.16 Synthese Carboxyphenyl-substituierter 4*H*-Imidazole ausgehend von Carbonsäureanhydriden

Die Synthese der 4*H*-Imidazole erfolgt nach der in Kapitel 5.2.4 (Variante A) angegebenen Vorschrift. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung zur Trockne eingedampft, anschließend in Wasser aufgenommen und mit Chloroform extrahiert. Während die organische Phase vorwiegend unumgesetztes Oxalamidin beinhaltet, befindet sich in der wässrigen Phase das Produkt. Das entsprechende 4*H*-Imidazol wird durch Entfernen des Wassers im Vakuum relativ sauber (Abschätzung aus DC 90-95%) erhalten, kann jedoch gegebenenfalls durch weitere Waschschritte oder Chromatographie nochmals gereinigt werden.

2-{5-*p*-Tolylamino-4-[*p*-tolylimino]-4*H*-imidazol-2-yl}-benzoesäure (**30a**):

Ausbeute: 25%, orange-rotes Pulver, **Smp.:** > 200°C (zers.);

¹HNMR (250 MHz, THF-*d*₈): δ = 2.17 (s, 6H), 6.98 (d, ³*J* = 8.3Hz, 4H), 7.20-7.35 (m, 2H), 7.68-7.80 (m, 6H); **¹³CNMR** (62 MHz,

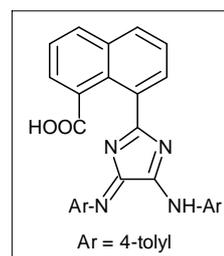


THF-*d*₈): δ = 18.1, 119.3, 126.9, 127.1, 127.6, 129.5, 134.5, 135.2, 135.6, 145.5, 147.7, 163.6, 168.4, 174.7; **MS** (DEI): *m/z* (%): 397 (*M*⁺+1, 25), 396 (*M*⁺, 68), 351 (7), 266 (76), 237 (41), 167 (32), 149 (29), 133 (46), 106 (100), 91 (58); **IR** (ATR): ν 1707 cm^{-1} , 3262 (breit), 3428; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 448 nm (4.3), 482 (4.1).

8-{5-*p*-Tolylamino-4-[*p*-tolylimino]-4*H*-imidazol-2-yl}-naphthalin-1-carbonsäure (**31a**):

Ausbeute: 9%, rotes Pulver; **¹HNMR** (250 MHz, THF-*d*₈): δ = 2.28

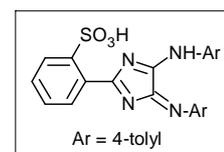
(s, 6H), 6.80 (d, ³*J* = 8.2Hz, 4H), 6.91 (d, ³*J* = 8.2Hz, 1H), 7.09 (d, ³*J* = 8.2Hz, 4H), 7.28 (d, ³*J* = 8.2Hz, 1H), 7.39 (t, ³*J* = 8.3Hz, 1H), 7.53 (t, ³*J* = 8.2Hz, 1H), 7.65 (d, ³*J* = 8.3Hz, 1H), 7.89 (d, ³*J* =



8.3Hz, 1H), 8.04 (s, 1H); ^{13}C NMR (62 MHz, THF- d_8): δ = 18.1, 121.8, 126.2, 126.7, 127.1, 127.6, 128.0, 129.1, 129.5, 134.4, 134.9, 135.0, 135.6, 145.5, 147.7, 163.2, 167.6, 176.7; **MS** (FAB in nba): m/z (%): 466 (M^+ , 10), 349 (48), 313 (69), 265 (44), 259 (29), 235 (100); **IR** (ATR): ν 1698 cm^{-1} , 3326 (breit), 3679; **UV/Vis** (THF/ H_2O 1:1) λ_{max} (log ϵ): 430 nm (4.2), 500 (4.1).

2-{5-p-Tolylamino-4-[p-tolylimino]-4H-imidazol-2-yl}-benzolsulfonsäure (32a):

Ausbeute: 12%, rotes Pulver; ^1H NMR (250 MHz, Aceton- d_6 / D_2O): δ = 2.17 (s, 6H), 6.56 (d, 3J = 8.0Hz, 1H), 6.81 (d, 3J = 8.0Hz, 1H), 7.34 (d, 3J = 8.5Hz, 4H), 7.4-7.5 (m, 2H), 7.71 (d, 3J = 8.0Hz, 4H);



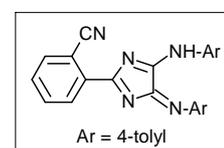
^{13}C NMR (62 MHz, Aceton- d_6 / D_2O): δ = 22.3, 116.0, 120.2, 124.4, 126.9, 127.1, 127.4, 129.1, 129.5, 130.6, 138.5, 139.2, 146.4, 176.3; **MS** (FAB in nba): m/z (%): 432 (M^+ , 12), 401 (21), 376 (29), 359 (19), 347 (25), 333 (67), 293 (44), 267 (100), 248 (51), 233 (50), 207 (45); **IR** (ATR): ν 1606 cm^{-1} , 3306 (breit), 3428; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 462 nm (4.0).

5.2.17 Synthese Cyano- und Carboxy-substituierter 4H-Imidazole

Die Cyanophenyl-substituierten 4H-Imidazole **33** und **35** werden durch 3 stündiges Erhitzen der entsprechenden Cyanobenzoesäuren in Thionylchlorid und DMF als Katalysator und anschließender Cyclisierung der Carbonsäurechloride mit bis-Tolyloxalamidinat erhalten (vgl. Kapitel 5.2.4, Variante A). Das Carboxyphenyl-substituierte Derivat **34** wird, ausgehend von 4-Cyanobenzoesäure nach der in Kapitel 5.2.4 angegebenen Variante B unter Verwendung von 3.5 Äq. LiHMDS hergestellt. Die Isolierung der 4H-Imidazole erfolgt chromatographisch (SiO_2 , Toluol/Aceton 10:1).

2-(2-Cyanophenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4H-imidazol (33):

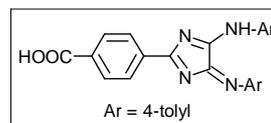
Ausbeute: 21%, dunkelroter Feststoff, **Smp.:** > 130°C (zers.); ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.37 (s, 6H), 6.89 (d, 3J = 8.2Hz, 1H), 7.25 (d, 3J = 8.3Hz, 4H), 7.38 (d, 3J = 8.2Hz, 1H), 7.70-7.80 (m,



2H), 7.97 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 4H); $^{13}\text{CNMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.3, 112.9, 118.7, 121.5, 127.9, 131.9, 132.5, 135.3, 135.5, 136.5, 146.8, 162.7, 168.6, 176.5$; **MS** (DEI): m/z (%): 377 (M^+ , 30), 376 (M^+-1 , 29), 274 (44), 265 (73), 248 (54), 147 (51), 130 (100), 106 (55), 91 (85); **IR** (ATR): ν 2237 cm^{-1} , 3309; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 285 nm (4.3), 412 (3.8), 500 (4.2), 528 (4.0); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.81\text{ V}$, $E_{\text{RED}}^2 = -1.25\text{ V}$.

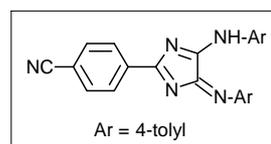
4-{5-p-Tolylamino-4-[p-tolylimino]-4H-imidazol-2-yl}-benzoesäure (34):

Ausbeute: 10%, dunkelrotes Pulver, **Smp.:** > 200°C (zers.); $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, THF-d_8): $\delta = 2.37$ (s, 6H), 7.25 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 7.78 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 2H), 7.99 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 4H), 8.56 (d, $^3J = 8.5\text{Hz}$, 2H); $^{13}\text{CNMR}$ (62 MHz, THF-d_8): $\delta = 18.4, 122.0, 125.5, 126.2, 127.3, 127.9, 130.0, 131.5, 132.9, 134.2, 163.0, 164.9, 176.2$; **MS** (DEI): m/z (%): 397 (M^++1 , 13), 396 (M^+ , 47), 394 (65), 234 (27), 146 (23), 130 (40), 106 (34); **IR** (ATR): ν 1726 cm^{-1} , 3303; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 281 nm (4.4), 337 (4.3), 397 (4.2), 410 (4.1), 496 (4.2), 523 (4.1); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.87\text{ V}$, $E_{\text{RED}}^2 = -0.99\text{ V}$.



2-(4-Cyanophenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4H-imidazol (35):

Ausbeute: 32%, dunkelrotes Pulver, **Smp.:** 252-254°C; $^1\text{HNMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, 6H), 7.20 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 4H), 7.71 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 2H), 7.81 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 4H), 8.53 (d, $^3J = 8.3\text{Hz}$, 2H); $^{13}\text{CNMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.7, 116.4, 118.9, 124.3, 130.3, 130.9, 132.5, 136.6, 137.8, 139.6, 163.6, 180.0$; **MS** (DEI): m/z (%): 377 (65, M^+), 362 (100), 268 (39), 248 (8), 234 (20), 132 (16), 117 (20), 107 (33), 91 (23); **IR** (ATR): ν 2237 cm^{-1} , 3304; **UV/Vis** (CHCl_3) λ_{max} (log ϵ): 287 nm (4.3), 390 (3.9), 415 (3.9), 504 (4.1), 530 (4.0); **EA**: ber.: $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5$: C 76.37, H 5.07, N 18.55, gef.: C 76.19, H 5.11, N 18.39; **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.92\text{ V}$, $E_{\text{RED}}^2 = -1.05\text{ V}$.

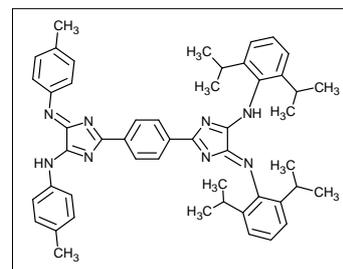


5.2.18 Synthese unsymmetrischer *bis*-4*H*-Imidazole

157 mg (41.6 μmol) 2-(4-Cyanophenyl)-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol (**35**) werden in 15 ml trockenem THF gelöst und anschließend mit 0.2 ml einer 1.0 M LiHMDS-Lösung in THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird nun unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser für 4d bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt, in etwa 15 ml trockenem Toluol gelöst, 30 μl (225 μmol) Chlortrimethylsilan zugegeben und die Reaktionsmischung 12h bei etwa 100-110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, der Rückstand in etwa 15 ml trockenem THF aufgenommen und nacheinander 30 mg (500 μmol) Kaliumfluorid, 132 mg (500 μmol) 18-Krone-6-Ether, sowie 45 mg (100 μmol) Oxalsäure-*bis*-(2,6-diisopropylphenyl)-imidoylchlorid zugegeben, anschließend wird etwa 4-6 Stunden unter Rückfluss erhitzt bis dünnschichtchromatographisch kein Reaktionsfortschritt zu erkennen ist. Das dunkelrote Produkt kann mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (SiO_2 , Toluol/Aceton 100:1) isoliert werden.

(2,6-Diisopropylphenyl)-{5-(2,6-diisopropylphenylimino)-2-[4-(5-*p*-tolyl-4-(*p*-tolylimino)-4*H*-imidazol-2-yl)-phenyl]-5*H*-imidazol-4-yl}-amin (**36b**):

Ausbeute: 17%, dunkelroter Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (d, 3J = 7.0Hz, 24H), 2.38 (s, 6H), 2.84 (m, 4H) 6.92 (d, 3J = 7.5Hz, 2H), 7.2-7.4 (m, 4H), 7.58 (d, 3J = 8.0Hz, 4H), 7.82 (d, 3J = 8.3Hz, 4H), 8.65 (d, 3J = 8.0Hz, 4H), 9.34 (s, br, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): δ = 21.3, 22.9, 28.9, 116.0, 119.8, 123.3, 125.8, 129.7, 129.9,



130.2, 130.5, 135.3, 135.8, 142.2, 157.5, 163.2; **MS** (DEI): m/z (%): 766 (M^+ , 25), 664 (21), 376 (35), 362 (51), 268 (100), 186 (59), 133 (69), 116 (73), 106 (100), 91 (100); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 418 nm (3.7), 474 (3.9), 503 (4.1), 535 (4.0).

5.2.19 Carboxy- und Cyanofunktionalisierte Chromophore

Die Synthesen der Chromophore **37** werden entsprechend den angegebenen Literaturvorschriften durchgeführt. Durch gezielte Modifizierung der Edukte können somit Carboxy-, sowie Cyanofunktionalisierte Chromophore erhalten werden. Abweichend der Literaturangaben werden eingesetzt:

37b: 3-*N,N*-Dimethylaminophenol und Chloral ^{[113][114]}; **37c**: 3-*N,N*-Dimethylaminophenol und 4-Formylbenzoesäure ^{[113][114]}; **37f**: *N,N*-Dimethylanilin und 4-Formylbenzoesäure ^[117]; **37g**: Indol-5-carbonsäure ^[118]; **37h**: 5-Bromindol ^[118].

Die Derivate **37a** ^{[60][110]} und **37d** ^[115] wurden in verschiedenen Arbeiten eingehend untersucht, deshalb werden die Analysendaten im Folgenden nicht angegeben. MS-, IR- und UV/Vis-Daten, sowie die Schmelzpunkte korrelieren mit den in der Literatur angegebenen Werten.

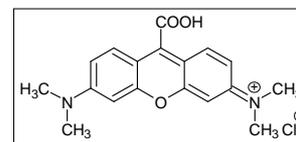
(9-Carboxy-6-dimethylamino-8a,10a-dihydro-xanthen-3-yliden)-dimethyl-ammoniumchlorid (37b):

Ausbeute: 37%, schwarzvioletes, bronzen glänzendes Pulver;

MS (DEI): m/z (%): 295 (M⁺, 8), 282 (10), 268 (100); **IR**

(ATR): ν 1188 cm⁻¹, 1716, 3097 (br); **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{\max}

(log ϵ): 308 nm (3.9), 419 (3.6), 524 (3.9), 555 (4.2), 626 (3.7); **Fluoreszenz** (MeOH, 480 nm): $\lambda_{\max,em}$: 480 nm, 573.



[9-(4-Carboxyphenyl)-6-dimethylamino-8a,10a-dihydro-xanthen-3-yliden]-dimethyl-ammoniumchlorid (37c):

Ausbeute: 12%, schwarzvioletter, bronzen glänzender

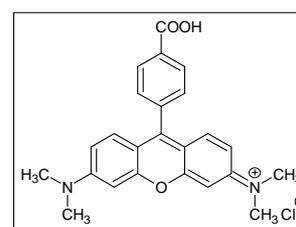
Feststoff; **MS** (FAB in nba): m/z (%): 387 (M⁺, 86), 342 (41),

251 (70), 226 (51); **IR** (ATR): ν 1184 cm⁻¹, 1691, 3088;

UV/Vis (MeOH) λ_{\max} (log ϵ): 235 nm (4.3), 296 (3.8), 355

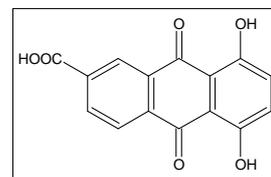
(3.4), 519 (3.9), 552 (4.2); **Fluoreszenz** (MeOH, 480

nm): $\lambda_{\max,em}$: 479 nm, 571.



5,8-Dihydroxy-9,10-anthrachinon-2-carbonsäure (37e):

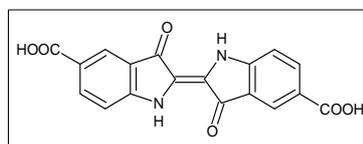
Ausbeute: 43%, roter Feststoff, **Smp.:** 347-349°C; **MS** (DEI): m/z (%): 284 (M^+ , 100), 239 (11), 148 (47), 120 (20), 110 (9), 44 (8); **IR** (ATR): ν 1689 cm^{-1} , 2400-3500 (br); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 319 nm (3.6), 463 (3.7), 489 (3.9), 524 (3.7);



Fluoreszenz (THF, 480 nm): $\lambda_{\text{max,em}}$: 577 nm; **EA:** ber.: $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6$: C 63.39, H 2.84, gef.: C 63.40, H 2.89.

Indigo-5,5'-dicarbonsäure (37f):

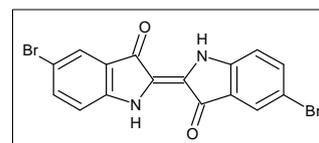
Ausbeute: 45%, schwarzblaues Pulver, **Smp.:** sublimiert in rotvioletten Dämpfen; **MS** (DEI): m/z (%): 350 (M^+ , 41), 191 (32), 177 (19), 163 (86), 148 (42), 119 (20), 102



(19), 75 (15), 44 (100); **IR** (ATR): ν 1613 cm^{-1} , 1676, 2500-3300 (br); **UV/Vis** (THF) λ_{max} : 544 nm, 586; **EA:** ber.: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$: C 61.72, H 2.88, N 8.00, gef.: C 61.67, H 2.91, N 8.05.

5,5'-Dibromindigo (37g):

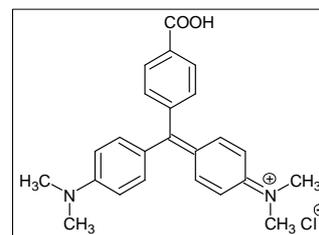
Ausbeute: 12%, schwarzblaues Pulver, **Smp.:** sublimiert in rotvioletten Dämpfen; **MS** (DEI): m/z (%): 422 (M^{+2} , 23), 420 (M^+ , 58), 418 (M^+-2 , 31), 285 (14), 182 (25), 156 (16),



102 (17), 75 (100); **UV/Vis** (*p*-Xylol) λ_{max} (log ϵ): 606 nm (4.2), ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) λ_{max} (log ϵ): 621 nm (4.2); **EA:** ber.: $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C 45.75, H 1.92, Br 38.04, N 6.67, gef.: C 45.79, H 1.87, Br 37.98, N 6.71.

{4-[(4-Carboxyphenyl)-(4-dimethylaminophenyl)-methylene]-cyclohexa-2,5-dienyliden}-dimethyl-ammoniumchlorid (37h):

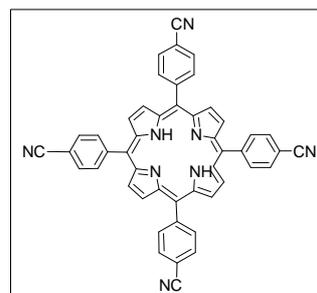
Ausbeute: 62%, dunkelgrünes Pulver; **MS** (DEI): m/z (%): 374 (M^{+1} , 100), 329 (17), 254 (83), 237 (35), 208 (22), 134 (13), 118 (18); **IR** (ATR): ν 1681 cm^{-1} , 1715, 2500-3200 (br); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ϵ): 427 nm (3.5), 588 (3.6), 634 (3.8);



EA: ber.: C₂₄H₂₅ClN₂O₂: C 70.49, H 6.16, Cl 8.67, N 6.85, gef.: C 70.54, H 6.22, Cl 8.62, N 6.80.

5,10,15,20-Tetrakis-(4-cyanophenyl)-porphyrin (37i): ^{[111][112]}

Ausbeute: 50%, schwarzblaues, metallisch glänzendes Pulver, **Smp.:** > 300°C; **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.95 (s, br, 2H), 8.15 (d, ³J = 8.3Hz, 8H), 8.28 (d, ³J = 8.3Hz, 8H), 8.73 (s, 8H); **MS** (DEI): m/z (%): 714 (M⁺, 100); **IR** (KBr): ν 2210 cm⁻¹; **UV/Vis** (Benzol) λ_{max} (log ε): 419 nm (4.0), 515 (3.8), 545 (4.0), 590 (3.7), 650 (3.8); **EA:** ber.: C₄₈H₂₆N₈: C 80.66, H 3.66, N 15.68, gef.: C 80.52, H 3.71, N 15.49.

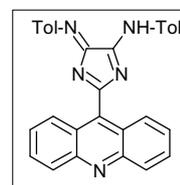


5.2.20 Synthese von 4H-Imidazolen mit zusätzlichem Chromophor

Die Cyano- bzw. Carboxy-substituierten Chromophore **37** werden entsprechend der in Kapitel 5.2.4 beschriebenen Varianten A oder B umgesetzt. Anschließend werden die Reaktionsmischungen chromatographisch (SiO₂, Toluol/Aceton 10:1) getrennt und die 4H-Imidazole **38** als dunkelrote, gut lösliche Feststoffe erhalten.

9-[5-p-Tolylamino-4-(p-tolylimino)-4H-imidazol-2-yl]-acridin (38a): ^{[60][119]}

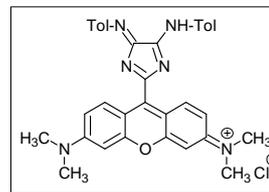
Ausbeute: 10%, roter Feststoff, **Smp.:** > 300°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (s, 6H), 7.19 (d, ³J = 8.3Hz, 4H), 7.52 (t, 2H), 7.77 (t, 2H), 7.83 (d, ³J = 8.3Hz, 4H), 8.23 (d, 2H), 8.40 (d, 2H); **¹³CNMR:** Aufgrund schlechter Löslichkeit nicht auswertbar; **MS** (DCI



mit H₂O): m/z (%): 453 (M⁺, 100), 391 (42), 340 (15), 248 (35), 108 (30); **UV/Vis** (CH₂Cl₂) λ_{max} (log ε): 363 nm (4.2), 481 (4.3); **CV:** E_{RED}¹ = -0.39 V, E_{RED}² = -1.22 V, E_{RED}³ = -1.32 V.

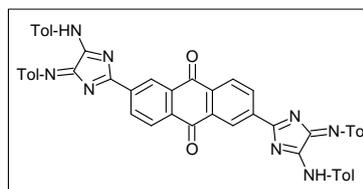
9-[5-*p*-Tolylamino-4-(*p*-tolylimino)-4*H*-imidazol-2-yl]-3,6-bis-(dimethylamino)-xanthyliumchlorid (**38b**):

Ausbeute: 12%, brauner Feststoff, **Smp.:** > 250°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (s, 12H), 2.35 (s, 6H), 7.15-7.25 (m, 8H), 7.36 (d, ³J = 8.3Hz, 4H), 7.88 (d, ³J = 8.2Hz, 2H); **¹³CNMR** (62 MHz, CDCl₃): δ = 21.1, 34.2, 100.0, 115.5, 125.4, 128.3, 129.6, 130.7, 131.6, 132.9, 134.0, 135.8, 148.2, 151.5, 162.2, 170.3; **MS** (DEI): m/z (%): 547 (M⁺, 17), 546 (33), 396 (43), 268 (83), 220 (100), 205 (90), 177 (29), 145 (35), 133 (46), 105 (35), 91 (43), 57 (69); **IR** (Film): ν 1434 cm⁻¹, 1513, 3640; **UV/Vis** (MeOH) λ_{max} (log ε): 457 nm (4.1), 480 (4.2), 508 (4.0), 595 (3.5); **Fluoreszenz** (MeOH, 480 nm): λ_{max,em}: 577 nm, λ_{max,exc}: 380 nm, λ_{max,em}: 412 nm.



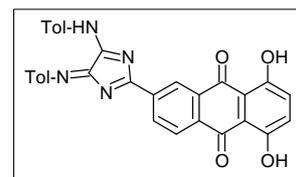
5,5'-bis-(*p*-tolylamino)-4,4'-bis-(*p*-tolylimino)-4*H*,4'*H*-2,2'-(2,6-anthraquinon)-biimidazol (**38d**):

Ausbeute: 10%, metallisch rot glänzender Feststoff, **Smp.:** > 250°C (zers.); **NMR:** Aufgrund schlechter Löslichkeit konnten keine verwertbaren Spektren erhalten werden. **MS** (DEI): m/z (%): 758 (M⁺, 8), 653 (10), 506 (29), 492 (33), 370 (26), 363 (44), 248 (40), 234 (35), 106 (100); **IR** (Film): ν 1676 cm⁻¹, 3345; **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 405 nm (4.2), 429 (4.2), 481 (4.2), 513 (4.4), 544 (4.2); **CV:** E_{RED}¹ = -0.60 V, E_{RED}² = -1.10 V.



2-[5-*p*-Tolylamino-4-(*p*-tolylimino)-4*H*-imidazol-2-yl]-5,8-Dihydroxy-9,10-anthraquinon (**38e**):

Ausbeute: 8%, rotbrauner Feststoff, **Smp.:** > 300°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (s, 6H), 6.99 (s, 1H), 7.07 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 7.17 (d, ³J = 8.5Hz, 1H), 7.32 (m, 6H), 7.55 (m, 2H); **¹³CNMR** (62 MHz, CDCl₃): δ = 21.2, 123.1, 123.2, 125.5, 126.5, 128.3, 130.1, 130.2, 130.6, 130.7, 135.8, 139.5, 151.5, 155.3, 167.8, 176.4, 186.0; **MS** (DEI): m/z (%): 515 (M⁺+1, 23), 408 (11), 337 (6), 279 (25), 203 (18), 173 (45), 131 (83), 91 (100), 77 (74); **IR** (ATR): ν 1743 cm⁻¹, 3363 (br), 3642;

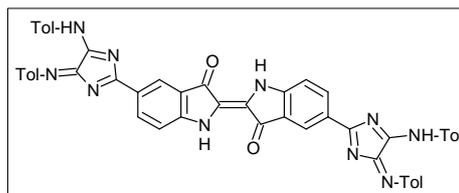


UV/Vis (THF) λ_{\max} (log ϵ): 409 nm (4.1), 512 (3.9), 615 (3.7); **Fluoreszenz** (THF, 480 nm): $\lambda_{\max,em}$: 605 nm.

5,5'-bis-(p-tolylamino)-4,4'-bis-(p-tolylimino)-4H,4'H-2,2'-(5,5'-indigo)-biimidazol
(**38f**):

Ausbeute: 10%, dunkelrotes Pulver, **Smp.:** >

300°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (s, 12H), 6.99 (m, 10H), 7.08 (d, ³J = 8.3Hz, 2H), 7.18 (d, ³J = 8.3Hz, 2H), 7.28 (d, ³J = 8.3Hz,



8H), 7.95 (s, 2H); **¹³CNMR** (62 MHz, CDCl₃): δ = 22.7, 117.8, 119.8, 123.8, 125.5, 128.2, 129.6, 129.7, 129.8, 130.0, 135.8, 151.5, 163.3, 173.2, 191.4; **MS** (FAB in nba): m/z (%): 811 (M⁺, 9), 721 (12), 578 (14), 505 (18), 461 (23), 327 (39), 281 (45), 265 (51), 219 (89), 207 (100); **IR** (Film): ν 1738 cm⁻¹, 3300, 3648; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 408 nm (3.9), 473 (4.2), 503 (4.3), 523 (4.2), 622 (3.6).

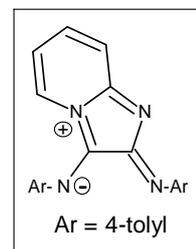
5.2.21 Synthese der 4H-Imidazo-[1,2-a]-pyridine **39**

2.0 mmol des entsprechenden Aminopyridins bzw. 288 mg (2.0 mmol) 1-Amino-isoquinolin werden zu einer Lösung von 2.0 mmol Oxalsäure-bis-imidoylchlorid in 20 ml Acetonitril gegeben. Die Reaktionsmischung wird nach der Zugabe von 0.7 ml (5.0 mmol) Triethylamin 4-5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die tiefrotviolette Lösung zur Trockne eingedampft, und anschließend über SiO₂ mit Toluol/Aceton 100:1 chromatographisch getrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die Imidazo-[1,2-a]-pyridine **39** als rotschwarze bis schwarzviolette Feststoffe erhalten.

2-(4-Tolylimino)-3-(4-tolylamido)-2H-imidazo-[1,2-a]-pyridinium-betain (**39a**):

Ausbeute: 267 mg (41%), gold glänzende Kristalle, **Smp.:** 139-140°C;

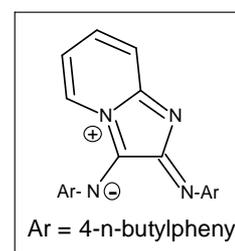
¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 6.40 (t, ³J = 6.5Hz, 1H), 6.91 (d, ³J = 9.2Hz, 1H), 7.10 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.17 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.35 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.43 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.55 (t, ³J = 6.5Hz, 1H), 8.01 (d, ³J = 6.8Hz, 1H); **¹³CNMR** (62 MHz,



CDCl₃): δ = 21.2, 30.9, 109.2, 117.4, 119.8, 122.6, 125.5, 127.6, 128.8, 129.1, 129.8, 135.5, 135.9, 141.1, 142.5, 145.4, 145.6; **MS** (DEI): m/z (%): 328 (M⁺+2, 82), 311 (43), 235 (21), 222 (33), 209 (51), 183 (29), 131 (23), 116 (55), 106 (94), 91 (100), 78 (100); **IR** (ATR): ν 1479 cm⁻¹, 1568, 1608, 1649; **UV/Vis** (THF) λ_{\max} (log ϵ): 248 nm (4.4), 306 (4.2), 505 (4.0), 543 (4.1), 586 (3.9); **CV:** E_{RED}¹ = -0.80 V, E_{RED}² = -0.95 V.

2-(4-n-Butylphenylimino)-3-(4-n-butylphenylamido)-2H-imidazo-[1,2-a]-pyridinium-betain (**39b**):

Ausbeute: 312 mg (38%), schwarzvioletter Feststoff; **¹HNMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 1.35-1.48 (m, 4H), 1.58-1.75 (m, 4H), 2.62 (t, ³J = 8.0Hz, 2H), 2.69 (t, ³J = 7.2Hz, 2H), 6.38 (t, ³J = 6.4Hz, 1H), 6.72 (d, ³J = 6.4Hz, 1H), 7.38 (t, ³J = 6.4Hz, 1H), 7.47 (d, ³J = 8.4Hz, 2H), 7.50 (d, ³J = 8.4Hz, 2H), 7.60 (d, ³J = 6.8Hz, 2H), 7.63 (d, ³J = 7.6Hz, 2H), 8.00 (d, ³J = 6.4Hz, 1H); **¹³CNMR** (100



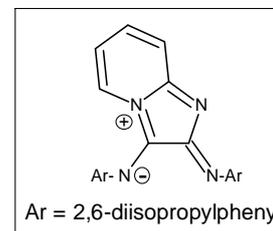
MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 21.5, 22.3, 33.7, 35.2, 109.3, 115.8, 117.4, 119.9, 122.6, 124.5, 125.3, 125.9, 127.4, 128.1, 128.3, 128.6, 128.9, 129.2, 129.7, 130.4, 130.7, 131.6, 145.4, 145.8, 149.3, 151.3, 157.5, 162.8; **MS** (DEI): m/z (%): 411 (M⁺+1, 51), 355 (39), 309 (47), 259 (71), 228 (74), 208 (65), 166 (69), 149 (73), 106 (74), 91 (100), 57 (27); **IR** (ATR): ν 1489 cm⁻¹, 1530, 1605, 1654; **UV/Vis** (CHCl₃) λ_{\max} (log ϵ): 406 nm (3.9), 498 (3.9), 535 (4.0), 585 (3.9); **CV:** E_{RED}¹ = -0.81 V, E_{RED}² = -0.95 V.

2-(2,6-Diisopropylphenylimino)-3-(2,6-diisopropylphenylamido)-2H-imidazo-[1,2-a]-pyridinium-betain (**39c**):

Ausbeute: 205 mg (22%), schwarzvioletter Feststoff, **Smp.:**

182-184°C; $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (d, $^3J = 6.8\text{Hz}$, 12H), 1.25 (d, $^3J = 6.8\text{Hz}$, 12H), 2.8-3.0 (m, 4H), 6.85 (t, $^3J = 6.5\text{Hz}$, 1H), 6.87 (t, $^3J = 6.5\text{Hz}$, 1H), 7.06 (d, $^3J = 4.8\text{Hz}$, 1H), 7.15-7.20 (m, 3H), 7.23-7.30 (m, 3H), 7.34-7.40 (m, 2H);

$^{13}\text{CNMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.0, 22.8, 23.4, 28.3, 28.9, 109.4, 117.9, 122.6, 122.7, 124.1, 125.3, 128.2, 129.0, 134.9, 136.8, 137.9, 141.7, 145.4, 163.5$; **MS** (DEI): m/z (%): 466 (M^+ , 31), 451 (93), 423 (100), 357 (39), 278 (95), 264 (91), 238 (89), 220 (25), 186 (87), 170 (43), 91 (35), 43 (27); **IR** (ATR): ν 1463 cm^{-1} , 1504, 1604, 1658; **UV/Vis** (CHCl_3) λ_{max} (log ϵ): 270 nm (4.2), 464 (3.9), 492 (4.0), 531 (3.9); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -1.01\text{ V}$, $E_{\text{RED}}^2 = -1.12\text{ V}$.

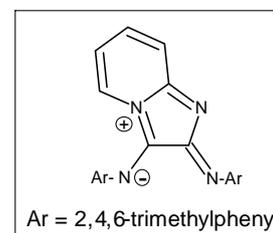


2-(2,4,6-Trimethylphenylimino)-3-(2,4,6-trimethylphenylamido)-2H-imidazo-[1,2-a]-pyridinium-betain (**39d**):

Ausbeute: 160 mg (21%), schwarze, metallisch glänzende

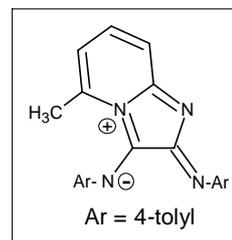
Kristalle, **Smp.:** 101-103°C; $^1\text{HNMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.22$ (s, 3H), 2.29 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.69 (s, 6H), 6.48 (d, $^3J = 8.4\text{Hz}$, 1H), 7.10 (s, 2H), 7.1-7.2 (m, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.97 (d, $^3J = 8.0\text{Hz}$, 1H); $^{13}\text{CNMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.5, 18.9,$

20.7, 20.9, 21.4, 109.0, 113.7, 115.8, 125.3, 128.2, 128.6, 129.0, 129.5, 132.3, 133.0, 135.4, 138.0, 140.4, 140.7, 143.3, 145.3, 147.1, 156.8, 158.3, 162.2; **MS** (DEI): m/z (%): 381 (M^+-1 , 4), 234 (19), 228 (1), 206 (17), 161 (55), 91 (43), 77 (31), 67 (100), 58 (40), 39 (66), 28 (78); **IR** (ATR): ν 1476 cm^{-1} , 1499, 1599, 1651; **UV/Vis** (CHCl_3) λ_{max} (log ϵ): 388 nm (3.7), 398 (3.7), 481 (3.9), 517 (4.0), 556 (3.9); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.88\text{ V}$, $E_{\text{RED}}^2 = -1.03\text{ V}$.



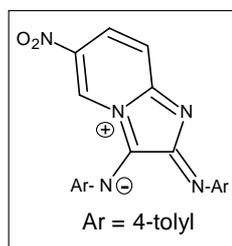
2-(4-Tolylimino)-3-(4-tolylamido)-2H-imidazo-[1,2-a]-5-methyl-pyridinium-betain (39e):

Ausbeute: 238 mg (35%), schwarzvioletter Feststoff; **¹HNMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 6.65 (d, ³J = 9.0Hz, 2H), 6.83 (d, ³J = 7.0Hz, 1H), 6.87 (d, ³J = 7.0Hz, 1H), 7.05 (t, ³J = 8.5Hz, 1H), 7.20 (d, ³J = 8.2Hz, 2H), 7.65 (d, ³J = 8.2Hz, 2H), 7.74 (d, ³J = 8.2Hz, 2H); **¹³CNMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.2, 30.9, 110.3, 116.0, 119.9, 120.2, 125.3, 128.5, 129.3, 129.4, 129.7, 130.4, 133.0, 135.7, 139.8, 141.3, 141.7, 142.6, 146.1; **MS** (DEI): m/z (%): 340 (M⁺, 2), 339 (M⁺-1, 4), 338 (M⁺-2, 12), 206 (16), 149 (21), 133 (41), 106 (100), 77 (23); **IR** (ATR): ν 1457 cm⁻¹, 1575, 1597; **UV/Vis** (CHCl₃) λ_{\max} (log ϵ): 539 nm (3.9), 575 (4.0), 616 (3.9).



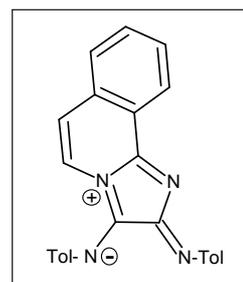
2-(4-Tolylimino)-3-(4-tolylamido)-2H-imidazo-[1,2-a]-6-nitro-pyridinium-betain (39f):

Ausbeute: 200 mg (27%), dunkelroter Feststoff; **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.28 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 6.83 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 6.9-7.3 (m, 7H), 7.54 (d, ³J = 8.5Hz, 1H), 7.91 (d, ³J = 8.3Hz, 1H); **¹³CNMR** (62 MHz, CDCl₃): δ = 20.9, 21.3, 107.3, 117.5, 120.3, 120.9, 129.3, 129.5, 129.9, 130.6, 132.4, 134.7, 136.6, 146.7, 147.3, 154.9, 160.7; **MS** (DEI): m/z (%): 371 (M⁺, 2), 370 (M⁺-1, 4), 324 (26), 290 (98), 205 (93), 106 (71), 91 (100), 72 (67); **IR** (ATR): ν 1291 cm⁻¹, 1505, 1558, 1595, 1638; **UV/Vis** (CHCl₃) λ_{\max} (log ϵ): 463 nm (3.7), 494 (3.9), 534 (3.8).



2-(4-Tolylimino)-3-(4-tolylamido)-2H-imidazo-[1,2-a]-isochinolinium-betain (39g):

Ausbeute: 410 mg (55%), dunkelroter Feststoff, **Smp.:** > 160°C (zers.); **¹HNMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.38 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 6.64 (d, ³J = 7.2Hz, 1H), 7.15-7.25 (m, 3H), 7.29 (t, ³J = 7.2Hz, 1H), 7.39 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.55 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.58 (d, ³J = 8.0Hz, 2H), 7.71 (t, ³J = 6.8Hz, 1H), 7.79 (d, ³J = 7.2Hz, 1H), 8.48 (d, ³J = 7.6Hz, 1H); **¹³CNMR** (62 MHz, CDCl₃): δ = 21.0, 21.5, 109.3, 121.4, 122.1, 125.3, 126.7, 127.1, 127.2, 128.1, 128.2, 129.1, 129.3, 134.0,



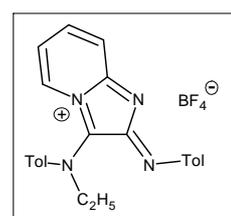
136.2, 143.4, 145.2, 145.9, 151.3, 157.5, 162.6; **MS** (DEI): m/z (%): 376 (M^+ , 11), 375 (M^+-1 , 21), 361 (20), 285 (17), 268 (14), 258 (31), 128 (60), 106 (54), 91 (100); **IR** (ATR): ν 1467 cm^{-1} , 1494, 1551, 1583, 1612, 1643; **UV/Vis** (CHCl_3) λ_{max} ($\log \epsilon$): 272 nm (4.4), 457 (3.9), 502 (4.0), 534 (3.9); **CV**: $E_{\text{RED}}^1 = -0.83$ V, $E_{\text{RED}}^2 = -0.98$ V.

5.2.22 Reaktion des 4*H*-Imidazols 39a mit Triethyloxonium-BF₄

163 mg (0.5 mmol) des 4*H*-Imidazo-[1,2-*a*]-pyridins **39a** wurden in 10 ml eines Gemisches aus Toluol/THF 9:1 gelöst. Zur rotviolettten Lösung wurden unter Rühren 90 mg (0.5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluorborat gegeben. Nach etwa 10 min. schied sich ein dunkelrotes Öl ab, das abgetrennt und mit wenig Toluol gewaschen wurde. Dünnschichtchromatographie des in THF gut löslichen Öles zeigte dessen Einheitlichkeit. Aufgrund der extrem schnellen Zersetzung des Pyridiniumsalzes wurde lediglich ein Massenspektrum zur Identifizierung gemessen, die Signale in den NMR-Spektren konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, da während der Messung Zersetzung des Produktes unter Bildung einer Vielzahl von Spaltprodukten eintrat.

2-(4-Tolylimino)-3-(4-tolylaminoethyl)-2*H*-imidazo-[1,2-*a*]-pyridinium-tetrafluorborat:

Ausbeute: 35%, dunkelrotes Öl; **MS** (DEI): m/z (%): 356 (M^+ , 10), 328 (8), 238 (78), 210 (74), 133 (53), 106 (71), 91 (59), 78 (82), 67 (15), 49 (100), 29 (39).



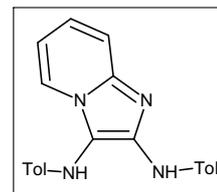
5.2.23 Reduktion der 4*H*-Imidazo-[1,2-*a*]-pyridine zu 1-Azaindolizinen

0.5 mmol des entsprechenden 4*H*-Imidazo-[1,2-*a*]-pyridinium-betains **39** werden in 15 ml Aceton oder THF gelöst. Zur rotviolettten Lösung wird nun unter Rühren eine wässrige Natriumdithionitlösung gegeben, wobei die Farbe der Reaktionslösung nach gelbbraun wechselt. Anschließend wird das Aceton oder THF im Vakuum verdampft und der wässrige Rückstand mit Methylenechlorid versetzt. Nachdem die organische

Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Reduktionsprodukt als gelbbrauner Feststoff erhalten.

*N*²,*N*³-Di-*p*-tolyl-imidazo-[1,2-*a*]-pyridin-2,3-diamin (**42a**):

Ausbeute: 100%, gelbbrauner Feststoff; ¹HNMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 2.21 (s, 6H), 6.81 (d, ³J = 8.5Hz, 4H), 6.9-7.2 (m, 7H), 7.57 (t, 1H); **MS** (DEI): m/z (%): 328 (M⁺, 85), 268 (67), 237 (51), 220 (95), 205 (100), 133 (51), 118 (42), 107 (81), 91 (76), 71 (64), 42 (78); **UV/Vis** (THF) λ_{max} (log ε): 375 nm (3.9); **Fluoreszenz** (THF, 382 nm): λ_{max,em}: 470 nm.



Absorptions- und Emissionseigenschaften der 1-Azaindolizine 42

| Nr. | λ _{max} (log ε) | λ _{max,em} (λ _{exc}) |
|------------|--------------------------|---|
| 42a | 375 nm (3.9) | 470 nm (382 nm) |
| 42b | 387 nm (3.9) | 474 nm (392 nm) |
| 42c | 374 nm (3.9) | 476 nm (375 nm) |
| 42d | 450 nm (3.9) | 532 nm (454 nm) |
| 42e | 478 nm (3.9) | 554 nm (479 nm) |
| 42f | 466 nm (3.9) | 475 nm (470 nm) |
| 42g | 437 nm (3.9) | 474 nm (438 nm) |

5.2.24 Kristallographische Daten des *bis*-(2,11,11*b*-Triazadibenzo- [*cd,g*]-dihydroazulen-Derivats 41

¹HNMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (s, 6H), 2.25 (s, 6H), 3.99 (s, 2H), 6.48 (s, 2H), 6.65 (d, ³J = 9.0Hz, 2H), 6.83 (d, ³J = 7.0Hz, 2H), 6.87 (d, ³J = 7.0Hz, 2H), 7.05 (t, 2H), 7.20 (d, ³J = 9.5Hz, 4H), 7.65 (d, ³J = 8.0Hz, 4H), 7.74 (d, ³J = 8.3Hz, 2H); ¹³CNMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 20.8, 21.2, 41.6, 116.0, 119.9, 120.2, 125.3, 128.5, 129.3, 130.2, 130.4, 132.3, 133.1, 135.6, 139.8, 141.3, 141.7, 142.6, 146.1, 162.3; UV/Vis (CHCl₃) λ_{\max} (log ϵ): 272 nm (4.4), 457 (3.9), 537 (4.0), 571 (3.9).

RKSA (fo3329): Summenformel: C₄₄H₃₄N₈ * 2 CHCl₃ (913.52 g/mol);

Zellparameter: a = 11.4589(4) Å, b = 12.5571(5) Å, c = 15.8154(9) Å,

α = 82.756(2)°, β = 68.797(3)°, γ = 79.149(2)°,

V (Elementarzelle) = 2079.51(16) Å³, T = -90(2)°C,

Dichte (ber.) = 1.459 g/cm³, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1 No.2, Kristallgröße: 0.04x0.04x0.04 mm = 0.000064 mm³, Absorptionskoeffizient μ = 4.59 cm⁻¹, Messbereich: 1.95 < Θ < 27.50°, Anzahl gemessener Reflexe: 14823, Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe: 9491, Anzahl erhaltener Reflexe: 6118, GOOF: 0.983, R1_{obs} = 0.0663, wR2_{obs} = 0.1607, Differenzelektronendichte (min/max): 1.255/-0.416 e/Å³;

Gesamtparameter: Θ_{\max} = 99.3 %, R1_{all} = 0.1129, wR2_{all} = 0.1922.

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Beck, S. Kamenzin, A. Leverenz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1498-1505.
- [2] M. Kunze, *Dissertation, LMU München* **2004**.
- [3] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637-651.
- [4] a) M. Maeda, *Laser Dyes – Properties of Organic Compounds for Dye Lasers*, Academic Press, New York **1984**; b) R. Gvishi, R. Reisfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 213, 338-401.
- [5] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 693-710.
- [6] J. Zyss, D. S. Chemla, J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4800-4811.
- [7] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim **1993**.
- [8] R. M. Christie, *Polym. Int.* **1994**, 34, 351-361.
- [9] A. Mayer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem.* **1995**, 106, 1097-1126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 33, 1044-1072.
- [10] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716-718.
- [11] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 387, 121-128.
- [12] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63-65.
- [13] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 927-938.
- [14] W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3349-3351.
- [15] O. v. Schinkh, *Chem. Ing. Tech.* **1960**, 32, 462.
- [16] J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1416-1455.
- [17] S. Hünig, H. Berneth, *Topics in Curr. Chem.* **1980**, 92, 3.
- [18] S. Hünig, A. Aumüller, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 165-176.
- [19] J. Fabian, R. Beckert, J. Atzrodt, *J. Prakt. Chem. / Chemiker-Ztg.* **1997**, 339, 735-741.
- [20] J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, *Synthesis* **1996**, 1302-1304.
- [21] C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Liebigs Ann. / Rec.* **1997**, 617-622.

- [22] J. Brandenburg, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 430-435.
- [23] T. Gebauer, *Dissertation, FSU Jena, 2005*.
- [24] C. Käßlinger, *Dissertation, FSU Jena, 1999*.
- [25] C. Käßlinger, R. Beckert, W. Imhof, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 323-333.
- [26] M. Matschke, *Diplomarbeit, FSU Jena, 2005*.
- [27] M. Matschke, C. Käßlinger, D. Weiß, R. Beckert, *Tet. Lett.* **2005**, 46, 8249-8251.
- [28] K. Lehmsstedt, H. Rolker, *Chem. Ber.* **1943**, 76, 879-891.
- [29] R. Beckert, W. Bauer, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333 (4), 555-559.
- [30] J. Brandenburg, *Dissertation, FSU Jena, 1994*.
- [31] D. Müller, R. Beckert, H. Görls, *Synthesis* **2001**, 4, 601-606.
- [32] D. Müller, R. Beckert, J. Weston, W. Günther, H. Görls, M. Friedrich, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4551-4555.
- [33] C. Käßlinger, R. Beckert, *Synthesis* **2002**, 13, 1843-1850.
- [34] C. Kühn, R. Beckert, U.-W. Grummt, C. Käßlinger, E. Birckner, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 406-413.
- [35] S. Prasanna, T. P. Radhakrishnan, *Synth. Metals* **1996**, 2, 127-130.
- [36] L. Michaelis, *Chem. Rev.* **1935**, 16, 243-286.
- [37] M. Matschke, C. Käßlinger, D. Weiß, S. Albrecht, W. Distler, R. Beckert, *Patent* **2007**, Ger. Offen, DE 102005034129.
- [38] A. Campbell, Chemiluminescence, *VCH Weinheim* **1988**.
- [39] S. Albrecht, H. Brandl, W. Adam, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 547-554.
- [40] A. P. Schaap, US-Patent **1988** Nr. 4.857.652.
- [41] M. Matschke, C. Käßlinger, R. Beckert, *Tetrahedron* **2006**, 60, 8586-8590.
- [42] U. Mayer, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 303.
- [43] U. Mayer, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, *Tet. Lett.* **1966**, 42, 5221-5223.
- [44] Y. Sakaino, H. Kakisawa, T. Kusumi, K. Maeda, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1241-1244.
- [45] R. Gompper, M. Mehrer, K. Polborn, *Tet. Lett.* **1993**, 40, 6379-6382.
- [46] J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käßlinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 729-734.
- [47] R. T. Boere, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 161-167.
- [48] J. Perron, B. Joseph, J. Merour, *Tet. Lett.* **2003**, 35, 6553-6556.
- [49] A. Hassner, Y. Basel, *J. Org. Chem.* **2000**, 20, 6368-6380.
- [50] K. Knop, *Diplomarbeit, FSU Jena, 2006*.
- [51] C. Karunakaran, R. Kamalam, *J. Org. Chem.* **2002**, 4, 1118-1124.

- [52] H. Kobayashi, K. Koumoto, J. H. Jung, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2002**, 11, 1930-1936.
- [53] H. Irngartinger, J. Lichtenthaler, D. Fenske, G. Baum, *Z. Naturforsch. B*, **1993**, 10, 1411-1418.
- [54] F. Babudri, G. M. Farinola, L. C. Lopez, M. G. Martinelli, F. Naso, *J. Org. Chem.* **2001**, 11, 3878-3885.
- [55] D. G. Farnum, G. Metha, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tet. Lett.* **1974**, 29, 549-552.
- [56] Ciba Geigy AG (A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal), EP Appl. 094911, **1983**, *Chem. Abstr.* **1983**, 100, 87260.
- [57] M. Matschke, K. Knop, R. Beckert, *Struct. Chem.* **2008**, im Druck.
- [58] M. Evans, M. Polanyi, *Trans. Far. Soc.* **1938**, 34, 11-24.
- [59] R. Bell, *Proc. Roy. Soc. London A* **1936**, 154, 414.
- [60] F. Stöckner, *Diplomarbeit, FSU Jena*, **2003**.
- [61] J. Vanden Eynde, F. Delfosse, P. Lor, Y. v. Haverbeke, *Tetrahedron* **1995**, 20, 5813-5818.
- [62] C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, 11, 3373-3377.
- [63] A. J. Floyd, S. F. Dyke, S. E. Ward, *Chem. Rev.* **1976**, 5, 509-562.
- [64] J. Blum, M. Zimmermann, *Tetrahedron* **1972**, 2, 275-280.
- [65] T. Gebauer, R. Beckert, D. Weiß, K. Knop, C. Käßplinger, H. Görls, *Chem. Comm.* **2004**, 16, 1860-1861.
- [66] O. Hinsberg, *Chem. Ber.* **1910**, 43, 1360-1363.
- [67] G. Rio, B. Sillion, *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 831-834.
- [68] W. J. Yang, D. Y. Kim, M.-Y. Joeng, H. M. Kim, Y. K. Lee, X. Fang, S. J. Jeon, B. R. Cho, *Chem. Eur. J.* **2005**, 4191-4198.
- [69] A. S. Wheeler, D. R. Ergle, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 4872-4878.
- [70] J. L. Segura, M. Nazzario, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3, 643-652.
- [71] M. Matschke, R. Beckert, *Molecules* **2007**, 12, 723-734.
- [72] J. Medwid, R. Paul, J. Baker, J. Brockman, M. Du, W. Hallett, J. Hanifin, R. Hardy, M. Tarrant, L. Torley, S. Wrenn, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 1230-1241.
- [73] R. C. Schur, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3726-3727.
- [74] H. Moser, A. Fliri, A. Steiger, G. Costello, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1224-1262.
- [75] H. J. Bergeron, J. Niegard, J. B. Dicks, M. Egli-Karmakka, J. Frei, A. Huxley-Tencer, H. H. Peter, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 2072-2078.
- [76] U. Lange, B. Schäfer, D. Baucke, E. Buschmann, H. Mack, *Tet. Lett.* **1999**, 40, 7067-7070.
- [77] K. Nadrah, M. S. Dolenc, *Synlett* **2007**, 8, 1257-1259.

- [78] E. Haselbach, E. Vauthey, P. Suppan, *Tetrahedron* **1988**, 24, 7335-7344.
- [79] T. Christensen, K. Daasbjerg, *Acta Chem. Scand.* **1997**, 51, 307-317.
- [80] M. R. Grimmett, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1970**, 103-107.
- [81] J. Atzrodt, *Dissertation, FSU Jena*, **1999**.
- [82] J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görls, *Heterocycles* **1999**, 4, 763-783.
- [83] H. Verhagen, P. Schilderman, J. Kleinjans, *Chem.-Biol. Interact.* **1991**, 80, 109-134.
- [84] L. Wolters, J. v. Marwick, K. Regel, „Kunststoff Recycling“, *Hauser Fachbuch Verlag*, **1997**, ISBN 3446182640.
- [85] M. Mullican, M. Wilson, D. Connor, C. Kostlan, D. Schrier, R. Dyer, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1090-1099.
- [86] M. Matschke, J. Atzrodt, R. Beckert, **2008**, in Bearbeitung.
- [87] R. Neidlein, G. Hartz, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 315-328.
- [88] M. Bryce, S. Davies, A. Grainger, J. Hellberg, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1690-1696.
- [89] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1984**, 6, 437-438.
- [90] Bayer AG & Co., *Patent*, DE 148079.
- [91] N. Grossmann, V. Wehner, A. Weise, B. Winning, E. Fanghaenel, *J. Prakt. Chem.* **1988**, 330, 204-212.
- [92] C. Xie, P. M. Lahti, *Tet. Lett.* **1999**, 23, 4305-4308.
- [93] V. Merz, *Chem. Ber.* **1886**, 19, 725-728.
- [94] C. Ris, *Chem. Ber.* **1886**, 19, 2206-2208.
- [95] R. Anschütz, W. Posth, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 2751-2753.
- [96] R. Beckert, K. Waisser, C. Käßplinger, D. Lindauer, R. Walther, *Pharmazie* **1997**, 52, 638-639.
- [97] K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1638-1642.
- [98] K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3226-3227.
- [99] D. Müller, *Dissertation, FSU Jena*, **2001**.
- [100] A. Senf, *J. Prakt. Chem.* **1887**, 35, 513-541.
- [101] S. Berger, *Tetrahedron* **1981**, 37, 1607-1611.
- [102] M. Matschke, J. Blumhoff, R. Beckert, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, im Druck.
- [103] C. Perry, Z. Parveen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 4, 512-521.
- [104] G. Bargellini, *Gazz. Chim. Ital.* **1904**, 34/II, 455-456.
- [105] D. Hellwinkel, R. Lenz, F. Lammerzähl, *Tetrahedron* **1983**, 12, 2073-2084.
- [106] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, I. S. McColl, M. G. Drew, P. Yianni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 1147-1152.
- [107] R. Zee-Cheng, C. Cheng, *J. Med. Chem.* **1985**, 28, 1216-1222.

- [108] J. Cui, D. Crich, D. Wink, M. Lam, A. Rheingold, D. Case, W. Fu, Y. Zhou, M. Rao, A. Olson, M. Johnson, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, 16, 3379-3392.
- [109] C. Cheng, E. Brochmann-Hanssen, J. Waters, *J. Med. Chem.* **1982**, 25, 145-152.
- [110] K. Bauer, *Chem. Ber.* **1950**, 83, 10-14.
- [111] A. D. Adler, F. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3145-3149.
- [112] A. D. Adler, F. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476-476.
- [113] R. Sen, N. Sinha, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 2984-2996.
- [114] G. Jiao, L. Thoresen, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14668-14669.
- [115] H. Staab, M. Sauer, *Liebigs Ann. / Chem.* **1984**, 4, 742-760.
- [116] K. C. Murdock, R. G. Child, P. F. Fabio, R. B. Angier, R. E. Wallace, F. E. Durr, R. V. Citarella, *J. Med. Chem.* **1979**, 22, 1024-1030.
- [117] H. Sasaki, A. Ueno, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2321-2325.
- [118] B. Witkop, H. Fiedler, *Liebigs Ann. / Chem.* **1947**, 558, 91-98.
- [119] R. Beckert, C. Hippus, T. Gebauer, F. Stöckner, C. Lüdigg, D. Weiß, D. Raabe, W. Günther, H. Görls, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 437-447.
- [120] J. Atzrodt, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 8, 1661-1668.
- [121] R. Beckert, *Mitteilung eigener Ergebnisse von 1987*.
- [122] P. Langer, J. Wuckelt, M. Döring, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1503-1509.
- [123] A. V. Dolzhenko, A. V. Dolzhenko, W. K. Chui, *Heterocycles* **2007**, 71, 2049-2054.
- [124] M. Matschke, J. Blumhoff, R. Beckert, **2008**, in Bearbeitung.
- [125] W. D. Ollis, C. A. Ramsden, S. P. Sanforth, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2239-2329.
- [126] A. R. Katritzky, R. D. Burton, P. A. Shipkova, M. Qi, C. H. Watson, J. Eyler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 4, 835-840.
- [127] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812-3822.
- [128] M. Klessinger, *Chemie in Unserer Zeit* **1978**, 12, 1-10.
- [129] K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 646-648.
- [130] H. Sauter, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 297-299.
- [131] F. Stöckner, R. Beckert, D. Gleich, E. Birckner, W. Günther, H. Görls, G. Vaughan, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1237-1243.
- [132] A. D. C. Parenty, Y. F. Song, C. J. Richmond, L. Cronin, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2253-2256.
- [133] C. Käpplinger, R. Beckert, *Synlett* **2000**, 11, 1679-1681.
- [134] C. Käpplinger, R. Beckert, J. Koci, G. Braunerova, K. Waisser, H. Görls, *Heterocycles* **2003**, 11, 2457-2480.
- [135] D. Ostermann, *Dissertation, LMU München* **2001**.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Allgemeines Strukturprinzip organischer, reversibler zweistufiger Redoxsysteme. | 8 |
| 1.2 | Heterocyclen mit Oxalamidin-Substruktur. | 9 |
| 1.3 | Redoxsystem <i>4H</i> -Imidazol / <i>1H</i> -Imidazol. | 9 |
| 2.1 | Synthesemöglichkeiten von Tetraazafulvalenen 1 | 12 |
| 2.2 | Reduktion der Tetraazafulvalene 1 | 13 |
| 2.3 | Mechanismus der Reduktion der Tetraazafulvalene 1 | 14 |
| 2.4 | Verfahrensschema zur Bestimmung von Biomolekülen mittels Boc-geschützter 2,2'-Biimidazole als Fluoreszenzmarker. | 16 |
| 2.5 | Oxidation von Tetraazafulvalenen 1c-j | 17 |
| 2.6 | Cyclovoltammogramm von 1a | 17 |
| 2.7 | Square-Wave-Diagramm von 1a | 17 |
| 2.8 | Mechanismus der Oxidation der Tetraazafulvalene 1 | 18 |
| 2.9 | Redoxsystem vinyloges Tetraazafulvalen 1 – <i>bis-4H</i> -Imidazol 5 | 19 |
| 2.10 | Dimerisierung von 5a | 21 |
| 2.11 | <i>bis</i> -(1,3,2-Diazaborolidin) | 21 |
| 2.12 | Synthese des ersten tetraamino-substituierten Chinomethids. | 22 |
| 2.13 | Chinoide, diamagnetische und paramagnetische Biradikal-Form des Tetraazafulvalens. | 23 |
| 2.14 | Vinyloges 5 und phenyloges 8 bis-4H -Imidazol. | 23 |
| 2.15 | Synthese phenyloger <i>bis-4H</i> -Imidazole 8 | 24 |
| 2.16 | UV/Vis-Spektren der Redoxstufen 8-10a und Fluoreszenzspektrum 10a . | 25 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.17 | Redoxsystem <i>bis-4H</i> -Imidazol 8 – Tetraazafulvalen 9 – Biimidazol 10 | 26 |
| 2.18 | Cyclisierung der phenylogenen Tetraazafulvalene mit Triphosgen. | 28 |
| 2.19 | Stabilisierung phenylogener Biimidazole 10 mit der Boc-Schutzgruppe. | 29 |
| 2.20 | Reaktionsschema zur Synthese der <i>bis-4H</i> -Imidazole 13a und 13b | 30 |
| 2.21 | Synthese des ersten stilbenoiden <i>bis-4H</i> -Imidazols 13c nach KNOP | 31 |
| 2.22 | Synthese des azobenzoiden <i>bis-4H</i> -Imidazols 13d | 32 |
| 2.23 | Reaktionsschema zur Synthese des <i>bis-4H</i> -Imidazols 13g | 33 |
| 2.24 | Reaktionsschema zur Reduktion stilbenoider <i>bis-4H</i> -Imidazole 13 | 34 |
| 2.25 | Mechanismus der Reduktion. | 36 |
| 2.26 | Redoxverhalten des benzokondensierten <i>4H</i> -Imidazols 15 | 37 |
| 2.27 | Bestrahlung stilbenoider und styrylstilbenoider <i>bis-4H</i> -Imidazole 13 | 38 |
| 2.28 | Synthese der 1,3,2-Diazaborolidine. | 39 |
| 2.29 | Reaktion von <i>bis-4H</i> -Imidazolen mit Bor-Verbindungen. | 40 |
| 3.1 | Synthese der Dinitrile 17a-17d | 42 |
| 3.2 | Mechanismus zur Bildung der <i>4H</i> -Imidazole 18 | 44 |
| 3.3 | Übersicht der hergestellten <i>4H</i> -Imidazole 18 | 45 |
| 3.4 | Säure-Base-Eigenschaften von <i>4H</i> -Imidazolen. | 46 |
| 3.5 | UV/Vis-Spektren der deprotonierten 19c , neutralen 18c und protonierten 20c <i>4H</i> -Imidazole. | 47 |
| 3.6 | UV/Vis-Spektren von 18c , bei verschiedenem Protonierungsgrad. | 47 |
| 3.7 | Reduktions-Oxidations-Cyclus der <i>4H</i> -Imidazole 18 | 49 |
| 3.8 | Syntheschema zur Herstellung der 1,3,2-Diazaborolidine 22 | 51 |
| 3.9 | Absorptions- und Emissionsspektren von 22d , im Vergleich zu 18d | 52 |
| 3.10 | Synthese der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene 23 | 55 |
| 3.11 | Tautomeres Gleichgewicht zwischen chinoiden 1,4-Diaza-7-oxofulvalenen 23 bzw. 23' und <i>p</i> -hydroxyphenylogem <i>4H</i> -Imidazol 23'' | 56 |
| 3.12 | 1,4-Diaza-7-thiofulvalen 23d und Donor-substituierte <i>4H</i> -Imidazole 23e-h | 56 |
| 3.13 | Redox-Disproportionierung des 1,6-Methano[10]annulens nach NEIDLEIN sowie des <i>ortho</i> -hydroxyphenyl-substituierten <i>4H</i> -Imidazols | 57 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.14 | Folgereaktionen der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene 23 | 59 |
| 3.15 | Synthese des <i>N</i> -Tolylchinonimins 26 | 60 |
| 3.16 | Reduktions – Reoxidations – Cyclus der 1,4-Diaza-7-oxofulvalene 23 . . . | 61 |
| 3.17 | Bildung des Chinoxalin-Derivats 29 bei der Reaktion von Oxalamidinen mit Protocatechusäure | 62 |
| 3.18 | Synthesemöglichkeiten von 4 <i>H</i> -Imidazolen | 63 |
| 3.19 | Reaktionsmechanismus zur Bildung des 4 <i>H</i> -Imidazols 30a | 65 |
| 3.20 | UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der 4 <i>H</i> -Imidazole 30a-32a | 66 |
| 3.21 | Cyanobenzoensäuren als Edukte zur Synthese cyano- und carboxyphenyl- substituierter 4 <i>H</i> -Imidazole | 67 |
| 3.22 | Synthese und Eigenschaften unsymmetrischer <i>bis</i> -4 <i>H</i> -Imidazole 36 | 69 |
| 3.23 | Übersicht der hergestellten Chromophore 36 mit Carboxy- bzw. Cyanofunktionalität | 71 |
| 3.24 | 3D-Fluoreszenzspektren von 37b und 37e | 72 |
| 3.25 | Additives Absorptionsverhalten der 4 <i>H</i> -Imidazole 38b und 38f | 74 |
| 3.26 | Bathochrom absorbierende Folgeprodukte des 4 <i>H</i> -Imidazols | 76 |
| 3.27 | Synthese und Eigenschaften der 4 <i>H</i> -Imidazo-[1,2- <i>a</i>]-pyridine 39 | 77 |
| 3.28 | Diazapolymethin-Merocyanine basierend auf Cycloamidinen | 78 |
| 3.29 | Absorption von Polyenen und Polymethinen in Abhängigkeit der Länge des Chromophors | 79 |
| 3.30 | Reaktionskaskade zum <i>bis</i> -(Dibenzo-[<i>cd,g</i>]-dihydroazulen)-Derivat 41 . . | 80 |
| 3.31 | RKSA des <i>bis</i> -(Dibenzo-[<i>cd,g</i>]-dihydroazulen)-Derivats 41 | 81 |
| 3.32 | Absorptions- und Emissionseigenschaften der 1-Azaindolizine 42 | 83 |
| 4.1 | Das Redoxsystem <i>bis</i> -4 <i>H</i> -Imidazol - Tetraazafulvalen - <i>bis</i> -1 <i>H</i> -Imidazol | 85 |
| 4.2 | Redoxverhalten verschiedener <i>bis</i> -4 <i>H</i> -Imidazole | 86 |
| 4.3 | Absorptionseigenschaften ausgewählter <i>bis</i> -4 <i>H</i> -Imidazole | 87 |
| 4.4 | Neuartige, funktionalisierte 4 <i>H</i> -Imidazole | 88 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Reduktionspotentiale E_{RED}^1 , E_{RED}^2 und K_{SEM} ausgewählter Tetraazafulvalene. | 15 |
| 2.2 | Absorptionsmaxima phenyloger Chinomethide 9 | 26 |
| 2.3 | Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der 2,2'- Biimidazole 10 | 27 |
| 2.4 | Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der Biimidazole 14 | 35 |
| 2.5 | Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} der <i>bis-4H</i> -Imidazole 13 | 35 |
| 3.1 | Spektroskopische Daten der Dinitrile 17 | 43 |
| 3.2 | Elektrochemische Daten der <i>4H</i> -Imidazole 18 | 48 |
| 3.3 | UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der <i>1H</i> -Imidazole 21 | 50 |
| 3.4 | Elektrochemische Eigenschaften der 1,3,2-Diazaborolidine 22 | 53 |
| 3.5 | Absorption der 1,4-Diazafulvalene und <i>4H</i> -Imidazole 23 | 58 |
| 3.6 | Eigenschaften Cyano- und Carboxyphenyl-substituierter <i>4H</i> -Imidazole | 68 |
| 3.7 | Absorptionseigenschaften der neutralen, protonierten und reduzierten <i>4H</i> -Imidazole 29a und 31-33 | 68 |
| 3.8 | Absorptionseigenschaften von <i>4H</i> -Imidazolen | 73 |
| 3.9 | Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von 41 | 82 |
| 3.10 | Reduktionspotentiale und K_{SEM} ausgewählter Diazapolymethine | 82 |

Veröffentlichungen

Publikationen

- M. Matschke, C. Käpplinger, D. Weiß, R. Beckert; *The redox behaviour of cyclic tetraaminoethenes derived from 2,2'-biimidazole*, Tetrahedron Letters **2005**, 46, 8249-8251.
- M. Matschke, C. Käpplinger, R. Beckert; *Bis-4H-imidazoles – tetraazafulvalenes – 2,2'-biimidazoles: three variations of one redox system*, Tetrahedron **2006**, 60, 8586-8590.
- S. Albrecht, W. Distler, R. Beckert, C. Käpplinger, D. Weiß, M. Matschke; *Procedure for the quantitative determination/regulation of biomolecules*, Patent Ger. Offen **2007**, VN: DE 102005034129, AZ: DE 200510034129 20050715.
- M. Matschke, R. Beckert; *Multi-step Redoxsystems with NIR-Fluorescence based on 4H-Imidazoles*, Molecules **2007**, 12, 723-734.
- M. Matschke, K. Knop, R. Beckert; *Quinomethides versus unsymmetric Hybrids: Two Variations of Non-Radicaloid SEM-States in Four-Electron Redox Systems of bis-4H-Imidazoles*, Structural Chemistry **2008**, im Druck.
- M. Matschke, J. Blumhoff, R. Beckert; *Water-soluble and Redoxactive Chromophores Based on 4H-imidazoles: A Novel Synthetic Entry*, Organic and Biomolecular Chemistry **2008**, im Druck.

- M. Matschke, J. Blumhoff, R. Beckert; *4H-Imidazoles as Functional Dyes: Synthesis of Bichromophores and Expansion of the Merocyanine System*, **2008**, under construction.
- M. Matschke, J. Atzrodt, R. Beckert; *4H-Imidazoles versus semi-Quinomethides: A novel synthetic entry to Heterofulvalenes*, **2008**, under construction.
- J. Blumhoff, R. Beckert, M. Matschke, S. Rau, S. Losse; *New multifunctional ligands based on 4H-Imidazoles and pyridine subunits*, **2008**, under construction.

Poster

- 09/2005 3. Internationale SFB-Tagung, Jena:
Thema: *Metal mediated reactions modeled after nature.*
C. Kühn, B. Frank, F. Stöckner, T. Welzel, M. Matschke, F. Schramm, A. Darsen, R. Beckert; *Synthesis of New Heterocyclic Chromophores and Fluorophores as Building Blocks for Multifunctional Metal Complexes.*
- 09/2007 8. Iminiumsalsz-Tagung (ImSaT-8), Bartholomä:
M. Matschke, R. Beckert; *Multi-step Redoxsysteme mit NIR-Fluoreszenz basierend auf 4H-Imidazolen.*

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 2005 bis Dezember 2007 am Institut für organische und makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich unterstützt haben. Aufgrund der interessanten Themenstellung, der steten Diskussionsbereitschaft und wertvollen Ratschläge, sowie der gewährten Freiheiten, gebührt besonderer Dank meinem Betreuer:

Prof. Dr. Rainer Beckert

Herrn Prof. Dr. Jürgen Liebscher danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Dr. Christian Käßlinger, Dr. Dietrich Raabe und PD Dr. Dieter Weiß möchte ich an dieser Stelle für zahlreiche praktische Hinweise und der ständigen Diskussionsbereitschaft danken. Meinen Laborkollegen DC Jörg Blumhoff, DC Thomas Welzel und DC Gunther Bührdel danke ich für die gute Zusammenarbeit, den zahlreichen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen, sowie dem freundschaftlichen Arbeitsklima. Dank gilt auch den anderen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, vor allem Anja Darsen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Institute für organische und makromolekulare, anorganischen und analytischen, sowie physikalischen Chemie bedanken:

- Herrn Dr. Günther, Frau Friedrich und Frau Sentis für die Aufnahme der NMR-Spektren;
- Frau Dr. Berg, Frau Magnus, Herrn Dr. Poppitz, Frau Schönau und Frau Heineck für die Aufnahme der Massenspektren;
- Frau Sentis für die zahlreichen gemessenen IR- und UV-Spektren;
- Herrn Dr. Rudolph und Frau Kuse für die elektrochemischen Messungen;
- Herrn Dr. Görls für die Aufnahme der Röntgenkristallstrukturen.

Ein großes Dankeschön gilt außerdem Doreen, meinen Schwiegereltern, meinem Bruder Andreas und besonders meinen Eltern, die mich fortwährend unterstützt und mir immer viel Verständnis entgegengebracht haben. Ich danke auch allen Freundinnen und Freunden, sowie allen Kommilitonen, die mir stets zur Seite standen.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt zu haben.

Martin Matschke

Jena, den 21. Januar 2008

Lebenslauf

Name: Matschke
Vorname: Martin
Geburtsdatum: 06. September 1980
Geburtsort: Wolfen, Sachsen-Anhalt

09/1987 – 08/1991 Dr. Richard Sorge OS in Greiz
Grundschule

09/1991 – 08/1999 Pestalozzi-Gymnasium in Greiz
Allgemeine Hochschulreife

09/1999 – 06/2000 Grundwehrdienst

10/2000 – 08/2004 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena
Schwerpunktfach: Organische Chemie
Wahlpflichtfächer: Technische Chemie, Polymerchemie

09/2004 – 06/2005 Diplomarbeit unter Leitung von Prof. R. Beckert
Diplomchemiker

08/2005 – 03/2008 Doktorand in der AG Prof. R. Beckert
und wissenschaftlicher Mitarbeiter am IOMC